

การศึกษาคูณสมบัติทางแสงและโครงสร้างของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์
ที่เจือด้วยแมงกานีสโดยกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา
STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Mn-DOPED CdS
THIN FILMS GROWN BY THE SILAR METHOD

ณัฐวีร์ ผาสุก
NATTAWEE PHASOOK

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-030-049

การศึกษาคุณสมบัติทางแสงและโครงสร้างของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์
ที่เจือด้วยแมงกานีสโดยกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Mn-DOPED CdS
THIN FILMS GROWN BY THE SILAR METHOD

ณัฐวีร์ ภาสุข

NATTAWEE PHASOOK

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟลิกสประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-030-049

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Mn-DOPED CdS
THIN FILMS GROWN BY THE SILAR METHOD

NATTAWEE PHASOOK

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL- 2019-SC-M-030-049

COPYRIGHT 2019

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาคุณสมบัติทางแสงและโครงสร้างของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ ที่เจือด้วยแมงกานีสโดยกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา
ชื่อนักศึกษา	นายณัฐวีร์ ผาสุข
รหัสประจำตัว	59605113
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2562
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.วิฑูรย์ ยินดีสุข

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยครั้งนี้จะทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีการเจือด้วยแมงกานีส โดยสังเคราะห์ฟิล์มบางดังกล่าวบนแผ่นแก้วด้วยเทคนิคกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา และปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือในขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบางดังกล่าว โดยจะปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือในช่วง 1 ถึง 20 โมลเปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติทางแสงของตัวอย่างฟิล์มบาง โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิซิเบิล สเปกโทรสโกปี และ เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์ สเปกโตรสโกปี พบว่าฟิล์มบางที่มีการเจือสารเท่ากับ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดโดยมีระดับพลังงานประมาณ 2.43 อิเล็กตรอนโวลต์ และค่าความเข้มแสงของการวาวแสงมีค่าแปรผกผันกับค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือในตัวอย่าง ตามด้วยการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและองค์ประกอบธาตุของตัวอย่างฟิล์มบางโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน และเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารเจือแมงกานีสเป็นผลโดยตรงกับความเข้มข้นของการผสมสารเจือ ฟิล์มบางมีรูปแบบของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล

คำสำคัญ : กระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา การเจือสาร แคดเมียมซัลไฟด์ ฟิล์มบาง โฟโตลูมิเนสเซนส์ แมงกานีส

Thesis Title	Structural and Optical properties of Mn-doped CdS thin films grown by the SILAR method
Student Name	Mr. Nattawee Phasook
Student ID	59605113
Degree	Master of Science (Applied Physics)
Department	Physics
Year	2019
Thesis Advisor	Dr. Witoon Yindeesuk

Abstract

In this research, the manganese doped cadmium sulfide (Mn-doped CdS) thin films were synthesized on glass substrates using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. The thin films were prepared by different mixing percentage of manganese with cadmium sulfide precursors in the range of 1 – 20 mole %. The optical properties were investigated by ultraviolet-visible spectrophotometer and photoluminescence spectrometer. 10% Mn-doped CdS thin films were the highest absorption with band gap is 2.43 eV using Tauc's plot technique. Photoluminescence spectrum shows the inversion of luminescence intensity and mixing percentage of impurity. The morphology and elemental analysis were measured by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD). Doping ratio of Mn-doped CdS thin films depends on mixing percentage of impurity. XRD pattern thin films corresponding to hexagonal.

Keywords : Successive ionic layer adsorption and reaction, Doping, Cadmium sulfide, Thin film, Photoluminescence, Manganese

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์อย่างสูงจาก ดร.วิฑูรย์ ยืนดีสุข อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้ให้ความกรุณาสละเวลาเพื่อให้ความรู้ คำแนะนำ และความช่วยเหลือ รวมทั้งตรวจสอบเพื่อแก้ไข ทั้งในการด้านทดลอง การเรียบเรียงเนื้อหา และการดำเนินการต่าง ๆ ในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งและขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง มา ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ให้ความอนุเคราะห์ เครื่องมือในการตรวจสอบคุณสมบัติทางแสงของวัสดุ รวมถึงคำแนะนำในการใช้งาน

ขอขอบพระคุณหน่วยงานบัณฑิตศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ให้ความอนุเคราะห์ ให้คำแนะนำช่วยเหลือและอำนวยความสะดวก ในการดำเนินการต่างๆ

ขอขอบพระคุณอาจารย์และเจ้าหน้าที่ในภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ได้กรุณาให้ความรู้ ให้คำแนะนำ ให้ความคิดเห็น และอำนวยความสะดวกในการปฏิบัติงานเป็นอย่างดี ตลอดระยะเวลา 2 ปีที่ผ่านมา

คุณงามความดีอันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแต่บิดา มารดา อันเป็นที่เคารพยิ่ง และคณาจารย์ผู้ประสพวิชาความรู้ตลอดจนทุก ๆ ท่านที่ให้กำลังใจช่วยเหลือจนกระทั่งวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้จบลงด้วยดี

นายณัฐวีร์ ผาสุข

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย/ปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 แคดเมียมซัลไฟด์ (Cadmium sulfide, CdS)	3
2.2 สารกึ่งตัวนำและการเจือสาร.....	4
2.2.1 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor).....	4
2.2.2 การเจือสาร (Doping)	5
2.3 การวาวแสง (Luminescence)	8
2.3.1 กลไกการเปล่งแสงแบบลูมิเนสเซนซ์.....	8
2.3.2 กระบวนการโฟโตลูมิเนสเซนซ์	10
2.3.3 ความแตกต่างระหว่างฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์.....	12
2.4 วิธีการสร้างชั้นฟิล์มบาง (Thin Film Deposition Methods).....	13
2.4.1 วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมี (SILAR).....	14
2.4.2 กระบวนการสังเคราะห์วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมี..	14
2.4.3 ผลกระทบของตัวแปรต่างๆในกระบวนการสังเคราะห์	16
2.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง.....	17
2.5.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	17
2.5.2 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS)	20
2.5.2 เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)	22
2.6 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง.....	25

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.6.1 เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนของแสง (Optical absorption studies)	25
2.6.2 โฟลลูมิเนสเซนส์ สเปกโทรสโกปี (Photoluminescence Spectroscopy)	27
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	29
3.1 ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย	29
3.2 ออกแบบการทดลองเพื่อศึกษา	30
3.2.1 กำหนดเงื่อนไขความเข้มข้นของการเจือสารแมงกานีสบนตัวอย่างฟิล์มบาง.....	30
3.2.2 กำหนดเงื่อนไขของเตรียมตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส	31
3.3 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง	33
3.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง.....	33
3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง.....	34
3.4 การสังเคราะห์ฟิล์มบาง	35
3.4.1 การเตรียมกระจกสไลด์.....	35
3.4.2 การเตรียมสารละลายเบื้องต้น.....	36
3.4.3 การสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส	38
3.5 การตรวจวัดสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง	39
3.6 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง.....	39
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	40
4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส	40
4.2 การตรวจวัดสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง	41
4.2.1 การตรวจวัดด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	41
4.2.2 การตรวจวัดด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน	42
4.2.3 การตรวจวัดด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	45
4.3 การตรวจวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง	47
4.3.1 ตรวจวัดสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	47
4.3.2 การตรวจวัดด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การวาวแสงของวัสดุ.....	51
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	52
5.1 สรุปผลการวิจัย	52
5.2 ข้อเสนอแนะ	53
เอกสารอ้างอิง	54

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก.....	56
ภาคผนวก ก.....	57
ภาคผนวก ข.....	63

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางแสดงชนิดและวิธีการกระตุ้นพลังงานในกระบวนการลูมิเนสเซนซ์	8
3.1 ตารางแสดงเงื่อนไขความเข้มข้นของการเจือแมงกานีสและเทคนิคการสังเคราะห์ ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
3.2 ตารางแสดงเงื่อนไขความเข้มข้นของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ ที่เจือด้วยแมงกานีสและเทคนิคการสังเคราะห์ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31
3.3 ตารางแสดงเงื่อนไขตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออน โดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31
4.1 ตารางแสดงค่าเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักระงับของธาตุที่ตรวจพบในตัวอย่างฟิล์มบาง แคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างๆ.....	45
4.2 ตารางการคำนวณระดับพลังงานของตัวอย่าง.....	49

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แคดเมียมซัลไฟด์	3
2.2 โครงสร้างของอะตอม	4
2.3 รูปแบบโครงสร้างและพันธะของสารกึ่งตัวนำเยอรมาเนียมและซิลิคอน	5
2.4 รูปแบบโครงสร้างและพันธะของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น	5
2.5 รูปแบบโครงสร้างและพันธะของสารกึ่งตัวนำชนิดพี	6
2.6 แผนภาพแถบพลังงาน (band diagrams) ของสารกึ่งตัวนำ	7
2.7 แสดงการเปล่งแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะระหว่างแถบพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์	9
2.8 แสดงทิศทางการหมุนของอิเล็กทรอนิกส์	10
2.9 แผนภาพระดับพลังงาน Jablonski แสดงกระบวนการเกิดการกระตุ้น เนื่องจากดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสี	12
2.10 การแบ่งประเภทของเทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์มบาง	13
2.11 กระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา	15
2.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด	17
2.13 รูปแบบของปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กทรอนิกส์และตัวอย่าง	18
2.14 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในจุดต่างๆของตัวอย่าง	18
2.15 แผนภาพแสดงรายละเอียดของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด	20
2.16 ระบบวัดรังสีเอกซ์	21
2.17 ตัวอย่างผลกราฟสเปกตรัมเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์	22
2.18 แสดงแผนภาพของ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	23
2.19 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายในของวัสดุ	26
2.20 แสดงแผนภาพของระบบโพโต้ลูมิเนสเซนส์ สเปคโตรสโคปี	27
2.21 กราฟสเปกตรัมการเปล่งแสงของระบบโพโต้ลูมิเนสเซนส์ สเปคโตรสโคปี	28
3.1 ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่จำนวนรอบต่างๆ	32
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง	33
3.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง	34
3.4 ขั้นตอนการล้างแผ่นแก้วด้วยน้ำยาล้างจาน	35
3.5 ขั้นตอนการล้างแผ่นแก้วด้วยอะซิโตนในเครื่องอัลตราโซนิก	35
3.6 ขั้นตอนการชั่งสาร	37
3.7 สารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส	38

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.8 การจุ่มแผ่นแก้วในสารละลายประจุบวก.....	38
3.9 การล้างแผ่นแก้ว.....	39
4.1 ภาพถ่ายตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น ของการผสมสารเจือต่างกัน.....	40
4.2 ภาพถ่ายผิวหน้าของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส ที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน.....	41
4.3 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์.....	43
4.4 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น ของการผสมสารเจือเท่ากับ 1 โมล%.....	43
4.5 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น ของการผสมสารเจือเท่ากับ 5 โมล%.....	43
4.6 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น ของการผสมสารเจือเท่ากับ 10 โมล%	44
4.7 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น ของการผสมสารเจือเท่ากับ 15 โมล%	44
4.8 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น ของการผสมสารเจือเท่ากับ 20 โมล%	44
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีส ที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือค่าต่างๆ	46
4.10 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบแมงกานีส	46
4.11 กราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส.....	47
4.12 กราฟความสัมพันธ์ tauc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน	49
4.13 กราฟ tauc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส.....	50
4.14 กราฟสเปกตรัมการวาวแสงของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส ที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	51

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันการมีพัฒนาของสิ่งประดิษฐ์หรืออุปกรณ์ต่าง ๆ เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และนอกจากนี้ยังมีความหลากหลาย เพื่อให้สามารถตอบโจทย์ความต้องการที่แตกต่างของมนุษย์ ซึ่งในการคิดค้นและพัฒนาสิ่งประดิษฐ์หรืออุปกรณ์ชิ้นหนึ่งนั้น ประกอบไปด้วยการใช้วิธีการและเทคโนโลยี รวมถึงองค์ความรู้ในหลายด้าน โดยกว่าที่เทคโนโลยีเหล่านี้จะมีการนำมาประยุกต์ใช้ได้ ต้องมีการศึกษาทดลอง และเกิดเป็นงานวิจัยมากมาย ซึ่งหนึ่งในเทคโนโลยีที่มีบทบาทสำคัญ นั่นคือ การประยุกต์ใช้อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำทางแสง ตัวอย่างที่มีการใช้ในปัจจุบัน เช่น หน้าจอโทรทัศน์ จอโทรศัพท์สมาร์ทโฟน กล้องถ่ายรูป หรือ เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาคุณภาพอย่างต่อเนื่อง เช่น ทำให้อุปกรณ์ที่ใช้มีสมบัติของการใช้พลังงานน้อยลง อุปกรณ์มีขนาดเล็กลง รวมถึงนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในด้านต่าง ๆ

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า แคดเมียมซัลไฟด์ คือ สารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำทางแสง เช่น โฟโตโวลตาอิก, โฟโตดีเท็คเตอร์ หรือเลเซอร์ เนื่องจากมีแถบพลังงานประมาณ 2.42 อิเล็กตรอนโวลต์ในอุณหภูมิห้อง ทำให้แคดเมียมซัลไฟด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านที่ตามองเห็น นอกจากนี้ยังใช้ต้นทุนต่ำในการสังเคราะห์ จึงทำให้ในปัจจุบันนี้ มีการศึกษาสมบัติและพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการประยุกต์ใช้แคดเมียมซัลไฟด์ในด้านต่าง ๆ ด้วยวิธีการหลากหลาย เทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจและมีการนำมาใช้อย่างแพร่หลายคือ เทคนิคการเจือสาร เมื่อไม่นานมานี้ มีงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้แมงกานีสเพื่อเป็นสารเจือในฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ ทีมนักวิจัยดังกล่าวสามารถเพิ่มประสิทธิภาพโซลาร์เซลล์จากการใช้เทคนิคการเจือสารด้วยแมงกานีส พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการประยุกต์ใช้แคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสเพื่อเป็นตัวดูดซับพลังงานจากแสงนั้น มีประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงถึง 5% แต่จากรายงานที่ผ่านมายังไม่พบการศึกษาสมบัติทางแสงและกายภาพของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสมากนัก โดยเฉพาะด้านการราวแสงของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส จึงนำมาสู่การวิจัยในครั้งนี้ ในการสร้างวัสดุสารกึ่งตัวนำเพื่อการศึกษาวิจัยนั้น มีวิธีการและเทคนิคการสร้างที่หลากหลายรูปแบบ โดยในงานวิจัยครั้งนี้จะทำการสร้างในรูปแบบของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสบนแผ่นแก้วด้วยกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา โดยการจัดเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีนี้มีความยุ่งยากซับซ้อนน้อย และยังใช้ต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ

จากการศึกษางานวิจัยข้างต้น ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาถึงสมบัติทางแสงและกายภาพของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ โดยใช้เทคนิคการเจือสารด้วยแมงกานีส เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของ

สมบัติทางแสงและกายภาพที่เป็นผลกระทบจากเทคนิคการเจือสาร ซึ่งจะเตรียมตัวอย่าง ในลักษณะของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ บนแผ่นแก้วด้วยกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา เพื่อเป็นความรู้พื้นฐานในการพัฒนาต่อยอดของประยุกต์ใช้อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำทางแสงในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส โดยใช้วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา
- 2) เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงและกายภาพของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส โดยใช้วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา
- 3) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงและกายภาพที่เป็นผลกระทบจากความเข้มข้นของการเจือสาร

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์ และแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา โดยความเข้มข้นของแมงกานีสในสารละลายตั้งต้นมีค่าอยู่ในช่วงตั้งแต่ 1 โมล% ถึง 20 โมล% จำนวนรอบของการจุ่มที่ 30 รอบ และเวลาของการจุ่มที่ 30 วินาที
- 2) ตรวจสอบวิเคราะห์สมบัติทางแสงและกายภาพ ด้วยเทคนิคอัตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี (UV-Vis), เทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรสโคปี (PL), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), เทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (EDX)
- 3) เปรียบเทียบผลการทดลองเพื่อวิเคราะห์ถึงผลกระทบที่เกิดขึ้นจากปริมาณของการเจือแมงกานีสลงในฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส โดยใช้วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาได้
- 2) มีความรู้ความเข้าใจถึงสมบัติทางแสง และกายภาพของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส โดยใช้วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา
- 3) สามารถอธิบายถึงผลกระทบที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสง และกายภาพของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องโดยอธิบายถึงสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์ เทคนิคการเจือสาร หลักการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา และสุดท้ายคือเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและกายภาพของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสจากวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา

2.1 แคดเมียมซัลไฟด์ (Cadmium sulfide, CdS)

แคดเมียมซัลไฟด์เป็นสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีคือ CdS เนื้อสารเป็นสีเหลืองส้ม โดยปกติทั่วไปจะมีลักษณะเป็นของแข็งหรือเป็นผง ดังภาพที่ 2.1 มีสภาพไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ โดยทั่วไปจะประกอบด้วยแคดเมียมและซัลเฟอร์ที่ 77.81% และ 22.19 % ตามลำดับ มีลักษณะโครงสร้างผลึกที่พบเห็นอยู่สองลักษณะคือ เฮกซาโกนัล และ คิวบิก มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 144.46 กรัมต่อโมล มีจุดเดือดเท่ากับ 980 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.1 แคดเมียมซัลไฟด์ (AHP Materials, 2561)

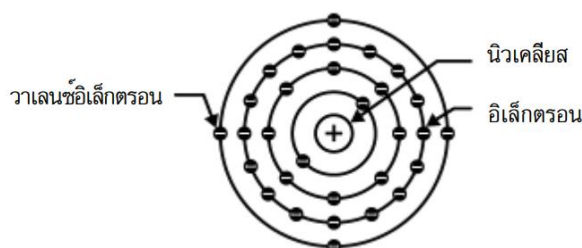
เนื่องจากแคดเมียมซัลไฟด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในย่านที่ตามองเห็นได้ดี และมีแถบพลังงานประมาณ 2.42 อิเล็กตรอนโวลต์ ในอุณหภูมิห้อง แคดเมียมซัลไฟด์จึงถูกประยุกต์ใช้ในงานอย่างกว้างขวางด้านอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำทางแสง เช่น โฟโตโวลตาอิก, โฟโตดีเทคเตอร์ หรือ เลเซอร์ โดยปัจจุบัน แคดเมียมซัลไฟด์ถูกใช้เป็นวัสดุหลักในการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา มีการศึกษาและพัฒนาสมบัติของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ ในหลากหลายวิธี โดยเร็ว ๆ นี้ เพิ่งมีการตีพิมพ์การใช้แมงกานีสเพื่อเป็นสารเจือในฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ (Pralay K. S. and Prashant V. K, 2012.) โดยพวกเขาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพโซลาร์เซลล์จากแคดเมียมซัลไฟด์โดยใช้เทคนิคการเจือได้

2.2 สารกึ่งตัวนำและการเจือสาร

2.2.1 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำเป็นธาตุอย่างหนึ่ง ซึ่งในธาตุทุกชนิดจะประกอบไปด้วยอะตอม ซึ่งภายในอะตอมของธาตุเหล่านี้จะประกอบไปด้วยโปรตอน นิวตรอน และอิเล็กตรอน โปรตอนกับนิวตรอนจะอยู่ในนิวเคลียสซึ่งเป็นจุดศูนย์กลางของอะตอม และมีอิเล็กตรอนวิ่งอยู่รอบนอกคล้าย ๆ กับวงโคจรในระบบสุริยะ โดยอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรใกล้กับนิวเคลียสจะมีระดับพลังงานต่ำ เนื่องจากนิวเคลียสสามารถดึงดูดอิเล็กตรอนเหล่านี้ได้อยู่ได้ ขณะที่อิเล็กตรอนที่โคจรรอบนอกนิวเคลียสที่อยู่ห่างไกลออกไปจะมีระดับพลังงานสูงและพร้อมที่จะเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจากภายนอกอย่างเพียงพอ โดยอิเล็กตรอนในวงโคจรนอกสุดของอะตอมนั้นเรียกว่าวาเลนซ์อิเล็กตรอนดังแสดงใน รูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของอะตอม (NECTEC, 2548)

ในทางไฟฟ้านั้นเราสามารถจัดประเภทของวัสดุจากสมบัติทางไฟฟ้าออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

1. ฉนวน คือ วัสดุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอมเป็นอิเล็กตรอนอิสระได้ยาก ทำให้ไม่สามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ ยกตัวอย่างเช่น พลาสติก กระเบื้อง หรือแก้ว เป็นต้น

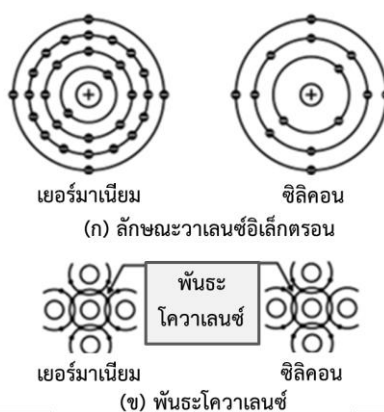
2. ตัวนำ คือ วัสดุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนสามารถหลุดออกจากวงโคจรเป็นอิเล็กตรอนอิสระได้ง่าย เมื่อเราส่งผ่านพลังงานเข้าไป จึงสามารถนำกระแสไฟฟ้าได้ เช่น เงิน ทองแดง หรือโลหะต่าง ๆ เป็นต้น

3. สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุ คือ วัสดุที่มีสมบัติกึ่งกลางระหว่างสภาวะที่เป็นตัวนำและฉนวน โดยสารกึ่งตัวนำจะไม่มี การแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ชัดเจน โดยเมื่อนำเอาไปทำเป็นฉนวนก็จะเป็นฉนวนที่ไม่ดี หรือนำเอาไปทำเป็นตัวนำก็เป็นตัวนำที่ไม่ดีเช่นกัน ตัวอย่างของวัสดุประเภทนี้ ได้แก่ ซิลิคอน (Si: Silicon), เจอร์มาเนียม (Ge: Germanium) เป็นต้น

ในยุคแรกนั้นสารกึ่งตัวนำแทบไม่มีประโยชน์ต่องานทางด้านไฟฟ้าเลย จนกระทั่งได้มีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำเหล่านี้โดยใช้เทคนิคกระบวนการเจือสาร จึงสามารถนำสารกึ่งตัวนำเหล่านี้มาใช้ประโยชน์ และมีอิทธิพลมากต่อการพัฒนาการทางเทคโนโลยีของโลก และถูกใช้เป็นส่วนประกอบสำคัญของเทคโนโลยีในยุคปัจจุบัน

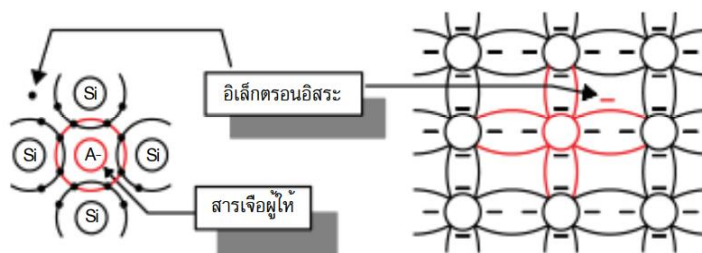
2.2.2 การเจือสาร (Doping)

