ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแท่งนาโน ซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สำหรับการประยุกต์ใช้ ในพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน

โดย

นางสาวสุคนธ์ กาละสังข์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)
ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ZNO NANORODS BY HYDROTHERMAL PROCESS FOR SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING APPLICATION

BY

MISS SUKON KALASUNG

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE (PHYSICS)

DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
THAMMASAT UNIVERSITY

ACADEMIC YEAR 2015

COPYRIGHT OF THAMMASAT UNIVERSITY

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

วิทยานิพนธ์

ของ

นางสาวสุคนธ์ กาละสังข์

เรื่อง

ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการประยุกต์ในพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน

ได้รับการตรวจสอบและอนุมัติ ให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

เมื่อ วันที่ 20 เมษายน พ.ศ. 2559

ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ____________________
(อาจารย์ ดร.กัลยา เอี้ยประเสริฐศักดิ์)

กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ____________________
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมล เอี่ยมพนากิจ)

กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ____________________
(ดร.มติ ห่อประทุม)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ____________________
(ดร.พิทักษ์ เอี่ยมชัย)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ____________________
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

คณบดี ____________________
(รองศาสตราจารย์ ปกรณ์ เสริมสุข)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการประยุกต์ใช้ในพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน
ชื่อผู้เขียน	นางสาวสุคนธ์ กาละสังข์
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา/คณะ/มหาวิทยาลัย	สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมล เอี่ยมพนากิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.มติ ห่อประทุม
ปีการศึกษา	2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ โดยทำการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิการปลูกต่ำในสารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรทและเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน เพื่อศึกษาผลของความหนาชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ความเข้มข้นของสารละลาย และอุณหภูมิในการปลูกที่ส่งผลต่อการจัดเรียงตัว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความสูง ความหนาแน่น และอัตราการปลูกของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจากการศึกษาผลของความหนาชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ความหนาต่างกันอยู่ในช่วง 20-150 nm ด้วยกระบวนการสปัตเตอริง ก่อนนำไปปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าความเป็นผลึกและความเรียบบนพื้นผิวฟิล์มชั้นแรกเริ่มส่งผลต่อการจัดเรียงแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เป็นระเบียบและตั้งตรงกับวัสดุรองรับ ดังนั้นความหนาของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจะช่วยให้ชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์มีสมบัติความเป็นผลึกที่ดีขึ้น และความเรียบของพื้นผิวฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงแท่งนาโนที่เป็นระเบียบมากขึ้น อีกทั้งความหนาชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์

เพิ่มขึ้นส่งผลต่อจำนวนของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มากขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังศึกษาผลความเข้มข้นของสารละลายที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยทำการปรับความเข้มข้นของสารละลายอยู่ในช่วง 5-30 mM ซึ่งส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นและทำให้จำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นของสารละลายส่งผลต่อระนาบการเติบโตของผลึกทั้งระนาบ(0001) และระนาบ $(10\bar{1}0)$ สัมพันธ์กับพลังงานพื้นผิวที่ต่างกันของแต่ละระนาบผลึก จากนั้นทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการปลูกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ในช่วง 60-100°C ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์และอัตราส่วนระหว่างความสูงต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ทำให้ได้โครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงแท่งนาโนด้วยความเป็นระเบียบสูงเป็นผลสำเร็จ ซึ่งถูกตัดสินด้วยค่า aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ และพบว่าแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์มีค่า aspect ratio สูง ได้จากการเตรียมด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมคือ เตรียมชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ความหนา 80 nm ที่ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 10 mM และใช้อุณหภูมิในการปลูก 90°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

งานวิจัยนี้ยังได้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเป็นวิธีที่สะดวก รวดเร็ว และใช้ต้นทุนในการเตรียมต่ำ แล้วได้อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้งานในพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน (SERS substrates) โดยนำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ติดอนุภาคนาโนทอง (Gold nanoparticles) เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ ต่างกันเท่ากับ 0.2-1.0 mM ด้วยกระบวนการไอโดรเทอร์มอล ผลจากความเข้มข้นของสารละลายที่ต่างกันชี้ให้เห็นว่าจะส่งผลต่อความหนาแน่นและขนาดของอนุภาคนาโนทองที่ติดอยู่บนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยลักษณะของอนุภาคนาโนทองที่ต่างกันบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จึงทำให้สัญญาณการกระเจิงรามานที่ได้ต่างกันด้วย อีกทั้ง SERS substrates ที่สร้างขึ้นใช้ในพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานยังสามารถทำความสะอาดได้ด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง และนำกลับมาใช้งานใหม่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

คำสำคัญ: กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล; วัสดุผสม; อนุภาคนาโน; ทอง; ซิงค์ออกไซด์

Thesis Title	Fabrication and Characterization of ZnO Nanorods by Hydrothermal Process for Surface-Enhanced Raman Scattering Application
Author	Miss Sukon Kalasung
Degree	Master of Science
Major Field/Faculty/University	Physics Faculty of Science and Technology Thammasat University
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Kamon Aiempanakit
Thesis Co-Advisor	Dr. Mati Horprathum
Academic Years	2015

ABSTRACT

In this present research, vertically aligned ZnO nanorods arrays were grown on silicon wafer (100) substrates from a solution of zinc nitrate hexahydrate and hexamethylenetetramine by a cost effective and low temperature hydrothermal growth method. The effects of ZnO seed layer thickness, precursor concentration and growth temperature on the alignment, diameter, length, density and growth rate of nanorods were studied. In order to investigate the effect of seed layer thickness on ZnO nanorods morphology, the n-type silicon substrates were pre-seeded with approximately 20-150 nm ZnO by a magnetron sputtering technique and then nanorods were grown on ZnO seed layer at 90°C for 6 hours. It was found that the alignment of nanorods depended on crystallinity and smooth surface of the sputtered ZnO seed layer, so that, increasing of seed layer thickness, crystallinity improved. The smooth ZnO film surface increased and hence alignment of nanorods increased. The density of nanorods per unit area is larger if the ZnO seed layer thickness is thicker. In addition this research investigates the effect of precursor concentration on the morphologies of ZnO nanorods by changing the concentration

of solution. The size, length and density were also varied from 5 to 30 mM of precursor concentration, the resulted this concentration dependence on the crystal plane is understood in terms of critical concentration difference between (0001) and $(10\bar{1}0)$ plane, which related to the surface energy difference between the crystal planes. It was found that increasing of precursor concentration strongly affected the diameter of ZnO nanorods increased. Then the effect of growth temperature (60-100°C) was seen as influence on the morphology and aspect ratio of ZnO nanorods.

Well-defined ZnO nanorods template were investigated to determine optimum conditions with aspect ratio. High aspect ratio of ZnO nanorods was obtained from ZnO seed layer thickness of 80 nm, concentration of 10 mM and growth temperature of 90°C

The Au-functionalized ZnO hybrid nanoarrays were prepared at various $HAuCl_4$ concentrations of 0.2-1.0 mM on ZnO nanorod templates by hydrothermal reaction method for Surface-Enhanced Raman Scattering Application. The templates were vertically aligned ZnO nanorods, which were also synthesized by low-temperature (90°C) for 6 hours hydrothermal process. The n-type silicon substrates were pre-seeded with approximately 80 nm ZnO by a magnetron sputtering technique. The results indicated that the density and size of Au nanoparticles decorated on ZnO nanorods could be controlled by varying the concentration of the Au solution. The difference of gold nanoparticles on ZnO nanorods surface effect to the different raman signal intensity. Our result presented a scalable method for fabricating Au-ZnO hybrid nanorods arrays as 3D SERS substrates can enhance raman signal. Also, the 3D SERS substrates platforms can be efficient cleaned with photocatalytic activity and reused for over and over detection.

Keywords: Hydrothermal method, Hybrid, Nanoparticles, Gold, Zinc Oxide

กิตติกรรมประกาศ

ตลอดการดำเนินงานวิจัยและการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลงด้วยดีเพราะได้รับความช่วยเหลือของบุคคลหลายฝ่าย ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือ โดยเฉพาะอย่างยิ่งท่าน ผศ.ดร.กมล เอี่ยมพนากิจ และดร. มติ ห่อประทุม ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาและที่ปรึกษาร่วม ที่ได้ให้ความกรุณาด้านการถ่ายทอดความรู้ ตลอดทั้งคำแนะนำ คำปรึกษาในการแก้ปัญหาในการทำวิจัยนับว่าเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่องานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ หน่วยปฏิบัติการฟิล์มบางเชิงแสงที่ให้การสนับสนุนและการอนุเคราะห์เครื่องมือ อุปกรณ์ต่างๆอย่างเต็มที่ สำหรับการวิเคราะห์ผลการทดลอง รวมทั้งองค์ความรู้และประสบการณ์ในการดำเนินงานวิจัยที่หาจากที่ใดไม่ได้ และวิทยานิพนธ์นี้ได้รับทุนสนับสนุนส่วนหนึ่งจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) ภายใต้การกำกับของโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สบว.) (PERDO) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) กระทรวงศึกษาธิการ (ศธ.)

ขอขอบคุณประธานกรรมการและคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้แก่ อ.ดร.กัลยา เอี้ยประเสริฐศักดิ์ ผศ.ดร. กมล เอี่ยมพนากิจ ดร.พิทักษ์ เอี่ยมชัย ดร.มติ ห่อประทุม และ ผศ.ดร. นิรันดร์ วิทิตอนันต์ ที่ได้เสียสละเวลาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ รวมทั้งเสนอแนะคำปรึกษา คำแนะนำ เพื่อเป็นแนวทางในการดำเนินเสริมสร้างการจัดทำวิทยานิพนธ์ต่อไป

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวทุกคน ที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนมาโดยตลอด และขอขอบพระคุณกำลังใจจากเพื่อนร่วมงานทุกท่านที่คอยสนับสนุนให้คำปรึกษาและแนะนำเป็นอย่างดี ประโยชน์อันใดที่ได้จากงานวิจัยนี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่กล่าวมา จึงใคร่ขอกล่าวขอบพระคุณไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

นางสาวสุคนธ์ กาละสังข์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(1)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(5)
สารบัญตาราง	(10)
สารบัญภาพ	(11)
รายการสัญลักษณ์และคำย่อ	(15)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	3
1.3 ขอบเขตของโครงงาน	3
1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย	4
1.5 ประโยชน์และผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	4
บทที่ 2 วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซิงค์ออกไซด์	6
2.2 โครงสร้างผลึก	7
2.2.1 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์	8
2.2.2 การหาดัชนีมิลเลอร์ของระนาบในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล	9
2.2.3 ข้อบกพร่องของผลึก	9
2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง	10
2.3.1 ปรากฏการณ์สปัตเตอริง	10
2.3.2 การก่อเกิดฟิล์ม	12
2.4 การเตรียมฟิล์มที่มีโครงสร้างระดับนาโน	14
2.4.1 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	14
2.4.2 กลไกการเกิดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์	15
2.4.2.1 การเกิดนิวเคลียสผลึก	16

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.4.2.2 การเติบโตของผลึก 18
2.5 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี 19
2.5.1 การกระเจิงแบบรามาน 19
2.5.2 กลไกการกระเจิงแบบรามาน 21
2.5.2.1 กฎการเลือก 22
2.6 เซอร์เฟสพลาสมอน เรโซแนนซ์เพื่อขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน 23
2.6.1 ปรากฏการณ์พลาสมอนเรโซแนนซ์พื้นผิว 24
2.6.2 ผลทางสนามแม่เหล็กไฟฟ้าบนพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน 25
2.7 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง 27
2.7.1 การฉายแสง 28
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 30

บทที่ 3 วิธีการวิจัย
3.1 เตรียมสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ 32
3.1.1 สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์สำหรับกระบวนการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 32
3.1.1.1 สารเคมี 32
3.1.1.2 วัสดุและอุปกรณ์ 32
3.2 สถานที่ดำเนินงานวิจัย 33
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 33
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอริง 34
3.3.1.1 ทำความสะอาดแผ่นรองรับด้วยพลาสมา 35
3.3.1.2 ทำการเคลือบซิงค์ออกไซด์ลงบนแผ่นซิลิกอน 35
-3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 35
3.3.2.1 ศึกษาผลกระทบของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ 36
3.3.2.2 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลาย 36

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

3.3.2.3 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียม 36
3.3.3 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนทองโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 38
3.4 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง 39
3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างและความเป็นผลึกของฟิล์มบางด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) 39
3.4.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Flied Emission Scanning Electron Microscope: FESEM) 41
3.5.ทดสอบการประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน 42
3.5.1 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ 42
3.5.2 ส่วนประกอบซอฟแวร์ของเครื่อง EZRaman 43
3.5.3 ทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานและสมบัติทำความสะอาดตัวเองด้วยการฉายแสงยูวีของ 3D Hybrid SERS substrate 44

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล
4.1 การเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล 46
4.1.1 ศึกษาผลกระทบของความหนาชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ 47
4.1.2 ศึกษาผลกระทบความเข้มข้นของสารละลาย 57
4.1.3.ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก 62
4.2 การนำไปประยุกต์ใช้งานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน 66
4.2.1 ศึกษากระบวนการเตรียมและการวิเคราะห์อนุภาคนาโนของทองที่ติดบนแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 67
4.2.2 ศึกษาการทดสอบการปะยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานของอนุภาคนาโนของทองที่ติดบนแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ 74

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง 79

5.1.1 การเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล 79

5.1.2 การนำไปประยุกต์ใช้งานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน 81

5.2 ข้อเสนอแนะ 81

รายการอ้างอิง 82

ประวัติผู้เขียน 88

สารบัญตาราง

ตาราง หน้า

2.1 สมบัติทางกายภาพบางประการของสารซิงค์ออกไซด์ 7
4.1 สภาวะในการเคลือบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ 48
4.2 สภาวะในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ 50
4.3 สภาวะในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ 57
4.4 สภาวะในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ 62
4.5 สภาวะในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 68
4.5 สภาวะในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 71

สารบัญภาพ

ภาพที่ หน้า

2.1 ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลหรือเวิร์ทไซท์และการจัดเรียงอะตอมของระบบผลึก 8
2.2 ดัชนีมิลเลอร์ของผลึกในระนาบผลึกแบบเฮกซะโกนอล 9
2.3 ข้อบกพร่องของผลึก 10
2.4 ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม 13
2.5 กระบวนการเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล 15
2.6 พลังงานรวมของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปต่อการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r) 17
2.7 กระบวนการเกิดการกระเจิงแบบราน การเกิดเส้นสโตกส์ การกระเจิงแบบเรลีย์และเส้นแอนติสโตกส์ 20
2.8 การถูกเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของวงแหวนเบนซินในสนามไฟฟ้า 21
2.9 โหมดการสั่นของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเส้นตรงแบบ YXY 23
2.10 แผนภาพแสดงแนวคิดในการสร้างพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน 24
2.11 การสั่นของพลาสมอนสำหรับอนุภาคทรงกลม (ซ้าย) ทรงกลมเงินที่เรโซแนนซ์ด้วยความยาวคลื่น 370 nm (ขวา) 25
2.12 แผนภาพแสดงพื้นฐานเกี่ยวกับพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน 26
2.13 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคสารกึ่งตัวนำ 27
3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 27
3.2 ระบบสปัตเตอริงรุ่น AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F แบบ 3 หัว 34
3.3 เตรียมสารละลายสำหรับการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 37
3.4 กวนสารละลายให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน 37
3.5 เตรียมชิ้นงานลงบนกระจกสไลด์และจุ่มลงในสารละลาย 37
3.6 ตู้อบชิ้นงานและชิ้นงานภายหลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเสร็จ 38
3.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 39
3.8 เครื่อง X-Ray Diffractrometer (XRD) รุ่น TTRAX III 40
3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Field Emission (FE-SEM Hitachi รุ่น S4700 41

สารบัญภาพ

ภาพที่ หน้า

3.10 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น EZRaman ของบริษัท Enwave Optronics 42
3.11 ส่วนประกอบภายในของซอฟแวร์เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์รุ่นEZRaman Reader V5 8.0 MB 43
3.12 การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ 3D Hybrid SERS substrate 44
4.1 การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ 3D Hybrid SERS substrate 49
4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเคลือบกับความหนาของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ 50
4.3 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นซิงค์ออกไซด์ที่มีความหนาต่างกันเท่ากับ 25 nm 50 nm 80 nm 117 nm และ 150 nm ตามลำดับ 52
4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างผลึกด้วยความเป็นระเบียบสูง 53
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลาง ความสูง และความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ความหนาต่างกันเป็น 25 nm 50 nm 80 nm 117 nm และ 150 nm ตามลำดับ 55
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์กับค่า aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 56
4.7 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่หนาเท่ากับ 80 nm ด้วยความเข้มข้นของสารละลายที่ต่างกันเท่ากับ 5 mM 10 mM 15 mM 20 mM และ 30 mM ตามลำดับ 58
4.8 ระบบการเติบโตของระนาบผลึกซิงค์ออกไซด์ 59

สารบัญภาพ

ภาพที่ หน้า

4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความสูง และความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 61

4.10 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างผลึกด้วยความเป็นระเบียบสูง 63

4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลาง ความสูง และความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกต่างกันเป็น 60 70 80 90 และ 100 °C ตามลำดับ 65

4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกกับค่า aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ 65

4.13 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของอนุภาคนาโนทองที่ติดอยู่บนโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่หนาเท่ากับ 80 nm ที่ความเข้มข้นของสารละลาย 10 mM อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยความเข้มข้นของ $HAuCl_4$ ต่างกันเป็น 0.2 0.4 0.5 0.6 และ1.0 mM 69

4.14 ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และ ข) การวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบด้วยเทคนิค EDS ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ติดด้วยอนุภาคนาโนทอง โดยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.3 mM 70

4.15 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของอนุภาคนาโนทองที่ติดอยู่บนโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่หนาเท่ากับ 80 nm ที่ความเข้มข้นของสารละลาย 10 mM อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ ต่างกัน ก) 0.2 mM ข) 0.4 mM ค) 0.5 mM ง) 0.6 mM และ จ) 1.0 mM 72

4.16 ก) ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและความหนาแน่นของอนุภาคนาโนทองกับความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ ต่างกันเท่ากับ 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM ตามลำดับ ข) ภาพจำลองขั้นตอนการเติบโตของอนุภาคนาโนทอง 73

สารบัญภาพ

ภาพที่

4.17 รูปแบบสัญญาณการกระเจิงรามานของสารเมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) ความเข้มข้น 5×10^{-5} M หยดลงบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนทองที่มีความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ ต่างกันเท่ากับ 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM ตามลำดับ 75
4.18 รูปแบบสัญญาณการกระเจิงรามานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนทองที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM ทั้งก่อนและหลังการใช้งานแล้วจากการหยด เมทิลีนบลูแล้วนำตัวอย่างไปผ่านการฉายแสง UV เป็นเวลา 45 นาที 77
4.19 รูปแบบสัญญาณการกระเจิงรามานแสดงจำนวนรอบการใช้งานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานที่สังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM 78

รายการสัญลักษณ์และคำย่อ

สัญลักษณ์/คำย่อ	คำเต็ม/คำจำกัดความ
SERS	พื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน
eV	อิเล็กตรอนโวลต์
nm	นานโนเมตร
Zn	สังกะสี
S	สปัตเตอริงยีลด์
E	พลังงาน
γ	พลังงานอิสระเชิงพื้นผิว
ΔG	การเปลี่ยนแปลงพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยปริมาตร
ΔG_c	ค่าพลังงานอิสระวิกฤติ
r	รัศมีนิวเคลียส
r_c	รัศมีนิวเคลียสวิกฤต
V	พลังงานการสั่น
E_{ST}	พลังงานของเส้นสโตกส์
E_{AST}	พลังงานของเส้นแอนติสโตกส์
h	ค่าคงที่ของพลังค์
α	Polarizability ของพันธะเคมี
p	โมเมนต์ขั้วคู่
ε	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสัมพัทธ์
Eg	ช่องว่างแถบพลังงาน
h^+	โฮล
A	ตัวรับอิเล็กตรอน
D	ตัวให้อิเล็กตรอน
UV	แสงในช่วงอัลตราไวโอเลต
mM	มิลลิโมลลาร์

M	โมลลาร์
ml	มิลลิลิตร
λ	ความยาวคลื่น
d_{hkl}	ระยะห่างระหว่างระนาบ
n	อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,.....
µL	ไมโครลิตร
MB	สารละลายเมทิลีนบลู
T_c	ค่าความหนาวิกฤต
t	เวลา
ν	ความถี่แสง
m	มวลของอนุภาค
v	ความเร็วของอนุภาค

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

เทคนิคการตรวจวัดสารเคมีในปัจจุบันได้มีการพัฒนาไปมากจนมีผลการตรวจวัดที่แม่นยำและน่าเชื่อถือได้ ไม่ว่าจะเป็นสารเคมีที่ซับซ้อน เช่น การวัดปริมาณสารชีวโมเลกุล แต่เนื่องจากสัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดนั้นยังอยู่ในระดับความเข้มที่ต่ำมากโดยเฉพาะการตรวจวัดสารชีวโมเลกุล จึงทำให้ในการตรวจวัดต้องใช้แสงที่มีระดับความเข้มที่สูงเพื่อสร้างสัญญาณให้อยู่ในระดับที่สามารถตรวจวัดได้ ดังนั้นแล้วจึงได้มีการพัฒนาเทคนิคใหม่ๆขึ้นมาใช้ร่วมกับเทคนิคการตรวจวัดสัญญาณรามาน ทั้งนี้เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวัดร่วมกับเทคนิคที่มีอยู่ในปัจจุบันให้มีประสิทธิภาพที่มากยิ่งขึ้น โดยเทคนิคการตรวจวัดสัญญาณรามานนั้นเป็นการวัดการกระเจิงของแสงที่มีลักษณะเฉพาะตัวของโครงสร้างในระดับโมเลกุล ซึ่งเปรียบได้กับเป็นรอยนิ้วมือของสสารที่ประกอบเป็นวัสดุที่ทำการตรวจวัด เทคนิคนี้ได้ถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางสำหรับตรวจสอบและวิเคราะห์สารเคมี อีกทั้งยังมีศักยภาพที่สามารถนำไปพัฒนาเพื่อใช้งานด้านต่างๆ เช่น การตรวจสารเสพติด การตรวจวัดสารปนเปื้อนในแหล่งน้ำ การตรวจสารวัตถุระเบิด เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้เต็มศักยภาพเนื่องจากสัญญาณรามานที่วัดได้ยังมีความเข้มที่ต่ำมาก จึงมีการใช้เทคนิคเพื่อช่วยในการขยายสัญญาณรามานของสารตัวอย่างที่วัดโดยการสร้างเป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน (Surface-enhanced Raman Scattering substrate) หรือที่เรียกว่า SERS substrate เพื่อเป็นการพัฒนาศักยภาพต่อการตอบสนองที่รวดเร็วสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดทางเคมีและชีวภาพ และพบว่ามีหลายวิธีในการเตรียมพื้นผิววัสดุรองรับทั้งแบบสองมิติและสามมิติสำหรับการตรวจวัดสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน เช่น การเตรียมแท่งนาโนของเงิน (silver nanorods) เป็นวัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน [1] ซึ่งได้รับความนิยมและยอมรับว่าสามารถช่วยขยายสัญญาณการกระเจิงรามานได้สูงและมีประสิทธิภาพที่ดี เนื่องจากข้อดีของเงินจะเกิดอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวได้มากเมื่ออนุภาคเกิดการสั่นภายใต้สนามไฟฟ้า แต่ยังพบปัญญาของวัสดุเงินซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับอากาศ (oxidization) ทำให้ SERS substrate ที่เตรียมขึ้นนั้นต้องทำการตรวจวัดสารตัวอย่างโดยทันทีหรือต้องเก็บรักษาไว้ภายใต้ความเป็นสุญญากาศ และสามารถใช้งานได้เพียงครั้งเดียวหรือมีอายุการใช้งานที่สั้นทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย จากการศึกษาค้นคว้าบทความวิจัยจึงพบการเตรียมวัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามานด้วยคอมโพสิต (composites) หรือเป็นการนำวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างระดับนาโน เช่น ซิงค์ออกไซด์ ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นต้น ทำงานร่วมกับโลหะมีตระกูล

(noble metals) เช่น เงินและทอง [2,3] ซึ่งสองส่วนประกอบกันนี้เรียกว่า Hybrid nanomaterial พบว่าสามารถขยายสัญญาณการกระเจิงรามานได้จากการกระตุ้นภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้เกิดพลาสมอนเรโซแนนซ์พื้นผิว (surface plasmon resonance) ของโลหะมีตระกูล และช่วยในการเคลื่อนย้ายประจุของอิเล็กตรอนที่แถบเวแลนซ์ของสารกึ่งตัวนำกับโลหะที่อยู่ติดกันได้ ถือเป็นอีกหนึ่งความท้าทายในการสร้างเพื่อพัฒนาพื้นผิววัสดุรองรับขยายสัญญาณรามานที่ใช้งานอยู่ในปัจจุบัน โดยมีวัตถุประสงค์สำคัญเพื่อแก้ไขข้อจำกัดของปัญหาดังกล่าวทั้งเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานที่ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยยืดอายุการใช้งานของ SERS substrate และสามารถนำ SERS substrate ที่ถูกใช้แล้วนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย

พบว่าซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide :ZnO) เป็นสารประกอบที่น่าสนใจและมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยกันอย่างกว้างขวาง เนื่องจาก ZnO แสดงสมบัติเฉพาะตัวโดดเด่นที่เหนือกว่าวัสดุอื่น ZnO เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างประมาณ 3.34 eV [4] ทำให้ ZnO แสดงสมบัติทางแสงที่ดี คือมีความโปร่งใสสูงในช่วงแสงที่ตามองเห็นและมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี ด้วยสมบัติเหล่านี้เมื่อนำ ZnO มาเตรียมให้มีโครงสร้างระดับนาโนเมตรแล้วพบว่าจะช่วยเพิ่มศักยภาพสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย เช่น อุปกรณ์เชิงแสง (เช่น LEDs) โซลาร์เซลล์ (solar cell) ส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส (gas sensors) เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์ต่างๆนี้จะเกิดขึ้นได้ต้องมีการศึกษาการเตรียม ZnO ให้มีโครงสร้างระดับนาโน ปัจจุบันนิยมเตรียมได้หลายรูปแบบ เช่น แท่งนาโน (nanorod) เส้นลวดนาโน (nanowire) ท่อนาโน (nanotube) เป็นต้น ซึ่งแต่ละโครงสร้างมีลักษณะเฉพาะโดดเด่นที่แตกต่างกัน สำหรับงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการเตรียม ZnO ให้มีโครงสร้างแบบแท่งนาโนเนื่องจากข้อดีของโครงสร้างนาโนแบบหนึ่งมิตินั้นจะมีข้อจำกัดในเรื่องขนาดของวัสดุที่เตรียมขึ้นซึ่งขนาดนั้นถูกจำกัดให้อยู่ในระดับนาโนเมตร และโครงสร้างที่มีระบบมิติต่ำจะมีสภาวะอิเล็กทรอนิกส์ที่มีลักษณะไม่ต่อเนื่องมีค่าได้อย่างจำเพาะเท่านั้น ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าควอนไทเซชัน (quantization) สำหรับการเกิดควอนไทเซชันของสภาวะอิเล็กทรอนิกส์นั้นจะนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงสมบัติและเกิดปรากฏการณ์ใหม่เกิดขึ้น เช่น การแสดงผลของปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effects) [5] เป็นต้น ซึ่งโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structures) นี้จะเป็นตัวกำหนดพฤติกรรมของอิเล็กตรอนภายในวัสดุ เมื่อวัสดุนั้นอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ทางแม่เหล็ก ทางแสงของวัสดุหรือสสารที่เปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของอะตอมที่อยู่ภายในวัสดุ จึงเป็นการบีบบังคับให้อิเล็กตรอนภายในวัสดุนาโนสามารถเคลื่อนที่ได้ในปริมาตรที่จำกัดเท่านั้น ทำให้เกิดปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ซึ่งปรากฏการณ์นี้จะเกิดได้น้อยมากในวัสดุปกติ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมซิงค์ออกไซด์ให้มีโครงสร้างแท่งในระดับนาโนเมตรที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ จากนั้นทำการติดด้วยอนุภาคนาโนทองบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (Au-Functionalized ZnO nanorods templates) เพื่อเป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ตลอดจนศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติความเป็นผลึกของแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการเตรียม รวมทั้งแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ติดด้วยอนุภาคนาโนทองนั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามานที่มีคุณสมบัติทำความสะอาดตัวเองได้อย่างมีศักยภาพต่อการนำไปใช้งานร่วมกับสารตัวอย่างที่ทำการตรวจวัด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาและทำความเข้าใจถึงกลไกการเกิดของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1.2.2 ศึกษาวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติทางโครงสร้างและพื้นผิวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานและสามารถเพิ่มประสิทธิภาพสัญญาณการกระเจิงแบบรามานที่ดียิ่งขึ้น

1.2.3 แท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่สร้างขึ้น นำไปประยุกต์ใช้สำหรับเป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานได้จริง

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อศึกษาพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ สำหรับหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

1.3.1.1 พิจารณาตัวแปรของเงื่อนไขการปลูกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

(1) ความหนาของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์

(2) ความเข้มข้นของสารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเตรทและเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน

(3) อุณหภูมิในการปลูก

1.3.2 เตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะทางกายภาพและทางโครงสร้างผลึกของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

1.3.3 สร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบที่ดี เพื่อใช้เป็นพื้นผิววัสดุรองรับขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานได้

1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาข้อมูล และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 ศึกษาการใช้งานของเครื่องรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง

1.4.3 เตรียมฟิล์มบางของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่องรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงโดยใช้เวลาในการเคลือบฟิล์มที่ต่างกัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม

1.4.4 ศึกษาถึงกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล กลไก และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1.4.5 เตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เงื่อนไขต่างๆ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม

1.4.6 ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) และความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

1.4.7 ทำการวิเคราะห์และอภิปรายผลการทดลอง

1.4.8 ศึกษาการใช้งานของเครื่องรามานสเปคโทรสโกปี

1.4.9 เตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่สภาวะเหมาะสม สร้างเป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานสำหรับการประยุกต์ใช้งานที่มีประสิทธิภาพที่ดี

1.4.10 สร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ติดด้วยอนุภาคนาโนของทองเพื่อเป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานและนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างมีศักยภาพ

1.5 ประโยชน์และผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.5.1 ทราบถึงหลักการและวิธีการในการเคลือบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง และกลไกการเติบโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

1.5.2 เรียนรู้หลักการและเครื่องมือในการวิเคราะห์คุณลักษณะของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ต่อสมบัติทางกายภาพและทางโครงสร้างผลึก

1.5.3 ทราบถึงส่วนประกอบและหลักการทำงานของเทคนิครามานสเปคโตรสโกปี

1.5.4 สามารถนำข้อมูลจากงานวิจัยใช้เป็นแนวทางเพื่อเป็นประโยชน์และสามารถประยุกต์ใช้งานได้ และนำสมบัติที่ได้จากการวิเคราะห์แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สร้างเป็นพื้นผิววัสดุรองรับขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานที่มีประสิทธิภาพที่ดียิ่งขึ้นต่อไป

