

การปลูกและวิเคราะห์วัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน  
ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล  
GROWTH AND CHARACTERIZATION OF F-DOPED ZnO  
NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL PROCESS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL-2017-NT-M-001-004

การปลูกและวิเคราะห์วัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน  
ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF F-DOPED ZnO  
NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL PROCESS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ส่วนตัวเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
พ.ศ. 2560

KMITL-2017-NT-M-001-004

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF F-DOPED ZnO  
NANOSTRUCTURES SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL PROCESS



WUTTICHAJ SINORNATE

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้ใช้ในกิจการที่มิใช่เพื่อประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และตั้งชื่ออื่นใดถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2017  
KMUTL-2017-NT-M-001-004



COPYRIGHT 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การปลูกและวิเคราะห์วัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์  
เจือฟลูออรีน ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ  
ไฮโดรเทอร์มอล

นักศึกษา

นายวุฒิชัย สีนอนเตร

รหัสประจำตัว

58607017

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2559

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์วัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยมีการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขของการสังเคราะห์ได้แก่ ความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน และปริมาณความเข้มข้นของสารเจือฟลูออรีน โดยเริ่มต้นด้วยการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อใช้เป็นชั้นก่อกำเนิดด้วยกระบวนการโซลเจลและปั่นเคลือบลงบนฐานรองกระจก โดยใช้สารตั้งต้นซิงค์อะซิเตตและทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการปลูกวัสดุโครงสร้างนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้ซิงค์ไนเตรตความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ ในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นตั้งแต่ 0.01 ถึง 0.1 โมลาร์ และใช้แอมโมเนียมฟลูออไรด์เป็นสารตั้งต้นในการเจือฟลูออรีนซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 0 ถึง 10% ทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิล์มอีเอ็ม (FESEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ (EDX) และวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสง (UV-Vis spectrophotometer) จากผลวิเคราะห์พบว่าแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีความเป็นผลึกที่ดี ขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเพิ่มขึ้นเป็น 0.05 โมลาร์ และลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็น 0.10 โมลาร์ แสดงให้เห็นถึงผลกระทบของความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนต่อลักษณะทางกายภาพของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ การเปลี่ยนแปลงของปริมาณสารเจือฟลูออรีนส่งผลต่อการเกิดผลึกของระนาบ (002) เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มมากขึ้น และค่าขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มมากขึ้น แต่การเจือที่เพิ่มมากเกินไปจะส่งผลกระทบต่อรูปร่างของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ โดยมีลักษณะของแท่งนาโนที่ไม่สมบูรณ์และมีขนาดเฉลี่ยลดลง การวิเคราะห์ทางแสงพบว่า วัสดุโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น หากท่านมีเหตุผลบางอย่างที่ต้องอ้างอิงถึงเอกสารนี้ กรุณาติดต่อผู้จัดทำเอกสาร

เชื้อฟลูออรีนมีค่าแถบพลังงานต้องห้ามเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารเชื้อ โดยมีค่าตั้งแต่ 3.28-3.33 อิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพหุของซิงค์ออกไซด์ จากการที่อะตอมของฟลูออรีนเข้าไปแทนที่อะตอมของออกซิเจนและเหนี่ยวนำให้เกิดจุดพร่องการเพิ่มของแถบพลังงานต้องห้าม

คำสำคัญ : กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล; ซิงค์ออกไซด์; การเจือฟลูออรีน; แผงนาโน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	Growth and characterization of F-doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal process
<b>Student</b>	Mr. Wuttichai Sinornate
<b>Student ID</b>	58607017
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Nanoscience and Nanotechnology
<b>Year</b>	2016
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa

### ABSTRACT

This research has focused on the synthesis of F-doped ZnO nanostructures via hydrothermal process with variation of hexamethylenetetramine (HMT) concentration and F-doping contents starting from zinc oxide thin film used as seeding layer. The zinc oxide seeding film was deposited by sol-gel spin coating on glass substrate using zinc acetate precursor and annealed at 500 °C for 2 h. The nanostructures of F-doped ZnO were prepared by hydrothermal process operated at 90°C for 4 h using zinc nitrate with designated concentration of 0.05M. HMT concentration was varied from 0.01 to 0.10M and ammonium fluoride used for F doping precursor was varied from 0 to 10%. The properties of F-doped ZnO nanorod structures were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and UV-VIS spectrophotometer. Corresponding results indicated that the prepared samples possessed good crystallinity and their crystalline sizes increased as HMT concentration increased up to 0.05M thereafter decreased at 0.10M. These results indicate that HMT concentration has significant influence on physical properties and morphologies of ZnO nanorods. F-doped ZnO nanorods exhibited the enhancement in crystallinity, preferential (002) plane growth direction and crystallite size with increasing F-doping content. Moreover, increasing doping over specific content resulted to the imperfection in rod structure and decrement in size of the samples. The transmittance spectra revealed that the band gap energy of the sample tended to gradually increase from 3.28 eV to 3.33 eV with increasing F-doping

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องหน้า และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

content. This feature may be due to the substitution of F atom at oxygen site in ZnO lattice causing defects and generating more carriers leading to significant increase in its band gap energy.

**Keywords:** Hydrothermal process; Zinc oxide; F-doping; Nanorod.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

สำหรับความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา สำหรับแนวทางและคำแนะนำซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอขอบพระคุณวิทยาลัยนาโนพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ให้เงินทุนสนับสนุนในการทำวิจัยและอำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ที่เป็นส่วนสำคัญในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณคณาจารย์ในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังทุกท่านที่คอยให้คำปรึกษาและความรู้ รวมทั้งการแนะนำในการแก้ปัญหาต่างๆ และคณาจารย์ที่ได้ช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณบทความวิจัย หนังสือที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งเอกสารอ้างอิงต่างๆ ที่ให้ข้าพเจ้าใช้เพื่อศึกษาหาความรู้ที่เกี่ยวข้องกับการทำวิทยานิพนธ์ เพื่อความเข้าใจและไขข้อสงสัย

ขอขอบคุณพี่น้องในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง และใน ห้องปฏิบัติการวิจัย สำหรับความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือต่างๆ และขอขอบคุณสำหรับคำปรึกษาพร้อมทั้งกำลังใจที่มีให้กันเสมอมา

สุดท้ายคุณงานความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แก่บิดามารดา ที่เคารพและให้การสนับสนุน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้แก่ข้าพเจ้า

วุฒิชัย สีนอเนตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูป.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	3
2.1 สมบัติพื้นฐานซิงค์ออกไซด์.....	3
2.2 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง.....	4
2.2.1 กระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางกายภาพ.....	4
2.2.2 กระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางเคมี.....	4
2.2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ.....	5
2.3 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุแท่งนาโน.....	7
2.3.1 วัสดุนาโนศูนย์มิติ.....	7
2.3.2 วัสดุนาโนหนึ่งมิติ.....	7
2.3.1 วัสดุนาโนสองมิติ.....	7
2.3.2 วัสดุนาโนสามมิติ.....	7
2.4 ทฤษฎีการเติมสารเจือ.....	9
2.4.1 การเจือแบบแทรกตัว.....	9
2.4.2 การเจือแบบการเข้าแทนที่.....	9
2.4.3 การเจือแบบการเข้าแทนที่ช่องว่าง.....	9
2.5 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง.....	9
2.5.1 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.5.2. เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด.....	11
2.5.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราดชนิดฟิลิมิสมิชั่น.....	12
2.5.4 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน.....	13
2.5.5 เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ เชิงพลังงาน.....	14
2.5.6 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติการทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่าน ทางแสง.....	15
2.6 ทบทวนวรรณกรรม.....	17
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	31
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	31
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	31
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	33
3.3.1 การเตรียมสารละลายโซล-เจล.....	33
3.3.2 การเตรียมฐานรองรับที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม.....	33
3.3.3 การเตรียมฟิล์มบางซึ่งค้ออกไซด์ด้วยวิธีการหมุนเคลือบ.....	33
3.3.4 ขั้นตอนการทำไฮโดรเทอร์มอล.....	34
3.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง.....	34
3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	34
3.4.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลิมิสมิชั่น.....	36
3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	37
3.4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ.....	37
3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติการทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง.....	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	39
4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์.....	39
4.1.1 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไข การเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน.....	39
4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน.....	48
4.2.1 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณ การเจือฟลูออรีน.....	48
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา.....	67
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	67
5.1.1 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีน เตตระมีน.....	67
5.1.2 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณ การเจือฟลูออรีน.....	68
5.2 ปัญหาและแนวทางการแก้ไข.....	70
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	70
เอกสารอ้างอิง.....	71
ประวัติผู้เขียน.....	75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติพื้นฐานของซิงค์ออกไซด์.....	3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 (ก) โครงสร้าง Wurtzite (ข) โครงสร้าง Zinc blende.....	3
2.2 (ก) ระบบระเหยสารด้วยความร้อน และ (ข) ระบบสปีตเตอร์ริง.....	5
2.3 วิธีการเคลือบฟิล์มบางด้วยการระเหยสารด้วยวิธีทางเคมี.....	5
2.4 กระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจล.....	6
2.5 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการหมุนเคลือบ.....	6
2.6 มิติของวัสดุนาโน.....	7
2.7 โครงสร้างหม้อปฏิกรณ์แบบเทพลอน.....	8
2.8 (ก) การเจือแบบการแทรกตัว (ข) การเจือแบบการเข้าแทนที่ และ (ค) การเจือแบบ การเข้าแทนที่ช่องว่าง.....	9
2.9 กฎของแบรกก์.....	10
2.10 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์.....	10
2.11 การเกิดรังสีเอ็กซ์.....	11
2.12 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	11
2.13 ลักษณะโครงสร้างปลายของแหล่งอิเล็กตรอนของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	12
2.14 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	13
2.15 โครงสร้างของเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงพลังงาน.....	14
2.16 ตัวอย่างกราฟที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	14
2.17 การเดินทางของแสงผ่านสารตัวอย่าง.....	15
2.18 แบบจำลองการจัดเรียงเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง (ก) แบบลำแสงเดี่ยว และ (ข) แบบลำแสงคู่.....	16
2.19 ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) แท่งนาโนซิงค์ ออกไซด์เจือไนโตรเจน, (ข) แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเจือไนโตรเจน และ (ค) การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน.....	17
2.20 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน.....	18
2.21 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลด ปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (ก) N 1s และ (ข) Zn 2p ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน.....	18
2.22 ผลวิเคราะห์การเปล่งแสงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน (ก) ที่อุณหภูมิ 10 เคลวิน และ (ข) ที่อุณหภูมิห้อง.....	19
2.23 ผลวิเคราะห์ทางไฟฟ้าของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน.....	19

## สารบัญญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า	
2.24	กราฟแสดงความยาวเฉลี่ยเทียบกับเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล ที่ความเข้มข้น ซิงค์ไนเตรตเท่ากับเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน 25 มิลลิโมลาร์ ที่เติมพอลิเอทิลีนอิมิด์ 10 มิลลิโมลาร์ และโพแทสเซียมคลอไรด์ 100 มิลลิโมลาร์.....	20
2.25	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภาคตัดขวาง (บน) และ พื้นผิว (ล่าง) แสดงแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จากการไฮโดรเทอร์มอล ที่มีความเข้มข้นซิงค์ไนเตรตเท่ากับ เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน 25 มิลลิโมลาร์ และเติมพอลิเอทิลีนอิมิด์ 10 มิลลิโมลาร์ การปรับปรุงรูปร่างของแท่งนาโนด้วยการเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ ก) 0, ข) 10, ค) 50, ง)100, จ) 200, ฉ) 300, ช) 400 และ ซ) 500 โดยใช้เวลา 120 นาที (แถบวัดระยะแสดงขนาด 200 นาโนเมตร) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องผ่านแสดงปลายแท่งนาโน ที่เติมโพแทสเซียมคลอไรด์ ฉ) 10 และ ญ) 300 มิลลิโมลาร์.....	20
2.26	กราฟแสดงผลการคำนวณจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ก) ปริมาตร, ข) ความยาว, ค) เส้นผ่านศูนย์กลาง และ ง) ความหนาแน่น ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยน แปลงปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์.....	21
2.27	กราฟวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และผลคำนวณจากข้อมูลการเลี้ยวเบน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์ ก) ระบุ 002 ที่เวลา 40 นาที (ซ้าย) และ 120 นาที (ขวา) ข) ระบุ 002 ที่มีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์.....	22
2.28	ภาพแสดงลักษณะของแท่งนาโนที่ปรับปรุงโดยการเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ ก) 0, ข) น้อยกว่า 100 และ ค) มากกว่า 100 มิลลิโมลาร์.....	23
2.29	ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์.....	24
2.30	ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) ชั้นก่อกผลึก (ข, ค, ง) วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ และ (จ) ผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	24
2.31	กลไกการเกิดวัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์.....	24
2.32	ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่เวลาในการสังเคราะห์ ชั้นก่อกผลึกแตกต่างกัน (ก) 20 วินาที (ข) 80 วินาที และ (ค) 160 วินาที.....	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.33 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์เจือคลอรีน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของแอมโมเนียมคลอไรด์ของตัวอย่าง ก ข และ ค 0, 25, 50 และ 100 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ (2) ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวอย่าง ก-ง.....	26
2.34 ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิมิสชันที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารเจือฟลูออรีน (ก) ZNR, (ข) 5% FZNR, (ค) 8% FZNR, (ง) 10% FZNR, (จ) 12% FZNR, (ฉ) แผนภาพการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยที่แถบวัตรยะแสดงขนาด 100 นาโนเมตร และ (ช) กระจายลิตัมส์วัดค่าความเป็นกรดต่างมาตรฐาน.....	27
2.35 (ก) ผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์, (ข) ผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความแยกชัดสูง และ (ค) ภาพขยายผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความแยกชัดสูง และ ผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน.....	27
2.36 ผลวิเคราะห์ทางไฟฟ้าภายใต้แสงอาทิตย์ มวลอากาศ 1.5, (ข) ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพลังงานแสงให้เป็นไฟฟ้าภายใต้สภาพแวดล้อม และ (ค) ผลวิเคราะห์ทางไฟฟ้าในที่มืด.....	28
2.37 (ก) ผลวิเคราะห์เวลาที่ใช้ในการเปล่งแสง, (ข) ผลวิเคราะห์การดูดกลืนแสงและการเปล่งแสง, (ค) ผลวิเคราะห์การแยกการเคลื่อนที่ของพาหะและความเข้มข้นด้วยการแยกประจุโดยเพิ่มความต่างศักย์เชิงเส้นและ (ง) ผลวิเคราะห์การสลายตัวของความต่างศักย์ทางแสงชั่วคราว.....	28
2.38 (ก) ผลวิเคราะห์การสแกนสเปกโตรสโคปีของอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์แบบกว้าง ของ ZNR และ x-FZNR, (ข) ตำแหน่งยอด Zn 2p และ (ค) ตำแหน่งยอด O 1s ของ ZNR และ x-FZNR.....	29
2.39 (ก) ผลวิเคราะห์การเปล่งแสงที่ถูกทำให้เป็นมาตรฐาน, (ข) ผลวิเคราะห์พลังงานต้องห้ามของ ZNR และ x-FZNR, (ค) ZNR และ (ง) 10% FZNR.....	29
2.40 ขั้นตอนการเจือของฟลูออรีนไอออนในแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์.....	30
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	32
3.2 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของบริษัท PANalytical รุ่น X'pert Pro.....	35
3.3 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 DISCOVER.....	35

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มชั้นของบริษัท JEOL รุ่น JSM-6340F.....	36
3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มชั้นของบริษัท HITACHI รุ่น S4700.....	36
3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของบริษัท FEI Tecnai รุ่น G <sup>2</sup> .....	37
3.7 เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของบริษัท Oxford Instrument รุ่น X-Max <sup>N</sup> .....	37
3.8 เครื่องวัดการทะลุผ่านของแสงของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Helios Gamma.....	38
4.1 กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน.....	39
4.2 กลไกการเกิดแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เป็นไปได้.....	41
4.3 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์แห่งนาโนที่ความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนแตกต่างกัน (ก) ชั้นก่อนผลึก (ข) 0.01 (ค) 0.03 (ง) 0.05 (จ) 0.07 และ (ฉ) 0.1 โมลาร์.....	42
4.4 กราฟการวิเคราะห์การกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางของแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน.....	45
4.5 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน.....	46
4.6 กราฟการดูดกลืนของแสงของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน.....	46
4.7 กราฟการสะท้อนของแสงของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน.....	47
4.8 (ก) กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน (ข) กราฟขยายการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ช่วงมุมเลี้ยวเบน 30-40 องศา.....	48
4.9 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อนผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%.....	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำหรือเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามนำผลผลิตไปสงวนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 ภาพถ่ายภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%.....	52
4.11 ภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) 0% (ข) 3% (ค) 5% และ (ง) 10%.....	55
4.12 กราฟการวิเคราะห์การกระจายตัวของแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ก) เส้นผ่านศูนย์กลาง และ (ข) ความยาว.....	57
4.13 ผลวิเคราะห์ปริมาณของธาตุของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน (ก) 0% (ข) 5% และ (ค) 10%.....	59
4.14 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนแห่งนาโนภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปริมาณสารเจือฟลูออรีน.....	60
4.15 กราฟการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%.....	60
4.16 กราฟแสดงค่าแถบพลังงานต้องห้าม ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน.....	63
4.17 กราฟการดูดกลืนของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนแห่งนาโนภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปริมาณสารเจือฟลูออรีน.....	64
4.18 กราฟการสะท้อนของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนแห่งนาโนภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปริมาณสารเจือฟลูออรีน.....	65
4.19 กลไกการเกิดแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน.....	66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซิงค์ออกไซด์ออกมาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นของซิงค์ออกไซด์คือ มีสมบัติทางแสงที่ดี มีความเสถียรทางความร้อน นอกจากจากสมบัติดังกล่าวมาแล้วนั้นซิงค์ออกไซด์ยังมีราคาถูก ในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อที่จะนำไปใช้เป็นชั้นก่อกผลึก สามารถเตรียมได้หลากหลายวิธี ทั้งวิธีทางกายภาพ เช่น วิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ (Thermal evaporation) วิธีการสปัตเตอริง (Sputtering) และวิธีการทางเคมี เช่น การตกเคลือบไอเคมี (Chemical vapor deposition) และกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel) ซึ่งมีการศึกษาและวิจัยกันอย่างแพร่หลาย แต่ในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการทางกายภาพนั้นเป็นวิธีการที่ใช้ต้นทุนสูง มีความซับซ้อนในการเคลือบฟิล์มบาง ดังนั้นจึงเลือกใช้กระบวนการโซล-เจลแบบหมุนเคลือบซึ่งเป็นวิธีการทางเคมี นำมาใช้ในการเคลือบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นก่อกผลึก ซึ่งกระบวนการนี้ไม่ต้องอาศัยระบบสุญญากาศ สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิห้อง และต้นทุนต่ำ ในการสังเคราะห์วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์นั้นสามารถมีวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลาย เช่น การระเหยด้วยความร้อนในสุญญากาศ การตกเคลือบไอเคมี และการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกที่จะใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพราะเป็นกระบวนการเตรียมได้ง่าย ใช้สารเคมีไม่มาก ไม่ต้องการระบบสุญญากาศ และสามารถเตรียมได้ในบรรยากาศปกติ ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น เลเซอร์ เซนเซอร์ทางเคมี เซนเซอร์ทางแสง เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ต่างๆ นั้น ขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบาง ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบางเพื่อการพัฒนาประสิทธิภาพของซิงค์ออกไซด์แท่งนาโน เช่น การสังเคราะห์ให้ได้โครงสร้างใหม่ๆ และการนำธาตุอื่นมาเจือลงในโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของซิงค์ออกไซด์แท่งนาโนที่มีการเจือธาตุฟลูออรีน ที่เตรียมโดยวิธีการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบในการเตรียมชั้นก่อกผลึก จากนั้นสังเคราะห์เป็นวัสดุแท่งนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล แล้วตรวจสอบลักษณะสมบัติโครงสร้างผลึก ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์แท่งนาโนเจือฟลูออรีน เพื่อศึกษาว่าการเจือฟลูออรีนมีผลกระทบอย่างไรต่อสมบัติของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ต่อลักษณะทางโครงสร้างของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์

1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณสารเจือฟลูออรีน ต่อลักษณะทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาค้นคว้าและทบทวนบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์วัสดุซิงค์ออกไซด์แห่งนาโน

1.3.2 ศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1.3.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ต่อลักษณะทางโครงสร้างของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์

1.3.4 เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณสารเจือฟลูออรีน ต่อลักษณะทางโครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 มีความรู้และทักษะที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเตรียมฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1.4.2 มีทักษะในการวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง

1.4.3 มีทักษะในการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง ที่ได้จากการตรวจวัดด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน เครื่องวัดองค์ประกอบของธาตุเชิงพลังงาน และเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

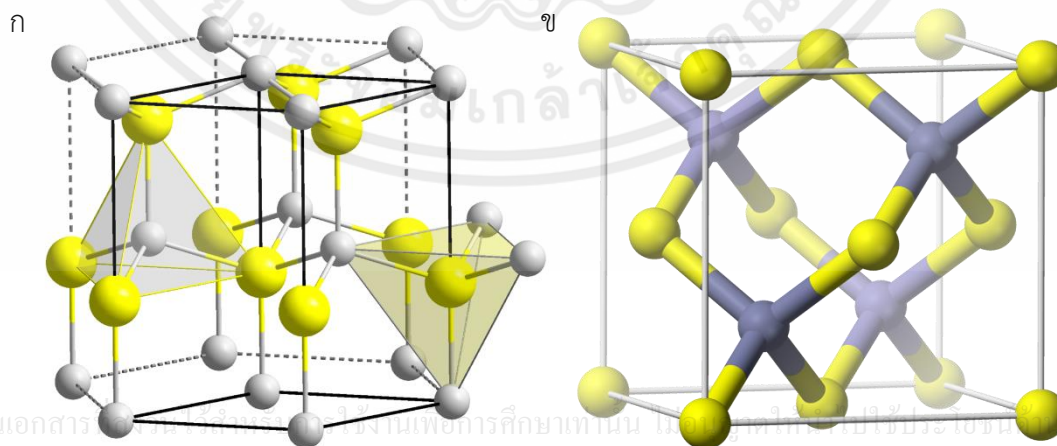
### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 สมบัติพื้นฐานของซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide; ZnO)

ซิงค์ออกไซด์เป็นสารอนินทรีย์ มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ ZnO มีการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ เนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นของซิงค์ออกไซด์หลายประการ เช่น มีความเสถียรทางความร้อนสูง สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เป็นต้น สมบัติพื้นฐานของซิงค์ออกไซด์ แสดงในตารางที่ 2.1 และตัวอย่างการนำซิงค์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์หรือส่วนประกอบของอุปกรณ์ต่างๆ เช่น เลเซอร์ เซนเซอร์ทางเคมี เซนเซอร์ทางแสง เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น ลักษณะโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ แบ่งออกเป็น 2 ลักษณะใหญ่ๆ คือ Wurtzite และ Zinc blende

ตารางที่ 2.1 สมบัติพื้นฐานของซิงค์ออกไซด์

สมบัติ	
สูตรโมเลกุล	ZnO
มวลโมเลกุล	81.408 กรัม/โมล
ลักษณะที่ปรากฏ	ของแข็ง
ความหนาแน่น	5.606 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1975 องศาเซลเซียส
ค่าแถบพลังงานต้องห้าม	3.3 อิเล็กตรอนโวลต์



เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถเผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.1 (ก) โครงสร้าง Wurtzite [26] และ (ข) Zinc blende [27]

## 2.2 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง (Thin film deposition method) สามารถแบ่งวิธีการทำได้ ออกเป็น 2 วิธีใหญ่ๆ คือ วิธีทางกายภาพ (Physical deposition) และวิธีทางเคมี (Chemical deposition) โดยแต่ละกระบวนการเป็นการทำให้อะตอมหรือโมเลกุลของสารเคลือบไปก่อตัวบน พื้นผิวของวัสดุฐานรองรับ

### 2.2.1 กระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางกายภาพ

กระบวนการเคลือบฟิล์มบางทางกายภาพอาศัยหลักการทำให้อะตอมหรือโมเลกุลของสารไป เคลือบบนวัสดุฐานรองรับ และก่อตัวเป็นชั้นฟิล์มบางภายใต้สภาวะสุญญากาศ ขั้นตอนการเคลือบ ฟิล์มด้วยกระบวนการทางกายภาพประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้ [1]

1. ไอของสารเคลือบจะเกิดจากการต้มหรือระเหยจากแหล่งของสารเคลือบ
2. ไอของสารเคลือบจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุฐานรองรับ
3. ไอของสารเคลือบเกิดการควบแน่นเป็นของแข็งที่ผิวของวัสดุฐานรองรับ

ตัวแปรที่กำหนดเงื่อนไขของการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางกายภาพ ได้แก่ พลังงานพันธะระหว่างอะตอมของสาร อุณหภูมิของวัสดุฐานรองรับ อัตราการระเหยสาร ความเป็น สุญญากาศ เป็นต้น ตัวอย่างกระบวนการเคลือบฟิล์มบางทางกายภาพ เช่น วิธีระเหยสารด้วยความ ร้อน และวิธีการสปัตเตอริง เป็นต้น

วิธีระเหยสารด้วยความร้อน เป็นวิธีการเคลือบฟิล์มบางด้วยการทำให้สารเคลือบระเหยเป็น ไอด้วยความร้อนในสุญญากาศ (ความดันประมาณ  $10^{-6}$  มิลลิบาร์) ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ระเหยสารมักอยู่ ในช่วง 200-600 องศาเซลเซียส ขึ้นกับชนิดของสารเคลือบ โดยการลดความดันในห้องสุญญากาศ ทำ ให้โมเลกุลของสารที่ระเหยเป็นไอเคลื่อนที่ไปก่อตัวเป็นฟิล์มที่วัสดุฐานรองรับ

วิธีการสปัตเตอริง เป็นวิธีการเคลือบฟิล์มบางด้วยการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดย การชนของอนุภาคพลังงานสูงโดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมในระหว่างที่อนุภาคที่วิ่งเข้า ชนกับอะตอมที่พื้นผิวของสารเคลือบ โดยที่ระบบสปัตเตอริงจะอยู่ในระบบสุญญากาศที่มีการป้อน ก๊าซเฉื่อย และมีขั้วไฟฟ้าอยู่ที่ด้านบนและล่างของห้องสุญญากาศ เมื่อก๊าซเฉื่อยแตกตัวเป็นไอออนจะ ทำให้ไอออนถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าไปชนเข้ากับเป้าที่เป็นวัสดุสารเคลือบ ทำให้สารเคลือบหลุดและไป เคลือบลงบนวัสดุฐานรองรับ [2]

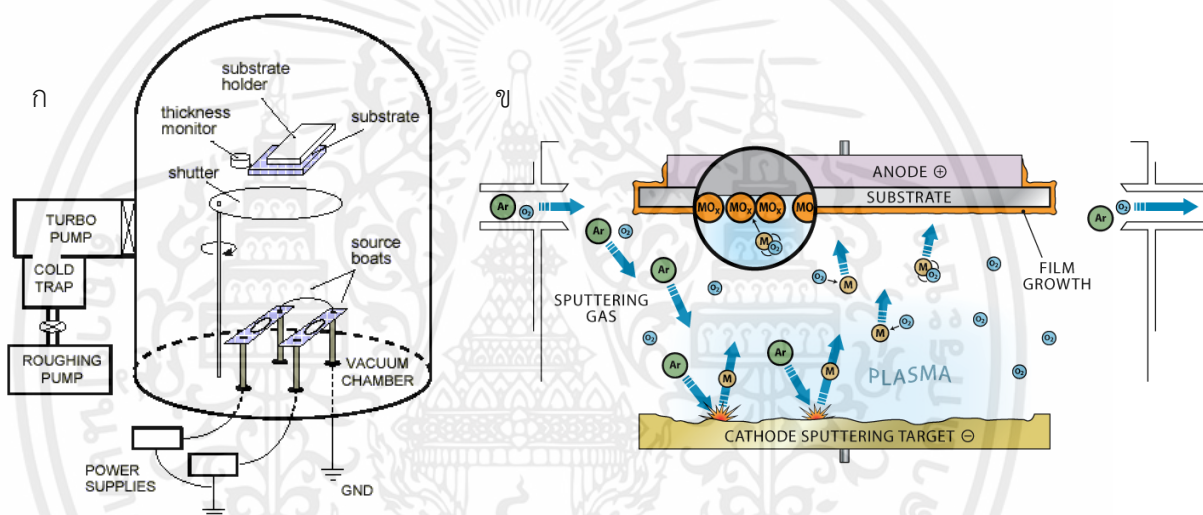
### 2.2.2 กระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีทางเคมี

การเคลือบฟิล์มบางด้วยการตกเคลือบไอเคมี โดยการให้ไอของสารเคมีทำปฏิกิริยาเคมีกันจน ได้สารประกอบที่ต้องการ และจับตัวเป็นของแข็งไปเคลือบลงบนฐานรองรับ วิธีการเคลือบไอทางเคมี

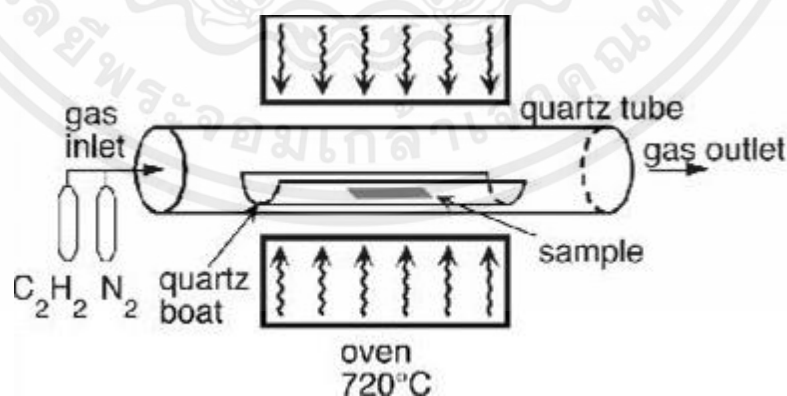
มักมีข้อเสียคือ ไอสารเคมีที่เข้มข้นอันตรายและเป็นพิษ ปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ใช้ความร้อนค่อนข้างสูง เอกสารนี้เป็นที่ปรึกษา (700-1100 องศาเซลเซียส) [3] ลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ

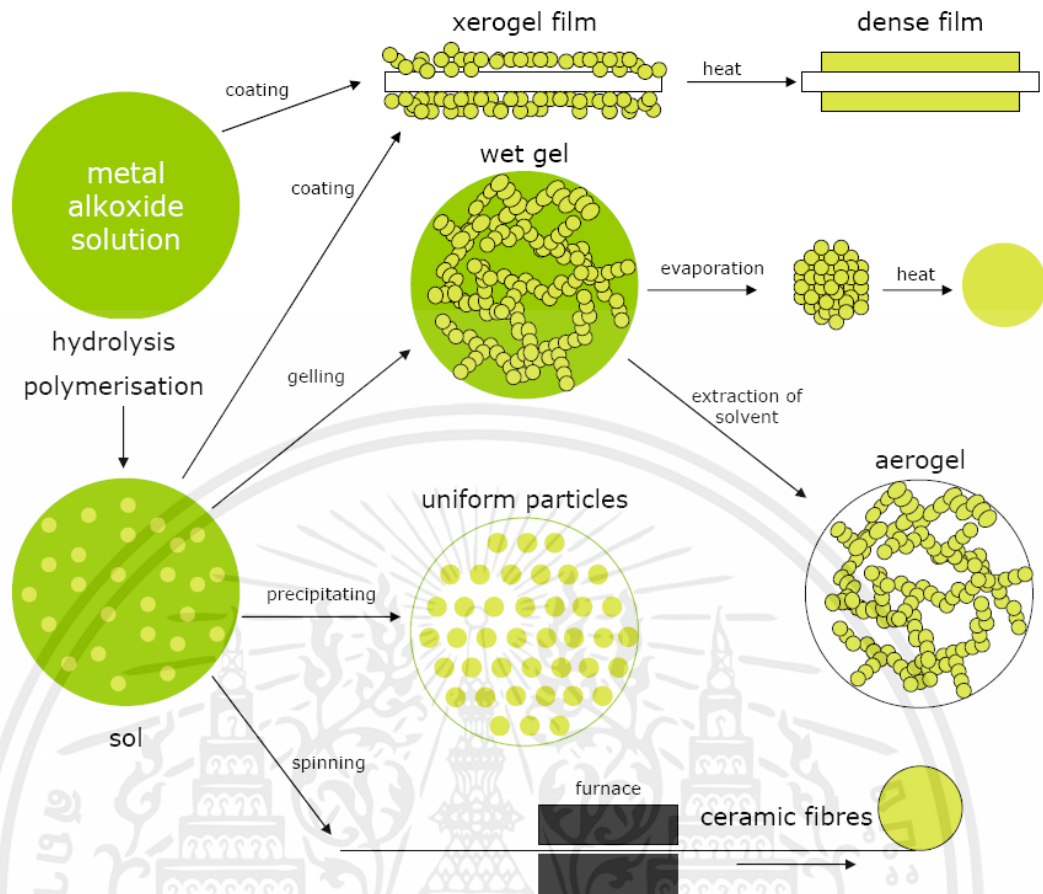
กระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการโซล-เจล แบบเคลือบหมุน เป็นการเคลือบทางเคมีแบบเปียก มีความเป็นที่นิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพที่ดี คือ มีโมเลกุลของสารเป็นเนื้อเดียวกัน ได้สารประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคมีขนาดเล็ก สามารถเตรียมได้ที่บรรยากาศปกติ ฟิล์มบางที่ได้มีความบางและสม่ำเสมอ จึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นก่อกำเนิดในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล คือ กระบวนการที่สารละลายของเหลวที่เรียกว่า “โซล” เปลี่ยนสถานะเป็นสารที่มีความหนืดสูงขึ้นซึ่งเรียกว่า “เจล” โดยขั้นตอนการเกิดเจลเป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายโดยการระเหยตัวทำละลายออกไปบางส่วนด้วยเครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน หลังจากนั้นนำเจลที่ได้มาเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการหมุนเคลือบ หรือนำเจลที่ได้มาประยุกต์ใช้ในการผลิตวัสดุชนิดอื่นได้ [4]



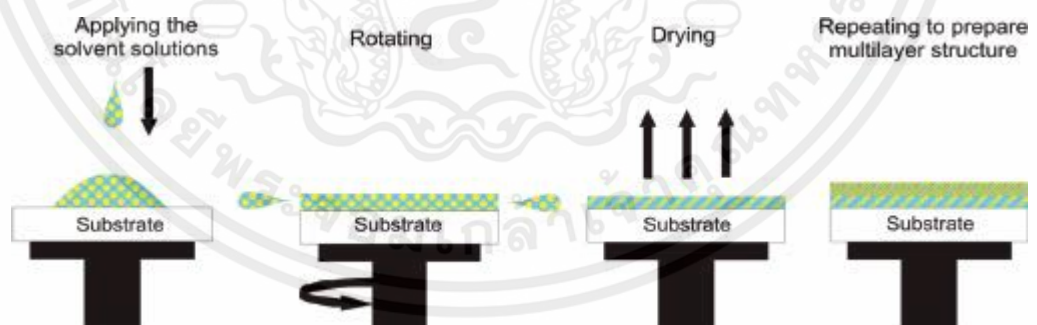
รูปที่ 2.2 (ก) ระบบระเหยสารด้วยความร้อน [28] และ (ข) ระบบสปัตเตอร์ริง [29]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ โดยสถาบันวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี  
รูปที่ 2.3 วิธีการเคลือบฟิล์มบางด้วยการระเหยสารด้วยวิธีทางเคมี [30] โยชนด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 กระบวนการเตรียมสารละลายโซล-เจล [31]



รูปที่ 2.5 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการหมุนเคลือบ [32]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุแห่งนาโน

วัสดุโครงสร้างนาโนนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภท วัสดุนาโนศูนย์มิติ (Zero-dimension) วัสดุนาโนหนึ่งมิติ (One-dimension) วัสดุนาโนสองมิติ (Two-dimension) และวัสดุนาโนสามมิติ (Three-dimensional) ตามลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โดยที่มีขนาดของวัสดุมิติใดมิติหนึ่งอยู่ในหน่วยของนาโนเมตร (1-100 นาโนเมตร) [5]

### 2.3.1 วัสดุนาโนศูนย์มิติ (Zero-dimensional nanomaterials)

วัสดุนาโนศูนย์มิติ เป็นวัสดุที่อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ทั้ง 3 แกน ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโน (Nanoparticle) ควอนตัมดอท (Quantum dot) เป็นต้น

### 2.3.2 วัสดุนาโนหนึ่งมิติ (One-dimensional nanomaterials)

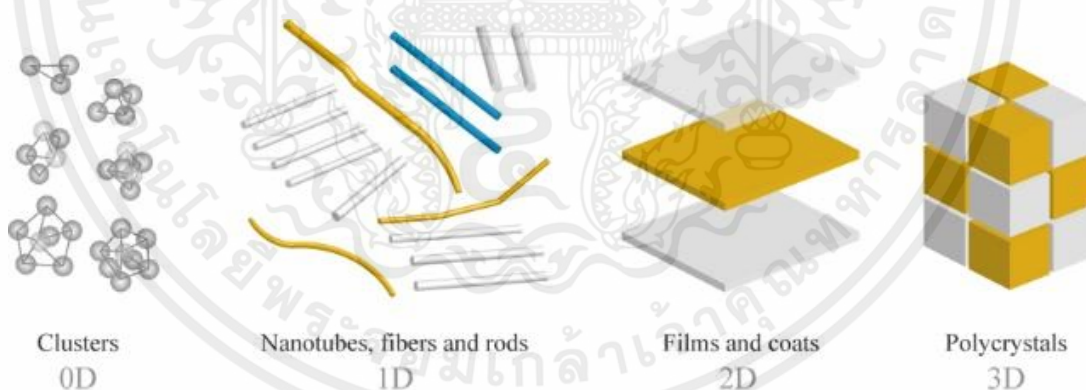
วัสดุนาโนหนึ่งมิติ เป็นวัสดุที่อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้เพียงแค่ 1 ทิศทาง ตัวอย่างเช่น เส้นลวดนาโน (Nanowire) แท่งนาโน (Nanorod) เป็นต้น

### 2.3.3 วัสดุนาโนสองมิติ (Two-dimensional nanomaterials)

วัสดุนาโนสองมิติ เป็นวัสดุที่อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ใน 2 ทิศทาง ตัวอย่างเช่น ฟิ์มบาง (Thin film)

### 2.3.4 วัสดุนาโนสามมิติ (Three-dimensional nanomaterials)

วัสดุนาโนสามมิติ เป็นวัสดุขนาดใหญ่ที่อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ทุกทิศทุกทาง เช่น วัสดุพหุผลึก (Polycrystalline material)



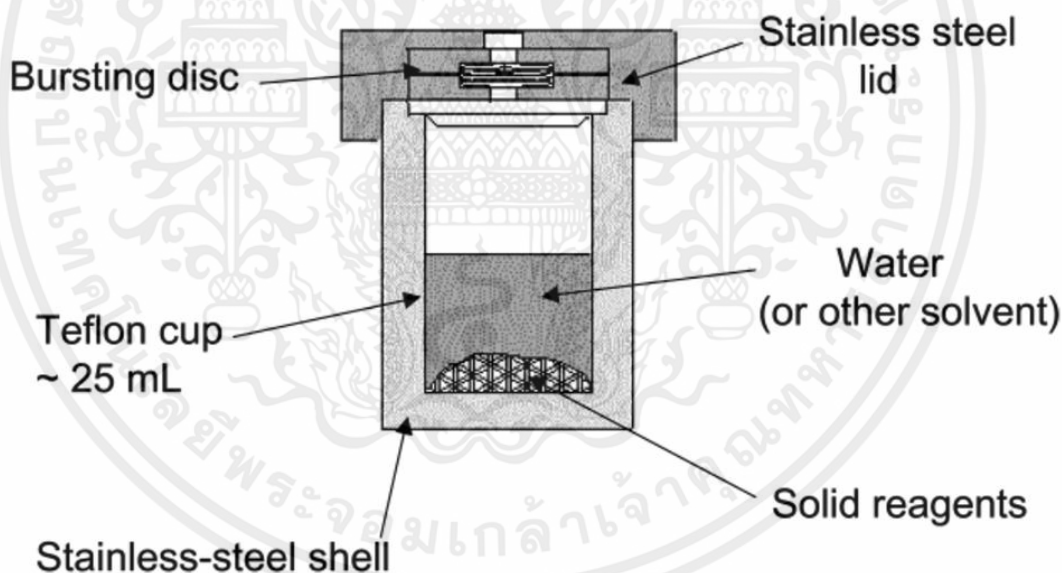
รูปที่ 2.6 มิติของวัสดุนาโน [33]

ในการสังเคราะห์วัสดุนาโนหนึ่งมิตินั้น สามารถทำได้หลายวิธีการเช่น การระเหยด้วยความร้อนในสุญญากาศ[6] การตกเคลือบไอเคมี [7] และการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [8] เป็นเอกสารนี้เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกที่จะสังเคราะห์วัสดุแห่งนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ไม่ต้องการสภาวะสุญญากาศ ไม่มีไอสารเคมีอันตราย ไม่ใช้อุณหภูมิสูง เป็นกระบวนการที่ใช้สารเคมีปริมาณไม่มาก

### กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process)

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสามารถนิยามได้ว่า การเกิดปฏิกิริยาของสารเนื้อผสมในตัวทำละลายของเหลวหรือตัวสะสมแร่ธาตุภายใต้สภาวะเงื่อนไขที่มีความดันและอุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดการละลายและเกิดผลึกขึ้นใหม่ คำว่าไฮโดรเทอร์มอลมีรากศัพท์มาจากภาษากรีก เกิดจากการรวมคำ 2 คำ คือ “hydros” ที่แปลว่าน้ำ และ “thermos” ที่แปลว่าความร้อน เมื่อไม่นานมานี้ Byrappa และ Yoshimura [9] ได้ให้นิยามความหมายของคำว่าไฮโดรเทอร์มอลว่า การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารเนื้อผสมในตัวทำละลาย ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องและความดันมากกว่า 1 บรรยากาศ ในระบบปิด แต่ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีการเปลี่ยนแปลงตัวทำละลายเป็นตัวทำละลายอื่นที่ไม่ใช่น้ำ ยกตัวอย่างเช่น เอทานอล เมทานอล เป็นต้น จะเรียกกระบวนการนี้ว่า โซลโวเทอร์มอล (Solvothermal)

