

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การประดิษฐ์ฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่มี Zn ในปริมาณสูง
สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

ผู้ดำเนินงาน

นายฐิตินัย แก้วแดง

นางงามนิตย์ แก้วแดง

นางทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ

นายชัยสิทธิ์ ภูรักษ์เกียรติ

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RC14

GC

146-83

5451

2546

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน 54586

วันที่..... 21 ธ.ค. 2548

b. ๗๗๘๗๘๕
i.

เอกสารนี้ได้ลงทะเบียนที่ห้องสมุดเพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ หากมีข้อสงสัยหรือต้องการข้อมูลเพิ่มเติม กรุณาติดต่อห้องสมุด โทร. ๐๒-๑๑๕๖๒๕๔๘

จ
สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1	แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร.....	5
รูปที่ 2.2	แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ของ CdZnS	6
รูปที่ 2.3	แสดง โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไชท์ ของ CdZnS	6
รูปที่ 2.4	แสดงดัชนีมิลเลอร์ของระนาบใน โครงสร้างผลึกแบบคิวบิก.....	7
รูปที่ 2.5	แสดงดัชนีมิลเลอร์ของระนาบใน โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะ โกนอล.....	8
รูปที่ 2.6	แสดงข้อบกพร่องผลึก.....	9
รูปที่ 2.7	แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึก.....	10
รูปที่ 2.8	แสดงตัวอย่างของสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ได้ออกมาจากผลึก และการหาขนาดของเกรน.....	10
รูปที่ 2.9	แสดงลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานอย่างง่ายของสารชนิดต่าง ๆ ที่เป็นอินทรีนซิก.....	12
รูปที่ 2.10	แสดงลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานและการย้ายสถานะของพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ ของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ ($T = 0\text{ K}$).....	13
รูปที่ 2.11	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟ ตอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ ($T = 0\text{ K}$).....	14
รูปที่ 2.12	แสดงแผนภาพการส่งผ่านแสงในสารตัวอย่างค่าการสะท้อนและการส่งผ่านแสง.....	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การประดิษฐ์ฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่มี Zn ในปริมาณสูงสำหรับ
เซลล์แสงอาทิตย์

ผู้ดำเนินงาน

นายฐิตินัย	แก้วแดง
นางงามนิศย์	แก้วแดง
นางทิพรรัตน์	วงษ์เจริญ
นายชัยสิงห์	ภูริรักษ์เกียรติ

ปีงบประมาณ 2546

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่มี Zn ในปริมาณสูงโดยเคลือบอยู่บน
กระจกจากวิธีออบสารละลายเคมีที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 60 นาที สารละลายเตรียมจาก $CdSO_4 + ZnSO_4, SC$
 $(NH_2)_2, NH_3$ และ N_2H_5OH ที่มีความเข้มข้น 0.01, 0.05, 1.5 และ 3 โมลาร์ตามลำดับ จากนั้นจึงนำฟิล์มบางที่เตรียม
ได้ไปแอนนัลในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ $100-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าฟิล์ม
บางที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิกเมื่อสัดส่วนอะตอม Zn น้อยกว่า 0.7 แต่เมื่อสัดส่วนอะตอม Zn มากกว่า 0.7
โครงสร้างผลึกเป็นแบบอะมอร์ฟัส ได้มีการศึกษาพื้นผิวหน้าฟิล์มบางด้วยวิธีถ่ายภาพ SEM และ AFM จากการวัด
สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงสามารถคำนวณหาช่องว่างแถบพลังงานได้ 2 ค่าซึ่งแสดงว่าฟิล์มบางมีเฟสอย่างน้อย 2
เฟส ผสมกันอยู่คือ เฟส CdS กับเฟส ZnS เมื่อ Zn มีปริมาณเพิ่มขึ้น ความต้านทานแผ่นจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว
อย่างไรก็ตามขณะมีการฉายแสงจากหลอดฮาโลเจน ความต้านทานแผ่นจะลดลงหลายพันเท่า จากการศึกษาดัชนีหักเห
มีนสเซนซ์ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ พบว่าจะมีการเปล่งแสงสีแดงและสีเขียว ที่ความยาวคลื่น 640 nm และ 550 nm
ตามลำดับที่อุณหภูมิ 10 K การเปล่งแสงสีแดงเกิดมาจากสถานะของผิวของเกรนของเฟส CdS ส่วนแสงสีเขียวเชื่อ
ว่าเกิดจากการเปล่งแสงของข้อบกพร่องผลึกชนิดอะตอม Cd ที่แทรกอยู่ระหว่างโครงผลึกและแวนแวนซีของอะตอม
S ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในเฟส CdZnS ดังนั้นวิธีการออบสารละลายเคมีนี้จึงเป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางอีกวิธีหนึ่งซึ่ง
สามารถควบคุมความเข้มข้นของ Zn ที่ปรากฏในเนื้อฟิล์มบางได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Project Title "Fabrication of Cd_{1-x}Zn_xS Thin Films With High Zn Content for Solar Cell"

Name Mr. Thitinai Gaewdang
Mrs. Ngamnit Gaewdang
Mrs. Tiparatana Wongcharoen
Mr. Chaisingh Poo-Rakkiat

Year 2003

Abstract

In this research, polycrystalline thin films Cd_{1-x}Zn_xS with high Zn Content have been deposited on glass substrates by the chemical bath deposition method at 80 °C for 60 min. The solutions in the reaction bath were prepared from CdSO₄ + ZnSO₄, SC(NH₂)₂, NH₃ and N₂H₅OH with concentration 0.01, 0.05, 1.5 and 3 M respectively. As-deposited films were thermally annealed in a controlled N₂ atmosphere with annealing temperature in the range 100- 500 °C. X-ray diffraction studies suggest that for the as-deposited thin films with zinc atomic fraction $x \leq 0.7$ is belong to zincblende structure. For $x > 0.7$, the films appear to have an amorphous character, as no distinguishable peaks can be seen in XRD diffractogram. The surface morphology of films were investigated by SEM and AFM techniques. Energy gap value (E_g) of the films was deduced from optical transmission spectra showing the presence of two energy gap values situated in low and high energy region. This can be interpreted in terms of the presence of mixed phases i.e. the pure CdS and CdZnS phases. The sheet resistance increases rapidly when the Zn content increases. However the sheet resistance value was decreased several order of magnitude under illumination with an ELH halogen lamp. Photoluminescence (PL) spectra of Cd_{1-x}Zn_xS films exhibit red and green emission bands with peak positions around 550 and 640 nm. The red emission band could be attributed to surfaces states occurring mostly in CdS phase. The green one was believed to the overlapping of Cd- interstitial and S- vacancy occurring mostly in CdZnS phase. Thus, this method has allowed to deposit CdS-ZnS thin films with Zn atomic ratio x_{film} controllable by adjusting the x_{solution} in the deposition bath.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้สำเร็จลงไปด้วยความกรุณาของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมพงษ์ ภูธรารักษ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์ และอาจารย์ชาญวิทย์ จิตยุทธการ แห่งห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ข้อมูลคำปรึกษาและข้อเสนอแนะเกี่ยวกับเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธี ออบสาลละลายเคมีนี้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนากร โอสถจันทร์, ดร.เต็มศักดิ์ ศรีศิริพันธ์ และ ดร.อุดม รอบคอบ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ผู้ช่วยศาสตราจารย์เสรี พุฒพัฒน์ และ คุณรวมพร ทองเรือง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ศูนย์รังสิต และ ตลอดจนขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์นพภูฏ สุธศิริ และอาจารย์เอกชัย หุ่นนิวัฒน์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ และแนะนำการใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุรศักดิ์ เนียมเจริญ และรองศาสตราจารย์ สมศักดิ์ เขียวศิริกุล ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์นำปอดปรจมาใช้ในการวิจัยนี้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ วงมงคลชัย รองศาสตราจารย์ อรุณี คงศักดิ์ไพศาล คุณสุรินทร์ เหล่าพระจันทร์ และคุณกัญญา สิริโกชน์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องยูวี-วิซิเบิล แบบดับเบิลบีม สเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ จัสโก้ รุ่น 7800 (UV/visible spectrometer JASCO 7800) ที่มีค่าความยาวคลื่นย่านอัลตราไวโอเลตและย่านตามองเห็นสำหรับการวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ อนุพงษ์ ทรงประภา ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องซังสาร, กล้อง โลหะลดสัญญาณรบกวนและอิเล็กทรอนิกส์สำหรับวัดความต้านทานแผ่น

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ดร.อารีย์ วิเชียรฉาย ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์กล้องจุลทรรศน์กำลัง ขยายสูง , เครื่องกวานสารละลายเคมี และเตาอบอุณหภูมิสูง

ขอขอบคุณบริษัท Western Digital Industry ที่ให้ความอนุเคราะห์ถ่ายภาพ AFM ด้วยเครื่อง Digital Instrument nanoscope model 5000-1/NTSC และขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์การวิเคราะห์รามานสเปกโตรสโคปี ด้วยเครื่อง Renishaw Ramanscope type 2000

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิชาญ เดชิตธีระ หัวหน้าภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้กล้องดิจิทัลเพื่อใช้ในการถ่ายรูป ขอขอบคุณ คุณจรินทร์ โพธิไชยะ และคุณชานาญ จันทร์ชุ่ม รวมทั้งเจ้าหน้าที่อาคารฝึกงาน ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อนุญาตให้ใช้เครื่องมือประดิษฐ์อุปกรณ์ในการวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณวีรชัย ธิภา นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้างอุปกรณ์กวนสารละลายปรับความเร็วรอบได้โดยใช้สแต็ปมอเตอร์ การสร้างชุดวัดความต้านทานที่มีค่าสูงมาก และการตัดแปลงสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ Shimadzu RF5310 PC ให้สามารถวัดที่อุณหภูมิต่ำมากได้ และขอขอบคุณ นางสาวประภาพรณ ตั้งโตศ นางสาวฤทัย ตรังควชิรกุล และนายวิทยา สุทธาธิกุลชัย นักศึกษาชั้นปีที่ 4 ผู้ช่วยเก็บบันทึกข้อมูลของงานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

๗
สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ฅ
สารบัญตาราง.....	ง
สารบัญรูป.....	จ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 วัตถุประสงค์.....	2
1.2 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 โครงสร้างผลึกของแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์.....	5
2.1.1 โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซิงค์ซัลไฟด์ หรือแบบซิงค์เบลนด์.....	5
2.1.2 โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลซิงค์ซัลไฟด์ หรือแบบเวิร์ทไซท์.....	6
2.1.3 ดัชนีมิลเลอร์.....	7
2.1.4 ข้อบกพร่องผลึก.....	9
2.1.5 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	9
2.1.5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	9
2.1.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก.....	10
2.2 การดูตกถิ่นแสงของสารกึ่งตัวนำ.....	12
2.2.1 ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน.....	12
2.2.2 การเกิดสีของผลึก.....	14
2.2.3 การดูตกถิ่นแสงของสารกึ่งตัวนำ.....	14
2.2.4 การวัดสัมประสิทธิ์ของการดูตกถิ่นแสงของสารกึ่งตัวนำ.....	15
2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ.....	17
2.3.1 สภาวะนำไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	17
2.3.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	17
2.3.2.1 วิธีวัดตรง.....	19
2.3.2.2 วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสองขั้วเชิงเส้น.....	19
2.3.2.3 วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น.....	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในหน่วยงานที่สังกัดเท่านั้น ไม่สามารถเผยแพร่หรือใช้ประโยชน์อื่นใดได้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากทางผู้จัดทำ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้นำเนื้อหาไปใช้ในการทำซ้ำหรือดัดแปลงในลักษณะใดๆที่มิใช่เพื่อวัตถุประสงค์ที่ผู้จัดทำไว้ใช้

2.4	โฟโตลูมิเนสเซนซ์.....	22
2.4.1	ปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์.....	22
2.4.2	กลไกการเปล่งแสงแบบลูมิเนสเซนซ์.....	26
2.4.3	หลักการติดตั้งโฟโตลูมิเนสเซนซ์.....	31
	2.4.3.1 พลังงานกระตุ้น.....	31
	2.4.3.2 การควบคุมอุณหภูมิ.....	32
	2.4.3.3 หัววัดสัญญาณและหน่วยประมวลผล.....	33
2.5	การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์โดยใช้เทคนิคการอบสารละลายเคมี.....	33
2.5.1	กระบวนการเกิดปฏิกิริยา.....	34
2.5.2	การเกิดฟิล์มบางของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ บนกระจกสไลด์.....	36
บทที่ 3	วิธีการทดลองและผลการทดลอง.....	38
3.1	ขั้นตอน การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์.....	38
3.1.1	การเตรียมฐานรองรับ.....	38
3.1.2	วิธีการเตรียมฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$	39
3.1.3	ลักษณะของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่เตรียมได้.....	41
3.2	การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$	42
3.2.1	การวิเคราะห์ฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ซึ่งจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	42
3.3	การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง.....	44
3.3.1	การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยวิธี SEM.....	44
3.3.2	การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยวิธี AFM.....	44
3.3.3	การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยวิธีรามานสเปกโตรสโคปี.....	46
3.4	การวิเคราะห์ปริมาณสารเจือในฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยเครื่อง EDS.....	47
3.5	การวิเคราะห์การส่องผ่านทางแสงฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$	47
3.6	การวิเคราะห์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$	54
3.7	การวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$	58
	3.7.1 ค่าความต้านทานแผ่นที่อุณหภูมิห้อง.....	58
	3.7.2 ความต้านทานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ.....	61
บทที่ 4	สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	66
	เอกสารอ้างอิง.....	70
	ภาคผนวก.....	71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

๑
สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สารที่ใช้ทำความเย็นภายในตัว Cryogenic ที่ความดัน 1013 mbar	15
ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นทั้งหมดตามเงื่อนไขต่างๆ.....	40
ตารางที่ 3.2 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนัล.....	52
ตารางที่ 3.3 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ ที่แอนนัลในอุณหภูมิต่างๆ ในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์.....	53
ตารางที่ 3.4 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ เมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิ 100 , 200 , 300 , 400 และ 500 °C ในกรณีไม่ฉายแสง ฉายแสงอัลตราไวโอเลต และฉายแสงจากหลอดฮาโลเจนชนิด ELH.....	59
ตารางที่ 3.5 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่เตรียมได้โดยไม่ผ่านการแอนนัล ในเงื่อนไขไม่ฉายแสง ฉายแสงจากหลอดฮาโลเจน และ ฉายแสงอัลตราไวโอเลต.....	60
ตารางที่ 3.6 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่สัดส่วนต่างๆ.....	64

- 27 รูปที่ 2.24 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการรวมตัวของอณูอิสระและไอออนที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้รับ (ซ้าย) และการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการรวมตัวของอณูอิสระที่ระดับพลังงานของผู้ให้และผู้รับ (ขวา).....
- 26 รูปที่ 2.23 แผนภาพแสดงการอยู่สถานะพลังงานแบบมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระระหว่างแถบนำและแถบวาเลนซ์.....
- 25 รูปที่ 2.22 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงในระดับพลังงานของสตาร์เจ็ตที่มีระดับพลังงานในช่องว่างแถบพลังงานหลายค่า.....
- 25 รูปที่ 2.21 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ.....
- 25 รูปที่ 2.20 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนแปลงโดยการเจ็ต 2 ชนิด จะมีเซนเซอร์ที่เซนเซอร์เป็นตัววัดอุณหภูมิและ แอ็คคิวเลเตอร์ เป็นตัวแปลงโดยรับพลังงานจากเซนเซอร์ที่เซนเซอร์.....
- 24 รูปที่ 2.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงที่ปล่อยออกมาจากความถี่.....
- 24 รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงการอยู่สถานะพลังงานของอณูอิสระ.....
- 23 รูปที่ 2.17 แสดงกระบวนการรวมตัวของพาหะที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงและไม่เปลี่ยนแปลง.....
- 22 รูปที่ 2.16 แผนภาพแสดงการอยู่สถานะพลังงานของอณูอิสระ.....
- 21 รูปที่ 2.15 แสดงขนาดของฟิล์มขาว I กว้าง W หน้า d.....
- 20 รูปที่ 2.14 แสดงการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีการใช้ขั้วปลายแหลมที่ขั้วเชิงเส้น.....
- 19 รูปที่ 2.13 แสดงการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีการใช้ขั้วปลายแหลมที่ขั้วเชิงเส้น.....

ตัวชี้วัด (ต่อ)

มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า เอกสารนี้ในกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

	หน้า
รูปที่ 2.25 แผนภาพแสดงเอ็กซ์ติคอนชนิดที่ถูกจับที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้ให้.....	28
รูปที่ 2.26 แสดงสเปกตรัมการเปล่งแสงของเอ็กซ์ติคอนชนิดที่มีแรงยึดเหนี่ยวคูกลอมบ์ของ GaP:S...	29
รูปที่ 2.27 แผนภาพแสดงการเปล่งแสงที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานระหว่างคู่ของอะตอมผู้ให้และผู้รับ.....	30
รูปที่ 2.28 การติดตั้งระบบวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์พื้นฐาน.....	31
รูปที่ 2.29 สเปกตรัมของการแผ่รังสีของหลอดไฟแต่ละชนิด ระยะห่าง 50 ซม.....	32
รูปที่ 2.30 แผนภาพแสดงกลไกในการเกิดผลึกเป็นฟิล์มบาง.....	34
รูปที่ 2.31 แสดงการเกิดฟิล์ม CdS บนฐานรองรับโดยกระบวนการโฮโมจีเนียส.....	34
รูปที่ 2.32 แสดงการเกิดฟิล์ม CdS บนฐานรองรับโดยกระบวนการเฮเทอโรโรจีเนียส.....	35
รูปที่ 2.33 แสดงการเกิดฟิล์ม ZnS บนฐานรองรับโดยกระบวนการโฮโมจีเนียส.....	35
รูปที่ 2.34 แสดงการเกิดฟิล์ม ZnS บนฐานรองรับโดยกระบวนการเฮเทอโรโรจีเนียส.....	36
รูปที่ 3.1 แสดงการเตรียมฟิล์มในอ่างปรับอุณหภูมิ.....	40
รูปที่ 3.2 แสดงระบบเตาแอนนูลในบรรยากาศไนโตรเจน.....	41
รูปที่ 3.3 ฟิล์มบาง CdZnS ที่เตรียมโดยวิธี CBD.....	41
รูปที่ 3.4 เป็นฟิล์มบาง $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ เมื่อมีการแอนนูลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซ โยชน์ด้านการค้าไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลากว่า 30 นาที.....	42

ช
สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3.5	กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 0.9	42
รูปที่ 3.6	กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ เมื่อแอนนีกที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส.....	43
รูปที่ 3.7	แสดงภาพ SEM ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ในสัดส่วน $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0	44
รูปที่ 3.8	แสดงภาพ 3 มิติของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนีก.....	45
รูปที่ 3.9	แสดงภาพ 3 มิติของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0.4$) ที่แอนนีกที่อุณหภูมิ $100-500\text{ }^{\circ}\text{C}$	45
รูปที่ 3.10	แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่อุณหภูมิห้อง.....	46
รูปที่ 3.11	แสดงสัดส่วนระหว่างปริมาณ Zn ที่เจอและที่มีอยู่ในฟิล์มจริง วัดโดยเครื่อง EDS.....	47
รูปที่ 3.12	กราฟสเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ยังไม่ผ่านการแอนนีก สัดส่วน $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ และ 1.0	47
รูปที่ 3.13	กราฟสเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ แอนนีกที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส.....	48
รูปที่ 3.14	กราฟระหว่าง α กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ และ 1.0	49
รูปที่ 3.15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ในการหาค่า E_g	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ณ
สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ในการหาค่า E_g	51
รูปที่ 3.17 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนัล 52	52
รูปที่ 3.18 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ ที่แอนนัลในอุณหภูมิ 100 , 200 , 300 , 400 และ 500 °C ในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์..... 53	53
รูปที่ 3.19 ภาพแสดงวิธีติดตั้งเครื่องมือวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิค่า..... 54	54
รูปที่ 3.20 ภาพถ่ายแสดงชุดอุปกรณ์สำหรับวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิค่า..... 55	55
รูปที่ 3.21 แสดงสเปกตรัมของหลอดไอปรอทความดันสูงที่ใช้เป็นตัวกระตุ้นการเกิดโฟโตลูมิเนสเซนซ์..... 55	55
รูปที่ 3.22 แสดงสเปกตรัมของหลอดไอปรอทความดันสูงที่ผ่านฟิลเตอร์ 365 นาโนเมตร..... 56	56
รูปที่ 3.23 แสดงสเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่เตรียมได้โดยไม่ผ่านการแอนนัล..... 56	56
รูปที่ 3.24 แสดงสเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่แอนนัลอุณหภูมิ 100 , 200 , 300 , 400 และ 500 องศาเซลเซียส..... 57	57
รูปที่ 3.25 แสดงแผนภาพการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและปลดปล่อยพลังงานออกมาเป็นสเปกตรัมสีเขียว สีเหลือง และ สีแดง..... 57	57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ญ
สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3.26	วงจรรวัดค่าความต้านทานสูง.....	58
รูปที่ 3.27	กราฟระหว่างกระแสในวงจรถับความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมฟิล์ม.....	58
รูปที่ 3.28	แสดงการติดตั้งอุปกรณ์วัดความต้านทานแผ่นขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและฮาโลเจน.....	59
รูปที่ 3.29	แสดงค่าความต้านทานแผ่นของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ $x=0.4$ เมื่อไม่ฉายแสงและฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตกับแสงจากหลอดฮาโลเจนชนิด ELH.....	60
รูปที่ 3.30	แสดงค่าความต้านทานแผ่นของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ ในสัดส่วน $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ และ 1.0 เมื่อไม่ฉายแสง ฉายแสงจากหลอดฮาโลเจนชนิด ELH และ ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต.....	61
รูปที่ 3.31	แสดง การจัดอุปกรณ์วัดความต้านทานขึ้นกับอุณหภูมิ.....	62
รูปที่ 3.32	แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง CdS	62
รูปที่ 3.33	แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.2$	62
รูปที่ 3.34	แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$	63
รูปที่ 3.35	แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.6$	63
รูปที่ 3.36	แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.8$	63
รูปที่ 3.37	แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.9$	64
รูปที่ 3.38	แสดงระดับพลังงานบริเวณรอยต่อของเกรนในฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ซึ่งเป็นกับดักอิเล็กตรอน	65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบันชีวิตประจำวันของเราต้องพึ่งพาสิ่งอำนวยความสะดวกต่าง ๆ มากมาย โดยอุปกรณ์ที่ให้ความสะดวกเหล่านี้มักจะข้องเกี่ยวกับสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำซึ่งได้รับการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพและทันสมัยตลอดเวลา สาเหตุที่ผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ เหล่านี้ต้องอาศัยสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำเป็นหัวใจในการทำงาน ก็เพราะสารกึ่งตัวนำมีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญที่สุด คือ สามารถควบคุมความหนาแน่นและชนิดของพาหะที่นำไฟฟ้าได้ แสดงผลตอบสนองเชิงไฟฟ้าได้ เมื่อมีแสงตกกระทบ ซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก (photoelectric effect) หรือเมื่อมีพลังงานความร้อนตกกระทบซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กตริก (thermoelectric effect) สารกึ่งตัวนำยังแสดงสมบัติเชิงไฟฟ้าในช่วงกลางระหว่างฉนวนและโลหะ จากสมบัติเหล่านี้ทำให้เรานำมาสร้างสิ่งประดิษฐ์ได้มากมาย เช่น ไดโอด ทรานซิสเตอร์ วงจรรวม ตัวตรวจจับแสง จอคอมพิวเตอร์ชนิดผลึกเหลว และ เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นแหล่งพลังงานทดแทนซึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงที่ได้จากปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก (photovoltaic effect) ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สะอาดและไม่สร้างมลภาวะขณะใช้งาน ไม่ทำลายสภาพแวดล้อม เพียงแต่ติดตั้งเซลล์แสงอาทิตย์ไว้กลางแดดก็สามารถใช้งานได้ทันที โดยไม่สร้างเสียงรบกวนหรือการเคลื่อนไหว มีอายุการใช้งานยาวนานกว่า 20 ปี ดังนั้นลงทุนติดตั้งครั้งแรกแล้วก็จะไม่มีค่าใช้จ่ายใดเพิ่มอีก เซลล์แสงอาทิตย์ประเภทรอยต่อวิวิธพันธ์ (heterojunction) ที่ประกอบด้วยสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Cu(In,Ga)Se_2 เป็นชั้นดูดกลืนแสง (absorber) กำลังได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ให้ประสิทธิภาพสูง โดยจะมีส่วนประกอบเป็นชั้นๆ ตัวอย่างเช่น $\text{MgF}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo/Sodalime glass}$ มีประสิทธิภาพสูงถึง 18.8 % [1-2] และเนื่องจากในชั้นบัฟเฟอร์คือ CdS ซึ่งมีค่าช่องว่างพลังงานที่เทียบเท่าความยาวคลื่น 516 nm นั้นยังมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสูง ดังนั้นจึงเป็นไปได้ถ้าเราสามารถหาสารกึ่งตัวนำตัวอื่นซึ่งมีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนดีกว่ามา ทดแทนก็จะทำให้ประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์สูงขึ้นได้

ฟิล์มบาง CdS และ ZnS เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง (direct band gap) และมีช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) ค่อนข้างกว้าง โดย CdS มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 2.40 eV ส่วน ZnS มีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.7 eV รวมทั้งสภาพนำไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงไปมากเมื่อมีแสงตกกระทบ ดังนั้นฟิล์มบาง CdS และฟิล์มบาง ZnS จึงเหมาะที่จะนำมาทำเป็นบัฟเฟอร์ (buffer) ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น (n-type) ผลึก CdS และ ZnS

เอกสารนี้เป็นเอกสารของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ขออนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลนด์ (zincblende) ซึ่งจัดอยู่ในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (cubic) หรือเวิร์ทไซท์ (wurtzite) ซึ่งจัดอยู่ในโครงสร้างผลึกระบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) อะตอมของ Zn สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของ Cd ในโครงสร้างผลึกได้และเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) $Cd_{1-x}Zn_xS$ โดยที่ $0 \leq x \leq 1.0$ สารละลายของแข็ง $Cd_{1-x}Zn_xS$ นี้จะมีโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรงและมีช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 2.4-3.7 eV [2] ดังนั้นถ้ามีการแทนที่ CdS ด้วย (Cd,Zn)S จะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ที่ดูดกลืนแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตได้เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดใหม่นี้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น [3,4]

การเตรียมฟิล์มบางของ CdS หรือ ZnS มีด้วยกันหลายวิธี เช่น สเปดเตอร์ริง (sputtering), การระเหยสารในระบบสุญญากาศ (thermal evaporation), การเคลือบโดยวิธีไอระเหยสารเคมี (Chemical Vapor Deposition; CVD), สเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) และการอบสารละลายเคมี (Chemical Bath Deposition) เป็นต้น ซึ่งการเตรียมฟิล์มบาง ($Cd_{1-x}Zn_xS$) โดยวิธีการอบสารละลายเคมีนั้น [3,6] เกิดจากปฏิกิริยาเคมีในสารละลายที่ประกอบด้วย Cd^{2+} , Zn^{2+} กับ S^{2-} ซึ่งจะทำการปฏิกิริยาจนเกิดเป็นฟิล์มบาง (Cd,Zn)S ที่เคลือบอยู่บนแผ่นรองรับ (substrate) ที่ใช้อุณหภูมิต่ำไม่เกิน $100^\circ C$ และสามารถเตรียมฟิล์มให้มีขนาดใหญ่ตามความต้องการได้ นอกจากนี้ค่าใช้จ่ายในการเตรียมไม่มากนัก จึงเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบาง

การดำเนินการวิจัยนี้ได้เริ่มจากการหาเงื่อนไขเพื่อเตรียมฟิล์มบางของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ จากสารละลายตั้งต้น ซึ่งประกอบไปด้วย $CdSO_4$, $ZnSO_4$, NH_3 (25%), $SC(NH_2)_2$ และน้ำกลดประจุ (deionized water) โดยให้อุณหภูมิของน้ำคั่งที่ ต่อจากนั้นจะทำการศึกษาสมบัติพื้นฐานของสารตัวอย่างที่ได้ ซึ่งได้แก่ การตรวจสอบโครงสร้างผลึก การตรวจสอบผิวผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และตรวจสอบองค์ประกอบต่าง ๆ ในฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่อัตราส่วนผสม (mixture ratio, x) ค่าสูง ๆ