บทที่ 2
วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการศึกษาชั้นฟิล์มและระบบการเตรียมฟิล์มของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่าเงื่อนไขและวิธีการเตรียมจะมีอิทธิพลโดยตรงต่อสมบัติของฟิล์ม ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาถึงกระบวนการเตรียมเพื่อให้ได้มาซึ่งฟิล์มบางของซิงค์ออกไซด์ โดยเทคนิครีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง และโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล นอกจากนี้ฟิล์มที่ได้จากระบบการเตรียมนั้นจะผ่านการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ จึงมีความจำเป็นอย่างมากต่อความเข้าใจถึงองค์ความรู้ด้วยหลักการทางด้านวิชาการ ซึ่งการเข้าใจเกี่ยวกับการกระบวนการเตรียมฟิล์มและการเติบโตของฟิล์ม รวมถึงสมบัติต่างๆจึงมีความสำคัญอย่างมากต่อการนำไปวิเคราะห์ผลและการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ (Zinc) หรือที่เรียกกันในชื่อภาษาไทยว่า สังกะสี มีสูตรทางเคมีว่า Zn เป็นสารเคมีที่มีเลขอะตอมเท่ากับ 30 เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มจำพวกโลหะทรานซิชัน โดยลักษณะเนื้อสารจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องและมีสีเทาอ่อนแกมน้ำเงิน เลขมวลอะตอมเท่ากับ 65.37 กรัมต่อโมล จุดหลอมเหลวของเนื้อสารอยู่ที่อุณหภูมิ 692.68 เคลวิน (419.5°C) และมีจุดเดือดของสารอยู่ที่ 1180 เคลวิน (906°C) โครงสร้างผลึกของซิงค์จะมีลักษณะเป็นเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ลักษณะหรือลักษณะพิเศษ เป็นโลหะจำพวกหนึ่งในกลุ่มแร่โลหะพื้นฐาน มักพบร่วมกับแร่เงิน ทองแดง แคดเมี่ยม พลวง สารหนู บิทมัส ซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีทนทานต่อการสึกกร่อน และช่วยยืดอายุการใช้งานของเหล็กได้

ออกซิเจน (Oxygen) เป็นธาตุทางเคมีที่มีสัญลักษณ์คือ O อยู่หมู่ที่ 6 และมีเลขอะตอมเท่ากับ 8 ออกซิเจนเรียกได้ว่าเป็นส่วนประกอบที่สำคัญและมีปริมาณเป็นอันดับที่ 2 ของส่วนประกอบของบรรยากาศโลกซึ่งมีอยู่ประมาณ 20.947% โดยปริมาตร เนื่องด้วยค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของออกซิเจนจะสามารถเกิดพันธะเคมีกับธาตุอื่นได้เกือบหมด ยกเว้นแต่ก๊าซเฉื่อยเท่านั้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) เป็นสารประกอบทางเคมีที่มีสูตรทางเคมีเป็น ZnO มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล โดยสารซิงค์ออกไซด์จะพบอยู่ในรูปของผลึกเฮกซะโกนอล หรือในรูปของผงแป้งสีขาวที่รู้จักกันในชื่อว่า Zinc white สีของสารซิงค์ออกไซด์จะมีสีขาวและจะถูกเปลี่ยนเป็นสี

เหลืองเมื่อถูกให้ความร้อนและกลับเป็นสีขาวตามเดิมเมื่ออุณหภูมิลดลง การตอบสนองต่อแสงสีขาว เนื่องด้วยซิงค์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นจึงมีค่าพลังงานของแถบพลังงานมากกว่า 3.3 eV ขึ้นไป ซึ่งอุปกรณ์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำช่องว่างแถบพลังงานกว้างนี้จะมีประสิทธิภาพสูงมากสามารถประยุกต์ใช้งานที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิและกำลังสูงได้

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพบางประการของสารซิงค์ออกไซด์ [6]

Properties of ZnO	Value
Lattice parameter at 300 K	
a_o	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_o/ c_0	1.602
Density	5.606 g cm^{-3}
Stable phase	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Refractive index	2.008
Energy gap	3.4 eV (direct)
Exciton binding energy	60 meV
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm^2 V^{-1} s^{-1}
Electron Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5-50 cm^2 V^{-1} s^{-1}

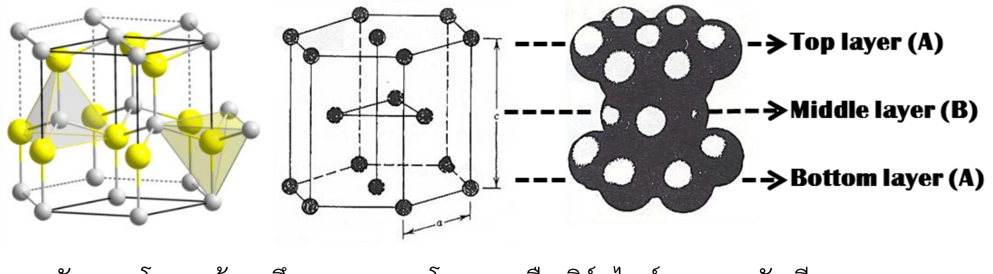
2.2 โครงสร้างผลึก

สสารจะประกอบไปด้วยอะตอมจัดเรียงตัวภายในโครงสร้าง โดยมีการจัดเรียงอะตอม ไอออน หรือกลุ่มของอะตอมเป็นโครงสร้างย่อยซ้ำๆต่อเนื่องกันไปอย่างเป็นระเบียบกลายเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นเรียกว่าผลึก โดยธรรมชาติกลุ่มผลึกจะมีรูปแบบพื้นฐานร่วมกันจำนวนหนึ่ง ซึ่งหลักเกณฑ์ในการจัดกลุ่มผลึกให้เป็นระบบขึ้นได้ ผลึกนั้นจะประกอบด้วยองค์ประกอบ 2 ส่วน ได้แก่ แลตทิซ (lattice)

และเบซิส (basis) แลตทิซนั้นเป็นกลุ่มของจุดซึ่งแต่ละจุดมีลักษณะแวดล้อมเหมือนกันในทุกทิศทาง ส่วนเบซิสหรือที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า โมทิฟ (motif) เป็นอะตอม ไอออน หรือกลุ่มของอะตอมที่เรียงตัวอยู่ตามจุดแลตทิซ นอกจากนี้แล้วยังมีการจัดประเภทของวัสดุที่เป็นผลึกได้อีกโดยใช้โครงสร้างจุลภาคเป็นเกณฑ์ โดยวัสดุที่มีโครงสร้างจุลภาคเป็นเนื้อเดียว หมายถึงวัสดุที่ทุกตำแหน่งมีโครงสร้างผลึกเหมือนกันและมีส่วนผสมทางเคมีเฉลี่ยเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน อาจแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่ ผลึกเดี่ยวเป็นวัสดุที่ทุกตำแหน่งในเนื้อของวัสดุนั้นมีทิศทางการเรียงตัวของโครงสร้างผลึกเหมือนกัน และพหุผลึกเป็นวัสดุที่ประกอบด้วยผลึกชนิดเดียวกันหลายผลึกซึ่งมีทิศทางการจัดเรียงตัวต่างกันมาอยู่ด้วยกันอาจจะเรียกผลึกแต่ละผลึกว่าเกรน (grain) และแนวรอยต่อระหว่างเกรนจะเรียกว่าขอบเกรน (grain boundary) ส่วนวัสดุที่มีโครงสร้างจุลภาคแบบไม่เป็นเนื้อเดียว หมายถึงวัสดุที่ประกอบด้วยผลึกหลายชนิดซึ่งมีโครงสร้าง และมีองค์ประกอบทางเคมีต่างกัน วัสดุกลุ่มนี้จะเรียกว่าวัสดุหลายเฟส

2.2.1 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์

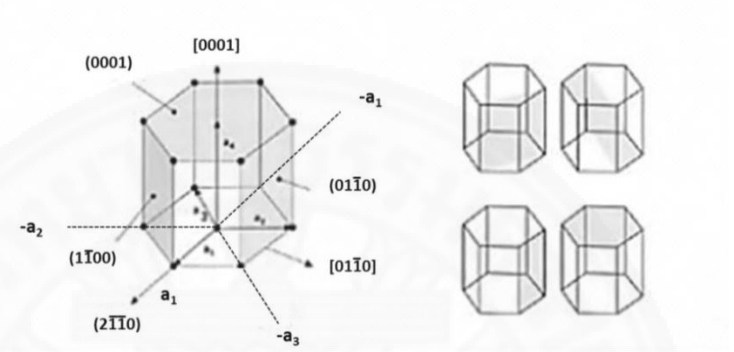
ซิงค์ออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอลหรือแบบเวิร์ทไซท์ (Hexagonal structure or wurtzite) โครงสร้างผลึกแบบนี้จะมีการจัดเรียงอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบคิวบิค (cubic) แต่จะแตกต่างกันที่การจัดเรียงระนาบของอะตอมในชั้นที่สองขึ้นไป โดยจะมีการจัดเรียงระนาบของอะตอมเป็น ABABAB ดังแสดงในภาพที่ 2.1 อันเกิดมาจากการนำโครงผลึกย่อยแบบเฮกซะโกนอลโคลสแพค (hexagonal closed-packed) ที่มีอะตอมต่างชนิดกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 5/8 ตามแนวแกนซี ตัวอย่างของผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ เช่น ZnS, ZnSe, ZnO, และ CdS เป็นต้น



ภาพที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลหรือเวิร์ทไซท์และการจัดเรียงอะตอมของระบบผลึก [7]

2.2.2 การหาดัชนีมิลเลอร์ของระนาบในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล

สำหรับโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลนั้นจะมีดัชนีบอกระนาบที่นิยมใช้เป็นดัชนีมิลเลอร์เบรเว (Miller-Bravais indices) ซึ่งระบบพิกัดจะเป็น 4 แกน คือ x y u z หรือเวกเตอร์ a_1 a_2 a_3 และ c และค่าของดัชนีมิลเลอร์เบรเวระบุเป็น (h k i l) โดยที่ h+k+i = 0 ดังนั้นแล้วสามารถหา i ได้จาก i = -(h+k) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ลักษณะหน่วยเซลล์เฮกซะโกนอล



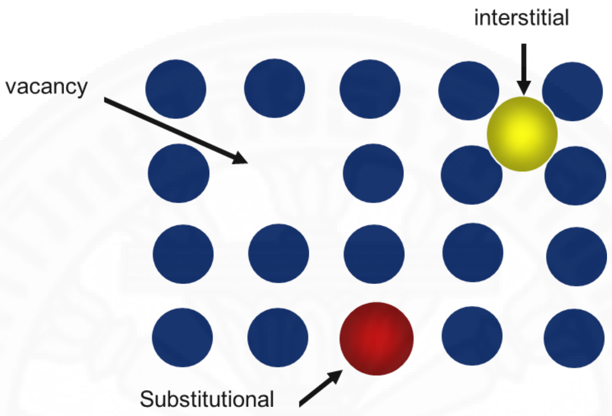
ภาพที่ 2.2 ดัชนีมิลเลอร์ของผลึกในระนาบผลึกแบบเฮกซะโกนอล [8]

โครงสร้างของหน่วยเซล์เฮกซะโกนอลนั้นจะประกอบไปด้วยระนาบ 2 แบบ คือ ระนาบฐานจะมีสองระนาบประกอบด้วยระนาบบนและระนาบล่าง และมีผิวด้านหน้ามีลักษณะเป็นแบบหกเหลี่ยม โดยแกน a_1 a_2 a_3 เป็นแกนที่อยู่ในระนาบฐานทำมุม 120 ° ซึ่งกันและกันและระยะตัดแกน $a_1 = a_2 = a_3 = \infty$ ส่วนแกนที่ 4 คือแกน c เป็นแกนที่ตั้งฉากกับระนาบฐานทั้งสอง ซึ่งตัดแกน c ห่างกันเป็นระยะหนึ่งหน่วย ดังนั้นแล้วส่วนกลับของระยะตัดแกนทั้งสี่จึงเท่ากับ 0, 0, 0, 1 ตามลำดับ และสามารถเขียนเป็นดัชนีมิลเลอร์-บราเวได้เป็น (0001) อีกหนึ่งระนาบของหน่วยเซลล์เฮกซะโกนอลนั้นเป็นระนาบปริซึมหรือระนาบหน้าประกอบด้วยหกระนาบที่เหมือนกันแต่มีทิศทางต่างกัน ระนาบปริซึมทุกระนาบในหน่วยเซลล์สามารถแทนด้วยดัชนีเดียวกันคือ (1010) ในการเรียกชื่อแต่ละระนาบอาจระบุด้วย (hkl) ส่วน i สามารถหาได้จาก i = -(h+k) แต่การระบุด้วย (hkil) จะแสดงความสมมาตรในหน่วยเซลล์ที่ชัดเจนยิ่งกว่า

2.2.3 ข้อบกพร่องของผลึก

อาจกล่าวได้ว่าผลึกที่สมบูรณ์ตามแบบจำลองนั้นหาได้ยากมาก ถึงแม้ผลึกที่ดูสมบูรณ์แบบจะมีหน้าผลึกที่ครบถ้วน แต่ผลึกดังกล่าวมักจะมีสารเจือปนอยู่ในระดับโครงสร้างผลึกหรือมีตำหนิในลักษณะต่างๆ ปรากฏให้เห็นในโครงสร้างระดับจุลภาคซึ่งสำหรับการเกิดข้อบกพร่องของผลึกขึ้นนั้นจะเป็นการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ของวัสดุ โดยในผลึกจะมีข้อบกพร่องผลึกหลายชนิด เช่น ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด ได้แก่ ข้อบกพร่องผลึกแบบแวแคนซี (vacancy defect) เกิดขึ้น เนื่องจาก

อะตอมของเมทริกซ์หายไปอาจเกิดขึ้นระหว่างการเกิดผลึกของโลหะขณะกำลังแข็งตัวจากสภาพหลอมละลายหรือเกิดขึ้นเนื่องจากการสั่นสะเทือนของอะตอมเมื่อโลหะถูกทำให้ร้อน ข้อบกพร่องผลึกแบบซับสติติวชันนัล (substitutional defect) เกิดขึ้นเนื่องจากมีอะตอมที่มากกว่าปกติและเข้าไปอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึกซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ตำแหน่งอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงบิดเบี้ยวไป และข้อบกพร่องผลึกแบบอินเตอร์สติชียล (interstitial defect) เป็นข้อบกพร่องที่เกิดจากการที่มีอะตอมของโลหะหรือธาตุอื่นมาแทรก ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ข้อบกพร่องของผลึก

2.3 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

กระบวนการเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบจากที่หนึ่งตกเคลือบลงบนผิววัสดุรองรับที่วางตัวอยู่อีกที่หนึ่ง ซึ่งสามารถทำได้หลากหลายวิธีการทั้งกระบวนการทางฟิสิกส์ กระบวนการทางเคมี และวิธีอื่นๆ สำหรับการเคลือบฟิล์มบางนั้นจะมีขั้นตอนการเคลือบอย่างง่ายคือการทำให้สารเคลือบอยู่ในรูปของอะตอม โมเลกุล อนุภาค หรือกลุ่มอนุภาค แล้วเคลื่อนย้ายสารเคลือบให้ไปตกลงบนวัสดุรองรับแล้วก่อตัวเป็นนิวเคลียสและเติบโตเป็นชั้นฟิล์ม ซึ่งในงานวิจัยฉบับนี้สนใจศึกษาการเคลือบฟิล์มบางด้วยระบบรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยระบบจะเกิดการสปัตเตอริงได้นั้นต้องเกิดขึ้นภายใต้สภาวะความดันต่ำหรือภายใต้ระบบความเป็นสุญญากาศที่มีค่าเหมาะสม

2.3.1 ปรากฏการณ์สปัตเตอริง

สปัตเตอริง (Sputtering) คือปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิง (Bombarded) ด้วยอนุภาคพลังงานสูง ทำให้อนุภาคที่อยู่ผิวหน้าของวัสดุหลุดออกมา เนื่องมาจาก

ผลจากการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวของวัสดุ โดยกระบวนการสปัตเตอริงจะเกิดเมื่อความดันภายในระบบสุญญากาศมีค่าเหมาะสม เมื่อให้ความต่างศักย์สูงในระดับ kV ตกคร่อมขั้วแอโนดอยู่ด้านเดียวกับแผ่นวัสดุรองรับ (Substrate) ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าบวก และขั้วแคโทดอยู่ด้านเดียวกับสารตกเคลือบหรือเป้าสารเคลือบ (Target) ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ เมื่อแก๊สภายในระบบเกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวก (Ion^+, Ar^+) และอิเล็กตรอนช่วงความดันประมาณ 10^{-1}–10^{-2} ทอร์ ไอออนบวกจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าหาเป้าสารเคลือบที่มีศักย์ไฟฟ้าลบ ในขณะเดียวกันนั้นอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าหาแอโนดที่มีศักย์ไฟฟ้าบวก ขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจะเกิดการชนกันกับอะตอมของก๊าซในระบบ สำหรับการชนกันที่เกิดขึ้นภายในระบบนี้จะเกิดการชนที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นกับพลังงานของอิเล็กตรอนที่เข้าชน คือ

- ถ้าพลังงานของอิเล็กตรอนที่เข้าชนน้อยกว่าพลังงานศักย์การแตกตัว (Ionized potential) ของอะตอมที่ถูกชน เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าจากนั้นอิเล็กตรอนก็จะกลับสู่ระดับพลังงานเดิม โดยปลดปล่อยพลังงานในรูปโฟตอนของแสงออกมา
- ถ้าพลังงานของอิเล็กตรอนที่เข้าชนมากกว่าพลังงานศักย์การแตกตัว (Ionized potential) ของอะตอมที่ถูกชนจะทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวหลุดจากวงโคจรเป็นอิเล็กตรอนอิสระและไอออนบวก ซึ่งอนุภาคทั้งสองจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ภายใต้สนามไฟฟ้า โดยอิเล็กตรอนอิสระจะเคลื่อนที่ไปยังแอโนดระหว่างทางก็จะชนกับอะตอมของแก๊สเป็นไอออนและอิเล็กตรอนอิสระอีกหลายครั้ง ส่วนไอออนบวกนั้นจะเคลื่อนที่ไปยังแอโนด

และในขณะเดียวกันที่บริเวณผิวของเป้าสารเคลือบ เมื่อถูกไอออนบวกชนด้วยโมเมนตัมค่าหนึ่ง และจะเกิดการถ่ายเทพลังงานทำให้อนุภาคของเป้าสารเคลือบหลุดออกมาส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมอิสระ อาจจะเป็นไอออนบางส่วนและอิเล็กตรอนจำนวนหนึ่งซึ่งเรียกว่าอิเล็กตรอนอันดับสอง (Secondary electron) ซึ่งอิเล็กตรอนนี้จะถูกเร่งให้เคลื่อนไปยังแอโนด และระหว่างการเคลื่อนที่ก็จะมีการชนกันกับอะตอมของแก๊สเกิดการแตกตัวเป็นไอออนและอิเล็กตรอนอิสระเช่นกัน ดังนั้นแล้วจะเห็นว่ามีการแตกตัวของอะตอมแก๊สที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง และจะเข้าสู่สมดุลซึ่งทั้งหมดใช้เวลาน้อยมาก โดยสภาวะการแตกตัวของอะตอมแก๊สที่อยู่ในสมดุลเช่นนี้เรียกว่า “โกลวดิสชาร์จ” (Glow discharge) จะสังเกตเห็นเป็นก๊าซเรืองแสง จึงสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการสปัตเตอริงจะเกิดขึ้นเมื่อไอออนที่ถูกเร่งให้มีความเร็วสูงเคลื่อนที่สู่เป้าสารเคลือบ ทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกจากผิวด้วยการชน อะตอมของสารที่หลุดออกมาจาก การสปัตนี้สามารถก่อตัวเป็นฟิล์มบางคุณภาพสูงบนพื้นผิววัสดุรองรับ จากที่กล่าวมาข้างต้น สปัตเตอริง อาจกล่าวได้ว่าเป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มโดยอาศัยการถ่ายเทพลังงานหรือการถ่ายเทโมเมนตัมของไอออนไปสู่อนุภาคหรืออะตอม

ของเป้าสารเคลือบ ซึ่งการถ่ายเทพลังงานดังกล่าวเป็นไปตามสมการที่ 2.1 เป็นอัตราส่วนของพลังงานดังนี้

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{\frac{1}{2}m_t v_t^2}{\frac{1}{2}m_i v_i^2} = \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2}\cos^2\theta \qquad (2.1)$$

เมื่อ E คือ พลังงาน (eV)

m คือ มวลของอนุภาค

v คือ ความเร็ว

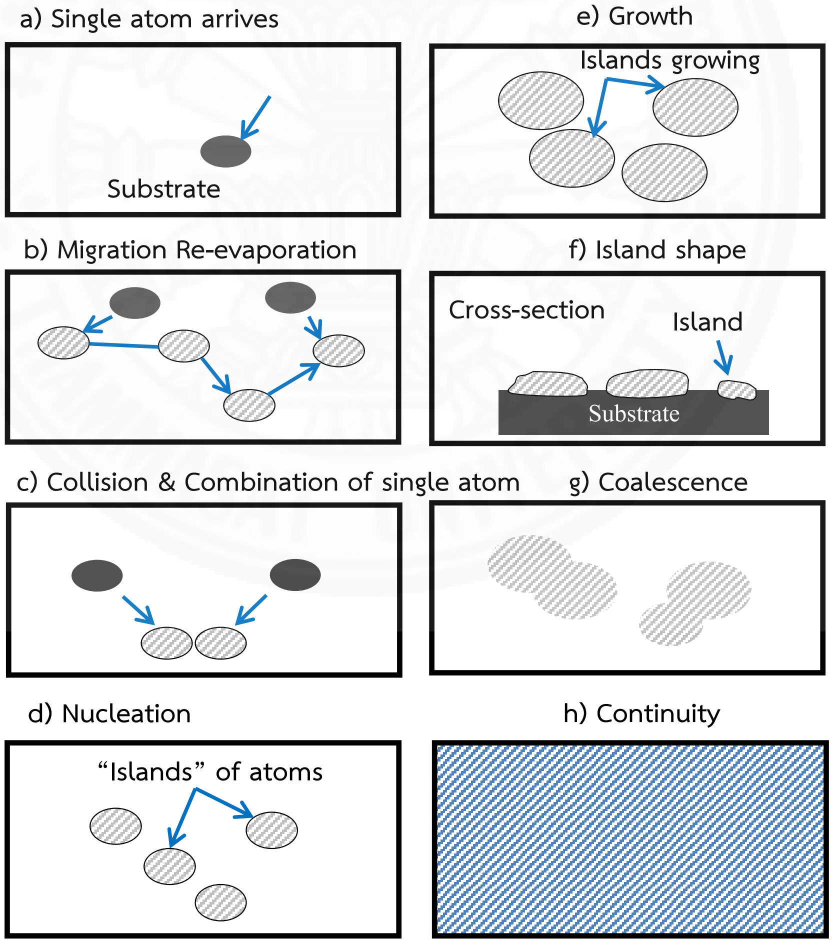
θ คือ มุมที่เบนไปจากแนวการชนแบบ head-on collision

สัญลักษณ์ i และ t แทนอะตอมของเป้า ถ้า cos θ เท่ากับ 1 ค่าอัตราส่วนการถ่ายเทพลังงานจะมีค่าเท่ากับพจน์ของ $4m_im_t$ / $(m_i+m_t)^2$ และถ้า m_i มีค่าน้อยกว่าm_t มากๆ นั้นหมายถึงว่า เมื่ออิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ด้วยมวลอิเล็กตรอนที่มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับมวลของไอออนจะทำให้อะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบได้รับพลังงานน้อยเกินไปจึงไม่สามารถเกิดการสปัตเตอริงได้ และยังมีพารามิเตอร์อีกหนึ่งพารามิเตอร์ที่สำคัญเป็นอย่างมากต่อการเกิดสปัตเตอริง คือ สปัตเตอริงยีลด์ (Sputtering yield, S) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงอัตราส่วนระหว่างจำนวนอะตอมที่หลุดออกมาต่อจำนวนของไอออนที่เข้าชนเป้า พารามิเตอร์นี้จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างและส่วนประกอบของเป้าสารเคลือบ พลังงานของไอออน ชนิดของไอออน และลักษณะการจัดวางอุปกรณ์ภายในระบบสุญญากาศ เราอาจจะทราบถึงอัตราการเคลือบได้อย่างคร่าวๆจากค่าสปัตเตอริงยีลด์ [9]

2.3.2 การก่อเกิดฟิล์ม

ฟิล์มบางที่ได้จากกระบวนการสปัตนั้นจะหมายถึงการเคลือบสารบนชิ้นงานหรือผิววัสดุรองรับที่มีความหนาของชั้นฟิล์มไม่เกิน 1 ไมโครเมตร และสำหรับการก่อเกิดฟิล์มบางในระบบสุญญากาศสารเคลือบที่ตกกระทบผิวแผ่นรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุลซึ่งจะมีกระบวนการเกิดฟิล์ม ดังภาพที่ 2.4 (a, b) เมื่ออะตอมตกลงสู่ผิวรองรับอะตอมของสารเคลือบจะถ่ายเทพลังงานให้กับอะตอมในแลตทิชของแผ่นรองรับ (substrate lattice) และจะเกิดพันธะหลวมๆ ระหว่างกันเรียกอะตอมเหล่านี้ว่า adatom ถ้าอะตอมเหล่านี้มีพลังงานมากก็อาจเคลื่อนที่ไปตำแหน่งอื่นและระหว่างนั้นอาจมีการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการเคลื่อนที่ได้ และอะตอมสารเคลือบอาจถูกชนจากอะตอมที่เข้ามาใหม่หรืออาจเกิดการระเหยกลับและรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีแพร่ออกมา เมื่ออะตอมรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ แสดงดังภาพที่ 2.4 c) ซึ่งมีความเสถียร

มากกว่าอะตอมเดี่ยว ทั้งนี้การรวมตัวกันของอะตอมจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบ (deposition rate) อะตอมคู่ที่เกิดขึ้นอาจมีการรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวเกิดเป็นสามอะตอม (triplets) สี่อะตอม (quadruplets) และรูปแบบอื่น การรวมตัวกันในลักษณะนี้เรียกว่าการเกิดนิวเคลียส แสดงดังภาพที่ 2.4 d) ทำให้เกิดกลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (quasi-stable islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มเติบโตขึ้นจนกลายเป็นกลุ่มก้อนที่เรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (islands growth) แสดงดังภาพที่ 2.4 e) และภาพที่ 2.4 f) กลุ่มอะตอมจะโตขึ้นและเกิดการชนกับกลุ่มข้างเคียงรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของกลุ่มอะตอมซึ่งเรียกว่า การรวมกันของกลุ่มอะตอม (coalescense) แสดงดังภาพที่ 2.4 g) ในขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกัน อะตอมจะประพฤติตัวคล้ายของเหลว (Liquidlike behavior) ระหว่างการรวมตัวกันของกลุ่มอะตอม และจะมีการจัดเรียงตัวในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic orientation) การรวมกลุ่มกันของอะตอมเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากจนกระทั่งการรวมกันของกลุ่มอะตอมเกิดการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องดังภาพที่ 2.4 h)



ภาพที่ 2.4 a)-h) ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม [10]

2.4 การเตรียมฟิล์มที่มีโครงสร้างระดับนาโน

การสร้างวัสดุให้มีโครงสร้างระดับนาโนนั้นสามารถสร้างได้ 2 กระบวนการใหญ่ๆ ด้วยกัน คือ การสร้างวัสดุชิ้นใหญ่ให้มีโครงสร้างระดับเล็กลงในระดับนาโนเมตร (top-down) ซึ่งข้อดีของการสร้างด้วยวิธีการนี้คือ ทำให้วัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนมีความเป็นระเบียบสูงทั่วทั้งบริเวณที่ต้องการเตรียมและสามารถควบคุมตำแหน่งได้ แต่ข้อเสียของกระบวนการเตรียมนี้เนื่องมาจากวิธีนี้มีความซับซ้อน ยุ่งยาก และมีประสิทธิภาพสูง ดังนั้นต้นทุนในการเตรียมย่อมสูงด้วย อาทิเช่น การสร้างโครงสร้างของวัสดุให้มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีลิโทกราฟี (lithography) ส่วนอีกหนึ่งกระบวนการที่นิยมสร้างกันโดยทั่วไปคือ การสร้างวัสดุชิ้นเล็กในระดับอะตอมหรือโมเลกุลให้มีลักษณะโครงสร้างขนาดใหญ่ขึ้น (bottom-up) โดยข้อดีของการสร้างด้วยวิธีการนี้คือ สามารถเตรียมได้ง่าย ควบคุมพารามิเตอร์ได้ และต้นทุนที่ใช้ในการเตรียมต่ำ แต่พบข้อเสียคือไม่สามารถควบคุมตำแหน่งในการสร้างวัสดุเหล่านี้ได้ อาทิเช่น กระบวนการทางเคมี (เช่น วิธีโซลเจล วิธีไฮโดรเทอร์มอล)

สำหรับงานวิจัยฉบับนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมโครงสร้างแท่งในระดับนาโนเมตรของซิงค์ออกไซด์ (ZnO Nanorods) ด้วยกระบวนการเตรียมแบบ bottom-up ถือเป็นการสร้างวัสดุจากอะตอมขนาดเล็กรวมตัวกันเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ได้ในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจและเพื่อมุ่งเน้นวิธีการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนโดยใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมต่ำ แล้วได้โครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกดี อีกทั้งยังควบคุมพารามิเตอร์ในการเตรียมได้ง่ายอีกด้วย ซึ่งถ้าผู้วิจัยสามารถทำการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการนี้และสามารถควบคุมปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการเตรียมได้ น่าจะเป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่น่าสนใจและสามารถนำเอาไปใช้ได้จริงในภาคอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ซึ่งเป็นที่ต้องการอยู่ในปัจจุบัน

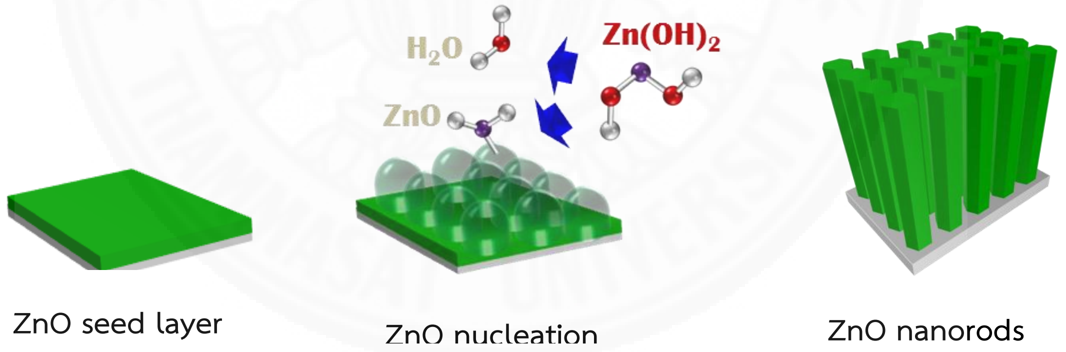
2.4.1 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal process) เป็นกระบวนการสังเคราะห์ผลึกของวัสดุเนื้อสารภายใต้การเกิดปฏิกิริยาของสารละลายในน้ำ ซึ่งการจะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้นั้นกระบวนการดังกล่าวต้องเกิดขึ้นภายใต้ความดันและอุณหภูมิที่เหมาะสม จากนั้นจะเกิดการสร้างผลึกของวัสดุขึ้นมาซึ่งจะขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวหรือสมบัติทางโครงสร้างและพฤติกรรมของวัสดุเหล่านั้นโดยกระบวนนี้จะดำเนินอย่างต่อเนื่องด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายภายใต้ภาชนะปิดที่อุณหภูมิและความดันสูงตามสภาวะการปลูกที่เหมาะสม ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก เวลาในการปลูก ค่าความเป็น

กรดเบสของสารละลาย เป็นต้น จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าทุกปัจจัยจะส่งผลต่อการเกิดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยตรง ซึ่งล้วนต้องทำการศึกษาผลของปัจจัยที่เกิดขึ้นในกระบวนการเป็นลำดับต่อไป

