การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์โดยวิธีการเคลือบอาบสารเคมี

นางสาวกิตติยาพร สิงห์สัมพันธ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547
ISBN 974-53-1039-5
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF ZINC SULFIDE THIN FILMS BY CHEMICAL BATH DEPOSITION

Miss Kittiyaporn Singsumphan

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1039-5

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์โดยวิธีการเคลือบอาบสารเคมี
โดย	นางสาวกิตติยาพร สิงห์สัมพันธ์
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ ดร. โศจิพงศ์ ฉัตราภรณ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(อาจารย์ ดร.โศจิพงศ์ ฉัตราภรณ์)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติยาพร สิงห์สัมพันธ์ : การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์โดยวิธีการเคลือบอาบสารเคมี. (PREPARATION OF ZINC SULFIDE THIN FILMS BY CHEMICAL BATH DEPOSITION) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ขจรยศ อยู่ดี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร. โศจิพงศ์ ฉัตราภรณ์ 61 หน้า. ISBN 974-53-1039-5.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์บนแผ่นรองรับที่เป็นกระจกโซดาไลม์ ขนาด 2 x 2.5 ตารางเซนติเมตร โดยวิธีการเคลือบอาบสารเคมี ซึ่งเตรียมโดยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาอิทธิพลของช่วงเวลาที่ใช้ในการเตรียม อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียม และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีผลต่อความหนาและสมบัติของฟิล์ม โดยนำฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์มาวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วิธีเอนเนอร์ยีดิสเพอร์สีฟเอกซเรย์แอนาไลซิส รวมทั้งการวิเคราะห์ทางแสงและทางไฟฟ้า ซึ่งฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ที่เตรียมได้ มีพลังงานการย้ายสถานะของขอบการดูดกลืนพื้นฐานอยู่ในช่วงประมาณ 3.86 - 3.98 อิเล็กตรอนโวลต์ และมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าประมาณ 10^6 โอห์ม-เซนติเมตร และเมื่อศึกษาเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ที่ไม่ผ่านการแอนนีลกับฟิล์มที่ผ่านการแอนนีลที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าพลังงานการย้ายสถานะของขอบการดูดกลืนพื้นฐานของฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ที่ผ่านการแอนนีลมีค่าประมาณ 3.59 - 3.79 อิเล็กตรอนโวลต์ และโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ที่เตรียมได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเวิร์ตไซต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่อนิสิต.....กิตติยาพร สิงห์สัมพันธ์.....
สาขาวิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

447 22166 23 : MAJOR PHYSICS

KEY WORD: ZnS / CHEMICAL BATH DEPOSITION / THIN FILMS / FILM CHARACTERIZATION

KITTIYAPORN SINGSUMPHAN : PREPARATION OF ZINC SULFIDE THIN FILMS BY CHEMICAL BATH DEPOSITION. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. KAJORNYOD YOODEE, PH.D., THESIS COADVISOR : SOJIPHONG CHATRAPHORN, PH.D.,61 pp. ISBN 974-53-1039-5.

ZnS thin films were prepared on 2x2.5 cm^2 soda lime glass substrates under varying deposition condition by chemical bath deposition (CBD), the least costly method of all deposition techniques. The effect of deposition time period, bath temperature and Zn and S ion concentrations on thickness and the quality of ZnS were studied. The ZnS films were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray analysis (EDX), optical and electrical measurement technique for their structural, optical and electrical properties, respectively. The transition energies of the fundamental absorption edge of the films were determined to be in the range of 3.86 - 3.98 eV. The room temperature electrical resistivity of the films was the order of 10^6 Ω-cm. The films were annealed at various temperatures. The as-deposited and annealed films were also characterized and the transition energies of the fundamental absorption edge of the annealed films were determined to be in the range of 3.59 - 3.79 eV. The crystal structure of the ZnS films was found to be wurtzite.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Physics
Field of study Physics
Academic year 2004

Student's signature K. Singsumphan
Advisor's signature Kajornyod Yoodee
Co-advisor's signature S. Chatraphorn