ลักษณะของหม้อปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมักจะมีลักษณะเป็นกระบอกสแตนเลสเพื่อให้ทนต่อแรงดันและความร้อน ภายในเป็นกระบอกเทฟลอนเพื่อให้ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีหรือตัวทำละลาย ลักษณะของโครงสร้างหม้อปฏิกรณ์แบบเทฟลอนแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างหม้อปฏิกรณ์แบบเทฟลอน [34]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4 ทฤษฎีการเติมสารเจือ

หนึ่งในกระบวนการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุสารกึ่งตัวนำนั่นก็คือ การเจือ คือ การเติมอะตอมของสารลงในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ เพื่อให้เกิดสมบัติที่เปลี่ยนไป การเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึกของสารเจือมีลักษณะดังนี้ [10]

### 2.4.1 การเจือแบบการแทรกตัว (Interstitial)

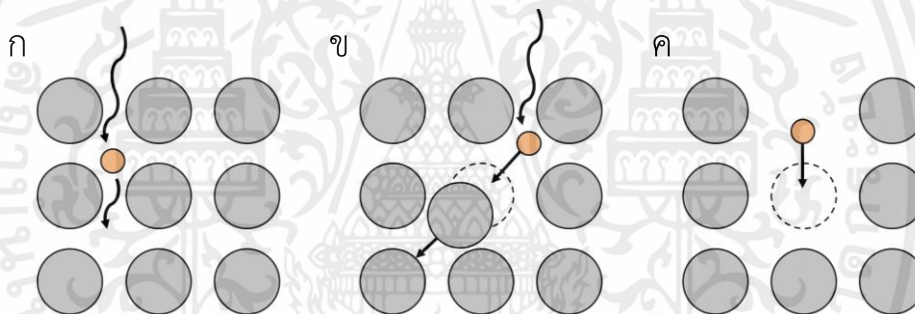
การเจือแบบการแทรกตัว คือ อะตอมของสารเจือมีขนาดเล็กพอที่จะสามารถเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตอมของสารกึ่งตัวนำ

### 2.4.2 การเจือแบบการเข้าแทนที่ (Substitute)

การเจือแบบแทนที่ คือ อะตอมของสารเจือจะเข้าไปแทนที่อะตอมของธาตุเดิมในโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ โดยอะตอมที่เกิดการแทนที่มักจะมีรัศมีอะตอมต่างกันไม่เกิน 14%

### 2.4.3 การเจือแบบการเข้าแทนที่ช่องว่าง

การเจือแบบการแทนที่ช่องว่าง คือ การที่อะตอมของสารเจือเข้าไปแทนที่ในช่องว่าง (Vacancy) ของอะตอมในโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 2.8 (ก) การเจือแบบการแทรกตัว (ข) การเจือแบบการเข้าแทนที่ และ (ค) การเจือแบบการเข้าแทนที่ช่องว่าง

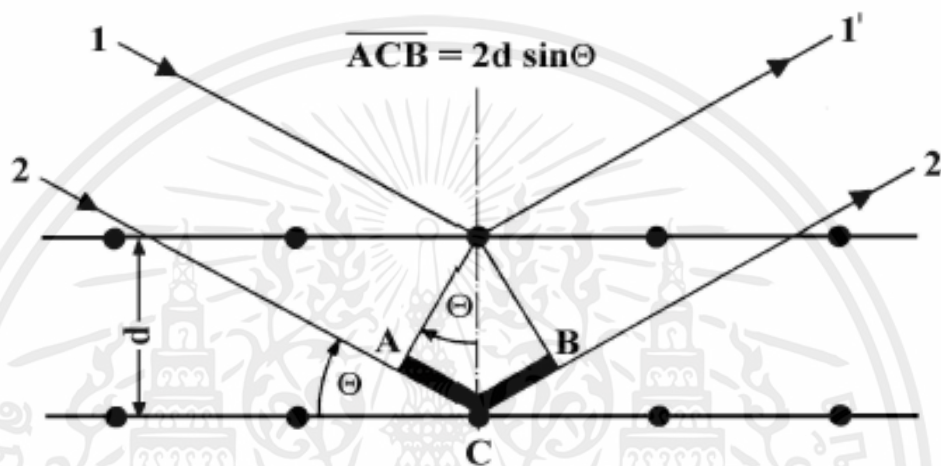
## 2.5 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

### 2.5.1 เครื่องมือวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer : XRD)

การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของสาร และเป็นการพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่เป็นการทำลายสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบผิวหน้าสารตัวอย่างที่มุมต่างๆ กัน โดยเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอ็กซ์จะเกิดการกระเจิง อีกส่วนจะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม รังสีเอ็กซ์ที่ผ่านไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนแบบเดียวกันถ้าอะตอมที่อยู่ในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและมีระยะห่างเท่าๆ กัน ผลต่างจากเดินของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนผ่านอะตอมที่ผิวหน้าและอะตอมในชั้นที่ 2 ของผลึก คือ  $2d \sin \theta$  โดยเงื่อนไขการแทรกสอดแบบเสริมกันจะเกิดขึ้นเมื่อ

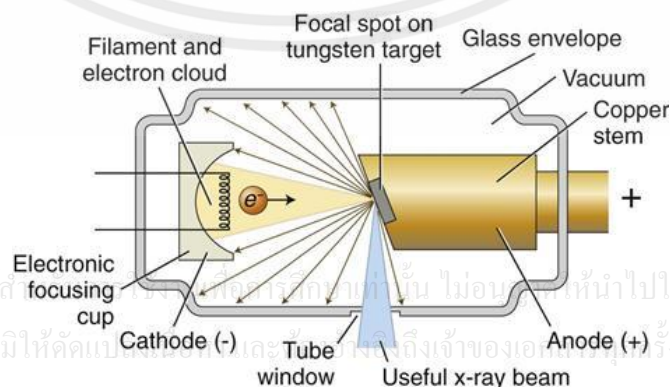
ผลต่างทางเดินของรังสีจะต้องมีค่าเท่ากับ  $n\lambda$  โดยที่  $n$  เป็นจำนวนเต็ม และ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 2.1 และเนื่องจากสารแต่ละชนิดจะมีลักษณะการจัดเรียงตัวและขนาดของผลึกที่แตกต่างกัน รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายหลังจากการตกกระทบจึงเป็นลักษณะเฉพาะของผลึกของสารนั้นๆ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) เพื่อระบุระนาบของผลึกและวิฤภาคของตัวอย่าง

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

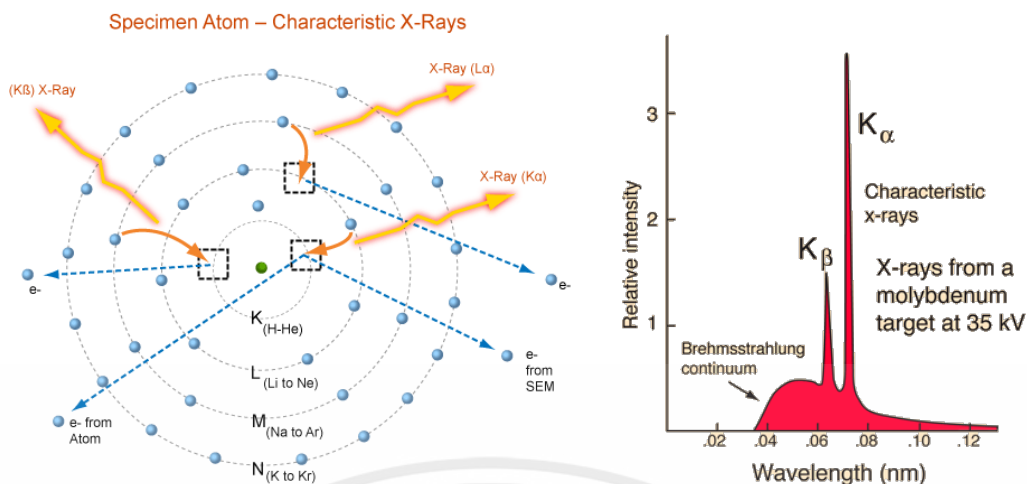


รูปที่ 2.9 กฎของแบรกก์ [35]

การเกิดรังสีเอ็กซ์ เกิดขึ้นได้โดยการให้กระแสไฟฟ้ากับเส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ในภาวะสุญญากาศในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ เมื่อเส้นลวดร้อนขึ้นและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมาจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทด พุ่งเข้าชนขั้วแอโนดที่ทำจากโลหะ อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนทำให้อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมของโลหะ (K-shell) จึงเกิดเป็นช่องว่าง ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นถัดมา (L และ M Shell) เกิดการคายพลังงานและลดระดับลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น ซึ่งพลังงานที่คายเพื่อลดระดับพลังงานลงมานั้นจะอยู่ในรูปของรังสีเอ็กซ์ [11]



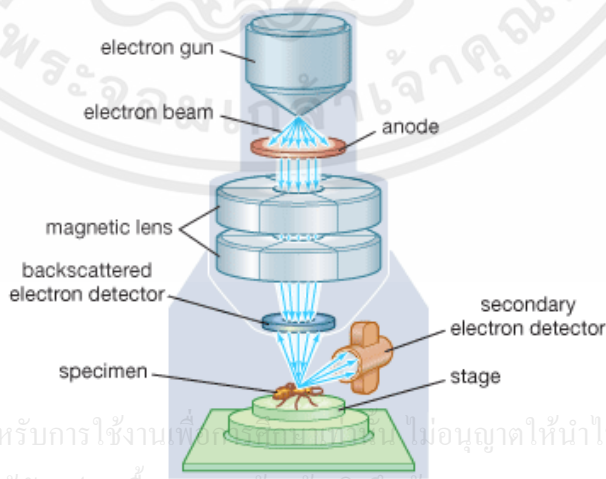
รูปที่ 2.10 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ [36]



รูปที่ 2.11 การเกิดรังสีเอ็กซ์ [37, 38]

### 2.5.2 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอิเล็กตรอนในการตรวจสอบ มักใช้ในศึกษาลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยหลักการทำงานเริ่มจากอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสให้มีความเข้มข้นและมีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงโดย Condenser lens จากนั้นจะโฟกัสให้ตกลงที่บนผิวของตัวอย่าง โดย Objective lens ที่พื้นผิวของตัวอย่างที่อิเล็กตรอนตกกระทบจะเกิดสัญญาณอิเล็กตรอนขึ้นหลากหลายรูปแบบซึ่งคล้ายกับการที่แสงตกกระทบวัตถุและสะท้อนออกจากผิวของวัตถุ กล่าวคือถ้าลักษณะพื้นผิวของวัสดุเรียบก็จะสามารถสะท้อนอิเล็กตรอนได้ดี แต่หากผิวของวัสดุมีความขรุขระเป็นหลุมลึกก็จะมีไม่มีการสะท้อนหรือสะท้อนได้น้อย ซึ่งอิเล็กตรอนที่สะท้อนออกมานั้นจะถูกตรวจจับด้วยตัวตรวจจับอิเล็กตรอนและเกิดการสร้างเป็นภาพที่ได้นั้นจะมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ โดยอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นและเข้าไปที่ตัวรับสัญญาณเรียกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) [12]

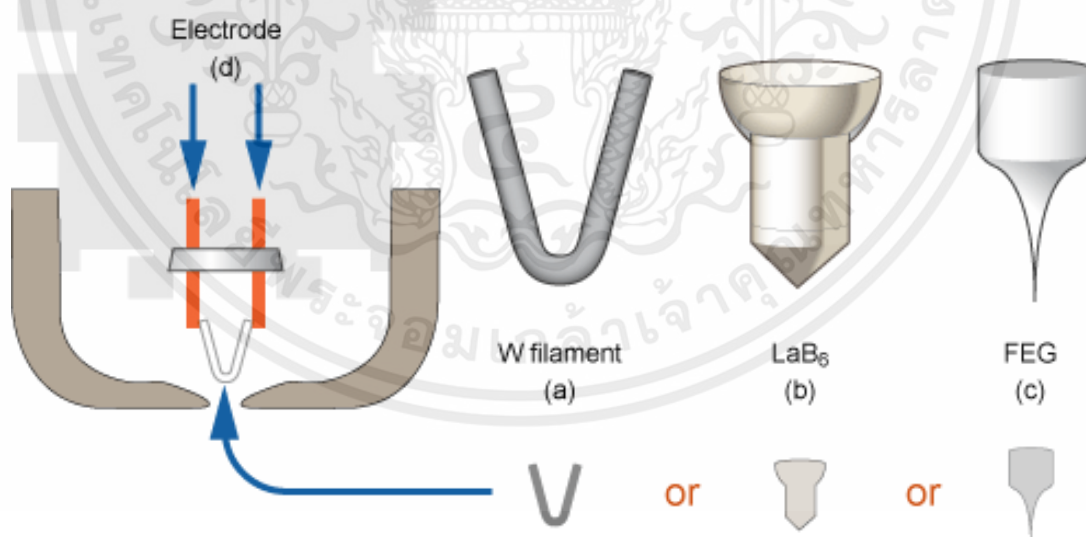


รูปที่ 2.12 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.5.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิสิกส์ (Field Emission Scanning Electron Microscope : FESEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิสิกส์ มีความแตกต่างจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดปกติ คือ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน โดยที่แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดปกติ มักจะเป็นการปลดปล่อยอิเล็กตรอนโดยใช้ความร้อน เรียกว่า Thermionic emission ภายในจะประกอบด้วยทั้งสแตนฟิลาเมนต์ซึ่งมีลักษณะเป็นลวดรูปตัววี มีอายุการใช้งานประมาณ 30-100 ชั่วโมง เรียกว่า Tungsten hairpin electron gun และอีกแบบเป็นการปลดปล่อยอิเล็กตรอนด้วยความร้อนเช่นเดียวกันแต่ใช้ผลึกของ Lanthanum hexaboride ( $\text{LaB}_6$ ) ซึ่งจะให้แสงสว่างของอิเล็กตรอนสูงกว่าชนิดทั้งสแตนและมีการใช้งานที่ยาวนานกว่า เรียกว่า Lanthanum hexaboride electron gun แต่แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิสิกส์ จะเป็นการใช้สนามไฟฟ้าในการเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนจากปลายโลหะแหลมให้หลุดออกมา ซึ่งโลหะนั้นมักทำมาจากผลึกของทั้งสแตน การปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่เกิดจากการดึงอิเล็กตรอนออกมาจากผลึกด้วยสนามไฟฟ้าตรงบริเวณปลายซึ่งมีรัศมีประมาณ 100 นาโนเมตร หรือน้อยกว่า เรียกว่า Field emission gun ซึ่งลักษณะดังกล่าวทำให้ความสามารถในการแยกรายละเอียดของภาพสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดปกติ [12]

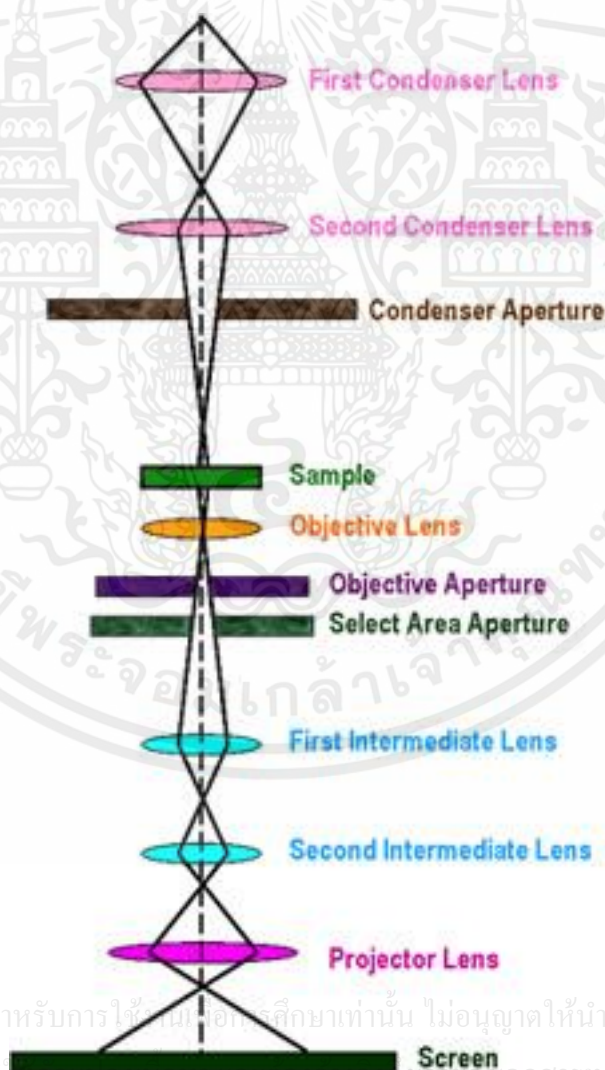


รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างปลายของแหล่งอิเล็กตรอนของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน [40]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.5.4 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope : TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่มีหลักการพื้นฐานเดียวกับกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยที่ใช้ลำแสงทะลุผ่านตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบเพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างภายในของสารตัวอย่าง โดยภาพที่ได้จะเป็นลักษณะของภาพ 2 มิติ แต่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นแตกต่างจากกล้องจุลทรรศน์ใช้แสงแบบทั่วไปคือใช้ลำอิเล็กตรอนแทนการใช้แสงปกติ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นที่สั้นกว่าความยาวแสงมากจึงสามารถให้ภาพที่มีกำลังขยายและความละเอียดที่มากกว่า อิเล็กตรอนของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นจะถูกบีบให้เป็นลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งสามารถปรับได้ตามต้องการ ลำอิเล็กตรอนจะทะลุผ่านตัวอย่าง เลนส์ใกล้วัตถุ ซึ่งจะถูกละเอียดและปรับให้ชัด จากนั้นภาพที่ได้จะสร้างลงบนฉากเรืองแสงและบันทึกด้วยกล้อง [13]

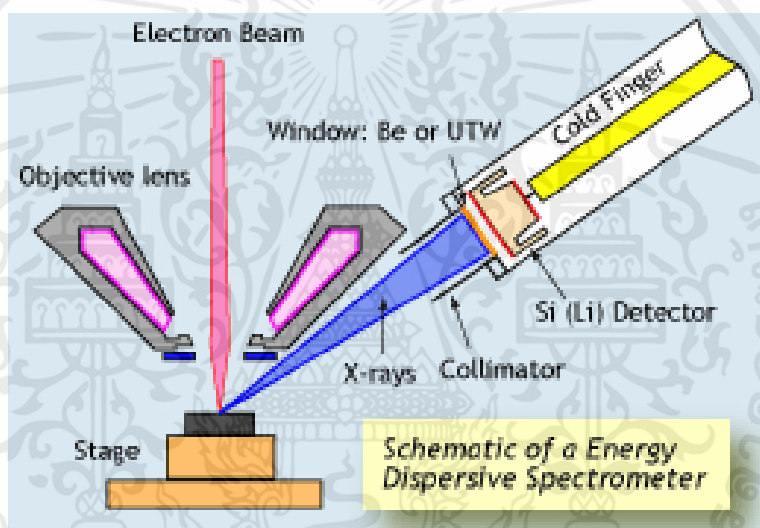


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกสิ่งนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

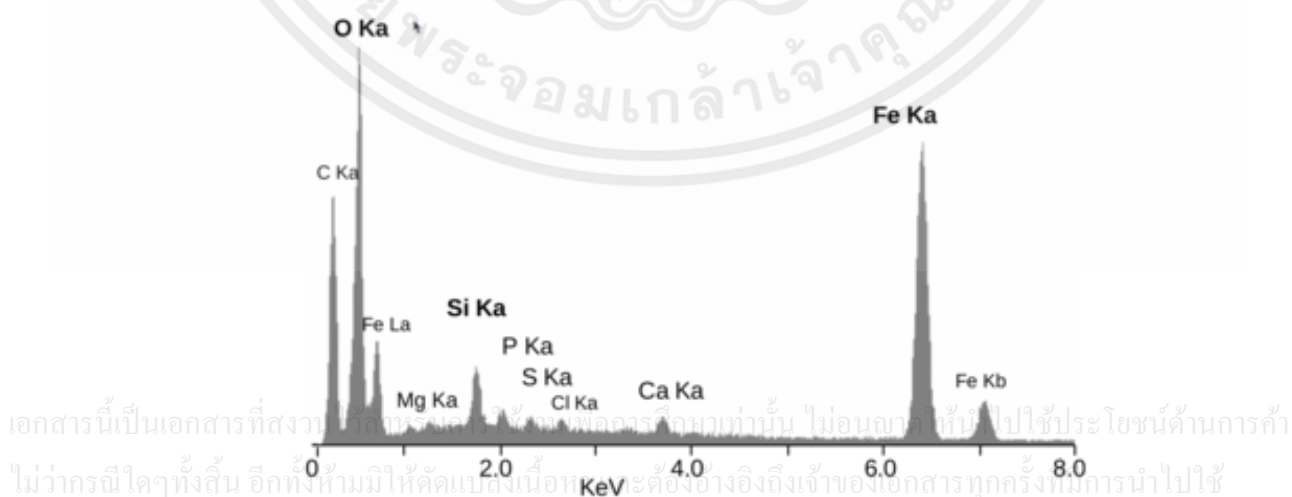
รูปที่ 2.14 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [41]

2.5.5 เครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy : EDX)

เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน เป็นเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีโดยจะต่ออยู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยจะเป็นการตรวจจับรังสีเอ็กซ์ที่ปลดปล่อยออกมาสารตัวอย่างระหว่างที่อิเล็กตรอนกระทบกับสารตัวอย่าง เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของธาตุในเชิงของปริมาณ ในขณะที่ลำอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกระทบกับสารตัวอย่าง อิเล็กตรอนจากลำอิเล็กตรอนจะไปปลั๊กอิเล็กตรอนที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง ผลคือช่องว่างของอิเล็กตรอนนั้นจะถูกแทนที่ด้วยอิเล็กตรอนจากชั้นระดับพลังงานที่สูงกว่า รังสีเอ็กซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมาเพื่อรักษาสภาพสมดุลของพลังงานระหว่างอิเล็กตรอนทั้ง 2 ชั้น รังสีเอ็กซ์ที่ปลดปล่อยออกมานี้จะสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้ว่าเป็นของธาตุใดที่ปลดปล่อยออกมา [14]



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุเชิงพลังงาน [42]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา หรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.16 ตัวอย่างกราฟที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน [43]

## 2.5.6 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติการทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง (UV-Vis spectrophotometer)

เครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ตรวจวัดปริมาณแสงที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืน ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและแสงช่วงที่ตามองเห็นได้ หลักการวัดการทะลุผ่านและการดูดกลืนของแสง คือ เมื่อมีการฉายแสงในกับสารตัวอย่างในช่วงค่าพลังงานที่เหมาะสม อิเล็กตรอนภายในอะตอมมีการดูดกลืนแสงแล้วเกิดการเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า เมื่อวัดความเข้มของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนออกจากสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดความยาวคลื่นค่าต่างๆ เป็นไปตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert law) เมื่อแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง คือ  $I_0$  และความเข้มแสงที่ทะลุผ่านออกมาคือ  $I$  สามารถเขียนเป็นสมการการทะลุผ่านของแสง (Transmittance: T) ได้ดังนี้ [15]

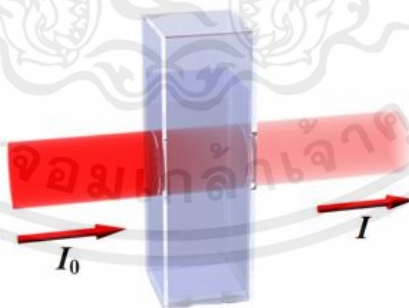
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.2)$$

สมการการดูดกลืน (Absorbance: A)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2.3)$$

โดยทั่วไปการแสดงค่าการทะลุผ่านของแสงในรูปของ %T

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.4)$$



รูปที่ 2.17 การเดินทางของแสงผ่านสารตัวอย่าง [44]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง โมโนโครเมเตอร์ และเครื่องตรวจวัด วัสดุที่นิยมใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสง คือ หลอดทังสเตน เพราะจะให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 320-2500 นาโนเมตร ส่วนแหล่งกำเนิดแสงที่นิยมใช้เพื่อเป็นแหล่งกำเนิดแสงในช่วงคลื่นอัลตราไวโอเล็ต คือ หลอดดีวีทีเรียม ซึ่งจะให้แสงในช่วงความยาวคลื่น

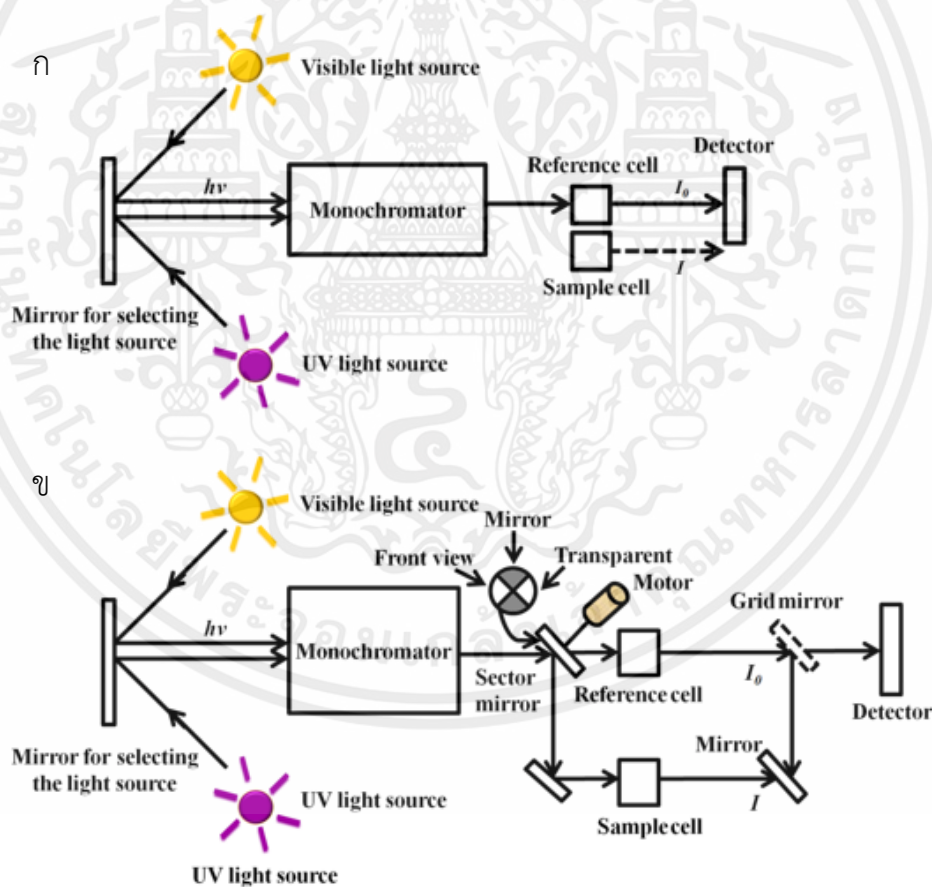
160-375 นาโนเมตร เนื่องจากแหล่งกำเนิดแสงให้แสงกระจายออกมาหลายค่าจึงมีการนำ โมโนโครเมเตอร์มาใช้ เพื่อให้แสงที่ออกมามีความยาวคลื่นเพียงค่าเดียว ส่งผ่านไปตัวอย่างและทะลุ ผ่านไปยังเครื่องตรวจจับ ผลที่ได้จะแสดงอยู่ในรูปของกราฟระหว่างการดูดกลืนหรือการทะลุผ่าน กับ ค่าความยาวคลื่น เครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสงสามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือ

**แบบลำแสงเดี่ยว (Single beam)**

ใช้แสงลำเดียวกันส่งผ่านทั้งสารอ้างอิงและสารตัวอย่าง โดยมีการปรับให้ความเข้มแสงของการทะลุผ่านเป็น 100% เมื่อแสงเดินทางผ่านสารอ้างอิง หลังจากนั้นวัดค่าการดูดกลืนหรือการทะลุผ่านของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิง

**แบบลำแสงคู่ (Double beam)**

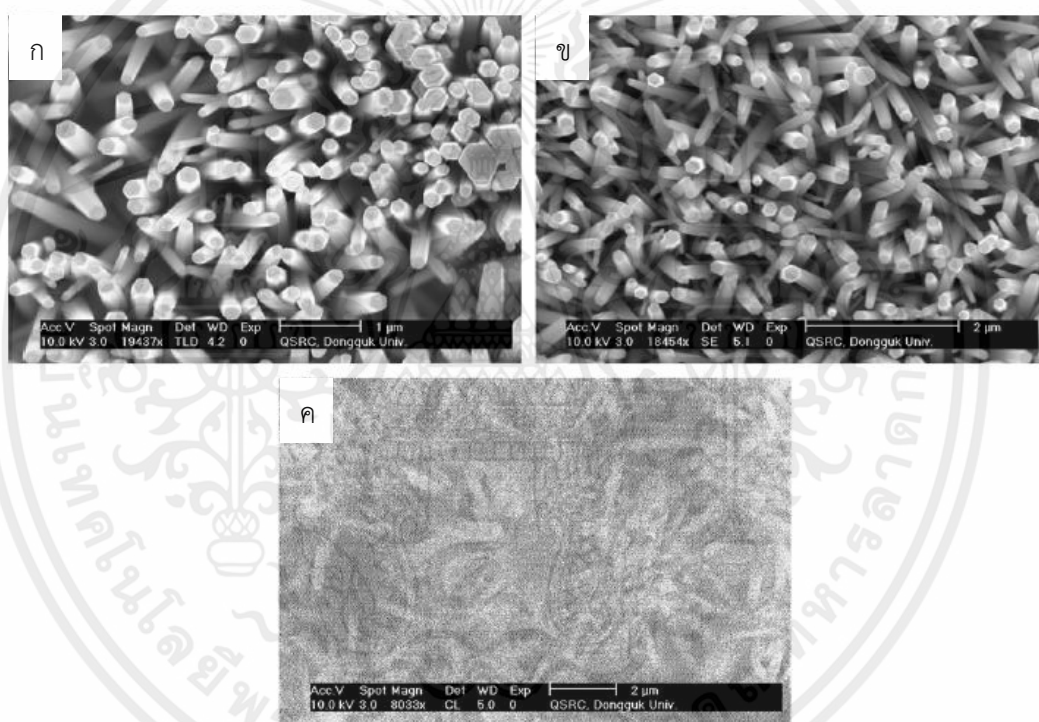
ให้แสงจากแหล่งกำเนิดแยกออกเป็น 2 ลำ โดยแสงลำหนึ่งจะผ่านสารอ้างอิง ในขณะที่แสง อีกลำหนึ่งจะผ่านสารตัวอย่าง ระบบลำแสงคู่จะมีการเปรียบเทียบสัญญาณที่ได้รับจากสารตัวอย่างกับ สารอ้างอิงตลอดเวลา



เอกสารนี้เป็นรูปที่ 2.18 แบบจำลองการจัดเรียงเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง (ก) แบบลำแสงเดี่ยว และ (ข) แบบลำแสงคู่ [45] ห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

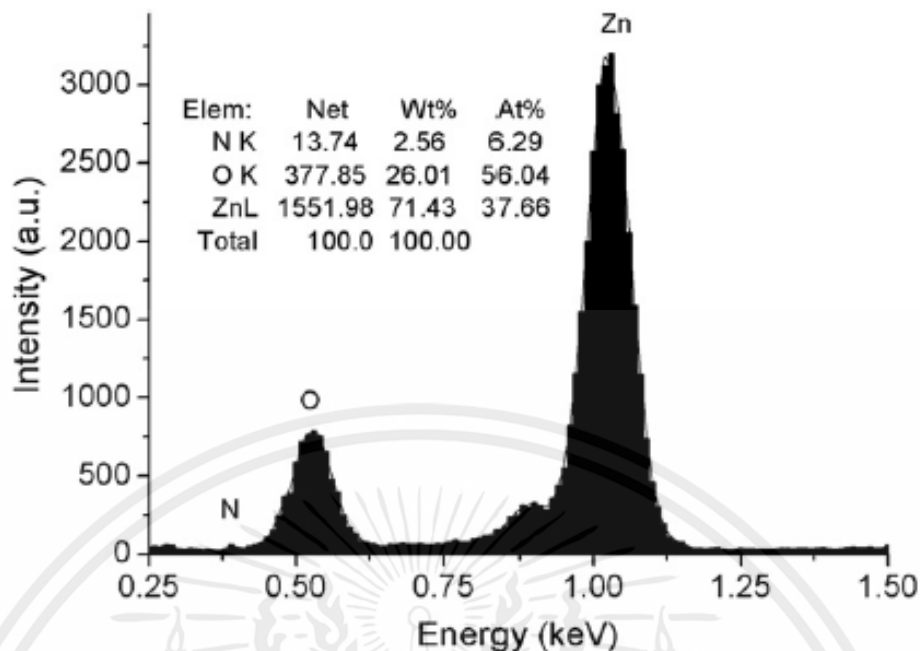
## 2.6 ทบทวนวรรณกรรม

ในปี ค.ศ. 2012 Ling Ling Wang และคณะ [16] ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาการเจือไนโตรเจนด้วยการดูดซึมโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายซิงค์ไนเตรตและเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ จากนั้นทำการไฮโดรเทอร์มอลอีกครั้งในสารละลายที่มีสารเจือไนโตรเจน ที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เฮกซะเมทิลีนเตตระมีนความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ภายหลังจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลตัวอย่างจะล้างด้วยน้ำปลอดประจุ อบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที

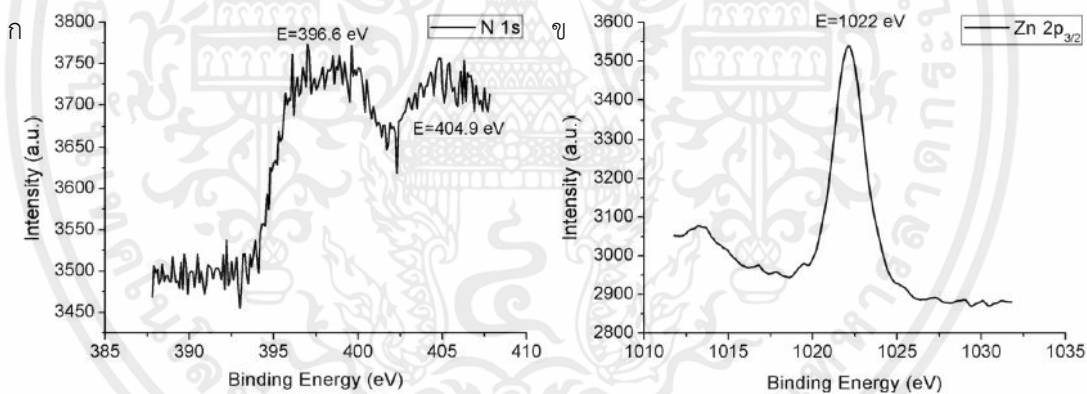


รูปที่ 2.19 ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน, (ข) แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเจือไนโตรเจน และ (ค) การเรืองแสงที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

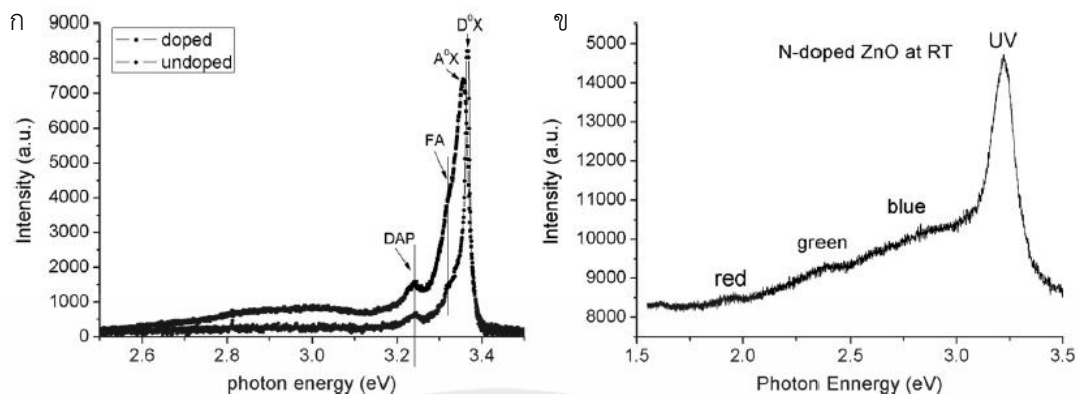


รูปที่ 2.20 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน [16]

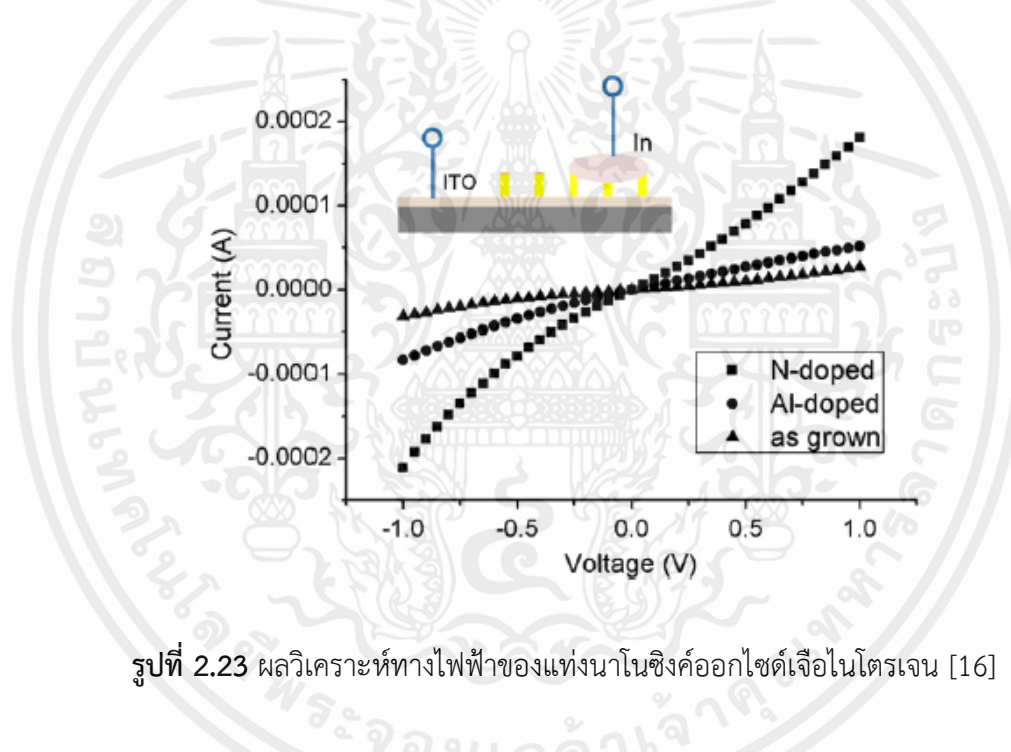


รูปที่ 2.21 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยสเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (ก) N 1s และ (ข) Zn 2p ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



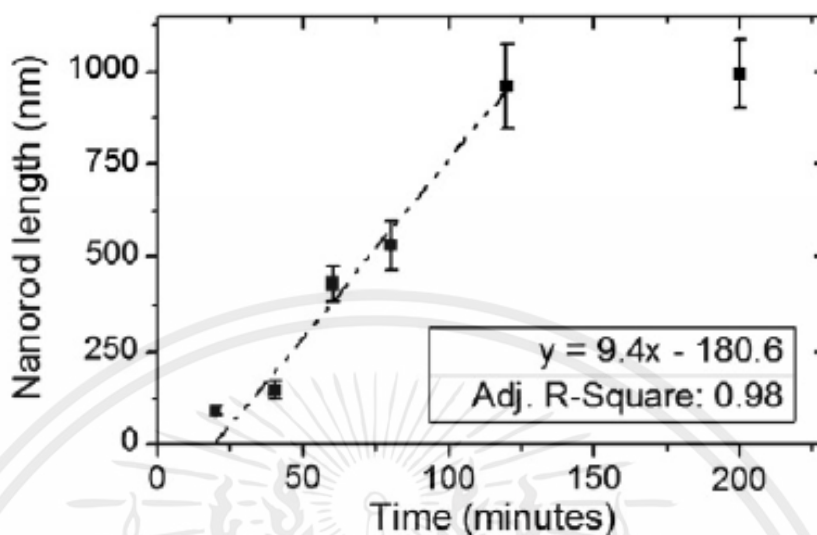
รูปที่ 2.22 ผลวิเคราะห์การเปล่งแสงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน (ก) ที่อุณหภูมิ 10 เคลวิน และ (ข) ที่อุณหภูมิห้อง [16]



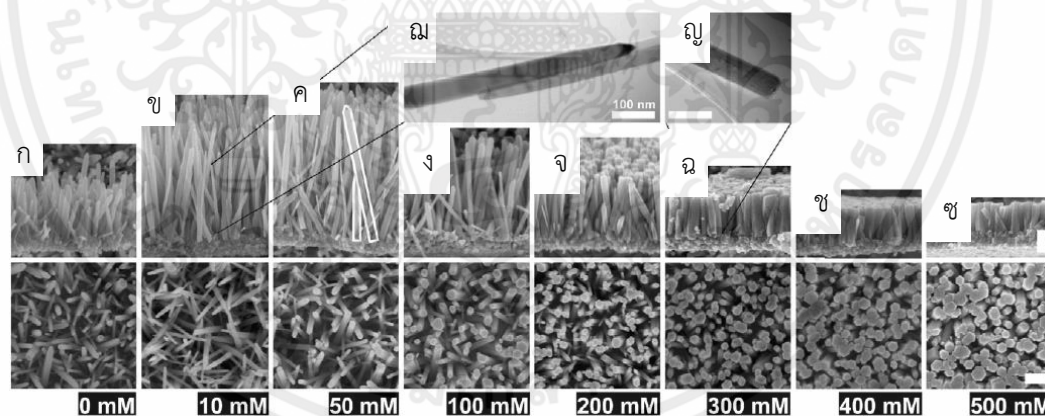
รูปที่ 2.23 ผลวิเคราะห์ทางไฟฟ้าของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือไนโตรเจน [16]