สารกึ่งตัวนำจะเป็นสารที่มีอยู่ในตารางธาตุหมู่ที่ 4 ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน หรืออิเล็กตรอนที่อยู่วงนอกสุดจำนวนจำนวน 4 ตัว เช่น ซิลิคอน และ เยอรมาเนียม ที่มีโครงสร้างอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ก) เมื่ออะตอมของซิลิคอนและเยอรมาเนียมอยู่รวมกันเป็นผลึกจะยึดกันด้วยพันธะแบบโควาเลนต์ (Covalent bond) โดยในพันธะชนิดนี้ อะตอมจะมีเสถียรภาพก็ต่อเมื่ออะตอมมีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนมีจำนวนครบ 8 ตัว ดังนั้นอะตอมของซิลิคอน และเยอรมาเนียม จึงจับกลุ่มกันดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ข)



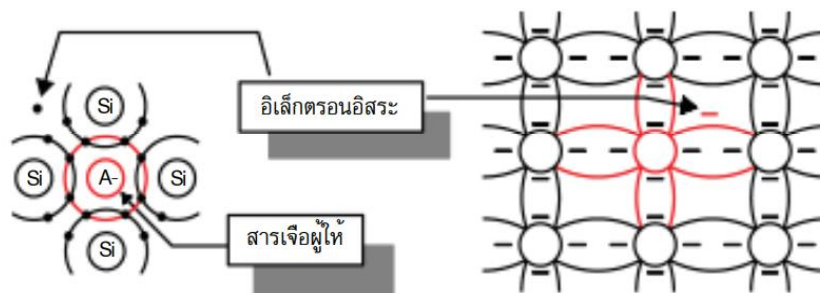
รูปที่ 2.3 รูปแบบโครงสร้างและพันธะของสารกึ่งตัวนำเยอรมาเนียมและซิลิคอน (NECTEC, 2548)

สารกึ่งตัวนำที่ยังไม่มีอะตอมของสารอื่นเจือปนเลย เรียกว่า สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic Semiconductor) ซึ่งจะนำไฟฟ้าได้ไม่ดี แต่เมื่อผ่านกระบวนการเจือสาร (Doping) โดยการใส่อะตอมสารเจือ (Impurity) เข้าไป จะทำให้เปลี่ยนสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic Semiconductor) ซึ่งจะทำให้นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น และนำไปประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ ในทางไฟฟ้าได้ โดยการแปรสภาพสารกึ่งตัวนำด้วยการเจืออะตอมสารเจือที่กล่าวไปข้างต้นนี้ สามารถทำให้เกิดสารกึ่งตัวนำได้ 2 ชนิด คือ



รูปที่ 2.4 รูปแบบโครงสร้างและพันธะของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (NECTEC, 2548)

1. สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-Type Semiconductor) การทำสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น คือ การใส่อะตอมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวลงไป เช่น ฟอสฟอรัส (P: Phosphorus) หรือสารหนู (As: Arsenic) เป็นต้น ซึ่งเป็นสารในตารางธาตุหมู่ที่ 5 เมื่อเจือสารกึ่งตัวนำด้วยสารเจือเหล่านี้ จะทำให้อะตอมของสารเจือตัวหนึ่งไปยึดเกาะกับอะตอมของสารกึ่งตัวนำข้างเคียงในพันธะโควาเลนต์ เช่น ในกรณีของซิลิคอนจากวาเลนซ์ อิเล็กตรอนของซิลิคอนที่มีจำนวน 4 ตัว เมื่อรวมกับจำนวน วาเลนซ์อิเล็กตรอนของสารเจือที่มี 5 ตัวแล้ว เนื่องจากพันธะโควาเลนต์จะมีเสถียรภาพเมื่อ อิเล็กตรอน 8 ตัวเท่านั้น จึงทำให้เหลืออิเล็กตรอนอีก 1 ตัวต่อ 1 อะตอม นั่นคือทำให้เกิด อิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้นมา 1 ตัวนั่นเอง อิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้ก็พร้อมที่จะเคลื่อนตัวและนำ กระแสไฟฟ้า เมื่อได้รับการป้อนพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก สารเจือที่นำมาได้กับสารกึ่งตัวนำ บริสุทธิ์นี้ จึงเรียกว่า สารเจือผู้ให้ (Donor) โดยจะมีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type Semiconductor) ดังแสดงใน รูปที่ 2.4

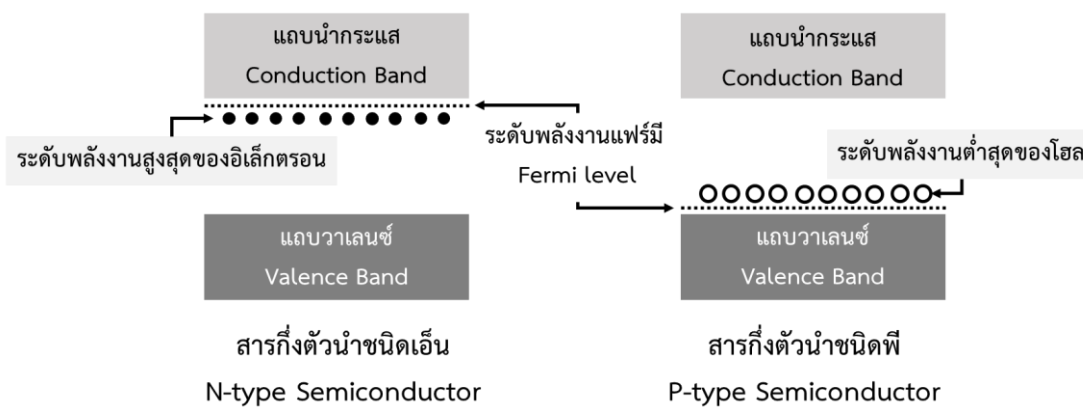


รูปที่ 2.5 รูปแบบโครงสร้างและพันธะของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (NECTEC, 2548)

2. สารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-Type Semiconductor) สารกึ่งตัวนำชนิดพีนั้น สามารถทำได้โดยการรวมตัวของอะตอมสารกึ่งตัวนำกับอะตอมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัวลงไป เช่น โบรอน (B: Boron) ซึ่งเป็นสารที่อยู่ในตารางธาตุหมู่ที่ 3 จึงทำให้พันธะโควาเลนต์ที่ยึดอะตอมของผลึก สารกึ่งตัวนำขาดอิเล็กตรอนไป 1 ตัวต่อ 1 อะตอม ซึ่งทำให้เกิดช่องว่างที่เรียกว่า โฮล (Hole) โดย โฮลนั้น จะมีสภาพของประจุไฟฟ้าที่เป็นบวกซึ่งตรงกันข้ามกับอิเล็กตรอน เมื่อมีอิเล็กตรอนจาก อะตอมข้างเคียงเข้ามาแทนที่ในช่องว่างดังกล่าวก็จะเปรียบเสมือนกับโฮลนั้นอาจหายไปหรือเคลื่อนที่ ไปได้ การใส่อะตอมสารเจือของธาตุหมู่ที่ 3 นั้นจะทำให้เกิดโฮล 1 ตัว เรียกว่าสารเจือประเภทนี้ว่า สารเจือผู้รับ (Acceptor) โดยจะมีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type Semiconductor) ดังแสดงใน รูปที่ 2.5

โดยสรุปแล้ว เรากล่าวได้ว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะเป็นสารที่ผ่านกระบวนการเจือสารแล้ว ทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนมากกว่าเดิม ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจึงมีอิเล็กตรอนที่เป็นพาหะส่วนใหญ่

ที่จะนำกระแสไฟฟ้าได้ ขณะที่สารกึ่งตัวนำชนิดพีจะเป็นสารกึ่งตัวนำที่ผ่านกระบวนการเจือสารแล้ว ทำให้ได้โฮลเป็นพาหะส่วนใหญ่ที่ใช้นำกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 2.6 แผนภาพแถบพลังงาน (band diagrams) ของสารกึ่งตัวนำ

เพื่อให้เข้าใจถึงสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงสภาพทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลจากการเจือมากขึ้น สามารถอธิบายได้จากเรื่องของพลังงานสารกึ่งตัวนำ จากแผนภาพแถบพลังงาน (band diagrams) ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดงถึงการนำกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่เจือแล้วได้ว่า อิเล็กตรอนในอะตอมของสารเจือ ทำให้ระดับพลังงานของพันธะเพิ่มขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น พลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกหรือที่เรียกว่าระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) จะอยู่ด้านบนของแถบช่องว่างของพลังงาน (band gap) ดังนั้น ด้วยพลังงานเพียงเล็กน้อย สามารถจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนมีระดับพลังงานในแถบนำกระแส (conduction band) และทำให้กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระเกิดเป็นกระแสไฟฟ้า ส่วนในสารกึ่งตัวนำชนิดพี โฮล ซึ่งมีระดับพลังงานในแถบช่องว่างของพลังงาน จะดึงอิเล็กตรอนจากแถบพลังงานของวาเลนซ์อิเล็กตรอน และทิ้งโฮลไว้ในแถบวาเลนซ์ได้ ซึ่งทำให้เกิดการไหลของโฮลและทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าเช่นกัน

นอกจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำจากเจือสารนั้นจะมีผลกระทบต่อสภาพทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำแล้ว การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานยังมีผลต่อสมบัติด้านอื่น ๆ อีกมากมาย โดยจะอธิบายในหัวข้อต่อไป

2.3 การวาวแสง (Luminescence)

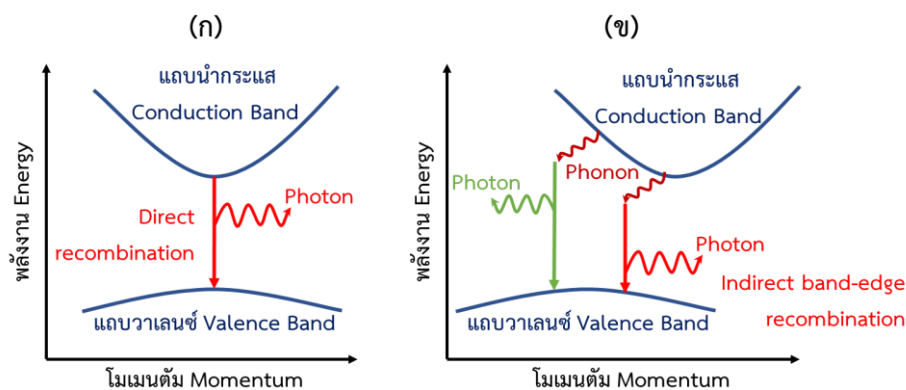
การวาวแสง (luminescence) หรือการเปล่งแสงแบบลูมิเนสเซนซ์เกิดจากการที่อะตอมหรืออิเล็กตรอน เปลี่ยนสถานะจากระดับพลังงานที่สูงลงมาสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า ปรากฏการณ์นี้เกิดได้ทั้งในวัสดุก๊าซ ของเหลว และของแข็ง ทั้งวัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ วิธีการกระตุ้นให้พลังงานแก่วัสดุมีหลายวิธี ชนิดของลูมิเนสเซนซ์จะแบ่งตามวิธีการกระตุ้นพลังงานให้แก่วัสดุ ดังนี้

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงชนิดและวิธีการกระตุ้นพลังงานในกระบวนการลูมิเนสเซนซ์

ชนิดของลูมิเนสเซนซ์	วิธีการกระตุ้น
Photoluminescence (PL) - Stokes type - Anti-Stokes type	แสง
Electroluminescence (EL) - Intrinsic EL - Carrier Injection EL	ไฟฟ้า
Cathodoluminescence	อิเล็กตรอน
Thermoluminescence	ความร้อน
Triboluminescence	การเสียดสี
Chemical luminescence	ปฏิกิริยาเคมี
X-ray luminescence	รังสีเอ็กซ์

2.3.1 กลไกการเปล่งแสงแบบลูมิเนสเซนซ์

1. การเปล่งแสงที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบนำกระแสรวมตัวโดยตรงกับโฮลในแถบเวเลนซ์: เป็นการเปล่งแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะระหว่างแถบพลังงานของอิเล็กตรอน (band-to-band transition) เป็นการการรวมตัวกันโดยตรงระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล โดยอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำกระแสตกลงมารวมกับโฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ ถ้าวัสดุสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct band gap) โฟตอนที่ออกมาจะมีพลังงานเท่ากับขนาดของช่องว่าง



รูปที่ 2.7 แสดงการเปล่งแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะระหว่างแถบพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์

(ก) โฟตอนที่เกิดจากสารกึ่งตัวนำชนิดช่องว่างพลังงานแบบ direct band gap

(ข) โฟตอนที่เกิดจากสารกึ่งตัวนำชนิดช่องว่างพลังงานแบบ indirect band gap

2. การเปล่งแสงที่เกิดจากการที่อิเล็กทรอนิกส์ในแถบนำกระแสรวมตัวกับโฮลที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานผู้รับ หรืออิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกจับอยู่ในระดับระดับพลังงานผู้ให้รวมตัวกับโฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์: เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กทรอนิกส์ในระดับพลังงานย่อยอื่นๆ

3. การเปล่งแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างระดับโลคอไลซ์: เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กทรอนิกส์ระหว่างสถานะพลังงานเฉพาะ (localized states-to-localized states) เช่น การเปล่งแสงจากศูนย์กลาง (F-center) ในวัสดุชนิดอัลคาไลแฮไลด์ (alkali halide) ซึ่งผลึกของวัสดุชนิดนี้เมื่อถูกอบให้ความร้อนภายในบรรยากาศของโลหะตระกูลอัลคาไลด์ (เช่น Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) จะทำให้อะตอมของโลหะอัลคาไลแพร่ซึมเข้าไปในผลึกอัลคาไลแฮไลด์ และทำให้เนื้อผลึกนั้นมีจำนวนอะตอมชนิดแฮไลด์ (เช่น F, Cl, Br, I, At) ที่ไม่สมดุลกับอะตอมอัลคาไลด์ นั่นคือเปรียบเสมือนกับเกิดช่องว่างที่ขาดอะตอมแฮไลด์ จากนั้นเพื่อทำให้สภาพทางไฟฟ้าเป็นกลาง อิเล็กทรอนิกส์จะวิ่งไปจับอยู่ที่ช่องว่างของแฮไลด์นั้น ซึ่งเปรียบเสมือนว่าช่องว่างนั้นเป็นไอออนบวก และอิเล็กทรอนิกส์ถูกแรงคูลอมบ์ดึงดูดไว้คล้ายกับแบบจำลองอะตอมของไฮโดรเจน และอิเล็กทรอนิกส์เหล่านั้นมีสถานะอยู่ที่ระดับพื้น (ground states) เมื่อมีแสงเข้าสู่ผลึกชนิดนี้ แสงนั้นจะไปกระตุ้นให้อิเล็กทรอนิกส์กระโดดจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น (excited states) เกิดการดูดกลืนแสง และทำให้ผลึกนั้นมีสีตามความยาวคลื่นที่ดูดกลืนเข้าไป เราเรียกการเกิดจุดบกพร่อง (defects) ของโครงผลึกนี้ว่า การเกิดศูนย์กลางสี (color-centers) หรือ ศูนย์กลางเอฟ (F-centers)

4. การเปล่งแสงจากเอกซิตอน (Exciton): เอกซิตอน (Exciton) คือ คู่ของอิเล็กทรอนิกส์และโฮลที่ถูกกระตุ้น แต่พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นนั้นยังมีค่าไม่มากพอที่จะทำให้พาหะทั้งคู่แยกออกจากกันเป็นอิสระได้ กล่าวคือ ยังมีแรงคูลอมบ์ดึงดูดให้อิเล็กทรอนิกส์และโฮลจับกันเป็นคู่ ๆ และระดับพลังงานของอิเล็กทรอนิกส์และของโฮลยังอยู่ในช่องว่างพลังงานต้องห้าม เอกซิตรอนมี 2 ชนิด คือ

Free Exciton: การเปล่งแสงจากเอกซิตอนชนิดอิสระนี้ จะมีค่าพลังงานโฟตอนน้อยกว่าขนาดของช่องว่างพลังงานต้องห้ามเล็กน้อย

Bound Exciton: เนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลในเอกซิตอนแบนด์นี้อยู่ใกล้กันมาก พลังงานโฟตอนของแสงที่ถูกเปล่งออกมาจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนและโฮลจึงมีค่าน้อยกว่าขนาดของช่องว่างพลังงานต้องห้ามมาก

2.3.2 กระบวนการโฟโตลูมิเนสเซนซ์

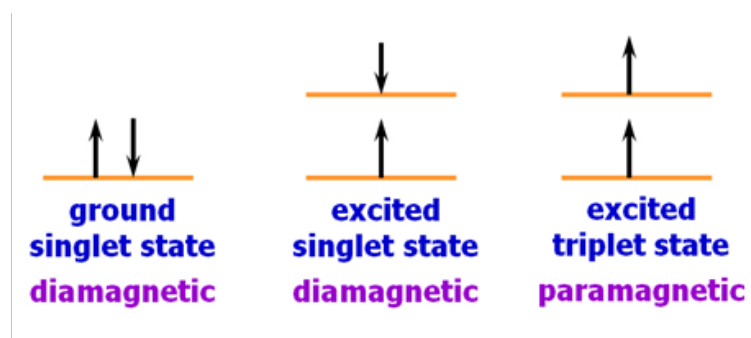
โฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นกระบวนการที่อะตอมหรืออิเล็กตรอนไปสู่สถานะกระตุ้นและลดกลับสู่สถานะพื้น (excitation-deexcitation process) โดยมีโฟตอนกระตุ้นให้เกิดอันตรกิริยา คือ มีการดูดกลืนโฟตอนและให้โฟตอนออกมา

กระบวนการเกิดโฟโตลูมิเนสเซนซ์สามารถแบ่งได้เป็นสองกระบวนการคือ

1. กระบวนการกระตุ้น (Excitation): เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โมเลกุลจะขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excitation-state) และจะมีกลไกในการลดระดับพลังงานลงสู่สถานะพื้นดั้งเดิม (deexcitation state) ถ้าให้มัลติพลีซิตี (multiplicity) ของโมเลกุลเป็น M ซึ่งแสดงถึงเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (orbital angular momentum) ของแต่ละสถานะ (state) และเกี่ยวข้องกับทิศทางการหมุนของอิเล็กตรอน (spin) ดังสมการ

$$M = 2S + 1 \quad (2.1)$$

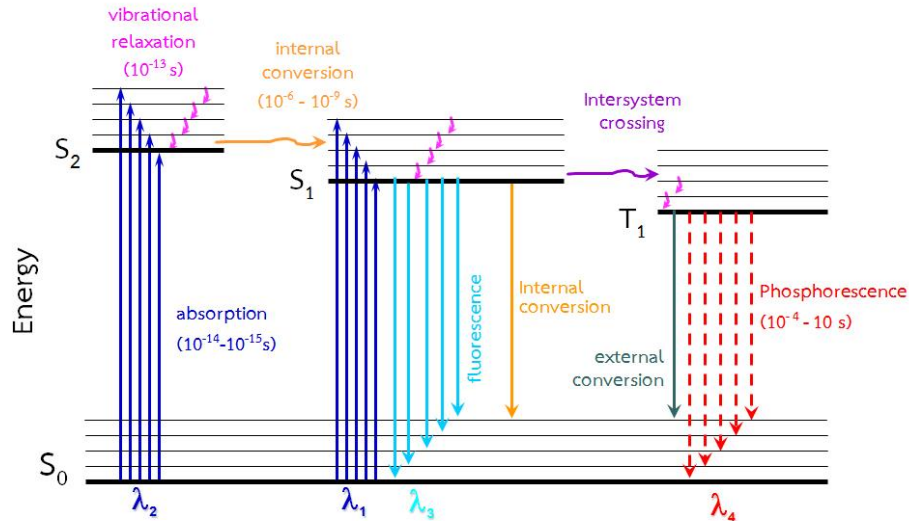
เมื่อ S คือ spin quantum number ของโมเลกุล และเป็นผลรวมของทิศทางการหมุนของอิเล็กตรอนในโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ $S=0$ เพราะโมเลกุลมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ดังนั้น สถานะที่มีพลังงานต่ำสุด ซึ่งเรียกว่าสถานะพื้น อิเล็กตรอนจะต้องอยู่เป็นคู่ (pair) ซึ่งกรณีนี้ทำให้ค่ามัลติพลีซิตีมีค่าเป็นหนึ่ง $M=1$ เรียกว่า singlet electron state และให้ ground singlet state เป็น S_0 ให้ S_1 และ S_2 เป็น first และ second excited singlet state ตามลำดับ



รูปที่ 2.8 แสดงทิศทางการหมุนของอิเล็กตรอน (สุชาติดา, 2561)

ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งมีโอกาสที่จะเปลี่ยนทิศทางการหมุนกลับทาง และผลรวมของทิศทางการหมุนของอิเล็กตรอนจะมีค่าเท่ากับหนึ่ง $S=1$ ส่งผลให้ค่ามัลติพลีซิตีมีค่าเป็นสาม $M=3$ เรียกว่า triplet state โดยให้สถานะที่มีพลังงานต่ำสุดให้เป็น T_1 ดังนั้น โมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ จึงไม่สามารถมี ground triplet state เพราะอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำที่สุด มีผลรวมทิศทางการหมุนเป็นคู่เหมือนกัน ดังนั้น โมเลกุลที่มีทิศทางการหมุนแบบเดี่ยว (จำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่) จึงมีสถานะเป็น doublet state เช่น free radicals เป็นต้น

2. กระบวนการลดระดับพลังงาน (Deexcitation): เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้น การที่โมเลกุลจะกลับลงมาสู่สถานะพื้นนั้นจะมีกลไกต่างๆ เกิดขึ้นหลายขั้นตอน ถ้าโมเลกุลนั้นอยู่ในสารละลาย โมเลกุลนั้นจะสามารถลดระดับพลังงานโดยการสั่น จากพลังงานที่มากเกินไปด้วยการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายกลายเป็นความร้อนผ่านกระบวนการ การที่เรียกว่า (Vibrational Relaxation, VR) ในขณะเดียวกันโมเลกุลที่อยู่ S_2 จะการลดพลังงานโดยการสั่นลดต่ำลงมาอยู่ในระดับเดียวกับระดับที่สูงสุดของของ excited singlet แรก S_1 นั่นคือ S_2 มีพลังงานต่ำกลายเป็น S_1 พลังงานสูง เรียกว่าการเกิดกระบวนการแปรผันภายใน (Internal Conversion, IC) กระบวนการลดพลังงานของลดระดับพลังงานโดยการสั่น และกระบวนการแปรผันภายในจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (ประมาณ 10^{-12} วินาที) จนโมเลกุลลงสู่สถานะ S_1 โดยไม่มีการแผ่รังสี ดังนั้น จะเห็นว่าการลดระดับพลังงานจากสถานะสูงกว่า S_1 มาสู่ ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า การแผ่รังสีจะพบได้น้อย มีเพียงไม่กี่โมเลกุลที่เกิดแบบนี้ เช่น azulene และอนุพันธ์ เมื่อโมเลกุลลงสู่ระดับพลังงาน S_1 ที่มีพลังงานต่ำแล้ว จะเกิดการลดระดับพลังงานไปสู่ S_0 โดยมีการให้โฟตอนด้วยเรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ซึ่งเกิดรวดเร็วมาก (ประมาณ 10^{-6} - 10^{-9} วินาที) จากรูปที่ 2.9 จะเห็นว่า มีระดับพลังงานหนึ่งที่สารดูดกลืนเข้าไปทำให้เกิดสถานะกระตุ้นเท่ากับพลังงานที่สารนั้นให้ออกมา เมื่อกลับสู่สถานะพื้นเรียกว่า (0-0 transitions) ในกรณีที่โมเลกุลกำลังอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนตัวหนึ่งอาจเกิดการหมุนกลับทาง (reverse spin) ทำให้ค่า multiplicity มีค่าเป็น 3 โมเลกุลนั้นจะถูกเปลี่ยนจาก singlet state ไปเป็น triplet state โดยกระบวนการเกิดนี้ไม่มีการให้รังสีออกมา (non-radiative transfer) เรียกว่า (Intersystem crossing, ISC) ซึ่ง triplet state นั้น จะมีพลังงานต่ำกว่าของ singlet state เดิมโมเลกุลของสารอินทรีย์นั้นมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ทำให้โมเลกุลนั้นไม่มี ground triplet state ดังรูป 2.8 เนื่องจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัล (orbital) มีพลังงานต่ำและมีทิศทางการหมุนเป็นคู่ ตามกฎของ Hund's rule เมื่อค่า multiplicity เปลี่ยนเป็น triplet state ที่มีพลังงานสูงแล้วก็จะเกิดกระบวนการเพื่อลดพลังงานด้วยการสั่งให้เป็น triplet state T_1 ที่มีพลังงานต่ำ และเกิดกระบวนการลดระดับพลังงานจาก T_1 ไปยัง S_0 โดยได้โฟตอนเกิดขึ้นเรียกว่า ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) การเกิดทรานซิชันระหว่างสถานะที่มี multiplicity ต่างกันจะเกิดไม่ได้ กระบวนการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์จะใช้เวลานานกว่าฟลูออเรสเซนซ์ (ประมาณ 10^3 -10 วินาที) ดังนั้น จึงทำให้เห็นการเรืองแสงของสารตัวอย่างได้หลังจากทำให้เกิดสถานะกระตุ้นแล้ว ทั้งนี้ จะต้องอยู่ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ เท่านั้น



