

บทที่ 4

การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์โดยวิธีการเคลือบอบสารเคมี

การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ (ZnS) นั้น สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น Sputtering, CVD, Spray Pyrolysis, SILAR, Evaporation และ การเคลือบอบด้วยสารเคมี (Chemical Bath Deposition, CBD) ซึ่งในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธี CBD เนื่องจากเป็นวิธีการที่มีค่าใช้จ่ายน้อยกว่าวิธีอื่นๆ และเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ (ไม่เกิน 100°C) อีกทั้งยังมีข้อได้เปรียบอื่นๆ [20] คือ ฟิล์มบางที่ได้จะปกคลุมผิวหน้าที่ขรุขระของชั้นดูดกลืนแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) หรือ Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSS) ได้ทั้งหมด และฟิล์มที่ได้ยังสามารถป้องกันการทำลายผิวหน้า และปฏิกิริยาทางเคมีที่มีผลต่อชั้นดูดกลืนแสงในขั้นตอนของการเตรียมฟิล์มบาง ZnO(Al) ด้วยวิธี Sputtering อีกด้วย

4.1 วิธีการเคลือบอบสารเคมี (Chemical Bath Decomposition, CBD)

วิธีการเคลือบอบสารเคมี คือ วิธีการจุ่มแผ่นรองรับ (Substrate) ลงในภาชนะที่ใส่สารละลายที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะ และไอออนของธาตุในหมู่ VI (Chalcogenide) ที่อุณหภูมิไม่เกิน 100°C

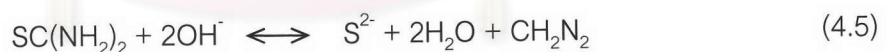
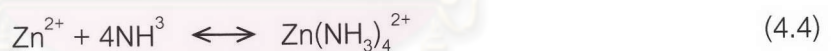
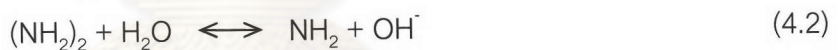
กระบวนการเคลือบของฟิล์มเกิดจากการรวมตัวกันของแคตไอออน (Cation) และแอนไอออน (Anion) เกิดเป็นสารประกอบ โดยเกลือของโลหะที่ละลายในน้ำจะปลดปล่อยแคตไอออน และธาตุที่อยู่ในหมู่ VI ที่ได้จากสารประกอบที่สลายตัวในไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide Ion) จะปลดปล่อยแอนไอออนออกมา ซึ่งการเคลือบฟิล์มบางบนแผ่นรองรับ จะเกิดขึ้นเมื่อผลคูณของไอออน (Ion Product) มีค่ามากกว่าผลคูณการละลาย (Solubility Product, K_{sp})

ดังนั้น ถ้าต้องการเตรียมฟิล์ม ZnS จึงต้องจุ่มแผ่นรองรับลงในสารละลายที่ประกอบด้วยเกลือของซิงค์ เช่น ซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) ซิงค์แอสเตต ($\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$) เป็นต้น ร่วมกับไทโอยูเรีย ($\text{SC(NH}_2)_2$) โดยการเคลือบเป็นฟิล์มบางของ ZnS จะเกิดขึ้นเมื่อ ผลคูณไอออนของ Zn^{2+} และ S^{2-} มากเกินกว่า ผลคูณของการละลายของ ZnS ซึ่งค่า K_{sp} ของ ZnS ที่อุณหภูมิ 25°C มีค่าประมาณ $10^{-24.7}$ [1]