2.4.2 กลไกการเกิดแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

จากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการสร้างผลึกเดี่ยวด้วยวิธีการทางเคมีอย่างหนึ่ง โดยจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของเนื้อสารที่ต้องการเตรียมด้วยการให้ความร้อนและความดันที่สูง ในกระบวนการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้ทำการศึกษาบนพื้นฐานของปฏิกิริยาทางเคมีและผลึกของวัสดุเนื้อสารของซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลแบบเวิทร์ไซท์ ทำได้โดยผสมสารซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเตรท ($Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$) เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (HMTA; $C_6H_{12}N_4$) และน้ำที่ปราศจากไอออน (DI) ซึ่ง HMTA ถูกใช้เพื่อรักษาค่าความเป็นกรดเบส(pH) ของสารละลาย เพื่อให้สารละลายมีค่า pH เท่ากับ 7 ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการจะเกิดขึ้นเองได้อย่างต่อเนื่องตามเวลา เมื่อให้ความร้อนและความดันที่เหมาะสมกับระบบ สามารถอธิบายปฏิกิริยาการเกิดโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้ดังนี้



ภาพที่ 2.5 กระบวนการเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

เริ่มต้นจากการละลายของซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเตรทและHMT จะสามารถละลายได้ด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้น จากนั้นจะเกิดการแตกตัวของไอออนภายในสารละลายโดยไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จะถูกเหนี่ยวนำด้วยซิงค์ไอออน (Zn^{2+}) ภายในสารละลาย และมีความเข้มข้นของสารละลายที่สูงขึ้นตามปฏิกิริยาเคมีดังนี้ [11]

$$Zn(NO_3)_2 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,NO_3^- \quad (2.2)$$

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \longrightarrow 6HCHO + 4NH_3 \quad (2.3)$$

$$NH_4OH \longrightarrow NH_3 + H_2O \quad (2.4)$$

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow Zn\,[(NH_3)_4]^{2+} \quad ; k = 10^{-9.85} \quad (2.5)$$

$$2H_2O \longleftrightarrow H_3O^{+} + OH^{-} \quad ; K = 10^{-14} \quad (2.6)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \longleftrightarrow Zn\,(OH)_2 \quad ; K = 3X10^{-17} \quad (2.7)$$

$$Zn\,(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O \quad (2.8)$$

และจะเกิดเป็นกลุ่มคอลลอยด์ของซิงค์ไฮดรอกไซด์ $Zn\,(OH)_2$ ซึ่งจะถูกแยกออกจากสารละลายเกิดเป็นโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอลไอออน (Tetrahedral ion) ตกผลึกลงบนพื้นผิววัสดุรองรับ ในส่วนนี้พบว่าเริ่มเกิดเป็นนิวคลีไอสำหรับการเติบโตเป็นแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของ OH^{-} และ Zn^{2+} เข้าถึงสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ด้วยการเหนี่ยวนำของไฮดรอกไซด์ไอออน ซึ่งเป็นไอออนประจุลบอะตอมคู่ที่ระนาบ (001) หรือเรียกว่าเป็นระนาบเชิงขั้ว (polar plane) จะก่อตัวเกิดเป็นผลึกอย่างต่อเนื่องในสารละลาย เพื่อเป็นการลดพลังงานอิสระภายในเนื่องจากบริเวณพื้นผิวโมเลกุลมีความเสถียรน้อยกว่า และด้านบนระนาบ (001) ของโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอลมีความเป็นสมมาตร(C_{6v}) ที่สูงกว่าด้านอื่น ดังนั้นการปลูกจึงเป็นไปตามแนวแกนซี (ทิศทาง (0001)) ซึ่งเป็นรูปแบบระนาบการปลูกโดยทั่วไป และสุดท้ายจะเกิดการรวมเข้าด้วยกันภายในยูนิตเซลล์ที่ตำแหน่งแลตทิซเกิดเป็นโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาการคายน้ำหรือดึงเอาน้ำออก ในการเข้าใจถึงกลไกการตกผลึกของสารจะสามารถอธิบายได้ด้วยกระบวนการที่สำคัญ 2 กระบวนการคือ การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth)

2.4.2.1 การเกิดนิวเคลียสผลึก

กระบวนการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้นจะมีพลังงานจลน์อยู่สองส่วนที่ทำงานร่วมกันคือ free energy และ interfacial energy ซึ่งตามหลักการแล้วการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเริ่มต้นจากการเกิดนิวเคลียสทรงกลมก่อน โดยการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานในระบบสองส่วนด้วยกัน คือ อุณหพลศาสตร์จะเกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น และส่วนที่สอง คือ จนพลศาสตร์เกิดขึ้นเนื่องจากความต้องการที่ใช้ในการเคลื่อนที่และการจัดเรียงตัวใหม่ต่อการเติบโตของอนุภาคที่เป็นระเบียบหรือเกิดเป็นผลึกขึ้นได้จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะส่งผลต่อพลังงานอิสระเชิงปริมาตรลดลง แต่จะเพิ่มพลังงานอิสระเชิงพื้นผิวที่มากขึ้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพลังงานรวมของระบบ จึงเป็นไปตามสมการ

$$\Delta G = \Delta G_{Surface} + \Delta G_{volume} \tag{2.9}$$

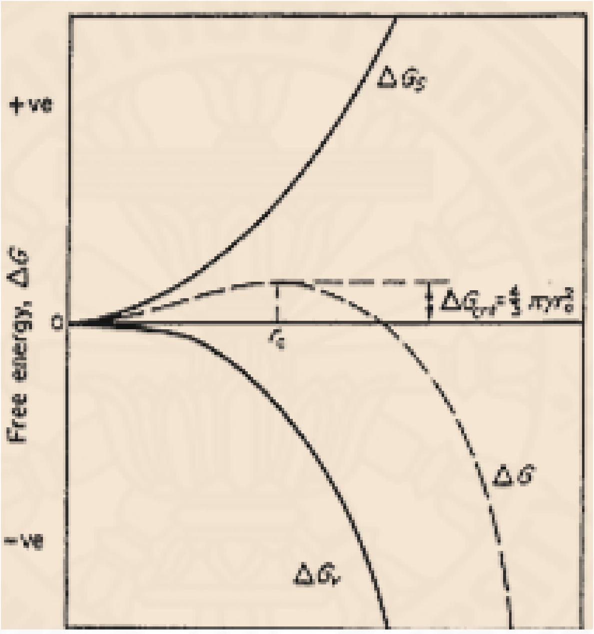
$$= 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \tag{2.10}$$

โดยที่ ΔG คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานรวมของระบบต่อหน่วยปริมาตร

γ คือ พลังงานอิสระเชิงพื้นผิว

ΔG_V คือ พลังงานอิสระเชิงปริมาตร มีปริมาณเป็นลบ

ΔG_S คือ พลังงานอิสระเชิงปริมาตร มีปริมาณเป็นบวก



ภาพที่ 2.6 พลังงานรวมของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปต่อการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r) [12]

จากภาพที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าค่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปจะผ่านจุดสูงสุดที่ r_c เรียกว่านิวเคลียสวิกฤต ถ้าหาอนุพันธ์ของ ΔG ซึ่งขึ้นกับขนาดของนิวเคลียส r และให้มีค่าเท่ากับศูนย์ จะได้ว่า

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \tag{2.11}$$

เมื่อทำการแก้สมการสามารถหารัศมีนิวเคลียสวิกฤต (r_c) จะได้เป็น

$$r_c = \frac{-8\pi r\gamma}{4\pi r \Delta G_V} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \tag{2.12}$$

และยังสามารถหาพลังงานอิสระที่จุดวิกฤต (ΔG_c) ได้จากการนำสมการ (2.12) แทนในสมการ (2.11) จะได้

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^{\ 2}}{3} \qquad (2.13)$$

โดยขนาดรัศมีนิวเคลียสวิกฤต (r_c) เป็นขนาดที่ต่ำสุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสเสถียร

ถ้า $r > r_c$ เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

$r < r_c$ เป็นนิวเคลียสไม่เสถียร อาจจะละลายหรือระเหยหายไปกลายเป็นของเหลวอีกครั้ง

และผลจากภาพที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าถ้าพลังงานอิสระมีค่าเป็นลบต่ำกว่าค่าพลังงานอิสระวิกฤติ (ΔG_c) กลุ่มก้อนโมเลกุลของซิงค์ออกไซด์พยายามเข้าสู่สภาวะที่ทำให้ระบบมีค่าพลังงานต่ำสุด ดังนั้นจึงสามารถก่อตัวและเติบโตเป็นผลึกขนาดใหญ่ได้

2.4.2.2 การเติบโตของผลึก

เมื่อภายในระบบมีนิวเคลียสผลึกที่เสถียรเกิดขึ้นในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated system) นิวเคลียสเสถียรจะเริ่มเติบโตกลายเป็นผลึกขึ้นตามเวลา และภายในผลึกอะตอมจะมีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกได้อย่างเป็นระเบียบ ซึ่งจะมีกลไกของการเติบโตของผลึกหลายกลไกด้วยกันที่สำคัญดังตัวอย่างเช่น

(1) ผลึกจะเติบโตในรูปร่างที่มีพลังงานพื้นผิวที่ต่ำที่สุด ตามทฤษฎีพลังงานพื้นผิว

(2) หลักการกลไกการเติบโตของผลึกจะขึ้นอยู่กับ การเกิดขึ้นของชั้นดูดซับของอะตอมของตัวละลายหรือโมเลกุลบนพื้นผิวด้านหน้าสัมผัสของผลึก ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีชั้นดูดซับ

(3) สำหรับในชั้นของผลึกที่เติบโตนั้นจะเกิด 2 กระบวนการด้วยกัน คือ การให้กำเนิดขั้นจากแหล่งกำเนิดบางอย่างบนผิวหน้าสัมผัสของระนาบผลึก และการเคลื่อนที่ของชั้นผ่านหน้าสัมผัสของระนาบผลึกด้วยทฤษฎีจลน์

(4) มีการสันนิษฐานเรื่องการเติบโตของผลึกว่าเกิดจากการที่สสารตกสะสมอย่างต่อเนื่องบนหน้าสัมผัสด้วยอัตราเร็วที่แปรผันตามความเข้มข้นระหว่างจุดที่เกิดการตกสะสมกับเนื้อของสารละลายตามทฤษฎีปฏิกิริยาการแพร่ สำหรับการแพร่ของอะตอมนั้นอาจจะเกิดขึ้นได้ทั้งที่เป็นสภาวะของแข็ง ของเหลว และก๊าซโดยการแพร่ในสถานะที่เป็นของเหลวและก๊าซนั้นสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย แต่ในสถานะของแข็งนั้นต้องอาศัยตัวช่วยในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดการแพร่ของอะตอมเกิดขึ้น

ได้ ซึ่งก็คืออุณหภูมิเป็นพลังงานความร้อนที่ให้กับระบบ การแพร่ของอะตอมนั้นจะเกิดได้ง่ายหรือยากจะสัมพันธ์กันกับพลังงานความร้อนที่ให้กับระบบ

2.5 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) เป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากการได้ชนกับโมเลกุลที่กำลังสั่นและหมุนอยู่ เนื่องจากโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตรจะไม่สามารถถูกกระตุ้นได้ด้วยรังสีอินฟราเรดเพราะโมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ภายในโมเลกุล และพบว่าเทคนิครามานจะปรากฏสเปคตรัมของโมเลกุลดังกล่าวได้ โดยผ่านคลื่นแสงเอกรงค์ไปยังโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตร คลื่นแสงเมื่อชนกับโมเลกุลถ้าการชนกับโมเลกุลเป็นการชนแบบยืดหยุ่นจะได้คลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนแล้วมีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบกับโมเลกุล จะเรียกการกระเจิงแบบนี้ว่าเป็นการกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) แต่ถ้าคลื่นแสงเมื่อชนกับโมเลกุลเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่นจะได้คลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนแล้วอาจมีพลังงานสูงหรือต่ำกว่าพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล สำหรับการกระเจิงในลักษณะนี้จะเรียกว่าเป็นการกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ซึ่งมีความเข้มแสงที่ต่ำมากทำให้มีการตรวจวัดสัญญาณได้ยากจึงจำเป็นต้องใช้คลื่นแสงที่มีความเข้มสูงมาตกกระทบกับโมเลกุล โดยจะใช้เป็นคลื่นแสงจากเลเซอร์

2.5.1 การกระเจิงแบบรามาน

การกระเจิงแบบรามานเกิดจากการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ระหว่างโฟตอนของแสงที่ตกกระทบกับโมเลกุลของสสาร โดยมีการถ่ายเทพลังงานบางส่วนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล ดังสมการ

$$h\nu_0 + E_0 = h\nu_1 + E_1$$

$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu_1 = \pm h \Delta \nu \qquad (2.14)$$

เมื่อ ν_0 คือ ความถี่ของแสงที่ตกกระทบ

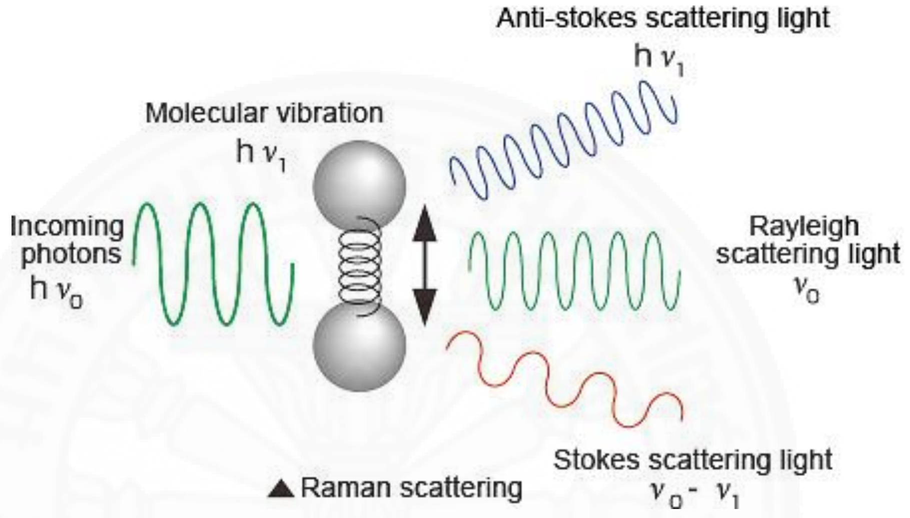
V_1 คือ ความถี่ของแสงที่กระเจิงออกมาจากโมเลกุล

E_0 คือ สถานะพลังงานเริ่มต้นของโมเลกุล

E_1 คือ สถานะพลังงานสุดท้ายของโมเลกุลหลังการชนแบบไม่ยืดหยุ่น

Δv คือ ความถี่ของแสงที่เปลี่ยนแปลงไป สอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานที่อาจเกิดจากการหมุนหรือการสั่นของโมเลกุล

โดยการกระเจิงแบบรามานแบ่งออกเป็น 2 แบบ ซึ่งจะได้เส้นสเปคตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าและสูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ที่มาตกกระทบกับโมเลกุล ดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 กระบวนการเกิดการกระเจิงแบบรามาน การเกิดเส้นสโตกส์ การกระเจิงแบบเรลีย์และเส้นแอนติสโตกส์ [13]

1. เส้นสโตกส์ (stoke line) ความถี่จะต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์เกิดการชนกันระหว่างโฟตอนของคลื่นแสงเลเซอร์กับโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะพื้นของระดับพลังงานการสั่น (V=0) ผลทำให้โฟตอนมีพลังงานลดลง ส่วนโมเลกุลที่ได้รับพลังงานจากโฟตอนจะอยู่ในสภาวะเร้าและกลับลงสู่ระดับพลังงาน E_0 ให้เป็นพลังงานของเส้นสโตกส์

2. เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-stoke line) เป็นเส้นสเปคตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์เกิดการชนกันระหว่างโฟตอนของคลื่นแสงเลเซอร์กับโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะเร้าของระดับพลังงานการสั่น (V=1) เป็นผลทำให้โฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุล โมเลกุลจะกลับลงสู่สภาวะพื้น E_0 และโฟตอนมีพลังงานเพิ่มขึ้น ให้เป็นพลังงานของเส้นแอนติสโตกส์

อันตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่ทำให้ความถี่ของแสงเปลี่ยนแปลงไป (Raman shift) ซึ่งอาจจะเพิ่มขึ้นหรือลดลง และโมเลกุลที่ทำให้แสงเกิดการกระเจิงแล้วเกิด Raman shift ได้นั้น

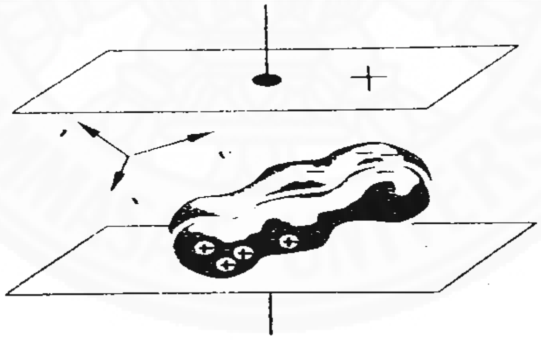
สภาพขั้วของโมเลกุลจะต้องเปลี่ยนไปประหว่างโมเลกุลที่กำลังสั่นอยู่ และค่า Raman shift นี้จะให้ข้อมูลรูปแบบของการสั่นโมเลกุลต่างๆได้ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสสารแต่ละชนิด

2.5.2 กลไกการกระเจิงแบบรามาน

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นในหัวข้อที่ 2.5.1 กลไกของการเกิดรามานสเปกตรัมนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของการสั่น โดยโมเลกุลที่ให้รามานสเปกตรัมได้นั้น โมเลกุลจะต้องเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) เนื่องมาจากอิเล็กตรอนรอบพันธะเคมีในโมเลกุลถูกรบกวนตามด้วยการกระเจิงแสงขณะกลับสู่สภาวะพื้น โมเลกุลจะบิดเบี้ยวได้จากการเหนี่ยวนำทำให้เกิดสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว ซึ่งการกระเจิงแสงจะขึ้นอยู่กับว่าโมเลกุลนั้นมีพันธะเคมีที่สามารถจะถูกทำให้เกิดการบิดเบี้ยวไปจากตำแหน่งสมดุลมากน้อยเพียงใด อาจเกิดจากพันธะเคมีเกิดการสั่น การยืดหรือผิดรูปไป เรียกว่า polarizability ของพันธะเคมีจะมีผลต่อการกระเจิงและทำให้เกิดการเลื่อนไปของเลขคลื่นเทียบกับคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้นโมเลกุล (Raman shift) มากกว่าการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ นอกจากนี้การบิดเบี้ยวของโมเลกุลจะเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ (p)ขึ้น ซึ่งจะแปรโดยตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้า (E) และ polarizability ของพันธะเคมี (α) ดังความสัมพันธ์ตามสมการ

$$P = \alpha E \qquad (2.15)$$

ภายใต้สนามไฟฟ้าจะเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ ดังแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 การเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ของวงแหวนเบนซินในสนามไฟฟ้า [14]

ถ้าคลื่นแสงที่ใช้มีความถี่ v_{ex} ที่ให้กับโมเลกุลที่ถูกโพลาไรซ์

$$E = E_0 \cos(2\pi v_{ex} t) \qquad (2.16)$$

แทนค่าจากสมการ (2.20) ลงใน (2.19) จะได้

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi v_{ex} t) \qquad (2.17)$$

เพื่อให้เกิดการกระเจิง α จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างนิวเคลียส

$$\alpha = \alpha_0 + (r-r_{eq})\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right) \quad (2.18)$$

โดย α_0 เป็น polarization ของพันธะเคมี ณ สภาวะสมดุล โดยมีระยะทางระหว่างนิวเคลียสเป็น r_{eq} และระยะทางระหว่างนิวเคลียสที่ไม่อยู่ในสภาวะสมดุล r

และการเปลี่ยนแปลงระยะทางระหว่างนิวเคลียส $(r-r_{eq})$ จะขึ้นอยู่กับความถี่ของการสั่น ν_v

$$(r - r_{eq}) = r_m \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2.19)$$

โดย r_m เป็นระยะห่างระหว่างนิวเคลียสมากที่สุด จากนั้นนำสมการ (2.22) แทนลงในสมการ (2.21)

$$\alpha = \alpha_0 + r_m \cos(2\pi\nu_{ex}t)\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right) \quad (2.20)$$

นำสมการ (2.23) แทนลงในสมการ (2.20) จะได้

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + E_0 r_m \cos(2\pi\nu_{ex}t)\cos(2\pi\nu_v t)\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right) \quad (2.21)$$

เพราะฉะนั้นสมการที่ได้ คือ

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + E_0/2\, r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)\cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + E_0/2\, r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)\cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \quad (2.22)$$

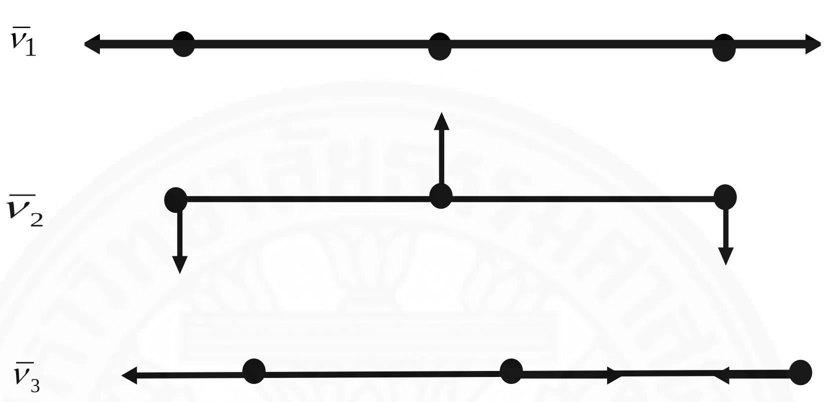
เทอมแรกในสมการที่ (2.22) แทนการกระเจิงแบบเรลีย์ที่ความถี่กระตุ้นของคลื่นแสง ν_{ex} ส่วนเทอมที่สองและสามแทนเส้นสโตกส์ $(\nu_{ex}-\nu_v)$ และเส้นแอนติสโตกส์ $(\nu_{ex} + \nu_v)$ ตามลำดับ ดังนั้นถ้าต้องการให้เกิดการกระเจิงแบบรามาน ค่า polarizability ของพันธะเคมีจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างนิวคลียสเกิดขึ้น นั่นคือ $\frac{\partial \alpha}{\partial r}$

2.5.2.1 กฎการเลือก [15]

สารบางชนิดเมื่อนำไปวัดอินฟราเรดหรือรามานสเปกตรัมพบว่า บางโหมดของการสั่นสามารถให้ทั้งอินฟราเรดและรามานสเปกตรัม บางโหมดของการสั่นจะให้สเปกตรัมดังกล่าวอย่างใดอย่างหนึ่ง ดังนั้นจึงมีกฎของการเลือกสำหรับรามานสเปกตรัม ซึ่งมีด้วยกัน 3 ข้อดังนี้

(1) โมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตร (center of symmetry) ถ้าบางโหมดของการสั่นให้ IR active การสั่นของโหมดนั้นจะเป็น Raman inactive หรือการสั่นของโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ แต่ถ้าการสั่นของโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว (polarizability) ของพันธะเคมีจะให้ Raman active เช่น พิจารณาโมเลกุล N_2 O_2 และ Cl_2 เป็นต้น โมเลกุลดังกล่าวจะมีการสั่นแบบสมมาตร (โมเลกุลไม่มีขั้ว) และไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แต่จะมีการ

เปลี่ยนแปลง polarizability ของพันธะเคมี โมเลกุลดังกล่าวจะให้ Raman active และเป็น IR inactive และสำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง เช่น (Cl - Be - Cl) พบว่ามีอยู่หนึ่งโหมดของการสั่นที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แต่มีการเปลี่ยนแปลง polarizability ของพันธะเคมีจึงให้รามานสเปคตรัม โดยพิจารณาโมเลกุลที่มีโครงสร้างเส้นตรง YXY ที่มีโหมดการสั่นดังนี้



ภาพที่ 2.9 โหมดการสั่นของโมเลกุลที่มีโครงสร้างเส้นตรงแบบ YXY

โดย $\bar{\nu}_1$ เลขคลื่นของการสั่นแบบยืดมีสมมาตร (symmetric stretching vibration) จะให้ Raman active

$\bar{\nu}_2$ เลขคลื่นของการสั่นแบบยืดไม่สมมาตร (asymmetric stretching vibration) จะให้ทั้ง IR และ Raman active

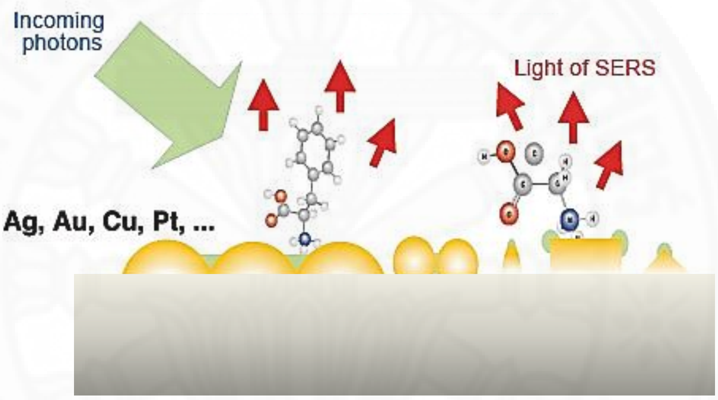
$\bar{\nu}_3$ เลขคลื่นของการสั่นแบบงอ (bending vibration) มีทั้งการสั่นแบบงอในระนาบ (in plane bending) และการสั่นแบบงอออกนอกระนาบ (out of plane bending) จะให้ IR active

(2) โมเลกุลที่มีการสั่นแบบไม่สมมาตร (โมเลกุลมีขั้ว) จะให้ทั้ง IR และ Raman active เช่น CO_2

(3) โมเลกุลของสารบางชนิดไม่ให้ทั้งอินฟราเรดและรามานสเปกตรัมซึ่งจะพบในโมเลกุลที่มีการสั่นแบบบิด (twisting) พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทั้งโมเมนต์ขั้วคู่กับ polarizability ของพันธะเคมีที่เกิดขึ้นและหักล้างกันเอง จึงไม่ให้ทั้งอินฟราเรดและรามานสเปกตรัม เช่น H_2O SO_2 เป็นต้น

2.6 เซอร์เฟสพลาสมอน เรโซแนนท์เพื่อขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน

พื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานคือ ความเข้มของสัญญาณการกระเจิงรามานอันมาจากโมเลกุลที่ตั้งอยู่ในช่องว่างของพื้นผิวโลหะที่มีโครงสร้างในระดับนาโนถูกกระตุ้นโดยแสงในช่วงที่ตามองเห็น แสดงดังภาพที่ 2.10 โดยพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานนี้จะสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณได้อย่างมาก ซึ่งมี 2 กลไกที่เชื่อกันว่ามีความน่าเชื่อถือสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพของ SERS คือ 1. ผลทางสนามแม่เหล็กไฟฟ้า สามารถช่วยสนับสนุนการขยายสัญญาณรามานได้ถึง 10^{10} เนื่องมาจากสมบัติทางแสงของพื้นผิวโลหะที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร 2. ผลทางเคมี สามารถช่วยสนับสนุนการขยายสัญญาณรามานได้ 10^{2} [16] เนื่องจากประจุเคลื่อนที่ระหว่างชนิดของสารเคมีที่ดูดจับกับพื้นผิวโลหะ



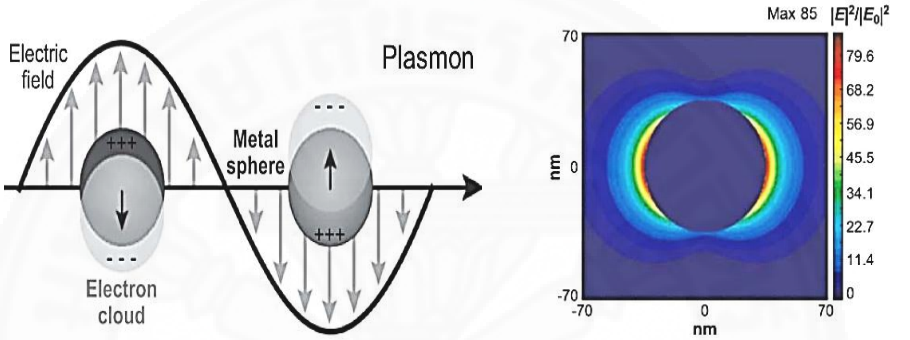
ภาพที่ 2.10 แผนภาพแสดงแนวคิดในการสร้างพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน

วัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน (SERS substrate) จะใช้โลหะที่พบบ่อย คือ อนุภาคนาโนเงินหรือทอง ซึ่งพื้นผิวโลหะจะสร้างให้มีความขรุขระอยู่ในระดับนาโน โดยประสิทธิภาพของสัญญาณที่ได้จะขึ้นกับรูปร่าง ขนาด และระยะห่างของอนุภาคนาโนที่เหมาะสม พบว่าจุดที่ให้ความเข้มสัญญาณสูง จะเรียกจุดนี้ว่า hot spot [17] ซึ่งถ้าพื้นผิวที่สร้างขึ้นมีจำนวนจุด hot spot มาก สัญญาณการกระเจิงรามานที่ได้จะสูงด้วย โดยหลักๆแล้วสมบัติทางแสงของ SERS substrate เป็น Localized Surface Plasmon Resonance หรือ LSPR

2.6.1 ปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอน เรโซแนนท์

เซอร์เฟสพลาสมอน เรโซแนนท์ (surface plasmon resonance) เป็นปรากฏการณ์เชิงแสงซึ่งเกิดจากแสงภายนอกตกกระทบโลหะ กลุ่มอิเล็กตรอนที่ถูกจำกัดอยู่ในอนุภาคระดับนาโนจะเกิดการสั่นร่วม (collective oscillation) และเมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกมีความยาวคลื่นเดียวกันกับความยาวคลื่นที่อิเล็กตรอนสั่นในอนุภาคนาโนจะทำให้เกิดการกำทอนขึ้น ซึ่งอันตรกิริยาที่แสงกระทำกับโลหะนั้นถ้าแสงที่ตกกระทบและสะท้อนออกไปด้วยความยาวคลื่นเท่าเดิมทุกทิศทางจะ

เรียกว่า การกระเจิง ในขณะเดียวกันแสงบางส่วนจะถูกดูดกลืนและเปลี่ยนไปเป็นพลังงานการสั่นจะเรียกว่า การดูดกลืนแสง โดยการกำทอนของโลหะจะสร้างกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนขึ้นหรือเรียกว่าพลาสมาที่บริเวณผิวโลหะพลาสมาที่ผิวของโลหะที่เกิดขึ้นนี้จะไปช่วยเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นได้ ซึ่งจะเรียกว่าการเกิดเซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ที่ผิวของโลหะ โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างระดับนาโนของโลหะมีตระกูลจะเกิดทั้งแบบการกระเจิงแสงและการดูดกลืนแสง ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโน



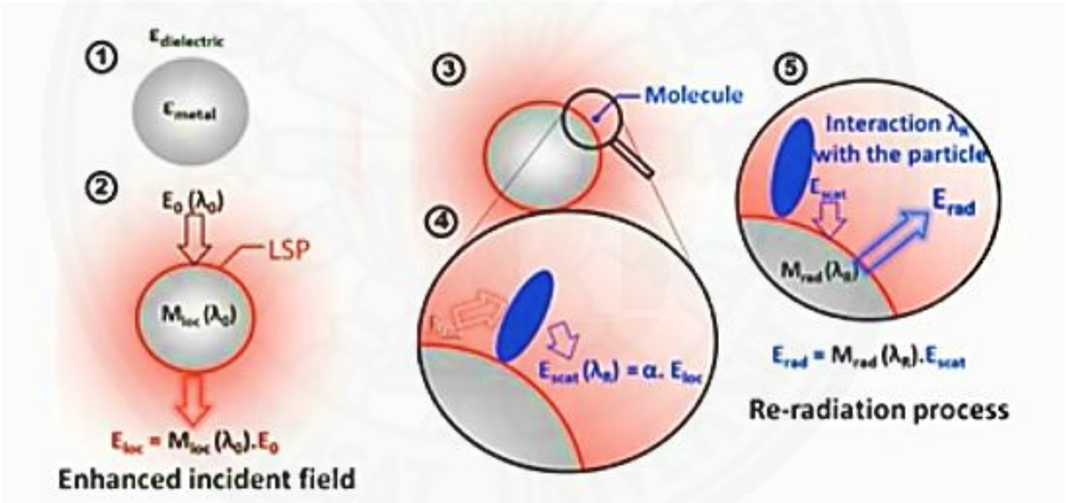
ภาพที่ 2.11 ก) การกำทอนของพลาสมอนสำหรับอนุภาคทรงกลม ข) ความเข้มสนามไฟฟ้าของทรงกลมเงินที่เรโซแนนซ์ด้วยความยาวคลื่น 370 nm [18]