รูปที่ 2.9 แผนภาพระดับพลังงาน Jablonski แสดงกระบวนการเกิดการกระตุ้นเนื่องจากดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสี (สุชาติดา, 2561)

- เมื่อ S_0 คือ ground electronic singlet state
 S_1, S_2 คือ first and second excited electronic singlet state
 T_1 คือ first excited electronic triplet state

2.3.3 ความแตกต่างระหว่างฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์

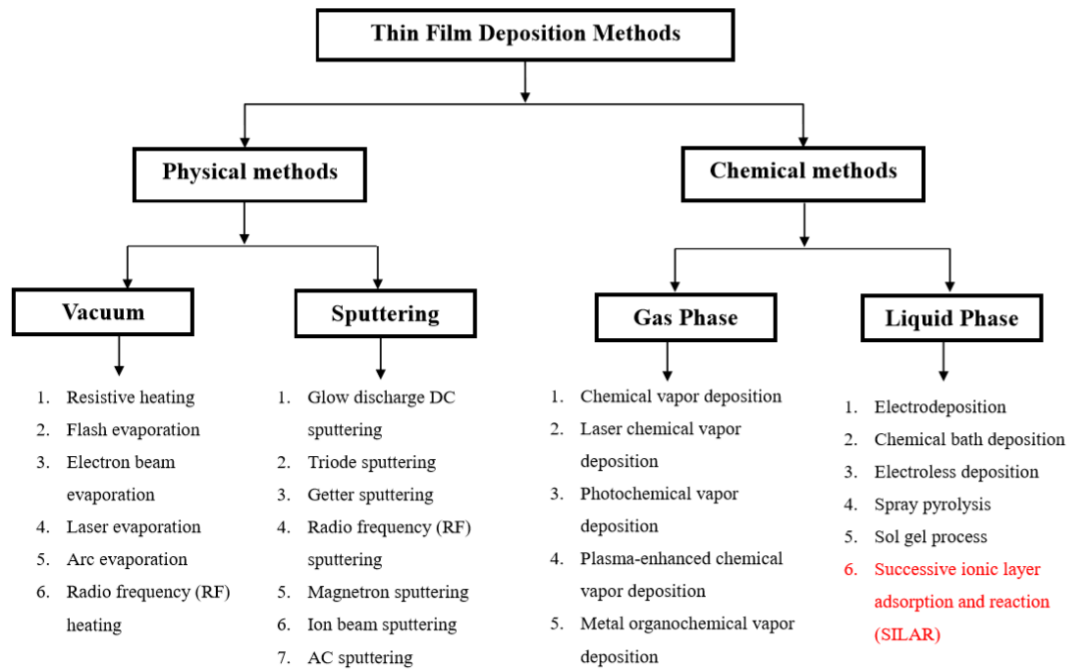
ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) เกิดขึ้นเมื่อมีการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนจากสถานะกระตุ้น excited singlet state ไปยัง ground singlet state transition นี้ มีความเป็นไปได้สูง ดังนั้น lifetime ของ excited singlet state สั้นมาก (10^{-5} s หรือน้อยกว่า)

ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) เกิดขึ้นเมื่อมีการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนจากสถานะ excited triplet state ไปยัง ground singlet state เนื่องจาก transition นี้มีการเปลี่ยน electron spin จึงทำให้ lifetime นานกว่าประมาณ ($10^{-3} - 100$ วินาที)

เนื่องจากฟอสฟอเรสเซนซ์มี lifetime ยาว โมเลกุลในสถานะกระตุ้นบางส่วนจึงอาจเกิดลดระดับพลังงานได้ไม่ทำให้เกิดแสง ทำให้ประสิทธิภาพของฟอสฟอเรสเซนซ์และความเข้มของแสงฟอสฟอเรสเซนซ์ค่อนข้างต่ำ โดยทั่วไปจึงวัดฟอสฟอเรสเซนซ์ที่อุณหภูมิต่ำ ในตัวกลางที่เป็นของแข็ง เช่น แก้ว เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ เมื่อไม่นานมานี้ฟอสฟอเรสเซนซ์ที่อุณหภูมิห้องได้รับความนิยมนมากขึ้น ในเทคนิคนี้ โมเลกุลจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของแข็ง หรืออยู่ในระบบปิด

2.4 วิธีการสร้างชั้นฟิล์มบาง (Thin Film Deposition Methods)

ในปัจจุบัน การพัฒนาวิธีการสร้างชั้นฟิล์มบางที่ใช้ต้นทุนต่ำ มีผลจากสภาพแวดล้อมน้อย มีคุณภาพ และมีประสิทธิภาพเป็นโจทย์ที่ทำนายสำหรับนักวิจัยทั่วโลก โดยงานวิจัยเหล่านี้มีการมุ่งเน้นเพื่อเพิ่มคุณภาพของการสังเคราะห์รวมถึงการพัฒนาวัสดุต่าง ๆ ให้ผลผลิตที่ได้มีคุณภาพ เช่นการนำวัสดุที่เป็นผงมาใช้เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางให้มีความหนาน้อยลง



รูปที่ 2.10 การแบ่งประเภทของเทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์มบาง (Thin Film Nanomaterials Laboratory, 2018)

เทคโนโลยีฟิล์มบางในมีประโยชน์และสามารถประยุกต์ใช้ในงานได้หลากหลาย เนื่องจากเป็นพื้นฐานที่จำเป็นต่อการพัฒนาการทั้งด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เช่น วัสดุสารกึ่งตัวนำ, อิเล็กทรอนิกส์, อุปกรณ์ทางแสง, เทคโนโลยีแม่เหล็ก, การเคลือบสาร, การเก็บพลังงานไฟฟ้า หรือเทคโนโลยีแสงอาทิตย์ ข้อได้เปรียบของการใช้ฟิล์มบาง คือ มีการสิ้นเปลืองวัสดุน้อย มีการเตรียมการง่าย และใช้กับพื้นผิวได้หลากหลาย โดยคุณภาพของฟิล์มบางนั้นจะขึ้นอยู่กับวิธีและขั้นตอนการใช้สังเคราะห์ การเลือกวิธีการสังเคราะห์ที่เหมาะสมจึงเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์ม ซึ่งเราสามารถแบ่งประเภทของการสังเคราะห์ฟิล์มได้ทั้งจากทางกายภาพและทางเคมี วิธีการทางกายภาพได้แก่ การระเหยแบบสุญญากาศ (Vacuum evaporation) และการสปัตเตอร์ริง (Sputtering) ซึ่งจะทำให้วัสดุเปลี่ยนสถานะเป็นก๊าซ และตกลงบนพื้นผิวที่ต้องการปลูกฟิล์ม ส่วนวิธีทางเคมีนั้นมีหลากหลายเช่น การตกเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD), การสังเคราะห์ด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition, ED), การอาบด้วยเคมี (Chemical bath

deposition, CBD) หรือ วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมี (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR) เป็นต้น ซึ่งวิธีการทางเคมีเหล่านี้ วัสดุที่เป็นส่วนประกอบหลัก จะอยู่ในรูปของสารละลายโดยส่วนใหญ่ และวิธีการสังเคราะห์ทางกายภาพนั้น จะต้องมึระบบที่ต้องควบคุมความดันระหว่างทำงาน ส่งผลให้อุปกรณ์ที่ใช้นั้นมีราคาสูง และจำเป็นต้องสะอาดมาก แต่วิธีการทางเคมีนั้นง่ายกว่า และสามารถปรับใช้ได้กับวัสดุที่หลากหลาย และมีขั้นตอนที่ไม่ซับซ้อน โดยสามารถสรุปวิธีการสังเคราะห์สารทางเคมีได้ดังรูปที่ 2.10

2.4.1 วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมี (successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR)

วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมีเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่เพิ่งคิดค้นขึ้น โดยมีพื้นฐานมาจาก การอาบด้วยเคมี (Chemical bath deposition, CBD) โดยในช่วงไม่กี่ปีมานี้ มีการสังเคราะห์วัสดุที่ใช้วิธีการนี้ในการสังเคราะห์มากมายเช่น โลหะ, สารกึ่งตัวนำ, เซรามิก, ตัวนำไฟฟ้า เป็นต้น การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการนี้ มีสมบัติหลักที่เป็นจุดเด่น ได้แก่ สามารถทำในอุณหภูมิต่ำได้ จึงทำให้ไม่มีปัญหาที่เป็นผลมาจากการใช้ระบบที่มีอุณหภูมิสูง เช่น การปนเปื้อน หรือปัญหาโครงสร้างของฟิล์ม และยังทำให้ไม่สิ้นเปลืองพลังงานด้วย นอกจากนี้ ยังมีอัตราการเกิดฟิล์มที่ดี และสามารถควบคุมเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มได้ง่าย ด้วยการเปลี่ยนแปลงเวลาในการจุ่มสาร หรือความเข้มข้นของสารละลาย

วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมีนี้ได้มีการเผยแพร่ครั้งแรกในปี ค.ศ.1985 และชื่อ SILAR ถูกแต่งขึ้นโดย Nicolau และ Mernard โดยพวกเขาได้ใช้วิธีนี้สังเคราะห์ฟิล์มบาง ซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS), แคดเมียมซิงค์ซัลไฟด์ (CdZnS) และ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้ววิธีการนี้จะใช้กับสารจำพวก ธาตุหมู่แอลโคเจน (Ristov et al, 1985)

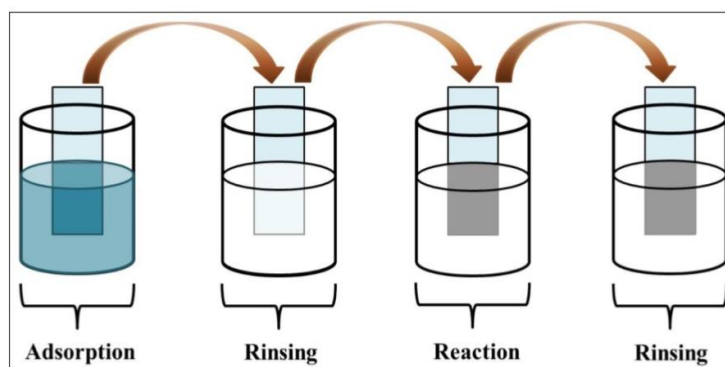
2.4.2 กระบวนการสังเคราะห์วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมี

วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา จะใช้กับการสังเคราะห์ฟิล์มบางของสารไอออนิกที่ไม่ละลายน้ำ หรือ สารที่อยู่ในรูปแบบพันธะโควาเลนต์ โดยผลลัพธ์จะอยู่ในรูปพอร์มของ K_pA_a ซึ่งในกระบวนการนี้จะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารละลายประจุบวก pK^{a+} และสารละลายประจุลบ aA^{p-} ดังสมการที่ 2.2



โดยที่ $ap = bq = b'q'$

เมื่อ K คือ ไอออนบวก, p หมายถึงจำนวนไอออนบวก, a หมายถึงเลขประจุของไอออนบวก, X คือ ไอออนลบในสารตั้งต้นไอออนบวก, q คือจำนวนของ X ในสารละลายไอออนบวก, b คือเลขประจุของ X , b' คือจำนวนของ Y ในสารละลายไอออนลบ, q' คือเลขประจุของ Y , Y คือ ไอออนลบของปฏิกิริยา โดยหลักแล้วกระบวนการนี้จะขึ้นอยู่กับ การดูดซับและทำปฏิกิริยาของไอออนจากสารละลาย สลับกับการจุ่มล้างด้วยตัวทำละลาย หรือน้ำปราศจากไอออน (DI Water) แสดงขั้นตอนดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา (Thin Film Nanomaterials Laboratory, 2018)

ฟิล์มบางจะถูกจุ่มลงเพื่อดูดซับในสารละลายประจุบวก ตามด้วยจุ่มเพื่อให้เกิดการทำปฏิกิริยาเคมีในสารละลายประจุลบ โดยการดูดซับจะทำให้มีไอออนบวกเกิดบนผิวที่เตรียมไว้ ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานของวิธีการนี้ โดยวิธีการจะเรียงตั้งแต่

1. การดูดซับ (Adsorption) คือขั้นตอนแรก โดยจะใช้ผิวที่เตรียมไว้จุ่มเพื่อดูดซับลงบนผิวสารละลายไอออนบวกซึ่งจะทำให้เกิดชั้นของไอออนขึ้นสองชั้น โดยชั้นในจะเป็นประจุบวกของไอออนบวกที่ต้องการ และชั้นนอกเป็นประจุลบ คือไอออนลบที่อยู่ในสารละลายตั้งต้น
2. การล้างครั้งที่หนึ่ง คือขั้นตอนที่ทำให้ชั้นไอออนส่วนเกินที่เกาะอยู่และมีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบหลุดออก และทำให้มีภาวะทางไฟฟ้า
3. การทำปฏิกิริยา (Reaction) คือขั้นตอนที่เกิดปฏิกิริยา โดยประจุลบในสารละลายตั้งต้นจะจับตัวกับชั้นไอออนบนพื้นผิว เกิดการประจุลบเข้าจับกับชั้นประจุบวก
4. การล้างครั้งที่สอง คือขั้นตอนสุดท้าย เพื่อล้างชั้นไอออนส่วนเกินที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาในสารตั้งต้นไอออนลบ

นอกจากนี้วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยายังสามารถปรับเปลี่ยนเพื่อให้เหมาะสมกับการออกแบบได้จากการปรับเปลี่ยนตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่างๆ ได้ เช่น อุณหภูมิของสารละลาย ผิวของฟิล์ม ความเป็นกรดหรือความเข้มข้นของสารละลาย พื้นที่ของการสร้าง เวลาในการจุ่มและล้าง

2.4.3 ผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการสังเคราะห์

ความเข้มข้นของสารละลาย การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายไม่ว่าจะเป็น ไอออนบวก หรือ ไอออนลบ จะส่งผลโดยตรงกับความหนาของชั้นฟิล์ม เนื่องจากมีผลต่ออัตราการจับตัวของ ไอออน จึงใช้ความเข้มข้นเพื่อเป็นตัวกำหนดความหนาได้

เวลาในการจุ่มสารละลาย เป็นปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่งที่มีผลโดยตรงต่อโครงสร้างของ สารในฟิล์ม หากใช้เวลาในการดูดซับมากจะทำให้เมื่อทำปฏิกิริยาแล้วมีโครงสร้างไม่แน่นอน แต่หาก ใช้เวลาในการจุ่มแต่ละสารเท่า ๆ กัน จะทำให้ชั้นฟิล์มมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ

เวลาในการล้าง เนื่องจากมีการล้างหลังจากการจุ่มทุกครั้ง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดสารปนเปื้อน ที่ไม่ต้องการ การใช้เวลาให้เพียงพอจึงมีผลต่อคุณภาพของฟิล์ม

อุณหภูมิ ส่งผลต่อการแตกตัวของไอออนลบ โดยที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ไอออนลบแตกตัวได้ดี ส่งผลถึงความหนา เช่นเดียวกับการปรับความเข้มข้น

โดยสามารถสรุปข้อดีของวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาได้ดังนี้

1. ความหนาและลักษณะโครงสร้างของฟิล์มสามารถควบคุมได้ง่ายโดยการปรับเปลี่ยนตัวแปร ให้เหมาะสม
2. ความสม่ำเสมอของการเกิดฟิล์มจะเป็นไปตามชั้นผิวหน้าที่เตรียมไว้สำหรับปลูกฟิล์ม
3. ไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ราคาแพง หรือเครื่องมือที่ซับซ้อน และไม่จำเป็นต้องควบคุม บรรยากาศในการเตรียม
4. สามารถทำการสังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิต่ำ

จากข้อได้เปรียบเบื้องต้น ทำให้เทคนิควิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมี เป็นทางเลือกที่ดีกว่าเทคนิคการอาบด้วยเคมี เนื่องจากต้นทุนการทำงานที่ต่ำกว่าและสามารถใช้ กับวัสดุที่หลากหลายกว่านั่นเอง

2.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง

ในงานวิจัยครั้งนี้มีการใช้เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบางสามเทคนิคด้วยกันคือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM), เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) และ เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

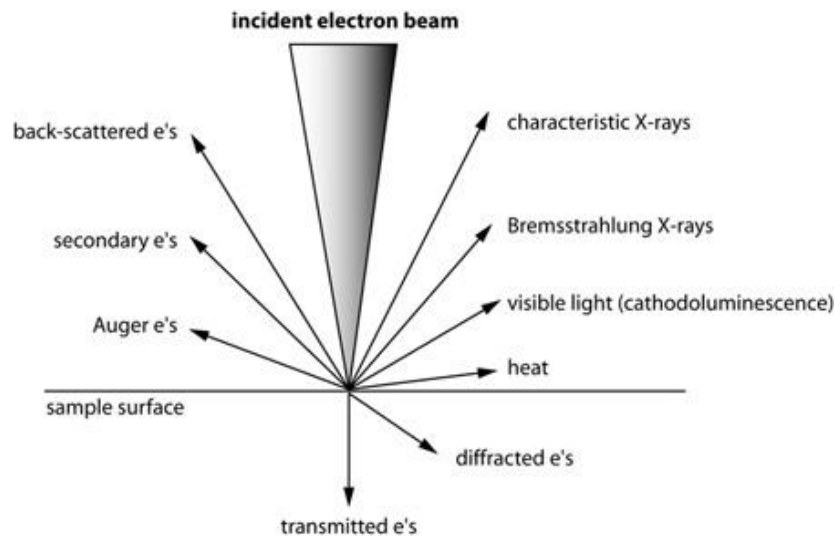
2.5.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)



รูปที่ 2.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Swapp, 2018)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคือการใช้ลำแสงพลังงานสูงเพื่อสร้างแยกความแตกต่างบนพื้นผิวตัวอย่างออกมาเป็นสัญญาณ โดยสัญญาณที่ได้นั้นเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่าง (electron-sample interactions) ซึ่งจะถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อบ่งบอกถึงสมบัติทางกายภาพภายนอกหรือพื้นผิว, ส่วนประกอบทางเคมี และรูปแบบหรือการบิดตัวของโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง โดยการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่แล้ว ข้อมูลจะถูกเก็บไว้โดยเชื่อมโยงกับคอมพิวเตอร์ตัวอย่าง และสร้างเป็นแผนภาพสองมิติที่แสดงค่าของสมบัติทางกายภาพของตัวอย่าง โดยใช้เทคนิคนี้สามารถถ่ายภาพได้ตั้งแต่ 1 เซนติเมตร จนถึง 5 ไมโครเมตร ด้วยเหตุนี้ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์สมบัติในจุดต่าง ๆ บนพื้นผิวของตัวอย่าง ทำให้สามารถนำไปใช้ต่อยอดเพื่อวิเคราะห์ เพื่อบ่งชี้ถึงองค์ประกอบสาร, รูปแบบโครงสร้างผลึก หรือการบิดตัวของผลึกได้

โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดอาศัยหลักการพื้นฐานมาจากปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและตัวอย่าง (Incident electron beam) โดยอธิบายถึงปรากฏการณ์ที่อิเล็กตรอนชนเข้ากับตัวกลางใดๆ

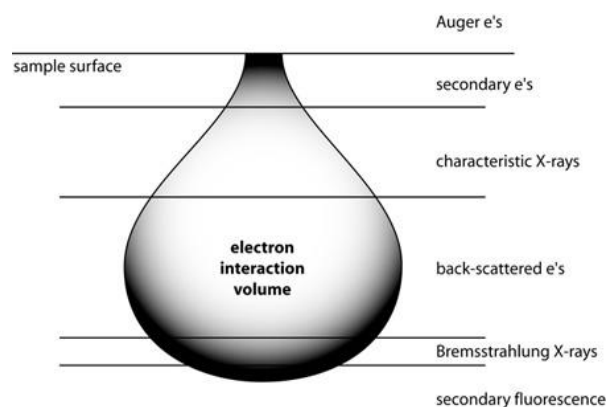


รูปที่ 2.13 รูปแบบของปฏิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและตัวอย่าง (Henry, 2018)

โดยผลของการเร่งอิเล็กตรอนเข้าชนกับตัวกลางใดๆ นั้น จะทำให้เกิดปฏิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่างเป้าที่ถูกชน อิเล็กตรอนที่ถูกเร่งจะสามารถทำให้เกิดผลได้หลากหลายดังรูป 2.13 โดยผลที่ได้จากปฏิริยานี้สามารถนำไปวิเคราะห์สมบัติอื่นที่หลากหลายอีกด้วย

ในจุดที่อิเล็กตรอนตกกระทบตัวอย่างนั้นจะทำให้เกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอนและพลังงานแสง และทำให้เกิดรังสีเอ็กซ์จากในตัวกลาง โดยผลกระทบบเหล่านี้จะเกิดในจุดที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูป 2.14 อธิบายได้ว่า

1. พลังงานของลำอิเล็กตรอนหรือความต่างศักย์ที่ใช้ในการเร่งนั้น จะเป็นผลโดยตรงกับปริมาณการเกิดปฏิริยาแต่จะผกผันกับการเกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่น (elastic scattering)
2. ปริมาณของปฏิริยาจะค่อย ๆ ลดลง โดยจะมีความสัมพันธ์กับค่าของมวลอะตอมของตัวอย่าง
3. การเกิดปฏิริยาที่น้อยไปหรือไม่สมมาตร อาจเกิดได้จากการทำมุมของตัวอย่างซึ่งมีผลกับการตกกระทบของลำอิเล็กตรอน

