

การวิเคราะห์กระบวนการปลูกเพื่อให้ได้คอลัมน์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นสูงและ สม่ำเสมอ

เจษฎาภัทร ญาณสุคนธ์^{1*} และ สมยศ เค้นจิตเจริญ¹

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

*jesadapaj2@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์กระบวนการปลูกแท่งนาโนของซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanocolumns) ที่มีความหนาแน่นสูงและสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นฐานรอง ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลบนแผ่นฐานรองกระจกที่มีชั้นอินเดียมทินออกไซด์ (ITO/Glass) ซึ่งมี 2 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ การเคลือบแบบสปิน (spin coating) ชั้นฟิล์มบางของ ZnO (ZnO seed layer) และการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยสารละลายสำหรับการเคลือบฟิล์มบางแบบสปิน ประกอบด้วยซิงค์อะซิเตดไดไฮเดรต และโมโนเอทานอลามีน (MEA) ด้วยอัตราส่วน 1:1 ความเข้มข้น 10 mM และ 14 mM ด้วยอัตราการสปิน เคลือบ 2500 รอบต่อนาที จำนวน 4 ครั้ง ที่อุณหภูมิห้อง และ ทำการอบที่อุณหภูมิ 300 ° C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับการปลูกแท่งนาโนสารละลายที่ใช้ประกอบด้วย ซิงค์ไนเตรดเฮกซะไฮเดรต (ZNH) และเฮกซะเมทิลีนเทตราเอมีน (HMTA) ด้วยอัตราส่วน จาก 1:1 ถึง 1:3 ที่อุณหภูมิ 90 ° C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของชั้นฟิล์มบางและแท่งนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) สมบัติการเปียกผิวด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัสผิวน้ำ (Water contact angle) และการตรวจสอบคุณสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectrophotometer พบว่า ชั้นฟิล์มบางถูกเคลือบลงบนแผ่นฐานรอง ITO/Glass เพื่อให้สามารถทำการปลูกชั้นแท่งนาโนได้สำเร็จและมีความหนาแน่นต่อเนื่องสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นฐานรองจากผลการตรวจสอบด้วยเครื่อง SEM และมีความเป็นผลึกสูงจากการวิเคราะห์ด้วย XRD และมีระนาบหลักเป็น (002) นอกจากนั้นเพื่อศึกษาการเปียกผิวของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่ามีความชอบน้ำและอาจขึ้นอยู่กับลักษณะของพื้นผิวแท่งนาโนด้วย สำหรับค่าการส่องผ่านของแสงประมาณ 95% และมีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.27 eV ซึ่งอยู่ช่วงของวัสดุ

คำสำคัญ: การเปียกผิว แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ไฮโดรเทอร์มอล



Analyzing Process of High Density and Uniformity of ZnO Nanocolumns

Jesadapat Yansukhon^{1*} and Somyod Denchitcharoen¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi

*jesadapaj2@gmail.com

Abstract

This research investigated the process of growing high-density and uniformity of zinc oxide (ZnO) nanocolumns across conductive indium tin oxide (ITO)/Glass substrates by hydrothermal process. The synthesis was carried out via a two-step process: the deposition of a ZnO seed layer using a spin-coating method, followed by the hydrothermal growth of the ZnO nanocolumns. The precursor solution for the seed layer consisted of zinc acetate dihydrate and monoethanolamine (MEA) at a 1:1 ratio with concentrations of 10 mM and 14 mM. The spin coating was performed at 2500 rpm for 4 cycles at room temperature, followed by an annealing process at 300°C for 1 hour. Subsequently, the nanocolumns were hydrothermally grown using an aqueous solution of zinc nitrate hexahydrate (ZNH) and hexamethylenetetramine (HMTA) with varying the ratios from 1:1 to 1:3 at 90°C for 6 hours. The surface morphology of the seed layers and nanocolumns was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) for crystallographic structure, water contact angle measurements for surface wettability, and UV-Vis spectrophotometer for light transmission and energy bandgap. The results demonstrated that the successfully deposited seed layer on the ITO/glass substrate facilitated the continuous and uniform growth of high-density ZnO nanocolumn in an array across the entire substrate. Furthermore, XRD analysis confirmed that the synthesized nanocolumns exhibited high crystallinity with a strongly preferred orientation along the (002) plane. Moreover, the wettability investigation revealed that the ZnO nanocolumns exhibited hydrophilic characteristics, which are likely strongly influenced by their surface morphological features. The light transmission is about 95% and has the energy bandgap of about 3.27 eV that is in the range of ZnO materials