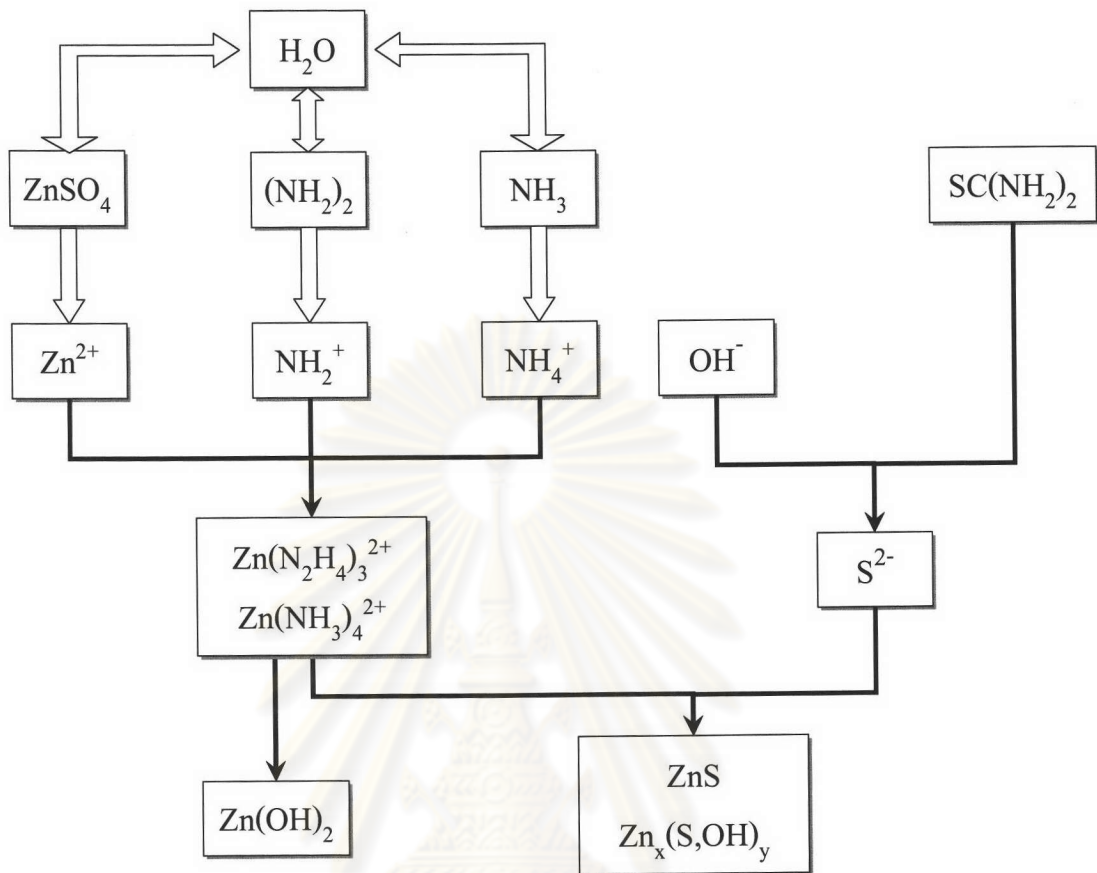
สำหรับในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง ZnS จาก Zn^{2+} ของซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) กับไทโอยูเรีย ($\text{SC(NH}_2)_2$) ในสารละลายด่าง (Alkaline Solution) ซึ่งใช้สารละลายแอมโมเนีย (NH_3) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) สำหรับการปรับ pH ในวิธีการ CBD นั้นเป็นทางเลือกที่

