

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์เพื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสง

อาทิตย์

ผู้ดำเนินงาน

นางงามนิตย์ แก้วแดง

นายฐิตินัย แก้วแดง

นางทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RCH
TA 2545
418.9
.T45

b. 11397519
i.

เลขหมู่ 23375

เลขทะเบียน 54621

วัน,เดือน,ปี 24 ต.ค. 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่ข้อมูลเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์เพื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์

ผู้ดำเนินงาน นางงามนิത്യ แก้วแดง
นายฐิติณัย แก้วแดง
นางทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ

ปีงบประมาณ 2545

บทคัดย่อ

ในรายงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง ZnS เคลือบบนกระจกใส โดยใช้วิธีออบสารละลายเคมี ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 60 นาที สารละลายที่ใช้ เตรียมจาก $ZnSO_4$, $SC(NH_2)_2$, NH_3 และ N_2H_3OH ด้วยความเข้มข้น 0.01, 0.05, 1.5 และ 3.0 โมลาร์ จากนั้นจึงนำฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้ไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 100-500 °C ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ จากการตรวจสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวของฟิล์มบางที่ยังไม่ได้รับการแอนนัล แต่สำหรับฟิล์มบางที่แอนนัลที่อุณหภูมิ 500 °C จะปรากฏพีคที่มุมเลี้ยวเบน $2\theta = 27^\circ$ จากนั้นได้ทำการหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงานและพบว่า ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิแอนนัล ความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง ZnS จะมีค่าลดลงขณะมีการฉายแสงจากหลอดไฟไอปรอทความดันสูง แสดงว่าขณะฉายแสงมีพาหะอิสระเพิ่มขึ้น ซึ่งพาหะอิสระส่วนใหญ่เป็นอิเล็กตรอนที่เคลื่อนย้ายจากแถบวาเลนซ์มายังแถบนำหลังจากที่ดูดกลืนโฟตอนจากหลอดไฟไอปรอท ดังกล่าว

Project Title Preparation of Zinc Sulfide Thin Films Suitable for Solar Cell Applications

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

Year 2002

Abstract

In this research, ZnS thin films have been deposited on glass slide substrates by the chemical bath deposition method at 80°C for 60 min. The solutions in the reaction bath were prepared from 0.01 M ZnSO₄, 0.05 M SC(NH₂)₂, 1.5 M NH₃ and 3.0 M N₂H₄OH. As-deposited films were thermally annealed in a controlled N₂ atmosphere with annealing temperature in the range 100-500 °C. The as-deposited films did not show any x-ray diffraction peak. After thermal annealing at 500°C, the appearance of the only one XRD peak located at $2\theta = 27^\circ$ was observed. The variation of energy gap of ZnS films as a function of annealing temperature were also investigated. The decrease in sheet resistance value under illumination by using high pressure mercury lamp probably due to the increase in free carriers. Most of free carriers are electrons which transfer from the valence band to the conduction band in consequence of absorption the ultraviolet radiation.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปด้วยความกรุณาของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมพงษ์ ฉัตรภรณ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์ และอาจารย์ชาญวิทย์ จิตยุทธการ แห่งห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ข้อมูลคำปรึกษาและข้อเสนอแนะเกี่ยวกับเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีออบสาลละลายเคมีนี้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร โอสถจันทร์, ดร.เติมศักดิ์ ศรีศิริพันธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุดม รอบคอบ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ผู้ช่วยศาสตราจารย์เสรี พุ่มพัฒน์ และคุณรวมพร ทองเรือง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ศูนย์รังสิต และตลอดจนขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์นพปฎล สุทธิศิริ และอาจารย์เอกชัย หุ่นนิวัฒน์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์ และแนะนำการใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาค

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ สมศักดิ์ เขียวศิริกุล ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์นำปลดประจำมาใช้ในการวิจัยนี้

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

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ อนุพงศ์ สรวงประภา ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องซังสาร, กล้องโลหะลดส์สัญญาณรบกวนและอิเล็กทรอนิกส์สำหรับวัดความต้านทานแผ่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อารีย์ วิเชียรฉาย ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้กล้องจุลทรรศน์กำลัง
ขยายสูง , เครื่องกวณสารละลายเคมี และเตาอบอุณหภูมิสูง

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิชาญ เตชิตธีระ หัวหน้าภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยา
ศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้กล้องดิจิตอล
เพื่อใช้ในการถ่ายรูป ขอขอบคุณ คุณจรินทร์ โพธิ์ไชยะ และคุณชำนาญ จันทร์ชุ่ม รวมทั้งเจ้าหน้าที่
อาคารฝึกงาน ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ
ทหารลาดกระบัง ที่อนุญาตให้ใช้เครื่องมือประดิษฐ์อุปกรณ์ในการวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณวีรัชย์ ลีภา นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในการสร้างอุปกรณ์กว
สารละลายปรับความเร็วรอบได้โดยใช้สแต็ปมอเตอร์ และขอขอบคุณ นางสาวประภาพรณ สังกโส
นางสาวอุทัย ตรังควชิรกุล และนายวิทยา สุทธาธิกุลชัย นักศึกษาชั้นปีที่ 4 ผู้ช่วยเก็บบันทึกข้อมูลของ
งานวิจัยนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า	
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 โครงสร้างผลึกและโครงสร้างแถบพลังงาน	12
2.1 ชนิดการจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ในโครงสร้างผลึกในระบบ 3 มิติ	12
2.1.1 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์	13
2.1.2 โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์	14
2.2 โครงสร้างแถบพลังงานแคดเมียมซัลไฟด์	15
2.3 ดัชนีมิลเลอร์	16
2.3.1 ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบที่อยู่ในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก	16
2.3.2 ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบที่อยู่ในโครงสร้างผลึกแบบ เฮกซะโกนอลโคลอสแพค	17
2.4 โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคในผลึกจริง	18
2.4.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบแวแคนซี	18
2.4.2 เกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน	19
2.5 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	19
2.5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	19
2.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก	20
2.5.2.1 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์	20
2.5.2.2 โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ตไซต์	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 สมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ	22
3.1 การเกิดสีของผลึก	22
3.2 ทฤษฎีการดูดกลืนแสง	24
3.3 การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์	26
3.4 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ	27
บทที่ 4 สมบัติทางไฟฟ้า	29
4.1 สภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮล	29
4.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า	30
4.2.1 การวัดโดยตรง	30
4.2.2 วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสองขั้ว	30
4.2.3 วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น	31
4.2.4 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอร์เพาเว่	32
บทที่ 5 การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์โดยวิธีการอบสารละลายเคมี	35
5.1 กระบวนการเกิดปฏิกิริยา	35
5.2 การเกิดฟิล์มบางของแคดเมียมซัลไฟด์บนแผ่นรองรับ	37
บทที่ 6 วิธีการทดลองและผลการทดลอง	38
6.1 วิธีการทดลอง	38
6.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์	38
6.1.2 การเตรียมแผ่นรองรับ	40
6.1.3 วิธีการเตรียมฟิล์มบาง ZnS	40
6.1.3 ลักษณะของฟิล์มบางที่เตรียมได้	42
6.2 ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	43
6.3 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกมหภาคโดยการถ่ายภาพ SEM และศึกษาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในฟิล์มบางโดยเทคนิค EDS	45
6.4 ผลการศึกษาการส่งผ่านแสงเพื่อคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน	48
6.5 ผลการทดลองวัดค่าความต้านทานแผ่น	53

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 7 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	56
ปัญหาและข้อเสนอแนะ	58
เอกสารอ้างอิง	60
ภาคผนวก	62



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 6.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS ด้วยวิธีการ อาบสารละลายเคมี	39
ตารางที่ 6.2 แสดงการเปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง ZnS ทั้งกรณีที่ไม่ได้มีการแอนนีกัล และมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 100-500 ^o C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	53
ตารางที่ 6.3 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง ZnS ในกรณีที่ไม่มีกร ฉายแสงและในกรณีที่มีการฉายแสงทั้งกรณีที่ไม่ได้มีการแอนนีกัล และมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 100-500 ^o C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซ ไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลานาน 30 นาที	54

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงชนิดของการจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ภายใน โครงสร้างผลึกในระบบ 2 มิติ	
ก. แบบออร์เตอร์หรือแบบออร์เตอร์ระยะยาว	13
ข. แบบดิสมออร์เตอร์	13
ค. แบบออร์เตอร์ระยะสั้น	13
รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร	13
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์	13
รูปที่ 2.4 แสดงการจัดเรียงตัวของกลุ่มอะตอมแบบซิงค์เบลนด์และเวิร์ทไซต์	14
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซต์	14
รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรงของแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีโครงสร้าง ผลึกแบบซิงค์เบลนด์ โดยไม่คิดการคัปปลิง ระหว่างสปิน-ออร์บิต	15
รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรงของแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีโครงสร้าง ผลึกแบบเวิร์ทไซต์ โดยไม่คิดการคัปปลิง ระหว่างสปิน-ออร์บิต	15
รูปที่ 2.8 แสดงดัชนีมิลเลอร์ของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก	16
รูปที่ 2.9 แสดงดัชนีมิลเลอร์ของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลโคโลสแพค	17
รูปที่ 2.10 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแวนซี	
. ชนิดชอตกี	18
. ชนิดเฟรนเคิล	18
รูปที่ 2.11 แสดงเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน	19
รูปที่ 2.12 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์	20
รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานแบบง่ายของสารชนิดต่างๆที่ เป็นอินทรีนสิก	23
รูปที่ 3.2 แสดงการย้ายสถานะพลังงานของพาหะเมื่อผลึกมีโครงสร้าง แถบพลังงานแบบตรง	25
รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงการผ่านแสงในสารตัวอย่าง	27
รูปที่ 4.1 แสดงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีปลายแหลมสองขั้ว	30
รูปที่ 4.2 แสดงการวัดสภาพต้านทานแผ่นแบบสี่ขั้วเชิงเส้นของฟิล์มบาง	31

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.3 แสดงขนาดของฟิล์มบางยาว l กว้าง w หนา d	31
รูปที่ 4.4 แสดงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอร์เพาฟ์	33
รูปที่ 4.5 แสดงค่าแฟคเตอร์ค่าแก้ไขของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีแวนเดอร์เพาฟ์	34
รูปที่ 5.1 แสดงกลไกการเกิดฟิล์มบางโดยวิธีออบสาลละลายเคมี	36
รูปที่ 6.1 แสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ ซัลไฟด์	39
รูปที่ 6.2 แสดงฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้และยังไม่ผ่านการแอนนีสล	42
รูปที่ 6.3 แสดงชุดอุปกรณ์การแอนนีสลภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์	43
รูปที่ 6.4 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnS ที่ยังไม่ได้แอนนีสล และที่แอนนีสลที่อุณหภูมิ 500 °C	44
รูปที่ 6.5 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากคอลลอยด์ของ ZnS ที่ได้จากการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีออบสาลละลายเคมี	45
รูปที่ 6.6 แสดงภาพถ่ายผิวหน้าฟิล์มบาง ZnS ที่ยังไม่ได้แอนนีสลโดยใช้กำลัง ขยาย 50,000 เท่า	46
รูปที่ 6.7 แสดงการวัดความหนาด้วยการถ่าย SEM ของฟิล์มบาง ZnS	46
รูปที่ 6.8 แสดงสเปกตรัมของพลังงานของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวของ อะตอมของแต่ละธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มบาง ZnS ที่เคลือบ บนกระจกสไลด์	47
รูปที่ 6.9 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการ แอนนีสลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซ ไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	48
รูปที่ 6.10 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อไม่ได้มีการแอนนีสล	49
รูปที่ 6.11 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ พลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีสลที่อุณหภูมิ 100 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	51

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 6.12 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 200 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	50
รูปที่ 6.13 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	51
รูปที่ 6.14 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 400 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	51
รูปที่ 6.15 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	52
รูปที่ 6.16 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	52
รูปที่ 6.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่น ในขณะที่ไม่มีการฉายแสง และในขณะที่มีการฉายแสงกับอุณหภูมิแอนนัลของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 100 – 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที	55

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบันสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย โดยสิ่งประดิษฐ์เหล่านี้สร้างขึ้นจากสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสารกึ่งตัวนำนี้มีคุณสมบัติเฉพาะที่สำคัญ คือ สามารถแสดงผลตอบสนองเชิงไฟฟ้าเมื่อมีแสงตกกระทบ (photoelectric effect) หรือเมื่อมีพลังงานความร้อนตกกระทบ (thermo electric effect) สามารถแสดงสมบัติเชิงไฟฟ้าในช่วงกลางระหว่างฉนวนกับตัวนำ และสามารถควบคุมความหนาแน่นและชนิดของพาหะที่นำไฟฟ้าได้โดยการเติมสิ่งเจือปนของธาตุที่เหมาะสมลงไป จากสมบัติเหล่านี้ ทำให้เราสามารถนำมาสร้างเป็นสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำได้มากมาย เช่น ไดโอด (diode) ทรานซิสเตอร์ (transistor) วงจรรวม (integrated circuit) และ เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) เป็นต้น

เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างจากสารกึ่งตัวนำ สามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง พื้นที่ที่มีแสงตกกระทบ เซลล์แสงอาทิตย์ก็จะผลิตไฟฟ้าได้ทันทีและไฟฟ้าที่ได้นั้นจะเป็นไฟฟ้ากระแสตรง (dc current) เซลล์แสงอาทิตย์เป็นแหล่งพลังงานทดแทนชนิดหนึ่ง (renewable energy) ที่เป็นที่ยอมรับกันทั่วไปว่าสะอาดและไม่สร้างมลภาวะเป็นพิษใดๆขณะใช้งาน ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมเพียงแต่ติดตั้งเซลล์แสงอาทิตย์ไว้กลาง แสงแดด ก็สามารถใช้งานได้ทันที เซลล์แสงอาทิตย์ทำงานได้โดยไม่สร้างเสียงรบกวนหรือการเคลื่อนไหวทั้งยังเป็นการประหยัดน้ำมันและสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างไม่มีที่สิ้นสุด มีอายุการใช้งานยาวนานกว่า 20 ปี [1]

ฟิล์มบาง ZnS เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (direct gap) มีค่าช่องว่างแถบพลังงานค่อนข้างกว้าง คือ ประมาณ 3.68 eV ดังนั้นถ้านำฟิล์มบาง ZnS มาประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ ก็จะทำให้สามารถดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตได้เพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วย [2-3] ดังนั้นการเตรียมฟิล์มบาง ZnS ให้มีประสิทธิภาพจึงเป็นสิ่งที่สำคัญ

การเตรียมฟิล์มบาง ZnS สามารถเตรียมได้จากหลายวิธี เช่น วิธีสปัตเตอร์ , วิธีการระเหยสารในระบบสุญญากาศ , วิธีไอระเหยสารเคมี , วิธีสเปรย์ไพโรไลซิส และวิธีการอบสารละลายเคมี (chemical bath deposition) เป็นต้น การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการอบสารละลายเคมี

เป็นวิธีที่มีข้อดี คือ สามารถเตรียมสารได้ขนาดใหญ่ตามต้องการ ค่าใช้จ่ายในการเตรียมไม่สูงมาก และยังสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักคือที่ประมาณ 60-90 องศาเซลเซียส ซึ่งวิธีนี้สามารถทำได้ค่อนข้างง่ายกว่าวิธีอื่นๆ จึงเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในการประดิษฐ์ เซลล์แสงอาทิตย์

การเตรียมโดยวิธีการอบสารละลายเคมีนั้นฟิล์มบาง ZnS จะเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง แคดเมียมไอออน (Zn^{2+}) กับซัลเฟอร์ไอออน (S^{2-}) ในสารละลาย แล้วไปเคลือบอยู่บนแผ่นรองรับ (substrate) จากนั้นนำฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้มาทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ โดยที่การแอนนัลจะทำให้การจัดเรียงตัวของอะตอมในฟิล์มบาง ZnS เป็นระเบียบมากยิ่งขึ้น ทำให้ฟิล์มบาง ZnS มี ประสิทธิภาพสูงขึ้น และที่สำคัญจะทำให้คุณสมบัติเชิงฟิสิกส์เปลี่ยนไป โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงานที่เพิ่มขึ้นและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ลดต่ำลง

ในรายงานนี้ได้แบ่งเนื้อหาออกเป็น 7 บทคือบทที่ 1 บทนำ บทที่ 2 ทฤษฎีโครงสร้างผลึก และโครงสร้างแถบพลังงาน บทที่ 3 เกี่ยวกับสมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ บทที่ 4 เป็นสมบัติทางไฟฟ้า บทที่ 5 เกี่ยวกับทฤษฎี การเตรียมและการศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง ZnS ด้วยวิธีอบสารละลายเคมี บทที่ 6 เป็นวิธีการทดลองและผลการทดลอง บทที่ 7 เป็นบทสรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง รวมทั้งข้อเสนอแนะ เพื่อเป็นแนวทางสำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

แบบ ว-1

แบบเสนอโครงการวิจัย

ประกอบกรของบประมาณเพื่อการวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2545

ทิศทางของกรวิจัย การวิจัยที่นำประเทศไปสู่การพึ่งพาตนเอง

แผนวิจัย แผน4 แผนวิจัยพลังงานที่เหมาะสมในประเทศไทย

หัวข้อวิจัย การวิจัยเพื่อพัฒนาพลังงานแสงอาทิตย์

ส่วนที่ 1 : สาระสำคัญของโครงการวิจัย

1. ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) "การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์เพื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์"

(ภาษาอังกฤษ) "Preparation of Zinc Sulfide Thin Films Suitable for Solar Cell Applications"

2. หน่วยงานที่รับผิดชอบงานวิจัยและที่อยู่

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

โทร. 3269982-84 ต่อ 285

โทรสาร 3269981

3. คณะผู้วิจัย และสัดส่วนที่ทำงานวิจัย (%)

หัวหน้าคณะวิจัย

3.1 นางงามนิത്യ แก้วแดง

สัดส่วนที่ทำวิจัย 40%

ผู้ร่วมวิจัย

3.2 นายฐิตินัย แก้วแดง

สัดส่วนที่ทำวิจัย 30%

3.3 นางทิพรัตน์ วงษ์เจริญ

สัดส่วนที่ทำวิจัย 30%

4. เป็นโครงการเดี่ยว

5. โครงการนี้ทำการวิจัยร่วมกับหน่วยงานอื่น คือภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยกรุงเทพ ซึ่งให้การสนับสนุน เครื่องมือวัดทางไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ประเภทของงานวิจัย

การวิจัยพื้นฐาน

7. สาขาวิชาการที่ทำวิจัย

สาขาวิทยาศาสตร์กายภาพ และคณิตศาสตร์
กลุ่มวิชาฟิสิกส์

8. คำสำคัญของเรื่องที่ทำกรวิจัย (keywords)

(ภาษาไทย) ฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์, การอบสารละลายเคมี, สภาพนำไฟฟ้า, สมบัติเชิงแสง

(ภาษาอังกฤษ) ZnS thin film, chemical bath deposition, electrical conductivity, optical properties

9. ความสำคัญ ที่มาของปัญหาที่ทำกรวิจัยและทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และ $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ได้มีการวิจัยกันอย่างกว้างขวางทั้งในสหรัฐ ยุโรป และญี่ปุ่น เนื่องจากสารตัวนี้เมื่อทำเป็นเซลล์แสงอาทิตย์แล้วมีประสิทธิภาพ 16.9% ส่วนในประเทศไทยนั้นมีการทำวิจัยที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มาประมาณ 7 ปีแล้ว และได้ประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบ $\text{Ni/Al/Mg F}_2/\text{Zn : Al/CdS/CuInGaSe}_2/\text{Mo/glass}$ ที่ให้ประสิทธิภาพสูงถึง 15% อันจะนำไปสู่การพึ่งพาตนเองได้ในแง่การมีเทคโนโลยีเป็นของตนเอง ซึ่งการมีเทคโนโลยีเป็นของตนเองจะเอื้ออำนวยต่อการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ขึ้นใช้เองภายในประเทศ จะช่วยลดการนำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งมีราคาแพง รวมทั้งเป็นการกระตุ้นบรรยากาศในการวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในประเทศไทยให้กว้างขวางขึ้น