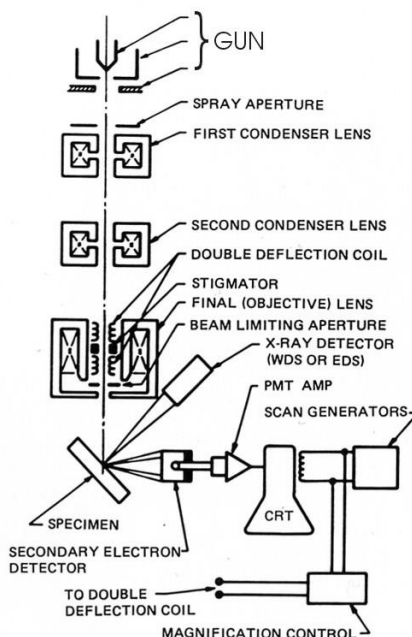


รูปที่ 2.14 ปฏิริยาที่เกิดขึ้นในจุดต่างๆของตัวอย่าง (Henry, 2018)

โดยผลต่างๆ ที่ตรวจวัดนั้น จะถูกนำมาใช้สร้างเป็นแผนภาพ หรือแม้แต่วังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นนั้น จะเกิดจากแต่ละปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยจะมีค่าความละเอียดที่แตกต่างกันด้วยเช่น โอเจอร์อิเล็กตรอน (auger electrons) หรือ อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) จะมีประสิทธิภาพความละเอียด ดีที่สุด เนื่องจากเกิดในปริมาตรเล็กๆ ใกล้เคียงตัวอย่าง แต่ในกรณีของการตรวจวัดอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ จะเกิดในปริมาตรที่ใหญ่ ซึ่งจะมีผลต่อความละเอียดเช่นกัน

หลักการพื้นฐานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การเร่งอนุภาคอิเล็กตรอนใน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะขึ้นอยู่กับปริมาณของพลังงานจลน์ และพลังงานนี้จะ กระจายออกเป็นสัญญาณที่แตกต่างกัน หลังจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่าง เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบตัวอย่างจะกระจายพลังงานสู่ตัวอย่าง โดยสัญญาณที่ได้จะประกอบไปด้วย อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) ที่หลุดจากกระบวนการซึ่งจะใช้ในเทคนิคกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, อิเล็กตรอนที่สะท้อนกลับจากปฏิกิริยา (backscattered electrons ,BSE), การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สะท้อนกลับจากปฏิกิริยา (diffracted backscattered electrons ,EBSD), พลังงานแสงรังสีเอ็กซ์, แสงในย่านตามองเห็น ซึ่งจะถูกใช้ วิเคราะห์การวางแสง (cathodoluminescence, CL) และความร้อน โดยภาพของผลที่ได้จากกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเกิดจากการวิเคราะห์อิเล็กตรอนทุติยภูมิ และอิเล็กตรอนที่ สะท้อนกลับจากปฏิกิริยา โดยสัญญาณที่ได้ส่วนมากนั้นมาจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ซึ่งจะแสดงถึง ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และสภาพของพื้นผิวตัวอย่าง ส่วนสัญญาณที่มาจากอิเล็กตรอนที่สะท้อนกลับ จากปฏิกิริยา จะแสดงถึงความแตกต่างขององค์ประกอบ การเรียงตัว และการบิดตัวของโครงสร้าง ที่หลากหลายในตัวอย่าง รังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นมาจากปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่เกิดจากการชนกัน ของอิเล็กตรอน ทำให้เกิดพลังงานและการคายพลังงานของอิเล็กตรอนผ่านชั้นพลังงานที่มีค่าไม่ต่อเนื่องนั้น ทำให้เกิดพลังงานในรูปรังสี เกิดเป็นรังสีเอ็กซ์ โดยมีค่าความยาวคลื่นที่คงที่แน่นอน ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้เทคนิควิเคราะห์รังสีเอ็กซ์เพื่อตรวจหาส่วนประกอบธาตุ จึงมีการกระตุ้นตัวลำแสงอิเล็กตรอน นอกจากนี้ยังสรุปได้ว่า เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเทคนิคการตรวจสอบ แบบไม่ทำลาย เนื่องจากกระบวนการสร้างรังสีเอ็กซ์ของวัสดุตัวอย่าง ไม่ได้ทำให้เกิดการสูญเสีย ปริมาณ และตัวอย่างดังกล่าวยังสามารถนำไปใช้ซ้ำอีกด้วย

โดยทั่วไป กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะประกอบด้วยส่วนประกอบพื้นฐาน ดังนี้ แหล่งกำเนิดลำอิเล็กตรอน (Electron Source, GUN), เลนส์นำแสงอิเล็กตรอน (Electron Lenses), ฐานวางตัวอย่าง (Sample Stage), อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณและจอแสดงผลข้อมูล นอกจากนี้ ยังมีอุปกรณ์ที่ควรใช้ร่วมกันกับระบบ เช่น แหล่งจ่ายพลังงาน, ระบบสุญญากาศ, ระบบหล่อเย็น, พื้นกันสะเทือน, ห้องทดลองที่มีการป้องกันสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า โดยส่วนมากแล้ว กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะมีอุปกรณ์ตรวจวัดแค่ชนิดเดียวที่ใช้สังเกตสัญญาณ จากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และจะมีการเพิ่มอุปกรณ์ตรวจวัดตามความต้องการในการวิเคราะห์สมบัติ ต่าง ๆ ของตัวอย่าง



รูปที่ 2.15 แผนภาพแสดงรายละเอียดของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Henry, 2018)

โดยส่วนใหญ่แล้ว การใช้งานเทคนิคนี้จะเป็นการถ่ายภาพความละเอียดสูงเพื่อแสดงถึงรูปร่างของวัสดุตัวอย่าง แต่ยังมีประยุกต์ใช้เทคนิคนี้อีกอย่างหนึ่ง คือ การบ่งชี้ถึงองค์ประกอบทางเคมีได้แก่ 1.การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์แบบกระจายพลังงาน (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS), 2.การแยกแยะของระนาบโครงสร้างที่ต่างกันโดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกจากการชน (Back-scattered Electron Detector, BSE), 3.การวิเคราะห์ทางแสงที่เป็นผลจากองค์ประกอบของธาตุในตัวอย่าง (Cathodoluminescence, CL) จึงทำให้ในปัจจุบัน เทคนิคการวิเคราะห์นี้ถูกใช้อย่างกว้างขวางโดยมีความแม่นยำและความละเอียดสูง สามารถตรวจสอบตัวอย่างขนาดเล็กได้ถึง 50 นาโนเมตร

2.5.2 เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์แบบกระจายพลังงาน (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)

จากปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่าง ทำให้เกิดการคายพลังงานออกมาหลากหลายรูปแบบ ซึ่งหนึ่งในนั้นคือการคายพลังงานในรูปของรังสีเอ็กซ์ การตรวจวัดด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์แบบกระจายพลังงาน จะทำการแยกแยะรังสีเอ็กซ์ที่พลังงานต่างๆ และแปรผลเป็นกราฟพลังงาน (energy spectrum) หลังจากนั้น ใช้ซอฟต์แวร์ของระบบวิเคราะห์ผลดังกล่าว เพื่อระบุถึงธาตุต่าง ๆ ที่ประกอบอยู่ในตัวอย่าง โดยเทคนิคนี้ สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุในพื้นที่ขนาดเล็กได้ถึงระดับไมโครเมตร และยังสามารถสร้างแผนภูมิขององค์ประกอบธาตุในพื้นที่หนึ่งที่น่าสนใจ จึงทำให้เทคนิคนี้เป็นวิธีพื้นฐานที่ให้ข้อมูลใช้ตรวจสอบองค์ประกอบพื้นฐานของวัสดุต่าง ๆ



รูปที่ 2.16 ระบบวัดรังสีเอ็กซ์ (Goodge, 2018)

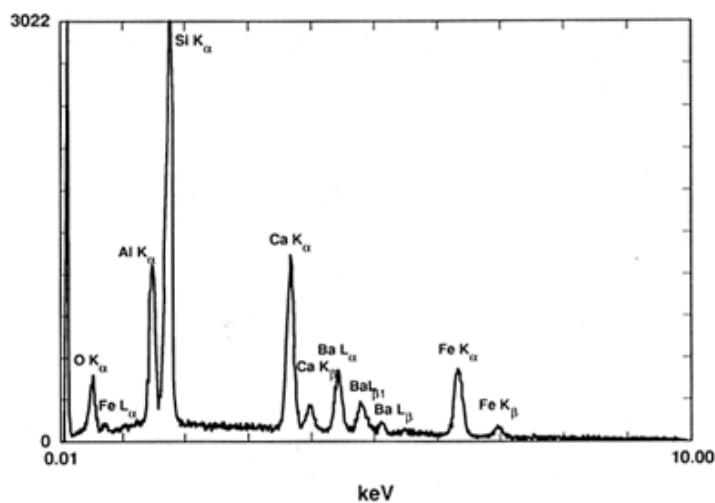
เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงานจะเป็นเทคนิคที่เพิ่มเติมจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยจะประกอบด้วย การเพิ่มการตรวจวัดรังสีเอ็กซ์ด้วยหัววัดรังสีดังรูปที่ 2.16 การเพิ่มระบบหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว รวมถึงการเพิ่มซอฟต์แวร์ที่ใช้ในการเก็บและวิเคราะห์พลังงาน โดยหัววัดรังสีเอ็กซ์จะถูกติดตั้งบริเวณห้องตัวอย่าง (sample chamber) ซึ่งเป็นส่วนประกอบของระบบหลัก และมีการติดตั้งระบบหล่อเย็นของอุปกรณ์ตรวจวัดด้วยไนโตรเจนเหลวอีกด้วย ซึ่งส่วนใหญ่แล้ว จะใช้หัววัดชนิดผลึกซิลิกอนลิเทียม โดยที่แรงดันไฟฟ้าต่ำ จะเพิ่มการตอบสนอง แต่ในปัจจุบันนั้น มีการพัฒนาเทคโนโลยีของหัววัด และเปลี่ยนไปใช้หัววัดแบบที่เรียกว่า (silicon drift detectors) ซึ่งมีประสิทธิภาพดีกว่า และยังไม่ต้องใช้ระบบหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลวอีกด้วย

โดยหลักการทำงานพื้นฐานของหัววัด คือการที่ผลึกมีการดูดซับพลังงานจากรังสีเอ็กซ์ (The x-ray absorption) จากกระบวนการไอออไนเซชัน (ionization) โดยความเข้มของรังสี เป็นผลทำให้เกิดประจุพาหะอิเล็กตรอนอิสระซึ่งจะเคลื่อนตัวและทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น โดยการดูดซึมพลังงานจากรังสีเอ็กซ์จะเป็นการแปลงค่าจากค่าระดับพลังงานของรังสี เป็นค่าของความต่างศักย์ไฟฟ้า และค่าจำนวนคลื่นของสัญญาณไฟฟ้าที่วัดได้ จะเป็นผลมาจากจำนวนของการคายพลังงานในรูปรังสีเอ็กซ์ของสารต่าง ๆ

โดยข้อได้เปรียบของเทคนิคนี้ ได้แก่ เมื่อปรับโหมดการวัดไปยังโหมดการวัดแบบจุด (spot) ระบบจะสามารถอ่านและแสดงค่าของกราฟพลังงานธาตุได้ในไม่กี่วินาที เนื่องจากซอฟต์แวร์สามารถระบุยอดคลื่นต่าง ๆ โดยเชื่อมโยงข้อมูลจากฐานข้อมูล จึงทำให้เป็นเทคนิคหลักในการวิเคราะห์เพื่อระบุองค์ประกอบธาตุ ข้อได้เปรียบอีกอย่างหนึ่งคือ การวัดเชิงปริมาณ โดยสามารถคำนวณและประมาณค่าความหนาแน่นของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างจากอัตราส่วนความสูงของแต่ละยอดคลื่น

ข้อจำกัดของเทคนิคนี้ ได้แก่ ไม่สามารถแยกแยะยอดคลื่นที่อยู่ใกล้หรือมีการซ้อนทับกันได้ ซึ่งอาจจะทำให้ระบุองค์ประกอบธาตุได้ไม่ครบ ข้อจำกัดต่อมา คือ การกระจายตัวของความยาวคลื่น

อาจเกิดขึ้นได้กับธาตุที่เรียงตัวไม่สมบูรณ์ ซึ่งอาจตรวจไม่พบธาตุดังกล่าว และข้อจำกัดอีกอย่างหนึ่งของเทคนิคนี้ คือ ไม่สามารถตรวจสอบตัวอย่างธาตุที่มีน้ำหนักเบา มาก ๆ ได้



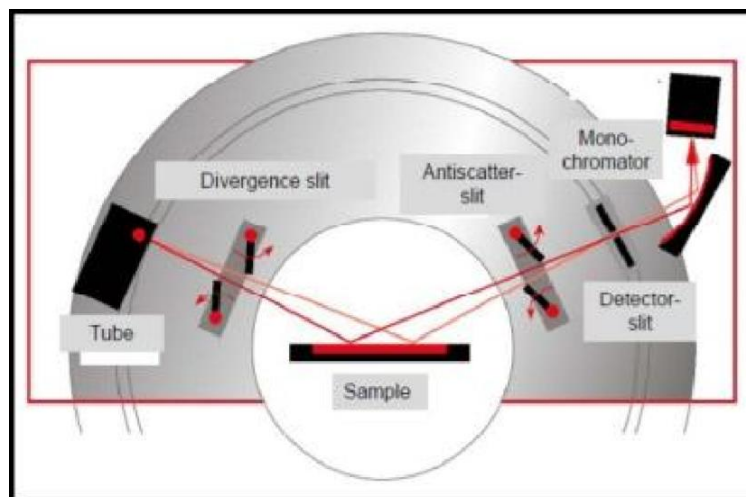
รูปที่ 2.17 ตัวอย่างผลกราฟสเปกตรัมเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (Goodge, 2018)

การวิเคราะห์ผลจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน ผลที่ได้จากเทคนิคนี้เรียกว่า กราฟสเปกตรัมเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS spectrum) โดยจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์กับค่าของพลังงาน โดยแต่ละยอดคลื่นจะเป็นไปตามระดับพลังงานของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างในรูปที่ 2.17 โดยกราฟนี้เป็นการตรวจวัดในเหล็ก โดยจะเห็นว่ายอดคลื่น $K\alpha$, $K\beta$ มีค่าสูงมากอย่างชัดเจน เมื่อเทียบกับยอดคลื่นอื่น แต่ในยอดคลื่นต่ำ ๆ นั้น บางครั้งอาจเกิดจากธาตุที่มีองค์ประกอบไม่สมบูรณ์หรืออาจเกิดจากสภาพแวดล้อมของการวัด

2.5.3 เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)

เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่สำคัญและถูกใช้อย่างเสมอ โดยเฉพาะในงานที่เป็นตัวอย่างฟิล์มบาง โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ บ่งบอกถึงสมบัติทางด้านโครงสร้างของตัวอย่าง รูปแบบโครงสร้างผลึก ระยะระหว่างระนาบของผลึก โดยการใช้การสังเกต การเรียงตัวจากการแทรกสอดกันของรังสีเอ็กซ์ที่ออกจากตัวอย่าง จึงทำให้เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบแบบทำลาย ไม่มีการสัมผัสตัวอย่าง แต่ยังสามารถวิเคราะห์หาสมบัติต่าง ๆ ของตัวอย่างได้หลากหลาย เช่น ขนาดของผลึก, ระยะเวลาผลึก, มุมของผลึก และสถานะความเครียดของผลึก

โดยหลักการพื้นฐานของเทคนิคนี้คือ การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบของผลึกของวัสดุต่าง ๆ ที่มีระยะห่างแตกต่างกัน ดังรูป 2.18 แสดงแผนภาพของ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 2.18 แสดงแผนภาพของ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Thin Film Nanomaterials Laboratory, 2018)

โดยการแทรกสอดของแสงหรือรังสีเกิดขึ้นเมื่อแสงสองลำที่มีความยาวคลื่นเดียวกันเข้ามาซ้อนทับกัน โดยหากแสงทั้งสองลำนี้มีเฟสตรงกัน คือ มียอดคลื่นอยู่ตำแหน่งเดียวกันตลอด คลื่นทั้งสองลำส่งเสริมกัน และทำให้แสงหรือรังสีนั้น ๆ มีความเข้มสูงขึ้น เราเรียกว่าการแทรกสอดแบบเสริมกัน อธิบายได้จากสมการของ แบริก (Bragg's law) ดังสมการที่ 2.3

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

เมื่อ d คือ ระยะระหว่างระนาบของตัวอย่าง, θ คือ มุมที่แสงสะท้อนกับระนาบผลึกของตัวอย่าง, n คือ ลำดับของการแทรกสอด และ λ คือ ค่าความยาวคลื่นของแสงหรือรังสี

ในการทำงานของระบบนี้ ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีจะถูกตรวจวัดด้วยหัววัดความเข้มแสงที่จะทำหน้าที่หมุนไปยังมุมต่าง ๆ เพื่อหาจุดที่มีการสะท้อนและแทรกสอดแบบเสริมกัน ซึ่งจะทำให้ได้ข้อมูลของความเข้มแสง และรูปแบบการเรียงตัวของ การสะท้อน เพื่อนำไปวิเคราะห์หาค่าระยะระหว่างระนาบของตัวอย่าง และนอกจากนี้ รูปแบบการสะท้อนยังสามารถบอกชนิดของโครงสร้างของตัวอย่างได้อีกด้วย

การวิเคราะห์ระนาบจากผลของเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เริ่มต้นจากการวิเคราะห์ค่าระยะระหว่างระนาบของตัวอย่าง สามารถนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลการตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างชนิดต่าง ๆ เช่น ฐานข้อมูลของ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) diffraction file หรือ ฐานข้อมูลของ American Society for Testing Materials (ASTM) ซึ่งมีข้อมูลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ จากตัวอย่างที่หลากหลาย โดยวิธีนี้แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของเฟสในตัวอย่าง และยังสามารถบอกถึงดัชนีมิลเลอร์ของระนาบของอะตอม การคำนวณหาค่าคงที่ของโครงสร้าง (The lattice parameters a , b and c)

ของหน่วยเซลล์ สามารถคำนวณได้จากสมการของคีนอน ซึ่งวิเคราะห์จากค่าความเข้มของการแทรกสอดที่จุดต่างๆ

ถ้าหาผลของตัวอย่างที่วัดจากเทคนิคนี้ไม่สามารถแสดงความเข้มได้ชัดเจน นั้นหมายถึงตัวอย่างนั้น ๆ มีโครงสร้างไม่เป็นระนาบ หรือ ไม่มีโครงสร้างแน่นอน (Amorphous) เนื่องจากการเกิดขึ้นของความเข้มแสง ณ จุดใดจุดหนึ่งนั้น ต้องมาจากการที่แสงสะท้อนระนาบที่เหมือนกันซ้ำกันจำนวนมาก โดยจะเป็นผลตามสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's formula) สมการที่ 2.4

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2.4)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก, β คือ ค่า (Full Width at Half Maximum, FWHM), θ คือ มุมของแบรกก์ และ ค่า K คือค่าคงที่ของโครงสร้าง

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากผลของเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โครงสร้างผลึกของวัสดุต่าง ๆ สามารถบอกได้จากการเรียงตัวของรูปแบบการแทรกสอดที่แตกต่างกันของวัสดุ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับรูปร่างและขนาดของหน่วยเซลล์ของแต่ละวัสดุ โดยการใช้เทคนิคนี้เพื่อระบุตัวอย่างที่ไม่รู้จักนั้น มีหลักการสำคัญสามขั้นตอน

ขั้นตอนแรก คือ การระบุถึงรูปร่างและขนาดของหน่วยเซลล์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์จากมุมและรูปแบบการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ โดยขั้นตอนนี้จะทำให้สามารถจำแนกประเภทของผลึกตามการแบ่งผลึกเจ็ดประเภทได้ โดยวิเคราะห์ค่าดัชนีมิลเลอร์ของแต่ละยอดคลื่นของแสงที่มีการสะท้อนและเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลต่างๆ ซึ่งจะบ่งบอกถึงรูปร่างของหน่วยเซลล์ของวัสดุนั้น ๆ เรียกขั้นตอนนี้ว่า (indexing the pattern)

ขั้นตอนที่สอง หาค่าจำนวนอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับรูปแบบโครงสร้างและขนาดของหน่วยเซลล์

ขั้นตอนสุดท้าย ตำแหน่งของอะตอมในหน่วยเซลล์สามารถวิเคราะห์ได้จากความสัมพันธ์ของความเข้มแสงจากการแทรกสอดทั้งหมดที่เกิดขึ้น

2.6 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง

ในงานวิจัยครั้งนี้มีการใช้เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางแสงสองสมบัติด้วยกัน คือ เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนของแสง (Optical absorption Spectroscopy) และเทคนิคการวิเคราะห์การวาวแสงของวัสดุ (Photoluminescence Spectroscopy)

2.6.1 เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนของแสง (Optical absorption studies)

สภาวะสมดุลพลังงานของวัสดุสารกึ่งตัวนำ สามารถทำได้กระบวนการสร้างประจุพาหะที่สัมพันธ์กับดูดกลืนพลังงานแสง แสงเมื่อตกกระทบตัวกลางอาจเกิดการสะท้อน การส่องผ่าน หรือถูกดูดกลืนเป็นพลังงานในตัวกลาง พื้นฐานของการดูดกลืนรังสีของตัวกลางใดๆ เริ่มจากการพิจารณาถึงวงโคจรของอิเล็กตรอน, อิเล็กตรอนวงนอกสุด, ประจุพาหะอิสระคืออิเล็กตรอนและโฮล, การเกิดอิเล็กตรอน, การวางตัวและการแทรกตัวของสารปนเปื้อน หรือข้อบกพร่องของโครงสร้างในการศึกษาสมบัติพื้นฐานของวัสดุสารกึ่งตัวนำ การดูดกลืนคือสมบัติที่สำคัญมาก ในทางทฤษฎีนั้นที่อุณหภูมิศูนย์จริง อิเล็กตรอนวงนอกสุดจะครบเต็ม อิเล็กตรอนไม่สามารถเพิ่มพลังงานขึ้นจากระดับพลังงานวงนอกสุด การดูดกลืนพลังงานจึงเป็นสิ่งที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนเพิ่มพลังงานจากแถบพลังงานวงนอกสุด (Valence band) ไปยังแถบพลังงานนำกระแส (Conduction band)

สเปกตรัมการดูดกลืนของวัสดุสารกึ่งตัวนำโดยพื้นฐาน จะมีค่าค่อนข้างคงที่และแน่นอนเป็นค่าใดค่าหนึ่ง เกิดจากเมื่อพลังงานแสงตกกระทบจะเข้ากระตุ้นและเกิดสถานะกระตุ้น คือ อิเล็กตรอนเพิ่มระดับพลังงานขึ้นไปยังแถบนำ หรือแถบพลังงานอื่น ๆ ที่อยู่สูงกว่านั่นเอง ซึ่งการดูดกลืนแสงที่วาวนี้ จะทำให้เกิดการสมมูลภายในตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน และการอนุรักษ์โมเมนตัมนั่นเอง

