บทที่ 5

การเตรียมฟิล์มบาง CdS โดยเทคนิคการ อาบด้วยสารเคมี (Chemical Bath Deposition : CBD)

วิธีการของ CBD คือ วิธีการที่จุ่มแผ่นรองรับในอ่างสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของแคดเมี่ยม เช่น $CdSO_4$, $CdCl_2$, $CdCH_3COOH$ เป็นต้น และไทโอยูเรีย ($SC(NH_2)_2$) ที่จะแตกตัวให้อิออนของซัลไฟด์ที่อุณหภูมิต่ำในสารละลายที่เป็นเบส PH>9 กระบวนการเคลือบฟิล์มมีพื้นฐานจากการปลดปล่อย Cd^{+2}และ S^{-2} ในสารละลายอย่างช้าๆ โดยที่ Cd^{+2} จะแตกตัวมาจากเกลือของแคดเมี่ยมซึ่งอยู่ในรูปของสารเชิงซ้อน การเคลือบฟิล์ม CdS จะเกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณของ Cd^{+2} และ S^{-2} มากเกินกว่าค่าผลิตภัณฑ์ของการละลาย (solubility product) ของ CdS (K_{sp}) ซึ่งค่า K_{sp} ของ CdS ที่อุณหภูมิ 25 °C จะมีค่าประมาณ $1.4*10^{-29}$ จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง Cd^{+2} กับ S^{-2} เป็นฟิล์มบาง CdS บนแผ่นรองรับ เนื่องจากเกลือของแคดเมี่ยมจะอยู่ในรูปของสารเชิงซ้อนซึ่งมีหลายรูปแบบด้วยกัน ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาเคมีก็มีหลายวิธี เช่น [21,22]

tetraammine complex

$$[Cd(NH_3)_4]^{+2} + SC(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow CdS + 4NH_3 + OC(NH_2)_2 + H_2O$$

cyano complex

$$[Cd(CN)_4]^{+2} + SC(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow CdS + 4CN^- + OC(NH_2)_2 + H_2O$$

triethanolamine (TEA) complex

$$[Cd(TEA)]^{+2} + SC(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow CdS + TEA + OC(NH_2)_2 + H_2O$$

แต่ส่วนมากนิยมใช้ในรูปของสารเชิงซ้อนของ tetraammine ซึ่งต่อไปจะพิจารณารายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยาเคมีในกรณีนี้ ตัวอย่างของการเกิดปฏิกิริยาเคมีมีดังนี้

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \tag{1}$$

$$Cd^{+2} + 2OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2 \tag{2}$$

$$Cd^{+2} + 4NH_3 \rightleftarrows Cd(NH_3)^{+2} \tag{3}$$

$$(NH_2)_2CS + 2OH^- \rightleftarrows S^{-2} + 2H_2O + H_2CN_2 \tag{4}$$

$$Cd^{+2} + S^{-2} \rightleftarrows CdS \tag{5}$$

การเคลือบฟิล์ม CdS บนแผ่นรองรับเกิดขึ้น 2 กระบวนการด้วยกัน คือ [22,23]

1. กระบวนการควบแน่นของไอออน Cd^{+2} กับ S^{-2} พิจารณาจากสมการที่ 1 NH_3 จะทำให้สารละลายมีสมบัติเป็นเบส และเมื่อเติมเกลือของแคดเมี่ยมลงไปแคดเมี่ยมจะอยู่ในรูปสารแขวนลอย $Cd(OH)_2$ ซึ่งจะมีลักษณะเป็นสีขาวและจะเกาะอยู่ที่ผิวของแผ่นรองรับตามสมการที่ 2 นอกจากนั้นยังอยู่ในรูปของสารเชิงซ้อนซึ่งจะปลดปล่อย Cd^{+2} ออกมาอย่างช้าๆ ดังสมการที่ 3 ส่วน S^{-2} จะได้มาจากการแตกตัวของ $(NH_2)_2CS$ (ไทโอยูเรีย) โดยกระบวนการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) แสดงในสมการที่ 4 ซึ่งอัตราการแตกตัวขึ้นกับค่า PH และอุณหภูมิของสารละลาย ฟิล์ม CdS จะเกิดขึ้นเมื่อ Cd^{+2} กับ S^{-2} ทำปฏิกิริยากันและควบแน่นเป็นฟิล์มบาง CdS บนแผ่นรองรับ หรือ S^{-2} ดูดซับสารแขวนลอย $Cd(OH)_2$ ที่เกาะอยู่ที่ผิวของแผ่นรองรับแล้วควบแน่นเป็นฟิล์มบาง CdS บนผิวของแผ่นรองรับซึ่งกระบวนการนี้จะได้ CdS เป็นฟิล์มบาง