CuInSe_2 และสารประกอบที่เกี่ยวข้องมีศักยภาพที่จะถูกนำไปใช้ประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางขนาดใหญ่ ส่วนอัสลอยของ CuInGaSe_2 มีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ระหว่าง 1.05 eV ถึง 1.68 eV ซึ่งอยู่ในช่วงความเข้มสูงสุดของสเปกตรัมแสงอาทิตย์ (1.5 eV) ทำให้อัสลอย CuInGaSe_2 มีสมบัติเหมาะสมที่สุดในการประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์

ฟิล์มบางของ ZnS ได้รับความสนใจกันอย่างกว้างขวางมาเป็นเวลานาน เนื่องจากฟิล์มบางของสารประกอบชนิดนี้มีสมบัติเหมาะสมที่ใช้ทำเป็นจอแสดงภาพชนิดแบนโดยใช้หลักการของอิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (electroluminescence)[1]อีกทั้งยังประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด

ฟิล์มบางของ ZnS ได้รับความสนใจกันอย่างกว้างขวางมาเป็นเวลานาน เนื่องจากฟิล์มบางของสารประกอบชนิดนี้มีสมบัติเหมาะสมที่ใช้ทำเป็นจอแสดงภาพชนิดแบนโดยใช้หลักการของอิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (electroluminescence)[1]อีกทั้งยังประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบ $MgF_2/ZnO/ZnS/CuInGaSe_2/Mo/glass$ ที่ให้ประสิทธิภาพสูงถึง 16% [2,3] ZnS มีโครงสร้างผลึกเป็นได้สองแบบคือเฮกซะโกนอล เวอร์ทไซต์ (hexagonal wurtzite) หรือไม่ก็เป็นแบบคิวบิก ซิงค์เบลนด์ (cubic zincblende) ซึ่งขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบาง ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานมีค่าอยู่ในช่วง 3.6-3.9 eV [4,5]

ฟิล์มบางของ ZnS เตรียมได้จากหลายวิธีเช่นวิธีสปัตเตอริง (sputtering) วิธีระเหยในระบบสุญญากาศ (vacuum evaporation) วิธีไอระเหยสารเคมี (chemical vapor deposition) วิธีปลูกผลึกในสารละลาย และวิธีเคลือบฟิล์มบางโดยการอบสารละลายเคมี (chemical bath deposition, CBD) เป็นต้น

วิธี CBD เป็นวิธีเตรียมฟิล์มบางของสารตัวอย่างโดยไม่ต้องใช้อุปกรณ์ที่ซับซ้อนหรือมีราคาแพง จึงเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากขึ้นในปัจจุบัน ฟิล์มบาง ZnS ที่เคลือบบนฐานรองที่เป็นแก้ว (glass substrate) พบว่ายึดติดแน่นกับแก้วได้ดี มีความเรียบมันวาว แต่ขนาดของเกรนยังเล็กมากคือมีขนาด 2-3 nm ส่วนสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงราว $10^9 \Omega \cdot cm$ [5] Dona และ Herrero รายงานว่าสารละลาย hydrazine hydrate จะช่วยทำให้คุณภาพของฟิล์มบางและความหนาของฟิล์มบางเพิ่มขึ้น [5] อย่างไรก็ตามฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้ด้วยวิธีการอบสารละลายเคมียังมีคุณภาพไม่ดีนัก เนื่องจากยังมีองค์ประกอบของไฮดรอกไซด์ OH^- แทรกอยู่ในโครงสร้างผลึกในปริมาณที่สูงและไม่คงที่ ซึ่งส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์ยังมีคุณสมบัติไม่คงที่

ด้วยเหตุนี้จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะเรียนรู้วิธีการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบ ZnS ให้มีคุณภาพดี มีเกรนขนาดใหญ่และนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้นเพื่อจุดประสงค์ในการประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดห้วต่อ $ZnS/CuInGaSe_2$ ที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไปในอนาคต

10. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

10.1 เพื่อพัฒนาการเตรียมฟิล์มบางของ ZnS โดยวิธีการอบสารละลายเคมี

10.2 เพื่อพัฒนาเทคนิคการตรวจสอบสมบัติฟิล์มบางด้วยเครื่องมือมาตรฐานเช่น X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Tunneling Electron Microscopy (TEM), UV-VIS-NIR Spectroscopy

11. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

11.1 คณะผู้วิจัยสามารถทราบเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางของ ZnS โดยการอบสารละลายเคมีเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีเฟสเดียว มีเกรนขนาดใหญ่ผิวเรียบ เนื้อแน่นสม่ำเสมอ โปร่งแสง ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้จะนำไปใช้เป็นพื้นฐานในการเตรียมฟิล์มบางของ ZnS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อเคลือบบนสารกึ่งตัวนำ CuInGaSe_2 ให้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดห้วต่อ ZnS/CuInGaSe_2

11.2 ได้พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางของ ZnS/CuInSe_2 และ ZnS/CuInGaSe_2 ทั้งเชิงวิชาการ และการประยุกต์ต่อไปในอนาคต

11.3 ได้ผลงานวิจัยที่สามารถส่งตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

11.4 ได้พัฒนาการวิจัยของนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่ร่วมในโครงการ

12. หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

12.1 ทบวงมหาวิทยาลัย

12.2 กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

13. ทฤษฎีหรือกรอบแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้องและคล้ายคลึงกับงานวิจัยที่ท่านทำ

จากความพยายามที่จะค้นหาวัดชนิดอื่นที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อใช้ทดแทน CdS ซึ่ง CdS นี้เป็นชั้นบัฟเฟอร์ที่จำเป็นสำหรับ เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบ $\text{MgF}_2/\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2/\text{Mo/glass}$ มีผู้รายงานล่าสุดว่าการแทนที่ชั้นบัฟเฟอร์ CdS ด้วย ZnS ไม่ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลงแต่อย่างใด [2,3] แม้ว่า ZnS ที่เตรียมได้ด้วยวิธีการอบสารละลายเคมียังมีคุณภาพไม่ด้นัก กล่าวคือยังมีองค์ประกอบของไฮดรอกไซด์ OH^- แทรกอยู่ในโครงผลึกอยู่ในปริมาณที่สูง ซึ่งมักจะเรียกฟิล์มบางที่ได้ชื่อว่า เป็น Zn (S,OH) Kushiya และผู้ร่วมงาน [6] แสดงให้เห็นว่า องค์ประกอบไฮดรอกไซด์สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้ โดยการแอนนีสในอากาศที่อุณหภูมิ 200°C

เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างแบบ $\text{MgF}_2/\text{ZnO/ZnS/CuInGaSe}_2/\text{Mo/glass}$ มีการพัฒนากันอย่างแพร่หลายทั้งในยุโรป อเมริกาและญี่ปุ่น เพราะให้ประสิทธิภาพสูงกว่า 16% ปัญหาของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือคุณสมบัติยังไม่คงที่ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชั้นฟิล์มบางอื่น ๆ ด้วยที่ยังไม่สามารถควบคุมให้มีคุณภาพคงที่ได้ [7] แม้แต่ชั้นบัฟเฟอร์ ZnS ซึ่งเป็นรอยต่อ พี-เอ็น ของ ZnS/CuInGaSe_2 [2] การแอนนีสในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์อาจช่วยทำให้ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้น [8] รวมทั้งการเจืออะตอม I ลงในฟิล์มบาง ZnS อาจทำให้ฟิล์มบางนี้นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น [9] ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะพัฒนาฟิล์มบาง ZnS ให้มีคุณภาพดี เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดดังกล่าวนี้ต่อไป

14. เอกสารอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. A.H. Kitai, "Solid State Luminescence : Theory, Materials and Devices", Chapman & Hall, 1993, pp.229-262.
2. A. Ennaoui, M.C. Lux-Steiner and F. Karg "High Efficiency Cd-Free CIGS Thin Film Based Solar Cells With Solution Grown Zinc Compound Buffer Layers" Technical Digest of International PVSEC - 11, Sapparo , Hokkaido, Japan, 1999, pp. 79 – 80.
3. T. Nakada et al "High Efficiency Cadmium – Free Cu (In, Ga) Se₂ Thin Film Solar Cells" Technical Digest of International PVSEC – 11 , Sapparo , Hokkaido, Japan, 1999, pp.81 – 82.
4. I.O. Oladeji and L. Chow "A study of the Effects of Ammonium Salts on Chemical Bath Deposited Zinc Sulfide Thin films ", Thin Solid Films, Vol.339, 1999, pp. 148 – 153.
5. J.M. Dona and J. Herrero "Process and Film Characterization of Chemical Bath Deposited ZnS Thin Films", J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No.1, 1994, pp.205 – 210.
6. K. Kushiya et al "Application of Zn-Compound Buffer Layer for Polycrystalline CuInSe₂ – Based Thin film Solar Cells," Jpn. J. Appl. Phys. Vol.35, 1996, pp. 4383 –4388.
7. R.H. Mauch et al "Optimization of Windows in ZnO – CdS-CuInSe₂ Heterojunctions", Proceeding of 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las Vegas, 1991, pp. 898 – 902.
8. P.C. Mathur, P.K. Shishoda and G. Chauhan, "Growth and Characterization of CdS Thin Films Suitable for Device Applications" Physics of Semiconductor Devices : Proceedings of the Sixth International workshop, December 2-6, 1991, New Delhi, India, pp. 407-413.
9. Y. Hashimoto et al "CdS Thin Films Deposited in Iodide-Contamination Chemical Bath", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.34, Part 2, No.3B, 1995, pp. L382-L385.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

15. ระเบียบวิธีวิจัย

15.1 เตรียมฟิล์มบางของ ZnS จากสารตั้งต้นที่เป็นเกลือซัลเฟตโดยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขต่าง ๆ เช่นจำนวนโมลของสารตั้งต้นแต่ละชนิด อุณหภูมิที่ใช้เคลือบผิว และค่า pH ที่เหมาะสมเป็นต้น

15.2 ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และศึกษา microstructure ด้วยเทคนิค TEM และ SEM

15.3 ศึกษาสมบัติเชิงแสงโดยการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

15.4 ศึกษาสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่าง ในความมืดและภายใต้การฉายแสง

15.5 แอนนัลสารตัวอย่างในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน แล้วนำไปศึกษาสมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้า

16. ขอบเขตของการวิจัย

16.1 พัฒนาระบบการเตรียมฟิล์มบาง โดยวิธีการเคลือบผิวในสารละลายเคมี โดยการสร้างระบบจุ่มกระจกฐานรองลงในสารละลาย

16.2 เคลือบฟิล์มบาง ของ ZnS จากสารตั้งต้นที่เป็นเกลือซัลเฟต หาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพดี

16.3 ตรวจสอบ โครงสร้างผลึกด้วยของสารตัวอย่างด้วยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตรวจสอบสภาพพื้นผิวด้วยเทคนิค TEM และ SEM รวมทั้งศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้า และสมบัติเชิงแสงด้วย

17. ระยะเวลาที่ทำการวิจัย

เป็นเวลา 1 ปี นับตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2544 ถึง 30 กันยายน 2545

18. แผนการบริหารโครงการวิจัยและแผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย

รายละเอียด	ปีงบประมาณ 2545			
	เดือนที่ 1-3	เดือนที่ 4-6	เดือนที่ 7-9	เดือนที่ 10-12
1. จัดหาสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูงได้แก่ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, $SC(NH_2)_2$, NH_4OH , $N_2H_4 \cdot H_2O$, ธาตุอินเดียมบริสุทธิ์	↔			
2. เคลือบผิวฟิล์มบางของ ZnS บนกระจกแก้วโซดาไลม์ จากสารตั้งต้นเกลือซัลเฟต โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 60- 90°C ค่า pH ในช่วง 11-12	↔			
3. ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และ ตรวจสอบ microstructure ด้วยวิธี TEM และ SEM		↔		
4. ศึกษาสมบัติเชิงแสงโดยการวัดสเปกตรัมการส่งผ่านแสง		↔		
5. ทำขั้วไฟฟ้าโดยการระเหยธาตุอินเดียมเคลือบบนฟิล์ม บางภายในระบบสุญญากาศ จากนั้นจึงวัดสภาพต้าน ทานไฟฟ้าภายในที่มีดและภายใต้การฉายแสง			↔	
6. แอนนัลฟิล์มบางที่เตรียมได้ในบรรยากาศของก๊าซ ไนโตรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 200-500°C			↔	
7. นำฟิล์มบางที่แอนนัลแล้วไปศึกษาสมบัติตามข้อ 3-5				↔
8. วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง พร้อมทั้งเขียนราย งานฉบับสมบูรณ์				↔

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

19. แผนการถ่ายทอดเทคโนโลยีเข้าสู่กลุ่มเป้าหมาย

19.1 ถ่ายทอดเทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบาง ZnS ให้แก่ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยเคลือบ ZnS ลงบน CuInGaSe_2 เพื่อแทนที่ชั้นบัฟเฟอร์ CdS จากนั้นจึงทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

19.2 ส่งเสริมและสนับสนุนการวิจัยและพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ให้กับคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยกรุงเทพ

20. สถานที่ทำการทดลองและเก็บข้อมูล

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ

21. อุปกรณ์ในการวิจัย

21.1 อุปกรณ์การวิจัยที่มีอยู่แล้ว

21.1.1 อ่างน้ำที่สามารถปรับอุณหภูมิได้

21.1.2 เตาแอนนิลสารในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

21.1.3 เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์พร้อมอุปกรณ์ประมวลผล 1 ชุด

21.1.4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

21.1.5 อุปกรณ์วัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

22. รายละเอียดงบประมาณที่เสนอขอตามหมวดเงินประเภทต่าง ๆ

รายการ	จำนวนเงิน
หมวดค่าจ้างชั่วคราว	
- ค่าจ้างผู้ช่วยวิจัยวุฒิ ม.6 อัตราเงินเดือน 4,100 บาท จำนวน 1 คน เป็นเวลา 12 เดือน	49,200 บาท
รวม	49,200 บาท
หมวดค่าวัสดุ	
- ค่าสารเคมีที่มีความบริสุทธิ์สูงได้แก่ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, NH_4OH , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl , HNO_3 , NH_3 ,	22,300 บาท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ethanol และ acetone

- ค่าก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ และไนโตรเจนเหลว 3,500 บาท
- กาวเงิน (silver paste) และธาตุอินเดียมบริสุทธิ์ 10,000 บาท
- ค่าวัสดุสำหรับระบบสุญญากาศ เช่น ภาชนะระเหยสาร 15,000 บาท
แหวนยาง น้ำมันปั๊มสุญญากาศ

รวมหมวดวัสดุ 50,800 บาท

รวมงบประมาณที่เสนอทั้งสิ้น 100,000 บาท

23. รายละเอียดงบประมาณที่เสนอขอในปีต่อ ๆ ไปตามหมวดเงินประเภทต่าง ๆ แต่ละปีตลอดโครงการวิจัย

24. รายงานความก้าวหน้าของโครงการวิจัย (กรณีเป็นโครงการต่อเนื่อง)

25. คำชี้แจงอื่น ๆ (ถ้ามี)

(ลงนาม).....

(รศ.งามนิตย์ แก้วแดง)

หัวหน้าโครงการวิจัย

วันที่ 2 ตุลาคม 2543

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

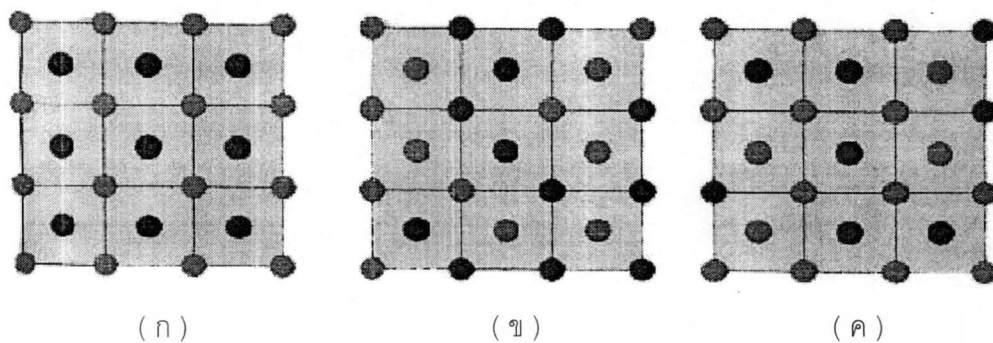
บทที่ 2

โครงสร้างผลึกและโครงสร้างแถบพลังงาน

สารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ภายในโครงผลึก การมีโครงผลึกที่แตกต่างกันนี้ทำให้สารกึ่งตัวนำมีคุณสมบัติแตกต่างกัน เช่น การนำไฟฟ้า การดูดกลืนแสง เป็นต้น

2.1 ชนิดการจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ภายในโครงผลึกในระบบ 3 มิติ [4-8]

โครงผลึก คือตำแหน่งที่เป็นที่อยู่ของเบสิส (basis) ในระบบ 3 มิติ ส่วนเบสิส คืออะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่อยู่ภายในโครงผลึกนั้น การจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ภายในโครงผลึกในระบ 3 มิติ มีความเป็นระเบียบซ้ำซ้อนหรือเป็นแบบคาบ (periodic) ในระยะยาวอนันต์ เรียกรวม การจัดเรียงตัวของอะตอมแบบนี้ว่า แบบออร์เดอร์ระยะยาว ดังรูป 2.1ก สารที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบนี้ ได้แก่ผลึกในอุดมคติ (ideal crystal) หรือผลึกที่สมบูรณ์ (perfect crystal) และอัลลอยด์ที่มีอุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ ($T = 0 \text{ K}$) ถ้ามีการจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ภายในโครงผลึกในระบบ 3 มิติ แบบเปิดตำแหน่งหรือแบบไม่เป็นคาบ เรียกรวมการจัดเรียงตัวแบบนี้ว่า แบบดิสออร์เดอร์ (disordered) ดังรูป 2.1ข สารที่มีการจัดเรียงตัวแบบนี้ได้แก่ อัลลอยด์ที่มีอุณหภูมิ $T > T_c$ และผลึกจริงหรือผลึกที่ไม่สมบูรณ์ ส่วนถ้ามีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงผลึกแบบเป็นคาบในระยะสั้น เรียกรวมการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบนี้ว่า แบบออร์เดอร์ระยะสั้น (short range ordered) ดังรูป 2.1ค สารที่มีการจัดเรียงตัวแบบนี้ได้แก่ อัลลอยด์ที่มีอุณหภูมิ $T > T_c$ โดยที่ T_c คืออุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟส



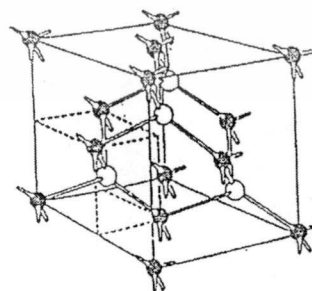
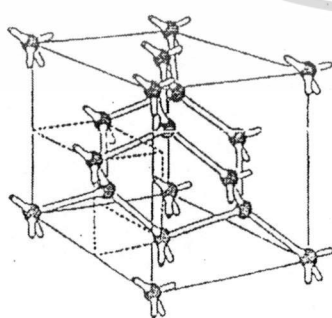
รูปที่ 2.1 แสดงชนิดของการจัดเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ภายในโครงผลึกในระบบ 2 มิติ

- ก. แบบออร์เตอร์หรือแบบออร์เตอร์ระยะยาว
- ข. แบบดีสออร์เตอร์
- ค. แบบออร์เตอร์ระยะสั้น

จากการศึกษาเราพบว่าโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์จะมีลักษณะ โครงสร้างอยู่ 2 แบบด้วยกันคือ แบบซิงค์เบลนด์ (zincblende) และแบบเวิร์ตไซต์ซ์ (wurtzite)

2.1.1 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

โครงสร้างนี้จะมีลักษณะคล้ายโครงสร้างผลึกแบบเพชร ดังรูป 2.2 โดยมีพันธะระหว่างอะตอมเป็นแบบพันธะเตตระฮีดรอน (tetrahedral bond) แต่มีโครงผลึกพื้นฐาน (basic lattice) ที่ (0 0 0) และ (¼ ¼ ¼) เป็นอะตอมต่างชนิดกันดังนั้นโครงสร้างซิงค์เบลนด์ (zincblende) จึงเกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบเฟสเซนเตอร์คิวบิกสองโครงสร้างมาซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 1/4 ตามแนวเส้นทะแยงมุมของลูกบาศก์ โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอมซึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุ 2 ชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม เช่นถ้าอะตอมของ Zn อยู่ที่ (0 0 0), (0 ½ ½), (½ 0 ½), (½ ½ 0) ตำแหน่งของอะตอม S ก็จะมีอยู่ที่ (¼ ¼ ¼) , (¼ ¾ ¾) , (¾ ¼ ¾) , (¾ ¾ ¼) ดัง



รูป 2.3

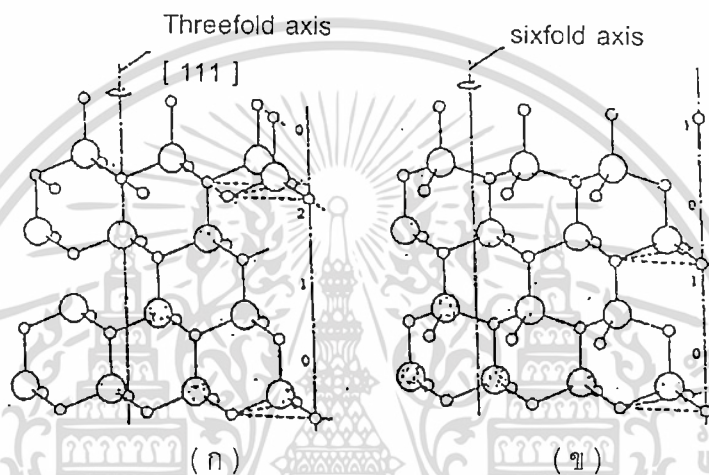
รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเพชร

รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

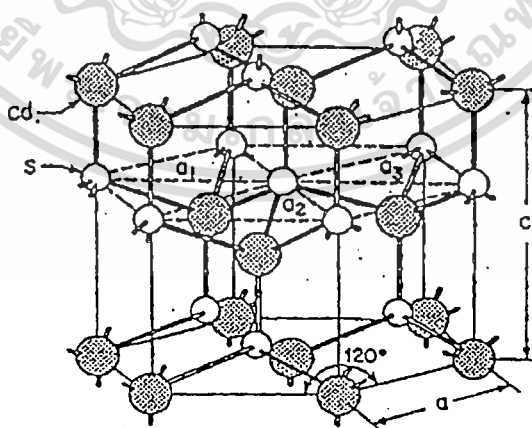
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซท์

โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซท์ นี้มีพันธะของอะตอมในโครงผลึกเหมือนกับโครงผลึกแบบซิงค์เบลนด์ แต่จะแตกต่างกันที่การจัดเรียงตัวของระนาบของกลุ่มพันธะเตตระฮีดรอนของอะตอมในชั้นที่สองขึ้นไปดังรูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึกนี้เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกย่อยแบบเฮกซะโกนอลโคลส-แพค (hexagonal close-packed) ที่มีอะตอมต่างชนิดกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 5/8 ตามแนวแกนซี (c-axis) โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอม



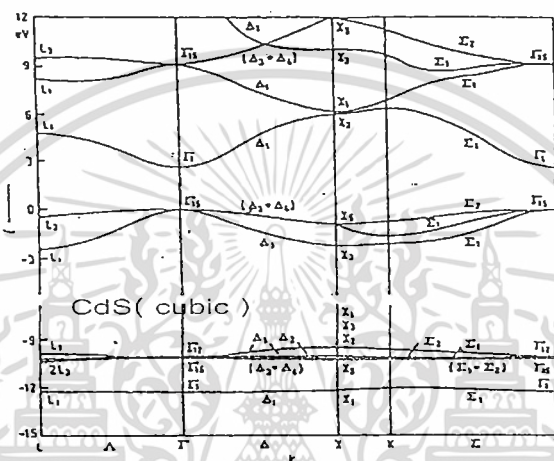
รูปที่ 2.4 แสดงการจัดเรียงตัวของกลุ่มอะตอม
 ก. แบบซิงค์เบลนด์
 ข. แบบเวิร์ทไซท์



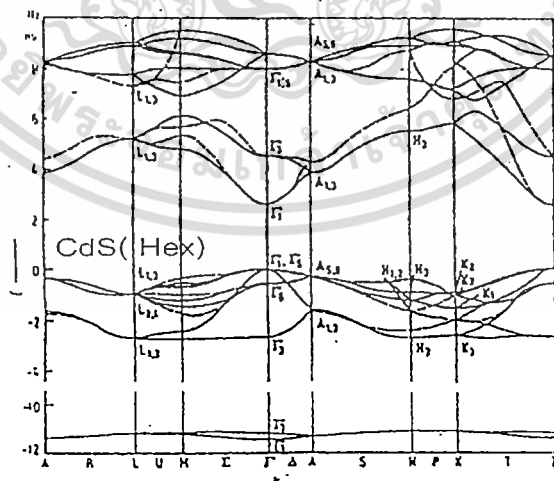
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซท์

2.2 โครงสร้างแถบพลังงานของซิงค์ซัลไฟด์ [4]

ส่วนโครงสร้างแถบพลังงานของ ZnS หรือของ CdS นั้นเป็นแบบตรงคือ มีการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำที่ตำแหน่ง Γ ของบริลลันโซนของทั้งซิงค์เบลนด์และเวิร์ทไซต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และ 2.7 โดยที่โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์และโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซต์ของ CdS มีค่าช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกันคือเท่ากับ 2.42 eV ที่อุณหภูมิห้อง แต่สำหรับของ ZnS มีค่าเท่ากับ 3.68 eV



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรงของ CdS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์โดยไม่คิดการคัปปลิง ระหว่างสปิน-ออร์บิต (spin-orbit coupling)



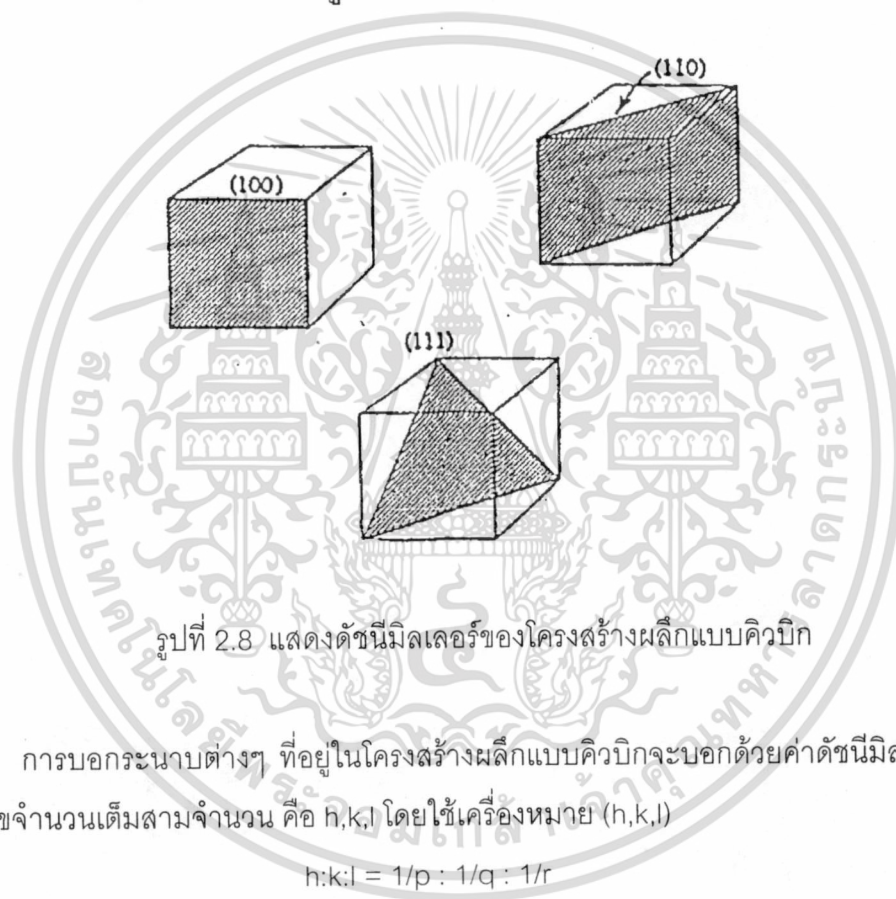
รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรงของ CdS ที่มีโครงสร้างแบบเวิร์ทไซต์โดยไม่คิดการคัปปลิงระหว่างสปิน-ออร์บิต (spin-orbit coupling)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ดัชนีมิลเลอร์ [4-8]

การบอกระนาบต่าง ๆ ที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึกนั้นจะบอกเป็นค่าดัชนีมิลเลอร์ ค่าดัชนีมิลเลอร์หาได้จากเลขจำนวนเต็มน้อยที่สุดของส่วนกลับของระยะตัดแกนผลึกที่มีอัตราส่วนเท่ากัน ผู้เสนอทฤษฎีนี้คือ นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษชื่อ มิลเลอร์ (Miller) โดยมีการแยกการพิจารณาดัชนีมิลเลอร์เป็น 2 ประเภทดังนี้คือ

2.3.1 ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก



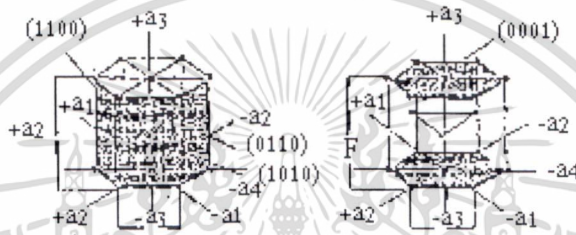
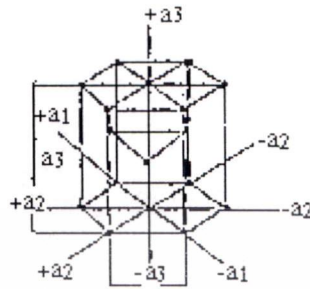
รูปที่ 2.8 แสดงดัชนีมิลเลอร์ของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก

การบอกระนาบต่างๆ ที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะบอกด้วยค่าดัชนีมิลเลอร์ที่แทนด้วยเลขจำนวนเต็มสามจำนวน คือ h, k, l โดยใช้เครื่องหมาย (h, k, l)

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

เมื่อ p, q และ r คือจุดตัดแกนซึ่งหมายถึงตำแหน่งที่ระนาบตัดแกนผลึก a, b, c ตามลำดับ นั่นคือ h, k, l จะเป็นตัวเลขจำนวนเต็มน้อยที่สุดของส่วนกลับของระยะตัดแกนผลึก a, b, c ตามลำดับ ซึ่งก็คือ ดัชนีมิลเลอร์นั่นเอง

2.3.2 ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล โคเลส



แพค

รูปที่ 2.9 แสดงดัชนีมิลเลอร์ของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลโคเลสแพค

ในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล โคเลสแพค ดัชนีที่ใช้เรียกระนาบ คือ ดัชนีมิลเลอร์ บราวเว ใช้สัญลักษณ์ h, k, i, l ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากเลขจำนวนเต็มน้อยที่สุดของส่วนกลับของระยะที่ระนาบที่พิจารณาตัดแกน a_1, a_2, a_3 และ c ที่มีอัตราส่วนเท่ากันตามลำดับ ดังรูปที่ 2.9 โครงสร้างของเซลล์หน่วยประกอบด้วยระนาบ 2 แกน คือ ระนาบฐานมี 2 ระนาบคือ ระนาบฐานบน และระนาบฐานล่าง แกน a_1, a_2, a_3 เป็นแกนที่อยู่ในระนาบฐานทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน และระยะตัวแกน $a_1 = a_2 = a_3 = a$ และแกนที่ 4 คือแกน c เป็นแกนที่ตั้งฉากกับระนาบทั้ง 2 ซึ่งตัดแกน c ห่างกันเป็นระยะ 1 หน่วย ส่วนของระยะตัดแกนทั้ง 4 จะมีอัตราส่วนของจุดตัดแกนต่างๆ เป็น $(\frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{1})$ ดังนั้นดัชนีมิลเลอร์บราวเว ก็คือ (0001) แต่เมื่อพิจารณาถึงความสมมาตรของ รูปทรงปริซึมของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลที่มีแกน $a_1 = a_2 \neq a_3$ จึงนิยมใช้ดัชนีมิลเลอร์เพียง 3 ค่าคือ (hkl) ที่หาได้จากเลขจำนวนเต็มน้อยที่สุดของส่วนกลับของระยะระนาบที่พิจารณาตัดแกน a_1, a_2, a_3 ที่มีอัตราส่วนเท่ากันตามลำดับเพื่อใช้สำหรับบอชื่อระนาบต่างๆ ที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล

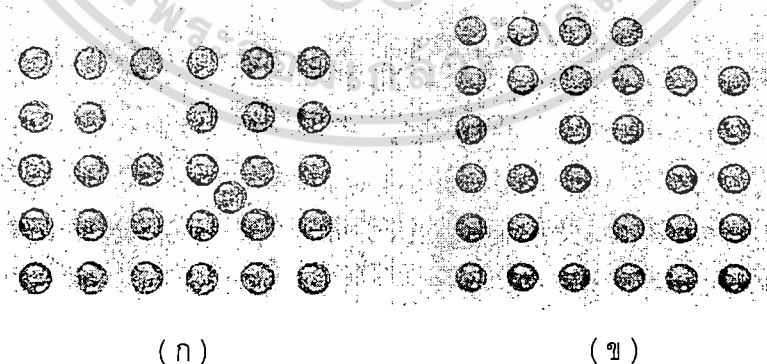
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคในผลึกจริง (real crystal)

ผลึกจริงเป็นผลึกไม่สมบูรณ์หรือเป็นผลึกที่มีข้อบกพร่องของโครงผลึก(defect crystal) ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่างๆไปจากผลึกในอุดมคติ ข้อบกพร่องของผลึกมีหลายชนิด เช่น ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (point defect) ได้แก่ ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (vacancy defect) คือข้อบกพร่องผลึกแบบมีอะตอมหรือไอออนหลุดหายไปจากโครงผลึก ข้อบกพร่องผลึกแบบซบสตีวชันนัล (substitution defect) คือข้อบกพร่องผลึกแบบมีการแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกเดิม ข้อบกพร่องผลึกแบบอินเทอร์สติเชียล (interstitial defect) คือข้อบกพร่องผลึกแบบการที่มีอะตอมไปแทรกอยู่ในบริเวณที่ควรจะเป็นที่ว่างของโครงผลึก อีกทั้งยังมีเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน (grain and grain boundary) ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี เกรน และขอบเขตรอยต่อของเกรน

2.4.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี

ข้อบกพร่องแบบแวนแคนซีเป็นข้อบกพร่องผลึกแบบจุดซึ่งก็คือ ข้อบกพร่องผลึกแบบที่มีอะตอมหรือไอออนหลุดหายไปจากโครงผลึกแบ่งเป็น 2 ชนิด คือข้อบกพร่องผลึกชนิดชอตตี้ (Schottky defect) เป็นข้อบกพร่องผลึกแบบที่มีอะตอมหรือไอออนที่อยู่ภายในโครงผลึกหลุดหายไปอยู่ที่บริเวณ ผิวหน้า (surface) ของโครงผลึก และข้อบกพร่องผลึกชนิดเฟรนเคิล (Frenkel defect) เป็นข้อบกพร่องผลึกแบบที่มีอะตอมหรือไอออนที่อยู่ภายในโครงผลึกหลุดหายไปอยู่ที่ตำแหน่งที่ควรจะเป็นที่ว่าง ดังแสดงในรูป 2.10



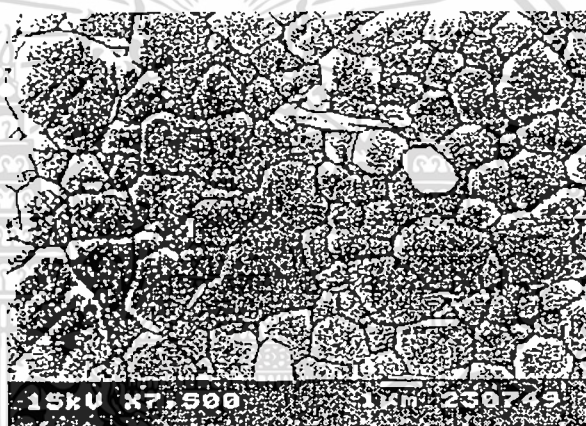
รูปที่ 2.10 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี

ก. ชนิดชอตตี้

ข. ชนิดเฟรนเคิล

2.4.2 เกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน

เกรน คือบริเวณที่โครงสร้างผลึกมีการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกันและแนวพรมแดนระหว่างเกรนต่างๆ ที่มีการจัดเรียงตัวในทิศทางแตกต่างกัน เรียกว่าขอบเขตรอยต่อของเกรน ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ผลึกที่มีเกรนเดียว (single grain) จะเรียกว่าผลึกเดี่ยว หรือผลึกเอกพันธ์ (single crystalline) ผลึกที่มีหลายเกรน เรียกว่า ผลึกพหุพันธ์ (poly crystalline) เกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรนจะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่างๆไปจากกรณีผลึกในอุดมคติ ได้แก่ ขอบเขตรอยต่อของเกรนจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดการสกัดกั้นการไหลของกระแสหรือขอบเขตรอยต่อของเกรนก็อะตอมโมเลกุลหรือไอออนของสารบางตัวไว้ ก็อาจมีผลทำให้เกิดการนำกระแสได้มากขึ้น เป็นต้น



รูปที่ 2.11 แสดงเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน

2.5 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์[4-8]

2.5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง มีความยาวคลื่นสั้นระหว่าง $0.2-2 \text{ \AA}$ ไม่มีประจุ ไม่เบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นเท่ากับหรือน้อยกว่าขนาดของค่าคงที่โครงผลึก (lattice constant) คือให้ $\lambda \leq a$ หรือความยาวคลื่นเกือบเท่ากับระยะห่างระหว่างอะตอม (interatomic spacing) คือ ให้ $\lambda \approx 10^{-8} \text{ cm}$ หรือ $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ ตกกระทบผลึกที่ทำหน้าที่คล้ายเกรตติ้ง จะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ออกมาจากระนาบของผลึกซึ่งทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างกัน นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษชื่อแบรกก์ (Bragg) ได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่เรียกว่า " กฎของแบรกก์ " ดังสมการ

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ $\lambda(A^\circ) = \frac{12.4}{\epsilon (keV)}$ และ $\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

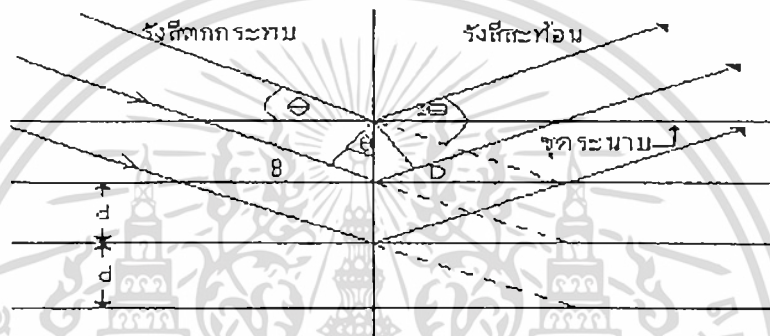
เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

d_{hkl} คือ ระยะระหว่างระนาบที่ขนานกัน

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ

n คือ อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3, ...

h คือ ค่าคงตัวของพลังค์ (plank constant) = 6.62×10^{-34} J.sec



รูปที่ 2.12 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบผลึกตามเงื่อนไขของแบรกก์

2.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ข้อมูลที่ได้จากรีวการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึกสามารถนำไปคำนวณหาค่าคงที่โครงสร้างผลึกได้ โดยพิจารณาดังต่อไปนี้

2.5.2.1 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ จัดอยู่ในระบบผลึกแบบลูกบาศก์ (cubic) โดยที่ $a = b = c$ และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่โครงสร้างผลึก ค่าดัชนีมิลเลอร์ และ ระยะห่างระหว่างระนาบที่ขนานกันดังสมการ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3)$$

เมื่อแทนสมการที่ (2.3) ลงในสมการที่ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4)$$

โดยที่ a = ค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.2.2 โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซต์

โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ทไซต์ จัดอยู่ในระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอลโดยมีค่าต่างๆ คือ $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ดังนั้นจะได้ว่า