โดยทั่วไปแล้ว มีการแปรสภาพของพลังงานแสงอยู่สองชนิด นั่นคือการถ่ายเทพลังงานที่ขอบของผลึก (fundamental edge of the crystalline semiconductor) และ การเปลี่ยนแถบพลังงาน (direct and indirect) โดยทั้งสองอย่างจะพูดถึงปฏิกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และอิเล็กตรอนในวงนอกสุดที่เพิ่มและเปลี่ยนข้ามพลังงานพื้นฐานไปยังแถบนำกระแส อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานยังสามารถทำได้ โดยการสั่นของแลกทิตซ์ซึ่งจะอยู่ในรูปของความร้อน โดยเวกเตอร์คลื่นของอิเล็กตรอนสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของการถ่ายเทพลังงานแสง และการเปลี่ยนแปลงของโมเมนตัมยังเกิดสารพลังงานแสงได้ด้วย ระดับพลังงานตรง (Direct inter-band) จะประกอบด้วย การเปลี่ยนระดับพลังงานในแนวตั้งของอิเล็กตรอนจากแถบพลังงานวาเลนซ์ ไปยังแถบนำกระแส ลักษณะนี้ จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมของอิเล็กตรอน และพลังงานที่เกิดจะเป็นดังรูปที่ 2.19 (ก) พลังงานทางแสงที่ถูกดูดกลืนจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานตรงดังลูกศรที่ชี้ขึ้นโดยค่าคงที่ของการดูดกลืน (Absorption coefficient, α) นั้น จะมีความสัมพันธ์กับพลังงานแสง (Photon energy, $h\nu$) ที่จะเป็นไปตามระดับพลังงาน $N(E)$ ของแต่ละตัวกลาง ยกตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนระดับพลังงานใน

แบบระดับพลังงานพาราโบลา (Parabolic bands) ค่าคงที่ของการดูดกลืนนั้นสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.5

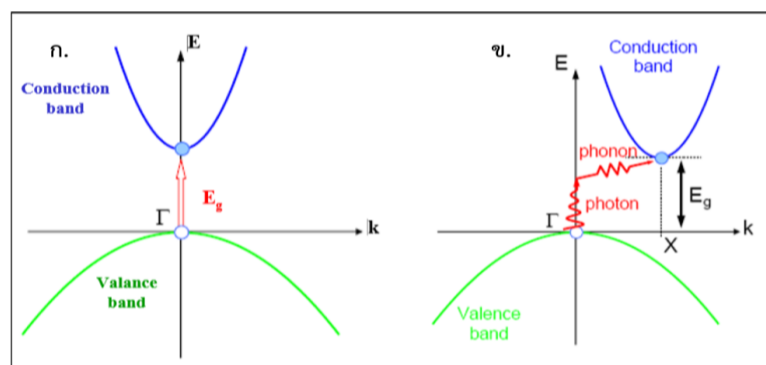
$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2.5)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่ที่เป็นผลมาจากความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนระดับพลังงานตรง, n คือ 1/2, 3/2 ซึ่งจะขึ้นอยู่กับว่า การข้ามระดับพลังงานซึ่งเป็นกลไกทางควอนตัมแมคคานิค และ E_g คือ ระดับพลังงาน

รูปที่ 2.19 (ข) แสดงให้เห็นภาพของกระบวนการดังกล่าว เมื่อ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายในจะเกิดขึ้นเมื่อมีการข้ามระดับพลังงาน k-states โดยจะเป็นไปตามกฎการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัม คือทางเดียวที่จะมีการเปลี่ยนแปลงและแทนที่ของอิเล็กตรอนจะต้องมีการดูดซับ หรือการคายพลังงานของความร้อนโดยมีเวกเตอร์คลื่นเป็น q

$$k' \pm q = k + K \quad (2.6)$$

การเปลี่ยนระดับพลังงานจะเป็นไปตามสมการที่ 2.6 และการเปลี่ยนระดับพลังงานที่ไม่ใช่ระดับพลังงานตรง indirect transitions จะเป็นดังสมการที่ 2.5 แต่ค่า n จะเปลี่ยนแปลงไป โดยกรณีที่เป็น allowed transitions ค่า n = 2 และในกรณีของ forbidden transitions ค่า n = 3 และค่าระดับพลังงาน E_g สามารถคำนวณจากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\alpha h\nu$ และพลังงาน โดยสังเกตจากจุดตัดแกนอนนั้นเอง



รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงกระบวนการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายในของวัสดุ

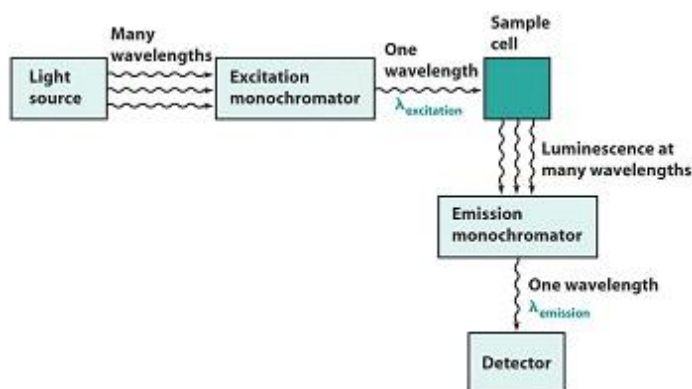
(จอนูวัฒน์กุล, 2561)

(ก) direct bandgap และ (ข) indirect bandgap

2.6.2 โฟโตลูมิเนสเซนส์ สเปกโตรสโคปี (Photoluminescence Spectroscopy)

จากทฤษฎีของกระบวนการโฟโตลูมิเนสเซนส์ที่อธิบายไปข้างต้น จึงมีการพัฒนาระบบเพื่อใช้ตรวจสอบสังเกตปฏิกิริยาดังกล่าว ซึ่งเรียกกันว่าเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์ สเปกโตรสโคปี โดยเทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบแบบไม่ทำลาย เนื่องจากไม่มีการสัมผัสกับตัวอย่าง โดยใช้เพียงแสงที่ตกกระทบตัวอย่างเท่านั้น ซึ่งทำให้ตัวกลางเกิดการดูดกลืนพลังงานและเปลี่ยนสถานะเป็นสถานะกระตุ้นที่ไม่มีความเสถียร เรียกกันว่ากระตุ้นด้วยแสง (Photo-excitations) เมื่ออยู่ในสถานะกระตุ้นที่ไม่มีความเสถียรนั้น ทำให้ตัวกลางมีการคายพลังงานในรูปของแสง เรียกกันว่า การวาวแสง (Luminescence) โดยหากเกิดกรณีเช่นนี้ คือ มีการกระตุ้นและคายพลังงานในรูปของแสงนั้น เราจะเรียกว่าปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนส์ (Photoluminescence)

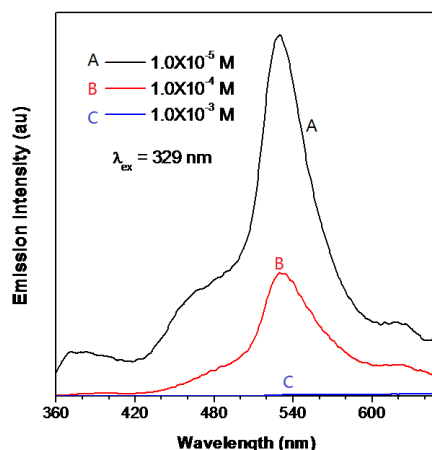
การกระตุ้นด้วยแสง คือ การที่อิเล็กตรอนในวัสดุเคลื่อนตัวขึ้นไปยังสถานะถูกกระตุ้น (excited states) จากนั้นเมื่ออิเล็กตรอนตกกลับลงมาสู่สถานะสมดุล (equilibrium states) ทำให้มีการคายพลังงาน หากเป็นการคายพลังงานในรูปแสงเรียกว่า (radiative process) โดยพลังงานแสงที่เกิดจากกระบวนการโฟโตลูมิเนสเซนส์จะมีความสัมพันธ์กับความแตกต่างของสองระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนมีการเคลื่อนที่ผ่าน



รูปที่ 2.20 แสดงแผนภาพของระบบโฟโตลูมิเนสเซนส์ สเปกโตรสโคปี (Harris, 2006)

การตรวจวัดและการทำงานของระบบโฟโตลูมิเนสเซนส์ สเปกโตรสโคปี แสดงแผนภาพของระบบโฟโตลูมิเนสเซนส์พื้นฐานในรูป 2.20 แสงที่ใช้ในการกระตุ้นตัวอย่างจะถูกกำหนดความยาวคลื่นโดยโมโนโครเมเตอร์ (monochromator) และแสงที่เปล่งออกจากตัวอย่างจะถูกตรวจวัดด้วยโมโนโครเมเตอร์และหัววัด เพื่อตรวจวัดความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ โดยปกติแล้ว แนวแสงทั้งสองจะติดตั้งให้มีมุมต่างกันเป็นมุมฉากพอดี ในกรณีที่ใช้กันมาก คือ การตรวจวัดหาสเปกตรัมการเปล่งแสง (emission spectrum) จะให้ค่าความยาวคลื่นของแสงที่กระตุ้นคงที่และตรวจวัดสเปกตรัมของแสงที่เปล่งออกมาจากกระบวนการ ซึ่งในระบบนี้จะใช้โมโนโครเมเตอร์แค่เพียงหนึ่งระบบ

การประยุกต์ใช้ระบบโฟโตนิกส์สเปกโตรสโคปี มีหนึ่งในการประยุกต์ใช้ระบบโฟโตนิกส์สเปกโตรสโคปี ที่มีการใช้กันมากนั้นคือ (Aggregation-caused quenching, ACQ) และ (Aggregation-induced emission, AIE) ซึ่งจะเป็นวิธีการพื้นฐานในการตรวจสอบและพัฒนาระบบเรืองแสงต่างๆ โดยมุ่งสนใจกระบวนการลดระดับพลังงานในรูปของแสง เช่น การเพิ่มปริมาณการเปล่งแสงของสารประกอบชนิดหนึ่งที่มีการเปล่งแสงน้อย โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มข้นของสาร ตัวอย่างดังรูปที่ 2.21 แสดงกราฟสเปกตรัมการเปล่งแสงของสารประกอบตัวหนึ่งที่มีความเข้มข้นต่างกัน จะเห็นว่ามีการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 329 นาโนเมตร และเมื่อค่าความเข้มข้นของสารเพิ่มขึ้น จะทำให้ความเข้มแสงลดลง แสดงว่าสารประกอบดังกล่าวเปล่งแสงได้ดีในความเข้มข้นต่ำ ซึ่งในกรณีนี้ อาจจะนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจสอบทางเคมีได้ เช่น การตรวจสอบความเข้มข้น หรือการตรวจสอบการปนเปื้อนของสาร



รูปที่ 2.21 กราฟสเปกตรัมการเปล่งแสงของระบบโฟโตนิกส์สเปกโตรสโคปี (Harris, 2006)

นอกจากการประยุกต์ใช้ดังกล่าว ระบบโฟโตนิกส์สเปกโตรสโคปียังสามารถใช้เพื่อวิเคราะห์สมบัติอื่นๆ ได้อีก เช่น การวิเคราะห์เพื่อหาค่าแถบพลังงานของสาร (Band gap determination) เนื่องจากค่าแถบพลังงานนั้นอยู่ระหว่างแถบนำกระแส (conduction bands) และแถบอิเล็กตรอนวงนอก (valence bands) การซึ่งมีค่าสัมพันธ์กับการเปล่งแสงเปล่งออกจากกระบวนการ จึงทำให้การใช้ระบบนี้ในการตรวจหาค่าแถบพลังงาน เป็นการตรวจสอบแบบไม่ทำลาย ซึ่งเทคนิคนี้ จึงถูกใช้ในงานวิจัยและพัฒนาของวัสดุสารกึ่งตัวนำทางแสง การตรวจสอบการปนเปื้อนหรือข้อบกพร่องทางโครงสร้าง (Impurity levels and defect detection) แน่หน่อนว่าการปนเปื้อนหรือข้อบกพร่องทางโครงสร้างมีผลต่อการเปล่งแสงจากการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนในเนื้อสาร การสังเกตและเปรียบเทียบสเปกตรัมการเปล่งแสง จึงสามารถบ่งบอกได้ถึงคุณภาพของตัวอย่าง

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส ด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา โดยกล่าวถึงขั้นตอนและรายละเอียดของเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ท้ายสุดจะอธิบายถึงรายละเอียดกระบวนการในการตรวจวัดสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง รวมถึงการตรวจวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง เพื่อเป็นข้อมูลในการวิเคราะห์ถึงผลกระทบจากการเจือสารต่อไป

3.1 ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยครั้งนี้มีระยะเวลาดำเนิน 2 ปี โดยเริ่มต้นด้วยการศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมุ่งเน้นเนื้อหาเรื่องของสมบัติพื้นฐานและการประยุกต์สารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์ เทคนิคที่ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพต่าง ๆ รวมถึงเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ทำให้สามารถเห็นภาพรวมของงานวิจัยทางด้านการพัฒนาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุสารกึ่งตัวนำทางแสง โดยเฉพาะการใช้เทคนิคการเจือแมงกานีสในสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์ โดยเร็ว ๆ นี้ มีงานที่นำสารกึ่งตัวนำดังกล่าวไปประยุกต์ใช้ในโซลาร์เซลล์ และพบว่าเทคนิคการเจือด้วยแมงกานีสสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของโซลาร์เซลล์ได้ จึงทำให้มาการศึกษาในประเด็นนี้มากขึ้น มีการนำสารกึ่งตัวนำดังกล่าวไปประยุกต์ใช้งานด้านอื่น ๆ และมีการศึกษาสมบัติที่หลากหลายมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม การศึกษาสารกึ่งตัวนำดังกล่าวในลักษณะโครงสร้างที่มีเฉพาะชั้นสารแคดเมียมซัลไฟด์ยังคงมีน้อย และยังไม่มีการศึกษาให้ลึกถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติของฟิล์มบางที่เป็นผลกระทบมาจากอัตราส่วนความเข้มข้นของสารเจือแมงกานีสอยู่เลย จึงเป็นที่มาของการตั้งประเด็นของงานวิจัยขึ้นนี้ ต่อมาจึงเริ่มออกแบบการทดลองโดยอ้างอิงเทคนิค วิธีการสังเคราะห์ และตรวจวิเคราะห์สมบัติของตัวอย่าง รวมถึงเงื่อนไขต่าง ๆ จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และยังทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อทดสอบวิธีการที่ออกแบบก่อนที่จะสังเคราะห์ตัวอย่าง หลังจากนั้นจึงทำการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสตามเงื่อนไขที่ได้ออกแบบไว้ก่อนหน้า แล้วจึงนำตัวอย่างที่ได้มาทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงและโครงสร้างของตัวอย่างฟิล์มบางดังกล่าวเพื่อตอบปัญหาตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งขึ้น

3.2 ออกแบบการทดลองเพื่อศึกษา

3.2.1 กำหนดเงื่อนไขความเข้มข้นของการเจือสารแมงกานีสบนตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่ามีงานวิจัยที่มีสังเคราะห์สารแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสโดยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำและทำปฏิกิริยาดังสรุปในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงเงื่อนไขความเข้มข้นของการเจือแมงกานีสและเทคนิคการสังเคราะห์ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลำดับ	บทความวิจัย	เทคนิคในการสังเคราะห์	ความเข้มข้นของการเจือ
1	Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5% (Pralay K. S.; Prashant V. K., 2012)	SILAR	7.5mole%
2	Influence of Mn-doping with CdS on the structural and optical properties of ZnS/CdS/TiO ₂ photoanodes (Sainta J.; Suganthi D.; Suthagar J, 2015)	SILAR	26mole%
3	Effect of Mn Doping on Properties of CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells (Tianxing L.; Xiaoping Z.; Hongquan Z., 2014)	SILAR	50mole%, 10mole%, 1mole%

จากตารางที่ 3.2 ในงานวิจัยงานแรกนั้น ผู้วิจัยสังเคราะห์ตัวอย่างแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น 7.5 โมล% เพียงแค่ความเข้มข้นเดียวเพื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่มีการเจือและไม่มีการเจือแมงกานีส หลังจากนั้นนักวิจัยได้นำตัวอย่างดังกล่าวไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์เซลล์แสงอาทิตย์ พบว่าการเจือแมงกานีสสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดกลืน รวมถึงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้อย่างชัดเจน ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยชิ้นที่ 2 ซึ่งมีการสังเคราะห์ตัวอย่างที่แคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น 26 โมล% เพียงแค่ความเข้มข้นเดียวเช่นกัน แตกต่างตรงที่งานวิจัยชิ้นที่ 2 นำตัวอย่างไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ขั้ว photoanodes และมีการตรวจวัดสมบัติการรวมแสง ซึ่งนักวิจัยพบว่าการรวมแสงของตัวอย่างที่มีการเจือด้วยแมงกานีสมีค่าความเข้มแสงสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเจือ

งานวิจัยชิ้นที่ 3 เป็นงานวิจัยเพียงชิ้นเดียวที่มีการปรับค่าความเข้มข้นของการเจือสาร โดยมีตัวอย่างที่มีค่าความเข้มข้นของการเจือด้วยแมงกานีสแตกต่างกัน 3 ค่า คือ ที่ 50 โมล%, 10 โมล% และ 1 โมล% หลังจากนั้น นักวิจัยได้นำตัวอย่างดังกล่าวไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์เซลล์แสงอาทิตย์ พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการเจือแมงกานีสที่ความเข้มข้น 10 โมล% มีค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงที่สุด

หลังจากได้ศึกษางานวิจัยทั้งหมด ผู้วิจัยจึงได้กำหนดค่าความเข้มข้นของการเจือสารเพื่อให้ครอบคลุมและตอบสนองกับจุดประสงค์ของการวิจัยครั้งนี้ โดยแบ่งออกเป็น ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์ และฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีการเจือด้วยแมงกานีสที่มีค่าความเข้มข้นของการเจือแตกต่างกันในช่วง 1 – 20 โมล% โดยมีตัวอย่างฟิล์มบางที่แตกต่างกัน 6 ตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงเงื่อนไขความเข้มข้นของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส และเทคนิคการสังเคราะห์ในงานวิจัย

ประเภทของฟิล์มบางที่ใช้ในงานวิจัยนี้	ตัวอย่างฟิล์ม
ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์	CdS Undoped (pure Cds)
ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีการเจือด้วยแมงกานีส	Mn-Doped-CdS (1mole%)
	Mn-Doped-CdS (5mole%)
	Mn-Doped-CdS (10mole%)
	Mn-Doped-CdS (15mole%)
	Mn-Doped-CdS (20mole%)

3.2.2 กำหนดเงื่อนไขของเตรียมตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส ด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา

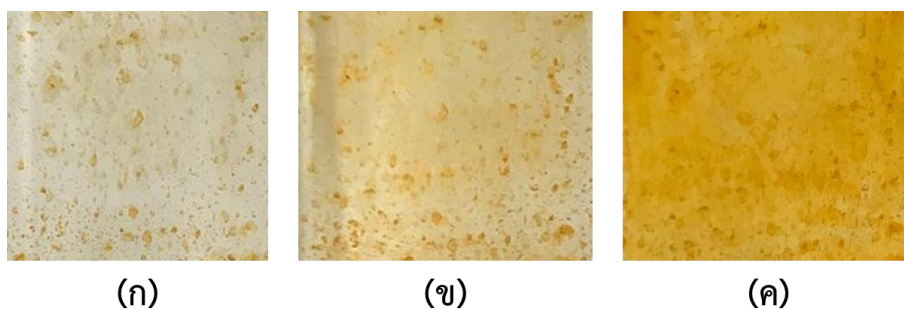
นอกจากเงื่อนไขความเข้มข้นของการเจือสารแล้ว การสังเคราะห์เตรียมตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส ด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำและทำปฏิกิริยา ยังคงมีตัวแปรอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง และมีผลต่อตัวอย่างอีก ได้แก่ ความเข้มข้นของสาร, เวลาในการจุ่มสาร และจำนวนรอบของการจุ่มสาร โดยในขั้นตอนนี้จะเป็นการกำหนดตัวแปรดังกล่าว

ตารางที่ 3.3 ตารางแสดงเงื่อนไขตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออน โดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลำดับ	บทความวิจัย	ความเข้มข้นของ		เวลาในการจุ่มสาร	จำนวนรอบของการจุ่มสาร
		ประจุบวก	ประจุลบ		
1	Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells: A Strategy to Boost Efficiency over 5% (Pralay K. S.; Prashant V. K., 2012)	0.1 M	0.1 M	1 min	10 รอบ
2	Influence of Mn-doping with CdS on the structural and optical properties of .. (Sainta J.; Suganthi D.; Suthagar J, 2015)	0.3 M	0.3 M	5 min	2 – 10 รอบ
3	Effect of Mn Doping on Properties of CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells (Tianxing L.; Xiaoping Z.; Hongquan Z., 2014)	0.1 M	0.1 M	5 min	2, 4, 6, 8 รอบ

โดยผู้วิจัยเริ่มต้นจากการศึกษางานวิจัยที่มีการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา โดยสรุปไว้ในตารางที่ 3.4 จะเห็นได้ว่าค่าความเข้มข้นของสารละลายประจุบวกและประจุลบค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยมีงานวิจัยถึงสองงานที่กำหนดค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ 0.1 โมล

ตัวแปรของเวลาในการจุ่มสาร และจำนวนรอบในการจุ่มสารนั้น โดยปกติแล้วจะมีค่าขึ้นอยู่กับลักษณะของตัวอย่างฟิล์มบางที่ต้องการสังเคราะห์ ในกรณีของงานวิจัยทั้งสามงานนี้ จะเป็นการนำชั้นของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสไปประยุกต์ใช้ต่อการสังเคราะห์เซลล์แสงอาทิตย์ จึงต้องมีการเตรียมโครงสร้างที่เป็นพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์ไว้ด้วย รวมถึงเตรียมชั้นของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส บนโครงสร้างที่เป็นชั้นของไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) แต่ในการวิจัยครั้งนี้ ต้องการทดสอบถึงสมบัติเฉพาะแค่ชั้นฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส โดยจะเตรียมชั้นฟิล์มบางบนแผ่นแก้วทำให้ไม่สามารถเตรียมใช้ตัวแปรในของเวลาการจุ่มสาร และจำนวนรอบในการจุ่มสารตามงานวิจัยทั้งสามได้



รูปที่ 3.1 ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่จำนวนรอบต่างๆ

- (ก) ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่จำนวนรอบ 10 รอบ
- (ข) ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่จำนวนรอบ 20 รอบ
- (ค) ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่จำนวนรอบ 30 รอบ

จากปัญหาข้างต้น นักวิจัยจึงทำการทดลองเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสเพื่อกำหนดค่าตัวแปรดังกล่าว โดยเริ่มต้นจากการกำหนดค่าเวลาในการจุ่มสารที่ 30 วินาที และเพิ่มจำนวนรอบของการจุ่มสารเพื่อสังเกตถึงความเปลี่ยนแปลงอย่างง่าย และเปรียบเทียบเพื่อให้ได้ค่าจำนวนรอบที่เป็นเริ่มต้นในการทำวิจัย ดังรูปที่ 3.1 พบว่าที่ค่าจำนวนรอบของการจุ่มเท่ากับ 30 รอบดังรูปที่ 3.1 (ค) ตัวอย่างฟิล์มบางดังกล่าวมีความเข้มเพียงพอจึงกำหนดค่าจำนวนรอบของการจุ่มเท่ากับ 30 รอบ

จากขั้นตอนการออกแบบการทดลองเพื่อกำหนดเงื่อนไขความเข้มข้นของการเจือสารแมงกานีสบนตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ และกำหนดเงื่อนไขของเตรียมตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา ทำให้

สามารถกำหนดตัวแปรพื้นฐานได้ โดยสรุปได้ว่า ในงานวิจัยครั้งนี้จะทดลองการสังเคราะห์ แคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสบนแผ่นแก้ว ด้วยกระบวนการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา โดยความเข้มข้นของแมงกานีสในสารละลายตั้งต้นมีค่าอยู่ในช่วงตั้งแต่ 1mole% ถึง 20mole% จำนวนรอบของการจุ่มที่ 30 รอบ และเวลาของการจุ่มที่ 30 วินาที

