

## บทที่ 3

### การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์โดยกระบวนการโซล-เจล

#### 3.1 กระบวนการโซล-เจล [6]

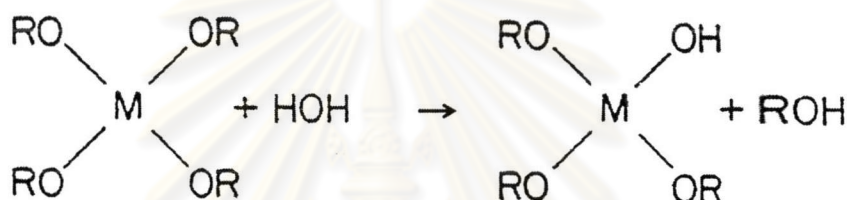
กระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดไฮโดรไลซิส (hydrolysis) การควบแน่น (condensation) และการเกิดเจล คำว่า โซล หมายถึง อนุภาคคอลลอยด์ของสารผสมที่เป็นของแข็ง ซึ่งมีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 1 ถึง 1,000 นาโนเมตร สามารถทำให้เกิดการกระเจิงของแสงแต่ไม่ตกตะกอน ส่วนคำว่า เจล หมายถึง ของแข็งที่กระจายตัวในตัวกลางซึ่งเป็นของเหลว มีลักษณะเป็นของแข็งที่ยืดหยุ่นได้หรือกึ่งของแข็ง

กระบวนการโซล-เจล เริ่มจากใช้สารตั้งต้นที่เป็นโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide,  $M(OR)_x$ ) ละลายในตัวกลางที่เป็นสารอินทรีย์ จากนั้นจะถูกไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) ด้วยน้ำ ตามด้วยการเกิดโพลิเมอร์ (polymerization) โดยอาศัยการควบแน่นของสารประกอบหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl,  $-MOH$ ) และสารประกอบหมู่อัลคอกซี (alkoxy group,  $-MOR$ ) ทำให้ขนาดของอนุภาคคอลลอยด์ใหญ่ขึ้น จนกระทั่งเกิดเจลของโลหะออกไซด์ในที่สุด และเมื่อนำไปกำจัดสารละลายออกโดยการให้ความร้อน จะได้ผลิตภัณฑ์ออกไซด์ที่เสถียรเรียกว่า xerogel

กระบวนการสังเคราะห์ xerogel นี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นแรกเรียกว่า pregelation เป็นขั้นที่สารตั้งต้นเกิดการไฮโดรไลซิส และการเกิดโพลิเมอร์โดยผ่านการควบแน่นจนเกิดเจล ในการเกิดการควบแน่นและการเกิดโพลิเมอร์นี้ สารประกอบหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งได้จากการเกิดไฮโดรไลซิส ทำปฏิกิริยากับสารประกอบหมู่อัลคอกซี เกิดเป็นสารประกอบหมู่เมทัลออกเซน (metaloxanes,  $M-O-M$ ) ดังรูปที่ 3.1 และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงเป็นสมการได้ดังนี้

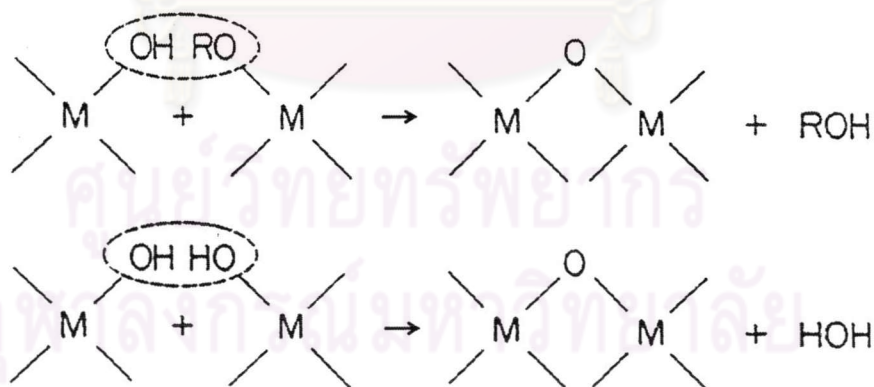


ขั้นที่สองเรียกว่า postgelation ในขั้นนี้เป็นการทำให้แห้งและการแคลไซน์ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดในขั้นนี้ประกอบด้วย การคายตัวของน้ำ การระเหยของสารละลาย การคายตัวของสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่ ทำให้เกิดแรงคาปิลารีสูง แรงนี้เกิดจากความแตกต่างระหว่างผิวรอยต่อของของแข็งกับไอ และของแข็งกับของแข็ง ทำให้เกิดความแตกต่างของความดันภายในโครงสร้างของเจล โครงตาข่ายจึงถูกอัดกันมากที่ผิวนอกของพื้นผิว ความเค้นที่แตกต่างกันทำให้เกิดการแตกร้าวขึ้น ดังรูปที่ 3.2



### Partial Hydrolysis

(ก)



### Condensation Polymerization

(ข)

รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเกิดโพลีเมอร์ (ก) การไฮโดรไลซิส (ข) การควบแน่น