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี และอาจารย์ ดร. โศจิพงศ์ ฉัตราภรณ์ ที่ได้ให้คำแนะนำ ติดตาม และควบคุมงานวิจัยเป็นอย่างดี รวมทั้งตรวจแก้ไขข้อเขียนวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ตรวจสอบ และให้คำแนะนำในการแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ ดร.ชัญชณา ธนชยานนท์ และคุณศุภวงศ์ วิชภัณฑ์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำหรับการวัดความหนาของฟิล์ม

ขอขอบคุณ คุณบัณฑิต ปู่ตาแสง เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำหรับการวัดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับการสนับสนุนงานวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับทุนการศึกษาระดับปริญญาโท ในโครงการพัฒนาอาจารย์สาขาขาดแคลน

ขอขอบคุณ คุณมนตรี เอี่ยมพนากิจ ที่ให้ข้อคิดเห็นในการวิจัย รวมทั้งช่วยเหลือและให้กำลังใจเสมอมา

ขอขอบคุณเพื่อนทุกท่านที่มีส่วนช่วยเหลือและเป็นกำลังใจจนวิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์

ท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่สนับสนุนและให้โอกาสในการศึกษา และขอขอบคุณน้องที่คอยให้กำลังใจตลอดเวลาจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....จ

กิตติกรรมประกาศ.....ฉ

สารบัญตาราง.....ฌ

สารบัญภาพ.....ญ

บทที่ 1 บทนำ.....1

บทที่ 2 สมบัติของซิงค์ซัลไฟด์.....3

2.1 โครงสร้างผลึกของซิงค์ซัลไฟด์.....3

2.2 โครงสร้างแถบพลังงานของซิงค์ซัลไฟด์.....4

บทที่ 3 วิธีการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม.....7

3.1 สมบัติทางโครงสร้าง.....7

3.2 สมบัติทางแสง.....10

3.3 สมบัติทางไฟฟ้า.....18

บทที่ 4 การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์โดยวิธีการเคลือบอาบสารเคมี.....23

4.1 วิธีการเคลือบอาบสารเคมี (Chemical Bath Decomposition, CBD).....23

4.2 วิธีการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์.....26

บทที่ 5 ผลการทดลอง และวิเคราะห์ผลการทดลอง.....30

5.1 การศึกษาตัวแปรที่มีบทบาทต่อการเตรียมฟิล์มบาง ZnS.....30

5.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnS.....36

5.3 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบาง ZnS.....43

5.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnS.....53

บทที่ 6 สรุปผลการทดลอง.....55

6.1 ตัวแปรที่มีบทบาทต่อการเตรียมฟิล์มบาง ZnS.....55

6.2 สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnS.....56

6.3 สมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบาง ZnS.....56

6.4 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง ZnS.....56

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

รายการอ้างอิง.....58
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....61

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติของซิงค์ซัลไฟด์.....6

ตารางที่ 4.2 แสดงเงื่อนไขต่างๆ ในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์.....29

ตารางที่ 5.1 เปอร์เซ็นต์อะตอมของฟิล์มบาง ZnS จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี EDX.....47

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างแบบ Cubic zinc sulfide structure (Zincblende).....3
รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างแบบ Hexagonal zinc sulfide structure (Wurtzite).....4
รูปที่ 2.3 แสดงบริลลันโซนของโครงสร้างผลึกของซิงค์ซัลไฟด์แบบ Zincblende 4
รูปที่ 2.4 แสดงบริลลันโซนของโครงสร้างผลึกของซิงค์ซัลไฟด์แบบ Wurtzite.....5
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ ZnS ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Zincblende.....5
รูปที่ 3.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึก.....7
รูปที่ 3.2 แสดงพลังงานโฟตอนตกกระทบฟิล์ม.....12
รูปที่ 3.3 (ก) แสดงสเปกตรัมของการส่งผ่านแสงของ ZnS และ
(ข) แสดงช่องว่างแถบพลังงานของ ZnS.....14
รูปที่ 3.4 แสดงสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มบาง 15
รูปที่ 3.5 แสดงการเกิดการแทรกสอดของแสงภายในฟิล์ม.....16
รูปที่ 3.6 แสดงยอดคลื่นที่อยู่ติดกันในสเปกตรัมการส่งผ่านแสง.....16
รูปที่ 3.7 แสดงการหาความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม.....19
รูปที่ 3.8 แสดงส่วนประกอบของการวัดด้วยเครื่อง Resistivity Chamber.....20
รูปที่ 3.9 แสดงส่วนประกอบของ Resistivity Chamber.....20
รูปที่ 3.10 แสดงการวัดค่าความต้านทานแผ่น.....21
รูปที่ 3.11 แสดงขนาดขั้วไฟฟ้าของ Resistivity Chamber.....22
รูปที่ 4.1 แผนผังกลไกการเกิดฟิล์มของ ZnS.....25
รูปที่ 4.2 แสดงอุปกรณ์การเตรียมฟิล์มบาง ZnS โดยวิธี CBD.....26
รูปที่ 4.3 แสดงการเกิดสารประกอบของซิงค์ที่ขึ้นกับค่า pH ของสารละลายผสม.....28
รูปที่ 5.1 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อความหนาของฟิล์มที่เตรียมซ้ำ 6 ครั้ง.....32
รูปที่ 5.2 แสดงผลของเวลาที่มีต่อความหนาของฟิล์มที่เตรียมซ้ำ 6 ครั้ง.....32
รูปที่ 5.3 แสดงผลของความเข้มข้นของไอออนของซิงค์ที่มีต่อความหนาของฟิล์มที่
เตรียมซ้ำ 6 ครั้ง.....34
รูปที่ 5.4 แสดงผลของความเข้มข้นของไอออนของซัลเฟอร์ที่มีต่อความหนาของฟิล์ม
ที่เตรียมซ้ำ 6 ครั้ง.....34