3.3 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา

3.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง



รูปที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง

- ก. กระจกสไลด์
- ข. ปีกเกอร์
- ค. เครื่องคนสาร
- ง. เครื่องอัลตราโซนิก
- จ. เครื่องชั่งสาร
- ฉ. นาฬิกาจับเวลา
- ช. ถุงมือ
- ซ. น้ำยาล้างจาน

3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง



รูปที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบาง

- ก. แคดเมียมไนเตรต (Cadmium nitrate, $(\text{CdNO}_3)_2$)
- ข. แมงกานีสไดอะซิเตรต (Manganese (II) acetate tetrahydrate, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$)
- ค. โซเดียมซัลไฟด์ (Sodium sulfide, Na_2S)
- ง. เอทานอล (Ethanol)
- จ. เมทานอล (Methanol)
- ฉ. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI water)
- ช. อะซิโตน (Acetone)

3.4 การสังเคราะห์ฟิล์มบางแคตเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำและทำปฏิกิริยา

3.4.1 การเตรียมกระจกสไลด์

ขั้นตอนการเตรียมกระจกสไลด์ เพื่อทำความสะอาดผิวหน้าของกระจก เพื่อให้พร้อมต่อการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา มีวิธีการดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 ล้างแผ่นแก้วด้วยน้ำยาล้างจาน ตามด้วยน้ำเปล่าให้สะอาด ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการล้างแผ่นแก้วด้วยน้ำยาล้างจาน

ขั้นตอนที่ 2 นำแผ่นแก้วจากขั้นตอนที่ 1 แช่ในบีกเกอร์อะซิโตน และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการล้างแผ่นแก้วด้วยอะซิโตนในเครื่องอัลตราโซนิก

ขั้นตอนที่ 3 นำแผ่นแก้วจากขั้นตอนที่ 2 เข้าในปิกเกอร์เอทานอล และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาทีคล้ายกับขั้นตอนที่ 2 โดยเมื่อแผ่นแก้วผ่านขั้นตอนทั้งสามแล้ว จะพร้อมสำหรับการนำไปสังเคราะห์ฟิล์มบางต่อไป

3.4.2 การเตรียมสารละลายเบื้องต้น

ในการการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา มีสารละลายที่สำคัญที่ต้องเตรียม 2 ชนิดคือ

1. สารละลายประจุบวก โดยในการทดลองนี้จะประกอบไปด้วยส่วนผสมของ แคดเมียมไนเตรต และแมงกานีสไดอะซิเตรตผสมกัน โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของแมงกานีสไดอะซิเตรตในส่วนผสมทั้งสองที่ นอกจากนี้ยังเตรียมสารละลายประจุบวกที่ไม่มีการผสมแมงกานีสไดอะซิเตรตสำหรับตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์อีกด้วย โดยสารละลายประจุบวกนี้จะละลายในตัวทำละลายเมทานอลที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 โมล

2. สารละลายประจุลบ สำหรับในการทดลองนี้จะใช้โซเดียมซัลไฟด์ละลายในตัวทำละลายเอทานอลที่ความเข้มข้น 0.1 โมล

โดยวิธีการเตรียมสารให้ได้ตามความเข้มข้นที่ 1 โมล%, 5 โมล%, 10 โมล%, 15 โมล% และ 20 โมล% ต้องการ จะต้องมีการคำนวณน้ำหนักของสารให้สัมพันธ์โดยขั้นแรกใช้สมการที่ 3.1 เพื่อคำนวณจำนวนโมลของสารที่ต้องผสม

$$\text{เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารที่ใช้ผสม (mole\%)} = \frac{\text{จำนวนโมลของสารที่ใช้ผสม (โมล)}}{\text{ความเข้มข้นรวม (โมลลาร์)}} \quad (3.1)$$

โดยสารที่ใช้ผสมในการทดลองครั้งนี้ คือ แมงกานีสไดอะซิเตรต และได้กำหนดค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นไว้แล้วก่อนหน้านี้ คือ 1 โมล%, 5 โมล%, 10 โมล%, 15 โมล% และ 20 โมล% ค่าความเข้มข้นรวมของสาร คือ ค่าความเข้มข้นของสารละลายประจุบวก ซึ่งได้กำหนดไว้แล้วที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 โมล หลังจากนั้น ใช้สมการที่ 3.2 เพื่อคำนวณน้ำหนักในการชั่งสาร เพื่อละลายในสารละลาย 1,000 มิลลิลิตร แล้วจึงเทียบบัญญัติไตรยางค์กับปริมาณสารละลายที่ใช้จริง โดยค่ามวลโมเลกุลนั้นจะขึ้นอยู่กับสารเคมีชนิดต่างๆ

$$\text{น้ำหนักของสาร (กรัม)} = \frac{\text{จำนวนโมลของสารที่ใช้ผสม (โมล)}}{\text{มวลโมเลกุล (กรัม/โมล)}} \quad (3.2)$$

ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีของสารละลายประจุบวกสำหรับฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้น 10 โมล% จะต้องผสมแมงกานีสไดอะซิเตรตจำนวน 0.01 โมล หลังจากนั้น

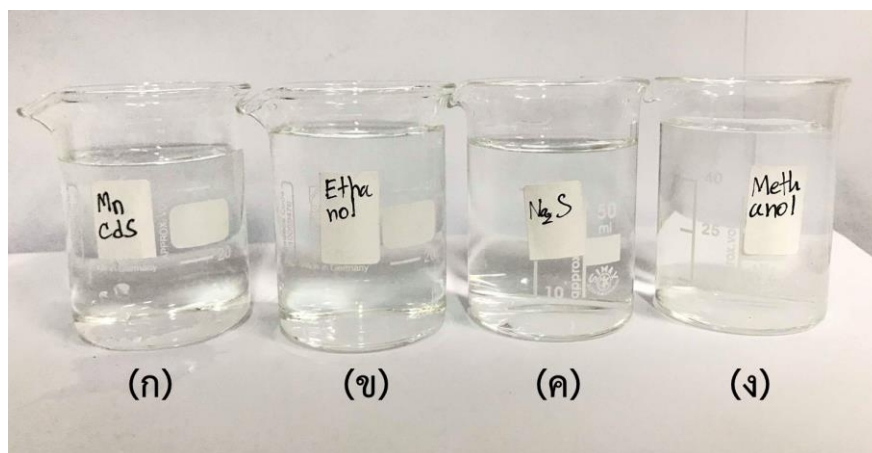
จึงคำนวณน้ำหนักของสาร โดยค่ามวลโมเลกุลของแมงกานีสไดอะซิเตรตเท่ากับ 245.09 กรัม/โมล จะได้ค่าน้ำหนักของสารเท่ากับ 2.4509 กรัม เพื่อละลายในสารละลาย 1,000 มิลลิลิตร แต่ในกรณีของการทดลองครั้งนี้ จะเตรียมในสารละลายเพียงแค่ 50 มิลลิลิตร จึงต้องเทียบบัญญัติไตรยางค์ลงมา และต้องชั่งแมงกานีสไดอะซิเตรตน้ำหนัก 0.122545 กรัม หลังจากนั้นจึงชั่งสารด้วยเครื่องชั่งตามน้ำหนักที่คำนวณดังรูปที่ 3.6 ไว้แล้ว จึงผสมสารละลายในปริมาณ 50 มิลลิลิตร



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการชั่งสาร

โดยในขั้นตอนนี้ จะได้สารละลายประจุบวกแลสารละลายประจุลบที่ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ นอกจากนี้ ให้เตรียมเอทานอลและเมทานอลในบีกเกอร์เช่นกัน โดยใช้ปริมาณ 50 มิลลิลิตรหรือสูงกว่านั้น เพื่อใช้ในการล้างฟิล์ม

3.4.3 การสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนด้วยวิธีการดูดซับและทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.7 สารละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนด้วยวิธีการดูดซับและทำปฏิกิริยา

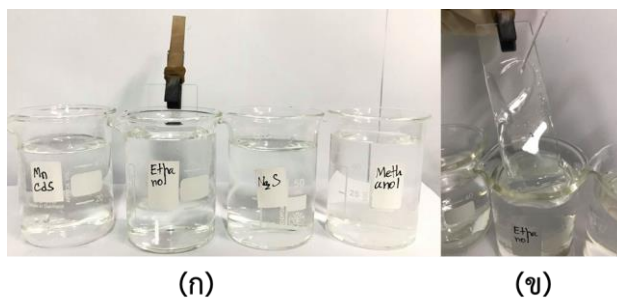
- (ก) สารละลายประจุบวกปริมาณ 50 มิลลิลิตร
- (ข) สารละลายประจุลบปริมาณ 50 มิลลิลิตร
- (ค) เอทานอล 50 มิลลิลิตร
- (ง) เมทานอล 50 มิลลิลิตร

หลังจากได้เตรียมสารละลายประจุบวก, ประจุลบ, เอทานอล และเมทานอลในบีกเกอร์ ดังรูป 3.7 รวมถึงเตรียมแผ่นแก้วสำหรับการจุ่มแล้ว สามารถเริ่มต้นการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยวิธีการเรียงชั้นไอออนด้วยวิธีการดูดซับและทำปฏิกิริยา โดยมีขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 3.8 การจุ่มแผ่นแก้วในสารละลายประจุบวก

ขั้นตอนที่ 1 จุ่มแผ่นแก้วลงในสารละลายประจุบวก จับเวลา 30 วินาที แล้วยกแผ่นแก้วขึ้น



รูปที่ 3.9 การล้างแผ่นแก้ว (ก) การจุ่มแผ่นแก้วในเอทานอล และ (ข) การฉีคล้างด้วยเอทานอล

ขั้นตอนที่ 2 จุ่มแผ่นแก้วลงในเอทานอลเพื่อทำการล้างฟิล์ม หลังจากนั้นฉีคล้างด้วยเอทานอล โดยสังเกตความสม่ำเสมอของฟิล์ม และไม่ให้มีสิ่งแปลกปลอมเกาะอยู่

ขั้นตอนที่ 3 จุ่มแผ่นแก้วลงในสารละลายประจุลบแล้วจับเวลา 30 วินาที แล้วยกแผ่นแก้วขึ้น คล้ายกับในขั้นตอนแรก

ขั้นตอนที่ 4 จุ่มแผ่นแก้วลงในเมทานอลเพื่อทำการล้างฟิล์ม หลังจากนั้นฉีคล้างด้วยเมทานอล โดยสังเกตความสม่ำเสมอของฟิล์ม และไม่ให้มีสิ่งแปลกปลอมเกาะอยู่คล้ายขั้นตอนที่ 2

เมื่อทำครบทั้งสี่ขั้นตอนจะเท่ากับ 1 รอบของการจุ่มสาร โดยในการทดลองครั้งที่จะทำการจุ่มสารทั้งหมด 30 รอบ ในแต่ละตัวอย่างฟิล์ม

3.5 การตรวจวัดสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง

โดยหลังจากได้เตรียมฟิล์มบางบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสทั้งหมดแล้ว จึงทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์สามแบบด้วยกันคือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM), เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) และ เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) โดยผลการทดลองจะกล่าวถึงในบทต่อไป

3.6 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง

โดยนอกจากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบางในงานวิจัยครั้งนี้มีการใช้เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางแสงสองสมบัติด้วยกัน คือ เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนของแสง (Optical absorption Spectroscopy) และเทคนิคการวิเคราะห์การวาวแสงของวัสดุ (Photoluminescence Spectroscopy) โดยผลการทดลองจะกล่าวถึงในบทต่อไป

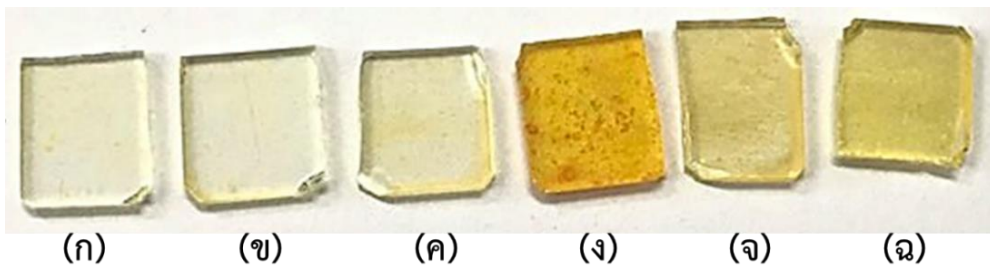
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

จากการทดลองการสังเคราะห์ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ แคดเมียมซัลไฟด์ ที่เจือด้วยแมงกานีสบนแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเทคนิควิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา เพื่อทำการศึกษสมบัติด้านแสงและโครงสร้างที่เป็นผลกระทบจากความเข้มข้นของสารเจือที่ต่างกัน โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนการผสมสารเจือในสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ ผลการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ จะนำมาเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของการเจือสารเพื่อสังเกตถึงความสัมพันธ์ ซึ่งจะอธิบายตามหัวข้อดังต่อไปนี้

4.1 ผลการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสด้วยเทคนิคการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา

หลังจากทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสตามเงื่อนไขที่ได้ ออกแบบการทดลองไว้ ทำให้ได้ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ดังรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นถึงลักษณะทางกายภาพโดยคร่าว และความแตกต่างของความเข้มและสีของฟิล์มบางต่าง ๆ



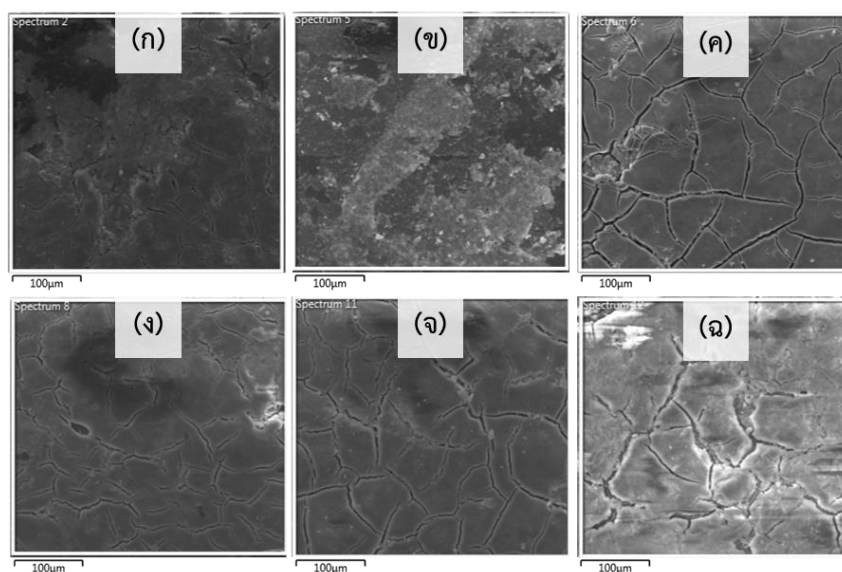
รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน

- (ก) ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์
- (ข) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 1 โมล%
- (ค) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 5 โมล%
- (ง) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 10 โมล%
- (จ) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 15 โมล%
- (ฉ) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 20 โมล%

จากภาพถ่ายแสดงให้เห็นความแตกต่างของสีและความเข้มของฟิล์มบางแต่ละตัว โดยเมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของความเข้มสีของฟิล์มกับความเข้มข้นของการผสมสารเจือจะเห็นว่ามีความสัมพันธ์อยู่สองรูปแบบ รูปแบบแรกคือตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ใช้ความเข้มข้นของการเจือสารในช่วงตั้งแต่ 0 โมล% (ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์) จนถึง 10 โมล% จะสังเกตได้ว่าสีของฟิล์มจะเข้มขึ้นเรื่อย ๆ ตามความเข้มข้นของการผสมสารเจือ โดยเฉพาะตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการเจือเท่ากับ 10 โมล% จะมีสีเข้มชัดเจนมากที่สุด เมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ ส่วนรูปแบบต่อมาคือตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ใช้ความเข้มข้นของการเจือสารในช่วงตั้งแต่ 10 โมล% จนถึง 20 โมล% สีของฟิล์มบางกลับไม่เข้มขึ้นตามความเข้มข้นของการผสมสารเจือและไม่มีแนวโน้มชัดเจนเหมือนในช่วงแรก

4.2 การตรวจวัดสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของฟิล์มบาง

4.2.1 การตรวจวัดด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายผิวหน้าของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน

- (ก) ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์
- (ข) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 1 โมล%
- (ค) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 5 โมล%
- (ง) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 10 โมล%
- (จ) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 15 โมล%
- (ฉ) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 20 โมล%

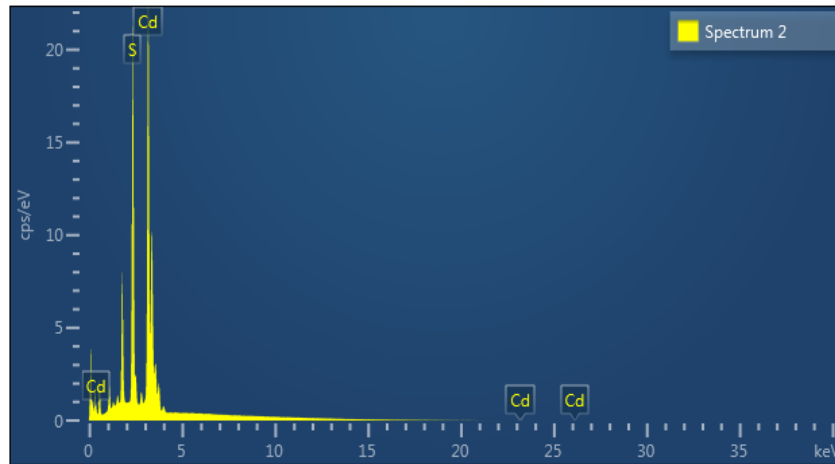
ขั้นตอนแรกของการตรวจวัดสมบัติทางกายภาพของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสตามเงื่อนไขที่ได้ออกแบบการทดลองไว้ คือการใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อสังเกตถึงลักษณะผิวหน้าของตัวอย่างที่ความเข้มข้นของการเจือต่างกัน แสดงในรูปที่ 4.2

จากภาพถ่ายผิวหน้าของฟิล์มสังเกตได้ว่ากรณีของผิวหน้าของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์ภาพ 4.2(ก) ค่อนข้างมีความเรียบเป็นเนื้อเดียว กรณีของผิวหน้าตัวอย่างฟิล์มบางใช้ความเข้มข้นของการเจือเท่ากับ 1 โมล% ภาพ 4.2(ข) ผิวของฟิล์มไม่เรียบเหมือนกรณีแรกและไม่มี ความสม่ำเสมอของฟิล์ม กรณีต่อมาคือผิวหน้าตัวอย่างฟิล์มบางใช้ความเข้มข้นของการเจือเท่ากับ 5-10 โมล% สังเกตได้ว่าผิวฟิล์มมีลักษณะคล้ายกัน และมีเนื้อฟิล์มที่เรียบสม่ำเสมอติดกันเป็นช่วงสั้น ๆ ซึ่งแสดงถึงการเกิดขึ้นของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง โดยผิวของตัวอย่างฟิล์มบางใช้ความเข้มข้นของการเจือเท่ากับ 5 โมล% จะมีความหยาบกว่า ผิวของตัวอย่างฟิล์มบางใช้ความเข้มข้นของการเจือเท่ากับ 10 โมล% และ 15 โมล% เล็กน้อย ส่วนในกรณีของของผิวหน้าตัวอย่างฟิล์มบางใช้ความเข้มข้นของการเจือเท่ากับ 20 โมล% มีลักษณะของเนื้อฟิล์มที่มีโครงสร้างผลึกติดกันเป็นช่วงสั้น ๆ แต่มีความหยาบมาก และไม่มี ความสม่ำเสมอของเนื้อฟิล์ม

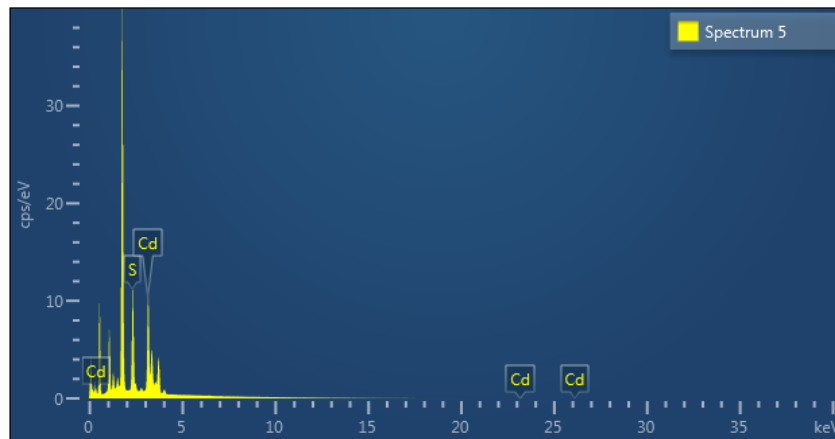
4.2.2 การตรวจวัดด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงานจะถูกใช้เพื่อบ่งบอกถึงองค์ประกอบธาตุที่เกิดขึ้นในตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส รวมถึงเป็นการวัดเชิงปริมาณเพื่อบ่งบอกอัตราส่วนความเข้มข้นของธาตุต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นอยู่ในตัวอย่างฟิล์มอีกด้วย ซึ่งเป็นหนึ่งในสมบัติทางกายภาพที่ผู้วิจัยสนใจ โดยผลการวัดจะออกมาในรูปแบบของกราฟพลังงาน

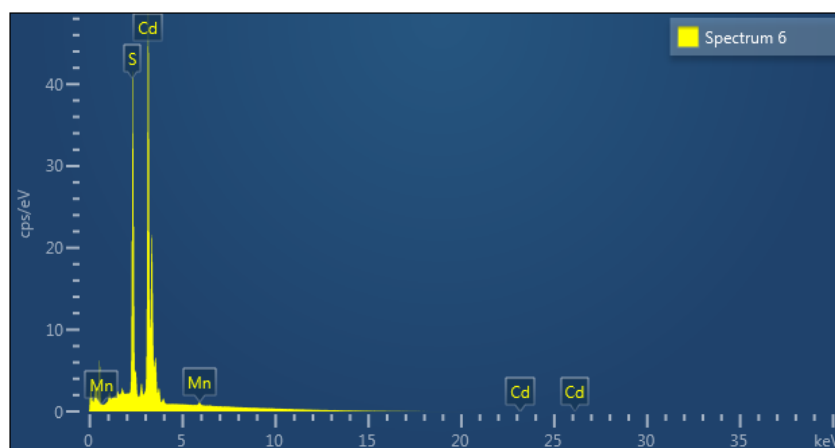
จากกราฟพลังงานที่ได้จากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน รูปที่ 4.3 ถึง 4.8 แสดงให้เห็นถึงระดับพลังงานที่บ่งชี้ถึงองค์ประกอบธาตุที่ประกอบในตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างๆ โดยในกรณีของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์ และตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 1 โมล% มีการตรวจพบระดับพลังงานของธาตุแคดเมียม และซัลเฟอร์ ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของสารประกอบแคดเมียมซัลไฟด์ แต่ไม่มีการตรวจพบระดับพลังงานของธาตุแมงกานีส ซึ่งแสดงว่าตัวอย่างฟิล์มบางทั้งสองนั้นไม่มีแมงกานีสประกอบอยู่หรืออาจมีอยู่ในปริมาณน้อยมากๆ กรณีต่อมาคือกลุ่มของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 5 โมล% จนถึง 20 โมล% มีการตรวจพบระดับพลังงานของธาตุ แคดเมียม และซัลเฟอร์ ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของสารประกอบแคดเมียมซัลไฟด์ และ ยังมีการตรวจพบระดับพลังงานของธาตุแมงกานีสในตัวอย่างกลุ่มนี้อีกด้วย ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของสารเจือแมงกานีสที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของฟิล์มบางดังกล่าว