2. กระบวนการดูดซับอนุภาคคอลลอยด์ของ CdS เมื่อเติมเกลือของแคดเมี่ยมและไทโอยูเรียลงไปในอ่างสารเคมี และในอ่างสารเคมีจะมีสารละลายของไอออน Cd^{+2}และ S^{-2} ซึ่งจะทำให้เกิดคอลลอยด์ของ CdS คอลลอยด์นี้จะไปเกาะที่ผิวของแผ่นรองรับ และจะถูกดูดซับเป็นชั้นของ CdS บนผิวของแผ่นรองรับ และสิ้นสุดการดูดซับเมื่อคอลลอยด์จับตัวกันและตกตะกอนเป็นอนุภาค CdS ที่ใหญ่ขึ้นโดยชั้นของ CdS ที่เกิดจากกระบวนการนี้จะมีลักษณะเป็นผง

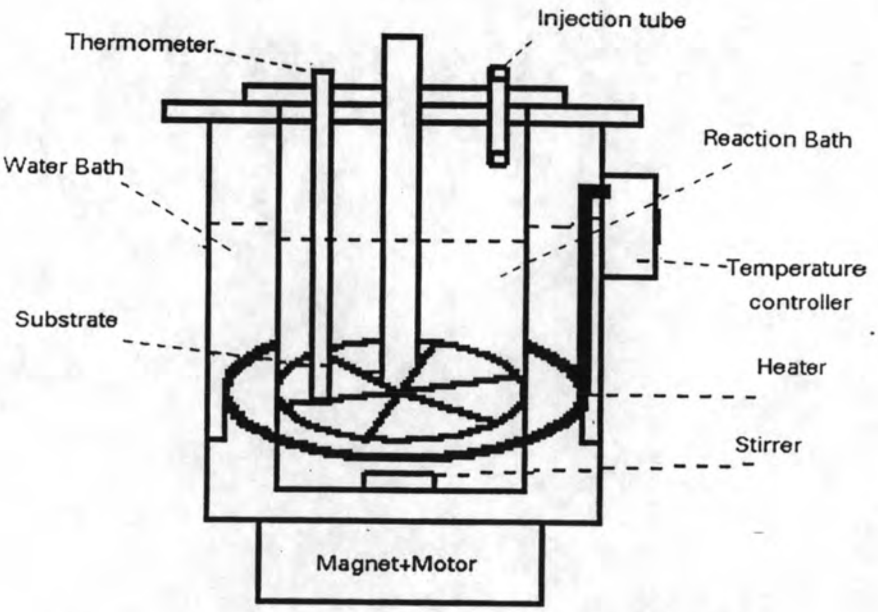
ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางแคดเมี่ยมซัลไฟด์

สำหรับในงานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบาง CdS จากเกลือแคดเมี่ยมอะซิเตรท $[Cd(CH_3COO)_2]$ โดยมีสมการหลักของการเกิดปฏิกิริยาเคมีดังนี้ [22,23,24]

$$Cd(CH_3COO)_2\,_{(aq)} + (NH_2)_2CS\,_{(aq)} + 2OH^- \rightleftarrows CdS + H_2CN_2 + 2H_2O + 2CH_3COO^-$$