โฟโตลูมิเนสเซนซ์ เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ศึกษาชนิดและปริมาณของสารเจือ หรือข้อบกพร่องของผลึก โดยใช้หลักการแปลงแสงของผลึก ภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงจากแหล่งกำเนิดที่เหมาะสม แสงที่ใช้กระตุ้นอาจจะเป็นอัลตราไวโอเล็ตจากหลอดไฟไอปรอท หรือแสงจากเลเซอร์ชนิดต่าง ๆ อิเล็กตรอนในเนื้อวัสดุโดยเฉพาะที่บริเวณผิวหน้าของเนื้อวัสดุจะดูดกลืนพลังงานแล้วเคลื่อนย้ายไปยังระดับพลังงานที่สูงขึ้น หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะย้ายสถานะพลังงานกลับลงมายังสถานะพื้นผ่านระดับพลังงานที่ปรากฏภายในช่องว่างแถบพลังงานแล้วปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของโฟตอน

จากการศึกษาในเมืองต้นของกลุ่มวิจัยนี้ [7] พบว่าปริมาณอะตอมของ Zn นั้นเจือเข้าไปในโครงสร้างผลึกน้อยมาก (ต่ำกว่า 1 %) ถ้าไม่ใช่ hydrazine hydrate ด้วยเหตุนี้จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรียนรู้ ถึงบทบาทของ hydrazine hydrate ที่มีต่ออัตราการเกิดฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ รวมทั้งการเพิ่มปริมาณ ZnS ในสารละลายตั้งต้นจะช่วยให้อะตอม Zn เจือเข้าไปฟิล์มบางได้เพิ่มขึ้น [8] จากนั้นจะศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสารประกอบ $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่เตรียมได้ เพื่อที่จะพัฒนาไปประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางของ $Cd_{1-x}Zn_xS/CuInGaSe_2$ ที่มีประสิทธิภาพสูง ต่อไปในอนาคต

ในรายงานวิจัยนี้ไดแบ่งเนื้อหาออกเป็น 4 บท คือ บทที่ 1 บทนำ บทที่ 2 เกี่ยวกับหลักในการเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ โดยวิธีอบสารละลายเคมีและหลักในการศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง บทที่ 3 วิธีการทดลองและผลการทดลอง บทที่ 4 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลองรวมทั้งข้อเสนอแนะเพื่อเป็นแนวทางสำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป

1.1 วัตถุประสงค์

- 1.1.1 ศึกษาวิธีการเตรียมและปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดเป็นฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ บนฐานรองที่ กระจกสไลด์ โดยมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ ZnS ในสารละลาย
- 1.1.2 ศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบาง โดยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์รุ่นและศึกษา โครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบางโดยเครื่อง SEM รุ่น
- 1.1.3 ศึกษาคุณสมบัติการส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน
- 1.1.4 ศึกษาค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$
- 1.1.5 ทำการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิห้อง โดยตัดแปลงสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น RF-5301PC กระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ EYE รุ่น H400

1.2 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.2.1 เตรียมฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่มี Zn ในปริมาณสูง โดยใช้เทคนิคการอบสารละลายเคมี และนำไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 100-500°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที
- 1.2.2 นำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางโดยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และศึกษา ผิวหน้าของฟิล์มบางโดยเครื่อง SEM และAFM
- 1.2.3 นำฟิล์มที่ได้ไปวัดสมบัติการส่งผ่านแสงโดยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
- 1.2.4 ออกแบบวิธีการวัดความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ โดยอาศัยเครื่อง อิเล็กโตรมิเตอร์ Keithley 614

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 1.2.5 ออกแบบและสร้างชุดอุปกรณ์สำหรับวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์อุณหภูมิต่ำ โดยตัดแปลง สเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น RF-5301PC กระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลตยูวียี่ห้อ EYE รุ่น H400

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 ทำให้ทราบถึงหลักการและวิธีการเตรียมฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่มี Zn ในปริมาณสูง โดยวิธีออบสารละลายเคมีให้ได้ฟิล์มที่มีคุณภาพคงตัว(stable)
- 1.3.2 ทำให้ทราบโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคและโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบางที่เตรียมได้
- 1.3.3 ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของ Zn และ อุณหภูมิแอนนีสิล ที่มีต่อค่าช่องว่างแถบพลังงานลักษณะเกรนผลึกและค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$
- 1.3.4 ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของ Zn และอุณหภูมิแอนนีสิล ที่มีต่อสมบัติโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ เมื่อกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเลตความเข้มสูง
- 1.3.5 ทำให้ได้ความรู้ทางด้านการเตรียมและสมบัติทางฟิสิกส์ที่สำคัญบางประการของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นบัฟเฟอร์ของเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

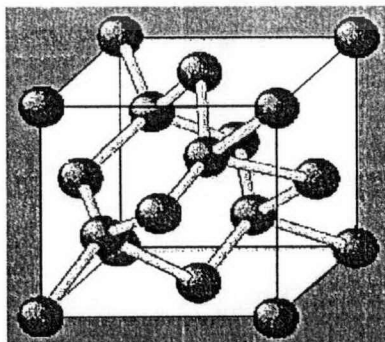
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างผลึกของแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์

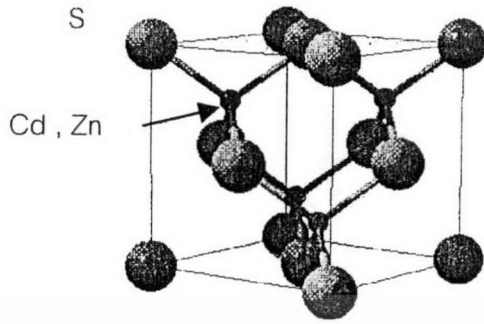
หัวข้อนี้จะกล่าวถึงโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ ในสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดก็จะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมต่างกัน จึงทำให้แสดงคุณสมบัติต่าง ๆ ออกมาไม่เหมือนกันนั่นเอง เช่น สมบัติทางไฟฟ้า การดูดกลืนแสง เป็นต้น ซึ่งในสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์จะมีลักษณะของโครงสร้างผลึกอยู่ 2 แบบด้วยกัน คือ โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซิงค์ซัลไฟด์ หรือแบบซิงค์เบลนด์ (cubic zinc sulfide structure or zincblende) และ โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลซิงค์ซัลไฟด์ หรือแบบเวิร์ทไซท์ (hexagonal zinc sulfide structure or wurtzite)

2.1.1 โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซิงค์ซัลไฟด์ หรือแบบซิงค์เบลนด์ [9]

โครงสร้างผลึกแบบนี้จะมีลักษณะโครงสร้างคล้ายผลึกแบบเพชร ดังรูปที่ 2.1 โดยจะมีพันธะระหว่างอะตอมเป็นแบบเตตระฮีดรอล (tetrahedral bond) แต่จะต่างกันว่าโครงสร้างผลึกแบบนี้จะมีอะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง $0,0,0$ และ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ซึ่งเป็นอะตอมต่างชนิดกัน ดังนั้นโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (zincblend) เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกย่อย (sublattice) แบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (face-centered cubic lattices) ที่มีอะตอมต่างชนิดกันสองโครงสร้างผลึกมาวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ $\frac{1}{4}$ ตามแนวเส้นทแยงมุมของลูกบาศก์ โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอม ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งจะประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุสามชนิด คือ Cd, Zn และ S ส่วนกรณีสารละลายของแข็ง $Cd_{1-x}Zn_xS$ นั้นอะตอมของ Zn จะจัดเรียงตัวแบบสุ่มอยู่ในตำแหน่งอะตอมของแคดเมียม ตัวอย่างผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ คือ ZnS, CuCl, AgI, InAs, SiC และ CdS เป็นต้น ซึ่งสารกึ่งตัวนำเหล่านี้เป็นส่วนประกอบสำคัญในการประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง



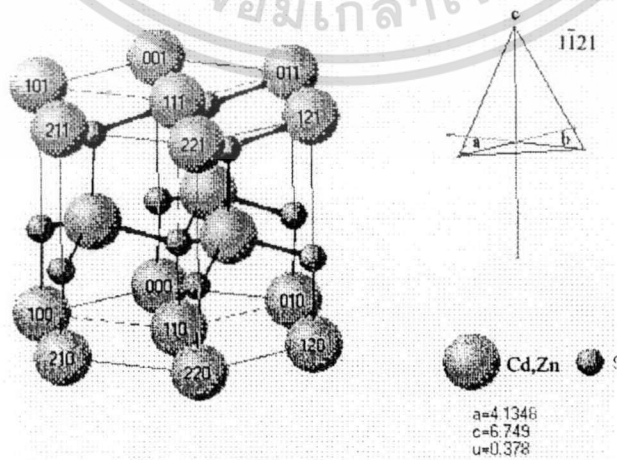
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชรอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ของ CdZnS

2.1.2 โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลซิงค์ซัลไฟด์ หรือแบบเวิร์ทไซท์ [9,10]

โครงสร้างผลึกแบบนี้จะมีการจัดเรียงอะตอมเหมือนกับ โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกซิงค์ซัลไฟด์ แต่จะแตกต่างกันที่การจัดเรียงระนาบของอะตอมในชั้นที่สองขึ้นไป โครงสร้างผลึกแบบนี้เกิดจากการนำโครงสร้างย่อยแบบ เฮกซะโกนอลโคลสแพค (hexagonal closed-packed) ที่มีอะตอมต่างชนิดกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 5/8 ตามแนวแกนซี (c-axis) โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอม ซึ่งจะประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุสองชนิด คือ Cd และ S โดยที่สำหรับกรณีสารละลายของแข็ง $Cd_{1-x}Zn_xS$ นั้น อะตอมของ Zn จะจัดเรียงตัวแบบกลุ่มอยู่ในตำแหน่งอะตอมของ Cd ตัวอย่างผลึกที่มีโครงสร้างแบบนี้ คือ ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, SiC, CdSe และ CdS เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซท์ ของ CdZnS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 ดัชนีมิลเลอร์

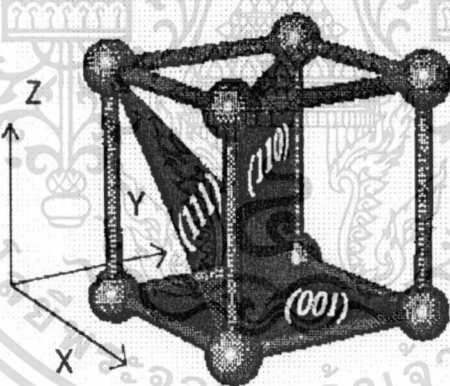
การบอกระนาบต่าง ๆ ในผลึกนั้น จะบอกเป็นค่าดัชนีมิลเลอร์ ค่าดัชนีมิลเลอร์หาได้จากส่วนกลับของระยะตัดแกนผลึก ผู้เสนอคือนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษชื่อ มิลเลอร์ (Miller) โดยการแยกพิจารณาดัชนีมิลเลอร์เป็นสองประเภทดังนี้คือ

ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก

การบอกชื่อระนาบต่าง ๆ ในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะใช้ดัชนีมิลเลอร์ ที่แทนด้วยเลขจำนวนเต็มสามจำนวนคือ h, k, l โดยใช้สัญลักษณ์ (hkl) และเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2.4 เราจะได้

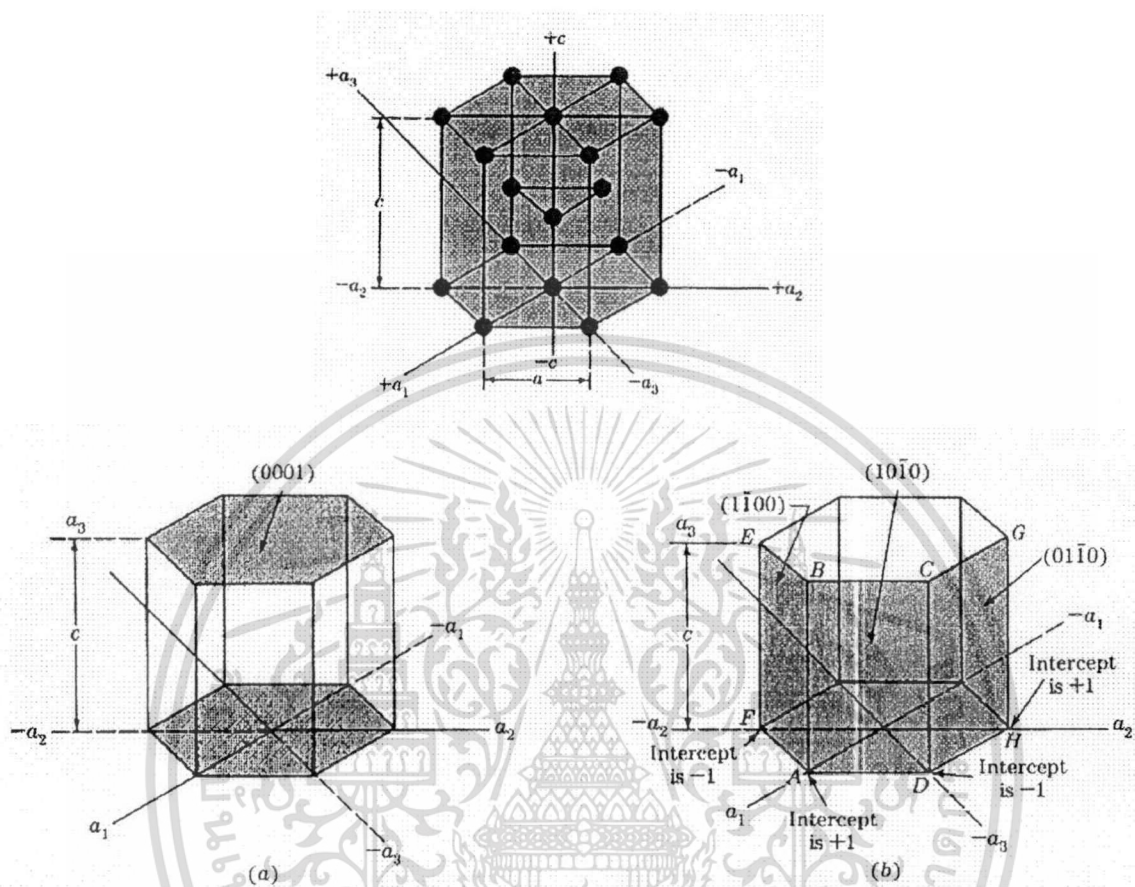
$$h : k : l = 1/p : 1/q : 1/r \quad (2.1)$$

เมื่อ p, q และ r คือ จุดตัดแกนซึ่งหมายถึงตำแหน่งที่ระนาบตัดแกนผลึก a, b, c ตามลำดับ นั่นคือ h, k, l จะเป็นส่วนกลับของระยะตัดแกนผลึก a, b, c ตามลำดับ ซึ่งก็คือดัชนีมิลเลอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.4 แสดงดัชนีมิลเลอร์ของระนาบในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก

ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล



รูปที่ 2.5 แสดงดัชนีมิลเลอร์ของระนาบในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล

ในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ดัชนีที่ใช้เรียกระนาบคือ ดัชนีมิลเลอร์ - บราว ใช้สัญลักษณ์ h, k, i, l ซึ่งเป็นค่าที่หาได้จากส่วนกลับของระยะที่ระนาบที่พิจารณาตัดแกน a_1, a_2, a_3 และ c ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.5 โครงสร้างของหน่วยเซลล์ประกอบด้วยระนาบ 2 แบบ คือ

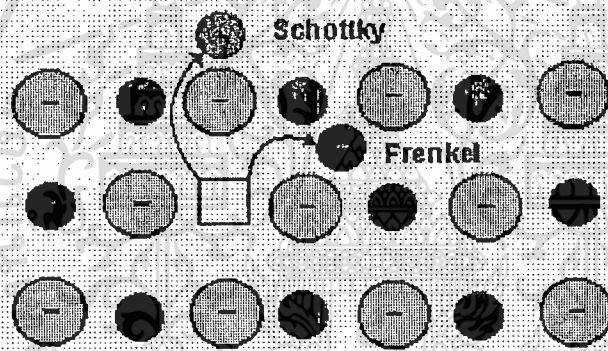
1) ระนาบฐานมีสองระนาบคือระนาบบน และระนาบฐานล่าง แกน a_1, a_2, a_3 เป็นแกนที่อยู่ในระนาบฐานทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน และระยะตัดแกน $a_1 = a_2 = a_3 = \infty$ และแกนที่ 4 คือแกน c เป็นแกนที่ตั้งฉากกับระนาบฐานทั้งสอง ซึ่งตัดแกน c ห่างกันเป็นระยะหนึ่งหน่วย ส่วนกลับของระยะตัดแกนทั้งสี่จึงเท่ากับ $0, 0, 0, 1$ ดังนั้นดัชนีมิลเลอร์ - บราว ก็คือ (0001)

2) ระนาบปริซึมมีหกระนาบหรือหน้า ระนาบปริซึมทุกระนาบในหน่วยเซลล์สามารถแทนด้วยดัชนีเดียวกันคือ (1010) ในการเรียกชื่อระนาบอจาระบุด้วย (hkl) ก็ได้คืออาศัยเพียง h, k, l โดยที่ $h + k = -i$ แต่การระบุด้วย $(hkil)$ จะแสดงความสมมาตรในหน่วยเซลล์ได้ชัดเจนกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 ข้อบกพร่องผลึก [9]

การเกิดข้อบกพร่องผลึก (defect crystal) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่าง ๆ ในผลึกจริงจะมีข้อบกพร่องผลึกหลายชนิด เช่น ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (point defect) ได้แก่ ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (vacancy defect) เป็นข้อบกพร่องที่มีอะตอมหรือไอออนหลุดไปจากโครงผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.6 ข้อบกพร่องผลึกแบบซับสติติวชันนัล (substitutional defect) เป็นข้อบกพร่องที่มีการแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกเดิม ข้อบกพร่องแบบอินเตอร์สติเชียล (interstitial defect) เป็นข้อบกพร่องแบบที่มีอะตอมไปแทรกในบริเวณที่ควรเป็นที่ว่างของผลึก เป็นต้น ข้อบกพร่องแบบเชิงเส้น (line defect) เช่น สลิป (slip) เป็นข้อบกพร่องที่ระนาบของอะตอมเลื่อนไป ข้อบกพร่องแบบดิสโลเคชันแบบขอบ (edge dislocation) เป็นข้อบกพร่องที่มีระนาบของสลิปตั้งฉากกับทิศทางการไหลของสลิป ข้อบกพร่องแบบดิสโลเคชันแบบสกรู (screw dislocation) คือข้อบกพร่องผลึกแบบที่ระนาบสลิปขนานกับทิศการไหลของสลิป



รูปที่ 2.6 แสดงข้อบกพร่องผลึก

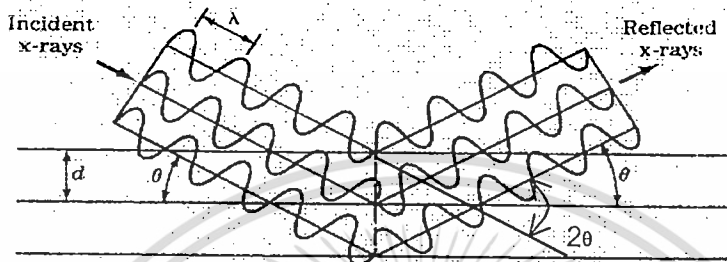
2.1.5 การศึกษาโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ [11]

2.1.5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง ความยาวคลื่นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.05 ถึง 0.25 nm เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึกซึ่งทำหน้าที่คล้ายกับเกรตติงก็จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น และหลังจากผ่านโครงสร้างผลึกออกมา ก็จะเกิดการแทรกสอดทั้งแบบเสริมและแบบหักล้างดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยนักฟิสิกส์ชาวอังกฤษชื่อ แบริก (Bragg) ได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไว้ว่า รังสีเอ็กซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุด เมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยระยะที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ และเรียกกฎนี้ว่ากฎของแบรกก์ ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ เท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ (2.2) ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
 d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบที่ขนานกัน
 θ คือ มุมตกกระทบและมุมสะท้อนที่รังสีตกกระทบและ
 รังสีสะท้อนทำกับระนาบของผลึก
 n คือ ลำดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3, ...

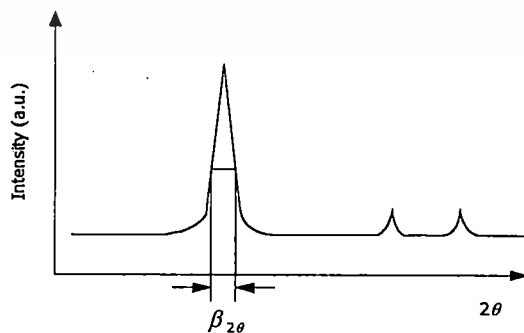


รูปที่ 2.7 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึก

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบต่าง ๆ ของผลึก แล้วเกิดการแทรกสอดแบบเสริม คือความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนมีค่ามาก สังเกตได้จากพีคของการเลี้ยวเบนจะสูง สำหรับธาตุหรือสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกชนิดเดียวกัน พีคของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น จะเกิดที่มุมเลี้ยวเบนเดิมเสมอ โดยมุมเลี้ยวเบนคือ มุมระหว่างรังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ ซึ่งมีค่า 2θ โดยความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนกับมุมของการเลี้ยวเบนจะวัดได้จากเครื่อง ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์

2.1.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ใน โครงสร้างผลึกสามารถนำไปคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก และขนาดของเกรนได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงตัวอย่างของสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ได้ออกมาจากผลึก

และการหาขนาดของเกรน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สามารถนำไปคำนวณหาค่าขนาดของเกรน (Crystal size) ได้จากสมการ

$$d = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.3)$$

เมื่อ d = ขนาดของเกรน

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

D = ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนที่มีความเข้มเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด

(full width at half maximum: FWHM)

θ = มุมที่พีคสเปกตรัม

โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ซึ่งจัดอยู่ในระบบโครงสร้างแบบคิวบิก

โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งจัดอยู่ในระบบของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก โดยที่ $a = b = c$ และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โครงสร้างผลึก ค่าดัชนีมิลเลอร์และระยะระหว่างระนาบที่ขนานกันดังสมการ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad (2.4)$$

แล้วจะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.5)$$

โดยที่ a = ค่าคงที่ของผลึก

โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซด์ซึ่งจัดอยู่ในระบบของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล

โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซด์ซึ่งจัดอยู่ในระบบโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล โดยมีค่าต่างๆ $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

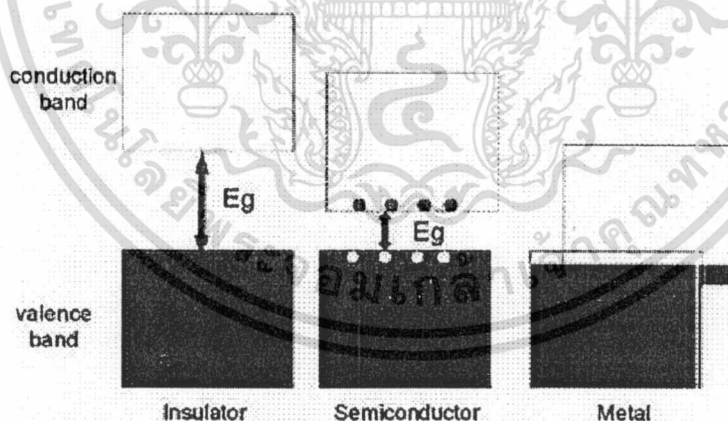
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ [9,12]

2.2.1 ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน

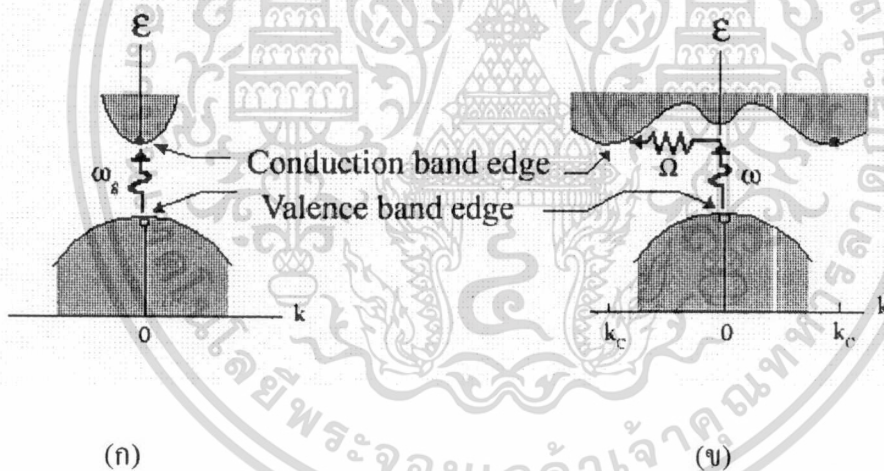
โดยทั่วไป มักนิยมใช้ลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงาน ในการแบ่งแยกชนิดของสารต่าง ๆ ที่เป็นอินทรีนซิก (intrinsic) ว่าเป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำ หรือตัวนำเป็นต้น ลักษณะของโครงสร้างพลังงานแบบง่ายแสดงดังรูป 2.9 ประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบนำ (conduction band) ซึ่งในแถบวาเลนซ์สำหรับฉนวนที่อุณหภูมิห้อง และสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง จะมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มและมีแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ยึดเหนี่ยวอะตอมเอาไว้ ส่วนตัวนำจะยังคงมีที่ว่างอยู่เล็กน้อย ในส่วนของแถบนำซึ่งจะว่างสำหรับฉนวนที่อุณหภูมิห้องและสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ส่วนตัวนำจะมีอิเล็กตรอนอิสระอยู่บางส่วนแล้ว ระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบนำจะไม่มีอิเล็กตรอนอิสระอยู่เลยและเรียกบริเวณนี้ว่า บริเวณต้องห้าม หรือแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden band หรือ forbidden region หรือ forbidden gap) ซึ่งจะเรียกความกว้างของช่องนั้นว่า ช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap : E_g) ขนาดของ E_g จะถูกนำมาใช้แบ่งแยกชนิดสารต่าง ๆ นั้นเอง เช่น ฉนวนจะมี $E_g > 3\text{eV}$ สารกึ่งตัวนำจะมี $E_g < 3\text{eV}$ และตัวนำไม่มีค่า E_g เพราะมีค่าแถบวาเลนซ์และแถบนำซ้อนเหลื่อมกันอยู่ เป็นต้น ที่จุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์จะเรียกว่า ขอบของการดูดกลืนพื้นฐาน (fundamental edge หรือ band edge) ซึ่งบอกขนาดด้วยค่า E_g นั้นเอง



รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานอย่างง่ายของสารชนิดต่าง ๆ ที่เป็นอินทรีนซิก

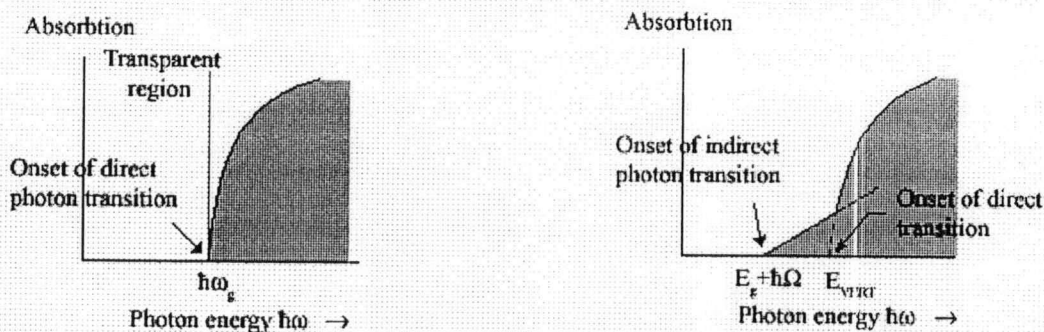
ลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง คือ อิเล็กตรอนได้รับพลังงานโฟตอนที่มีค่าเท่า กับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ($h\nu = E_g$) อิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานโฟตอนนั้นและอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นจึงย้ายสถานะพลังงาน (transition) จากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำกลายเป็นอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานให้แก่ โครงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สร้างผลึก คือ ไม่มีการสร้างหรือทำลายโฟนอน ดังแสดงในรูปที่ 2.10(ก) และเมื่อเขียนกราฟระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนจะได้กราฟดังรูปที่ 2.11(ก) และลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง คือ โครงสร้างแถบพลังงานที่มีจุดต่ำสุดของแถบวาเลนซ์ไม่อยู่ที่ตำแหน่งเวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกันหรืออยู่ที่ตำแหน่งโมเมนตัมของคลื่นไม่เท่ากัน ดังนั้นอิเล็กตรอนต้องได้รับพลังงานโฟนอนที่มีค่ามากกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ในกรณีนี้มีกระบวนการสร้างโฟนอนเกิดขึ้น ($\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$) เมื่อ Ω คือ ค่าความถี่เชิงมุมของพลังงานโฟนอน ซึ่งมีค่าน้อยกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน หรือในกรณีที่มีการทำลายล้างโฟนอน ($\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$) นั่นคือ เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น การย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำจะมีการปล่อยโฟนอน (emitted phonon) ที่มีความถี่เชิงมุม Ω มีเวกเตอร์คลื่น $K \cong k_c$ ออกมา จึงเกิดการสร้างโฟนอน ($E_g = \hbar\Omega$) และการสร้างอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ (E_{vert}) ขึ้นมาในกระบวนการนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ข) และเมื่อเขียนกราฟความสัมพัทธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนจะได้ดังรูปที่ 2.11 (ข)



รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานและการย้ายสถานะของพลังงานอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ ($T = 0\text{ K}$)

- () ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง
- () ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง



(ก)

(ข)

รูปที่ 2.11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ ($T = 0 \text{ K}$)

(ก) ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

(ข) ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียงในกรณีที่เกิดกระบวนการสร้างโฟนอน

2.2.2 การเกิดลิขของผลึก

นอกจากนี้ค่า E_g ยังเป็นตัวที่กำหนดคุณสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่างๆของสาร ตลอดจนการมีลิขของผลึกอีกด้วย การมีลิขของผลึกมีสาเหตุเกิดมาจากการที่เมื่อให้พลังงานโฟตอนที่มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ E_g ($h\omega \leq E_g$) ตกกระทบผลึก อิเล็กตรอนไม่สามารถดูดกลืนพลังงานโฟตอนเพื่อที่จะย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำได้ หรืออิเล็กตรอนไม่ถูกกระตุ้นนั่นเอง ดังนั้นพลังงานโฟตอนในย่านความยาวคลื่นนั้นจะถูกส่งผ่าน (transmitted) ออกจากผลึก ทำให้เราสามารถมองเห็นผลึกมีสีตามย่านความยาวคลื่นนั้น เช่น ผลึก CdS จะมีสีเหลืองส้ม เนื่องจากมีค่า $E_g = 2.4 \text{ eV}$ อิเล็กตรอนจึงดูดกลืนพลังงานโฟตอนที่มีค่าความยาวคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเลตจนถึงสีน้ำเงิน หรือเขียว และส่งผ่านพลังงานโฟตอนที่มีค่าความยาวคลื่นมากกว่าหรือเท่ากับสีเหลืองออกมาหมด และเนื่องจากขนาดของขอบการดูดกลืนพื้นฐานหรือขนาดของ E_g มีค่าสอดคล้องกับพลังงานโฟตอนที่มีขนาดความยาวคลื่นใกล้เคียงกับสีเหลืองส้ม เราจึงมองเห็นผลึก CdS มีสีเหลืองส้มเป็นต้น

2.2.3 การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำ เกิดจากการที่อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงาน จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำ เนื่องจากอิเล็กตรอนดูดกลืนพลังงานโฟตอนที่มีมากกว่าแถบว่างพลังงาน การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนมีหลายชนิดด้วยกัน โดยเราจะพิจารณาจากโครงสร้างของแถบพลังงานเป็นหลัก ในกรณีที่อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากยอดสูงสุดของแถบพลังงานวาเลนซ์

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไปยังแนวตั้งตรงกับตำแหน่งต่ำสุดของแถบการนำ ซึ่งเรียกการย้ายสถานะพลังงานแบบนี้ว่า การย้ายสถานะพลังงานแบบตรง และการย้ายสถานะพลังงานแบบตรงนี้ยังแบ่งได้อีกสองแบบ คือ การย้ายสถานะพลังงานพลังงานชนิดนิยมน และแบบต้องห้าม โดยทั้งสองแบบนี้ขึ้นกับค่าออฟติคอลลเมตริกอิติเมนต์ (optical matrix element) ในการประมาณครั้งที่หนึ่งว่าเป็นศูนย์หรือไม่ คือถ้าเป็นศูนย์จะเป็นการย้ายสถานะพลังงานชนิดต้องห้าม และถ้าไม่เป็นศูนย์จะเป็นการย้ายสถานะพลังงานชนิดนิยมน

เมื่อพิจารณาการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในบริเวณตำแหน่งจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบการนำ เราจะประมาณได้ว่าแถบพลังงานเป็นรูปพาราโบลา และสามารถหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานทั้งแบบนิยมนและแบบต้องห้ามได้ดังนี้

การย้ายสถานะพลังงานชนิดนิยมนแบบตรง

$$\begin{aligned}(\alpha_{hv}) &= \frac{sch}{n} \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} |H_{cv}(0)|^2 (hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \\ &\equiv A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\quad (2.7)$$

การย้ายสถานะพลังงานชนิดต้องห้าม

$$\begin{aligned}(\alpha_{hv}) &= \frac{sch}{n} \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \right]^{\frac{5}{2}} |H_{cv}(0)|_{k=0}^2 (hv - E_g)^{\frac{3}{2}} \\ &\equiv A'(hv - E_g)^{\frac{3}{2}}\end{aligned}\quad (2.8)$$

โดยที่ μ คือ มวลลดทอน (The reduced electron - hole mass)

H_{cv} คือ ค่าออฟติคอลลเมตริกอิติเมนต์(The optical matrix element) ระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบการนำ

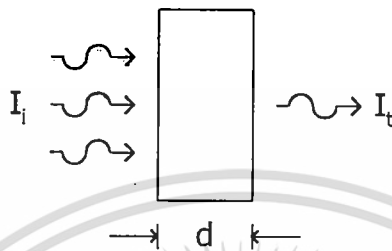
E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน

$h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.4 การวัดสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ

สำหรับในการทดลองเราสามารถจะหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำได้จากการวัดการส่งผ่านแสงของสารตัวอย่างโดยพิจารณาจากแสงที่ตกกระทบบนสารตัวอย่าง และแสงที่ส่งผ่านซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความยาวคลื่น ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงแผนภาพการส่งผ่านแสงในสารตัวอย่างค่าการสะท้อน และการส่งผ่านแสง

จะหาได้จากสมการดังนี้

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-R^2 e^{-2\alpha d})} \quad (2.9)$$

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.10)$$

T คือ สัมประสิทธิ์การส่งผ่าน

R คือ สัมประสิทธิ์ของการสะท้อน

α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

I_t คือ ความเข้มของแสงที่ส่งผ่านออกมาจากฟิล์มบาง

I_i คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบบน

d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง

I_r คือ ความเข้มของแสงที่สะท้อน

n คือ ดัชนีหักเห

k คือ สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (extinction coefficient)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าสารตัวอย่าง มีความหนาแน่นมากพอที่ $R^2 e^{-2\alpha d}$ มีค่าน้อยกว่า 1 มาก ดังนั้นสมการที่ (2.9) จะเขียนใหม่ได้เป็น

$$= \frac{I_t}{I_i} = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2.11)$$

ในการทดลองของการดูดกลืนแสงนั้น สัมประสิทธิ์การสะท้อนจะเปลี่ยนไปน้อยมากในช่วงความยาวคลื่นที่เราสนใจ ดังนั้นจะประมาณได้ว่าเทอม $(1-R)^2$ มีค่าคงที่ และสมการ (2.11) สามารถเขียนได้ใหม่เป็น

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_i}{I_t} \right) + \text{ค่าคงที่} \quad (2.12)$$

ค่าคงที่ในสมการ (2.12) เป็นของความเข้มแสงที่สะท้อนที่ทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงพื้นหลัง (α_0) และต้องนำค่านี้ออกมาจากค่า α จึงจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ถูกต้อง ซึ่งเกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยัง แถบนำเท่านั้น

2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ [13]

จากทฤษฎีแถบพลังงาน สารกึ่งตัวนำมีขนาดช่องว่างแถบพลังงานใหญ่เกินกว่า 2 eV พลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้องไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นให้เกิดพาหะอิสระได้ ดังนั้นพาหะอิสระของสารกึ่งตัวนำประเภทนี้จึงน้อย ส่วนใหญ่มาจากระดับพลังงานที่ปรากฏในช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งเป็นทั้งระดับพลังงานผู้ให้และระดับพลังงานผู้รับหรือศูนย์กลางการรวมตัว (recombination center) ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของสารกึ่งตัวนำจึงขึ้นอยู่กับปริมาณความหนาแน่นของพาหะอิสระเหล่านี้

2.3.1 สภาพนำไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้า

ถ้าป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุยาว l มีพื้นที่ภาคตัวขวาง A จะเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า E ดังสมการ

$$V = El \quad (2.13)$$

และมีการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นโดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$I = nqv_d A \quad (2.14)$$

ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าหาได้จาก

$$J = \frac{I}{A} = nqv_d = nq\mu E \quad (2.15)$$

เมื่อ	n	คือ	ความหนาแน่นของพาหะ
	q	คือ	ขนาดประจุไฟฟ้า
	v_d	คือ	อัตราเร็วของพาหะ
	μ	คือ	สภาพคล่องตัว
	E	คือ	ค่าสนามไฟฟ้า

โดยที่ $v_d = \mu E$ และจากกฎของโอห์ม $I = V/R$ และ $J = \sigma E$ เทียบกับสมการที่ (2.13) และสมการที่ (2.14) จะได้

$$\sigma = \frac{I}{RA} \quad (2.16)$$

และ

$$\sigma = nq\mu \quad (2.17)$$

สำหรับในสารกึ่งตัวนำการนำไฟฟ้าจะเกิดจากพาหะคือ อิเล็กตรอนและโฮล ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าเขียนได้เป็น

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.18)$$

โดยที่ n เป็นจำนวนของอิเล็กตรอน และ p เป็นจำนวนของโฮล

และจากความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับสภาพต้านทานไฟฟ้า $\sigma = 1/\rho$ ดังนั้นสภาพต้านทานไฟฟ้ามักเขียน

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (2.19)$$

หรือเทียบกับสมการที่ (2.15) จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ $R = \frac{\rho l}{A}$ เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด (2.20) การค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้า $n \gg p$ จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นดังนั้นสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าเป็น

$$\rho = \frac{1}{q\mu_n n} \quad (2.21)$$

2.3.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

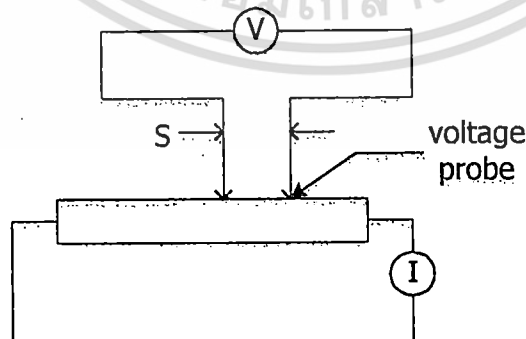
การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางมีหลายวิธีด้วยกัน ในการทดลองนี้เราจะใช้วิธีการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าหลัก ๆ 2 วิธีด้วยกัน คือ วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสองขั้วเชิงเส้น (linear two point probe) และวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น (linear four point probe)

2.3.2.1 วิธีวัดตรง

เป็นวิธีดั้งเดิมที่ใช้วัดค่าความต้านทานคือวัดความต่างศักย์ (V) คร่อมตัวต้านทานนั้นพร้อมทั้งวัดกระแส (I) ที่ผ่านตัวต้านทานนั้นแล้วจะได้ค่าความต้านทาน (R) มีค่าเท่ากับ $\frac{V}{I}$ วิธีนี้มีข้อเสียตรงที่ความต้านทานที่วัดได้นี้มีความต้านทานที่จุดต่อขั้วไฟฟ้ารวมอยู่ด้วย แต่สามารถลดค่าความต้านทานที่เพิ่มเข้ามานี้โดยทำการปรับค่าโวลต์เตจที่จ่ายให้กับตัวต้านทานขึ้นอีกหลายค่า แล้วนำค่าโวลต์เตจมาเขียนกราฟกับค่าความต้านทานที่คำนวณได้จะพบว่าค่าความต้านทานจะค่อยๆ ลดลงและจะคงที่ในที่สุดและค่าความต้านทานที่คงที่นี้คือค่าที่ใกล้เคียงค่าจริงที่สุด

2.3.2.2 วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสองขั้วเชิงเส้น

การวัดด้วยวิธีนี้มีลักษณะการวัดคล้ายคลึงกับการวัดโดยตรง ข้อแตกต่างตรงที่ลักษณะของขั้วไฟฟ้าของการวัดศักย์ไฟฟ้าจะวัดบนสารตัวอย่างทั้งสอง ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.13 วิธีการวัดชนิดนี้เป็นวิธีที่พัฒนามาจากชนิดแรก เพื่อที่จะกำจัดศักย์ที่รอยต่อหัวท้ายของผิวสัมผัสให้น้อยลงและสามารถที่จะตรวจสอบความสกปรกบนพื้นผิวของสารตัวอย่างได้ด้วย



รูปที่ 2.13 แสดงการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีการใช้ขั้วปลายแหลมสองขั้วเชิงเส้น

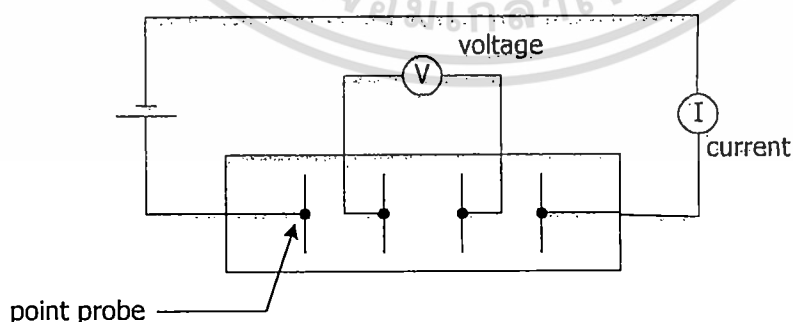
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อจำกัดของการวัดด้วยวิธีนี้คือ จะต้องวัดบนสารตัวอย่างที่มีความหนาสม่ำเสมอ และมีรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน โดยพยายามปล่อยให้กระแสผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างให้น้อยที่สุด เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนภายในสาร เพราะค่าความต่างศักย์ที่วัดได้อาจจะไม่ถูกต้อง อีกทั้งในการวัดทุกครั้งจะต้องใช้โวลต์มิเตอร์ที่มีความต้านทานสูง และจุดที่ต้องการวัดศักย์ไฟฟ้าควรอยู่ห่างจากจุดที่ต้องการปล่อยกระแสเข้าและกระแสออกพอสมควร เพื่อป้องกันสารเจือเข้าไปทำการรวมตัวระหว่างจุดที่กำลังจะวัดความต่างศักย์ไฟฟ้า หากมีสารเจือเข้ามารวมตัวที่บริเวณวัดนี้ จะทำให้เกิดการรวมตัวกับพาหะส่วนน้อยบริเวณตัววัดนั้น ทำให้การวัดความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะที่วัดได้สูงเกินความเป็นจริง นอกจากนี้ควรคำนึงถึงความสม่ำเสมอของเส้นสมศักย์ไฟฟ้า (equi-potential line) โดยการวัดที่บริเวณตรงจุดที่คิดว่า เส้นต่างๆของศักย์นั้นสม่ำเสมอ (ตรงกลางของสารตัวอย่าง) สัดส่วนระหว่างระยะขั้วที่วัดศักย์ไฟฟ้าต่อพื้นที่ตรงจุดที่เปลี่ยนกระแสเข้าและกระแสออก จะต้องมีค่ามากกว่าสามเท่า ($l/a > 3$ เมื่อ l คือระยะห่างระหว่างขั้วที่วัดศักย์ไฟฟ้า a คือ พื้นที่บริเวณให้กระแส) ข้อที่ควรคำนึงถึงอีกประการคือ โครงสร้างทางผลึกว่ามีโครงสร้างชนิดใด

ข้อดีของการวัดแบบสองขั้วในหลายๆตำแหน่งนี้ จะสามารถแยกความต้านทานจำเพาะที่สภาพผิวระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ และ ความต้านทานจำเพาะภายในของสารกึ่งตัวนำได้

2.3.2.3 วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น

วิธีนี้มีหลักการวัดคือ สองขั้วนอกจ่ายกระแสไฟฟ้า สองขั้วในวัดความต่างศักย์ไฟฟ้างแสดงในรูปที่ 2.14 วิธีนี้จะไม่มีปัญหาเรื่องความต้านทานของรอยต่อ และความต้านทานจะคำนวณได้จากกฎของโอห์มและถ้ารู้ขนาดของฟิล์ม ก็จะสามารถคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ส่วนใหญ่แล้วมักจะรายงานค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในเทอมของความต้านทานแผ่น(sheet resistance) ซึ่งมีหน่วยเป็น Ω / \square



รูปที่ 2.14 แสดงการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีการใช้ขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น

เมื่อพิจารณาฟิล์มยาว l กว้าง w และหนา d ตามรูปที่ 2.15 จากกฎของโอห์มและใช้สมการที่ (2.19) จะคำนวณหาความต้านทานของฟิล์มบางได้ดังนี้

$$\begin{aligned} R &= V/I = \rho \frac{l}{A} \\ &= \rho \frac{l}{wd} \quad \Omega \end{aligned} \quad (2.22)$$

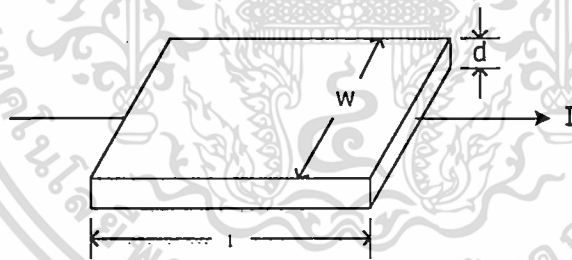
ในกรณีที่ฟิล์มเป็นรูปสี่เหลี่ยม ($l = w$) ดังนั้นสมการที่ 2.21 เขียนใหม่ได้เป็น

$$R = R_s = \frac{\rho}{d} \quad \Omega/\square \quad (2.23)$$

R_s คือ ความต้านทานแผ่น (sheet resistance)

ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า

โดยหน่วยของความต้านทานแผ่นจะแทน Ω ด้วย Ω/\square เพื่อให้เกิดความแตกต่าง



รูปที่ 2.15 แสดงขนาดของฟิล์มยาว l กว้าง w หนา d

จากรูปที่ 2.15 เป็นการวัดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มแบบสี่เหลี่ยมจัตุรัส โดยวัดที่ผิวหน้าของฟิล์มที่มีรูปแบบใด ๆ ก็ได้ แต่ตำแหน่งของขั้วทั้งสองจะต้องวางเรียงอยู่ในแนวเดียวกัน โดยสองขั้วนอกวัดกระแสไฟฟ้าได้จากสมการดังนี้

$$\rho = \frac{2\pi V}{I} \left[\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right] \quad (2.24)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ s คือช่องว่างระหว่างขั้ว ในกรณีที่ $s_1 = s_2 = s_3$ สมการที่ (2.23) จะเขียนใหม่ได้เป็น

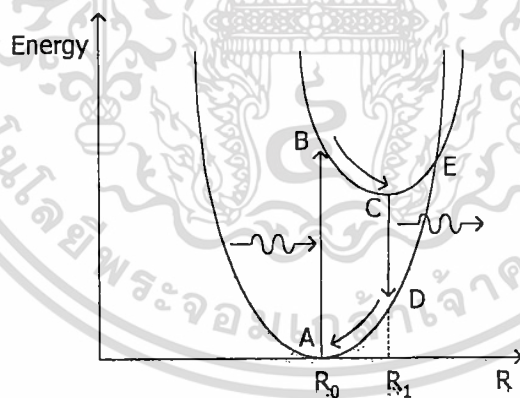
$$\rho = \frac{2\pi SV}{I} \quad (2.25)$$

2.4 โฟโตลูมิเนสเซนซ์ [9,14]

2.4.1 ปฏิกิริยาการแผ่รังสีโฟโตลูมิเนสเซนซ์

เป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวกับการเปล่งแสง นอกเหนือจากการเปล่งแสงชนิดแผ่รังสีความร้อน และชนิดการแผ่รังสีเชเรนคอฟ (cerenkov radiation) การเปล่งแสงลูมิเนสเซนซ์เกิดจากการที่อะตอมหรืออิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากระดับพลังงานสูงลงมาสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า วิธีการกระตุ้นให้พลังงานแก่วัสดุมีได้หลายวิธี เช่น การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต การบอมบ์บาดด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น ซึ่งโฟโตลูมิเนสเซนซ์นี้ แบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

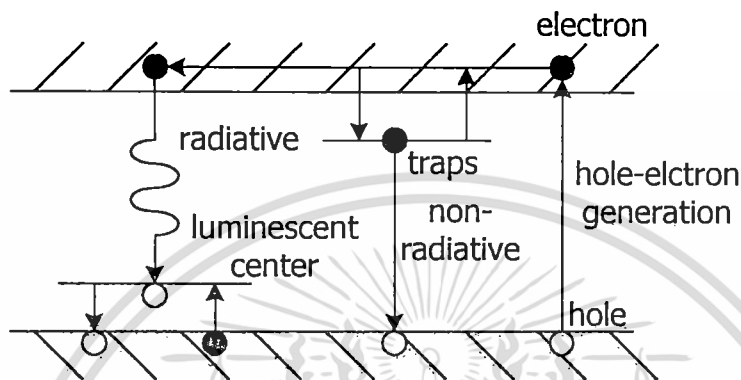
1. ฟลูออเรสเซนซ์ จะเกิดการเปล่งแสงในขณะที่มีการกระตุ้น กล่าวคือ จะมีค่าชีวิตของพาหะ (life time) สั้นๆ ประมาณน้อยกว่าหรือเท่ากับ 10^{-8} วินาที
2. ฟอสฟอเรสเซนซ์ จะเกิดการเปล่งแสงภายหลังที่มีการกระตุ้นจึงมีค่าชีวิตของพาหะ (life time) นานกว่าแบบฟลูออเรสเซนซ์ คืออาจมีค่าประมาณ 10^{-3} วินาที หรืออาจเป็นชั่วโมง



รูปที่ 2.16 แผนภาพแสดงการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน

จากรูปที่ 2.16 จากอิเล็กตรอนที่อยู่ตำแหน่ง A เมื่อดูดกลืนพลังงานโฟตอนจะถูกกระตุ้นจนไปอยู่ที่ตำแหน่ง B และหลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะย้ายสถานะพลังงานไปอยู่ที่ตำแหน่งใหม่ (R_1) และอิเล็กตรอนที่เคลื่อนจากตำแหน่ง B ไปยัง C โดยการปล่อยโฟนอนออกไป (non-radiative) หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะย้ายสถานะพลังงานจากจุด C ไปยัง D และเปล่งแสง (radiative) โดยจะ

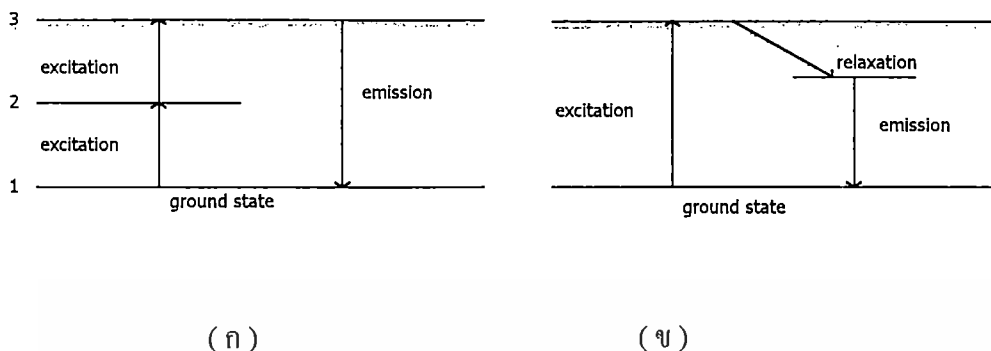
มีโฟตอนเกิดขึ้น และที่ตำแหน่ง D ไอออนรอบ ๆ จะรีแลกเซชันเพื่อกลับไปยังตำแหน่ง R_0 เมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ทำให้การเปล่งแสงหายไป (quenching temperature) อิเล็กตรอนจะไปอยู่ที่ตำแหน่ง E จะทำให้อิเล็กตรอนในสภาวะกระตุ้น (excited state) สามารถกลับมาที่สถานะพื้น (ground state) ได้เลย โดยพลังงานค่าเดิมจะไม่มี การเปล่งแสงออกมา (non-radiative)



รูปที่ 2.17 แสดงกระบวนการการรวมตัวของพาหะที่ทำให้เกิดการเปล่งแสงและไม่เปล่งแสง

จากรูปที่ 2.17 เมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนจะเกิดการเลื่อนไปจากตำแหน่งเดิม หากอิเล็กตรอนนี้ถูกจับไว้ในกับดักอิเล็กตรอน (trap) และย้ายสถานะพลังงานไปยังแถบวาเลนซ์จะเป็นกระบวนการที่ไม่เกิดการเปล่งแสง (non-radiative) แต่ถ้าอิเล็กตรอนนี้ย้ายสถานะพลังงานผ่านที่ศูนย์กลางการเปล่งแสง (luminescent center) จะเกิดการเปล่งแสงออกมา แต่โดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนจะถูกจับไว้ในกับดักอิเล็กตรอน (trap) มากกว่า จึงทำให้สารกึ่งตัวนำไม่ค่อยเกิดการเปล่งแสง

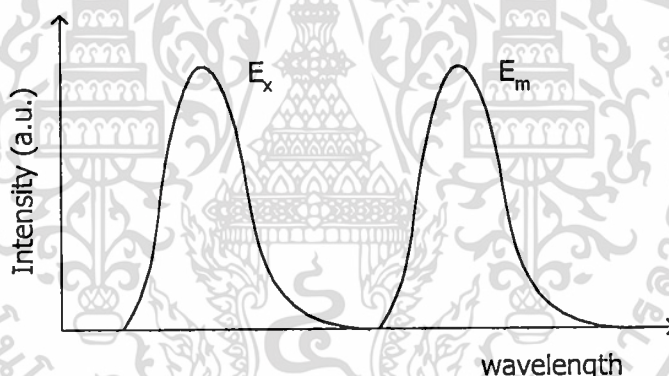
จากปรากฏการณ์การเปล่งแสงแบบปกติ พลังงานที่ถูกปลดปล่อยออกมาในการเปล่งแสงจะมีค่าน้อยกว่าพลังงานกระตุ้น แต่ปรากฏการณ์แอนติ-สโตคพลังงานที่ถูกปลดปล่อยออกมาจะมีค่าสูงกว่าพลังงานกระตุ้น เนื่องจากอะตอมของธาตุบางชนิดมีระดับพลังงานที่อยู่ตรงกึ่งกลางพอดี เมื่อเราใส่พลังงานกระตุ้นที่มีค่าเท่ากับระดับพลังงาน 1 ไป 2 นั้น จะเปรียบเสมือนว่าให้พลังงานกระตุ้นจากระดับพลังงาน 2 ไป 3 ด้วย ดังนั้นในที่สุดอิเล็กตรอนจะย้ายสถานะพลังงานจากระดับพลังงาน 1 ไป 3 เมื่อให้พลังงานกระตุ้นภายในครั้งเดียว และจากนั้นจะย้ายสถานะพลังงานจากระดับพลังงาน 3 มายังระดับพลังงาน 1 โดยปลดปล่อยพลังงานออกมา ดังนั้นพลังงานที่ปลดปล่อยออกมาจึงมีค่ามากกว่าพลังงานกระตุ้นที่ใส่เข้าไป ดังรูปที่ 2.18(ก)



รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงการย้ายสถานะพลังงานของอิลีกตรอน

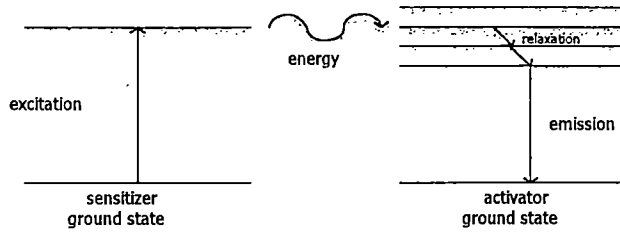
(ก) แอนติสโตก (anti-stoke)