กระบวนการกำทอนของพลาสมอน ทำให้เห็นการกระจัดของกลุ่มประจุอิเล็กตรอนสัมพัทธ์กับนิวเคลียสเมื่อได้รับแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามากระตุ้น ดังนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนอิสระจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดการกำทอน แสดงดังภาพที่ 2.11 ก) โดยความถี่ของการสั่นนี้จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ขนาด รูปร่างของการกระจายประจุ (charge distribution) ยกตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนของทรงกลมเงิน แสดงดังภาพที่ 2.11 ข) การกำทอนของอนุภาคนาโนเงินจากการถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเกิด พลาสมอนที่ผิวโลหะส่งผลต่อความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ต่างกัน

2.6.2 ผลทางสนามแม่เหล็กไฟฟ้าบนพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน

ในการสร้างพื้นผิวเพื่อช่วยขยายสัญญาณรามานการกระเจิงรามาน อย่างที่ทราบกันดีว่าวัสดุที่จะใช้นำมาสร้างพื้นผิวคือโลหะที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 2.12 (1) เช่น เงินและทอง เป็นต้น เมื่อมีแสงที่มีความยาวคลื่นแสงค่าหนึ่ง (λ_0) มาตกกระทบบนพื้นผิวโลหะจะเกิดปรากฏการณ์ทางแสงขึ้นที่บริเวณผิวของโลหะ แสดงดังในภาพที่ 2.12 (2) โลหะเกิดการกำทอนขึ้นเนื่องจากเกิดการเหนี่ยวนำประจุภายในวัสดุให้มีการจัดเรียงตัวสัมพัทธ์กันกับตำแหน่งที่ตั้งอยู่

ก่อให้เกิดการสั่นของพลาสมอน ซึ่งปรากฏการณ์เซอร์เฟสพลาสมอนเรโซแนนซ์ที่เกิดขึ้นนี้จะนำไปสู่ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นช่วยในการขยายการกระเจิงรามานได้ เมื่อทำการตรวจสอบโมเลกุลของสารที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของโลหะ แสดงดังในภาพที่ 2.12 (3) เนื่องจากเดิมกลไกที่เกิดขึ้นเมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นค่าหนึ่งตกกระทบบนโลหะ (2) ทำให้สัญญาณรามานถูกขยายให้มากขึ้นอีก ผลจากการเพิ่มขึ้นของผลลัพธ์ทั้งหมดในแต่ละช่วงของสนามไฟฟ้าจะถูกขยายเพิ่มขึ้นเป็น E^2 แสดงดังในภาพที่ 2.12 (4)-(5) ส่งผลต่อความถี่ที่ใช้ในการสั่นโมเลกุลของสารที่เปลี่ยนไป ส่งผลให้กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนเกิดการสั่นพ้องเป็นเซอร์เฟซพลาสมอน ซึ่งช่วยในการถ่ายเทพลังงานระหว่างโมเลกุลในระหว่างการสั่นเกิดขึ้นได้ดี และจะช่วยเพิ่มความถี่ในการสั่นของโมเลกุลที่มากขึ้นด้วย โดยความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ขยายมากขึ้นนี้ทำให้จำนวนโฟตอนจากการกระเจิงแสงของโมเลกุลกลับมามากเข้าสู่ตัวตรวจรับสัญญาณ



ภาพที่ 2.12 แผนภาพแสดงพื้นฐานเกี่ยวกับพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน [19]

สมการที่ (2.23) และ (2.24) แสดงความเข้มแสงจากการกระเจิงรามานซึ่งสัมพันธ์กับ E^2 เมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากการกระเจิงรามานที่ได้บนพื้นผิวโลหะ ซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานได้มากขึ้นถึง 10^{10} ดังสมการ

$$I_{SERS} = [M(\lambda_R)\cdot M(\lambda_0)]^2 \cdot \alpha^2 \cdot E^2 \quad (2.23)$$

$$I_{SERS} = [M(\lambda_R)\cdot M(\lambda_0)]^2 \cdot I_{raman} \quad (2.24)$$

โดย E คือ สนามไฟฟ้า

λ_R คือ ความยาวคลื่นแสงที่เปลี่ยนไปเกิดจากความถี่ของแสงที่เปลี่ยนไปจากเดิมหลังการกระเจิงออกมาจากโมเลกุล

λ_0 คือ ความยาวคลื่นแสงเริ่มต้นที่ตกกระทบกับโมเลกุล

α คือ polarizability ของพันธะเคมีในโมเลกุลของสาร

I คือ ความเข้มที่ได้จากการกระเจิงของแสง

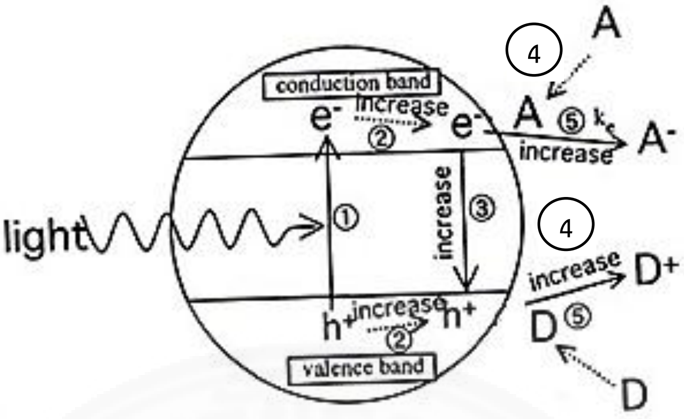
2.7 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท เมื่อพิจารณาจากสถานะของตัวแคตาลิสต์ ดังนี้

1) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะเดียว (Homogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตาลิสต์ (Catalyst) ที่มีสถานะเดียวกับสารอินทรีย์ที่ต้องการย่อยสลาย เช่น การย่อยสลาย 2, 4 Dinitroluene โดยใช้ UV/H_2O_2

2) กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะต่าง (Heterogeneous Photocatalysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวแคตาลิสต์ที่มีสถานะต่างกับสารอินทรีย์ที่ต้องการทำการย่อยสลาย ส่วนใหญ่แล้วเป็นการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวแคตาลิสต์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำ อาศัยการกระตุ้นจากแสงซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำจะไปเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วยิ่งขึ้น

สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงแบบสถานะต่าง จะเกิดขึ้นที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ สามารถสรุปได้ 5 ขั้นตอนดังภาพที่ 2.13 คือ (1) สารกึ่งตัวนำเกิดการดูดกลืนแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังงานทำให้เกิดการสร้างอิเล็กตรอน-โฮลขึ้นมา โดยที่อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ที่แถบนำ และโฮลอยู่ในแถบวาแลนซ์ (2) อิเล็กตรอน-โฮล จะเคลื่อนที่ไปยังผิวของสารกึ่งตัวนำ (3) อิเล็กตรอน-โฮล กลับมารวมกันใหม่อีกครั้ง (recombination) ในระหว่างกระบวนการทำปฏิกิริยา (4) ในส่วนของอิเล็กตรอน-โฮลที่ผิวจะดูดจับกับโมเลกุลที่เข้ามาทำปฏิกิริยาออกซิเดชั่น (Donor) –ปฏิกิริยารีดักชั่น (Acceptor) (5) เปลี่ยนผลิตภัณฑ์ที่ผิวเพื่อเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.13 กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของอนุภาคสารกึ่งตัวนำ [20]

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการชำระล้างสารพิษที่เจือปนอยู่ภายใต้สภาวะในน้ำและอากาศ ซึ่งหลักการของกระบวนการประกอบไปด้วย 2 ส่วนหลักๆ คือ (1) กระบวนการยึดเกาะที่ผิวหรือกระบวนการดูดจับที่ผิว (adsorption) (2) กระบวนการกระตุ้นด้วยแสง

กระบวนการดูดจับที่ผิวเป็นสมบัติของสารบางชนิดที่สามารถดึงดูดโมเลกุลหรือคอลลอยด์ซึ่งอยู่ในของเหลวหรือแก๊สให้เข้ามาเกาะติดอยู่ที่ผิวของตัวแคตาลิสต์ซึ่งการเกาะจับของโมเลกุลบนผิวของสารอาจเกิดขึ้นด้วยแรงทางกายภาพหรือด้วยแรงทางเคมีหรืออาจจะเป็นทั้งสองอย่างร่วมกัน สำหรับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนั้นการดูดจับจะเกิดจากแรงทางเคมีเป็นหลัก กระบวนการดูดจับที่ผิวจะไม่รวมกระบวนการตกตะกอนที่ผิวหรือกระบวนการโพลิเมอร์ไรเซชั่น อาจจะเรียกกระบวนการนี้ว่า “Sorption Process” โดยกระบวนการดูดจับที่ผิวอาจแบ่งให้ชัดเจนได้ 2 ลักษณะ คือ กระบวนการดูดจับทางกายภาพเป็นผลมาจากแรงแวนเดอร์วาลล์ และแรงทางไฟฟ้า (Electric Force) และการดูดจับทางเคมีซึ่งเป็นกระบวนการที่เกิดระหว่างสารที่ถูกดูดจับกับสารดูดจับทางเคมีเป็นการดูดจับที่ผิวแบบชั้นเดียว (Mono layered) และไม่สามารถผันกลับได้ เช่น กระบวนการดูดจับที่ผิวระหว่างหมู่โลหะทรานซิชันกับหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ที่ผิวของตัวดูดจับซึ่งพันธะเคมีหรือแรงทางเคมีที่เกิดขึ้น เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันหรือเกิดจากการให้อิเล็กตรอนกันหรือเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนซึ่งกันและกันจึงมีผลทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างไอออนของสารกับหมู่ฟังก์ชันของตัวดูดจับ ส่วนการดูดติดผิวของสารทางกายภาพสามารถที่จะผันกลับได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างสารดูดกับสารดูดจับ ถ้าหากแรงดึงดูดนี้อ่อนลงจะทำให้ไม่เกิดการดูดจับหรือการคายสารออก (Desorption) [21,22] ซึ่งตัวแคตาลิสที่นำมาใช้ในกระบวนการนี้คือ ซิงค์ออกไซด์

2.7.1 การฉายแสง

เมื่อสารกึ่งตัวนำถูกแสงที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับแถบพลังงาน (Eg) ของสารกึ่งตัวนำมากระตุ้นจะทำให้เกิดการสร้างอิเล็กตรอน (e^-) และโฮล (h^+) ดังสมการ

$$ZnO + h\upsilon \longrightarrow e^- + h^+ \qquad (2.25)$$

ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน โดยอิเล็กตรอนทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์

$$e^- + A \longrightarrow A^- \qquad (2.26)$$

และโฮล (h^+) ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์หรือไอออนต่างๆ

$$h^+ + D \longrightarrow D^+ \qquad (2.27)$$

เมื่อ A และ D คือ ตัวรับอิเล็กตรอน (เช่น O_2, H_2O_2) และตัวให้อิเล็กตรอน (เช่น H_2O, OH^-) ซึ่งการนำเทคโนโลยีเกี่ยวกับกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงมาใช้ในการบำบัดน้ำเสีย การชำระล้างสารพิษที่ผิวของวัสดุ ทำได้โดยใช้แสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (UV) กับซิงค์ออกไซด์ พบว่าสามารถลดปริมาณโมเลกุลของสารอินทรีย์หลายชนิดลงได้ พบว่าเป็นการศึกษาการทดลองเพื่อยืนยันว่าสารกึ่งตัวนำสามารถเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการทำให้น้ำบริสุทธิ์ได้ อีกทั้งสารกึ่งตัวนำยังทำหน้าที่ในการย่อยสลายสารอินทรีย์เพื่อชำระล้างพื้นผิวที่ปนเปื้อนสารพิษให้สะอาดได้อีกด้วย

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ ZnO ซึ่งจะทำงานได้ภายใต้การกระตุ้นของแสงในช่วง UV กล่าวคือ ช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของสารกึ่งตัวนำ ZnO มีค่าอยู่ในช่วงนั้นซึ่งสามารถคำนวณหาได้จาก [23]

$$E_g = \frac{1240(eV \cdot nm)}{\lambda(nm)} \qquad (2.28)$$

เมื่อ λ คือความยาวของคลื่นแสง และแถบพลังงานของ ZnO มีค่าเท่ากับ 3.3 eV

เมื่อแสงในช่วง UV ตกกระทบผลึกของ ZnO ซึ่งเป็นช่วงแสงที่มีพลังงานเหมาะสมที่จะไปกระตุ้นให้อิเล็กตรอนไปอยู่ยังแถบนำและเกิดโฮลในแถบวาแลนซ์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันขึ้นที่ผิวรอยต่อระหว่างสารกึ่งตัวนำกับสิ่งแวดล้อมดังภาพที่ 2.11 ในกรณีทั่วไปสำหรับบรรยากาศปกติเมื่อมีแสงเข้าตกกระทบผลึกปฏิกิริยาที่ผิวรอยต่อระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ZnO กับสภาพแวดล้อมจะเป็นไปตาม 2 เงื่อนไขดังนี้ จาก

$$ZnO + h\upsilon \longrightarrow e^- + h^+$$

1. กระบวนการสร้าง $OH^{\bullet}$ จากการที่โมเลกุลของน้ำเข้าไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโฮลที่แถบเวเลนซ์โดยตรง

$$(H_2O \Leftrightarrow H^{+} + OH^{-}) + h^{+} \longrightarrow H^{+} + OH^{\bullet} \qquad (2.29)$$

2. กระบวนการสร้าง $OH^{\bullet}$ จากการที่โมเลกุลของออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยารีดักชันกับอิเล็กตรอนที่แถบการนำ ผลทำให้ได้ซุปเปอร์ออกไซด์ไอออนเรดิคอล (Superoxide ion radical, $O_2^{\bullet-}$) ซึ่งจะเข้าไปทำปฏิกิริยาต่อไป อธิบายได้ด้วยสมการที่ (2.30-2.33)

$$O_2\,(g) + e^{-} \longrightarrow O_2^{\bullet-} \qquad (2.30)$$

$$O^{\bullet-} + H^{+} \longrightarrow OH_2^{\bullet} \qquad (2.31)$$

$$2OH_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.32)$$

$$H_2O_2 + e^{-} \longrightarrow OH^{-} + OH^{\bullet} \qquad (2.33)$$

โดยทั้งสองกระบวนการจะสร้างหมู่ไฮดรอกซิลเรดิคอล (Hydroxyl Radical, $OH^{\bullet}$) และ $O_2^{\bullet-}$ ซึ่งผลิตภัณฑ์ทั้งสองอย่างที่ได้จะไปทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ที่ปนเปื้อนต่อไป

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2006 J.Song and S.Lim [24] ทำการศึกษาผลของชั้นแรกเริ่ม (seed layer) ก่อนจะนำไปปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อลักษณะแท่งนาโนที่เกิดขึ้น พบว่าด้วยรูปแบบการเตรียมของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เป็นชั้นแรกเริ่มที่เงื่อนไขแตกต่างกันจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอัตราการปลูก (growth rate) เส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโน ความหนาแน่นของแท่งนาโนต่อพื้นที่ และพื้นที่ผิว โดยอัตราการปลูกของแท่งนาโนมีความสัมพันธ์กับการจัดเรียงตัวในระนาบ (0001) ความหนาแน่นต่อพื้นที่ของแท่งนาโนจะหนาแน่นมากกว่าถ้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนที่เล็กกว่าและพื้นที่ผิวทั้งหมดจะสามารถตัดสินได้โดยอัตราการปลูกและความหนาแน่นของแท่งนาโน นอกจากนี้ความหนาของชั้น seed layer ที่บางกว่าจะมีขนาดของผลึกเล็กกว่าบน seed layer ที่หนาและชั้นของ seed layer มีผลต่อความเป็นผลึกของแท่งนาโน ต่อมาปี 2007 Chun Li [25] และคณะ ทำการศึกษาผลของ seed layer ที่ส่งผลต่อลักษณะของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถปลูกบนโพลีคริสตรัลลีน (polycrystalline) ของชั้น ZnO seed layer ทำให้มีการฟอร์มตัวที่ง่ายขึ้นด้วยการปลูกของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์และจะชี้ให้เห็นว่า ZnO seed layer มีการจัดเรียงตัวในแนวแกนซีที่สูงด้วยความเป็นผลึกที่ดี และความเครียดของแลตทิซที่น้อยจะนำไปสู่

การปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ดี นอกจากนี้ B. Wen และคณะ [26] ยังได้ทำการศึกษาการปลูกโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยลักษณะทางพื้นผิวที่ต่างกัน อย่างเช่น การเตรียมเป็นรูปแบบ เส้นลวดนาโนและแท่งนาโน เป็นต้น โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลาย และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเคมี พบว่า เส้นลวดนาโนและแท่งนาโนจะให้ค่า aspect ratio ที่สูง (>500, 50 ตามลำดับ)

ในปี 2011 H. Ghayour และคณะ [27] ทำการศึกษาความหนาของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่ความหนาต่างกัน คือ 20 40 160 และ 230 nm ที่ทำการเคลือบลงบนแผ่นรองรับซิลิกอนพบว่าการจัดเรียงตัวของแท่งนาโนวิงค์ออกไซด์ขึ้นกับความเป็นผลึก ขนาดเกรน และความขรุขระของพื้นผิวของ seed layer เมื่อความหนาของ seed layer ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อความเป็นผลึกและขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้น ทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วยแต่จะส่งผลต่อความขรุขระที่ลดลง

ต่อมาในปี 2012 Yong He และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาผลกระทบความเข้มข้นของสารละลาย สนใจการปลูกผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่ระนาบ (0001) เป็นสำคัญและเข้าใจถึงการปลูกเส้นลวดนาโนซึ่งเป็นโครงสร้างที่ขึ้นกับทิศทางในการปลูกพบว่า ความเข้มข้นของสารละลายอยู่บนพื้นฐานของระนาบการเกิดผลึก เพื่อทำความเข้าใจถึงระยะของความเข้มข้นวิกฤตของสารละลายที่ต่างกันระหว่างระนาบ (0001) และระนาบ ($\bar{1}010$) ซึ่งจะสัมพันธ์กับพลังงานพื้นผิวที่แตกต่างกันระหว่างระนาบของผลึก และจากการศึกษาโดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายในช่วง 0.01-40 mM พบว่าที่ความเข้มข้น 1 mM ส่งผลต่อค่า aspect ratio ที่สูงที่สุด และ A.Echresh และคณะ [25] ทำการศึกษาการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลงบนแผ่นรองรับเป็น p-type silicon เพื่อศึกษาผลของการเอียงมุมแผ่นรองรับ ความเข้มข้นของ Zn^{2+} พบว่าการเอียงมุมแผ่นรอบรับในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็น 70° เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อลักษณะของแท่งนาโนที่เกิดขึ้น จากนั้น Y. Gen และคณะ [29] ทำการศึกษาแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ซึ่งขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเกิดลักษณะของแท่งนาโน พบว่าที่ความเข้มข้น 0.1 M Zinc nitrate ค่า pH เท่ากับ 7 และการปลูกในช่วงเวลา 4 ชั่วโมง เป็นแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ดีสำหรับการประยุกต์ใช้เป็น UV sensing และอุปกรณ์เชิงแสงอื่นๆ

บทที่ 3
วิธีการวิจัย

ในบทนี้จะนำเสนอการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน ซึ่งมีวัสดุอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ รวมทั้งวิธีการดำเนินงานวิจัยดังนี้

3.1 เตรียมสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทดลอง

3.1.1 สารเคมีและวัสดุอุปกรณ์สำหรับกระบวนการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

3.1.1.1 สารเคมี

(1) ซิงค์ไนเตรตเฮกซะโฮเดรต ($Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$)

(2) เฮกซะเมทธิลีนเตตระเอมีน ($C_6H_{12}N_4$)

(3) น้ำดีไอออไนซ์ (Deionized or DI)

3.1.1.2 วัสดุและอุปกรณ์

(1) ขวด (Laboratory bottle ยี่ห้อ duran) 100 ml

(2) ช้อนตักสารเคมี

(3) เทปกาวสุญญากาศ (Vacuums tape)

(4) แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)

(5) แผ่นกระจกสไลด์ (Glass slide)

(6) แผ่นซิลิกอน (Silicon wafer) ระนาบ (100)

(7) พาราฟิล์ม (Para film)

(8) เครื่องกวนสารเคมี (Stirrer)

(9) ออโตเคลฟ (autoclave)

(10) เครื่องให้ความร้อน (Hot plate)

(11) เครื่องชั่งสารเคมีความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง

(12) เครื่องสปัตเตอริง (AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F)

(13) เป้าสารเคลือบซิงค์ (Zinc: Zn) ความบริสุทธิ์ 99.99%

3.2 สถานที่ดำเนินงานวิจัย

ในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์จากศูนย์เทคโนโลยีและคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิล์มบางเชิงแสง (OTL) สำหรับสถานที่ อุปกรณ์และสารเคมี รวมทั้งคำแนะนำตลอดการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

วิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ 3D hybrid SERS substrate ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

↓

นำ 3D hybrid SERS substrate ตรวจวัดสารเมทิลีนบลู (Methylene blue) ด้วยเทคนิครามานสเปคโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

↓

3D hybrid SERS substrate ถูกทำความสะอาดด้วยการฉายแสง UV และนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง

ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอริง

เตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการสปัตเตอริง โดยใช้เครื่องสปัตเตอริง รุ่น AJA INTERNATIONAL, ATC 2000-F ซึ่งเป็นแบบ 3 หัว โดยเป้าสารเคลือบซิงค์จะใส่ไว้ที่หัว 1 (Gun 1) แสดงดังภาพที่ 3.1

ภาพที่ 3.2 ระบบสปัตเตอริงรุ่น AJA INTERNATIONAL,ATC 2000-F แบบ 3 หัว

โดยการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์จะประกอบไปด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.3.1.1 ทำความสะอาดแผ่นรองรับด้วยพลาสมา (Plasma cleaning)

ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางต้องมีการทำความสะอาดพื้นผิวซิลิกอนด้วยกระบวนการพลาสมา เพื่อขจัดคราบไขมันและฝุ่นละอองบนผิวซิลิกอนทำให้การยึดเกาะของฟิล์มดีขึ้น โดยมีเงื่อนไขในการเคลือบฟิล์ม ดังนี้

อาร์กอน (Ar)	50	sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	*30*	วัตต์
เวลา (time)	9	นาที
ความดันขณะเคลือบ	10	มิลลิทอร์

3.3.1.2 ทำการเคลือบซิงค์ออกไซด์ลงบนแผ่นซิลิกอน

ฟิล์มซิงค์ออกไซด์เปรียบเสมือนเป็นชั้นแรกเริ่มก่อนนำไปปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

อาร์กอน (Ar)	10	sccm
ออกซิเจน (O_2)	15	sccm
กำลังไฟฟ้า (Power)	80	วัตต์
เวลา (time)	5 15 30 45 และ 60	นาที
ความดันขณะเคลือบ	5	มิลลิทอร์

3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.1 แล้วนำมาปลูกแท่งนาโนซิงค์ ออกไซด์ภายใต้สารละลายด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทำการศึกษาผลกระทบของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ความเข้มข้นของสารละลายและอุณหภูมิที่ส่งผลต่อลักษณะของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังนั้นจึงแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน ซึ่งมีเงื่อนไขในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

3.3.2.1 ศึกษาผลกระทบของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์

ความเข้มข้นของสารละลาย [$Zn(NO_3)_2$:HMTA]	10	mM
อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก	90	°C
เวลาที่ใช้ในการปลูก	6	ชั่วโมง
ชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์	5 15 30 45 60	นาที

3.3.2.2 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลาย

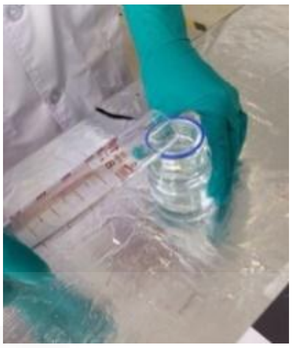
อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก	90	°C
เวลาที่ใช้ในการปลูก	6	ชั่วโมง
ชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์	30	นาที
ความเข้มข้นของสารละลาย [$Zn(NO_3)_2$:HMTA]	5 10 15 20 30	mM

3.3.2.3 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก

ความเข้มข้นของสารละลาย [$Zn(NO_3)_2$:HMTA]	10	mM
เวลาที่ใช้ในการปลูก	6	ชั่วโมง
ชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์	30	นาที
อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก	60 70 80 90 100	°C

โดยการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ประกอบไปด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

(1) เตรียมสารละลายซิงค์ไนเตรตเฮกซะโฮเดรต [$Zn(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$] และ เฮกซะเมทธิลีนเตตระมายด์ ($C_6H_{12}N_4$) ให้มีความเข้มข้นในอัตราส่วนต่อโมลเท่ากัน แสดงดังภาพที่ 3.3 (ก) และผสมกับน้ำปราศจากไอออน (DI water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร แสดงดังภาพที่ 3.3 (ข)

(ก) (ข) 

ภาพที่ 3.3 เตรียมสารละลายสำหรับการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

(2) นำแท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar) ใส่ในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ (1) ปิดปากขวดด้วยพาราฟิล์ม จากนั้นนำไปวางบนเครื่องกวนสารเคมีปรับอัตราการหมุนของแท่งแม่เหล็กเป็น 300 รอบต่อนาทีเป็นระยะเวลาประมาณ 45 นาที แสดงดังภาพที่ 3.4

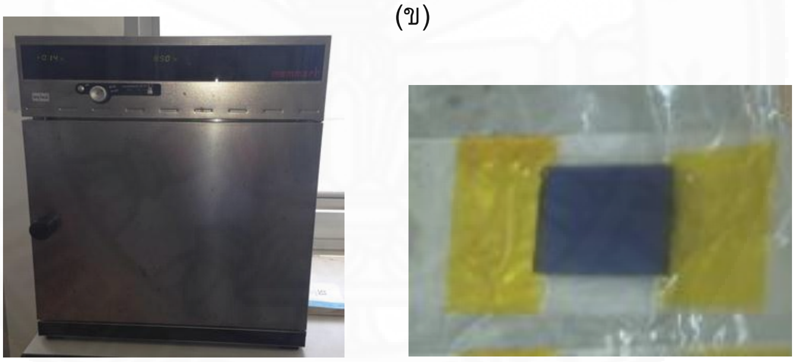
ภาพที่ 3.4 กวนสารละลายให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน

(3) เตรียมแผ่นฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนในหัวข้อ 3.3.1 ติดบนแผ่นกระจกสไลด์ โดยใช้เทปกาวสุญญากาศติดบริเวณขอบ จากนั้นจุ่มลงไปในสารละลายที่ผ่านการกวนสารเคมีแล้ว จากขั้นตอนที่ (2) และปิดฝาขวดให้สนิทเพื่อป้องกันการระเหยของสารละลาย ดังแสดงในภาพที่ 3.5

ภาพที่ 3.5 เตรียมชิ้นงานลงบนกระจกสไลด์และจุ่มลงในสารละลาย

(4) นำขวดที่ใส่ชิ้นงานไว้จากขั้นตอน (3) เข้าตู้อบซึ่งปรับอุณหภูมิได้ ดังแสดงดังภาพที่ 3.5 (ก) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำขวดออกจากตู้อบแล้วทำความสะอาดชิ้นงานด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อล้างคราบตะกอนสีขาวที่ตกค้าง แล้วนำไปวางบนเตาแผ่นความร้อน รอจนกว่าชิ้นงานแห้ง ซึ่งจะได้โครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 3.6 (ข)

(ก) (ข)



ภาพที่ 3.6 ตู้อบชิ้นงานและชิ้นงานภายหลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเสร็จ

3.3.3 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนทองโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

โครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากขั้นตอนในหัวข้อ 3.3.2 นำมาติดด้วยอนุภาคนาโนทอง โดยถูกจุ่มในสารละลายซึ่งประกอบด้วยเตตระคลอโรออเรท ($HAuCl_4$) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เมทานอล (Methanol) และน้ำ DI ถูกผสมเข้าด้วยกันด้วยอัตราส่วนที่เหมาะสม จากนั้นให้ความร้อนกับสารละลายโดย hot plate เงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ติดด้วยอนุภาคนาโนทอง มีดังนี้

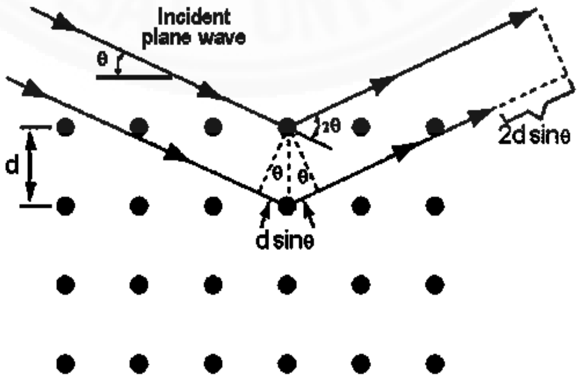
ความเข้มข้นสารละลาย $HAuCl_4$ (ในน้ำ 10 ml)	0.2 0.4 0.5 0.6 1.0	mM
Methanol	0.5	ml
อุณหภูมิ	60	°C
1M NaOH	ปรับ pH 7-8	

ตัวอย่างที่เตรียมได้ในหัวข้อที่ 3.3.1 3.3.2 และ 3.3.3 จะนำไปวิเคราะห์ผลในลำดับต่อไป

3.4 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง

3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง และความเป็นผลึกของฟิล์มบางด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD)

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบ ความเป็นผลึกของสารประกอบโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ ซึ่งใช้วิธี θ-2θ ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (θ-2θ Diffractometer Method) เทคนิคนี้ใช้รังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่นเดียว (0.5142 nm) ตกกระทบตัวอย่าง ตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม θ ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอกซ์ (X – ray detector) จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม 2θ ดังแสดงในภาพที่ 3.7 และสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ตามสมการ



ภาพที่ 3.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (3.1)$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

hkl คือ ดัชนีระนาบ x y z ตามลำดับ

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอ็กซ์ซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ

n คือ อันดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...,

λ คือ ความยาวคลื่น

ดังนั้นแล้วกราฟที่ได้จากการตรวจสอบจะเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และมุมของการเลี้ยวเบนเรียกว่ารูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งในแต่ละธาตุและสารประกอบนั้นจะมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนเฉพาะตัวที่ต่างกัน สำหรับเครื่องที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะใช้เครื่อง X-ray diffractrometer รุ่น TTRAX III ของบริษัท Rigaku ดังแสดงในภาพที่ 3.8

ภาพที่ 3.8 เครื่อง X-Ray Diffractrometer (XRD) รุ่น TTRAX III

3.4.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (flied Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเครื่องมือที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) หรือโครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) เช่น ลักษณะทางพื้นผิว รูปร่าง และลักษณะของเกรน โดยการบังคับลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนผิวตัวอย่างแล้วแสดงภาพที่ได้บนจอ CRT ซึ่งภาพที่ปรากฏบนจอจะมีลักษณะเป็นภาพขาว-ดำ มีกำลังขยาย 10-300,000 เท่า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่าง จึงถือว่าเป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคและทางพื้นผิวของสารตัวอย่าง

ภาพที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดชนิด Field Emission (FE-SEM), Hitachi รุ่น S4700