สารที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CdS โดยเทคนิคการอาบสารเคมี ประกอบดว้ย 7.5 cm^3 จากปริมาตร 10 cm^3 ของ cadmium acetate 0.1molar , 30 cm^3 จากปริมาตร 30 cm^3 ของ Sodium citrate 1 molar , 37.5 cm^3 จากปริมาตร 40 cm^3 ของ Ammonia 1.5 molar และ 12.5 cm^3 จากปริมาตร 15 cm^3 ของ Thiourea 1 molar สารละลายทั้งหมดถูกเตรียมจากน้ำ deionized ใส่ลงในบีกเกอร์ของอุปกรณ์เตรียมฟิล์มบาง CdS ดังรูปที่ 15. โดยปริมาตรของสารละลายทั้งหมดในบีกเกอร์ประมาณ 250 cm^3

อุปกรณ์การเตรียมฟิล์ม



รูปที่ 5.1 แสดงอุปกรณ์การเตรียมฟิล์มบาง CdS โดยวิธี CBD

ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางมีดังนี้

1. ผสมสารละลาย Cadmium acetate (แตกตัวให้ Cd^{+2}) , Ammonia และ Sodium citrate เข้าด้วยกันที่อุณหภูมิห้อง

2. นำสารที่ผสมแล้วใส่ลงในบีกเกอร์ของอุปกรณ์การเตรียมฟิล์มที่มีน้ำ deionized ประมาณ 165 cm^3 เตรียมอยู่แล้วและใส่แผ่นรองรับกระจกลงไปพร้อมทั้งมีการกวนสารละลายด้วยแม่เหล็กเพื่อให้สารละลายมีความเข้มข้นสม่ำเสมอทั่วกัน แล้วเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาเช่น 65 , 75 , 80 $^{\circ}C$ แล้วจึงเติมสารละลาย Thiourea (แตกตัวให้ S^{-2}) ลงไปกวนสารละลายต่อไปอีก 4 นาที จึงหยุดกวนจากนั้นทิ้งไว้ตามเวลาดังนี้ 30 , 60 , 90 , 120 , 180 นาที เมื่อถึงเวลาที่กำหนดจึงนำแผ่นรองรับออกจากสารละลาย ก็จะได้ฟิล์มบางของ CdS อยู่บนผิวของแผ่นรองรับ

3. นำฟิล์มที่ได้ไปวัดความหนาโดยวิธีโทลานสกี้ (Tolansky) หาความต้านทานแผ่น ความส่งผ่านของแสงในฟิล์มและคำนวนหาช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap)

4. นำฟิล์มที่เตรียมได้จากข้อ 2 ไปแอนนีลในบรรยากาศของกาซไนโตรเจน และในอากาศ ที่อุณหภูมิ 150 , 200 , 250 , 300 , 350 , 400 $^{\circ}C$ แล้ววัดความต้านทานแผ่นความส่งผ่านของแสงในฟิล์ม และคำนวนหาช่องว่างแถบพลังงาน

5. นำฟิล์มที่เตรียมได้จากข้อ 2 ไปเติมสารเจือด้วยวิธีการจุ่มลงในสารละลาย $HgCl_2$ 0.01 molar ที่อุณหภูมิห้อง นาน 10 นาที แล้วดำเนินตามกระบวนการข้อ 4

การเตรียมแผ่นรองรับ (substrate)

แผ่นรองรับที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง CdS จะใช้กระจกสไลด์ขนาด 13*25 mm ที่ทำความสะอาดเป็นอย่างดี โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

1. ตัดกระจกสไลด์ ให้ได้ขนาดกว้าง 13 มม . ยาว 25 มม .

2. นำกระจกที่ตัดไปทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน และล้างด้วยน้ำดีไอโอไนซ์

3. แช่กระจกไว้ในน้ำดีไอโอไนซ์ผสมกับน้ำยาล้างจาน แล้วนำไปล้างด้วยเครื่องอุลตราโซนิก เป็นเวลา 5 นาที

4. ล้างกระจกในน้ำดีไอโอไนซ์ด้วยเครื่องอุลตราโซนิกจนกระจกสะอาดซึ่งใช้เวลาประมาณ 15 นาที

5. เป่ากระจกให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน และเครื่องเป่าผม แล้วนำไปแช่กรดโครมิกเข้มข้น (chromic acid) เป็นเวลาประมาณ 10 ชั่วโมง

6. นำกระจกไปล้างกรดโครมิกในน้ำดีไอโอไนซ์ด้วยเครื่องอุลตราโซนิกประมาณ 15 นาทีแล้วเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน และนำไปอบอีกครั้งหนึ่งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 30 นาที กระจกจะสะอาดพร้อมนำไปใช้งานได้

การวัดความหนาของฟิล์มบางโดยเทคนิคโทลานสกี้ (Tolansky technique) [25,26]

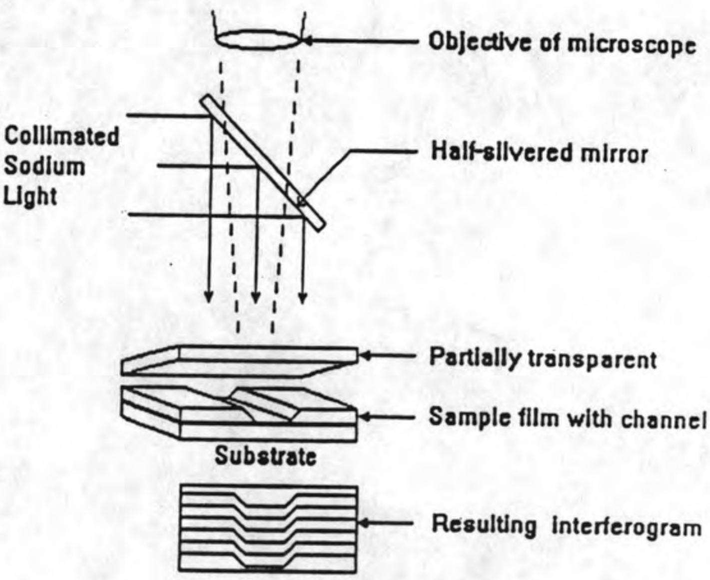
เทคนิคโทลานสกี้เป็นเทคนิคการวัดความหนาของฟิล์มบางจากการวัดริ้วการแทรกสอดของแสงโซเดียมดังแสดงในรูปที่ 5.2 ความหนาของฟิล์มจะหาได้จากสมการดังนี้

$$t = \frac{\Delta n \lambda}{2} \qquad (5.1)$$

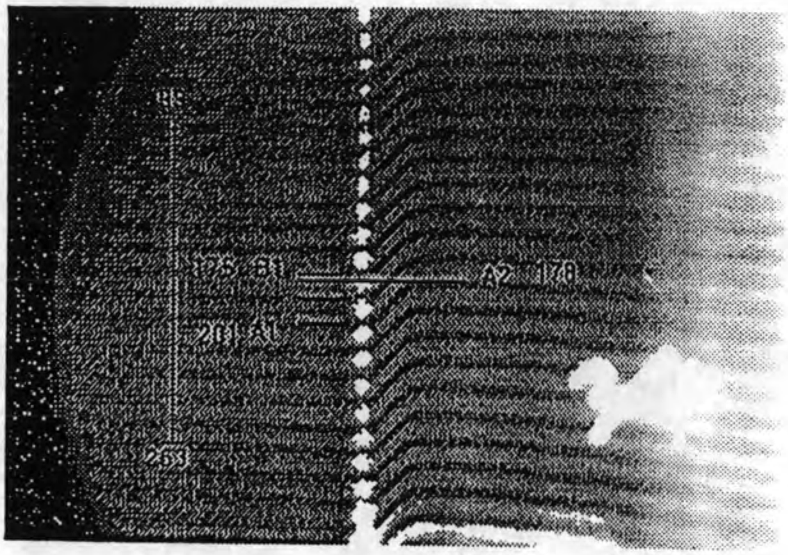
t คือ ความหนาของฟิล์มบางมีหน่วยเป็นอังสตรอม

Δn คือ ขนาดการเหลื่อมกันของริ้วการแทรกสอด

λ คือ ความยาวคลื่นของแสงโซเดียม



รูปที่ 5.2 การวัดความหนาของฟิล์มบางโดยเทคนิคโทลานสกี้



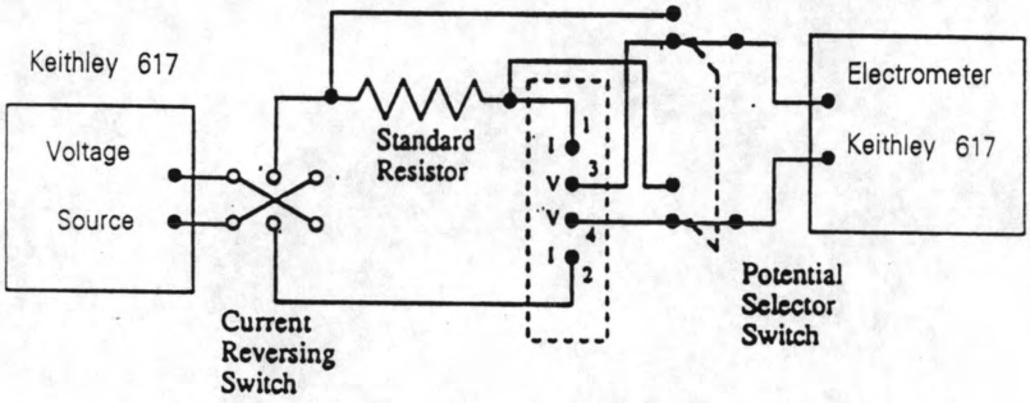
รูปที่ 5.3 แสดงวิธีการวัดความหนาฟิล์มบางจากภาพขยายด้วยคอมพิวเตอร์

ในการคำนวณความหนาจากสมการที่ (5.1) ขนาดการเหลื่อมกันของริ้วการแทรกสอดจะอ่านจากภาพขยายด้วยคอมพิวเตอร์ แสดงในรูปที่ 5.3 ตัวอย่างเช่น พิจารณาจากรูปที่ 5.2 ริ้วการแทรกสอดจาก A1 ไปยัง B1 มีจำนวนสองริ้ว ดังนั้นขนาดของการเหลื่อมกันของริ้วการแทรกสอดจาก A1 ไปยัง A2 เท่ากับ 1.77 ริ้ว และได้ความหนาเป็น 5212 อังสตรอม

การวัดความต้านทานแผ่น (sheet resistance) [22,27,28,29]

การวัดความต้านทานแผ่นใช้วิธีสี่ขั้ว (four probe)ในกรณีที่ฟิล์มมีความต้านทานต่ำ เนื่องจากฟิล์มมีความต้านทานที่สูงมาก ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความต้านทานเชิงซ้อน (impedance) ของเครื่องมือวัดซึ่งใช้อิเล็กโตรมิเตอร์ Keithley 617 ซึ่งจะทำให้มีผลต่อกระแสไฟฟ้าในวงจร ดังนั้นวิธีการวัดสำหรับฟิล์มที่มีความต้านทานสูงจึงใช้วิธีสองขั้ว ขั้วไฟฟ้าใช้ Indium ระเหยบน

ผิวแคดเมี่ยมซัลไฟด์ในสูญญากาศมีรูปร่างเป็นแผ่น (strip) สี่แผ่น โดย 2 ขั้วนอกจ่ายกระแสไฟฟ้าไบแอสความต่างศักย์ 2 โวลต์ และ 2 ขั้วในวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าโดยมีวงจรไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 5.4 ความต้านทานแผ่นจะหาได้จากกฎของโอห์ม และสามารถคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการที่ (4.37)



รูปที่ 5.4 แสดงวงจรไฟฟ้าสำหรับการวัดความต้านทานแผ่น