

ภาคผนวก ง

บทความสำหรับส่งเข้าร่วมประชุมวิชาการ

การประชุมวิชาการด้านพลังงาน สิ่งแวดล้อม และวัสดุ

(Energy, Environment and Materials Conference: EEM Conference)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

31 สิงหาคม 2550

# สมบัติทางแสงของผงซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยแมกนีเซียมในระดับนาโนเมตร

## Optical properties of nanocrystalline Mg doped ZnO powder

สุเมธา สุวรรณบูรณ์

หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ. หาดใหญ่ จ. สงขลา 90112

(E-mail: ssumetha@yahoo.com)

### Abstract

Nanocrystalline ZnO and Mg doped ZnO powders were prepared via precipitation method using  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  as zinc and magnesium sources as well as PVP as stabilizer. The calcined powders at  $600^\circ\text{C}$  in air for 1 hour were characterized by XRD, indexing the ZnO wurtzite or hexagonal structure. The morphology of ZnO powders altered from spherical shape with 150 nm in size to rod shape when doping ZnO with Mg. All calcined powders exhibited the direct optical band gap between 3.208-3.226 eV and the optical band gap decreased when doping ZnO with Mg due to the presence of rod shape.

### Keywords

ZnO, Mg doped ZnO, precipitation, structural properties, optical properties

### บทคัดย่อ

ผง ZnO และผง ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียมในระดับนาโนเมตรถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  เป็นสารตั้งต้นของโลหะซิงค์และแมกนีเซียม และใช้ PVP เป็น stabilizer ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เผาไล่สารอินทรีย์แล้วที่  $600^\circ\text{C}$  ในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมงด้วย XRD แสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์หรือเฮกซะโกนัล ส่วนลักษณะทางสัณฐานของสารตัวอย่างที่ได้จะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากทรงกลมที่มีขนาด 150 nm กรณีที่ไม่มีการเจือแมกนีเซียมเป็นรูปร่างแท่งเมื่อเจือด้วยแมกนีเซียม ผงตัวอย่างทั้งหมดที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์แล้วแสดงแถบช่องว่างพลังงานระหว่าง 3.208-3.226 eV โดยแถบช่องว่างพลังงานนี้จะมีค่าลดลงเมื่อเจือ ZnO ด้วยแมกนีเซียมเนื่องจากการเกิดโครงสร้างรูปร่างแท่ง

### คำสำคัญ

ซิงค์ออกไซด์, ซิงค์ออกไซด์เจือแมกนีเซียม, การตกตะกอน, สมบัติเชิงโครงสร้าง, สมบัติเชิงแสง

## บทนำ

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นหนึ่งในวัสดุหลายชนิดที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยในยุคปัจจุบันนี้ทั้งที่อยู่ในรูปของฟิล์มบางและผงที่มีความละเอียดหรือผงที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร เนื่องจาก ZnO มีสมบัติที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวหลายอย่างนั่นเอง

ZnO ในธรรมชาติมีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ (wurtzite) หรือเฮกซะโกนัล (hexagonal) ที่ขาดสมมาตรของอะตอมกลาง ส่งผลให้ ZnO แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) และไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) ที่โดดเด่น ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ทำ mechanical actuator, piezoelectric sensors และ surface wave acoustic devices เป็นต้น ได้เป็นอย่างดี (Zhong, 2004) ยิ่งไปกว่านั้น ZnO ยังสามารถนำไปใช้งานทางด้านโซลาร์เซลล์ ได้อีกด้วย โดย ZnO จะทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันการสูญเสียของดีบุก (Sn) ในไฮโดรเจนพลัสมา ระหว่างขั้นตอนการเตรียมฟิล์มทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) ด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยไอระเหยทางเคมี ทั้งนี้หากไม่มีชั้นของ ZnO เป็นตัวป้องกันจะทำให้ปริมาณโลหะ Sn ที่อินเตอร์เฟสลดลงมาก ส่งผลให้การทะลุผ่านของแสงไปยังชั้นแอคทีฟหรือชั้นที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานลดลงอย่างมาก ดังนั้นประสิทธิภาพของโซลาร์เซลล์จึงลดลง (Lee et al., 1996; Bao et al., 1998) นอกจากนี้ ZnO ยังมีสมบัติเด่นทางด้านไฟฟ้า-คักยไฟฟ้า ส่งผลให้ ZnO จึงมีศักยภาพในการนำไปใช้งานเป็นวาริสเตอร์ที่ความต่างศักย์ต่ำได้ดี (Chu et al., 2000; Fortunato et al., 2005.)