รูปที่ 3.2 แสดงผิวด้านนอกของเจลที่มีความเด่นแตกต่างกันจนทำให้เกิดรอยร้าว

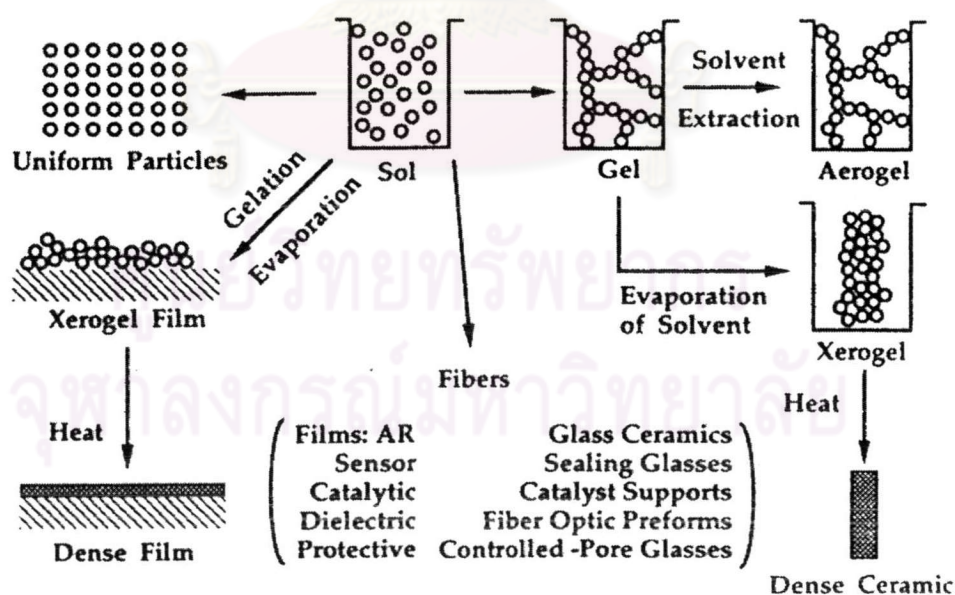
เนื่องจากการแตกกิ่งและการเชื่อมขวางของโพลีเมอร์ที่เกิดขึ้น มีผลต่อรูพรุนของเจลและสมบัติของผลิตภัณฑ์หลังจากการแคลไซน์ ดังนั้นในขั้นที่หนึ่งจึงเป็นตัวกำหนดโครงสร้างเริ่มต้นของเจลที่เกิดขึ้นและผลิตภัณฑ์สุดท้าย ถ้าอัตราเกิดการไฮโดรไลซิสเกิดช้ากว่าการควบแน่นเจลที่เกิดขึ้นจะมีสายโซ่โพลีเมอร์ที่มีการแตกกิ่ง และเกิดการเชื่อมขวางมากซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้แข็งแรงมาก และรูพรุนจะมีขนาดกลางถึงขนาดใหญ่ ในทางตรงกันข้ามถ้าอัตราการเกิดไฮโดรไลซิสเกิดได้ใกล้เคียงหรือเร็วกว่าการเกิดการควบแน่น เจลที่เกิดขึ้นจะมีสายโพลีเมอร์ที่มีการแตกกิ่งและการเชื่อมขวางน้อย เมื่อแคลไซน์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเปราะและเกิดการยุบตัว ส่งผลให้เกิดรูพรุนขนาดเล็ก

แม้ว่าสารเริ่มต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจล นี้จะเป็นโลหะอัลคอกไซด์ก็ตาม แต่ในความเป็นจริงแล้ว สารเริ่มต้นที่ใช้ในเทคนิคนี้มีได้มากมาย รวมทั้งสามารถใช้เกลืออนินทรีย์เป็นสารเริ่มต้นได้เช่นเดียวกัน แต่กระบวนการเริ่มต้นในเตรียมโซลจะแตกต่างกัน ซึ่งสามารถจำแนกการเตรียมได้เป็น 2 วิธี ตามสารเริ่มต้นที่ใช้ กล่าวคือหากเป็นสารละลายโลหะอัลคอกไซด์สามารถเตรียมได้จากการทำละลายด้วยตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ แต่หากสารเริ่มต้นเป็นเกลืออนินทรีย์แล้วสามารถเตรียมได้จากการทำละลายด้วยน้ำกลั่น สำหรับงานวิทยานิพนธ์นี้ได้ใช้สารเริ่มต้นที่เป็นโลหะอัลคอกไซด์จึงใช้เอทานอล ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์

ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากกระบวนการโซล-เจล นั้นมีการขึ้นรูปได้หลายวิธี เช่น การขึ้นรูปแบบผง ก้อน เส้นใย และแผ่นฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 3.3 สำหรับงานวิทยานิพนธ์นี้สนใจการขึ้นรูปแบบแผ่นฟิล์มบาง โดยใช้วิธีการจุ่มเคลือบฟิล์ม (dip coating) ซึ่งสารละลายเจลที่เหมาะสมกับการทำฟิล์มด้วยวิธีการจุ่มเคลือบฟิล์มนี้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ ความหนืด (viscosity) ของสารละลาย อุณหภูมิที่ใช้ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดเจล ซึ่งพารามิเตอร์เหล่านี้มีผลต่อขนาดอนุภาค ความเป็นเอกพันธ์และสมบัติเฉพาะของผลิตภัณฑ์

ข้อดีของการเตรียมผลิตภัณฑ์โดยกระบวนการโซล-เจล คือ

- (1) สามารถควบคุมส่วนผสมและโครงสร้างระดับนาโนสเกลได้ง่าย โดยการเติมสารเจือลงไปในส่วนประกอบประเภท organometallic ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการโซล-เจล
- (2) ฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น และไม่จำกัดขนาดของฟิล์ม
- (3) วัสดุที่เตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล มีหลายรูปแบบเช่น ผง ฟิล์มบาง ก้อน และเส้นใย ดังแสดงในรูปที่ 3.3
- (4) ระบบที่เตรียมโดยเทคนิคโซล-เจลนั้น ไม่ต้องใช้ระบบสุญญากาศ ซึ่งมีต้นทุนสูง



รูปที่ 3.3 แสดงการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์แบบต่าง ๆ จากเทคนิคโซล-เจล [6]

มีผู้ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มโดยกระบวนการโซล-เจลเป็นจำนวนมาก และมีนักวิจัยบางกลุ่มสนใจการเจือสารกึ่งตัวนำ และเฉพาะเจาะจงไปที่ผลึกแคดเมียมซัลไฟด์ฝังตัวลงในสารเจลาประเภทอลูมิเนต และซิลิเกต โดย Cordoncillo และคณะ [7] ได้เตรียมผลึกนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ที่ฝังตัวอยู่ในซิลิกาเมทริกซ์ สารที่เตรียมได้มีคุณสมบัติโปร่งแสงและสีใส โดยมีสารตั้งต้นจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  และ  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 350 500 750 และ 1,000 °C และศึกษาผลทางกายภาพ เช่น การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ด้วยเครื่องมือ XRD ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มเป็นต้น ต่อมา Parvathy และคณะ [8] ได้ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของแคดเมียมซัลไฟด์ โดยเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมออกไซด์ที่ฝังตัวอยู่ใน silica xerogel โดยกระบวนการโซล-เจล และใช้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ไหลผ่านฟิล์มที่เตรียมขึ้นเพื่อเปลี่ยนแคดเมียมออกไซด์เป็นแคดเมียมซัลไฟด์ โดยให้อัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 1 บาร์ต่อชั่วโมง พบว่าจะต้องใช้เวลาอย่างน้อย 1 ชั่วโมง ในการผ่านแก๊ส ที่อุณหภูมิ 150 °C จึงจะเกิดผลึกแคดเมียมซัลไฟด์ และเมื่อใช้เวลานานแก๊สตั้งแต่ 1-1.5 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และจะคงที่ตั้งแต่ 1.5 ชั่วโมงขึ้นไป

