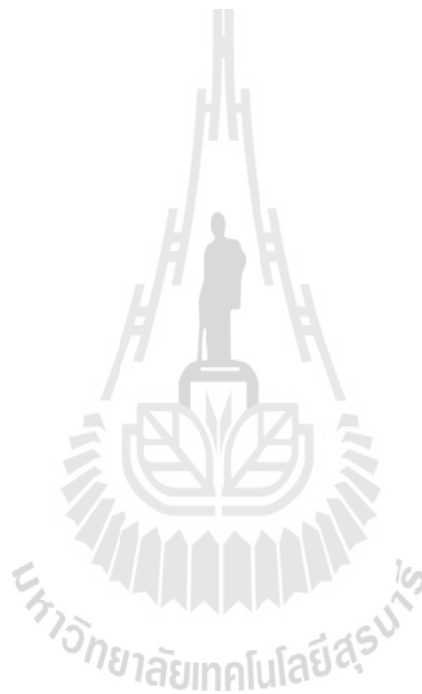


เกียรติศักดิ์ น้อยพา : โครงสร้าง สมบัติทางแสงและทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน
เจือแม่เหล็กกลุ่มซิงค์ออกไซด์ เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน โดยตรง
(STRUCTURE, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF DILUTE MAGNETIC
OXIDE ZnO-BASED NANOSTRUCTURES PREPARED BY A DIRECT THERMAL
DECOMPOSITION METHOD) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม่นศิริ,
203 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ การเจือแม่เหล็กกลุ่มซิงค์ออกไซด์ด้วยโลหะทรานซิชัน (TM = Co, Mn, Ni and Cu) และแรเอิร์ท (RE = Tb and Er) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยตรง โครงสร้างและรูปร่างลักษณะของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD TEM HRTEM และ SAED จากผลการศึกษาพบว่า การเจือสารแม่เหล็กกลุ่มโลหะทรานซิชันและแรเอิร์ทสามารถลดอุณหภูมิในการเตรียมวัสดุนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีความเป็นผลึกสูงและมีโครงสร้างแบบเวอร์ทไอซ์ ขนาดของผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ค่อยๆ เปลี่ยนไปเมื่อทำการเจือแม่เหล็กกลุ่มซิงค์ออกไซด์ด้วยโลหะทรานซิชันและแรเอิร์ท จากการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XPS พบว่า การเจือด้วยโลหะทั้งสองกลุ่มทำให้ปริมาณอะตอมของซิงค์และออกซิเจนลดลง จากผลดังกล่าวอาจเป็นเพราะอะตอมของซิงค์ถูกแทนที่ด้วยไอออน TM^{2+} และ RE^{3+} จากปรากฏการณ์ดังกล่าว ทำให้เกิดการขาดหายไปของออกซิเจน (oxygen vacancy) จากเทคนิค XANES แสดงให้เห็นว่า เลขออกซิเดชันของโลหะที่เจือกลุ่ม Co Mn และ Ni คือ +2 +3 และ +2 ตามลำดับ ในทางตรงกันข้าม โลหะกลุ่ม Cu ที่ถูกเจือลงไปในตัวอย่างมีเลขออกซิเดชันเป็น 0 +1 (Cu^0/Cu^{1+}) และ +2 (Cu^{2+}) นอกจากนี้แล้ว ด้วยเทคนิคเดียวกันแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่เจือด้วยกลุ่มโลหะ Tb และ Er มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนของแสงด้วยเทคนิค UV-Vis และการเปล่งแสงด้วยเทคนิค PL พบว่า ช่องว่างของแถบพลังงานของตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงด้วยการเจือสารกลุ่มโลหะทรานซิชันและกลุ่มแรเอิร์ท จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก พบว่า ตัวอย่างที่ยังไม่ได้เจือแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบไดอา ในขณะที่สารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชันแสดงสมบัติทางแม่เหล็กแบบพาราและเฟอร์โร ที่อุณหภูมิห้องและต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ค่าแมกเนไตเซชันอิ่มตัวสูงสุดของตัวอย่าง $Zn_{0.925}Co_{0.075}O$ $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ $Zn_{0.975}Ni_{0.025}O$ และ $Zn_{0.950}Cu_{0.050}O$ ที่วัดได้มีค่า 0.072 emu/g 0.055 emu/g 0.388 emu/g และ 0.0109 emu/g ตามลำดับ จากการศึกษาด้วย modified Curie-Weiss law (θ) พบว่าค่าอุณหภูมิ Curie-Weiss ของตัวอย่าง $Zn_{0.925}Co_{0.075}O$ และ $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$ มีค่าติดลบ แสดงให้เห็นว่าเกิดอันตรกิริยาแม่เหล็กแบบพาราอันเนื่องมาจากไอออนเดี่ยวๆ หรืออันตรกิริยาแม่เหล็กแบบเอนติเฟอร์โรอันเนื่องมาจากการจับคู่

