บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

ZnO เป็นหนึ่งในวัสดุหลายชนิดที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยในยุคปัจจุบันนี้ทั้งในรูปของฟิล์มบางและผงที่มีความละเอียดหรือมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร เนื่องจาก ZnO มีสมบัติที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวหลายอย่างนั่นเอง

ZnO ในธรรมชาติมีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซท์ (wurtzite) หรือเฮกซะโกนัล (hexagonal) ที่ขาดสมมาตรของอะตอมกลาง ส่งผลให้ ZnO แสดงสมบัติเพียซอิโซอิเล็กตริก (piezoelectric) และไพโรอิเล็กตริก (pyroelectric) ที่โดดเด่น ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ทำ mechanical actuator, piezoelectric sensors และ surface wave acoustic devices เป็นต้น ได้เป็นอย่างดี (Zhong, 2004) ยิ่งไปกว่านั้น ZnO ยังสามารถนำมาใช้งานทางด้านโซลาร์เซลล์ ได้อีกด้วย โดย ZnO จะทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันการสูญเสียของโลหะดีบุก (Sn) ในพลาสมาของไฮโดรเจนระหว่างขั้นตอนการเตรียมฟิล์มทินออกไซด์ (SnO_2) ด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี (catalytic chemical vapor deposition) ทั้งนี้หากไม่มีชั้นของ ZnO เป็นตัวป้องกันจะทำให้ปริมาณโลหะ Sn ที่อินเตอร์เฟสลดลงมาก ส่งผลให้การทะลวงผ่านของแสงไปยังชั้นแอกทีฟหรือชั้นที่จะมีการเปลี่ยนพลังงานลดลงอย่างมาก ดังนั้นประสิทธิภาพของโซลาร์เซลล์จึงลดลง (Bao et.al., 1998, Lee et.al., 1996) นอกจากนี้ ZnO ยังมีลักษณะที่เด่นทางด้าน ไฟฟ้า-ศักย์ไฟฟ้า ดังนั้น ZnO จึงมีศักยภาพในการนำไปใช้งานเป็นวาริสเตอร์ที่ความต่างศักย์ต่ำได้ (Fortunato et.al., 2005, Chu et.al., 2000)

ZnO ยังสามารถนำมาใช้ทำเป็นเซ็นเซอร์เพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซได้อีกด้วยไม่ว่าจะเป็นก๊าซที่เป็นอันตรายหรือก๊าซพิษก็ตาม เช่น ก๊าซคลอรีน เนื่องจากเซ็นเซอร์ที่เตรียมจาก ZnO มีความไว (sensitivity) และ ความจำเพาะ (selectivity) กับก๊าซคลอรีน นอกจากนี้เซ็นเซอร์ที่เตรียมจาก ZnO ยังสามารถใช้ตรวจจับก๊าซออกซิเจนได้เป็นอย่างดี (Xinshu et.al., 2004) เนื่องจากกลไกเฉพาะตัวที่เกิดจากช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ที่เป็นข้อบกพร่องที่มีอยู่ในวัสดุ ZnO นั่นเอง นอกจากคลอรีนและออกซิเจนแล้วเซ็นเซอร์ชนิดนี้ยังสามารถใช้ตรวจจับก๊าซ ซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (SF_6) บิวเทน (C_4H_{10}) เอทานอล (C_2H_5OH) และก๊าซโซลีน ได้เช่นกัน (Xu et.al., 2000)

ZnO ที่มีสมบัติด้านการนำไฟฟ้าและความโปร่งแสงสูง (transparency) สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายๆ ด้าน เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไดโอดเปล่งแสง เลเซอร์ไดโอด ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ และวัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเลต เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนี้มีการใช้วัสดุ ZnO แทนการใช้ SnO_2 ที่เจือด้วยอินเดียม (In) มากขึ้น และคาดว่าจะมากขึ้นเรื่อยๆ ในอนาคต (Majumder et.al., 2003, Pearto et.al., 2003)