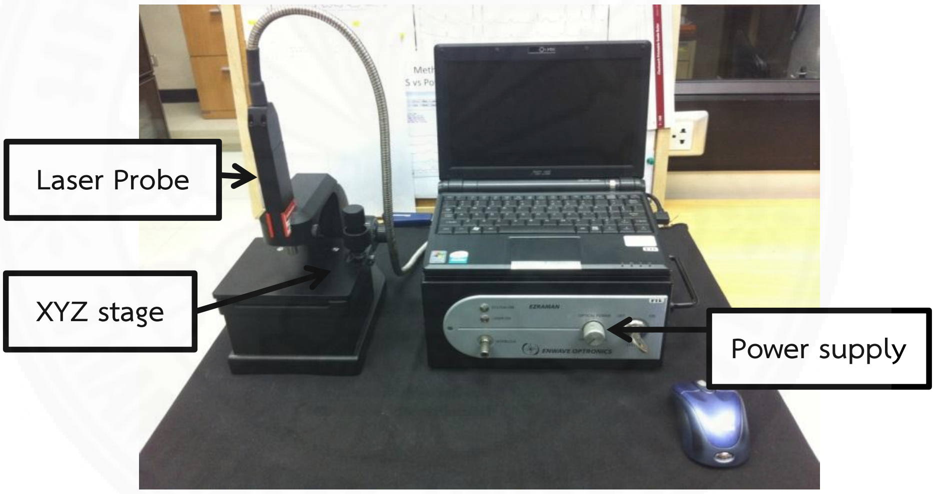
จากรูปหลักการทำงานของเครื่อง FE-SEM แสดงดังภาพที่ 3.9 ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็คตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็คตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวตัวอย่างที่ต้องการศึกษา ลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนตัวอย่างจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron)

ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างเป็นภาพแสดงบนหน้าจอ

3.5 ทดสอบการประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน

3.5.1 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์

เครื่องวิเคราะห์รามาน แสดงดังภาพที่ 3.10 ที่ใช้นำมาตรวจวัดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ติดด้วยอนุภาคนาโนทอง (3D Hybrid SERS substrate) ตั้งอยู่ที่ OTL NECTEC โดยมีส่วนประกอบหลักดังนี้



ภาพที่ 3.10 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น EZRaman ของบริษัท Enwave Optronics

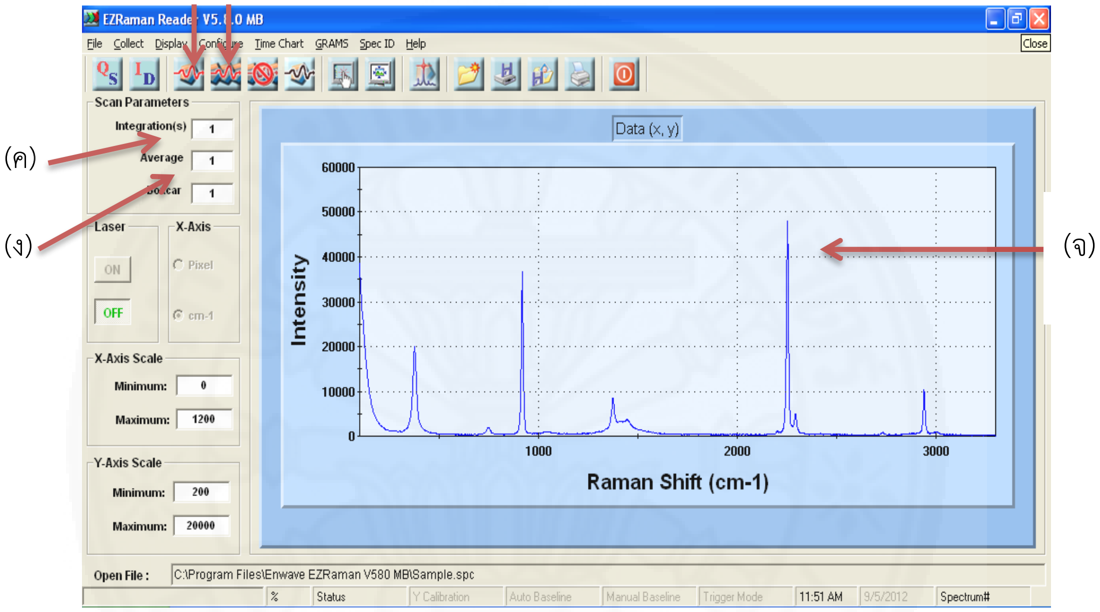
3.5.1.1 Power supply ทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าให้แก่เครื่องมือวัด ดังแสดงในภาพที่ 3.10 โดยจะมี keyswitch เป็นสวิทช์ที่ใช้ในการเปิด-ปิดระบบและจะมีไฟจากหลอด LEDs แสดงการเปิด-ปิด ของเลเซอร์ ส่วน power knob ใช้ในการปรับความเข้มของเลเซอร์

3.5.1.2 XYZ translation stage เป็นฐานรองรับสำหรับวางตัวอย่างที่ต้องทำการตรวจวัด ซึ่งสามารถปรับตำแหน่งการวัดได้ในแนวแกน XYZ และมีปุ่มหมุนปรับหยาบและละเอียดในการปรับระยะโฟกัสระหว่างลำเลเซอร์กับตัวอย่างที่ต้องทำการตรวจวัด เพื่อให้ได้สัญญาณรามานที่เข้มและคมชัด

3.5.1.3 Laser Probe เป็นแท่นตัวรับและส่งสัญญาณเลเซอร์ของระบบเครื่อง EZ Raman โดยนำไปเสียบไว้กับ XYZ translation stage

3.5.2 ส่วนประกอบซอฟแวร์ของเครื่อง EZRaman

ภายในโปรแกรมแสดงหน้าต่างการใช้งานของซอฟแวร์ที่ใช้งานร่วมกับเครื่อง EZRaman ซึ่งจะมีส่วนประกอบสำคัญที่สามารถปรับค่าต่างๆได้ แสดงดังภาพที่ 3.11



ภาพที่ 3.11 ส่วนประกอบภายในของซอฟแวร์เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์รุ่น EZRaman Reader V5 8.0 MB

(ก) Single scan เป็นปุ่มที่สั่งให้ลำเลเซอร์ตกกระทบกับตัวอย่างที่ต้องทำการตรวจวัดตามเวลาที่สั่งการ (Integration time)

(ข) Continuous scan เป็นปุ่มที่สั่งให้ลำเลเซอร์ตกกระทบกับตัวอย่างที่ต้องทำการตรวจวัดอย่างต่อเนื่อง

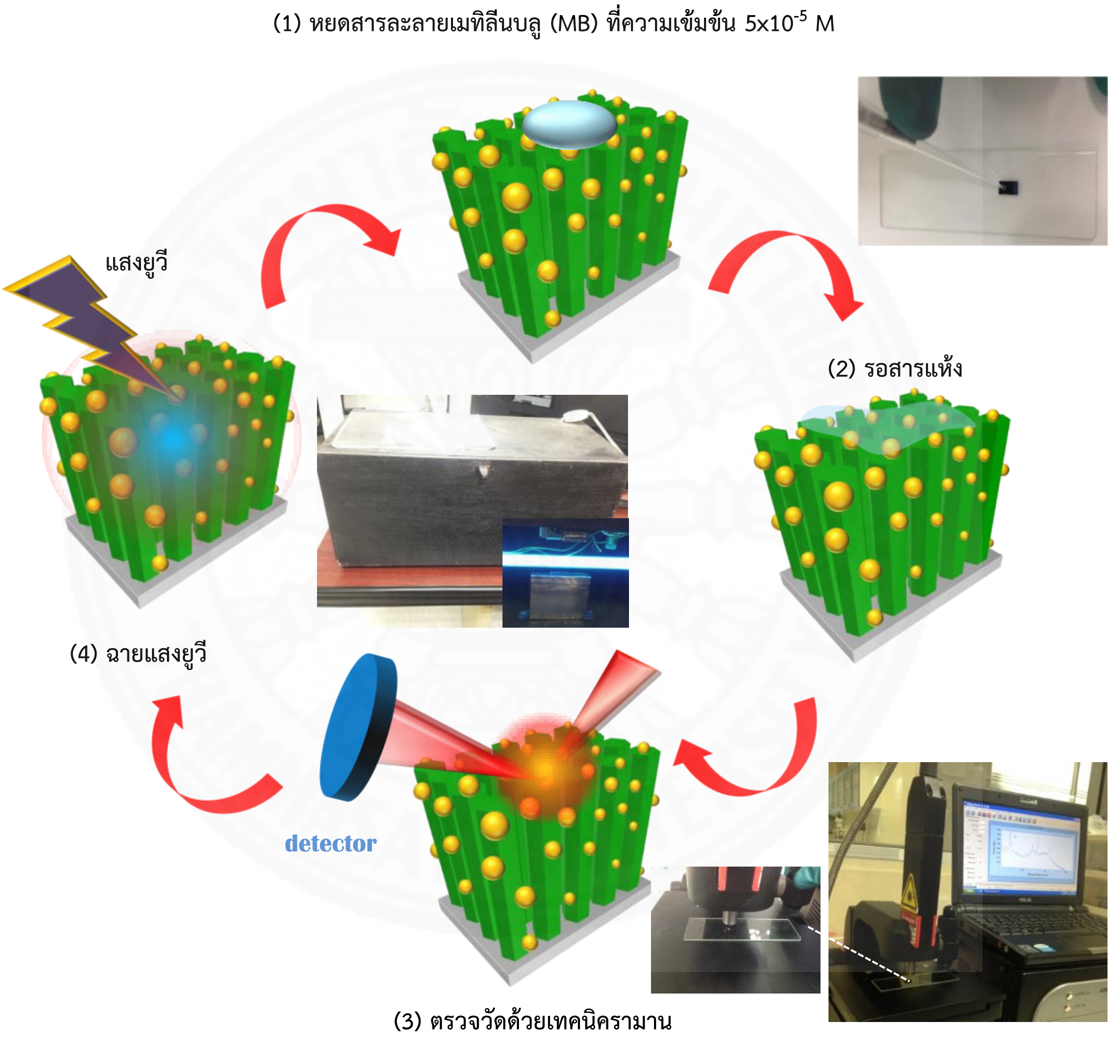
(ค) Integration time เป็นระยะเวลาที่สั่งการให้ลำเลเซอร์จาก Laser Probe ตกกระทบกับตัวอย่างที่ต้องการวัดมีหน่วยเป็นวินาที

(ง) Average เป็นจำนวนครั้งที่ลำเลเซอร์จาก Laser Probe ตกกระทบกับตัวอย่างที่ต้องการวัด

(จ) กราฟแสดงสเปกตรัมสัญญาณการกระเจิงรามานที่ได้ของสารที่ทำการตรวจวัด ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงกับ Raman shift (cm^{-1})

3.5.3 ทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานและสมบัติทำความสะอาดตัวเองด้วยการฉายแสงยูวีของ 3D Hybrid SERS substrate

ทดสอบการขยายสัญญาณรามานของ 3D Hybrid SERS substrate ที่เตรียมขึ้น โดยสารที่นำมาตรวจสอบเบื้องต้นจะใช้สารละลายเมทิลีนบลู (MB) ที่มีความเข้มข้น 5×10^{-5} M ซึ่งขั้นตอนในการทดสอบแสดงดังภาพที่ 3.12



ภาพที่ 3.12 การทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณรามานของ 3D Hybrid SERS substrate

เริ่มแรกทำได้โดยหยดสารตัวอย่างปริมาณ 2 µL ลงบน 3D Hybrid SERS substrate หลังจากนั้นรอให้สารแห้ง นำตัวอย่างวางบนแท่นวางตัวอย่างแล้วปรับหาระยะโฟกัสระหว่างตัวอย่างกับ Laser probe ที่เหมาะสม จากนั้นทำการตรวจวัดรามาน ดังแสดงขั้นตอนในภาพที่ 3.12 (1)-(3) ตามลำดับ โดยตั้งค่าเงื่อนไขที่ใช้ในการวัดรามานคือ ใช้เวลาในการยิงลำเลเซอร์ให้ตกกระทบสารที่

ตรวจวัดบนตัวอย่าง (Integration time) เป็นเวลา 10 วินาที และจำนวนรอบในการวัด (Average) เท่ากับ 1 รอบ โดยแต่ละครั้งในการวัดจะทำการวัดอย่างน้อย 3 ตำแหน่ง ณ บริเวณที่มีสารอยู่ แล้วนำค่ามาเฉลี่ยเพื่อความแม่นยำในการวิเคราะห์สัญญาณรามานที่ได้

3D Hybrid SERS substrate ที่ใช้แล้วถูกปนเปื้อนด้วยสารละลาย MB นำไปทำความสะอาดโดยการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 45 นาที จากการฉายแสงจะทำให้ตัวอย่างที่ใช้แล้วสะอาด เนื่องจากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงขณะทำการฉายยูวี ดังแสดงในภาพที่ 3.12 (4) แล้วนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานอีกครั้งเพื่อตรวจสอบว่าตัวอย่างนั้นถูกทำให้สะอาดแล้วจริง แสดงดังภาพที่ 3.12 (3) จากนั้นนำตัวอย่างกลับมาใช้งานด้วยการทดสอบสัญญาณรามานของสารละลาย MB ได้อีกครั้ง ดังแสดงขั้นตอนในภาพที่ 3.12 (1)-(3) และจะเรียกว่าเป็น 1 รอบการใช้งาน

บทที่ 4
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและการอภิปรายผลซึ่งได้จากการศึกษาผลการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ในสภาวะต่างๆเพื่อให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานที่มีสมบัติทำความสะอาดตัวเอง ซึ่งแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จะทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพและสมบัติความเป็นผลึก โดยทั่วไปแล้วการปลูกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลให้เกิดประสิทธิภาพที่ดีได้นั้นผู้วิจัยต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการเติบโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ อาทิเช่น อุณหภูมิในการปลูก ความเข้มข้นของสารละลาย ชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งล้วนแล้วแต่เป็นปัจจัยสำคัญต่อลักษณะโครงสร้าง ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยในการทดลองนี้จะแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน

4.1 ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล

4.1.1 ศึกษาผลกระทบของความหนาชั้นแรกเริ่ม

4.1.2 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลาย

4.1.3 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการปลูก

4.2 ศึกษาการนำไปประยุกต์ใช้งานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานที่มีคุณสมบัติทำความสะอาดตัวเอง

4.2.1 กระบวนการเตรียมและการวิเคราะห์อนุภาคนาโนของทองที่ติดบนแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

4.2.2 การนำไปประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานที่มีสมบัติการทำความสะอาดตัวเอง

4.1 การเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา [30,31] มีหลากหลายวิธีการในการปลูกผลึกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ อาทิเช่น การเตรียมด้วยวิธี metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) วิธี thermal evaporation หรือการเคลือบแบบ thermal chemical vapor ซึ่งการเตรียมด้วยกระบวนการเหล่านี้จะมีความซับซ้อนและต้องใช้อุณหภูมิในการปลูกที่สูง (>350 °C) จึงทำให้ผู้วิจัยเลือกใช้การเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสำหรับการปลูกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากวิธีนี้สามารถเตรียมได้ง่าย ใช้อุณหภูมิในการเตรียมต่ำ (60-100 °C) อีกทั้งเป็นกระบวนเตรียมที่สามารถควบคุมพารามิเตอร์ต่างๆได้ โดยในการทดลองตอนนี้ผู้วิจัยจะทำการศึกษาผลกระทบของความหนาชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ ความเข้มข้นของสารละลาย และอุณหภูมิในการปลูกที่ส่งผลต่อการเกิดแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในหัวข้อต่อไป

4.1.1 ผลกระทบของความหนาชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

ในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นได้มีหลายบทความวิจัยพบว่าความไม่เป็นระเบียบของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากกระบวนไฮโดรเทอร์มอลมักจะมีความไม่เป็นระเบียบ [32,33] โดยลักษณะของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะมีการเติบโตไม่เป็นไปตามทิศทางการเติบโตในแนวแกนซีหรือตั้งตรงกับวัสดุรองรับ ซึ่งปัญหาที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำการแก้ไขได้โดยการปลูกชั้นแรกเริ่ม (seed layer) ลงบนวัสดุรองรับก่อนจะนำไปสู่การปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งเกิดจากการไม่เข้ากันของแลตทิซ (lattice mismatch) ความเป็นผลึก (crystallinity) ทิศทางหรือตำแหน่งในการปลูก (orientation) และความขรุขระ (surface roughness) ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับแผ่นรองรับ โดยชั้นแรกเริ่มจะต้องมีสมบัติความเป็นผลึกและมีความต่อเนื่องของพื้นผิววัสดุ ซึ่งวัสดุที่เลือกนำมาใช้เป็นชั้นแรกเริ่มยังมีความสำคัญอีกด้วย โดยพบว่าเมื่อนำวัสดุซิงค์ออกไซด์มาเป็นชั้นแรกเริ่มจะทำให้มีการเข้ากันของแลตทิซได้ง่ายระหว่างพื้นผิวของชั้นซิงค์ออกไซด์และไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) ในสารละลาย ซึ่งสามารถช่วยลดการเกิดแนวรอยต่อของพื้นผิวจากวัสดุต่างชนิดกัน [34] อีกทั้งชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ยังทำหน้าที่เหนี่ยวนำไอออนภายในสารละลายด้วยแรงดึงดูดระหว่างประจุจากระนาบมีขั้ว (polar plane) ทำให้เกิดการเหนี่ยวนำประจุขึ้นระหว่างพื้นผิวของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์กับซิงค์ไอออนภายในสารละลาย [35] การทดลองนี้จะทำการศึกษาผลกระทบของความหนาชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้น โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

(1) การเคลือบฟิล์มชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่ความหนาต่างกัน

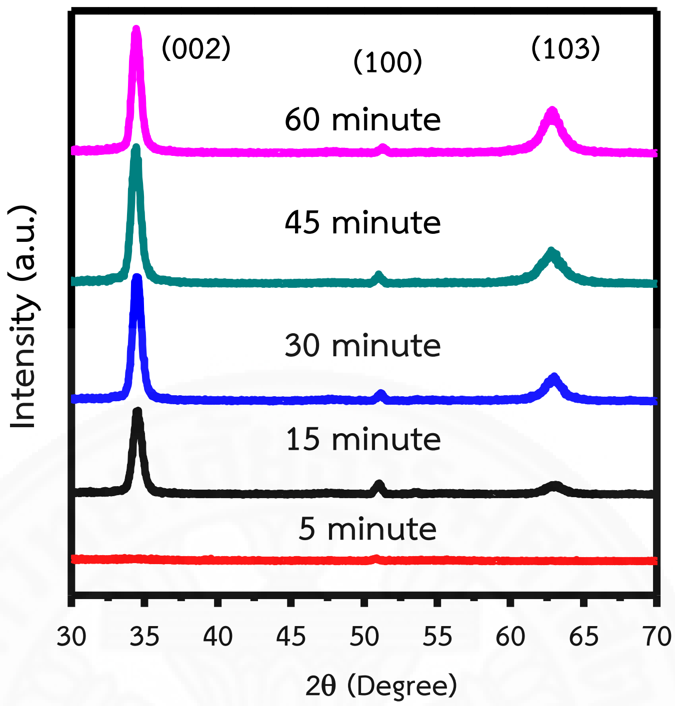
(2) การปลูกโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์บนชั้นแรกเริ่มที่มีความหนาต่างกัน

ในการทดลองนี้จะทำการเคลือบชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นชั้นแรกเริ่มด้วยกระบวนการรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง (รายละเอียดแสดงในบทที่ 3) โดยจะทำการควบคุมความหนาของชั้นฟิล์มแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์จากการปรับเวลาในการเคลือบเท่ากับ 5 15 30 45 และ 60 นาที และสภาวะในการเคลือบฟิล์ม แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สภาวะในการเคลือบฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	10 sccm
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน	15 sccm
ความดันขณะเคลือบ	8 มิลลิทอร์
กำลังไฟฟ้า	80 วัตต์
วัสดุรองรับ	ซิลิกอนเวเฟอร์
เวลาในการเคลือบ	5 15 30 45 และ 60 นาที

เมื่อนำตัวอย่างฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยเวลาในการเคลือบต่างกันเท่ากับ 5 15 30 45 และ 60 นาที ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงผลดังภาพ 4.1 พบว่าที่เวลาในการเคลือบฟิล์มเท่ากับ 5 นาที ชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการเคลือบให้มากขึ้นเป็น 15 นาที พบว่าชั้นฟิล์มที่เคลือบได้แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงถึงลักษณะโครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์แบบเวิร์ทไซด์ โดยแสดงพีคการเลี้ยวเบนของระนาบ (002) และ (103) ที่มุมการเลี้ยวเบน 34.8° และ 63.2° ตามลำดับ และเมื่อเวลาในการเคลือบฟิล์มเพิ่มขึ้นเป็น 30 45 และ 60 นาที ฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โครงสร้างผลึกที่ชัดเจนขึ้น

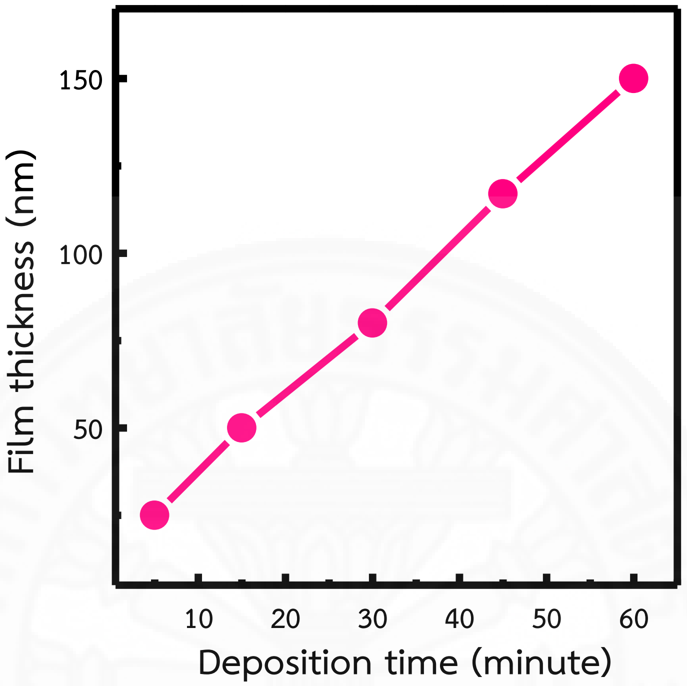


ภาพที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์เคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง ที่เวลาในการเคลือบที่ต่างกันเท่ากับ 5 15 30 45 และ 60 นาที

ทั้งนี้การที่เมื่อเวลาทำการเคลือบเพิ่มมากขึ้นชั้นฟิล์มสามารถแสดงความเป็นผลึกมากขึ้นเป็นผลเนื่องมาจากพลังงานของอะตอมที่ตกสะสมบนแผ่นรองรับขณะทำการเคลือบฟิล์ม โดยเมื่อเวลาในการเคลือบฟิล์มนานขึ้นจะมีการสะสมของพลังงานในรูปของพลังงานความร้อนทำให้อะตอมมีการจัดวางโครงสร้างผลึกซิงค์ออกไซด์ตามตำแหน่งแลตทิซ (lattice point) ที่มีความเป็นระเบียบสูงและจะพยายามจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างผลึกไปตามแนวแกนซีหรือพีคของระนาบ (002) [36] นอกจากนี้ที่เวลาในการเคลือบฟิล์มเพิ่มขึ้นยังส่งผลต่อความหนาของฟิล์มที่มากขึ้นด้วย ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดความเครียด (strain) และความเค้นอัด (compressive stress) ภายในเนื้อฟิล์ม ความเค้นอัดจะเกิดขึ้นภายใต้แรงอัดจากพลังงานของอะตอมที่ตกบนแผ่นรองรับทำให้อะตอมถูกจัดวางตำแหน่งเป็นระนาบเดียวกันและเกิดความเค้นดึง (tensile stresses) ขึ้นในทิศทางตามแนวระนาบซีของโครงสร้างฟิล์มซิงค์ออกไซด์ [37] จึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มมากขึ้นเมื่อเวลาในการเคลือบฟิล์มเพิ่มขึ้น

ผลการวิเคราะห์ความหนาจากเทคนิคสเปกโตรสโครปิกอีลิปโซเมทรี (Spectroscopic Ellipsometry) ของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยเวลาในการเคลือบเท่ากับ 5 15 30 45

และ 60 นาที พบว่ามีค่าเท่ากับ 25 50 80 117 และ 150 nm ตามลำดับ โดยเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มจะมีความสัมพันธ์กับความหนาของชั้นฟิล์ม ดังแสดงในรูปที่ 4.2



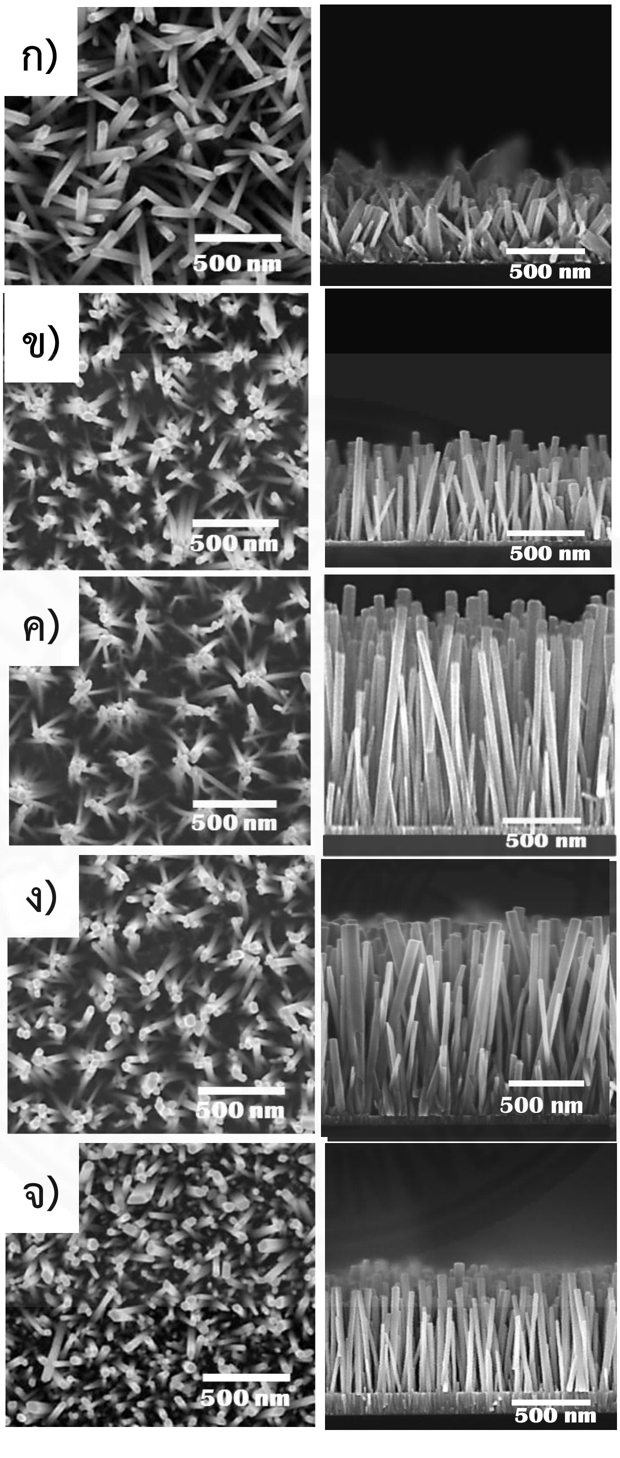
ภาพที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเคลือบกับความหนาของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์

นำชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ความหนาต่างกันที่ได้จากการทดลองก่อนหน้าไปทำการทดลองปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ทำได้โดยผสมสารซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเตรท ($Zn(NO_3)_2{\bullet}6H_2O$) เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (HMTA; $C_6H_{12}N_4$) และน้ำที่ปราศจากไอออน (DI) โดยปฏิกิริยาเคมีของสารละลายจะเกิดอย่างต่อเนื่องตามเวลา (spontaneous process) มีสภาวะในการเตรียมแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สภาวะในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

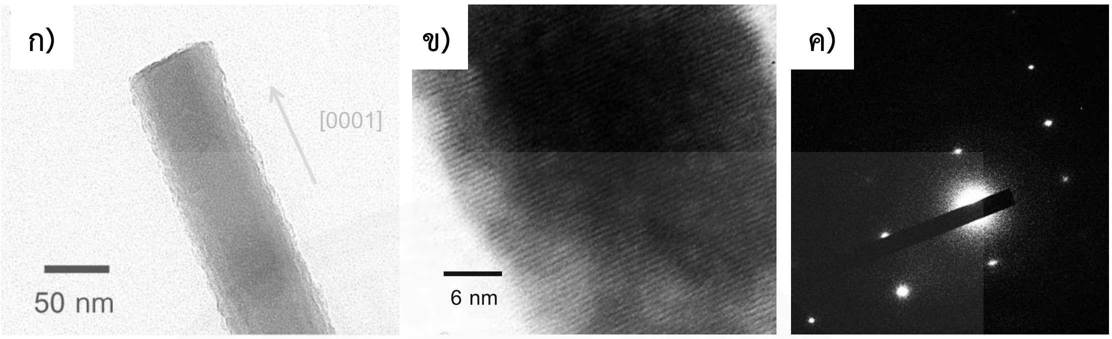
ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
ความเข้มข้นของสารละลาย ($Zn(NO_3)_2$: HMTA)	10 mM
อุณหภูมิที่ใช้ในระบบ	90 °C
เวลาที่ใช้ในการปลูก	6 ชั่วโมง
ความหนาชั้นแรกเริ่มของฟิล์มซิงค์ออกไซด์	25 50 80 117 และ 150 nm

ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ชั้นฟิล์มแรกเริ่มมีความหนาต่างกัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field-Emission Scanning Electron Microscopy; FE-SEM) ดังแสดงในภาพที่ 4.3 พิจารณาลักษณะทางกายภาพของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ทำการปลูกที่ความหนาชั้นแรกเริ่มต่างกันด้วยภาพด้านบน (Top-view) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ทำการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มทุกความหนาจะมีลักษณะรูปหกเหลี่ยมแบบเฮกซะโกนอล โดยเมื่อความหนาของชั้นแรกเริ่มเพิ่มขึ้นจาก 25 nm เป็น 150 nm จำนวนการเกิดของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นด้วยตามลำดับ ดังแสดงในภาพพื้นผิว 4.3 ก)-จ) เมื่อทำการวิเคราะห์ภาคตัดขวาง (cross section) พบว่าที่ความหนาของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 25 nm แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะไม่เป็นระเบียบโดยจะไม่ตั้งฉากกับวัสดุรองรับ แสดงดังภาพที่ 4.3 ก) เนื่องจากฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ความหนานี้มีลักษณะโครงสร้างฟิล์มแบบอสัณฐาน เมื่อความหนาของชั้นแรกเริ่มเพิ่มขึ้นเป็น 50 nm แสดงดังภาพที่ 4.3 ข) พบว่าเริ่มมีการจัดเรียงแท่งนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ที่เป็นระเบียบมากขึ้น โดยจะพยายามเติบโตในระนาบที่ตั้งฉากกับวัสดุรองรับ โดยที่ความหนาของชั้นแรกเริ่มมากขึ้นเท่ากับ 80-150 nm แท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์จะมีการจัดเรียงแท่งนาโนอย่างเป็นระเบียบตั้งตรงกับวัสดุรองรับมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.3 ค)-จ) ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (ภาพที่ 4.1) ดังแสดงในการทดลองที่ผ่านมา โดยความเป็นผลึกชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์จะทำให้บริเวณพื้นผิวของระนาบมีขั้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้สูงสามารถเหนี่ยวนำไอออนภายในสารละลายให้วางตามจุดแลตทิชได้ง่ายและเป็นระเบียบ