(ข) ปรากฏการณ์การเปล่งแสงแบบปกติ

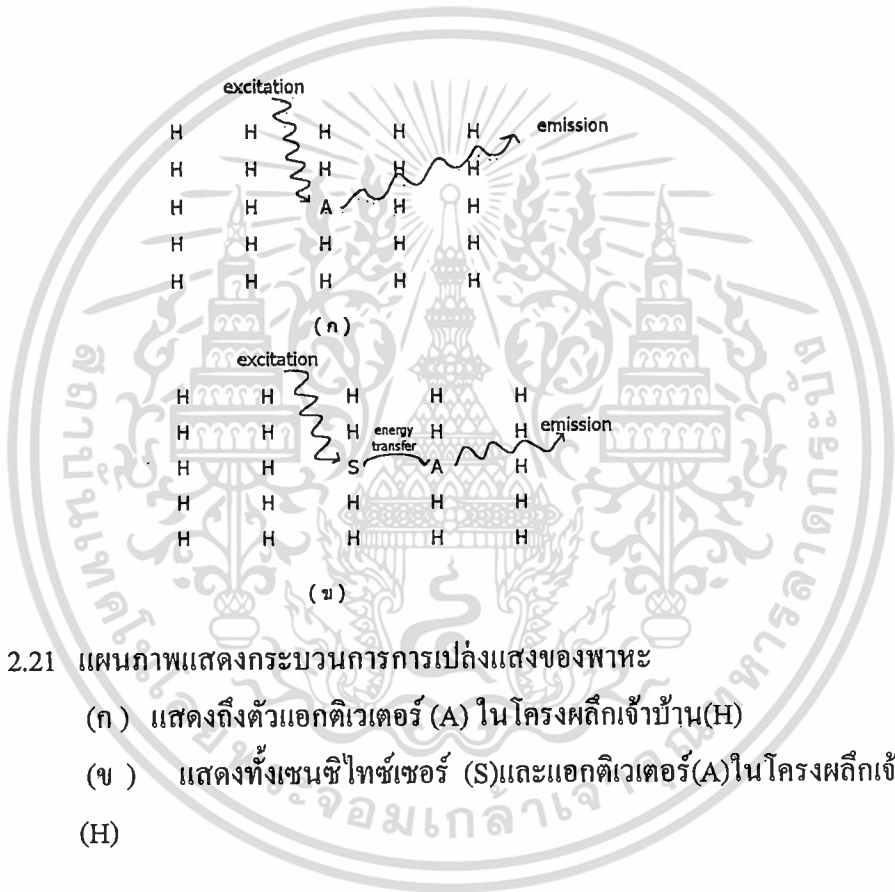


รูปที่ 2.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงที่เปล่งออกมากับความยาวคลื่น

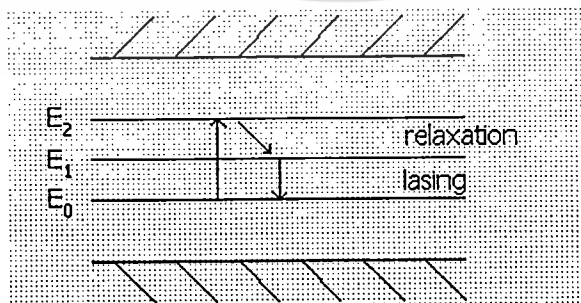
จากรูปที่ 2.19 จะเห็นว่าพลังงานของการเปล่งแสงจะมีค่าน้อยกว่าพลังงานกระตุ้น เราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การเลื่อนไปของสโตก (stoke shift) พลังงานที่หายไปจะถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อนให้กับโครงผลึก (lattice) โดย E_x และ E_m คือ แถบของพลังงานในการกระตุ้นและแถบของพลังงานในการเปล่งแสงตามลำดับ เมื่อไอออนถูกกระตุ้นย้ายสถานะพลังงาน ขึ้นไปที่ระดับพลังงานสูงสุดของสารเจือ จากนั้นจะเกิดการรีแลกเซชัน หลังจากนั้นจะเกิดการปล่อยแสง (lasing) ตกลงมาที่ระดับพลังงานต่ำที่สุดของสารเจือ และจะปล่อยแสงออกมาในตัวของมันเอง



รูปที่ 2.20 แผนภาพแสดงกระบวนการการเปล่งแสงโดยการเจือสาร 2 ชนิด จะมี เซนซีไทซ์เซอร์เป็นตัวดูดกลืนแสง และ แอกติเวเตอร์ เป็นตัวปลดปล่อยแสง โดยรับพลังงานมาจาก เซนซีไทซ์เซอร์



รูปที่ 2.21 แผนภาพแสดงกระบวนการการเปล่งแสงของพาหะ
 (ก) แสดงถึงตัวแอกติเวเตอร์ (A) ใน โครงผลึกเจ้าบ้าน(H)
 (ข) แสดงทั้งเซนซีไทซ์เซอร์ (S)และแอกติเวเตอร์(A)ในโครงผลึกเจ้าบ้าน (H)



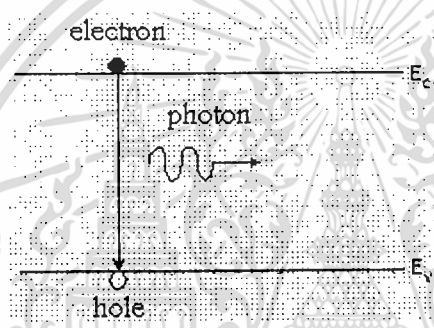
รูปที่ 2.22 แผนภาพแสดงการเปล่งแสงในระดับพลังงานของสารเจือ ที่มีระดับพลังงานภายใน ช่องว่างแถบพลังงานหลายค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 กลไกการเปล่งแสงแบบลูมิเนสเซนซ์

กลไกการเรืองแสงแบบลูมิเนสเซนซ์ เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานสูงลงมาสู่ระดับพลังงานต่ำ และสามารถแบ่งออกเป็นชนิดต่าง ๆ ได้ดังนี้

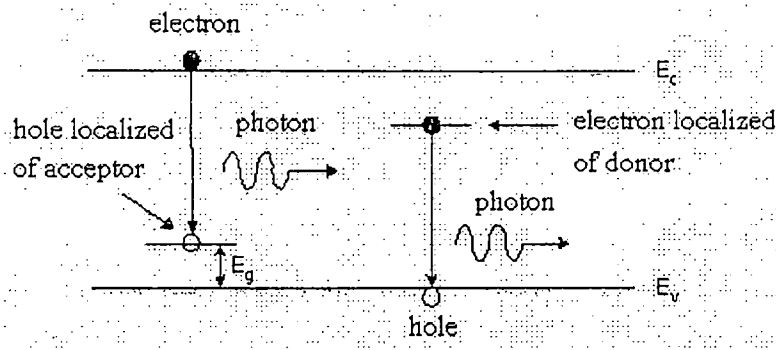
1. การเปล่งแสงที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบนำ รวมตัวโดยตรงกับโฮลในแถบวาเลนซ์ เป็นการเปล่งแสงที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบพลังงานของอิเล็กตรอน (band-to-band transition) กล่าวคือเป็นการรวมตัวกันโดยตรงระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล โดยอิเล็กตรอน ที่อยู่ในแถบนำตกมารวมกับโฮลที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.23 ถ้าวัสดุสารกึ่งตัวนำมีโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap) แสงที่เปล่งออกมาจะมีพลังงานโฟตอนเท่ากับขนาดช่องว่างพลังงาน



รูปที่ 2.23 แผนภาพแสดงการย้ายสถานะพลังงานแบบมีการเปล่งแสงของพาหะอิสระระหว่างแถบนำและแถบวาเลนซ์

2. การเปล่งแสงที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบนำรวมตัวกับ โฮลที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้รับ หรืออิเล็กตรอนที่ถูกจับอยู่ในระดับพลังงานของอะตอมผู้ให้รวมตัวกับ โฮลที่อยู่ในแถบวาเลนซ์

การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนไปยังระดับพลังงานของอะตอมผู้รับหรือไปยังระดับพลังงานของอะตอมผู้ให้ (free carrier-impurity level transition) ตัวอย่างแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 การเปล่งแสงที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนอิสระและโฮลที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้รับ (ชาย) และการเปล่งแสงที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานผู้ให้และโฮลอิสระ (ขวา)

3. การเปล่งแสงที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนที่เป็นแบบสถานะพลังงานแบบโลคอลไลซ์

กล่าวคือ เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนที่เป็นแบบสถานะพลังงานแบบโลคอลไลซ์ (localized states-to-localized states) ตัวอย่างเช่น การเปล่งแสงจากศูนย์กลางชนิดเอฟ (F-centers) ในวัสดุชนิดอัลคาไลเฮไลด์ ซึ่งผลึกของวัสดุชนิดนี้เมื่อถูกอบให้ร้อนภายในบรรยากาศของโลหะตระกูลอัลคาไลน์ (เช่น Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) จะทำให้อะตอมของโลหะอัลคาไลน์แพร่ซึมเข้าไปในเนื้อผลึกอัลคาไลเฮไลด์ และทำให้เนื้อผลึกนั้นมีจำนวนอะตอมชนิดเฮไลด์ (เช่น F, Cl, Br, I, At) ที่ไม่สมดุลกับอะตอมอัลคาไลด์ นั่นคือเปรียบเสมือนกับเกิดช่องว่างที่ขาดอะตอมเฮไลด์จากนั้นเพื่อให้อสภาพทางไฟฟ้าเป็นกลาง อิเล็กตรอนจะวิ่งไปจับอยู่ที่ช่องว่างของเฮไลด์นั้นซึ่งเปรียบเสมือนว่าช่องว่างนั้นเป็นไอออนบวก และอิเล็กตรอนถูกแรงดึงดูดดึงดูดไว้คล้ายกับแบบจำลองอะตอมของไฮโดรเจน และอิเล็กตรอนเหล่านั้นมีสถานะพลังงานอยู่ที่สถานะพื้นต่อนั้นเมื่อฉายแสงเข้าสู่ผลึก แสงนั้นจะไปกระตุ้นให้อิเล็กตรอนกระโดดจากสถานะพื้นให้ขึ้นไปสู่สถานะกระตุ้น จึงเกิดการดูดกลืนแสงขึ้นหลังจากนั้นเมื่ออิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานกลับคืนสู่สถานะพื้นจะมีการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นออกมาจึงทำให้ผลึกนั้นมีสีตามความยาวคลื่นของแสงที่ถูกเปล่งออกมา เราเรียกการเกิดข้อบกพร่องผลึกของโครงสร้างแบบนี้ว่า ศูนย์กลางสี (color center) หรือศูนย์กลางเอฟ (F-center)

4. การเปล่งแสงจากเอ็กซิตอน

เอ็กซิตอน คือคู่ของอิเล็กตรอน-โฮลที่ถูกกระตุ้น แต่พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นนั้นยังมีค่าไม่มากพอที่จะทำให้พาหะทั้งคู่แยกออกจากกันเป็นอิสระได้ กล่าวคือ แรงดึงดูดดึงดูดให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนและโฮลจับคู่กันเป็นคู่ ๆ และระดับพลังงานของทั้งอิเล็กตรอนและโฮลยังอยู่ภายในช่องว่างแถบพลังงาน

เอ็กซิตอน มีสองชนิดคือ

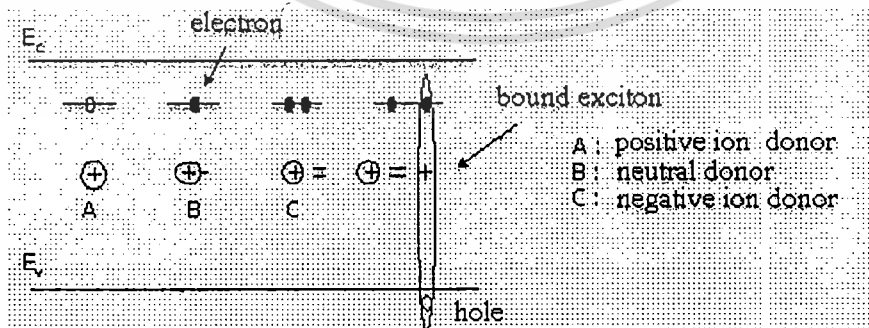
- เอ็กซิตอน ชนิดที่เป็นอิสระ (free exciton) การเปล่งแสงจากเอ็กซิตอน ชนิดอิสระนี้มีค่าพลังงานโฟตอนน้อยกว่าขนาดของช่องว่างพลังงานเล็กน้อย

- เอ็กซิตอน ชนิดที่มีแรงยึดเหนี่ยว (bound exciton) เนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลในเอ็กซิตอน ชนิดนี้อยู่ใกล้กันมากดังนั้นพลังงานโฟตอนของแสงที่ถูกเปล่งออกมาจากการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลจึงมีค่าขนาดของช่องว่างพลังงานมาก

การเปล่งแสงจากเอ็กซิตอนมีลักษณะต่าง ๆ ดังนี้

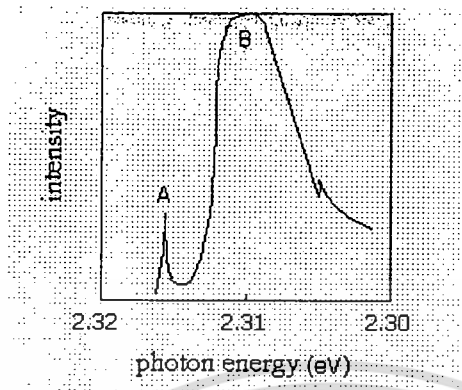
1. การเปล่งแสงจาก เอ็กซิตอนที่ถูกจับ โดยอะตอมผู้ให้

ตัวอย่างเช่น การเจือสารประกอบกึ่งตัวนำชนิด GaP (ตระกูลหมู่ III-หมู่ V) ด้วยอะตอม S (หมู่ VI) จะทำให้อะตอม S เข้าไปแทนที่อะตอม P และอะตอมของ S จะทำหน้าที่เป็นอะตอมผู้ให้ ในสภาพที่อะตอม S จับอิเล็กตรอนไว้ที่นั้นอะตอม S ยังมีสภาพเป็นกลาง แต่ถ้าอะตอม S ปลปล่อยให้อิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปในแถบนำ อะตอม S จะเปลี่ยนสภาพกลายเป็นไอออนบวก ถ้ากำหนดให้สัญลักษณ์ “ \oplus ” แทนไอออนบวก และสัญลักษณ์ “ \ominus ” แทนสภาพ S ที่เป็นกลาง ดังนั้นถ้ามีอิเล็กตรอนอีกตัวหนึ่งมาจับที่อะตอมผู้ให้ที่เป็นกลางนี้จะทำให้อะตอมผู้ให้กลางเปลี่ยนสภาพเป็นลบ ซึ่งสามารถแทนไอออนลบด้วยสัญลักษณ์ “ \ominus ” รูปที่ 2.25 แสดงลักษณะการเกิดเอ็กซิตอนลักษณะดังกล่าว ในสภาพเช่นนี้ ถ้าบังเอิญมีโฮลวิ่งเข้ามาใกล้ไอออนลบนี้ โฮลจะถูกแรงดึงดูดจากไอออนลบดึงดูดไว้ และทำให้เกิดเป็นเอ็กซิตอนชนิดที่มีแรงยึดเหนี่ยว ดังแสดงในรูป 2.25 ด้านริมขวา และถ้าคู่อิเล็กตรอนและโฮลนี้มีการรวมตัวกันก็จะเกิดการเปล่งแสงออกมา รูปที่ 2.26 แสดงตัวอย่างสเปกตรัมการเปล่งแสงจากเอ็กซิตอนชนิดที่มีแรงยึดเหนี่ยว ใน GaP:S



รูปที่ 2.25 แผนภาพแสดงเอ็กซิตอนชนิดที่ถูกจับที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้ให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.26 แสดงสเปกตรัมการเปล่งแสงของเอ็กซิตอนชนิดที่มีแรงยึดเหนี่ยวคู่อิเล็กตรอน-โฮลของ GaP:S

2. การเปล่งแสงจากเอ็กซิตอนที่ถูกจับด้วยกับดักไอโซอิเล็กทรอนิกส์ (isoelectronic trap)

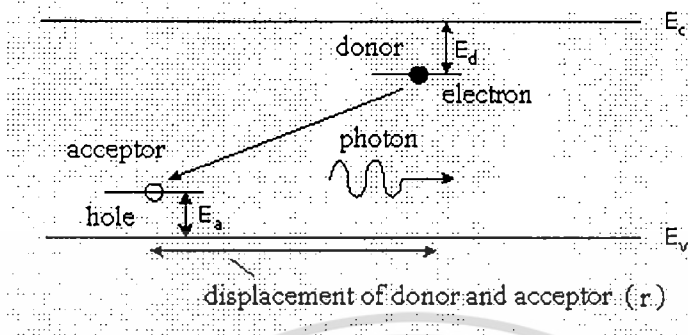
ขอให้พิจารณาตัวอย่างการเติมอะตอม N (หมู่ V) เข้าสู่ GaP ในกรณีนี้อะตอม N จะเข้าไปแทนที่อะตอม P แต่เนื่องจากทั้งอะตอม N และ P เป็นธาตุหมู่ V เหมือนกัน เพราะฉะนั้นสภาพไฟฟ้าจึงเป็นกลางเหมือนเดิม กล่าวคืออะตอม N ไม่ได้ทำหน้าที่เป็นอะตอมผู้ให้ หรือ อะตอมผู้รับแต่อย่างใด แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากอะตอม N มีคุณสมบัติในการดึงดูดอิเล็กตรอนมากกว่า P (เรียกว่าอะตอม N มีค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง) ดังนั้นถ้ามีอิเล็กตรอนในผลึกวิ่งวนมาใกล้อะตอม N ก็จะทำให้อะตอม N จับอิเล็กตรอนไว้ได้ดี ในสภาพเช่นนี้เรากล่าวว่าอะตอมไนโตรเจนนั้นกำลังสร้างกับดักไอโซอิเล็กทรอนิกส์ กับดักชนิดนี้มีสภาพประจุไฟฟ้าเป็นลบ ดังนั้นจึงสามารถมีแรงดึงดูดโฮลซึ่งมีประจุบวกให้เข้ามาใกล้ได้ดีจึงส่งผลให้เกิดเป็นเอ็กซิตอนเข้ามา และอิเล็กตรอนและโฮลใน เอ็กซิตอนชนิดนี้สามารถรวมตัวกันได้ง่ายจึงทำให้ประสิทธิภาพการเปล่งแสงมีค่าสูงมาก ตัวอย่างในกรณีผลึกสารประกอบกึ่งตัวนำชนิด GaP ซึ่งตามปกติเดิมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียง จึงมีประสิทธิภาพของการเปล่งแสงไม่ดีนัก แต่ถ้าเราเติมอะตอม N ไปในผลึก GaP นี้จะสามารถสร้างกับดักไอโซอิเล็กทรอนิกส์ ขึ้นในผลึกได้ และเกิดเอ็กซิตอน และทำให้การรวมตัวของพาหะมีประสิทธิภาพสูงขึ้นมาก เปรียบเสมือนว่าผลึก GaP กลายสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง จึงมีการนำ GaP ไปประดิษฐ์เป็นไดโอดเปล่งแสงอย่างแพร่หลาย และสามารถเปล่งแสงสีแดงที่สว่างมาก ๆ ได้ดี

5. การเปล่งแสงจากคู่ของอะตอมผู้ให้และอะตอมผู้รับ (DA pair)

การเปล่งแสงที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานผู้ให้ และโฮลที่จับอยู่ในระดับพลังงานผู้รับโดยทั่วไปมีประสิทธิภาพดีมาก รูปที่ 2.27 ซึ่งแสดงกลไกการรวมตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของพาหะชนิดนี้ ตัวอย่างได้แก่การโด๊ป GaP ด้วย S ที่เป็นอะตอมผู้ให้ และ C ที่เป็นอะตอมผู้รับ พร้อม ๆ กัน คุณสมบัติของการเปล่งชนิดนี้มีลักษณะเด่นหลายข้อซึ่งพอสรุปได้ดังนี้



รูปที่ 2.27 แผนภาพแสดงการเปล่งแสงที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานระหว่างคู่ของอะตอมผู้ให้และผู้รับ

1. ความน่าจะเป็นของการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮล $W(r)$ ขึ้นกับระยะห่าง (r) ของ อะตอมผู้ให้ และอะตอมผู้รับ โดยที่ถ้า r มีค่าน้อย ๆ การเปล่งแสงก็จะดีดังนี้

$$W(r) = W_{\max} e^{-r/R_d} \quad (2.26)$$

โดยที่ W_{\max} คือ ค่าคงตัว
 R_d คือ ค่ารัศมีของวงจรรโคจรอิเล็กตรอนรอบอะตอมผู้ให้

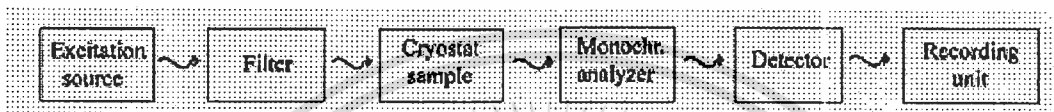
2. พลังงานโฟตอนของการเปล่งแสง มีค่า

$$h\nu = E_g - (E_a + E_d) + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (2.27)$$

โดยที่ E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน
 E_a, E_d คือ ระดับพลังงานของอะตอมผู้รับ และ อะตอมผู้ให้ ตามลำดับ
 q คือ ประจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอน
 ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ

2.4.3 หลักการติดตั้งโฟโตลูมิเนสเซนซ์

พื้นฐานการติดตั้งอุปกรณ์วัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์จะเป็นไปตามไดอะแกรมในรูปที่ 2.28 แหล่งกำเนิดโฟตอนที่ใช้กระตุ้นการเกิดลูมิเนสเซนซ์อาจเป็นเลเซอร์ หรือ หลอดไฟ โดยที่อาจจะ เป็นแบบสเปกตรัมต่อเนื่องหรือพัลส์ก็ได้ ก่อนที่จะใช้โฟตอนเหล่านี้ไปกระตุ้นสารตัวอย่าง (Samples) ต้องใช้ฟิลเตอร์กรองแสงเพื่อเลือกความยาวคลื่นที่ต้องการก่อน ปกติชิ้นสารตัวอย่างมักจะเก็บในที่ที่มีอุณหภูมิต่ำๆ ขณะทำการวัดเพื่อลดปัญหาการเกิดโฟนอน



รูปที่ 2.28 การติดตั้งระบบวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์พื้นฐาน

แสงที่เปล่งออกมาจากชิ้นตัวอย่างจะถูกแยกสเปกตรัมโดยโมโนโครเมเตอร์ (Monochrometer) ก่อนที่จะวัดโดยหัววัดสัญญาณแล้วแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าและส่งต่อไปยังภาคแสดงผล การวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์แบ่งออกได้ 3 รูปแบบคือ

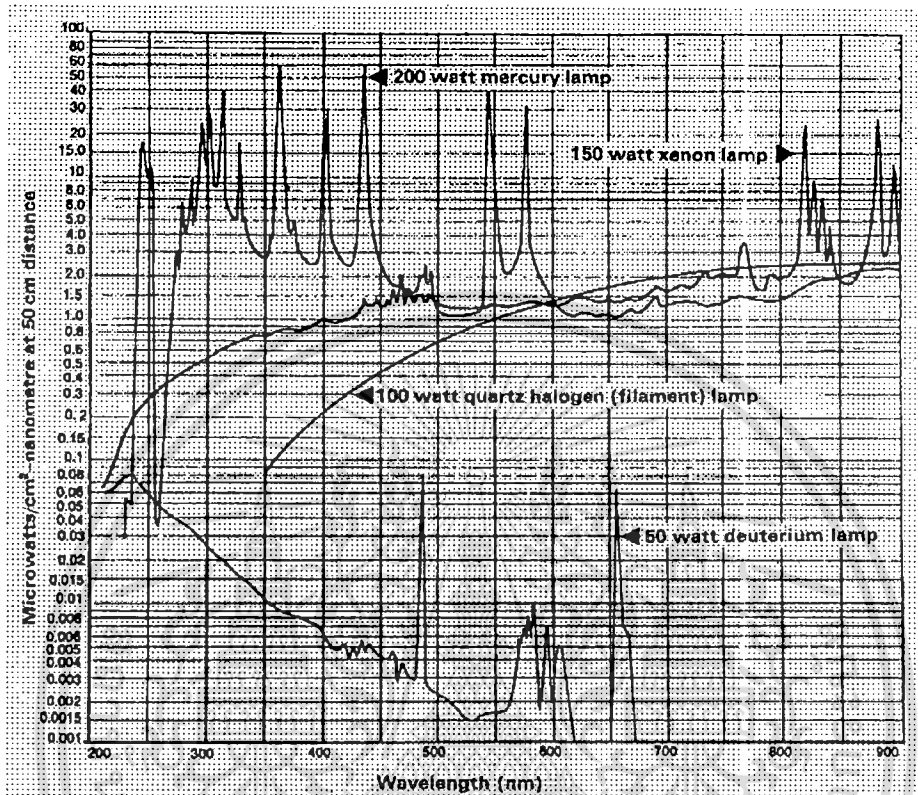
1. กำหนดความยาวคลื่นของโฟตอนที่ใช้กระตุ้นคงที่แล้วทำการสแกนช่วงความยาวคลื่น โฟตอนที่สารตัวอย่างเปล่งออกมา โดยปกติพลังงานโฟตอนที่ถูกปลดปล่อยออกมามักจะมีพลังงานน้อยกว่าพลังงานโฟตอนกระตุ้นซึ่งเป็นไปตามกฎของสโตกส์ (Stoke's law)
2. กำหนดให้หัววัดเลือกวัดความยาวคลื่นโฟตอนคงที่ค่าหนึ่งแล้วทำการสแกนความยาวคลื่นโฟตอนที่ใช้กระตุ้น
3. กำหนดให้ความยาวคลื่นของโฟตอนที่ใช้กระตุ้นและที่ปลดปล่อยออกมาคงที่ และทำการวัดสเปกตรัมการเกิดลูมิเนสเซนซ์ เทียบกับเวลาเมื่อโฟตอนที่ใช้กระตุ้นเป็นพัลส์เดียว

โดยปกติสเปกตรัมในแบบที่ 1 และ 2 ที่ทำการบันทึกก็จะเป็นค่าระหว่างความยาวคลื่นมีหน่วยเป็นนาโนเมตร (nm) กับความเข้มของโฟตอนที่ปลดปล่อยออกมามีหน่วยเป็นหน่วยใดๆ (arbitrary unit, a.u.)

2.4.3.1 พลังงานกระตุ้น

การเลือกแหล่งกำเนิดโฟตอนเพื่อใช้เป็นพลังงานกระตุ้นนั้นขึ้นกับว่าเราต้องการวัดลูมิเนสเซนซ์ในรูปแบบไหน เช่น เลเซอร์ เป็นแหล่งกำเนิดโฟตอนอาพันธ์ มีลำแสงขนาน และเลเซอร์บางชนิดเป็นพัลส์สัญญาณค่อนข้างสั้น เหมาะกับการวัดในรูปแบบที่ 1 และ 3 การใช้เลเซอร์ทำให้มีสัญญาณรบกวนต่ำแต่มีข้อเสียคือ การปรับเลือกช่วงความยาวคลื่นทำได้ยาก การใช้หลอดไฟเป็นการค้าไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก็จะทำให้แก้ปัญหาตรงนี้ได้เนื่องจากมีช่วงความยาวคลื่นกว้าง(broadband) จึงเหมาะกับการวัดในรูปแบบที่ 2 ซึ่งหลอดไฟมีให้เลือกใช้หลายชนิดและหลายความเข้ม ดังแสดงสเปกตรัมในรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 สเปกตรัมของการแผ่รังสีของหลอดไฟแต่ละชนิด ระยะห่าง 50 ซม.