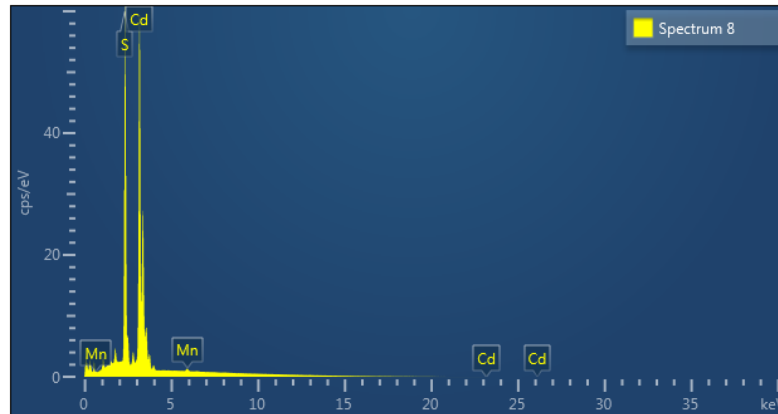
รูปที่ 4.3 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์



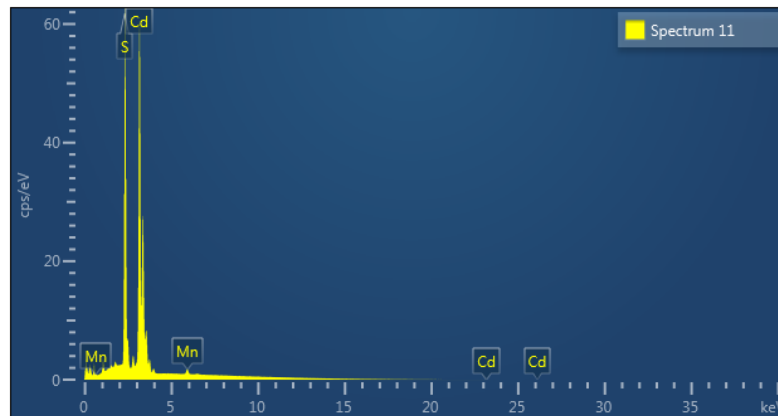
รูปที่ 4.4 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 1 โมล%



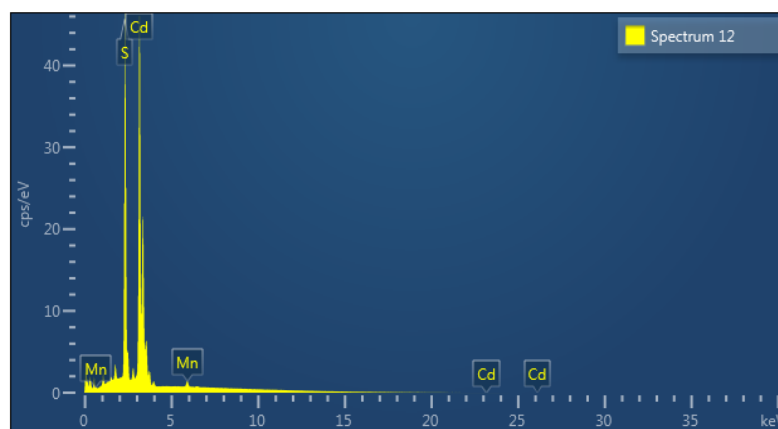
รูปที่ 4.5 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 5 โมล%



รูปที่ 4.6 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 10 โมล%



รูปที่ 4.7 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 15 โมล%



รูปที่ 4.8 กราฟพลังงานของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 20 โมล%

นอกจากนี้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงานยังสามารถบ่งบอกถึงความเข้มข้นของธาตุต่าง ๆ ที่ตรวจพบในตัวอย่าง ซึ่งในกรณีนี้คือธาตุ แคดเมียม ซัลเฟอร์ และแมงกานีส โดยทำการสรุปค่าเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักอะตอมของธาตุที่ตรวจพบในตัวอย่างไว้ในตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มของค่าปริมาณสารเจือแมงกานีสซึ่งจะแปรผันตรงตามค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือ คือเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการผสมสารเจือแมงกานีสจะทำให้ค่าอัตราส่วนการเกิดสารเจือแมงกานีสในตัวอย่างเพิ่มขึ้นเช่นกัน

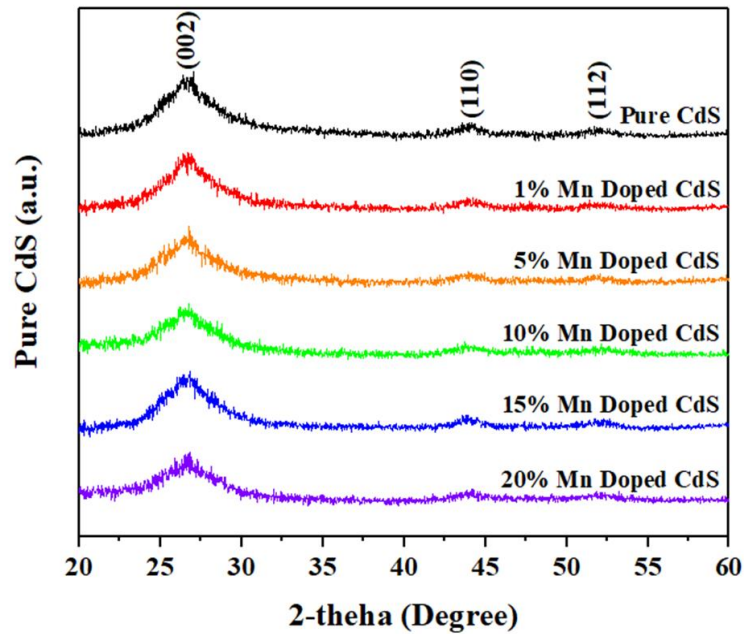
ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่าเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักอะตอมของธาตุที่ตรวจพบในตัวอย่างฟิล์มบาง แคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างๆ

ตัวอย่างฟิล์มบาง	เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักอะตอมของธาตุที่ตรวจพบในตัวอย่าง		
	แคดเมียม (Cadmium, Cd)	ซัลเฟอร์ (Sulfur, S)	แมงกานีส (Manganese, Mn)
Pure CdS	49.01	50.99	ไม่พบธาตุ
1mole% Mn-Doped CdS	46.04	53.96	ไม่พบธาตุ
5mole% Mn-Doped CdS	50.97	48.28	0.76
10mole% Mn-Doped CdS	47.03	52.34	0.63
15mole% Mn-Doped CdS	46.32	52.54	1.14
20mole% Mn-Doped CdS	47.10	51.48	1.42

4.2.3 การตรวจวัดด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

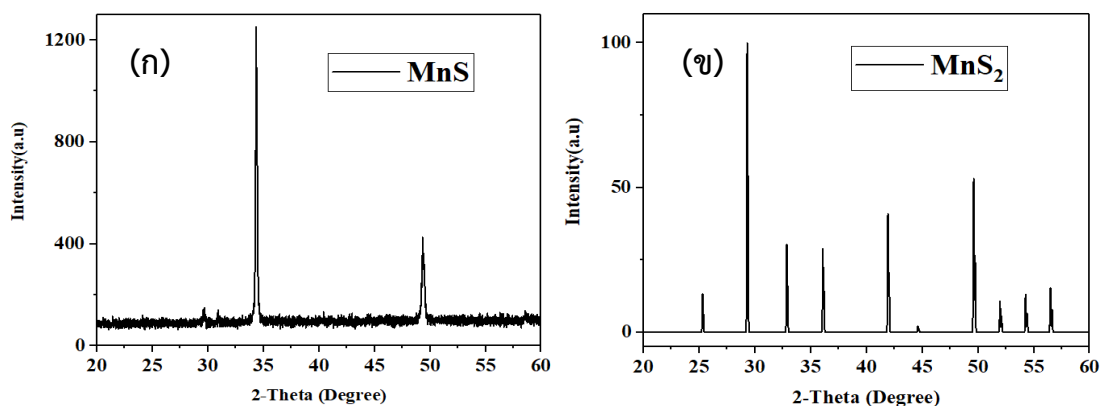
เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะถูกใช้เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบาง โดยในงานวิจัยนี้จะทำการตรวจวัดรังสีที่มุม 20 องศา ถึง 60 องศาซึ่งได้ผลการตรวจวัดดังรูปที่ 4.9 เมื่ออ้างอิงผลข้อมูลดังกล่าวตามฐานข้อมูล ICSD no.60629 (ICSD, 2018) อธิบายได้ว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรวจวัดนี้แสดงถึงรูปแบบโครงสร้างของระบบผลึกแบบ hexagonal close-packed (HCP) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่สามารถพบได้ทั่วไปของสารประกอบแคดเมียมซัลไฟด์ และมีการตรวจพบการเลี้ยวเบนที่มุมประมาณช่วง 26.4, 43.9 และ 52.2 ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึกที่ (002), (110) และ (112) ตามลำดับ

เมื่อทำการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือค่าต่าง ๆ จะเห็นว่าในทุกตัวอย่างมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องไปในทางเดียวกัน แสดงถึงรูปแบบโครงสร้างผลึกเดียวกันนั่นคือแบบ hexagonal close-packed (HCP) ซึ่งเป็นรูปแบบทั่วไปของสารประกอบแคดเมียมซัลไฟด์



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือค่าต่างๆ

จากผลของค่าเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักอะตอมของธาตุที่ตรวจพบในตัวอย่างฟิล์มบาง ในหัวข้อที่ 4.2.2 ที่ยืนยันถึงการมีอยู่ของสารเจือแมงกานีสในตัวอย่าง ผู้วิจัยจึงทำการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่างกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบแมงกานีสซัลไฟด์ และแมงกานีสไดซัลไฟด์ (American Mineralogist Crystal Structure Database Record, 2018) ดังรูปที่ 4.10(ก) และ 4.10(ข) ตามลำดับ จะเห็นว่ารูปแบบการโครงสร้างที่ได้จากตัวอย่างฟิล์มบางไม่ได้สอดคล้องไปในทางเดียวกับรูปแบบโครงสร้างของแมงกานีสซัลไฟด์ และแมงกานีสไดซัลไฟด์



รูปที่ 4.10 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบแมงกานีส (RRUFF Project, 2561)

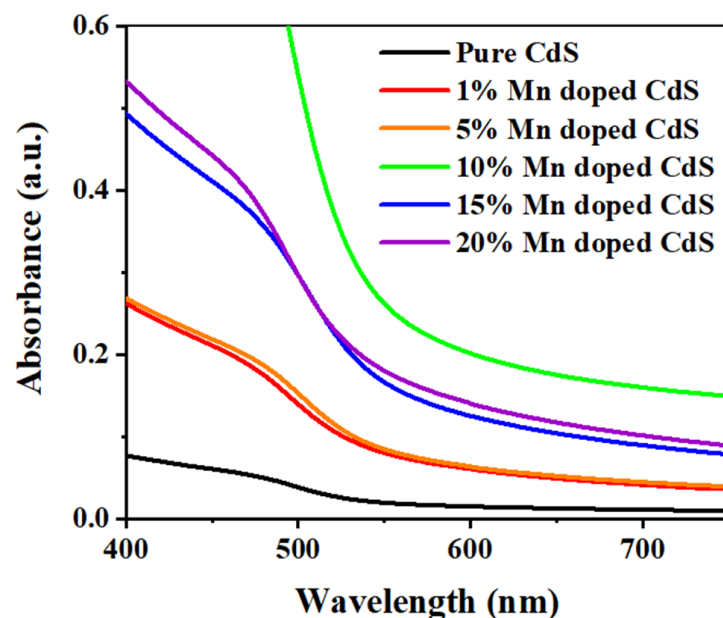
- (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบแมงกานีสซัลไฟด์
- (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบแมงกานีสไดซัลไฟด์

จากการเปรียบเทียบผลข้อมูลดังกล่าวกับผลการทดลองที่ได้จากตัวอย่าง สามารถสรุปได้ว่า ตัวอย่างฟิล์มบางดังกล่าวมีรูปแบบโครงสร้างทั่วไปของสารประกอบแคดเมียมซัลไฟด์และมีสารเจือแมงกานีสประกอบอยู่ในเนื้อฟิล์ม โดยการมีอยู่ของสารเจือแมงกานีสไม่ได้มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง นั้นหมายถึงสารเจือแมงกานีสนั้นแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบแคดเมียมซัลไฟด์ ในลักษณะของการแทนที่ในตำแหน่งต่าง ๆ ในโครงสร้างของสารตั้งต้น จึงทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของลักษณะโครงสร้างผลึก

4.3 การตรวจวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง

4.3.1 ตรวจวัดสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี

เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปีจะถูกใช้เพื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของ ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้จะทำการตรวจวัดในช่วงของความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 400 นาโนเมตร ถึง 750 นาโนเมตร นอกจากนี้ ผลที่ได้จากเทคนิคนี้ยังใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการใช้เพื่อคำนวณหาค่าแถบพลังงานของตัวอย่าง โดยผลที่ได้จะอยู่ในลักษณะของกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนดังรูปที่ 4.11 ซึ่งเป็นผลการทดลองการตรวจวัดการดูดกลืนแสงของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือค่าต่าง ๆ



รูปที่ 4.11 กราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความยาวคลื่นต่างๆ

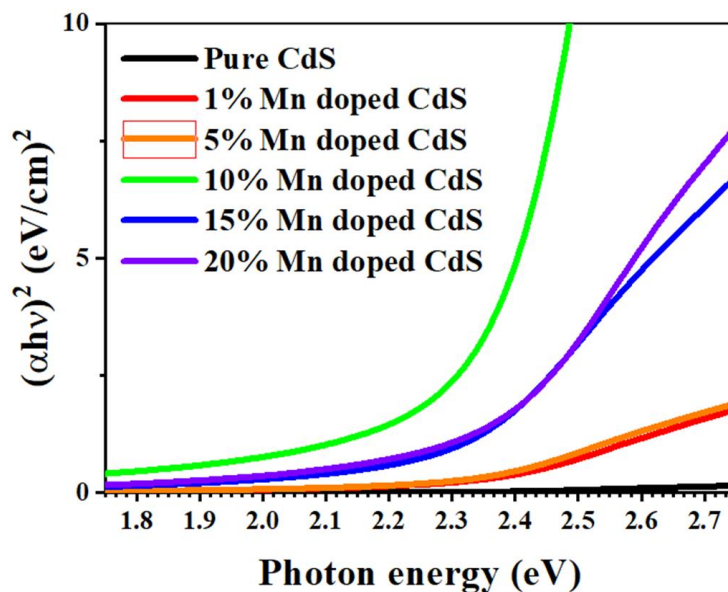
จากกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่มีความยาวคลื่นต่างๆ แสดงให้เห็นถึงลักษณะการดูดกลืนแสงข้อแรก คือ ในทุก ๆ ตัวอย่าง จะเริ่มมีการดูดกลืนแสงคล้ายกัน คือในช่วงของแสงที่มีค่าความยาวคลื่นสูง จะเกิดการดูดกลืนค่อนข้างน้อย และค่าการดูดกลืนแสงจะค่อย ๆ สูงขึ้นที่ค่าความยาวคลื่นต่ำกว่าประมาณ 525 nm เป็นต้นไป นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนแสงระหว่างตัวอย่างฟิล์มบางค่าต่าง ๆ พบว่า ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีส มีความสัมพันธ์กับค่าคงที่การดูดกลืนแสง โดยในช่วงของความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 0 โมล% (ฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์) จนถึงฟิล์มบาง 10 โมล% ค่าคงที่การดูดกลืนแสงจะแปรผันโดยตรงกับค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีส แต่ในช่วงของค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือที่ 10 โมล% ขึ้นไป ค่าคงที่การดูดกลืนแสงจะแปรผกผันกับค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีส โดยตัวอย่างที่มีการดูดกลืนพลังงานแสงสูงที่สุดคือ ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์เจือด้วยแมงกานีสที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 10 โมล% ซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกันกับความเข้มของสีฟิล์ม

จากนั้นจึงทำการคำนวณหาค่าแถบพลังงานของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ จากกราฟสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างนั้น โดยใช้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.1

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.1)$$

เมื่อ α คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (Absorption coefficient), $h\nu$ คือพลังงานแสง (photon energy), E_g คือค่าระดับพลังงานของตัวอย่าง (Energy band gap), n คือค่าคงที่ของการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนโดยในกรณีนี้มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{2}$ เนื่องจากเป็นการเปลี่ยนระดับพลังงานโดยตรง (direct band gap transition), A คือค่าคงที่การดูดกลืนแสง และสามารถหาค่าแถบพลังงานได้จากการประมาณค่าจุดตัดแกน x จากเส้นลากสัมผัสกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $h\nu$ โดยความกราฟสัมพันธ์นี้มีชื่อเรียกว่า tauc plot

โดยในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการคำนวณและวาดกราฟความสัมพันธ์ tauc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.12

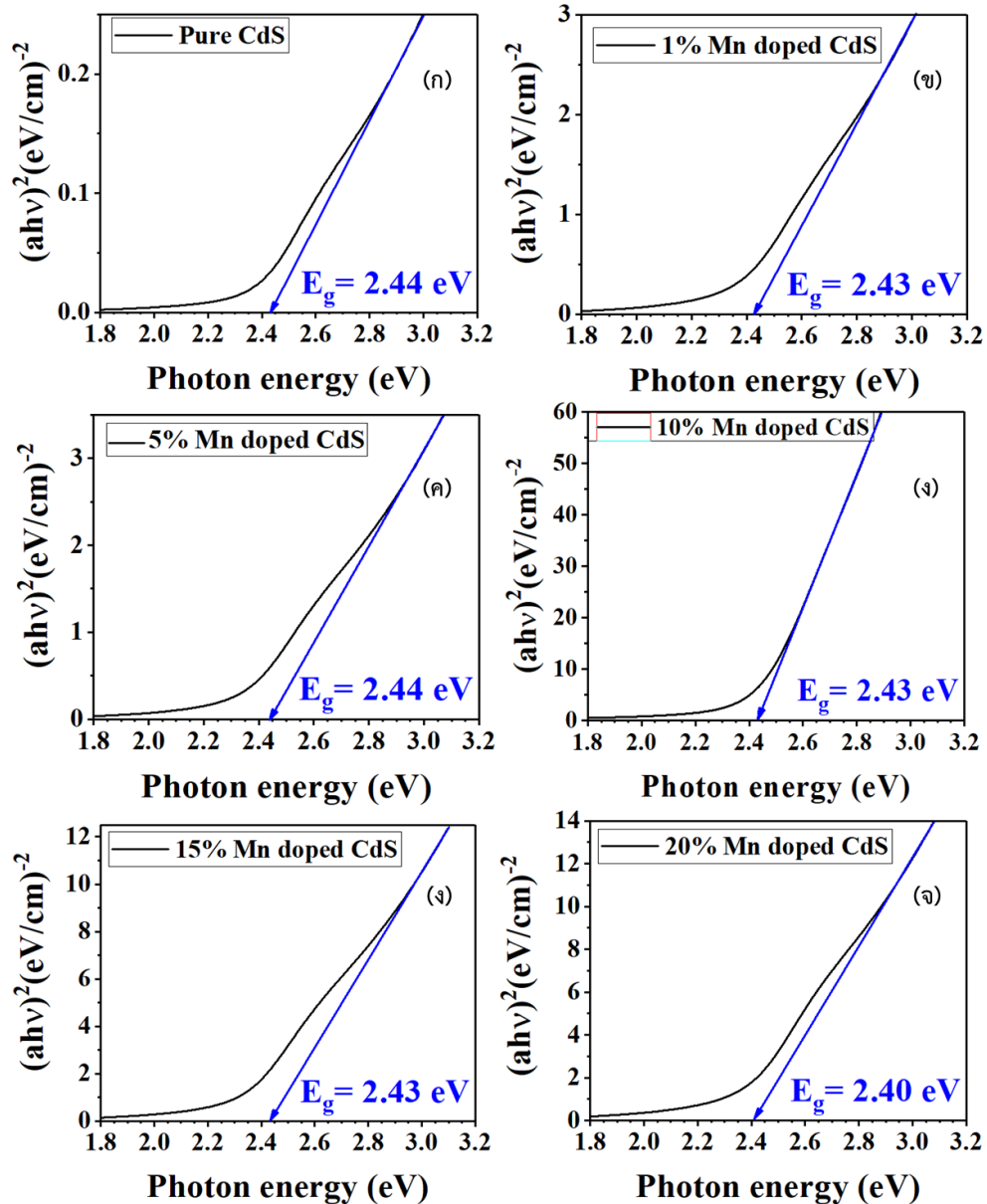


รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ αhc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน

หลังจากนั้นจึงทำการหาค่าแถบพลังงานได้จากการประมาณค่าจุดตัดแกนนอนจากกราฟความสัมพันธ์ αhc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่างกัน ตัวอย่างเช่นในรูปที่ 4.13(ก) คือกราฟความสัมพันธ์ αhc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือเท่ากับ 10 โมล% จะเห็นว่าเส้นตรงสัมผัสกราฟมีจุดตัดแกนนอนที่ค่า 2.43 eV และเมื่อวิเคราะห์ตามความสัมพันธ์ของสมการที่ 4.1 จะทำให้สรุปได้ว่าตัวอย่างฟิล์มบางดังกล่าวมีค่าแถบพลังงานเท่ากับ 2.43 eV นั้นเอง โดยรูปที่ 4.13 คือกราฟ αhc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่าง ๆ ได้มาจากวิธีการข้างต้น

ตารางที่ 4.2 ตารางการคำนวณระดับพลังงานของตัวอย่าง

ตัวอย่าง	ระดับพลังงานของตัวอย่าง (eV)
Pure CdS	2.44
1mole% Mn-Doped CdS	2.43
5mole% Mn-Doped CdS	2.44
10mole% Mn-Doped CdS	2.43
15mole% Mn-Doped CdS	2.43
20mole% Mn-Doped CdS	2.40



รูปที่ 4.13 กราฟ tauc plot ของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส

- (ก) ตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์บริสุทธิ์
- (ข) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 1 โมล%
- (ค) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 5 โมล%
- (ง) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 10 โมล%
- (จ) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 15 โมล%
- (ฉ) ตัวอย่างฟิล์มบางที่ความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสเท่ากับ 20 โมล%

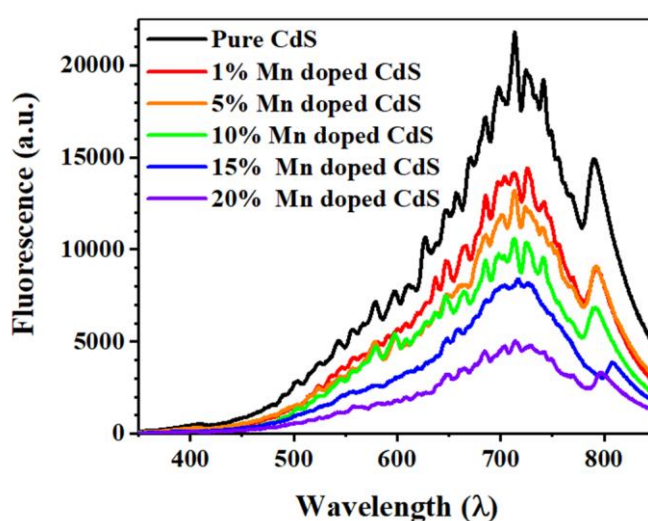
จากกระบวนการที่ได้กล่าวมาข้างต้นผู้วิจัยได้คำนวณค่าระดับพลังงานของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือต่าง ๆ โดยรวบรวมค่าที่คำนวณได้ทั้งหมดไว้ในตารางที่ 4.2