จากนั้นได้มีผู้วิจัยทำฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์บน  $\text{SiO}_2$  (20%)- $\text{TiO}_2$  (80%) โดยการจุ่มเคลือบฟิล์ม [9] และงานวิจัยที่ศึกษาผลของสาร formamide และ N, N-dimethylformamide ซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งของแคดเมียมซัลไฟด์ ที่ฝังตัวในซิลิกาเมทริกซ์ [10] สำหรับงานวิจัยที่กล่าวมาทั้งหมดอยู่ในช่วงต้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 1995-1999 นั้น มีการมุ่งเน้นการเจือสารลงในซิลิกอนไดออกไซด์เมทริกซ์และศึกษาสมบัติทางกายภาพ หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2002 ได้มีผู้เริ่มสนใจสารตั้งต้น เจลอีกตัวก็คือ อลูมิเนต และศึกษาสมบัติการเปล่งแสงโดยการกระตุ้นด้วยแสง โดย Katia และคณะ [11] เตรียมวัสดุเรืองแสงคือ  $\text{Eu}^{3+}$  ฝังตัวอยู่ในอลูมินาเมทริกซ์ โดยกระบวนการโซล-เจล ทั้งแบบ non-hydrolytic (เกิดการควบแน่นของ aluminum chloride ด้วย diisopropyl ether) และแบบ hydrolytic (ปฏิกิริยาของ aluminum chloride กับ aqueous  $\text{NH}_3$ ) ต่อมา Valenta และคณะ [5] ได้ศึกษาการเรืองแสงโดยไฟฟ้าของฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์ที่ฝังตัวอยู่ในอลูมินาเมทริกซ์ เตรียมโดยกระบวนการโซล-เจล โดยงานวิจัยนี้มีประโยชน์ต่อการพัฒนาเป็นอุปกรณ์เรืองแสง ต่าง ๆ ในอนาคตได้ ดังนั้นงานวิทยานิพนธ์นี้จึงได้ศึกษาและสร้างฟิล์มตามโครงสร้างของ Valenta และคณะ

### 3.2 การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์โดยกระบวนการโซล-เจล

กระบวนการเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์ มีหลายวิธีด้วยกันเช่น vacuum evaporation, sputtering, chemical vapor deposition, chemical bath deposition และโซล-เจล ซึ่งในงานวิทยานิพนธ์นี้สนใจศึกษาในแคดเมียมซัลไฟด์ที่ฝังตัวอยู่ในฟิล์มบางซึ่งเป็นวัสดุไดอิเล็กทริก เพื่อนำไปประยุกต์เป็นสิ่งประดิษฐ์เรืองแสงโดยไฟฟ้า โดยมีขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางดังนี้

#### 3.2.1 การเตรียมสารละลายสำหรับทำฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์

การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์โดยกระบวนการโซล-เจล มีสารตั้งต้นเป็นโลหะอัลคอกไซด์ คือ Aluminum isopropoxide ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ) และ Cadmium acetate Dihydrate ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ละลายในตัวกลางสารอินทรีย์ Ethyl Alcohol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) โดยใช้เครื่องกวนสารแม่เหล็ก (magnetic stirrer) เพื่อให้สารละลายเข้ากันได้ดี การเตรียมสารละลายจะต้องทำภายใต้ระบบปิดที่มีไนโตรเจน เนื่องจากสภาวะบรรยากาศนั้นออกซิเจนและความชื้นจะทำปฏิกิริยากับสารละลาย

เนื่องจากการเตรียมฟิล์มโดยวิธีการจุ่มเคลือบฟิล์มนั้น ความหนาของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับความหนืดของสารละลาย ดังนั้นจึงพิจารณาหาอัตราส่วนโมลของสารตั้งต้นที่มีความหนืดของสารละลายมากที่สุด โดยเตรียมสารละลายที่มีอัตราส่วนโมลของ Cd:Al เท่ากับ 0:4 0.5:4 1:4 2:4 และ 3:4 แล้วนำไปวัดหาค่าความหนืดด้วยเครื่อง Viscometer

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย ที่มีความเข้มข้น  $a$  โมลต่อลิตร จำนวน  $y$  cc หามวลของสารที่ต้องใช้จากสมการที่ 3.4

$$a = \frac{m}{M} \quad (3.4)$$

- เมื่อ  $a$  คือ จำนวนโมล  
 $m$  คือ มวลสาร หน่วยเป็น กรัม  
 $M$  คือ มวลโมเลกุล

หากต้องการสารละลายจำนวน  $y$  cc จะต้องตวงสารจำนวน  $\frac{m \times y}{1,000}$  กรัม และได้แสดงผลการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในอัตราส่วนโมลต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารในการเตรียมฟิล์ม ที่อัตราส่วนโมลต่าง ๆ กัน

อัตราส่วนโมล	ความเข้มข้น	ปริมาณของสาร	ปริมาณของสาร	ปริมาตร
Cd:Al	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CdO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CdO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	(Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> )	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)
(mol)	(mol/l)	(g)	(g)	(cc)
0:4	0.09	0	0.74	10
0.5:4	0.09	0.12	0.74	10
1:4	0.09	0.24	0.74	10
2:4	0.09	0.45	0.74	10
3:4	0.09	0.72	0.74	10
4:4	0.09	0.96	0.74	10

ในงานวิทยานิพนธ์นี้ได้พบว่าอัตราส่วนโมลที่เหมาะสมของ Cd:Al เท่ากับ 1:4 (ผลการวัดและการวิเคราะห์ความหนืดเพื่อหาอัตราส่วนโมลที่เหมาะสมได้แสดงไว้ในบทที่ 4) ดังนั้นจึงทำการเตรียมฟิล์มด้วยอัตราส่วนโมลของ Cd:Al เท่ากับ 1:4 ที่ความเข้มข้นของ Cadmium acetate Dihydrate เท่ากับ 0.03 0.06 0.09 0.12 0.15 0.18 และ 0.21 โมลต่อลิตร ปริมาณสารที่ใช้ในแต่ละความเข้มข้นในการเตรียมสารละลายแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

ศูนย์วิจัยชีววิทยาการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณสารในการเตรียมฟิล์ม ที่อัตราส่วนโมล Cd:Al เท่ากับ 1:4 โดยมีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน

ความเข้มข้น (mol/l) (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CdO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	ปริมาณของสาร(g) (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CdO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	ปริมาณของสาร(g) (Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> )	ปริมาตร (cc) (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)
0.03	0.32	0.98	40
0.06	0.64	1.96	40
0.09	0.96	2.94	40
0.12	1.28	3.92	40
0.15	1.60	4.90	40
0.18	1.92	5.88	40
0.21	2.24	6.86	40

### 3.2.2 การเตรียมแผ่นรองรับ

สำหรับงานวิทยานิพนธ์นี้มีการเตรียมฟิล์มบนแผ่นรองรับ 2 ชนิด คือ กระจกโซดา-ไลม์ (soda-lime glass) และ แผ่นซิลิกอน (type n<sup>+</sup>) ซึ่งก่อนนำแผ่นรองรับไปจุ่มเคลือบฟิล์มนั้นต้องทำความสะอาด ดังนี้

ขั้นตอนการทำความสะอาดกระจกโซดา-ไลม์ มีดังนี้

- (1) นำกระจก (ขนาดที่ใช้สำหรับงานวิทยานิพนธ์นี้เท่ากับ 2x2.5 cm<sup>2</sup>) ล้างด้วยน้ำยาล้างจาน แล้วล้างออกด้วยน้ำกลั่น
- (2) เป่ากระจกให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน
- (3) แช่กระจกในกรดโครมิกเข้มข้น (Chromic acid) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- (4) ล้างกระจกในน้ำดีไอออนไนซ์ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก จนสะอาดเป็นเวลา 15 นาที
- (5) เป่ากระจกให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

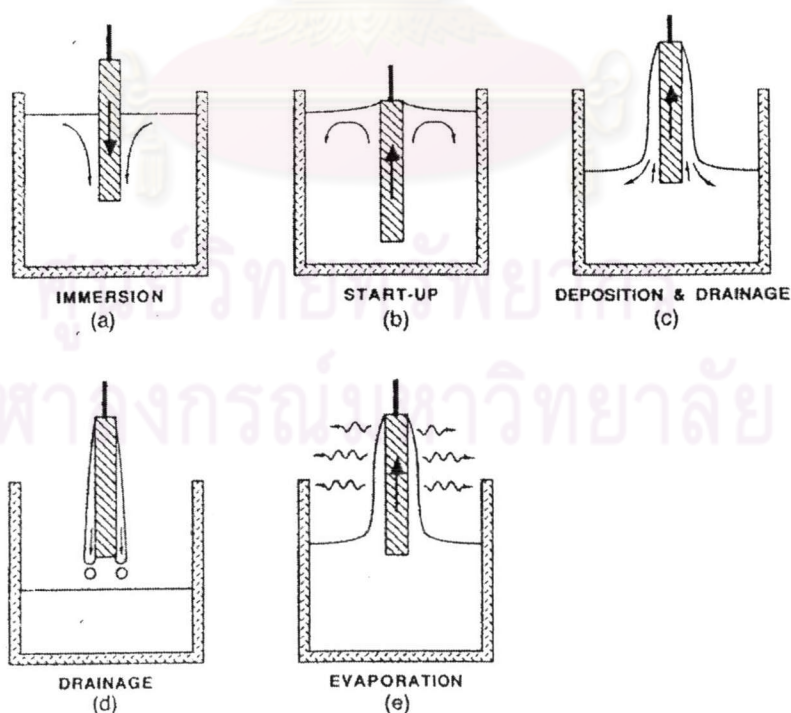


ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนมีดังนี้

- (1) นำแผ่นซิลิกอน (ขนาดที่ใช้สำหรับงานวิทยานิพนธ์นี้เท่ากับ  $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ) ใส่ในไตรคลอโรเอธิลีน (Trichloroethylene, TCE) สั้่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที
- (2) ล้างแผ่นซิลิกอนในน้ำดีไอออนไนซ์ ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
- (3) นำแผ่นซิลิกอนใส่ใน แอซีโตน ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) สั้่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างในน้ำดีไอออนไนซ์ ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที
- (4) นำแผ่นซิลิกอนใส่ใน เมทานอล ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) สั้่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างในน้ำดีไอออนไนซ์ ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที

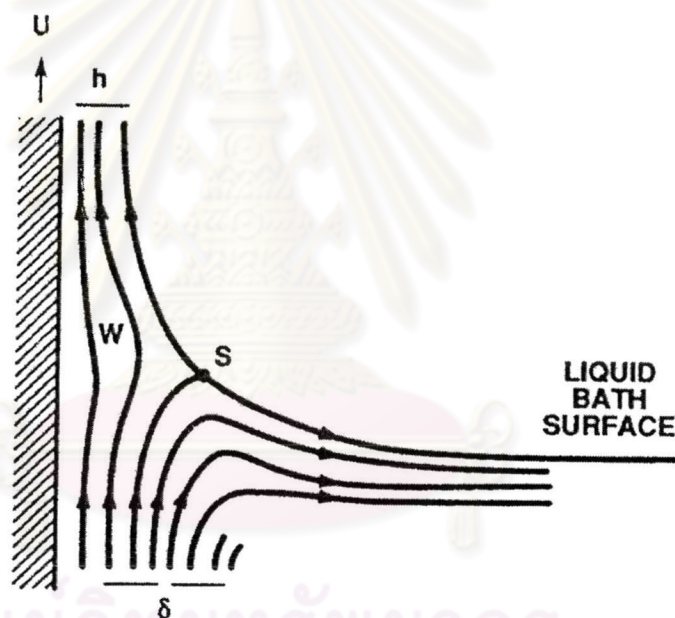
### 3.2.3 การเตรียมฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์โดยวิธีการจุ่มเคลือบฟิล์ม (Dip coating)

Scriven [6] ได้แบ่งกระบวนการจุ่มเคลือบฟิล์มไว้ 5 ขั้นตอน คือ (a) การจุ่ม (immersion) (b) เริ่มดึง (start up) (c) ดึง (d) สารละลายไหลจากแผ่นรองรับตกลงสู่อ่างสารละลาย (e) การระเหยของตัวทำละลาย เนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้เป็นแอลกอฮอล์ จึงทำให้เกิดการระเหยของตัวทำละลายได้ง่าย ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 กระบวนการจุ่มเคลือบฟิล์ม ทั้ง 5 ขั้นตอน [6]

ขณะที่แผ่นรองรับกำลังเคลื่อนที่ สามารถแยกพิจารณาสารละลายออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่อยู่ด้านในติดกับแผ่นรองรับ ซึ่งเคลื่อนที่ขึ้นตามแผ่นรองรับ และส่วนที่อยู่ด้านนอกเคลื่อนที่ลงมาในอ่างสารละลาย ดังรูปที่ 3.5 ดังนั้นความหนาของฟิล์มจึงสัมพันธ์กับ stream line ที่แบ่งแยกชั้นการเคลื่อนที่ของสารละลายที่เคลื่อนที่ตามและสวนทางกับแผ่นรองรับ โดยแรงที่มีอิทธิพล คือ แรงเนื่องจากความหนืด (viscous drag) ที่ทำให้สารละลายเคลื่อนที่ตามแผ่นรองรับ แรงโน้มถ่วงของโลก (gravitation force) แรงตึงผิว (surface tension) แรงเฉื่อย (inertial force) ของของเหลว



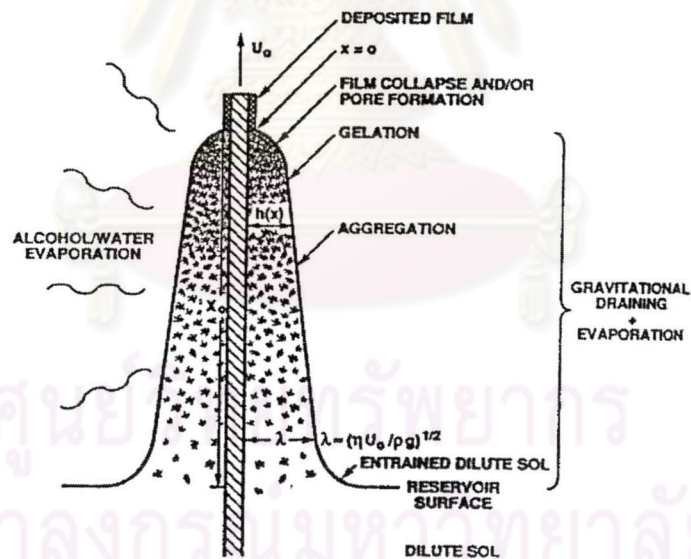
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.5 แสดงรูปแบบการไหลที่มีความต่อเนื่องขณะจุ่มเคลือบฟิล์ม โดย  $U$  คือ ความเร็วของการจุ่ม  $S$  คือ จุดหยุดนิ่งของสารละลาย (stagnation point)  $\delta$  คือ ชั้นรอยต่อ (boundary layer)  $h$  คือ ความหนาของฟิล์ม [6]

พิจารณาความหนาของฟิล์มซึ่งแปรผันตรงกับแรงเนื่องจากความหนืด ( $h \propto (\eta U / \rho g)^{1/2}$ ) และ แรงโน้มถ่วงของโลก ( $\rho g h$ ) [6] ดังแสดงความสัมพันธ์ ในรูปที่ 3.6 และ สมการที่ 3.5 ได้ดังนี้

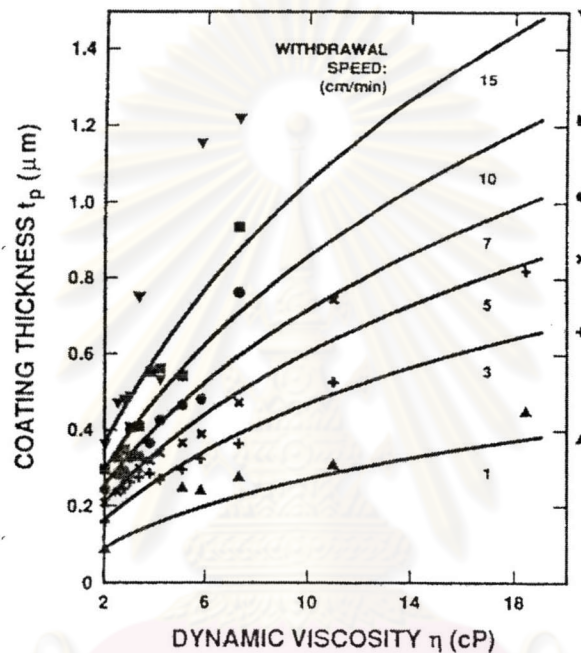
$$h = c (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (3.5)$$

- เมื่อ  $\eta$  คือ ความหนืดของเหลว  
 $U$  คือ อัตราเร็วในการดึง  
 $c$  คือ ค่าคงที่  
 $\rho$  คือ ความหนาแน่นของสารละลาย  
 $h$  คือ ความหนาของฟิล์ม  
 $g$  คือ ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วงของโลก



รูปที่ 3.6 แผนภาพแสดงกระบวนการจุ่มเคลือบฟิล์ม และการเกิดฟิล์มขณะที่มีการไหล การระเหย และการควบแน่นของตัวทำละลาย [6]

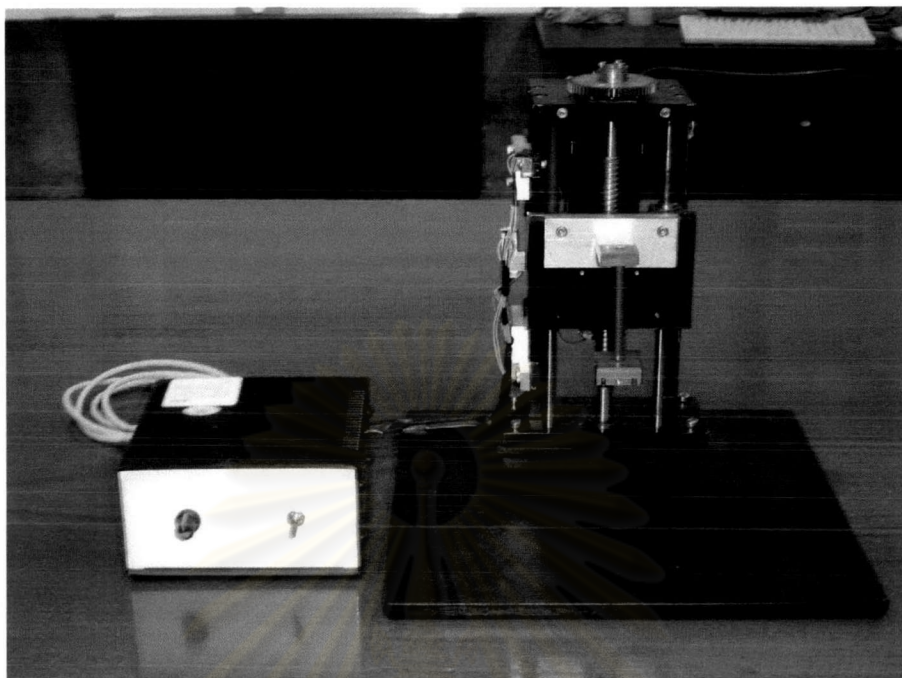
จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของการเคลือบฟิล์มกับความหนืดของสารละลายซิลิเกต (silicate) ซึ่งมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยดึงแผ่นรองรับกระจกด้วยอัตราเร็วต่างกันตั้งแต่ 1-15 เซนติเมตรต่อนาที (Strawbridge และ James, 1986 : 366-372 อ้างถึงใน Brinker และ Scherer, 1990 : 791 [6] ) ผลแสดงดังรูปที่ 3.7