Keywords: Hydrothermal, Wettability, Zinc oxide nanostructures

1. บทนำ

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความเป็น n-type มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง ($E_g \approx 3.37$ eV) และมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวคู่อิเล็กตรอนและโฮลสูงถึง 60 meV ที่อุณหภูมิห้อง โดยโครงสร้างผลึกเป็นแบบเวิร์ตไซต์ (Wurtzite crystal structure) ด้วยคุณสมบัติของวัสดุชนิดนี้และการประยุกต์ใช้งาน ทำให้เกิดการวิจัยวัสดุชนิดนี้จากกลุ่มวิจัยต่างๆ มากมาย ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ทั้งด้านมิติทางโครงสร้างหรือรูปร่างและเทคนิคการสังเคราะห์แบบต่างๆ รวมถึงการตรวจการใช้งานด้านเซนเซอร์ [1, 2] เป็นต้น สำหรับด้านมิติหรือรูปร่าง ได้แก่ อนุภาค (particles) แท่งนาโน (nanorods) หรือฟิล์มบาง (thin films) ของซิงค์ออกไซด์ สำหรับกระบวนการสังเคราะห์มีหลากหลายวิธีซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มหลักๆ ได้แก่ การตกเคลือบด้วยไอทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD [3] และการตกเคลือบด้วยไอทางฟิสิกส์ (Physical vapor deposition, PVD) [4] ซึ่งสามารถสังเคราะห์ ZnO ในลักษณะรูปร่างและมิติที่แตกต่างกันได้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการสังเคราะห์เป็นสำคัญ [1] นอกจากวิธีดังกล่าวแล้วยังมีการศึกษาด้วยวิธีอื่นๆ อีก เช่น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [5] และกระบวนการเคลือบทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical deposition) [6] ซึ่งสารตั้งต้นอยู่ในลักษณะที่เป็นสารละลายผสม โดยเป็นเทคนิคที่มีความซับซ้อนทางเครื่องมืออยู่ ใช้งานง่าย และราคาถูก สามารถเคลือบวัสดุได้หลากหลายชนิดโดยเฉพาะ ZnO [7]

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาการศึกษาการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตรและลักษณะของรูปร่างวัสดุเป็นที่สนใจกันอย่างมากทำให้เกิดองค์ความรู้ใหม่หลายด้าน เช่น เทคนิคการสังเคราะห์ หรือการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของวัสดุในระดับนาโน เป็นต้น นอกจากนั้นยังให้คุณสมบัติเฉพาะที่แตกต่างจากวัสดุดั้งเดิม (Bulk materials) โดยเฉพาะอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงเป็นอย่างมาก ช่วยปรับปรุงคุณภาพพื้นผิวของอุปกรณ์และประสิทธิภาพ เช่น ลดการสะท้อนแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ [8] เพิ่มการปลดปล่อยแสงจากอุปกรณ์ปลดปล่อยแสง เช่น แอลอีดี [9] หรือลดการยึดเกาะของน้ำบนพื้นผิวเป็นต้น [10]

สำหรับงานวิจัยการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ผ่านมาได้มีการมุ่งเน้นการสังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปสารละลายผสม ง่ายต่อการสังเคราะห์วัสดุบนพื้นผิวที่มีขนาดเล็กมากได้ ในการสร้างชิ้นงานต้นแบบ และยังมีวัตถุประสงค์ที่หลากหลาย ได้แก่ เพื่อปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์และมีประสิทธิภาพเทียบเท่าเครื่องมือเคลือบชั้นสูง ควบคุมขนาด รูปร่าง ทิศทาง และการจัดเรียงตัวของวัสดุระดับนาโน เป็นต้น [11, 12]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการสังเคราะห์โครงสร้างแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่มีการเคลือบชั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ (ZnO seed layer) ด้วยวิธีการเคลือบแบบสปินบนแผ่นรองรับ ITO/Glass โดยทำการปรับความเข้มข้นของสารเคลือบของชั้นฟิล์มบาง เพื่อศึกษาผลกระทบต่อการปลูกชั้นแท่งนาโน และปรับอัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลายผสมสำหรับชั้นโครงสร้างแท่งนาโน เพื่อควบคุมการเติบโตของแท่งนาโน ได้แก่ ขนาด รูปร่าง ความยาว และความหนาแน่น เป็นต้น สำหรับชิ้นงานที่ได้จะทำการตรวจลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาการส่องผ่านของแสงด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer และการเปียกผิวของชั้นแท่งนาโนด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัสน้ำ (Water contact angle)

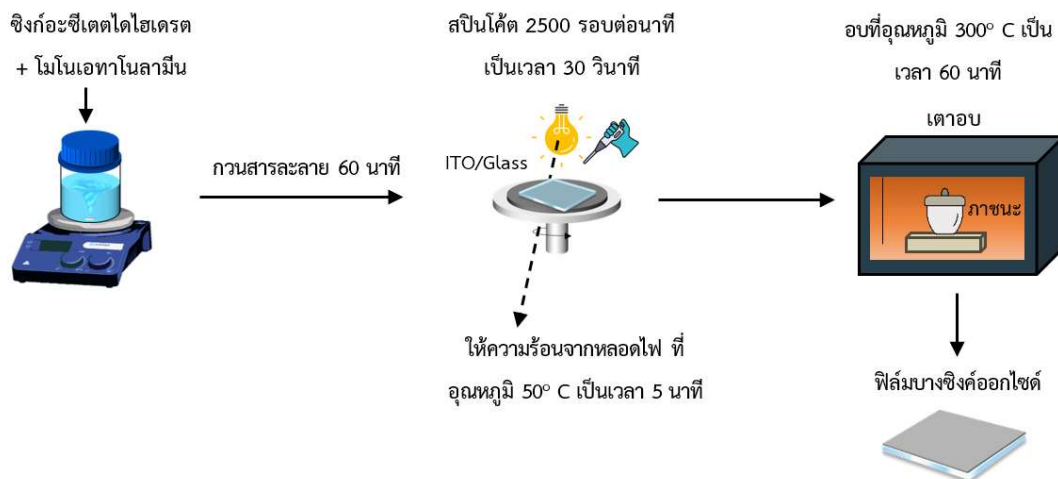
ทั้งนี้ แม้การสังเคราะห์ ZnO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะเป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย แต่งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการสร้างองค์ความรู้ใหม่ในด้านกระบวนการวิเคราะห์ เพื่อให้ได้คอลลอยด์นาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความหนาแน่นและความสม่ำเสมอ โดยการแยกอิทธิพลของตัวแปรอย่างเป็นระบบ การศึกษาพบว่าการทำ Pre-heating ที่ชั้น Seed layer ช่วยสร้างแม่แบบนิวเคลียสที่สมบูรณ์ และการระบุจุดวิกฤตของอัตราส่วน ZNH:HMTA ที่ 1:2.5 คือกุญแจสำคัญที่สร้างสมดุลทางจลนพลศาสตร์ ซึ่งช่วยหลีกเลี่ยงปรากฏการณ์แรงต้านทางสเตอริก (Steric hindrance) ทำให้ได้โครงสร้างที่มีความหนาแน่นเชิงพื้นที่สูงสุดโดยไม่ต้องพึ่งพาสารเติมแต่งอื่น

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

2.1 การเตรียมพื้นผิวแผ่นรองรับและการเคลือบชั้นฟิล์มบาง

แผ่นรองรับ ITO/Glass สามารถใช้ในการสังเคราะห์ชั้นแท่งนาโนได้ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อเตรียมผิวหน้าขึ้นงานก่อนการเคลือบฟิล์มบาง กระจุกล้างด้วย อะซิโตน (Acetone) ผ่านเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath cleaner) จากนั้นล้างด้วย ไอโซโพรพานอล (Isopropanol, IPA) อย่างละ 15 นาที และทำความสะอาดโดยแช่ในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) ทำการเป่าให้แห้งด้วยไนโตรเจน (N_2)

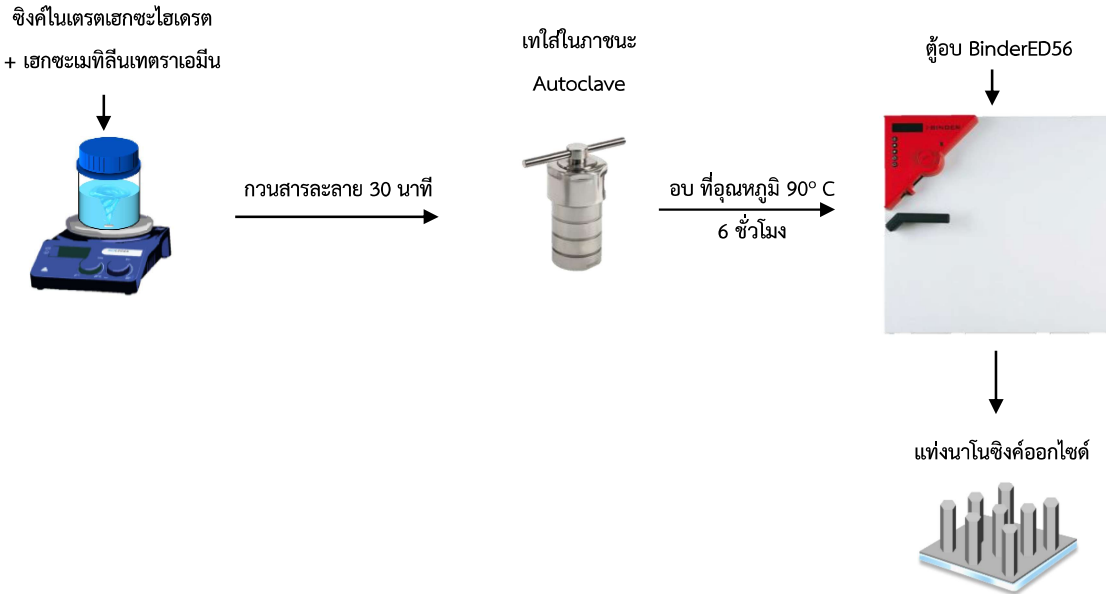
ขั้นตอนที่ทำความสะอาดแล้วได้นำมาเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการสปินด้วยเครื่อง spin coater ทำการเตรียมสารละลายผสมระหว่างซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต (Zinc Acetate dihydrate, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) และ โมโนเอทานอลามีน (Monoethanolamine, C_2H_7NO) ในอัตราส่วน 1:1 ทำการกวนสารละลายผสม เป็นเวลา 60 นาที โดยความเข้มข้นที่ใช้ได้แก่ 10 mM และ 14 mM จากนั้นทำการหยุดสารละลายให้ทั่วบนแผ่นรองรับ และปรับอัตราเร็วรอบ 2500 รอบต่อนาที เพื่อให้สารละลายกระจายทั่วทั้งผิวหน้า เป็นเวลานาน 30 วินาที จากนั้นให้ความร้อน (Pre-heat) กับชิ้นงานจากหลอดไฟ ที่อุณหภูมิ $50^\circ C$ เป็นเวลา 5 นาที ทำซ้ำจำนวนทั้งหมด 4 ครั้ง และเพื่อให้ชิ้นงานพร้อมสำหรับการเคลือบแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ชั้นฟิล์มที่ทำการเคลือบแล้วถูกนำไปอบ (Anneal) ที่อุณหภูมิ $300^\circ C$ เป็นเวลา 60 นาที



ภาพที่ 1 แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเตรียมชั้นฟิล์มบาง ZnO ด้วยวิธีการเคลือบแบบสปินและการอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