ภาพที่ 4.3 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นซิงค์ออกไซด์ที่มีความหนาต่างกัน ก) 25 nm ข) 50 nm ค) 80 nm ง) 117 nm และ จ) 150 nm ตามลำดับ

เมื่อนำตัวอย่างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มาทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmittance Electron Microscopy; TEM) ดังแสดงในภาพที่ 4.4

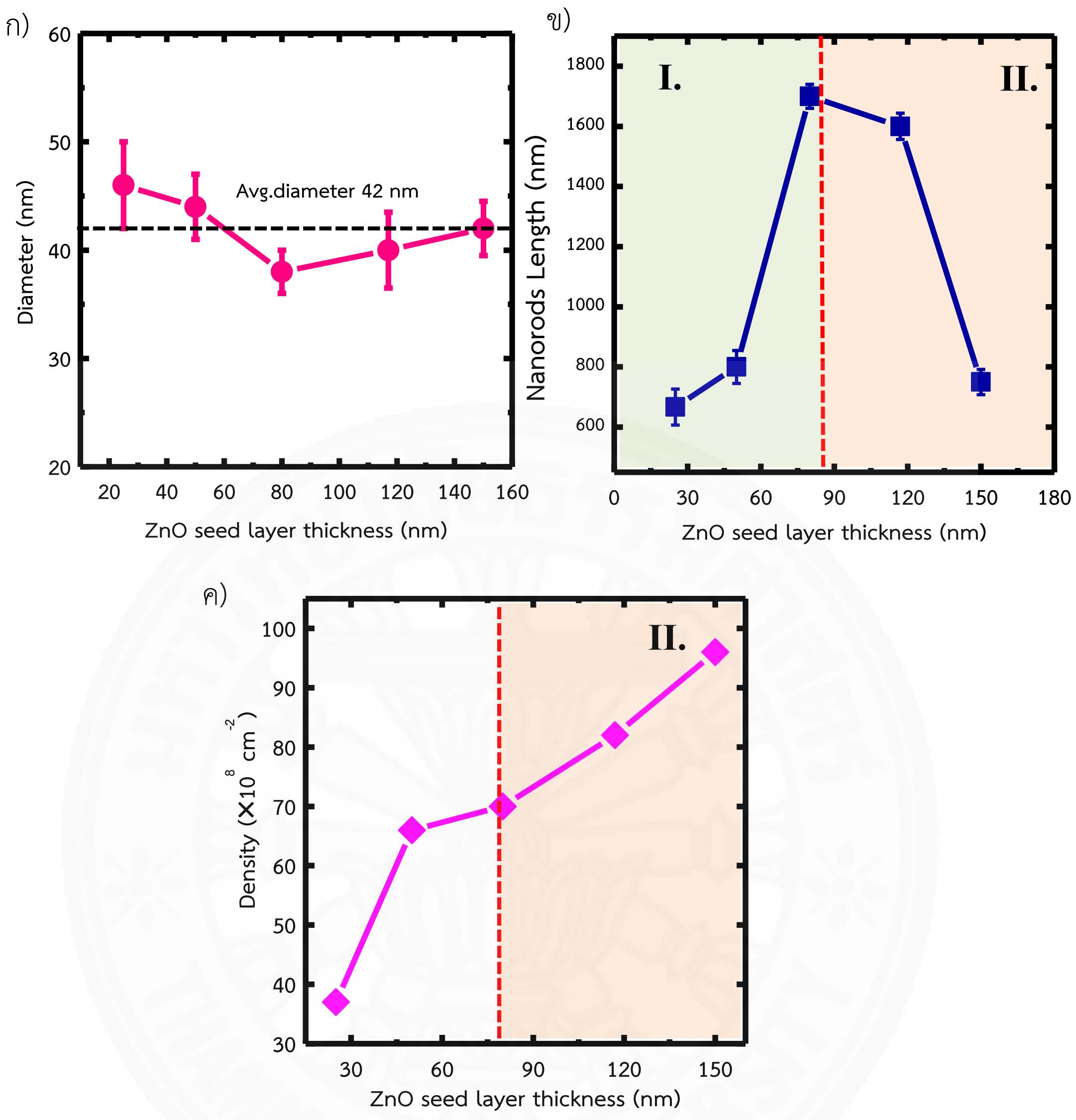


ภาพที่ 4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างผลึกด้วยความเป็นระเบียบสูง

จากการวิเคราะห์ผล TEM พบว่าโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ปลูกด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และมีการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างผลึกในทิศทางเดียวกันคือ [0001] ด้วยความเป็นระเบียบสูง ดังแสดงในภาพที่ 4.4 ก) ข) และ ค) ตามลำดับ โดยรูปแบบ SADP (Selected area diffraction pattern) จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนกับลักษณะผลึก ซึ่งพบว่าปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นจุด (spot pattern) แสดงดังภาพที่ 4.4 ค) แสดงได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นนี้เป็นผลึกเดี่ยว นอกจากนี้ยังสามารถวัดระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) ได้

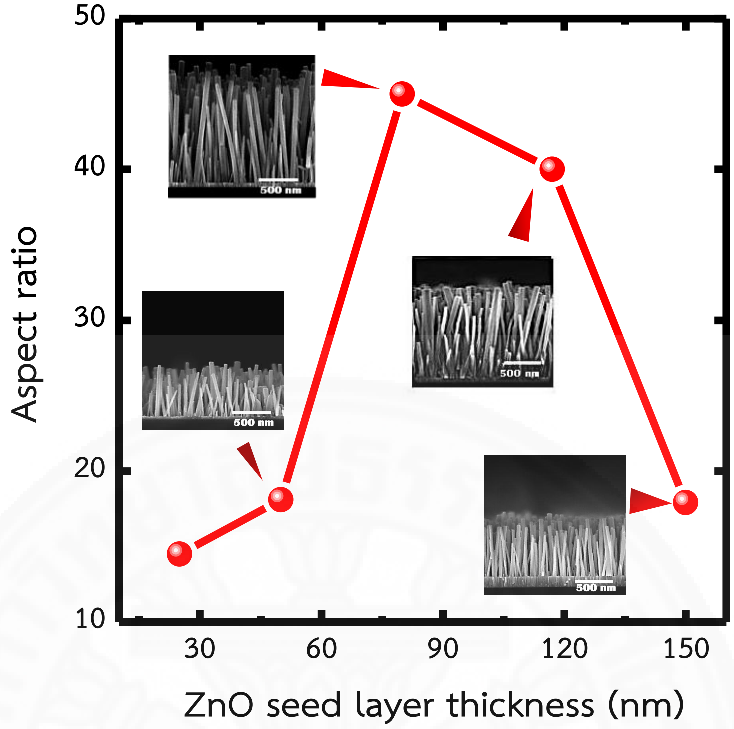
เมื่อทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นแรกเริ่มกับขนาดเส้นผ่านศูนย์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าความหนาชั้นแรกเริ่มที่เพิ่มมากขึ้นไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยเส้นผ่านศูนย์กลางจะมีขนาดเท่ากับ 46 44 38 40 และ 42 nm ที่ความหนาของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์เป็น 25 50 80 117 และ 150 nm ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.5 ก) พิจารณาความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 4.5 ข) พบว่าที่ความหนาของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์เป็น 25 nm ความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่าเท่ากับ ~667 nm และเมื่อความหนาของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์เพิ่มจะเห็นว่าแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์มีความสูงเพิ่มมากขึ้นเท่ากับ ~1700 nm แต่เมื่อความหนาของชั้นแรกเริ่มเพิ่มขึ้นเท่ากับ 117 และ 150 nm พบว่าความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะเริ่มลดลงเท่ากับ 1600 nm และ 750 nm ตามลำดับ

ซึ่งการเปลี่ยนแปลงความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้ว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้น 2 ช่วง คือ ช่วงที่หนึ่ง ความหนาของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 25-80 nm พบว่าอัตราการเติบโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สูงขึ้น ทำให้ช่วงนี้ความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์สามารถแสดงลักษณะโครงสร้างเป็นผลึกเมื่อความหนาของชั้นแรกเริ่มมากขึ้น รวมทั้งพื้นผิวฟิล์มของชั้นแรกเริ่มมีความต่อเนื่องขึ้นด้วย โดยพบว่าแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีความสูงมากที่สุดที่ความหนาของชั้นแรกเริ่มเท่ากับ 80 nm ซึ่งเรียกความหนาของชั้นนี้ว่าความหนาวิกฤต (critical thickness; T_c) [38] ช่วงที่สอง ความหนาของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 117-150 nm ซึ่งเกินกว่าค่าความหนาวิกฤต พบว่าความหนาของชั้นแรกเริ่มที่เพิ่มขึ้นนี้ส่งผลต่อความเป็นผลึกของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์สูงขึ้นด้วย จึงทำให้อัตราการปลูกของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เริ่มช้าลง เนื่องจากความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นทำให้ไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) ที่อยู่ภายในสารละลายสามารถถูกเหนี่ยวนำจากระนาบเชิงขั้ว (001) ของชั้นแรกเริ่มที่มีความเป็นผลึกสูงได้มากขึ้น ทำให้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้หลายตำแหน่งบนพื้นผิวจึงส่งผลให้ความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของจำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.5 ค) นั่นเอง ทั้งนี้ที่ความหนาของชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 150 nm จะมีจำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มากที่สุดเท่ากับ $96x10^{8}$ cm^{-2}



ภาพที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง ก) เส้นผ่านศูนย์กลาง ข) ความสูง และ ค) ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์ที่ความหนาต่างกันเป็น 25 nm 50 nm 80 nm 117 nm และ 150 nm ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนระหว่างความสูงต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นแรกเริ่มฟิล์มซิงค์ออกไซด์กับค่า aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

ความหนาของชั้นแรกเริ่มต่างกันเท่ากับ 25 50 80 117 และ 150 nm ส่งผลต่อ aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยที่ความหนาของชั้นแรกเริ่มเพิ่มขึ้นจาก 25 nm ถึง 80 nm พบว่า aspect ratio มีค่าสูงขึ้นจาก 15 ถึง 45 ตามลำดับ และความหนาของชั้นแรกเริ่มที่เกินกว่า 80 nm อยู่ในช่วง 117-150 nm พบว่า aspect ratio มีค่าลดลงเท่ากับ 40 จนถึง 19 ตามลำดับ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้ เนื่องมาจากความหนาของชั้นแรกเริ่มที่ต่างกันไม่ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ดังแสดงในภาพที่ 4.5 ก) แต่ขึ้นกับความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในภาพที่ 4.5 ข) และแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์อย่างชัดเจนจากภาคตัดขวางด้วย FE-SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.6 ในการเลือกลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะพิจารณาด้วยค่า aspect ratio ที่มีค่ามาก เพราะ aspect ratio ที่มากนี้จะทำให้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมขึ้นมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ผิวได้มากขึ้นเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

4.1.2 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายที่ส่งต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

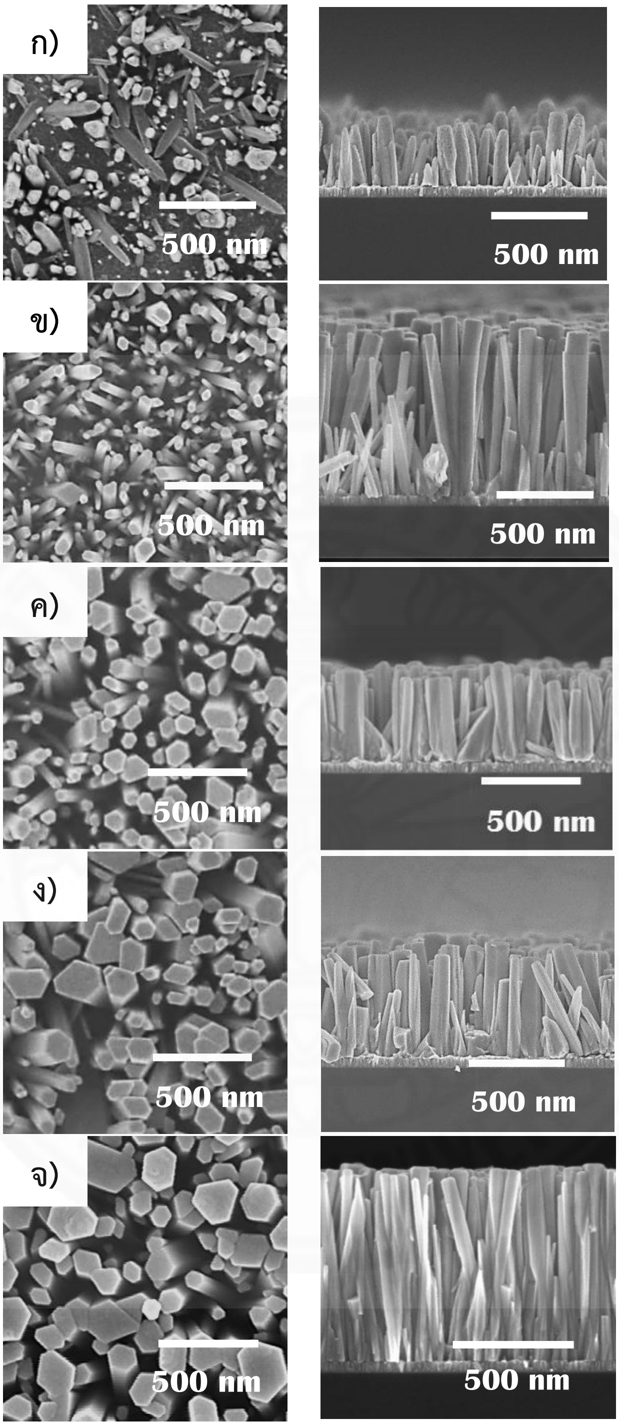
ปัจจัยที่ยอมรับกันว่าเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์คือความเข้มข้นของสารละลาย จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าการปรับความความเข้มข้นของสารละลายจะส่งผลต่อระนาบการเกิดของผลึกซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อการผลิตซิงค์ไอออน [39,40] ซึ่งซิงค์ไอออนนี้ส่งผลต่อการก่อตัวของซิงค์ไฮดรอกไซด์ [$Zn(OH)_2$] เกิดเป็นโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ได้ ทำให้นอกจากจะมีการเติบโตของผลึกในทิศที่ตั้งตรงกับวัสดุรองรับหรือระนาบซีแล้วซิงค์ไอออนที่ถูกผลิตออกมาจำนวนมากยังส่งผลต่อการเติบโตของผลึกในระนาบอื่นอีกด้วย นอกจากนี้การปรับความเข้มข้นของสารละลายสามารถกำหนดทิศการเติบโตของระนาบผลึกซิงค์ออกไซด์ที่ต่างกัน เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายจะเป็นตัวควบคุมการเกิดนิวเคลียสผลึกซึ่งจะส่งผลต่อการเติบโตของแต่ละระนาบเนื่องจากพลังงานพื้นผิวที่ต่างกัน ในการวิจัยตอนนี้จะทำการศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อการควบคุมให้มีค่า aspect ratio ที่สูง

จากผลการทดลองที่ 4.1.1 พบว่าชั้นแรกเริ่มฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงที่มีความหนาของชั้นแรกเริ่มเท่ากับ 80 nm เมื่อนำไปปลูกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์จะให้ค่า aspect ratio สูงสุด จึงเป็นสภาวะที่นำไปศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายต่างกันเท่ากับ 5 10 15 20 และ 30 mM ที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยสภาวะในการเตรียมแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 สภาวะในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
ความหนาชั้นแรกเริ่ม	80 nm
อุณหภูมิที่ใช้ในระบบ	90 °C
เวลาที่ใช้ในการปลูก	6 ชั่วโมง
ความเข้มข้นของสารละลาย ($Zn(NO_3)_2$: HMTA)	5 10 15 20 และ 30 mM

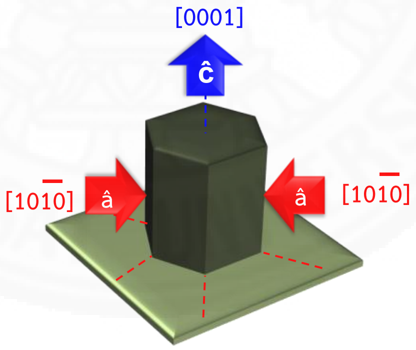
แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้จะนำไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาลักษณะทางโครงสร้างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังภาพที่ 4.7



ภาพที่ 4.7 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่หนาเท่ากับ 80 nm ด้วยความเข้มข้นของสารละลายที่ต่างกัน ก) 5 mM ข) 10 mM ค) 15 mM ง) 20 mM และ จ) 30 mM ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ทำการปลูกที่ความเข้มข้นของสารละลายต่างกันด้วยภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายต่ำเท่ากับ 5 mM จำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เกิดขึ้นน้อย เนื่องจากความขาดแคลนของซิงค์ไอออนภายในสารละลาย ดังแสดงในภาพที่ 4.7 ก) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายขึ้นเป็น 10-30 mM จะพบว่าพื้นผิวด้านบนของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์แสดงลักษณะรูปหกเหลี่ยมแบบเฮกซะโกนอลและจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลง ดังแสดงในภาพ 4.7 ข)-จ) ตามลำดับ เมื่อทำการวิเคราะห์ภาคตัดขวาง พบว่าความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงทั้งเพิ่มขึ้นและลดลงโดยจะอธิบายในลำดับถัดไป

โดยทั่วไปการเปลี่ยนแปลงความสูงและเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สามารถอธิบายได้จากระบบการเติบโตของระนาบผลึกซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในภาพที่ 4.8 เนื่องจากผลึกซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติต่างกันขึ้นอยู่กับทิศทาง (anisotopic) ดังนั้นในการเติบโตของผลึกซิงค์ออกไซด์จะ ประกอบด้วย 2 ระนาบหลัก คือระนาบที่มีการจัดวางอะตอมภายในโครงสร้างผลึกไปในทิศทางที่ตั้งฉากกับวัสดุรองรับหรือระนาบซี (c-plane) และอีกหนึ่งระนาบคือระนาบที่มีการจัดวางอะตอมภายในโครงสร้างผลึกไปในทิศทางด้านข้างหรือระนาบเอ (a-plane) ของนิวเคลียสผลึก



ภาพที่ 4.8 ระบบการเติบโตของระนาบผลึกซิงค์ออกไซด์

โดยเกณฑ์ในการตัดสินการเติบโตของระนาบผลึกจะสัมพันธ์กับพลังงานพื้นผิว (surface energy) ที่ต่างกันของสองระนาบพบว่าพลังงานพื้นผิวของ c-plane มีค่าเท่ากับ 2.0 j/m^2 ซึ่งจะมีค่าสูงกว่าพลังงานพื้นผิวของ a-plane มีค่าเท่ากับ 1.16 j/m^2 [41] พลังงานพื้นผิวที่สูงนี้บอกถึงพื้นผิวของระนาบมีขั้ว [0001] ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีพื้นผิวกับสารละลายได้มากกว่าระนาบไม่มีขั้ว [10$\bar{1}$0] ของผลึกซิงค์ออกไซด์ และขนาดนิวเคลียสผลึกจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายใน

ระบบที่มีผลต่อความเข้มข้นวิกฤตที่เกิดนิวเคลียสผลึกได้ (Critical concentration for nucleation) ซึ่งเป็นความเข้มข้นของสารละลายที่น้อยที่สุดที่เริ่มเกิดนิวเคลียสขึ้น

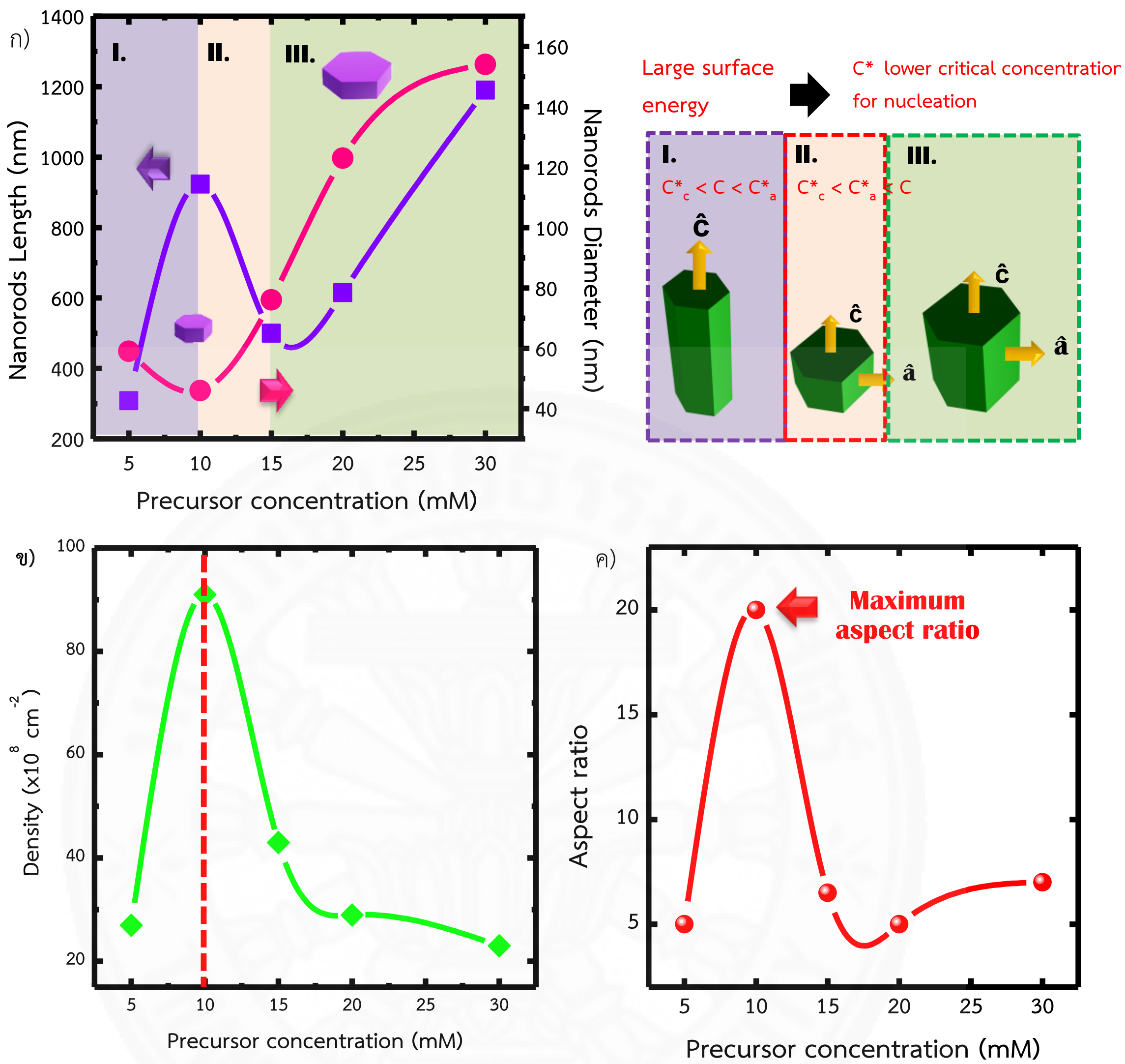
เมื่อมาทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้นเท่ากับ 5 10 15 20 และ 30 mM จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น 60 48 72 122 และ 150 nm ตามลำดับ และความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็น 300 910 500 620 และ 1200 nm ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.8 ก) โดยการเปลี่ยนแปลงความสูงและเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่าสามารถแบ่งออกเป็นสามช่วง

ช่วงที่หนึ่ง ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 5-10 mM เส้นผ่านศูนย์กลางจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ความสูงของแท่งนาโนเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายต่ำกว่าจุดวิกฤตในการก่อเกิดนิวเคลียสผลึก ทำให้นิวเคลียสผลึกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์ที่เล็ก ไอออนของซิงค์จึงทำปฏิกิริยาพื้นผิวที่ c-plane ได้มากส่งผลต่อความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น

ช่วงที่สอง ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 10-15 mM ในช่วงนี้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะสั้นลง แต่จะเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เริ่มมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น เนื่องจากไอออนของซิงค์ในสารละลายที่มากขึ้น ทำให้จุดวิกฤตในการก่อเกิดนิวเคลียสผลึกสูง นิวเคลียสผลึกจึงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่ ทำให้ความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สั้นลง

ช่วงที่สาม ความเข้มข้นของสารละลายมากกว่า 15 mM แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สูงขึ้นและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย เนื่องจากไอออนของซิงค์ในสารละลายที่มากนี้จะส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสผลึกขนาดใหญ่ ทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่และในขณะเดียวกันจะมีการเติบโตทาง c-plane ที่สูง ทำให้ความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มากขึ้นด้วย

เมื่อวิเคราะห์ความหนาแน่นของจำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายที่ต่างกันเท่ากับ 5 10 15 20 และ 30 mM พบว่าความหนาแน่นของจำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะสัมพันธ์กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง จากผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกับความเข้มข้นของสารละลายที่ต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.9 ก) จึงส่งผลต่อความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลงมีค่าเท่ากับ 27×10^{8} 91×10^{8} 43×10^{8} 29×10^{8} และ 23×10^{8} cm^{-1} ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.9 ข)



ภาพที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายกับ ก) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูง ข) ความหนาแน่นของจำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ค) ค่า aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการปรับความเข้มข้นของสารละลายทำให้ทราบว่าจำนวนของซิงค์ไอออนในระบบจะส่งผลต่อลักษณะทางโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ทั้งความสูงและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ เมื่อพิจารณาค่า aspect ratio พบว่าความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 10 mM จะให้ค่า aspect ratio สูงสุดมีค่าเท่ากับ 20 ซึ่งบ่งบอกว่าแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีอัตราการเติบโตสูงในแนวระนาบ c แสดงดังภาพที่ 4.9 ค)

4.1.3 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการปลูกที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

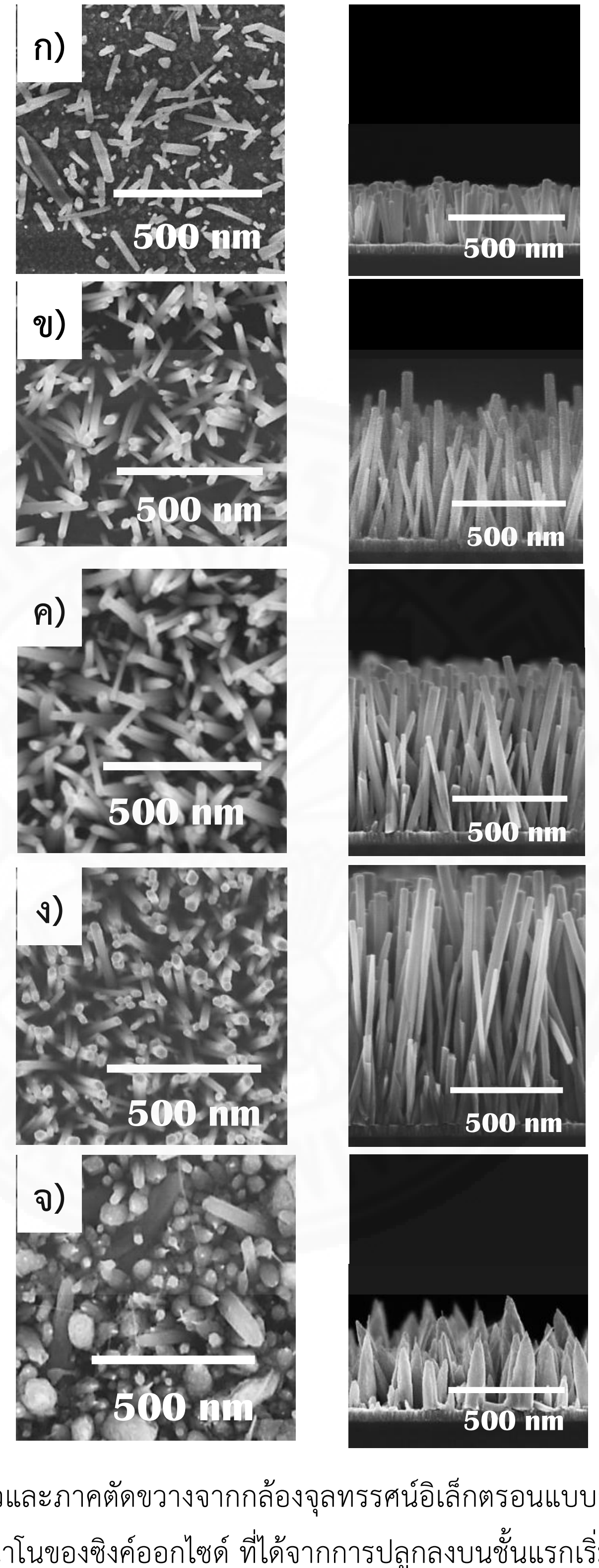
จากการทดลองที่ 4.1.1 และ 4.1.2 แสดงให้เห็นเป็นที่ชัดเจนแล้วว่าชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์และความเข้มข้นของสารละลายเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อลักษณะโครงสร้างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้น นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกถือเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนเช่นกัน เพราะการปรับพลังงานในระบบที่ส่งผลต่อการเติบโตของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์และค่า aspect ratio ได้

ในการทดลองตอนนี้จะทำการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลงบนชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่ความหนา 80 nm ภายในสารละลายมีความเข้มข้นเท่ากับ 10 mM ของซิงค์ไนเตรทกับเฮกซะเมทิลีนเตตระมีน และใช้เวลาในการปลูก 6 ชั่วโมง โดยควบคุมอุณหภูมิที่ให้กับระบบเป็น 60 70 80 90 และ 100 °C โดยสภาวะในการปลูกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สภาวะในการเตรียมแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
ความเข้มข้นของสารละลาย ($Zn(NO_3)_2$: HMTA)	10 mM
ความหนาชั้นแรกเริ่ม	80 nm
เวลาที่ใช้ในการปลูก	6 ชั่วโมง
อุณหภูมิที่ใช้ในระบบ	60 70 80 90 และ 100 °C

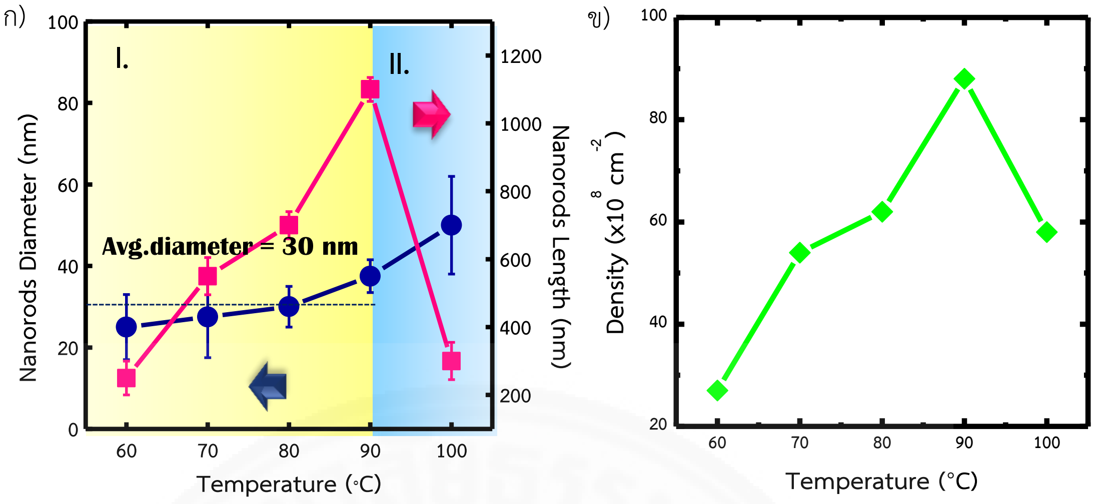
นำตัวอย่างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้โดยใช้อุณหภูมิในการปลูกต่างกันเท่ากับ 60 70 80 90 และ 100 °C เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า



ภาพที่ 4.10 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่หนาเท่ากับ 80 nm ด้วยอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกต่างกันเป็น ก) 60 °C ข) 70 °C ค) 80 °C ง) 90 °C และ จ) 100 °C ตามลำดับ