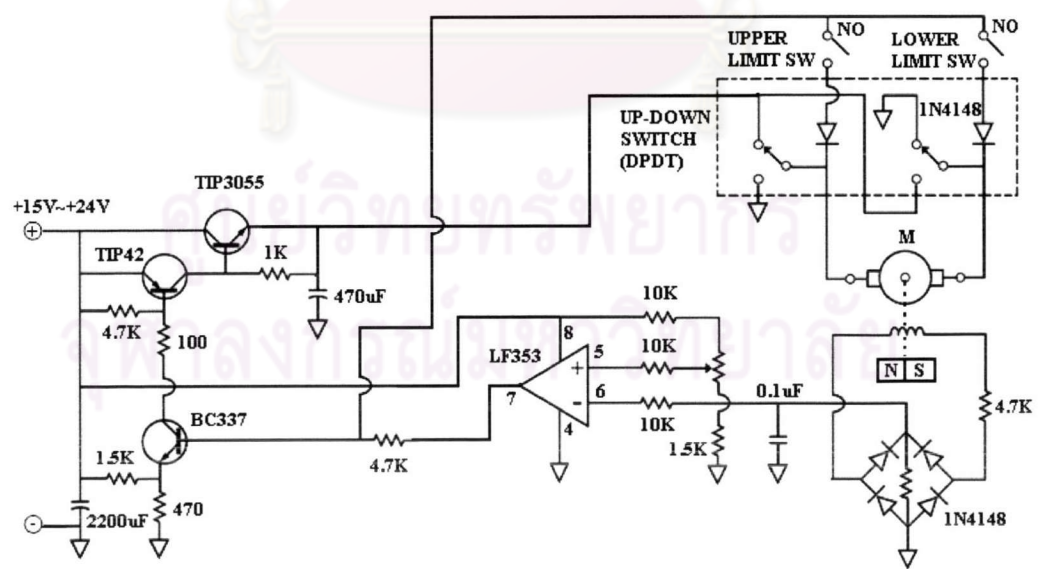
รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มกับความหนืด ที่ดึงฟิล์มด้วยอัตราเร็วต่างกัน [6]

จากกราฟในรูปที่ 3.7 แสดงว่าความหนาของฟิล์มแปรผันตรงกับความหนืดของสารละลาย และอัตราเร็วของการดึงฟิล์ม ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ (3.5)

สำหรับงานวิทยานิพนธ์นี้ได้สร้างเครื่องปรับเลี่ยนขึ้นลงเพื่อจุ่มเคลือบฟิล์มโดยอาศัยการทำงานของ DCมอเตอร์ ดังรูปที่ 3.8 ซึ่งสามารถควบคุมอัตราเร็วของการปรับเลี่ยนขึ้นลง โดยการควบคุมอัตราเร็วของมอเตอร์ด้วยวงจรถวลีทรอนิกส์ ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.8 แสดงเครื่องจุ่มเคลือบฟิล์ม ซึ่งขับเคลื่อนด้วย DCมอเตอร์



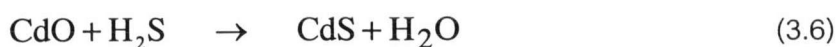
รูปที่ 3.9 แสดงวงจรอิเล็กทรอนิกส์ควบคุมการขับมอเตอร์

หลักการการทำงานของวงจรควบคุมความเร็วมอเตอร์ไฟฟ้ากระแสตรง ดังรูปที่ 3.9 จะอาศัยออปเปอเรชันนอล แอมพลิไฟเออร์ (operational amplifier) หรือ ออปแอมป์ทำหน้าที่เปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าระหว่างขาอินพุตทั้งสองขา (ขา 5 และ ขา 6) ถ้าความต่างศักย์ที่ขาเอาต์พุต (ขา 7) เป็นลบ มอเตอร์จะไม่ทำงานเนื่องจากไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวมัน แต่ถ้าความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก มอเตอร์จะหมุนเนื่องจากมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน โดยจะมีทรานซิสเตอร์ 3 ตัว ต่อวงจรดังรูป ทำหน้าที่เป็นตัวขับเคลื่อนกระแสไฟฟ้าให้มอเตอร์ (driver) จากรูปจะมีสวิตช์โยก 2 ทาง และ 2 ขั้ว (double pole double throw, DPDT) เมื่อโยกสวิตช์นี้ ศักย์ไฟฟ้าที่ให้มอเตอร์จะกลับขั้วกันทำให้มอเตอร์กลับทิศการหมุนเพื่อให้การทำงานของเครื่องจุ่มเคลือบฟิล์มสามารถตั้งขึ้นและตั้งลงได้ และที่ปลายทั้งสองด้านของเครื่องตั้งจะมีสวิตช์ลิมิต (limit switch) เมื่อสวิตช์ถูกโยกมอเตอร์จะหยุดหมุนเพื่อไม่ให้เครื่องตั้งหลุดออกจากตำแหน่งที่ตั้งไว้ ส่วนความเร็วของมอเตอร์สามารถที่จะควบคุมได้โดยอาศัยทาโคร (tachro) ที่ติดมากับมอเตอร์ ทำหน้าที่ให้กำเนิดสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับเมื่อมอเตอร์หมุน และถูกส่งไปที่ส่วนของวงจรที่เป็นวงจรไดโอดบริดจ์เพื่อเปลี่ยนเป็นไฟฟ้ากระแสตรงส่งไปที่ขา 6 ของออปแอมป์เพื่อใช้เปรียบเทียบกับศักย์ไฟฟ้าที่ขา 5 ที่ได้จากการหมุนตัวต้านทานปรับค่าได้ ดังนั้นถ้าเราหมุนตัวต้านทานปรับค่าได้จนศักย์ไฟฟ้าที่ขา 6 มีค่ามากขึ้น มอเตอร์ก็จะหมุนเร็วขึ้นด้วย ทำให้เราสามารถควบคุมความเร็วของมอเตอร์ได้

ทำการจุ่มเคลือบฟิล์มโดยนำแผ่นรองรับกระจกโซดา-ไลม์และแผ่นซิลิกอน ที่ทำความสะอาดแล้วตามหัวข้อ 3.2.2 ยึดด้วยตัวจับของเครื่องจุ่มเคลือบฟิล์ม ตั้งฟิล์มด้วยความเร็ว 6 เซนติเมตรต่อนาที ในสารละลายที่เตรียมในหัวข้อ 3.2.1 ภายใต้ระบบปิดที่มีไนโตรเจน ฟิล์มที่อุณหภูมิ 80 °C แล้วนำมาจุ่มเคลือบฟิล์มซ้ำจำนวน 10 ครั้ง หลังจากนั้นก็นำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สุดท้ายเราจะได้ฟิล์มที่มี แคดเมียมออกไซด์ (CdO) ฝังตัวอยู่ในอะลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เมทริกซ์

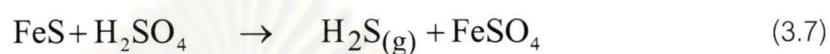
### 3.2.4 การเปลี่ยนฟิล์ม CdO เป็น CdS

การเตรียมฟิล์มที่ได้จากหัวข้อ 3.2.3 คือ แคดเมียมออกไซด์ (CdO) ฝังตัวอยู่ในอะลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)เมทริกซ์ แต่เราต้องการฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์ ดังนั้นจึงต้องนำฟิล์มที่ได้ไปผ่านแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) ในระบบปิดที่อุณหภูมิ 120 °C ดังสมการที่ 3.6

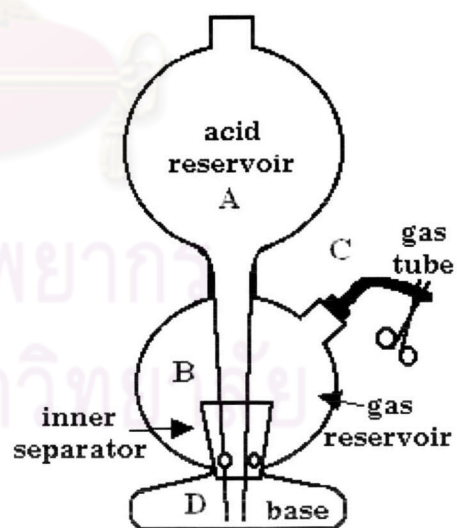
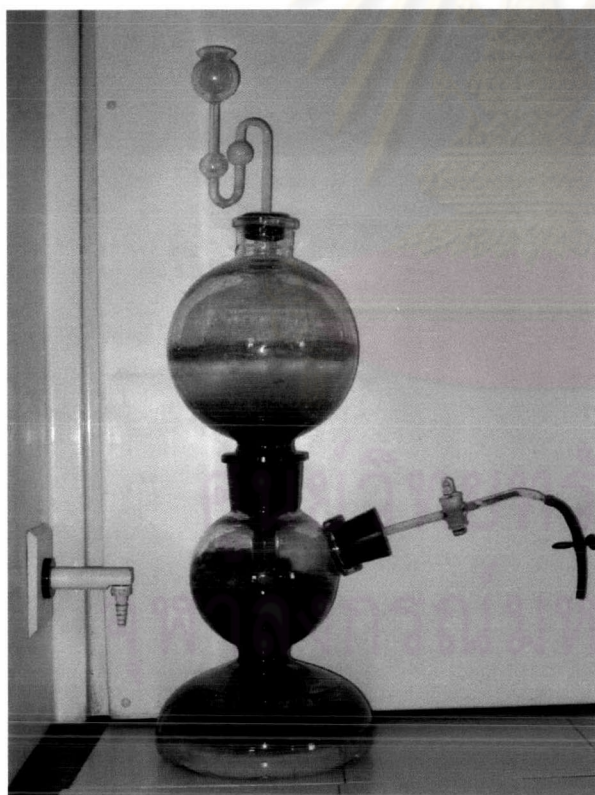


การผ่านแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนฟิล์มที่อุณหภูมิ 120 °C ในระบบปิด ทำให้น้ำที่ได้จากปฏิกิริยาระเหย ดังนั้นเราจะได้ฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์

ในการทดลองมีความจำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ในปริมาณมาก แต่เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีราคาสูง ดังนั้นเราจึงต้องเตรียมในห้องปฏิบัติการ โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างไฮดรอนซัลไฟด์กับกรดซัลฟิวริก ดังแสดงในสมการที่ 3.7



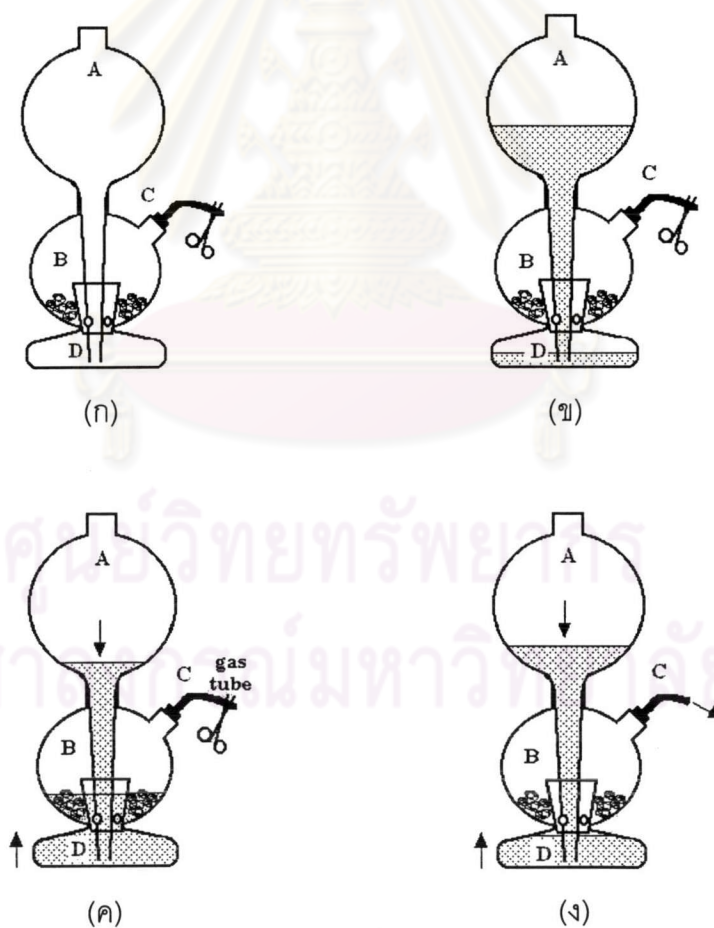
การเตรียมแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ นั้นจะต้องเตรียมโดยใช้อุปกรณ์ คือ Kipp Gas Generator ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 Kipp gas generator สำหรับเตรียมแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

การเตรียมแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยใช้ Kipp gas generator มีขั้นตอนดังนี้

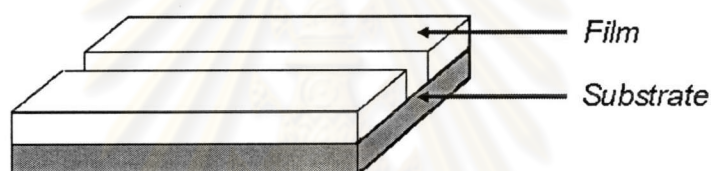
- (1) เติม FeS ลงไปในส่วน B ของ Kipp gas generator ดังรูปที่ 3.11(ก)
- (2) เติมกรด  $H_2SO_4$  เข้มข้น 6 โมลต่อลิตร ลงไปในส่วน A โดยกรดจะไหลผ่านแท่งแก้วกลวงลงมายังส่วน D ดังรูปที่ 3.11(ข) และท่วมไปยังส่วน B ซึ่งบรรจุ FeS อยู่
- (3) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง FeS กับ  $H_2SO_4$  ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ขึ้นบริเวณ B ขณะที่ยังปิดท่อแก๊สที่จุด C อยู่ ทำให้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงและดันกรด  $H_2SO_4$  ให้ไหลย้อนกลับไปยังบริเวณ A ดังรูปที่ 3.11(ค) เป็นการหยุดปฏิกิริยา
- (4) เมื่อเปิดท่อแก๊สที่จุด C นำแก๊สออกไปใช้จะทำให้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง กรด  $H_2SO_4$  ก็สามารถไหลมายังส่วน D และ B ได้อีกดังรูปที่ 3.11(ง) ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้อย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 3.11 แสดงขั้นตอนการเตรียมแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

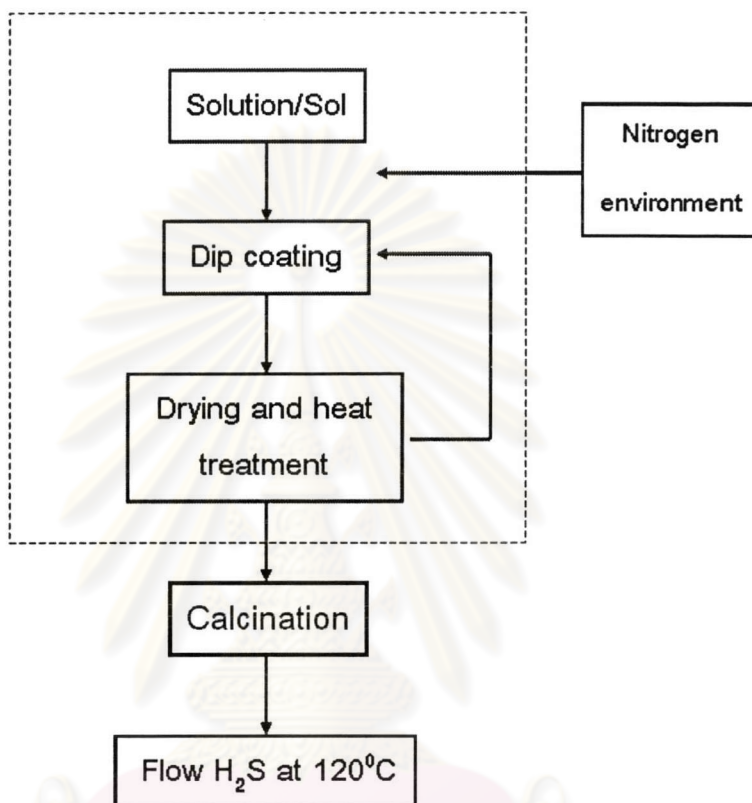


เมื่อเตรียมระบบสำหรับผลิตแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เรียบร้อยแล้ว นำแก๊สที่ได้ไหลผ่านฟิล์มที่เตรียมไว้อย่างต่อเนื่อง ภายในระบบปิดที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำฟิล์มที่เตรียมบนแผ่นรองรับกระจกไซตา-ไลม์ ไปวัดความหนาของฟิล์มด้วยเครื่อง Dektak โดยต้องขีดฟิล์มด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเพื่อเตรียมสำหรับนำไปวัดความหนาดังรูปที่ 3.12 ซึ่งจะกล่าวอีกครั้ง ในบทที่ 4 วิเคราะห์ส่วนประกอบธาตุด้วย Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) และนำผงเจลที่เตรียมโดยขั้นตอนเดียวกับฟิล์มแต่แตกต่างกันที่ไม่ทำการจุ่มเคลือบฟิล์ม ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของแคดเมียมซัลไฟด์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) และวัดขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM)



รูปที่ 3.12 แสดงลักษณะการขีดฟิล์มด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น เพื่อนำไปวัดความหนาดด้วยเครื่อง Dektak

กระบวนการเตรียมฟิล์มแคดเมียมซัลไฟด์ สามารถสรุปเป็นแผนภาพดังรูปที่ 3.13 โดยภายในกรอบเส้นประแสดงการเตรียมฟิล์มภายใต้สภาวะไนโตรเจน ดังนี้



รูปที่ 3.13 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์ม

### 3.2.5 การเตรียมฟิล์มเพื่อนำไปวัดลักษณะสอกระแส-ความต่างศักย์

ฟิล์มที่เตรียมบนแผ่นซิลิกอนในหัวข้อ 3.2.4 นั้นจะมีเนื้อฟิล์มทั้งสองหน้าของแผ่นรองรับ ดังนั้นเราต้องทำการขีดฟิล์มด้านหนึ่งออกก่อน โดยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น นำแผ่นซิลิกอนด้านที่มีฟิล์มไปสเปคโตรริงฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide, ITO) ซึ่งมีคุณสมบัติโปร่งแสงและนำไฟฟ้า ดังนั้นโครงสร้างของฟิล์มที่จะนำไปวัดลักษณะสอกระแส-ความต่างศักย์ คือ Si/CdS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ITO ทำการติดขั้วลวดทองโดยการเงิน บน Si และ ITO ของโครงสร้างของฟิล์มดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 แสดงโครงสร้างของฟิล์มสำหรับวัดลักษณะสอกระแส-ความต่างศักย์

นำโครงสร้างของฟิล์มดังรูปที่ 3.14 ไปวัดลักษณะสอกระแส-ความต่างศักย์ โดยให้ศักย์ไฟฟ้าลบแก่ซิลิกอนและศักย์ไฟฟ้าบวกแก่อินเดียมทินออกไซด์ (ไบแอสแบบตรง) ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่ให้นั้นมีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 25 โวลต์ แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านโครงสร้างของฟิล์ม ซึ่งจะพิจารณาเฉพาะขนาดของกระแสไฟฟ้าเท่านั้น โดยไม่สนใจทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าจากนั้นก็สลับขั้วโดยให้ศักย์ไฟฟ้าบวกแก่ซิลิกอนและศักย์ไฟฟ้านลบแก่อินเดียมทินออกไซด์ (ไบแอสแบบกลับ) แล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านโครงสร้างของฟิล์มเช่นเดียวกับการไบแอสแบบตรง