2.2 การสังเคราะห์แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ทำการเตรียมสารละลาย ของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ZNH) ที่มีความเข้มข้นคงที่ 10 mM ผสมกับของเฮกซะเมทิลีนเททราเอมีน ($C_6H_{12}N_4$, HMTA) ทำการกวนเพื่อให้สารผสมกันเป็นเวลา 30 นาที ในการทดลอง ทำการปรับอัตราส่วนของสารตั้งต้น ZNH : HMTA เป็น 1:1.5, 1:2, 1:2.5 และ 1:3 โดยนำสารละลายปริมาตร 50 ml เทใส่ในภาชนะ Autoclave เพื่อนำไปสังเคราะห์แท่งนาโนภายในตู้อบ ที่อุณหภูมิ $90^\circ C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพที่ 2 แผนภาพขั้นตอนกระบวนการปลูกแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanorods) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

2.3 การตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ

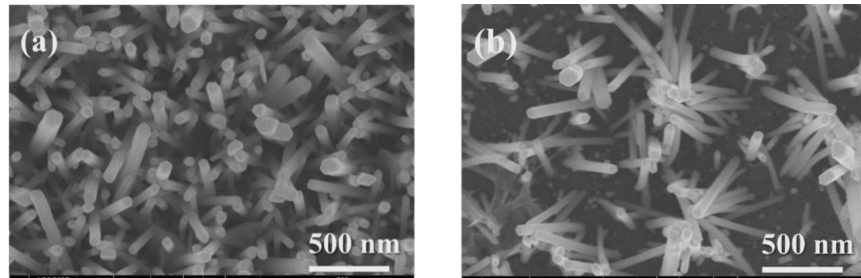
ในการตรวจสอบชิ้นงานได้มีการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาศาสตร์ชั้นฟิล์มบาง (ZnO seed layer) และแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ (ZnO nanocolumns) ด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) รุ่น NNS450 จาก Thermo Fisher Scientific, ตรวจสอบโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) รุ่น D8 Advance จาก Bruker โดยใช้รังสีจาก Cu K α ที่ความยาวคลื่น 0.154 nm, ตรวจสอบสมบัติการเปียกผิวของพื้นผิวแท่งนาโน ด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัสผิวน้ำ (Water Contact Angle Goniometer) รุ่น SL150 จาก KINO และ สมบัติการส่องผ่านของแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer รุ่น AvaSpec-2048-USB2 จาก Avantes

3. ผลการวิจัย

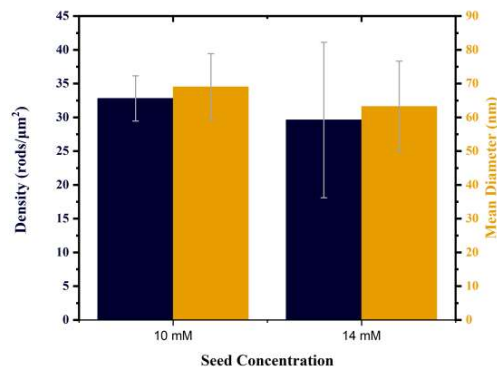
3.1 ผลการศึกษาผลกระทบของ seed layer ต่อการสังเคราะห์แท่งนาโนซิงค์ออกไซด์

จากการเคลือบฟิล์มบาง (seed layer) แบบสปิน ด้วยสารละลายผสมตั้งต้นของซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต และโมโนเอทานอลามีน ในอัตราส่วน 1:1 ที่ความเข้มข้นต่ำ 10 mM และ 14 mM และจำนวนการเคลือบ 4 ครั้ง มีการให้ความร้อน Pre-heat ที่ 50°C ระหว่างครั้งของการเคลือบ เมื่อทำการสังเคราะห์แท่งนาโน ZnO ด้วยสารละลายผสมตั้งต้นของซิงค์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต และเฮกซะเมทิลีนเตตราเอมีน ในอัตราส่วน 1:1 ที่ความเข้มข้น 10 mM ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าจากภาพ SEM สามารถสังเคราะห์แท่งนาโน ZnO ได้ บนแผ่นฐานรองที่มี seed layer จากทั้ง 2 ความเข้มข้น (10 และ 14 mM) แสดงดังภาพที่ 3 ในภาพพบว่ามีความแตกต่างกันอยู่บ้าง โดยภาพที่ 3 (a) มีการกระจายตัวสม่ำเสมอและความหนาแน่นมากกว่า ภาพที่ 3 (b) ซึ่งลักษณะของการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของจำนวนแท่งนาโน, ผลของขนาดที่เล็กมากและมีความสูงมาก รวมถึงพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่เพิ่มมากขึ้นเทียบกับ bulk ZnO ส่งผลให้มีพลังงานพื้นผิวที่สูง [16] แท่งนาโนที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มที่จะรวมกันเป็นกลุ่มก้อน (Cluster) ดังนั้นคุณภาพของ seed layer มีผลโดยตรงต่อขั้นตอนการปลูกแท่งนาโน จากภาพที่ 4 พบว่า เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่น และเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยบนชั้น seed ความเข้มข้น 10 mM และ 14 mM เท่ากับ 32.8 rods/ μm^2 , 69.05 nm และ 29.6 rods/ μm^2 , 63.25 nm ตามลำดับ ดังนั้นเพื่อการ

ปรับปรุงการสังเคราะห์แผ่นนาโน ZnO จึงเลือกการเคลือบชั้น seed ที่ความเข้มข้น 10 mM [17] เพื่อให้ได้แผ่นนาโนที่มีความหนาแน่นสูงและกระจายตัวสม่ำเสมอในชั้นถัดไป



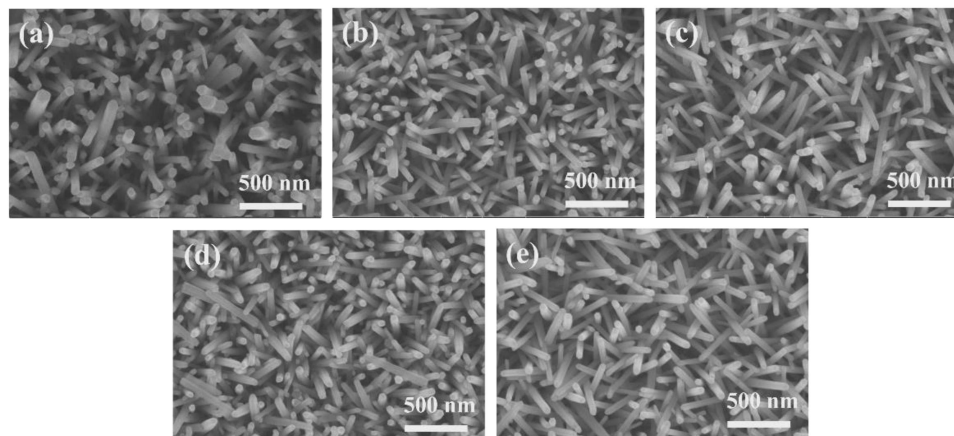
ภาพที่ 3 ภาพ SEM ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์บนแผ่นฐานรอง (seed layer/ITO/Glass) ที่ความเข้มข้นของ seed (a) 10 mM และ (b) 14 mM



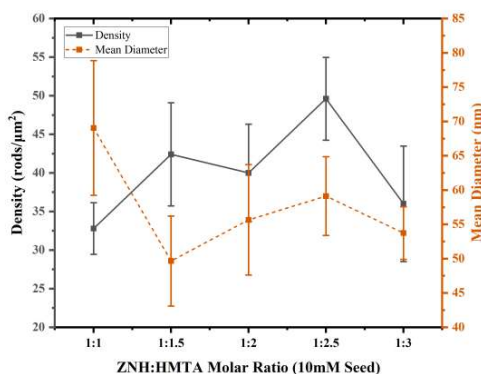
ภาพที่ 4 แผนภูมิค่าความหนาแน่น (Density) และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (Mean diameter) ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นของ seed 10 mM และ 14 mM

3.2 ผลการศึกษาความเข้มข้นของ HMTA ต่อปริมาณของแท่งนาโน ZnO

เพื่อศึกษาความหนาแน่นและขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโน เมื่อปรับปริมาณความเข้มข้นของ HMTA ในการปลูกแท่งนาโน ZnO บน 10 mM seed layer/ITO/Glass และปรับอัตราส่วนของ ZNH : HMTA ตั้งแต่ 1:1 ถึง 1:3 โดยกำหนดความเข้มข้นของ ZNH คงที่ 10 mM จากภาพที่ 5 พบว่าภาพ SEM สำหรับทุกเงื่อนไขของการสังเคราะห์ที่มีปริมาณของแท่งนาโน ZnO หนาแน่นสูงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน สำหรับอัตราส่วนสารตั้งต้นที่เท่ากัน (1:1) เห็นได้ชัดว่ามีความหนาแน่นน้อยสุดเทียบกับความหนาแน่นจากเงื่อนไขอื่น ๆ ที่มีการปรับความเข้มข้นของ HMTA เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ HMTA มีผลต่อการยึดเกาะกับระนาบที่เป็น non-polar ของ ZnO ส่งผลให้แท่งนาโน ZnO มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยแนวโน้มลดลง แต่เติบโตในแนวระนาบที่มีขั้ว (c-plane) ดังนั้นขนาดของแท่งนาโนมีแนวโน้มเล็กลง ยาวขึ้น และมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น [18] แสดงดังภาพที่ 6



ภาพที่ 5 ภาพ SEM ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นของ seed 10 mM ซึ่งมีการปรับเปลี่ยนอัตราความเข้มข้นของ ZNH : HMTA เป็น (a) 1:1, (b) 1:1.5, (c) 1:2, (d) 1:2.5 และ (e) 1:3



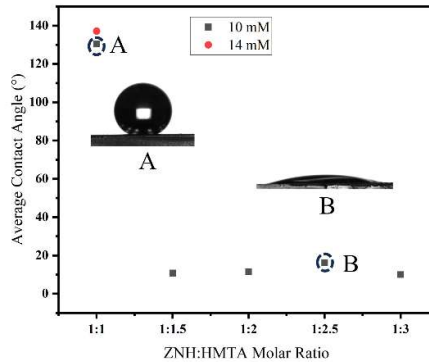
ภาพที่ 6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นต่อพื้นที่และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นของ seed 10 mM ที่มีอัตราส่วนของสารตั้งต้น ZNH : HMTA แตกต่างกัน

จากภาพที่ 6 แนวโน้มความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอาจมีทั้งที่เป็นไปในลักษณะที่แปรผกผันกัน สำหรับอัตราส่วน 1:1 ถึง 1:2 และที่แปรผันตามกัน สำหรับอัตราส่วน 1: 2.5 และ 1:3 ทั้งนี้ปัจจัยของ HMTA ที่เพิ่มขึ้นยังมีผลต่อกลไกในการก่อตัวของแท่งนาโนดังที่กล่าวไปข้างต้น แต่เมื่อพิจารณาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีค่าแปรผันตามกันกับความหนาแน่น ดังอัตราส่วน 1:2.5 (แท่งนาโนใหญ่ขึ้นมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น) และ 1:3 (แท่งนาโนเล็กลงมีความหนาแน่นลดลง) ทั้งนี้อาจมีผลมาจากขนาดอนุภาคของ seed และการกระจายตัวของอนุภาค มีอิทธิพลต่อขนาด และระยะห่างระหว่างแท่งนาโน ทำให้ค่าที่วัดได้ระหว่างขนาดและความหนาแน่นจึงเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกัน นอกจากนี้ที่อัตราส่วน 1:2.5 ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดอย่างมีนัยสำคัญขณะที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยยังมีค่าใกล้เคียงกับเงื่อนไขอื่นๆ และมีความแตกต่างของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่แคบกว่า คือ 5.74 nm