ZnO ยังสามารถนำไปใช้ทำเป็นเซ็นเซอร์เพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซได้ทั้งก๊าซอันตรายและก๊าซพิษ เช่น ก๊าซคลอรีน เนื่องจากเซ็นเซอร์ที่เตรียมจาก ZnO มีความไวและความจำเพาะกับก๊าซคลอรีน นอกจากนี้เซ็นเซอร์ที่เตรียมจาก ZnO ยังสามารถใช้ตรวจจับก๊าซออกซิเจนได้เป็นอย่างดีอีกด้วย (Xinshu et al., 2004) ทั้งนี้เนื่องจากกลไกเฉพาะตัวที่เกิดจากช่องว่างออกซิเจนที่เป็นข้อบกพร่องของ ZnO นั่นเอง - นอกจากก๊าซคลอรีนและออกซิเจนแล้วเซ็นเซอร์ที่ทำจาก ZnO ยังสามารถใช้ตรวจจับก๊าซ อื่นๆ ได้อีก เช่น ก๊าซซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ ( $\text{SF}_6$ ) บิวเทน ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) และโซลีน เป็นต้น

ZnO ที่มีสมบัติด้านการนำไฟฟ้าและความโปร่งแสงสูง สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายๆ ด้าน เช่น สามารถนำไปใช้เป็นไดโอดเปล่งแสง เลเซอร์ไดโอด ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาโฟโตคะตะลิสต์ และวัสดุกรองแสงอัลตราไวโอเล็ต เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนี้มีการใช้วัสดุ ZnO แทนการใช้  $\text{SnO}_2$  ที่เจือด้วยอินเดียมมากขึ้นและคาดว่าจะมากขึ้นเรื่อยๆ ในอนาคต (Majumder et al., 2003; Pearton et al., 2003)

ZnO ในธรรมชาติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีช่องว่างพลังงานกว้างประมาณ 3.37 eV และพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกซิตอนสูงประมาณ 60 meV ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น ZnO จึงเป็นวัสดุอีกชนิดหนึ่งที่สามารถนำไปใช้เป็นยูวีเลเซอร์และอุปกรณ์ออฟโตอิเล็กทรอนิกส์ในช่วงความยาวคลื่นสั้นได้ (Dong et al., 2005)

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการส่องผ่านของแสงและความกว้างของช่องว่างพลังงานของ ZnO จึงเป็นเรื่องที่มีความจำเป็นที่ต้องศึกษา วิธีการหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติดังกล่าวได้ คือ การเจือ ZnO ด้วยโลหะทรานสิชัน โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาบทบาทของโลหะเจือแมกนีเซียมที่มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงแสง เนื่องจากการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียมยังมีการศึกษากันไม่มากนัก

## วิธีการทดลอง

การเตรียมผง ZnO และผง ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียม

สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นสารเคมีเกรดวิเคราะห์และใช้โดยไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ด้วยวิธีใดอีก สำหรับกระบวนการเตรียมผง ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียมสามารถทำได้โดยการละลาย  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  จำนวน 2.1949 g ในน้ำกลั่น 50 mL พร้อมทั้งคนสารละลายที่อุณหภูมิห้องตลอดเวลาจนสารละลายใส เติม  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  ปริมาณ 0.1072 และ 0.2144 g เพื่อที่จะให้ได้ปริมาณแมกนีเซียมเป็น 5 และ 10 wt% ตามลำดับ หลังจากนั้นจึงเติมพอลิไวนิลไพโรลิโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP, M.W. 40,000) เป็นจำนวน 12 g เพื่อใช้เป็นตัวสเตรบิลไรเซอร์ สุดท้ายจึงทำการหยดสารละลาย NaOH ที่เตรียมจากการละลาย NaOH 16 g ในน้ำกลั่น 50 mL อย่างช้าๆ จนหมด จะได้ตะกอนสีขาว หลังจากนั้นจึงคนสารที่ได้ที่อุณหภูมิ 60 °C ต่อไปอีก 1 ชม. หลังจากปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงทำการกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ทำการอบที่อุณหภูมิ 60 °C จนแห้ง สุดท้ายจึงเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 600 °C ในอากาศ เป็นเวลา 1 ชม.