ในปี 2013 Jonathan M. Downing และคณะ [17] ได้สังเคราะห์แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์โดยศึกษาบทบาทของโพแทสเซียมคลอไรด์ในการควบคุมรูปร่างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์และเวลาในการสังเคราะห์ โดยเริ่มจากการเตรียมชั้นกึ่งตัวนำด้วยการหมุนเคลือบลงบนฐานรองกระจกนำไฟฟ้าทินออกไซด์เจืออินเดียม จากนั้นไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส จากผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าเมื่อที่ปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่ำกว่า 100 มิลลิโมลาร์ มีความโดดเด่นของระนาบ (002) แต่เมื่อปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์มากกว่า 100 มิลลิโมลาร์ กลับมีความโดดเด่นที่เพิ่มขึ้นของระนาบ (100)

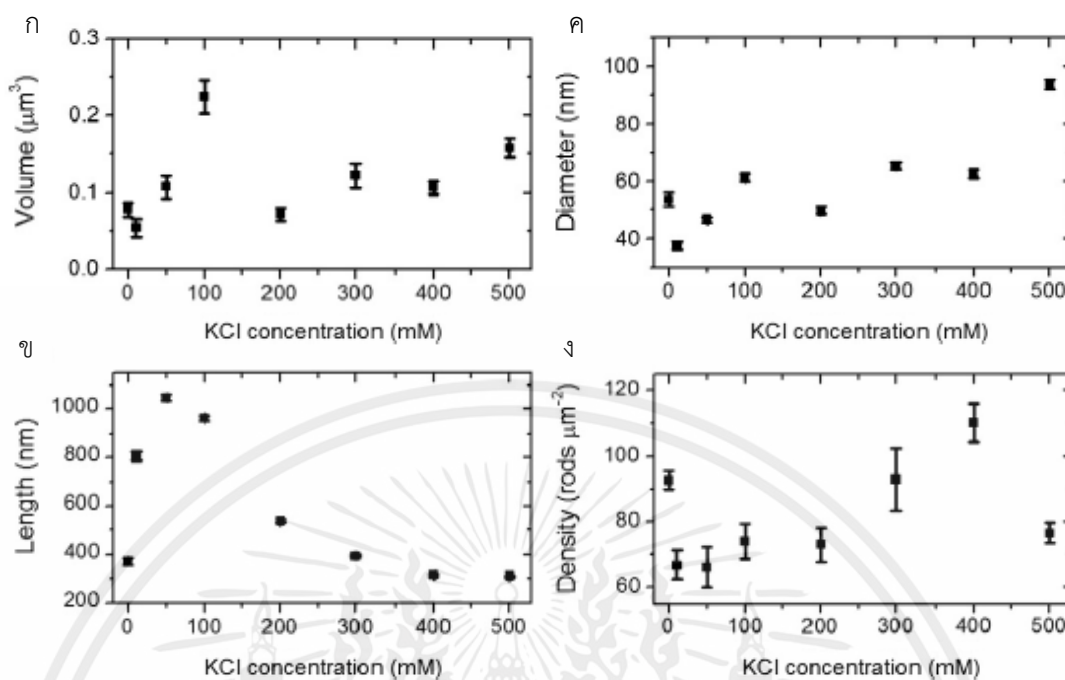
เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ หากท่านใดเห็นผิด กรุณาแจ้งให้ทราบ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.24 กราฟแสดงความยาวเฉลี่ยเทียบกับเวลาในการไฮโดรเทอร์มอล ที่ความเข้มข้นซิงค์ในเตรตเท่ากับเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน 25 มิลลิโมลาร์ ที่เติมพอลิเอทิลีนอิมิด 10 มิลลิโมลาร์ และโพแทสเซียมคลอไรด์ 100 มิลลิโมลาร์ [17]

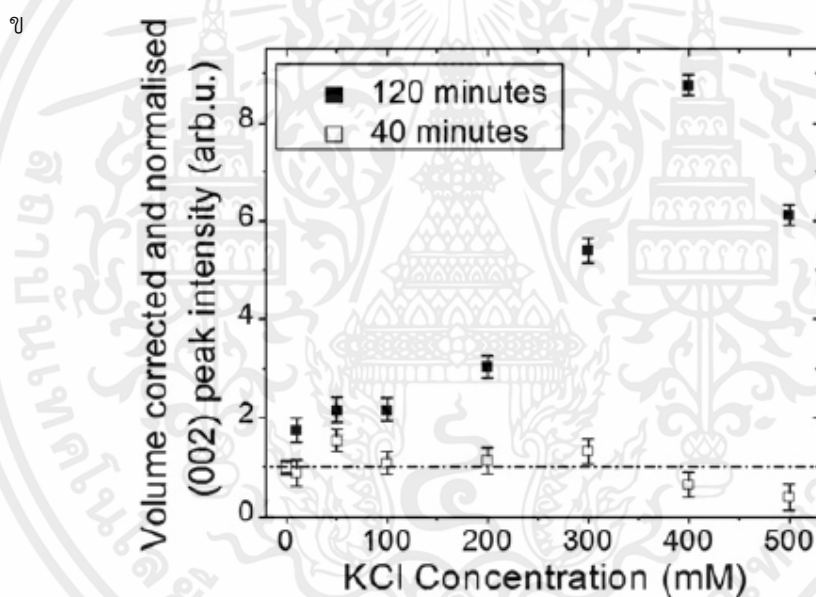
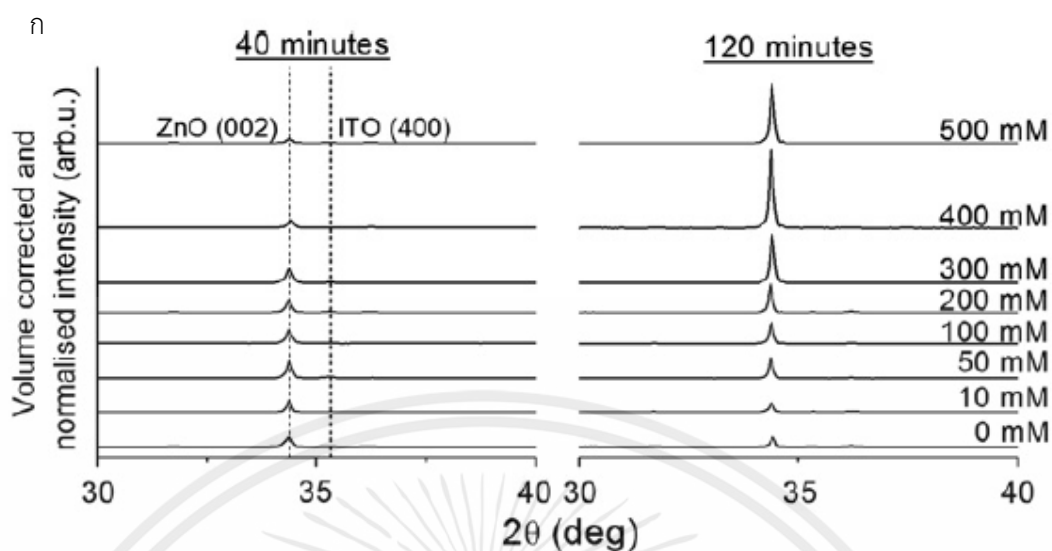


รูปที่ 2.25 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภาคตัดขวาง (บน) และ พื้นผิว (ล่าง) แสดงแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จากการไฮโดรเทอร์มอล ที่มีความเข้มข้นซิงค์ในเตรตเท่ากับเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน 25 มิลลิโมลาร์ และเติมพอลิเอทิลีนอิมิด 10 มิลลิโมลาร์ การปรับปรุงรูปร่างของแท่งนาโนด้วยการเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ ก) 0, ข) 10, ค) 50, ง) 100, จ) 200, ฉ) 300, ช) 400 และ ซ) 500 โดยใช้เวลา 120 นาที (แถบวัดระยะแสดงขนาด 200 นาโนเมตร) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงปลายแท่งนาโน ที่เติมโพแทสเซียมคลอไรด์ ฉ) 10 และ ช) 300 มิลลิโมลาร์ [17]



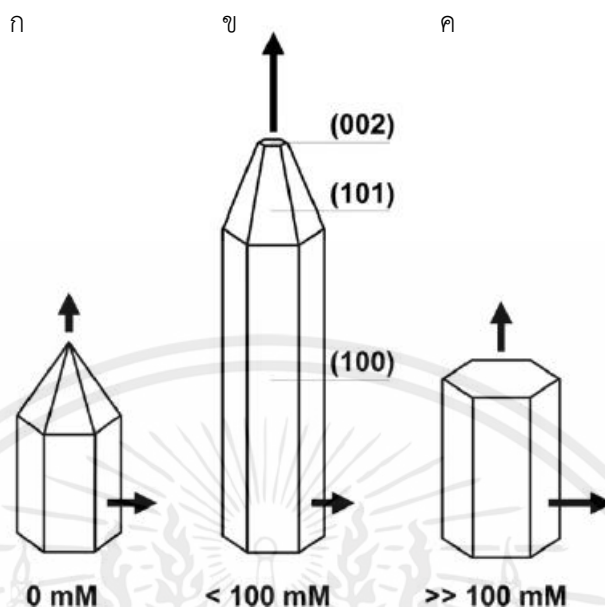
รูปที่ 2.26 กราฟแสดงผลการคำนวณจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ก) ปริมาตร, ข) ความยาว, ค) เส้นผ่านศูนย์กลาง และ ง) ความหนาแน่น ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์ [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 กราฟวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และผลคำนวณจากข้อมูลการเลี้ยวเบน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์ ก) ระนาบ 002 ที่เวลา 40 นาที (ซ้าย) และ 120 นาที (ขวา) ข) ระนาบ 002 ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมคลอไรด์ [17]

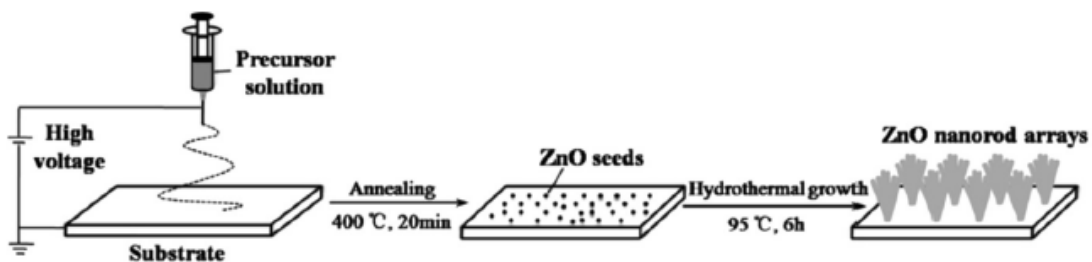
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



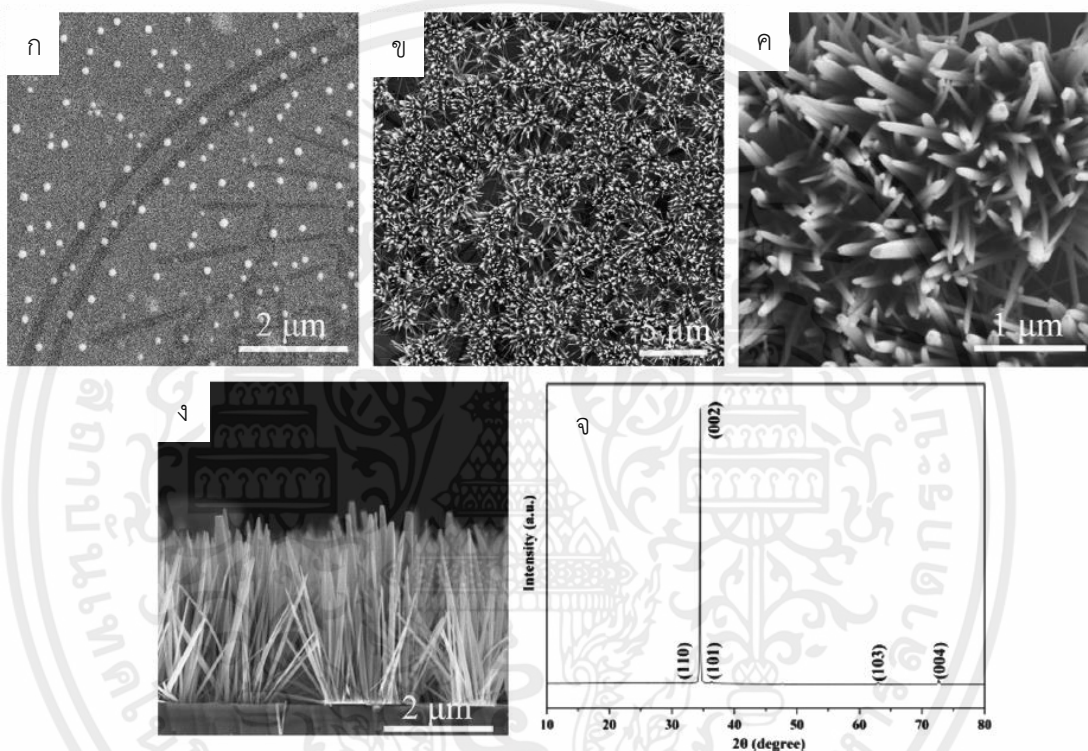
รูปที่ 2.28 ภาพแสดงลักษณะของแท่งนาโนที่ปรับปรุงโดยการเติมโพแทสเซียมคลอไรด์ ก) 0, ข) น้อยกว่า 100 และ ค) มากกว่า 100 มิลลิโมลาร์ [17]

ในปี ค.ศ. 2014 Xiaobin Dong และคณะ [18] ได้สังเคราะห์วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำร่วมกับการผลิตเส้นใยด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าสถิตย์ เพื่อใช้ในการสร้างชั้นก่อดิสก์ วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 100-130 นาโนเมตร พบว่าเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ชั้นก่อดิสก์นาน ทำให้วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความหนาแน่นมากขึ้นไปด้วย โดยเริ่มจากล้างวัสดุฐานรองรับ จากนั้นเตรียมสารละลายซิงค์อะซิเตต ความเข้มข้น 5 โมลาร์ ละลายในเอทานอลและเติมโมโนเอทานอลเอไมด์ จากนั้นทำปฏิกิริยาสร้างชั้นก่อดิสก์โดยการผลิตเส้นใยด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าสถิตย์ โดยให้ความต่างศักย์ที่ 20 กิโลโวลต์ อัตราการฉีดสาร 1 ไมโครลิตรต่อวินาที เป็นเวลา 20, 80 และ 160 วินาที และทำการอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปใส่ลงในสารละลายซิงค์ไนเตรต 0.05 โมลาร์ เฮกซะเมทิลซีนเตตระมีน 0.055 โมลาร์ และ พอลิเอธิลีนมีน 0.44 กรัม ซึ่งละลายอยู่ในน้ำปอดประจุ 40 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำ เอทานอล และอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

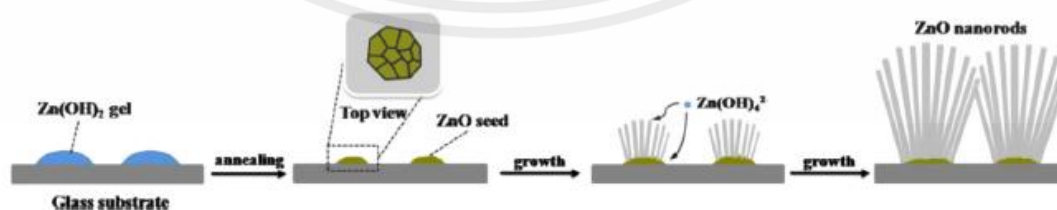
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.29 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ [18]

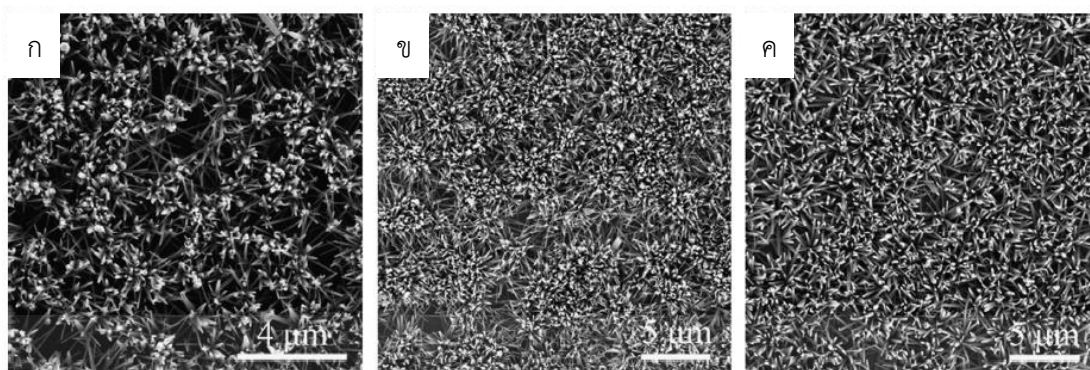


รูปที่ 2.30 ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) ชั้นก่อนผลึก (ข, ค, ง) วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ และ (จ) ผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [18]



รูปที่ 2.31 กลไกการเกิดวัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ [18]

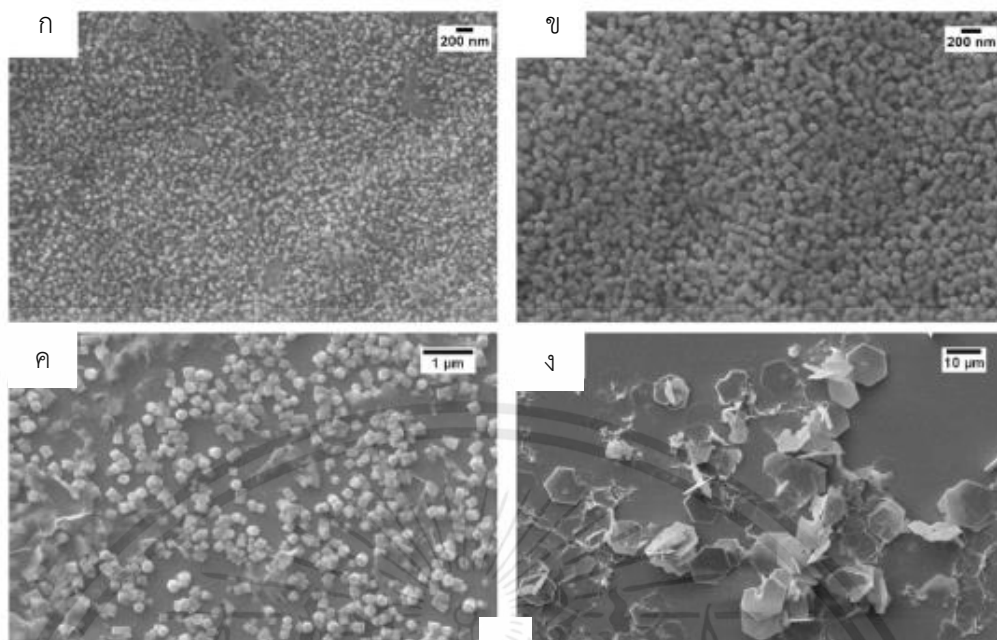
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับเอาไว้ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



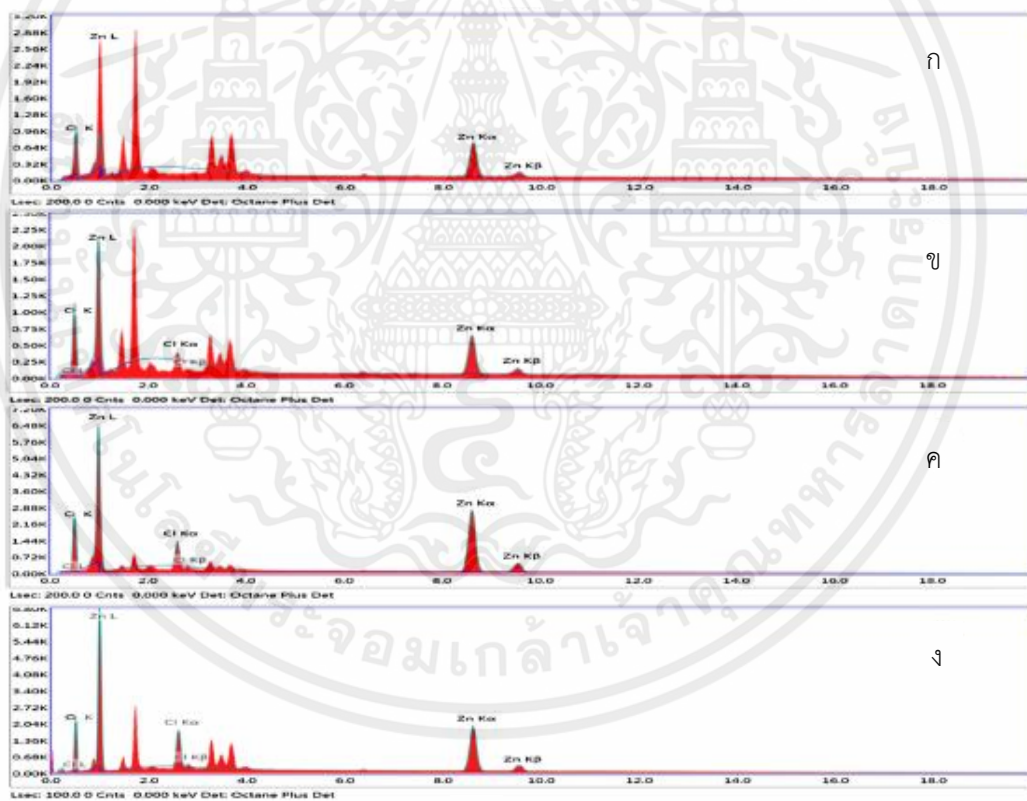
รูปที่ 2.32 ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่เวลาในการสังเคราะห์ ชั้นก่อนผลึกแตกต่างกัน (ก) 20 วินาที (ข) 80 วินาที แลพ (ค) 160 วินาที [18]

ในปี 2016 Khyati Gautam และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาบทบาทของการเจือคลอรีนใน แทงนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณ ความเข้มข้นของสารเจือ โดยเริ่มจากเตรียมชั้นก่อนผลึกลงบนฐานรองกระจกนำไฟฟ้าทินออกไซด์เจือ อินเดียมด้วยวิธีการหมุนเคลือบ และเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที จากนั้น ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้ซิงค์ไนเตรตและเฮกซะเม ทิลีนเตตระมีน ความเข้มข้น 0.025 โมลาร์ พบว่าลักษณะของอนุภาคนาโนเปลี่ยนไปเป็นเกล็ดเมื่อ เพิ่มความเข้มข้นของปริมาณสารเจือคลอรีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



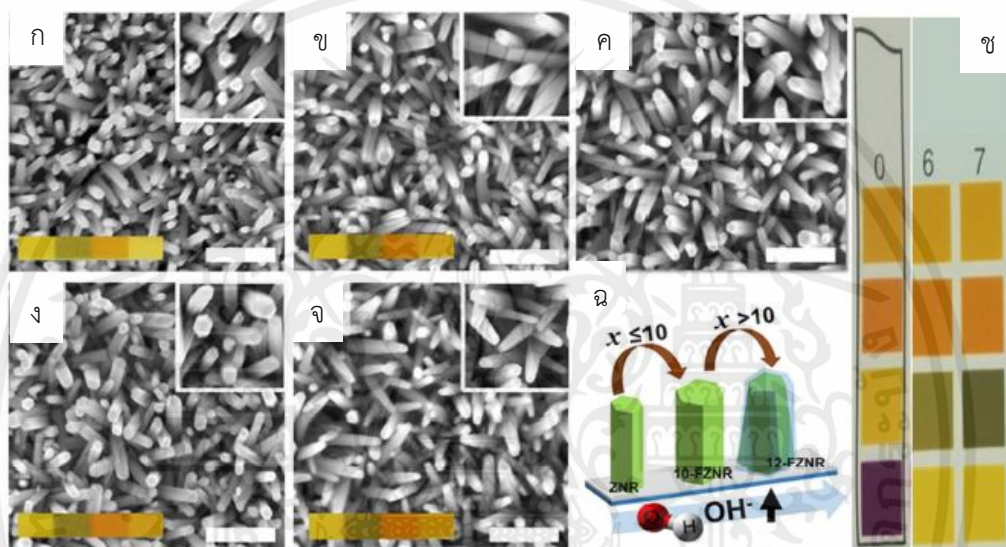
1



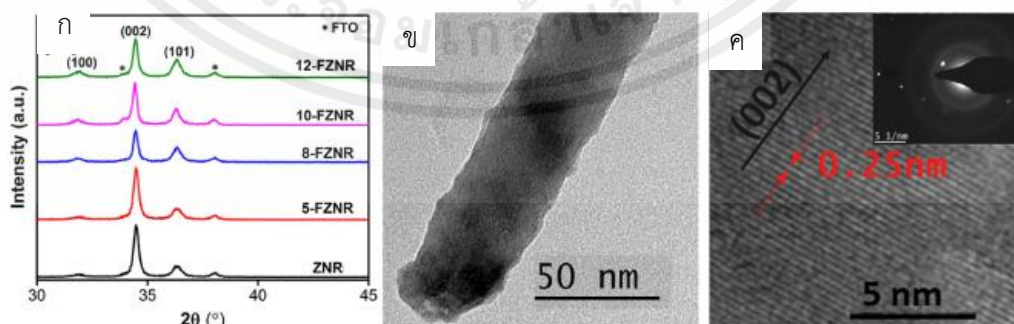
2

รูปที่ 2.33 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์เจือคลอรีน ภายใต้ เอกสารนี้เป็นเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของแอมโมเนียมคลอไรด์ของตัวอย่าง ก ข และ ค 0, การค้า ไม่ว่าจะกรณี 25, 50 และ 100 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ (2) ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของตัวอย่าง ก-ง [19]

ในปี ค.ศ. 2016 Hock Beng Lee และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาการควบคุมข้อบกพร่องของฟลูออรีนที่เข้าไปในแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสำหรับอุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งการเจือฟลูออรีนเข้าไปทำให้ลักษณะของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนแปลงไป โดยเมื่อความเข้มข้นสารเจือมากขึ้นทำให้รูปร่างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีลักษณะที่เรียวมากขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงของแถบพลังงานต้องห้ามเป็นไปตามปรากฏการณ์เบสไตน์-มอส จากผลการทดลองการเจือที่ 10% ให้ประสิทธิภาพของอุปกรณ์สูงที่สุด จากการทดลองนี้ทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับหน้าที่ของฟลูออรีนต่อ (1) พื้นผิว กับ ไฮดรอกไซด์ (2) การยึดครองช่องว่างของออกซิเจน (3) การแทนที่ออกซิเจนในโครงสร้างของผลึก ดังนั้นจึงทำให้อุปกรณ์มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น

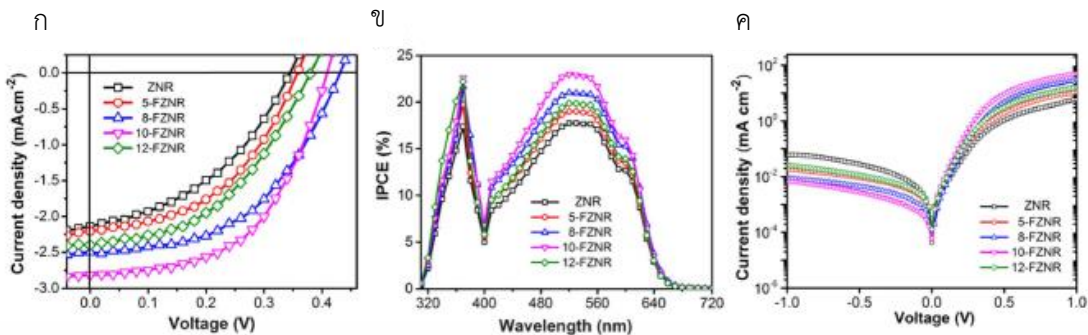


รูปที่ 2.34 ผลวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิมิสชัน ที่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสารเจือฟลูออรีน (ก) ZNR, (ข) 5% FZNR, (ค) 8% FZNR, (ง) 10% FZNR, (จ) 12% FZNR, (ฉ) แผนภาพการโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยที่แถบวัดระยะแสดงขนาด 100 นาโนเมตร และ (ช) กระดาษลิตมัสวัดค่าความเป็นกรดต่างมาตรฐาน [20]

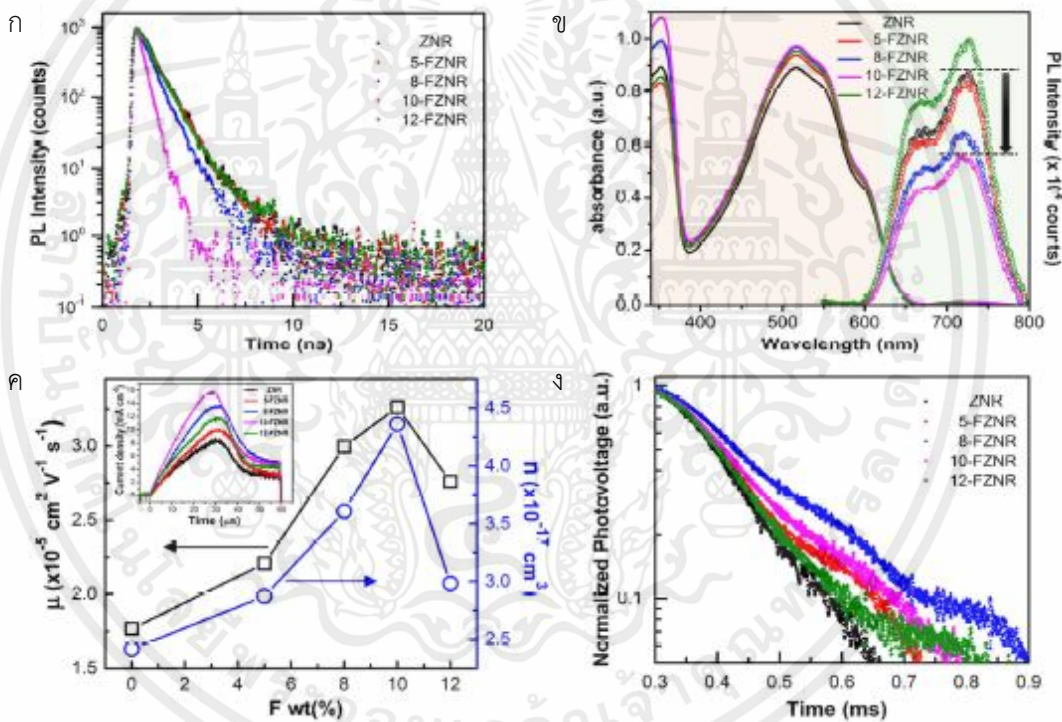


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

รูปที่ 2.35 (ก) ผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์, (ข) ผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความแยกชัดสูง และ (ค) ภาพขยายผลวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความแยกชัดสูง และ ผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน [20]

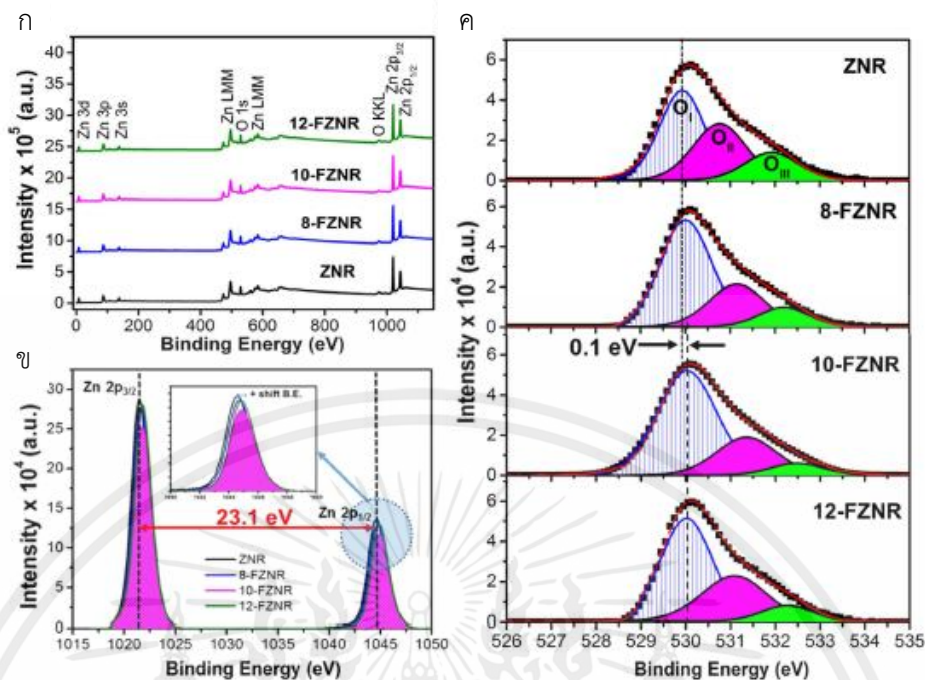


รูปที่ 2.36 (ก) ผลวิเคราะห์ทางไฟฟ้าภายใต้แสงอาทิตย์ มวลอากาศ 1.5, (ข) ผลวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพลังงานแสงให้เป็นไฟฟ้าภายใต้สภาพแวดล้อม และ (ค) ผลวิเคราะห์ทางไฟฟ้าในที่มืด [20]

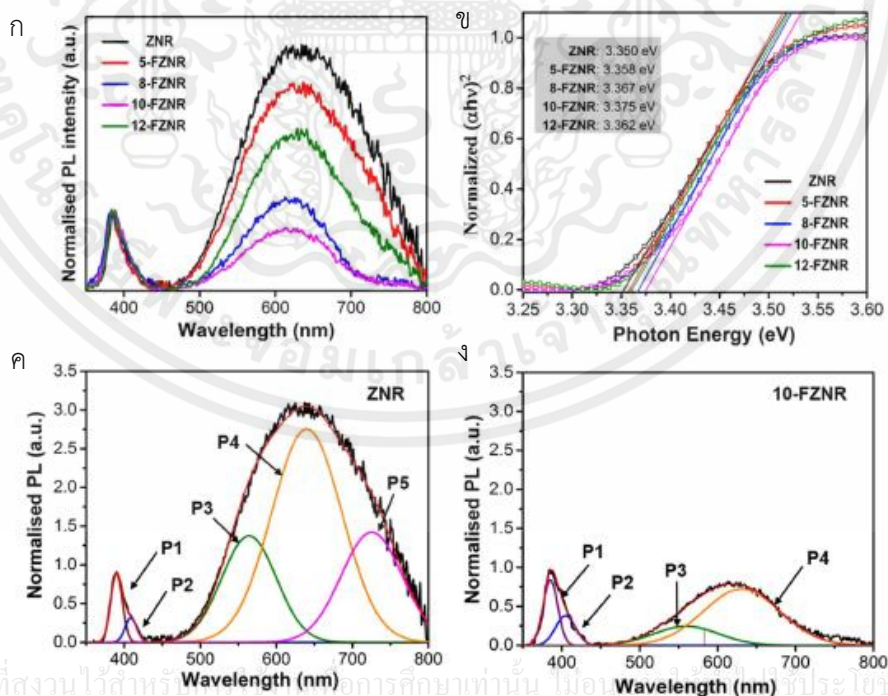


รูปที่ 2.37 (ก) ผลวิเคราะห์เวลาที่ใช้ในการเปล่งแสง, (ข) ผลวิเคราะห์การดูดกลืนแสงและการเปล่งแสง, (ค) ผลวิเคราะห์การแยกการเคลื่อนที่ของพาหะและความเข้มข้นด้วยการแยกประจุโดยการเพิ่มความต่างศักย์เชิงเส้นและ (ง) ผลวิเคราะห์การสลายตัวของความต่างศักย์ทางแสงชั่วคราว [20]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

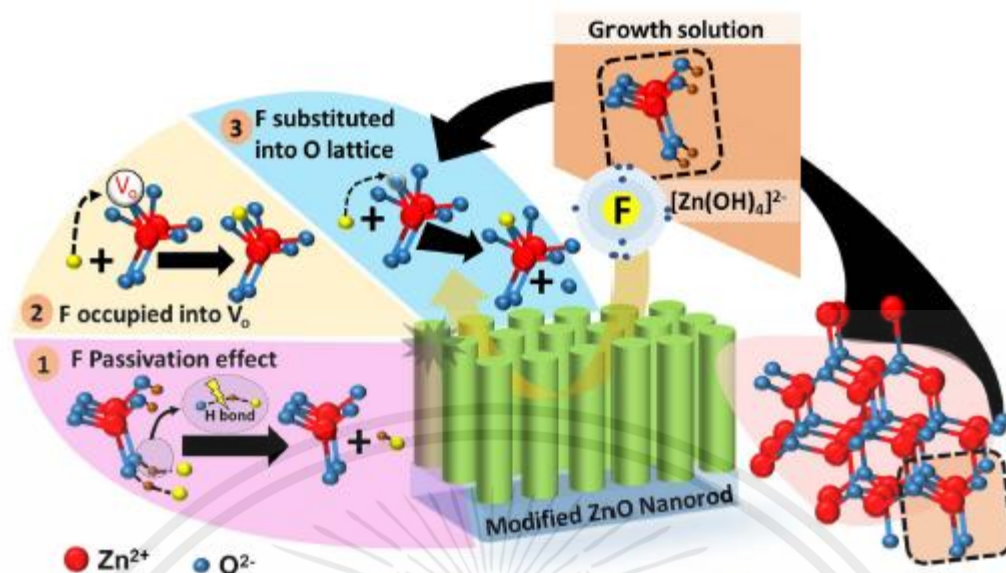


รูปที่ 2.38 (ก) ผลวิเคราะห์การสแกนสเปกโตรสโคปีของอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์แบบกว้าง ของ ZNR และ x-FZNR, (ข) ตำแหน่งยอด Zn 2p และ (ค) ตำแหน่งยอด O 1s ของ ZNR และ x-FZNR [20]



รูปที่ 2.39 (ก) ผลวิเคราะห์การเปล่งแสงที่ถูกทำให้เป็นมาตรฐาน, (ข) ผลวิเคราะห์พลังงานต้องห้ามของ ZNR และ x-FZNR, (ค) ZNR และ (ง) 10% FZNR [20]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาติให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ หากมีข้อสงสัย กรุณาติดต่อฝ่ายวิชาการของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี โทร. 02-426-5000



รูปที่ 2.40 ขั้นตอนการเจือของฟลูออรีนไอออนในแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ [20]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

ในปัจจุบันกระบวนการปลูกวัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ สามารถเตรียมได้หลากหลายวิธีการ ซึ่งในการวิจัยนี้ได้เลือกที่จะสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากใช้สารเคมีปริมาณไม่มาก ราคาประหยัด สามารถเติมสารเจือได้ง่าย ไม่ต้องการระบบสุญญากาศ ไม่มีไอสารเคมีที่เป็นพิษในกระบวนการสังเคราะห์ ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ ไม่ใช้การเผาอุณหภูมิสูงภายหลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากการปลูกวัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จำเป็นต้องมีชั้นก่อกผลึก ซึ่งชั้นก่อกผลึกนี้สามารถเตรียมได้จากกระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล ด้วยเทคนิคหมุนเคลือบ โดยการเตรียมชั้นก่อกผลึกในงานวิจัยนี้ใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นสารตั้งต้น จากนั้นจึงนำชั้นก่อกผลึกที่ได้ไปปลูกวัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของสารเจือ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ และความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (HMT) จากนั้นนำวัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มสั่น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และวิเคราะห์ทางแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสง

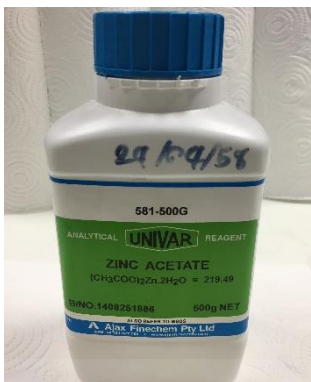
#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรต (zinc acetate dihydrate,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
2. ซิงค์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (zinc nitrate hexahydrate,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
3. เอทานอล (ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) บริสุทธิ์ 99.9%
4. ไดเอทานอลเอไมด์ (diethanolamine: DEA,  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ )
5. เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (hexamethylenetetramine: HMT,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )
6. แอมโมเนียมฟลูออไรด์ (ammonium fluoride,  $\text{NH}_4\text{F}$ )

#### 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องแก้ว
2. เครื่องชั่งสาร
3. เครื่องอัลตราโซนิค
4. เครื่องกวนสารละลายชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อนและแท่งแม่เหล็กปั่นกวน
5. เตาเผาสาร
6. หม้อปฏิกรณ์แบบเพฟลอน

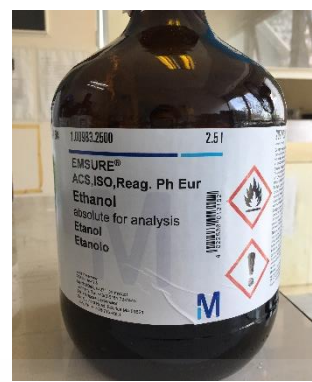
เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องหลังเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



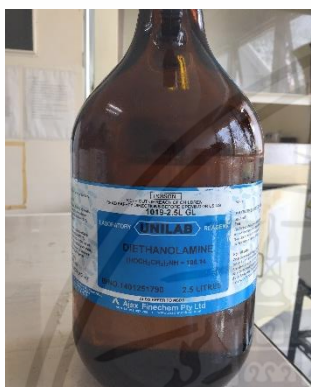
ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรท



ซิงค์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรท



เอทานอล บริสุทธิ์ 99.9%



ไดเอทานอลเอไมด์



เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน



แอมโมเนียมฟลูออไรด์



เครื่องแก้ว



เครื่องชั่งสาร



เครื่องอัลตราโซนิก



เครื่องกวนสารละลาย



เตาเผาสาร



หม้อปฏิกรณ์แบบเทพลอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับสำหรับการใช้งานในห้องปฏิบัติการเท่านั้น กรุณาติดต่อทางไปรษณีย์ขอคืนค่า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ยกเว้น กรณีที่ผิดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรณี ไม่ใช้  
รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

#### 3.3.1 การเตรียมสารละลายโซล-เจล

ทำการเตรียมสารละลายโซล-เจล ที่เตรียมจากซิงค์อะซิเตต เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นก่อนผลึก โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. ชั่งซิงค์อะซิเตต 2.128 กรัม
2. นำสารตั้งต้นที่เตรียมไว้ละลายในเอทานอลบริสุทธิ์ 99.9% ปริมาตร 50 มิลลิลิตร
3. เติมไดเอทานอลเอไมด์ (DEA) 1 มิลลิลิตร ลงในสารละลายซิงค์
4. กวนสารละลายที่เตรียมไว้ด้วยเครื่องกวนสารละลายแบบแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนปริมาตรของสารละลายคงเหลือ 30 มิลลิลิตร ปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