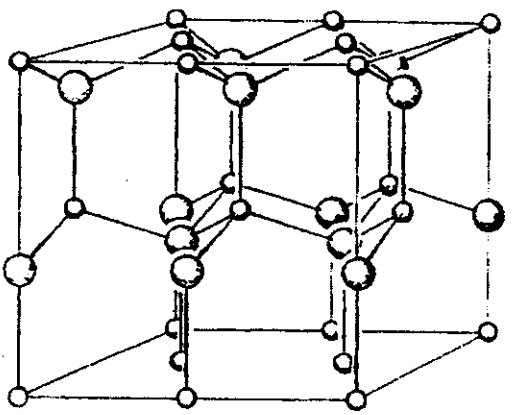
ในธรรมชาติ ZnO เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงาน (energy band gap) กว้างประมาณ 3.37 eV และพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซิตอน (exciton binding energy) สูงประมาณ 60 meV ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น ZnO จึงเป็นตัวเลือกอีกอย่างหนึ่งที่สามารถนำมาใช้งานเป็นยูวีเลเซอร์ (UV laser) และอุปกรณ์ออฟโตอิเล็กทรอนิกในช่วงความยาวคลื่นสั้นได้ (Dong et.al., 2005)

สำหรับลักษณะและสมบัติทั่วๆ ไปของ ZnO แสดงดังในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทั่วๆ ไปของ ZnO (Norton et.al., 2004)

สมบัติ	สัญลักษณ์หรือค่า
ค่าคงตัวแลตทิชที่ 300 K	
a_0	3.2495 Å
c_0	5.2096 Å
c_0/a_0	1.602
	1.633 (โครงสร้างเฮกซะโกนัลในอุดมคติ)
ชื่อหรือสัญลักษณ์ Strukturbericht	B4
ชนิดของโครงสร้าง	ZnS
สัญลักษณ์ Pearson	hP4
กรุ๊ปสเปส	$P6_3mc$
ความหนาแน่น	5.606 g/cm^3
เฟสที่เสถียรที่ 300 K	Wurtzite
จุดหลอมเหลว	1,975 °C
สภาพนำความร้อน	0.6, 1-1.2 WmK^{-1}
สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น	a_0 : $6.5x10^{-6}$ $°C^{-1}$
	c_0 : $3.0x10^{-6}$ $°C^{-1}$
ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	8.656
ดัชนีหักเห	2.008
ช่องว่างพลังงาน	3.4 eV (direct)

ด้วยคุณสมบัติที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้วัสดุ ZnO เป็นที่สนใจในการศึกษาเชิงลึกและการใช้งาน และในปัจจุบันนี้ได้มีการนำวัสดุ ZnO มาใช้งานจริงอย่างกว้างขวางดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเวอร์ตไซท์ของ ZnO เมื่อทรงกลมใหญ่แทนออกซิเจน และทรงกลมเล็กแทนซิงค์

1.2 การสังเคราะห์ผง ZnO ในระดับนาโนเมตร

ปัจจุบันนี้นาโนเทคโนโลยีเข้ามามีบทบาทกับชีวิตมนุษย์มากขึ้น และเป็นสาขาที่มีการเติบโตอย่างรวดเร็วในระยะไม่กี่ปีที่ผ่านมาไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์ การตรวจวิเคราะห์ และการประยุกต์ใช้งานโลหะ สารกึ่งตัวนำ และเซรามิกที่มีขนาดเกรนในระดับนาโนเมตร เนื่องจากวัสดุนาโนนั้นแสดงสมบัติที่แตกต่างไปจากวัสดุที่มีขนาดใหญ่ทั่วๆ ไป ซึ่งเป็นแรงผลักดันที่สำคัญที่ทำให้เกิดการสังเคราะห์อนุภาคนาโนหรือผงในระดับนาโนเมตรขึ้น

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนหรือผงในระดับนาโนเมตรนั้นสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี อาทิเช่น การเตรียมผงในระดับนาโนเมตรด้วยการบดผสมแบบดังเดิม ซึ่งเป็นการทำให้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ถูกบดด้วยลูกบอลในระยะเวลาที่เหมาะสมจนผงที่ได้อยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งเรียกว่ากระบวนการเตรียมจากใหญ่ไปเล็ก (top-down approach) ในทางตรงกันข้ามการเตรียมอนุภาคนาโนนั้นสามารถเตรียมด้วยวิธีการจากเล็กไปใหญ่ (bottom-up approach) ได้เช่นกัน ซึ่งวิธีการเตรียมดังกล่าวส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับการเตรียมทางเคมีหรือการสังเคราะห์ในระบบของสารละลายเป็นสำคัญ