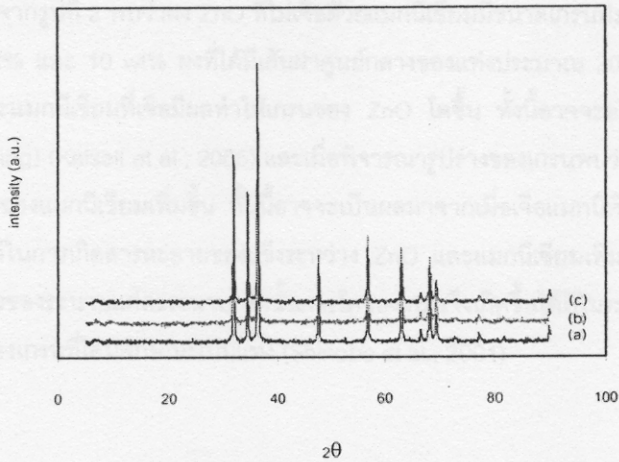
การตรวจวิเคราะห์

สำหรับผงที่เตรียมได้จะทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเครื่อง x-ray diffractometer (XRD, X'Pert MPD, Philips) และเครื่อง scanning electron microscopy (SEM, JSM-5800 LV, JOEL) และสมบัติเชิงแสงด้วยเครื่อง uv-vis spectrophotometer (UV-2401, Shimadzu) และ luminescence spectrometer (LS/55, Perkin Elmer)

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

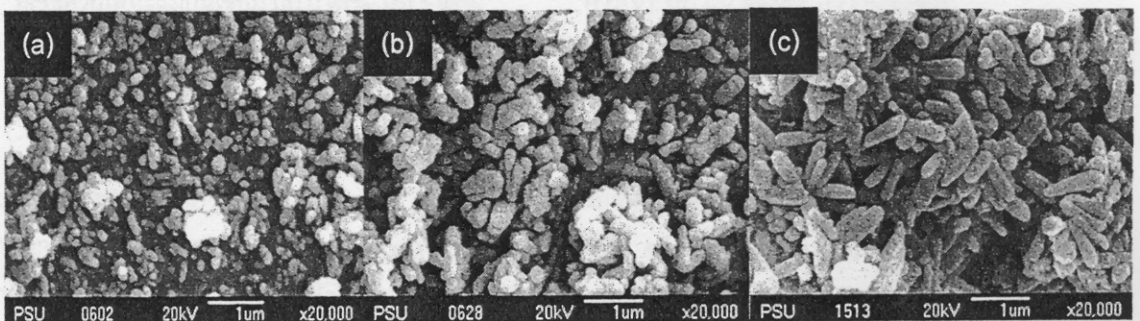
สมบัติเชิงโครงสร้าง

เนื่องจากปริมาณของสารเจือเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่อการควบคุมขนาดและรูปร่างของผง ZnO ที่เตรียมได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาอิทธิพลของ Mg ที่เจือใน ZnO ในปริมาณ 5 และ 10 wt% ตามลำดับ ต่อลักษณะของโครงสร้างผลึก ด้วยเครื่อง XRD ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง ZnO ที่เจือด้วยโลหะแมกนีเซียม (a) 0 wt% Mg, (b) 5 wt% Mg และ (c) 10 wt% Mg

เมื่อทำการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ได้ทั้งหมดด้วยเครื่อง XRD พบว่า สารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ ZnO มาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS (36-1451) นั่นคือสารตัวอย่างที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างแบบเวอร์ตไซต์ที่มีค่าคงตัวแลตทิซ  $a = 0.3245$  nm และ  $c = 0.5198$  nm เท่าๆ กัน เมื่อคำนวณขนาดของผลึกจากความสัมพันธ์ของ Scherer  $[D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}]$  เมื่อ  $D$  คือ ขนาดผลึก  $k$  คือ ค่าคงที่ทางเรขาคณิต (0.9 หรือ 1.0)  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ตกกระทบ (0.15406 nm)  $\beta$  คือ ค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค และ  $\theta$  คือ มุมของแบรกก์] พบว่าผง ZnO ที่ไม่มีการเจือด้วยแมกนีเซียมมีขนาดผลึกประมาณ 46 nm ในขณะที่ผง ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียม 5wt% และ 10 wt% มีขนาดผลึกประมาณ 47 nm ซึ่งขนาดของผลึกที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นเพื่อยืนยันผลดังกล่าวจึงได้ทำการตรวจวิเคราะห์หนึ่งตัวอย่างทั้งหมดในข้างต้นด้วยเครื่อง SEM และผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2