3.3 การวิเคราะห์สมบัติการเปียกน้ำและอิทธิพลของสัณฐาน

เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาและความสม่ำเสมอของแท่งนาโน ZnO โดยทำการทดสอบสมบัติการเปียกน้ำของพื้นผิว (Surface wettability) ผ่านการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำ (Water Contact Angle, WCA)

จากเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ อัตราส่วนของ ZNH:HMTA เป็น 1:1 ชั้นงานที่ปลูกบนชั้น seed ที่ความเข้มข้น 10 mM และ 14 mM มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งมีความมุมสัมผัสอยู่ที่ $\sim 130.04^\circ$ และ $\sim 137.14^\circ$ ตามลำดับ ปรากฏการณ์นี้อธิบายได้ด้วยแบบจำลอง Cassie-Baxter ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างที่มีระยะห่างระหว่างแท่งนาโนกว้างเพียงพอที่จะกักเก็บช่องว่างอากาศไว้ได้หยดน้ำ ทำให้หยดน้ำถูกพยุงไว้ที่ส่วนบนของแท่งนาโน (Flat-top) โดยไม่สามารถซึมผ่านโครงสร้างนาโนลงมาได้ แสดงดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 กราฟค่ามุมสัมผัสของน้ำเปลี่ยนพื้นผิวแท่งนาโน ZnO ที่มีความเข้มข้นชั้น seed เป็น 10 mM และ 14 mM โดยที่ อัตราส่วนความเข้มข้นของ ZNH : HMTA แตกต่างกัน พร้อมภาพถ่ายแทรกแสดงลักษณะของหยดน้ำ (A) ที่อัตราส่วน 1:1 และ (B) ที่อัตราส่วน 1:2.5

จากภาพที่ 7 เพื่อเกิดการปรับจูนกลไกทางจลน์ (Kinetic mechanism) โดยการเพิ่มสัดส่วน HMTA ในสารละลาย (อัตราส่วน 1:1.5 ถึง 1:3 บนชั้น seed ที่ความเข้มข้น 10 mM) พบว่าสมบัติการเปียกผิวเปลี่ยนไปอย่างมาก โดยมีความมุมสัมผัสของน้ำลดต่ำลงอยู่ในช่วง $\sim 10.01^\circ$ ถึง $\sim 16.23^\circ$ ซึ่งบ่งชี้ถึงสภาวะชอบน้ำยิ่งยวด (Superhydrophilic) อย่างสมบูรณ์ การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติพื้นผิวนี้เป็นหลักฐานเชิงประจักษ์ที่สอดคล้องอย่างยิ่งกับผลการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยา และแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของโครงสร้างนาโนต่อคุณสมบัติการเปียกผิว ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาพฤติกรรมพื้นผิวของโครงสร้างนาโนซิงค์ออกไซด์ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [10] เนื่องจากกลไก Kinetic capping ของ HMTA ได้ส่งเสริมให้เกิดปริมาณแท่งนาโนที่อัดแน่นสูง (High-density nanocolumns) ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างผลึกแคบลงอย่างมีนัยสำคัญและเปลี่ยนสภาวะพื้นผิวเข้าสู่แบบจำลอง Wenzel ผลของขนาดที่เล็กลงมากและการอยู่ใกล้ชิดกันของแท่งนาโนก่อให้เกิดแรงดึงดูดแบบแคปิลลารี (Strong capillary effect) ซึ่งทำหน้าที่เสมือนหลอดรูเล็กที่ดึงดูดโมเลกุลของน้ำให้แทรกซึมและแผ่กระจายลงโครงสร้างอย่างรวดเร็ว [14]

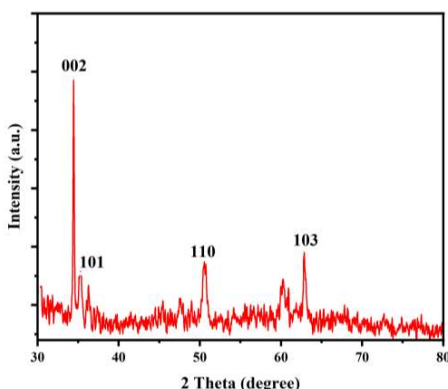
ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพของ ZnO nanocolumns ที่สภาวะต่างๆ บนชั้น Seed layer 10 mM

อัตราส่วน ZNH:HMTA	เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย (nm)	ความหนาแน่น (แท่ง/ μm^2)	คุณสมบัติการเปียกน้ำ (Contact Angle)
1:1	69.05 $\pm$ 9.82	32.8 $\pm$ 3.34	ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic)
1:1.5	49.66 $\pm$ 6.56	42.4 $\pm$ 6.69	ชอบน้ำ (Hydrophilic)
1:2	55.65 $\pm$ 8.05	40.0 $\pm$ 6.32	ชอบน้ำ (Hydrophilic)
1:2.5	59.13 $\pm$ 5.74	49.6 $\pm$ 5.36	ชอบน้ำ (Hydrophilic)
1:3	53.74 $\pm$ 3.84	36.0 $\pm$ 7.48	ชอบน้ำ (Hydrophilic)