2.4.3.2 การควบคุมอุณหภูมิ

ชิ้นตัวอย่างส่วนมากถูกนำมาใส่ไว้ใน cryostat เพื่อให้สามารถควบคุมอุณหภูมิการวัดได้ ปกติการวัดทำในอุณหภูมิต่ำบางครั้งอาจต่ำถึง 1 K ฉะนั้นจึงจำเป็นต้องปั๊มฮีเลียมเหลวหรือไนโตรเจนเหลวหมุนเวียนผ่านระบบอย่างต่อเนื่องเพื่อดึงพลังงานความร้อนออกไปยังตัวแลกเปลี่ยนความร้อนโดยทั่วไปใช้คอมเพรสเซอร์ซึ่งติดตั้งอยู่ภายนอก(cryogenic) อีกที ภายใน cryostat ชิ้นตัวอย่างจะถูกยึดติดกับแท่งโลหะ (cold finger) พลังงานความร้อนจะถูกถ่ายเทผ่านโลหะแท่งนี้ นอกจากนี้ภายใน cryostat ยังมีสภาพเป็นสุญญากาศประมาณ 10^{-2} torr เพื่อป้องกันการควบแน่นของไอน้ำบนชิ้นตัวอย่างและป้องกันการความร้อนภายนอกถ่ายเทเข้าสู่ระบบภายใน ตัว cryostat นี้จะมีช่อง(window) ทางเข้าและออกของโฟตอนที่ใช้กระตุ้นและปลดปล่อยออกมาจากชิ้นตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สารที่ใช้ทำความเย็นภายในตัว Cryogenic ที่ความดัน 1013 mbar

	^3He	^4He	H_2	Ne	N_2	Ar
T_{boil} (K)	3.2	4.2	20.4	27.1	77.3	87.3
ρ (kg m^{-3})	59	125	71	1024	804	1399
c_p at T_{boil} ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)		4.4	9.3	1.8	2.0	1.1
$V_{\text{gas}}/V_{\text{liquid}}$	438	699	788	1338	644	785
I_v (kJ kg^{-1})	7	21	448	87	199	163

2.4.3.3 หัววัดสัญญาณและหน่วยประมวลผล

การเปลี่ยนพลังงานโฟตอนที่ขึ้นตัวอย่างปกติปล่อยออกมาไปเป็นสัญญาณไฟฟ้าที่มีปัจจัยทางฟิสิกส์หลายอย่างที่มีผลต่อการวัด สมบัติที่สำคัญของหัววัด(detector) ที่ทั่วไปได้แก่

1. ความไว (sensitivity) โดยทั่วไปคือค่ากระแสในหน่วยแอมแปร์ที่เกิดขึ้นเทียบกับพลังงานของโฟตอนที่ตกกระทบในหน่วยวัตต์ บางครั้งเรียกว่า ประสิทธิภาพเชิงควอนตัม
2. ช่วงความยาวคลื่นที่วัดได้
3. ค่าอัตราส่วนสัญญาณที่วัดต่อสัญญาณรบกวน(signal to noise ratio) ปกติเกิดจากโฟตอนที่มาจากแหล่งกระตุ้น
4. การตอบสนองในการเปลี่ยนพลังงานโฟตอนไปเป็นสัญญาณไฟฟ้าเมื่อโฟตอนที่มาตกกระทบมีลักษณะเป็นพัลส์
5. ความเป็นเชิงเส้นในช่วงความยาวคลื่นที่วัด

หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube) เป็นหัววัดที่มีการตอบสนองต่อโฟตอนในช่วงความยาวคลื่นกว้างมากประกอบด้วยโฟโตแคโทด(photo cathode) ไดโนด(dynode) แอโนด(anode) โดยส่วนโฟโตแคโทดจะเป็นตัวรับแสงหรือโฟตอนเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริกขึ้นโดยโฟโตอิเล็กตรอนจะถูกเร่งไปยังขั้วไดโนดที่หนึ่ง ซึ่งจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นเนื่องจากการชน แล้วถูกเร่งต่อไปยังไดโนดที่สองและสามทำให้เกิดอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นเป็นทวีคูณปกติค่าอัตราขยายกระแส(gain) จะอยู่ที่ 10^7 ถึง 10^{10} เท่า และความไวในการเปลี่ยนพลังงานโฟตอนเป็นสัญญาณไฟฟ้าอยู่ที่ 10^{-9} วัตต์ สัญญาณทั้งหมดที่ได้จะถูกส่งต่อไปยังหน่วยประมวลผลซึ่งโดยมากมักจะเป็นคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์และแสดงผลออกมา

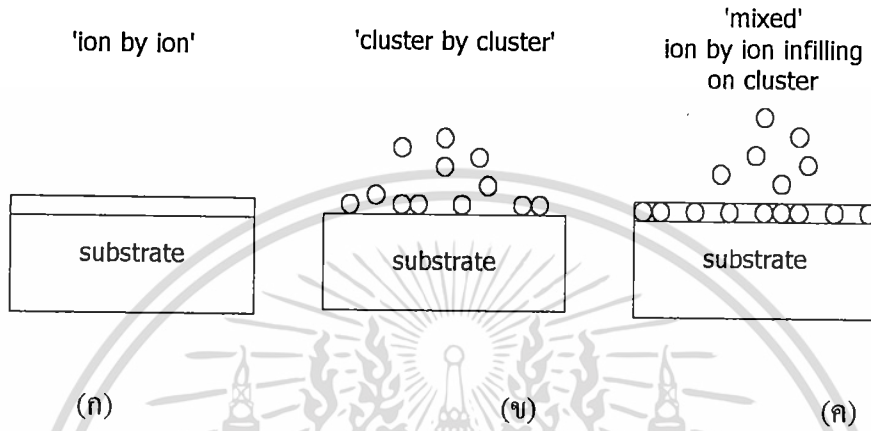
2.5 การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์โดยใช้เทคนิคการอบสารละลายเคมี

2.5.1 กระบวนการเกิดปฏิกิริยา [6,8]

ในการเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์สามารถทำได้ด้วยวิธีการอบสารละลายเคมีโดยการจุ่มฐานรองรับซึ่งเป็นกระจกสไลด์ ซึ่งสารละลายที่ใช้ประกอบไปด้วย ไทโอยูเรีย ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) เกลือแคดเมียมซัลเฟต (CdSO_4) ซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) ซึ่งจะให้อิออนของซัลเฟอร์ (S^{2-}), ไอออน

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

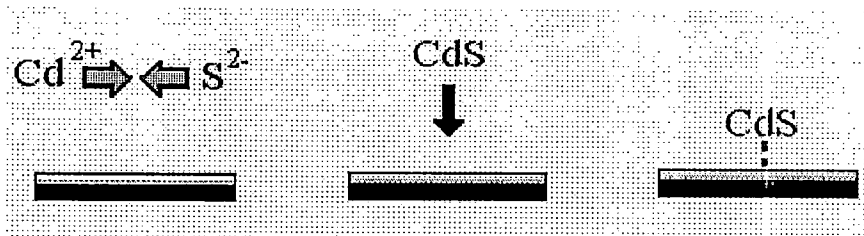
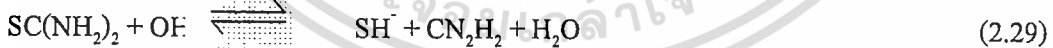
ของแคดเมียม (Cd^{2+}) และไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) ตามลำดับ โดยในการเตรียมฟิล์มนี้จะมีค่า pH ของสารละลายในอ่างประมาณ 10.6 - 11.8 ซึ่งในการเตรียมฟิล์มบางจะเกิด Cd^{2+} , Zn^{2+} อย่างช้า ๆ โดย Zn^{2+} จะเข้าไปแทน Cd^{2+} ทำให้เกิดฟิล์มบาง $Cd_xZn_{1-x}S$ ได้ ซึ่งในโครงการพิเศษนี้เราใช้ค่า Zn ที่มีอัตราส่วนผสมทางเคมีดังต่อไปนี้ โดย $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95$ และ 1.0 ตามลำดับ โดยในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางคาดว่าจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



รูปที่ 2.30 แผนภาพแสดงกลไกในการเกิดผลึกเป็นฟิล์มบาง
 (ก) กระบวนการเฮเทอโรอีพิตอกซี
 (ข) กระบวนการโฮโมอีพิตอกซี
 (ค) กระบวนการผสมระหว่างเฮเทอโรอีพิตอกซีและโฮโมอีพิตอกซี

การเกิด CdS

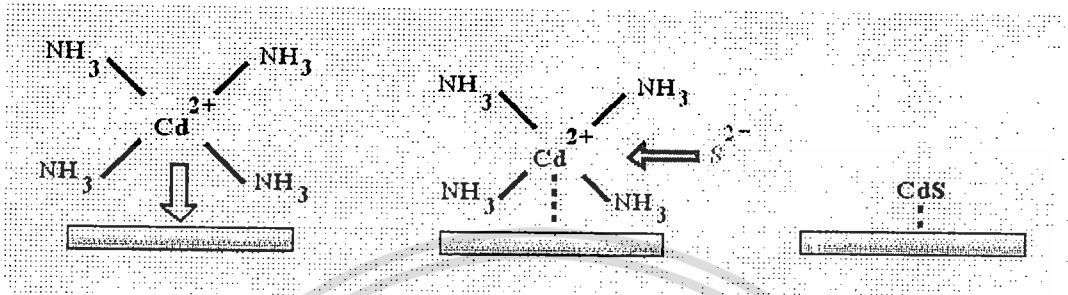
◇ กระบวนการโฮโมอีพิตอกซี



รูปที่ 2.31 แสดงการเกิดฟิล์ม CdS บนฐานรองรับโดยกระบวนการโฮโมอีพิตอกซี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

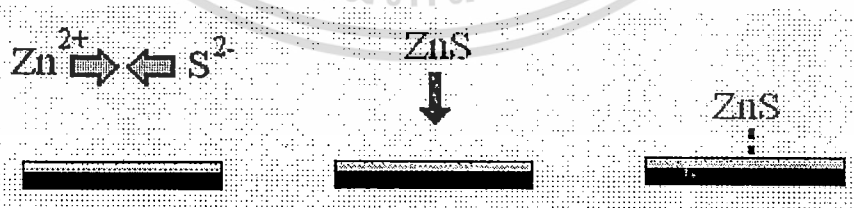
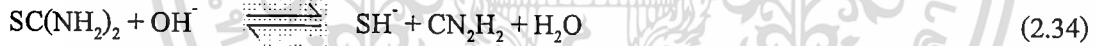
◇ กระบวนการเฮเทอโรจีเนียส



รูปที่ 2.32 แสดงการเกิดฟิล์ม CdS บนฐานรองรับโดยกระบวนการเฮเทอโรจีเนียส

การเกิด ZnS

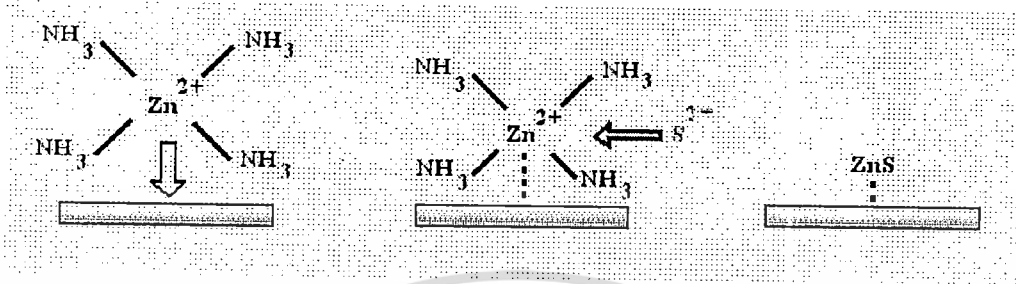
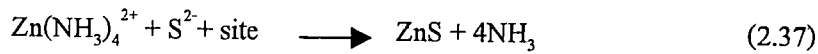
◇ กระบวนการโฮโมจีเนียส



รูปที่ 2.33 แสดงการเกิดฟิล์ม ZnS บนฐานรองรับโดยกระบวนการโฮโมจีเนียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

◇ กระบวนการเสทเทอโรจีเนียส



รูปที่ 2.34 แสดงการเกิดฟิล์ม ZnS บนฐานรองรับโดยกระบวนการเสทเทอโรจีเนียส

จากปฏิกิริยาข้างต้นจึงสรุปได้ว่าการเกิดฟิล์มบาง $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ แบบเสทเทอโรจีเนียส คือ



2.5.2 การเกิดฟิล์มบางของ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ บนกระจกใส

ในการตกผลึกของ CdS และ ZnS ค่าผลผลิตการละลาย (solubility product ; K_{sp}) และค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant ; K_e) ทั้งของ CdS และ ZnS มีค่าแตกต่างกัน ดังนั้น อัตราเร็วในการตกผลึกของ ZnS จึงช้ากว่าของ CdS ในการตกผลึกจึงเกิดกลไกได้ 2 แบบ ด้วยกันดังนี้ คือ

1. กลไกการตกผลึกภายในเนื้อสาร โดยจะเรียกว่าการตกผลึกแบบโฮโมจีเนียส (homogeneous precipitation) หรือกลไกการจับตัวกันแบบกลุ่มก้อนต่อกุ่มก้อน (cluster by cluster) ซึ่งจะมาจับตัวอยู่บนผิวหน้าของฐานรองรับดังรูปที่ 2.36 และ 2.38
2. กลไกในการตกผลึกที่เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของฐานรองรับ เรียกว่า ไอออนต่อไอออน (ion by ion) หรือการตกผลึกแบบเสทเทอโรจีเนียส (heterogeneous precipitation) ซึ่งตัว Cd^{2+} หรือ Zn^{2+} จะไปจับกับ NH_3 กลายเป็น $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ หรือ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ แล้วก็เคลื่อนที่มายังตำแหน่ง site บนผิวฐานรองรับเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอน (adsorption) ทำให้โมเลกุลของแอมโมเนียหลุดออกมาในขณะที่ไอออน S^{2-} ที่อยู่บริเวณนั้นจะสร้างพันธะรวมตัวกับแคดเมียมไอออนหรือสังกะสีไอออนกลายเป็น CdS หรือ ZnS ดังรูปที่ 2.37 และ 2.39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากผลของความสามารถในการละลายของทั้ง CdS และ ZnS มีค่าต่ำมาก ดังนั้นการควบคุมการตกผลึก สามารถทำได้โดยการควบคุมความเข้มข้นของไอออนอิสระ Cd^{2+} กล่าวคือต้องเลือกตัวแทนเชิงซ้อน (complexing agent) ที่เหมาะสมเพื่อที่จะปลดปล่อยไอออน Cd^{2+} และ Zn^{2+} ในปริมาณความเข้มข้นน้อยมาก ซึ่งในที่นี้คือ NH_3 ซึ่งจะรวมตัวกับ Cd^{2+} และ Zn^{2+} กลายเป็นไอออนเชิงซ้อน (complexing ions) ลดกระบวนการเกิดฟิล์มแบบโฮโมจีเนียส ซึ่งจะเป็นพารามิเตอร์สำคัญในการควบคุมอัตราการเกิดและคุณภาพ นอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นของ NH_3 ยังช่วยลดคอลลอยด์ $Cd(OH)_2$ และ $Zn(OH)_2$ ซึ่งเป็นสิ่งที่เราไม่ต้องการในปฏิกิริยาอีกด้วย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการทดลองและผลการทดลอง

ในโครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ ($Cd_{1-x}Zn_xS$) โดยวิธีการอบสารละลายเคมี และศึกษาสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่างๆทั้งกรณีเมื่อไม่มีการแอนนัลและเมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ซึ่ง ได้แก่ ศึกษาลักษณะของโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ศึกษาลักษณะของโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคและวัดความหนาของฟิล์มบาง โดยการถ่าย SEM ศึกษาคุณสมบัติทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณเพื่อหาค่าประกอบอะตอมของธาตุต่างๆที่อยู่ภายในฟิล์มบางโดยเทคนิค EDS และศึกษาการส่งผ่านแสง เพื่อศึกษาลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานของฟิล์มบางและคำนวณค่าช่องแถบพลังงาน (E_g) ศึกษาโฟโตลูมิเนสเซนซ์วัดความต้านทานแผ่น โดยวิธี 2 ขั้วเชิงเส้น นอกจากนี้ยังได้หาค่าพลังงานกระตุ้นของระดับพลังงานในช่องว่างแถบพลังงาน จากการวัดความต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิอีกด้วย

3.1 ขั้นตอน การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์

อุปกรณ์หลัก คือแท่นยึดแผ่นรองรับทำด้วยเทฟลอน (taflon) ซึ่งเซาะร่องไว้ 8 ร่อง สำหรับแผ่นกระจกสไลด์ให้อยู่ในแนวตั้ง แท่งเทฟลอนจะถูกยึดด้วยแท่งแก้วตัน ซึ่งต่อเชื่อมเข้ากับมอเตอร์ แล้วทำให้แท่นยึดแผ่นรองรับหมุนไปด้วยในขณะที่เคลือบฟิล์มบางในอัตราเร็วที่คงที่ประมาณ 60 รอบ/นาที อ่างน้ำ (bath) ที่ใช้ในการทดลองสามารถปรับและควบคุมอุณหภูมิได้ถึง 100°C ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.1 ปรับให้มีอุณหภูมิคงที่ที่ 80°C นอกจากนี้ยังใช้เครื่องอัลตราโซนิก มาช่วยในการกำจัดตะกอนที่ไม่ต้องการที่ติดอยู่บนฟิล์มที่เตรียมได้บนแผ่นรองรับ

3.1.1 การเตรียมฐานรองรับ

ฐานรองรับที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ โดยวิธีการอบสารละลายเคมี แผ่นกระจกสไลด์ที่ใช้มีความกว้างและความเป็น 12 และ 25 mm ตามลำดับ มีขั้นตอนดังนี้

1. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน
2. ล้างแผ่นสไลด์ด้วย TCE
3. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยอะซิโตน
4. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเอทานอล
5. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปกัดด้วยกรด HF 10% เป็นเวลา 10 นาที และล้างด้วยน้ำปอดประจุ
6. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ในน้ำปอดประจุด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที จำนวน 3 ครั้ง
7. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปอบในเตาที่มีอุณหภูมิประมาณ 95°C เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากทำการอบแผ่นสไลด์แล้ว จึงนำแผ่นกระจกสไลด์ที่ได้ขึ้นไปทำการเคลือบฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ โดยวิธี CBD ซึ่งขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนดังนี้

3.1.2 วิธีการเตรียมฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ [7]

ในการเตรียมฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ โดยวิธีการออบสารละลายเคมี เราจะต้องใช้สารเคมีดังนี้ $CdSO_4 + ZnSO_4$, $SC(NH_2)_2$, NH_3 และไฮดราซีนจำนวน 0.01, 0.05, 1.5, 3 M ตามลำดับ ปริมาตร 10, 10, 16.8, 27.3 ml. ตามลำดับ เสร็จแล้วเติมน้ำปอดประจุในสารละลายทั้งหมดนั้นจนมีปริมาตร 150 ml. ซึ่งมีขั้นตอนโดยละเอียดดังต่อไปนี้

1. ชั่งสารตั้งต้น เกลือแคดเมียมซัลเฟต [$CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$], เกลือซิงค์ซัลเฟต [$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$] ไทโอยูเรีย $SC(NH_2)_2$ ตามที่คำนวณไว้ และเตรียมแอมโมเนียและไฮดราซีน ปริมาตร 16.8 และ 27.3 ml. ตามลำดับ โดยอัตราส่วนของ Zn คือ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95, 1.0 ตามลำดับ
2. ละลายเกลือแคดเมียมซัลเฟต และเกลือซิงค์ซัลเฟตเข้าด้วยกันในน้ำปอดประจุ 10 ml. ที่อุณหภูมิห้อง
3. ละลายเกลือไทโอยูเรียในน้ำปอดประจุ 10 ml. เข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้อง
4. นำกระจกสไลด์ที่ยึดด้วยเทฟลอนที่ได้เตรียมไว้แล้ว ใส่งในบีกเกอร์ที่มีน้ำปอดประจุอยู่ประมาณ 100 ml. ซึ่งแช่อยู่ในอ่างปรับอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ $80^\circ C$
5. เปิดสวิทซ์สเต็ปปีงมอเตอร์ให้หมุนแท่นยึดฐานรองรับตลอดเวลา ด้วยอัตราเร็วประมาณ 60 รอบ/นาที
6. เทสารละลายแคดเมียมซัลเฟต และ ซิงค์ซัลเฟต 10ml. ที่เตรียมไว้ลงไปบีกเกอร์ จากนั้นเทแอมโมเนีย ไฮดราซีน และไทโอยูเรีย ที่เตรียมไว้ลงไปบีกเกอร์ตามลำดับ จากนั้นเติมน้ำปอดประจุจนสารละลายในบีกเกอร์มีค่าประมาณเป็น 150 ml.
7. เมื่อสารละลายเริ่มเปลี่ยนสี ให้วัดค่า pH ของสารละลายในบีกเกอร์ซึ่งจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 11.6 จากนั้นรอเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง โดยระหว่างรอให้คอยควบคุมอัตราการหมุนของแท่นยึดแผ่นสไลด์ และอุณหภูมิของอ่างน้ำให้คงที่อยู่เสมอ และต้องคอยเติมน้ำในอ่างปรับอุณหภูมิให้มีปริมาณเท่ากับสารละลายในบีกเกอร์อยู่เสมอ
8. เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง ให้นำแท่นยึดฐานรองรับออกจากตู้ทดลองจะเห็นฟิล์มบางเคลือบบนแผ่นกระจกสไลด์ นอกจากนี้พบว่ามีคอลลอยด์ของแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ เกาะอยู่ที่ ผิวหน้าของฟิล์มบาง และตกตะกอนอยู่ที่ก้นบีกเกอร์
9. นำฐานรองรับที่เคลือบฟิล์มบางใส่งในบีกเกอร์ที่มีน้ำปอดประจุอยู่ประมาณ 200 ml. แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกประมาณ 10 นาที แล้วเปลี่ยนน้ำในบีกเกอร์ทำการเขย่าอีก 2 ครั้งครั้งละ 10 นาที เพื่อขจัดคอลลอยด์ของแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ที่เกาะอยู่ที่ผิวหน้าของฟิล์มบาง

ออกจากฟิล์มบางให้หมด

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของสำนักงานวิจัยแห่งชาติ (วช.) เพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรรมใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาเคลือบอีก 5 ครั้ง ตามขั้นตอนที่ 1-9 ตามลำดับ หลังจากเคลือบครบ 6 ครั้งแล้ว นำฟิล์มบางมาเป่าให้แห้งด้วยความร้อนจากไดร์เป่าผม
11. เตรียมฟิล์มบางตามขั้นตอนที่ 1-10 ให้ได้ประมาณ 240 ชิ้น เพื่อยืนยันผลการทดลอง
12. นำฟิล์มบางทุกอัตราส่วนของ Zn ที่เตรียมได้มาทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 100 , 200 , 300 , 400 , 500 °C ตามลำดับภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

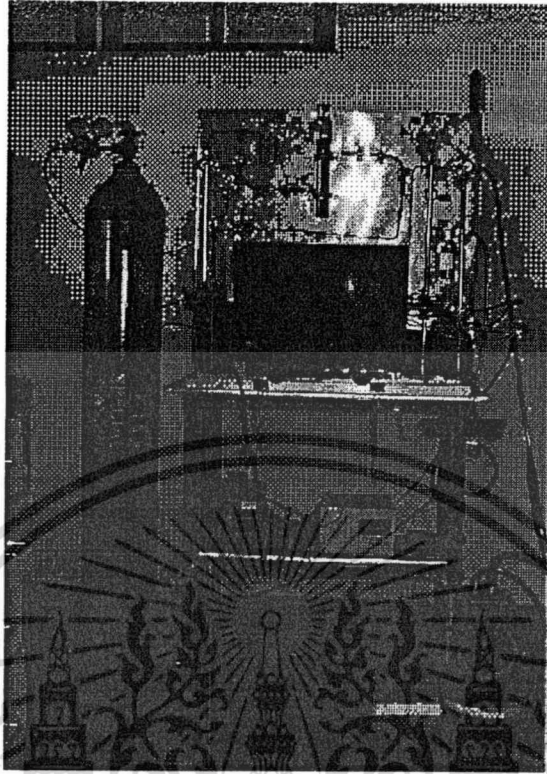
ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นทั้งหมดตามเงื่อนไขต่างๆ

อัตราส่วนผสมของ Zn (x)	ปริมาณสารตั้งต้น				
	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (g)	NH_3 (ml)	$\text{N}_2\text{H}_3\text{OH}$ (ml)
0.0		0.0000	0.5709	16.84	27.3
0.2	0.3078	0.0862	0.5709	16.84	27.3
0.4	0.2308	0.1725	0.5709	16.84	27.3
0.6	0.1539	0.2587	0.5709	16.84	27.3
0.8	0.0769	0.3450	0.5709	16.84	27.3
0.9	0.0384	0.3881	0.5709	16.84	27.3
1.0	0.0000	0.4313	0.5709	16.84	27.3



รูปที่ 3.1 แสดงการเตรียมฟิล์มในอ่างปรับอุณหภูมิ

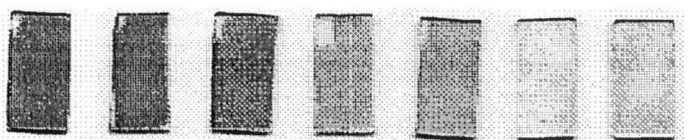
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แสดงระบบเตาแอนนีลในบรรยากาศไนโตรเจน

3.1.3 ลักษณะของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่เตรียมได้

จากการสังเกตขณะทำการเตรียมฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ พบว่าหลังจากเตาละลายลงไปหมดสารละลายจะมีสีขาวขุ่นแล้วพอตักครู่จะกลายเป็นสีเหลือง และเมื่อปริมาณ Zn ที่เจือลงไปมากขึ้นสีของสารละลายจะอ่อนลงอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้เมื่อ Zn มากขึ้น ยังทำให้ปฏิกิริยาการเกิดฟิล์มบนกระจกสไลด์ลดน้อยลงอีกด้วย เมื่อนำกระจกสไลด์ออกจากบีกเกอร์หลังจากเคลือบฟิล์มไปแล้ว 1 ชั่วโมง พบว่ามีอนุภาคจับที่ผิวสไลด์ตะกอนดังนั้นจึงต้องนำสารตัวอย่างมาล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิกทุกครั้งที่ทำกรเคลือบฟิล์ม เมื่อเตรียมฟิล์มเสร็จสิ้นทุกกระบวนการแล้วพบว่าฟิล์ม CdS มีสีเหลืองเข้มและมีสีอ่อนลงตามปริมาณการเจือ Zn ลงไปมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.1

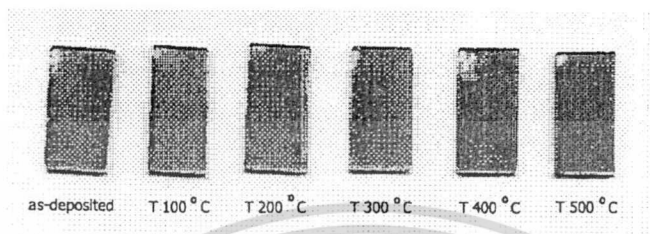


x = 0.0 x = 0.2 x = 0.4 x = 0.6 x = 0.8 x = 0.9 x = 1.0

รูปที่ 3.3 ฟิล์มบาง CdZnS ที่เตรียมโดยวิธี CBD

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรเวศน์บุรีรัมย์ เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

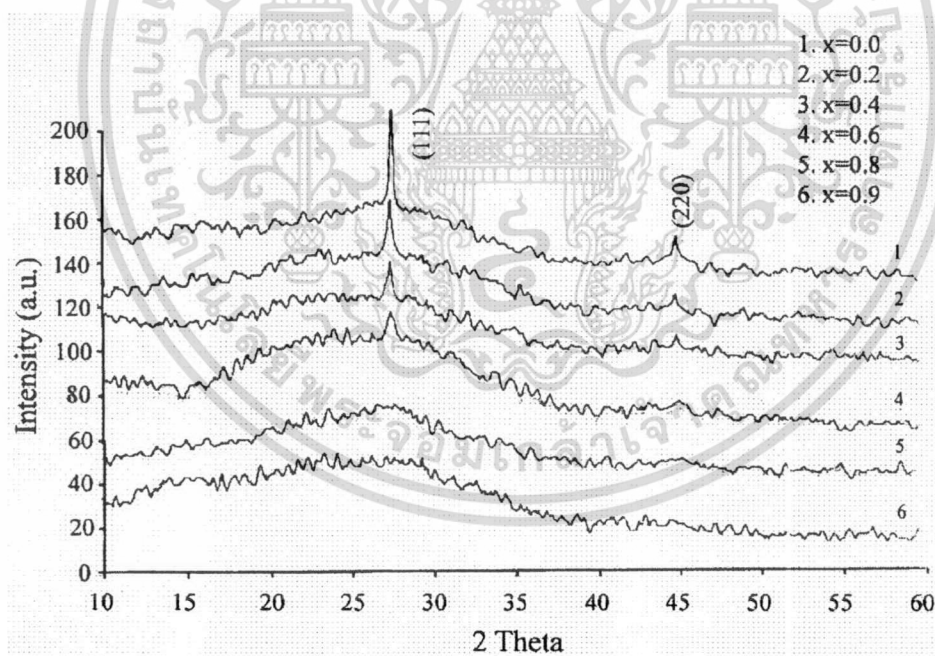
เมื่อนำฟิล์ม $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ ที่เตรียมได้มาแอนนัลในบรรยากาศของไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 °C ตามลำดับ พบว่าฟิล์มที่ผ่านการแอนนัลมีสีเข้มขึ้นและความมันวาวลดลงตามอุณหภูมิที่แอนนัล ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ฟิล์มบาง $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

3.2 การศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$

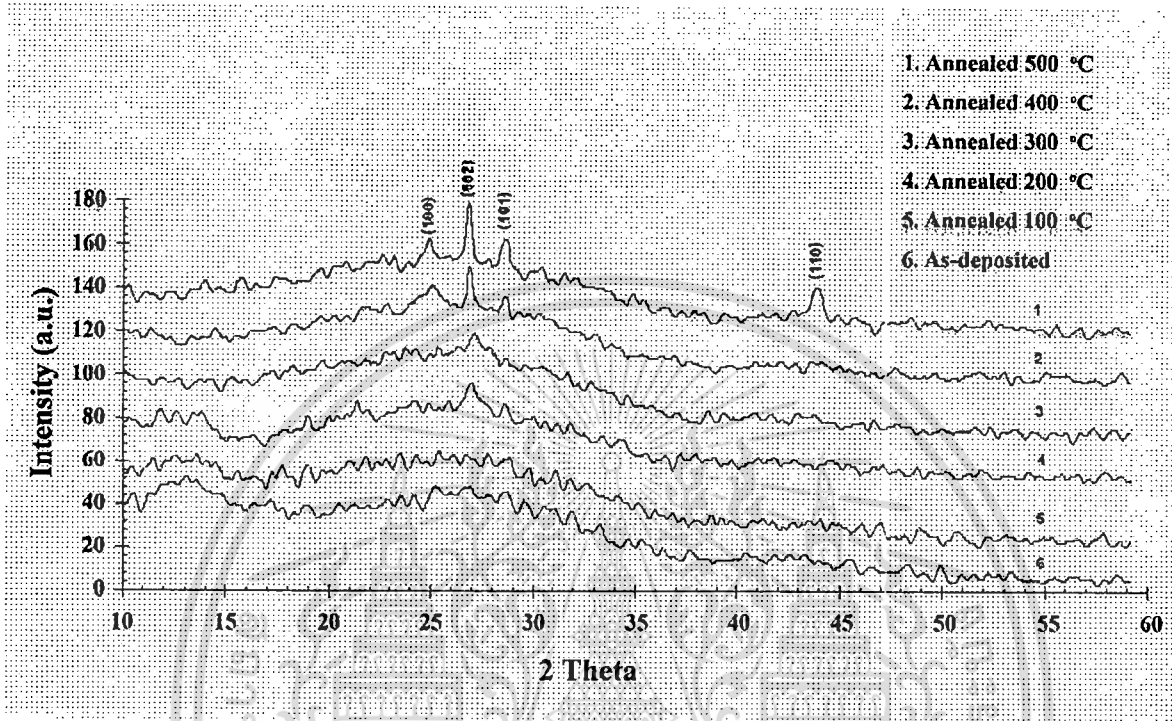
3.2.1 การวิเคราะห์ฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ เชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 3.5 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 0.9

จากรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง $CdS-ZnS$ ที่ยังไม่ผ่านการแอนนัลพบว่ากรณี CdS ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27 องศาและ 45 องศา สำหรับพีคแรกนั้นเกิดจากการเลี้ยวเบนเนื่องจากระนาบ (002)H หรือ (111)C ส่วนพีคที่สองนั้นเกิดจากการเลี้ยวเบนเนื่องจากระนาบ (110)H หรือ (200)C แต่พอเจือ Zn เพิ่มมากขึ้นปรากฏว่าความเข้มการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีค่าไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลดลงตามปริมาณการเจือ Zn ในฟิล์มบาง จนกระทั่งที่สัดส่วน $x=0.8$ ฟิล์มบาง CdS-ZnS จึงเริ่มแสดงสมบัติความเป็นอะมอर्फัสให้เห็นสังเกตได้จากไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนใดๆ ให้เห็นเลยดังรูปที่ 3.5

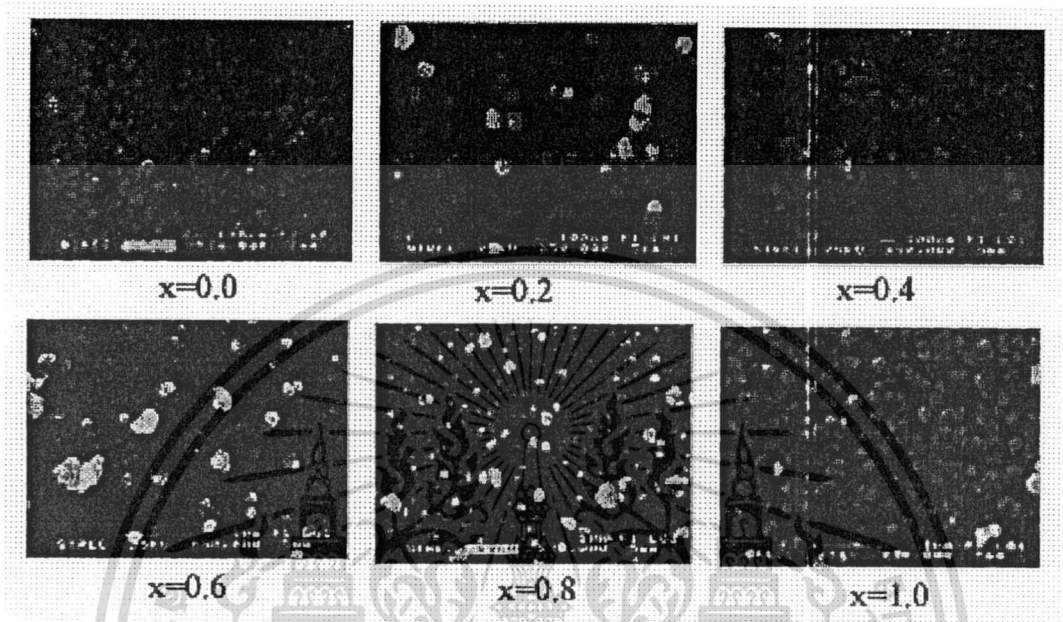


รูปที่ 3.6 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ เมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส

สำหรับกาวเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์ม $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่สัดส่วน $x=0.4$ ที่แอนนัลในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาทีในรูปที่ 3.6 พบว่าที่อุณหภูมิแอนนัลช่วงอุณหภูมิ 100-300 °C ปรากฏพีคเดี่ยวที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 27 ซึ่งระบุได้ว่าเป็นการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) C และเมื่ออุณหภูมิประมาณ 400 °C เริ่มปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 25, 27 และ 29 องศา ซึ่งระบุได้ว่าเป็นการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (100)H, (002)H และ (101)H ของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 45 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (110)H เมื่อแอนนัลถึง 500 °C อีกด้วย

3.3 การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง

3.3.1 การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยวิธี SEM



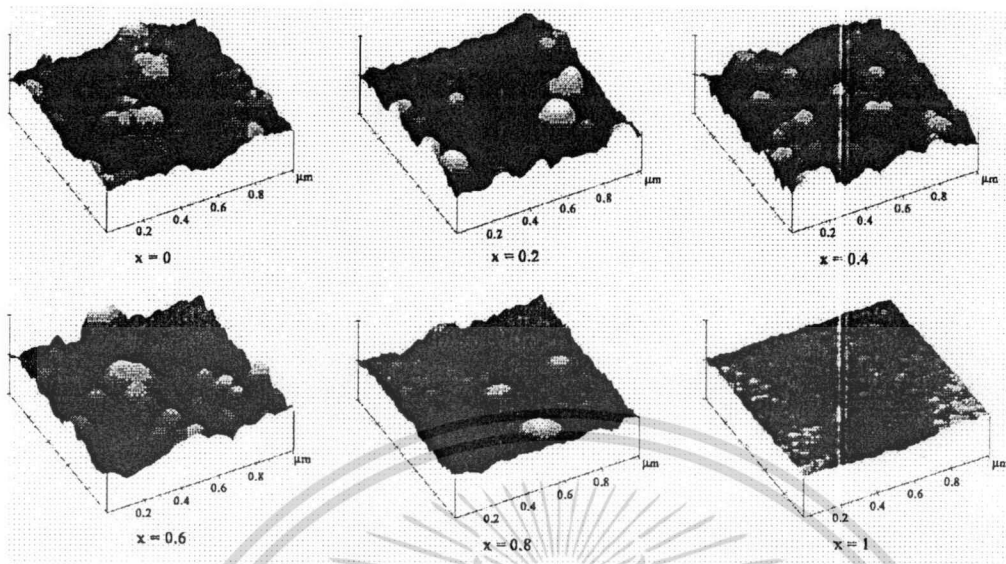
รูปที่ 3.7 แสดงภาพ SEM ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ในสัดส่วน $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0

จากภาพถ่าย SEM ที่ถ่ายได้ในรูปที่ 3.7 ฟิล์ม CdS มีลักษณะผิวหน้าเรียบ เกรนใหญ่ มีความสม่ำเสมอ แต่พอเจือ Zn เข้าไปมากลักษณะเกรนที่ได้จะเล็กลงตามสัดส่วนของปริมาณ Zn ที่เจือลงไป จนกระทั่งสัดส่วน $x=1.0$ ฟิล์มที่ได้มีลักษณะผิวหน้าไม่เรียบคล้ายตะกอนเกาะติดอยู่

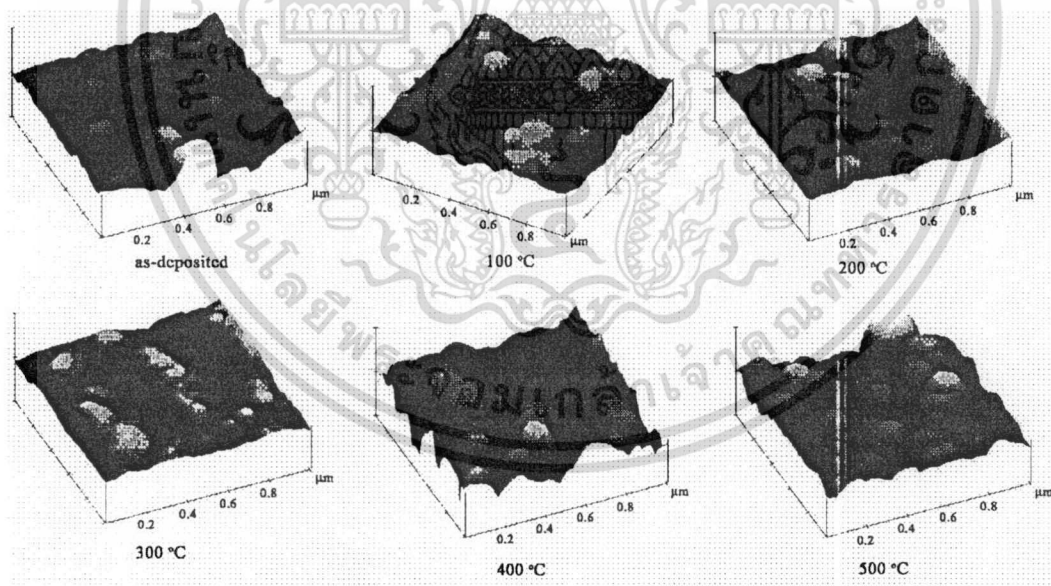
3.3.2 การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยวิธี AFM

ภาพ AFM 3 มิติ ได้จากเครื่อง Digital Instrument nanoscope model 5000-1/NTSC รูปที่ 3.8 แสดงภาพ AFM 3 มิติ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้อันนิต ซึ่งจะเห็นว่าขนาดของเกรนมีแนวโน้มลดลง เมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับรูปที่ 3.9 แสดงผิวหน้าของฟิล์มบางที่ค่า x เท่ากับ 0.4 ซึ่งจะเห็นได้ชัดว่าความหยาบของผิวหน้าจะมีค่าน้อยในช่วงอุณหภูมิอันนิต 200- 300°C ส่วนที่อุณหภูมิอันนิต 400°C จะมีลักษณะที่แตกต่างออกไปซึ่งน่าจะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจากคิวบิกเป็นเฮกซะ โกนอล และได้มีผู้พบเห็นมาแล้วใน ฟิล์มบาง CdS [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 3.8 แสดงภาพ 3 มิติของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนัล

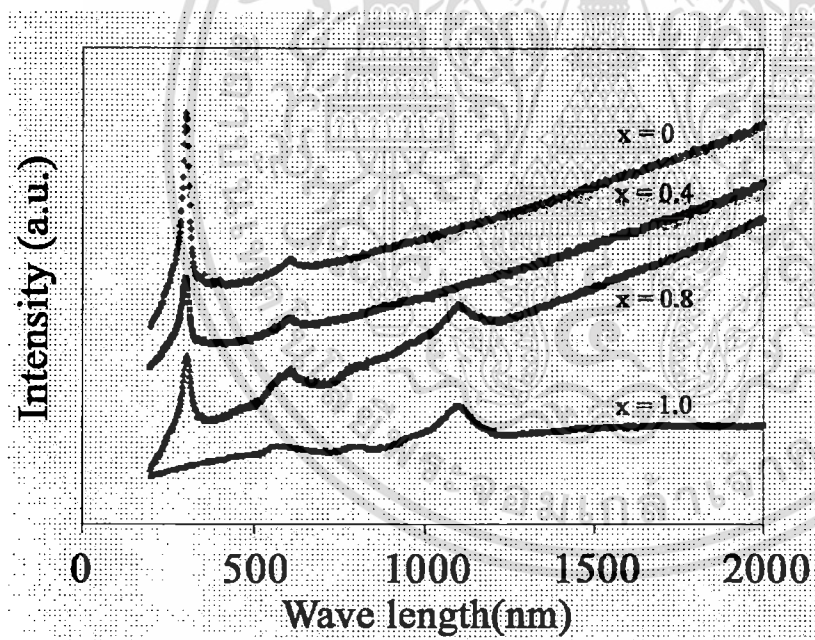


รูป 3.9 แสดงภาพ 3 มิติของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x=0.4$) ที่แอนนัลที่อุณหภูมิ 100-500 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

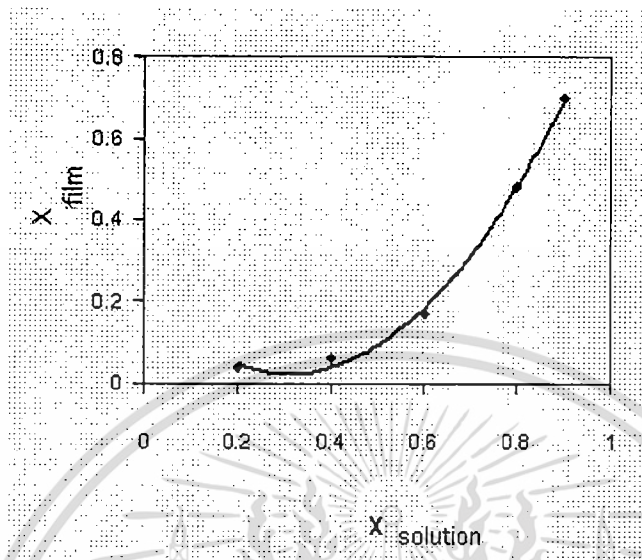
3.3.3 การวิเคราะห์ผิวหน้าของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยวิธีรามานสเปกโตรสโคปี

สเปกตรัมของรามานที่อุณหภูมิห้องได้จากเครื่อง Renishaw cm^{-1} Ramanscope type 2000 ซึ่งฉายด้วยเลเซอร์ความยาวคลื่น 488 nm ฟิล์มบาง CdS มีพีคอยู่ที่ 302 และ 604 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับโหมดของการสั่น 1 LO และ 2LO ตามลำดับ[16] ฟิล์มบาง ZnS มีพีคอยู่ที่ 575 cm^{-1} ซึ่งก็คือโหมดของการสั่นโหมด 1LO ของโครงสร้างผลึก ZnS ส่วนพีคที่ไม่สมมาตรที่ 1100 cm^{-1} น่าจะเกิดมาจากการซ้อนทับกันของเฟส 3LO-ZnS, 2LO-ZnO และ $Zn(OH)_2$ [17-19] สำหรับพีคที่ 790 cm^{-1} น่าจะเกิดจากเฟส $Zn(OH)_2$ ดังนั้นจึงเชื่อว่าฟิล์มบาง CBD-ZnS จะอยู่ในรูปของ $Zn(S,O,OH)_x$ สำหรับฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ เมื่อ $x = 0.4$ พีคของรามานจะอยู่ที่ 1100 cm^{-1} และเมื่อ x เพิ่มขึ้น พีคของรามานของเฟส $Zn(S,O,OH)_x$ จะเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในฟิล์มบางอย่างน้อยที่สุดจะมีเฟส CdS และ $Zn(S,O,OH)_x$ ผสมกันอยู่



รูปที่ 3.10 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่อุณหภูมิห้อง

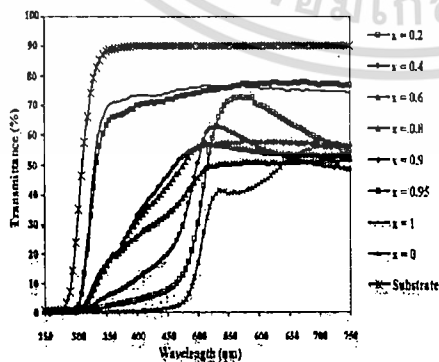
3.4 การวิเคราะห์ปริมาณสารเจือในฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ด้วยเครื่อง EDS



รูปที่ 3.11 แสดงสัดส่วนระหว่างปริมาณ Zn ที่เจือและที่มีอยู่ในฟิล์มจริง วัดโดยเครื่อง EDS

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS พบว่าปริมาณ Zn ที่เจือลงไปไม่ได้เป็นไปตามเปอร์เซ็นต์ที่เราต้องการ ทั้งนี้อาจเพราะปฏิกิริยาของ CdS นั้นไวกว่า ZnS เลยทำให้เกิดเฟสของ $CdZnS$ มีจำนวนค้อยข้างน้อยกว่าที่คาดหวังไว้ แต่อย่างไรก็ตามปริมาณของ Zn ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นชัดเจน ดังรูปที่ 3.11

3.5 การวิเคราะห์การส่องผ่านทางแสงฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$

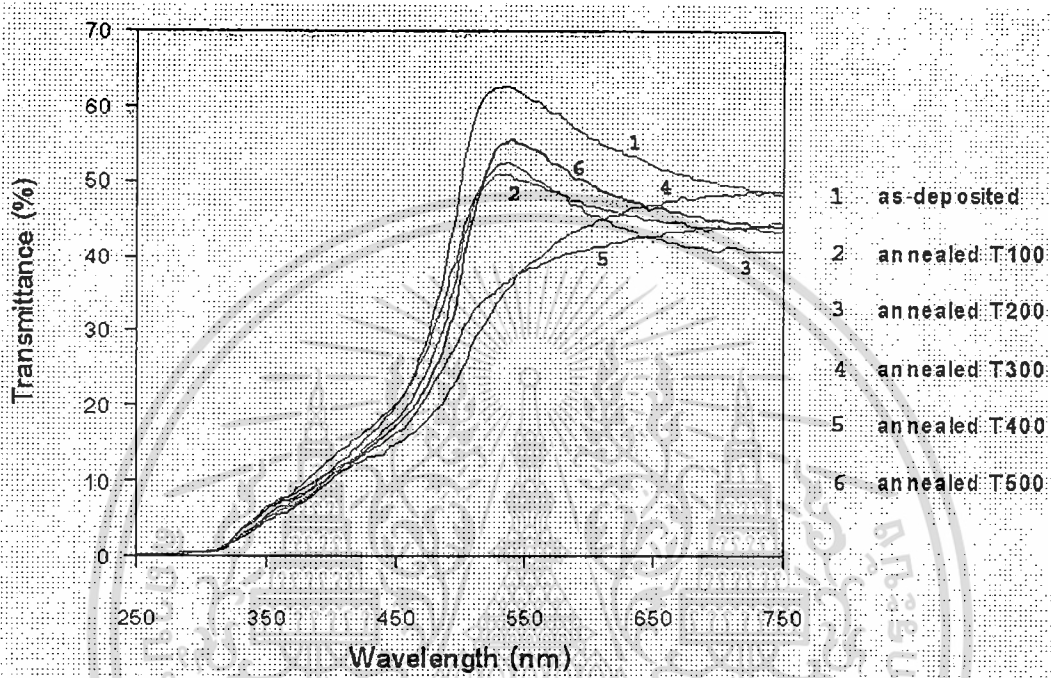


รูปที่ 3.12 กราฟสเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ยังไม่ผ่านการแอนนีก

สัดส่วน $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ และ 1.0

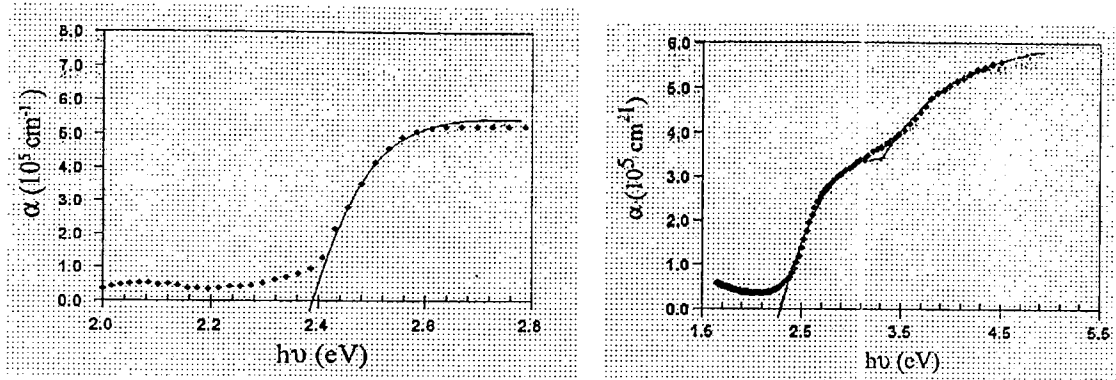
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 3.12 แสดงสเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนีกพบว่าการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สั้นกว่าเมื่อสัดส่วนการเจือ Zn เพิ่มขึ้นซึ่งหมายความว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานมีค่าสูงขึ้นเมื่อเจือ Zn เพิ่มขึ้น



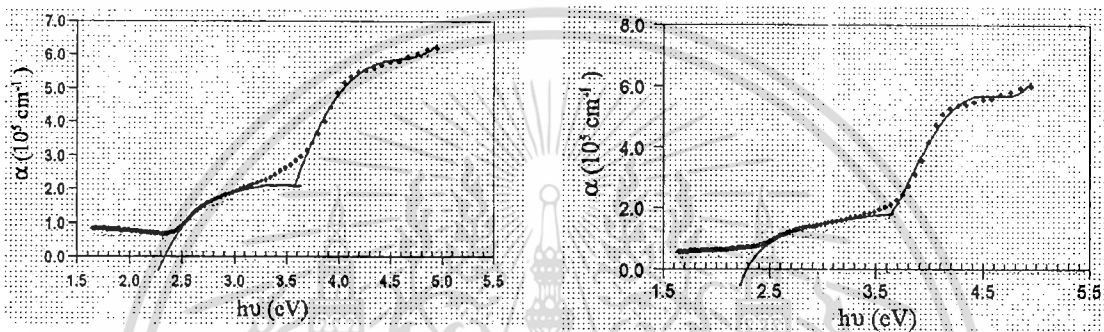
รูปที่ 3.13 กราฟสเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ แอนนีกที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส

จากกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ ที่แอนนีกในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ 30 นาที พบว่าการดูดกลืนค่อนข้างคงที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C เมื่ออุณหภูมิแอนนีกสูงถึง 300 °C ขอบการดูดกลืนเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ยาวกว่า แต่พออุณหภูมิแอนนีกสูงถึง 400 °C ขอบการดูดกลืนเลื่อนกลับมาทางความยาวคลื่นที่สั้นกว่า ดังรูปที่ 3.13



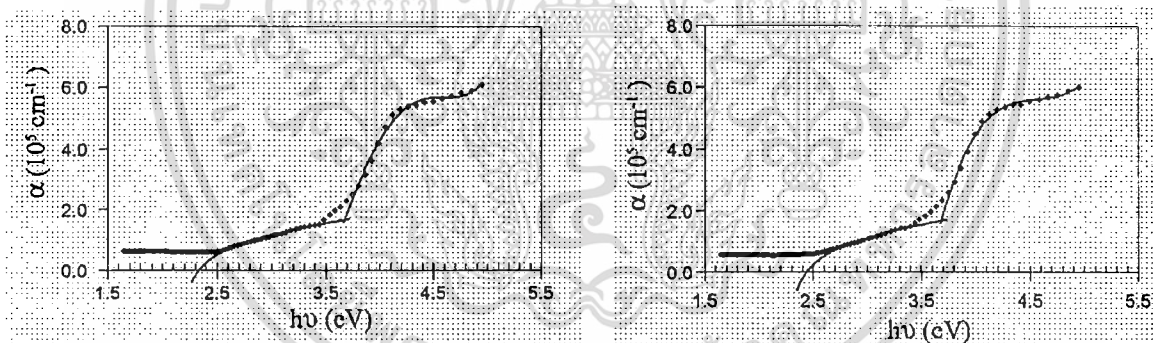
x = 0.0

x = 0.2



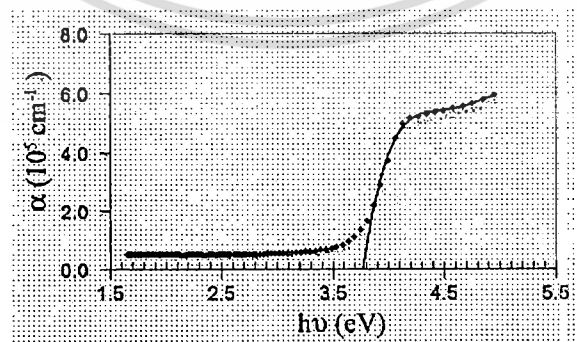
x = 0.4

x = 0.6



x = 0.8

x = 0.9

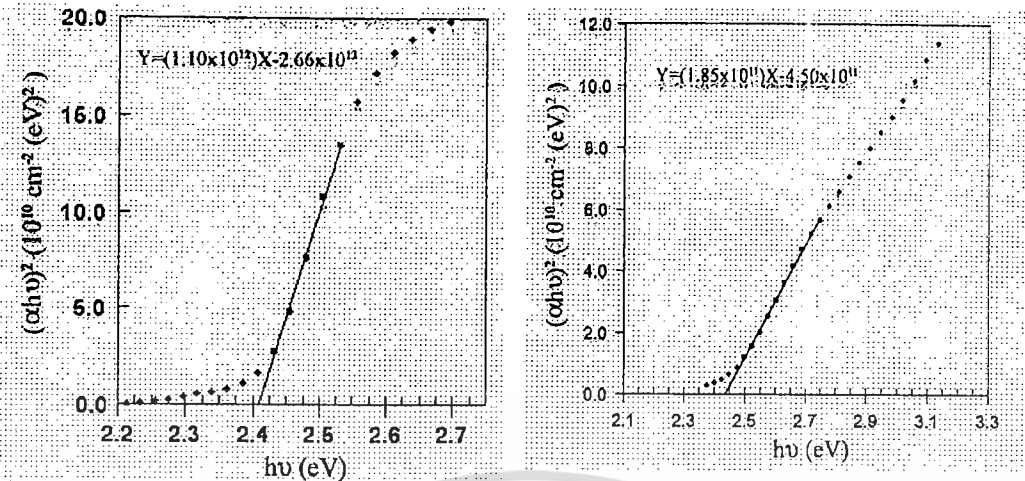


x = 1.0

รูปที่ 3.14 กราฟระหว่าง α กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ สัดส่วน $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,$

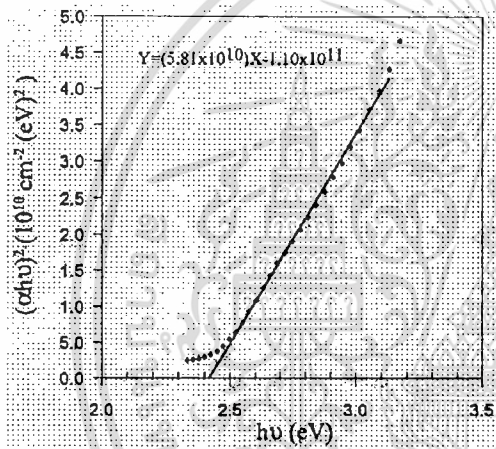
0.9 และ 1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