#### 3.3.2 การเตรียมฐานรองรับที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม

ในงานวิจัยนี้ใช้กระจกโบโรซิลิเกต เพื่อเป็นฐานรองรับในการปลูกฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ซึ่งก่อนการเตรียมฟิล์มบางต้องทำความสะอาดฐานรองรับด้วยกระบวนการดังนี้

1. ตัดวัสดุฐานรองรับให้มีขนาดตามต้องการ
2. ล้างวัสดุฐานรองรับด้วยน้ำยาขจัดคราบไขมัน
3. ล้างวัสดุฐานรองรับด้วยน้ำปลอดประจุ โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที
4. ล้างวัสดุฐานรองรับด้วยเอทานอล 95% โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
5. ล้างวัสดุฐานรองรับด้วยอะซิโตน (acetone) โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
6. ล้างวัสดุฐานรองรับด้วยไอโซโพรพานอล (isopropanol: IPA) โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
7. ทำให้แห้งโดยการวางบนเครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

#### 3.3.3 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการหมุนเคลือบ

การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อนำไปใช้เป็นชั้นก่อนผลึกในการสังเคราะห์วัสดุแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ มีขั้นตอนดังนี้

1. นำวัสดุฐานรองรับที่เตรียมไว้วางลงบนแป้นหมุน
2. เปิดระบบสุญญากาศเพื่อยึดฐานรองรับกับแป้นหมุน
3. หยดเจลที่เตรียมไว้ให้คลุมพื้นที่ของฐานรองรับ
4. หมุนเคลือบด้วยความเร็ว 2000 รอบต่อนาที

5. นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมก้านไม่ว่ากรณีให้ความร้อน ห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ทำการหมุนเคลือบซ้ำ 8 รอบ

7. นำแผ่นฟิล์มที่หมุนเคลือบเสร็จแล้ว ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.3.4 ขั้นตอนการทำไฮโดรเทอร์มอล

การสังเคราะห์วัสดุแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งมีฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เป็นชั้นก่อกผลึก มีขั้นตอนดำเนินการดังนี้

1. เตรียมซิงค์ไนเตรตความเข้มข้น 0.05 โมลาร์
2. ละลายสารตั้งต้นในน้ำปอดประจุปริมาตร 40 มิลลิลิตร
3. ปั่นกวนสารละลายซิงค์ด้วยเครื่องปั่นกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้อง
4. เตรียมเฮกซะเมทิลีนเตตระรามีความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ และเติมลงในสารละลายซิงค์ที่เตรียมไว้ก่อนหน้า
5. เตรียมแอมโมเนียมฟลูออไรด์เพื่อนำไปใช้เป็นสารเจือฟลูออรีน 3, 5 และ 10% โมล
6. นำสารละลายซิงค์และแผ่นฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมไว้ใส่ลงในหม้อปฏิกรณ์แบบเพปลอน และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
7. เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล นำแผ่นฟิล์มมาล้างโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิค และเอทานอล
8. ทำให้แผ่นฟิล์มแห้งโดยวางบนเครื่องปั่นกวนสารชนิดแม่เหล็กพร้อมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

## 3.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

### 3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) คือระบบที่ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ ซึ่งกราฟที่ได้จะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์ต่อมุมเลี้ยวเบน ซึ่งผลึกของธาตุหรือสารประกอบแต่ละชนิดจะมีลักษณะเฉพาะของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไป ในงานวิจัยนี้เราตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มบางโดยใช้เครื่อง XRD ของบริษัท PANalytical รุ่น X'pert Pro และบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 DISCOVER ซึ่งใช้  $\text{Cu K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์และให้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น 1.504 อังสตรอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของบริษัท PANalytical รุ่น X'pert Pro [46]

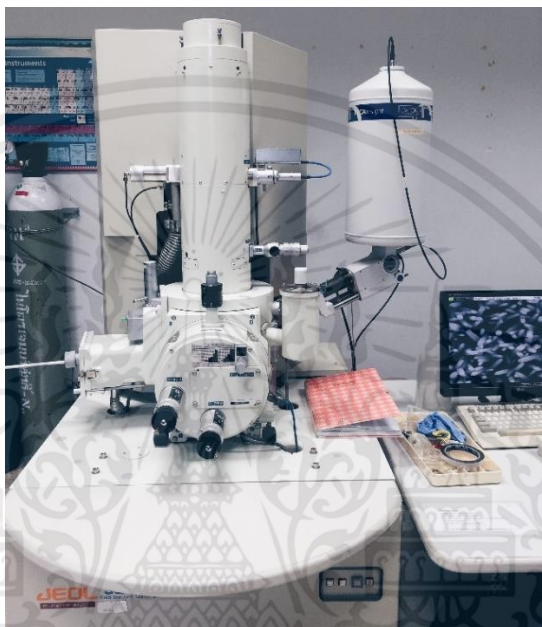


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.3 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 DISCOVER [47]

### 3.4.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มิสชัน (FESEM)

การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวเป็นการตรวจสอบลักษณะบริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง ที่มีลักษณะของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแตกต่างจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดปกติ ซึ่งกำลังขยายที่ใช้ในการศึกษาฟิล์มอยู่ที่ 50,000 เท่า ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของบริษัท JEOL รุ่น JSM-6340F และ บริษัท HITACHI รุ่น S4700



รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มิสชันของบริษัท JEOL รุ่น JSM-6340F



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มิสชันของบริษัท HITACHI รุ่น S4700 [48]

### 3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของตัวอย่าง ซึ่งเกิดจากการใช้ลำอิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่าง ทำให้สามารถศึกษาลักษณะโครงสร้างภายในของตัวอย่างที่ใช้ทำการวิเคราะห์ได้ ในงานวิจัยนี้ วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของบริษัท FEI Tecnai รุ่น G<sup>2</sup>



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของบริษัท FEI Tecnai รุ่น G<sup>2</sup> [49]

### 3.4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนพื้นผิวด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX)

การวิเคราะห์ปริมาณของธาตุซึ่งเป็นส่วนประกอบของสารตัวอย่างบนพื้นผิวของฟิล์ม ซึ่งเครื่องวิเคราะห์ธาตุนี้นี้มักจะต่ออยู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ซึ่งในงานวิจัยนี้วิเคราะห์ปริมาณของธาตุ โดยใช้เครื่องของบริษัท Oxford Instrument รุ่น X-Max<sup>N</sup>



รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของบริษัท Oxford Instrument รุ่น X-Max<sup>N</sup> [50]

### 3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติการทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านทางแสง (UV-Vis spectrophotometer)

วิธีการวัดการทะลุผ่านของแสงเป็นวิธีวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต แสงช่วงที่มองเห็นได้ และอินฟราเรด ช่วงความยาวคลื่นที่วิเคราะห์ได้ประมาณ 190-1,000 นาโนเมตร โดยเครื่องจะแสดงกราฟความสัมพันธ์ของปริมาณของแสงที่ทะลุผ่านตัวอย่างกับความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไป ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงด้วยเครื่องวัดการทะลุผ่านของแสงของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Helios Gamma



รูปที่ 3.8 เครื่องวัดการทะลุผ่านของแสงของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Helios Gamma [51]

- การหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามจากสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานแสงที่มีค่าสูงกว่าค่าแถบพลังงานต้องห้าม แล้วเปลี่ยนสถานะจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบการนำ สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงานแสงมีค่าน้อยจะมีลักษณะเป็นขอบแสดงถึงการลดลงของการดูดกลืนอย่างกะทันหัน เรียกว่า ขอบการดูดกลืน (Absorption Edge) พลังงานแสงที่ขอบการดูดกลืนแสงมีค่าเท่ากับความแตกต่างของจุดต่ำสุดของแถบการนำและจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ จุดที่เส้นตรงตัดกับแกนนอนจะให้ค่าแถบพลังงานต้องห้าม ( $E_g$ ) วิธีการเขียนกราฟแบบนี้เรียกว่า การเขียนกราฟแบบเทาซ์ (Tauc's plot)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  

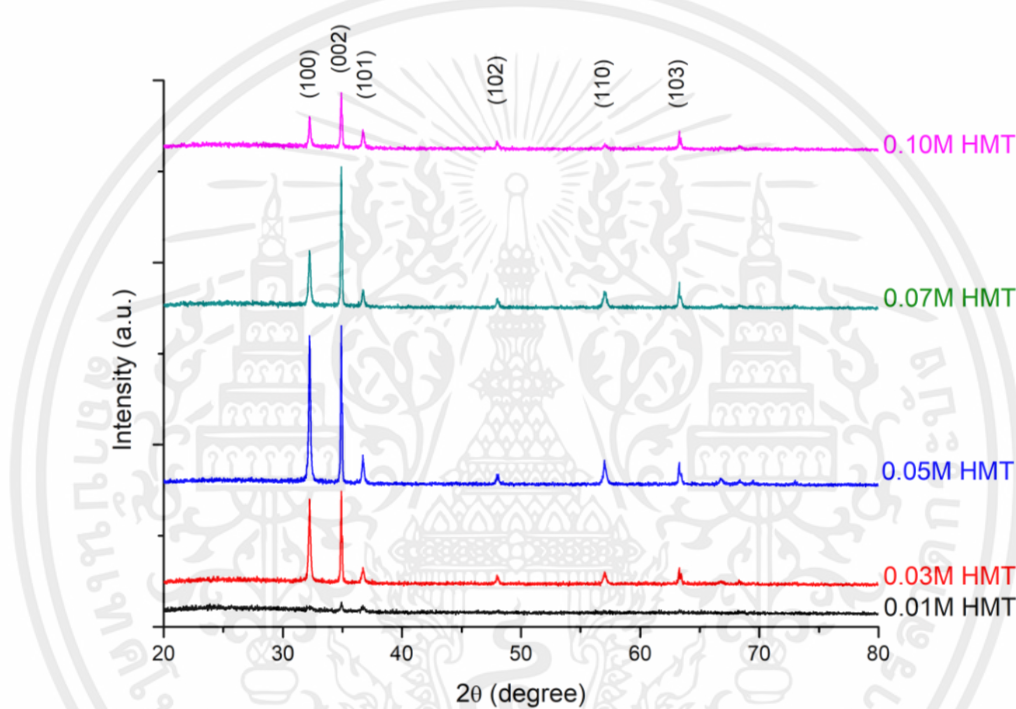
$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (3.1)$$
 ไม่ว่าจะฉีดยาทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์

4.1.1 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน



รูปที่ 4.1 กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน

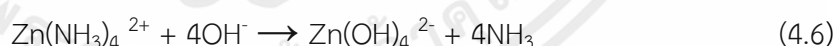
การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูป 4.1 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 32.23, 34.89$  และ  $36.71$  องศา ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบการเลี้ยวเบน (100), (002) และ (101) ตามลำดับ ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบเวอร์ทไอซ์เฮกซะกอนัล [21] ที่ไม่มีวัฏภาคอื่นเจือปน และมีทิศทางการเกิดผลึกในแกน C-axis จากการทดลองเปลี่ยนแปลงปริมาณของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน ตั้งแต่ความเข้มข้น 0.01-0.1 โมลาร์ พบว่าที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ จะพบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพียงเล็กน้อยแสดงให้เห็นเพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเป็น 0.03 และ 0.05 โมลาร์ จะพบความเด่นชัดของการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100) และ (002) ในระดับที่เท่าๆ กัน เกิดจากแห่งซิงค์ออกไซด์ขนาดใหญ่

ที่นอนเรียงตัวกันอยู่บนซิงค์ออกไซด์แท่งนาโนที่หลงเหลืออยู่จากกระบวนการล้าง การเพิ่มขึ้นของ ระยะเวลา (002) เพิ่มขึ้น จากความเข้มข้น 0.01 จนถึงสูงสุดที่ 0.05 โมลาร์ และลดลงอีกครั้งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.07 และ 0.1 ตามลำดับ แสดงว่าที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ เกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่มีความเป็นผลึกได้ดีที่สุด ซึ่งเมื่อคำนวณค่าขนาดของผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (สมการที่ 4.1)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

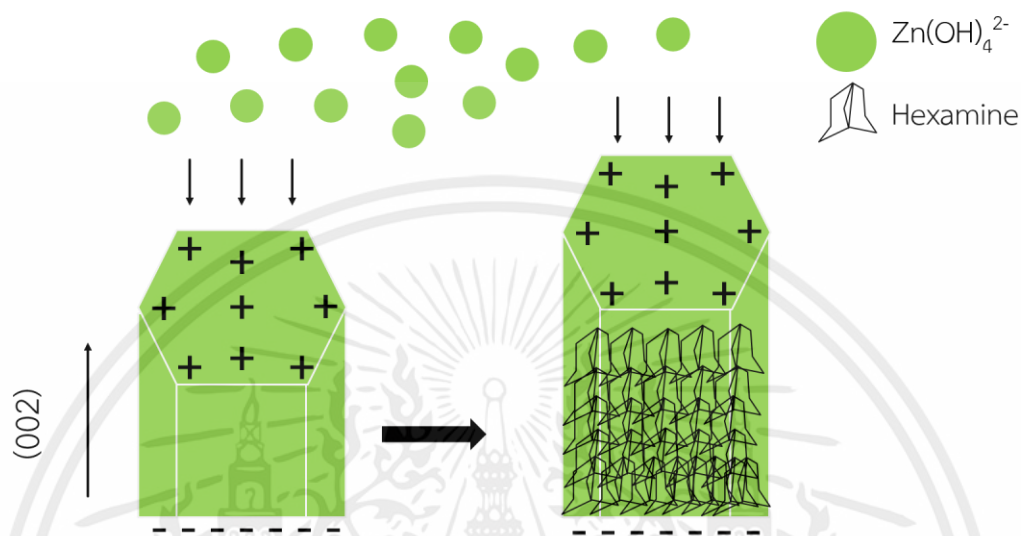
เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก,  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์,  $\beta$  คือ ความกว้างของจุดยอดที่ ตำแหน่งกึ่งกลางของแอมพลิจูด (FWHM)

ผลวิเคราะห์จากการคำนวณด้วยสมการของเชอร์เรอร์พบว่าค่าขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 57.48, 56.69 และ 58.49 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนจาก 0.01, 0.03 และ 0.05 โมลาร์ ตามลำดับ และลดลงเป็น 55.60, 48.66 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.07 และ 0.10 โมลาร์ ซึ่งปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนที่เพิ่มขึ้นส่งผลกับการก่อตัวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังสมการ [21]



จากสมการดังกล่าวพบว่าเมื่อปริมาณเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ระบบมี แอมโมเนียเพิ่มมากขึ้น (สมการที่ 4.2) ซึ่งส่งผลให้เกิดซิงค์แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ได้มากขึ้น (สมการที่ 4.5) ทำให้เกิดเป็นซิงค์ไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ซึ่งจะเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ได้เพิ่มมากขึ้นตามลำดับ (สมการที่ 4.6 และ 4.8) กลไกที่เป็นไปได้ในการก่อตัวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ คือ ผลึกแท่งซิงค์ออกไซด์จะมี ระยะเวลา (002) เป็นระนาบที่เป็นพื้นผิวที่มีขั้วบวก ซึ่งจะดึงดูดโมเลกุลของซิงค์ไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์

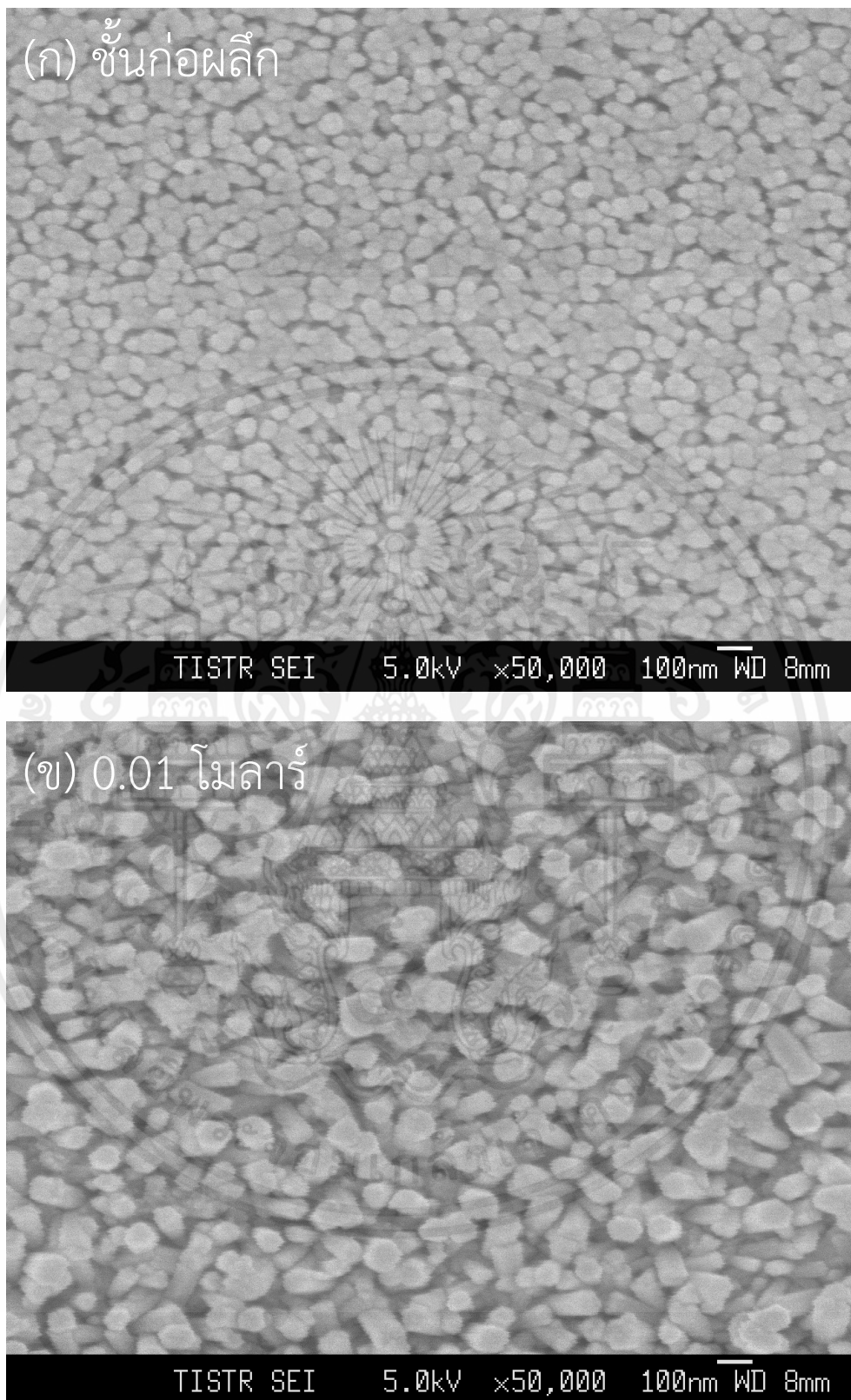
มีความเป็นขั้วลบ และเฮกซะเมทิลีนเตตระมินที่เหลือซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วไปเกาะอยู่ที่พื้นผิวด้านข้างของแท่งซิงค์ออกไซด์ ทำให้เกิดการโตของแท่งซิงค์ออกไซด์ในระนาบ (002) หรือก็คือเป็นแท่งซิงค์ออกไซด์ที่ยาวขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมิน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 [22, 23]



รูปที่ 4.2 กลไกการเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เป็นไปได้

การวิเคราะห์ลักษณะทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิล์มอิสระ แสดงในรูปที่ 4.3 จากภาพ 4.3 (ก) คือภาพของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ใช้เพื่อเป็นชั้นก่อก่อผลึก จะพบว่าซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากวิธีการโซล-เจล แบบหมุนเคลือบ มีลักษณะเป็นอนุภาคของผลึกซิงค์ออกไซด์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 43 นาโนเมตร เมื่อเติมเพิ่มเฮกซะเมทิลีนเตตระมินและผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ พบว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างกลายเป็นแท่งหกเหลี่ยมสั้นๆ และภาพ 4.3 (ข-จ) ความเข้มข้น 0.03-0.07 โมลาร์ เกิดเป็นแท่งหกเหลี่ยมที่มีความยาวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มมากขึ้น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 40-90 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นไปที่ 0.1 โมลาร์ พบว่าแท่งซิงค์ออกไซด์มีความยาวประมาณ 620 นาโนเมตร หลุดออกจากรูปร่างและวางเรียงตัวอยู่บนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์อื่นๆ ดังรูปที่ 4.3 (ฉ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

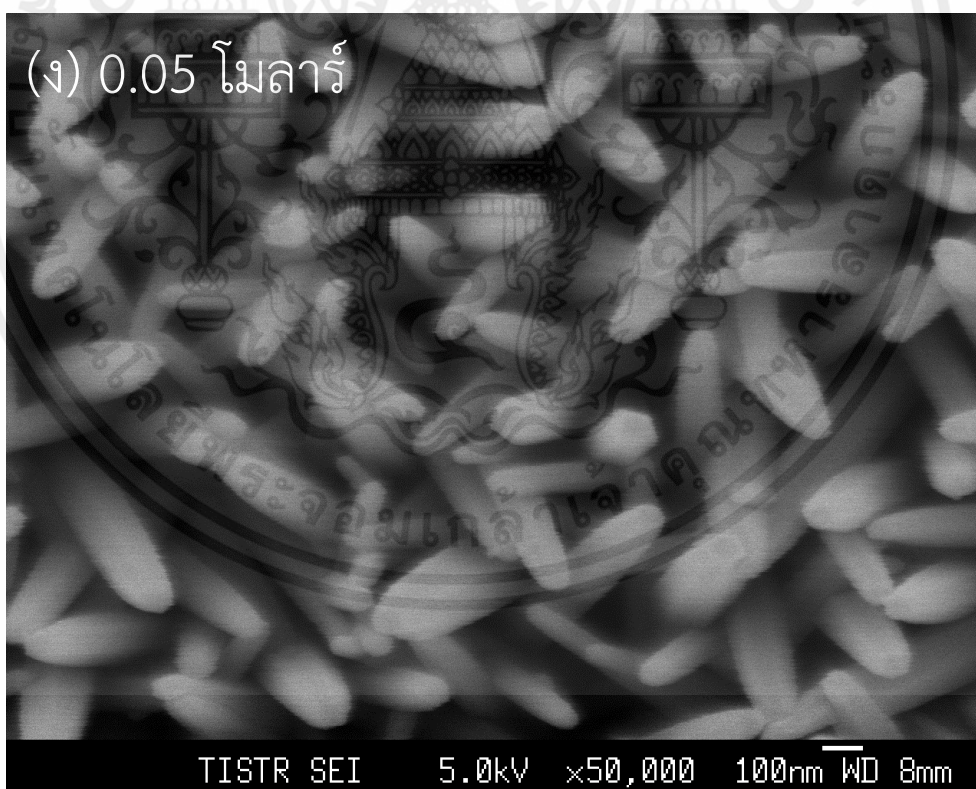


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

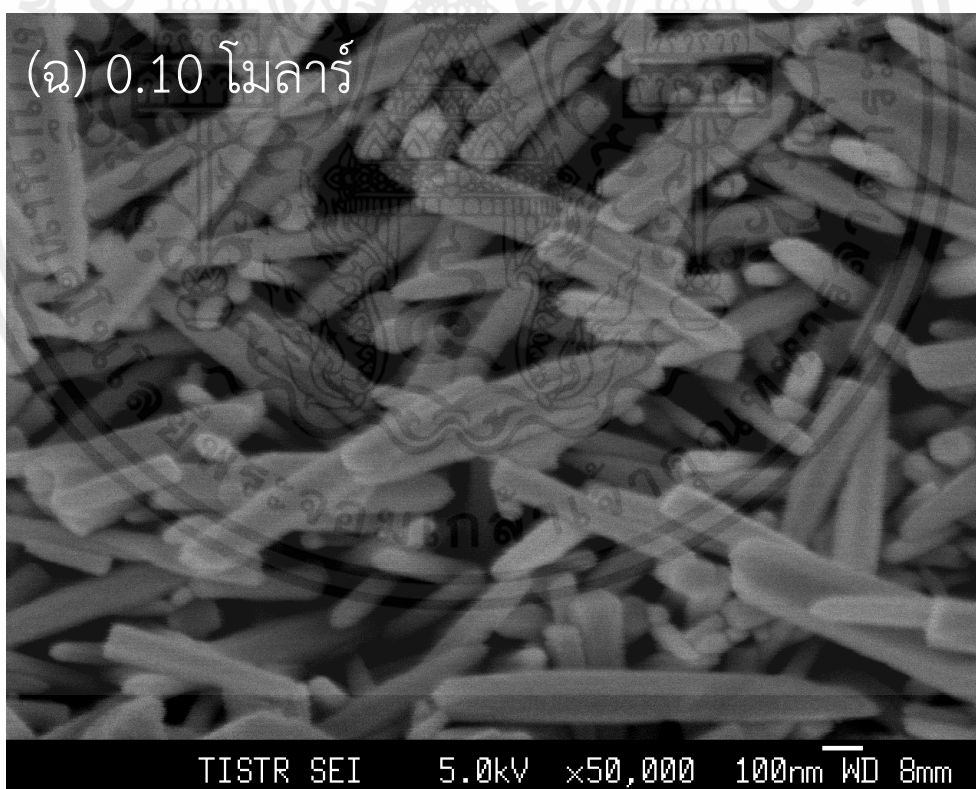
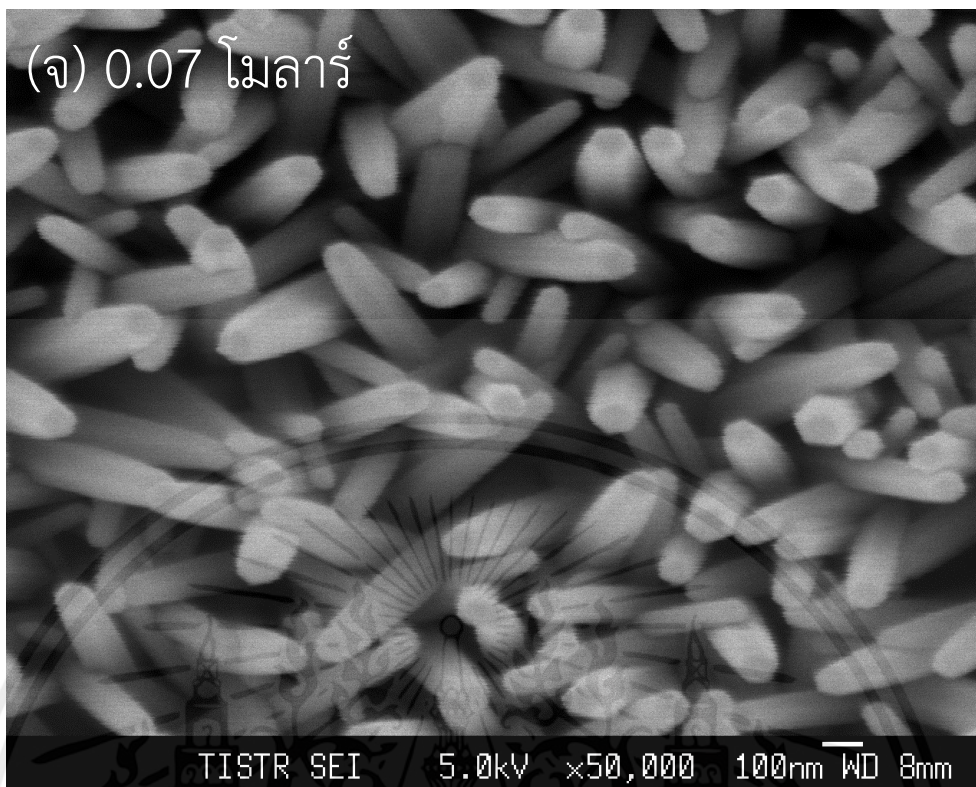
**รูปที่ 4.3** ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์แท่งนาโน ที่

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทางศูนย์ฯ ก็ยังมีเหตุผลบางประการ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารที่ทำการพิมพ์นี้ ไม่ใช่

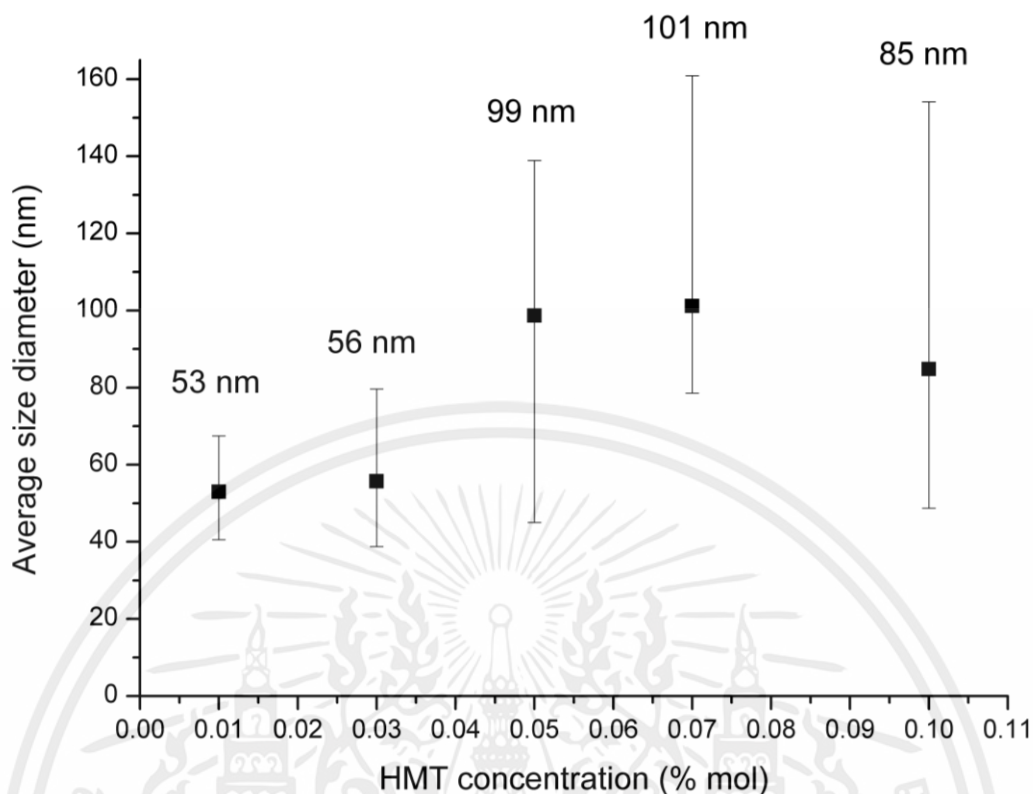
ความเข้มข้นของเอทิลอะซิเตตแตกต่างกัน (ก) ชั้นก่อผลึก (ข) 0.01 (ค) 0.03 (ง) 0.05 (จ) 0.07 และ (ฉ) 0.1 โมลาร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
**รูปที่ 4.3 (ต่อ)** ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์แห่งชาติ  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆก็ตาม อุตสาหกรรมเม็ดเคลือบสีและต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทั้งหมดการนำไปใช้  
 โน ที่ความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระอะมีนแตกต่างกัน (ก) ชั้นก่อนผลิต (ข) 0.01 (ค) 0.03 (ง) 0.05  
 (จ) 0.07 และ (ฉ) 0.1 ไมลาร์



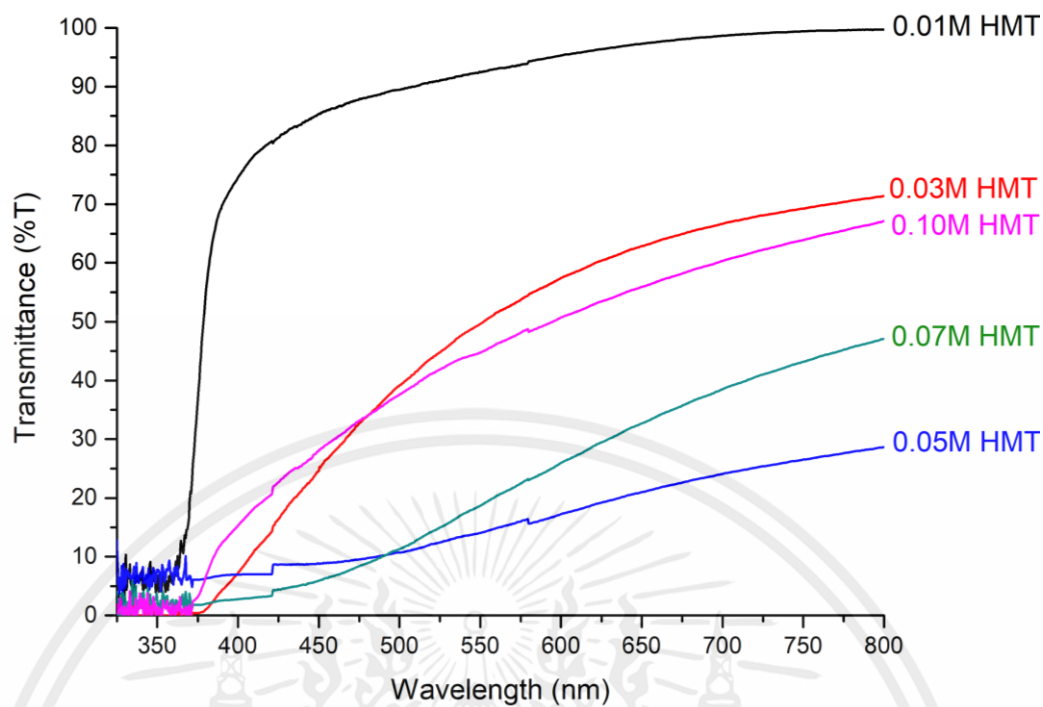
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
**รูปที่ 4.3 (ต่อ)** ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของซิงค์ออกไซด์ที่งา  
 ไม่ว่าจะฉีดใส่ที่ส่วน อ่างทั้งหมด มีเหตุผลเบื้องเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารที่กรมการนำไปใช้  
 โน ที่ความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนแตกต่างกัน (ก) ชั้นก่อนผลึก (ข) 0.01 (ค) 0.03 (ง) 0.05  
 (จ) 0.07 และ (ฉ) 0.1 โมลาร์



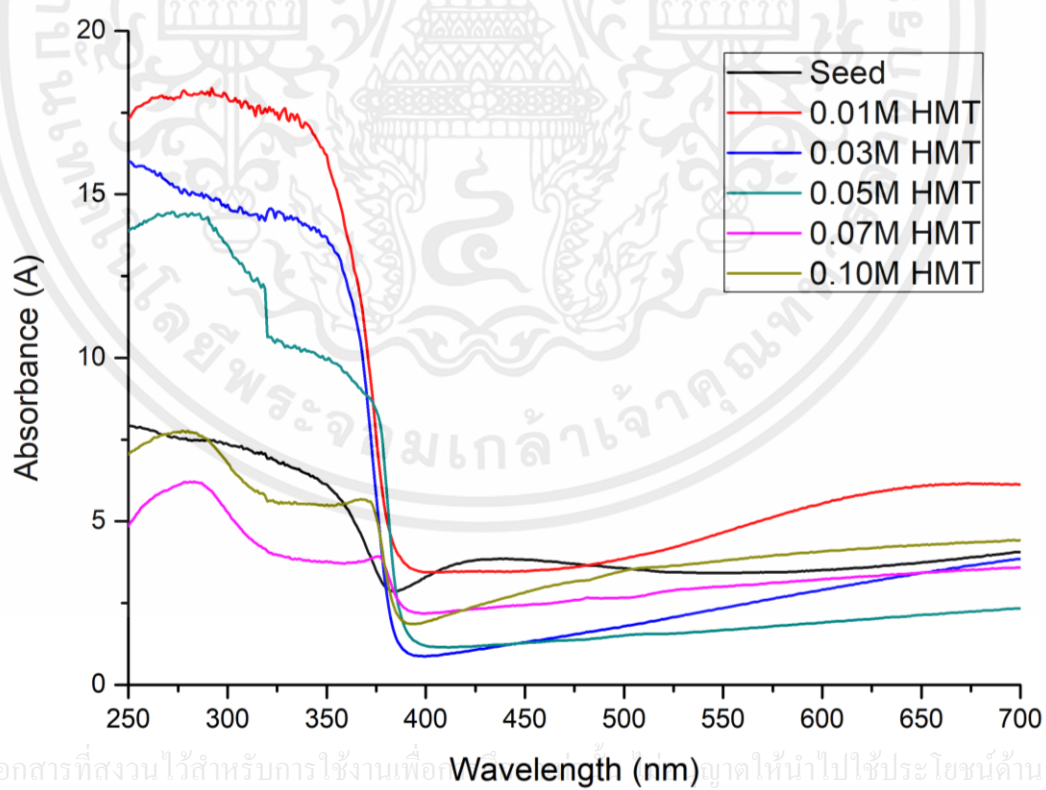
รูปที่ 4.4 กราฟการวิเคราะห์การกระจายตัวของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน

จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิมิสชัน สามารถนำมาวิเคราะห์หาขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ได้ ดังที่แสดงในรูปที่ 4.4 จากการวิเคราะห์พบว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 53, 56, 99 และ 101 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนจาก 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.07 โมลาร์ ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.10 โมลาร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดที่ลดลงเป็น 85 นาโนเมตร แต่มีขนาดที่ยาวและหลุดออกและเรียงตัวอยู่บนฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน

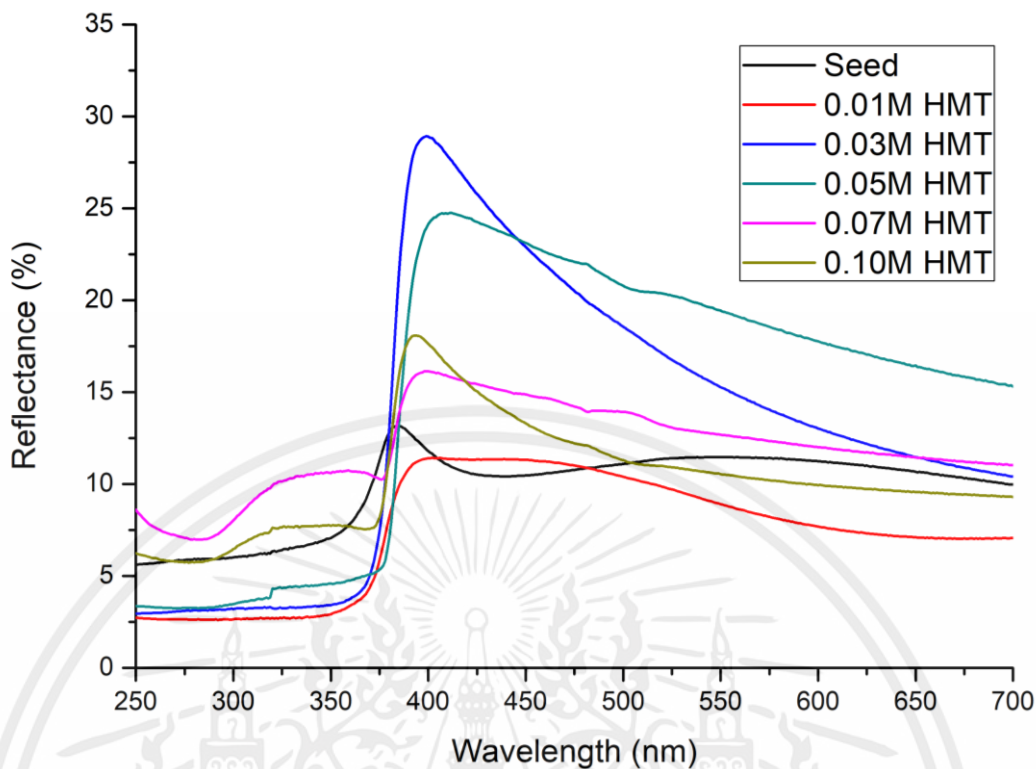


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อ **Wavelength (nm)** กรุณาให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆก็ตาม อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.6 กราฟการดูดกลืนของแสงของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการ

เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน



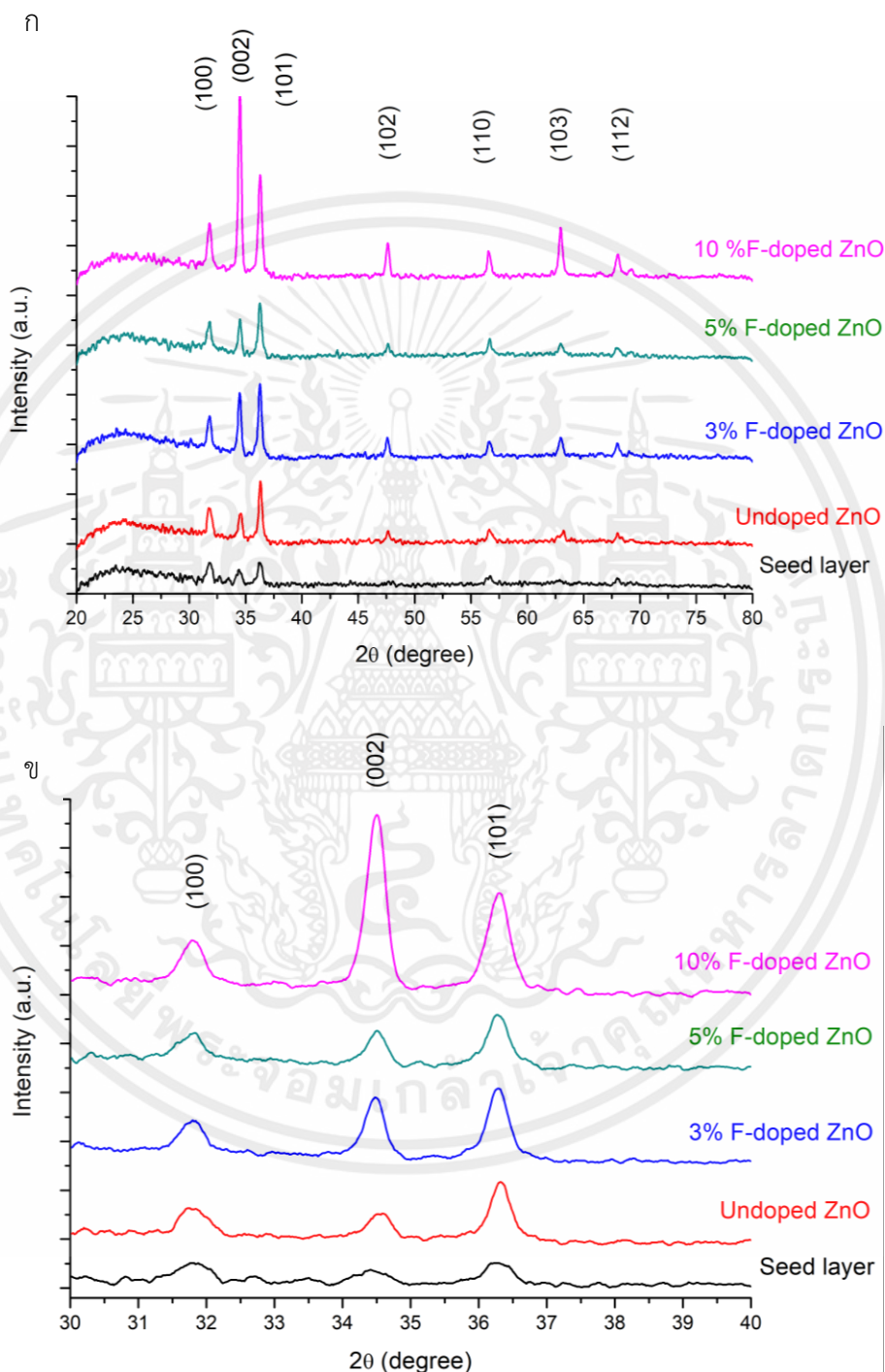
รูปที่ 4.7 กราฟการสะท้อนของแสงของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน

รูปที่ 4.5 แสดงกราฟค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน จากกราฟจะเห็นว่าที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ มีค่าการทะลุผ่านของแสงประมาณ 80-90% ในช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเป็น 0.03-0.1 โมลาร์ พบว่าฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าการทะลุผ่านของแสงปานกลาง (<70%) แต่ที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.07 ค่าการทะลุผ่านของแสงมีค่าน้อยกว่า 50% เนื่องมาจากที่ผิวของฟิล์มบางแท่งซิงค์ออกไซด์ขนาดใหญ่วางเรียงตัวอยู่บนแท่งซิงค์ออกไซด์นาโน ซึ่งจากการศึกษาการดูดกลืนและการสะท้อนของแสงเพิ่มเติมพบว่าในช่วงความยาวคลื่น 400-500 นาโนเมตร ที่มีค่าการทะลุผ่านของแสงต่ำกว่า 70% เกิดจากการสะท้อนของแสง ซึ่งที่เฮกซะเมทิลีนเตตระมีนความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ มีค่าการสะท้อนมากที่สุด 30% รองลงมาคือที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ มีค่าการสะท้อนของแสง 25% ดังรูปที่ 4.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน

### 4.2.1 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

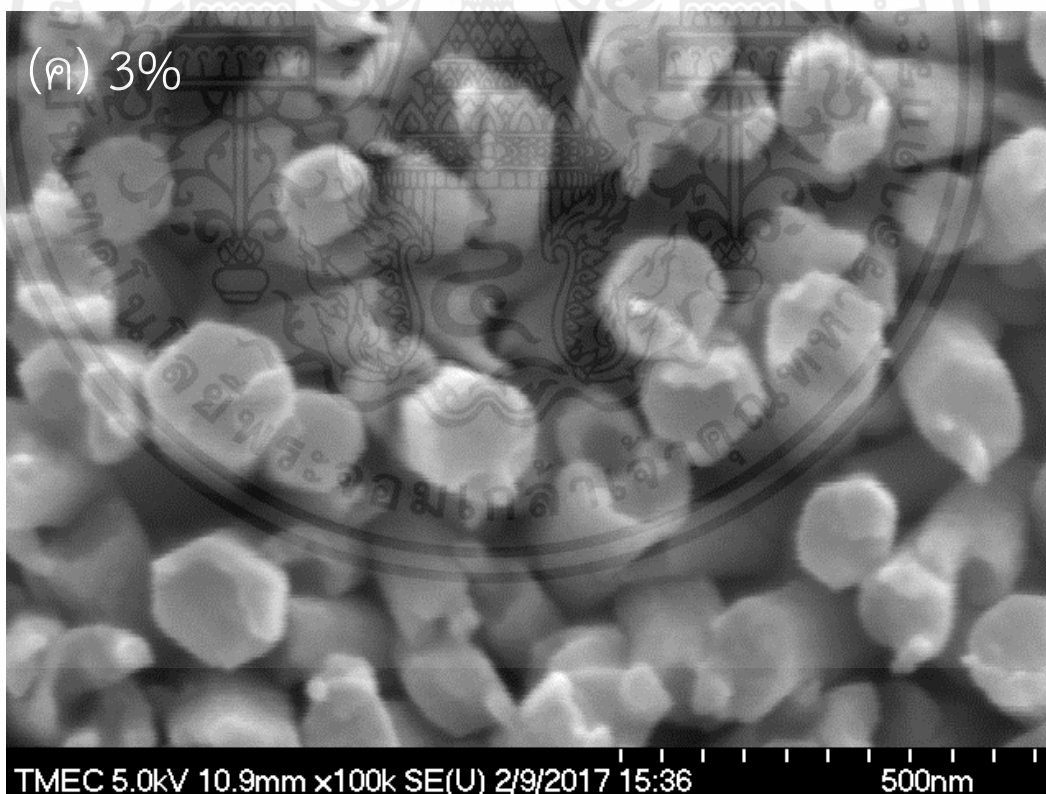
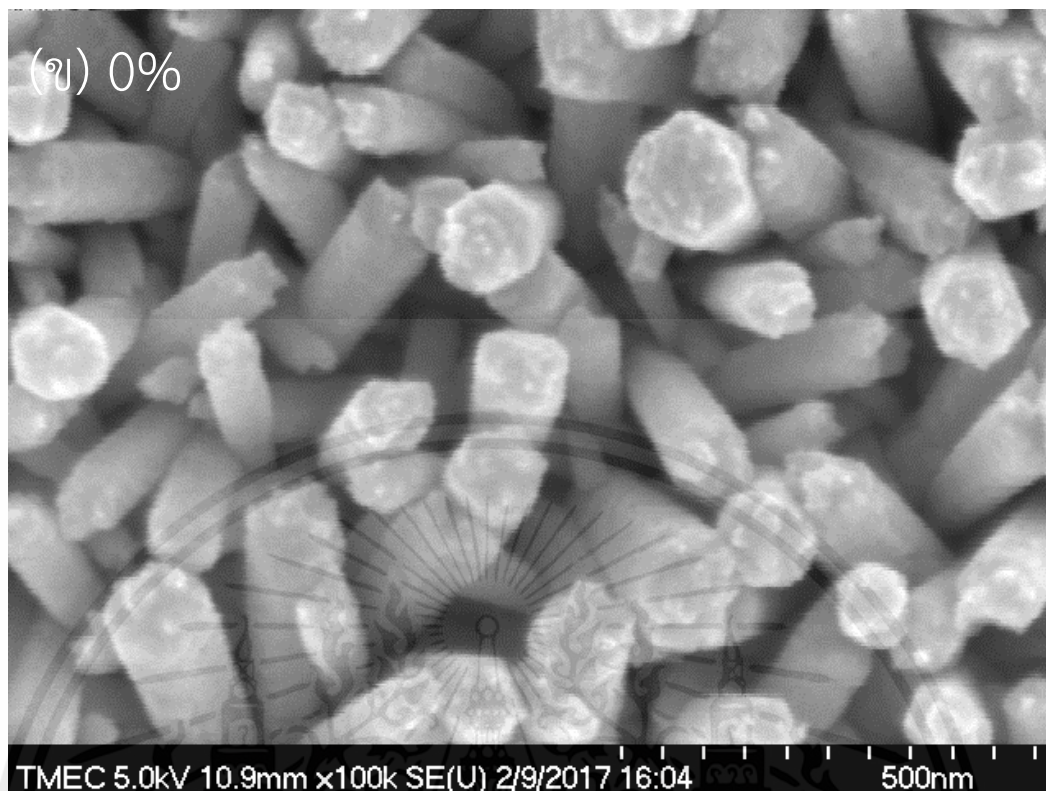
รูปที่ 4.8 (ก) กราฟการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ภายใต้เงื่อนไขในการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน (ข) กราฟขยาย

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ช่วงมุมเลี้ยวเบน 30-40 องศา

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ภายใต้เงื่อนไขในการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน ไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.8 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 31.02, 33.67$  และ  $35.49$  องศา ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบการเลี้ยวเบน (100), (002) และ (101) ตามลำดับ จากการทดลองเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีนตั้งแต่ 0-10% โมล ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100) และ (002) เด่นชัดมากขึ้นเมื่อมีปริมาณสารเจือที่มากขึ้น และที่ระนาบการเลี้ยวเบน (002) เด่นชัดมากที่สุดเมื่อเจือฟลูออรีนที่ 10% ซึ่งเมื่อคำนวณค่าขนาดผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (สมการที่ 4.1) พบว่าค่าขนาดของผลึกที่ได้ 22.56, 24.40, 24.58 และ 25.36 นาโนเมตร เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีนจาก 0, 3, 5 และ 10% ตามลำดับ เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิมิสชัน จากรูปที่ 4.9 เพื่อศึกษาลักษณะของซิงค์ออกไซด์แห่งนาโนเจือฟลูออรีน พบว่าลักษณะของชั้นก่อนผลึกและซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ที่ปริมาณการเจือ 0, 3, 5, และ 10% โมล พบว่าที่ 0-5% มีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยม แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีนไปที่ 10% พบว่าลักษณะของแท่งซิงค์ออกไซด์ที่ได้ไม่เกิดการรวมตัวเป็นแท่งหกเหลี่ยม

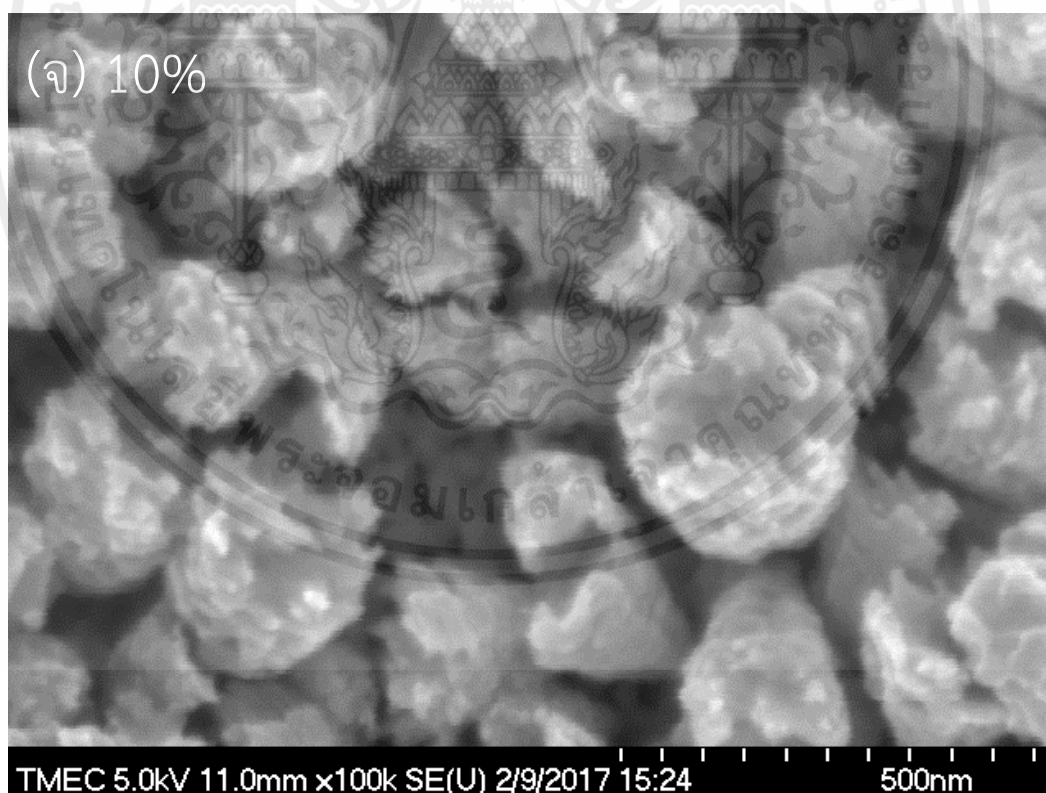
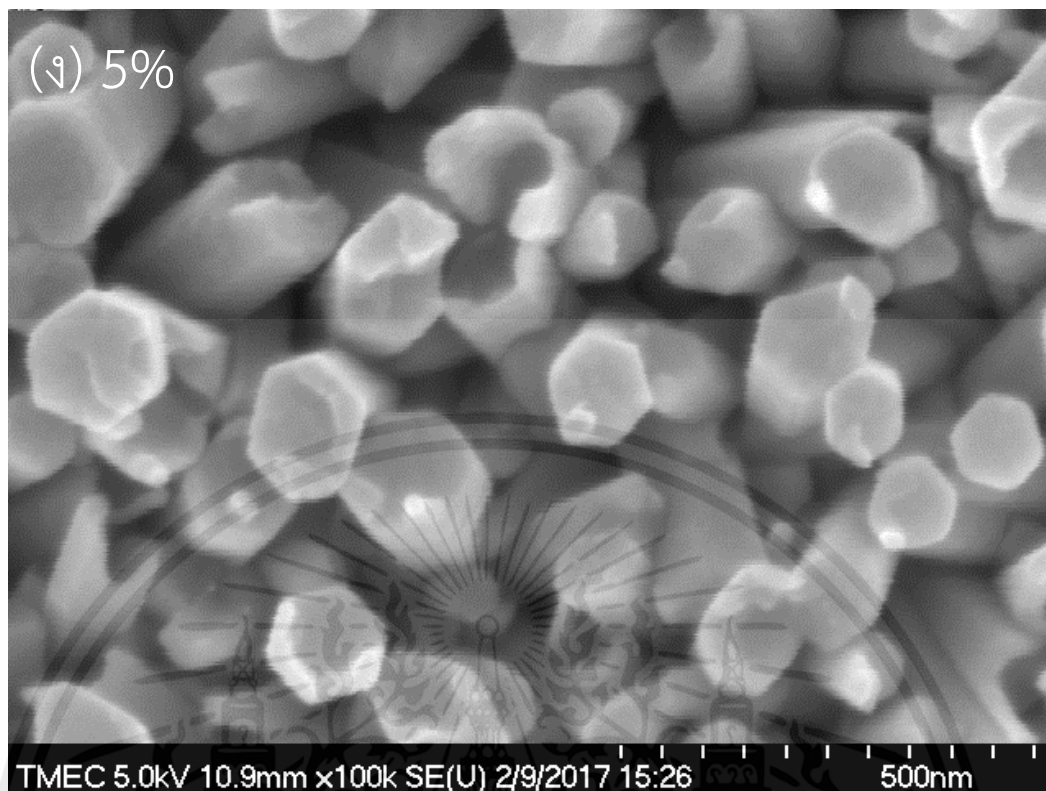


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใด **รูปที่ 4.9** ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่งนาโน ซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อนผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%

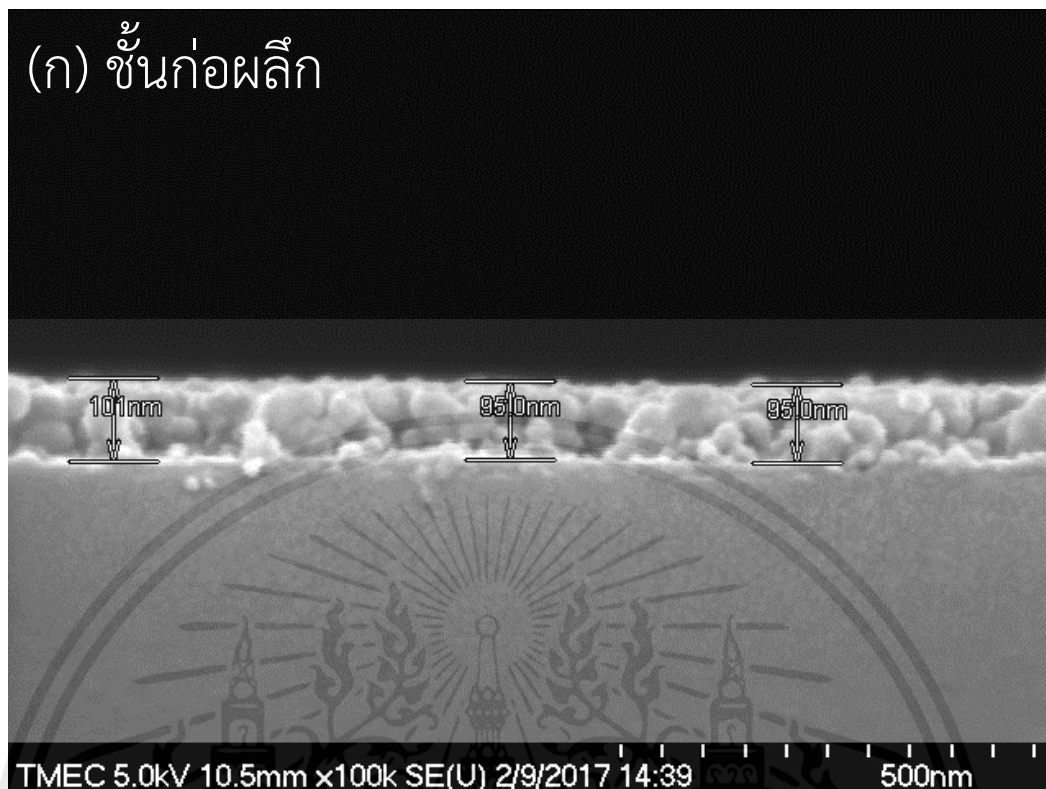


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

รูปที่ 4.9 (ต่อ) ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อนผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%



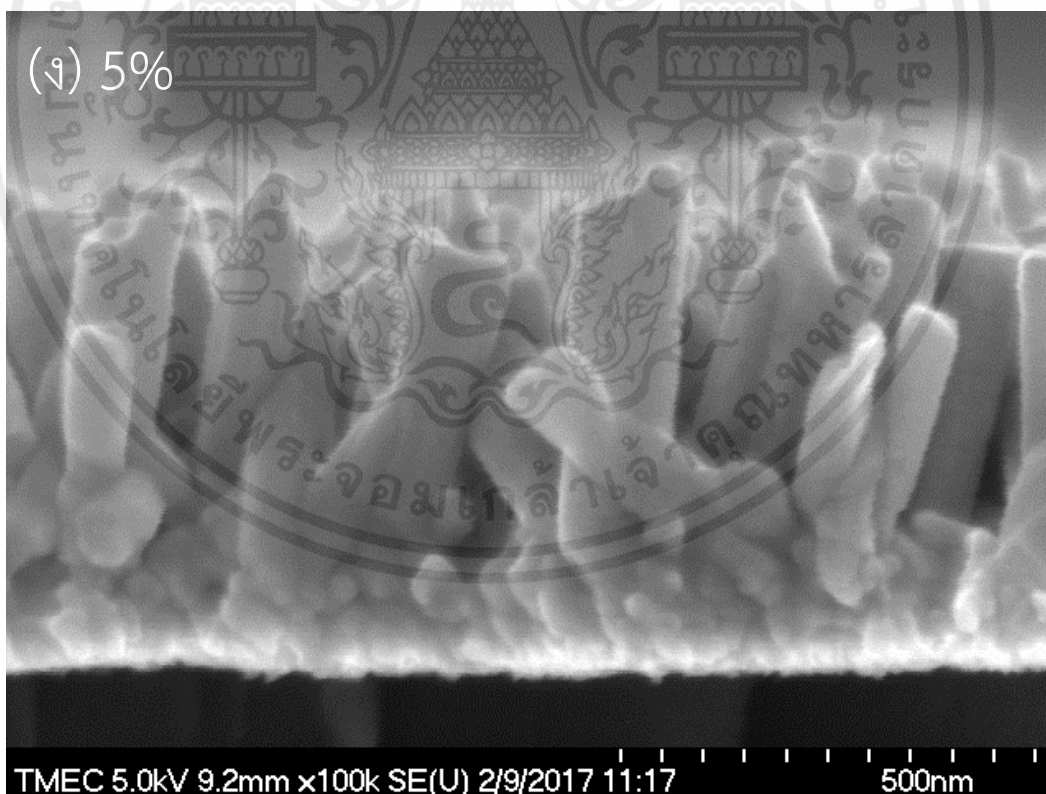
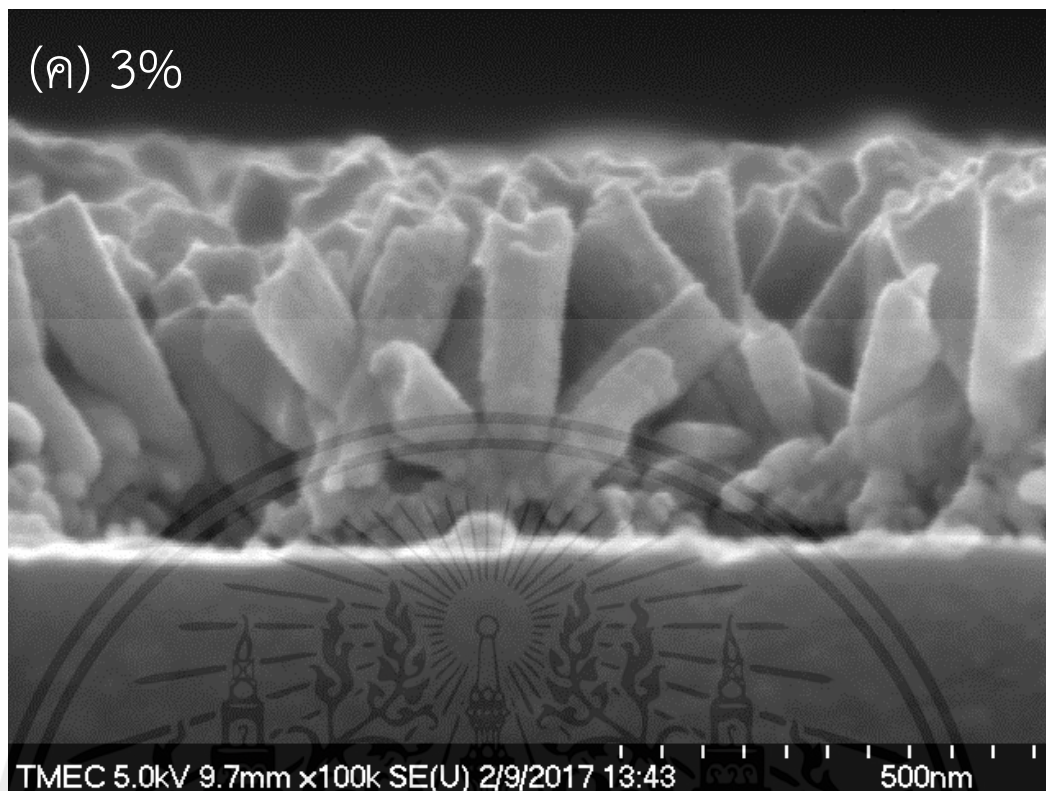
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 รูปที่ 4.9 (ต่อ) ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่งนาโน  
 ไม่ว่าจะผลิตด้วยวิธีใดก็ตาม อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องหลังเนื้อหาแต่ละข้อข้างต้นขององค์เรทที่ครั้งหนึ่งการนี้ไปใช้  
 ซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อกผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

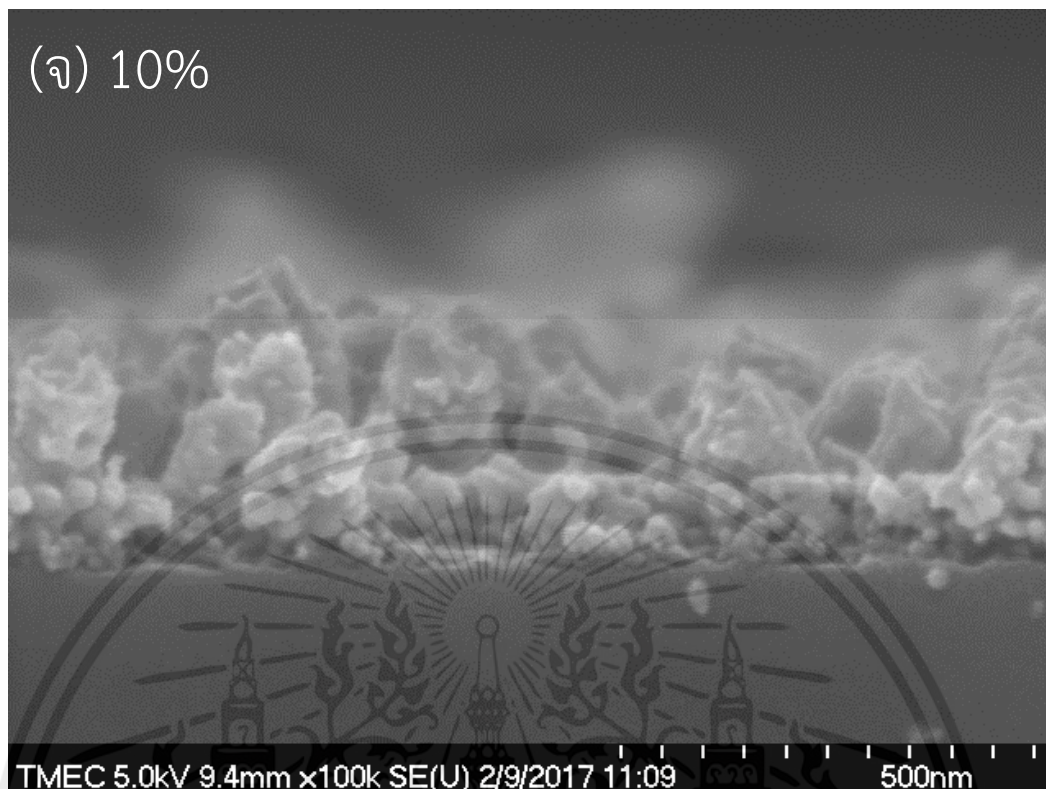
รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่ง  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทางสำนักพิมพ์ขอสงวนสิทธิ์ในข้อความและข้อมูลของเอกสารนี้ทุกครั้งที่มีการนำ  
ไปใช้นานโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ)

10%



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

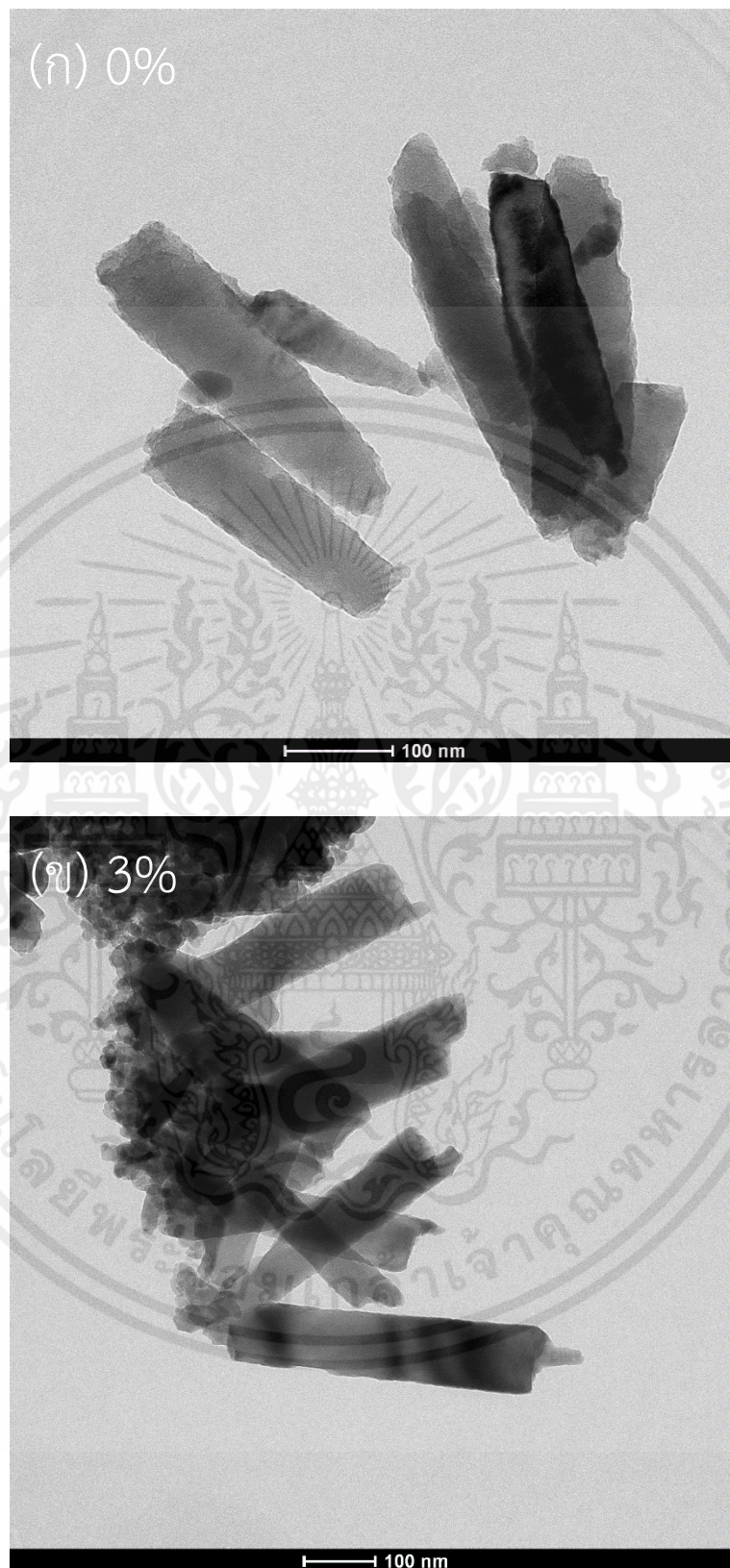
รูปที่ 4.10 (ต่อ) ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อกผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%



รูปที่ 4.10 (ต่อ) ภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อกผลึก (ข) 0% (ค) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%

เพื่อศึกษาความหนาของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์จึงทำการวิเคราะห์ด้วยการถ่ายภาพภาคตัดขวางของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิมิสชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงความหนาของชั้นฟิล์มบาง โดยที่ความหนาเฉลี่ยของชั้นก่อกผลึกหนา 97 นาโนเมตร หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วเกิดเป็นแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์โดยมีความหนาเฉลี่ยของแต่ละตัวอย่าง 0, 3, 5 และ 10% อยู่ที่ 522, 477, 599 และ 322 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งค่าความหนาดังกล่าวจะนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามต่อไป

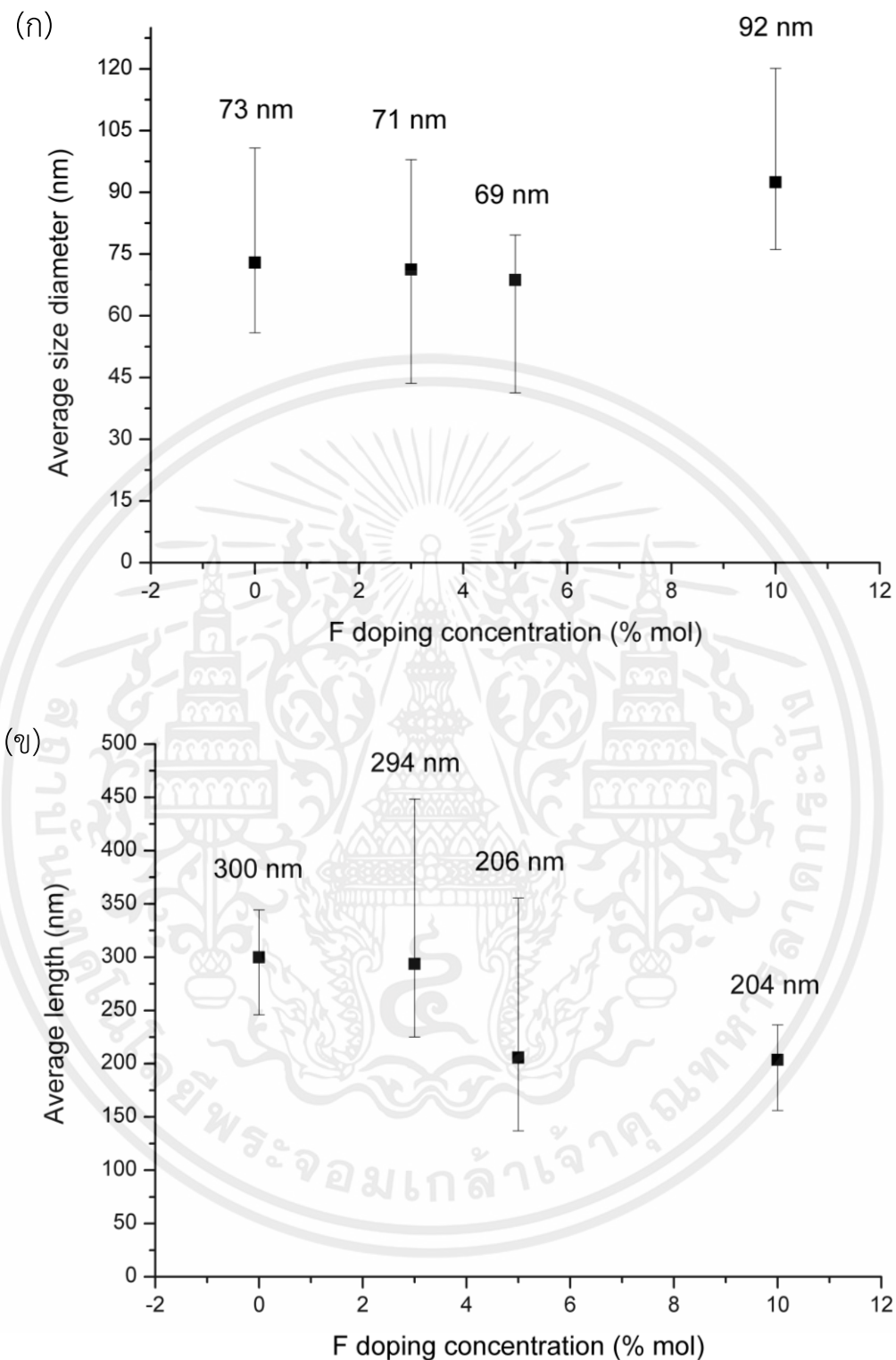
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใด **รูปที่ 4.11** ภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของฟิล์มบางต่าง  
นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) 0% (ข) 3% (ค) 5% และ (ง) 10%



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใด **รูปที่ 4.11 (ต่อ)** ภาพถ่ายลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของฟิล์ม  
 บางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณมารสารเจือฟลูออรีน (ก) 0% (ข) 3% (ค) 5% และ (ง) 10%



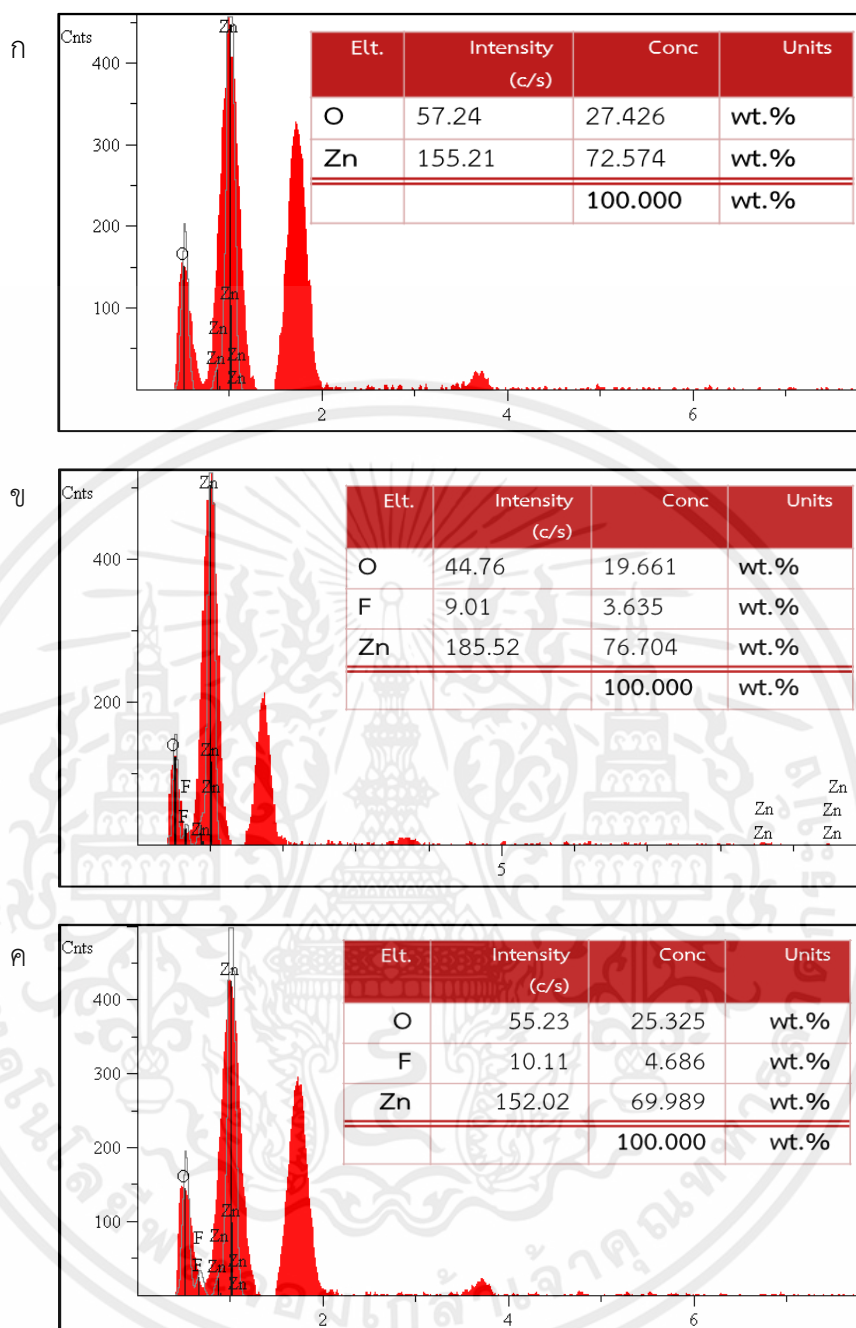
รูปที่ 4.12 กราฟการวิเคราะห์การกระจายตัวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ก) เส้นผ่านศูนย์กลาง และ (ข) ความยาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อศึกษาถึงลักษณะ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จึงมีการวิเคราะห์ตัวอย่างโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยลักษณะของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งที่มีปลายตัด แต่เมื่อเติมสารเจือฟลูออรีน 3 และ 5% ลักษณะแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้เป็นลักษณะแท่งที่มีปลายแหลมเกิดออกมามากจากตัวแท่งนาโน และเมื่อเติมสารเจือฟลูออรีน 10% ภาพที่ได้เป็นลักษณะของแท่งนาโนที่เป็นโครงสร้างที่ก่อตัวไม่สมบูรณ์ ไม่เกิดเป็นแท่งหกเหลี่ยม ยังมองเห็นลักษณะของการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ จากการวิเคราะห์เส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยลดลงจาก 73, 71 และ 69 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีนจาก 0, 3 และ 5% ตามลำดับ แต่เมื่อเจือที่ 10% ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 92 นาโนเมตร และเมื่อทำการวิเคราะห์ความยาวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนพบว่าความยาวของแท่งซิงค์ออกไซด์นาโนเจือฟลูออรีนมีความยาวเฉลี่ย รูปที่ 4.12 แสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวเฉลี่ยของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลงจาก 300, 294, 206 และ 204 เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีนจาก 0, 3, 5 และ 10% ตามลำดับ และเมื่อนำผลวิเคราะห์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวที่ได้มาคำนวณหาอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง พบว่าค่าอัตราส่วนดังกล่าวมีค่า 4.11, 4.12, 2.99 และ 2.20 ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีน

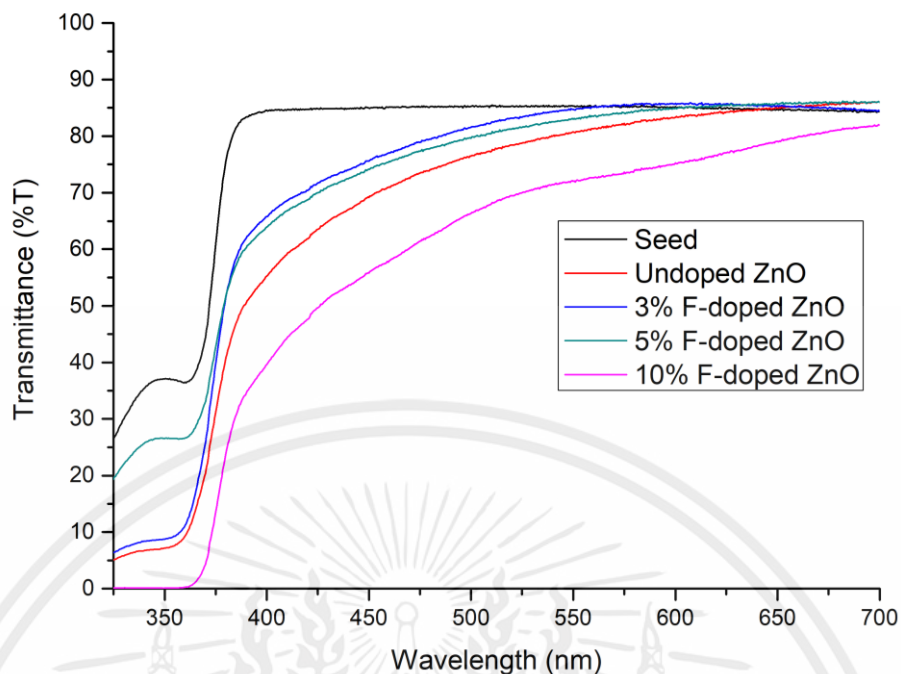
รูปที่ 4.13 แสดงผลวิเคราะห์ปริมาณของธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จากกราฟจะพบว่าฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีธาตุซิงค์และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งตรวจพบปริมาณของธาตุฟลูออรีนที่เจือลงไปเพียงเล็กน้อยและมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือฟลูออรีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