นิยมกันมาก ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากรายงานของนักวิจัยหลายกลุ่ม ซึ่งรายงานถึงความจำเป็นในการใช้ $(\text{NH}_2)_2$ ในวิธีการ CBD โดยมีทั้งกลุ่มที่ยืนยันความจำเป็นที่ต้องใช้ $(\text{NH}_2)_2$ และกลุ่มที่ยืนยันว่าไม่ต้องใช้ $(\text{NH}_2)_2$ ในการเคลือบของฟิล์ม โดย Chaudhari et al. [21] เตรียมฟิล์ม ZnS ได้ โดยไม่ใส่ $(\text{NH}_2)_2$ ในทางตรงกันข้าม Pramunik และ Biswas [22] รายงานว่า เมื่อไม่ใช้ $(\text{NH}_2)_2$ จะไม่เกิดการเคลือบฟิล์ม ZnS ในทำนองเดียวกัน Dona และ Herrero [23] รายงานว่า $(\text{NH}_2)_2$ มีบทบาทในการเกิดการเคลือบฟิล์ม ZnS กล่าวคือ $(\text{NH}_2)_2$ จะทำให้อัตราการเคลือบของฟิล์มสูงขึ้น และยังช่วยในการรวมตัวเป็น ZnS ภายในฟิล์ม โดยทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรวมตัวเป็นฟิล์มบาง ซึ่งยังมีรายงานจากนักวิจัยอีกหลายกลุ่มที่รายงานถึงผลการใช้ $(\text{NH}_2)_2$ Brain et al. [24] รายงานว่า $(\text{NH}_2)_2$ จะช่วยลดปริมาณของ Hydroxide ในฟิล์ม และจากรายงานของ Mokili et al. [25] กล่าวถึงการใส่ $(\text{NH}_2)_2$ ในวิธี CBD จะเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์ม และยังช่วยเร่งการแยกสลายด้วยน้ำของไทโอยูเรียอีกด้วย

ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธี CBD จะต้องอาศัยการพิจารณาจากรายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยาเคมี [26,27] ดังต่อไปนี้



ซึ่งสามารถเขียนเป็นแผนผังแสดงกลไกการเกิด ZnS ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แผนผังกลไกการเกิดฟิล์มของ ZnS

โดยการเคลือบฟิล์มบาง ZnS บนแผ่นรองรับ มี 2 รูปแบบ ตามลักษณะการเกิด คือ

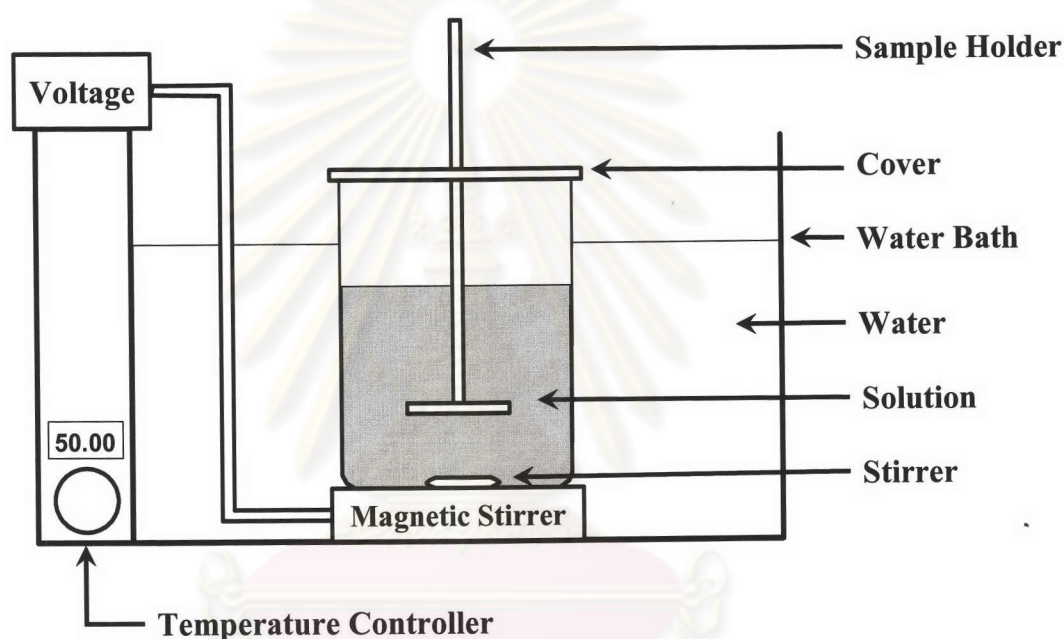
1) **กระบวนการแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous)** ซึ่งเป็นกระบวนการควบแน่นของไอออน Zn^{2+} กับ S^{2-} โดยเริ่มพิจารณาเมื่อเติม NH_3 ลงไปทำปฏิกิริยากับ $ZnSO_4$ จะได้สารในรูปของ $Zn(OH)_2$ และในรูปสารประกอบเชิงซ้อน คือ $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ซึ่ง $Zn(NH_3)_4^{2+}$ จะปลดปล่อย Zn^{2+} จากการแตกตัวของสารประกอบเชิงซ้อน (Decomplexation) ส่วน S^{2-} จะได้มาจากจากแตกตัวของ $SC(NH_2)_2$ โดยกระบวนการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis) และฟิล์มบาง ZnS จะเกิดจาก Zn^{2+} กับ S^{2-} ทำปฏิกิริยาและควบแน่นเป็นฟิล์มบาง ZnS บนแผ่นรองรับ หรือ S^{2-} ดูดซับ $Zn(OH)_2$ ที่อยู่บนแผ่นรองรับแล้วควบแน่นเป็นฟิล์มบาง ZnS บนแผ่นรองรับ ซึ่งกระบวนการนี้ ZnS ที่ได้จะมีลักษณะเป็นฟิล์มบาง