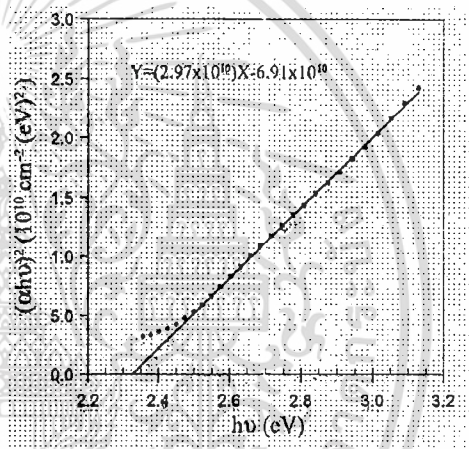


x = 0.0

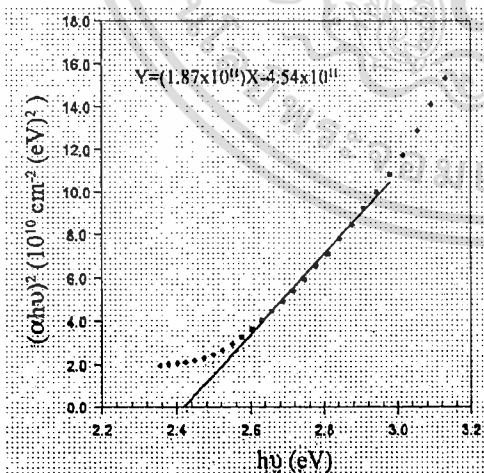
x = 0.2



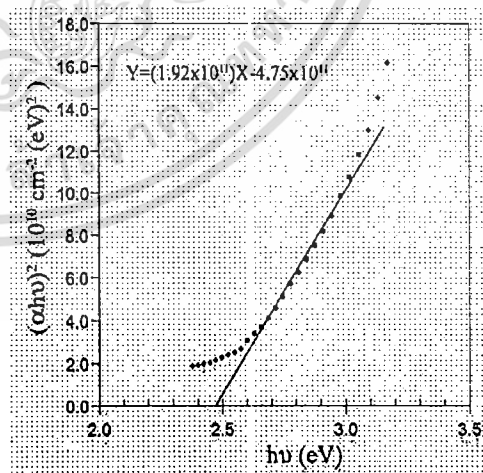
x = 0.4



x = 0.6



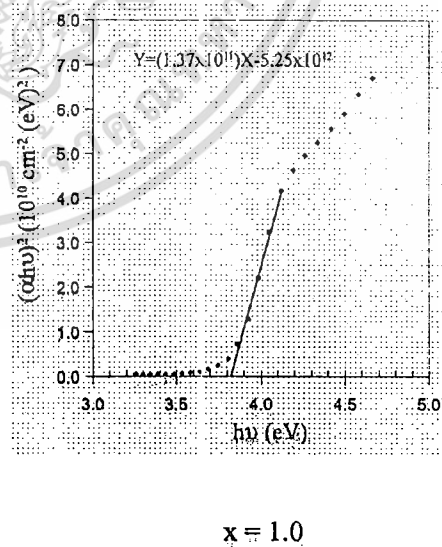
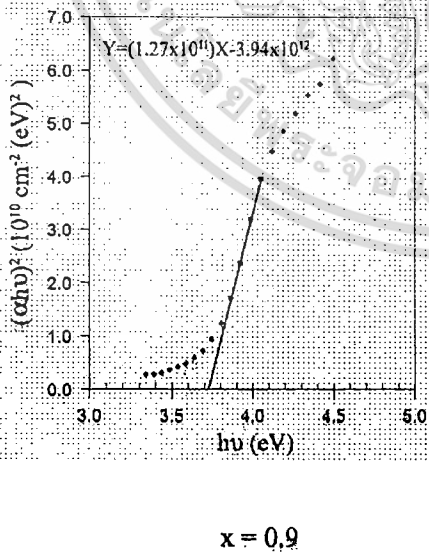
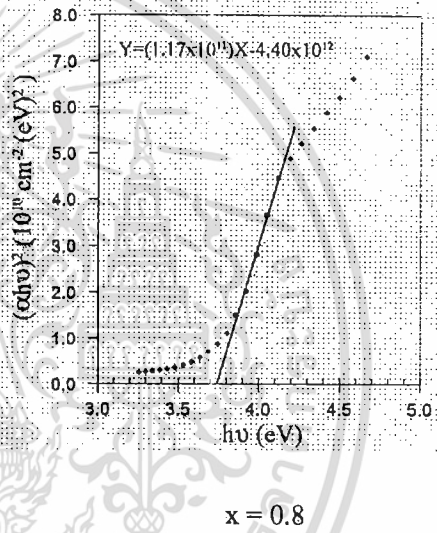
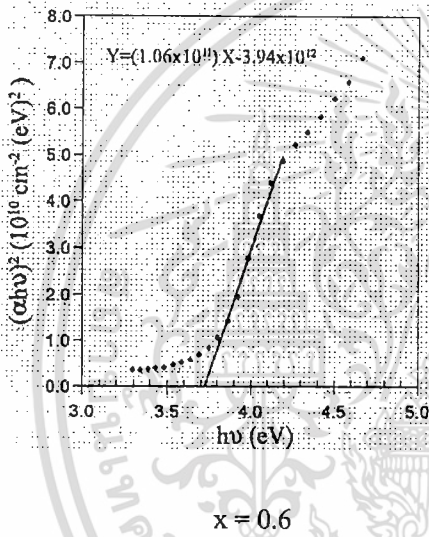
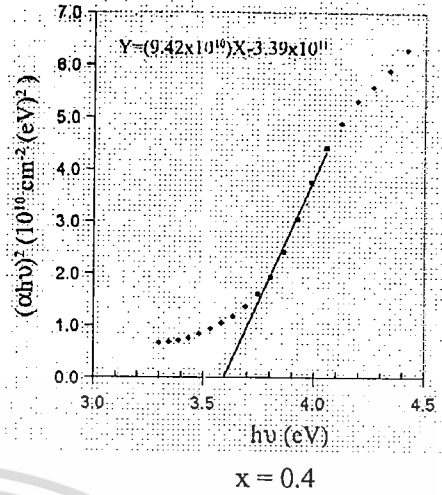
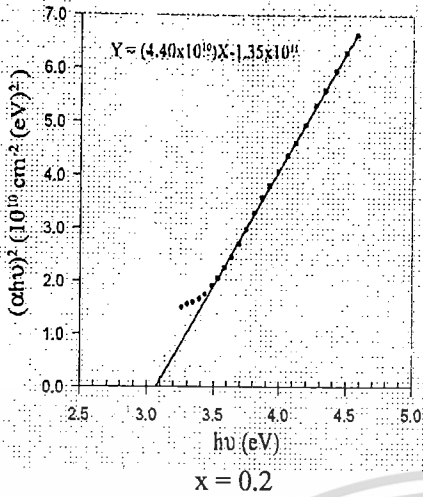
x = 0.8



x = 0.9

รูปที่ 3.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ในการหา
ค่า E_{gl}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



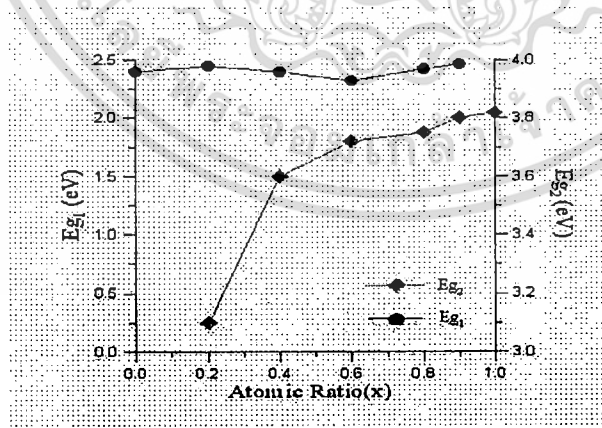
รูปที่ 3.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบาง $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ในการหาค่า E_g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของฟิล์ม $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนัลจะ ได้ กราฟดังรูปที่ 3.15 และ 43.16 เมื่อทำการลากเส้นแนวโน้มช่วงที่มีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น(linear) ไปตัดแกนพลังงาน(แกนx) จะได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.2 และในส่วนค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$ ที่แอนนัลในอุณหภูมิต่างๆ ในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์แสดงไว้ในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนัล

x	Energy gap (eV)	
	E_{g1}	E_{g2}
0.0	2.40	-
0.2	2.45	3.10
0.4	2.40	3.60
0.6	2.32	3.72
0.8	2.42	3.75
0.9	2.47	3.80
1.0	-	3.82

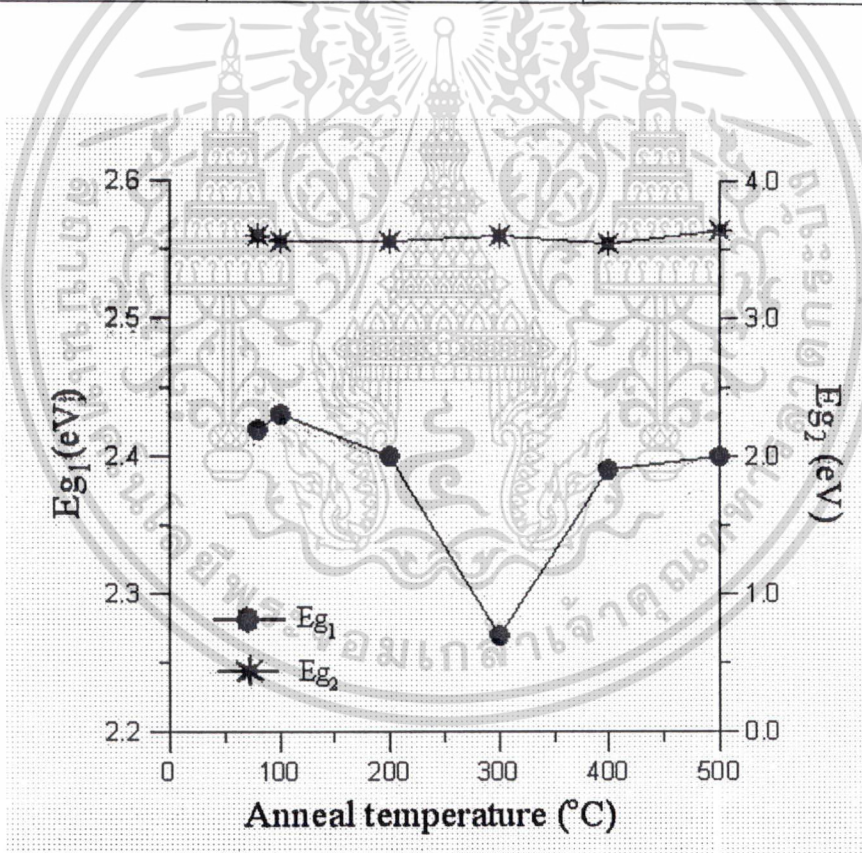


รูปที่ 3.17 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่ยังไม่ได้แอนนัล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ตัดส่วน $x=0.4$ ที่แอนนัลในอุณหภูมิต่างๆ ในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์แสดงไว้ในตารางที่

Anneal Temperature (°C)	Energy gap (eV)	
	E_{g1}	E_{g2}
As-deposited(80)	2.42	3.60
100	2.43	3.56
200	2.40	3.56
300	2.27	3.60
400	2.39	3.55
500	2.40	3.64

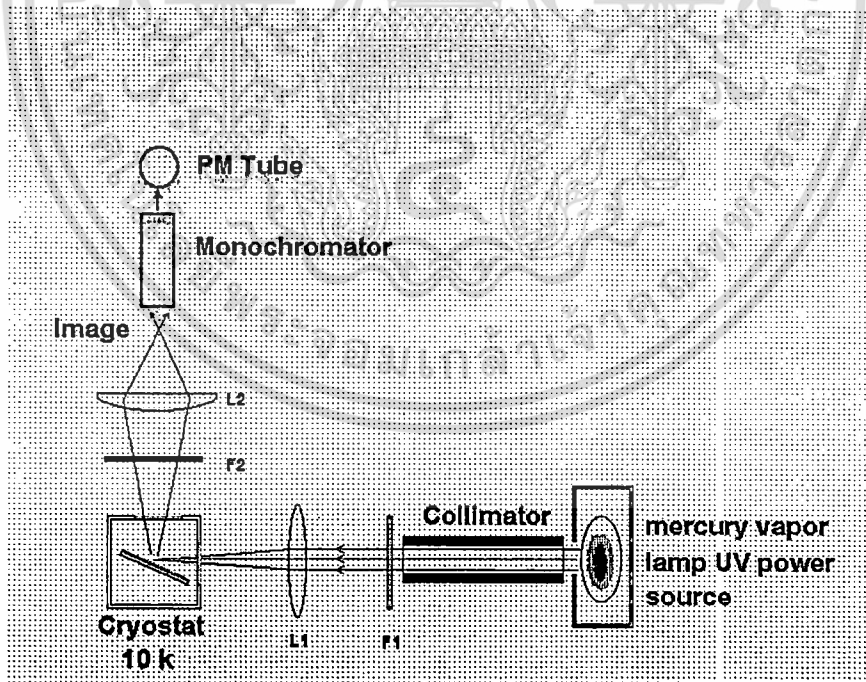


รูปที่ 3.18 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน E_{g1} และ E_{g2} ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ตัดส่วน $x=0.4$ ที่แอนนัลในอุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 °C ในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์

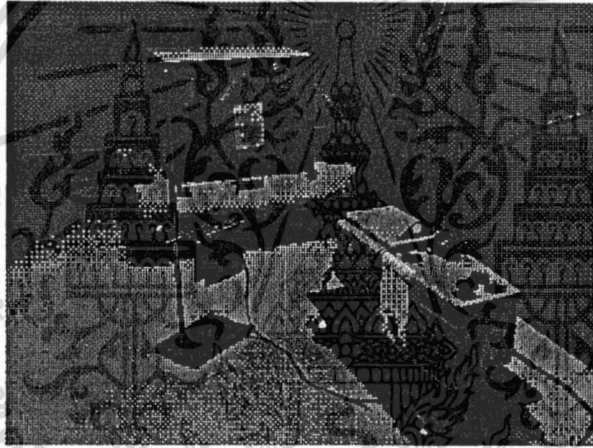
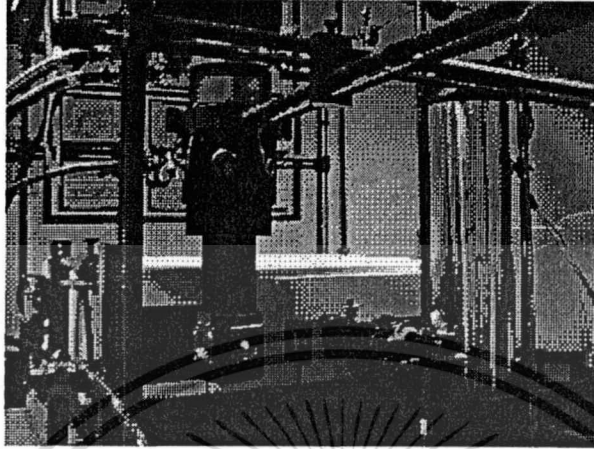
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การวิเคราะห์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$

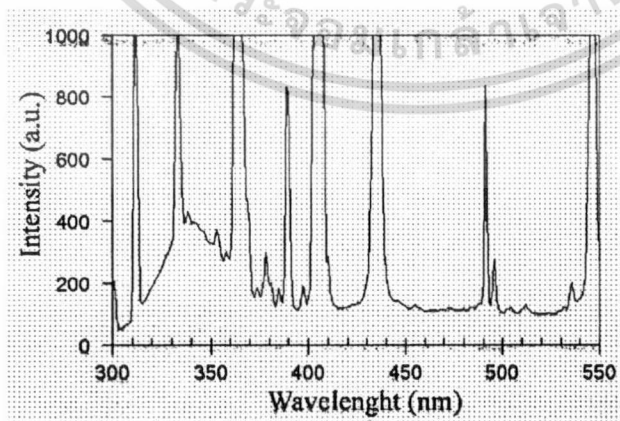
จากรูปที่ 3.19 หลอดบรรจุไอปรอทความดันต่ำเป็นแหล่งกำเนิดแสงหลายความยาวคลื่นรวมทั้งย่านอัลตราไวโอเลตถูกล้อมรอบด้วยแผ่นอะลูมิเนียมบางและเจาะช่องเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร ให้เป็นทางออกของแสงโดยมีคอลลิเมเตอร์เป็นตัวบังคับให้เป็นลำแสงขนาน แสงที่ผ่านคอลลิเมเตอร์ออกมาจะถูกกรองด้วยฟิลเตอร์ F_1 ทำให้แสงเฉพาะความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร(อัลตราไวโอเลต)ผ่านไปได้ โดยแสงความยาวคลื่นนี้จะถูกรวมด้วยเลนส์นูนสองหน้า(bi plano convex lens)ซึ่งมีทางยาวโฟกัส 15 เซนติเมตร ไปตกลงบนฟิล์มบางที่อยู่ใต้ออสตัทผ่านช่องหน้าต่างที่ทำจากควอทซ์ โดยใต้ออสตัทนี้ต่อกับระบบทำความเย็นไคโอจีนิกซึ่งทำอุณหภูมิได้ประมาณ 10 องศาเคลวิน ฟิล์มบางเมื่อได้รับการกระตุ้นจากพลังงานของแสงอัลตราไวโอเลตก็จะเกิดการเรืองแสงออกมาทางหน้าต่างอีกด้านหนึ่งโดยมีฟิลเตอร์ F_2 ทำหน้าที่ตัดแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร ออกเพื่อป้องกันความยาวคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้นเข้าสู่ตัวรับแสง แสงที่ฟิล์มเปล่งออกมานั้นอยู่ในย่านตามองเห็นจะถูกรวมโดยเลนส์นูนด้านเดียว(plano convex lens) ทางยาวโฟกัส 5 เซนติเมตร แสงที่ถูกรวมนี้จะเข้าสู่ภาครีบ(โฟโตมัลติพลายเออร์)ของเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์เพื่อประมวลผลและแสดงผลออกทางจอคอมพิวเตอร์ต่อไป โดยผลการวัดสเปกตรัมการเปล่งแสงของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ แสดงในรูปที่ 3.23 และ 3.24



รูปที่ 3.19 ภาพแสดงวิธีติดตั้งเครื่องมือวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิต่ำ

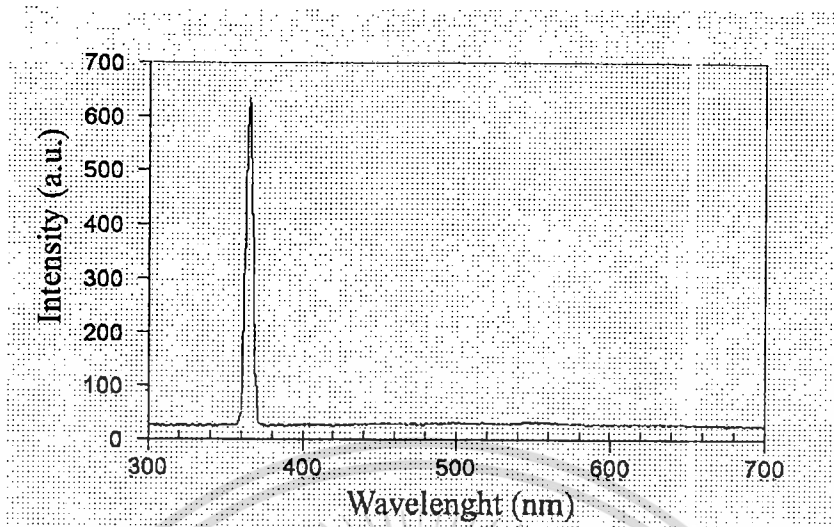


รูปที่ 3.20 ภาพถ่ายแสดงชุดอุปกรณ์สำหรับวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิห้อง

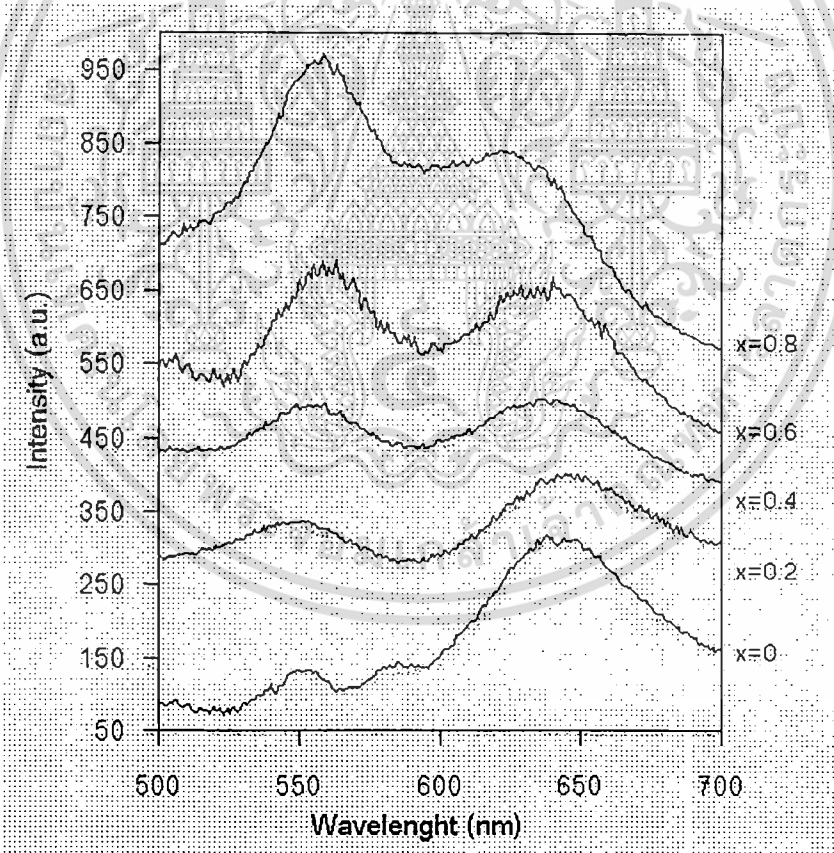


รูปที่ 3.21 แสดงสเปกตรัมของหลอดไฟปรอทความดันสูงที่ใช้เป็นตัวกระตุ้นการเกิดโฟโตลูมิเนสเซนซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

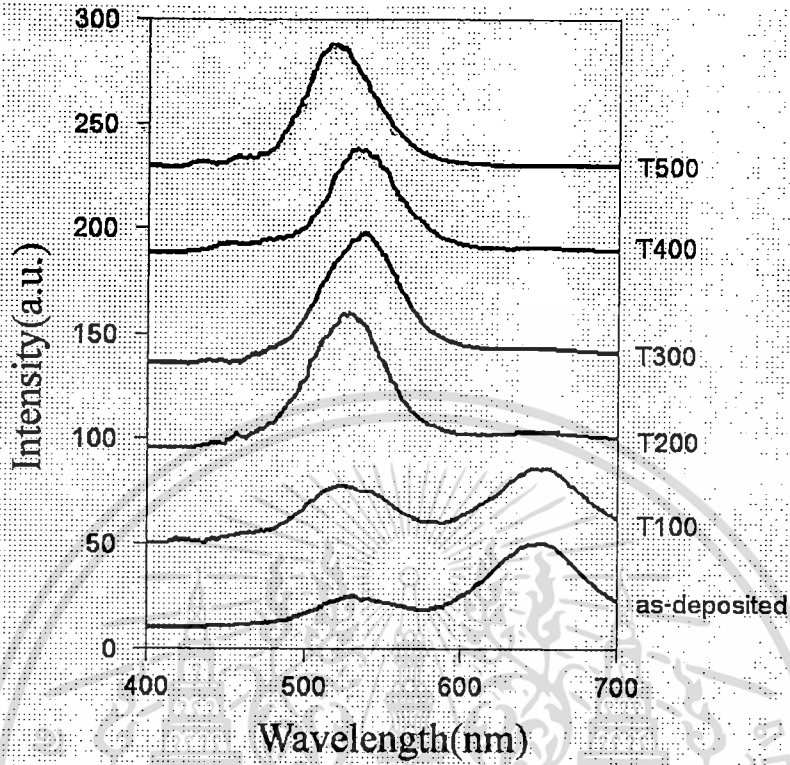


รูปที่ 3.22 แสดงสเปกตรัมของหลอดไอปรอทความดันสูงที่ผ่านฟิลเตอร์ 365 นาโนเมตร

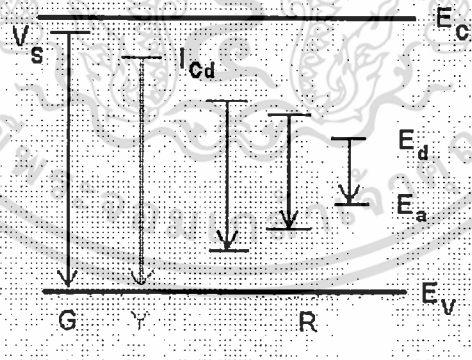


รูปที่ 3.23 แสดงสเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่เตรียมได้โดยไม่ผ่านการแอนนัล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.24 แสดงสเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่แอนนีกอุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส



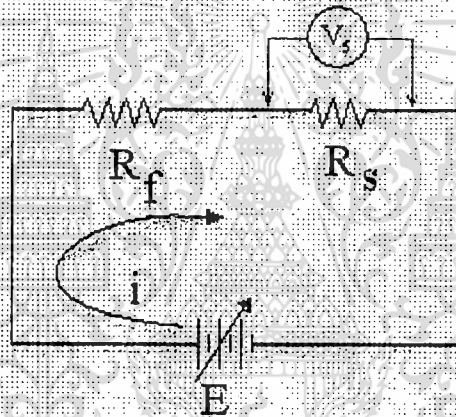
รูปที่ 3.25 แสดงแผนภาพการเปลี่ยนระดับพลังงานของฮีเลตรอนและปลดปล่อยพลังงานออกมา เป็นสเปกตรัมสีเขียว สีเหลือง และ สีแดง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

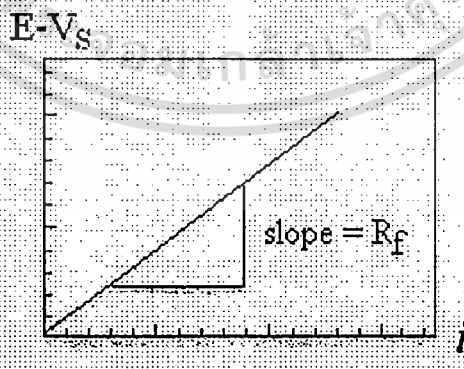
3.7 การวิเคราะห์ค่าความต้านทานแผ่นฟิล์มบาง Cd_xZn_xS

3.7.1 ค่าความต้านทานแผ่นที่อุณหภูมิต่ำ

เนื่องจากว่าฟิล์มบาง Cd_xZn_xS ที่มีปริมาณ Zn เจือปนอยู่มากจะมีความต้านทานสูงมากจึงทำให้ต้องมีการพัฒนาเทคนิคการวัดใหม่ตามรูปที่ 3.26 เมื่อจ่ายแรงเคลื่อนไฟฟ้า (E) ผ่านวงจรที่มีความต้านทานสองค่าคือความต้านทานของฟิล์มบาง $CdS-ZnS$ และความต้านทานจากตัวต้านทานมาตรฐานขนาด 5000 โอห์ม แล้วทำการวัดความต่างศักย์ไฟฟ้า (V_s) คร่อมตัวต้านทานมาตรฐานทำให้เราสามารถทราบกระแสในวงจรจาก $i = \frac{V_s}{5000}$ จากนั้นทำให้เราสามารถหาวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมฟิล์มบางได้จาก $E - V_s$ จากนั้นทำการเปลี่ยนค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าขึ้นอีก 5 ค่า บันทึกค่ากระแสในวงจรและความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมฟิล์มบาง เมื่อนำ i และ $E - V_s$ มาเขียนกราฟจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ R ดังรูป 3.27

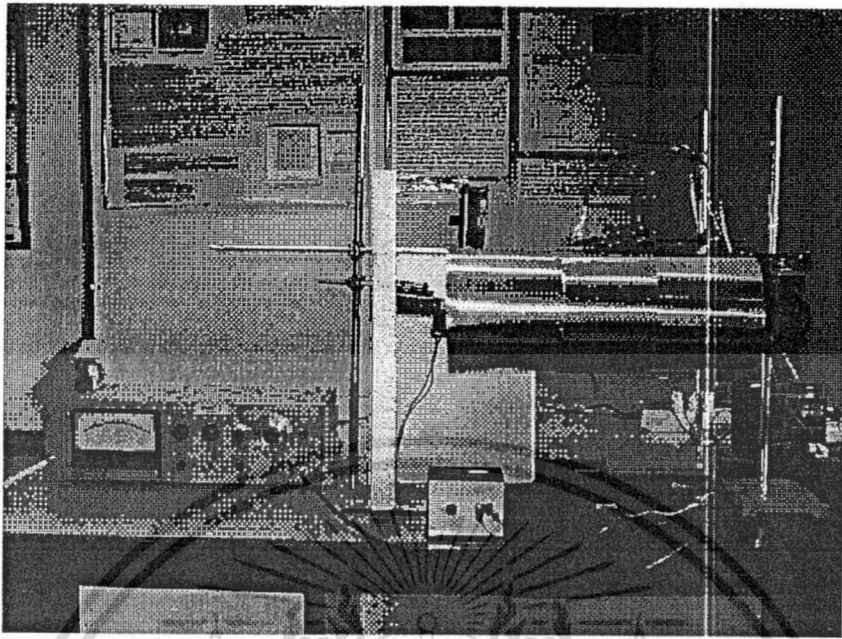


รูปที่ 3.26 วงจรการวัดค่าความต้านทานสูง



รูปที่ 3.27 กราฟระหว่างกระแสในวงจรกับความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