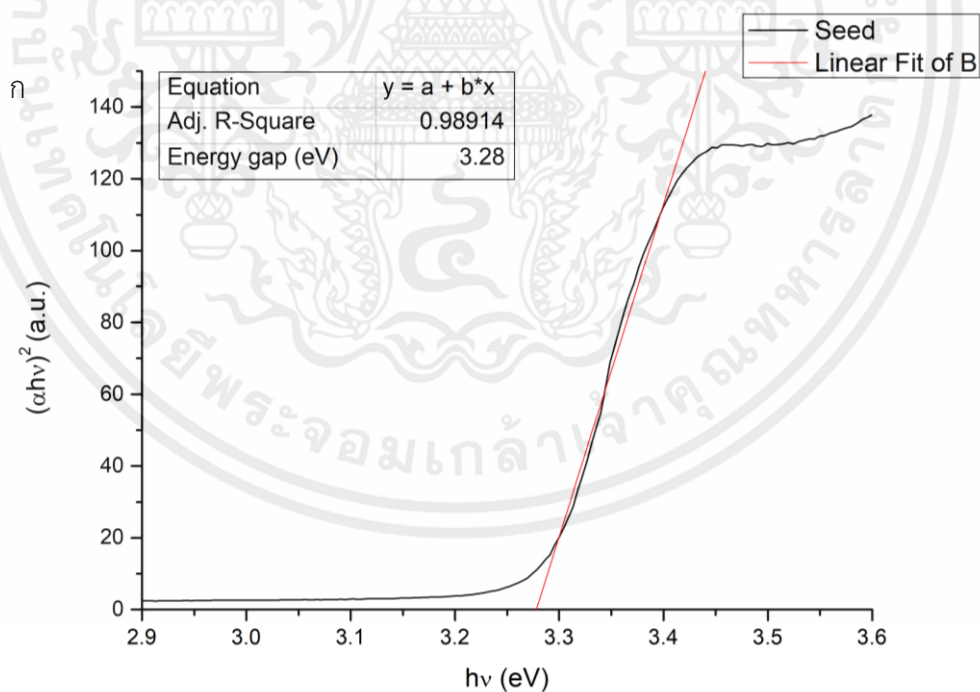


รูปที่ 4.13 ผลวิเคราะห์ปริมาณของธาตุของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน (ก) 0% (ข) 5% และ (ค) 10%

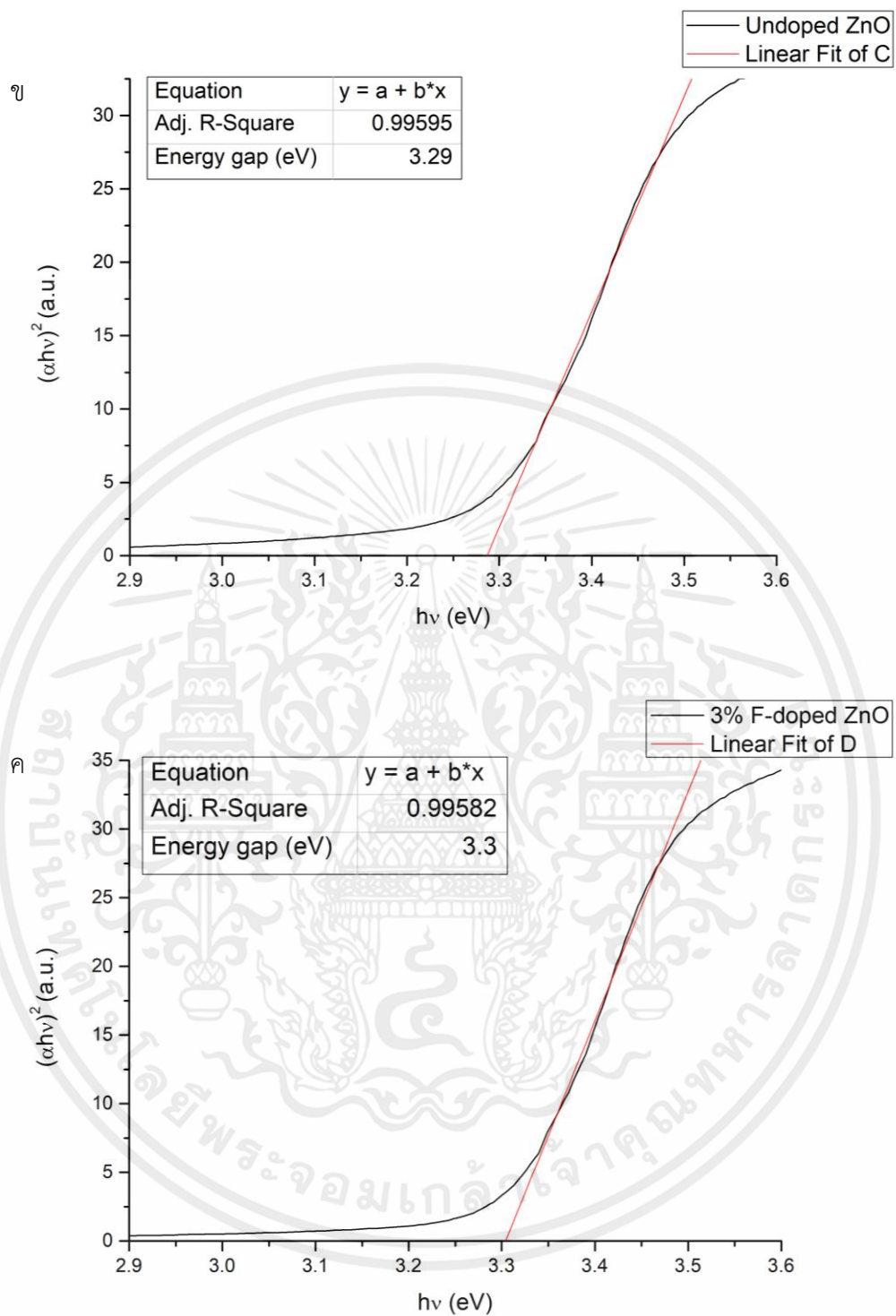
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 กราฟการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนต่างนาโน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปริมาณสารเจือฟลูออรีน



รูปที่ 4.15 กราฟการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางต่างนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน (ก) 0% (ข) 3% (ง) 5% และ (จ) 10%

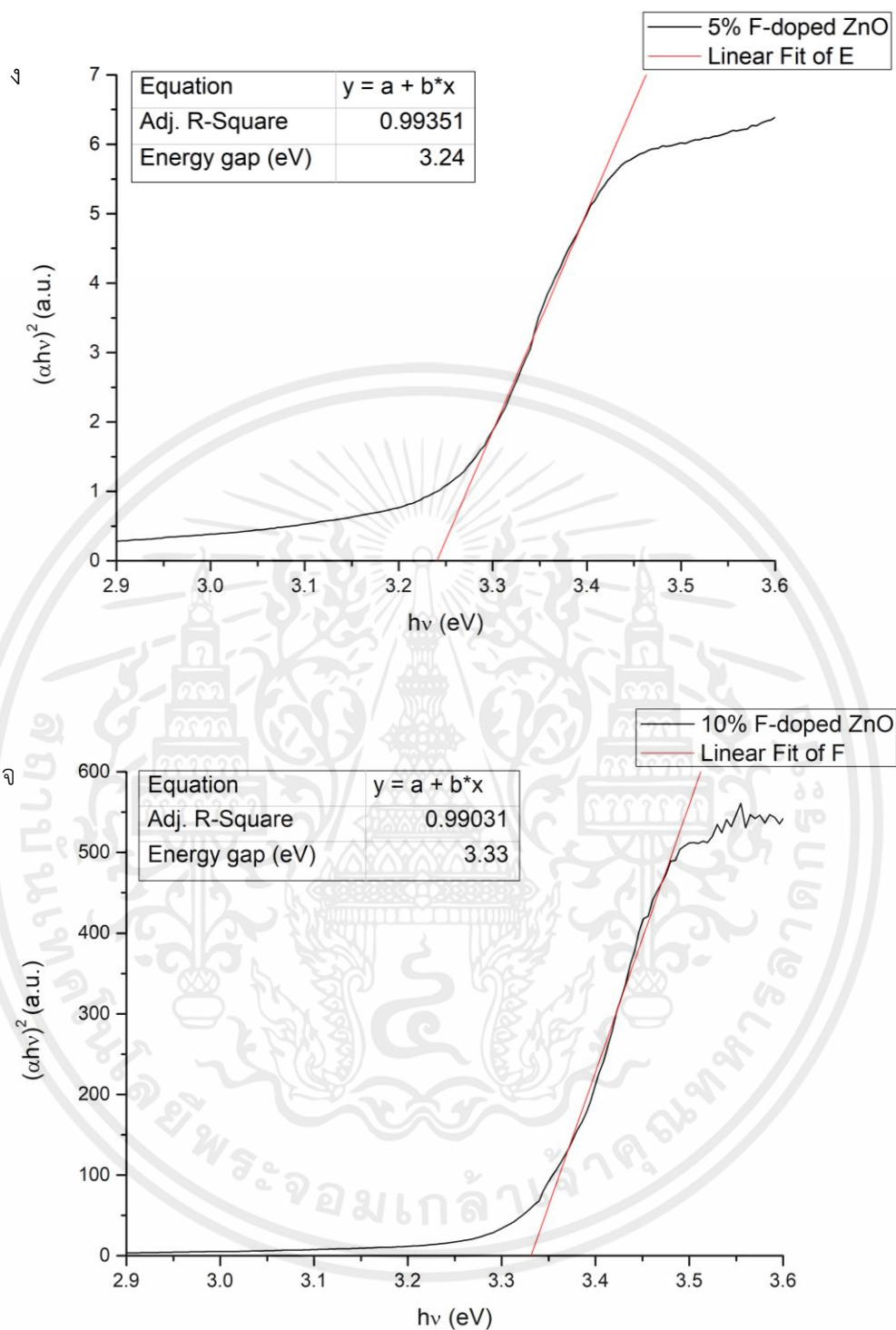


**รูปที่ 4.15 (ต่อ)** กราฟการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือ

ฟลูออรีนภายใต้เงื่อนไขในการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อนผลิต (ข) 0% (ค) 3% (ง)

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

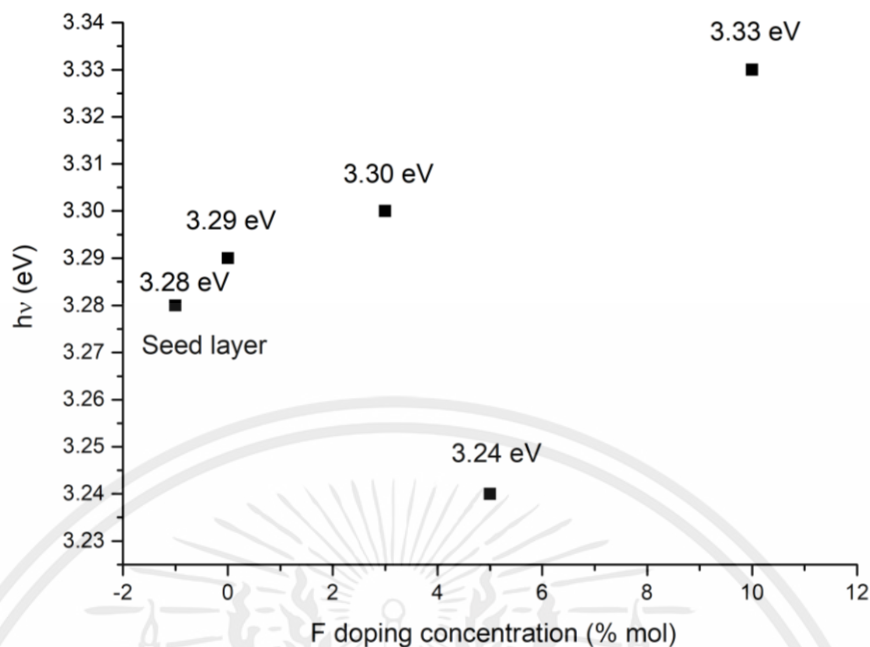


รูปที่ 4.15 (ต่อ) กราฟการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือ

ฟลูออรีนภายใต้เงื่อนไขในการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน (ก) ชั้นก่อนผลิต (ข) 0% (ค) 3% (ง)

เอกสารนี้เป็น 5% และ (จ) 10% สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงค่าแถบพลังงานต้องห้าม ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน

รูปที่ 4.14 แสดงผลวิเคราะห์การทะลุผ่านของแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงคลื่นที่มองเห็นได้พบว่าในขอบเขตการดูดกลืนของแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตอยู่ในช่วง 350-375 นาโนเมตร ค่าการทะลุผ่านที่ได้ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นชั้นก่อก่อผลึกมีค่าการทะลุผ่านของแสงในช่วงคลื่นที่มองเห็นได้อยู่ที่ 85% แต่ค่าการทะลุผ่านของแสงในช่วงคลื่นที่มองเห็นได้ของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์นั้นมีค่าต่ำกว่า 80% ในช่วงความยาวคลื่น 400-600 นาโนเมตร และเมื่อเติมสารเจือฟลูออรีนไป 10% พบว่าค่าการทะลุผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-600 นาโนเมตรมีค่าต่ำกว่า 70%

ในการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน โดยการหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามได้ตามสมการ

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

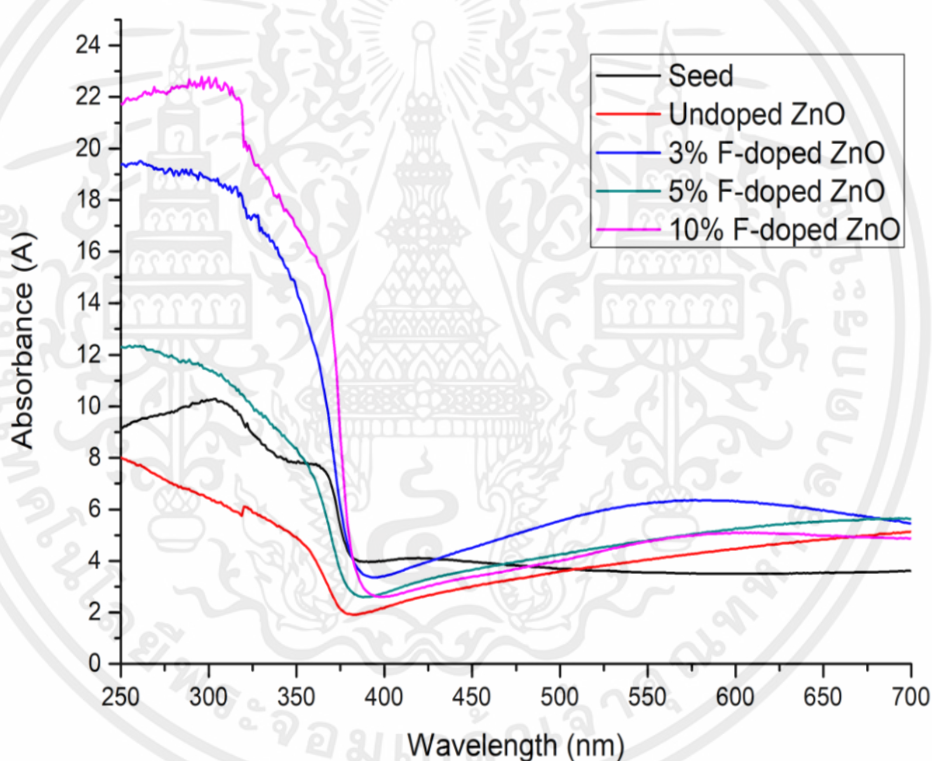
เมื่อ  $E_g$  คือ ค่าแถบพลังงานต้องห้าม,  $h\nu$  คือ พลังงานแสง,  $A$  คือ ค่าคงที่,  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนซึ่งคำนวณได้จากสมการ:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (4.10)$$

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และตัดอ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

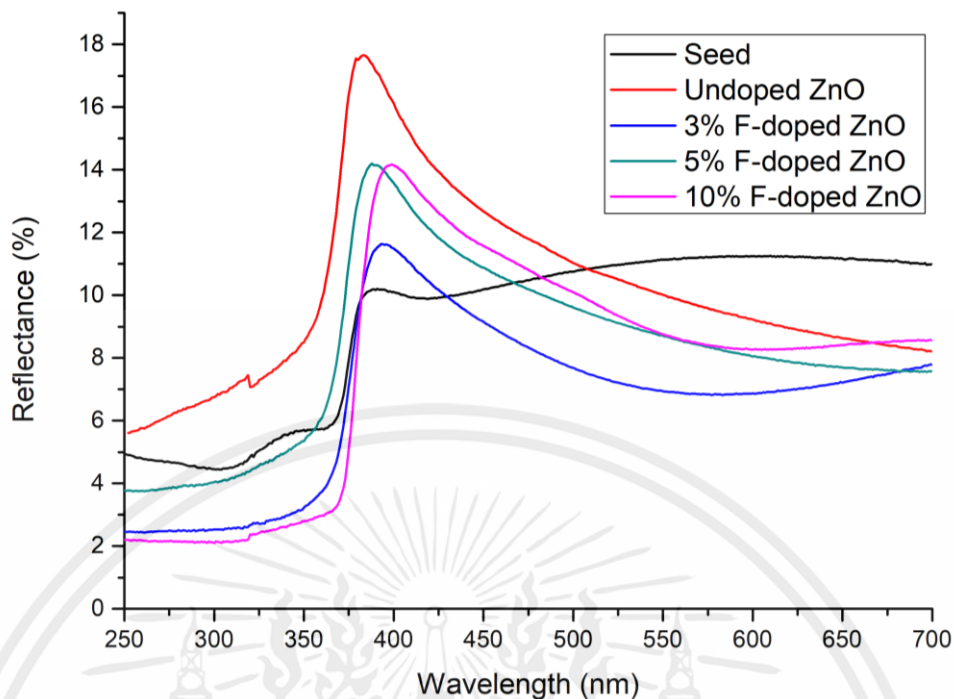
เมื่อ  $d$  คือ ความหนาของฟิล์ม และ  $T$  คือ ค่าการทะลุผ่านของแสง

เมื่อนำความสัมพันธ์ดังกล่าวมาเขียนกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และ  $h\nu$  จุดตัดแกน X คือ ค่าของแถบพลังงานต้องห้าม ดังรูปที่ 4.15 ค่าแถบพลังงานต้องห้ามของชั้นก่อนผลึกและฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ที่มีปริมาณการเจือ 0% 3% 5% และ 10% ค่าแถบพลังงานต้องห้ามเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จาก 3.28, 3.29, 3.30, 3.24 และ 3.33 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เนื่องจากลักษณะของแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ส่งผลถึงการทะลุผ่านของแสงและการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นพาหะของซิงค์ออกไซด์ จากการที่อะตอมของฟลูออรีนเข้าไปแทนที่อะตอมของออกซิเจน การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของพาหะนี้เหนี่ยวนำให้เกิดการขยายออกของแถบพลังงานต้องห้าม [24, 25] รูปที่ 4.16 แสดงกราฟการกระจายตัวของแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน



รูปที่ 4.17 กราฟการดูดกลืนของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนแห่งนาโน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปริมาณสารเจือฟลูออรีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

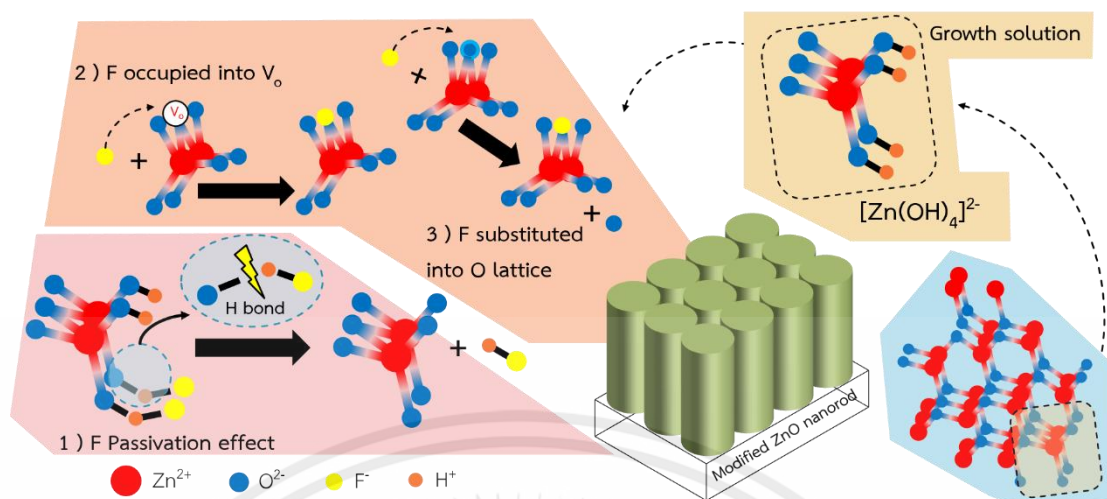


รูปที่ 4.18 กราฟการสะท้อนของแสงของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนต่างนาโน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปริมาณสารเจือฟลูออรีน

จากกราฟการทะลุผ่านของแสงพบว่าการทะลุผ่านของแสงได้น้อยกว่า 70% ในช่วงความยาวคลื่น 400-500 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์การดูดกลืนและการสะท้อนของแสงพบว่าเกิดจากการสะท้อนของแสงซึ่งเกิดการสะท้อนของแสงถึง 18% ในฟิล์มบางต่างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือฟลูออรีน และมีการสะท้อนของแสงประมาณ 14% ในฟิล์มบางต่างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เจือฟลูออรีน 5 และ 10% จากนั้นลดลงจนมีการสะท้อนของแสงที่ 11 และ 10% ของฟิล์มบางต่างนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน 3% และฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.18

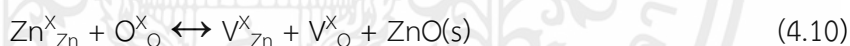
จากการศึกษาการสังเคราะห์และวิเคราะห์ฟิล์มบางต่างซิงค์ออกไซด์พบว่าการที่อะตอมของฟลูออรีนจะเข้าไปในผลึกของซิงค์ออกไซด์เริ่มต้นจากการละลายตัวของพันธะไฮโดรเจนของกรดไฮโดรฟลูออริกออกจากโมเลกุลของซิงค์ไฮดรอกไซด์ ซึ่งกรดไฮโดรฟลูออริกนี้เป็นกรดแก่ซึ่งละลายน้ำให้ไอออนของไฮโดรเจนและฟลูออรีน หลังจากนั้นไอออนของฟลูออรีนจะเข้าไปในโมเลกุลของไฮดรอกไซด์ ซึ่งมีความเป็นไปได้ 2 กรณี คือ 1. เกิดจากการแทนที่ของฟลูออรีนที่ตำแหน่งช่องว่างของออกซิเจนโดยตรง และ 2. การเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของออกซิเจนโดยพลักอะตอมของออกซิเจนเดิมออก หลังจากนั้นโมเลกุลของไฮดรอกไซด์ที่มีการแทนที่ของฟลูออรีนจะเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ดังรูปที่ 4.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 กลไกการเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน

การเพิ่มขึ้นของพาหะของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนนี้สามารถอธิบายด้วยสมการการเข้าแทนที่ของฟลูออรีนไอออน โดยเมื่ออะตอมของฟลูออรีนรวมตัวกับอะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกจะเกิดเป็นแก๊สออกซิเจน ไอออนของฟลูออรีนและอิเล็กตรอนอิสระ และการรวมกันของช่องว่างของออกซิเจนในสถานะไอออนกับอิเล็กตรอนอิสระและอะตอมของฟลูออรีนในโครงสร้างผลึกจะได้ไอออนของฟลูออรีนและอิเล็กตรอนอิสระเช่นเดียวกัน ดังสมการ:



เมื่อ  $O^X_O$  คือ อะตอมของออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างผลึกฝั่อกออกซิเจน

$F^X_O$  คือ อะตอมของฟลูออรีนในโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์

$V^{\cdot\cdot}_O$  คือ ช่องว่างของออกซิเจนในสถานะไอออน

$F^{\cdot}_O$  คือ ไอออนของฟลูออรีนในโครงสร้างผลึกฝั่อกออกซิเจน

$e'$  คือ ประจุอิเล็กตรอนอิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นชั้นก่อกำเนิดสำหรับการเตรียมฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกันดังนี้ เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน และเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีน เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ต้องผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงภายหลังกระบวนการทำความสะอาดและอบแห้งจึงสามารถนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง พื้นผิว และการทะลุผ่านของแสงได้ทันที ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

##### 5.1.1 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ซิงค์ในเตรตความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ และไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน จากผลการวิเคราะห์ระนาบผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 32.23, 34.89$  และ  $36.71$  องศา ตรงกับระนาบผลึกของซิงค์ออกไซด์ 3 ระนาบหลักคือ (100), (002) และ (101) ตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนมีการเลี้ยวเบนเด่นชัดเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 0.01-0.05 โมลาร์ และลดลงอีกครั้งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเป็น 0.07 และ 0.10 โมลาร์ จากผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าที่อัตราส่วนของซิงค์ในเตรตต่อเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเป็น 1:1 ทำให้ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีความเป็นผลึกมากที่สุดซึ่งสอดคล้องกับสมการเคมีในการเกิดซิงค์ออกไซด์ เมื่อวิเคราะห์ขนาดของผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์พบว่าค่าขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 53, 56, 99 และ 101 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนจาก 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.07 โมลาร์ ตามลำดับ และมีขนาดลดลงเป็น 85 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.10 โมลาร์ เมื่อนำฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ไปทำการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิมิสชันแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนและผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วรูปร่างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไป โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระ

มีนเป็น 0.01 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยม และเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นให้มากขึ้นเป็น 0.03 0.05 และ 0.07 แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยที่แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 40-90 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.10 โมลาร์แท่งซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งยาว ซึ่งมีความยาวเฉลี่ย 620 นาโนเมตร ซึ่งหลุดออกและนอนเรียงตัวอยู่บนฐานรองรับ และเมื่อวิเคราะห์ค่าการทะลุผ่านของแสงของฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะเห็นว่าที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ มีค่าการทะลุผ่านของแสงประมาณ 80-90% ในช่วงคลื่นที่ตามองเห็นได้ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเป็น 0.03-0.1 โมลาร์ พบว่าฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าการทะลุผ่านของแสงปานกลาง (<70%) แต่ที่ความเข้มข้น 0.05 และ 0.07 ค่าการทะลุผ่านของแสงมีค่าน้อยกว่า 50% ในช่วง 400-500 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนและการสะท้อนของแสงพบว่า เป็นผลมาจากการสะท้อนของแสง ซึ่งที่ความเข้มข้นของเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน 0.03 โมลาร์ มีค่าการสะท้อนของแสงมากที่สุดถึง 30% รองลงมาคือ 25% ที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ เนื่องจากการศึกษาสมการเคมี ผลจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และผลวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจึงทำให้ที่อัตราส่วนของซิงค์ไนเตรตต่อเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเป็น 1:1 เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

### 5.1.2 ผลการทดลองสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือฟลูออรีน

งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ซิงค์ไนเตรตและเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จากนั้นไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีน 0, 3, 5 และ 10% โมล จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าการเลี้ยวเบนที่เด่นชัดในระนาบ (101) เมื่อปริมาณของสารเจือฟลูออรีนเพิ่มมากขึ้นเด่นชัดที่สุดของระนาบ (002) เมื่อมีการเจือฟลูออรีน 10% เมื่อทำการวิเคราะห์หาค่าขนาดของผลึกด้วยสมการของเชอร์เรอร์พบว่า มีขนาดเพิ่มมากขึ้นจาก 22.56, 24.40, 24.58 และ 25.36 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีนจาก 0, 3, 5 และ 10% ตามลำดับ และเมื่อนำฟิล์มบางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มซิสชันพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีน 0% มีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยม แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีนเป็น 3 และ 5% โมล แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยมที่มีปลายแหลมยื่นออกมาในขณะที่เพิ่มปริมาณเป็น 10% ซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะไม่เป็นแท่งหกเหลี่ยม จากการถ่ายภาพภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลิ์มซิสชันเพื่อศึกษาความนาของชั้น

ฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อนำใช้ในการหาค่าแถบพลังงานต้องห้าม โดยที่ความหนาเฉลี่ยของชั้นก่อนผลึกหนา 97 นาโนเมตร หลังจากผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้วเกิดเป็นแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์โดยมีความหนาเฉลี่ยของแต่ละตัวอย่าง 0, 3, 5 และ 10% อยู่ที่ 522, 477, 599 และ 322 นาโนเมตร ตามลำดับ เพื่อศึกษาขนาดและโครงสร้างของแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ตัวอย่างจึงถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยลักษณะของแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นแท่งที่มีปลายตัด แต่เมื่อเติมสารเจือฟลูออรีน 3 และ 5% ลักษณะแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้เป็นลักษณะแท่งที่มีปลายแหลมเกิดออกมามากจากตัวแห่งนาโน และเมื่อเติมสารเจือฟลูออรีน 10% ภาพที่ได้เป็นลักษณะของแห่งนาโนที่ไม่เป็นแท่งทึบเหลี่ยม ยังมองเห็นลักษณะของการรวมตัวกันของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่วิเคราะห์ได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่ามีความหนาเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยลดลงจาก 73, 71 และ 69 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีนจาก 0, 3 และ 5% เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือเป็น 10% พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของซิงค์ออกไซด์มีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 92 นาโนเมตร เพื่อยืนยันการมีอยู่ของธาตุฟลูออรีนด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณพบปริมาณของธาตุฟลูออรีนเพียงเล็กน้อยและมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือฟลูออรีน เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ค่าการทะลุผ่านของแสงพบว่าในขอบเขตการดูดกลืนของแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตอยู่ในช่วง 350-375 นาโนเมตร ค่าการทะลุผ่านที่ได้ของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นชั้นก่อนผลึกมีค่าการทะลุผ่านของแสงในช่วง คลื่นที่มองเห็นได้อยู่ที่ 85% แต่ค่าการทะลุผ่านของแสงในช่วงคลื่นที่มองเห็นได้ของฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์นั้นมีค่าต่ำกว่า 80% ในช่วงความยาวคลื่น 400-600 นาโนเมตร และเมื่อเติมสารเจือฟลูออรีนไป 10% พบว่าค่าการทะลุผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-600 นาโนเมตร มีค่าต่ำกว่า 70% และเมื่อหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามด้วยการคำนวณตามสมการของเทาส์ (สมการที่ 4.9) พบว่าค่าแถบพลังงานต้องห้ามของชั้นก่อนผลึกและฟิล์มบางแห่งนาโนซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน ที่มีปริมาณ การเจือ 0%, 3%, 5% และ 10% ค่าแถบพลังงานต้องห้ามเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จาก 3.28, 3.29, 3.30, 3.24 และ 3.33 ตามลำดับซึ่งเมื่อวัดค่าการดูดกลืนและสะท้อนของแสงพบว่าและเกิดการสะท้อนของแสงมากถึง 18% ในช่วงความยาวคลื่น 400-500 นาโนเมตร ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่าแถบพลังงานต้องห้ามเกิดจากการเพิ่มขึ้นของพาหะซึ่งเป็นผลมาจากการเจือฟลูออรีนเข้าไปในโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ปัญหาและแนวทางแก้ไข

1. ศึกษาผลกระทบของชนิดฐานรองรับที่มีผลต่อลักษณะของชั้นก่อผลึก
2. ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มเติม ว่ามีปัจจัยอื่นใดที่อาจส่งผลต่อการเกิดความไม่สมบูรณ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

## 5.3 ข้อเสนอแนะ

1. เพิ่มการศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกต้องลดด้วยรังสีเอ็กซ์ เพื่อยืนยันการมีอยู่ธาตุฟลูออรีน
2. ในการทำการทดลองในแต่ละครั้งควรเตรียมสารเคมีให้ได้ตรงหรือใกล้เคียงกับปริมาณที่คำนวณไว้ให้มากที่สุด
3. ควรมีการอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสารเพื่อลดความเป็นไปได้ที่จะทำให้เกิดการปนเปื้อนของสารอื่น ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อผลการทดลองได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Krishna Seshan. (2002). Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques (2nd ed.). New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing.
- [2] สุรสิงห์ ไชยคุณ และ นิรันดร์ วิทิตอนันต์, (2556) เครื่องเคลือบฟิล์มบางนาโนด้วยเทคนิคระเหยสารในสุญญากาศ, รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์.
- [3] อรุณี หลักคำ, วิทวัช วงศ์พิศาล และ ดร.สินธุ์ จันทพันธ์, (2557) วิศวกรรมพื้นผิว ตอนที่ 3 กระบวนการสร้างฟิล์มบาง ด้วยไอเคมีและไอทางกายภาพภายใต้สภาวะสุญญากาศ, MTEC, 33-42.
- [4] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. (1990). Sol-Gel Science. London: Academic Press, Inc.
- [5] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, "One-Dimensional Nanostructure: Synthesis, Characterization, and Applications", *Advanced Materials*, vol. 15 (2003), pp. 352-389.
- [6] K.M.K. Srivatsy, D. Chhikara and M.S. Kumar, "Effect of Oxygen Admittance Temperature on the Growth of ZnO Microcrystals by Thermal Evaporation Technique", *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 28 (2012), pp. 317-320.
- [7] X. Duan, G. Chen, L. Guo, Y. Zhu, H. Ye and Y. Wu, "A template-free CVD route to synthesize hierarchical porous ZnO films", *Superlattices and Microstructures*, vol. 88 (2015), pp. 501-507.
- [8] Y. Bao, C. Wang and J.Z. Maa, "A two-step hydrothermal route for synthesis hollow urchin-like ZnO microspheres", *Ceramics International*, vol. 42 (2016), pp. 10289-10296.
- [9] K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53 (2007), pp. 117-166.
- [10] M. Razeghi. (2010). Technology of Quantum Devices. New York: Springer.
- [11] Geraldine C. Schwartz and Kris V. Srikrishnan. (2006). Handbook of Semiconductor

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. อนุญาตให้นำไปใช้  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] ยุพดี ฝ้าพันธ์ (ม.ป.ป.). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน. สืบค้นจาก [www2.rdi.ku.ac.th/newweb/cl/knowledge/semelctronsource\\_onweb.pdf](http://www2.rdi.ku.ac.th/newweb/cl/knowledge/semelctronsource_onweb.pdf)
- [13] David B. Williams and C. Barry Carter (2009). *Transmission Electron Microscopy* (2<sup>nd</sup> ed.). New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- [14] (2001). *Handbook of Analytical Methods for Materials*. Minnesota: Materials Evaluation and Engineering, Inc.
- [15] Tony Owen (1996). *Fundamentals of UV-visible spectroscopy: A Primer*. Germany: Hewlett-Packard Company
- [16] L. Ling, B. Li, L. Zhou, Y.X. Shang, G.N. Panin and D. Fu, "Nitrogen-doped ZnO nanorods prepared by hydrothermal diffusion", *Materials Letters*, vol.85 (2012), pp. 171-174.
- [17] Jonathan M. Downing, Mary P. Ryan and Martyn A. McLachlan, "Hydrothermal growth of ZnO nanorods: The role of KCl in controlling rod morphology", *Thin Solid Films*, vol. 539 (2013) pp. 18–22.
- [18] X. Dong, P. Yang and R. Shi, "Fabrication of ZnO nanorod arrays via electrospinning assisted hydrothermal method", *Materials Letters*, vol. 135 (2014), pp. 96–98.
- [19] Khyati Gautam, Inderpreet Singh, P.K. Bhatnagar and Koteswara Rao Peta, "Role of Cl doping on the growth and relaxation dynamics of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method", *Chemical Physics Letters*, vol. 662 (2016) pp. 196–200.
- [20] H.B. Lee, R.T. Ginting, S.T. Tan, C.H. Tan, A. Alshamleh, H.F. Olewi, C.C. Yap, M.H. Jumali and M. Yahaya, "Controlled Defects of Fluorine-incorporated ZnO Nanorods for Photovoltaic Enhancement", *Scientific Reports*, vol. 6 (2016), pp. 32645.
- [21] R. Parize, J. Garnier, O. Chaix-Pluchery, C. Verrier, E. Appert, and V. Consonni, "Effects of Hexamethylenetetramine on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120 (2016), pp. 5242–5250.
- [22] K.W. Chae, Q. Zhang, J.S. Kim, Y.H. Jeong and G. Cao, "Low-temperature solution growth of ZnO nanotube arrays", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 1 (2010), pp. 128-134.

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [23] Sunandan Baruah and Joydeep Dutta, "Hydrothermal growth of ZnO Nanostructures", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 10 (2009), 013001 (18pp).
- [24] C. Bangbai,, K. Chongsri, W. Pecharapa and W. Techidheera, "Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films", *Sains Malaysiana*, vol. 42 (2013), pp. 239-246.
- [25] K. Ravichandran, P. Sathish, S. Snega, K. Karthika, P.V. Rajkumar, K. Subha and B. Sakthivel, "Improving the antibacterial efficiency of ZnO nanopowders through simultaneous anionic (F) and cationic (Ag) doping", *Powder Technology*, vol. 274 (2015), pp. 250–257.
- [26] Wurtzite Structure (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite\\_polyhedra.png](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png)
- [27] Zincblende Structure (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Sphalerite-unit-cell-depth-fade-3D-balls.png>
- [28] Thermal evaporation (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [https://stuff.mit.edu/afs/athena.mit.edu/course/3/3.082/www/team2\\_f02/Pages/PVD.gif](https://stuff.mit.edu/afs/athena.mit.edu/course/3/3.082/www/team2_f02/Pages/PVD.gif)
- [29] Sputtering (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/images/c/ce/Sputter\\_Deposition.png](http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/images/c/ce/Sputter_Deposition.png)
- [30] Chemical vapor deposition (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [https://sites.google.com/site/nanomodern/\\_/rsrc/1233544738342/Home/CNT/syncnt/cvd/CVD.jpg](https://sites.google.com/site/nanomodern/_/rsrc/1233544738342/Home/CNT/syncnt/cvd/CVD.jpg)
- [31] Sol-gel (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://www.centexbel.be/files/test/solgel\\_gr.GIF](http://www.centexbel.be/files/test/solgel_gr.GIF)
- [32] Spin coating (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [www.elektroonline.pl](http://www.elektroonline.pl)
- [33] Nanomaterial (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://eng.thesaurus.rusnano.com/upload/iblock/dfc/nanomaterial1.jpg>
- [34] Teflon autoclave (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2014/CS/c3cs60219b/c3cs60219b-f3\\_hi-res.gif](http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2014/CS/c3cs60219b/c3cs60219b-f3_hi-res.gif)
- [35] Bragg's law (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://3.bp.blogspot.com/-w48Dqr34OrQ/Us9k\\_pf1gDI/AAAAAAAAABY/4ZG1lBzuITI/s1600/XRD+3.png](http://3.bp.blogspot.com/-w48Dqr34OrQ/Us9k_pf1gDI/AAAAAAAAABY/4ZG1lBzuITI/s1600/XRD+3.png)
- [36] X-ray tube (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://pocketdentistry.com/wp-content/uploads/285/F000018f001-006-9780323096331.jpg>

- [37] Characteristic X-rays (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://www.ammr.org.au/myscope/images/analysis/characteristic-specimenatom.png>
- [38] Characteristic X-rays (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/imgqua/xraych.gif>
- [39] SEM (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://media-2.web.britannica.com/eb-media/88/113688-004-B14FDB14.gif>
- [40] Electron gun (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://www.ammr.org.au/myscope/images/sem/gun\\_parts.png](http://www.ammr.org.au/myscope/images/sem/gun_parts.png)
- [41] Transmission Electron Microscopy (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/image/research/tem/fig1.jpg>
- [42] Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <https://s32.postimg.org/yryuggo1x/EDSschematic.gif>
- [43] Energy Dispersive X-Ray (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3d/EDS\\_-\\_Rimicaris\\_exoculata.png/400px-EDS\\_-\\_Rimicaris\\_exoculata.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3d/EDS_-_Rimicaris_exoculata.png/400px-EDS_-_Rimicaris_exoculata.png)
- [44] Beer Lambert (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://stevegallik.org/sites/all/images/Beer\\_lambert\\_2.jpg](http://stevegallik.org/sites/all/images/Beer_lambert_2.jpg)
- [45] UV-Vis spectrophotometer (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://nptel.ac.in/courses/102103044/module2/lec4/images/3.png>
- [46] PANalytical, X'pert Pro (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://www.panalytical.com/upload\\_mm/9/7/c/4938\\_fullimage\\_XPert3\\_Powder\\_Landing\\_page%20435x355.jpg](http://www.panalytical.com/upload_mm/9/7/c/4938_fullimage_XPert3_Powder_Landing_page%20435x355.jpg)
- [47] BRUKER AXS : D8 DISCOVER (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://www.bestsci.com/images/catalog\\_images/1257402119.jpg](http://www.bestsci.com/images/catalog_images/1257402119.jpg)
- [48] HITACHI-S4700 (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sem-hitacht4700-02.jpg>
- [49] FEI Tecnai G2 (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : <http://cste.sut.ac.th/2014/wp-content/uploads/2013/12/TEM.png>
- [50] Oxford Instrument, X-Max<sup>N</sup> (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://img.directindustry.com/images\\_di/photo-g/37682-6615415.jpg](http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/37682-6615415.jpg)
- [51] Thermo Scientific, Helios Gamma (ออนไลน์), (2016), สืบค้นจาก : [http://www.siwawi.ruhr-uni-bochum.de/mam/images/photometer\\_mit\\_zipper.jpeg](http://www.siwawi.ruhr-uni-bochum.de/mam/images/photometer_mit_zipper.jpeg)

# Hydrothermal Synthesis and Characterization of ZnO:F Nanorod Structure

Wuttichai Sinornate<sup>1, a</sup>, Krisana Chongsri<sup>1, b</sup> and Wisanu Pecharapa<sup>1, c</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>a</sup>kan1479@gmail.com, <sup>b</sup>Krisana\_81@hotmail.com, <sup>c</sup>kpewisan@gmail.com

**Keywords:** Hydrothermal process; Zinc oxide; F-doping; Nanostructure

**Abstract.** F-doped ZnO nanorod structures were synthesized via hydrothermal process with variation of doping content starting from zinc nitrate solution and zinc oxide thin film used as seeding layer. The zinc oxide seeding film was fabricated by spin coating on glass substrate using zinc acetate precursor and annealed at 500 °C for 2 h. Relevant properties of ZnO:F nanorod structures were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and UV-VIS spectrophotometer. Corresponding results indicated that ZnO:F nanorod array, grown in (002) plane, has the characteristics of good crystallinity. In addition, this study showed that ZnO:F nanorod with exceptional structure can be obtained by hydrothermal process, operated at proper treatment time, temperature and F-doping content.