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

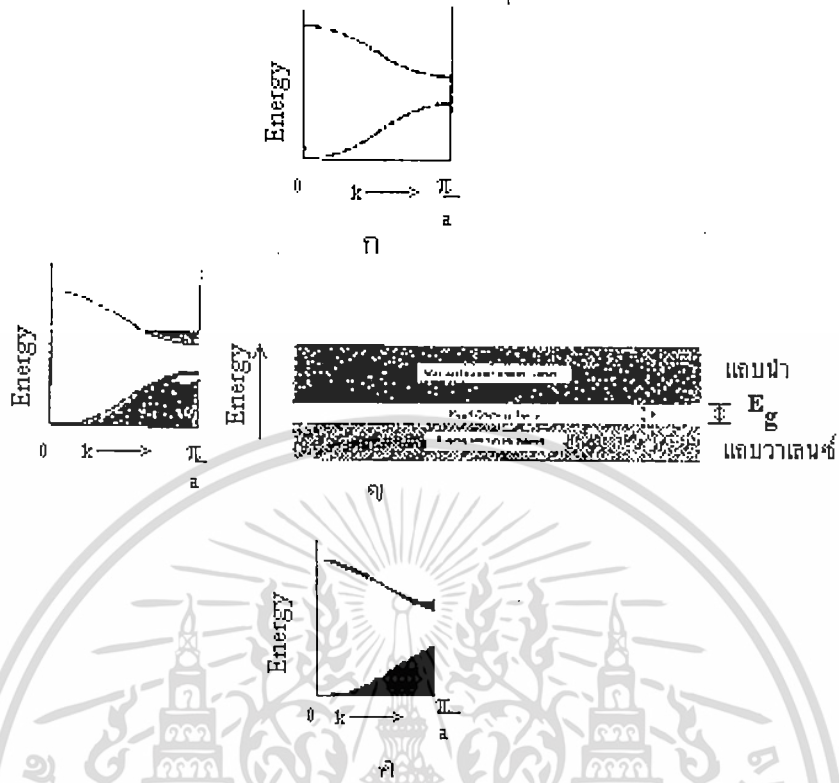
บทที่ 3

สมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำทำให้ทราบถึงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน และขนาดของช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ ในบทนี้จะกล่าวถึงนิยามของลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ และกระบวนการดูดกลืนแสงของอิเล็กตรอน รวมถึงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของ ZnS

3.1 การเกิดสีของผลึก [7]

โดยทั่วไปมักนิยมใช้ลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานในการแบ่งแยกชนิดสารต่างๆที่เป็น อินทรินสิกว่าเป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำหรือตัวนำ ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบง่ายดังแสดง ในรูป 3.1 จะประกอบไปด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) ซึ่งสำหรับฉนวนที่อุณหภูมิห้อง และสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิต่ำจะมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มและยังมีแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ คูลอมบ์ยึดเหนี่ยวเอาไว้ ส่วนตัวนำจะยังคงมีที่ว่างอยู่เล็กน้อยและแถบนำ (conduction band) ซึ่งจะว่างสำหรับฉนวนที่อุณหภูมิห้องและสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิต่ำมีอิเล็กตรอนอิสระบางส่วนแล้ว ระหว่างแถบวาเลนซ์และแถบนำจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลยเรียกว่า "บริเวณต้องห้าม (forbidden region หรือ forbidden gap)" ซึ่งเรียกขนาดของช่องว่างนั้นว่า ช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap : E_g) ขนาดของ E_g นำมาใช้แบ่งแยกชนิดของสารต่างๆ เช่น ฉนวนจะมี $E_g > 3$ eV สารกึ่งตัวนำ $E_g < 3$ eV และตัวนำไม่มี E_g เพราะมีแถบวาเลนซ์และแถบนำ เหลื่อมกันอยู่



รูปที่ 3.1 แสดงลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานแบบง่ายของสารชนิดต่างๆ ที่เป็นอินทรีนลิก
 ก. ฉนวน
 ข. สารกึ่งตัวนำ
 ค. ตัวนำ

นอกจากนี้ค่า E_g ยังเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่างๆของสารตลอดจนการมีสีของผลึกด้วย การมีสีของผลึกมีสาเหตุเกิดมาจากเมื่อฉายแสงที่มีพลังงานโฟตอนน้อยกว่าหรือเท่ากับ E_g ($\hbar\omega \leq E_g$) ตกกระทบผลึก อิเล็กตรอนจะไม่สามารถดูดกลืน (absorb) พลังงานโฟตอนเพื่อย้ายสถานะจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำหรืออิเล็กตรอนไม่ถูกกระตุ้นนั่นเอง พลังงานโฟตอนในย่านความยาวคลื่นนั้นจะถูกส่งผ่าน (transmitted) ออกมาจากผลึก จึงทำให้เรามองเห็นผลึกมีสีตามย่านความยาวคลื่นของพลังงานโฟตอนที่ถูกส่งผ่านออกมา เช่นผลึก CdS จะมีสีเหลืองเข้ม เนื่องจากมี $E_g = 2.42$ eV อิเล็กตรอนจึงดูดกลืนพลังงานโฟตอนที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในย่านอัลตราไวโอเล็ตจนถึงสีน้ำเงิน หรือสีเขียว และส่งผ่านพลังงานโฟตอนที่มีความยาวคลื่นอยู่ในย่านที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับสีเหลืองออกมาทั้งหมดและเนื่องจากขนาดของขอบเขตการดูดกลืนพื้นฐานหรือขนาดของ E_g มีค่าสอดคล้องกับพลังงานโฟตอนที่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดความยาวคลื่นใกล้เคียงกับย่านแสงสีเหลืองส้ม เราจึงมองเห็นผลึก CdS มีสีเหลืองส้ม แต่สำหรับ ZnS ใสไม่มีสีเนื่องจาก E_g มีค่า 3.68 eV จึงไม่ดูดกลืนแสงในย่านตามมองเห็น

3.2 ทฤษฎีการดูดกลืนแสง [9]

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำจะทำให้ได้ความรู้เกี่ยวกับขนาดของช่องว่างแถบพลังงานนั่นคือ การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ชั้นบนเปลี่ยนสถานะพลังงานไปอยู่แถบนำ ความพอดีของพลังงานแสงและช่องว่างแถบพลังงานต้องสมนัยกันหรือมากกว่าจึงเกิดการดูดกลืนขึ้น เมื่อพิจารณาค่าพลังงานที่เปลี่ยนแปลงจากการที่เปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนก็จะทำให้ทราบค่าช่องว่างแถบพลังงานได้ การดูดกลืนแสงสามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้สมการคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ เมื่อพิจารณาว่าแสงเป็นคลื่นระนาบเคลื่อนที่ไปในตัวกลางที่มีค่าชี้มาบของแม่เหล็ก (μ) = 1 จะได้สมการคลื่นแสงเป็น

$$E = E_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (3.1)$$

$$H = H_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (3.2)$$

โดยที่ E คือ สนามไฟฟ้าที่มีแอมพลิจูด E_0

H คือ สนามไฟฟ้าที่มีแอมพลิจูด H_0

$k = k_1 + ik_2$ เป็นเวกเตอร์คลื่น

โดย k_1 คือ เวกเตอร์จริงและ k_2 คือ เวกเตอร์จินตภาพ หรือ $k \cdot k = \mu\epsilon_0\epsilon\omega^2 = \epsilon\omega^2 / c$

โดย ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

c คือ ค่าความเร็วแสง

ω คือ ค่าความถี่เชิงมุม

t คือ เวลา

แต่การเคลื่อนที่ของแสงในตัวกลางจะแตกต่างจากอากาศเนื่องจากแสงจะได้รับอิทธิพลของประจุไฟฟ้าในตัวกลางเป็นผลทำให้ความเร็วคลื่น, ความเข้มของการแผ่รังสีเปลี่ยนแปลงโดยพิจารณาจากดัชนีหักเหเชิงซ้อนดังนี้

$$N = n - ik \quad (3.3)$$

n = ดัชนีหักเหจริง

k = สัมประสิทธิ์การสูญหาย

สำหรับคลื่นเอกพันธ์จะได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned} |k_1| &= n\omega / c \\ |k_2| &= k\omega / c \end{aligned} \tag{3.4}$$

แทนสมการ (3.4) ลงในสมการ (3.1) จะได้สนามไฟฟ้าในทิศทาง x เป็นดังนี้

$$x = E \exp[j\omega(n\pi / c - t)] \exp(\omega kx / c) \tag{3.5}$$

เมื่อ E คือ สนามไฟฟ้าในทิศทาง x

E_0 คือ สนามไฟฟ้าสูงสุด

จากสมการที่ (3.5) แสดงถึงคลื่นแสงเดินทางผ่านตัวกลางในทิศทาง x ด้วยความเร็ว c/n ซึ่ง E จะลดลงด้วยปริมาณ $\exp(-\omega kx/c)$ และความเข้มของการแผ่รังสีจะมีค่าเปลี่ยนแปลงดังสมการ

$$I \propto EE^* \tag{3.6}$$

ดังนั้นจะได้

$$I \propto E_0^2 \exp(-2\pi kx / c)$$

$$I = I_0 \exp(-4\pi kx / \lambda)$$

หรือ

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \tag{3.7}$$

$\alpha = 4\pi k / \lambda$ คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง (cm^{-1})

I = ความเข้มแสงที่ตำแหน่ง x

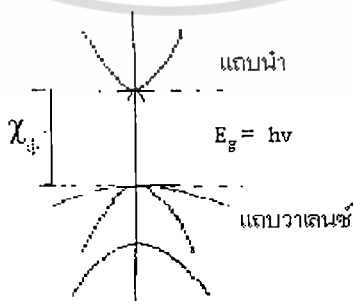
I_0 = ความเข้มแสงตกกระทบ (w/cm^2)

λ = ความยาวคลื่นแสงในสุญญากาศ

จากสมการที่ (3.7) สามารถเขียนได้ใหม่เป็น

$$\alpha = -\frac{1}{I} \left(\frac{dI}{dx} \right) \tag{3.8}$$

สมการที่ (3.8) คือ อัตราการลดลงของความเข้มแสงต่อหนึ่งหน่วยระยะทาง



รูปที่ 3.2 แสดงการย้ายสถานะพลังงานของพาหะเมื่อผลึก

มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

3.3 การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำซิงค์ซัลไฟด์ [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำซิงค์ซัลไฟด์ [8]

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจากแถบพลังงานวาเลนซ์ไปยังแถบนำ เนื่องจากอิเล็กตรอนดูดกลืนพลังงานโฟตอนที่มากกว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงาน การเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนมีหลายชนิดด้วยกัน โดยเราจะพิจารณาจากโครงสร้างของแถบพลังงานเป็นหลัก ในกรณีที่อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจากยอดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปในแนวตั้งตรงกับตำแหน่งต่ำสุดของแถบนำซึ่งเรียกการเปลี่ยนแปลงลักษณะนี้ว่า การเปลี่ยนแปลงสถานะแบบตรง ดังรูปที่ 3.2 โดยสารกึ่งตัวนำซิงค์ซัลไฟด์มีการเปลี่ยนสถานะในลักษณะนี้ และการเปลี่ยนสถานะแบบตรงนี้ยังแบ่งได้อีกสองแบบ คือ การเปลี่ยนสถานะยินยอม (allowed transition) ชนิดต้องห้าม (forbidden transition) โดยทั้งสองแบบนี้ขึ้นอยู่กับค่าออฟติคัลคอสเมตริกอิสิเมนต์ (optical matrix element) ในการประมาณครั้งที่หนึ่งว่าเป็นศูนย์หรือไม่ กล่าวคือถ้าเป็นศูนย์จะเป็นการเปลี่ยนสถานะพลังงานชนิดต้องห้ามและถ้าไม่เป็นศูนย์จะเป็นการเปลี่ยนสถานะชนิดยินยอม เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในจุดสูงสุดของแถบ วาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ เราจะประมาณได้ว่าแถบพลังงานมีรูปร่างเป็นพาราโบลา และสามารถหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะทั้งแบบยินยอมและแบบต้องห้ามได้ดังนี้ คือ

การเปลี่ยนสถานะชนิดยินยอมแบบตรง

$$(\alpha hf) = \frac{\partial \epsilon}{n} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} |H_{cf}(0)|^2 (hf - E_g)^{\frac{1}{2}} = A(hf - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

การเปลี่ยนสถานะชนิดต้องห้าม

$$(\alpha hf) = \frac{\partial \epsilon}{n} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} |H_{cf}(0)|_{k=0}^2 (hf - E_g)^{\frac{3}{2}} = A'(hf - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad (3.10)$$

โดยที่ μ คือ มวลลดทอน

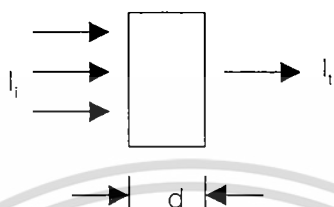
H_{cv} คือ ออฟติคัลคอสเมตริกอิสิเมนต์ ระหว่างแถบนำและแถบวาเลนซ์

E_g คือ ช่องว่างแถบพลังงาน

hf คือ พลังงานโฟตอน

3.4 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ [8]

สำหรับในการทดลองของเราสามารถจะหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำได้จากการวัดการส่งผ่านของแสง (transmission) ผ่านสารตัวอย่างโดยพิจารณาจากแสงที่ตกกระทบบนสารตัวอย่าง และแสงที่ทะลุผ่านซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความยาวคลื่น ดังแสดงในรูป 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงการผ่านแสงในสารตัวอย่าง

ค่าการสะท้อนและการส่งผ่านของแสงจะหาได้จากสมการนี้

$$T = I_t / I_i = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} / (1 + R^2) e^{-2\alpha d} \quad (3.11)$$

$$R = I_r / I_i = (n - 1)^2 + K^2 / (n + 1)^2 + K^2 \quad (3.12)$$

เมื่อ T = สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง

R = สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

α = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

I_t = ความเข้มแสงที่ส่งผ่าน

I_i = ความเข้มแสงที่ตกกระทบ

d = ความหนาของสารตัวอย่าง

I_r = ความเข้มแสงที่สะท้อน

N = ดัชนีหักเห

K = สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (extinction coefficient)

ถ้าสารตัวอย่างมีความหนามากพอที่ทำให้ $R^2 e^{-2\alpha d}$ มีค่าน้อยกว่า 1 มากดังนั้นสมการ (3.1) จะเขียนใหม่เป็น

$$T = I_t / I_i = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.13)$$

ในการทดลองการดูดกลืนแสงนั้น การเปลี่ยนแปลงสัมประสิทธิ์การสะท้อนจะเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากในช่วงความยาวคลื่นที่เราสนใจ ดังนั้นจะประมาณได้ว่าเทอม $(1 - R^2)$ มีค่าคงที่และสมการที่ (3.13) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\alpha = \ln(I_i / I_t) \quad (3.14)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่ในสมการที่ (3.14) เป็นของความเข้มแสงที่สะท้อนจึงทำให้ได้ค่าของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูงกว่าความเป็นจริง ดังนั้นในการทดลองต้องนำค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α_0) ที่เกิดจากการบัพพร้อมมาลบออกจากค่า α จึงจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ถูกต้องซึ่งเกิดจากเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำเท่านั้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4 สมบัติทางไฟฟ้า

จากทฤษฎีแถบพลังงาน สารกึ่งตัวนำมีโครงสร้างแถบพลังงานที่มีช่องว่างนี้มีขนาดใหญ่เกินกว่า 2 eV โดยพลังงานที่อุณหภูมิต่ำไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นให้เกิดการพาหะอิสระได้ ดังนั้นพาหะอิสระที่ปรากฏในช่องว่างแถบพลังงานซึ่งจะเป็นระดับพลังงานผู้ให้พลังงานผู้รับหรือศูนย์กลางการรวมตัว (recombination center) ดังนั้นสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่ำของสารกึ่งตัวนำจึงขึ้นอยู่กับปริมาณความหนาแน่นของพาหะอิสระเหล่านี้

4.1 สภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮล

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำจะตอบสนองต่อสนามไฟฟ้า เกิดการเคลื่อนที่กลายเป็นกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity: σ) คือ อัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density: J) ต่อสนามไฟฟ้า (electric field: E) ที่ใส่เข้าไปดังสมการ

$$\sigma = J/E \quad (4.1)$$

โดยที่

$$J = nqv_d \quad (4.2)$$

เมื่อ n = ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

q = ประจุของอิเล็กตรอน

v_d = ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) ของอิเล็กตรอน

จาก $\mu = v_d / E$ ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลในแถบวาเลนซ์คือ

$$\sigma = nq\mu_n + nq\mu_p \quad (4.3)$$

เมื่อ μ_n และ μ_p คือสภาพเคลื่อนที่ได้ (mobility) ของอิเล็กตรอนและโฮลตามลำดับ และจากความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับสภาพต้านทางไฟฟ้า (electric resistivity: ρ) มีค่าเป็น $\sigma = 1/\rho$ ดังนั้นสภาพต้านทางไฟฟ้ามีค่าเป็นไปตามสมการ

$$\rho = 1/q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (4.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า[4,10]

4.2.1 วิธีวัดโดยตรง (Direct Method)

ใช้กับการวัดสารตัวอย่างรูปทรงกระบอกที่ทราบขนาดแน่นอน โดยวัดค่าความต้านทาน (R) แล้วจึงคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ได้จาก

$$\rho = RA / \ell \tag{4.5}$$

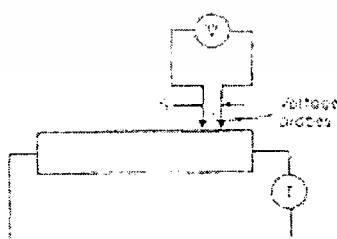
โดยที่ ℓ = ความยาวของสารตัวอย่าง

A = พื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้นี้จะรวมเอาความต้านทานของรอยต่อ (contact resistance) ระหว่างสารตัวนำกับขั้วที่สัมผัสด้วย ซึ่งเราสามารถลดผลของความต้านทานที่รอยต่อได้โดยเขียนกราฟระหว่างค่าสภาพต้านทานกับความต่างศักย์ไฟฟ้าจะพบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าค่อยๆ ลดลงในขณะที่ความต่างศักย์จะเพิ่มขึ้นจนในที่สุดจะคงที่ นี่คืสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่แท้จริง

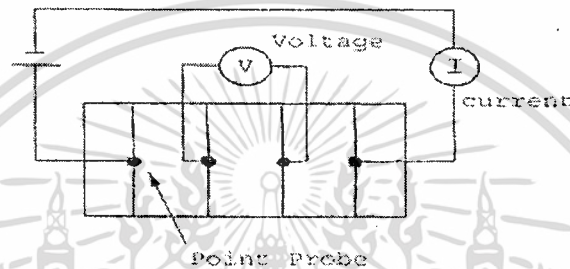
4.2.2 วิธีวัดด้วยปลายแหลมสองขั้ว(Two point probes Method)

วิธีวัดจะกระทำโดยการวางขั้วสัมผัสของโวลต์มิเตอร์ไปบนแท่งของสารกึ่งตัวนำที่ตำแหน่งต่างๆ โดยให้ห่างจากรอยต่อโลหะ(ที่ทำขั้วไฟฟ้า)กับสารกึ่งตัวนำพอสมควร วิธีนี้จะขจัดปัญหาเรื่องความต้านทานที่รอยต่อได้ ถ้าพื้นที่หน้าตัดของสารกึ่งตัวนำที่ใช้วัดมีค่าคงที่และกระแสไฟฟ้าที่ใช้มีค่าไม่สูงนัก เพื่อป้องกันไม่ให้สารกึ่งตัวนำร้อนขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงและโวลต์มิเตอร์ต้องมีค่าอิทธิพลแดนซ์สูง ดังรูป 4.1

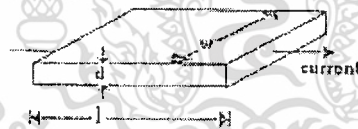


รูปที่ 4.1 แสดงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีปลายแหลมสองขั้ว

การวัดจะใช้ขั้วสัมผัสสี่ขั้วเรียงกันอยู่ในแนวเส้นตรงเดียวกันให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วสัมผัสคู่บนนอกสุดสัมผัสคู่ล่างในวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้น โดยขั้วไฟฟ้าจะเป็นโลหะแข็งโดยทั่วไปจะใช้เส้นลวดโลหะทั้งสแตนมีลักษณะเส้นเล็กแหลม วางเป็นแนวเส้นตรงระยะห่างกันจัดให้ห่างเท่ากันหมดดังแสดงให้เห็นเป็นดังรูป



