

รัตติยา งามชัยภูมิ : การศึกษาโครงสร้างของผลึกนาโน ZnO ที่เจือด้วย S โดยกระบวนการออกซิเดทีฟแอนเนียลิ่ง (STRUCTURAL INVESTIGATION OF S-DOPED ZnO NANOCRYSTALS PREPARED BY OXIDATIVE ANNEALING) อาจารย์ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร.สาโรช รุจิรวรรณ, 76 หน้า.

ZnS และ ZnO เป็นสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง ซึ่งนิยมนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตัวนำโปร่งแสงและทัศนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากสารประกอบทั้งสองมีค่าช่องว่างแถบพลังงานแตกต่างกัน หากสามารถทำการสังเคราะห์สารประกอบผสมนี้ให้สามารถควบคุมแถบความต่างของพลังงานได้ จะทำให้มีการประยุกต์ใช้ในวิศวกรรมช่องว่างแถบพลังงานบนสารประกอบตระกูล ZnO-ZnS ได้ ในการศึกษาครั้งนี้ จึงได้เสนอวิธีการออกซิเดทีฟแอนเนียลิ่ง เพื่อใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบผสมทั้งสองนี้ โดยมีสมมุติฐานในการเจือปนกันของธาตุในรูปของ ZnS_xO_{1-x} ซึ่งกระบวนการออกซิเดทีฟแอนเนียลิ่งที่ใช้อาจทำให้เกิดมีอะตอม S ตกค้างอยู่ในสารประกอบดังกล่าวได้ เพื่อที่จะยืนยันสมมุติฐานดังกล่าว ในการศึกษาครั้งนี้ จึงได้ใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ณ สถาบันวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ ร่วมกับการใช้เครื่องมือวิเคราะห์แบบมาตรฐานต่างๆ ที่มีอยู่ในมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในการวิเคราะห์โครงสร้างในระดับจุลภาคของสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้น และนำไปเปรียบเทียบกับสเปกตรัมที่ได้จากการคำนวณ

จากการศึกษาโครงสร้างของ ZnO:S ที่ผ่านกระบวนการออกซิเดทีฟแอนเนียลิ่ง พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากลูกบาศก์แบบซิงค์เบลนด์ ของ ZnS ไปเป็นเฮกแซกโกนอลแบบเวอร์ทไฮท์ ของ ZnO ที่อุณหภูมิประมาณ 600°C เมื่อทำการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบพื้นผิวของกลุ่มผลึกมีลักษณะขรุขระเป็นรูพรุนเพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิของการแอนเนิลเพิ่มขึ้น โดยพบว่าปริมาณของ S ได้ลดลงเหลือประมาณ 0.25% ที่อุณหภูมิ 800°C และเมื่อทำการศึกษาโดยใช้วิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจาก ZnS เป็น ZnO ที่อุณหภูมิ 600°C - 700°C และผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการเผาเพิ่มสูงขึ้น โดยมีขนาดเม็ดผลึกประมาณ 30 - 80 nm ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และการศึกษาด้วยวิธีการเลี้ยวเบนลำอิเล็กตรอน

เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างของ ZnO:S ที่ผ่านกระบวนการออกซิเดทีฟแอนเนียลิ่ง โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ โดยการวัดที่ Zn K-edge พบว่าสารประกอบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600°C - 800°C มีโครงสร้างผลึกเหมือนกับ ZnO แต่เมื่อทำการวัดที่ S K-edge พบว่าอะตอม S ส่วนใหญ่วางตัวอยู่ในโครงสร้าง $(SO_4)^{2-}$ และจากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย

EXAFS ให้ระยะพันธะ S-O เฉลี่ยประมาณ 1.5 Å ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวัสดุดังกล่าวประกอบด้วยผลึกนาโน ZnO ที่มี $(\text{SO}_4)^{2-}$ แทรกอยู่และไม่ใช่สารประกอบของ $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ แต่อย่างไร

RATTIYA NGONCHAIYAPHUM : STRUCTURAL INVESTIGATION
OF S-DOPED ZnO NANOCRYSTALS PREPARED BY OXIDATIVE
ANNEALING. THESIS ADVISOR : SAROJ RUJIRAWAT, Ph.D.
76 PP.

ZnO and ZnS are wide-bandgap semiconductors that have been widely used in transparent conductors and optoelectronic devices. Due to different bandgap values the alloys of both semiconductors may give an opportunity for bandgap engineering on ZnO-ZnS family. In this study, the oxidative annealing technique is proposed to synthesize alloys of the two compounds, with the assumption that the process may leave some sulfur atoms in the annealed compounds and result in $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$. This assumption was verified by using x-ray absorption spectroscopy (XAS) facility of the Synchrotron Light Research Institute and the other standard analytical instruments available at Suranaree University of Technology for microstructural investigations of the annealed products.

For ZnO:S samples prepared by oxidative annealing, it was found that the crystal structure changes from cubic zincblend of ZnS to hexagonal wurtzite of ZnO occurs when the annealing temperature is greater than 600°C. Scanning electron microscope showed that the surface roughening of product powder increased together with the annealing temperature. Sulfur was found to be approximately 0.25% in 2 h, 800°C annealed products. With x-ray diffraction, it can be concluded that the change of crystal structure from ZnS to ZnO occurs at the temperature between 600°C - 700°C. The crystal grain size increased with annealing temperature to be in the range of 30 - 80 nm. The results agreed well with the measurements from transmission electron microscope and electron diffraction.

The study of oxidative annealed ZnO:S products by XAS on Zn *K*-edge showed that after annealing at 600°C - 800°C the compounds contain a similar structure to that of ZnO. However, from S *K*-edge measurement, it was found that the majority of sulfur are in the form of $(\text{SO}_4)^{2-}$ after annealing. The EXAFS analysis showed that the averaged S-O distance is approximately 1.5 Å. These experimental results showed that that the samples are mainly ZnO nanocrystals with $(\text{SO}_4)^{2-}$ contaminant but not $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ alloys.