## Introduction

Zinc oxide is one of the most well-known oxides, which has a direct wide band gap (3.37 eV) at room temperature. This material has many outstanding properties that allow it to be used as a transparent conducting oxide, dye sensitized solar cell, chemical sensors, photocatalyst and UV photosensors [1, 2, 3]. One-dimensional (1-D) zinc oxide can be produced by various physical and chemical methods such as chemical vapor deposition (CVD), thermal evaporation and hydrothermal [4, 5, 6]. Many works have claimed that the doping of representative and transition element, such as Ga, Al, Cs, Ni, Cu, Co and Mn, into the ZnO system can provide much better properties, e.g., conductivity, optical and gas sensing properties. However, there are few studies on synthesis and properties of fluoride (F) doped ZnO by hydrothermal method. In this work, one step hydrothermal process was used for the preparation of F-doped zinc oxide nanorod structure on glass substrate. Moreover, effects of fluoride dopant concentration and treatment time were also investigated and reported.

## Experimental Details

ZnO:F nanorods were synthesized by hydrothermal process. Firstly, glass substrates were consecutively washed using deionized water, ethanol, acetone and isopropanol in an ultrasonic cleaner. The precursor solution used for spin coating was prepared by dissolution of zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and diethanolamine in absolute ethanol and stirred until the solution became clear. After that, the substrate was annealed in a furnace at 500 °C for 2 h to form ZnO seeding film layer. The solution for growth of ZnO nanorod arrays was prepared by adding 0.05M zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 0.05 M hexamethylenetetramine (HMT) and ammonium fluoride ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) into 40 mL deionized water. The concentration of fluoride dopant was varied from 0%, 3%, 5% to 10%. The coated glass substrate was dipped into a solution in a Teflon autoclave for hydrothermal synthesis. ZnO nanorod arrays were obtained by steady ambience system at 90 °C for 4 h. Finally, the as-prepared samples were dried in air at 100 °C for 24 h. The morphologies of as-prepared sample were observed by a SEM (ZEISS EVO MA10). EDX (Oxford Instruments X-Max<sup>N</sup>) was used for confirming existence of fluorine content in the samples meanwhile the crystal

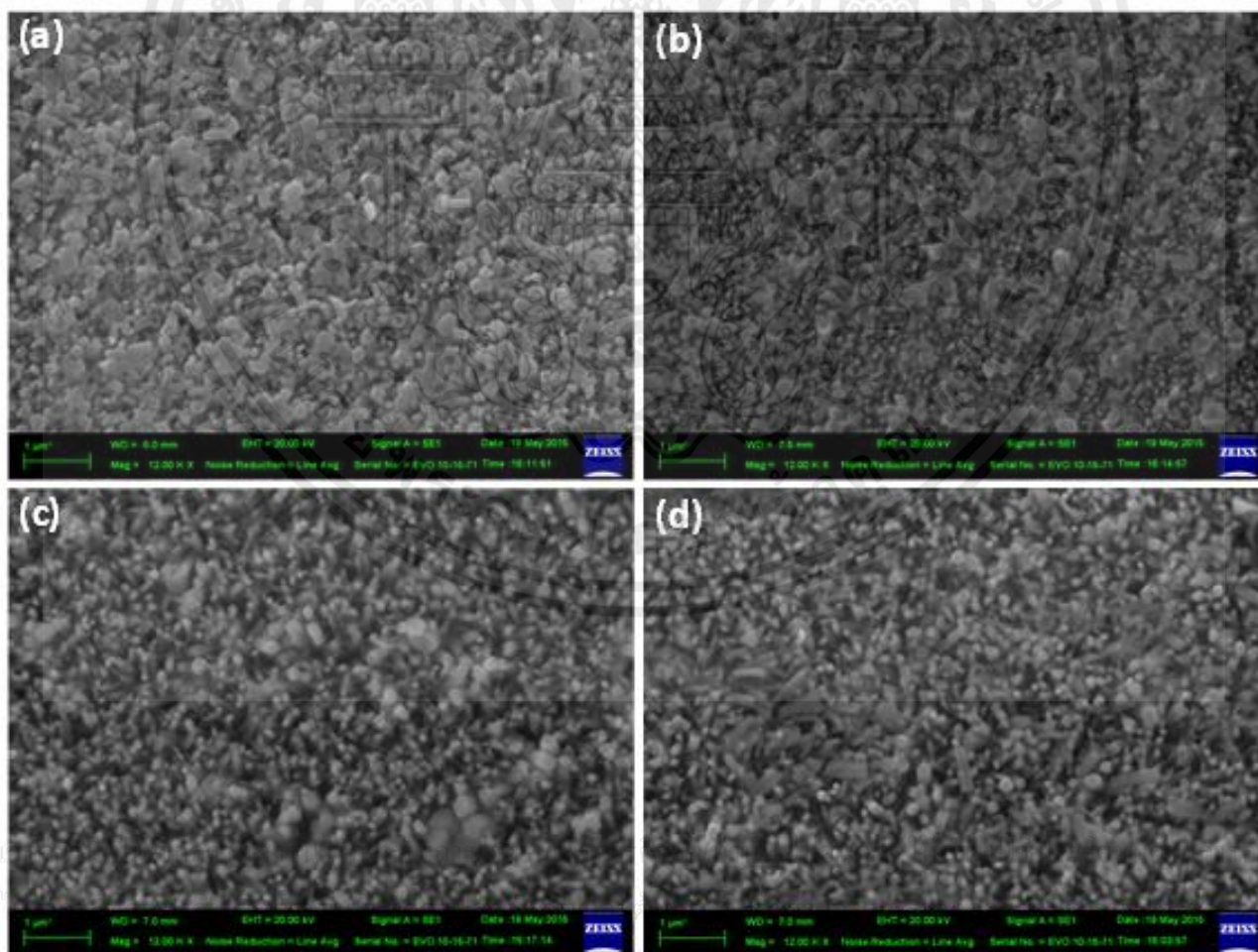
structures of all samples were characterized by XRD (Shimadzu XD 6000). To find the energy gap, UV-VIS spectrophotometer was used in transmission mode and converted to Tauc plot.

## Results and Discussion

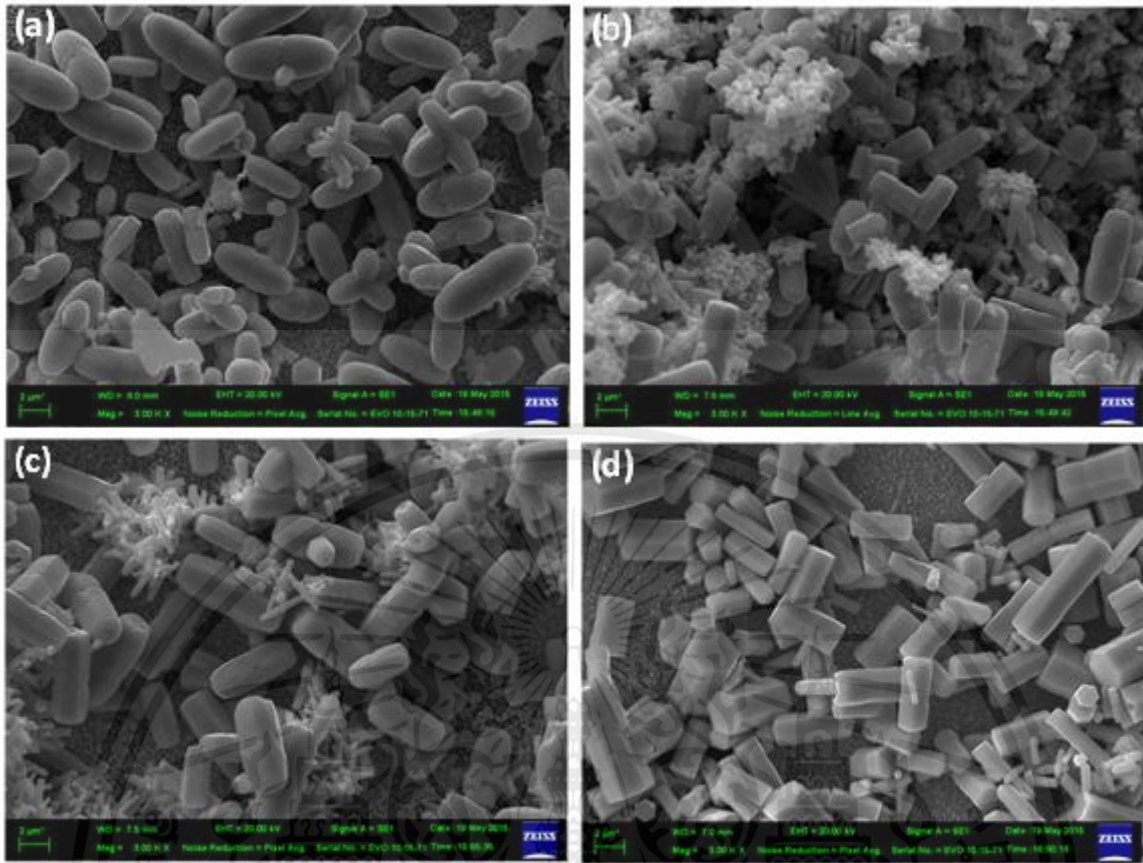
Figure 1 displays the SEM images of ZnO nanorod arrays with various fluoride doping contents after hydrothermal growth. The average diameters range of nanorods for all samples are approximately 50-150 nm dispersed randomly on the substrate. Firstly, the morphologies of sample with F dopant at 0% and 3% (Fig. 1(a) and (b)) exhibit densely aligned hexagonal ZnO nanorod. However, its morphology has gradually changed to be needle-like structure or thin vertically-aligned nanorods with the increase of F dopant to 5% and 10% (Fig. 1 (c) and (d)).

Figure 2 (a) shows the big cluster of giant ZnO rice-grain-like structures horizontally aligned on ZnO nanorod arrays. When F dopant was increased to 3% and 5% (Fig. 2 (b) and (c)), there are considerable amount of small ZnO rods with diameter in the range of 200 nm to 400 nm mixed with big ZnO rod clusters. Moreover, at the maximum F dopant (Fig. 2 (d)), its morphology completely changed to hexagonal thick rod structure consisting of stack of hexagonal pallets.

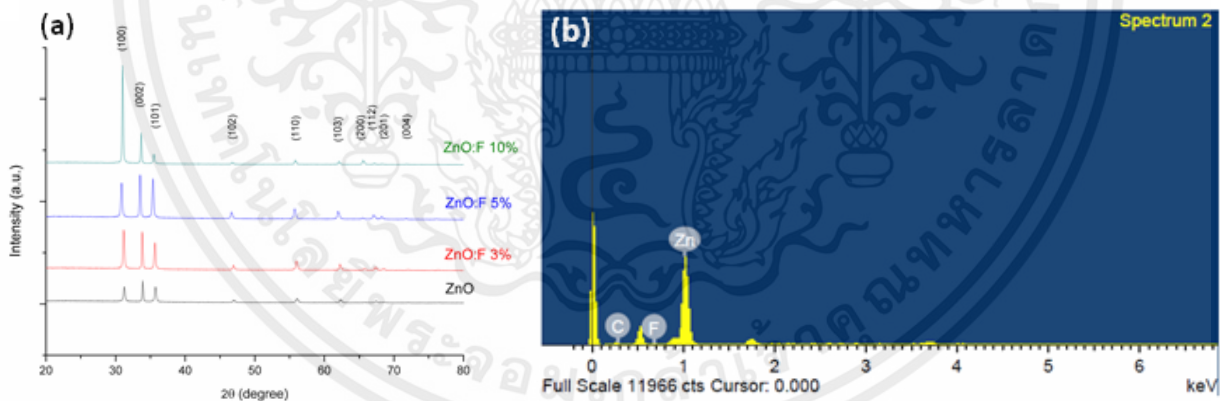
The XRD patterns of F-doped ZnO nanorod are shown in Fig. 3 (a). All diffraction peaks are nicely matched with hexagonal ZnO (JCPDS no. 36-1451) and no phase of impurities can be detected. It can be clearly seen that the intensity of (100) diffraction peak greatly increases with the increase of F content. This result confirms that giant hexagonal ZnO rod growth orientation along the a-axis. In addition, the EDX analysis of F-doped ZnO rod structure (Fig. 3 (b)) indicates that Zn atoms still are the major element with small amount of F atoms.



**Fig. 1** SEM images of ZnO nanorod arrays with fluoride doping content of (a) 0%, (b) 3%, (c) 5% and (d) 10%.



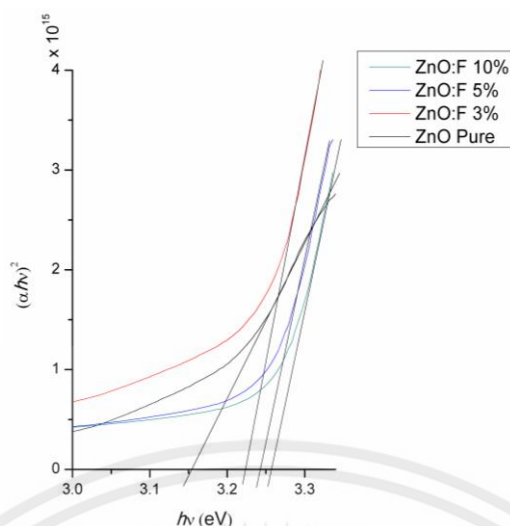
**Fig. 2** SEM images of giant hexagonal ZnO rod with fluoride doping content of (a) 0%, (b) 3%, (c) 5% and (d) 10%.



**Fig. 3** (a) XRD patterns of hexagonal ZnO nanorod arrays with various fluoride dopant and (b) EDX analysis of F-doped ZnO nanorod film.

In order to obtain the energy gap of F-doped ZnO nanorods, their UV-Vis spectra were converted to Tauc plot as shown in Fig 4. It can be noticed that the energy gap of F-doped ZnO sample tended to continually increase with increasing F content and found to be 3.15, 3.22, 3.24 and 3.26 eV for 0%, 3%, 5% and 10% of dopant, respectively. This feature may originate from the increase in carrier concentration in ZnO due to F dopant well substituted at O site. The increase of carrier concentration consequently induce the wideness of its optical band gap [7].

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Fig. 4** Tauc plot of F-doped ZnO nanorod film.

## Conclusion

This work reported on the hydrothermal growth of ZnO nanorod array onto glass substrate with a ZnO seeding layer prepared by spin coating. The physical structure and size of ZnO:F nanorod significantly changed with increasing F doping content. After hydrothermal process, the undoped ZnO was rice-grain-like array with diameter of 50-150 nm. However, at 10% F-doping content, the array possessed small and well-defined vertically aligned ZnO nanorods on seed layer in combination with giant hexagonal ZnO rod structure horizontally aligned on them. Moreover, the energy gap of each sample tended to gradually increased with increasing F dopant.

## Acknowledgements

This work has been supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) research fund and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to thank Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.

## References

- [1] S.M. Jebreil Khadem, Y. Abdi, S. Darbari, F. Ostovari, Investigating the effect of gas absorption on the electromechanical and electrochemical behavior of graphene/ZnO structure, suitable for highly selective and sensitive gas sensors, *Current Applied Physics*. 14 (2014) 1498-1503.
- [2] S.Q. Bi, F.L. Meng, Y.Z. Zheng, X. Han, X. Tao, J.F. Chen, High efficiency and stability of quasi-solid-state dye-sensitized ZnO solar cells using graphene incorporated soluble polystyrene gel electrolytes, *Journal of Power Sources*. 272 (2014) 485-490.
- [3] X. Ye, H. Liu, N. Hu, J. Wang, M. Li, Y. Zhang, A novel photoconductive UV detector based on ZnO/RGO composite with enhanced photoresponse performance, *Materials Letters*. 150 (2015) 126-129.
- [4] H. Miyashita, T. Satoh, T. Hirate, Effects of laser ablation in fabrication of ZnO nanorods by chemical vapor deposition, *Superlattices and Microstructures*. 39 (2006) 67-74.
- [5] J. H. Zheng, Q. Jiang, J.S. Lian, Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method, *Applied Surface Science*. 257 (2011) 5083-5087.
- [6] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, *Physica B: Condensed Matter*. 403 (2008) 3713-3717.
- [7] C. Bangbai, K. Chongsri, W. Pecharapa, W. Techidheera, Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films, *Sains Malaysiana*. 42, No.2 (2013) 239-246.

# Effect of Processing Temperature on Physical Properties of F-doped ZnO rod-like Synthesized by Hydrothermal Process

Wuttichai Sinornate<sup>1,\*</sup>, Krisana Chongsri<sup>1</sup>, Wisanu Pecharapa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Phone: +66-7377-7717, \*E-mail: kan1479@gmail.com

## Abstract

F-doped ZnO rod-like structures were synthesized via hydrothermal process with variation of processing temperature starting from zinc nitrate solution and zinc oxide thin film used as seeding layer. The zinc oxide seeding film was fabricated by spin coating on glass substrate using zinc acetate precursor and annealed at 500 °C for 2 h. Ammonium fluoride was used for F doping precursor and fixed at 10%. The properties of ZnO:F rod-like structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and UV-VIS spectrophotometry. Corresponding results indicated growth of ZnO:F nanorod with preferential plane and good crystallinity. The morphology of ZnO:F showed significant change when the processing hydrothermal temperature was increased.

**Keywords:** Hydrothermal process; Hydrothermal temperature; Zinc oxide; F-doping; Nanorod structures.

## Introduction

Zinc oxide (ZnO) is one of the most well-known metal-oxide materials, which has a direct wide bandgap of 3.37 eV at room temperature and a large exciton binding energy of 60 meV. This material has many outstanding properties that allow it to be utilized as a transparent conducting oxide<sup>1</sup>, dye sensitized solar cell<sup>2</sup>, chemical sensors<sup>3</sup>, photocatalyst<sup>4</sup> and photosensors<sup>5</sup>. Up to now, a number of physical and chemical methods such as chemical vapor deposition (CVD)<sup>6</sup>, thermal evaporation<sup>7</sup> and hydrothermal<sup>8</sup> were employed to prepare well-aligned ZnO nanorod. More recently, many kinds of ZnO structures such as nanoparticle<sup>9</sup>, nanowire<sup>10</sup>, nanobelt<sup>11</sup>, nanoflower<sup>12</sup> and microsphere<sup>13</sup> have been synthesized by hydrothermal process. Many works have additionally claimed that the doping of representative element for substituting Zn, such as Ga and Al, into the ZnO system could provide much better properties of ZnO, e.g., conductivity, optical and gas sensitivity. Furthermore, Non-metal elements such as boron (B)<sup>14</sup>, nitrogen (N), carbon (C) and sulfur (S)<sup>15, 16</sup> have been chosen as potential dopants for enhancing crucial properties of ZnO. Fluorine is considered as a proper doping ion that can adjust both optical and electrical properties of ZnO. When F is doped into ZnO matrix, F has possibility to substitute in oxygen site in ZnO crystal structure due to ionic radius of F<sup>-</sup> (~1.36 Å) is close to O<sup>2-</sup> (~1.40 Å)<sup>17</sup>. This non-stoichiometric structure of ZnO can create oxygen vacancies leading to the generation of free electrons that can enhance its conductivity and optical property. However, there are few studies focusing on synthesis and characterization of fluoride (F) doped ZnO by hydrothermal method.

In this work, we report one step hydrothermal process used for preparation of F-doped ZnO nanorod on glass substrate. The influence of hydrothermal temperature on its physical properties was also investigated.

## Experimental

### Materials

Zinc acetate dihydrate (Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) and diethanolamine (DEA) analytical reagent grade were purchased from Ajax Finechem Pty Ltd. Hexamethylenetetramine (HMT, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) was purchased from Sigma-Aldrich. Ammonium fluoride analytical grade was purchased from Quality Reagent Chemical. The glass substrates were consecutively cleaned using deionized water, ethanol, acetone and isopropanol in an ultrasonic cleaner.

### Synthesis

The zinc oxide seed layers were prepared by dissolution of zinc acetate dihydrate and diethanolamine in absolute ethanol and stirred until the solution became clear then coated on glass substrates. After

spin coating, the films were annealed in a furnace at 500°C for 2 h to form ZnO seeding film layer.

The solution for growth of ZnO nanorod was prepared by adding 0.05M zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 0.05M hexamethylenetetramine (HMT) and ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) into 40 mL deionized water. The concentration of fluoride dopant was fixed at 10%. The coated glass substrate was dipped into a solution in a Teflon autoclave for hydrothermal synthesis. ZnO nanorod were obtained by steady ambience system for 4 h. The hydrothermal temperature was varied from 80 to 120°C. Finally, the as-prepared were dried in air at 100°C for 24 h.

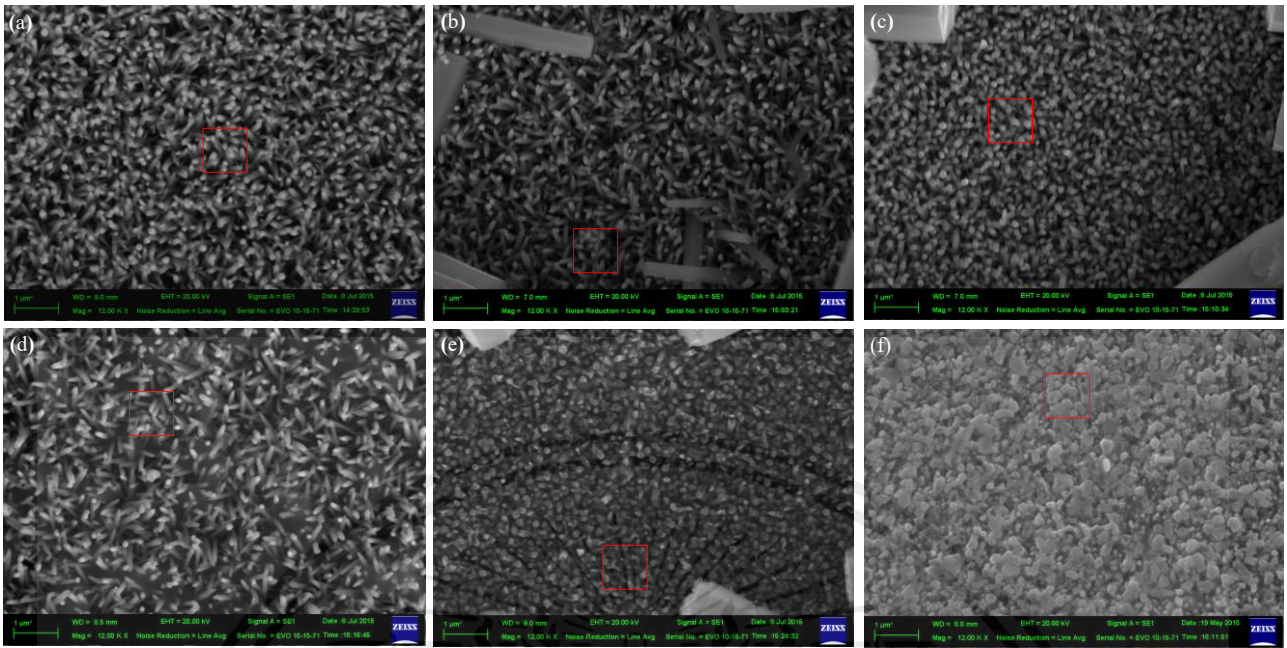
### Instrumentation

Morphologies of as-prepared samples were observed with a scanning electron microscope (SEM, ZEISS EVO MA10). To confirm existence of fluorine content in the samples energy-dispersive X-ray (EDX, Oxford Instruments X-Max<sup>8</sup>) was used. The crystalline structures of all samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis by CuKα with a PANalytical X'Pert Pro. The energy gaps were evaluated by using UV-VIS spectrophotometer in transmission mode and were converted to Tauc plot.

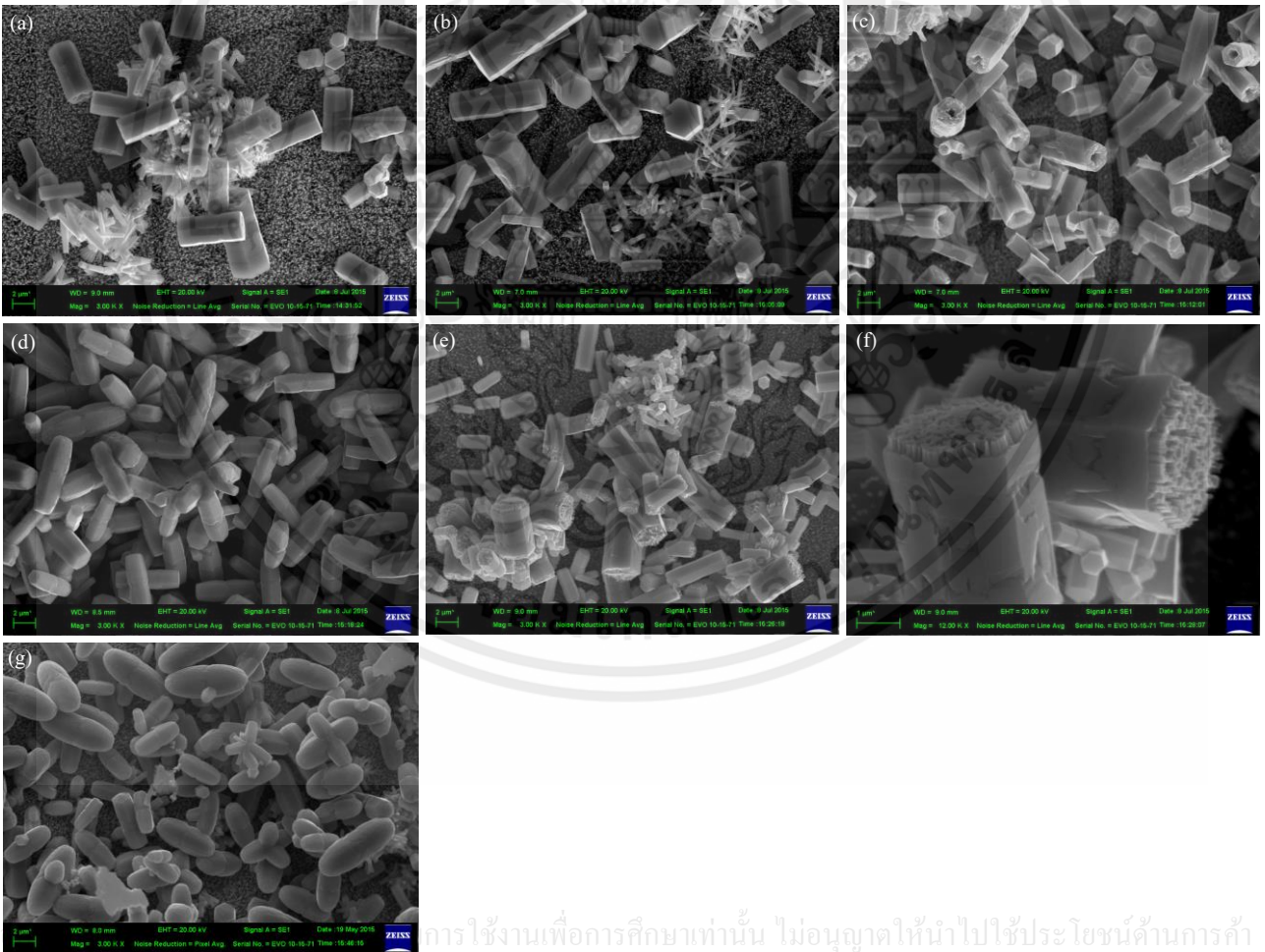
## Results and Discussion

Figure 1. displays the SEM images of F-doped ZnO nanorod synthesized at various hydrothermal temperatures from 80°C to 120°C (Fig.1 (a)-(e)) and undoped ZnO at 90°C (Fig.1 (f)). The average diameter ranges of nanorod for all samples are approximately 80-200 nm dispersed randomly in the substrate. The morphologies of the samples are found to be in form of hexagonal rod structure and needle-like structure depending on hydrothermal temperature. It is further noticed that the density of nanorod tends to increase with increasing hydrothermal temperature. The density of rods as shown by designated red frame area were found to be ~28, 35, 39, 40 and 47 rods/μm<sup>2</sup> for the samples synthesized at 80°C, 90°C, 100°C, 110°C and 120°C, respectively. Figure 2. ((a) and (b)) shows the big cluster of giant hexagonal ZnO rod structures horizontally aligned on ZnO nanorod. After the hydrothermal increases to 100°C (Figure 2. (c)) the structure of giant ZnO rod has a hole in the middle of hexagonal cross section. At 110°C, there is a cleavage at the center of the giant ZnO rod (Figure 2. (d)) and its shape becomes rice-grain-like structure. When temperature increases to 120°C, the giant ZnO possesses further step of nanorod growth at the end of hexagonal cross section (Figure 2. (e)). Figure 2. (f) shows 4 times higher magnification of the giant ZnO at 120°C exhibiting the bundle of nanorod structures at the end of each big rod structure. Figure 2. (g) shows undoped ZnO prepared at 90°C exhibiting the structure of giant ZnO combined between hexagonal and rice-grain-like structure. Figure 3. shows the EDX analysis of F-doped ZnO nanorods synthesized at 110°C indicating that Zn and O are the major elements of the sample with small content of F atom.

The XRD patterns of F-doped ZnO nanorods are shown in Figure 4. All diffraction patterns are nicely matched with hexagonal ZnO (JCPDS no. 36-1451) and no phase of impurities can be detected. It can be clearly seen that the intensity of (002) diffraction peak is maximum at 80°C. This result confirms that ZnO nanorod growth orientation is preferably along the c-axis at 80°C. As hydrothermal temperature increased, the intensity of (100) diffraction peak increased drastically due to the cluster of horizontally-aligned ZnO structures lying on the top of vertically-aligned ZnO nanorod layer. Possible growth mechanism of ZnO is proposed for aqueous chemical solution deposition. Oswald ripening process could be responsible for explaining the growth of larger particle from a single crystal. During the hydrothermal process, the nuclei for the growth of ZnO can be initiated and agglomeration of the ZnO nanoparticles can further occur in different growth direction that can reduce the surface energy depending upon hydrothermal condition during growth.<sup>18,19</sup>

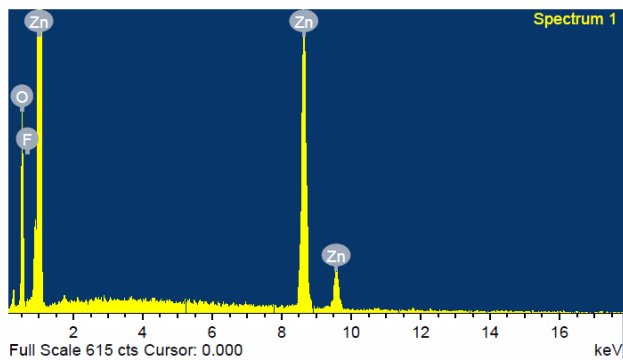


**Figure 1.** SEM images of ZnO nanorod synthesized at hydrothermal temperature of (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 100°C, (d) 110°C, (e) 120°C and (f) undoped ZnO at 90°C.

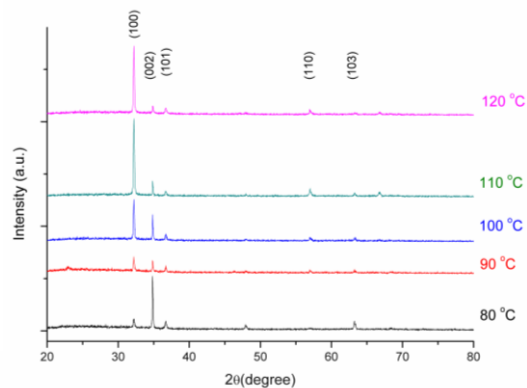


**Figure 2.** SEM images of giant hexagonal F-doped ZnO rod-like structures synthesized at hydrothermal temperature of (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 100°C, (d) 110°C, (e) 120°C, (f) 4 times higher magnification of giant hexagonal ZnO rod synthesized at 120°C and (g) undoped ZnO synthesized at 90°C.

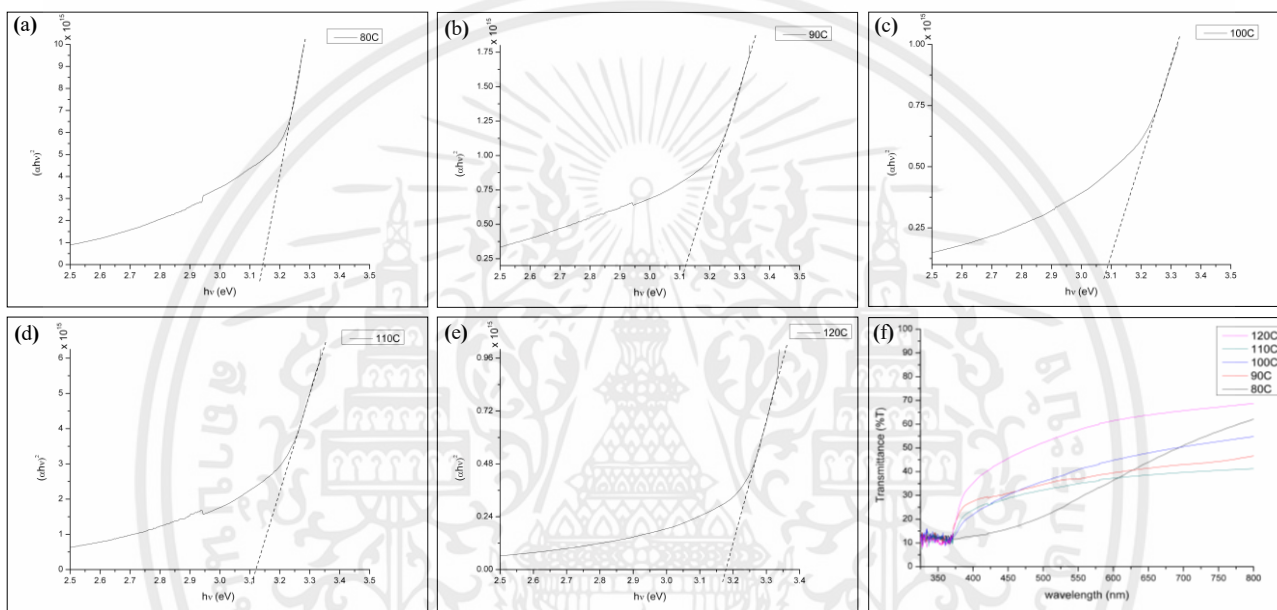
การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า



**Figure 3.** EDX analysis of F-doped ZnO nanorod film synthesized at 110°C.



**Figure 4.** XRD pattern of hexagonal ZnO nanorod synthesized at various hydrothermal temperatures.



**Figure 5.** Tauc plot of F-doped ZnO nanorod film synthesized at hydrothermal temperature of (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 100°C, (d) 110°C, (e) 120°C and (f) transmittance spectra of F-doped ZnO nanorod film.

In order to obtain the energy gap of F-doped ZnO nanorod, their UV-Vis spectra were converted to Tauc plot as shown in Figure 5. It can be noticed that the energy gap of F-doped ZnO sample are steady with increasing hydrothermal temperature and found to be 3.14, 3.12, 3.09, 3.12 and 3.18 eV for 80, 90, 100, 110 and 120°C, respectively. It is additionally noticed that their energy gaps are lower than the typical value of bare ZnO (3.30 eV). This feature could be influenced by the incorporation of F dopant into ZnO lattice causing impurity or defect level and inducing the reduction of optical band gap of the matrix.<sup>20</sup> Figure 5. (f) shows transmittance spectra of F-doped ZnO nanorod film indicating moderate transparency of the film (<70%) in visible region. This inferiority in transparency may possibly due to thick nanorod layer grown on seeding ZnO thin film layer that can act as light scattering layer.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

Where,  $\alpha$  is absorption coefficient,  $h\nu$  is photon energy,  $A$  is constant and  $E_g$  is optical band gap.

### Conclusions

This work reports the hydrothermal growth of ZnO nanorod onto glass substrate with a ZnO seeding layer prepared by spin coating. The physical structure and size of ZnO:F nanorod are steady with diameter range of 80-200 nm. After hydrothermal process, the nanorod possessed small and well-defined vertically aligned ZnO nanorod on seed layer in

combination with giant hexagonal ZnO rod structure horizontally aligned on them. In addition, at 120°C the giant hexagonal ZnO rod has a nanorod growth from hexagonal cross section. It is additionally noticed that hydrothermal temperature has insignificant effect on the variation of its optical band gap of the sample.

**Acknowledgement.** This work has been supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) research fund and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to thank Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.

### References

- (1) Chen, S.; Lin, L.; Liu, J.; Lv, P.; Wu, X.; Zheng, W.; Qu, Y.; Lai, F. *Journal of Alloy and Compounds*. **2015**, 644, 378-382.
- (2) Llusca, M.; López-Vidrier, J.; Lauzurica, S.; Sánchez-Aniorte, M.I.; Antony, A.; Molpeceres, C.; Hernández, S.; Garrido, B.; Bertomeu, J. *Journal of Luminescence*. **2015**, 167, 101-105.
- (3) Rahman, M.M.; Asiri, A.M. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2015**, 214, 82-91
- (4) Muthulingam, S.; Lee, I.H.; Uthirakumar, P. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, 455, 101-109.

- (5) Li, Y.R.; Wan, C.Y.; Chang, C.T.; Tsai, W.L.; Huang, Y.C.; Wang, K.Y.; Yang, P.Y.; Cheng, H.C. *Vacuum*. **2015**, 118, 48-54.
- (6) Yang, Y.; Wang, C.; Li, H.D.; Lin, Q. *Applied Surface Science*. **2013**, 270, 260-266.
- (7) Tian, T.; Xing, J.J.; Cheng, L.; Zheng, L.; Ruan, W.; Ruan, X.; Li, G. *Ceramics International*. **2015**, 41, S774-S778.
- (8) Ocakoglu, K.; Mansour, Sh.A.; Yildirimcan, S.; Al-Ghamdi, A.A.; El-Tantawy, F.; Yakuphanoglu, F. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2015**, 148, 362-368.
- (9) Rai, P.; Yu, Y.T. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2012**, 173, 58-65.
- (10) Diao, K.; Zhang, J.; Zhou, M.; Tang, Y.; Wang, S.; Cui, X. *Applied Surface Science*. **2014**, 317, 220-225.
- (11) Xi, Y.; Hu, C.G.; Han, X.Y.; Xiong, Y.F.; Gao, P.X.; Liu, G.B. *Solid State Communications*. **2007**, 141, 506-509.
- (12) Eswar, K.A.; Rouhi, J.; Husairi, F.S.; Dalvand, R.; Alrokayan, S.A.H.; Khan, H.A.; Mahmood, M.R.; Abdullah, S. *Journal of Molecular Structure*. **2014**, 1074, 140-143.
- (13) Sun, H.; Wang, L.; Chu, D.; Ma, Z.; Wang, A.; Zheng, Y.; Wang, L. *Ceramics International*. **2014**, 40, 16465-16473.
- (14) Senol, S.D.; Ozturk, O.; Terzioğlu, C. *Ceramics International*. **2015**, 41, 11194-11201.
- (15) Behzadnia, A.; Montazer, M.; Rad, M.M. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **2015**, 149, 103-115.
- (16) Yu, W.; Zhang, J.; Peng, T. *Applied Catalysis B: Environmental*. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.031>
- (17) Chop, Y.J.; Kang, K.M.; Park, H.H. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2015**, 132, 403-409.
- (18) Tsai, J.K.; Meen, T.H.; Wu, T.C.; Lai, Y.D.; He, Y.K. *Microelectronic Engineering*. **2015**, 148, 55-58.
- (19) Polsongkram, D.; Chamninok, P.; Pukird, S.; Chow, L.; Lupan, O.; Chai, G.; Khallaf, H.; Park, S.; Schulte, A. *Physica B*. **2008**, 403, 3713-3717.
- (20) Ravichandran, K.; Sathish, P.; Snega, S.; Karthika, K.; Rajkumar, P.V.; Subha, K.; Sakthivel, B. *Powder Technol.* **2015**, 274, 250-257.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Influence of HMT Concentration in Hydrothermal Process on Structural Properties of ZnO Rod-like Structures

Wuttichai Sinornate<sup>1</sup>, Krisana Chongsri<sup>1</sup> and Wisanu Pecharapa<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology  
Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

\* E-mail : kpewisan@gmail.com

**Abstract**— General synthesis of ZnO rod-like structure via hydrothermal process by using zinc nitrate as Zn<sup>2+</sup> donor and hexamethylenetetramine (HMT) as OH<sup>-</sup> donor has been conducted. In this work, the effort has been made to investigate the effect of OH<sup>-</sup> donor concentration on physical properties of ZnO rod-like structure. The process started from zinc nitrate solution and zinc oxide thin film used as seeding layer. The zinc oxide seeding film was fabricated by spin coating on glass substrate using zinc acetate precursor and annealed at 500 °C for 2 h. The properties of ZnO rod-like structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectrophotometry. Results show ZnO nanorod with diameter ranges of approximately 40-90 nm dispersed randomly on the substrate for all samples. At the HMT concentration of 0.1M, ZnO nanorods are lifted off and aligned on the substrate. The transmittance spectra of the samples show moderate transparency (<70%) in visible region.

**Keywords**— Hydrothermal process, Zinc oxide, Nanorod structures.

### 1. INTRODUCTION

Zinc oxide (ZnO) is a typical n-type semiconductor with wide band gap 3.37 eV and great exciton binding energy of about 60 meV. Because of suitable properties, ZnO-based materials have been utilized for various practical applications including transparent conducting oxides, photodetectors, gas sensors and solar cells<sup>[1-4]</sup>. Up to now, ZnO can be synthesized with various physical and chemical methods such as chemical vapor deposition (CVD), thermal evaporation and hydrothermal processes.<sup>[5-7]</sup> More recently, many kinds of ZnO nanostructure such as nanoparticles, nanorods and nanoflowers with exceptional properties have been synthesized by hydrothermal process<sup>[8-10]</sup>. hexamethylenetetramine (HMT), a high water-soluble, is a weak base and pH buffer that can be used as general precursor for OH<sup>-</sup> donor. HMT can be hydrolyzed for producing HCHO, NH<sub>3</sub> and a large amount of OH<sup>-</sup><sup>[11-12]</sup>. The effect of HMT concentration on ZnO structure produced by hydrothermal process is therefore of interest.

In this work, we report one-step hydrothermal process used to prepare ZnO nanorod on glass substrate. The influence of concentration of HMT on its physical property and structure was also investigated.