รูปที่ 4.2 แสดงการวัดความต้านทานแผ่นแบบสี่ขั้วเชิงเส้นของฟิล์มบาง เมื่อพิจารณาฟิล์มยาว l กว้าง w และหนา d ตามรูป จากกฎของโอห์มและใช้สมการ (4.4) จะคำนวณหาความต้านทานฟิล์มได้ดังนี้



รูปที่ 4.3 แสดงขนาดของฟิล์มบางยาว l กว้าง w หนา d

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{wd} \quad (4.6)$$

ในกรณีที่ฟิล์มเป็นรูปสี่เหลี่ยม ($l=w$) ดังนั้นสมการ(4.6) เขียนใหม่ได้เป็น

$$R = R_s = \frac{\rho}{d}$$

เมื่อ R_s คือ ความต้านทานแผ่น (sheet resistance)

ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า

แต่ถ้า $l \neq w$ จะได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$R_s = R (w / l) \quad (4.7)$$

เมื่อพิจารณาการวัดตามรูปที่ 4.1 เราจะหาสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการ

$$\rho = 2\pi \frac{V}{I} \left[\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{(s_1 + s_3)} - \frac{1}{(s_2 + s_3)} \right] \quad (4.8)$$

โดยที่ s คือช่องว่างระหว่างขั้ว ในขณะที่ $s_1 = s_2 = s_3$ สมการ(4.8) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\rho = 2\pi s V / I \quad (4.9)$$

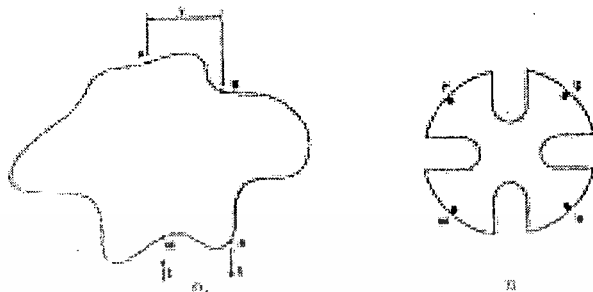
4.2.4 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอร์เพาว์

การวัดความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้า แวนเดอร์เพาว์เป็นวิธีการวัดที่ดีวิธีหนึ่ง เพราะเป็นวิธีที่ไม่จำกัดรูปร่างลักษณะของสารตัวอย่าง รูปร่างของสารที่ต้องการวัดจะมีรูปร่างลักษณะใดก็ได้ ขอเพียงแต่ให้สามารถติดขั้วไฟฟ้าได้ก็จะสามารถวัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าได้ นอกจากนี้ข้อดีที่สำคัญอีกประการหนึ่งของวิธีนี้ก็คือ สามารถวัดความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าบนสารตัวอย่างที่มีขนาดเล็กกว่าชนิด 4 ขั้วเชิงเส้น เพราะความกว้างของระยะขั้วไฟฟ้าสามารถปรับให้เล็กลงได้มากกว่าสี่ขั้วเชิงเส้นเพราะความกว้างของระยะขั้วไฟฟ้าสามารถปรับให้เล็กลงได้มากกว่า วิธีวัดแบบสี่ขั้วไฟฟ้าที่เป็นแนวเส้นตรง

การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอร์เพาว์จะให้ค่าที่ถูกต้องโดยต้องเป็นไปตามเงื่อนไขดังต่อไปนี้

1. จุดสัมผัสจะต้องมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดเส้นรอบรูปของสารตัวอย่าง
2. ขั้วสัมผัสจะต้องอยู่ที่ขอบของสารกึ่งตัวนำ
3. สารตัวอย่างจะต้องหนาเท่ากันตลอด
4. เนื้อของสารจะต้องสม่ำเสมอไม่มีรูหรือรอยแยก

การเพิ่มความยาวของเส้นรอบรูป ของสารตัวอย่างจะช่วยลดความคลาดเคลื่อนของการวัดได้ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีแวนเดอร์เพาว์

แสดงตำแหน่งของจุดสัมผัสบนขั้วสายตัวอย่าง

การเพิ่มความยาวของเส้นรอบรูปเพื่อลดความคลาดเคลื่อนในการวัด

จากรูปที่ 4.4 ถ้าให้กระแสไฟฟ้า I_{MN} ผ่านเข้าทางจุด M และออกทางจุด N เราสามารถที่จะวัดความต่างศักย์ $V_{PO} = V_P - V_O$ ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์ตามสมการ

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}} \quad (4.10)$$

ถ้าเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเข้าทางจุด N และออกทางจุด O ก็จะได้ความสัมพันธ์คล้ายกับสมการที่ (4.10) คือ

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}} \quad (4.11)$$

ทั้งสมการที่(4.10) และ(4.11) จะปรากฏในรูปความสัมพันธ์ดังนี้ คือ

$$\exp\left[-\frac{\pi d}{\ln 2} R_{MN,PO}\right] + \exp\left[-\frac{\pi d}{\ln 2} R_{NO,PM}\right] = 1 \quad (4.12)$$

เมื่อ d คือ ความหนาของขั้วสาย

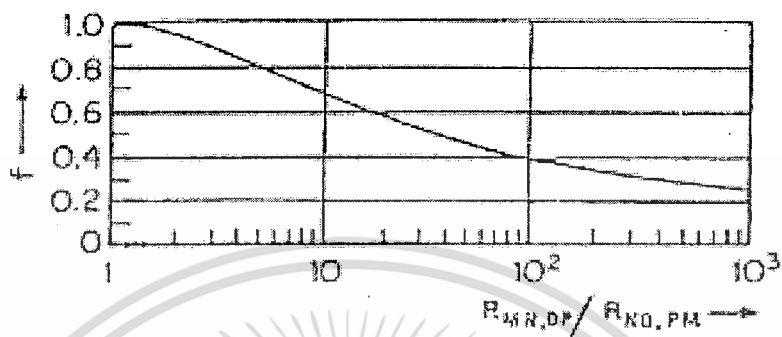
สมการที่(4.12) สามารถเปลี่ยนเพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณาเป็น

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \right] f \left[\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right] \quad (4.13)$$

โดย f เป็นฟังก์ชันของ $(R_{mn,op}/R_{no,pm})$ เรียกแฟกเตอร์ค่าแก้ (correcting factor) ดังปร

กฏอยู่ในรูปที่ 4.5 ดังนั้นสภาพต้านทานไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำหาได้ง่ายจากสมการ (4.13)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 แสดงค่าแฟกเตอร์ค่าแก้ของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีแวนเดอร์เพาว์

จากวิธีวัดทั้งหมดนี้แฟกเตอร์ค่าแก้ที่สำคัญที่สุดที่จะเป็นเหตุให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้ผิดไปจากความเป็นจริง คือ รอยต่อระหว่างขั้วสัมผัสที่มีกระแสไฟฟ้าไหลเข้าและออกจากสารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะต้องเป็นรอยต่อที่ไม่ขัดขวางการไหลของกระแส(non-blocking contact) เพื่อให้ได้รอยต่อดังกล่าวนี้จะต้องเตรียมผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำที่เหมาะสม รวมทั้งชนิดและรูปร่างของขั้วสัมผัส

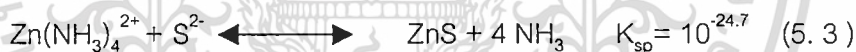
บทที่ 5

การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง ZnS ด้วยวิธีการอบสารละลายเคมี

ฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธีการอบสารละลายเคมีสารตั้งต้นจะประกอบไปด้วย แคดเมียมซัลเฟต ($ZnSO_4$) ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของแคดเมียมไอออน (Zn^{2+}) ไทโอยูเรีย ($SC(NH_2)_2$) ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของซัลเฟอร์ไอออน (S^{2-}) และแอมโมเนีย (NH_3) โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นควรเลือกใช้ที่เหมาะสมค่า pH ประมาณ 10-12 และอุณหภูมิประมาณ 80-90 องศาเซลเซียส

5.1 กระบวนการเกิดปฏิกิริยา [11-13]

ฟิล์มบาง ZnS เกิดจากเกลือของแคดเมียมในสารละลาย NH_3 โดยเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

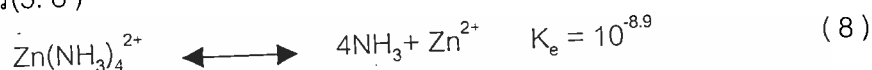


จาก (5.1) เกลือ $ZnSO_4$ แยกตัวให้ Zn^{2+} และ S^{2-} จากนั้น Zn^{2+} จะรวมตัวกับ NH_3 กลายเป็นไอออนเชิงซ้อนที่เรียกว่าซิงค์เตตระแอมมีน (zinc tetraammine complex ion; $Zn(NH_3)_4^{2+}$) จากนั้นจะแยกตัวให้ Zn^{2+} แล้วรวมตัวกับ S^{2-} ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของไทโอยูเรีย ถ้าผลคูณของความหนาแน่นของ Zn^{2+} กับ S^{2-} เกินกว่าค่าผลของความสามารถในการละลาย (solubility product; K_{sp}) ของ ZnS ซึ่งมีค่าเท่ากับ $10^{-24.7}$ ก็จะปรากฏคอลลอยด์ของ ZnS ขึ้นในสารละลายการที่ใส่ไฮดรอกไซด์เข้าไปด้วยจะปรากฏไอออนเชิงซ้อนชนิด $Zn(NH_2-NH_2)_3^{2+}$ แต่จะมีปริมาณน้อยกว่า $Zn(NH_3)_4^{2+}$ เนื่องจากค่าคงที่สมดุลของ $Zn^{2+} + 3NH_2-NH_2 \leftrightarrow Zn(NH_2-NH_2)_3^{2+}$ มีค่าเท่ากับ $10^{-5.5}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่ากรณีของ $Zn(NH_3)_4^{2+}$ [11] แต่การเติมไฮดรอกไซด์เข้าไปด้วยจะช่วยให้อัตราการเกิดฟิล์มบางเร็วขึ้น

โดยปกติ NH_3 จะทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมความเข้มข้นของ Zn^{2+} ดังนั้นจึงนิยมใช้ NH_3 ที่มีความเข้มข้นมากเพื่อไม่ให้ความเข้มข้นของ Zn^{2+} และ S^{2-} มีค่าเกินผลของความสามารถในการ

5.2 การเกิดฟิล์มบาง ZnS บนแผ่นรองรับ

เนื่องจากความสามารถในการละลายของ ZnS มีค่าต่ำมาก ดังนั้นการควบคุมการตกผลึกสามารถทำได้โดยการควบคุม Zn^{2+} กล่าวคือ ต้องเลือกตัวแทนคอมเพล็กซิง (complexing agent) ซึ่งในที่นี้จะใช้ NH_3 และไฮดรอกไซด์เพื่อควบคุมความเข้มข้นของ Zn^{2+} โดยการให้ NH_3 รวมตัวกับ Zn^{2+} กลายเป็นไอออนเชิงซ้อนดังสมการ (5.1) ถึง (5.8) ซึ่งไอออนเชิงซ้อนจะแตกตัวให้ไอออนอิสระดังสมการ(5. 8)



เมื่อพิจารณาค่าของ K_{sp} และค่าคงที่สมดุล (K_e) จะเห็นว่า ZnS สามารถตกผลึกได้ง่าย

โดยทั่วไปการเกิดฟิล์มบาง ZnS มักเกิดการตกผลึกทั้งแบบโฮโมจีเนียสและแบบเฮเทอโรจีเนียส ซึ่งแบบโฮโมจีเนียสมักจะเกิดขึ้นมากในช่วงท้ายของการเกิดฟิล์มบาง มีผลทำให้ฟิล์มบางมีคุณภาพลดลง กล่าวคือ โปร่งแสงน้อยลง และมีความหนาไม่สม่ำเสมอ ผิวด้านนอกหลุดร่อนได้ง่าย



บทที่ 6

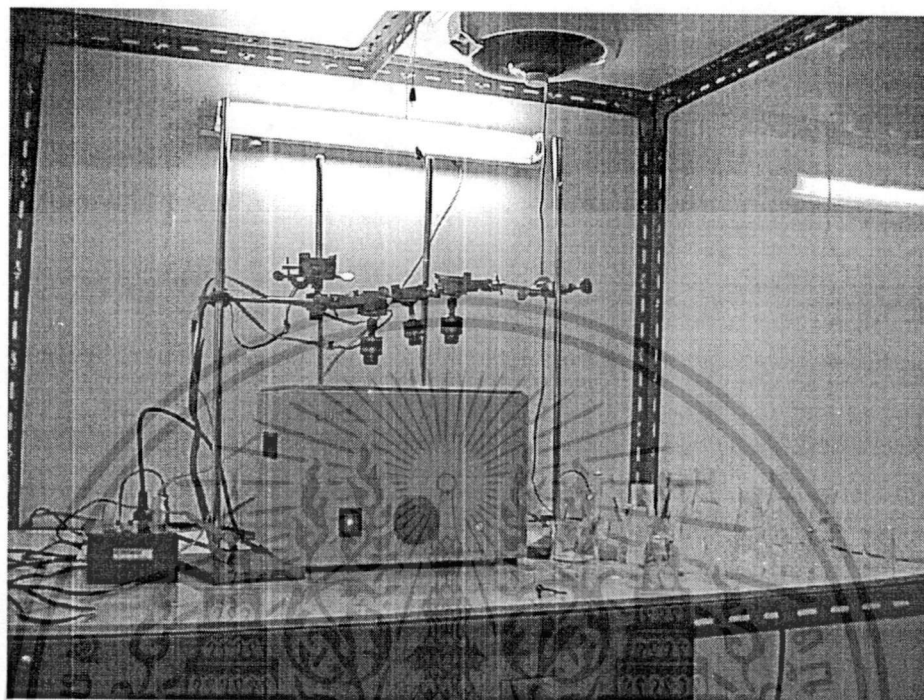
วิธีการทดลองและผลการทดลอง

เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางในปัจจุบันมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น การระเหยด้วยความร้อนภายในระบบสุญญากาศ (thermal evaporation), สเปตเตอริง (sputtering), สเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) และการอบสารละลายเคมี (chemical bath deposition : CBD) ในการทดลองนี้เราจะทำการเตรียมฟิล์มบาง ZnS ด้วยวิธีการอบสารละลายเคมี เนื่องจากวิธีนี้เป็นวิธีที่ประหยัด และสะดวกในการสร้างฟิล์มบางขึ้นมาโดยไม่ต้องพึ่งพาบบสุญญากาศ ที่มีราคาแพง และเมื่อได้ฟิล์มบางออกมาแล้ว ก็นำไปแอนนัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ และนำไปศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ คือ ลักษณะของโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ศึกษาคุณสมบัติการส่งผ่านแสง เพื่อศึกษาถึงลักษณะของแถบพลังงานของฟิล์มบางและเพื่อคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) อีกทั้งยังได้ศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าโดยการวัดความต้านทานแผ่น (sheet resistance) อีกด้วย

6.1 วิธีการทดลอง

6.1.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ [4]

อุปกรณ์ที่ใช้ในการจับกระแสจลติให้อยู่ในแนวตั้งก็คือ แท่นรองรับที่ทำด้วยเทฟลอน ซึ่งมีคุณสมบัติทนกรดทนด่าง มีทั้งแบบยึดกระแสจลติได้ทั้ง 7 อัน และ 15 อัน แท่นเทฟลอนจะถูกยึดด้วยแท่งแก้วตัน แล้วนำไปต่อเชื่อมเข้ากับสแต็ปมอเตอร์ (ดังรูปที่ 6.1) เพื่อให้แท่นเทฟลอนหมุนไปด้วยในขณะเคลือบฟิล์มบาง ในอัตราเร็วคงที่ประมาณ 60 รอบ/นาที ส่วนอ่างที่ใช้ในการจุ่มฟิล์มบางสามารถปรับและควบคุมอุณหภูมิได้ถึง $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำการปรับให้มีอุณหภูมิคงที่ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ภายหลังจากการจุ่มเคลือบฟิล์มบางให้นำไปกำจัดคอลลอยด์ที่ไม่ต้องการที่ติดบนแผ่นฟิล์มให้สะอาดโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกส่วนปริมาณสารตั้งต้นต่าง ๆ ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS ถูกเทลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปลออดประจุจนมีปริมาตรของสารละลายทั้งหมด 150 ml โดยค่าปริมาณสารตั้งต้นต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 6.1 โดยกำหนดความเข้มข้นของ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_3(25\%)$ และ $\text{N}_2\text{H}_3\text{OH}$ เท่ากับ 0.01 M, 0.05 M, 1.5 M และ 3.0 M ตามลำดับ



รูปที่ 6.1 แสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS ด้วยวิธีอบสารละลายเคมี

ตารางที่ 6.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CdS ด้วยวิธีการอบสารละลายเคมีในบีกเกอร์ที่มีปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 150 ml

สารตั้งต้น	ปริมาณ
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.4313 กรัม
$SC(NH_2)_2$	0.5709 กรัม
NH_3 (25%)	16.8 ml
N_2H_3OH	27.3 ml

6.1.2 การเตรียมแผ่นรองรับ [4]

แผ่นรองรับที่ใช้เตรียมฟิล์มบาง ZnS จะใช้กระจกสไลด์ที่มีขนาดความกว้างและความยาวประมาณ 12 และ 25 mm ซึ่งทำความสะอาดเป็นอย่างดี ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำกระจกสไลด์ไปทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจานและล้างด้วยน้ำปอดประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. จากนั้นนำไปทำความสะอาดด้วยไตรโคลโรเอทิลีน (trichloroethylene ; TCE) , อะซีโตน (acetone) , เอทานอล (ethanol) และน้ำปอลดประจุ ตามลำดับ
3. นำกระจกไลต์จากข้อ 2. ไปแช่ในสารละลายที่มีกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) กับน้ำปอลดประจุ ปริมาตร 10 ml และ 100 ml ตามลำดับ เป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างด้วยน้ำปอลดประจุอีกครั้ง
4. จากนั้นนำกระจกไลต์ไปใส่ในน้ำปอลดประจุและทำการสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก 3 รอบ รอบละ 10 นาที
5. นำกระจกไลต์ไปเป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ และนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 95 °C เป็นเวลา 30 นาที ก็จะได้กระจกไลต์ที่สะอาดพร้อมนำมาใช้งาน

6.1.3 วิธีการเตรียมฟิล์มบาง ZnS [4,10]

ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS โดยวิธีการอบสารละลายเคมี เราจะต้องใช้สารเคมีดังนี้ $ZnSO_4$, $SC(NH_2)_2$, NH_3 และไฮดราซีนจำนวน 0.01 , 0.05 , 1.5 , 3.0 M ตามลำดับ ปริมาตร 10, 10, 16.8 , 27.3 ml. ตามลำดับ เสร็จแล้วเติมน้ำปอลดประจุในสารละลายทั้งหมดนั้นจนมี ปริมาตร 150 ml. ซึ่งมีขั้นตอนโดยละเอียดดังต่อไปนี้

1. ชั่งสารตั้งต้น กลีอซิงค์ซัลเฟต $[ZnSO_4 \cdot 7H_2O]$ ไทโอยูเรีย $SC(NH_2)_2$ ตามที่คำนวณไว้ และเตรียมแอมโมเนียและไฮดราซีน ปริมาตร 16.8 และ 27.3 ml. ตามลำดับ
2. ละลายกลีอซิงค์ซัลเฟตในน้ำปอลดประจุ 10 ml. ที่อุณหภูมิห้อง
3. ละลายกลีอไทโอยูเรียในน้ำปอลดประจุ 10 ml. ที่อุณหภูมิห้อง
4. นำกระจกไลต์ที่ยัดด้วยเทฟลอนที่ได้เตรียมไว้แล้ว ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปอลดประจุ อยู่ประมาณ 100 ml. ซึ่งแช่อยู่ในอ่างปรับอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 80°C
5. เปิดสวิทซ์เตปิงมอเตอริ์ให้หมุนแทนยึดแผ่นรองรับตลอดเวลา ด้วยอัตราเร็ว ประมาณ 60 รอบ/นาที
6. เทสารละลาย ซิงค์ซัลเฟต 10ml. ที่เตรียมไว้ลงไปบีกเกอร์ จากนั้นเทแอมโมเนีย ไฮดราซีน และไทโอยูเรีย ที่เตรียมไว้ลงไปบีกเกอร์ตามลำดับ จากนั้นเติมน้ำปอลดประจุจนสารละลายในบีกเกอร์มีค่าประมาณเป็น 150 ml.
7. เมื่อสารละลายเริ่มเปลี่ยนสี ให้วัดค่า pH ของสารละลายในบีกเกอร์ซึ่งจะมีค่าอยู่ที่ ประมาณ 11.6 จากนั้นรอเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง โดยระหว่างรอให้คอยควบคุมอัตราการหมุนของ แทนยึดแผ่นสไลด์ และอุณหภูมิของอ่างน้ำให้คงที่อยู่เสมอ และต้องคอยเติมน้ำในอ่างปรับ อุณหภูมิให้มีปริมาณเท่ากับสารละลายในบีกเกอร์อยู่เสมอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง ให้นำแท่นจับแผ่นรองรับออกจากตู้ทดลองจะเห็นฟิล์มบางเคลือบบนแผ่นกระจกสไลด์ นอกจากนี้พบว่าเมื่อคอลลอยด์ของซิงค์ซัลไฟด์ เกาะอยู่ที่ผิวหน้าของฟิล์มบาง และคอลลอยด์บางส่วนลอยอยู่ที่ผิวหน้าของสารละลาย

9. นำแผ่นรองรับที่เคลือบฟิล์มบางใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำปอดประจุอยู่ประมาณ 200 ml. แล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิกประมาณ 10 นาที แล้วเปลี่ยนน้ำในบีกเกอร์ทำการเขย่าอีก 2 ครั้งครั้งละ 10 นาที เพื่อขจัดคอลลอยด์ของแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ที่เกาะอยู่ที่ผิวหน้าของฟิล์มบางออกจากฟิล์มบางให้หมด

10. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาเคลือบอีก 5 ครั้ง ตามขั้นตอนที่ 1-9 ตามลำดับ หลังจากเคลือบครบ 6 ครั้งแล้ว นำฟิล์มบางมาเป่าให้แห้งด้วยความร้อนจากไดร์เป่าผม

11. เตรียมฟิล์มบางตามขั้นตอนที่ 1-10 ให้ได้ประมาณ 240 ชิ้น เพื่อยืนยันผลการทดลอง

12. นำฟิล์มบางทุกอัตราส่วนของ Zn ที่เตรียมได้มาทำการแอนนียลที่อุณหภูมิ 100 , 200 , 300 , 400 , 500 °C ตามลำดับภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

13. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปศึกษาคุณสมบัติเชิงแสง โดยวัดการส่งผ่านทางแสงด้วยเครื่อง ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ชนิดดับเบิลบีมยี่ห้อ JASCO 7800 โดยให้ความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 300-1100 nm. เพื่อศึกษาโครงสร้างของแถบพลังงาน และคำนวณหาช่องว่างของแถบพลังงาน

14. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะโครงสร้างเชิงจุลภาค ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากเครื่อง X-ray diffractometer ยี่ห้อ PHILIPS รุ่น PW 1830 ซึ่งมีความยาวคลื่นของ $\text{CuK}\alpha$ เท่ากับ 1.5418 อังสตรอม ซึ่งใช้ค่าความต่างศักย์ 25 kV. และกระแสไฟฟ้า 30mA.

15. นำฟิล์มบางที่ได้ไปศึกษาคุณสมบัติเชิงไฟฟ้า โดยการวัดความต้านทานแผ่นโดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น ทั้งกรณีที่มีการฉายแสง และไม่ฉายแสง เพื่อศึกษาการตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบาง

16. นำฟิล์มบาง ZnS ที่ผ่านการแอนนียลที่อุณหภูมิในช่วง 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 20 นาที และทำการวัดความหนาด้วยเครื่อง surface profiler ยี่ห้อ Dektak³st โดยใช้ แรง 10 ถึง 30 mg

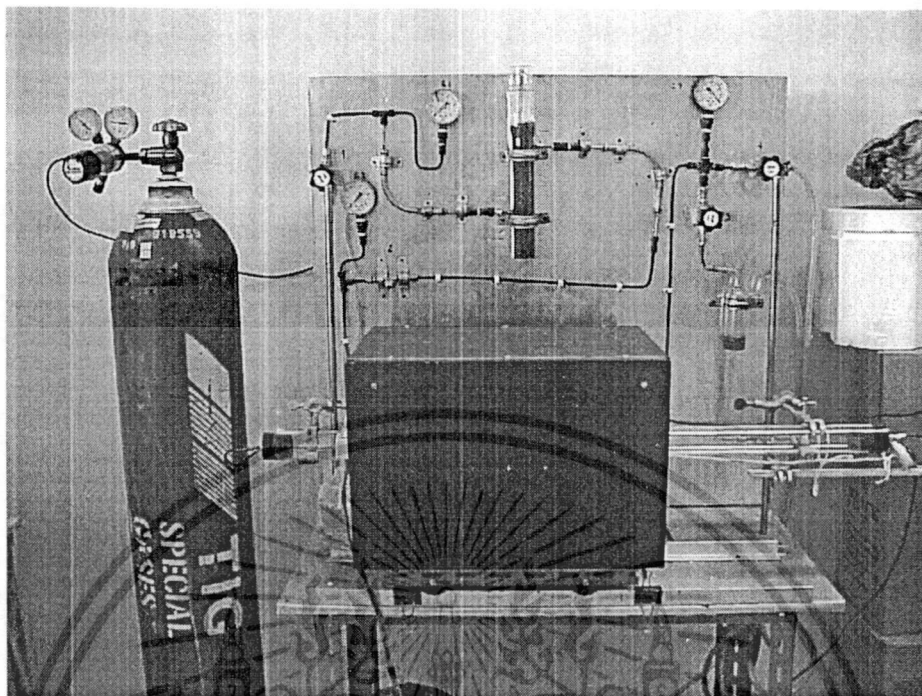
6.1.4 ลักษณะของฟิล์มบางที่เตรียมได้

จากการสังเกตการเตรียมฟิล์มบาง ZnS พบว่า หลังจากเทสารละลายลงในบีกเกอร์แล้วในช่วงแรกสารละลายจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีขาวขุ่นหลังจากนั้นจะใสในเวลาต่อมา โดยจะสัง

เหตุเห็นคอลลอยด์ปรากฏอยู่บนผิวของสารละลายรวมทั้งในสารละลายเองด้วย และเมื่อเวลาผ่านไป คอลลอยด์ในสารละลายจะเพิ่มปริมาณมากขึ้น pH มีค่าคงที่ประมาณ 11.4 หลังจากใช้เวลาในการเคลือบประมาณ 1 ชั่วโมง จึงนำขึ้นตัวอย่างออกจากบีกเกอร์ พบว่ามีคอลลอยด์ของ ZnS เกาะติดอยู่บนฟิล์มบาง จากนั้นจึงนำกระจกสไลด์ออกจากสารละลาย ไปล้างเอาคอลลอยด์ที่ติดอยู่เนื่องมาจากกระบวนการโฮโมจีเนียส (homogeneous) ให้หลุดออกไปโดยเครื่องอัลตราโซนิก (ultra sonic) โดยจะสันจนกว่าคอลลอยด์ที่ติดหน้าฟิล์มบางหลุดออกไปจนหมด ฟิล์มบางที่ได้จะใส บางมาก เรียบสม่ำเสมอ ดังปรากฏในรูปที่ 6.2

รูปที่ 6.2 แสดงฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้โดยวิธีอบสารละลายเคมี

แต่เนื่องจากฟิล์มบาง ZnS ที่เคลือบเพียง 1 ครั้งค่อนข้างบางมาก ดังนั้นจึงต้องเคลือบซ้ำอีก 5 ครั้ง เพื่อที่จะให้ได้ความหนาเพียงพอที่จะนำไปศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ จากการวัดความหนาของฟิล์มด้วยเครื่อง surface profiler ยี่ห้อ Dektak³st พบว่าฟิล์มที่เคลือบ 6 ครั้ง มีความหนา 65 nm จากการนำฟิล์มบางที่ได้ไปแอนนัลภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ ในระบบดังรูป 6.3 เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100 , 200 , 300 , 400 , 500 °C ตามลำดับพบว่าฟิล์มบางยังคงใสเพียงแต่ความมันวาวลดลงไปบ้างเมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 6.3 แสดงชุดอุปกรณ์การแอนนัลภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์

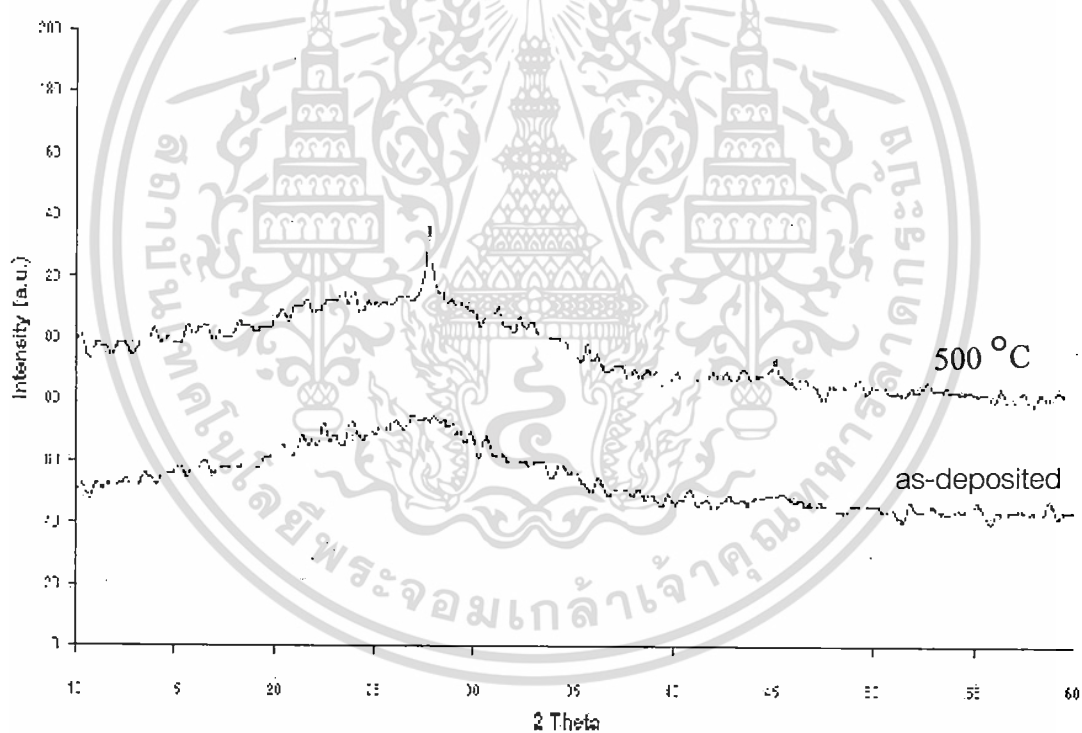
6.2 ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

เนื่องจากเราต้องการทราบถึงลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบบนกระจกสไลด์ของ ZnS และต้องการทราบถึงลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่มีการแอนนัลภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ $100-500\text{ }^{\circ}C$ ว่ามีการเปลี่ยนแปลงขึ้นอย่างไรบ้าง ดังนั้นเราจึงนำฟิล์มบางที่เตรียมได้ ไปทำการศึกษาค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อดูลักษณะของพีคที่ปรากฏขึ้นและนำมาเปรียบเทียบกับพีคมาตรฐาน

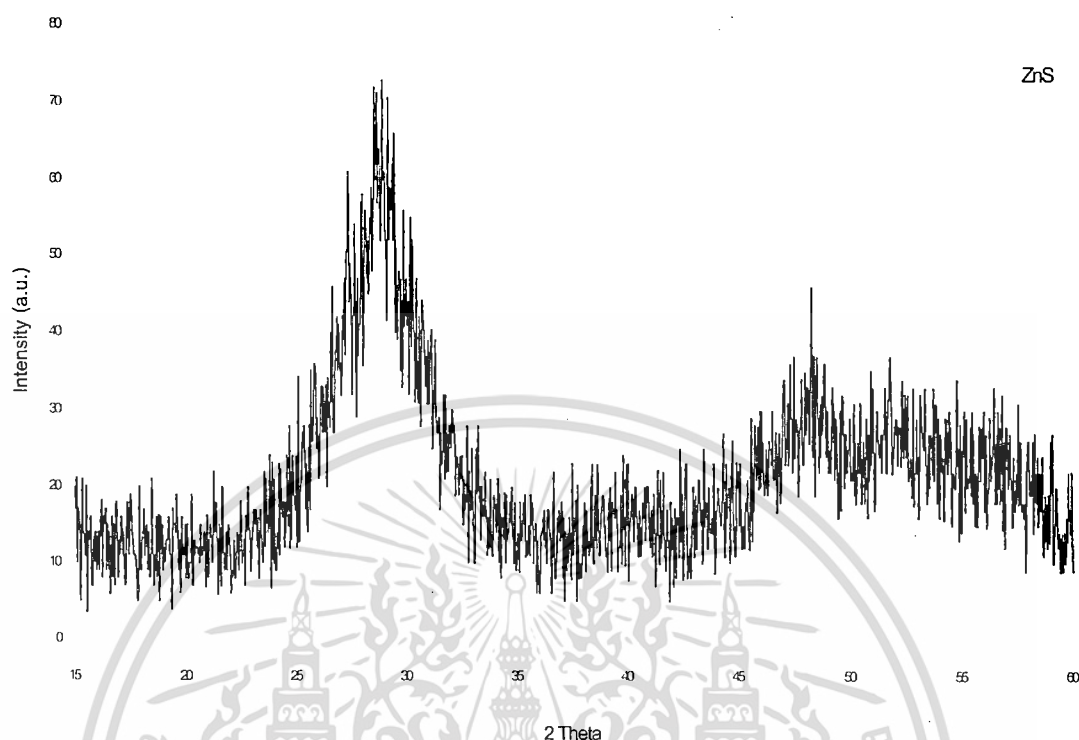
รูปที่ 6.4 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnS ทั้งกรณีไม่ได้แอนนัล และแอนนัลที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}C$ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 20 นาที ในกรณีฟิล์มบางที่ไม่ได้แอนนัล หรือแม้แต่แอนนัลที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปไม่เกิน $400\text{ }^{\circ}C$ จะไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนใด ๆ เกิดขึ้นเลย แม้ว่าจะใช้เทคนิค Glancing Incident X-ray Spectroscopy (GIXRD) ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล แสดงว่าฟิล์มบางมีเกรนขนาดเล็กมาก ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่มีผู้รายงานไว้ [12] ดังนั้นนักวิจัยส่วนใหญ่จึงหันไปใช้วิธีการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน [10] ซึ่งยังไม่แพร่หลายในเมืองไทย และได้รายงานว่าเกรนมีขนาดอยู่ในระดับ 10 nm แต่ทว่าเมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิตั้งแต่ $500\text{ }^{\circ}C$ จะปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่ชัดเจนเพียงพีคเดียว ที่ตำแหน่งมุม 2θ ประมาณ 27 องศา พีคนี้อาจเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดจากการเลี้ยวเบนของระนาบ (002)H หรือ (111)C และการที่เราเห็นเพียง 1 พีค อาจมีสาเหตุมาจากระนาบ (002)H หรือ (111) นั้น มีแนวโน้มขนานกับกับผิวหน้าของกระจกแผ่นรองรับ [4,11] อีกทั้งยังทราบอีกว่าโดยทั่วไป ZnS ที่เตรียมที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,000 °C จะมีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900°C จะเป็นโครงสร้างแบบคิวบิก [14] อุณหภูมิแอนนัลมีส่วนช่วยให้ตำแหน่งของอะตอมในโครงผลึกเป็นระเบียบมากขึ้น ส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น [11]

นอกจากนี้เมื่อนำคอลลอยด์ของ ZnS ที่ตกตะกอนอยู่ที่ก้นบีกเกอร์ที่เตรียมได้มาศึกษาโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่าคอลลอยด์ที่เตรียมได้มีพีคการเลี้ยวเบนที่เกิดจากระนาบ (111) และ (110) ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก และเป็นไปตามปฏิกิริยาไฮโมจีเนียส[11]



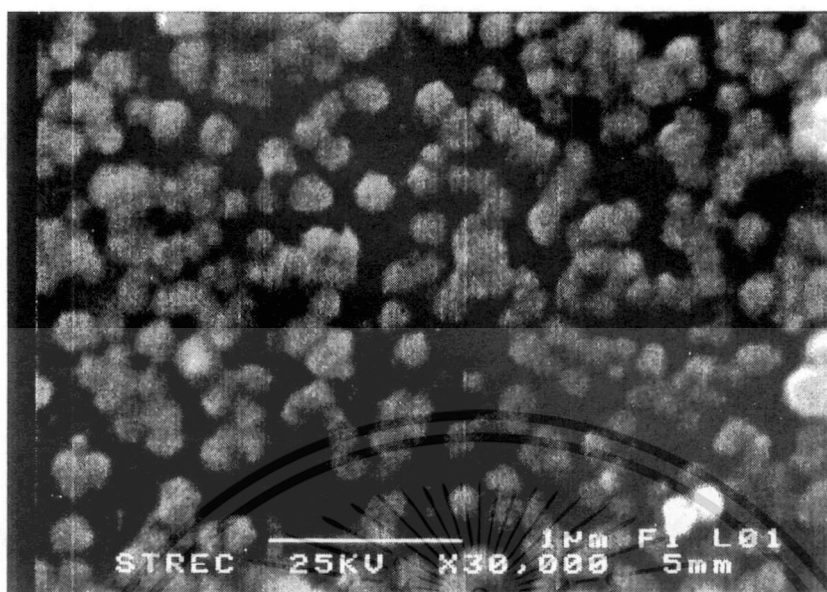
รูปที่ 6.4 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnS ที่ยังไม่ได้อันนัลและที่อันนัลที่อุณหภูมิ 500 °C



รูปที่ 6.5 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากคอลลอยด์ของ ZnS ที่ได้จากการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีอบสารละลายเคมี

6.3 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคโดยการถ่ายภาพ SEM และศึกษาองค์ประกอบของธาตุต่างๆในฟิล์มบางด้วยเทคนิค EDS

ในการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคโดยการถ่ายภาพ SEM เพื่อดูลักษณะของผิวหน้า ฟิล์มบาง ZnS โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400) ความต่างศักย์ที่ใช้เท่ากับ 25 kV และใช้กระแสไฟฟ้า 300 μ A มีกำลังขยาย 50,000 ฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์มีคุณสมบัติไม่นำไฟฟ้า ดังนั้นจึงต้องฉาบผิวหน้าด้วยฟิล์มของทองคำ เกรนมีขนาดใกล้เคียงกันแต่บริเวณผิวหน้ามีช่องว่างระหว่างเกรนค่อนข้างมากดังแสดงในรูปที่ 6.6 และจากการถ่ายภาพภาคตัดขวาง (cross-section) ของกระจกสไลด์ ที่มีฟิล์มบางเคลือบอยู่เพื่อวัดความหนาด้วยการถ่ายภาพ SEM ของฟิล์มบาง ZnS ที่ไม่มีการแอนนัลซึ่งเตรียมได้จากการเคลือบ 6 ครั้ง พบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความหนาประมาณ 70 nm ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความหนาที่วัดจากเครื่อง surface profiler ยี่ห้อ Dektak³ st โดยใช้ แรง 10 ถึง 30 mg



รูปที่ 6.6 แสดงภาพถ่ายผิวหน้าฟิล์มบาง ZnS ที่ยังไม่ได้แอนนีกัล และใช้กำลังขยาย 30,000 เท่า



รูปที่ 6.7 แสดงการวัดความหนาด้วยการถ่าย SEM ของฟิล์มบาง ZnS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การใช้เทคนิค EDS สามารถใช้ศึกษาองค์ประกอบของธาตุสารตัวอย่างที่เป็นฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ดังแสดงในรูปที่ 6.6 และตารางที่ 6.2 จากการศึกษาสเปกตรัมของพลังงานของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวของอะตอมของธาตุต่างๆ ที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มบาง ZnS ที่เคลือบบนกระจกสไลด์เชิงคุณภาพพบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ประกอบด้วยอะตอมของธาตุเหล่านี้คือ Zn และ S จึงเป็นการยืนยันได้ว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้เป็นฟิล์มบาง ZnS จริง นอกจากนี้พบว่ายังมีอะตอมของธาตุอื่นๆ คือ Na, Mg, Ca และ Si ปะปนอยู่ในผลการวิเคราะห์ด้วย ทั้งนี้เนื่องมาจากอะตอมของธาตุต่างๆ เหล่านี้เป็นองค์ประกอบของกระจกสไลด์ที่ใช้งาน จากรูปที่ 6.8 แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม ZnS ค่อนข้างบางมาก เนื่องจากพีดของ Si สูงมาก เมื่อทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณ เพื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของอะตอมของธาตุ Zn และ S ที่ปรากฏอยู่ในฟิล์มบาง ZnS พบว่าสัดส่วนของ Zn กับ S มีค่าประมาณ 100 : 86 แสดงว่าฟิล์มบางมีปริมาณแวกแคนซี ของ S ค่อนข้างสูง แต่เราไม่สามารถที่จะระบุปริมาณของ O ในฟิล์มบางได้ เนื่องจากมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับ O ในกระจกสไลด์

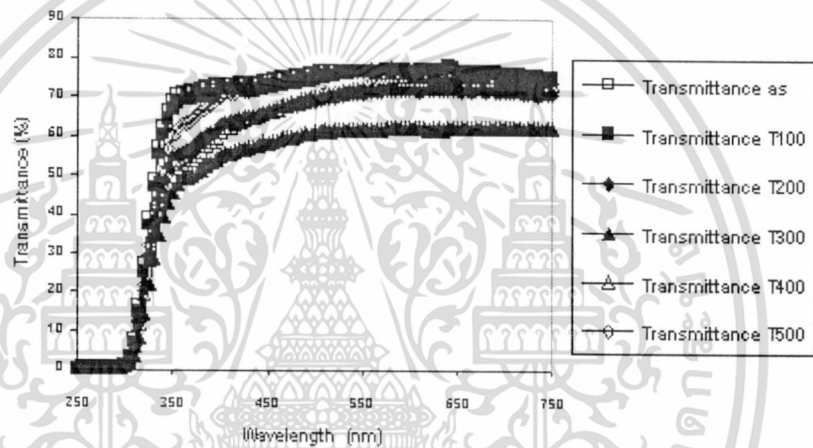


รูปที่ 6.8 แสดงสเปกตรัมของพลังงานของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวของอะตอมของแต่ละธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มบาง ZnS ที่เคลือบบนกระจกสไลด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6.4 ผลการศึกษาการส่งผ่านแสงเพื่อคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน

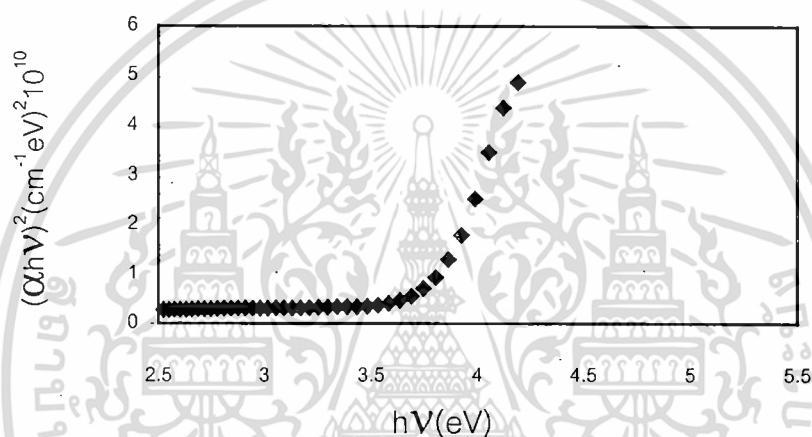
ในการศึกษาฟิล์มบาง ZnS ทั้งกรณีที่ไม่มีการแอนนีสล และมีการแอนนีสลที่อุณหภูมิ 100 , 200 , 300 , 400 , 500°C ตามลำดับ ภายใต้บรรยากาศของ ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 20 นาที โดยในการวัดการส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง ที่ทำการทดลองนี้เราใช้ เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ยูวี/วิสสิเบิลชนิดดับเบิลบีม ยี่ห้อจัสโก้รุ่น7800 ในการทดลองนี้เราจะใช้ความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 400-1000 nm. รูปที่ 6.9 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีสลที่ อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที ค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง ZnS สูงกว่า 70 เปอร์เซ็นต์



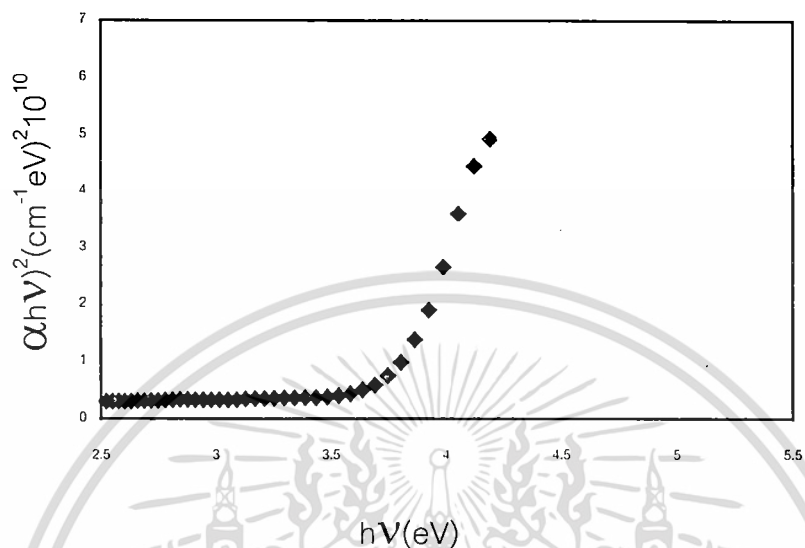
รูปที่ 6.9 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีสลที่อุณหภูมิต่างๆภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที

จากกราฟการส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง ZnS เราจะสามารถคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) แล้วหลังจากนั้นนำค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ได้มาเขียนเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกำลังสอง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานโฟตอน (hv) และจากกราฟนี้สามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ได้ โดยในการหาช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) นี้ หาได้โดยการลากเส้นตรงหาค่าคาดหมาย(extrapolation) ของส่วนกราฟที่เป็นเชิงเส้นไปตัดกับแกนพลังงานโฟตอน (hv) จุดตัดที่ได้คือค่าขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบางและระบุได้ว่าช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง จากผลการทดลองที่ได้นี้ พบว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงาน ของฟิล์มบางที่ยังไม่ได้แอนนีสลมีค่าเท่ากับ 3.92 eV (ดังรูปที่ 6.10) แต่เมื่อมีการแอนนีสลภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 100-300°C จะมีค่าช่องว่างของพลังงานลดลง ดังปรากฏในรูป 6.11- 6.13 แต่เมื่ออุณหภูมิของการแอนนีสลเพิ่มเป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

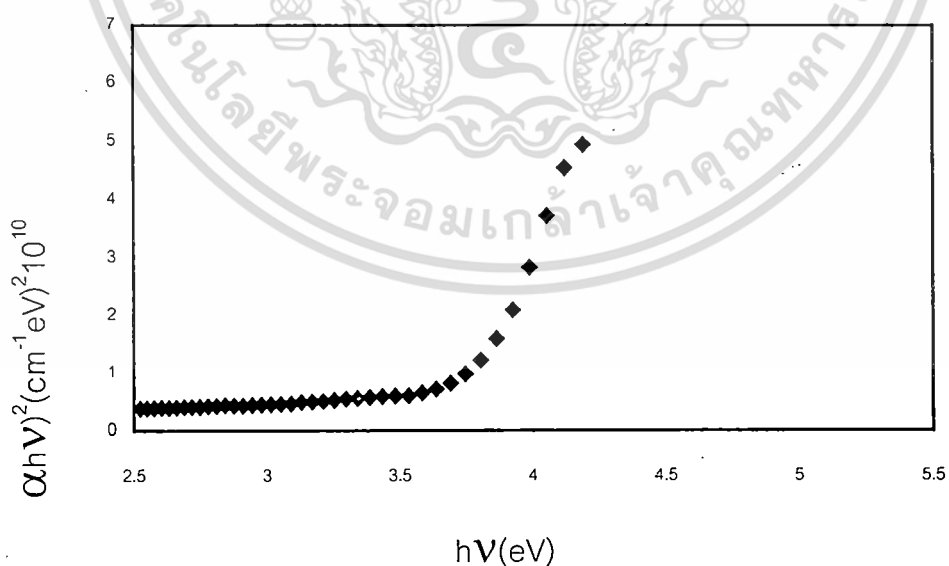
400-500^oC ขนาดช่องว่างแถบพลังงานจะเพิ่มขึ้น (ดังแสดงในรูป 6.14- 6.15) ซึ่งมีแนวโน้มแบบเดียวกับที่ปรากฏในฟิล์มบาง CdS [4] รูปที่ 6.16 เป็นกราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที ส่วนตารางที่ 6.2 แสดงการเปรียบเทียบค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง ZnS ทั้งกรณีที่ไม่ได้มีการแอนนีกัล และมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 100-500^oC ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที



รูปที่ 6.10 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อไม่ได้มีการแอนนีกัล

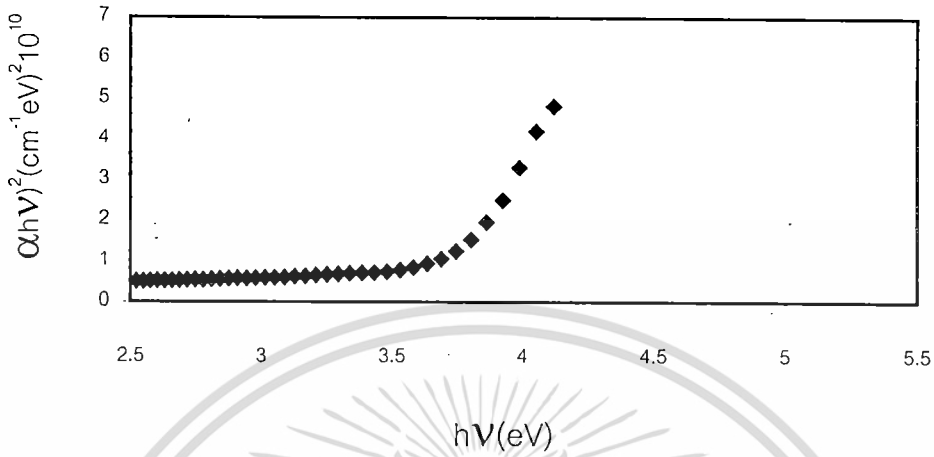


รูปที่ 6.11 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 100°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที

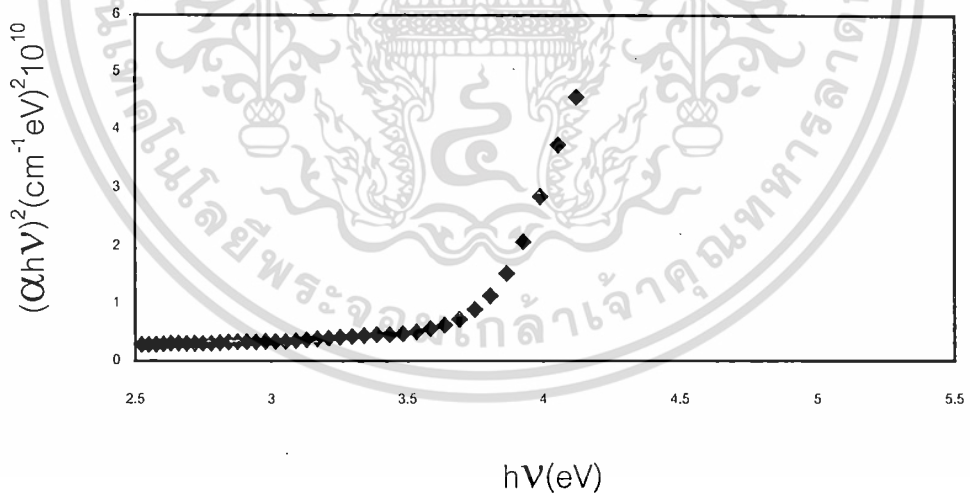


รูปที่ 6.12 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 200°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที

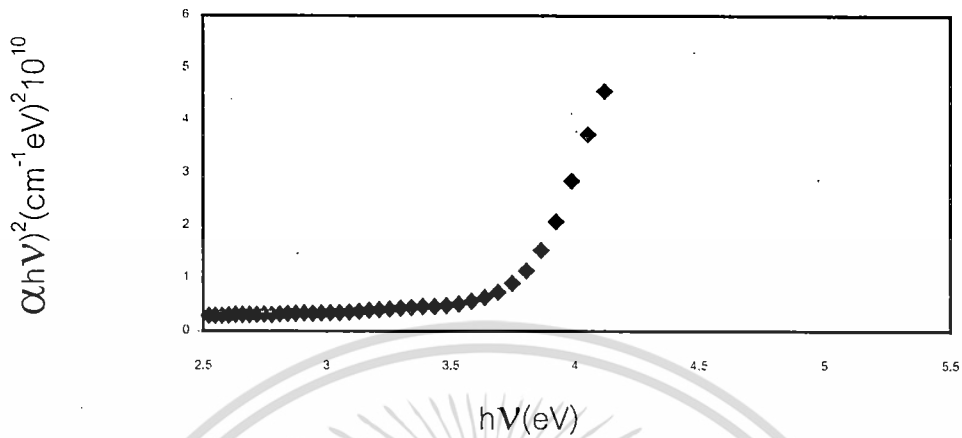
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



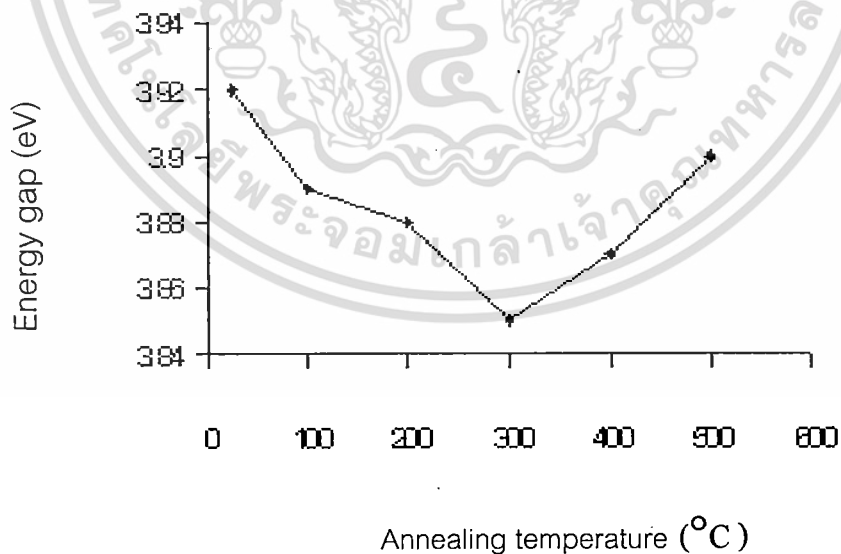
รูปที่ 6.13 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ $300\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที



รูปที่ 6.14 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ $400\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที



รูปที่ 6.15 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 500°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที



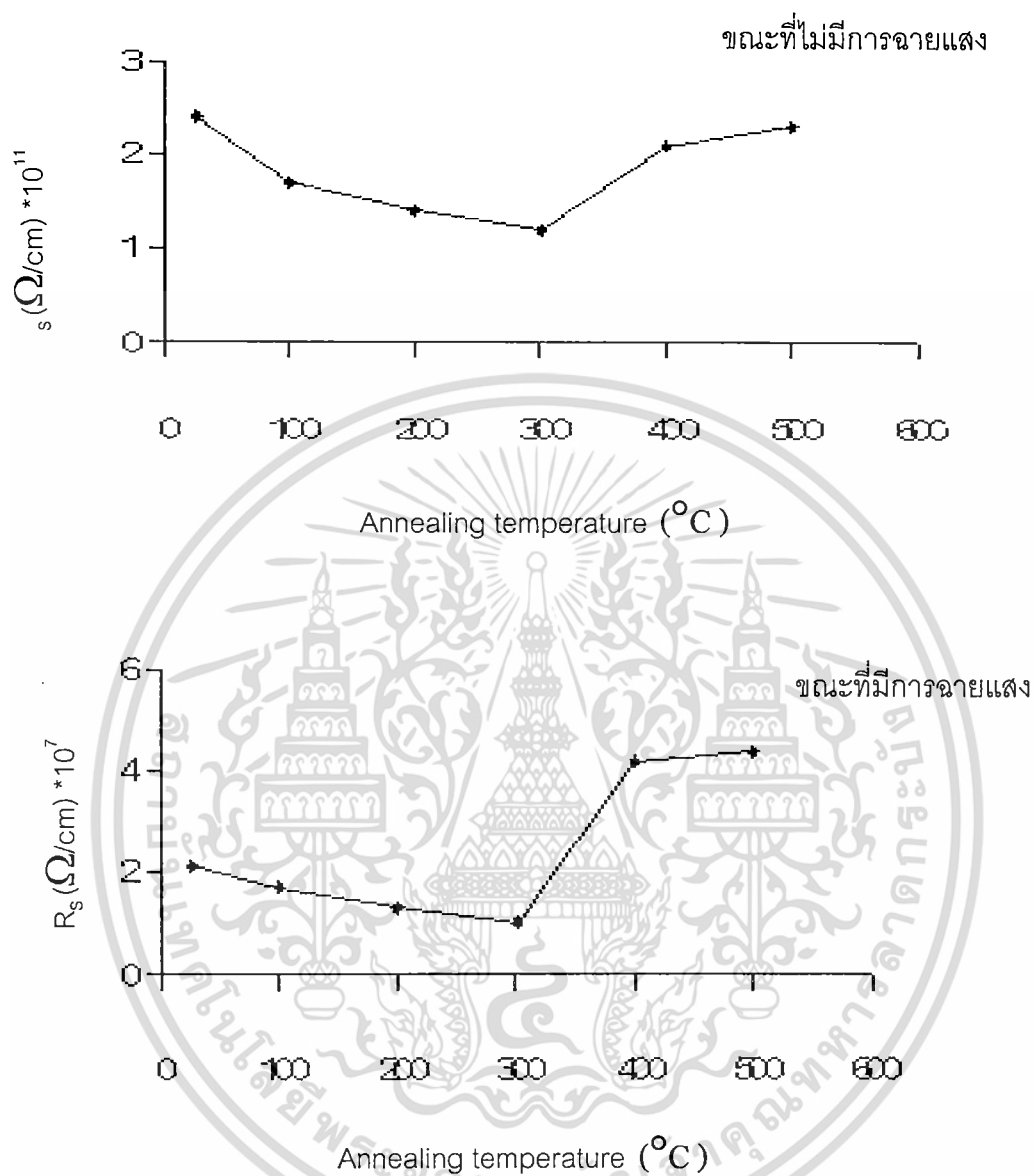
รูปที่ 6.16 กราฟแสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มบาง ZnS เมื่อมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 20 นาที

สถานะพลังงานไปยังแถบนำซึ่งจะกลายเป็นอิเล็กทรอนิกส์อิสระ โดยจะทำให้ความต้านทานแผ่นมีค่าลดลง

ตารางที่ 6.3 แสดงค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง ที่มีอัตราส่วนผสม(x)ของZnค่าต่างๆกัน ในขณะที่ไม่มีการฉายแสงและในขณะที่มีการฉายแสงทั้งกรณีที่ไม่ได้มีการแอนนีกัลและมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลานาน 30 นาที

อุณหภูมิแอนนีกัล (°C)	R_s (Ω/cm) ของฟิล์มบาง ZnS	
	dark	illuminated
as-deposited	$2.4 \cdot 10^{11}$	$2.1 \cdot 10^7$
100	$1.7 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^7$
200	$1.4 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^7$
300	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.0 \cdot 10^7$
400	$2.1 \cdot 10^{11}$	$4.2 \cdot 10^7$
500	$2.3 \cdot 10^{11}$	$4.4 \cdot 10^7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 6.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่น ในกรณีที่ไม่มี การฉายแสง และ ในกรณีที่มีการฉายแสงกับอุณหภูมิแอนนัลของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมได้เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 100 – 500 $^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

บทที่ 7

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในโครงการวิจัยนี้ เป็นการเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ ZnS โดยใช้เทคนิคการอาบสารละลายเคมี ซึ่งสารตั้งต้นเป็น $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $SC(NH_2)_2$, NH_3 และ N_2H_5OH โดยมีความเข้มข้น 0.01, 0.05, 1.5 และ 3.0 M ตามลำดับ สารตั้งต้นดังกล่าวทำปฏิกิริยากันในบีกเกอร์ขนาด 200 ml ซึ่งมี น้ำปอลอดประจุ 125 ml แล้วเท $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ซึ่งทำละลายใน NH_3 ลงก่อน แล้วจึงเท $SC(NH_2)_2$ ขึ้นตอนสุดท้าย จึงเทไฮดรอกไซด์ N_2H_5OH ที่ละลายในน้ำปอลอดประจุตามลงไป จากนั้นใช้น้ำปอลอดประจุเติมลงไปจนมีปริมาตรรวมให้ได้ 150 ml ค่า pH ประมาณ 11.6 และอุณหภูมิ 80 °C ทำการหมุนแท่นยึดแผ่นรองรับตลอดเวลาด้วยอัตราเร็วประมาณ 60 รอบ/นาที ใช้เวลาในการอาบสารละลายเคมี 60 นาที จากการสังเกต พบว่า หลังจากเทสารละลายลงในบีกเกอร์แล้วในช่วงแรกสารละลายจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีขาวขุ่นหลังจากนั้นจะใสในเวลาต่อมา โดยจะสังเกตเห็นคอลลอยด์เกล็ดสีขาวลอยอยู่ด้านบนของสารละลาย รวมทั้งปรากฏในสารละลายเองด้วย และเมื่อเวลาผ่านไป คอลลอยด์ในสารละลายจะเพิ่มปริมาณมากขึ้น โดยที่ pH มีค่าคงที่ประมาณ 11.6 หลังจากใช้เวลาในการเคลือบประมาณ 1 ชั่วโมง จึงนำชิ้นตัวอย่างออกจากบีกเกอร์ สังเกตเห็นคอลลอยด์ของ ZnS เกาะติดอยู่บนฟิล์มบาง จากนั้นจึงนำกระจกใส ไปล้างเอาคอลลอยด์ที่ติดอยู่เนื่องมาจากกระบวนการโฮโมจีเนียส (homogeneous) ให้หลุดออกไปโดยเครื่องอัลตราโซนิก (ultra sonic) โดยจะสันจนกว่าคอลลอยด์ที่ติดหน้าฟิล์มบางหลุดออกไปจนหมด ฟิล์มบางของ ZnS ที่เตรียมได้มีลักษณะใสโปร่งแสง เป็นมันวาว ผิวหน้าเรียบสม่ำเสมอ ยึดติดแน่นกับกระจกดีมากแต่เนื่องจากฟิล์มบาง ZnS ที่เคลือบเพียง 1 ครั้งค่อนข้างบางมาก ดังนั้นจึงต้องเคลือบซ้ำอีก 5 ครั้ง เพื่อที่จะให้ได้ความหนาเพียงพอที่จะนำไปศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ต่าง ๆ จากการวัดความหนาของฟิล์มด้วยเครื่อง surface profiler ยี่ห้อ Dektak³st พบว่าฟิล์มที่เคลือบ 6 ครั้ง มีความหนาประมาณ 65 nm จากการนำฟิล์มบางที่ได้ไปแอนนัลภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 20 นาที ที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400, 500 °C ตามลำดับพบว่าฟิล์มบางยังคงใสเพียงแต่ความมันวาวลดลงไปบ้างเมื่อแอนนัลที่อุณหภูมิสูงขึ้น

จากการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnS ทั้งกรณีไม่ได้แอนนัล และแอนนัลที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 20 นาที ในกรณีฟิล์มบางที่ไม่ได้แอนนัล หรือแม้แต่แอนนัลที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ไม่เกิน 400 °C จะไม่ปรากฏผลการเลี้ยวเบนใด ๆ เกิดขึ้นเลย แม้ว่าจะใช้เทคนิค Glancing Incident X-ray Spectroscopy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างน้อย 3 ประการ โดยประการแรกคือแวนเดอวาล์ว (V_v) ประการที่สองคือ มีการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบดีสออร์เดอร์ และประการที่สามคือ ผลของควอนตัมหรือขนาดของเกรน เมื่ออุณหภูมิแอนนیلเพิ่มขึ้นเกรนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นจำนวนขอบเขตของเกรนจึงลดลงทำให้อิเล็กตรอนหรือโฮลไหลได้สะดวกขึ้น ส่วนอะตอมที่อยู่ผิดตำแหน่งจะมีจำนวนลดลงทำให้ส่วนหางของแถบพลังงานลดลง อีกทั้งแวนเดอวาล์วจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งทั้งการลดลงของอะตอมที่อยู่ผิดตำแหน่งกับการเพิ่มขึ้นของแวนเดอวาล์ว จะส่งผลให้ความต้านทานแผ่นเพิ่มขึ้น ดังนั้นในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 300°C ความต้านทานแผ่นจะขึ้นอยู่กับผลของขนาดของเกรน ส่วนการที่อะตอมอยู่ผิดตำแหน่งและแวนเดอวาล์วของอะตอมซัลเฟอร์มีผลน้อยกว่า สำหรับช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 300°C ความต้านทานแผ่นจะขึ้นกับอิทธิพลของแวนเดอวาล์วเป็นประการสำคัญ และรวมถึงการที่อะตอมอยู่ผิดตำแหน่งมีจำนวนน้อยลงด้วย จึงส่งผลให้ความต้านทานแผ่นมีค่าเพิ่มขึ้น

ความต้านทานแผ่นของฟิล์มบางแต่ละชั้นจะมีค่าลดลงเมื่อมีการฉายแสงจากหลอดฮาโลเจน แสดงว่าพาหะอิสระซึ่งในที่นี้คืออิเล็กตรอนมีจำนวนเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีแสงมากระตุ้นให้หลุดออกจากกับดักอิเล็กตรอน ซึ่งแวนเดอวาล์วประพัตต์เป็นตัวเป็นกับดักอิเล็กตรอนดังกล่าว อย่างไรก็ตามการตอบสนองต่อแสงจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิแอนนิลเพิ่มขึ้น เนื่องจากส่วนหางของแถบพลังงานลดลงจึงทำให้โอกาสที่อิเล็กตรอนจากกับดักอิเล็กตรอน (ซึ่งเป็นระดับพลังงานลึก) เคลื่อนย้ายไปยังแถบนำได้น้อยลง [4,14]

จากงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเคลือบฟิล์มบาง ZnS บนกระจกสไลด์ ที่มีเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงสูง แต่ทว่าความต้านทานของฟิล์มบางเองก็ยังคงสูงอยู่มาก ดังนั้นจึงควรหาวิธีที่จะลดความต้านทานโดยไม่ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสง ความต้านทานของฟิล์มบางที่สูงจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ลดลงอย่างมาก เนื่องจากความต้านทานอนุกรมของสิ่งประดิษฐ์เพิ่มขึ้นนั่นเอง

ปัญหาและข้อเสนอนะ

ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS โดยวิธีออบสารละลายเคมี พบเทคนิคบางประการที่สามารถนำไปปรับปรุง การทดลองเพื่อให้ผลลัพธ์ออกมาดีที่สุด ปัญหาและข้อเสนอนะมีดังนี้

- คุณภาพของฟิล์มบาง ขึ้นอยู่กับการกัดผิวหน้าของกระจกสไลด์ด้วยกรด HF เจือจาง ดังนั้นเวลาที่กัดผิวหน้าต้องระวังไม่ให้กระจกสไลด์ช้อนทับกัน มิฉะนั้นกระจกสไลด์จะถูกกัดไม่สม่ำเสมอทั่วแผ่น

- ขณะที่สารละลายกำลังเกิดปฏิกิริยา พยายามอย่าเติมน้ำปอดประจุเพื่อปรับปริมาณ เพราะจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีลักษณะไม่สม่ำเสมออย่างเห็นได้ชัด
- กรณีที่ฟิล์มที่เตรียมได้บางมากเกินไป เราสามารถทำการอบด้วยสารละลายเคมีซ้ำอีกหลาย ๆ ครั้งด้วยเงื่อนไขเดิม จึงทำให้ความหนาของฟิล์มบางเพิ่มขึ้น
- ควรหลีกเลี่ยงการใช้สารละลายไฮดรอกไซด์
- ควรมีการศึกษาผลของการแอนนีลในบรรยากาศของก๊าซอื่นๆ เช่น Ar, H₂S และ H₂+In เป็นต้น ว่ามีผลต่อสมบัติทางแสงหรือทางไฟฟ้าอย่างไร
- ควรมีการศึกษาโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากวิธีนี้อาจบ่งบอกถึงชนิดของข้อบกพร่องของผลึก
- ควรมีการวัดค่าความต้านทานของฟิล์มบางที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ เพื่อทราบกลไกการนำกระแสของฟิล์มบาง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. ดุสิต เครื่องงาม , เซลล์แสงอาทิตย์ สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ , สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย , 2542 , หน้า 589-590.
2. Ennaoui, A. Lux-Steiner, M.C. and Karg, F. "High Efficiency Cd-Free CIGS Thin Film Based Solar Cells With Solution Grown Zinc Compound Buffer Layers" Technical Digest of International PVSEC - 11, Sapparo , Hokkaido, Japan, 1999, pp. 79 – 80.
3. Nakada,T. et al "High Efficiency Cadmium – Free Cu (In, Ga) Se₂ Thin Film Solar Cells" Technical Digest of International PVSEC – 11 , Sapparo , Hokkaido, Japan, 1999, pp.81 – 82.
4. งามนิตย์ แก้วแดง , จิตินัย แก้วแดง , ชัยสิงห์ ภูวรักษ์เกียรติ , ทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ "การเตรียมและการศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง Cd_{1-x}Zn_xS เพื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์" , รายงานวิจัยเสนอ ต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2543
5. Sze,S.M., in Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., pp.8-11, John Wiley & Sons Inc., 1956.
6. Kittel , C. , in Introduction to Solid State Physics , 4th ed. , pp.4-32 , 46-48 , 56-60 , 364-365 , 540-552 , 611-612 , John Wiley & Sons Inc. . New York 1971.
7. สิงห์เดช แต่งจวง , "การเคลือบฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์โดยเทคนิคการเคลือบแบบออบสาลละลายเคมี" , วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตมหาวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย , 2539.
8. Abelas , F. , in Optical Properties of Solids , pp. 23-40 , North-Holland , London , 1972 .
9. Runyan , W.R. , in Semiconductor Measurement and Instrumentation , pp. 67-91 , Mc Graw- Hill , Bombay , New York , 1975.
10. Dona,J.M. and Herrero,J. "Process and Film Characterization of Chemical Bath Deposited ZnS Thin Films", J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No.1, 1994, pp.205–210.
11. Oladeji I.O. and Chow L. , "A Study of the Effects of Ammonium Salts on Chemical Bath Deposited Zinc Sulfide Thin Films ," Thin Solid Films 399 , (1999):184-153.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

12. Vidal J. , Vigiiil O. , De Melo , Lopez N. and Zeleya-Angel , O. , "Influence of NH_3 Concentration and Annealing in the Properties of Chemical Bath Deposited ZnS Films" , Material Chemistry and Physics 91 , (1999):139-142.
13. Zehe.A. and Vazquez Luna J.G. , "Magnetic Field Influenced Growth Kinetics in Chemical CdS Thin-Film Deposition" , Solar Energy Material & Solar Cell 68 , (2001): 217-226.
14. Ichimura , M. , Goto , F. and Arai, E., "Structural and Optical Characterization of CdS Films Grown by Photochemical Deposition" , J. , Appl. Phys , 85(10) , (1999) : 7411-7414.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 36-1450		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Zn S		2th	l	h	k	l
Wurtzite-2H, syn / Zinc Sulfide		26.915	100	1	0	0
		28.501	84	0	0	2
		30.528	87	1	0	1
		39.611	28	1	0	2
		47.562	81	1	1	0
		51.777	54	1	0	3
		55.501	11	2	0	0
		56.393	47	1	1	2
		57.581	12	2	0	1
		59.008	2	0	0	4
		63.559	6	2	0	2
		66.003	1	1	0	4
		72.932	15	2	0	3
		76.038	6	2	1	0
		77.822	9	2	1	1
		79.054	2	1	1	4
		82.299	11	1	0	5
		83.097	6	2	1	2
		88.583	9	3	0	0
		91.799	15	2	1	3
		95.235	3	0	0	6
		95.543	10	3	0	2
		101.013	7	2	0	5
		101.507	2	1	0	6
		107.485	5	2	2	0
		114.139	2	3	1	0
		114.601	5	1	1	6
		114.950	6	2	2	2
		116.052	2	3	1	1
		117.413	1	3	0	4
		121.089	8	2	1	5
		122.001	3	3	1	2
Lattice : Hexagonal S.G. : P63mc (186) a = 3.82098 c = 6.25730 Z = 2		Mol. weight = 97.44 Volume [CD] = 79.12 Dx = 4.090 Dm = 4.090				
SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Prepared by RCA Labs. ANALYSIS : Previous spectrographic analysis at NBS, Gaithersburg, MD, USA, showed (wt.%): 0.01 to 0.1 Cu; 0.001 to 0.01 each B, Fe, Mg, Si and <0.001 each Al and Ca. POLYMORPHISM : A cubic form, sphalerite, also exists. ZnS exists in many polytypic forms (1,2). TEMP. OF DATA COLLECTION : The mean temperature of data collection was 25.5. ADDITIONAL PATTERN : To replace 5-492 (3) and 10-434 (4). GENERAL COMMENTS : Other patterns are cited in (3). OPTICAL DATA : B=2.365, Q=2.378, Sign=+ GENERAL COMMENTS : Optical data on synthetic material. COLOR : Colorless						

Pattern : 75-1534		Radiation = 1.540598		Quality : Calculated		
Zn S		2th	l	h	k	l
Wurtzite / Zinc Sulfide		27.074	100	1	0	0
		28.634	82	0	0	2
		30.701	95	1	0	1
		39.814	32	1	0	2
		47.835	60	1	1	0
		52.030	58	1	0	3
		55.827	9	2	0	0
		56.704	36	1	1	2
		57.919	11	2	0	1
		59.283	1	0	0	4
		63.935	6	2	0	2
		66.346	1	1	0	4
		73.351	15	2	0	3
		76.529	10	2	1	0
		78.323	6	2	1	1
		79.510	2	1	1	4
		82.760	9	1	0	5
		83.647	4	2	1	2
		85.844	<1	2	0	4
		89.209	6	3	0	0
Lattice : Hexagonal S.G. : P63mc (186) a = 3.80000 c = 6.23000 Z = 2		Mol. weight = 97.44 Volume [CD] = 77.91 Dx = 4.154 Dm = 4.050 I/cor = 3.40				
ICSD COLLECTION CODE : 031061 REMARKS FROM ICSD : PICT. TEST FROM ICSD : Calc. density unusual but tolerable. TEST FROM ICSD : No R value given. TEST FROM ICSD : At least one TF missing. SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Specimen from Pribram.						

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 5-566

Radiation = 1.540598

Quality : Indexed

Zn S		2 θ	I	h	k	l	
Sphalerite, syn / Zinc Sulfide blende zinc blende		28.559	100	1	1	1	
		33.090	10	2	0	0	
		47.516	51	2	2	0	
		56.290	30	3	1	1	
		59.137	2	2	2	2	
		69.524	6	4	0	0	
		76.809	9	3	3	1	
		79.157	2	4	2	0	
		88.552	9	4	2	2	
		95.541	5	5	1	1	
		107.415	3	4	4	0	
		114.909	5	5	3	1	
		128.618	3	6	2	0	
		138.255	2	5	3	3	
Lattice : Face-centered cubic S.G. : F-43m (216) a = 5.40600 Z = 4		Mol. weight = 97.44 Volume [CD] = 157.99 Dx = 4.097 Dm = 3.900 V_{icor} = 3.90					
<p>SAMPLE PREPARATION : Prepared at 940 C by RCA Laboratory. ANALYSIS : Spectroscopic analysis: <0.1% Cu; <0.01% B, Fe, Mg, Si; <0.001% Al, Ca. TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 26 C. GENERAL COMMENTS : See 24-1137 for cadmium substitution. GENERAL COMMENTS : Opaque mineral optical data on specimen from Snailsbeach, Minsterly, Shropshire, England: RR2Re=16.7, Disp.=16, VHN100=218-227, Color values .303, .309, 16.6, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. GENERAL COMMENTS : Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 211. COLOR : White, yellow white</p>							

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติหัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อผู้ขอรับทุน (ภาษาไทย) นางงามนิตย์ แก้วแดง
(ภาษาอังกฤษ) Mrs. Ngamnit Gaewdang
2. ตำแหน่งและสถานที่ทำงานปัจจุบัน
รองศาสตราจารย์ ระดับ 7 ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง
กรุงเทพฯ 10520 โทร. 737-3000 ต่อ 6213, 6214
3. ประวัติการศึกษา
วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยศิลปากร จ.นครปฐม
วท.ม. (ฟิสิกส์) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ
4. ประสบการณ์ในการวิจัย
 - 4.1 การปลูกผลึกของสารกึ่งตัวนำ และสารประกอบอ็อกไซด์ ด้วยวิธีบริดจ์แมน-สโตกบาร์เกอร์ และวิธี CVD
 - 4.2 การเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีระเหยในระบบสุญญากาศและวิธีการอบสารละลายเคมี
 - 4.3 การศึกษาสมบัติพื้นฐาน เช่น คุณสมบัติเชิงไฟฟ้า คุณสมบัติเชิงแสง เป็นต้น
5. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ออกเผยแพร่ในวารสารและสิ่งตีพิมพ์ต่าง ๆ
 - 5.1 T. Gaewdang and Ng. Gaewdang "Chemical Bath Deposition and Characterization of $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin Films" Third Internatinal Conference on Inorganic Materials, 7-10 September 2002, Steigenberger Hotel, Konstanz, Germany, p.39.
 - 5.2 Ng. Gaewdang and T. Gaewdang "Properties of Cadmium Sulfide Thin Films Prepared by Photochemical Deposition Technique at Room Temperature" Third Internatinal Conference on Inorganic Materials, 7-10 September 2002, Steigenberger Hotel, Konstanz, Germany, p.40.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 5.3 Ng. Gaewdang, T. Gaewdang and N. Promros, "Structural and Optical Properties of CdS Thin Films Prepared by Photochemical Deposition Technique" The second Thailand Materials Science and Technology Conference, MSAT II: Materials Science and Technology for a Sustainable Development of Thailand, 6-7 August 2002 Kasertsart University , Bangkok.
- 5.4 Gaewdang, T. and Gaewdang, Ng. "Preparation of Indium Tungstate Single Crystals by Chemical Vapor Method", Journal of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Vol. 8(1), 2000 : 33-36.
- 5.5 Gaewdang, T. and Gaewdang, Ng. "Preparation and Some Properties of Cadmium Sulfide Semiconductor", Journal of Science Ladkrabang ,Vol. 9(2), 1999 : 25-29.
- 5.6 Gaewdang, T. and Gaewdang, Ng. "Photoluminescence of Ce^{3+} in Some Fluoride Compounds", Thammasat Int. J. Sc. Tech., Vol. 4(1), 1999 : 54-59.
- 5.7 Gaewdang, T. Gaewdang, Ng. "Crystallization of Indium Titanate by Flux Growth Technique"; The Journal of Science Khonkaen University, Vol. 26(3), 1998 : 196-202.
- 5.8 Gaewdang, T. and Wongjareon, Ng. "Luminescence Phenomena and Scintillation Properties of Indium Tungstate", Journal of Science Khonkaen University, Vol. 24(3), 1996 : 173-182.
- 5.9 Gaewdang, T., Gaewdang, Ng., Wongcharoen, T. and Poo-Rakkiat, C. "Ohmic Contact of $CuInSe_2$ Thin Films Solar Cell" Report has been submitted to Faculty of Science KMITL in 1997.
- 5.10 Wongjareon, Ng., Wongcharoen, T., Gaewdang, T. and Sritrakool, W. "Research and Development of Solar Cell in the Heterojunction of $CuInSe_2$ Semiconductor", Report has been submitted to the National Research Council of Thailand in 1993.