การเตรียมผงเซรามิกหรือผงโลหะผสมให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการทางเคมีสารละลายนั้นสามารถเตรียมได้โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายหรือสารอินทรีย์เป็นตัวทำละลายก็ได้ แต่การเตรียมในระบบที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายนั้นสามารถควบคุมระบบได้ง่ายกว่าเพราะการระเหยกลายเป็นไอของน้ำจะเกิดขึ้นได้น้อยกว่าตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ สำหรับวิธีการที่ง่ายที่สุดที่

ใช้การเตรียมผงในระดับนาโนเมตรนั้น คือ การเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนหรือการเตรียมผ่านคอลลอยด์ โดยทำการควบคุมขนาดของอนุภาคหรือผงด้วยสารเพิ่มเสถียรภาพหรือบางครั้งเรียกว่า surface capping agent ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง ต้นทุนต่ำและสามารถผลิตได้ครั้งละจำนวนมาก

สำหรับการเตรียมผง ZnO ในระดับนาโนเมตรด้วยเทคนิคทางเคมีสารละลายนี้ สารเพิ่มเสถียรภาพที่นิยมใช้ส่วนมากเป็นสารประกอบเอมีน เช่น cetyltrimethyl ammonium bromide ($C_{19}H_{42}BrN$) (Xu et.al., 2006) และสารพอลิเมอร์จำพวกพอลีเอทิลีนไกลคอล ($H(OCH_2CH_2)_nO$) (Jinping et.al., 2006) นอกจากนี้ยังมีการใช้สารพอลีไวนิลไพโรลิโดน ($(-CH(NCH_2CH_2CH_2CO)CH_2-)_n$, PVP) (Maensiri et.al., 2006) อีกด้วย แต่ยังมีการศึกษาในระบบนี้ไม่มากนัก ดังนั้นงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นศึกษาบทบาทของ PVP ต่อการควบคุมสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสงของผง ZnO

1.2.1 สมบัติเชิงโครงสร้างของผง ZnO

ลักษณะทางสัณฐานของผง ZnO ที่เตรียมได้ขึ้นกับองค์ประกอบของสารละลายที่ใช้ ซึ่งหากใช้องค์ประกอบของสารละลายที่แตกต่างกันแล้ว รูปร่างและขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นก็จะแตกต่างกันด้วย เช่น การใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน ตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น การทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบที่ใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลายนั้นจะเกิดช้ามาก แต่การควบคุมปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะทำได้ยากกว่า (Hosono et.al., 2004) สิ่งที่เกิดขึ้นเหล่านี้ล้วนส่งผลโดยตรงต่อรูปร่างและขนาดของผง ZnO ที่สังเคราะห์ได้ทั้งสิ้น นอกจากนี้เกลือของโลหะซิงค์ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกันของผง ZnO ตัวอย่างเช่น ผง ZnO ที่มีรูปร่างคล้ายดาว (star-like) นั้นเตรียมได้จากสารละลายที่ใช้ซิงค์ไนเตรท ($Zn(NO_3)_2$) เป็นสารตั้งต้นเท่านั้น ในขณะที่ผง ZnO ที่มีรูปร่างคล้ายเข็ม (needle-like) สามารถเตรียมได้จากสารละลายที่ใช้ $Zn(NO_3)_2$ หรือ ซิงค์อะซิเตด ($Zn(CH_3COO)_2$) เป็นสารตั้งต้นก็ได้ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอิออนร่วม (counter-ion) เช่น NO_3^- และ CH_3COO^- ของเกลือโลหะซิงค์จะมีผลต่อลักษณะรูปร่างของผง ZnO ที่เตรียมได้อย่างชัดเจน (McBride et.al., 2003)

นอกจากตัวทำละลายและเกลือของโลหะซิงค์แล้วสารเพิ่มเสถียรภาพและสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกันของผง ZnO เช่น ZnO ที่สังเคราะห์ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีขนาดระหว่าง 50-150 nm ซึ่งมีการกระจายตัวในช่วงแคบ เกิดจากการใช้สารละลายที่ประกอบด้วย $Zn(CH_3COO)_2$ และ Span 80 (Lu et.al., 1997) แต่เมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอล (DEG) รูปร่างที่ได้ก็ยังคงเป็นทรงกลม แต่ขนาดที่ได้จะใหญ่ขึ้นโดยมีขนาดระหว่าง 100-600 nm (Seelig et.al., 2003) และสารละลายที่ประกอบด้วย $Zn(CH_3COO)_2$ กรด