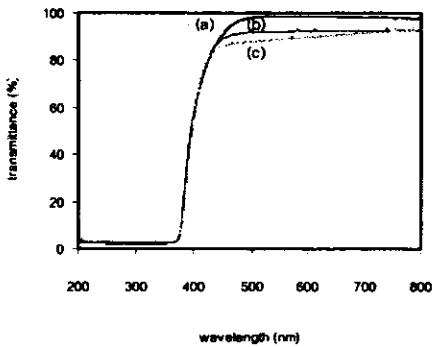


รูปที่ 2 แสดงรูปจาก SEM ของผง ZnO ที่เจือด้วยโลหะแมกนีเซียม (a) 0 wt% Mg, (b) 5 wt% Mg และ (c) 10 wt% Mg

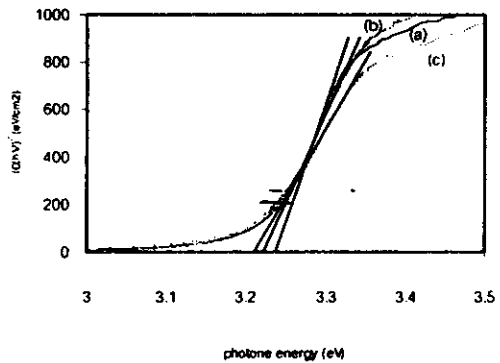
เมื่อทำการวัดขนาดเกรนจากรูปที่ 2 พบว่าผง ZnO ที่ไม่เจือด้วยแมกนีเซียมมีขนาดเกรนประมาณ 150 nm และเมื่อเจือแมกนีเซียม 5 wt% และ 10 wt% ผงที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งประมาณ 200 nm และ 230 nm ตามลำดับ แสดงว่าโลหะแมกนีเซียมที่เจือมีผลทำให้เกรนของ ZnO โตขึ้น ทั้งนี้อาจจะอธิบายได้ด้วยผลของซีเนอร์พินนิง (Zener pinning) (Kelsall et al., 2005) และเมื่อพิจารณารูปร่างของเกรนพบว่าเกรนจะมีรูปร่างเป็นแท่งที่ยาวขึ้นเมื่อปริมาณของแมกนีเซียมเพิ่มขึ้น ทั้งนี้จะเป็นผลมาจากเมื่อเจือแมกนีเซียมใน ZnO แล้วทำให้พลังงานอิสระของกิบส์ในการเกิดสสารละลายของแข็งระหว่าง ZnO และแมกนีเซียมเพิ่มขึ้นซึ่งทำให้เกิดความแตกต่างของพลังงานที่ผิวของระนาบแต่ละระนาบ ดังนั้นการโตของเกรนจึงเกิดขึ้นได้ดีในระนาบที่มีพลังงานของกิบส์ต่ำสุดทำให้รูปร่างของเกรนที่ได้มีลักษณะเป็นแท่ง (Shinobo et al., 2001)

### สมบัติเชิงแสง

สมบัติเชิงแสงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งของผง ZnO ที่มีความสำคัญ เนื่องจากผง ZnO ที่มีการส่องผ่านของแสงดีและมีช่องว่างพลังงานที่กว้างสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้อย่างกว้างขวาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาพฤติกรรมทางแสงของผง ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียมและได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงสเปกตรากการส่องผ่านแสงของผง ZnO ที่เจือด้วยโลหะแมกนีเซียม (a) 0 wt%, (b) 5 wt% และ (c) 10 wt%



รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับ  $h\nu$  ของผง ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียม (a) 0 wt%, (b) 5 wt% และ (c) 10 wt%

รูปที่ 3 แสดงสเปกตรากการส่องผ่านแสงเมื่อทำการวัดในช่วงความยาวคลื่น 200-800 nm พบว่า ZnO ที่เตรียมได้จากทุกๆ เงื่อนไขมีการส่องผ่านในช่วงวิสิเบิลสูงกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ จากข้อมูลการส่องผ่านของแสงนี้สามารถคำนวณหาช่องว่างพลังงานได้ โดยทั่วไป ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเวอรัทไซต์จะมีการทรานสิชันแบบตรง ดังนั้นจึงสามารถหาค่าช่องว่างพลังงานของผง ZnO ที่เตรียมได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับช่องว่างพลังงาน (Serpone et al., 1995);  $(\alpha h\nu)^2 = E_D (h\nu - E_{opt})$  เมื่อ  $h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์  $\nu$  คือ ความถี่ของโฟตอนที่ตกกระทบ  $E_D$  คือ ค่าคงที่  $E_{opt}$  คือ ค่าช่องว่างพลังงาน และ  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การ