### 2. Experimental details

The zinc oxide seed layers were prepared by zinc acetate dehydrate (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) and diethanolamine (DEA) in absolute ethanol and stirred until the solution became clear then coated on glass substrates 8 times. After spin coating, the films were annealed in a furnace at 500 °C for 2 h to form ZnO seeding film layer.

The solution for growth of ZnO nanorod was prepared by adding 0.05M zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) and HMT into 40 mL deionized water.

The concentration of HMT was varied. The coated glass substrate was dipped into a solution in a Teflon autoclave for hydrothermal synthesis. ZnO nanorod were obtained by steady ambience system for 4 h. The hydrothermal temperature was fixed at 90 °C. Finally, the as-prepared were sonicated in ultrasonic cleaner to remove white cluster on the substrate and dried in air at 100 °C.

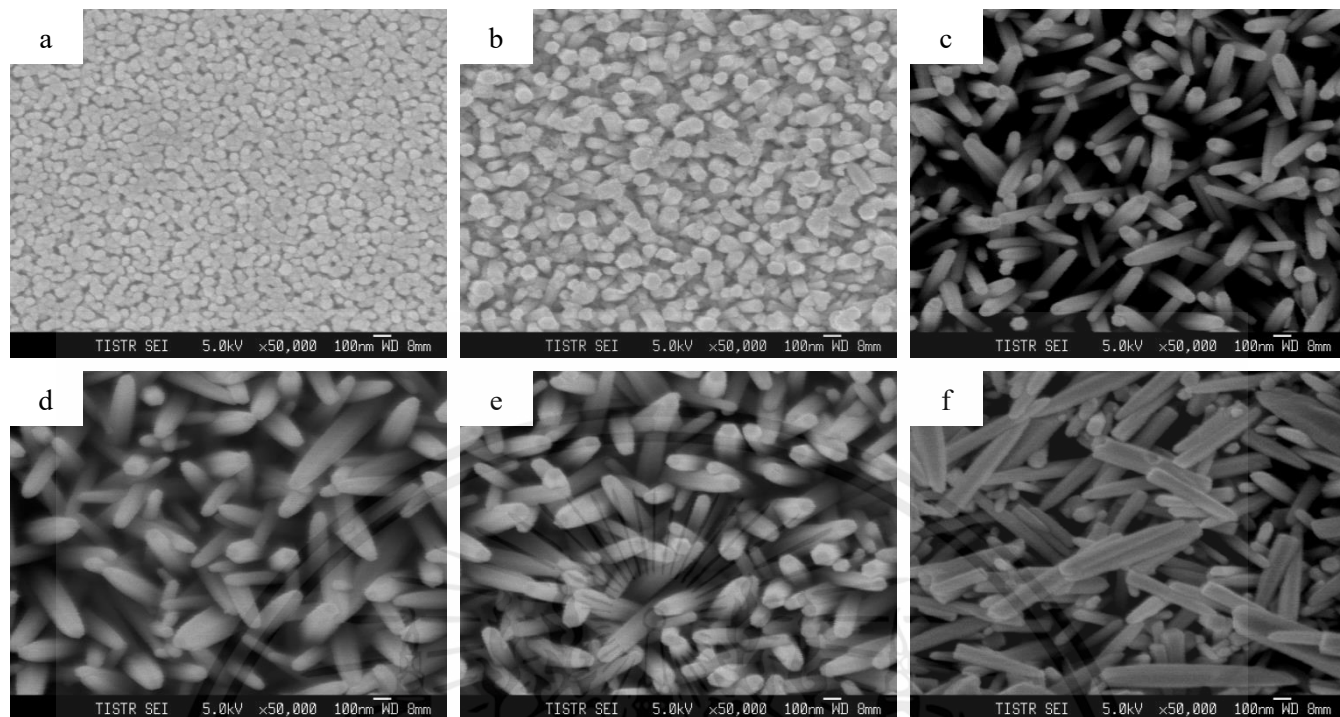
Morphologies of the samples were observed with a field emission scanning electron microscope (FESEM, JEOL JSM-6340F). The crystalline structures were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis by CuKα with a PANalytical X'Pert Pro. UV-Visible transmission spectra were recorded in range 300-800 nm using Thermo Scientific Helios Gamma.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

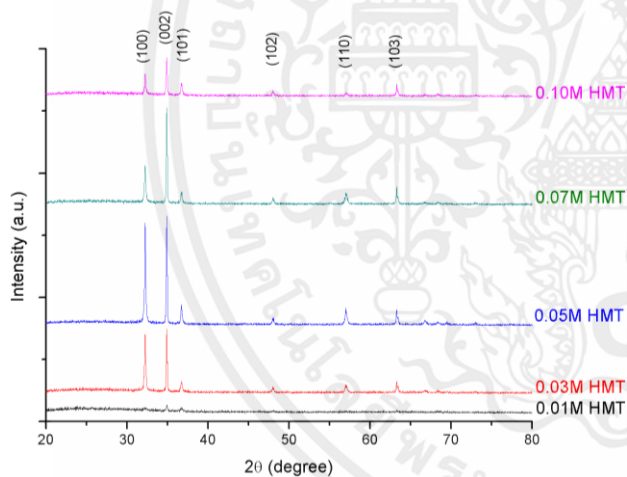
Fig. 1. displays the SEM images of ZnO seeding layer (Fig.1 (a)) and ZnO nanorod synthesized at various HMT concentration from 0.01M to 0.1 M (Fig. 1 (e)-(f)). The average size diameter ranges of nanorod for all samples are approximately 40-90 nm dispersed randomly on the substrate and average diameter of ZnO nanoparticle for seeding layer is approximately 43 nm.

As observed in Fig. 1 (f), at HMT concentration of 0.1 M the ZnO nanorods are lifted off from glass substrate and align horizontally on other nanorod. The average length of ZnO nanorod is approximately 620 nm.

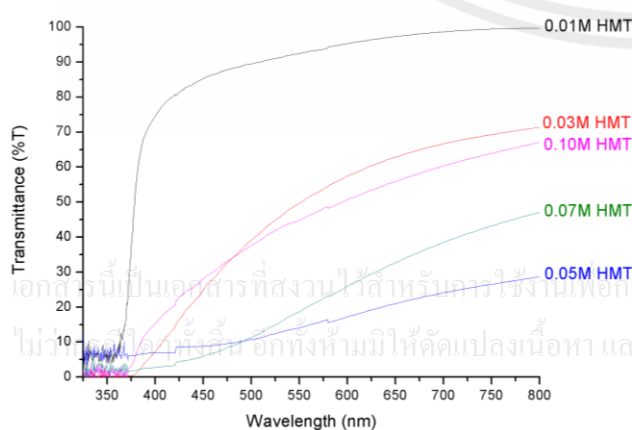
The growth mechanism of ZnO nanorod from Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and HMT can be explained in details. When the HMT concentration increases, OH<sup>-</sup> concentration consequently increases leading to the increase in Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Increasing amount of this intermediate product could result to the further growth the ZnO nanorods with longer length than the rods synthesized at low HMT concentration<sup>[13-14]</sup>.



**Fig. 1.** SEM image of ZnO nanorod synthesized by various HMT concentration (a) ZnO seeding layer, (b) 0.01M, (c) 0.03M, (d) 0.05M, (e) 0.07M and (f) 0.1M.

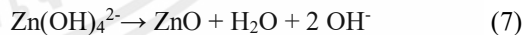
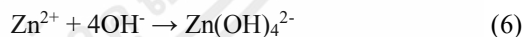
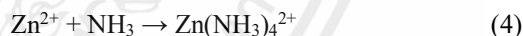


**Fig. 2.** XRD patterns of ZnO nanorod synthesized by various HMT concentration.



**Fig. 3.** Transmittance spectra of ZnO nanorod film.

Possible reactions during hydrothermal process of ZnO nanorod growth using HMT as OH<sup>-</sup> donors can be described as follows:



The XRD patterns of ZnO nanorod are shown in Fig. 2. All diffraction patterns are nicely matched with hexagonal ZnO (JCPDS no. 36-1451) and no impurities phase are detected. This result confirms that ZnO nanorod growth orientation is preferably along the c-axis.

At HMT concentration of 0.03 to 0.05M, the XRD patterns exhibit that the intensity of (100) peak is in the same value of (002) diffraction peak. This feature may be due to the fact that the samples have a number of horizontally-aligned ZnO rods on the top of vertically-grown rod structure.

Fig. 3 shows transmittance spectra of the ZnO nanorod film indicating moderate transparency of the film (<70%) in visible region. For the samples prepared at HMT concentration of 0.05 and 0.07M, transparency of the film is less than 50%. This inferiority in transparency may possibly be due to the giant ZnO rods aligned on the top of the

film and thick nanorod layer on the ZnO thin film layer that can act light scattering layer or light trapping layer.

#### 4. CONCLUSIONS

This work reports the hydrothermal growth of ZnO nanorods onto glass substrate with a ZnO seeding layer prepared by sol-gel spin coating. The average diameter of ZnO nanoparticle for seeding layer is about 43 nm. After hydrothermal process, the nanorods possessed small and well-defined vertically aligned ZnO nanorod on seeding layer with average diameter range 40-90 nm. In addition, at HMT concentration, 0.1M the ZnO nanorods are lifted off and horizontally align on the glass substrate.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) research fund and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to thank Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.

#### 6. REFERENCES

- [1] Tang, Y.; Luo, L.; Chen, Z.; Jiang, Y.; Jia, Z. and Xu, L. 2007. Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates. *Electrochemistry Communications* 9: 289-292.
- [2] Ye, X.; Liu, H.; Hu, N.; Wang, J.; Li, M. and Zhang, Y. 2015. A novel photoconductive UV detector based on ZnO/RGO composite with enhanced photoresponse performance. *Materials Letters* 150: 126-129
- [3] Mirzaei, A.; Park, S.; Kheel, H.; Sun, G.J.; Lee, S. and Lee, C. 2016. ZnO-capped nanorod gas sensors. *Ceramics International* 42: 6187-6197.
- [4] Tubtimtae, A. and Lee, M.W. 2012. ZnO nanorods on undoped and indium-doped ZnO thin films as a TCO layer on nonconductive glass for dye-sensitized solar cells. *Superlattices and Microstructures* 52: 987-996.
- [5] Duan, X.; Chen, G.; Guo, L.; Zhu, Y.; Ye, H. and Yu, Y. 2015. A template-free CVD route to synthesize hierarchical porous ZnO films. *Superlattices and Microstructures* 88: 501-507.
- [6] Srivatsa, K.M.K.; Chhikara, D. and Senthil Kumar, M. 2012. Effect of Oxygen Admittance Temperature on the Growth of ZnO Microcrystals by Thermal Evaporation Technique. *J. Mater. Sci. Technol.* 28(4): 317-320.
- [7] Bao, Y.; Wang, C. and Ma, J.Z. 2016. A two-step hydrothermal route for synthesis hollow urchin-like ZnO microspheres. *Ceramics International* 42: 10289-10296.
- [8] Petrović, Z.; Ristić, M.; Marciuš, M.; Ivanda, M.; Đurina, V. and Musić, S. 2016. Hydrothermal processing of electrospun fibers in the synthesis of 1D ZnO nanoparticles. *Materials Letters* 176: 278-281.
- [9] Yilmaz, C. and Unal, U. 2016. Effect of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration in hydrothermal-electrochemical deposition on morphology and photoelectrochemical properties of ZnO nanorods. *Applied Surface Science* 368: 456-463.
- [10] Pant, H.R.; Pant, B.; Shama, R.K.; Amarjargal, A.;

Kim, H.J.; Park, C.H.; Tijing, L.D. and Kim, C.S. 2013. Antibacterial and photocatalytic properties of Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO nano-flowers prepared by facile one-pot hydrothermal process. *Ceramics International* 39: 1503-1510.

[11] Gao, X.; Li, X. and Yu W. 2005. Flowerlike ZnO Nanostructures via Hexamethylenetetramine-Assisted Thermolysis of Zinc-Ethylenediamine Complex. *J. Phys. Chem. B* 109: 1155-1161.

[12] Xu, S. and Wang, L. 2011. One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. *Nano Res.* 4(11): 1013-1098.

[13] Wang, H.; Xio, J.; Yan, K. and Duan, M. 2011. Growth Mechanism of Different Morphologies of ZnO Crystals Prepared by Hydrothermal Method. *J. Mater. Sci. Technol.* 27(2): 153-158.

[14] Polsongkram, D.; Chamminok, P.; Chow, L.; Lupan, O.; Chai, G.; Khallaf, H.; Park, S. and Schulte, A. 2008. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B* 403: 3713-3717.

การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Effect of F incorporation on physical and optical properties of hydrothermally grown ZnO nanorods

Wuttichai Sinornate<sup>a,\*</sup>, Krisana Chongsri<sup>a</sup>, Kanokthip Boonyarattanakalin<sup>a</sup> and Wisanu Pecharapa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

---

## Abstract

F-doped ZnO nanorods were synthesized via hydrothermal process with variation of Fluorine doping contents (0-10%) starting from zinc oxide thin film as a seeding layer for nanorod growth. The zinc oxide seeding thin film was prepared by sol-gel spin coating at 2000 rpm on glass substrate using zinc acetate precursor with annealing at 500°C in air for 2 h. Ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) was used as F doping precursor. The properties of F-doped ZnO nanorods were characterized by field emission electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and UV-Visible spectrophotometer. Corresponding results indicated that growth of ZnO:F nanorods with good crystallinity and grown in (002) plane in undoped ZnO and F-doped ZnO 5%. The average size diameter of undoped and F-doped ZnO nanorods at 3%, 5% and 10% are 56, 96, 70 and 103 nm, respectively. From cross section images the average length of undoped and F-doped ZnO nanorods at 3%, 5% and 10% are 400, 375, 199 and 478 nm, respectively. The transmittance spectra shows moderate transparency (<80%) of the ZnO nanorod film in visible region with corresponding band gap range of 3.25-3.28 eV.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of 5th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2016)

*Keywords:* Hydrothermal process; Zinc oxide; Nanorod structure.

---

## 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is well recognized wide band gap metal-oxide based semiconductor regarding to exceptional properties including wide optical band gap (3.37 eV at room temperature) with large free exciton binding energy of 60 meV [1], high optical gain [2], high thermal and mechanical stabilities [3]. Various morphologies and architectures ZnO nanostructures such as nanoparticle [4], nanosheet [5], nanoflower [6] and nanowire [7] have been extensively synthesized and reported. Owing to one-dimensional structure with high crystallinity and preferred orientation upon growth conditions, ZnO nanorod has been widely used in various applications such as transparent conductive oxide [8], solar cell [9], chemical sensor [10] and UV photosensor [11]. ZnO nanorod can be produced by various physical and chemical methods such as thermal evaporation [12], chemical vapor deposition (CVD) [13], vapor-liquid-solid (VLS) [14] and hydrothermal processes [15]. Many works have claimed that the doping of transition and representative element, such as Ni, Fe, Cu, Al and Ga [16-18] into ZnO can provide much better properties, e.g., optical, conductivity and sensing properties. However, there are still few studies focusing on non-metal element doped ZnO by hydrothermal process.

In this work, we report a facile one step hydrothermal process for synthesis of F-doped zinc oxide nanorod structure onto glass substrate. Effect of F incorporation on physical and optical properties of ZnO nanorods is investigated.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. Experimental

### 2.1. Seeding layer

The zinc oxide seeding film layer was prepared by sol-gel spin coating. Zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and diethanolamine (DEA) in absolute ethanol was vigorously stirred until the solution became clear and was aged for 24 h to obtain the starting gel precursor. The prepared precursor was coated on glass substrates 8 times with baking process for each coating. After spin coating, the films were annealed in a furnace at  $500^\circ\text{C}$  for 2 h to form ZnO seeding film layer.

### 2.2. Hydrothermal

The solution for growth of ZnO nanorods was prepared by adding 0.05M zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 0.05M HMT and ammonium fluoride ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) designated as F doping source into 40 mL deionized water. The concentration of fluorine dopant was varied from 0 to 10%mol. The coated glass substrate was placed upside-down into a solution in a Teflon autoclave for hydrothermal synthesis. The hydrothermal process was conducted for 4 h at  $90^\circ\text{C}$  in steady ambience system. The same process of hydrothermally grown ZnO nanorods could be found elsewhere [19-20]. Finally, the as-prepared products were washed by ethanol for several times in order to remove white cluster on the back of substrate and finally dried in air at  $100^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Characterizations

Morphologies of the samples were observed with a field emission scanning electron microscope (FESEM, HITACHI-S4700). Existence of fluorine content in the sample was monitored by an energy-dispersive X-ray (EDX, Bruker AXS Quantax 4010). The crystalline structures were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis using  $\text{CuK}_\alpha$  wavelength (Rigaku SmartLab). UV-Visible transmission spectra were recorded in range 325-800 nm using Thermo Scientific Helios Gamma.

## 3. Results and discussion

The XRD patterns of F-doped ZnO nanorods are shown in Fig. 1. All diffraction patterns are nicely matched with hexagonal wurtzite phase of ZnO (JCPDS no. 36-1451) and no impurity phase is detected. It evidently shows the dominance of (002) diffraction peak for all samples. The result confirms the preferable growth orientation along the c-axis of as-grown ZnO nanorods. Moreover, undoped nanorod sample exhibits the superiority in c-axis preferential growth direction to the others. As the F doping content increases, the deterioration in c-axis growth significantly appears. This feature indicates that the incorporation of F atom may cause the inhibition of (002) direction. In additional, as the F doping content elevates to 10%, the samples exhibits no preferential growth direction accompanying two peaks of (002) and (101) with comparably peak intensity [21].

Fig. 2 displays the FESEM images of as-hydrothermally grown ZnO nanorod films. The morphology of ZnO seeding layer is shown in Fig. 2 (a) and ZnO nanorods synthesized by various fluorine doping concentrations from 0 to 10% are illustrated in Fig. 2 (b-e). The average size of ZnO nanoparticles as seeding layer is approximately 33 nm. The undoped ZnO nanorods as observed in Fig. 2(b) show hexagonal shape with average size in diameter of 56 nm. For 3% and 10% F-doped samples as shown in Fig. 2 (c) and (e), average diameter of ZnO nanorods increases to 96 and 103 nm, respectively. The morphologies of F-doped ZnO nanorods with doping concentration of 3 and 10% reveal the incomplete growth of hexagonal ZnO. However, at 5% doping content as noticed in Fig. 2(d), the corresponding sample exhibits the relatively good hexagonal ZnO nanorod with average diameter of 70 nm. In addition, diameter size distribution of F-doped ZnO nanorods with various doping contents is shown in Fig. 2(f). It is noticed that the diameter size tends to increase with increasing F doping content.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The thicknesses of ZnO nanorod film were evaluated by cross section images as seen in Fig. 3. It is clearly seen that the average thickness of film ZnO seeding layer, undoped ZnO and F-doped ZnO with doping content of 3 to 10% are found to be 75 nm, 400 nm, 357 nm, 199 nm and 478 nm, respectively. This variation in rod size of ZnO during hydrothermal growth with F-doping content could be due to incomplete growth of hexagonal ZnO nanorod depending on the ratio of zinc nitrate hexahydrate and HMT. This ratio of precursor is no longer at 1:1 when adding F dopant leading to the difference in size and shape of as-synthesized rods.

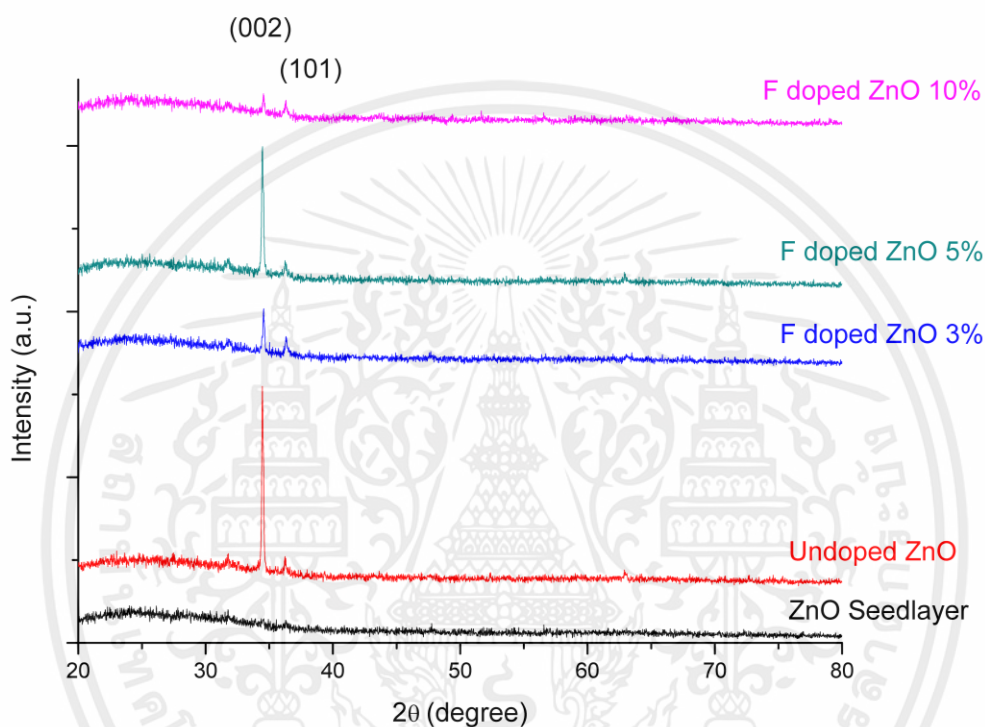
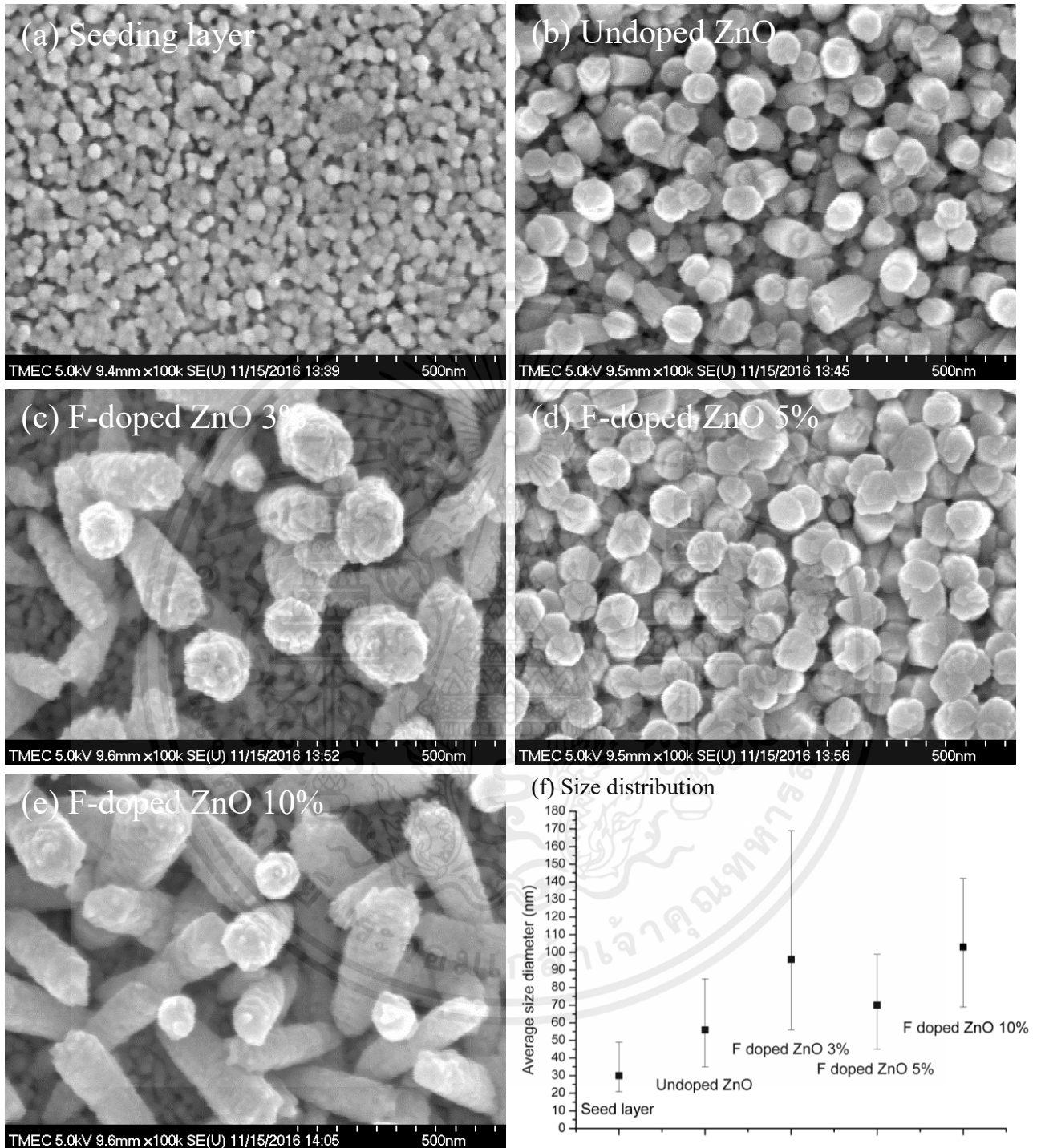


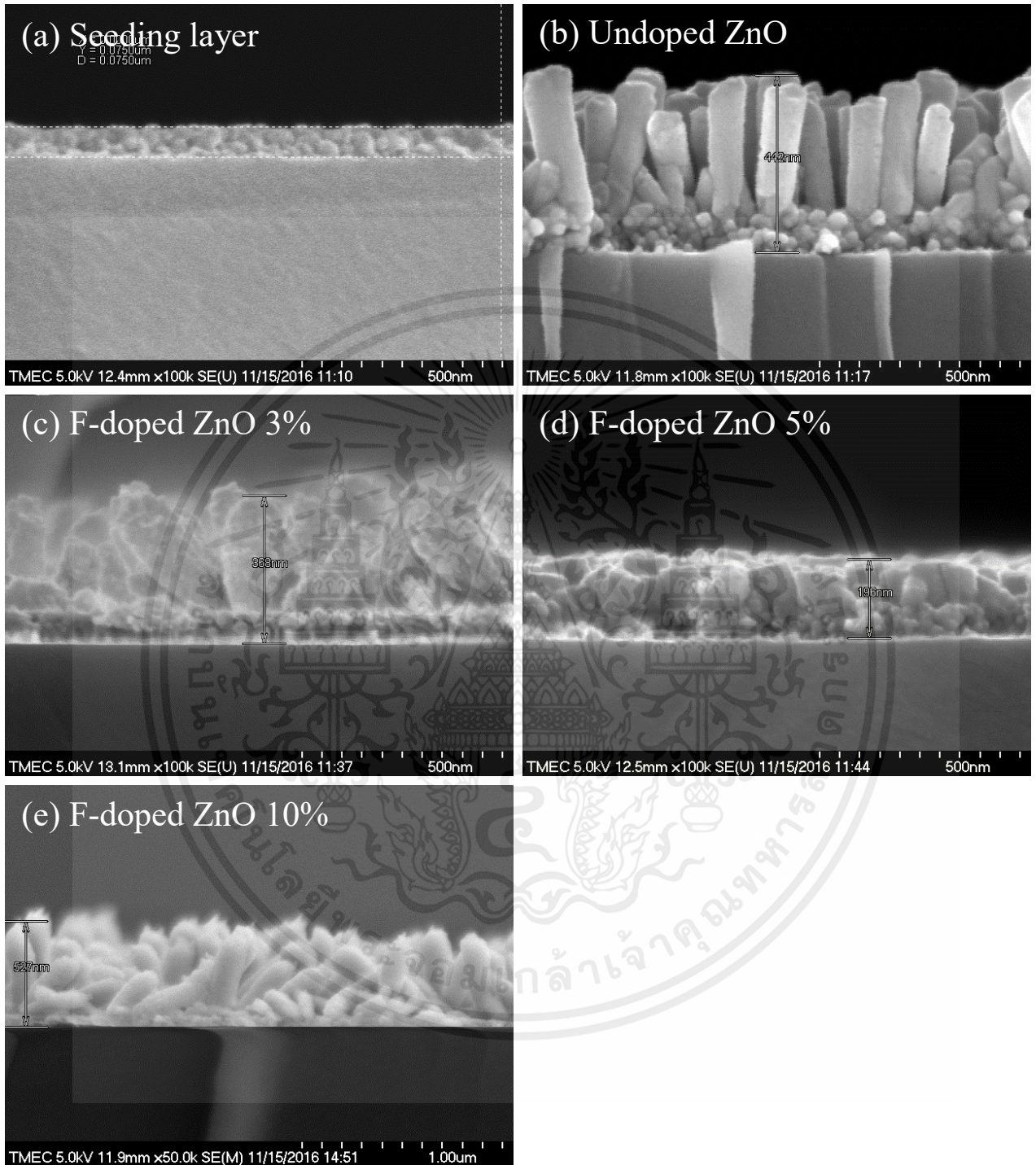
Fig.1. XRD patterns of hydrothermally grown ZnO nanorods with various fluorine doping contents.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Fig.2** FESEM images of (a) ZnO seeding layer, (b) undoped ZnO, (c) 3%F-doped ZnO, (d) 5% F-doped ZnO,(e) 10% F-doped ZnO and (f) size distribution.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Fig. 3** Cross section image of (a) ZnO seeding layer, (b) undoped ZnO, (c) 3%F-doped ZnO, (d) 5% F-doped ZnO and (e) 10% F-doped ZnO.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

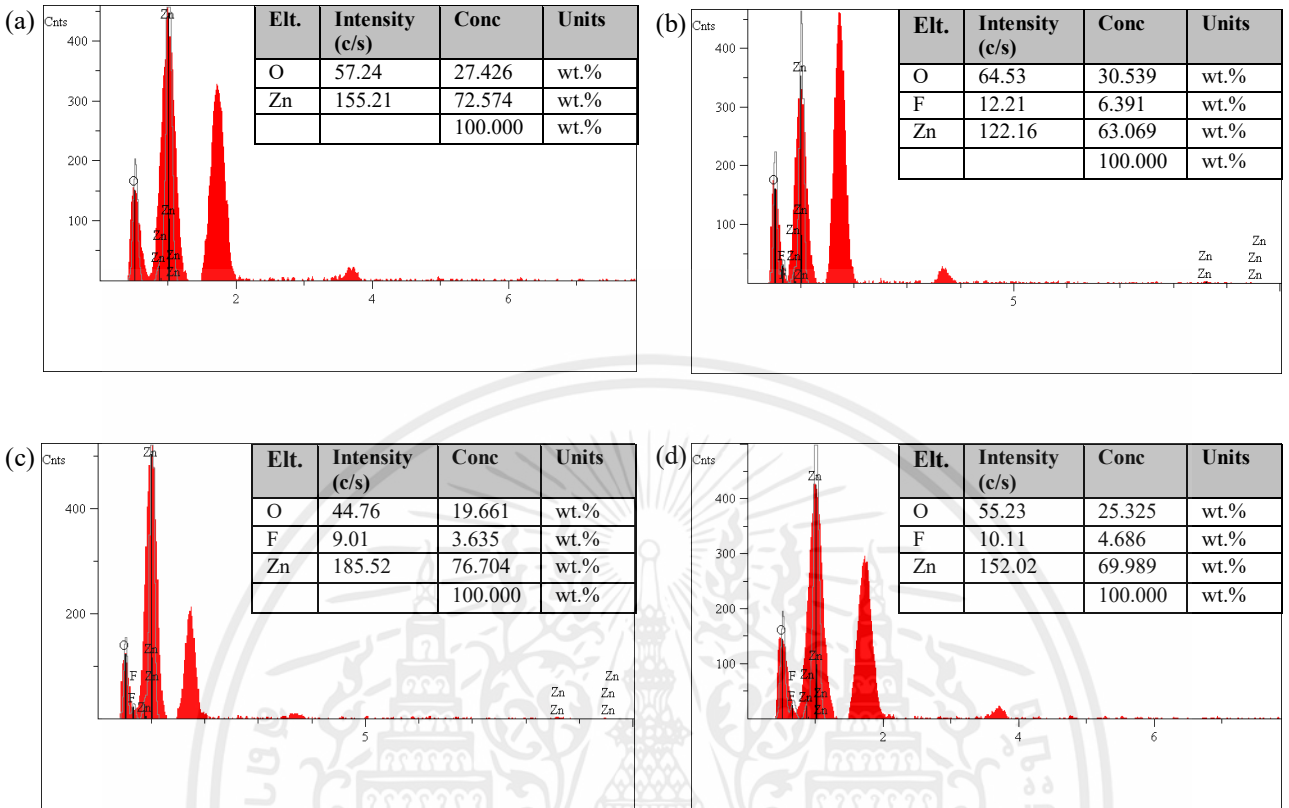


Fig.4 EDX analysis of (a) undoped ZnO, (b) 3%F-doped ZnO, (c) 5% F-doped ZnO and (d) 10% F-doped ZnO.

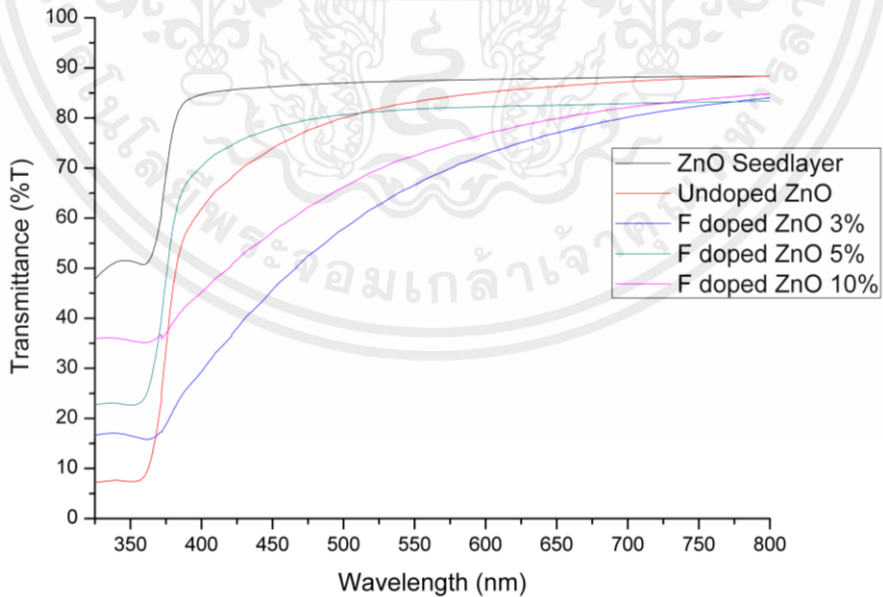


Fig.5 Transmittance spectra of ZnO seeding layer and F-doped ZnO nanorods with different doping contents.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

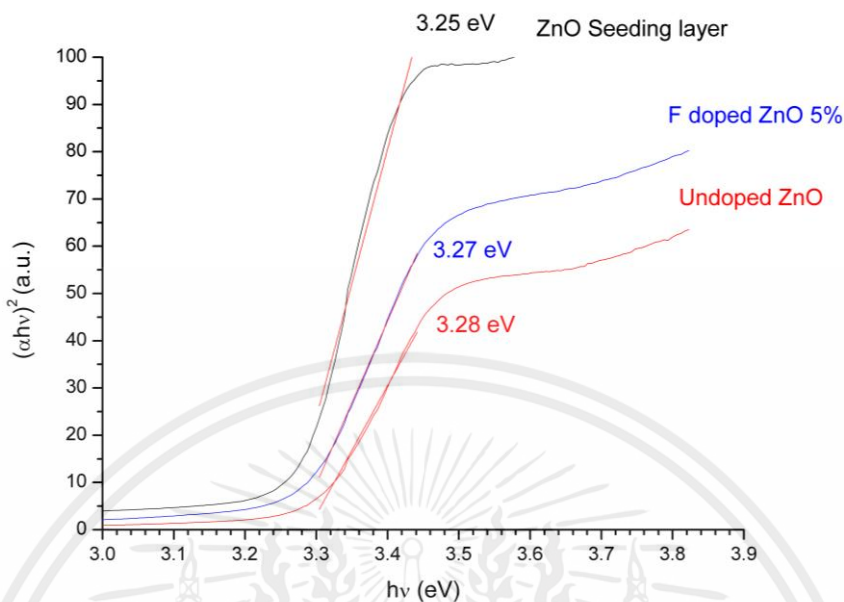


Fig. 6 Tauc plot of F-doped ZnO samples with estimated optical band gaps.

Fig.4. shows the EDX analyses of F-doped ZnO nanorods indicating that Zn and O are the major elements of the sample with small content of F atom that confirms the good incorporation of F into ZnO matrix. Fig.5. shows transmittance spectra of ZnO seeding layer and ZnO nanorods indicating moderate transparency of the ZnO film (<80%) in visible region. For the samples prepared at F doping content of 3 and 10%, Transparency of the ZnO film is less than 70% in blue visible region. This inferiority in transparency may possible due to sloping of F-doped nanorods with irregular shape that can act light scattering layer obstructing the light penetration through the ZnO nanorod film. The band gap of all samples can be interpreted from the absorption edge of their transmission spectra using Tauc equation as expressed in Equation (1),

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \tag{1}$$

where,  $\alpha$  is absorption coefficient,  $h\nu$  is photon energy,  $A$  is constant and  $E_g$  is optical band gap. As seen in Fig. 6, the corresponding band gap of seeding layer thin film of ZnO is approximately 3.25 eV. As compared to undoped ZnO nanorod film with band gap of 3.28 eV, the doped sample exhibits slightly decreasing band gap of about 10 meV. The decrease of band gap with incorporation of F dopant may be attributed to increasing of the defects or impurities when doping [22].

#### 4. Conclusions

This work reports the hydrothermal growth of F-doped ZnO nanorod onto glass substrate with a ZnO seeding layer prepared by sol-gel spin coating. The average diameter size of undoped and F-doped ZnO nanorod are range of 60 to 120 nm. From cross section images the average length of undoped and F-doped ZnO nanorod are range of 190 to 500 nm. The well-defined nanorods and growth orientation along the c-axis on seeding layer could be influenced by F dopant. The transmittance spectra of the films with F doping content of 3 and 10% show less transparency to the other due to the ill-defined rod structure that can increase the light scattering of the film.

## Acknowledgements

This work has been supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) research fund and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Author would like to thank College of Nanotechnology for XRD measurement.

## References

- [1] M. Yang, G. Yin, Z. Huang, X. Liao, Y. Kang, Y. Yao, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 2917-2921.
- [2] C.H. Chen, C.T. Lee, J. Electron. Matter. 45 (2016) 4854-4858.
- [3] Kh.T. Igamberdiev, Sh.U. Yuldashev, S.S. Kurbanov, T.W. Kang, P.K. Khabibullaev, Sh.M. Rakhimova, V.O. Pelenovich, A.G. Shashkov, J. Eng. Phys. Thermophys. 4 (2010) 863-868.
- [4] V.K. Kottharangannagari, K. Krishnan, Matter. Des. 109 (2016) 590-595.
- [5] Fengping Peng, Qiang Zhou, Chunhua Lu, Yaru Ni, Jiahui Kou, Zhongzi Xu, Appl. Surf. Sci. 394 (2017) 115-124.
- [6] R.A. Wahyuono, C. Schmidt, A. Dellith, J. Dellith, M. Schulz, M. Seyring, M. Rettenmayr, J. Plentz, B. Dietzek, Open. Chem. 14 (2016) 158-169.
- [7] T. Marimuthu, N. Anandhan, R. Thangamuthu, S. Surya, J. Alloys. Compd. 693 (2017) 1011-1019.
- [8] H.T. Chou, H.C. Hsu, Solid-State Electron. 116 (2016) 15-21.
- [9] A. Ghosh, R. Thangavel, A. Gupta, J. Alloys. Compd. 694 (2017) 394-400.
- [10] S. Mu, R. Li, C. Lv, W. Xu, X. Guo, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 730-740.
- [11] T. Guo, Y. Luo, Y. Zhang, Y.H. Lin, C.W. Nah, Cryst. Growth Des. 14 (2014) 2329-2334.
- [12] O. Koshy, M.A. Khadar, Appl. Surf. Sci. 346 (2015) 528-533.
- [13] N.D. Md Sin, A.K. Shafura, M.F. Malek, M.H. Mamat, M. Rusop, Matter. Sci. Eng. 83 (2015).
- [14] N.H. Alvi, W.U. Hassan, B. Farooq, O. Nur, M. Willander, Matter. Lett. 106 (2013) 158-163.
- [15] A.M. Holi, Z. Zainai, Z.A. Talib, H.N. Lim, C.C. Ysp, S.K. Chang, A.K. Ayal, Optik. 127 (2016) 11111-11118.
- [16] X. Wu, Z. Wei, L. Zhang, C. Zhang, H. Yang, J. Jiang, Ceram. Int. 40 (2014) 14635-14640.
- [17] M. Chakraborty, P. Mahapatra, R. Thangavel, Thin Solid Films. 612 (2016) 49-54.
- [18] S.J. Young, C.L. Chiou, Microsyst. Technol. (2016).
- [19] X. Dong, P. Yang, R. Shi, Matter. Lett. 135 (2014) 96-98.
- [20] M. Guo, P. Diao, S. Cai, J. Solid. State. Chem. 178 (2005) 1864-1873.
- [21] E. Şennik, S. Kerli, Ü. Alver, Z.Z. Öztürk, Sensor Actuat B-Chem. 216 (2015) 49-56.
- [22] K. Ravichandran, P. Sathish, S. Snega, K. Karthika, P.V. Rajkumar, K. Subha, B. Sakthivel, Powder Technol. 274 (2015) 250-257.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

นายวุฒิชัย สีนอเนตร เกิดเมื่อวันที่ 15 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2536 ในปีการศึกษา 2553 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนศรีสะเกษวิทยาลัย อำเภอเมือง จังหวัดศรีสะเกษ ในปีการศึกษา 2554 ได้เข้าศึกษาที่สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

### การเผยแพร่ผลงานวิจัยทางวิชาการ

#### การเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุม

1. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ 2<sup>nd</sup> International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2015) ในระหว่างวันที่ 28-30 พฤษภาคม 2558
2. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ 10<sup>th</sup> International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT 2015) ในระหว่างวันที่ 17-21 พฤศจิกายน 2558
3. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ International Conference on Science and Technology of Emerging Material 2016 (STEMa) ในระหว่างวันที่ 27-29 กรกฎาคม 2559
4. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ The 5<sup>th</sup> Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2016) ในระหว่างวันที่ 27-29 พฤศจิกายน 2559

#### การตีพิมพ์ผลงานวิจัย

1. Wuttichai Sinornate, Krisana Chongsri and Wisanu Pecharapa, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of ZnO:F Nanorod Structure", *Key Engineering Materials*, Vols. 675-676 (2016) pp. 49-52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้