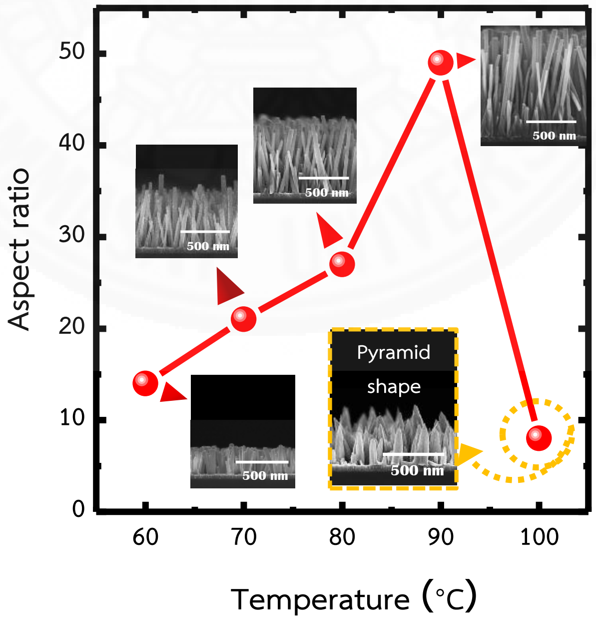
ภาพด้านบนลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ทำการปลูกที่อุณหภูมิต่างกันด้วยภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำเท่ากับ 60 °C จำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เกิดขึ้นได้น้อย ดังแสดงในภาพพื้นผิว 4.10 ก) และจำนวนการเกิดของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นในช่วง 70-90 °C รวมทั้งแสดงลักษณะรูปหกเหลี่ยมแบบเฮกซะโกนอลที่พื้นผิวได้อย่างชัดเจน แสดงดังภาพที่ 4.10 ข)-ง) ในขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิในการปลูกสูงเท่ากับ 100 °C ลักษณะพื้นผิวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะเปลี่ยนไปจากรูปหกเหลี่ยมแบบเฮกซะโกนอลเป็นรูปปลายแหลม ดังแสดงในภาพพื้นผิว 4.10 จ) ทำการวิเคราะห์ภาคตัดขวางพบว่าแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ปลูกมีความเป็นระเบียบสูง โดยมีลักษณะที่ตั้งตรงกับวัสดุรองรับ และจะมีความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเท่ากับ 60-90 °C แสดงดังภาพที่ 4.10 ก)-ง) และเมื่ออุณหภูมิในการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 100 °C จะพบว่าลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นรูปพีระมิด แสดงดังภาพที่ 4.10 จ) เนื่องจากพลังงานจลน์ภายในระบบปิดสูงส่งผลต่อความเร่งในการเคลื่อนที่ชนกันของไอออนในสารละลาย (Zn^{2+}, OH^{-}) ได้มาก ที่อุณหภูมิสูงเกินไปพลังงานนี้จะทำให้ไอออนภายในสารละลายเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้อย่างรวดเร็ว เพื่อฟอร์มตัวเป็นซิงค์ไฮดรอกไซด์ไอออน $[Zn(OH)_2]^{4-}$ และสิ้นสุดปฏิกิริยาเคมี จึงทำให้โครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นรูปทรงพีระมิดปลายปิด และมีความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สั้นลงด้วย [42]

ทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความสูง ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับอุณหภูมิในการปลูก พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะมีขนาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่ากับ 25 28 30 38 และ 52 nm เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกสูงขึ้นเป็น 60 70 80 90 และ 100°C ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.11 ก) ทั้งนี้เมื่อพิจารณาความสูงและความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในภาพที่ 4.11 ก) และ ข) พบว่าที่อุณหภูมิ 60-90 °C ค่าความสูงและความหนาแน่นมีค่าเพิ่มมากขึ้นเท่ากับ 250 550 700 และ 1100 nm และมีความหนาแน่นเท่ากับ 27×10^{8} 54×10^{8} 62×10^{8} และ 88×10^{8} cm^{-2} ตามลำดับ แต่เมื่ออุณหภูมิในการเตรียมเท่ากับ 100 °C จะพบว่าแท่งนาโนมีความสูงและความหนาแน่นลดลงเท่ากับ 380 nm และ 58×10^{8} cm^{-2} ตามลำดับ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเพิ่มพลังงานจลน์ในการเร่งให้มีการชนกันของไอออนในสารละลายและเกิดการก่อตัวเป็นนิวเคลียสผลึกได้จำนวนมากขึ้น [43] แต่ที่อุณหภูมิในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 100 °C พบว่าจำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะลดลงเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงเกินไปทำให้อะตอมเกิดการรวมตัวก่อให้เกิดเป็นนิวเคลียสผลึกขนาดใหญ่จึงทำให้จำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เกิดขึ้นได้น้อยลงด้วย



ภาพที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่าง ก) เส้นผ่านศูนย์กลางและความสูง และ ข) ความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกต่างกันเท่ากับ 60 70 80 90 และ 100 °C ตามลำดับ

เมื่อวิเคราะห์ aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าค่า aspect ratio ที่ได้จะขึ้นกับความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นหลัก เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพียงเล็กน้อย ดังแสดงในภาพที่ 4.12



ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกกับค่า aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

พิจารณาที่อุณหภูมิต่ำเท่ากับ 60 °C มีอัตราการเติบโตช้าส่งผลต่อความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่สั้นจึงมีค่า aspect ratio ต่ำเท่ากับ 10 เมื่ออุณหภูมิในการปลูกเพิ่มขึ้นจาก 70-90 °C อุณหภูมิสูงขึ้นมีผลต่ออัตราการเติบโตในระนาบซีที่สูงกว่าการเติบโตในระนาบเอ ทำให้ความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สูงขึ้นจาก 550-1100 nm ทำให้ค่า aspect ratio สูงขึ้นด้วยมีค่าเท่ากับ 20 23 และ 29 ตามลำดับ เมื่อให้อุณหภูมิในระบบสูงถึง 100 °C นอกจากลักษณะรูปร่างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนไป ยังส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่มากขึ้นและความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สั้นลง ทำให้ค่า aspect ratio ลดลงเท่ากับ 6 ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้ความสูงของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์สูงสุดและไม่เปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์คือ อุณหภูมิเท่ากับ 90 °C

4.2 การนำไปประยุกต์ใช้งานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน

เทคนิคการตรวจวัดสัญญาณรามานนั้นเป็นการวัดการกระเจิงของแสงที่มีลักษณะเฉพาะตัวของโครงสร้างในระดับโมเลกุล ซึ่งเปรียบได้กับเป็นรอยนิ้วมือของสสารที่ประกอบเป็นวัสดุที่ทำการตรวจวัด ซึ่งในการแยกแยะสารประกอบเหล่านี้จะต้องใช้เทคนิคการตรวจวัดสัญญาณรามานเพื่อช่วยตรวจสอบ โดยเทคนิคนี้จะสามารถระบุโหมดการสั่นเฉพาะของแต่ละสารประกอบได้ หรือใช้เทคนิคนี้ตรวจสอบและวิเคราะห์สารเคมี เช่น การตรวจสารเสพติด การตรวจวัดสารปนเปื้อนในแหล่งน้ำ การตรวจสารวัตถุระเบิด เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้เต็มศักยภาพเนื่องจากสัญญาณรามานที่วัดได้ยังมีความเข้มที่ต่ำมาก และถ้าสารปนเปื้อนที่ต้องการตรวจสอบนั้นมีปริมาณน้อยมากอาจจะไม่พบร่องรอยของสารได้ ปัจจุบันจึงมีการใช้เทคนิคเพื่อช่วยในการขยายสัญญาณรามานของสารตัวอย่างที่วัดโดยการสร้างเป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน (Surface enhance Raman Scattering substrate) หรือที่เรียกว่า SERS substrate เพื่อเป็นการพัฒนาศักยภาพต่อการตอบสนองที่รวดเร็วสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดทางเคมีและชีวภาพ และพบว่ามีงานวิจัยที่ผ่านมาได้สร้าง SERS substrate โดยการใช้วัสดุโลหะมีตระกูล (noble metal) เช่น ซิลเวอร์ ทองคำ เป็นต้น ซึ่งต้องมีคุณสมบัติที่ไวต่อการตอบสนองเมื่อมีแสงมากระตุ้น R. Kattumenu and H. Tang et.al สร้างพื้นผิว SERS substrate จากโลหะทองคำโดยใช้วิธีลิโทกราฟฟี (lithography) ต่อมา N. Nuntawong et.al มีการพัฒนาพื้นผิวโดยใช้โลหะซิลเวอร์สร้างเป็นโครงสร้างแท่งนาโน (Silver nanorods) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการขยายสัญญาณรามานได้สูง เนื่องจากโลหะซิลเวอร์มีอิเล็กตรอนอิสระสูงซึ่งช่วยร่วมให้เกิดการสั่นพ้องเพิ่มขึ้นเป็นเซอร์เฟสพลาสมอน และเกิดการถ่ายเทพลังงานระหว่างโมเลกุลในระหว่างการสั่นเกิดขึ้นได้ดี

สามารถปลดปล่อยพลังงานออกเป็นสัญญาณรามานที่สูงได้ พบว่าการสร้าง SERS substrate ประสบผลสำเร็จและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการขยายสัญญาณรามานได้หลายล้านเท่า [44] แต่ก็ยังพบข้อจำกัดของ SERS substrate ที่ใช้งานอยู่ เนื่องจากยังมีต้นทุนสูงในการสร้างพื้นผิว อายุการใช้งานของ SERS substrate ที่สร้างขึ้นใช้ได้เพียงครั้งเดียว จึงมีการพัฒนาสร้างพื้นผิว SERS substrate แบบใหม่ขึ้นมาที่เรียกว่าวัสดุผสมนาโน (Hybrid Nanomaterials) โดยนำข้อดีของการสร้างพื้นผิวให้มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยวัสดุสารกึ่งตัวนำร่วมกับโลหะมีตระกูลที่มีขนาดระดับนาโนเมตรมาทำงานร่วมกัน เพื่อแก้ปัญหา SERS substrate ในปัจจุบัน โดยวัสดุที่น่าสนใจในการพัฒนา SERS substrate นี้ ผู้วิจัยเลือกนำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มาสร้างเป็นโครงสร้างแม่แบบ เนื่องจากซิงค์ออกไซด์แสดงสมบัติโฟโต้แคทตาไลสิสต์ที่มีคุณสมบัติทำความสะอาดตัวเอง และการนำอนุภาคนาโนของโลหะทองคำติดบนโครงสร้างแม่แบบ เนื่องจากทองมีความเสถียรภาพทางเคมีที่ดี สามารถดูดกลืนแสงทำให้เกิดปรากฏการณ์พลาสมอนเรโซแนนซ์พื้นผิว และพบว่าอนุภาคนาโนทองสามารถช่วยขยายสัญญาณการกระเจิงรามานได้ ในปัจจุบันการพัฒนาพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานที่มีความสามารถทำความสะอาดตัวเองเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่กำลังเป็นเรื่องที่ได้รับความสนใจอย่างมาก ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการเตรียมและการวิเคราะห์อนุภาคนาโนของทองที่ติดบนแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ส่งผลต่อสัญญาณการกระเจิงรามาน

4.2.1 ศึกษากระบวนการเตรียมและการวิเคราะห์อนุภาคนาโนของทองที่ติดบนแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

จากการศึกษาหลายบทความวิจัย [45-47] พบว่าขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองให้ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์โดยส่วนใหญ่มีหลายขั้นตอนในการสังเคราะห์ ซึ่งต้องมีตัวเชื่อมต่อระหว่างพื้นผิวแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับอนุภาคนาโนทองโดยใส่สารที่เป็นตัวทำปฏิกิริยา เช่น ไซเลน (silane) โพลีอิเล็กโทรไลต์ (polyelectrolyte) สารชีวโมเลกุล (biomolecules) เป็นต้น การใช้สารเหล่านี้ล้วนแล้วแต่เป็นมลพิษกับสิ่งแวดล้อม ราคาแพง มีกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อนและใช้เวลานาน ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์โดยใช้กระบวนการแบบไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีต้นทุนในการเตรียมต่ำ ขั้นตอนในการเตรียมไม่ยุ่งยากและซับซ้อน อีกทั้งยังสามารถควบคุมลักษณะของอนุภาคนาโนได้ง่ายและที่สำคัญอนุภาคนาโนทองสามารถติดได้ทั่วทุกบริเวณของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการทางฟิสิกส์ โดยจะทำการแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนดังนี้

(1) กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

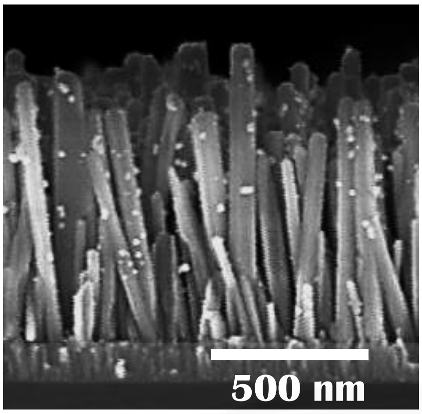
(2) ทดสอบประสิทธิภาพการขยายสัญญาณการกระเจิงรามานของอนุภาคนาโนทองติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารละลายต่างกันเท่ากับ 0.2-1.0 mM

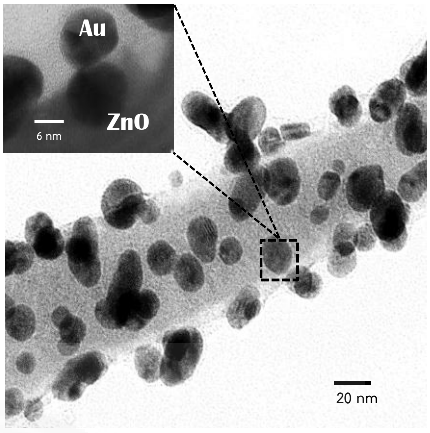
โดยโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ใช้จะทำการเตรียมบนชั้นแรกเริ่มที่มีความหนาเท่ากับ 80 nm ความเข้มข้นของสารละลายซิงค์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรทและเฮกซะเมทิลีนเตตระมีนเท่ากับ 10 mM อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จุ่มลงในสารละลายกรดไฮโดรเจนเตตระคลอโรออเรต ($HAuCl_4$) เมทานอล (methanol) โซเดียมไฮดรอกไซด์ และน้ำที่ปราศจากไอออน ซึ่งมีสภาวะในการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 สภาวะในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
เมทานอล	0.5 ml
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (1M)	pH 7-8
อุณหภูมิที่ใช้ในระบบ	60 °C
เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์	90 นาที
ความเข้มข้นของสารละลาย ($HAuCl_4$) ในน้ำ 10 ml	0.3 mM

นำตัวอย่างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการติดอนุภาคนาโนทองในสารละลาย $HAuCl_4$ ไปวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าปรากฏอนุภาคนาโนทองติดอยู่บนพื้นผิวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ แสดงผลดังภาพที่ 4.13 ก)-ข)

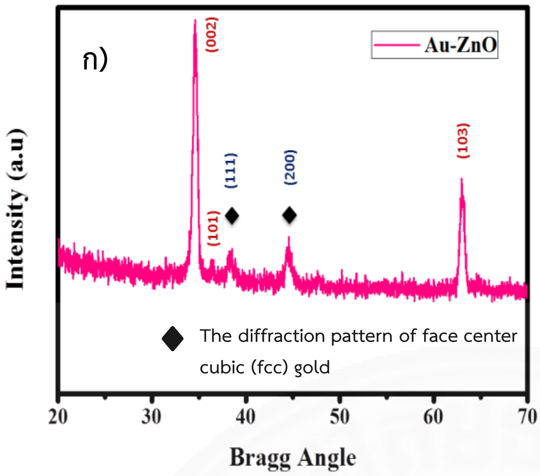
ก)


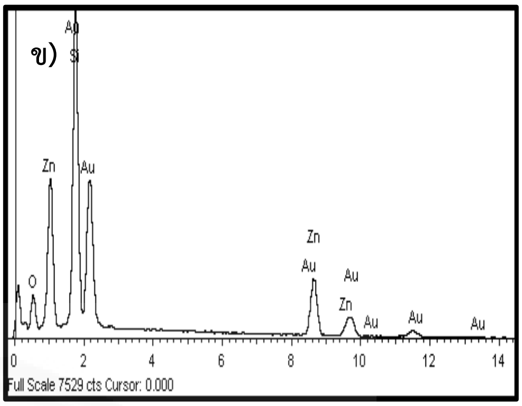
ข)


ภาพที่ 4.13 ก) ภาพ FE-SEM และ ข) ภาพ TEM แสดงลักษณะอนุภาคนาโนทองที่ติดบนโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ติดด้วยอนุภาคนาโนทอง ภาพจาก FE-SEM พบว่าจะเห็นอนุภาคนาโนทองขนาดเล็ก~10 nm ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กระจายอยู่ทั่วทั้งบริเวณแท่งนาโน ซึ่งอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีขนาดเล็กมากเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วย FE-SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.13 ก) แต่เมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย TEM ที่มีกำลังขยายสูงขึ้น พบว่า อนุภาคนาโนทองที่สังเคราะห์ได้บนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะมีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งมีขนาดของอนุภาคอนุภาค~ nm และแสดงลักษณะของอนุภาคนาโนทองที่ชัดเจน ดังแสดงในภาพที่ 4.13 ข)

เมื่อนำตัวอย่างชิ้นงานที่เตรียมมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แสดงผลดังภาพที่ 4.14 ก) พบว่าปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของซิงค์ออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซด์ระนาบ (002) (101) และ (103) ที่มุมการเลี้ยวเบน 34.8° 36.4° และ 63.2° ตามลำดับ และแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของทองระนาบ (111) และ (200) ที่มุมการเลี้ยวเบน 38° และ 44° ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าทองเป็นผลึกมีโครงสร้างแบบ face centered cubic (fcc)





ภาพที่ 4.14 ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และ ข) การวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบด้วยเทคนิค EDS ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ติดด้วยอนุภาคนาโนทอง โดยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.3 mM

นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ดังแสดงในภาพที่ 4.14 ข) ในการศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายของงองค์ประกอบธาตุของวัสดุ พบว่าตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์มีองค์ประกอบของซิงค์ (Zn) ออกซิเจน (O) และทอง (Au) ซึ่งธาตุทั้งสามชนิดเป็นธาตุที่มาจากการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล นอกจากนี้ยังพบสเปกตรัมของธาตุซิลิกอน (Si) ซึ่งมาจากวัสดุรองรับ

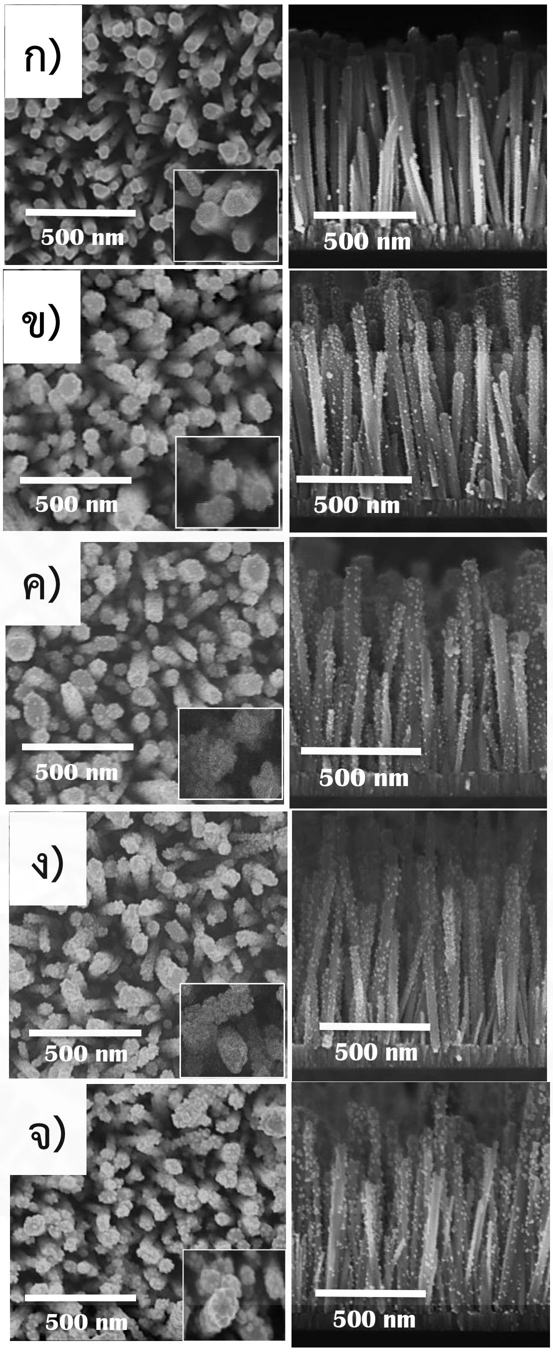
ในการทดลองตอนนี้จะทำการเตรียมอนุภาคนาโนทองบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่มีความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM ตามลำดับ เพื่อศึกษาลักษณะอนุภาคนาโนที่ต่างกันบนโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยมีสภาวะในการเตรียมแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 สภาวะในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
เมทานอล	0.5 ml
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (1M)	pH 7-8
อุณหภูมิที่ใช้ในระบบ	60 °C
เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์	90 นาที
ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$	0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM

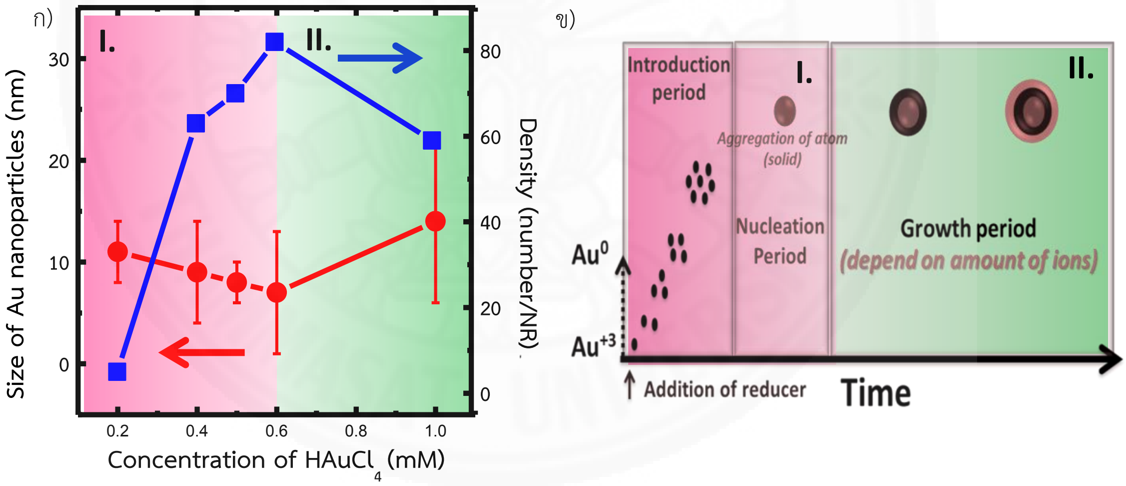
ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนทองที่มีความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ ต่างกันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อวิเคราะห์ลักษณะอนุภาคนาโนทองที่ติดบนพื้นผิวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 4.16 ภาพด้านบนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์จะมีลักษณะเป็นรูปทรงกลม และมีจำนวนอนุภาคนาโนเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เพิ่มจาก 0.2 ถึง 1.0 mM ตามลำดับ ดังแสดงในภาพพื้นผิว 4.15 ก)-จ) เมื่อทำการวิเคราะห์ภาคตัดขวาง ที่ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.2 mM จำนวนอนุภาคนาโนทองที่ติดอยู่บนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีจำนวนเล็กน้อยทำให้มีระยะห่างระหว่างอนุภาคนาโนทองด้วยกันมาก ดังแสดงในภาพที่ 4.15 ก) เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เพิ่มขึ้นเท่ากับ 0.4 0.5 และ 0.6 mM ตามลำดับ (ภาพที่ 4.16 ข)-ง)) พบว่าจำนวนอนุภาคนาโนทองเพิ่มขึ้นทำให้ระยะห่างระหว่างอนุภาคนาโนทองด้วยกันเริ่มลดลง และอนุภาคนาโนทองมีลักษณะกระจายติดทั่วทั้งผิวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ และที่ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 1.0 mM พบว่าอนุภาคนาโนทองมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน ดังแสดงในภาพที่ 4.15 จ) ส่งผลให้อนุภาคนาโนทองมีการกระจายติดอยู่บนพื้นผิวแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ลดลง

ผลการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและความหนาแน่นของอนุภาคนาโนทองบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์กับความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.16 ก) พบว่าความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ ที่ต่างกันเพียงเล็กน้อยตั้งแต่ 0.2-0.6 mM จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคนาโนทองเพียงเล็กน้อย โดยขนาดของอนุภาคนาโนทองจะมีค่าอยู่ในช่วง 7-10 nm แต่เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของอนุภาคนาโนทองบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์พบว่า ที่ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เพิ่มเท่ากับ 0.2-0.6 mM ความหนาแน่นของจำนวนอนุภาคนาโนทองจะเพิ่มขึ้นเท่ากับ 5 63 70 และ 82 ตามลำดับ ในขณะที่ความเข้มข้นของ $HAuCl_4$ เพิ่มขึ้นเท่ากับ 1.0 mM ความหนาแน่นของอนุภาคทองจะมีจำนวนลดลงเนื่องจากค่าขนาดของอนุภาคทองที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง และเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เพิ่มขึ้นเท่ากับ 1.0 mM พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนทองเพิ่มขึ้นมีค่าเท่ากับ 14 nm



ภาพที่ 4.15 ภาพพื้นผิวและภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของอนุภาคนาโนทองที่ติดอยู่บนโครงสร้างแบบแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการปลูกลงบนชั้นแรกเริ่มซิงค์ออกไซด์ที่หนาเท่ากับ 80 nm ที่ความเข้มข้นของสารละลาย 10 mM อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ ต่างกัน ก) 0.2 mM ข) 0.4 mM ค) 0.5 mM ง) 0.6 mM และ จ) 1.0 mM

การเปลี่ยนแปลงขนาดและความหนาแน่นของอนุภาคนาโนทองที่เกิดขึ้นนั้น สามารถอธิบายได้จากกลไกการเติบโตของอนุภาคนาโนทองออกเป็น 2 ช่วง ดังแสดงในภาพที่ 4.16 ข) คือ ช่วงที่หนึ่ง ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.2-0.6 mM พบว่าขนาดอนุภาคนาโนทองมีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อย เนื่องจากการเติบโตของอนุภาคนาโนอยู่ในช่วงของการเหนี่ยวนำประจุ (introduction period) ซึ่งความเข้มข้นวิกฤตในการเกิดนิวเคลียสผลึกต่ำกว่าความเข้มข้นของสารละลายทำให้อนุภาคนาโนทองมีขนาดเล็ก และ Au^{3+} ที่เหลือภายในสารละลายสามารถไปเกาะที่บริเวณอื่นได้หลายตำแหน่งส่งผลต่อจำนวนการเกิดของอนุภาคนาโนเพิ่มขึ้น ช่วงที่สอง ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 1.0 mM พบว่าขนาดอนุภาคนาโนทองมีขนาดใหญ่ เนื่องจากความเข้มข้นวิกฤตในการเกิดนิวเคลียสผลึกสูงกว่าความเข้มข้นของสารละลาย จึงทำให้ไอออนของทองถูกเหนี่ยวนำประจุให้เติบโตได้อีกในช่วงการเติบโตของนิวเคลียสผลึก (growth period) และAu^{3+} ในสารละลายที่ถูกใช้ไปในช่วงการก่อเกิดนิวเคลียสผลึกจึงส่งผลให้จำนวนการเกิดของอนุภาคนาโนทองลดลง [48]



ภาพที่ 4.16 ก) ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดและความหนาแน่นของอนุภาคนาโนทองกับความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ ต่างกันเท่ากับ 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM ตามลำดับ ข) ภาพจำลองขั้นตอนการเติบโตของอนุภาคนาโนทอง

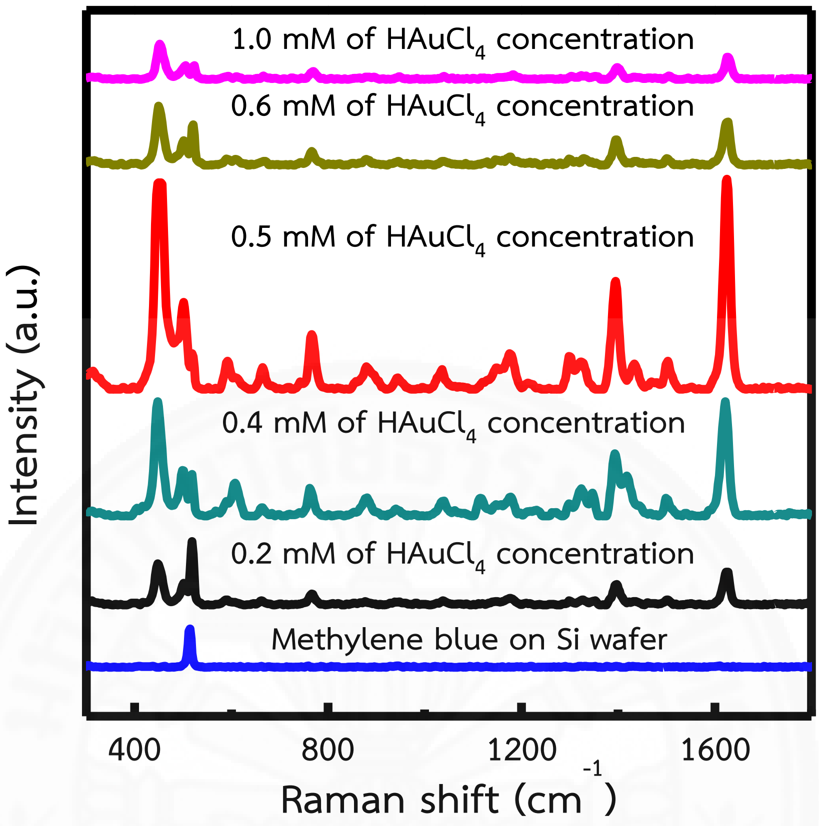
4.2.2 ศึกษาการทดสอบการประยุกต์ใช้เป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามานของอนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ ต่างกันเท่ากับ 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM ในหัวข้อที่ 4.2.1 ที่ผ่านมา นำไปทดสอบ

ความสามารถในการขยายสัญญาณรามาน โดยจะนำตัวอย่างชิ้นงานที่เตรียมได้ไปทำการหยดสารละลายเมทิลีนบลูที่ความเข้มข้น 5×10^{-5} M และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปคโทรสโกปี (โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ที่ความยาวคลื่น 785 nm) เพื่อสังเกตสเปคตรัมลักษณะเฉพาะของสารเมทิลีนบลู ดังแสดงในภาพที่ 4.17

พิจารณาสัญญาณการกระเจิงรามานของสารเมทิลีนบลูที่หยดลงบนชิ้นงานทดสอบตัวอย่างที่เตรียมจากสารละลาย $HAuCl_4$ ความเข้มข้นต่างกัน พบว่าตัวอย่างพื้นผิวขยายสัญญาณรามานที่พัฒนาขึ้นสามารถแสดงการขยายสัญญาณรามานได้ .ในขณะที่แผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ที่ผ่านการหยดเมทิลีนบลูจะไม่ปรากฏสัญญาณการกระเจิงรามานออกมาได้ ดังแสดงในภาพที่ 4.17 ทั้งนี้เมื่อพิจารณาตัวอย่างชิ้นงานเตรียมที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.2 mM เริ่มปรากฏสัญญาณการกระเจิงรามานเกิดขึ้น และเมื่อความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.4 และ 0.5 mM จะพบว่าสัญญาณการกระเจิงของ MB จะเพิ่มมากขึ้นโดยจะปรากฏพีคแสดงโหมดการสั่นของ MB ที่ชัดเจนขึ้นที่ตำแหน่ง 446 501 763 1393 และ 1612 cm^{-1} โดยพีคหลักของ MB ที่ตำแหน่ง 446 และ 1612 cm^{-1} แสดงพันธะของ C-C มีการสั่นแบบยืด และ C-N-C มีการสั่นแบบงอและยืด-หดของพันธะตามลำดับ ทั้งนี้ความเข้มของสัญญาณการกระเจิงรามานจะเริ่มลดลงเมื่อตัวอย่างชิ้นงานถูกเตรียมที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.6 และ 1.0 mM ตามลำดับ