ของไอออน ซึ่งอธิบายด้วยอันตรกิริยาแบบ superexchange สำหรับอันตรกิริยาแบบเฟอร์โรในสารตัวอย่างนี้อธิบายด้วยอันตรกิริยาแบบ F -center exchange สำหรับในกลุ่มตัวอย่างที่เจือด้วยโลหะ Tb และ Er จะแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบพาราและจะมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของการเจือ มีเพียงตัวอย่างที่เจือด้วยความเข้มข้นที่ 2.5% เท่านั้นที่แสดงสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร จากการศึกษาด้วย modified Curie-Weiss law พบว่าค่าอุณหภูมิ Curie-Weiss (θ) มีค่าติดลบ แสดงให้เห็นว่าเกิดอันตรกิริยาแม่เหล็กแบบพาราหรือแอนติเฟอร์โร สำหรับความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของระบบซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะกลุ่มแรเอิร์ทสามารถอธิบายด้วยอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ RKKY



สาขาวิชาฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

KIATTISAK NOIPA : STRUCTURE, OPTICAL AND MAGNETIC
PROPERTIES OF DILUTE MAGNETIC OXIDE ZnO-BASED
NANOSTRUCTURES PREPARED BY A DIRECT THERMAL
DECOMPOSITION METHOD. THESIS ADVISOR : PROF. SANTI
MAENSIRI, Ph.D. 203 pp.

MAGNETIC PROPERTIES/DILUTE MAGNETIC OXIDE/ ZnO-BASED
NANOSTRUCTURES/ DIRECT THERMAL DECOMPOSITION

In this dissertation, TM-doped ZnO (TM = Co, Mn, Ni and Cu) and RE-doped ZnO (RE = Tb and Er) were successfully synthesized by a direct thermal decomposition method. The structures and the morphology of the prepared samples were investigated by XRD, TEM, HRTEM and SAED. The doping of TM and RE ions lead to the decreasing of prepared temperature for a formation of highly crystalline ZnO wurtzite structure. An average crystallites sized and lattice parameter of a and c were slightly changed by doping of TM and RE atoms. XPS analysis found that the samples were slightly decreased zinc and oxygen atoms by doping, expected that Zn atoms were substituted by TM^{2+} and RE^{3+} ions. These phenomena induced oxygen vacancy form on surface of the samples. XANES spectra of Co, Mn, and Ni K -edges reveal that the Co, Mn, and Ni oxidation states are mainly +2, +3 and +2, respectively. In contrast, Cu valence states in the samples are mixed state of $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{1+}$ and Cu^{2+} . Moreover, XANES spectra of Tb and Er L_3 -edges show that the valence state of Tb and Er ions in the samples is +3. The UV-visible optical absorption spectra and PL presented a band gaps of all the samples were changed by doping of TM and

RE ions. The nanocrystalline of undoped ZnO sample exhibits diamagnetic behavior at room temperature, whereas the TM- and RE-doped ZnO samples exhibit paramagnetism and ferromagnetism at room and below room temperature. The highest saturation magnetizations (M_s) for $Zn_{0.925}Co_{0.075}O$, $Zn_{0.925}Mn_{0.075}O$, $Zn_{0.975}Ni_{0.025}O$ and $Zn_{0.950}Cu_{0.050}O$ samples are 0.072 emu/g, 0.055 emu/g, 0.388 emu/g and 0.0109 emu/g, respectively. The fitting of modified Curie-Weiss law for Co- and Mn-doped ZnO nanorods ($x = 0.075$) show the negative Curie-Weiss temperature (θ). This analysis suggests that only ion show paramagnetic behavior and the paired ions become antiferromagnetic coupled, probably through superexchange mechanism. The ferromagnetism in this system can be explained by F -center exchange. In the case of RE-doped ZnO, revealing the paramagnetism increase with increasing Tb and Er concentrations, whereas the Tb-doped ZnO nanorods of $x = 0.025$, the ferromagnetic interaction are dominant. The fitting of modified Curie-Weiss law shows the negative θ values, indicating para/antiferromagnetic interactions among magnetic ions. The RKKY exchange interaction couple is an indirect exchange interaction by the s conduction electrons, have been considerable attention for explanation of ferromagnetism in RE-doped ZnO system.

School of Physics

Student's Signature _____

Academic Year 2015

Advisor's Signature _____

Co-advisor's Signature _____

Co-advisor's Signature _____