3.4 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของแท่งนาโน ZnO

จากผลการตรวจสอบด้วยเครื่องมือที่ผ่านมาสามารถสังเคราะห์แท่งนาโนที่มีความหนาแน่นสูงและสม่ำเสมอทั้งทั้งพื้นผิว และเพื่อยืนยันชนิดของวัสดุที่สังเคราะห์ได้และโครงสร้างผลึก ผู้วิจัยจึงเลือกเงื่อนไขอัตราส่วนของ ZNH:HMTA ที่ 1:3 มาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เหตุผลที่เลือกศึกษาสภาวะนี้แทนสภาวะที่ให้ ความหนาแน่นสูงสุด (1:2.5) เพื่อมุ่งพิสูจน์ความเสถียร (Robustness) ของกระบวนการสังเคราะห์ ว่าแม้ใน สภาวะที่มี ปริมาณ HMTA มากเกินไป (Excess condition) จะเกิดความบกพร่องทางสัณฐานวิทยาจากแรงดันทางสเตอริก โครงสร้าง ในระดับผลึกของวัสดุก็ยังคงรักษาความสมบูรณ์ระดับสูงไว้ได้ ผลการวิเคราะห์จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิสิกส์ที่ได้ ซึ่ง สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัลเวิร์ตไซต์ (Hexagonal wurtzite structure) ของ ZnO พร้อมทั้งปรากฏ สัญญาณฟิสิกส์จากพื้นผิวกระจก ITO ที่ใช้เป็นฐานรองรับ

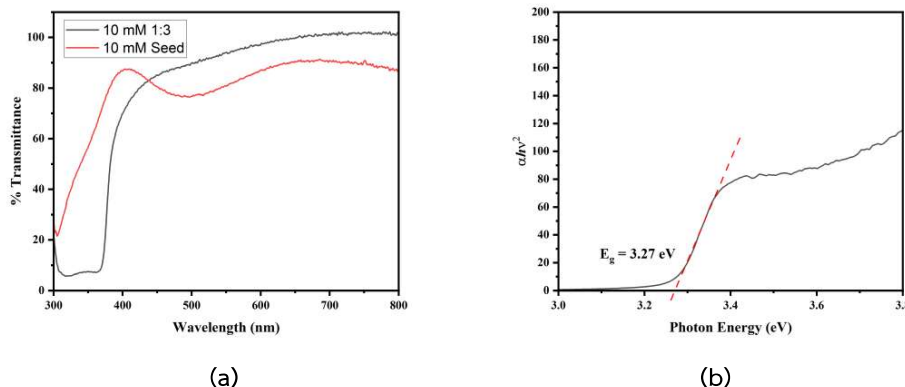
ตำแหน่งฟิสิกส์การเลี้ยวเบนที่ได้โดยทั่วไปจะปรากฏ 3 ฟิสิกส์หลักของ ZnO สอดคล้องกับ JCPDS #36-1451 ที่ระนาบ (100) , (002) และ (101) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.78° , 34.42° และ 36.25° จากผลการสังเคราะห์ พบว่าที่ระนาบ (002) มีความเข้มของสัญญาณสูงที่สุดและความกว้างของฟิสิกส์แคบมาก ซึ่งบ่งชี้ถึงการจัดเรียงตัวของผลึกอย่างหนาแน่นในทิศทางตั้งฉากกับพื้นผิวรองรับดังภาพที่ได้จาก SEM ผลการวิเคราะห์ยืนยันว่า ที่อัตราส่วน 1:3 ซึ่งมีปริมาณ HMTA ที่สูงมากส่งผลให้ เกิดกลไกการปิดกั้นการขยายตัวในแนวด้านข้าง (Lateral expansion) แต่ส่งเสริมให้เกิดการเติบโตทางด้านระนาบที่มีผิว หรือ c-plane ในลักษณะที่เป็น anisotropic growth



ภาพที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ บน แผ่นฐานรอง 10 mM seed layer/ITO/Glass

3.5 การตรวจสอบคุณสมบัติทางแสง

สเปกตรัมแสดงร้อยละการส่องผ่านแสง (% Transmittance spectra) ของชั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์และแท่งนาโน ซิงค์ออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 9 (a) พบว่าชั้นฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยความเข้มข้น 10 mM มีค่าการส่องผ่านแสงใน ย่านที่ตามองเห็น (Visible region) อยู่ในระดับสูง โดยมีค่าเฉลี่ยมากกว่า 85% ในส่วนของชิ้นงานแท่งนาโนซิงค์ออกไซด์ ที่ อัตราส่วนสารตั้งต้น ZNH:HMTA เท่ากับ 1:3 บนแผ่นฐานรอง 10 mM seed layer/ITO/Glass ซึ่งเป็นสภาวะที่มีปริมาณ HMTA มากเกินไปดังที่ได้อธิบายไปข้างต้น พบว่าสเปกตรัมการส่องผ่านแสงยังคงมีความโปร่งใสที่สูงมาก โดยมีค่าการส่อง ผ่านแสงถึงระดับประมาณ 95% ในย่านที่ตามองเห็น ซึ่งความโปร่งใสในระดับสูงนี้เป็นผลมาจากลักษณะทางสัณฐานวิทยา การกระจายตัว และความหนาแน่นของโครงสร้างนาโนบนพื้นผิวที่ยอมให้แสงส่องผ่านได้อย่างมีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 9 (a) สเปกตรัมร้อยละการส่องผ่านแสงของชั้นฟิล์มบาง ZnO ความเข้มข้น 10 mM และแท่งนาโน ZnO (อัตราส่วน 1:3); (b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (Tauc's plots)