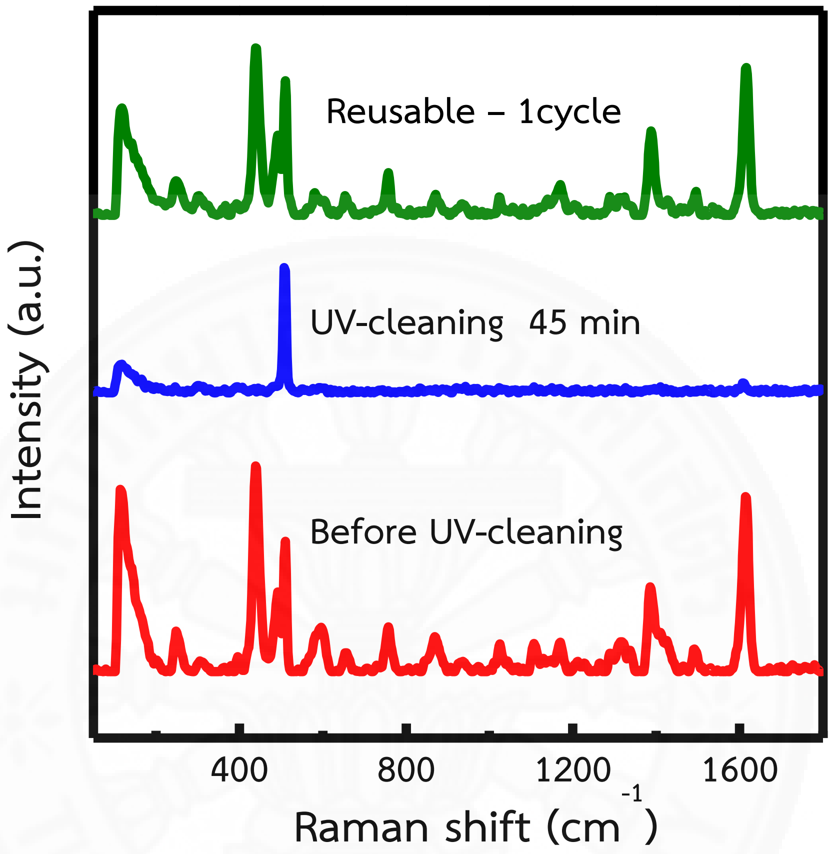
สัญญาณการกระเจิงรามานที่วัดได้จากชิ้นงานตัวอย่างนี้เป็นผลเนื่องมาจากอนุภาคนาโนทองที่ติดอยู่บนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ จากการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ ต่างกันเท่ากับ 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM ซึ่งผลจากความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ ที่ต่างกันนี้ส่งผลต่อขนาด ความหนาแน่น และระยะห่างระหว่างอนุภาคนาโนทองที่ติดอยู่บนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ตามผลที่กล่าวไว้ข้างต้นแสดงดังภาพที่ 4.16 ก) และ ข) ทั้งนี้การที่ตัวอย่างชิ้นงานเตรียมที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM สามารถแสดงสัญญาณการกระเจิงรามานได้สูงสุดอาจเนื่องมาจากอนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีระยะห่างที่เหมาะสมทำให้เกิดความเข้มของสนามไฟฟ้าสูง เนื่องจากการทำงานร่วมกันของสองอนุภาคนาโนทองในการสั่นพ้องเมื่อถูกสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกมากระตุ้นเกิดเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวโลหะจำนวนมาก หรือที่เรียกบริเวณนี้ว่า hot spot ทำให้ช่วยเพิ่มความถี่ในการสั่นของสาร MB ส่งผลให้เกิดการขยายสัญญาณการกระเจิงรามานที่สูงขึ้นได้ แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เพิ่มมากขึ้นเท่ากับ 0.6 และ 1.0 mM จะพบว่าสัญญาณการกระเจิงรามานที่ได้ลดลง ซึ่งเกิดได้จากระยะห่างระหว่างอนุภาคนาโนทองบนแท่งนาโน ซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีระยะที่ไม่เหมาะสมนั่นเอง [49]



ภาพที่ 4.17 รูปแบบสัญญาณการกระเจิงรามานของสารเมทิลีนบลู (Methylene blue; MB) ความเข้มข้น 5×10^{-5} M หยดลงบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนทองที่มีความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ ต่างกันเท่ากับ 0.2 0.4 0.5 0.6 และ 1.0 mM ตามลำดับ

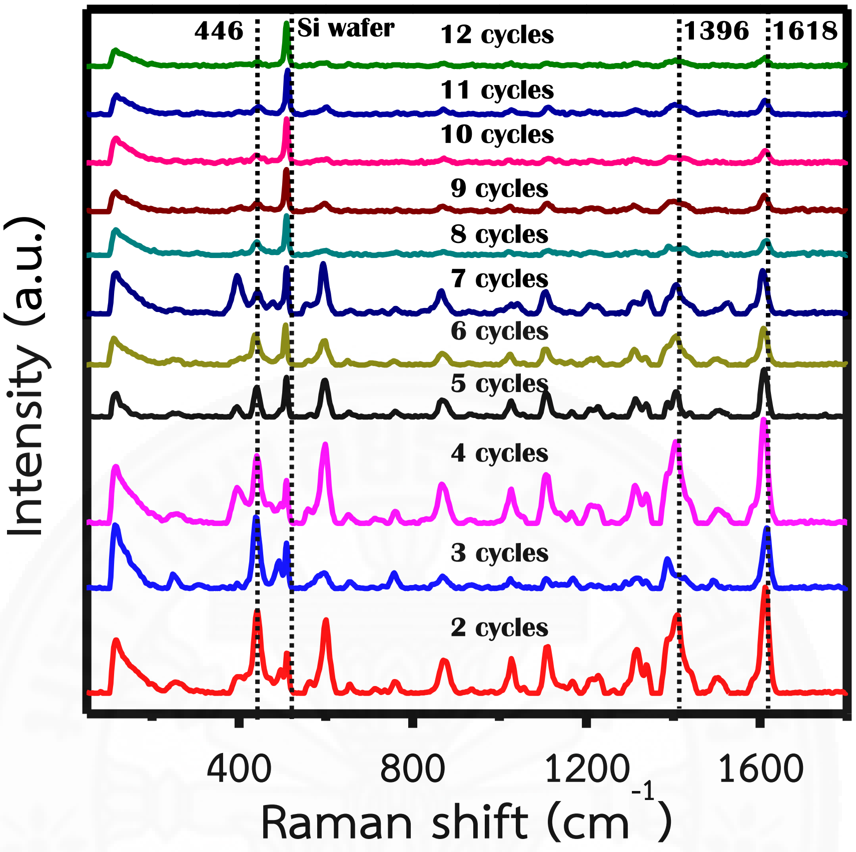
จากการทดลองตอนที่ผ่านมาพบว่าตัวอย่างชิ้นงานที่เตรียมจากความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM มีการขยายสัญญาณการกระเจิงรามานได้สูง จึงได้นำทดสอบคุณสมบัติการใช้ซ้ำจากสมบัติการทำความสะอาดตัวเอง โดยตัวอย่างที่ใช้แล้วจากการหยด MB จะนำไปถูกทำความสะอาดจากการฉายแสงยูวี (UV light) ซึ่งแสง UVจะทำหน้าที่ย่อยสลายสารอินทรีย์ (MB) ที่ตกค้างอยู่ในตัวอย่างด้วยกระบวนการโฟโต้แคทาไลติส ใช้เวลาในการฉายแสง UV เท่ากับ 45 นาที จากนั้นเมื่อฉายแสง UV เรียบร้อยแล้วจะนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปคโทรสโกปี ดังแสดงในภาพที่ 4.18 เมื่อพิจารณาสัญญาณการกระเจิงรามานที่ได้ภายหลังการฉายแสง UV เป็นเวลา 45 นาที พบว่าไม่ปรากฏสัญญาณการกระเจิงรามานของ MB แสดงว่าตัวอย่างชิ้นงานสามารถแสดงสมบัติการทำความสะอาดตัวเองออกมาได้จากกระบวนการโฟโตแคตาไลติก เมื่อนำตัวอย่างชิ้นงานที่ผ่านการทำความสะอาดด้วย UV แล้วนำไปใช้งานอีกครั้งโดยหยด MB ลงบนตัวอย่างที่ตำแหน่งเดิมพร้อมทำการ

ตรวจวัดสัญญาณการกระเจิงรามานที่ได้ พบว่าตัวอย่างชิ้นงานสามารถแสดงสัญญาณการกระเจิงรามานได้อย่างชัดเจนอีกครั้ง



ภาพที่ 4.18 รูปแบบสัญญาณการกระเจิงรามานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ติดด้วยอนุภาคนาโนทองที่ความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM ทั้งก่อนและหลังการใช้งานแล้วจากการหยดเมทิลีนบลูแล้วนำตัวอย่างไปผ่านการฉายแสง UV เป็นเวลา 45 นาที

ภาพที่ 4.19 แสดงสัญญาณการกระเจิงรามานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ติดอนุภาคทองด้วยความเข้มข้นสารละลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM ที่จำนวนรอบในการใช้ซ้ำต่างกัน พบว่าตัวอย่างชิ้นงานยังมีประสิทธิภาพที่ดี เมื่อผ่านการใช้งานไป 1-4 รอบ สามารถแสดงการขยายสัญญาณรามานที่ดีได้ แต่เมื่อผ่านการใช้งานรอบที่ 5 เป็นต้นไป จะเห็นได้ว่าความเข้มสัญญาณรามานที่วัดได้เริ่มลดลงอย่างชัดเจน และเมื่อทำการทดสอบถึง 12 รอบการใช้งานพบว่า ตัวอย่างมีการเสื่อมสภาพลงและให้สัญญาณการกระเจิงรามานที่ต่ำ



ภาพที่ 4.19 รูปแบบสัญญาณการกระเจิงรามานพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานสังเคราะห์ด้วยความเข้มข้นของสารลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM ที่จำนวนรอบในการใช้งานต่างกัน

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในการทดลองนี้ผู้ทดลองได้แบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วนคือส่วนแรกเป็นการเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยทำการศึกษาผลกระทบของความหนาชั้นซิงค์ออกไซด์ ความเข้มข้นของสารละลาย และอุณหภูมิในการปลูก ล้วนแล้วแต่เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อลักษณะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ทั้งนี้เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ และส่วนที่สองคือการนำไปประยุกต์ใช้งานของแท่งนาโนซิงค์ ออกไซด์เป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน โดยในส่วนนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการเตรียมและการวิเคราะห์อนุภาคนาโนทองที่ติดบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็น 3D Hybrid SERS substrate และทดสอบการใช้งาน 3D Hybrid SERS substrate เพื่อเป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน นอกจากนี้ยังทดสอบประสิทธิภาพของ 3D Hybrid SERS substrate ในการทำความสะอาดตัวเองจากการฉายแสง UV และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การเตรียมและการวิเคราะห์คุณลักษณะแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล

เนื่องจากปัญหาที่พบในการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคือความไม่เป็นระเบียบในการจัดเรียงแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นผู้ทดลองจึงพยายามศึกษาปัจจัยต่างๆในการเตรียมที่ส่งผลต่อลักษณะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เพื่อให้ได้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีการจัดเรียงแท่งนาโนอย่างเป็นระเบียบและมีค่า aspect ratio ที่สูง

5.1.1.1 ศึกษาผลกระทบของความหนาชั้นซิงค์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

(1) ชั้นซิงค์ออกไซด์มีความสำคัญโดยตรงต่อการจัดเรียงแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบสูง นอกจากชั้นซิงค์ออกไซด์จะช่วยลดแลตทิซที่ไม่เข้าคู่กัน ความหนาของชั้นซิงค์ ออกไซด์ที่เหมาะสมทำให้ชั้นซิงค์ออกไซด์มีความเป็นผลึกสูงและมีความต่อเนื่องของพื้นผิว ซึ่งจะส่งผลต่อแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบสูง และพบว่าความหนาของชั้นซิงค์ออกไซด์ที่เลือกใช้ควรมากกว่า 50 nm เพราะจะเริ่มแสดงโครงสร้างความเป็นผลึกและทำให้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ได้มีความเป็นระเบียบ

(2) ความหนาของชั้นซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อความหนาแน่นของจำนวนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นสามารถควบคุมความหนาแน่นของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ได้จากการปรับความหนาของชั้นซิงค์ออกไซด์

(3) ที่ความหนาของชั้นซิงค์ออกไซด์เท่ากับ 80 nm ก่อนนำไปปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระไฮโดรเทอร์มอลจะทำให้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่า aspect ratio สูง

5.1.1.2 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

(1) ความเข้มข้นของสารละลายจะส่งผลโดยตรงกับลักษณะของโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยจะส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงเท่ากับ 15-30 mM ทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายจะสูงเกินกว่าความเข้มข้นวิกฤตสำหรับการก่อให้เกิดนิวเคลียสผลึกที่เติบโตไปตามระนาบเอ (a-plane)

(2) ที่ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 10 mM ในการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะทำให้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่า aspect ratio สูง

5.1.1.3 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการปลูกที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์

(1) อุณหภูมิที่ให้กับระบบจะช่วยเร่งปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายส่งผลให้มีอัตราการเติบโตไปตามระนาบซีได้สูง ดังนั้นอุณหภูมิจะมีผลโดยตรงต่อการปรับ aspect ratio ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

(2) ที่อุณหภูมิในการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเท่ากับ 90 °C จะทำให้แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์มีค่า aspect ratio สูง

(3) สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการปลูกที่สูงเกินไปเท่ากับ 100 °C จะทำให้ลักษณะโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนไปจากรูปหกเหลี่ยมแบบเฮกซะโกนอลเป็นรูปทรงพีระมิดปลายปิด

5.1.2 การนำไปประยุกต์ใช้งานของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์เป็นพื้นผิววัสดุรองรับในการขยายสัญญาณการกระเจิงแบบรามาน

(1) แท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมด้วยการจัดเรียงแท่งนาโนที่มีความเป็นระเบียบสูงและมีค่า aspect ratio สูงด้วย เพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน (SERS substrates)

(2) แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ถูกติดด้วยอนุภาคนาโนทอง (3D Hybrid SERS substrate) เป็นผลสำเร็จโดยกระบวนการทางเคมี จากนั้นปรับอนุภาคนาโนทองให้ต่างกันโดยทำการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ ต่างกัน ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อขนาดและความหนาแน่นของจำนวนอนุภาคนาโนทองที่ต่างกัน

(3) 3D Hybrid SERS substrate ถูกนำไปใช้จริงเป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานสำหรับตรวจวัด MB ความเข้มข้น 5×10^{-5} M พบว่า 3D Hybrid SERS substrate สังเคราะห์ขึ้นที่ความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เท่ากับ 0.5 mM จะให้สัญญาณการกระเจิงรามานที่สูง

(4) 3D Hybrid SERS substrate ที่ใช้งานแล้วสามารถนำมาทำความสะอาดได้โดยการฉายแสง UV เป็นเวลา 45 นาที และนำกลับมาใช้งานได้อีกครั้ง เมื่อทดสอบประสิทธิภาพในการใช้งานพบว่า 3D Hybrid SERS substrate เมื่อทำความสะอาดแล้วสามารถนำกลับมาใช้งานซ้ำได้อีก

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาถึงการเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลจนกระทั่งสามารถเตรียมแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเป็นระเบียบสูงได้สำญเร็จ ทั้งนี้สนใจนำแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ประยุกต์ใช้งานเป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิง ซึ่งในส่วนนี้ยังคงต้องทำการศึกษาและพัฒนาการปรับโครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ การปรับขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนทอง เป็นต้น ให้เหมาะสมสำหรับเป็นพื้นผิวขยายสัญญาณการกระเจิงรามานที่สูงขึ้นได้อีก และสามารถวัดสัญญาณรามานได้แม้สารมีปริมาณน้อยมากหรือเรียกว่าเป็นร่องรอยของสสาร อีกทั้ง 3D Hybrid SERS substrate ที่สร้างขึ้นยังสามารถนำไปตรวจวัดกับสารอื่นได้อีกนอกจาก MB เช่น R6G TNT เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องมีการศึกษาและพัฒนาต่อไป

และในงานวิจัยนี้ควรศึกษาเพิ่มเติมถึงอนุภาคนาโนทองที่ติดลงบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ว่ามีผลอย่างไรต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงและส่วนของการทดสอบประสิทธิภาพของ3D Hybrid SERS substrate ในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกหลายรอบ โดยควรวิเคราะห์เพิ่มเติม ดังนี้

(1) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ Au-Zn ที่ผิวรอยต่อของ Au-ZnO ด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (XPS)

(2) ศึกษาค่า SERS enhancement factor (SERS-EF) ซึ่งเป็นหนึ่งในพารามิเตอร์ที่สำคัญบ่งบอกลักษณะเฉพาะความสามารถของ 3D Hybrid SERS substrate ได้ ในการเพิ่มประสิทธิภาพการขยายสัญญาณการกระเจิงรามาน

(3) ควรศึกษาจำนวนรอบการใช้งานของ 3D Hybrid SERS substrate ในทุกความเข้มข้นของสารละลาย $HAuCl_4$ เพื่อดูว่าจำนวนอนุภาคนาโนทองที่น้อยหรือมากที่ปกคลุมบนแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงต่างกันอย่างไร

บทความอ้างอิง

[1] Z. Yi, Y. Yi, J. Luo, X. Li, X. Xu, X. Jiang, Y. Yi, and Y. Tang, "Arrays of ZnO nanorods decorated with Au nanoparticles as surface-enhanced Raman scattering substrates for rapid detection of trace melamine," *Phys. B Condens. Matter*, pp. 58–62, 2014.

[2] L. Chen, L. Luo, Z. Chen, M. Zhang, J. A. Zapien, C. S. Lee, and S. T. Lee, "ZnO/Au Composite Nanoarrays As Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection," *J. Phys. Chem. C*, , pp. 93–100, 2010.

[3] L. Sun, D. Zhao, Z. Song, C. Shan, Z. Zhang, B. Li, and D. Shen, "Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity," *J. Colloid Interface Sci.*, pp. 175–181, 2011.

[4] M. Deepa, M. Kar, S.A. Agnihotry, "Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effect on structure and electrochhromic performance,"*Thin Solid Films*, pp.32-42, 2004.

[5] H. Wang,Q. Ma, H. Nui, X. Mao and S. Miao,"Hydrothermal Growth of Aligned ZnO Nanorods along the Seeds Prepared by Magnetron Sputtering and its Applications in Quantum Dots Sensitized Photovoltaic Cells", *J. Nanomater. Mol. Nanotechnol*.,pp.678-689, 2013.

[6] H.Hwa Lu, "Effects of oxygen content on the elctrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive magnetron sputtering s",*Journal of Alloys and compounds*.,pp.429-435, 2008.

[7] กนกวรรณ กอบกุลธนชัย, "การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง", *วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี*, หน้า 6, 2552

[8] B. Wen, Y. Huang, and J. J. Boland,"Controllable growth of ZnO nanostructures by a simple solvothermal process," *The Journal of Physical Chemistry* ,pp.106-111, 2008.

[9] M. Su Kim, K. Gug Yim, H. YoungChoi, M. YoungCho, G. Sik Kim, S. Min Jeon, D.-Y. Lee, J.Soo Kim, J. Su Kim, J.-S. Son, J. ln Lee, and J.-Y. Leem, "Thermal annealing effects of MBE-seed-layers on properties of ZnO nanorods grown by hydrothermal method,"*J.Cryst. Growth*, pp. 195-199, 2011.

[10] J.L. He,M.C. Chiu, “Effect of oxygen on the electrochromism of RF reactive magnetron sputter deposited tungsten oxide,” *Surface and coating Technology*, pp.43-51, 2000.

[11] J. Song and S. Lim, “Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods,” *J.Phys.Chem*.,pp.596-600., 2007.

[12] O.Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem*., pp. 33–177, 2004

[13] J. Song, and S. Lim, “Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods,” *The Journal of Physical Chemistry*,pp.596-600, 2007.

[14] D. Polsongkram,P. Chamninok,S. Pukird,L. Chow, O. Lupan, G. Chai and A. Schulte,“Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method ,” *Physica B: Condensed Matter*, pp.3713-3717, 2008.

[15] H. Ghayour,H. Rezaie,S. Mirdamadi and A. Nourbakhsh, “The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods.,”*Vacuum*, pp.101-105. 2011.

[16] Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu, A. Klamchuen, S. Rahong, M. Kanai, X. Li, M. Suzuki, S. Kai, and T. Kawai, “Crystal-Plane Dependence of Critical Concentration for Nucleation on Hydrothermal ZnO Nanowires,” *J. Phys. Chem.*, pp. 1197–1203, 2012.

[17] D. Polsongkram, et al. “Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method,” *Phys. B Condens. Matter*, pp.3713–3717,2008.

[18] R.huan, N.Syafinaz, et al., "Structural and morphology of ZnO nanorods synthesized using ZnO seeded growth hydrothermal method and its properties as UV sensing,." *PloS one* , pp.345-346, 2012.

[19] S. Ozturk, N. Kılınç, and Z. Z. Ozturk,“Fabrication of ZnO nanorods for NO_2 Effect of dimensions and electrode position,”*sensor applications*, pp.213-215, 2013.

[20] Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu, A. Klamchuen, S. Rahong, M. Kanai, X. Li, M. Suzuki, S. Kai, and T. Kawai, “Crystal-Plane Dependence of Critical Concentration for Nucleation on Hydrothermal ZnO Nanowires,” *J. Phys. Chem*, pp. 1197–1203, 2012.

[21] S. Chen,L.-Y. Meng, H.-Y. Shan, J.-F. Li, L. Qian, C. T. Williams, Z.-L. Yang, and Z.-Q. Tian, “How to Light Special Hot Spots in Multiparticle–Film Configurations,” *ACS Nano*, pp. 581–587, 2016.

[22] J. Zhang, X. Liu, L. Wang, T. Yang, X. Guo, S. Wu, S. Wang, and S. Zhang, “Au-Functionalized Hematite Hybrid Nanospindles: General Synthesis, Gas Sensing and Catalytic Properties,” *J. Phys. Chem*., pp. 5352–5357,2011.

[23] P. Xu, N. H. Mack, S.-H. Jeon, S. K. Doorn, X. Han, and H.-L. Wang, “Facile Fabrication of Homogeneous 3D Silver Nanostructures on Gold-Supported Polyaniline Membranes as Promising SERS Substrates,” *Langmuir,* pp. 8882–8886, 2010.

[24] M. del R. Balaguera-Gelves, O. J. Perales-Pérez, S. P. Singh, J. A. Jimenez, J. A. Aparicio-Bolanos, and S. P. Hernandez-Rivera, “Improved Low-Temperature Aqueous Synthesis of ZnO Nanorods and Their Use in SERS Detection of 4-ABT and RDX,” *ResearchGate*, pp. 29–38, 2013.

[25] Q. Wang, B. Geng, and S. Wang, “ZnO/Au Hybrid Nanoarchitectures: Wet-Chemical Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance,” *Environ. Sci. Technol*., pp. 8968–8973, 2009.

[26] W. Zhou, X. Zhang, D. Zhao, M. Gao, and S. Xie, “ZnO nanorods: morphology control, optical properties, and nanodevice applications,” *Sci. China Phys. Mech. Astron*., pp. 2243–2265, 2015.

[27] L. L. Yang, Q. X. Zhao, and M. Willander, “Size-controlled growth of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition method,” *J. Alloys Compd*., pp. 623–629, 2009.

[28] R.K. Joshi, Q. Hu,F. Alvi, N. Joshi, and A. Kumar, “Au Decorated Zinc Oxide Nanowires for CO Sensing,” *J. Phys. Chem.*, pp. 16199–16202, 2009.

[29] X. Liu, M.-H. Liu, Y.-C. Luo, C.-Y. Mou, S. D. Lin, H. Cheng, J.-M. Chen, J.-F. Lee, and T.-S. Lin, “Strong Metal–Support Interactions between Gold Nanoparticles and ZnO Nanorods in CO Oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.* pp. 10251–10258, 2012.

[30] G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh, and J. Grácio, "Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth," *Chem. Mater.*, pp. 4796–4802, 2009.

[31] R. Kattumenu, C.H. Lee, L. Tian, M. E. McConney, and S. Singamaneni, "Nanorod decorated nanowires as highly efficient SERS-active hybrids," *J. Mater. Chem*., pp. 15218–15223,2011.

[32] S.Ravikumar, M. Venkatachalam, M. Saroja, P. Gowthaman, P. T. Selvan, and S. Shankar, "Structural Properties of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nano Rods for Solar Applications," *J. Nanosci. Nanotechnol*., pp. 234–236, 2014..

[33] Y. Lin, C. E. Bunker, K. A. S. Fernando, and J. W. Connell, "Aqueously Dispersed Silver Nanoparticle-Decorated Boron Nitride Nanosheets for Reusable, Thermal Oxidation-Resistant Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Devices," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp. 1110–1117,2012.

[34] L.-M. Chen and Y.-N. Liu, "Surface-Enhanced Raman Detection of Melamine on Silver-Nanoparticle-Decorated Silver/Carbon Nanospheres: Effect of Metal Ions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp. 3091–3096, 2011.

[35] Z. Yi, Y. Yi, J. Luo, X. Li, X. Xu, X. Jiang, Y. Yi, and Y. Tang, "Arrays of ZnO nanorods decorated with Au nanoparticles as surface-enhanced Raman scattering substrates for rapid detection of trace melamine," *Phys. B Condens. Matter,*pp. 58–62, 2014.

[36] L. Chen, L. Luo, Z. Chen, M. Zhang, J. A. Zapien, C. S. Lee, and S. T. Lee, "ZnO/Au Composite Nanoarrays As Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection," *J. Phys. Chem. C*, pp. 93–100, 2010.

[37] Q. Li, J. Bian, J. Sun, J. Wang, Y. Luo, K. Sun, and D. Yu, "Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method," *Appl. Surf. Sci*.,pp.1698–1702, 2010

[38] H. He, W. Cai, Y. Lin, and B. Chen, "Surface Decoration of ZnO Nanorod Arrays by Electrophoresis in the Au Colloidal Solution Prepared by Laser Ablation in Water," *Langmuir*, pp. 8925–8932, 2010.

[39] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, "Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method," *Chem. Mater*., pp. 1957–1962, 2003.

[40] H. Ghayour, H. R. Rezaie, S. Mirdamadi, and A. A. Nourbakhsh, "The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods," *Vacuum*, pp. 101–105,2011..

[41] S.Shaziman, A. S. Ismail@rosdi, M. H. Mamat, and A. S. Zoolfakar, "Influence of Growth Time and Temperature on the Morphology of ZnO Nanorods via Hydrothermal," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*.,p.12-16, 2015

[42] C. G. Khoury and T. Vo-Dinh, "Gold Nanostars For Surface-Enhanced Raman Scattering: Synthesis, Characterization and Optimizatio," *J. Phys. Chem. C* , pp. 18849–18859, 2008.

[43] N. Nuntawong, M. Horprathum, P. Eiamchai, K. Wong-ek, V. Patthanasettakul, and P. Chindaudom, "Surface-enhanced Raman scattering substrate of silver nanoparticles depositing on AAO template fabricated by magnetron sputtering," *Vacuum*, pp. 1415–1418, 2010.

[44] G.-N.Xiao and S.-Q. Man,"Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles," *Chem. Phys. Lett,* pp. 305–309, 2007.

[45] G. Sinha, L.E. Depero, and I. Alessandri, "Recyclable SERS Substrates Based on Au-Coated ZnO Nanorods," *ACS Appl. Mater. Interfaces*,pp. 2557–2563, 2011.

[46] Z. H. Ibupoto, K. Khun, M. Eriksson, M. AlSalhi, M. Atif, A. Ansari, and M. Willander, "Hydrothermal Growth of Vertically Aligned ZnO Nanorods Using a Biocomposite Seed Layer of ZnO Nanoparticles," *Materials,*pp. 3584–3597, 2013.

[47] L. Sun, D. Zhao, Z. Song, C. Shan, Z. Zhang, B. Li, and D. Shen, “Gold nanoparticles modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity,” *J. Colloid Interface Sci.* , pp. 175–181, 2011

[48] E. S. Kooij, W. Ahmed, C. Hellenthal, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, “From nanorods to nanostars: Tuning the optical properties of gold nanoparticles,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, pp. 231–238, 2012.

[49] M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal, and R. S. Zeferino, “Photoluminescence (PL) Quenching and Enhanced Photocatalytic Activity of Au-Decorated ZnO Nanorods Fabricated through Microwave-Assisted Chemical Synthesis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces,* pp. 4807–4816,2012

.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวสุคนธ์ กาละสังข์

วัน เดือน ปี เกิด 2 มิถุนายน 2532

ทุนการศึกษา ทุน Assistantship มหาบัณฑิต ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์

ผลงานทางวิชาการ

งานประชุมวิชาการ

Kalasung S., Horprathum M., Patthanasettakul V., Eiamchai P., Chananonawathorn, C., Witit-anun N., Aiempanakit K. “Fabrication of ZnO Nanorods Arrays by Hydrothermal Method” , The 6th National Science Reserch Conference”, March 20-21, 2014, Chonburi, Thailand

ผลงานระดับนานาชาติ

Kalasung S., Kopwitthaya A., Horprathum M., Kaewkhao J., Eiamchai P., Witit-anun N. and Aiempanakit K. “Fabrication of Au-Functionalized Zinc Oxide Hybrid Nanorods through Low-Temperature Synthesis” , The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectric, December 22-24, 2014, Pakse, Lao PDR (Best Poster Presentation Award)

Kalasung S., Chananonnawathorn C., Horprathum M., Thongpanit P., Eiamchai P., Limwichean S., Pattanaboonmee N., Witit-anun N. and Aiempanakit K. “Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline ZnO Nanorods Arrays.”, 2013 International Conference on Applied Physics and Materials Application (ICAMA 2013), February 20-22, Petchaburi, Thailand.

Kalasung S., Kopwitthaya A.., Horprathum M., Kaewkhao J., Tuscharoen S., Eiamchai P., Witit-anun N. and Aiempanakit K. “Functionalization of Au Nanoparticles on ZnO

Nanorods through Low-Temperature Synthesis”, 2015 International Conference on Applied Physics and Materials Application (ICAMA 2015), May 28-30, Pattaya, Thailand.

ผลงานที่ได้รับการอ้างอิง

Kalasung S., Chananonnawathorn C., Horprathum M., Thongpanit P., Eiamchai P., Limwichean S., Pattanaboonmee N., Witit-anun N. and Aiempanakit K. “Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline ZnO Nanorods Arrays.”, 2013 International Conference on Applied Physics and Materials Application (ICAMA 2013), February 20-22, Petchaburi, Thailand., Advance Materials research, Volume. 770, 2013, Page 221-224

Kalasung S., Kopwitthaya A.., Horprathum M., Kaewkhao J., Tuscharoen S., Eiamchai P., Witit-anun N. and Aiempanakit K. “Functionalization of Au Nanoparticles on ZnO Nanorods through Low-Temperature Synthesis”, 2015 International Conference on Applied Physics and Materials Application (ICAMA 2015), May 28-30, Pattaya, Thailand., Key Engineering Materials, Volume 675-676, 2016, Page 45-48