4.3.2 การตรวจวัดด้วยเทคนิคเทคนิคการวิเคราะห์การวาวแสงของวัสดุ

เทคนิคการวิเคราะห์การวาวแสงของวัสดุ (Photoluminescence Spectroscopy) จะถูกใช้เพื่อศึกษาสมบัติการวาวแสงหรือการคายพลังงานแสงจากการกระตุ้นด้วยพลังงานแสงของตัวอย่าง โดยในงานวิจัยนี้จะใช้แหล่งกำเนิดแสงที่มีค่าความยาวคลื่นเท่ากับ 442 นาโนเมตร จากฮีเลียมแคดเมียมเลเซอร์ และตรวจวัดในช่วงของค่าความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 350 นาโนเมตร ถึง 850 นาโนเมตร โดยผลที่ได้จะอยู่ในลักษณะของกราฟสเปกตรัมการวาวแสงดังรูปที่ 4.14

จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นได้ว่าแต่ละตัวอย่างมีสเปกตรัมการวาวแสงคล้ายกันและมีการคายพลังงานแสงสูงสุดในช่วงเดียวกันที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 710 นาโนเมตร หรือเท่ากับพลังงานประมาณ 1.746 อิเล็กตรอนโวลต์ ข้อสังเกตอย่างหนึ่งที่เกิดขึ้นนั่นคือพลังงานแสงที่คายออกมามีค่าน้อยกว่าพลังงานที่แสงดูดกลืนเข้าไป แสดงถึงรูปแบบของระดับพลังงานแบบ indirect bandgap ซึ่งกระบวนการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนจะมีการคายพลังงานในรูปของความร้อนลงมายังระดับพลังงานย่อยที่ประมาณ 1.746 อิเล็กตรอนโวลต์ แล้วจึงคายพลังงานกลับสู่สถานะพื้นในรูปของพลังงานแสง นอกจากนี้ ผลสเปกตรัมการวาวแสงยังแสดงยอดคลื่นที่ประมาณ 795 นาโนเมตร หรือเท่ากับพลังงานประมาณ 1.559 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแสดงถึงระดับพลังงานย่อยคล้ายกับที่ระดับพลังงานย่อยก่อนหน้า นั่นคือมีการคายพลังงานในรูปของความร้อนลงมายังระดับพลังงานนี้ก่อนแล้วต่อมาจึงคายพลังงานในรูปของแสงเพื่อกลับสู่สถานะพื้น

ค่าความเข้มแสงของการคายพลังงานนั้นแตกต่างกันตามปริมาณความเข้มข้นของการผสมสารเจือ โดยมีแนวโน้มแปรผกผันกันคือ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารเจือแมงกานีสในโครงสร้างของแคดเมียมซัลไฟด์มีผลทำให้ค่าความเป็นไปได้ในการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนโฮลลดลง ซึ่งเป็นผลทำให้การคายพลังงานแสงลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 4.14 กราฟสเปกตรัมการวาวแสงของตัวอย่างฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสที่ความยาวคลื่นต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาสมบัติทางแสงและโครงสร้างที่เป็นผลกระทบจากการเจือสารในฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีส โดยทำการสังเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มบางดังกล่าวขึ้นบนแผ่นแก้วด้วยเทคนิควิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยาเคมี หรือ successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method ซึ่งจะทำให้การปรับค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสในขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ในช่วง 1 ถึง 20 โมล%

จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในตัวอย่างฟิล์มบาง สามารถยืนยันการมีอยู่ของสารตั้งต้นคือธาตุแคดเมียมและซัลเฟอร์รวมถึงสารเจือแมงกานีส โดยอัตราส่วนความหนาแน่นของธาตุแมงกานีสที่ตรวจพบในตัวอย่างมีค่าแปรผันตรงตามความเข้มข้นของการผสมสารเจือแมงกานีสในขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง

จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของตัวอย่างฟิล์มบาง พบว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกแบบ เฮกซะโกนอล (hexagonal close-packed, hcp) ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างที่พบได้ทั่วไปของแคดเมียมซัลไฟด์ และยังสรุปได้อีกว่าค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของสารเจือแมงกานีสไม่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบาง แสดงให้เห็นว่าสารเจือมีการแทรกในตำแหน่งบนโครงสร้างของสารตั้งต้นแคดเมียมซัลไฟด์

จากการตรวจวัดสมบัติการดูดกลืนแสงของตัวอย่างฟิล์มบางพบว่า ตัวอย่างเริ่มมีการดูดกลืนอยู่ในช่วงที่ค่าความยาวคลื่นต่ำกว่าประมาณ 525 นาโนเมตร เป็นต้นไป และมีความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับค่าความเข้มข้นของสารเจืออยู่สองรูปแบบด้วยกัน คือ ช่วงตั้งแต่ตัวอย่างฟิล์มบางบริสุทธิ์จนถึงตัวอย่างฟิล์มบางที่มีการเจือสาร 10 โมล% ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะแปรผันตามค่าความเข้มข้นของการเจือสาร และตัวอย่างฟิล์มบางที่มีการเจือสารเท่ากับ 10 โมล% มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด ส่วนอีกรูปแบบหนึ่งคือตัวอย่างที่มีค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือมากกว่า 10 โมล% โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจะแปรผกผันตามค่าความเข้มข้นของการเจือสาร นอกจากนี้ยังทำการคำนวณหาช่องว่างแถบพลังงานได้ประมาณ 2.43 eV

จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การวาวแสงของวัสดุ พบว่าตัวอย่างฟิล์มบางดังกล่าวมีการคายพลังงานแสงที่ค่าประมาณ 1.746 และ 1.559 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าการกระบวนดูดกลืน แสดงว่ามีการคายพลังงานในรูปของความร้อนอยู่ด้วย และค่าความเข้มแสงของการวาวแสงมีค่าแปรผกผันกับค่าความเข้มข้นของการผสมสารเจือในตัวอย่าง แสดงว่าปริมาณสารเจือที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าความเป็นไปได้ในการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนโฮลลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทำการศึกษาไปถึงการพัฒนาต่อยอดเพื่อประยุกต์ใช้งานด้านโซลาร์เซลล์ หรือ โฟโต เซ็นเซอร์ โดยใช้สารกึ่งตัวนำแคดเมียมซัลไฟด์ที่เจือด้วยแมงกานีสจากงานวิจัยนี้ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในด้านต่างๆ เพื่อพัฒนาสมบัติของโซลาร์เซลล์ หรือโฟโตเซ็นเซอร์ต่อไป

2. ทำการวิจัยต่อยอดในสารตั้งต้นอื่น ๆ เช่นการเจือสารกึ่งตัวนำแมงกานีสในสารตั้งต้น เลทซัลไฟด์ หรือเจือแคดเมียมลงในสารตั้งต้นเลทซัลไฟด์ เพื่อศึกษาถึงสมบัติทางแสงและกายภาพที่เป็น ผลจากความเข้มข้นของการเจือสารเพื่อเป็นพื้นฐานในการพัฒนาต่อยอดของสารตั้งต้นอื่นโดยใช้ เทคนิคเดียวกันกับงานวิจัยนี้

3. ทำการวิจัยเพื่อปรับปรุงคุณภาพของการสังเคราะห์ฟิล์มบาง เนื่องจากฟิล์มบาง แคดเมียมซัลไฟด์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์วิธีการเรียงชั้นไอออนโดยการดูดซับและทำปฏิกิริยา เคมีนั้น ยังไม่เรียบเสมอกันทั้งแผ่นฟิล์ม ซึ่งทำให้ยังไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานต่อยอดอย่างมี คุณภาพได้ จึงควรมีการพัฒนาเทคนิคกระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าว

เอกสารอ้างอิง

- ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ NECTEC. 2548. **ก้าวทันโลกอิเล็กทรอนิกส์**.
กรุงเทพฯ : ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ.
- William F. Smith . 1996. **Principle of Material Science and Engineering**. 3rd.ed. แปลโดย
แมน อมรสิทธิ์ และสมชัย อัครทิวา. กรุงเทพฯ : McGraw-Hill
- ดุสิต เครื่องงาม . 2542. **สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์: ฟิสิกส์ เทคโนโลยีและการใช้งาน**
เล่ม 1.พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุชาดา จุณวัฒน์กุล. 2561. **Luminescence Spectroscopy**. [ออนไลน์]. สืบค้นได้จาก :
<http://mis.sc.chula.ac.th/ChemII3.ppt>.
- สุรชาติ กมลดิลก. **Optical Instrument**. (สื่อการเรียนการสอน). (สืบค้นวันที่ 27 ตุลาคม 2558)
- Partha P. Benerjee and Ting-Chung Poon. 1992. **Principles of Applied Optics**.
Aksen Associates Incorporated Publishes.
- Turu Yoshizawa. 2009. **Handbook of OPTICAL METROLOGY Principles and Applications**. CRC Press Taylor & Francis.
- A.R.West. 1999. **Basic solid state chemistry**, John Wiley & Sons.
- D. C. Harris. 2006. **Quantitative Chemical Analysis**. 7th Edition. New York. W. H.
Freeman and Company
- Jun H. K., Careem M. A. and Arof A. K. 2013. "Quantum dot-sensitized solar cells—
perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum
dots as sensitizers." *Renew. Sust. Energ. Rev.* 22 : 148–67
- Jun H. K., Careem M. A. and Arof A. K. 2014. "Fabrication, Characterization, and
Optimization of CdS and CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells with
Quantum Dots Prepared by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction."
Int. J. Photoenergy. 2014 : 939423
- Doosthosseini F, Behjat A, Hashemizadeh S. and Torabi N. 2015. "Enhancement of
the performance of cadmium sulfide quantum dot solar cells using a
platinum – polyaniline counter electrode and a silver nanoparticle-sensitized
photoanode." *J. Nanophotonics*. 9 : 093092
- Pralay K. S. and Prashant V. K. 2012. "Mn-Doped Quantum Dot Sensitized Solar Cells:
A Strategy to Boost Efficiency over 5%." *J. Am. Chem. Soc.* 134 : 2508–11

- Tianxing L., Xiaoping Z. and Hongquan Z. 2014. "Effect of Mn Doping on Properties of CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells." *Int. J. Photoenergy*. 2014 : 569763
- Sainta J., Suganthi D. and Suthagar J. 2015. "Influence of Mn-doping with CdS on the structural and optical properties of ZnS/CdS/TiO₂ photoanodes." *J. Mater. Sci-Mater. Electron*. 26 : 5668–76
- Chandramohan S., Kanjilal A., Tripathi J. K., Sarangi S. N., Sathyamoorthy R. and Som T. 2009. "Structural and optical properties of Mn-doped CdS thin films prepared by ion implantation." *Jpn. J. Appl. Phys*. 105 : 123507
- N.Chestnoy, T.D.Harris, R.Hull and L.E.Brus. 1986. "Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state." *J. Phys. Chem*. 90(15) : 3393-3399
- AHP Materials. 2018. **Cadmium Sulfide – Properties, Applications and the Future for CdS**. [Online]. Available : <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5816#>
- Hans Lohninger. 2018. **Inorganic Compounds Cadmium : Cadmium Sulfide**. [Online]. Available : http://www.vias.org/genchem/chem_cds.html
- Thin Film Nanomaterials Laboratory. 2018. **Basics of Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method and Characterization Techniques**. [Online]. Available : <http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603.....>
- John Goodge. 2018. **Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)** [Online]. Available : https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html
- Susan Swapp. 2018. **Scanning Electron Microscopy (SEM)**. [Online]. Available : https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- Darrell Henry. 2018. **Electron-Sample Interactions**. [Online]. Available : https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html
- American Mineralogist Crystal Structure Database Record. 2018. **Greenockite**. [Online]. Available : <http://rruff.info/chem=Cd,S/display=default/R070017>
- American Mineralogist Crystal Structure Database Record. 2018. **Alabandite**. [Online]. Available : <http://rruff.info/chem=Mn,%20S/display=default/R070174>
- American Mineralogist Crystal Structure Database Record. 2018. **Hauerite**. [Online]. Available : <http://rruff.info/chem=Mn,%20S/display=default/R070438>

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

งานวิจัยที่ได้เข้าร่วมนำเสนอในการประชุมวิชาการระดับชาติ

PAPER • OPEN ACCESS

Optical properties of Mn-doped CdS thin films grown by the SILAR method

To cite this article: N Phasook et al 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1144 012009

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Recent citations

- [Structural, optical and magnetic behaviors of Fe/Mn-doped and co-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis method](#)
R. Murugesan et al

**IOP ebooks™**

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

Optical properties of Mn-doped CdS thin films grown by the SILAR method

N Phasook^{1,*}, S Kamoldirok¹ and W Yindeesuk¹

¹ Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

59605113@kmitl.ac.th

Abstract. In this research, the manganese doped cadmium sulfide (Mn-doped CdS) thin films were synthesized on glass substrates using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. The thin films were prepared by different mixing percentage of manganese with cadmium sulfide precursors in the range of 1 - 20 mole%. The optical properties were investigated by ultraviolet-visible spectrophotometer. The morphology and elemental analysis were measured by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), respectively.

1. Introduction

Cadmium sulfide (CdS) is semiconductor with good optical absorption properties in the range of visible light, and the direct band gap of 2.42 eV at room temperature. For this reason, cadmium sulfide has been applied to many photonic devices such as photovoltaics, photodetectors, laser and light emitting diode [1-3]. Consequently, Cadmium sulfide is adapted to suit the application.

In recent year, the study of CdS thin films has many ways to study and develop to improve the efficiency of the thin film. Doping is an interesting technique to increase the efficiency of cadmium sulfide thin films. Recently, Santra and Kamat published the manganese doped cadmium sulfide (Mn-doped CdS) thin films for use in solar cells and they succeeded in the improved power conversion efficiency at 5.42% [4]. After that, there was more research on Mn-doped CdS thin films [5-7].

In this research, we studied the optical properties and morphology of manganese doped cadmium sulfide Mn-doped CdS thin films. We use cadmium sulfide as a precursor that doped by manganese on glass substrates using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. The preparation of the Mn-doped CdS sensitized thin films were optimized mixing percentage of manganese with cadmium sulfide precursors. The effect of dopant on the Mn-doped CdS thin films were analyzed.

2. Experimental

In this experiment, ethanol, methanol, DI water, manganese (II) acetate tetrahydrate $[(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O, 99\%]$, cadmium nitrate tetrahydrate $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O, 99\%)$ and sodium sulfide nonahydrate $(Na_2S \cdot 9H_2O, 98\%)$ were used for preparing films. Glass slides were used as substrates of films.



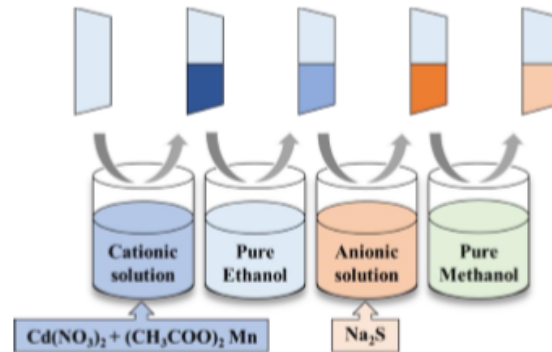


Figure 1. Successive ionic layer adsorption and reaction of the Mn-doped CdS thin film.

The preparation of the Mn-doped CdS sensitized thin films were prepared by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR). The mixing of cadmium nitrate tetrahydrate with manganese (II) acetate tetrahydrate 0.1 M in 1:1 ethanol and deionized water was used as the cation source. This experiment has six differences mixing percentage of cadmium nitrate tetrahydrate with manganese (II) acetate tetrahydrate including 0 mole% (pure CdS films), 1 mole%, 5 mole%, 10 mole%, 15 mole% and 20 mole%, respectively. The 0.1 M of sodium sulfide nonahydrate in 1:1 methanol and deionized water as the anion source. First, the glass substrate was dipped into the cationic solution for 30 seconds then rising in ethanol for 30 seconds. Next, the glass substrate was dipped into the anionic solution for 30 seconds then rising in methanol for 30 seconds. One SILAR cycle has been completed as shown in figure 1. In this experiment, the thin films were synthesized by SILAR for 30 SILAR cycles at room temperature. The morphology and elemental analysis were measured by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). The optical absorbance measurements were measured by ultraviolet-visible (UV-visible) spectrophotometer (Model HITACHI U-2900 Spectrophotometer).

3. Results and Discussion

The morphology and elemental analysis of thin films were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS).

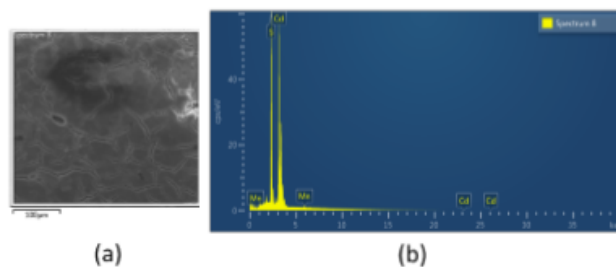


Figure 2. (a) SEM images of (1:10) Mn-CdS thin film and (b) EDS Spectrum of (1:10) Mn-CdS thin film.

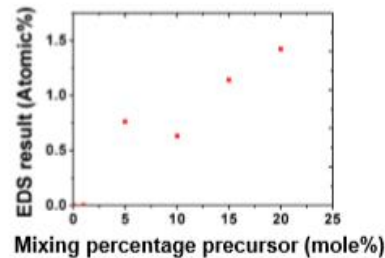


Figure 3. The plot of mixing percentage of Mn-CdS precursor with the concentration of manganese in thin films.

Figure 2(a) is the SEM image of the (1:10) Mn-CdS thin film shown that the uniform distribution of the cadmium (Cd), sulfur (S) and manganese (Mn) elements in the (1:10) Mn-CdS film. The EDS spectra of the (1:10) Mn-CdS thin film as shown in figure 2(b). The EDS spectra show that cadmium (Cd), sulfur (S) and manganese (Mn) elements are in the thin films. The plot of mixing percentage of Mn-CdS precursor with the concentration of manganese in thin films from EDS analysis is shown in figure 3. It is shown that mixing percentage precursor at 5 mole% and 10 mole% is similar because the Mn can replace Cd at around 5 mole% of mixing percentage precursor, then the doping ratio of Mn-doped CdS thin films depends on mixing percentage of manganese with cadmium sulfide precursors.

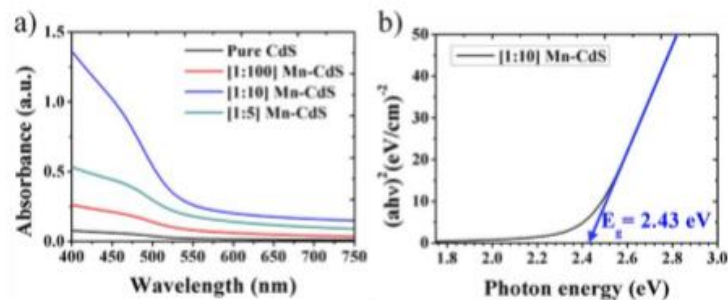


Figure 4. (a) Absorbance spectra of CdS thin film, (1:100) Mn-CdS thin film, (1:10) Mn-CdS thin film and (1:5) Mn-CdS thin film and (b) Tauc plot of (1:10) Mn-CdS thin film.

The absorbance spectra of Mn-doped CdS thin films were measured at room temperature by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) as shown in figure 4(a). The absorbance depends on different mixing percentage of Mn-CdS precursor in the range of 1 - 10 mole%. The absorbance decreases when the mixing percentage increases. The (1:10) Mn-CdS thin films were the highest absorption. The energy band gap of Mn-doped CdS thin films were calculated using the Tauc relation as in equation (1):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy, E_g is the band gap, $n = 0.5$ for direct band gap transition and A is constant which is different for different transitions. The energy bandgap values

as shown in table 1. The energy band gap of (1:10) Mn-CdS thin films is 2.43 eV using Tauc's plot technique as shown in figure 4(b). The change of band gap energy is affected by the changing structure of Mn-CdS thin films due to the Mn-doped concentrations.

Table 1. A slightly more complex table with a narrow caption.

Sample	Band gap (eV) @room temperature
Pure CdS thin film	2.36
(1:100) Mn-CdS thin film	2.34
(1:20) Mn-CdS thin film	2.31
(1:10) Mn-CdS thin film	2.43
(1:6.67) Mn-CdS thin film	2.28
(1:5) Mn-CdS thin film	2.31

4. Conclusion

The manganese doped cadmium sulfide (Mn-doped CdS) thin films were synthesized on glass substrates using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. The thin films were prepared by different mixing percentage of manganese with cadmium sulfide precursors in the range of 1 - 20 mole%. The optical properties were investigated by ultraviolet-visible spectrophotometer shown that the 10% Mn-doped CdS thin films were the highest absorption with band gap is 2.43 eV using Tauc's plot technique. The morphology and elemental analysis were measured by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). The doping ratio of Mn-doped CdS thin films depends on mixing percentage of manganese with cadmium sulfide precursors.

References

- [1] Jun H K, Careem M A and Arof A K 2013 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **22** 148–67
- [2] Jun H K, Careem M A and Arof A K 2014 *Int. J. Photoenergy* **2014** 939423
- [3] Doosthosseini F, Behjat A, Hashemizadeh S and Torabi N 2015 *J. Nanophotonics* **9** 093092
- [4] Pralay K S and Prashant V K 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2508–11
- [5] Tianxing L, Xiaoping Z and Hongquan Z 2014 *Int. J. Photoenergy* **2014** 569763
- [6] Sainita J, Suganthi D and Suthagar J 2015 *J. Mater. Sci-Mater. Electron* **26** 5668–76
- [7] Chandramohan S, Kanjilal A, Tripathi J K, Sarangi S N, Sathyamoorthy R and Som T 2009 *Jpn. J. Appl. Phys* **105** 123507

ภาคผนวก ข

ข้อมูลจำเพาะของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Cadmium nitrate tetrahydrate – 99.997% trace metals basis

Product Number:	229520	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
CAS Number:	10022-68-1	
MDL:	MFCD00149626	
Formula:	$\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Formula Weight:	308.48 g/mol	

TEST	Specification
Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Conforms to Requirements
Powder or Crystals or Crystalline Powder and/or Chunks	
Complexometric EDTA	35.0 - 37.6 %
(% Cd)	
ICP Major Analysis	Confirmed
Confirms Cadmium Component	
Purity	Meets Requirements
99.997% Based On Trace Metals Analysis	
Trace Metal Analysis	≤ 35.0 ppm

Specification: PRD.2.ZQ5.1000026139

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

SIGMA-ALDRICH[®]

sigma-aldrich.com

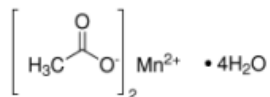
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Manganese(II) acetate tetrahydrate - ≥99%

Product Number: 221007
CAS Number: 6156-78-1
MDL: MFCD00062552
Formula: C₄H₆MnO₄ · 4H₂O
Formula Weight: 245.09 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Conforms to Requirements
Pink	
Appearance (Form)	Crystals
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Titration by NaOH	≤ 1.00 %
% Acetic Acid	
Complexometric EDTA	≥ 22.2 %
% Mn	
Solubility (Turbidity)	Clear
50mg/ml, H ₂ O	
Solubility (Color)	Colorless to Faint Pink

Specification: PRD.0.ZQ5.10000017541

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.