2) **กระบวนการแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous)** ซึ่งเป็นกระบวนการตกตะกอน หรือการดูดซับอนุภาคคอลลอยด์ของ ZnS โดย Zn^{2+} และ S^{2-} จะทำให้เกิดเป็นคอลลอยด์ของ ZnS ซึ่งคอลลอยด์ ZnS นี้จะอยู่บนผิวของแผ่นรองรับ และถูกดูดซับเป็นชั้นของ ZnS ซึ่งจะสิ้นสุดการ

ดูดซับ เมื่อคอลลอยด์จับตัวกันจนมีขนาดใหญ่ขึ้น และตกตะกอนเป็นอนุภาค ZnS ทำให้ชั้น ZnS ที่ได้ในกระบวนการนี้มีลักษณะเป็นผง

4.2 วิธีการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์

1) อุปกรณ์



รูปที่ 4.2 แสดงอุปกรณ์การเตรียมฟิล์มบาง ZnS โดยวิธี CBD

2) ขั้นตอนการเตรียมแผ่นรองรับ

การเตรียมฟิล์มบาง ZnS นั้น จำเป็นต้องมีการเตรียมแผ่นรองรับที่ใช้เคลือบฟิล์มบาง ZnS ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

2.1) นำกระจกโซดาไลม์ (Soda-lime) หนา 2 mm ขนาด $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ มาล้างด้วยน้ำยาล้างจานผสมน้ำดีไอออไนซ์ (De-ionized water) โดยใช้ฟองน้ำขัดเพื่อให้ไม่มีคราบและสิ่งสกปรกติดบนกระจก แล้วล้างออกด้วยน้ำดีไอออไนซ์

2.2) นำกระจกที่ล้างสะอาดแล้ว แช่ในภาชนะที่ใส่น้ำดีไอออไนซ์ผสมน้ำยาล้างจาน จากนั้นนำภาชนะดังกล่าวใส่ในเครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic Cleaner) เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างออกด้วยน้ำดีไอออไนซ์

2.3) นำกระจกที่ได้แช่ในภาชนะที่ใส่น้ำดีไอออนซ์ แล้วนำไปใส่ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างด้วยน้ำดีไอออนซ์

2.4) ทำซ้ำข้อ 2.3) แล้วนำกระจกที่ได้ไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

2.5) นำกระจกที่แห้งแล้วไปแช่ในกรดโครมิกเข้มข้น (สารละลายอิมตัวของโพแทสเซียมไดโครเมต (KCr_2O_4) ผสมกับกรดซัลฟูริกเข้มข้น (H_2SO_4) ในอัตราส่วน 1:20 โดยปริมาตร) เป็นเวลา 12 - 24 ชั่วโมง

2.6) นำกระจกออกจากกรดโครมิก ล้างออกด้วยน้ำดีไอออนซ์ แล้วแช่กระจกในภาชนะที่ใส่น้ำดีไอออนซ์ นำไปใส่ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที แล้วเป่ากระจกให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นนำกระจกไปอบที่อุณหภูมิประมาณ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นที่อยู่ในกระจกให้หมดไป จะได้กระจกซึ่งเป็นแผ่นรองรับที่นำไปใช้ในการเตรียมฟิล์ม

3) ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์

3.1) เติมน้ำกลั่นลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water Bath) โดยระดับน้ำในอ่างควบคุมอุณหภูมิต้องอยู่สูงกว่าระดับสารละลายผสมในบีกเกอร์ แล้วตั้งอุณหภูมิของอ่างควบคุมไว้ที่อุณหภูมิที่ต้องการ

3.2) ผสมสารละลายไฮดรอกไซด์เรต ($(NH_2)_2$) และสารละลายซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) เข้าด้วยกันในบีกเกอร์ที่อุณหภูมิห้อง สารละลายผสมที่ได้จะขุ่นขาวคล้ายนม จากนั้นเติมสารละลายแอมโมเนีย (NH_3) ลงไป สารละลายผสมที่ได้จะกลับมาใสเช่นเดิม แล้วจึงวัดค่า pH ของสารละลายผสมด้วยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ (Universal Indicator)

3.3) ใส่ตัวกวนสาร (Stirrer) ลงในบีกเกอร์ที่ใส่สารละลายผสม จากนั้นนำบีกเกอร์สารละลายผสมวางบนแท่นควบคุมตัวกวนสารที่อยู่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ กวนสารละลายเป็นเวลาประมาณ 5 นาที

3.4) เติมสารละลายไทโอยูเรีย ($SC(NH_2)_2$) ลงในบีกเกอร์สารละลายผสม แล้ววัดค่า pH ของสารละลายผสม จากนั้นนำแผ่นรองรับจุ่มลงในสารละลายผสม แล้วทิ้งไว้ตามเวลาที่ต้องการ

3.5) เมื่อครบกำหนดเวลาในการเตรียมแล้ว ให้นำแผ่นรองรับขึ้นจากสารละลายผสม และล้างด้วยน้ำดีไอออนซ์ โดยเทน้ำดีไอออนซ์ลงบนผิวหน้าของฟิล์มบาง หลังจากนั้นเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

จากการศึกษารายละเอียดในการเตรียมฟิล์ม เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์ม ทำให้ได้ข้อปรับปรุงในการทดลอง ดังต่อไปนี้

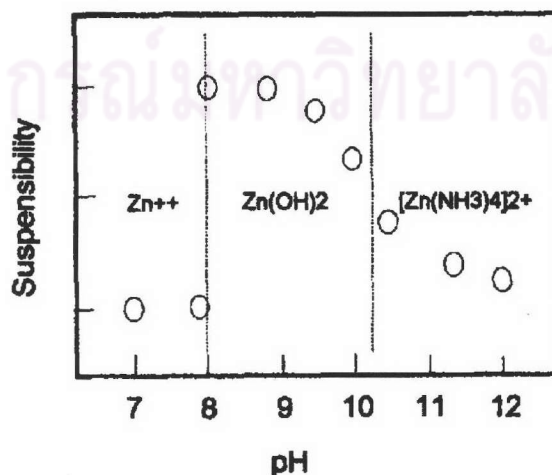
- ขนาดของแผ่นรองรับที่ใช้สำหรับเคลือบฟิล์มนั้น ได้มีการเตรียมฟิล์มบนแผ่นรองรับที่เป็นกระจกขนาด $4.8 \times 5.8 \text{ cm}^2$ ซึ่งฟิล์มที่เตรียมได้นั้นจะไม่มีควมสม่ำเสมอ (Uniformity) ทั่วทั้งแผ่นรองรับ ดังนั้นจึงลดขนาดของแผ่นรองรับลงเป็นขนาด $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ จึงพบว่าฟิล์มที่เตรียมได้จะมีความสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นรองรับ