ออกซาลิก 1,2-อีเทนไดออล (EG) และไดเอทานอลเอมีน (DEA) ให้รูปร่างของผง ZnO ที่มีลักษณะคล้ายลวด (wire) โดยที่ในแต่ละเส้นที่ประกอบกันเป็นเส้นคล้ายลวดนั้นจะประกอบไปด้วยอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดระหว่าง 18-24 nm (Pillai et.al., 2004) อย่างไรก็ตามลักษณะทางสัณฐานเหล่านี้ยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้อีกด้วย โดย McBride R.A. (McBride et.al., 2003) ได้รายงานว่าอนุภาคที่มีโครงสร้างคล้ายดาวจะเปลี่ยนลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมเมื่อความเข้มข้นของ $Zn(NO_3)_2$ เพิ่มจาก 0.025 M เป็น 0.05 M

ปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อสัณฐานของผง ZnO คือ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยาโดยทั่วไป ขนาดของอนุภาคในตัวทำละลายใดๆ จะมีขนาดที่โตขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อนึ่ง ณ เวลาใดๆ ขนาดของอนุภาคจะโตขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเช่นกัน เช่น เมื่อเตรียมอนุภาค ZnO ที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จะโตกว่าอนุภาค ZnO ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 35 °C เมื่อใช้เวลา 2 ชั่วโมงเท่ากัน (Dong et.al., 2005, Zeshan et.al., 2003)

อุณหภูมิอบผนึก (annealing temperature) และอุณหภูมิเผาไล่สารอินทรีย์ (calcining temperature) มีผลต่อความเป็นผลึก (crystallinity) ของผง ZnO ที่เตรียมได้ โดยทั่วไปผง ZnO จะเริ่มเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกเมื่อทำการเผาไล่สารอินทรีย์ที่อุณหภูมิประมาณ 400 °C แต่ผงที่ได้ที่อุณหภูมินี้อาจจะเป็นสีดำเนื่องจากการเผาไล่สารอินทรีย์เกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเป็น 700 °C พบว่าผง ZnO ที่ได้จะเป็นสีขาวที่แสดงรูปแบบของพีค XRD ที่มีความเข้มสูงซึ่งสอดคล้องกับพีคของ ZnO มาตรฐาน โดยทั่วไปรูปแบบของพีคที่แหลมขึ้นหรือความเข้มที่เพิ่มขึ้นของพีค XRD จะแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึก หรือการลดลงของความเครียดแลตทิซ หรือทั้งสองอย่าง ซึ่งขนาดของผลึก (D) และความเครียดของแลตทิซ (η) มีความสัมพันธ์กันดังนี้ (Li et.al., 2003)

$$\beta\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 2\eta\sin\theta$$

เมื่อ θ คือ มุมการหักเหของแบรกก์

k คือ ค่าคงที่ทางเรขาคณิต (0.9 หรือ 1)

λ คือ ความยาวคลื่นตกกระทบของรังสีเอกซ์ (0.15406 nm)

1.2.2 สมบัติเชิงแสงของผง ZnO

สมบัติทางแสงของผง ZnO ขึ้นกับรูปร่างและขนาดของผงที่ศึกษาอย่างชัดเจน โดยมีรายงานกล่าวว่า ช่องว่างพลังงาน (energy gap) ของ ZnO มีค่าระหว่าง 3.4-3.6 eV ซึ่งค่าเหล่านี้ขึ้นกับขนาดของผลึกที่ศึกษา โดย absorption edge จะเลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นสั้นหรือด้านที่มีพลังงานสูงกว่าเมื่อขนาดของผลึกเล็กลง (Wang et.al., 1998, Hosono et.al., 2004, Viswanatha et.al., 2004)

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของ $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ และ PVP ต่อการควบคุมขนาดและรูปร่างของผง ZnO
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่อขนาดและรูปร่างของผง ZnO
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาค ZnO กับสมบัติเชิงแสง