ดูดกลืนแสง ซึ่งสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง  $\alpha = \frac{1}{l} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$  เมื่อ  $l$  คือ ความหนา และ  $T$  คือ ค่าการ

ส่องผ่าน

รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับ  $h\nu$  ของผง ZnO และผง ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียม จากการวิเคราะห์พบว่าผง ZnO แสดงค่าช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.226, 3.217 และ 3.208 eV เมื่อเจือด้วยแมกนีเซียม 0 wt%, 5 wt% และ 10 wt% ตามลำดับ ซึ่งค่าช่องว่างพลังงานจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่าการเกิดรูปร่างที่เป็นแท่งของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมเพิ่มขึ้น หรืออาจจะเป็นผลมาจากการเกิดการเลื่อนเนื่องจาก Stokes ส่งผลให้ช่องว่างพลังงานเลื่อนไปทางด้านที่มีพลังงานต่ำกว่า (Parmod et al., 2007)

### สรุปผลการทดลอง

ผง ZnO และ ZnO ที่เจือด้วยแมกนีเซียมแสดงโครงสร้างแบบเวิร์ตไซต์ที่มีค่าคงตัวแลตทิซ  $a = 0.3245$  nm และ  $c = 0.5198$  nm และขนาดผลึก 46-47 nm รูปร่างของผง ZnO จะมีรูปทรงเป็นแท่งที่ยาวขึ้นเมื่อปริมาณของแมกนีเซียมที่เจือสูงขึ้น โดยเกรนของ ZnO มีขนาดเท่ากับ 150 nm ในขณะที่เกรนจะโตขึ้นโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 และ 230 nm เมื่อเจือด้วยแมกนีเซียม 5 wt% และ 10 wt% ตามลำดับ ผง ZnO ทั้งหมดที่ทำการศึกษาวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงมีการส่องผ่านสูงกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ในช่วงวิสิเบิล และแสดงช่องว่างพลังงานระหว่าง 3.208-3.226 eV โดยช่องว่างพลังงานจะมีค่าลดลงปริมาณแมกนีเซียมที่เจือมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการเกิดโครงสร้างรูปร่างหรือการเกิดการเลื่อนแบบ stokes (stokes shift)

## เอกสารอ้างอิง

- Bao D., Gu H. and Kuang A. (1998). Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 312, 37-39.
- Chu S.Y., Yan T.M. and Chen S.L. (2000). Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method. *Ceramics International*, 26, 733-737.
- Dong L., Liu Y.C., Tong Y.H., Xiao Z.Y., Zhang J.Y., Lu Y.M., Shen D.Z. and Fan X.W. (2005). Preparation of ZnO colloids by aggregation of the nanocrystal subunits. *J. Colloid and Interface Science*, 283, 380-384.
- Fortunato E., Barquinha P., Pimentel A., Goncalves A., Marques A., Pereira L. and Martins R. (2005). Recent advances in ZnO transparent thin film transistors. *Thin Solid Films*, 487, 205-211.
- Kelsall R.W., Hamley I.W. and Geoghegan M. (2005). *Nanoscale Science and Technology*. John Wiley & Sons, West Sussex.
- Lee C., Lim K. and Song J. (1996). Highly textured ZnO thin films doped with indium prepared by the pyrosol method. *Solar Energy Materilas and Solar Cells*, 43, 37-45.
- Majumder S.B., Jain M., Dobal P.S. and Katiyar R.S. (2003). Investigations on solution derived aluminium-doped zinc oxide thin films. *Materials Science and Engineering B*, 103, 16-25.
- Parmod S, Shishodia P.K., Mehra R.M., Okada H., Wakahara A. and Yoshida A. (2007). Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films. *J. Luminescence*, 126, 800-806.
- Pearton S.J., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W. and Steiner T. (2003). Recent progress in processing and properties of ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 34, 3-32.
- Serpone N., Lawless D., and Khairutdinov R. (1995). Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO<sub>2</sub> particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor. *J. Physical Chemistry*, 99, 16646-16654.
- Shinobo F., Chikako S. and Toshio K. (2001). Effect of Li and Mg doping on microstructure and properties of sol-gel ZnO thin films. *J. the European ceramic society*, 21, 2109-2112.
- Xinshu N., Weiping D. and Weimin D. (2004). Preparation and gas sensing properties of ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Cr). *Sensors and actuator B*, 99, 405-409.
- Zhong L.W. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Condensed Matter*, 16, R829-R858.