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

รูปที่ 5.5 แสดงผลของความเข้มข้นของ $(NH_2)_2$ ที่มีต่อความหนาของฟิล์มที่เตรียมซ้ำ 6 ครั้ง.....35
รูปที่ 5.6 แสดงผลของความเข้มข้นของ NH_3 ที่มีต่อความหนาของฟิล์มที่เตรียมซ้ำ 6 ครั้ง.....35
รูปที่ 5.7 แสดงผลของการแอนนีลที่มีต่อความหนาของฟิล์มที่เตรียมซ้ำ 6 ครั้ง.....36
รูปที่ 5.8 แสดงการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS เตรียมที่อุณหภูมิต่างกัน.....37
รูปที่ 5.9 แสดงช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มที่เตรียมในช่วงอุณหภูมิ 30 - 80°C.....38
รูปที่ 5.10 แสดงการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS ที่ใช้เวลาในการเตรียมต่างกัน.....39
รูปที่ 5.11 แสดงช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มที่ใช้เวลาในการเตรียม 30 -150 นาที.....40
รูปที่ 5.12 แสดงการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่นำไปแอนนีลที่อุณหภูมิ 150°C และ 250°C ในอากาศเป็นเวลา 30 นาที.....41
รูปที่ 5.13 แสดงช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มที่นำไปแอนนีลที่อุณหภูมิ 150°C และ 250°C ในอากาศเป็นเวลา 30 นาที.....42
รูปที่ 5.14 (ก) แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง ZnSe ที่เตรียมโดยวิธี CBD และ (ข) แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธี CBD.....44
รูปที่ 5.15 แสดงการเปรียบเทียบแบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์ม ZnS ก่อนและหลังแอนนีลที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 30 นาที.....45
รูปที่ 5.16 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnS.....45
รูปที่ 5.17 แสดงการเปรียบเทียบแบบอย่างการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง ZnS และผงตะกอน ZnS.....46
รูปที่ 5.18 แสดงผลของ EDX ของฟิล์มที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ $ZnSO_4$ 0.4 0.2 และ 0.1 M ตามลำดับ.....48
รูปที่ 5.19 แสดงผลของ EDX ของฟิล์มที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ $(NH_2)_2$ 25 20 และ 15 % ตามลำดับ.....49
รูปที่ 5.20 แสดงผลของ EDX ของฟิล์มที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ NH_3 25 20 และ 15 % ตามลำดับ.....50
รูปที่ 5.21 แสดงผลของ EDX ของฟิล์มที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของ $SC(NH_2)_2$ 0.15 0.1 และ 0.04 M ตามลำดับ.....51

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ หน้า

รูปที่ 5.22 แสดงผลของ EDX ของฟิล์มที่ไม่แอนนีล และแอนนีลที่ 150°C และ 250°C ในอากาศเป็นเวลา 30 นาที ตามลำดับ.....52

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย