ผลของการอบต่อสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ฝังตัวในอลูมินาเมทริกซ์เตรียมโดยวิธีโซล-เจล

นายสุริยงค์ พงศ์ไพบูลย์กุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF CdS NANOPARTICLES EMBEDED IN ALUMINA MATRIX PREPARED BY SOL-GEL METHOD

Mr Suriyong Pongpiboonkul

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 2007

Copyright of Chulalongkorn University

501709

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของการอบต่อสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ฝังตัวในอลูมินาเมทริกซ์เตรียมโดยวิธีโซล-เจล
โดย	นายสุริยงค์ พงศ์ไพบูลย์กุล
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ ดร. สตรีรัตน์ โฮดัค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(อาจารย์ ดร. สตรีรัตน์ โฮดัค)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. วรากร เฮ้งปัญญา)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์)

สุริยงค์ พงศ์ไพบูลย์กุล : ผลของการอบต่อสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ฝังตัวในอลูมินาเมทริกซ์เตรียมโดยวิธีโซล-เจล. (EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF CdS NANOPART.ICLES EMBEDED IN ALUMINA MATRIX PREPARED BY SOL-GEL METHOD) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. กิรณันต์ รัตนธรรมพันธ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม: อ. ดร. สตรีรัตน์ โฮดัค, 63 หน้า.

ฟิล์มบางอลูมินาถูกปลูกบนแผ่นแก้วและแผ่นรองรับซิลิกอนโดยวิธีจุ่มเคลือบซึ่งมีสารประกอบเชิงซ้อนของแคดเมียมในสารละลาย นำฟิล์มที่จุ่มเคลือบแล้วไปเผาในอากาศเพื่อให้เกิดแคดเมียมออกไซด์ในอลูมินา นำฟิล์มที่ได้รมแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนแคดเมียมออกไซด์เป็นแคดเมียมซัลไฟด์ หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 300 400 และ 500 องศาเซลเซียส วิเคราะห์ธาตุต่างๆที่มีอยู่ในเนื้อฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์แบบกระจายพลังงาน วัดการส่งผ่านแสง ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่ทำการเผาที่อุณหภูมิต่างๆตรวจดูด้วยเทคนิคแรงระหว่างอะตอม วัดการดูดกลืนแสงเพื่อหาช่องว่างแถบพลังงานของแคดเมียมซัลไฟด์ ผลที่วัดได้มีค่าเฉลี่ย 2.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ความหนาของฟิล์มบางจากภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ฟิล์มที่จุ่มจำนวน 4 ครั้งได้ความหนา 500 นาโนเมตร ระนาบผลึกแคดเมียมซัลไฟด์หาจากริ้วการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน สเปกตรัมของโฟโตลูมิเนสเซ็นวัดที่ 6 เคลวิน มียอดการเปล่งแสงที่ 2.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสแสดงความเข้มของสัญญาณที่สูงและค่า FHWM โดยผลจากการวิเคราะห์ต่างๆสนับสนุนว่าผลึกนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ฝังตัวในฟิล์มบางอลูมินา

ภาควิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่อนิสิต สุริยงค์ พงศ์ไพบูลย์กุล

สาขาวิชา ฟิสิกส์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

4672473723 : MAJOR PHYSICS
KEY WORD: SOL-GEL / WIDE BAND GAP SEMICONDUCTORS / NANOPARTICLES / OPTICAL PROPERTY / PHOTOLUMINESCENCE

SURIYONG PONGPIBOONKUL: EFFECT OF ANNEALING ON OPTICAL PROPERTIES OF CdS NANOPARTICLES EMBEDED IN ALUMINA MATRIX PREPARED BY SOL-GEL METHOD. THESIS ADVISOR : KIRANANT RATANATHMMAPAN, THESIS COADVISOR : SATREERAT HODAK, 63 pp.

Alumina thin film was grown on glass and silicon substrates by a dip-coating method in which complexing agents of cadmium was in the solution. The deposited film was annealed in the air in order to form CdO in alumina. The obtained film was flown over by hydrogen sulfide gas at 120°C in order to convert CdO into CdS. Then the film was annealed at 300, 400 and 500°C. The chemical compositions of the film were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy. Surface morphology of annealed film at various temperatures was inspected by atomic force microscopy. Optical absorption of the film was carried out to determine the energy gap of CdS. The measured average value of energy gap is 2.5 eV. The thickness of film was obtained by cross-section image of scanning electron microscopy, the film thickness of 500 nm for a 4 times repeating dipping. The crystal plane of CdS was calculated from the electron diffraction patterns. The photoluminescence spectrum at 6K showed the emission peak at 2.4 eV. The film annealed at 500°C showed the strong intensity signal and the narrow full width at half maximum (FWHM). All the results from different characterization methods confirm that CdS are nanocrystalline in the thin film alumina.