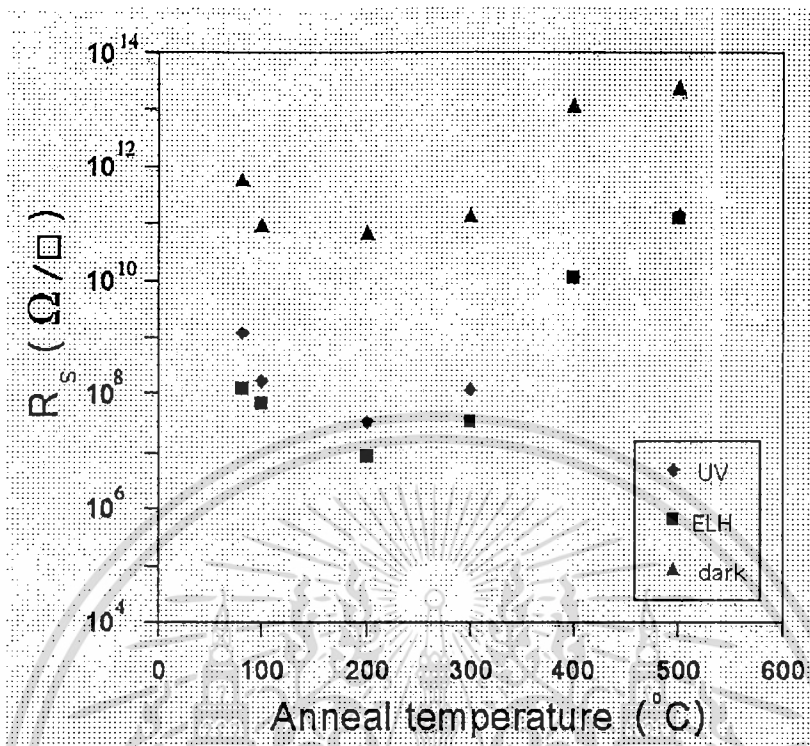


รูปที่ 3.28 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์วัดความต้านทานแผ่นขณะฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและ ฮาโลเจน

ตารางที่ 3.4 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ สักส่วน $x=0.4$ เมื่อแอนนีกที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 °C ในกรณีไม่ฉายแสง ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและฉายแสงจากหลอดฮาโลเจนชนิด ELH

Anneal temperature °C	$R_s (\Omega / \square)$		
	Dark	ELH	UV
As-deposited	6.00×10^{11}	1.20×10^{08}	1.16×10^{09}
100	9.00×10^{10}	6.87×10^{07}	1.04×10^{08}
200	6.30×10^{10}	8.00×10^{06}	3.25×10^{07}
300	1.50×10^{11}	3.33×10^{07}	1.20×10^{08}
400	1.20×10^{13}	1.20×10^{10}	1.20×10^{10}
500	2.40×10^{13}	1.20×10^{11}	1.50×10^{11}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

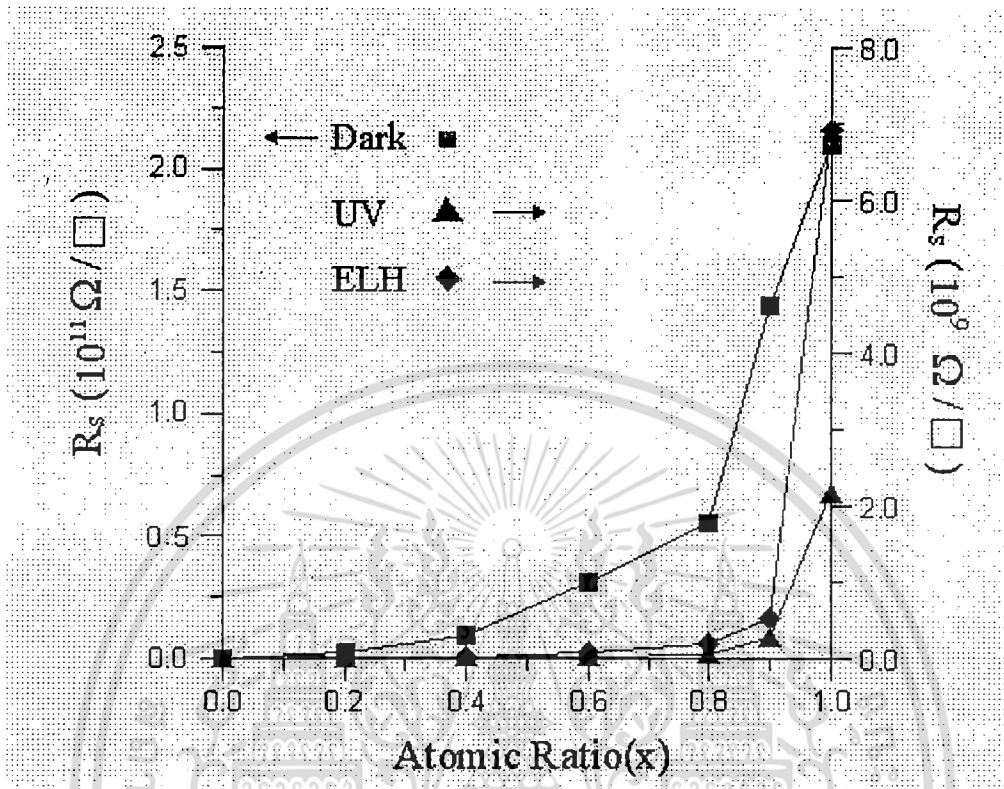


รูปที่ 3.29 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ $x=0.4$ เมื่อไม่ฉายแสงและฉายแสง อัลตราไวโอเลตกับแสงจากหลอดฮาโลเจนชนิด ELH

ตารางที่ 3.5 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่เตรียมได้โดยไม่ผ่านการ แอนนัล ในเงื่อนไขไม่ฉายแสง ฉายแสงจากหลอดฮาโลเจน และ แสง อัลตราไวโอเลต

X	$R_s (\Omega / \square)$		
	Dark(10^8)	ELH(10^6)	UV(10^6)
0.0	1	10	10
0.2	25	20	11
0.4	98	30	24
0.6	313	80	34
0.8	554	200	57
0.9	1440	540	285
1.0	2100	6930	2160

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

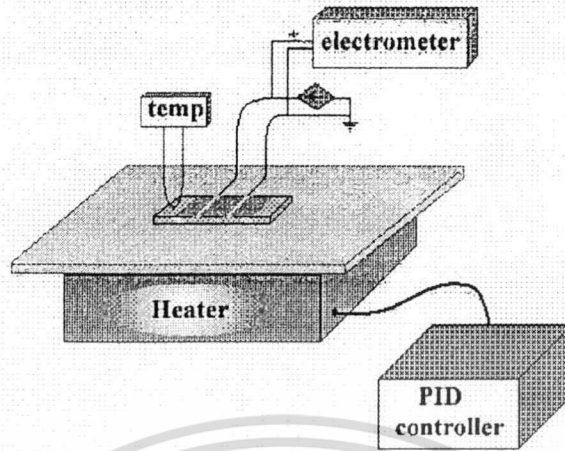


รูปที่ 3.30 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของ Cd_xZn_xS ในสัดส่วน $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$ และ 1.0 เมื่อไม่ฉายแสง ฉายแสงจากหลอดฮาโลเจนชนิด ELH และ ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

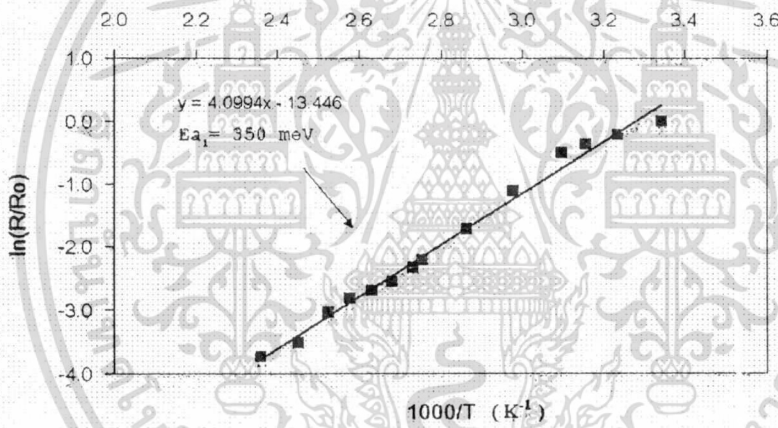
3.7.2 ความต้านทานที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

เนื่องจากการวัดความต้านทานที่ขึ้นกับอุณหภูมิต้องทำการวัดขณะที่อุณหภูมิกำลังเปลี่ยนแปลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้แหล่งจ่ายไฟเป็นแบบแหล่งจ่ายกระแสคงที่แทน เพราะเพียงวัดความต่างศักย์คร่อมฟิล์มขณะนั้นก็จะทราบความต้านทานของฟิล์มจากความสัมพันธ์ของโอห์ม อุณหภูมิเตาเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องแล้วเพิ่มขึ้นในอัตรา $10^\circ C$ ต่อ 10 นาที และบันทึกความต่างศักย์คร่อมฟิล์มเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปทุกๆ $10^\circ C$ เช่นกัน เมื่อเสร็จสิ้นการวัดก็นำผลมาคำนวณหาค่าว่าต้านทานที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมาเขียนกราฟจะได้กราฟระหว่าง $\frac{1000}{T}$ กับ $\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)$ จะได้ดังรูปที่

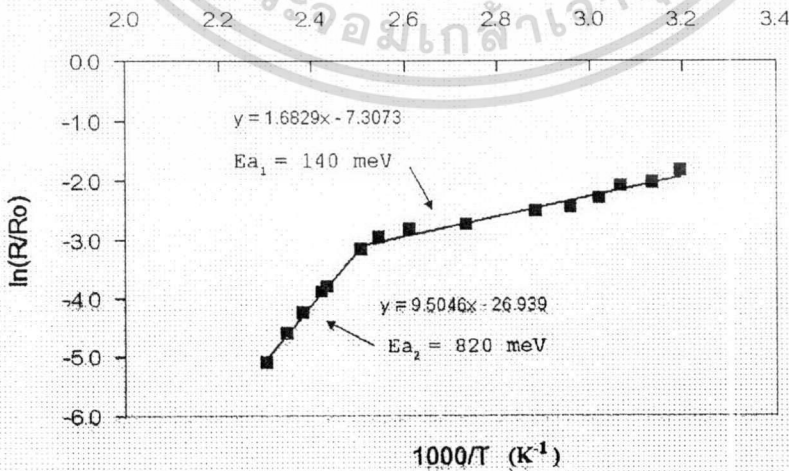
4.27 ถึง 4.32



รูปที่ 3.31 แสดง การจัดอุปกรณ์วัดความต้านทานขึ้นกับอุณหภูมิ

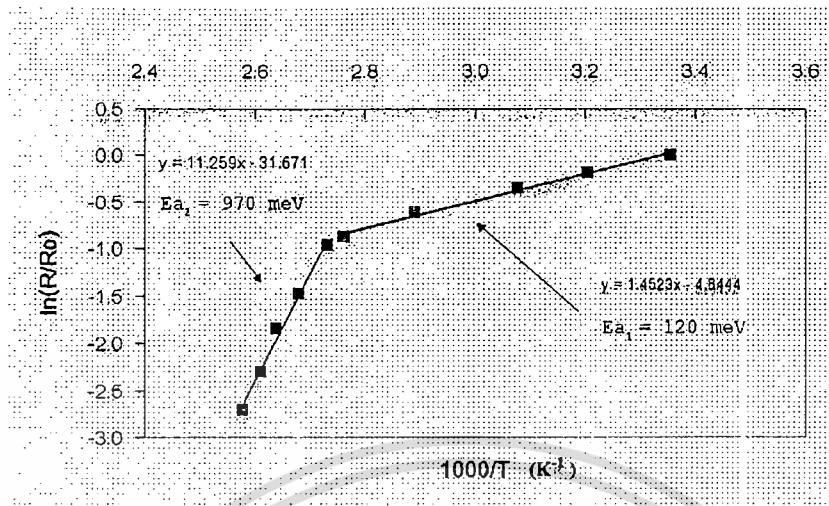


รูปที่ 3.32 แสดงกราฟระหว่าง 1000/T กับ ln(R/R₀) ของฟิล์มบาง CdS

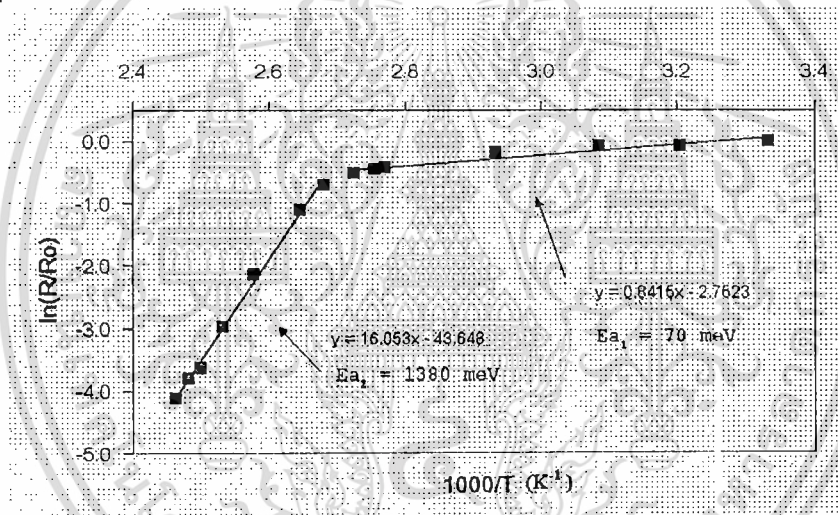


รูปที่ 3.33 แสดงกราฟระหว่าง 1000/T กับ ln(R/R₀) ของฟิล์มบาง Cd_{1-x}Zn_xS สัดส่วน

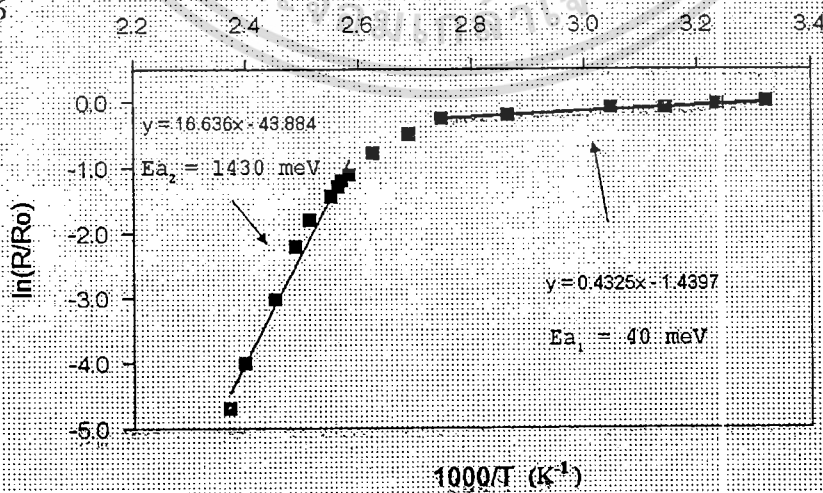
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 x=0.2
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.34 แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.4$

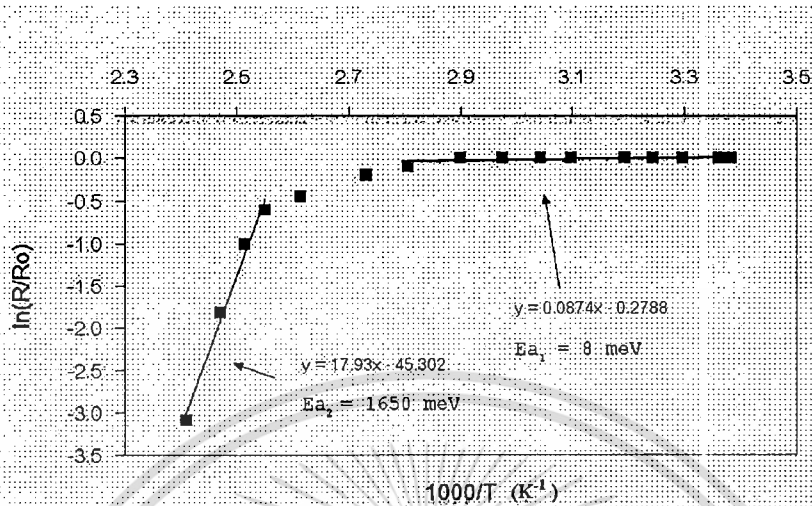


รูปที่ 3.35 แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.6$



รูปที่ 3.36 แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.8$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.37 แสดงกราฟระหว่าง $1000/T$ กับ $\ln(R/R_0)$ ของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ สัดส่วน $x=0.9$

จากรูปที่ กรณีฟิล์ม CdS กราฟที่ได้เป็นเส้นตรงจากความชันสามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_{a1}) ได้เป็น 350 meV ส่วนฟิล์มบาง CdS-ZnS กราฟที่ได้เป็นเส้นตรงที่มีความชันสองค่า จึงทำให้ได้ค่าพลังงานกระตุ้นเป็นสองค่าคือ E_{a1} และ E_{a2} ดังตารางที่ 3.6

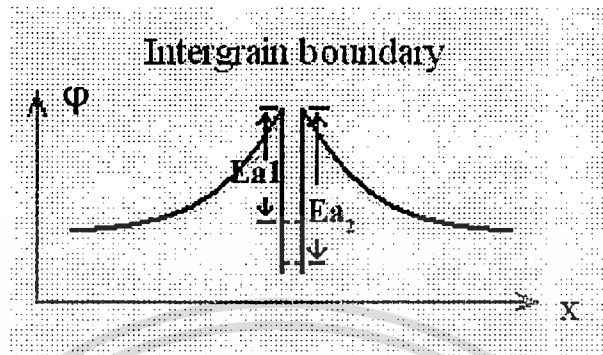
ตารางที่ 3.6 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของ $Cd_{1-x}Zn_xS$ ที่สัดส่วนต่างๆ

x	Activation energy (meV)	
	E_{a1}	E_{a2}
0.0	350	-
0.2	140	820
0.4	120	970
0.6	70	1380
0.8	40	1430
0.9	8	1650

ค่าพลังงานกระตุ้นที่วัดได้ทั้งสองค่านี้อาจเกิดจากระดับพลังงานที่อยู่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรน (intergrain boundary) ดังรูปที่ 4.32 โดยมีสองระดับพลังงานซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนนั้นถูกจับขังไว้เมื่อเคลื่อนมาที่บริเวณรอยต่อดังกล่าว ดังนั้นเมื่อเรากระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนจึงทำให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนสามารถหลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระได้เหมือนเดิมและทำให้ปริมาณพาหะทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความต้านทานลดลง



รูปที่ 4.38 แสดงระดับพลังงานบริเวณรอยต่อของเกรนในฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ ซึ่งเป็นกัณฑ์อิเล็กตรอน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อได้ทำการแอนนียลที่อุณหภูมิสูงขึ้น การจัดเรียงตัวกันของเกรนจะเป็นระเบียบมากขึ้น เกรนจะมีขนาดใกล้เคียงกันมากขึ้น และเมื่อวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ที่อยู่ในฟิล์มบางด้วยเทคนิค EDS จะพบธาตุ Cd, Zn และ S นอกจากนี้ยังพบธาตุ Si, Na และ Ca ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบของกระจกสไลด์ เมื่อใช้เทคนิค EDS นี้เพื่อศึกษาอัตราส่วนผสม x ในสารตั้งต้นกับปริมาณเปอร์เซ็นต์ของ Zn ที่ปรากฏบนเนื้อฟิล์มบางพบว่าในฟิล์มบางที่เตรียมได้นั้นมีอัตราส่วนผสมของ Zn ไม่เป็นเชิงเส้นกับปริมาณของ Zn ในสารตั้งต้น และ Zn ในฟิล์มบาง จะมีปริมาณมากขึ้นเมื่อปริมาณของ x ในสารละลายเกิน 0.8

เมื่อนำฟิล์มบางที่ได้ไปศึกษาการส่งผ่านของแสงพบว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน(E_g) มีค่าเปลี่ยนไป ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแอนนียลขนาดของช่องว่างแถบพลังงานที่เปลี่ยนไปดังกล่าว อาจเกิดมาจากสาเหตุดังต่อไปนี้ [20]

- . แถบช่องว่างพลังงานของโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันย่อมมีค่าแตกต่างกัน
- . อะตอมต่างๆ อยู่ผิดตำแหน่ง (disorder) จะเกิดส่วนหางของแถบพลังงาน (band tail)
- . ผลของขนาดควอนตัม (quantum size effect) หรือขนาดของเกรน

ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 400°C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแอนนียลจะส่งผลให้ผลของขนาดควอนตัมมีค่าน้อย หรือขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้น ซึ่งในกรณีที่ฟิล์มยังไม่ได้แอนนียล ช่องว่างแถบพลังงานมีค่ามากที่สุด เนื่องจากฟิล์มบางมีเกรนขนาดเล็กมากจนกระทั่งผลของขนาดควอนตัมปรากฏออกมาให้เห็น (ส่วนเหตุผล ข้อ (ก) และ ข้อ (ข) ดูเหมือนจะไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้) อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสจากคิสเตอร์เคอร์เป็นออร์เคอร์หรือจากคิวบิกเป็นเฮกซะโกนอล จะเกิดขึ้นที่ $T \approx 400^{\circ}\text{C}$ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400°C อะตอมต่าง ๆ จะอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสม ลดปัญหาจากส่วนหางของแถบพลังงาน ซึ่งก็คือ ช่องว่างแถบพลังงานจะเพิ่มขึ้นแม้ว่าผลต่างของช่องว่างแถบพลังงานของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกกับโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลยังไม่ทราบค่าแน่ชัด [20] แต่เป็นไปได้ว่าช่องว่างแถบพลังงานของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลมีค่ามากกว่าของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกทั้ง CdS และ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ที่มีอัตราส่วนผสมของ $x = 0.4$ ให้ผลออกมาในแนวเดียวกัน เนื่องจากเปอร์เซ็นต์ของ Zn ในโครงสร้างผลึกมีน้อยมากไม่ส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงานของ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ เปลี่ยนไปจากช่องว่างแถบพลังงานของ CdS มากนัก

จากการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 10 K ฟิล์มบาง CdS จะเปล่งแสงออกมามีลักษณะเป็นแถบกว้างจำนวนสามแถบ ซึ่งจะเรียกว่าแถบสีแดง แถบสีเหลือง และแถบสีเขียวในเวลาเดียวกันโดยมีความยาวคลื่น 660, 580 และ 550 nm ตามลำดับ แถบสีแดงเกิดจากสถานะทางพลังงานที่บริเวณพื้นผิว แถบสีเหลืองเกิดจากอะตอมแคดเมียมที่แทรกอยู่ระหว่างโครงผลึก ส่วนแถบสีเขียวมีความสัมพันธ์กับการหายไปของอะตอมซัลเฟอร์ สำหรับสเปกตรัมการวาวแสงของฟิล์ม $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ มีลักษณะเป็นแถบกว้างจำนวนสองแถบ คือแถบสีแดงและแถบสีเขียว แถบสีแดงเกิดจากสถานะทางพลังงานที่บริเวณพื้นผิวของเฟส CdS ส่วนแถบสีเขียวสันนิษฐานว่าเกิดจากทั้งอะตอมแคดเมียมที่แทรกอยู่ระหว่างเอกลีโครงสร้างผลึกและการหายไปของอะตอมซัลเฟอร์ในเฟส CdZnS นั้น ไม่น่าจะอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ขณะที่สารละลายกำลังเกิดปฏิกิริยาเป็นสีเหลือง พยายามอย่าเติมน้ำปอดประจุเพื่อปรับปริมาณ เพราะจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีลักษณะไม่สม่ำเสมออย่างเห็นได้ชัด
- กรณีที่ฟิล์มที่เตรียมได้บางมากเกินไป เราสามารถทำการอบด้วยสารละลายเคมีซ้ำอีกครั้งหนึ่งด้วยเงื่อนไขเดิม จึงทำให้ความหนาของฟิล์มบางเพิ่มขึ้น
- ควรมีการศึกษาอัตราเร็วของการเคลือบฟิล์มบาง ที่อัตราส่วนผสม x ต่างๆ เนื่องจากสังเกตพบว่า เมื่ออัตราส่วนผสม x เพิ่มขึ้น ฟิล์มบางที่เตรียมได้ในเวลา 60 นาที เท่ากันจะมีความหนาเพิ่มขึ้น
- ควรมีการศึกษาผลของการแอนนีลในบรรยากาศของก๊าซอื่นๆ เช่น Ar, H_2S และ H_2+In เป็นต้น ว่ามีต่อคุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่างๆ หรือไม่อย่างไร
- การวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ต้องทำในห้องมืดสนิทและระบบทำความเย็นต้องมีการระบายความร้อนที่ดี ภายในห้องทำงานต้องมีอุณหภูมิต่ำที่สุดเท่าที่ทำได้
- การวัดความต้านทานแผ่นควรมีระบบป้องกันสัญญาณรบกวนที่ดี



เอกสารอ้างอิง

1. U. Rau and H.W. Schock, *Appl. Phys. A*, 69(1999) 131.
2. X. Mathew and P.J. Sebastian, *Sol Energy Sol. Cells*, 59(1999) 85.
3. J.M. Dona and J. Herrero, *Thin Solid Films* 268 (1995) 5.
4. T. Yamaguchi et al. *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 516.
5. T. Yamaguchi et al. *Thin Solid Films* 281-282 (1996) 375.
6. P. O' Brien et al. *J.Mater. Chem.* 8 (1998) 2309.
7. งามนิตย์ แก้วแดง , จิตินัย แก้วแดง , ชัยสิทธิ์ ภูริรักษ์เกียรติ , ทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ “การเตรียมและ การศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง $Cd_{1-x}Zn_xS$ เพื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์” , รายงานวิจัยเสนอ ต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2543
8. J.M. Dona and J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.* 141(1994) 205.
9. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* , 4th ed. John Wiley & Sons Inc. , New York 1971.
10. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc., 1981.
11. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1959.
12. F. Abelas , *Optical Properties of Solids*, North-Holland , London , 1972 .
13. W.R. Runyan, *Semiconductor Measurement and Instrumentation*, Mc Graw- Hill , Bombay , New York , 1975.
14. J. Wilson and J.F.B. Hawkes, *Optoelectronics, An Introduction*, Prentice Hall, 1983.
15. R. Ramirez-Bon, N.C. Sandoval-Inda, F.J. Espinoza-Beltran, M. Sotelo-Lerma, O. Zelaya-Angel and C. Falcony, *J. Phys. Condens. Matter*, 9(1997) 10051.
16. M.M. Garcia *Mater. Sci. Eng. C*, 15 (2001) 101.
17. T. Tanaka and M. Mizutan, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2002, 529.
18. T. Tanaka et al. *Sol. Energy Sol. Cells*, 67 (2001) 255.
19. T. Tanaka et al. *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 242.
20. M. Ichimura , F. Goto , and E. Arai, *J. Appl. Phys* , 85 (1999) 7411.
21. S.A. Tomas et al. *J. Appl. Phys*, 78 (1995) 2204.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติหัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อผู้ขอรับทุน (ภาษาไทย) นายฐิตินัย แก้วแดง
(ภาษาอังกฤษ) Mr. Thitinai Gaewdang
2. ตำแหน่งและสถานที่ทำงานปัจจุบัน
รองศาสตราจารย์ ระดับ 8 ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง
กรุงเทพฯ 10520 โทร. 737-3000 ต่อ 6213, 6214
3. ประวัติการศึกษา
วท.บ. (ฟิสิกส์) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ
วท.ม. (ฟิสิกส์) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ
ปริญญาเอก มหาวิทยาลัยบอร์โด 1 ประเทศฝรั่งเศส
4. ประสบการณ์ในการวิจัย
 - 4.1 การปลูกผลึกของสารกึ่งตัวนำ และสารประกอบออร์แกนิก ด้วยวิธีบริดจ์แมน-สโตกบาร์เกอร์, วิธี CVD และวิธีหลอมฟลักซ์
 - 4.2 การเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีระเหยในระบบสุญญากาศและวิธีการอบสารละลายเคมี
 - 4.3 การศึกษาสมบัติพื้นฐาน เช่น คุณสมบัติเชิงไฟฟ้า คุณสมบัติเชิงแสง เป็นต้น
5. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ออกเผยแพร่ในวารสารและสิ่งตีพิมพ์ต่าง ๆ
 - 5.1 Gaewdang, T. Gaewdang, N. Promros, A. Nakaruk, W. Lipar and T. Chanyatham
"Photochemical Deposition CdS Thin Films for Photovoltaic Applications" The First National Conference on Optics and Applications (NCOA-1), 9 January 2004, Bangkok, Thailand, pp.75-79.
 - 5.2 Ng. Gaewdang , T. Gaewdang, S. Kirtsaeng, P. Sittketkorn and A. Nakaruk
"Chareacterization of CdS Thin Films Grown by Thermal Evaporation Method" The First National Conference on Optics and Applications (NCOA-1), 9 January 2004, Bangkok, Thailand, pp.80-83.
 - 5.3 Ng. Gaewdang and T. Gaewdang "Thickness Dependence of Structural, Optical and Electrical Properties of CdS and CdS:In Films Prepared by Thermal Evaporation" Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand, 2004, pp.581-582.

(EECON-24), 22-23 November 2001, Faculty of Engineering , KMITL, Bangkok ,Thailand. pp.632-636.

5.13. Gaewdang and Ng. Gaewdang, "Properties of Cadmium Sulfide Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition Method", Journal of Science Khonkaen University, Vol. 28, No. 1, 2000, pp.44-52.

5.14 T. Gaewdang and Ng. Gaewdang "Preparation of Indium Tungstate Single Crystals by Chemical Vapor Method", Journal of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Vol. 8 , No. 1 , 2000 ; pp. 33 – 36.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้