จากภาพที่ 9 (b) เป็นการพิจารณาช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสง (Optical band gap) ของวัสดุที่สังเคราะห์ พบว่าชั้นฟิล์มบาง seed ZnO ความเข้มข้น 10 mM มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ที่ประมาณ 3.36 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่าทางทฤษฎี ในขณะที่แท่งนาโน ZnO มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.27 eV ซึ่งยังอยู่ในช่วงที่กำหนดของวัสดุ ZnO โดยค่าช่องว่างแถบพลังงานนี้อาจเปลี่ยนแปลงไม่เท่ากันทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการสังเคราะห์ คุณภาพของวัสดุที่ได้ และปริมาณความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก เป็นต้น

4. บทสรุป

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการวิเคราะห์กระบวนการสังเคราะห์อาร์เรย์คอลัมน์นาโน ZnO ที่มีความหนาแน่นและความสม่ำเสมอสูงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล การเตรียมชั้น Seed layer ที่ความเข้มข้น 10 mM ร่วมกับการให้ความร้อนเบื้องต้น (Pre-heating) ที่ 50 องศาเซลเซียส ให้ผลลัพธ์การกระจายตัวของนิวเคลียสที่เหมาะสมที่สุด เมื่อนำไปสังเคราะห์ต่อโดยแปรผันอัตราส่วน ZNH:HMTA พบว่าอัตราส่วน 1:2.5 เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งให้ความหนาแน่นเชิงพื้นที่สูงสุด โดยการเพิ่มความเข้มข้นของ HMTA มีอิทธิพลโดยตรงต่อการลดลงของเส้นผ่านศูนย์กลางและการเปลี่ยนคุณสมบัติการเปียกน้ำจากไม่ชอบน้ำไปสู่การชอบน้ำอย่างยิ่ง (Superhydrophilic) ผลการทดสอบ XRD ยืนยันโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal wurtzite ที่มีการเจริญเติบโตตามแกน c-axis อย่างเด่นชัด นอกจากนี้ ชิ้นงานยังแสดงคุณสมบัติทางแสงที่ดีเยี่ยมด้วยความโปร่งใสสูงถึง 95% และมีช่องว่างแถบพลังงาน 3.27 eV ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการนำโครงสร้างความหนาแน่นสูงนี้ไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ชั้นสูงต่อไป

5.กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ King Mongkut's University of Technology Thonburi (KMUTT) เป็นอย่างสูง สำหรับการสนับสนุนและอนุเคราะห์การใช้งานเครื่องมือวิเคราะห์ NNS450 FESEM และเครื่อง XRD ของ ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25), R829.



- [2] Janotti, A., Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), 126501.
- [3] Wu, J. J., & Liu, S. C. (2002). Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 14(3), 215-218.
- [4] Sundaram, K. B., & Khan, A. (1997). Characterization and optimization of zinc oxide films by rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 295(1-2), 87-91.
- [5] Vayssieres, L. (2003). Growth of array of micro-and nanocylinders, tubes, and architecture of ZnO. *Advanced Materials*, 15(5), 464-466.
- [6] Peulon, S., & Lincot, D. (1996). Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, 8(2), 166-170.
- [7] Baruah, S., & Dutta, J. (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(1), 013001.
- [8] Amalathas, A. P., & Alkaisi, M. M. (2019). Nanostructures for light trapping in thin film solar cells. *Micromachines*, 10(9), 619.
- [9] Chen, Z., Zhang, J., Ding, R., Wu, F., Wang, A., Liu, G., & Wang, W. (2022). Light extraction enhancement of light-emitting diodes by nanopillar hierarchical structures. *Optical Materials*, 134, 113099.
- [10] Somrang, W., & Denchitcharoen, S. (2025). Investigation and optimization of ZnO nanostructures for enhanced slippery liquid-infused nanostructured surface performance. *Materials Research Express*, 12(8), 085001.
- [11] Jiang, J., Luo, G., Zhang, Z., Tan, B., Guo, X., Li, W., & Zhang, J. (2021). Highly responsive ZnO nanorods array ultraviolet photodetectors modified with reduced graphene oxide layer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(31), 315104.
- [12] Srisuai, N., Horprathum, M., Eiamchai, P., Boonruang, S., & Denchitcharoen, S. (2017). Selective area growth behaviour of ZnO nanorod arrays in hydrothermal synthesis. *Journal of Physics: Conference Series*, 901(1), 012100.
- [13] Sugunan, A., Warad, H. C., Boman, M., & Dutta, J. (2006). Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39(1), 49-56.
- [14] Macias-Montero, J. L., et al. (2012). Following the wetting of one-dimensional photoactive surfaces. *Langmuir*, 28(42), 15006-15013.
- [15] Mohammed, A. A. A., Suriani, A. B., & Jabur, A. R. (2018). The enhancement of UV sensor response by zinc oxide nanorods/reduced graphene oxide bilayer nanocomposites film. *Journal of Physics: Conference Series*, 1003(1), 012070.
- [16] Magomedov, M. (2004). Dependence of the surface energy on the size and shape of a nanocrystal. *Physics of the Solid State*, 46(5), 954-968.
- [17] Song, J., & Lim, S. (2007). Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 596-600.
- [18] Strano, V., Urso, R. G., Scuderi, M., Iwu, K. O., Simone, F., Ciliberto, E., Spinella, C., & Mirabella, S. (2014). Double Role of HMTA in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(48), 28189-28195.