Department of Physics. Student's signature.....
Field of study Physics. Advisor's signature.....
Academic year 2007 Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ผมขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ กิรณันต์ รัตนธรรพันธ์ และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. สตรีรัตน์ โฮดัค ที่ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยความเรียบร้อย โดยอาจารย์ทั้งสองท่านได้ให้คำแนะนำในการทำวิจัยอย่างมีประสิทธิภาพ รวมถึงให้ข้อคิดเห็นต่างๆ ทั้งทางด้านทฤษฎี การวิจัย และตรวจทานวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขจรยศ อยู่ดี ประธานกรรมการ อาจารย์ ดร. วรากร เฮ้งปัญญา อาจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์ คณะกรรมการวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำและให้ข้อคิดเห็นต่างๆ ในวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ อาจารย์ ดร. โฮเซ่ เอคเตอร์ โฮดัค อาจารย์ ดร. สมศักดิ์ แดงติ๊บ อาจารย์ ดร. ธนากร โอสถจันทร์ และพี่ณรงค์ นิสิตปริญญาเอก แห่งมหาวิทยาลัยมหิดลที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง รองศาสตราจารย์ ดร. ภิยโย ปัญญารชุน พี่ต่อและพี่หลิว นิสิตปริญญาเอกภาควิชาฟิสิกส์ที่ช่วยเหลือเกี่ยวกับเครื่องมือเตรียมสารที่ต้องใช้ในงานวิจัยช่วงต้น

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สนอง เอกสิทธิ์ ภาควิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ยืมใช้เครื่องมือเตรียมสารที่ต้องใช้ในงานวิจัยช่วงต้น

ขอขอบคุณพี่วิบูลย์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ที่ช่วยซ่อมอุปกรณ์ในงานวิจัยให้

ขอขอบคุณน้องแอมที่เอื้อเฟื้อภาพจำลองภาคตัดขวางในการวิเคราะห์ TEM ใช้ประกอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณกองทุนรัชดาภิเภกสมโภช ที่มอบทุนสนับสนุนใช้ในงานวิจัยนี้

ท้ายสุดนี้ ขอขอบคุณครอบครัวที่ให้เงินช่วยเหลือในการศึกษา เพื่อนๆและพี่ๆ ที่คอยให้กำลังใจ

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย.....ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....จ

กิตติกรรมประกาศ.....ฉ

สารบัญ.....ช

สารบัญภาพ.....ฎ

สารบัญตาราง.....ฑ

บทที่ 1 บทนำ.....1

1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....1

1.2 กระบวนการดำเนินงาน.....2

1.3 เนื้อหาของวิทยานิพนธ์.....2

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องและเทคนิคในการวิเคราะห์.....3

2.1 โครงสร้างผลึกแบบ Zincblende.....3

2.2 โครงสร้างผลึกแบบ Wurtzite.....4

2.3 ทฤษฎีและกระบวนการโซล-เจล.....5

2.3.1 ไฮโดรไลซีสและคอนเดนเซชั่น.....6

2.3.2 อลูมิเนท.....7

2.4 ทฤษฎีและเทคนิคการเลี้ยวเบน.....7

2.4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....7

2.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก.....8

2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....9

2.5.1 การกระเจิงกลับของอิเล็กตรอน.....9

2.5.2 การวิเคราะห์อิเล็กตรอนทุติยภูมิ.....9

2.5.3 การปลดปล่อยเอกซ์เรย์เฉพาะของธาตุที่มีอยู่บริเวณพื้นผิววัสดุ.....10

2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน.....11

2.7 เทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน.....13

บทที่ 3 สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ.....15

3.1 ทฤษฎีการดูดกลืนแสง.....15
3.1.1 การดูดกลืนพื้นฐาน.....15
3.1.2 การดูดกลืนของอนุภาคเอ็กซิตอน.....18
3.1.3 การดูดกลืนพลังงานสถานะที่เกิดจากการเจือ.....18
3.1.4 การดูดกลืนของพาหะอิสระ 19
3.2 สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำ.....21

บทที่ 4 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางนาโนคอมโพสิท.....24

4.1 การเตรียมสารละลาย.....24
4.2 วิธีการเตรียมและทำความสะอาดกระจกกับแผ่นซิลิกอน.....25
4.3 การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีจุ่มเคลือบ.....26
4.4 การเตรียมแคดเมียมซัลไฟด์นอลูมินาเมทริกซ์.....27

บทที่ 5 การทดลองและการวิเคราะห์.....31

5.1 การวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานเอกซ์เรย์.....31
5.2 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มบางด้วย AFM.....35
5.3 การวัดความหนาของฟิล์มบางด้วย SEM.....37
5.4 การหาขนาดอนุภาคนาโนด้วยเทคนิค TEM.....39
5.5 การวิเคราะห์การส่งผ่านและการดูดกลืนแสง.....45
5.6 การเรืองแสงเนื่องจากโฟตอน.....50

บทที่ 6 สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....53

รายการอ้างอิง.....56

ภาคผนวก.....58

ภาคผนวก ก. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างแถบพลังงาน ค่าคงที่แลตทิช ความยาวคลื่น.....59

ภาคผนวก ข. ภาพแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของพหุผลึกทอง (Au-polycrystalline).....60

ภาคผนวก ค. เปรียบเทียบค่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางพหุผลึก

แคดเมียมซัลไฟด์.....61

ภาคผนวก ง. ภาพเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากตัวอย่างแพลเลเดียม (Palladium) ซึ่งมีโครงสร้างจุลภาคแบบต่างๆ เมื่อใช้เทคนิค Selected area diffraction (SAD) ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (TEM).....62

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....63

รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกแบบ Zincblende.....3
รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกแบบ Wurtzite.....4
รูปที่ 2.3 แสดง 2θ ที่เกิดจากแนวรังสีตกกระทบทำกับรังสีสะท้อน.....8
รูปที่ 2.4 แสดงการชนอิเล็กตรอนที่ยิ่งเข้าไปกับอิเล็กตรอนในสารที่ต้องการวิเคราะห์.....10
รูปที่ 2.5 แสดงปรากฏการที่เกิดขึ้นของวิธีการวิเคราะห์แบบ SEM.....11
รูปที่ 2.6 แสดงแบบจำลองการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนใน TEM.....13
รูปที่ 3.1 แสดงกระบวนการดูดกลืนแบบพื้นฐาน.....15
รูปที่ 3.2 รูปแสดงการดูดกลืนของสิ่งเจือปนและความไม่สมบูรณ์ของผลึก.....19
รูปที่ 3.3 รูปการดูดกลืนของพาหะอิสระ.....20
รูปที่ 3.4 รูปแสดงการดูดกลืนโฟตอนแสง.....21
รูปที่ 4.1 สารละลายที่เตรียม.....24
รูปที่ 4.2 รูปแสดงกระบวนการการจุ่มเคลือบ.....26
รูปที่ 4.3 แสดงเครื่องมือที่ใช้ในงานทดลอง.....27
รูปที่ 4.4a สารตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส.....29
รูปที่ 4.4b สารตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....29
รูปที่ 4.4c สารตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....29
รูปที่ 4.5 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง.....30
รูปที่ 5.1 แสดงผลการวิเคราะห์สัดส่วนธาตุของแผ่นรองรับกระจก.....32
รูปที่ 5.2 แสดงผลการวิเคราะห์สัดส่วนธาตุของฟิล์มบางที่ปลูกอยู่บนซิลิกอน.....33
รูปที่ 5.3 แสดงภาพพื้นผิว 2 มิติที่ 2 ตารางไมโครเมตร.....35
รูปที่ 5.4 แสดงภาพพื้นผิว 2 มิติที่ 0.25 ตารางไมโครเมตร.....36
รูปที่ 5.5 แสดงภาพพื้นผิว 3 มิติที่ 0.25 ตารางไมโครเมตร.....36
รูปที่ 5.6 แสดงการนำตัวอย่างชิ้นงานติดกับที่จับยึดเพื่อถ่ายภาพภาคตัดขวาง.....37
รูปที่ 5.7 แสดงภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....38
รูปที่ 5.8 แสดงภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่กำลังขยาย 20,000 เท่า.....38
รูปที่ 5.9 รูปการเตรียมชิ้นงานสำหรับศึกษาภาคตัดขวาง TEM.....39
รูปที่ 5.10 อนุภาคนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ที่กำลังขยาย 250,000 เท่า.....41
รูปที่ 5.11 แสดงการกระจายของจำนวนต่อขนาดอนุภาค.....41

รูปที่ 5.12 อนุภาคนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ที่กำลังขยาย 800,000 เท่า.....42
รูปที่ 5.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบน.....43
รูปที่ 5.14 แสดงส่วนประกอบต่างๆของเครื่อง UV_VIS spectrophotometer.....45
รูปที่ 5.15 กราฟการส่งผ่านของตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 300 องศาเซลเซียส.....46
รูปที่ 5.16 กราฟการส่งผ่านของตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 400 องศาเซลเซียส.....47
รูปที่ 5.17 กราฟการส่งผ่านของตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 500 องศาเซลเซียส.....47
รูปที่ 5.18 กราฟแสดงแถบพลังงานการดูกลืนตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 300 องศาเซลเซียส.....48
รูปที่ 5.19 กราฟแสดงแถบพลังงานการดูกลืนตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 400 องศาเซลเซียส.....49
รูปที่ 5.20 กราฟแสดงแถบพลังงานการดูกลืนตัวอย่างที่ถูกเผาที่ 500 องศาเซลเซียส.....49
รูปที่ 5.21 แสดงการวางและวัด Photoluminescence spectroscopy.....51
รูปที่ 5.22 กราฟแสดงการเรืองแสงของสารตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 300 400 และ 500 °C.....51
รูปที่ 5.23 แสดงความเป็นไปได้ของ PL ที่อาจเกิดได้จากสถานะต่างๆ ในช่องว่างพลังงาน.....52

สารบัญตาราง

ตารางที่ 5.1 แสดงสัดส่วนธาตุที่วิเคราะห์ด้วย EDX.....33
ตารางที่ 5.2 แสดงสัดส่วนจองธาตุแคดเมียมต่อซัลเฟอร์.....34
ตารางที่ 5.3 แสดงระยะห่างระหว่างระนาบที่คำนวณได้.....43
ตารางที่ 5.4 แสดงค่ามาตรฐานของระยะห่างระหว่างแคดเมียมซัลไฟด์.....44