- สำหรับการวางแผ่นรองรับนั้น เมื่อวางในแนวระนาบ จะทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้ด้านบนมีผงของตะกอนเกาะติดหน้าฟิล์มค่อนข้างมาก ส่วนด้านล่างแผ่นรองรับนั้นฟิล์มที่ได้จะไม่มีควมสม่ำเสมอ เนื่องจากการหมุนของ Stirrer ดังนั้นในการเตรียมฟิล์มบางจึงวางแผ่นรองรับในแนวตั้ง เพื่อลดการเกาะติดของผงตะกอน และเพื่อความสม่ำเสมอของฟิล์ม

- ปีกเกอร์ที่ใส่สารละลายผสมควรจะมีที่ปิดด้านบน เพื่อป้องกันฝุ่นผงและสิ่งเจือปนอื่นๆ จากภายนอก และเพื่อป้องกันการเล็ดลอดของสารละลาย NH_3 และ $(\text{NH}_2)_2$ ด้วย

- การหมุนของ Stirrer มีผลต่อการเคลือบฟิล์ม กล่าวคือ ถ้า Stirrer หมุนเร็วเกินไป ฟิล์มที่เตรียมได้จะไม่มีควมสม่ำเสมอ และอาจทำให้เคลือบติดไม่ทั่วทั้งแผ่น โดยในงานวิจัยนี้ Stirrer มีอัตราการหมุน 120 รอบต่อนาที

- เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบของ ZnS ขึ้นกับค่า pH แสดงดังรูปที่ 4.3 คือ ในช่วงค่า pH มากกว่า 10 นั้น ในสารละลายผสมจะมีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ซึ่งเป็นสารประกอบที่จะนำไปสู่การเคลือบฟิล์มบาง ZnS ดังนั้นค่า pH ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มจึงควรมีค่ามากกว่า 10 ขึ้นไป สำหรับการเกิด $\text{Zn}(\text{OH})_2$ จะอยู่ในช่วง pH น้อยกว่า 10 แต่การเกิดจะดำเนินต่อไปตามทิศทางการเกิดของ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ เช่นกัน



รูปที่ 4.3 แสดงการเกิดสารประกอบของซิงค์ที่ขึ้นกับค่า pH ของสารละลายผสม [28]

โดยในงานวิจัยนี้ สารละลายผสมที่ใช้เตรียมฟิล์มมีค่า pH อยู่ในช่วงประมาณ 10.5-11.5

- ทดลองเตรียมฟิล์ม โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ และไม่ใช้ $(\text{NH}_2)_2$ ในสารละลายผสม พบว่าเมื่อไม่ใช้ $(\text{NH}_2)_2$ นั้น ฟิล์มที่เตรียมได้จะมีทั้งที่เกิดตะกอนขนาดใหญ่จำนวนมากเกาะบนแผ่นรองรับ และตกตะกอนรวมตัวกันที่บริเวณก้นบีกเกอร์ของสารละลายผสม แต่เมื่อใช้ $(\text{NH}_2)_2$ ในการเตรียมจะสังเกตเห็นว่า ตะกอนมีขนาดเล็กลงมากและมีปริมาณน้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ $(\text{NH}_2)_2$ ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS ด้วย

จากการทดลองและแก้ไขปัญหาดังกล่าวข้างต้น ทำให้สามารถปรับปรุงการทดลองให้มีความเหมาะสม และสามารถกำหนดช่วงตัวแปรที่ต้องการศึกษาได้ โดยในงานวิจัยนี้ต้องการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมกับการเตรียมฟิล์มบาง ZnS ดังนั้นจึงต้องเตรียมฟิล์มบาง ZnS ที่มีเงื่อนไขที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 เงื่อนไขต่างๆ ในการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์

	ความเข้มข้นของสารละลาย				อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)
	ZnSO ₄ (M)	NH ₃ (%)	(NH ₂) ₂ (%)	SC(NH ₂) ₂ (M)		
1	0.1 - 0.4	25	25	0.04	30 - 80	30 - 150
2	0.2	15 - 25	25	0.04		
3	0.2	20	15 - 25	0.04		
4	0.2	20	25	0.04 - 0.15		

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย