

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง ZnS : Cu  
ซึ่งเตรียมโดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....81584  
วัน,เดือน,ปี...19 ส.ย. 2551

b. 119 34943  
i.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Photoluminescence of ZnS : Cu Thin Films**  
**Prepared by Thermal Evaporation in Vacuum**



**A Spacial Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of Bachelor  
of Science**

**Department of Applied Physics**

**Faculty of Science**

**King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang**

**Academic Year 2007**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**โครงการพิเศษเรื่อง** โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ซึ่งเตรียมโดยวิธีระเหยสาร  
ด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

**นักศึกษา** นายสาโรช เกตุแก้ว  
นายจักรวาล แพทย์คุณ  
นางสาวชนิพันธ์ มั่นคง

**ภาควิชา** ฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์

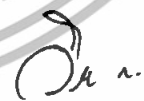
**สาขาวิชา** ฟิสิกส์ประยุกต์

**อาจารย์ที่ปรึกษา** รศ.ดร. ฐิตินัย แก้วแดง

**อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม** ผศ.ดร.ชัยสิงห์ ภู่วัฒนเกียรติ

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคณะวิทยาศาสตร์บัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ		ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ	รศ. งานนิตย์ วงษ์เจริญ	
กรรมการ	อ.ณัฐพร พรหมรส	
กรรมการ	อ.ภาอรุณ บัณฑิตาวิทย์	
กรรมการที่ปรึกษา	รศ.ดร. ฐิตินัย แก้วแดง	
กรรมการที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.ชัยสิงห์ ภู่วัฒนเกียรติ	

  
.....  
(รองศาสตราจารย์วิชาญ เดชดีธีระ)  
หัวหน้าภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์

**ลิขสิทธิ์ของภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ซึ่งเตรียมโดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ
นักศึกษา	นายสาโรช เกตุแก้ว นายจักรวาล แพทย์คุณ นางสาวชนินันท์ มั่นคง
ภาควิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
สาขาวิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา	2550
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร. จูตินัย แก้วแดง
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร. ชัยสิทธิ์ ภูริรักษ์เกียรติ

บทคัดย่อ

ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์และฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ความเข้มข้นร้อยละ 0.01 ต่อ โมล โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ จากการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลนด์ความหนาและอุณหภูมิในการแอนนิลที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงานและสภาพด้านทานของฟิล์มลดลง การเจือด้วยคอปเปอร์จะส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงแสงและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ โดยจากการศึกษานี้พบว่าค่าของช่องว่างแถบพลังงานจะเพิ่มขึ้นแต่สภาพด้านทานไฟฟ้าจะลดลง ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ที่มีการเจือด้วยคอปเปอร์ซึ่งหาได้จากการวัดการส่งผ่านแสงโดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 3.609 ถึง 3.870 อิเล็กตรอน โวลต์และสำหรับฟิล์มบางซิงค์ซัลไฟด์ที่ไม่ได้ทำการเจือช่องว่างแถบพลังงานมีค่าอยู่ในช่วง 4.005 ถึง 4.025 อิเล็กตรอน โวลต์ ได้ทำการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่อุณหภูมิค่าประมาณ 10 เคลวิน พิกขอบแถบการเปล่งแสงจะอยู่ที่ความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร เมื่อกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 337 นาโนเมตร ซึ่งแถบการเปล่งแสงนี้น่าจะเกิดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายจากสถานะพลังงานของข้อบกพร่องชนิดแวนเดินฮอฟฟ์ของซัลเฟอร์ลงมายังสถานะพลังงานของอะตอมสารเจือคอปเปอร์ที่ปรากฏอยู่ในช่องว่างแถบพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Special Project Title** Photoluminescence of ZnS : Cu Thin Films  
Prepared by Thermal Evaporation in Vacuum

**Name** Mr.Saroch Ketkaew  
Mr.Chakravut Patayakul  
Miss Chaninun Mankong

**Department** Applied Physics Faculty of Science

**Program** Applied Physics

**Academic Year** 2007

**Special Project Advisor** Assoc.Prof. Dr. Thitinai Gaewdang

**Special Project Co-Advisor** Asst.Prof.Dr. Chaisingh Poo-Rakkiat

### ABSTRACT

Undoped and Cu-doped (0.01 mol%) ZnS thin films have been deposited by thermal evaporation in vacuum on glass substrates. X-ray diffractometric study suggests that the crystal structure of the films is zincblende. Effect of increase in thickness and annealing temperature is found to decrease energy gap and resistivity. Copper doping has an effect on optical and electrical properties of ZnS films: energy gap increases but resistivity decreases. Values of energy gap that obtained from optical transmission measurements range from 3.609 to 3.870 eV in ZnS:Cu, and they range from 4.005 to 4.025 eV in undoped ZnS. Photoluminescence measurements were also performed on the ZnS:Cu thin films at low temperature around 10 K. Weak emission band peaking about 420 nm was obtained by using excitation wavelength 337 nm. The emission band may be attributed to electron transition from  $V_s$  defect level to Cu-doped level located in the energy gap.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความกรุณาของ รองศาสตราจารย์ งามนิศย์ วงษ์เจริญ รองศาสตราจารย์ ดร.ฐิตินัย แก้วแดง รองศาสตราจารย์ ดร.ชัยสิงห์ ภูรักษาเกียรติ และ อาจารย์ รัชพร พรหมรส ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง ตลอดจนอุปการะทุนสนับสนุนและการให้คำปรึกษาทางวิชาการที่ดีตลอดมา รวมไปถึงการปลูกฝังสิ่งที่ดีงามให้กับลูกศิษย์ทุกคน

ขอขอบคุณ รศ.ดร.วิสุทธิ ฐิตรุ่งเรือง หัวหน้าศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และ คุณเจริญชัย เหลืองอ่อน ผู้ช่วยวิจัยสังกัดศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำปอด ประจุมำใช้ในการทดลองของโครงการพิเศษ

ขอขอบคุณ ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่กรุณาให้ความอนุเคราะห์และการแนะนำในการใช้เครื่อง ยูวี-วิสตีเบิล แบบดับเบิล บีม สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Thermo electron corporation รุ่น HeLios  $\alpha$  ที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงโดยการวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเล็ตไปจนถึงย่านอินฟราเรด (ความยาวคลื่น 190 – 1100 nm) และเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance ซึ่งรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นในย่าน  $\text{Cu}_{K\alpha}$  1.5406 Å ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM - 6400 ในการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบาง

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ อนุพงศ์ สรงประภา ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องยูวี-วิสตีเบิลแบบดับเบิลบีม ยี่ห้อ จัสโก้ 7600 สเปกโตรมิเตอร์ ที่มีค่าความยาวคลื่นย่านอัลตราไวโอเล็ตและย่านตา-มองเห็นในการวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ วิชาญ เดชดิษฐ์ หัวหน้าภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์จัดสรรงบประมาณของภาควิชาเพื่อใช้ในการงานวิจัย

ขอขอบคุณ รศ.ดร.อารีย์ วิเชียรฉาย ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องอัดเม็ดสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขอขอบคุณ คุณจุฑามาศ วัฒนานุรักษ์ คุณประธาน ประจวบโชค และคุณณัฐวัฒน์ ทุมเมฆ นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษ แนะนำการใช้อุปกรณ์ต่างๆ ตลอดจนให้คำแนะนำในการใช้โปรแกรมเพื่อวิเคราะห์ข้อมูลผลการทดลอง

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่เมตตาประสิทธิ์ประสาทวิชาตั้งแต่การศึกษาภาคบังคับถึงปัจจุบัน ตลอดจนขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้ความอุปการะทุนในการศึกษาเล่าเรียน และเป็นกำลังใจด้วยดีตลอดมา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของ โครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของ โครงการพิเศษ	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ทฤษฎีและการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก	4
2.1.1 โครงสร้างผลึกในอุดมคติ	4
2.1.1.1 การระบุตำแหน่ง ทิศทางและระนาบของโครงสร้างผลึก	6
2.1.1.2 ความไม่สมบูรณ์ของผลึก	9
2.1.1.2.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด	9
2.1.1.2.2 ข้อบกพร่องผลึกเชิงเส้น	10
2.1.1.2.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ	11
2.2 ทฤษฎีโครงสร้างแถบพลังงาน	11
2.2.1 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน	12
2.2.2 ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ	13
2.3 ปรัชญาการเปลี่ยนแปลงของสาร	15
2.4 กลไกการเปลี่ยนแปลงของสาร	16
2.4.1 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบนำรวมตัว	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่โดยตรงกับโฮลในแถบวาเลนซ์ที่ศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 การเปล่งแสงที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบนำรวมตัวกับ โฮลที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้รับหรืออิเล็กตรอนที่ถูกจับ อยู่ที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้ให้รวมตัวกับ โฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์	17
2.4.3 การเปล่งแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนระหว่าง ระดับ โดคโฮ ไลซ์	17
2.4.4 การเปล่งแสงจากเอกซิตอน	18
2.5 การส่งผ่านแสง	19
2.5.1 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัมการส่งผ่านของแสง	20
2.6 สมบัติทางไฟฟ้า	22
2.6.1 สภาพนำไฟฟ้า	22
2.6.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า	24
2.6.2.1 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง	24
2.6.2.2 การวัดความต้านทานจำเพาะโดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น	25
2.6.2.3 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น	28
2.6.3 การนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ	31
2.6.4 กระแสที่เกิดจากการลอดผ่านกำแพงศักย์	32
2.7 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ	33
2.7.1 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบ สุญญากาศ	33
2.7.1.1 อัตราการระเหยสาร	34
2.7.1.2 ความดันไอของธาตุ	34
2.7.1.3 แหล่งกำเนิดความร้อนที่ใช้ในการระเหยสารด้วยไฟฟ้า	36
2.7.1.3.1 แหล่งกำเนิดชนิดหลอดทังสเตน	36
2.7.1.3.2 แหล่งกำเนิดชนิดแผ่นโลหะคกรูป	36
2.7.1.3.3 เตาระเหิด	37
2.7.1.3.4 เบ้าหลอม	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7.1.3.5 การประมาณค่าอุณหภูมิของแหล่งกำเนิดความร้อน ชนิดตัวต้านทาน	37
2.7.2 การระเหยสารประกอบ	38
2.8 อิทธิพลของโครงสร้างเชิงเรขาคณิตต่อระบบการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีการระเหย สารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ	39
2.9 แผนภาพระยะทางสัมพัทธ์ของตำแหน่งอะตอมในผลึก	41
2.10 พารามิเตอร์ของคัปปลิง สว-รีส์	44
2.11 การย้ายสถานะทางพลังงาน โดยไม่มีการเรืองแสง	48
บทที่ 3 การดำเนินงานทดลอง	51
3.1 ระบบการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ	51
3.2 การเตรียมแผ่นรองรับที่เป็นกระจกสไลด์	53
3.3 การเตรียมสารตั้งต้นที่ใช้ในวิธีการเตรียมฟิล์มบาง โดยการระเหยสารด้วยความ ร้อนในระบบสุญญากาศ	53
3.4 การเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยการระเหยสารด้วยความ ร้อนในระบบสุญญากาศ	54
3.5 ขั้นตอนการตรวจสอบสาร	56
3.5.1 ตรวจสอบ โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	56
3.5.1.1 สารตัวอย่างเป็นผง	56
3.5.1.2 สารตัวอย่างเป็นเม็ด	56
3.5.2. ตรวจสอบการเปล่งแสงของสารที่ทำการวิจัยด้วยเครื่อง ฟลูออโรโฟโตมิเตอร์	57
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	60
4.1 ลักษณะของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้	60
4.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบาง ZnS:Cu	61
4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu	62
4.4 ผลการศึกษาค่าความต้านทานแผ่น	68
4.5 ผลการศึกษาการเรืองแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu นั้น	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.6 ผลการศึกษาลักษณะ โครงสร้างเชิงพื้นผิว	72
4.7 ผลการศึกษาปรากฏการณ์รามาน	72
4.8 ความต้านทาน ไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้น	73
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	77
เอกสารอ้างอิง	80
ภาคผนวก ก. ข้อมูลมาตรฐานเกี่ยวกับ ZnS	82
ภาคผนวก ข. การคำนวณปริมาณสาร	85
ประวัติผู้เขียน	87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	ระบบผลึกทั้ง 7 แบบในระบบ 3 มิติ	5
ตารางที่ 2.2	ค่าคงที่ของ โครงผลึกของหน่วยเซลล์ในระบบ 2 มิติ	6
ตารางที่ 2.3	ความสัมพันธ์ของดัชนีมิลเลอร์และจุดตัดแกนผลึก	8
ตารางที่ 2.4	แสดงชนิดของปรากฏการณ์การเปล่งแสงของสารตามวิธีการกระตุ้น	15
ตารางที่ 2.5	แสดงปฏิกิริยาการระเหยสารประกอบ	38
ตารางที่ 4.1	แสดงค่าคงที่ของ โครงผลึกและขนาดของเกรนที่คำนวณมาจากกราฟ XRD ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เมื่อไม่มีการแอนนیلและเมื่อมีการแอนนิลที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน บริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	62
ตารางที่ 4.2	แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนิลและเมื่อมีการแอนนิลที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน บริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที	67
ตารางที่ 4.3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นเมื่อไม่มีการฉายแสงและมีมีการฉายแสงของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่ความหนา 500 นาโนเมตร เมื่อมีการแอนนิลและเมื่อมีการแอนนิล ที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	70
ตารางที่ 4.4	แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิแอนนิล 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของ ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที	73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงหน่วยเซลล์ในระบบ 2 มิติ	4
รูปที่ 2.2 การบอกระนาบต่าง ๆ ของผลึก	7
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของ ZnS	8
รูปที่ 2.4 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุด	10
รูปที่ 2.5 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบคิส โลเคชันแบบขอบและแบบสกรู	10
รูปที่ 2.6 แสดงเกรน และขอบเขตของเกรน	11
รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ	12
ก. โลหะ	
ข. สารกึ่งตัวนำ	
ค. ฉนวน	
รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน และการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์	14
ก. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง	
ข. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบเอียง	
รูปที่ 2.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์	14
ก. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง	
ข. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบเอียง ในกรณีที่เกิดกระบวนการสร้างโฟตอน	
รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนสถานะแบบเปล่งแสงของพาหะอิสระระหว่างแถบนำและแถบเวเลนซ์	16
รูปที่ 2.11 การเปล่งแสงที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนอิสระและ โฮลที่ถูก จับอยู่ที่แถบพลังงานของอะตอมผู้รับ(กรณีชาย)และการเปล่งแสงที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนที่ถูกจับอยู่ที่แถบพลังงานของอะตอมผู้ให้และ โฮลอิสระ (กรณีขวา)	17
รูปที่ 2.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของศูนย์กลางชนิด F ใน KCl	18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.13 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง	19
รูปที่ 2.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงกับความยาวคลื่น โดยเส้นที่บจะแสดงขอบการคุกคลืนพื้นฐาน	21
รูปที่ 2.15 แสดงการจ่ายแรงดันไฟฟ้าตกรวมสารตัวอย่าง	23
รูปที่ 2.16 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัด โดยตรง	24
รูปที่ 2.17 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น	26
รูปที่ 2.18 แสดงการวัดความต้านทานแผ่น โดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น	27
ก. การวัดแบบสองขั้วโดยมีการเลื่อนระยะที่ขั้วหนึ่ง	
ข. กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับระยะทางที่ได้จากการวัดชนิดเลื่อนขั้วไฟฟ้า	
รูปที่ 2.19 แสดงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น	28
รูปที่ 2.20 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่วางเรียงในแนวเส้นตรง	30
ก. สำหรับสารตัวอย่างที่มีความหนามาก	
ข. สำหรับสารตัวอย่างที่มีความหนาเท่ากับ d	
รูปที่ 2.21 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุ โดยจุดต่าง ๆ จะสัมพันธ์กับจุดหลอมเหลว	35
รูปที่ 2.22 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุในสารกึ่งตัวนำ จุดต่าง ๆ จะสัมพันธ์กับจุดหลอมเหลว	35
รูปที่ 2.23 แสดงแหล่งกำเนิดความร้อนที่ใช้ระเหยสารด้วยไฟฟ้าแบบต่าง ๆ	36
รูปที่ 2.24 แสดงรูปแบบการระเหยของสาร	39
รูปที่ 2.25 แสดงพันธะออกตรระสิดรึล $AB_6$	41
รูปที่ 2.26 แสดงแผนภาพระยะทางสัมพัทธ์ของตำแหน่งของกลุ่มอะตอม $AB_6$ ที่สั้นในลักษณะเข้า – ออกจากกัน	43
รูปที่ 2.27 แสดงรูปร่างของแอมพลิจูดของฟังก์ชัน $ x_0(Q) ^2$ และ $ x_{20}(Q) ^2$ ของออสซิลเลเตอร์ฮาร์โมนิกส์	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.28 แสดงการเคลื่อนย้ายสถานะทางพลังงานระหว่างสถานะเริ่มต้นกับสถานะตอนปลายของอิเล็กตรอนในอะตอม เป็นศูนย์กลางการเรืองแสง	45
รูปที่ 2.29 แผนผังแสดงระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างอะตอมใน โครงผลึกซึ่ง ใช้อธิบายถึง กลไกการเกิด	49
ก. กระบวนการเรืองแสง	
ข. กระบวนการไม่เรืองแสง	
รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายแสดงระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบในสุญญากาศ	52
รูปที่ 3.2 แสดงไดอะแกรมการวางตำแหน่งภายในภาชนะ	52
รูปที่ 3.3 แสดงระบบเตาแอนนิลที่ทนอุณหภูมิได้ถึง 1200 °C	55
รูปที่ 3.4 แสดงเตาอบที่ทนอุณหภูมิได้สูงถึง 1050 °C และ 200 °C ตามลำดับ	55
รูปที่ 3.5 แสดงภาพถ่ายเครื่องฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น RF-5301PC พร้อมด้วยปั๊มพัลส์โรตารีและปั๊มพัลส์โคร โอลีนิก	57
รูปที่ 3.6 แสดงแผนภาพการติดตั้งเครื่องมือในการวัด โฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง	58
รูปที่ 4.1 แสดงฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อ ไม่มีการแอนนิลและมีการแอนนิล ที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	60
รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัมของการเปลวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารความร้อนด้วยระบบสุญญากาศ เมื่อ ไม่มีการแอนนิลและเมื่อมีการแอนนิลที่ อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	61
รูปที่ 4.3 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อ ไม่มีการแอนนิลและเมื่อมีการแอนนิลที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้ บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.4 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	64
รูปที่ 4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	65
รูปที่ 4.6 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่ อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้ บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	66
รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าช่องว่างแถบพลังงาน(Eg) กับอุณหภูมิแอนนีสของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	67
รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นในขณะที่ไม่มีการฉายแสงและมีการฉายแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เมื่อไม่ได้มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที	68
รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นในขณะที่ไม่มีการฉายแสงและมีการฉายแสงของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียม โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่ได้มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.10 แสดงแถบการกระตุ้นและแถบการเรืองแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ	71
รูปที่ 4.11 แสดงระดับพลังงานที่สอดคล้องกับโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu	71
รูปที่ 4.12 แสดงภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบาง ZnS:Cu เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิแอนนีส 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที	72
รูปที่ 4.13 พีคของรามาน มี 2 พีค อยู่ที่เลขคลื่น (wave number) 310 และ 620 $\text{cm}^{-1}$ ด้วยการฉายแสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 514 nm ที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิแอนนีส 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที	73
รูปที่ 4.14 กราฟระหว่าง $1000/T(\text{K}^{-1})$ กับ $\ln(R_0/R)$ ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิแอนนีส 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที	74
รูปที่ 4.15 กราฟระหว่าง $1000/T(\text{K}^{-1})$ กับ $\ln(R_0/R)$ ของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิแอนนีส 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที	75

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

ในปัจจุบันสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย โดยที่สิ่งประดิษฐ์เหล่านี้สร้างขึ้นจากสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสารชนิดนี้มีคุณสมบัติเฉพาะที่สำคัญที่สุด คือ สามารถควบคุมความหนาแน่นและชนิดของพาหะที่นำไฟฟ้าได้ แสดงผลตอบสนองเชิงไฟฟ้าเมื่อมีแสงตกกระทบ ซึ่งเราเรียกว่า ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (photoelectric effect) หรือเมื่อมีพลังงานความร้อนตกกระทบ ซึ่งเราเรียกว่าปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric effect) แสดงสมบัติเชิงไฟฟ้าในช่วงกลางระหว่างฉนวนและโลหะ จากสมบัติเหล่านี้ทำให้นามาสารกึ่งตัวนำสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำมากมาย เช่น ไดโอด ทรานซิสเตอร์ วงจรรวม ตัววัดแสง และเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

จากแนวโน้มในอดีตถึงปัจจุบัน สถานะความต้องการพลังงานของมนุษย์นั้นมีค่าเฉลี่ยที่เพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ เป็นเหตุให้มนุษย์ต้องหาพลังงานค่าต่างๆมาตอบสนองความต้องการให้เพียงพอและสำรองไว้ตามต้องการ แต่ปัจจุบันพลังงานที่ได้จากธรรมชาติ เช่น น้ำมัน ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ นั้นกำลังจะหมดไป มนุษย์จึงต้องคิดค้นหาแหล่งพลังงานใหม่ๆมาทดแทนพลังงานเหล่านี้ นั่นก็คือพลังงานแสงอาทิตย์ (เลอพงส์ และคณะ, 2547)

พลังงานแสงอาทิตย์สามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยอาศัยเซลล์แสงอาทิตย์ ถือเป็นแหล่งกำเนิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ได้จากปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก (photovoltaic effect) ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานแห่งใหม่ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากเป็นพลังงานสะอาดที่ไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง  $Cu(In,Ge)Se_2$  ได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์มบางที่อยู่ในรูปรอยต่อวิวิธพันธ์ (heterojunction) ของสารกึ่งตัวนำ  $MgF_2/ZnO/CdS/Cu(In,Ge)Se_2/Mo/Sodalime\ glass$  ซึ่งให้ประสิทธิภาพสูงถึง 17.7% (Tuttle;et.al.2000)

ในโครงการพิเศษนี้ใช้ฟิล์มบาง  $ZnS : Cu$  ที่เตรียมโดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ การที่ในโครงการพิเศษนี้เลือกศึกษาสมบัติโฟโตลูมิเนสเซนซ์ เนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์นี้จะแสดงให้เห็นค่าช่องว่างแถบพลังงานที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน ซึ่งมีหลายแบบเช่น จากแถบนำไปยังแถบวาเลนซ์, จากแถบนำไปยังระดับพลังงานใดๆที่อยู่ภายในของช่องว่างแถบพลังงาน และจากระดับพลังงานใดๆที่อยู่ในช่องว่างแถบพลังงานด้วยกัน

เอง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยใช้เทคนิควิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ
2. เพื่อศึกษาลักษณะ โครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางด้วยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
3. เพื่อศึกษาลักษณะของ โครงสร้างแถบพลังงานและคำนวณค่าของช่องว่างแถบพลังงาน
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมได้ โดยการวัดความต้านทานแผ่นของฟิล์มบางด้วยวิธีสองขั้วเชิงเส้น
5. เพื่อทำการศึกษากระบวนการโฟโตลูมิเนสเซนส์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยใช้พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเล็ต

## 1.3 ขอบเขตของโครงการพิเศษ

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu ด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ จากสารประกอบ ZnS และ Cu และนำฟิล์มบางที่เราเตรียมได้ไปศึกษาสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่างๆ ได้แก่ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน, ค่าการดูดกลืนและการส่งผ่านทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้าตลอดจนจะทำการศึกษากระบวนการโฟโตลูมิเนสเซนส์ของฟิล์มบางที่ได้นี้ด้วย

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ค้นคว้าและศึกษาข้อมูลต่างๆตลอดจนทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ พร้อมทั้งจัดหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ทำโครงการพิเศษ
2. ทำการเคลือบฟิล์มบาง ZnS:Cu บนกระจกสไลด์ ด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ
3. ศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยวิธีเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance ซึ่งรังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่นในย่าน  $Cu_{K\alpha}$  เท่ากับ 1.5406 Å
4. ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคของฟิล์มบางที่เตรียมได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ JOEL รุ่น JSM-6400
5. ศึกษาการเรืองแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น RF-5031PC
6. ศึกษาสมบัติการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่เตรียมได้ เพื่อหาขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Thermo electron corporation ( $He \lambda_{ios\alpha}$ )
7. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เตรียมได้ โดยการวัดความต้านทานฟิล์มบางด้วยวิธีสองขั้วเชิงเส้น
8. วัดความต้านทานไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเพื่อหาพลังงานกระตุ้น (activation energy)

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบถึงหลักการและวิธีการเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu ด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ
2. ทำให้ทราบถึงเงื่อนไขของการเจือ Cu โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศว่ามีอิทธิพลต่อฟิล์มบางอย่างไร
3. ทำให้ได้ความรู้เพิ่มเติมในการศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มบางให้มีคุณภาพเหมาะที่จะนำไปประยุกต์ทำเป็นบัปเฟอร์ของเซลล์แสงอาทิตย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

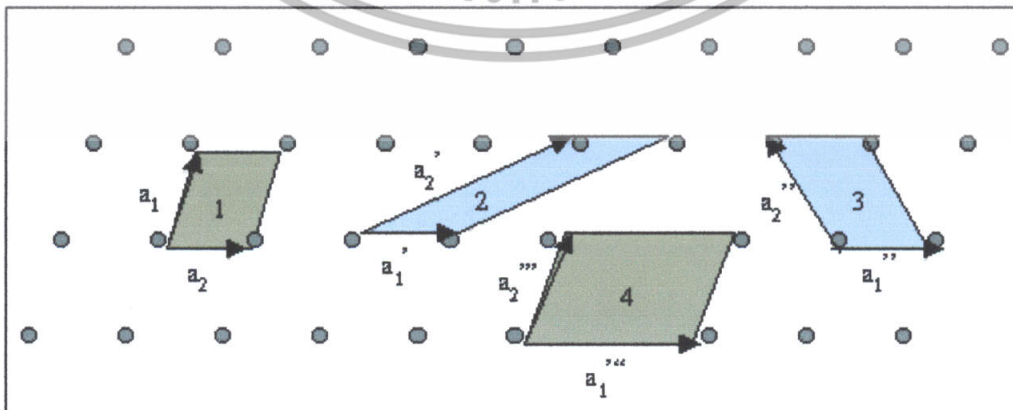
### 2.1 ทฤษฎีและการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก

ในทางผลึกวิทยาสามารถแบ่งสสารและวัสดุที่อยู่ในสภาพของแข็งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ตามการจัดเรียงตัวของอะตอม ได้แก่ วัสดุที่เป็นผลึก (crystalline material) และวัสดุที่เป็นอสัณฐาน (amorphous material) ซึ่งในที่นี้จะสนใจแต่วัสดุที่เป็นผลึกเท่านั้น

#### 2.1.1 โครงสร้างผลึกในอุดมคติ (Cullity, 1956; Kittel, 1971; งามนิตย์, 2543; จิตินัย, 2546; บัญชา, 2544)

ผลึกของสสารเกิดจากการที่อะตอมหรือ โมเลกุลของสสารชนิดนั้นมารวมกันอยู่เป็นจำนวนมาก โดยระยะห่างระหว่างอะตอมมีค่าคงที่ และมีการจัดเรียงตัวกันเป็นระบบแบบรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอนเป็นระเบียบอย่างต่อเนื่อง ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกอาจประกอบด้วยอะตอมของธาตุเพียงอะตอมเดียว ไปจนถึงหลายๆอะตอมหรือหลายๆโมเลกุล เซลล์ที่มีปริมาตรเล็กที่สุดที่สามารถใช้เป็นตัวแทนของผลึกนั้น เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) กล่าวคือ ถ้าเอาหน่วยเซลล์นี้มาเรียงต่อกันก็จะได้ผลึกขึ้นมา และเรียกตำแหน่งต่างๆของอะตอมในระบบ 3 มิติว่า โครงผลึก (lattice)

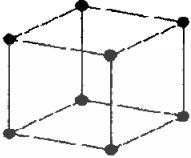
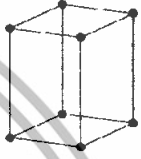
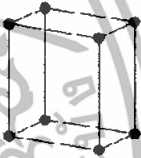
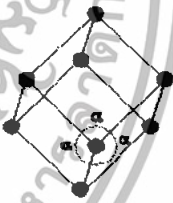
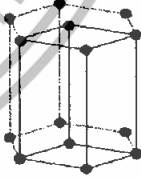
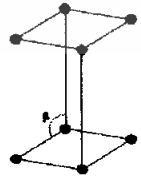
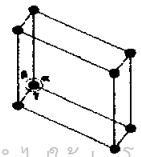
ในทางทฤษฎีการกำหนดหน่วยเซลล์จะทำได้ไม่จำกัด แต่ตามปกติจะเลือกหน่วยเล็กที่สุดที่เป็นไปได้ และมีสมมาตรค่อนข้างสูง ตัวอย่างการเลือกหน่วยเซลล์ในโครงผลึก 2 มิติ แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงหน่วยเซลล์ในระบบ 2 มิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ระบบผลึกทั้ง 7 แบบในระบบ 3 มิติ

ระบบผลึก	ค่าคงที่ของโครงผลึกและมุม	รูปทรงเรขาคณิตของหน่วยเซลล์
คิวบิก (cubic)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
เตตระโกนอล (tetragonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
รอมโบฮีดรอล (rhombohedral)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
เฮกซะโกนอล (hexagonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
โมโนคลินิก (monoclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
ไตรคลินิก (triclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำในเชิงพาณิชย์โดยเด็ดขาด

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระบบ 2 มิติ ค่าคงที่ของโครงผลึกต่างๆ ได้แก่ เวกเตอร์  $\mathbf{a}$  และเวกเตอร์  $\mathbf{b}$  และมุม  $\gamma$  ซึ่งเป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้งสองชนิด (เวกเตอร์  $\mathbf{a}$  และเวกเตอร์  $\mathbf{b}$ ) ของโครงผลึกที่แตกต่างกันที่เป็นไปได้มีเพียง 5 แบบ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ค่าคงที่ของโครงผลึกของหน่วยเซลล์ในระบบ 2 มิติ

โครงผลึกในระบบ 2 มิติ	ค่าคงที่ของโครงผลึก	มุมผลึก
สี่เหลี่ยมจัตุรัส (square)	$a = b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangle)	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมผืนผ้าแบบบอดีเซนเตอร์ (body-centered rectangle)	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน $60^\circ$ ( $60^\circ$ rhombus)	$a = b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมด้านขนานทั่วไป (general parallelogram)	$a \neq b$	ไม่มีข้อกำหนด

ในระบบ 3 มิติ ค่าคงที่ของโครงผลึกได้แก่ ขนาดของเวกเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  และมุม  $\alpha$ ,  $\beta$  และ  $\gamma$  ซึ่งเป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ต่างๆ ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.2 ทั้งนี้สามารถจัดแบ่งรูปแบบของโครงผลึกขึ้นมา โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 14 แบบ ใน 3 มิติ ซึ่งจัดได้เป็น 7 กลุ่ม คือ ไตรคลินิก (triclinic), โมโนคลินิก (monoclinic), ออร์โธโรมบิก (orthorhombic), เตตระโกนอล (tetragonal), คิวบิก (cubic), โรมโบฮีดรอล (rhombohedral) และ เฮกซะโกนอล (hexagonal)

### 2.1.1.1 การระบุตำแหน่ง ทิศทางและระนาบของโครงผลึก

เนื่องจากผลึกมีสมบัติที่ขึ้นอยู่กับทิศทาง ดังนั้นจึงต้องระบุแน่นอนว่ากำลังศึกษาลักษณะส่วนใดของผลึกอยู่ ซึ่งการระบุลักษณะที่ว่าจะกล่าวถึง ตำแหน่ง, ทิศทางและระนาบของผลึกที่กำลังศึกษาอยู่นั้น

หลักเกณฑ์ในการระบุลักษณะพื้นฐานของผลึกมีดังนี้

1. การระบุตำแหน่ง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น  $x, y, z$  (ให้สังเกตเครื่องหมาย “,” ซึ่งคั่นแต่ละค่า) ตัวอย่าง จุด 1,2,3 หมายความว่า เป็นตำแหน่งอยู่ที่พิกัด  $x = 1$ ,  $y = 2$  และ  $z = 3$  การบอกตำแหน่ง
2. การระบุทิศทาง ในกรณีทั่วไปจะเขียนเป็น  $[u \ v \ w]$  (ให้สังเกตว่าใช้วงเล็บสามมุม และไม่มีเครื่องหมาย “,” คั่นระหว่างค่าแต่ละค่า)

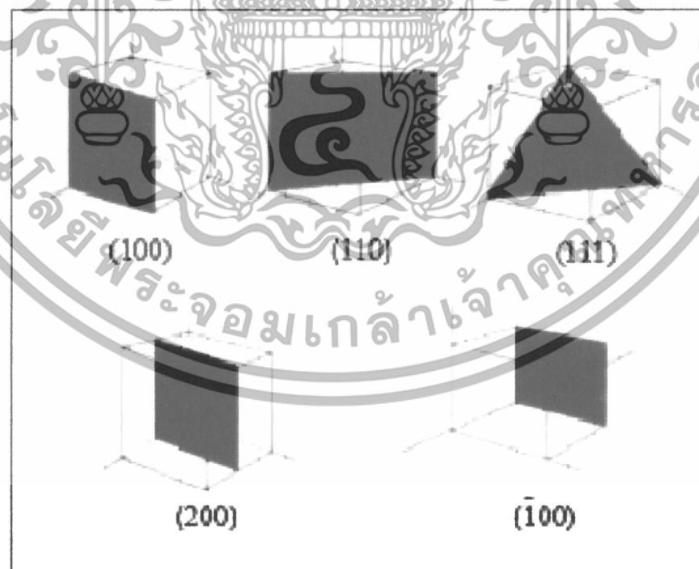
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่าง การระบุทิศทางที่ศึกษาจะใช้แนวที่ผ่านจุดเริ่มต้นของแกนผลึก คือ ที่จุด  $0,0,0$  ซึ่งสามารถใช้ค่าเดียวกันนี้ระบุทุกๆแนวทิศทางที่ขนานกัน และจะใช้จุดที่เป็นค่าจำนวนเต็มที่น้อยที่สุดที่แนวนั้นตัดผ่านเป็นตัวระบุ เช่น ทิศทาง  $[111]$  มีจุดจำนวนนับไม่ถ้วนที่ทิศทางนี้ตัดผ่าน เช่น จุด  $0,0,0$  จุด  $1,1,1$  นอกจากนี้ยังผ่านจุด  $2,2,2$  และ  $1/2,1/2,1/2$  และจุดอื่นๆอีกนับไม่ถ้วน

ถ้าเป็นทิศทางที่เป็นลบก็จะใส่เครื่องหมาย “ - ” หรือ บาร์(bar) ไว้บนตัวเลขนั้นๆ เช่น ทิศทาง  $[\bar{1}2\bar{1}]$  แสดงว่าในแนวแกน  $z$  มีค่าเป็นลบ

3. การระบุระนาบ จะใช้อักษร  $(hkl)$  (ให้สังเกตการใช้วงเล็บ และ ไม่มีเครื่องหมาย “,” คั่น)

ค่า  $hkl$  เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ระนาบของผลึกเป็นสิ่งที่สำคัญที่สุดอีกประการหนึ่งในการศึกษาผลึก เพราะในแต่ละระนาบจะประกอบไปด้วยอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล เรียงตัวกันอยู่บนระนาบนั้น อาจกล่าวได้ว่าระนาบแต่ละระนาบจะมีความแตกต่างกัน เช่นเดียวกับทิศทาง จุดที่ระนาบหนึ่งๆตัดแกนผลึกจะได้อาจมาจากค่าส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ เช่น ระนาบ  $(010)$  จะตัดแกน  $xyz$  ที่จุด  $1/0, 1/1, 1/0$  หรือ จุด  $\infty, 1, \infty$  นั้นเอง (ระยะอนันต์หมายถึงไม่ตัดกับแกนนั้น) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และตารางที่ 2.3 ซึ่งสรุปความสัมพันธ์ระหว่างระนาบต่างๆกับระยะตัดแกนอ้างอิง



รูปที่ 2.2 การบอกระนาบต่าง ๆ ของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ความสัมพันธ์ของดัชนีมิลเลอร์และจุดตัดแกนผลึก

ระนาบ	ดัชนีมิลเลอร์ h k l	ระยะตัดแกนผลึก x, y, z	ส่วนกลับของดัชนีมิลเลอร์ $1/h \ 1/k \ 1/l$
(010)	0, 1, 0	$\infty, 1, \infty$	$\frac{1}{0} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{0}$ $0 \ 1 \ 0$
( $\bar{1}11$ )	-1, 1, 1	-1, 1, 1	$\frac{1}{-1} \ \frac{1}{1} \ \frac{1}{1}$ $-1 \ 1 \ 1$
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	-1, -1, -1	-1, -1, -1	$\frac{1}{-1} \ \frac{1}{-1} \ \frac{1}{-1}$ $-1 \ -1 \ -1$
(224)	2, 2, 4	0.5, 0.5, 0.25	$\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}$ $2 \ 2 \ 4$
(220)	2, 2, 0	0.5, 0.5, $\infty$	$\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{0}$ $2 \ 2 \ 0$

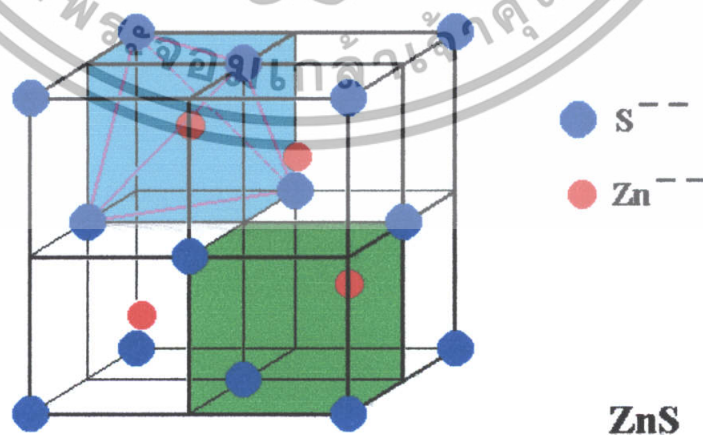
มีข้อสังเกตที่ควรรู้เกี่ยวกับดัชนีของระนาบเพิ่มเติมดังนี้

- สำหรับระบบเฮกซะโกนอลจะระบุดัชนีระนาบที่ต่างไปเป็น (hki) โดยมีกฎเกณฑ์ว่าดัชนีตัวที่ 3 (หรือ i) ซึ่งเพิ่มเข้ามานั้นจะมีความสัมพันธ์กับดัชนี 2 ตัวแรก (h และ k)

$$i = -(h+k) \quad (2.1)$$

เช่น ระนาบ(110) จะเรียกว่า (1120) ในระบบเฮกซะโกนอล

- เฉพาะระบบลูกบาศก์เท่านั้นที่จะพบว่าทิศทาง [hkl] จะตั้งฉากกับระนาบที่มีดัชนีเหมือนกัน นั่นคือ ระนาบ (hkl) ตัวอย่างเช่น ทิศทาง [102] จะตั้งฉากกับระนาบ (102)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของ ZnS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.1.2 ความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Kittel, 1971; งามนิตย์, 2543; จูตินัย, 2546)

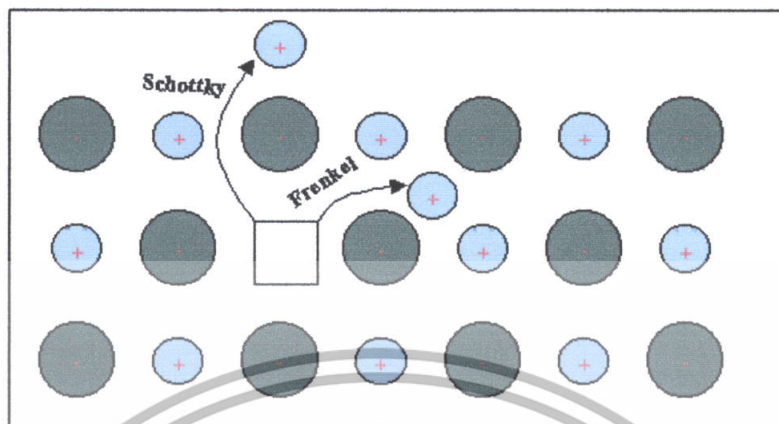
ที่ผ่านมาเราพิจารณา โครงสร้างผลึกในอุดมคติมาโดยตลอด แต่ในความเป็นจริงแล้ว โครงสร้างผลึกจะมีลักษณะไม่สมบูรณ์แบบ โครงสร้างผลึกในอุดมคติทั้งหมด ความไม่สมบูรณ์ของผลึกนั้นมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสาร และในบางกรณีตัวแปรทางไฟฟ้า จะขึ้นอยู่กับความไม่สมบูรณ์ของผลึกด้วย ซึ่งความไม่สมบูรณ์หรือข้อบกพร่อง โครงผลึกมีหลาย ชนิดด้วยกัน

#### 2.1.1.2.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (point defect)

ข้อบกพร่องของผลึกแบบจุดดังแสดงในรูปที่ 2.8 นี้ จะเกี่ยวข้องกับการพิจารณาอะตอมที่ ผิดเพี้ยนไปจากตำแหน่งเดิมใน โครงสร้างผลึก

- ก) ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (vacancy defect) ซึ่งมีลักษณะที่อะตอมหรือไอออนหลุดหายไป โดยที่ถ้าหากเป็นกรณีที่อะตอมหรือไอออนหลุดหายไปจากตำแหน่งของ โครงผลึกที่อยู่ภายในย้ายขึ้นไปอยู่ที่ผิวหน้าของสารจะเรียกว่า ข้อบกพร่องผลึกแบบชอตต์กี้ (schottky defect)
- ข) ข้อบกพร่องผลึกแบบอินเตอร์สติเชียล(interstitial) ซึ่งเป็นลักษณะที่อะตอมบางอะตอม หรือไอออนที่ไม่อยู่ที่ตำแหน่งของ โครงผลึก แต่จะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างตำแหน่งที่เป็นที่ว่างของ โครงผลึกโดยทั่วไปแล้วรัศมีอะตอมที่เข้าไปแทรกอยู่จะมีอยู่ระหว่างหรือน้อยกว่ารัศมีของอะตอมหลัก
- ค) ข้อบกพร่องผลึกแบบเฟรนเคิล (frenkel defect) คือ เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออน หลุดหายไปจากตำแหน่งของ โครงผลึกที่อยู่ภายในย้ายไปแทรกอยู่ระหว่างตำแหน่งที่ควรเป็นที่ว่างของ โครงผลึก
- ง) การผิดรูปของโครงผลึกแบบแอนติสตรัคเจอร์ (antistructure disorder) เป็นลักษณะของ อะตอมตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไป เข้าไปอยู่ในตำแหน่งของ โครงผลึกทำให้ลักษณะของ โครงผลึกไม่เป็นระเบียบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุด

#### 2.1.1.2.2 ข้อบกพร่องผลึกเชิงเส้น (line defect)

ข้อบกพร่องผลึกเชิงเส้นอาจจะเรียกได้อีกอย่างว่าดิสโลเคชัน (dislocations) เกิดจากความผิดปกติของจุดของแลตทิซตั้งแต่ 2 จุดขึ้นไปขาดหายหรือเพิ่มขึ้นมาซึ่งมีผลทำให้เกิดการผิดปกติของโครงผลึกแบบเชิงเส้น การเกิดดิสโลเคชันอาจจะแบ่งออกได้ตามลักษณะรูปร่างที่สังเกตเห็นคือ ดิสโลเคชันแบบขอบ (edge dislocations) ดังรูปที่ 2.5 และดิสโลเคชันแบบสกรู (screw dislocations) ตามลำดับ



รูปที่ 2.5 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและแบบสกรู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.1.2.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (planar defect)

เป็นลักษณะของความผิดปกติของผลึกแบบระนาบแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ การเรียงระนาบผิดพลาด (stacking faults), ระนาบทวิน (twin planes), และเกรนและขอบของเกรน (grain and grain boundaries)

ข้อบกพร่องผลึกชนิดนี้มักจะเกิดขึ้นในผลึกพหุพันธ์ (polycrystallines) ที่มีหลายเกรนดังรูปที่ 2.6 ซึ่งในแต่ละเกรนจะมีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางเดียวกัน และมีแนวแบ่งระหว่างแต่ละเกรนที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางต่างกัน เรียกว่า ขอบเขตของเกรน (grain boundaries) ซึ่งเกรนและขอบเขตของเกรน จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่าง ๆ ไป จากผลึกในอุดมคติ



รูปที่ 2.6 แสดงเกรน และขอบเขตของเกรน

## 2.2 ทฤษฎีโครงสร้างแถบพลังงาน (Kittel, 1971; งามนิตย์, 2543; จูตินัย, 2546)

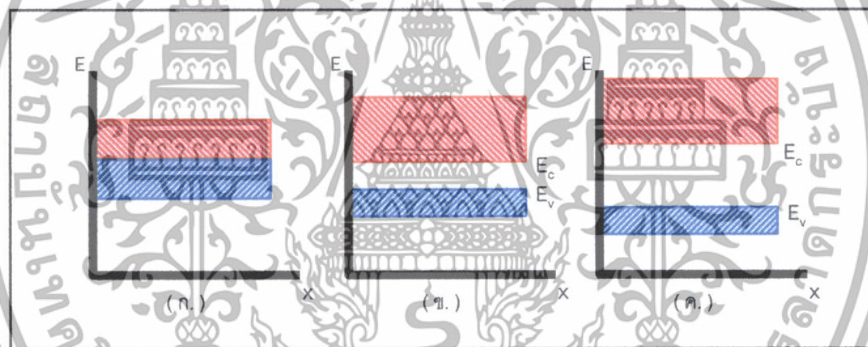
ในโลหะอิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรชั้นนอกสุด เรียกว่า อิเล็กตรอนวาเลนซ์และถือว่าเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ไม่ถูกยึดอยู่ที่อะตอมหนึ่งอะตอมใดโดยเฉพาะ ซึ่งไม่เหมือนกับอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำหรือฉนวนที่ไม่เป็นอิสระ อิเล็กตรอนซึ่งทำให้เกิดกระแสอาจถูกเรียกว่าอิเล็กตรอนนำ (conduction electron) และในผลึกของแข็งอาจพิจารณาได้ว่าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ท่ามกลาง บ่อศักย์ที่เป็นคาบ (periodic potential) อย่างสมบูรณ์ ทั้งนี้เนื่องจากระยะห่างของไอออนคอร์ (ion core) มีระยะเท่ากันตลอดซึ่งเท่ากับค่าคงที่ของโครงผลึก (lattice constant) ซึ่งจะเห็นได้ว่าพลังงานของอิเล็กตรอนซึ่งจะมีได้นั้นจะมีได้ในแถบหนึ่งแถบใดเท่านั้น คือ แถบยินยอม (allowed band) และแถบพลังงานที่จะมีได้นี้จะถูกแบ่งกันไว้ด้วยแถบพลังงานต้องห้าม ซึ่งหมายถึงพลังงานในย่านนี้ อิเล็กตรอนไม่สามารถที่จะมีได้ แถบดังกล่าวถูกเรียกว่า “แถบต้องห้ามหรือช่องว่างแถบพลังงาน” (forbidden band or energy gap) ภายในแถบยินยอมหนึ่ง ๆ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนี้จะแสดงตัวเหมือนกับอิเล็กตรอนอิสระทุกประการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.1 โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน

ลักษณะโครงสร้างของแถบพลังงานของของแข็ง สามารถบอกคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุของแข็งนั้น ๆ ได้เป็นอย่างดี สภาพความนำไฟฟ้าของสารใด ๆ จะมีค่ามากหรือน้อยก็ขึ้นอยู่กับจำนวนหรือปริมาณของความหนาแน่นของประจุพาหะที่มีอยู่

กรณีที่จะมีการนำไฟฟ้าได้แล้ว จำเป็นที่จะต้องมียุทธศาสตร์ช่องว่างในแถบพลังงานและเมื่อมีสนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนที่ระดับต่าง ๆ ซึ่งอยู่ใต้ระดับพลังงานที่ว่างอยู่ ก็จะได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นและเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ในสถานะที่ว่างอยู่นั้น จากนั้นอิเล็กตรอนตัวอื่น ๆ ก็จะเคลื่อนที่ตามกันไปอย่างนี้ จะทำให้เกิดการไหลของกระแสอิเล็กตรอนขึ้น ตัวนำที่ดีจะต้องมีพาหะซึ่งอยู่ในระดับต่าง ๆ ภายในแถบพลังงานซึ่งประกอบด้วยแถบพลังงานสองแถบ คือ แถบนำและวาเลนซ์ซ้อนเหลื่อมกัน ซึ่งคือโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะนั่นเอง ดังรูปที่ 2.7 ก.



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ  
ก. โลหะ  
ข. สารกึ่งตัวนำ  
ค. ฉนวน

กรณีของฉนวน แถบพลังงานจะประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) ซึ่งเป็นแถบที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม และจะแยกจากแถบนำ (conduction band) ซึ่งเป็นแถบที่ว่าง โดยมีช่องว่างแถบพลังงานซึ่งกว้างหลาย ๆ อิเล็กตรอน โวลต์กันอยู่ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ข. และที่อุณหภูมิธรรมดา อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์จะมีโอกาสน้อยมาก ที่จะมียุทธศาสตร์เพิ่มขึ้นจนสามารถข้ามช่องว่างแถบพลังงานเข้าไปอยู่ในแถบนำได้ ดังนั้นจำนวนอิเล็กตรอนอิสระในแถบนำจึงมีน้อยและจำกัด แต่ถ้าหากอุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูง ๆ จะทำให้ความนำเพิ่มขึ้นได้ส่วนสารกึ่งตัวนำความนำไฟฟ้าจะมีค่าอยู่ระหว่างโลหะกับฉนวน และมีโครงสร้างของแถบพลังงานดังรูปที่ 2.7 ค. หากแต่ถ้าช่องว่างแถบพลังงานมีขนาดน้อยกว่าฉนวนมาก โดยทั่วไปมักมีค่าไม่กี่อิเล็กตรอนโวลต์ และเนื่องจากราคาไม่ต่ำกว่ากรณีใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

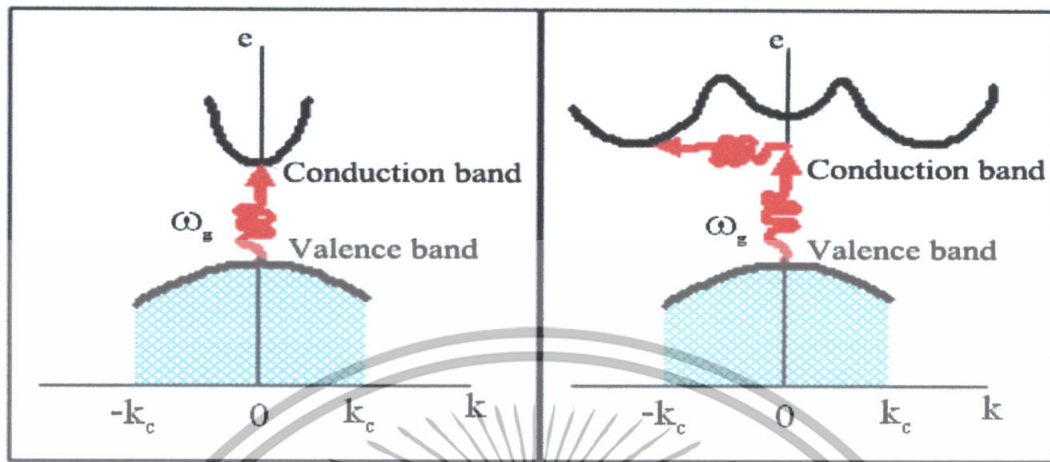
ช่องว่างแถบพลังงานแคบกว่าของฉนวนนี้เอง จึงทำให้แม้แต่อุณหภูมิธรรมดาๆ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ก็สามารถที่จะข้ามช่องว่างแถบพลังงานเข้าไปอยู่ในแถบนำและทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าได้ สิ่งที่แตกต่างกันระหว่างการนำไฟฟ้าในโลหะกับสารกึ่งตัวนำก็คือ เมื่ออิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำ ได้รับพลังงานเพิ่มจากเดิมมากพอที่จะเข้าไปอยู่ใน

ในแถบความนำได้แล้วมันจะทิ้งให้เกิดที่ว่างในแถบวาเลนซ์ ทำให้เกิดการไหลของกระแส อันเนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของประจุในแถบวาเลนซ์อีกด้วย ซึ่งกระแสนี้อธิบายได้โดยการกล่าวได้ว่าเป็นการเคลื่อนที่ของ โฮล และยังสามารถสรุปได้ว่าในโลหะพาหะที่ช่วยนำกระแสไฟฟ้าก็คืออิเล็กตรอนอิสระ แต่สำหรับในกรณีสารกึ่งตัวนำ นอกจากอิเล็กตรอนในแถบนำแล้ว ยังมีโฮลในแถบวาเลนซ์ช่วยในการนำไฟฟ้าได้อีกด้วย

### 2.2.2 ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

โดยทั่วไปลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมีสองแบบ คือ แบบตรงและแบบเฉียงดังแสดงในรูปที่ 2.8 ก. และ ข. ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรงคือโครงสร้างแถบพลังงานที่มีจุดต่ำสุดของแถบนำกับจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์อยู่ที่ตำแหน่งเวกเตอร์คลื่น ค่าเดียวกันหรืออยู่ที่ตำแหน่งที่มีโมเมนตัมคลื่นเท่ากันถ้าอิเล็กตรอนได้รับพลังงาน โฟตอน ที่มีค่าเท่ากับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ( $h\nu = E_g$ ) อิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงาน โฟตอนนั้นและอยู่ในสถานะถูกกระตุ้นย้ายสถานะพลังงาน จากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำ กลายเป็นอิเล็กตรอนและ โฮลอิสระ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานให้แก่โครงสร้างผลึก คือ ไม่มีการสร้างหรือทำลายล้าง โฟนอน เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงาน โฟตอนจะได้กราฟดังรูปที่ 2.9 ก. ส่วนลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียงคือ โครงสร้างแถบพลังงานที่มีจุดต่ำสุดของแถบนำกับจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ ไม่อยู่ที่ตำแหน่งเวกเตอร์คลื่นเดียวกัน หรืออยู่ที่ตำแหน่งที่มีโมเมนตัมคลื่นเท่ากัน ดังนั้นอิเล็กตรอนต้องได้รับพลังงาน โฟตอนที่มีค่ามากกว่าหรือน้อยกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงานแล้ว จะทำให้เกิดกระบวนการสร้างหรือ ทำลายโฟตอนเกิดขึ้น  $h\nu = E_g \pm \hbar\Omega$  เมื่อ  $\Omega$  คือ ค่าความถี่เชิงมุมของพลังงาน โฟนอนนั้นคือเมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะถูกกระตุ้นทำให้เกิดการย้ายสถานะพลังงาน จากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ ไปยังต่ำสุดของแถบนำจะมีการปล่อยโฟนอนที่มีความถี่เชิงมุม มีเวกเตอร์คลื่น  $K \cong k_c$  ออกมาจึงเกิดการสร้างโฟนอนและสร้างอิเล็กตรอนและ โฮลอิสระแสดงดังรูปที่ 2.8 ข. และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอน กับพลังงาน โฟตอน จะได้กราฟดังรูป 2.9 ข.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



( ก. )

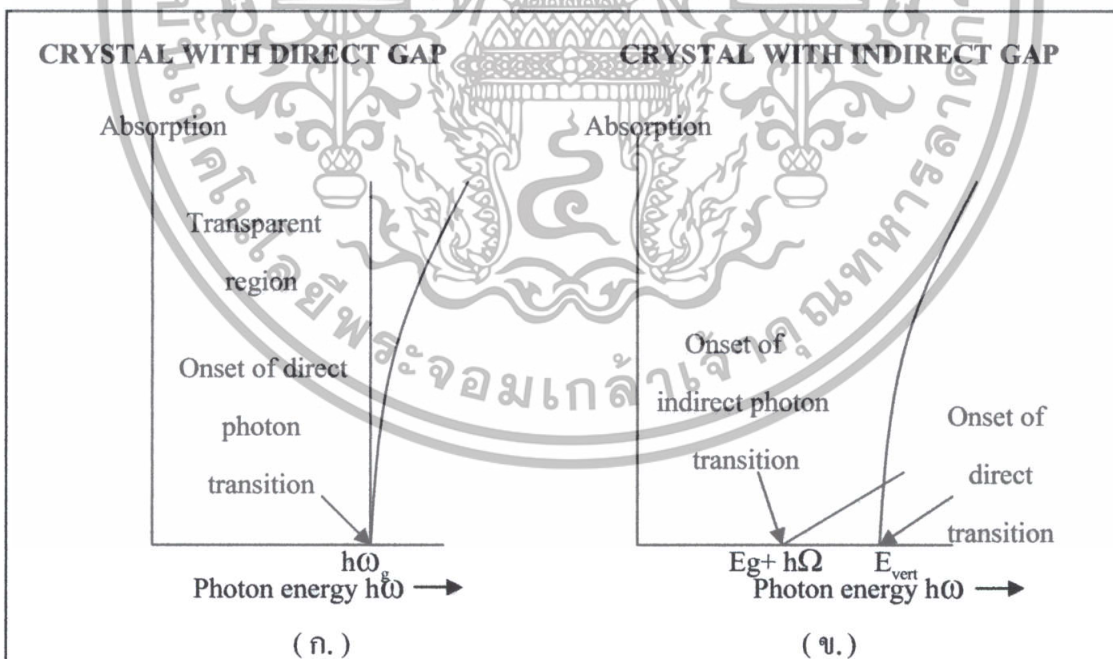
( ข. )

รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงาน และการย้ายสถานะพลังงาน

ของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์

ก. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

ข. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบเอียง



( ก. )

( ข. )

รูปที่ 2.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน โฟตอนกับพลังงาน โฟตอนของ สารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์

ก. ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

ข. ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเอียงในกรณีที่เกิดกระบวนการสร้างโฟนอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่อยู่เพื่อเผยแพร่เป็นสินค้าการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3 ปฏิกิริยาการเปล่งแสงของสาร (งานนิศย์, 2543; ฐิตินัย, 2546)

ปรากฏการณ์การเปล่งแสงของสาร (luminescence) เป็นชื่อเรียกปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการเปล่งแสงทั้งหมด นอกเหนือจากการเปล่งแสงชนิดการแผ่รังสีความร้อน (thermal radiation) และชนิดการแผ่รังสี เซเรนโกฟ (Cerenkov radiation) การเปล่งแสงของสารเกิดจากการที่อะตอมหรืออิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจากระดับพลังงานสูงลงสู่สถานะที่ระดับพลังงานต่ำกว่า การเปล่งแสงของสารสังเกตได้ทั้งในวัสดุก๊าซ ของเหลว และของแข็งและทั้งวัสดุชนิดอนินทรีย์และอินทรีย์ วิธีการกระตุ้นให้พลังงานแก่วัสดุก็มีได้หลายวิธี เช่น การส่องแสง การยิงลำอิเล็กตรอน การยิงลำไอออน การเพิ่มความกดดัน การเพิ่มความร้อน การทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี การป้อนสนามไฟฟ้าและการผ่านกระแสไฟฟ้า เป็นต้น โดยแสดงชนิดของปรากฏการณ์การเปล่งแสงของสาร โดยแบ่งตามวิธีการกระตุ้นดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงชนิดของปรากฏการณ์การเปล่งแสงของสารตามวิธีการกระตุ้น

ชนิดของปรากฏการณ์การเปล่งแสงของสาร	วิธีการกระตุ้น
(ก) โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) (PL) - ชนิดสโตกส์ (stokes type) - ชนิดแอนติสโตกส์ (anti-Stokes type)	แสง
(ข) อิเล็กโทรลูมิเนสเซนซ์ (electroluminescence) (EL) - อินทรินซิกอิเล็กโทรลูมิเนสเซนซ์ (intrinsic EL) - ไดโอดเปล่งแสง (carrier Injunction EL (LED))	ไฟฟ้า
(ค) แคโทดลูมิเนสเซนซ์ (cathode - luminescence)	อิเล็กตรอน
(ง) เทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ (thermo - luminescence)	ความร้อน
(จ) ไทโรลูมิเนสเซนซ์ (tribo - luminescence)	การเสียดสี
(ฉ) เคมีคัลลูมิเนสเซนซ์ (chemical - luminescence)	ปฏิกิริยาเคมี
(ช) เอ็กซ์เรย์ลูมิเนสเซนซ์ (x-ray - luminescence)	รังสีเอ็กซ์

ในกรณีของหลอดไฟฟ้าฟลูออเรสเซนต์ จะทำงานโดยเริ่มจากปรอทที่บรรจุอยู่ภายในหลอดจะถูกกระตุ้นโดยสนามไฟฟ้าให้เกิดการคายประจุ (discharge) ทำให้เกิดรังสีอัลตราไวโอเล็ต จากนั้นรังสีอัลตราไวโอเล็ตจะไปกระตุ้นสารเปล่งแสงที่เคลือบอยู่บริเวณผิวด้านในของหลอดทำให้เกิดแสงสว่างที่ตามนุษย์มองเห็น กรณีจอภาพโทรทัศน์ชนิด CRT (cathode ray tube) สว่างได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

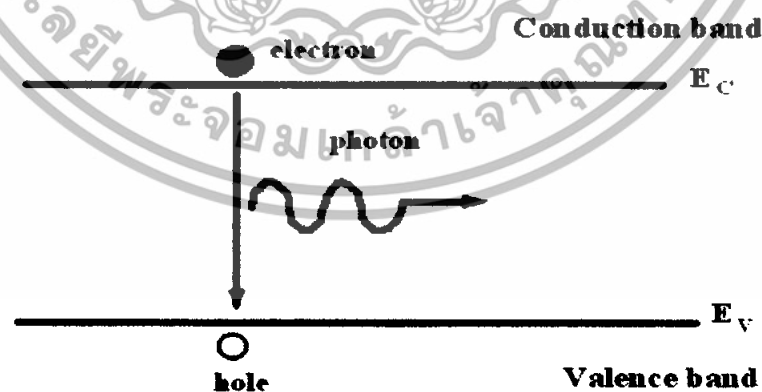
เพราะสารเปล่งแสงชนิดฟอสเฟอร์ (phosphors) ถูกกระตุ้นด้วยลำอิเล็กตรอนที่ถูกยิงออกมาจากปืนอิเล็กตรอน (electron gun) กรณีไดโอดเปล่งแสง (LED) นั้นเปล่งแสงได้เพราะมีกระแสไฟฟ้าผ่านเข้าไป ปฏิกิริยาการเปล่งแสงของสารเหล่านี้มีความสำคัญมากต่อประสาทตาของมนุษย์ ทำให้ตาของมนุษย์มองเห็นสิ่งต่างๆ ได้ ทำให้มนุษย์สามารถรับรู้และอ่านข้อมูลจากหน่วยแสดงผลได้ด้วยตาและทำให้มนุษย์สามารถดำรงชีวิตอยู่ได้อย่างมีความสุข

#### 2.4 กลไกการเปล่งแสงของสาร (ฉัตรวัฒน์ และคณะ, 2548; ฐิตินัย และคณะ, 2546; ฐิติกร, 2550; Kittel, 1971)

กลไกการเปล่งแสงแบบลูมิเนสเซนซ์ เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานสูงลงมาระดับพลังงานต่ำ และสามารถแบ่งออกเป็นชนิดต่างๆ ได้ ดังนี้

##### 2.4.1. การเปล่งแสงที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบนำรวมตัวโดยตรงกับโฮลใน แถบวาเลนซ์

ซึ่งเป็นการเปล่งแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะระหว่างแถบพลังงานของอิเล็กตรอน (band-to-band transition) กล่าวคือเป็นการรวมตัวกันโดยตรงระหว่างอิเล็กตรอนและโฮล โดยอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำตกลงมารวมตัวกับโฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ถ้าวัสดุสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง แสงที่เปล่งออกมามีพลังงานโฟตอนเท่ากับขนาดของช่องว่างพลังงาน

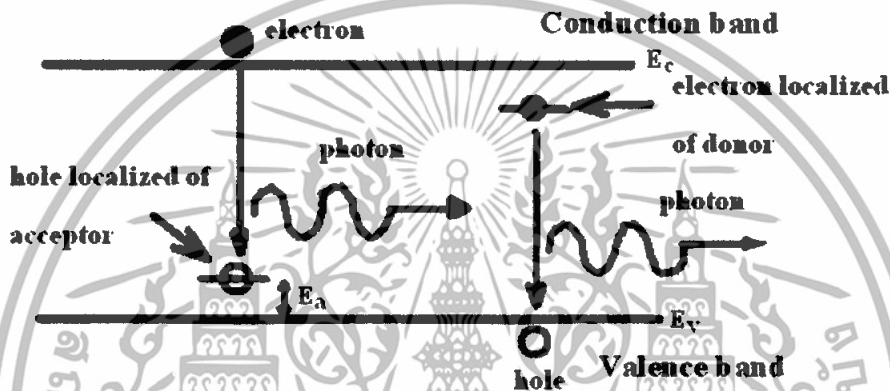


รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนสถานะแบบเปล่งแสงของพาหะอิสระระหว่างแถบนำและแถบเวเลนซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2. การเปล่งแสงที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในแถบนำรวมตัวกับโฮลที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้รับหรืออิเล็กตรอนที่ถูกจับอยู่ที่ระดับพลังงานของอะตอมผู้ให้รวมตัวกับโฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์

กล่าวคือเกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนแบบการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบพลังงานของพาหะอิสระกับของอะตอมของสารเจือ (free carrier-impurity level transition) ตัวอย่างแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.11 การเปล่งแสงที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนอิสระและ โฮลที่ถูกจับอยู่ที่แถบพลังงานของอะตอมผู้รับ (กรณีซ้ำ) และการเปล่งแสงที่เกิดจากการรวมตัวของอิเล็กตรอนที่ถูกจับอยู่ที่แถบพลังงานของอะตอมผู้ให้และโฮลอิสระ (กรณีขวา)

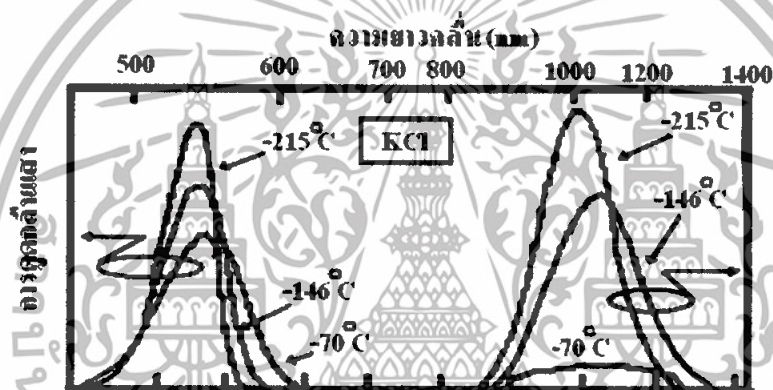
2.4.3. การเปล่งแสงที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างระดับโลคอลไลซ์

กล่าวคือเกิดจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนชนิดที่อยู่สถานะพลังงาน โลคอลไลซ์ไปยังสถานะพลังงาน โลคอลไลซ์ (localized states-to-localized states) ตัวอย่างเช่น การเปล่งแสงจากศูนย์กลางชนิด F (F-centers) ในวัสดุชนิดอัลคาไลเฮไลด์ (alkali halide) ซึ่งผลึกของวัสดุชนิดนี้เมื่อถูกอบให้ร้อนภายในบรรยากาศของโลหะตระกูลอัลคาไล (เช่น Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) จะทำให้อะตอมของโลหะอัลคาไลแพร่ซึมเข้าไปในเนื้อผลึกอัลคาไลเฮไลด์และ ทำให้ในเนื้อผลึกนั้นมีจำนวนอะตอมชนิดเฮไลด์ (เช่น F, Cl, Br, I, At) ที่ไม่สมดุลกับอะตอมอัลคาไล นั่นคือเปรียบเสมือนกับเกิดช่องว่างที่ขาดอะตอมเฮไลด์จากนั้นเพื่อให้สภาพทางไฟฟ้าเป็นกลาง อิเล็กตรอนจะวิ่งไปจับอยู่ที่ช่องว่างของเฮไลด์นั้นเปรียบเสมือนว่าช่องว่างนั้นเป็น ไอออนบวกและอิเล็กตรอนถูกแรงดึงดูดบังคับคู่ควบไว้คล้ายกับแบบจำลองของอะตอมของไฮโดรเจน และอิเล็กตรอนเหล่านั้นมีสถานะอยู่ที่ระดับพื้น ต่อจากนั้นเมื่อมีแสงส่องเข้าสู่ผลึกชนิดนี้ แสงนั้นจะไปกระตุ้นให้อิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการอ้างอิงเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ในการค้า การโฆษณา หรือการอื่นใดที่ก่อให้เกิดความเสียหายได้ หากมีข้อสงสัย กรุณาติดต่อฝ่ายวิชาการ

ตามความยาวคลื่นของแสงที่ถูก ดูดกลืน เราเรียกการเกิดข้อบกพร่อง ของโครงผลึกเช่นนี้ว่าเป็น การเกิดศูนย์กลางสี (color centers) หรือ ศูนย์กลางเอฟ (F-centers) ซึ่งย่อมาจากคำว่า ฟาร์บ-เซนทรัม (Farbzentrum) ซึ่งเป็นภาษาเยอรมัน

รูปที่ 2.12 แสดงตัวอย่างสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของผลึก KCl จากรูปจะพบว่าพลังงานโฟตอนของการเปล่งแสงจะมีค่าน้อยกว่าพลังงานโฟตอนของการดูดกลืนแสง เราเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การเลื่อนแบบสโตกส์ (Stokes shift) พลังงานโฟตอนส่วนที่ขาดไปนั้น ถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อนให้กับโครงผลึกตามกฎของแฟรงค์-คอนดอน (Frank Condon)



รูปที่ 2.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของศูนย์กลางชนิด F ใน KCl

#### 2.4.4. การเปล่งแสงจากเอกซิตอน

เอกซิตอนคือ คู่ของอิเล็กตรอนและโฮลที่ถูกกระตุ้น แต่พลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นนั้น ยังมีค่าไม่มากพอที่จะทำให้พาหะทั้งคู่แยกออกจากกันเป็นอิสระได้ กล่าวคือ ยังมีแรงดึงดูดบีบรัดคู่ให้อิเล็กตรอนและโฮลจับอยู่กันเป็นคู่ๆ และระดับพลังงานของทั้งอิเล็กตรอนและของโฮลยังอยู่ภายในช่องว่างพลังงานต้องห้าม เอกซิตอนมี 2 ชนิดคือ

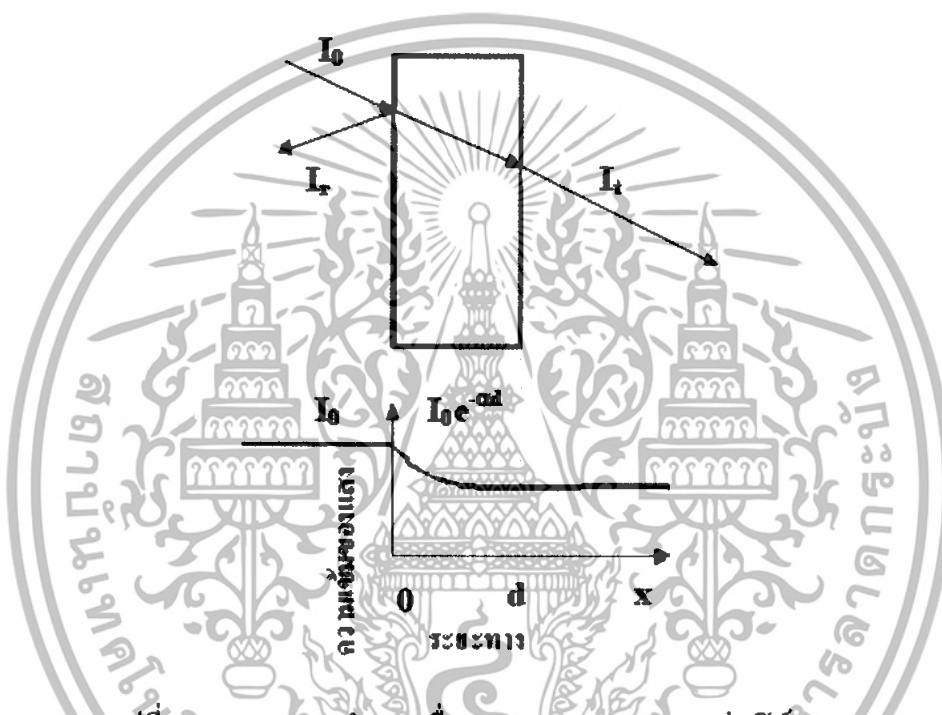
- เอกซิตอนชนิดอิสระ (free exciton) การเปล่งแสงจากเอกซิตอนชนิดอิสระนี้มีค่าพลังงานโฟตอนน้อยกว่าขนาดของช่องว่างพลังงานต้องห้ามเล็กน้อย

- เอกซิตอนชนิดแบนด์ (bound exciton) เนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮลในเอกซิตอนชนิดนี้ อยู่ใกล้กันมาก ดังนั้นพลังงานโฟตอนของแสงที่ถูกเปล่งออกมาจากการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอนและโฮลจึงมีค่าน้อยกว่าขนาดของช่องว่างพลังงานต้องห้ามมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 การส่งผ่านแสง (สิงหเดช, 2539; งามนิตย์, 2543; ฐิตินัย, 2546)

การศึกษาวิธีวัดสเปกตรัมการสะท้อนและการส่งผ่านของแสงนี้ จะกล่าวถึงสัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสง และองค์ประกอบของการวัดสเปกตรัมการส่งผ่านของแสง เมื่อแสงเดินทางไปกระทบฟิล์มบาง แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิวของฟิล์มบาง บางส่วนของแสงจะเดินทางเข้าไปในแผ่นฟิล์มบางและถูกดูดกลืน ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง

เมื่อ	$I_0$	คือ	ความเข้มแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง
	$I_R$	คือ	ความเข้มแสงสะท้อน
	$I_T$	คือ	ความเข้มแสงส่งผ่าน
	$I_i$	คือ	ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบาง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (reflectivity)
	T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสง (transmittance)
	$\alpha$	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)
	d	คือ	ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสงมีค่า

$$R = \frac{I_r}{I_0}$$

หรือ

$$I_r = RI_0 \quad (2.3)$$

เพราะฉะนั้น ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางมีค่า

$$I_t = I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0 \quad (2.4)$$

เมื่อแสงนี้เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางจะถูกดูดกลืนทำให้ความเข้มแสงภายในแผ่นฟิล์มลดลงแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลตามระยะทาง ดังนั้นความเข้มแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบางมีค่าดังสมการ

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} = (1 - R)I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.5)$$

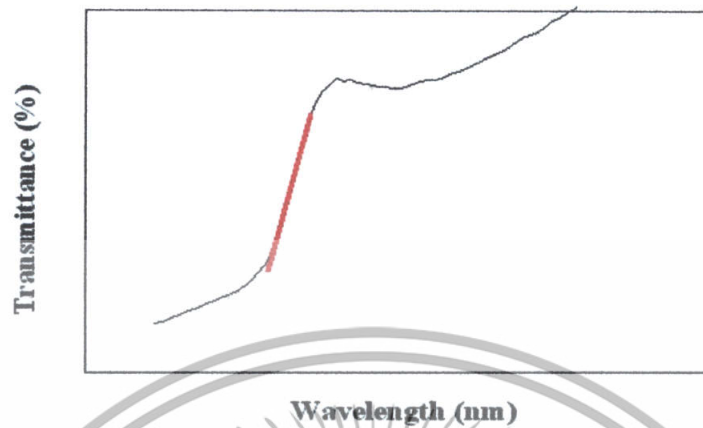
ถ้าไม่มีการสะท้อนแสงที่ผิวด้านหลัง สัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสงจะมีค่าเท่ากับ

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (2.6)$$

### 2.5.1 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัมการส่งผ่านของแสง (งานนิตย, 2543; จิตินัย, 2546; ติงห์เดช, 2539; Abelas, 1972)

การดูดกลืนแสง ในสารกึ่งตัวนำ เกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน แล้วย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบ นำสเปกตรัมการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงาน โฟตอนมีค่าน้อยจะมีลักษณะแสดงถึง การลดลงของการดูดกลืนแสงอย่างกระทันหัน ขอบลักษณะนี้เรียกว่าขอบการดูดกลืนแสงหรือขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (absorption edge or fundamental edge) พลังงานโฟตอนที่ของการดูดกลืนแสงมีค่าเท่ากับผลต่างของค่าพลังงานที่วัดจากจุดต่ำสุดของแถบความนำ และจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์จุดที่เส้นตรงตัดกับแกนในแนวนอน จะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) วิธีการนี้เป็นการกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่นิยมมากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงกับความยาวคลื่น โดยเส้นที่สีแดงจะแสดงขอบการดูดกลืนพื้นฐาน

การหาค่าของช่องว่างแถบพลังงาน สามารถพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\alpha$ ) ของสารกึ่งตัวนำซึ่ง จะสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสง (T) จากรูปที่ 2.13 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบจากด้านซ้ายของฟิล์มบาง ( $I_0$ ) ความเข้มแสงภายในฟิล์มบางจะลดลงแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล และมีค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสงโดยทั่วไปค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อน (R) มีค่าน้อยมากจะได้

$$T = e^{-\alpha d} \quad (2.7)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (2.8)$$

ที่กล่าวมาเป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง จากสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงโดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสง สำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับค่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลา ช่องว่างแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มบางประมาณ ได้โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ซึ่งจะถูกดูดกลืนเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบางมีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้าม ที่ขอบของการดูดกลืน ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่าเป็น

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2.9)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า เมื่อ A คือค่าคงที่ และสมการที่ (2.14) ใช้กับสารที่มีลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบตรง ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$(ah\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (2.10)$$

เมื่อ  $B$  คือค่าคงที่ และสมการที่ (2.10) ใช้กับสารที่มีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานเป็นแบบเฉียง

## 2.6 สมบัติทางไฟฟ้า (Runya, 1975; อารีย์, 2543; Garadkar, 1999; Ramaiah, 1999; งามนิคย์, 2543; จูตินัย, 2546)

จากทฤษฎีแถบพลังงานนั้น สารกึ่งตัวนำที่มีขนาดช่องว่างแถบพลังงานใหญ่เกินกว่า 2 อิเล็กตรอน โวลต์ พลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้องไม่เพียงพอที่จะกระตุ้นให้เกิดพาหะอิสระได้ ดังนั้นพาหะอิสระของสารกึ่งตัวนำประเภทนี้จึงน้อย ส่วนใหญ่มาจากระดับพลังงานที่ปรากฏในช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งเป็นทั้งระดับพลังงานผู้ให้และระดับพลังงานผู้รับ หรือศูนย์กลางการรวมตัว (recombination center) ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิใดๆ ของสารกึ่งตัวนำ จึงขึ้นกับความหนาแน่นของพาหะอิสระเหล่านี้

### 2.6.1 สภาพนำไฟฟ้า (Runya, 1975; อารีย์, 2543)

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำจะตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนกลายเป็นกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity:  $\sigma$ ) คือ อัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density :  $J$ ) ต่อสนามไฟฟ้า (electric field) ที่ใส่เข้าไปดังสมการ

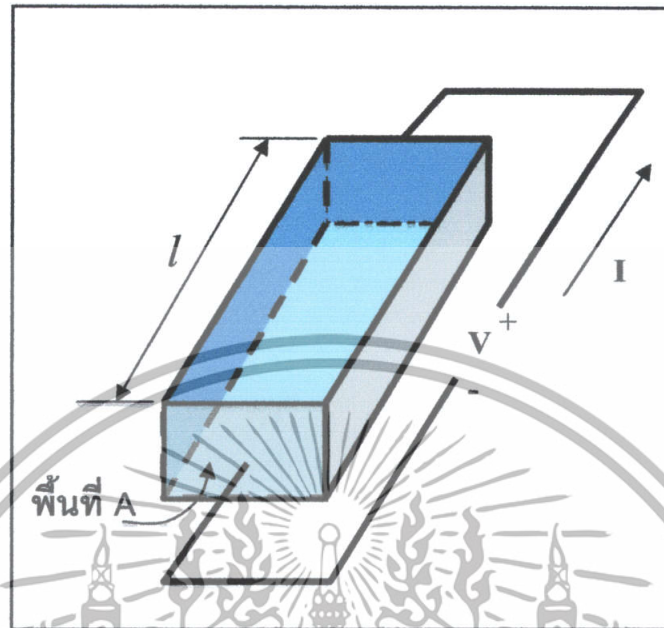
$$J = \sigma E = e(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (2.11)$$

เมื่อ $\mu_n, \mu_p$	คือ	สภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ
$n$	คือ	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
$p$	คือ	ความหนาแน่นของโฮล

ส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้าเรียกว่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) ซึ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (2.12)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 แสดงการจ่ายแรงดันไฟฟ้าตกรวมสารตัวอย่าง  
ถ้ามีแท่งสารกึ่งตัวนำ ดังรูปที่ 2.15 ซึ่งให้แรงดันและเกิดกระแส  $I$  แล้วจะได้ว่า

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.13)$$

และ

$$E = \frac{V}{l} \quad (2.14)$$

สามารถเขียนสมการที่ (2.14) ใหม่ได้เป็น

$$\frac{I}{A} = \sigma \left( \frac{V}{l} \right) \quad (2.15)$$

หรือ

$$V = \left( \frac{l}{\sigma A} \right) I = \left( \frac{\rho l}{A} \right) I = IR \quad (2.16)$$

สมการที่ (2.16) คือ กฎของโอห์มสำหรับสารกึ่งตัวนำ ความต้านทานเป็นฟังก์ชันกับสภาพ  
ความต้านทาน หรือสภาพนำไฟฟ้าและขึ้นกับมิติรูปทรงทางเรขาคณิตของสารกึ่งตัวนำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

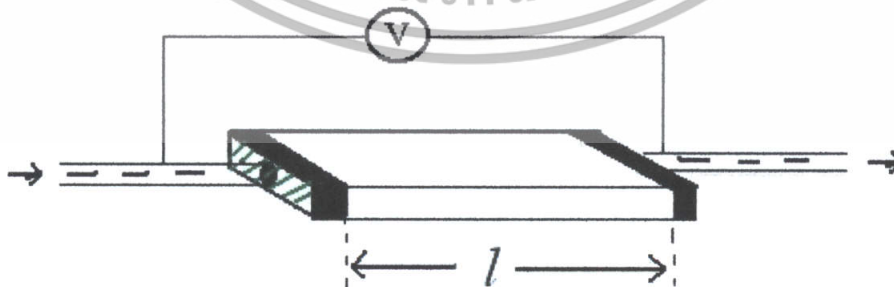
## 2.6.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า (Runyan, 1975; อารีย์, 2539)

วิธีการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำสามารถกระทำได้หลายวิธี ทั้งวิธีที่ใช้ส่วนของอุปกรณ์ต่อเข้าสัมผัสกับชิ้นสารตัวอย่างและวิธีที่ไม่ต้องสัมผัสโดยตรง สำหรับวิธีที่จะกล่าวถึงในที่นี้เป็นวิธีที่ใช้การสัมผัสกับชิ้นสารตัวอย่าง ซึ่งทำโดยการผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในชิ้นสารตัวอย่างแล้ววัดความต่างศักย์ระหว่างจุดสองจุดบนชิ้นสารนั้น

### 2.6.2.1 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง (direct resistivity method) (Runyan, 1975; อารีย์, 2539)

โดยทั่วไปแล้วการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้ามักจะวัดความต้านทานก่อน ซึ่งเป็นวิธีวัดโดยตรงนี้ หมายถึง วัดค่าความต้านทานรวมของสารแล้วถึงมาวัดความยาว และพื้นที่หน้าตัดของสารที่ต้องการ การวัดวิธีนี้จะต้องทำให้สารที่ต้องการจะวัดรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน เพื่อที่จะวัดค่าพื้นที่หน้าตัดและความยาวให้ได้แน่นอน เช่น แท่งกลมทรงกระบอก แท่งสี่เหลี่ยม เป็นต้น จากนั้นถึงค่อยให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปที่ปลายด้านหนึ่ง และให้กระแสไหลออกผ่านสารตัวอย่างที่ปลายอีกด้านหนึ่ง ขณะเดียวกันก็วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จุดปลายทั้งสองนั้นพร้อมๆกัน ซึ่งแสดงให้เห็นได้ดังรูปที่ 2.16

จากค่าที่ทราบคือ กระแสและศักย์ไฟฟ้านี้ นำมาคำนวณหาค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าได้ดังต่อไปนี้ เมื่อ กำหนด  $R$  เป็นความต้านทานรวมจะมีความสัมพันธ์กับความต้านทานจำเพาะและพื้นที่หน้าตัด  $A$  บริเวณที่ปล่อยกระแสไหลเข้าไปและ  $l$  เป็นระยะทางระหว่างขั้วศักย์ไฟฟ้าที่วัด



รูปที่ 2.16 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.17)$$

$$\rho = R \frac{A}{l} = \left( \frac{V}{I} \right) \left( \frac{A}{l} \right) \quad (2.18)$$

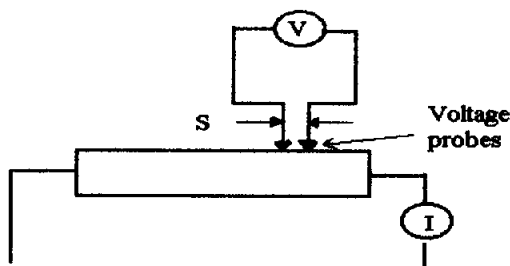
จะเห็นว่าวิธีนี้เป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็วมากแต่ค่าที่ได้เป็นค่าประมาณซึ่งต้องคำนึงถึงอีกหลายองค์ประกอบถ้ากลับมากำหนดถึงกรณีที่วัดโดยตรงนี้จะพบว่าความถูกต้องแน่นอนในการวัดขึ้นอยู่กับว่าบริเวณผิวสัมผัสตรงที่กระแสไหลเข้าและไหลออกนั้นมีลักษณะเป็นโอห์มมิกที่ดีหรือไม่ถ้าไม่ได้มีคุณสมบัติโอห์มมิกที่ดีแสดงว่าจำเป็นต้องมีความต้านทานที่ผิวสัมผัสทั้งสองขั้วไฟฟ้า (หัวและท้าย) เกิดขึ้นด้วยค่าความต้านทาน  $R$  ที่วัดได้เป็นค่าความต้านทานรวมทั้งหมด ดังนั้นค่าความต้านทานจริงๆของสารถึงตัวนำจะต้องน้อยกว่าค่าที่วัดออกมาแน่นอนส่วนที่สองขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างความต้านทานของสารที่ต้องการวัดและความต้านทาน (impedance) ของโวลต์มิเตอร์ที่ใช้วัดถ้าหากความต้านทานของทั้งสองนี้ใกล้เคียงกันความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะไม่ถูกต้องจะมีค่าน้อยกว่าค่าที่เป็นจริงซึ่งหมายถึงความต้านทานจำเพาะของสารจะมีค่ามากกว่าค่าที่อ่านได้

ในทางปฏิบัติแล้วจะคำนึงถึงเรื่องผิวสัมผัสโอห์มมิก มากกว่าความผิดพลาดของโวลต์มิเตอร์ เพราะที่ผิวสัมผัสจะดี(กรณีเป็นโอห์มมิก) หรือไม่ดี(ไม่เป็นโอห์มมิก)นั้น จะตรวจสอบได้ยากมาก จึงแก้ไขด้วยการทำให้เกิดผิวสัมผัสบริเวณพื้นที่มาก เพื่อลดความต้านทานที่ผิวสัมผัสลง จากนั้นจึงวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยโวลต์มิเตอร์ โดยเลือกโวลต์มิเตอร์ที่มีอิมพีแดนซ์สูงๆ(เท่าที่จะหาได้) ถ้าทำเช่นนี้ค่าของความผิดพลาดจะน้อยมาก

#### 2.6.2.2 การวัดความต้านทานจำเพาะโดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น ( linear two point probes )

(Runyan, 1975; อารีย์, 2539)

การวัดด้วยวิธีนี้มีลักษณะการวัดคล้ายคลึงกับการวัดโดยตรง ข้อแตกต่างตรงที่ลักษณะของขั้วไฟฟ้าของการวัดศักย์ไฟฟ้าจะวัดบนสารตัวอย่าง ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.19 วิธีการวัดชนิดนี้เป็นวิธีที่พัฒนาขึ้นจากแบบแรก เพื่อที่จะกำจัดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อหัวท้ายของผิวสัมผัสให้น้อยลง และสามารถตรวจสอบความสกปรกบนพื้นผิวของชิ้นสารตัวอย่างได้ด้วย



รูปที่ 2.17 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น

ข้อจำกัดของการวัดด้วยวิธีนี้คือ จะต้องวัดบนสารตัวอย่างที่มีความหนาสม่ำเสมอและมีรูปทรงเรขาคณิตแน่นอน โดยพยายามปล่อยให้กระแสผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างให้น้อยที่สุดเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนภายในสาร เพราะค่าความต่างศักย์ที่วัดได้อาจจะไม่ถูกต้องอีกทั้งในการวัดทุกครั้ง จะต้องใช้โวลต์มิเตอร์ที่มีค่าอิมพีแดนซ์สูงและจุดที่ต้องการวัดศักย์ไฟฟ้าควรจะอยู่ห่างจากจุดที่ปล่อยกระแสเข้าและออกพอสมควร เพื่อป้องกันสารเจือเข้าไปทำการรวมตัวระหว่างจุดที่กำลังจะวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า หากมีสารเจือเข้ามารวมตัวที่บริเวณที่วัดนี้จะมีผลทำให้เกิดการ รวมตัวกับพาหะข้างน้อย (minority carriers) บริเวณนั้น ทำให้การวัดค่าความต้านทานจำเพาะที่วัดได้สูงเกินความเป็นจริง นอกจากนี้ควรคำนึงถึงความสม่ำเสมอของเส้นสมศักย์ (equipotential lines) โดยการวัดที่บริเวณตรงจุดที่คิดว่าเป็นเส้นสมศักย์นั้นสม่ำเสมอ (ตรงกลางของสารตัวอย่าง) สัดส่วนระหว่างระยะขั้วที่วัดศักย์ไฟฟ้าต่อพื้นที่ตรงจุดที่ปล่อยกระแสเข้า-ออกจะต้องมีค่ามากกว่าสามเท่า  $l/A > 3$  เมื่อ  $l$  คือ ระยะห่างระหว่างขั้วที่วัดศักย์ไฟฟ้า และ  $A$  คือ พื้นที่บริเวณให้กระแส ข้อที่ควรคำนึงถึงอีกประการก็คือ โครงสร้างทางผลึกว่ามีโครงสร้างชนิดใดเป็นรูปลูกบาศก์หรือไม่ ถ้าไม่ใช่จะต้องทราบทิศทางของ การวัดว่ากำลังวัดอยู่ในทิศทางหรือระนาบใดของผลึก

ข้อดีของการวัดแบบสองขั้วในหลายๆตำแหน่งนี้จะสามารถแยกสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สภาพผิวระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำและความต้านทานจำเพาะภายในของสารกึ่งตัวนำได้

สรุปข้อแนะนำในการวัดค่าความต้านทานจำเพาะแบบสองขั้วเชิงเส้น

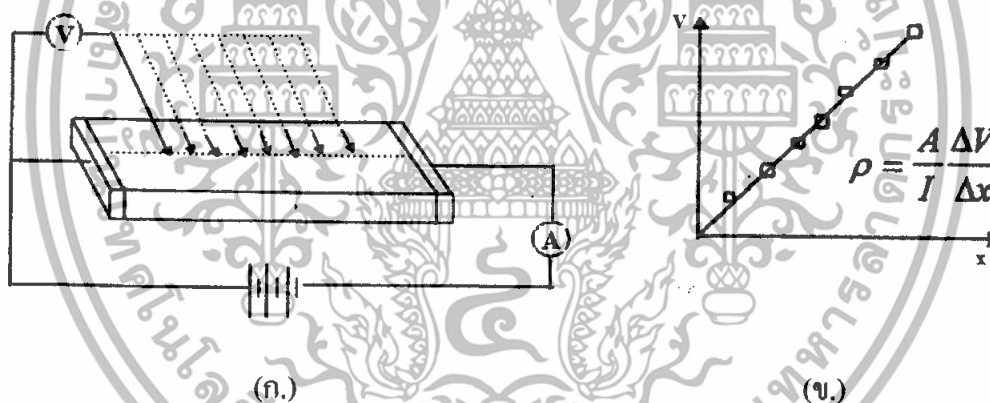
- วัดศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณกึ่งกลางของสารตัวอย่างและห่างจากบริเวณกระแสเข้า-ออกพอสมควร
- โลหะที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าบนสารตัวอย่างนั้น จะต้องเป็นโลหะแข็งและนำไฟฟ้าได้ดี เช่น ทังสเตน เงิน พลาตินัม เป็นต้น
- ขณะที่ทำการวัดสารตัวอย่าง จะต้องทราบระนาบหรือทิศทางของผลึกสารตัวอย่าง ว่ากำลังวัดอยู่ในระนาบหรือทิศทางใดของสารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ผลึกที่ทำการวัดจะต้องมีความสมบูรณ์ไม่เกิดขอบเขตของเกรน(grain boundaries) ที่ผิวและมีความเป็นเนื้อเดียวกันตลอดทั้งก้อนผลึก

### ข้อแก้ไข

- ควรทำการวัดหลายๆจุดและต้องใช้ความระมัดระวังเพราะอาจทำให้สารตัวอย่างเกิดความเสียหายได้ซึ่งจะส่งผลไปถึงปรากฏการณ์ภายในสารตัวอย่าง
- ระยะระหว่างขั้วไฟฟ้าควรจะให้สั้นๆเพื่อจะได้วัดตรงจุดที่มีเส้นสมตักย์
- วัดบนสารตัวอย่างที่ใหญ่และมีรูปร่างทรงเรขาคณิตที่แน่นอน
- อาจจะใช้วิธีที่ขั้วหนึ่งและอีกขั้วหนึ่งเลื่อนตำแหน่งออกไปเป็นระยะๆโดยมีมาตราส่วนบอกระยะแล้วนำมาเขียนกราฟจะได้ดังรูปที่ 2.18(ก)และ(ข) ความชันที่ได้จะเป็นค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.18 แสดงการวัดความต้านทานแผ่น โดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น  
 ก. การวัดแบบสองขั้วโดยมีการเลื่อนระยะที่ขั้วหนึ่ง  
 ข. กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับระยะทาง  
 ที่ได้จากการวัดชนิดเลื่อนขั้วไฟฟ้า

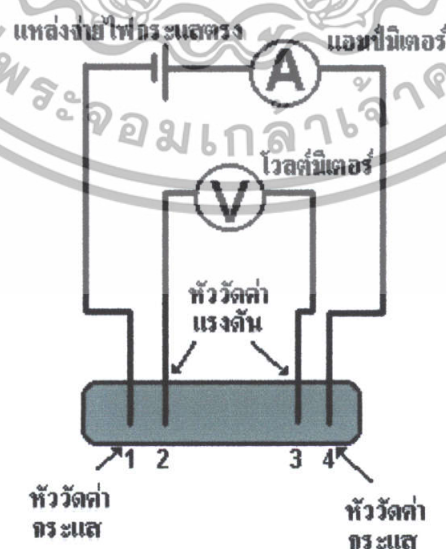
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.2.3 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น ( liner four point probes ) (Runyan, 1975; อารีย์, 2539)

เป็นวิธีที่ใช้วัดความต้านทานทางไฟฟ้าจำเพาะที่แพร่หลาย และเป็นที่ยอมรับมากในวงการอุตสาหกรรม วิธีนี้ได้ใช้กันมานาน 70 กว่าปีมาแล้ว ซึ่งปัจจุบันก็ยังนิยมใช้อยู่เป็นวิธีที่ดีและไม่ทำลายสารตัวอย่างที่นำมาวัด อันที่จริงแล้วปัญหาของสองจุดและสี่จุดคล้ายๆกันคือ ปัญหาที่จุดสัมผัสระหว่างขั้วต่างๆ ดังนั้นวิธีสี่ขั้วในแนวเส้นตรงนี้ได้ใช้ขั้วไฟฟ้าด้านให้กระแสออกตลอดจนขั้วที่วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าจะอยู่บนผิวหน้าของสารตัวอย่าง เป็นโลหะแข็งโดยทั่วไปจะใช้เป็นเส้นลวดหรือในบางครั้งอาจจะวางขั้วห่างไปไม่เท่ากัน ในบางกรณีที่สำคัญจะต้องทราบระยะห่างระหว่างขั้วที่วัดศักย์ไฟฟ้าด้วยค่าที่แน่นอน

หากจะทำการวิเคราะห์ให้ได้มาซึ่งค่าความนำไฟฟ้าจำเพาะ พอลจะมีแนวความคิดได้ดังนี้ เนื่องจากหลักการวิเคราะห์จริงๆแล้ว จะใช้การหาค่าศักย์ไฟฟ้าด้วยสมการของปัวซอง (poisson's equation) ในที่นี้จะกล่าวเพียงแนวความคิดที่ได้มาจากสูตรคำนวณหาความนำไฟฟ้าจำเพาะเท่านั้น

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยทั่วไปแล้ว จะหาได้จากกระแสลัดเข้าไปในสารตัวอย่างและวัดศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วทั้งสอง วิธีการดังกล่าวเป็นวิธีที่ทราบกันโดยทั่วไปว่ามีข้อจำกัดในการวัดกระแสจะต้องให้มีลักษณะสม่ำเสมอภายในสารตัวอย่าง จุดอ่อนนี้เองจึงได้มีการพัฒนาการ วัดความต้านทานจำเพาะด้วยวิธีใช้หลายขั้วไฟฟ้า ดังนั้นสูตรในการคำนวณจึงจำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงเพื่อความเหมาะสมดังจะแสดงให้เห็นต่อไป



รูปที่ 2.19 แสดงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่ขั้วไฟฟ้าเชิงเส้นนี้มีข้อจำกัดอยู่สองข้อคือ

1. ขั้วทั้งสองจะต้องมีลักษณะแหลมมีพื้นที่ที่หน้าตัดตรงรอยสัมผัสสารตัวอย่างเท่าๆกันหมด ลวดที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าจะต้องเป็นโลหะมีความต้านทานไฟฟ้าน้อย
2. สารตัวอย่างตรงบริเวณที่ขั้วทั้งสองวางอยู่จะต้องสม่ำเสมอทั่วบริเวณ ไม่เกิดรูกรวงด้านในและจะคิดว่าการกระจายของกระแสเป็นไปในลักษณะครึ่งทรงกลม(semi sphere) โดยอาศัยหลักการไฟฟ้าสถิตย์ เมื่อมีการฉีดกระแสเข้าไปที่สารตัวอย่าง จะสามารถหาศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในสารตัวอย่างที่ระยะ  $r$

$$V = \frac{K}{r} \quad (2.19)$$

เมื่อ  $r$  คือ ระยะใดๆที่จะหาศักย์เทียบกับจุดที่ให้กระแส

$K$  คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มของกระแสที่ฉีดเข้าไป และรูปร่างของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถหาสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นภายในได้จาก

$$E = -\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right) = \frac{K}{r^2} \quad (2.20)$$

เนื่องจากขั้วทั้งสองไม่อยู่ห่างกันมาก ดังนั้นจึงคิดได้ว่าการไหลของกระแสจะมีค่าสม่ำเสมอจากความสัมพันธ์เบื้องต้นจะได้ความหนาแน่นของกระแส  $J$  คือ

$$J = qn\mu n \quad (2.21)$$

โดยคิดว่า  $\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right) = 0$  หมายความว่า ความหนาแน่นของกระแสที่เกิดจากการแพร่มีน้อยมาก และสม่ำเสมอทั่วระยะ  $r$  โดยกำหนด  $n$  คือ ความหนาแน่นของพาหะ  $\mu$  คือ สภาพคล่องของพาหะ และ  $q$  คือ ประจุไฟฟ้า

จากสมการที่ (2.21)สามารถจัดให้อยู่ในรูปของสภาพต้านทานไฟฟ้าจะได้

$$J = (E/\rho E) \quad (2.22)$$

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในขั้นต้น การกระจายของกระแสเป็นลักษณะครึ่งทรงกลม ดังนั้นจะหากระแส  $I$  รวมทั้งหมดคือ

$$I = J * A = (E/\rho E * 2\pi r^2) \quad (2.23)$$

เมื่อ  $A$  คือ พื้นที่ผิวของครึ่งทรงกลม รัศมี  $r$  เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำสมการที่ (2.20) แทนในสมการที่ (2.23) จะได้ค่าคงที่ K คือ

$$K = \left( \frac{I_p}{2\pi} \right) \quad (2.24)$$

และนำค่าคงที่ k นี้ แทนในสมการที่ (2.19) จะได้รูปทั่วไป

$$V = (\rho I / 2\pi r) \quad (2.25)$$

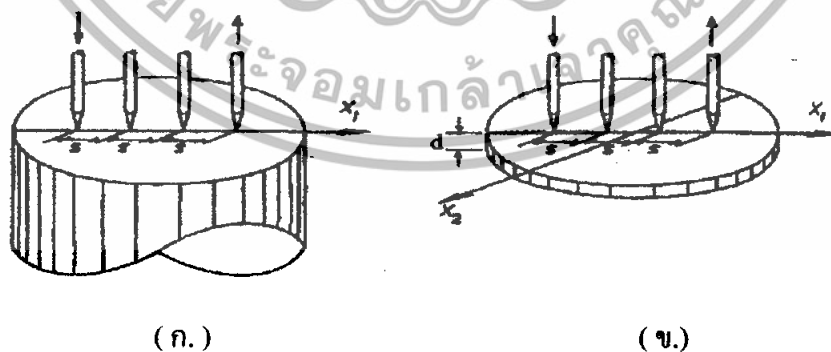
สมการที่ (2.25) เป็นสมการพื้นฐานสำหรับใช้วัดสภาพต้านทานไฟฟ้าชนิดสี่ขั้วที่คิดว่ สารถ้อย่างมีขนาดใหญ่และหนามาก ส่วนถ้านำมาใช้เป็นสารถ้อย่างที่มีขนาดบาง d จะได้สมการซึ่งแก้ไขแล้วดังนี้

$$V = (\rho I \ln 2 / \pi d) \quad (2.26)$$

สรุปการทำสมการที่ (2.25) และ (2.26) ไปใช้งานให้พิจารณาความหนาของสารถ้อย่าง ดังแสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.20 (ก) และ(ข)

ข้อแนะนำ

ในการทดลองควรจะให้กระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปในสารถ้อย่างที่ต้องการวัดให้น้อยที่สุด ควรจะไม่เกิน  $2\pi$  มิลลิแอมแปร์หรือน้อยกว่านี้ วิธีการสร้างเครื่องมือชนิดนี้ควรจะให้ระยะ ขั้วไฟฟ้าที่ใช้วัดความต้านทานมีค่า 0.195 เซนติเมตร ทั้งนี้เพื่อให้เทอม  $2\pi$  มีค่าเป็น 1 ดังนั้นค่า  $V/I$  ที่วัดได้



รูปที่ 2.20 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าทั้งสี่ที่วางเรียงในแนวเส้นตรง

ก. สำหรับสารถ้อย่างที่มีความหนา

ข. สำหรับสารถ้อย่างที่มีความหนาเท่ากับ d

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเป็นค่าความต้านทานจำเพาะโดยตรงในหน่วยของ โอห์ม-เซนติเมตร ถ้านำไปวัดบนสารตัวอย่างที่มีขนาดเล็กก็จะไม่สามารถจัดขั้วไฟฟ้าได้ตามที่กล่าวไว้ข้างต้น ต้องใช้หลักการทั่วไป

จะเห็นได้ว่าการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะชนิดสี่ขั้วเชิงเส้น มักจะใช้วัดบนสารตัวอย่างในลักษณะต่างๆ แบ่งออกได้เป็นสามประเภทใหญ่คือ

1. สารตัวอย่างมีรูปร่างทรงกระบอกตัน เช่น ผลึกที่ได้จากการปลูกโดยวิธีดึงขึ้นในแนวตั้ง
2. บนผลึกที่เป็นแผ่นบางๆ ซึ่งได้จากการตัดเป็นแผ่นเรียบรื้อแล้ว
3. บนผลึกที่มีรูปร่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าและมีความหนา

### 2.6.3 การนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ (Garadkar, 1999; Ramaiah, 1999; Garcia, 1987; Gunal, 1997)

ในการศึกษาผลึกการนำไฟฟ้าซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมินั้น มีที่โดดเด่นอยู่ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ 2 แบบด้วยกัน โดยในช่วงอุณหภูมิสูงการนำไฟฟ้าอธิบายได้โดยการประมาณของ Seto ในแบบจำลองนี้ประจุจะถูกดักจับไว้ที่ขอบเขตของเกรน ทำให้เกิดเขตปลอดพาหะขึ้นในบริเวณเกรนซึ่งเป็นเหตุผลที่ทำให้เกิดกำแพงศักย์ที่ขอบเขตของเกรน หรือไม่ก็เกิดการขยายตัวของเขตปลอดพาหะหรือเพียงบางส่วน ซึ่งขึ้นกับขนาดของความหนาแน่นของระดับพลังงานของกับดักประจุ, ระดับพลังงานของสารเจือ, ขนาดของเกรนและความยาวคอรีบายน์ ซึ่งความสูงของกำแพงศักย์ที่ขอบเขตของเกรนนี้จะขึ้นกับอุณหภูมิ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกำแพงศักย์จะลดลง และทำให้การนำไฟฟ้าเป็นแบบเทอร์มิ โอนิกอิมิสชันซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp\left[\frac{-\Phi_b}{kT}\right] \quad (2.27)$$

เมื่อ	$\Phi_b$	คือ	ค่ากำแพงศักย์
	A	คือ	ค่าคงที่
	T	คือ	อุณหภูมิเป็นองศาเคลวิน
	k	คือ	ค่าคงที่ของโบลซ์ทมานน์ (Boltzmann's constant) = $1.38 \times 10^{-23}$ J/ K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วงอุณหภูมิต่ำนั้น การนำไฟฟ้าอธิบายได้โดยการประมาณตามแบบจำลองของ Mott ซึ่งจำลองมาจากการนำไฟฟ้าในสารที่มีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ เช่น อะมอร์ฟัส เรียกการนำไฟฟ้าแบบการกระโดดเป็นช่วง ๆ (variable-range hopping) ซึ่งจะโดดเด่นในช่วงที่ สารกึ่งตัวนำมีอุณหภูมิต่ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำสารกึ่งตัวนำมีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบไม่เป็นระเบียบการนำไฟฟ้าแบบนี้โดดเด่นในช่วงอุณหภูมิต่ำ เนื่องจากโฟนอนมีพลังงานไม่เพียงพอในการเคลื่อนย้ายไปยังอะตอมข้างเคียง และพาหะจะเคลื่อนที่ลักษณะคล้ายการกระโดดจากอะตอมเดิมไปยังอะตอมข้างเคียงที่มีระดับพลังงานเดียวกัน ซึ่งในสารกึ่งตัวนำที่เป็นผลึกพหุพันธ์นั้นที่อุณหภูมิต่ำ พาหะไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านบริเวณขอบเขตของเกรนได้ด้วยกระบวนการเทอร์มิโอนิกส์อิมิสชัน ซึ่งที่ขอบเขตของเกรนนั้นมีลักษณะเป็นระดับพลังงานของกับดักประจุซึ่งเกิดจากความไม่เป็นระเบียบของอะตอมหรือความไม่สมบูรณ์ของพันธะเคมี ซึ่งกระจายอยู่ในช่องว่างแถบพลังงานซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\sigma T^{1/2} = A \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{-1/4} \right] \quad (2.28)$$

เมื่อ  $T_0 = \frac{k^4 T^5}{\Phi_b^4} \quad (2.29)$

#### 2.6.4 กระแสที่เกิดจากการลอดผ่านกำแพงศักย์ ( Tunneling current )

สารกึ่งตัวนำที่มีการโด๊ปมากๆ หรือในสภาวะอุณหภูมิต่ำ กระแสส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นจะได้อากอิเล็กตรอนลอดผ่าน ( tunnel ) กำแพงศักย์ ความหนาแน่นของกระแสที่ไหลจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ( $J_s \rightarrow M$ ) จะแสดงอยู่ในรูปของขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสชันและลอดผ่านกำแพงศักย์ ความหนาแน่นของกระแสสุทธิคือ

$$J = J_s [\exp(qV/nkT) - 1]$$

เมื่อ  $V \gg kT/q$  สมการนี้จะกลายเป็น

$$J \approx J_s \exp(qV/nkT)$$

เมื่อ  $J_s$  คือ ความหนาแน่นของกระแสอิ่มตัว

และ  $n$  คือ แฟคเตอร์อุดมคติ (ideality factor) ซึ่งนิยามขึ้นจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$n = q/kT \frac{\partial V}{\partial(\ln J)}$$

สำหรับในทางปฏิบัติแฟกเตอร์อุณหภูมิจจะมีค่าอยู่ระหว่าง 1 ถึง 2 ซึ่งจะมีค่าใกล้ 1 เมื่อมีการได้ปสิ่งเจือปนน้อยๆ และ / หรือ ที่อุณหภูมิสูงๆ แต่จะมีค่ามากขึ้นเมื่อมีการ ได้ปสิ่งเจือปนมากๆ และ / หรือ ที่อุณหภูมิต่ำๆ

ถ้าหากว่าความหนาแน่นของกระแสส่วนใหญ่เกิดจากขบวนการลอดผ่านกำแพงศักย์ความหนาแน่นของกระแสดังกล่าวนี้จะอยู่ในรูป

$$J_e \approx \exp(-\phi_B/E_{\infty})$$

เมื่อ

$$E_{\infty} = \frac{h}{4\pi} [N_D/(\epsilon_s m_e)]^{1/2}$$

นั่นคือ ความหนาแน่นของกระแสนี้จะเพิ่มขึ้นตามความหนาแน่นของสิ่งเจือปนที่ถูกได้ป ( $N_D$ )

## 2.7 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (Ohring, 2002; McGuire, 1988; Harris, 1989; ชัยวิทย์, 2526)

### 2.7.1 กระบวนการเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (thin-film evaporation processes) (Ohring, 2002)

การเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสาร จะทำกันในสุญญากาศที่ระดับความดันประมาณ  $10^{-5}$  ถึง  $10^{-7}$  ทอร์ วัตถุประสงค์ของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีนี้ คือ การควบคุมการเคลื่อนย้ายอะตอมจากแหล่งกำเนิดความร้อน ไปยังแผ่นรองรับ (substrate) ที่ห่างออกไป แล้วทับถมกันเกิดเป็นฟิล์มบาง วิธีการเตรียมฟิล์มบางด้วยการระเหยสารนั้นมีด้วยกันหลายวิธี แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเพียงการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน (thermal evaporation)

### 2.7.1.1 อัตราการระเหยสาร (the physics and chemistry of evaporation) (Ohring, 2002)

จากการทดลองของเฮิร์ตและนูดเซน (Hertz and Knudsen) อัตราการไหลของอะตอมหรือโมเลกุลในสุญญากาศ จากแหล่งกำเนิดความร้อน (heat source) คือ

$$\Phi_e = \frac{3.513 \cdot 10^{22}}{(MT)^{1/2}} P_e \quad \text{โมลต่อตารางเซนติเมตร-วินาที} \quad (2.30)$$

โดยที่  $\Phi_e$  คือ ฟลักซ์ของจำนวนอะตอมหรือโมเลกุลของสารที่ระเหยต่อหน่วยพื้นที่ต่อเวลา

$P_e$  คือ ความดันสมดุล (equilibrium pressure)

$M$  คือ มวลโมเลกุล

$T$  คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

เมื่อ  $P_e$  มีหน่วยเป็นทอร์ อัตราการระเหยมวลสาร (mass evaporation rate) สามารถหาได้จาก

$$\Gamma_e = 5.84 \cdot 10^{-2} (M/T)^{1/2} P_e \quad \text{กรัมต่อตารางเซนติเมตร-วินาที} \quad (2.31)$$

โดยที่  $\Gamma_e$  คือ มวลของอัตราการระเหยสาร

ที่ความดัน  $10^2$  ทอร์ค่าของ  $\Gamma_e$  ในธาตุจำนวนมากจะมีค่าประมาณ  $10^{-4}$  กรัมต่อตารางเซนติเมตร-วินาที ดังนั้นสิ่งที่มีอิทธิพลต่ออัตราการระเหยสาร คือ อุณหภูมิ เพราะจะมีผลกระทบมากต่อความดันสมดุล

### 2.7.1.2 ความดันไอของธาตุ (vapor pressure of the elements) (Ohring, 2002)

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันไอ แสดง ได้ดังสมการ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T\Delta V} \quad (2.32)$$

ถ้าให้  $\Delta V$  มีค่าเท่ากับปริมาตรของไอ ( $V_v$ ) และก๊าซนี้เป็นก๊าซในอุดมคติแล้ว  $V_v$  จะมีค่าเป็น  $RT/P$  ดังนั้น เขียนสมการที่ (2.32) ใหม่ได้เป็น

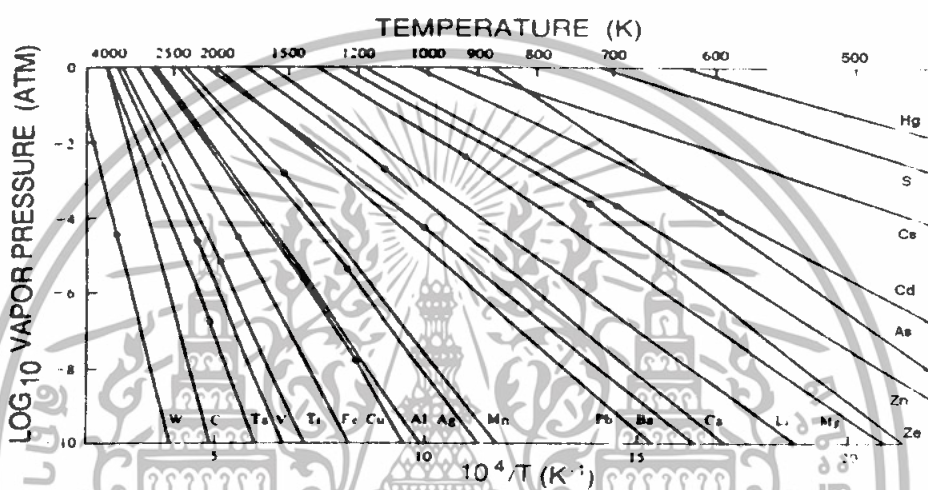
$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H(T)}{RT^2} \quad (2.33)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

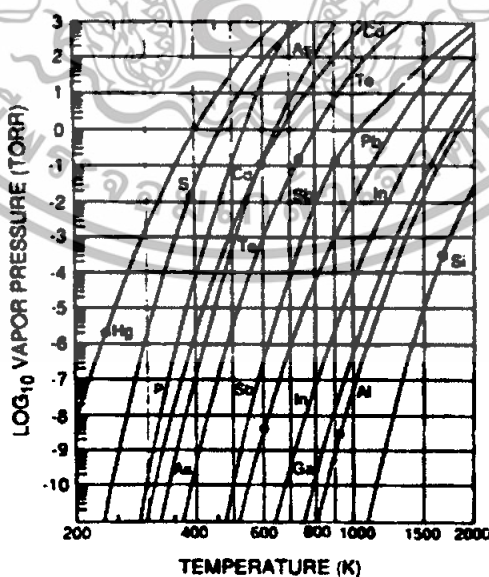
จากการประมาณค่า  $\Delta H(T)$  มีค่าเท่ากับ  $\Delta H_c$  (ความร้อนของสารในการระเหย) ในกรณีนี้จะ  
ได้

$$\ln P \cong -\frac{\Delta H_c}{RT} + I \quad \text{หรือ} \quad P = P_0 \exp -\frac{\Delta H_c}{RT} \quad (2.34)$$

เมื่อ  $I$  (หรือ  $P_0 = \exp I$ ) เป็นค่าคงที่ของการอินทิเกรต



รูปที่ 2.21 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุ โดยจุดต่าง ๆ จะสัมพันธ์กับจุดหลอมเหลว



รูปที่ 2.22 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุในสารกึ่งตัวนำ จุดต่าง ๆ จะสัมพันธ์กับจุดหลอมเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.7.1.3 แหล่งกำเนิดความร้อนที่ใช้ในการระเหยสารด้วยไฟฟ้า (electrically heated evaporation source) (Ohring, 2002; McGuire, 1988; Harris, 1989)

ในการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อน จะต้องให้ความร้อนแก่สารกึ่งตัวนำที่ต้องการนำมาเคลือบผิวแผ่นรองรับ โดยทั่วไปแล้วจะใช้ตัวต้านทานหรือขดลวดเหนี่ยวนำ เป็นแหล่งกำเนิดโดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าซึ่งจะทำให้เกิดความร้อนขึ้นที่ตัวต้านทานหรือขดลวดเหนี่ยวนำได้ แหล่งกำเนิดความร้อนมีหลายชนิด แบ่งออกได้ดังนี้

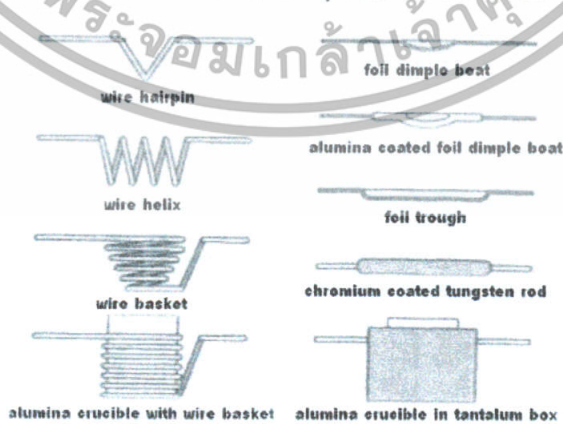
#### 2.7.1.3.1 แหล่งกำเนิดชนิดลวดทังสเตน (tungsten wire source) (Ohring, 2002; McGuire, 1988; Harris, 1989)

แหล่งกำเนิดชนิดนี้จะอยู่ในรูปของขดลวดพันรอบเดี่ยวหรือพันหลายรอบ เป็นเกลียวทรงกระบอกหรือรูปโคน โดยขดลวดเกลียวทรงกระบอกจะใช้สำหรับโลหะที่หลอมละลายได้เร็ว ส่วนขดลวดรูปโคนจะใช้ได้ดีกับโลหะที่หลอมละลายช้า ขดลวดทังสเตนสามารถทำงานได้จนกระทั่งอุณหภูมิ 2200 เคลวิน เกินกว่านี้ประสิทธิภาพจะลดลง

#### 2.7.1.3.2 แหล่งกำเนิดชนิดแผ่นโลหะคงรูป (Refractory metal sheet source)

แหล่งกำเนิดชนิดแผ่นโลหะคงรูป เช่น ทังสเตน, แทนทาลัม และโมลิบดีนัม จะเหมือนกับอุปกรณ์ที่เป็นขดลวด คือ มีความต้านทานในตัวเอง และให้ความร้อนที่ค่าแรงดันต่ำแต่กระแสสูง แหล่งกำเนิดเหล่านี้จะถูกสร้างขึ้นมาในรูปร่างต่าง ๆ กัน ดังรูปที่ 2.23

Resistance Heated Evaporation Sources



รูปที่ 2.23 แสดงแหล่งกำเนิดความร้อนที่ใช้ระเหยสารด้วยไฟฟ้าแบบต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.7.1.3.3 เตาระเหิด (sublimation furnaces) (Ohring, 2002)

ในการระเหย ซัลไฟด์, ซีลีไนด์ และสารประกอบออกไซด์บางชนิด จะต้องใช้เตาระเหิด อุปกรณ์ในการระเหยสารที่เป็นผงหรือผงอัดเม็ด (pellet) จะมีการใช้แผ่นตะแกรง (baffle) เพื่อหลีกเลี่ยงการกระเด็นหลุดออกมาของอนุภาค เนื่องมาจากการหมุนเวียนของก๊าซที่อัดแน่นภายในแหล่งกำเนิดเพื่อป้องกันอนุภาคไปเกาะติดกับแผ่นรองรับ ซึ่งแผ่นตะแกรงจะยอมให้โมเลกุล หรือ อะตอมของสารเท่านั้นผ่านไปได้

### 2.7.1.3.4 เบ้าหลอม (crucible source) (Ohring, 2002; McGuire, 1988; Harris, 1989; ชัยวิทย์, 2526)

แหล่งกำเนิดความร้อนชนิดนี้จะมีลักษณะเป็นถ้วยทรงกระบอก ซึ่งสร้างมาจากโบรอน, ไนไตรท, แกรไฟต์, ออกไซด์ และโลหะทนความร้อนสูง เป็นต้น ถ้วยจะได้รับความร้อนจากขดลวด ทั้งสแตนซึ่งล้อมรอบอยู่โดยรอบถ้วย

### 2.7.1.3.5 การประมาณค่าอุณหภูมิของแหล่งกำเนิดความร้อนชนิดตัวต้านทาน (estimating the temperature of resistance heaters) (Ohring, 2002)

ในการออกแบบตัวกำเนิดความร้อนด้วยไฟฟ้าสำหรับระบบการระเหยสาร การประมาณค่าอุณหภูมิของขดลวดความร้อนเป็นสิ่งสำคัญ ภายใต้สมมติฐานของความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้า (P) ของแหล่งจ่ายกับอุณหภูมิของขดลวด กำลังไฟฟ้า P มีค่าเป็น  $i^2 R$  หรือ  $V^2/R$  โดยที่  $i$ ,  $V$  และ  $R$  คือ กระแส, แรงดัน และความต้านทานไฟฟ้า ตามลำดับ สำหรับขดลวดความยาว  $L$  และพื้นที่ตัดขวางเป็น  $A_c$  กำลังไฟฟ้าสามารถเขียนอยู่ในรูป

$$P = i^2 R = i^2 \rho(0) [T/T(0)]^n L/A_c \quad (2.35)$$

สมการนี้สมมติว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า  $\rho(T)$  ของโลหะสามารถประมาณได้จากอุณหภูมิ  $T$  ดังความสัมพันธ์  $\rho(T) = \rho(0) [T/T(0)]^n$  โดยที่  $\rho(0)$  คือ ค่าของสภาพต้านทานที่อุณหภูมิอ้างอิง  $T(0)$  และ  $n$  คือ ค่าคงที่โดยทั่วไปจะมีค่าเข้าใกล้ 1 หรือจะสามารถประมาณค่าอุณหภูมิจากกำลังไฟฟ้าที่จ่ายเข้าไปแล้วทำให้ขดลวดแผ่รังสีความร้อนที่ผิว ในกรณีนี้จะเป็นไปตามกฎของสเตฟาน-โบลซ์มาน (Stefan – Boltzmann law) ซึ่งแสดงได้ดังสมการ

$$P_r = \epsilon \sigma A_s [T^4 - T(0)^4] \quad (2.36)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ $P_r$	คือ	ค่ากำลังการแผ่รังสี (radiated power)
$\epsilon$	คือ	ค่าการปล่อยพลังงานรังสีจากผิวหน้า
$\sigma$	คือ	ค่าคงที่ของสเตฟาน = $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$
$A_s$	คือ	พื้นที่ผิวของขดลวด

โดยสมการที่ (2.25) และ (2.26) นี้เหมาะสำหรับขดลวดความร้อนที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงมากกว่าแบบขด

### 2.7.2 การระเหยสารประกอบ (evaporation of compound) (Ohring, 2002)

เนื่องจากสารประกอบจะมีไอออนขนาดใหญ่กว่าโลหะ ดังนั้นเมื่อระเหิดกลายเป็นไอแล้ว ส่วนประกอบของไอจะต่างไปจากสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งหรือของเหลว สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.5 เช่น สารประกอบของสารกึ่งตัวนำหมู่ II-VI ได้แก่ CdS, CdTe และ CdSe เป็นต้น เมื่อระเหยเป็นไอจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวออก (dissociation) ดังนี้  $\text{MX}_{(s)} \rightarrow \text{M}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{X}_{2(g)}$  โดยที่ X คือ S, Se และ Te และเมื่อเกาะลงบนผิวของฐานรองรับแล้วจะทำการจัดรูปแบบใหม่เป็น  $\text{MX}_{(s)}$  เหมือนเดิมเช่นเดียวกับสารตั้งต้นในการระเหย

ตารางที่ 2.5 แสดงปฏิกิริยาการระเหยสารประกอบ

ชนิดของปฏิกิริยา	ปฏิกิริยาเคมี	ตัวอย่าง
การระเหยโดยไม่มีการแตกตัว	$\text{MX} (s \text{ หรือ } l) \rightarrow \text{MX} (g)$	SiO, GeO, SnO, AlN, CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>
การแยกส่วนประกอบ	$\text{MX}(s) \rightarrow \text{M}(s) + \frac{1}{2} \text{X}_2 (g)$ $\text{MX}(s) \rightarrow \text{M}(l) + \frac{1}{n} \text{X}_2 (g)$	Ag <sub>2</sub> S, Ag <sub>2</sub> Se สารกึ่งตัวนำกลุ่ม 3, 5
การระเหยโดยการแตกตัว (ก) ชาล์โคจีไนต์	$\text{MX}(s) \rightarrow \text{M}(s) + \frac{1}{2} \text{X}_2 (g)$ X = S, Se, Te	CdS, CdSe, CdTe
(ข) ออกไซด์	$\text{MO}_2(s) \rightarrow \text{MO}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>

M = โลหะ, X = อโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8 อิทธิพลของโครงสร้างเชิงเรขาคณิตต่อระบบการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (deposition geometry) (Ohring, 2002)

การเตรียมฟิล์มบางนั้นจะต้องพิจารณาประเภทของแหล่งกำเนิดสารที่ใช้ในการระเหย รวมถึงฐานรองที่จะต่อของสารจะมาตกกระทบด้วย สมมติว่าการระเหยสารเกิดขึ้นในระบบการไหลของโมเลกุล พิจารณาการระเหยสารจากแหล่งกำเนิดแบบจุด (point source) มวลรวมของสารจากการระเหย (total evaporation mass,  $M_e$ ) สามารถวัดได้จากน้ำหนักของสารก่อนและหลังระเหย แต่เมื่อพิจารณาแหล่งกำเนิดจากพื้นผิว (surface source) มวลรวมของสารจากการระเหยจะหาได้จาก

$$\overline{M}_e = \int_0^t \int_{A_c} \frac{M}{N_A} \Phi_e dA_c dt = \int_0^t \int_{A_c} \Gamma_e dA_c dt \quad (2.37)$$



รูปที่ 2.24 แสดงรูปแบบการระเหยของสาร

โดยที่  $A_E$  คือ พื้นที่ผิวของสารที่ใช้ระเหย ปริมาณของมวล  $dM_s$  ที่ตกลงบนฐานรองเป็นพื้นที่  $dA_s$  จากรูปที่ 2.24  $dA_c$  คือ พื้นที่ผิวของทรงกลม จะได้ว่า  $dA_c = dA_s \cos\theta$  ดังนั้น จะมีค่าเป็น

$$d\overline{M}_s = dA_s \left[ \frac{M_e \cos\theta}{4\pi r^2} \right] \quad (2.38)$$

เมื่อ  $r$  คือ ระยะห่างระหว่างแหล่งกำเนิดถึงฐานรอง

เมื่อพิจารณาการระเหยสารจากแหล่งกำเนิดที่มีผิวเรียบ มวลตกกระทบบนพื้นที่เล็กน้อย  $dA_c$  โดยทำมุมกับพื้นผิวแหล่งกำเนิด และอยู่ห่างเป็นระยะ  $r$  จะได้

$$d\overline{M}_s(\phi, \theta, r) = (\cos\phi) d\overline{M}_s(0, r) dA_c$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แฟกเตอร์  $\cos \phi$  เป็นฟังก์ชันของ  $\phi$  เรียกว่า การกระจายของฟลักซ์แบบโคซายน์ (cosine flux distribution) เป็นผลมาจากระบบการไหลของโมเลกุลเพื่อประมาณค่า  $\frac{d\overline{M}_s(\phi,r)}{dA_c}$  ทำการอินทิเกรตตลอดครึ่งทรงกลมรัศมี  $r$  จะได้

$$\overline{M}_e = \int_0^{\pi/2} \left[ \frac{d\overline{M}_s(0,r)}{dA_c} \right] (\cos \phi) 2\pi r (\sin \phi) r d\phi$$

จากการประมาณค่าอินทิเกรตข้างต้นจะพบว่า

ดังนั้น

$$\frac{d\overline{M}_s(0,r)}{dA_c} = \frac{\overline{M}_e}{\pi r^2}$$

$$\frac{d\overline{M}_s(\phi,r)}{dA_c} = \frac{\overline{M}_e}{\pi r^2} \cos \phi$$

จาก  $dA_c = dA_s \cos \theta$  จะได้

$$\frac{d\overline{M}_s(\phi,\theta,r)}{dA_s} = \frac{\overline{M}_e \cos \phi \cos \theta}{\pi r^2} \quad (2.39)$$

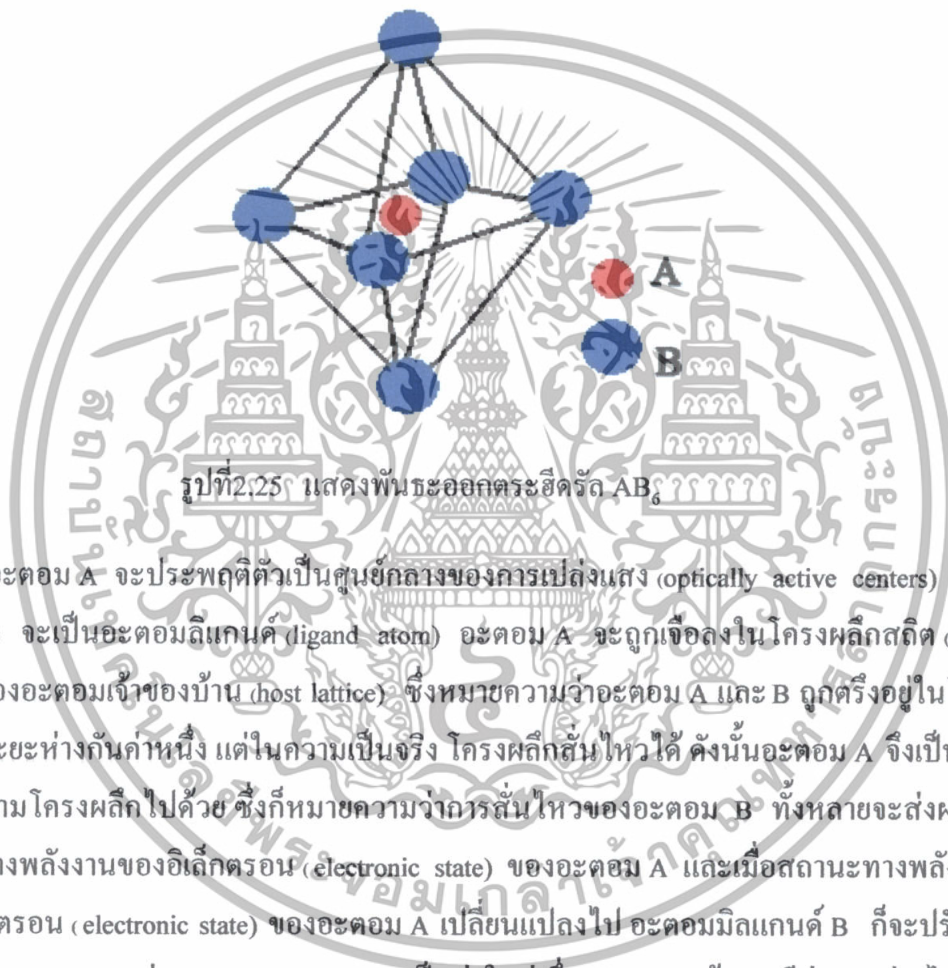
และสามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้ คือ

$$\frac{d\overline{M}_s(\phi,\theta,r)}{dA_s} = \overline{M}_e \frac{(n+1) \cos^n \phi \cos \theta}{2\pi r^2}, n \geq 0 \quad (2.40)$$

เมื่อ  $n = 1$  สมการนี้จะเป็นการกระจายของฟลักซ์แบบโคซายน์ ถ้า  $n > 1$  อธิบายได้ว่ามีทิศทางของ ฟลักซ์หลายทิศทาง (more forward directed) หรือถ้า  $n < 1$  จะเกิดการกระจายแบบเดียวกัน (more uniform distribution) และสำหรับ  $n=0$  การกระจายของฟลักซ์จะเหมือนแหล่งกำเนิดแบบจุด

2.9 แผนภาพระยะทางสัมพัทธ์ของตำแหน่งอะตอมในผลึก (configurational coordinate diagram) (ฐิตินัย และคณะ, 2546; ฐิติกร, 2550; Garcia,2005; [http://www. TETA&OTA Molecular diagrams.htm](http://www.TETA&OTA.Molecular%20diagrams.htm))

พิจารณาอะตอม A ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยอะตอม B จำนวน 6 อะตอม ในพันธะแบบออกตะฮีดรัล (octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 2.25



อะตอม A จะประพฤติตัวเป็นศูนย์กลางของการเปล่งแสง (optically active centers) ส่วนอะตอม B จะเป็นอะตอมลิแกนด์ (ligand atom) อะตอม A จะถูกเจือลงในโครงผลึกสถิต (static lattice) ของอะตอมเจ้าของบ้าน (host lattice) ซึ่งหมายความว่าอะตอม A และ B ถูกตรึงอยู่ในโครงผลึกที่มีระยะห่างกันค่าหนึ่ง แต่ในความเป็นจริง โครงผลึกสั่นไหวได้ ดังนั้นอะตอม A จึงเป็นการสั่นไหวตามโครงผลึกไปด้วย ซึ่งก็หมายความว่ากรสั่นไหวของอะตอม B ทั้งหมดจะส่งผลกระทบต่อสถานะทางพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic state) ของอะตอม A และเมื่อสถานะทางพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic state) ของอะตอม A เปลี่ยนแปลงไป อะตอมลิแกนด์ B ก็จะปรับตัวโดยที่ระยะสมดุลระหว่างอะตอม A และ B เป็นค่าใหม่ ซึ่งสถานะสุดท้ายจะมีค่าแตกต่างไปจากสถานะเริ่มต้น จากการประมาณโดยทฤษฎีของ บอร์น และออปเพินไฮเมอร์ (Born and Oppenheimer) จะถือว่าการเคลื่อนที่ของอะตอมช้ากว่าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในอะตอม ดังนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เสมือนนิวเคลียสของอะตอมหยุดนิ่ง ดังนั้นจึงสามารถพิจารณาการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสและอิเล็กตรอนวาเลนซ์ว่าเป็นอิสระต่อกันได้ นั่นคือ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในอะตอม A สามารถแสดงอยู่ในรูปฟังก์ชันของระยะห่างระหว่างอะตอม A และ B ดังนั้นฟังก์ชันเจาะจง (eigen function) ของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในอะตอม A จะแสดงได้ดังนี้คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

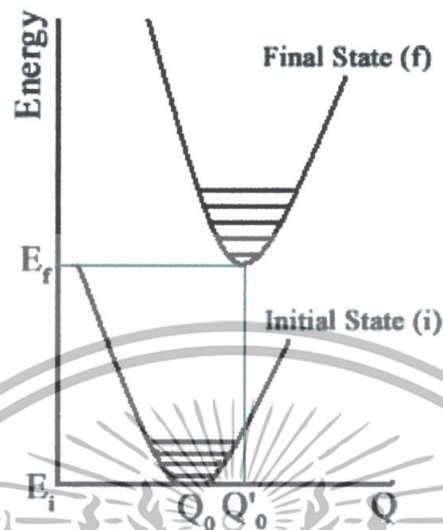
$$\Psi = f(\vec{r}_i, \vec{R}_1) \cdot \chi(\vec{R}_1) \quad (2.41)$$

เมื่อ  $f(\vec{r}_i, \vec{R}_1)$  คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในกรณีโครงผลึกไม่สั่นไหว ส่วน  $\chi(\vec{R}_1)$  เป็นฟังก์ชันคลื่นของการสั่นของโครงผลึก (vibrational wavefunction) และ  $\vec{R}_1$  คือ เวกเตอร์แสดงตำแหน่งของอะตอม A ในโครงผลึก

เพื่อให้เข้าใจได้ง่ายขึ้นจะพิจารณากรณีที่อะตอม B สั่นเข้าหาและสั่นออกจากอะตอมใน 1 มิติ ดังนั้นระยะทางสัมพัทธ์ของอะตอม B เทียบกับอะตอม A คือระยะทาง  $Q$  (configurational coordinate :  $Q$ ) ซึ่งจะสัมพันธ์กับระยะทาง A-B จากสมการที่ 1 ฟังก์ชันจะจึง  $y$  สามารถเขียนได้ใหม่เป็น

$$\Psi = f(\vec{r}_i, Q) \cdot \chi(Q) \quad (2.42)$$

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ใน 1 มิติ จะแสดงอยู่ในรูปของเส้นกราฟของพลังงานศักย์ที่สถานะพื้น  $i$  และที่สถานะกระตุ้น  $f$  ดังรูปที่ 2.26 ซึ่งแผนภาพในรูปที่ 2.26 นี้เรียกว่าแผนภาพแสดงระยะทางสัมพัทธ์ของตำแหน่งอะตอมในผลึก เส้นโค้งที่บในรูปที่ 2.26 แสดงพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาของไอออนในผลึก (interionic interaction potential energy) ในขณะที่เส้นตรงที่ลากขนานกันในแนวนอนแสดงระดับของพลังงานโฟนอน ส่วนตำแหน่งสมดุลของการสั่นของโครงผลึกที่สถานะพื้น และที่สถานะกระตุ้นอยู่ที่  $Q_0$  และ  $Q'_0$  ตามลำดับ ส่วนเส้นประที่เป็นกราฟพาราโบลาจะแสดงการประมาณว่าโครงผลึกสั่นแบบฮาร์มอนิก อะตอม B จะสั่นเข้า-ออกเมื่อเทียบกับจุดสมดุล



รูปที่ 2.26 แสดงแผนภาพระยะทางสัมพันธ์ของตำแหน่งของกลุ่มอะตอม  $AB_0$  ที่สั้นในลักษณะเข้า-ออกจกกัน

พลังงานศักย์ของอันตรกิริยาของไอออนในผลึกที่สถานะพื้น  $E_i(Q)$  และที่สถานะกระตุ้น  $E_f(Q)$  จะแสดงได้ดังนี้คือ

$$E_i(Q) = E_i + \frac{1}{2} M \Omega_i^2 (Q - Q_0)^2 \quad (2.43)$$

$$E_f(Q) = E_f + \frac{1}{2} M \Omega_f^2 (Q - Q'_0)^2 \quad (2.44)$$

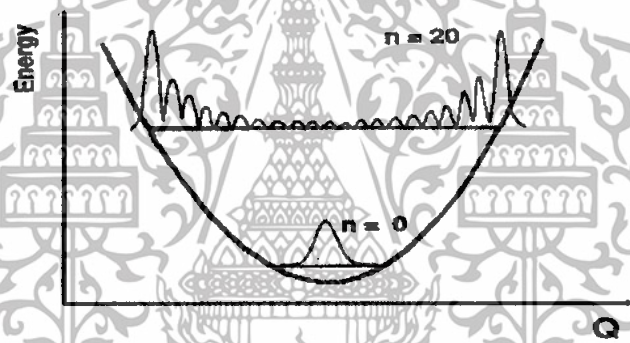
เมื่อ  $M$  คือมวลของผลของอะตอม A และ B ส่วน  $\Omega_i$  และ  $\Omega_f$  เป็นความถี่ของการสั่นของสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น ซึ่งความถี่ทั้งสองค่านี้จะมีค่าต่างกันเล็กน้อยในแนวแกนของรูปที่ 2.28 จะสอดคล้องกับระดับพลังงานของโฟนอนของออสซิลเลเตอร์แบบฮาร์โมนิกส์ที่มีความถี่  $\Omega$  ระดับพลังงานของโฟนอนจะแสดงได้ดังนี้คือ

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega \quad (2.45)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $n = 0, 1, 2, \dots$  แต่ละสถานะของการสั่นของโครงผลึกจะแสดงด้วยฟังก์ชันฮอสมิลเลเตอร์ฮาร์โมนิก  $\chi_n(Q)$  ส่วนโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนตัวใดตัวหนึ่งที่ตำแหน่ง  $Q$  ในสถานะ  $n$  ของคลื่นจะแสดงได้โดยฟังก์ชัน  $|\chi_n(Q)|^2$  รูปที่ 2.27 แสดงรูปร่างของฟังก์ชัน  $|\chi_n(Q)|^2$  ที่สถานะของการสั่น  $n = 0$  และ  $n = 20$  ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่สถานะต่ำสุด ( $n = 0$ ) แอมพลิจูดของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนตัวใดตัวหนึ่งจะอยู่ที่ตำแหน่งสมดุล  $Q_0$  ในขณะที่สถานการณีสั่น  $n = 20$  แอมพลิจูดของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดจะอยู่ที่ตำแหน่ง  $Q$  ซึ่งตำแหน่ง  $Q$  นี้จะอยู่ที่บริเวณเส้นแกนนอนตัดกับเส้นกราฟพาราโบลา

จะเห็นได้ว่าค่ามากที่สุดของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนตัวใดตัวหนึ่งที่สถานะ  $n$  ที่ต่างกัน จะอยู่ในตำแหน่ง  $Q$  ที่ต่างกัน ดังนั้นสถานะ  $n$  ที่ต่างกันจะเป็นตัวกำหนดรูปร่างของสเปกตรัมของการกระตุ้นและสเปกตรัมของการเรืองแสง



รูปที่ 2.27 แสดงรูปร่างของแอมพลิจูดของฟังก์ชัน  $|\chi_0(Q)|^2$  และ  $|\chi_{20}(Q)|^2$  ของฮอสมิลเลเตอร์ฮาร์โมนิก

## 2.10 พารามิเตอร์ของคัปปลิง ฮวง-ริส (HUANG - RHYS Coupling) (ฐิตินัย และคณะ, 2546; ฐิติกร, 2550; Garcia, 2005)

ในหัวข้อนี้พิจารณาถึงรูปร่างของแถบดูดกลืนแสงและแถบเรืองแสงซึ่งเป็นผลมาจากการคัปปลิงระหว่างอะตอมที่เป็นศูนย์กลางการเรืองแสง (luminescent center) กับโครงผลึก เพื่อให้เข้าใจง่ายจะพิจารณาที่สถานะของพลังงานเริ่มต้น  $i$  ( $i$  - state) และสถานะทางพลังงานตอนปลาย ( $f$ -state) ต่างก็ขึ้นแบบ ฮอสมิลเลเตอร์ฮาร์โมนิก ด้วยความถี่  $\omega$  เท่ากัน โดยมีจุดสมดุลอยู่ที่  $Q_0$  และ  $Q'_0$  จากหลักการของ แฟรงก์ คอนดอน (Frank Condon principle) กล่าวว่าการย้ายสถานะทางพลังงานของอิเล็กตรอนจากสถานะเริ่มต้น ( $i$ -state) ไปยังสถานะตอนปลาย ( $f$ -state) จะเกิดขึ้นเร็ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กว่าการเปลี่ยนระยะทางสัมพัทธ์ของตำแหน่งอะตอมในผลึกมาก ดังนั้น การย้ายสถานะทางพลังงานของอิเล็กตรอนจะแสดงได้ดังลูกศรในแนวดิ่ง ของรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 แสดงการเคลื่อนย้ายสถานะทางพลังงานระหว่างสถานะเริ่มต้นกับสถานะตอนปลายของอิเล็กตรอนในอะตอม เป็นศูนย์กลางการเรืองแสง

ถ้าพิจารณาที่อุณหภูมิศูนย์เคลวิน เมื่อมีการกระตุ้น อิเล็กตรอนจะเคลื่อนย้ายสถานะจากระดับ  $n=0$  ไปยังระดับพลังงานที่สอดคล้องกับระดับพลังงานของโฟนอนที่  $m = 0, 1, 2, \dots$  จะได้ว่าโอกาสที่จะมีการดูดกลืนพลังงานจากระดับ  $n = 0$  ไปยังระดับ  $m$  ใดๆ จะแสดงได้ดังนี้คือ

$$P_f(n = 0 \rightarrow m) \propto |\langle f(Q) | H_{\text{int}} | i(Q) \rangle|^2 \times |\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 \quad (2.46)$$

เมื่อ  $H_{\text{int}}$  คือ ฮามิลโทเนียนของอันตรกิริยาระหว่างแสงที่ดูดกลืนกับอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในอะตอม A ส่วน  $i(Q)$  และ  $f(Q)$  คือฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ที่สถานะเริ่มต้นและสถานะตอนปลายตามลำดับ ถ้าประมาณว่าฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ที่ตำแหน่ง  $Q$  ใดๆ ไม่ต่างไปจากฟังก์ชันคลื่นที่ตำแหน่ง  $Q_0$  ดังนั้น จะสามารถเขียนใหม่ได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$P_{if}(n=0 \rightarrow m)\alpha | \langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle |^2 \times | \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle |^2 \quad (2.47)$$

เมื่อพจน์  $|\langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle|^2$  สอดคล้องกับสมาชิกเมทริกซ์ (matrix element) ในสถานะที่โครงผลึกยังไม่สั่นไหวหรือสถานะที่เป็นโครงผลึกที่ถูกตรึงอยู่กับที่ (rigid lattice) ส่วนพจน์  $|\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2$  เป็นโอกาสในการดูดกลืนแสงเนื่องจากการซ้อนทับ (overlap) ระหว่างฟังก์ชันสั่นไหว  $\chi_0(Q)$  กับ  $\chi_m(Q)$

ที่อุณหภูมิศูนย์เคลวิน โอกาสทั้งหมดของการดูดกลืนแสง  $P_{if}$  จะเกี่ยวข้องกับผลรวมของโอกาสการดูดกลืนแสงจากสถานะพื้น  $n=0$  ไปยังสถานะกระตุ้น  $m$  ใดๆ ( $m=0,1,2,\dots$ ) ดังนั้นจะเขียนใหม่ได้ว่า

$$P_{if}\alpha \sum_m | \langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle |^2 \times | \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle |^2 = | \langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle |^2 \quad (2.48)$$

ในขณะที่ฟังก์ชัน  $\chi_m(Q)$  จะประพฤติตัวเป็นออร์โธโนมอลเซต (orthonormal set) และ  $\sum_m | \langle f(Q_0) | H_{int} | i(Q_0) \rangle |^2 \times | \langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle |^2 = 1$

จากรูปที่ 2.28 แสดงให้เห็นถึงรูปร่างของแถบดูดกลืนแสงและแถบเรืองแสงว่าเป็นลักษณะแถบกว้าง ครอบคลุมการเคลื่อนย้ายสถานะ  $n=0 \rightarrow m=0,1,2,\dots$  (ในกรณีดูดกลืนแสง) และการย้ายสถานะ  $m=0 \rightarrow n=0,1,2,\dots$  (ในกรณีเรืองแสง)

กรณีที่มีการย้ายสถานะ  $n=0 \leftrightarrow m=0$  จะเรียกว่า เส้นโฟนอนศูนย์ (zero-phonon line) ซึ่งจะเป็นการย้ายสถานะ โดยไม่มีโฟนอนเข้ามาเกี่ยวข้อง ค่าสูงสุดของแถบดูดกลืน จะเกิดขึ้นที่พลังงานที่มีแฟกเตอร์ซ้อนเหลื่อม (overlap factor) ค่าสูงสุด ซึ่งในที่นี้จะแสดงด้วยลูกศร AB รูปที่ 2.30 ซึ่งจะมีการเคลื่อนย้ายสถานะจากจุด A ไปยังจุด B ซึ่งที่จุด A นี้จะเป็นจุดสมมูลของสถานะพื้น ( $n=0$ ) และเป็นตำแหน่งที่โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในสถานะพื้นนี้มีค่าสูงสุด ส่วนจุด B ซึ่งเป็นจุดตัดกันเส้นโค้งของสถานะกระตุ้นของอิเล็กตรอนกับระดับโฟนอน ซึ่งที่จุด B นี้ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนก็มีค่าสูงสุดด้วยเช่นกัน ในทำนองเดียวกัน ความเข้มสูงสุดของแถบเรืองแสงจะเกิดขึ้นที่ค่าพลังงานสอดคล้องกับลูกศร CD ของรูปที่ 2.28 โดยจะแสดงให้เห็นว่าตำแหน่งของพีกของแถบเรืองแสงจะมีพลังงานต่ำกว่าตำแหน่งของพีกดูดกลืนแสงซึ่งสอดคล้องกับหลักการเลื่อนของสโตกส์ (Stoke's shift)

โดยปกติการเลื่อนของสโตกส์มักจะเขียนอยู่ในรูปของ  $\Delta Q = Q'_0 - Q_0$  ถ้าการเลื่อนของสโตกส์มีค่ามากจะหมายถึง การคับปลิงของอิเล็กตรอนกับ โครงผลึกที่สถานะพื้นกับที่สถานะกระตุ้นแตกต่างกันมาก ความแตกต่างของการคับปลิงนี้จะเขียนอยู่ในรูปของพารามิเตอร์ฮวง-ลี (Huang-

Rhys Coupling) ซึ่งนิยามไว้ดังนี้ คือ: ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 = S\eta\Omega \quad (2.49)$$

ดังนั้น พารามิเตอร์ ฮวง-ที (Huang-Rhys Coupling) ก็คือการวัดค่าการเลื่อนของสโตกส์นั่นเอง จากรูปที่ 2.27 สามารถแสดงได้ว่า

$$E_a - E_c = 2\frac{1}{2}M\Omega^2(\Delta Q)^2 - 2\frac{1}{2}\eta\Omega = (2S-1)\eta\Omega \quad (2.50)$$

เมื่อ  $E_a - E_c$  คือ พลังงานของการเลื่อนของสโตกส์  $E_a$  คือ พลังงานของฟิคของแถบการดูดกลืนแสงส่วน  $E_c$  คือ พลังงานของฟิคของแถบเรืองแสง ที่อุณหภูมิศูนย์เคลวิน รูปร่างขอบทั้งแถบดูดกลืนแสง (และแถบเรืองแสง) สามารถประมาณได้จากสมการ (2.46)

ถ้าทราบค่าฟังก์ชันช้อนเกย  $|\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2$  ที่แต่ละค่าของ  $m$  จากความรู้เรื่องฟังก์ชันคลื่นของออสซิลเลเตอร์ฮาร์โมนิก ฟังก์ชันช้อนเกยดังกล่าวนี้ สามารถแสดงให้อยู่ในรูปของ  $S$  ได้ดังนี้ คือ

$$|\langle \chi_m(Q) | \chi_0(Q) \rangle|^2 = e^{-S} \times \frac{S^m}{m!} \quad (2.51)$$

ดังนั้น จึงสามารถที่จะทำนายความสัมพันธ์ของเส้นการดูดกลืนแสงของการย้ายสถานะ  $0 \rightarrow m$  ได้ ดังนี้คือ

$$I_{0 \rightarrow m} = e^{-S} \times \frac{S^m}{m!} \quad (2.52)$$

จากสมการ (2.7) ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสง ซึ่งได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟของแถบการดูดกลืนแสงนี้ จะไม่ขึ้นกับพารามิเตอร์  $S$  ดังนั้น แฟกเตอร์  $S$  (ซึ่งสอดคล้องกับ  $I_{0 \rightarrow m}$ ) จะแสดงสัดส่วนของความเข้มของการดูดกลืนแสงที่เกิดจากเส้นโฟนอนศูนย์ ในขณะที่ ความเข้ม  $I_{0 \rightarrow 1} = e^{-S} \times S$  จะแสดงสัดส่วนของความเข้มของการดูดกลืนแสงที่สัมพันธ์กับการย้ายสถานะจาก  $0 \rightarrow 1$  ในทำนองเดียวกัน ความเข้ม  $I_{0 \rightarrow 2} = e^{-S} \times (S^2/2)$  ก็จะแสดงสัดส่วนของความเข้มของการดูดกลืนแสงที่สัมพันธ์กับการย้ายสถานะจาก  $0 \rightarrow 2$  ดังนั้น โดยทั่วไปแถบดูดกลืนแสงหรือแถบเรืองแสง ถ้ายังเป็นแถบกว้างก็แสดงว่า การคัปปลิงระหว่างอะตอมศูนย์กลางของการเรืองแสงกับโครงผลึกก็ยังมีค่ามาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

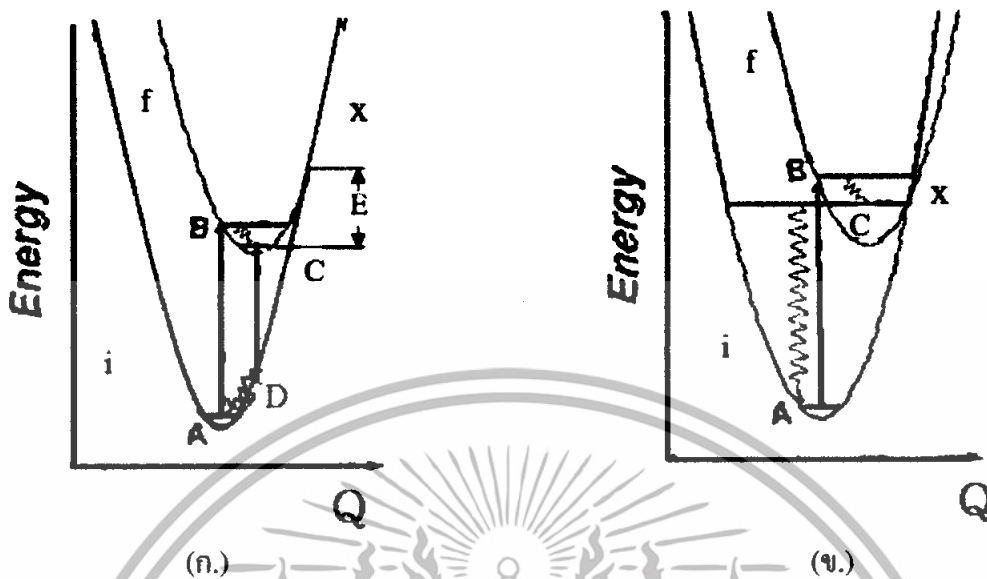
ที่กล่าวมาข้างต้น เป็นการพิจารณาแถบคูกกลืนแสงและแถบการเรืองแสงที่อุณหภูมิศูนย์เคลวิน ดังนั้นจึงมีแต่เฉพาะระดับพลังงานโฟนอน  $n = 0$  ที่เกี่ยวข้องกับการย้ายสถานะทางพลังงานของอิเล็กตรอน แต่ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นระดับพลังงานโฟนอนที่ระดับสูงขึ้น จะมีส่วนร่วมกับการย้ายสถานะทางพลังงานของอิเล็กตรอนด้วย กล่าวคือในกรณีแถบคูกกลืนแสง ระดับพลังงานโฟนอน  $n = 1, 2, 3, \dots$  จะมีส่วนเกี่ยวข้องกับการบวนการคูกกลืนแสง และในทำนองเดียวกันระดับพลังงานโฟนอน  $m = 1, 2, 3, \dots$  จะมีส่วนเกี่ยวข้องกับการกระบวนการเรืองแสงด้วย ดังนั้น แบนคีวิตท์ ( $\Delta E$ ) ของแถบคูกกลืนแสงและแถบเรืองแสงจะเพิ่มขึ้น ดังความสัมพันธ์นี้คือ

$$\Delta E(T) \approx \Delta E(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\eta\Omega}{2k_B T}\right)} \quad (2.53)$$

เมื่อ  $\Delta E(0)$  เป็นแบนคีวิตท์ ที่อุณหภูมิศูนย์เคลวิน ส่วน  $\eta\Omega$  คือ พลังงานโฟนอน ซึ่งในที่นี้จะถือว่าจุด  $Q_0$  และ  $Q_0'$  คงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ รวมทั้งความเข้มของแถบแสง (หรือพื้นที่ใต้กราฟของแถบแสง) มีค่าคงที่ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วยเช่นกัน

### 2.11 การย้ายสถานะทางพลังงานโดยไม่มีการเรืองแสง (ฐิตินัย และคณะ, 2546; ฐิตินัย, 2550; Garcia, 2005)

หลังจากที่มีการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนย้ายสถานะทางพลังงาน จากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นแล้ว จากนั้นอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นจะย้ายสถานะทางพลังงานกลับคืนมายังสถานะพื้นเสมอ โดยการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของโฟตอน จึงเป็นการเรืองแสง (radiative emission) ของศูนย์กลางการเรืองแสงแต่ถ้าอิเล็กตรอนปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของโฟนอนทวีคูณ (multiphonon emission) จะไม่มีการเกิดการเรืองแสงเกิดขึ้น (non-radiative emission) ในรูปที่ 2.29 เป็นแผนผังแสดงระยะทางสัมพัทธ์ของอะตอมในผลึกที่มีการคัปปลิงระหว่างอิเล็กตรอนกับโครงผลึกอย่างแรงโดยจุด  $x$  คือจุดตัดของเส้นพาราโบลาของสถานะเริ่มต้น  $i$  กับสถานะตอนปลาย  $f$  ขณะที่อิเล็กตรอนย้ายสถานะทางพลังงาน สถานะตอนปลายสู่สถานะตอนต้นเส้นกราฟรูปไซน์แสดงถึง เส้นทางย้ายสถานะทางพลังงานของอิเล็กตรอน โดยไม่มีการเรืองแสงเกิดขึ้น



(ก.)

(ข.)

รูปที่ 2.29 แผนผังแสดงความสัมพันธ์ของค่าพลังงานกับระยะทางสัมพันธ์ระหว่างอะตอมในโครงผลึกซึ่งใช้อธิบายถึงกลไกการเกิด  
 ก. กระบวนการเรืองแสง  
 ข. กระบวนการไม่เรืองแสง

จากรูปที่ 2.29 ก. จุดสูงสุดของพีคการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิศูนย์เคลวินจะสอดคล้องกับเส้น AB โดยที่จุด B จะสัมพันธ์กับระดับโฟนอนที่สถานะกระตุ้นและจุด B จะอยู่ต่ำกว่าจุด x จากนั้นอิเล็กตรอนจะย้ายสถานะทางพลังงานจากจุด B ลงสู่จุด C โดยกระบวนการเกิดโฟนอนทวีคูณ (multiphonon process) จากนั้นจุด C จะกลายเป็นจุดเริ่มต้นของกระบวนการเรืองแสงซึ่งจะสอดคล้องกับเส้น CD และจะเกิดกระบวนการเกิดโฟนอนอีกครั้งหนึ่ง ขณะที่อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากจุด D ไปยังจุดเริ่มต้นที่ A

ส่วนรูปที่ 2.29 ข. จะสอดคล้องกับพารามิเตอร์ฮวง-ริสส์ (Huang-Rhys Coupling) ค่ามาก ๆ ซึ่งจุด x จะอยู่ต่ำกว่าจุด B ดังนั้นอิเล็กตรอนจะย้ายสถานะทางพลังงานที่มีระดับโฟนอนสอดคล้องกับจุด B ลงสู่สถานะทางพลังงานที่มีระดับโฟนอนสอดคล้องกับจุด x ซึ่งที่จุด x นี้ จะมีสถานะซ้อน (degeneracy) เกิดขึ้นเองทั้งสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น ดังนั้นโอกาสที่อิเล็กตรอนจะย้ายสถานะลงสู่พื้นโดยผ่านระดับโฟนอนของเส้นพาราโบลา i จะมีมากกว่าผ่านระดับโฟนอนของเส้นพาราโบลา f ดังนั้นระดับโฟนอนที่จุด C จะไม่มีส่วนในการเรืองแสงเหมือนเช่นเคย จากนั้นระบบจะกลับคืนสู่สถานะพื้นโดยผ่านกระบวนการปลดปล่อยโฟนอนแบบทวีคูณผ่านทางพาราโบลา i

เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นความเข้มของการเรืองแสงจะลดลง จะเรียกกระบวนการนี้ว่าการดับหายเนื่องจากความร้อน (thermal quenching) กระบวนการนี้เกิดจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะเอกลำดับเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่งผลให้อิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ในที่มีระดับสูงกว่าระดับโฟนอนที่จุด A (ที่สถานะพื้น) และที่ระดับโฟนอนที่จุด B (ที่สถานะกระตุ้น) ซึ่งหมายถึงระดับโฟนอนที่จุด x จะมีอิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ด้วย จะส่งผลให้อิเล็กตรอนย้ายสถานะกลับคืนสู่สถานะพื้นโดยผ่านกระบวนการปลดปล่อยโฟนอนทวีคูณได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการเรืองแสงจะลดลง เนื่องจากการปลดปล่อยโฟนอนมีบทบาทเพิ่มขึ้นนั่นเอง จากแผนภาพแสดงระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างอะตอมในผลึก อิเล็กตรอนที่มีระดับโฟนอนที่จุด C จะถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ที่ระดับ x ซึ่งจะต้องใช้พลังงานความร้อนเท่ากับพลังงานกระตุ้น ( $\Delta E$ ) ในทางปฏิบัติเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความเข้มของการเรืองแสง (I) เป็นไปตามความสัมพันธ์

$$I = \frac{I_0}{C \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.54)$$

เมื่อ

$I_0$  คือ ความเข้มของการเรืองแสงที่อุณหภูมิต่ำสุด (50 เคลวิน)

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

$k_B$  คือ ค่าคงที่โบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant) =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K

C คือ ค่าคงที่

## บทที่ 3

### การดำเนินงานทดลอง

ในโครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ และศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่างๆที่ทำการศึกษา ได้แก่ การศึกษา ลักษณะ โครงสร้างของผลึกจุลภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์, การศึกษาการส่งผ่านแสง เพื่อศึกษาลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานของฟิล์มบาง, คำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) จาก ข้อมูลของการส่งผ่าน และการหาค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง โดยวิธีสองขั้วเชิงเส้นเพื่อศึกษา การตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบาง ตลอดจนการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อ คำนวณหาค่าค่าคงที่ที่บริเวณขอบเขตของเกรนได้

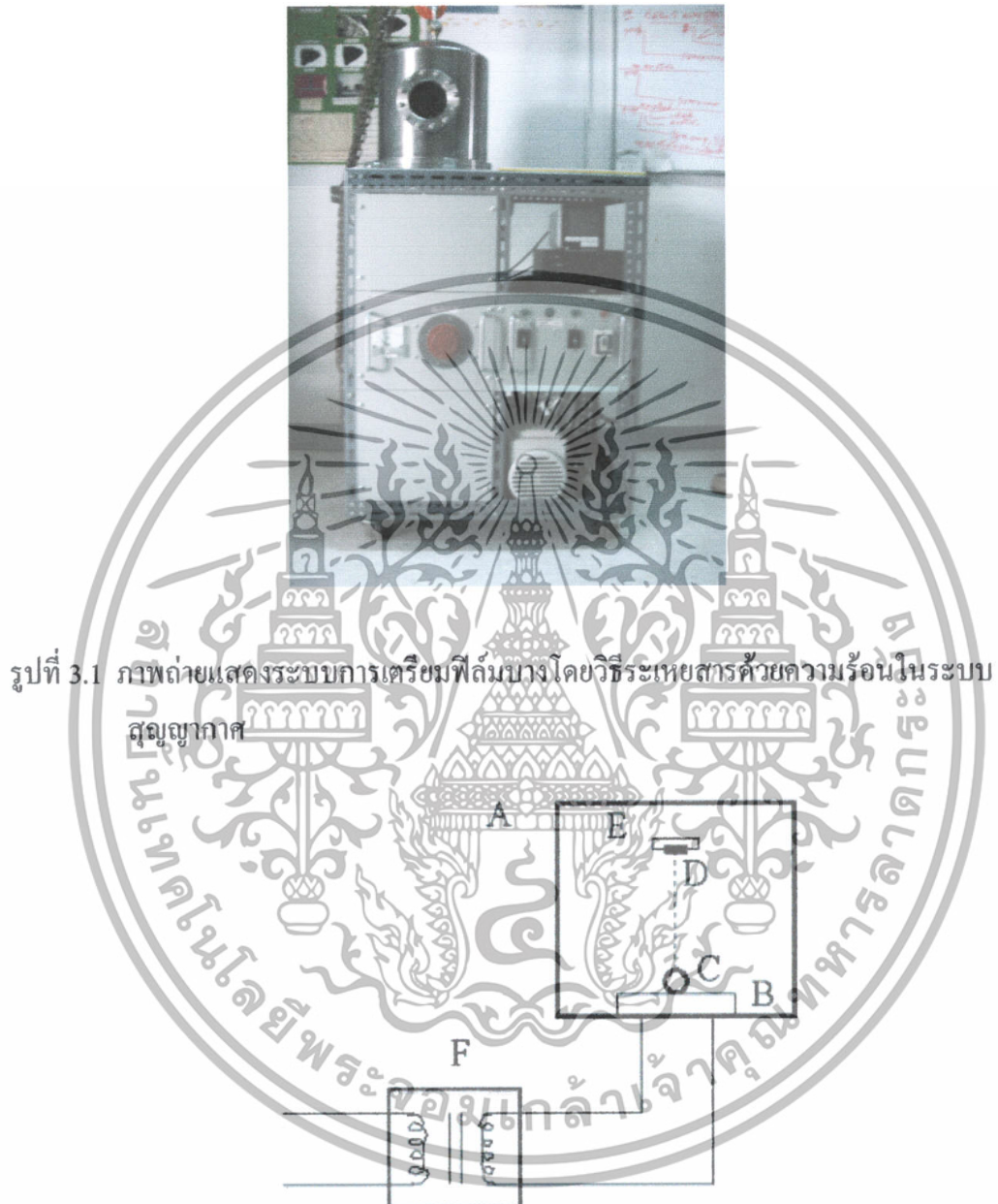
#### 3.1 ระบบการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (Ohring, 2002; McGuire, 1988; Harris,1989; งามนิตย, 2543; จูตินัย, 2546; ชัยวิทย์, 2526)

ในการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ สิ่งจำเป็นที่สุดก็คือ ระบบการระเหยสารซึ่งเป็นสุญญากาศ โดยระบบการระเหยสารจะประกอบไปด้วย

1. ภาชนะสุญญากาศ ทำหน้าที่เป็นห้องสุญญากาศให้แก่ระบบระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ
2. เบ้าหลอมสาร ทำหน้าที่รองรับและให้ความร้อนแก่สารที่จะใช้ทำการระเหย
3. แผ่นฐานรองที่เป็นกระจกสไลด์ ทำหน้าที่รองรับ โขงของสารที่ระเหยขึ้นมาเกาะติดเป็นฟิล์มบาง
4. ชัตเตอร์ ทำหน้าที่ปิดกั้นไอระเหยของสาร
5. หม้อแปลง โวลต์ต่ำกระแสสูง ทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายไฟให้แก่เบ้าหลอมสาร เพื่อใช้ในการระเหยซึ่งเป็นแบบที่ใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำแต่กระแสมีค่าสูง
6. แวริแอก ทำหน้าที่ควบคุมกำลังไฟฟ้าของหม้อแปลง โวลต์ต่ำกระแสสูง
7. เกจวัดความดัน ทำหน้าที่วัดความดันภายในระบบสุญญากาศ
8. ปัมพ์กลโรตารี ทำหน้าที่ลดความดันภายในระบบขึ้นต้น สามารถลดความดันได้ต่ำสุดประมาณ  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-3}$  มิลลิบาร์
9. ปัมพ์เทอร์โบ ทำหน้าที่ลดความดันภายในภาชนะ โดยจะทำงานร่วมกับปัมพ์กลโรตารี สามารถลดความดันลงมาได้ต่ำถึงประมาณ  $10^{-5}$  มิลลิบาร์
10. เครื่องทำความเย็น ทำหน้าที่ให้ความเย็นแก่ปัมพ์ไอฟุ้งกระจายเพื่อระบายความร้อนให้กับไอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายแสดงระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

รูปที่ 3.2 แสดงไดอะแกรมการวางตำแหน่งภายในภาชนะ

- เมื่อ A คือ ภาชนะสุญญากาศ  
 B คือ เฝ้าหลอมสาร  
 C คือ สารที่ใช้เตรียมฟิล์มบาง  
 D คือ ฟิล์มบาง  
 E คือ ฐานรอง

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะในรูปแบบใดก็ตามโดยไม่ได้รับอนุญาต และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 การเตรียมแผ่นฐานรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ (งานนิศย์, 2543; ฐิตินัย, 2546, 2547)

ในการเตรียมแผ่นฐานรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ที่ทำการกัดด้วยกรดกัดแก้วมีขั้นตอนในการเตรียม ดังนี้

1. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน
2. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยไตรคลอโรเอททีลีน (TCE)
3. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยอะซิโตน
4. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเอทานอล
5. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปกัดด้วยกรดกัดแก้วเจือจางความเข้มข้น 10% เป็นเวลา 10 นาที แล้วล้างด้วยน้ำปอดคประจุ
6. ล้างแผ่นกระจกสไลด์ในน้ำปอดคประจุด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 10 นาที จำนวน 3 ครั้ง
7. นำแผ่นกระจกสไลด์ไปอบในเตาที่มีอุณหภูมิประมาณ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

หลังจากทำการอบแผ่นกระจกสไลด์แล้ว ก็จะได้แผ่นรองรับที่ทำการกัดด้วยกรดกัดแก้ว เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu ด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศต่อไป

### 3.3 การเตรียมสารตั้งต้นที่ใช้ในวิธีการเตรียมฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (งานนิศย์, 2543; ฐิตินัย, 2546)

สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu ด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศใช้สารตั้งต้นที่เป็นผง ZnS บริสุทธิ์ 99.999 % และเจือด้วย  $\text{CuCl}_2$  มีขั้นตอนดังนี้

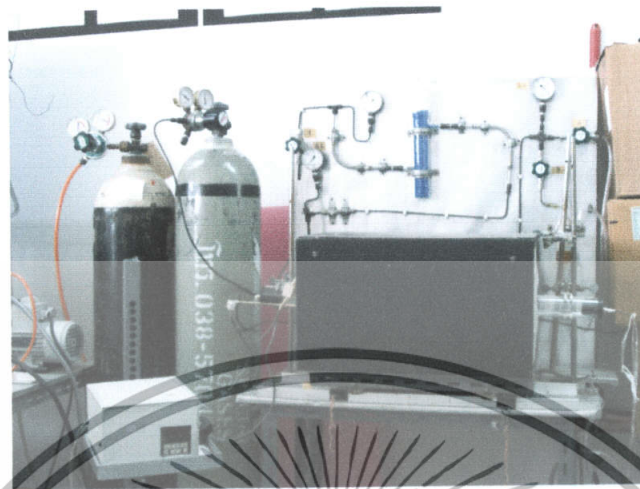
1. ชั่งสาร ZnS และ  $\text{CuCl}_2$  ตามอัตราส่วนที่คำนวณไว้
2. นำสารตั้งต้นที่ชั่งแล้วมาบดผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำเอาไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส
3. นำผงสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เพื่อรอกการระเหย
4. นำผงสารมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการระเหยต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 การเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (งานนิตย , 2543 ; ฐิตินัย , 2546)

1. ทำความสะอาดระบบสุญญากาศ โดยการกำจัดฝุ่น สิ่งสกปรกต่างๆและคราบไขมัน ด้วยอะซิโตน และเอทานอล
2. ทำการติดตั้งระบบต่างๆภายในระบบสุญญากาศให้เสร็จสมบูรณ์
3. นำผงสาร ZnS:Cu บรรจุลงในภาชนะระเหยสารที่เป็นโลหะทั้งสแตน
4. นำกระจกสไลด์ที่เตรียมไว้วางลงบนหน้าฉากที่ทำจากแผ่นอลูมิเนียมเจาะเป็นช่องตามแบบและขนาดที่ต้องการ หลังจากนั้นปิดช่องสุญญากาศให้เรียบร้อย
5. ตรวจสอบระบบระเหยสารว่าวาล์วสุบอากาศออกและวาล์วปล่อยอากาศเข้าอยู่ในตำแหน่งที่ปิดเรียบร้อยแล้ว
6. เปิดปั๊มโรตารีประมาณ 2 นาที จากนั้นเปิดวาล์วสุบอากาศออก จนได้ความดัน  $3 \times 10^{-3}$  mbar แล้วเปิดปั๊มเทอร์โบจนได้ความดันที่ต้องการ ในการทดลองนี้ใช้ความดันในช่วง  $5 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-6}$  mbar
7. เริ่มทำการระเหยสารเพื่อเคลือบบนกระจก โดยการเปิดสวิทช์แบริแอคแล้วเพิ่มแรงดันอย่างช้าๆ จนกระทั่งกระแสอยู่ที่ประมาณ 100 – 130 A แล้วแต่กรณี เมื่อมวลผงสารเริ่มลดลงก็ทำการเปิดฉากขึ้น
8. เมื่อได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการแล้วให้ปิดฉากขึ้น แล้วลดแรงดันอย่างช้าๆ จนกระทั่งกระแสทั้งไม่มีกระแส และปิดแบริแอค
9. ให้ระบบทำงานเวลาประมาณ 45 นาที แล้วปิดปั๊มเทอร์โบ จากนั้นให้ระบบทำงานประมาณ 1 ชั่วโมง แล้วเปิดวาล์วสุบอากาศและปั๊มโรตารี
10. เปิดวาล์วให้อากาศเข้าภายในห้องสุญญากาศ
11. นำกระจกที่เคลือบแล้วออกมา
12. นำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาแอนนัลที่อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 แสดงระบบเตาแอนนิลที่ทนอุณหภูมิได้ถึง  $1200^{\circ}\text{C}$

รูปที่ 3.4 แสดงเตาอบที่ทนอุณหภูมิได้สูงถึง  $1050^{\circ}\text{C}$  และ  $200^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 ขั้นตอนการตรวจสอบสาร แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

#### 3.5.1. ตรวจสอบโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ในการหาโครงสร้างผลึกนั้นสามารถหาได้หลายวิธี เช่น หาโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยผลึกผงในกล้องกิเนียร์-เฮกก์ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยผลึกเดี่ยวในกล้องไวซ์เซนบอร์ก เป็นต้น โดยในโครงการงานพิเศษนี้จะใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์โดยผลึกผงใน เครื่องดิฟแฟรคโตรมิเตอร์ โดยจะกล่าวถึงรายละเอียดในบทที่ 2 ซึ่งจะกล่าวถึง การคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างผลึก และค่าคงที่โครงสร้างผลึก จากผลที่ได้จากเครื่องดิฟแฟรคโตรมิเตอร์ และ ผลการทดสอบ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

##### 3.5.1.1 สารตัวอย่างเป็นผง

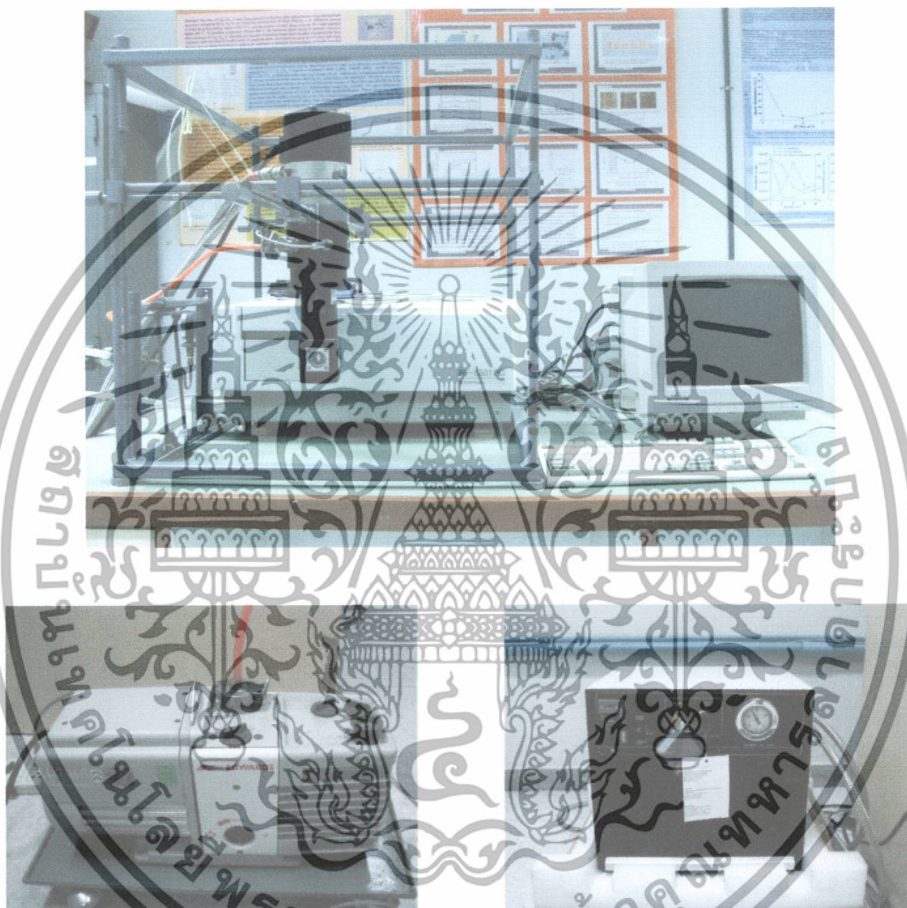
1. นำสารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ ซึ่งมีลักษณะเป็นผงมาบด แล้วนำมาอัดลงบนช่องสี่เหลี่ยมที่ทำมาจากอลูมิเนียม
2. เมื่อได้แผ่นอลูมิเนียมที่อัดผงสารที่ต้องการแล้ว นำไปทำการตรวจสอบด้วยเครื่องดิฟแฟรคโตรมิเตอร์

##### 3.5.1.2 สารตัวอย่างที่เป็นเม็ด

1. นำสารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ ซึ่งมีลักษณะเป็นเม็ดมาติดลงบนกระดาษสไลด์ โดยใช้เทปกาว 2 หน้า
2. เมื่อได้แผ่นอลูมิเนียมที่อัดผงสารที่ต้องการแล้ว นำไปทำการตรวจสอบด้วยเครื่องดิฟแฟรคโตรมิเตอร์

### 3.5.2. ตรวจสอบการเปล่งแสงของสารที่ทำกรวิจัยด้วยเครื่องฟลูออโรโฟโตมิเตอร์

ในการตรวจสอบการเปล่งแสงของสาร ZnS:Cu ด้วยเครื่องฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น RF-5031PC ดังแสดงในรูปที่ 3.5

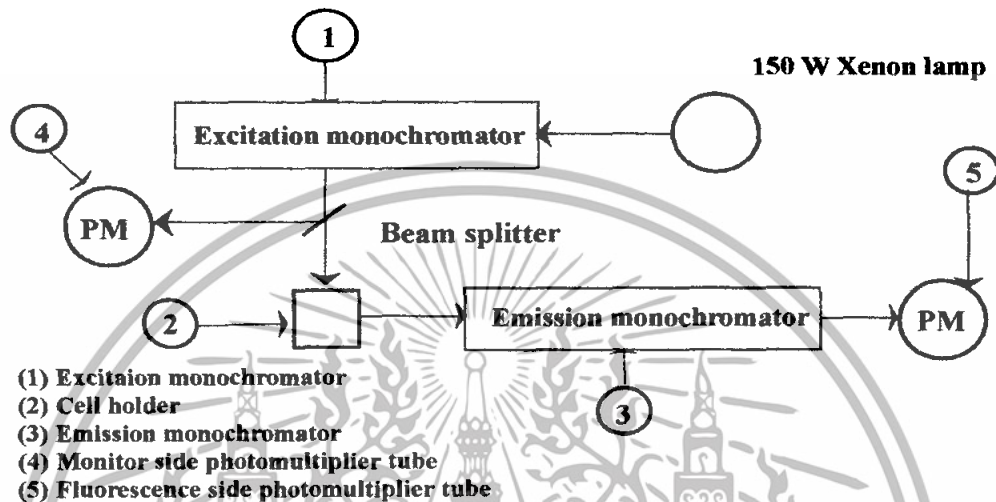


รูปที่ 3.5 แสดงภาพถ่ายเครื่องฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น RF-5301PC พร้อมด้วยปั๊มพัลส์โรตารีและปั๊มพัลส์โคร โอลิจีนิก

ในกรณีวัดการเรืองแสงของสารประกอบ ZnS ที่เจือด้วยอะตอมของธาตุ Cu ที่อุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิห้อง

ในการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องได้แสดงแผนภาพการติดตั้ง เครื่องมือไว้ในรูปที่ 3.6 โดยใช้หลอดซินอน 150 W เป็นแหล่งกำเนิดแสง แสงจากหลอดซินอน จะ ผ่านไปยังโมโนโครเมเตอร์ของพลังงานกระตุ้น (excitation monochromator) เพื่อเลือกค่าความยาว แสงที่กระตุ้น โดยแสงในค่าความยาวคลื่นที่ต้องการจะถูกแยกไปตกถึงบนฝั่งสารประกอบที่จะเกิดค่า การเรืองแสง และแสงที่เรืองออกมาจะผ่านไปยังโมโนโครเมเตอร์แบบเรืองแสง (emission

monochromator) เมื่อเลือกค่าความยาวคลื่นในการเรืองแสง และแสงนี้จะเข้าสู่ตัวพหุคูณรับแสง (photomultiplier) ของเครื่องสเปกโตรฟลูออโรโพลีโตมิเตอร์ เพื่อประมวลผลและแสดงผลออกทางจอคอมพิวเตอร์



รูปที่ 3.6 แสดงแผนภาพการติดตั้งเครื่องมือในการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง

โดยมีขั้นตอนในการเตรียมสารประกอบตัวอย่างดังต่อไปนี้

- นำสารประกอบ ZnS:Cu ที่มีลักษณะเป็นผงบรรจุ ในแท่นวางสารตัวอย่างที่ช่องสี่เหลี่ยม
- นำแก้วควอตซ์วางประกบที่สารประกอบสารประกอบ ZnS:Cu ที่อยู่ในช่องสี่เหลี่ยม แล้วปิดด้วยสก็อตเทปสีดำ
- นำแท่นวางสารตัวอย่างเข้าหิวโคร โอสแตท ซึ่งอยู่ในระบบสุญญากาศ
- ทำให้เป็นสุญญากาศโดยสูบลำอากาศด้วยปั๊มพัลลโรตารี เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมงจนกว่าความดันมีค่า  $10^{-2}$  ทอร์ เพื่อไม่ให้เกิดความชื้นกับสารที่นำมาทำการวิจัย
- เปิดเครื่อง โคร โอจินิคเพื่อให้ความเย็น ในบริเวณหิวโคร โอสแตทแล้วสังเกตอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงจากเครื่องวัดอุณหภูมิ
- ในการวิจัยเราจะเริ่มที่อุณหภูมิค่าสุดที่ 50K แล้วทำการวัดทุกๆ 10K จนถึงที่ 250K ปรับค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการวัด
- ในการหาค่าพลังงานของการเรืองแสงของสารตัวอย่างนั้นต้องให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่มีค่าหนึ่งและปรับสลิตนั้นเพื่อเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มแสงจากหลอดไฮปรอท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า และในกรณีสารตัวอย่างที่นำมาวิจัยนั้น ไม่ทราบข้อมูลให้ปรับพารามิเตอร์เป็น โหมด

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานกระตุ้น แล้วให้ความยาวคลื่นของการเรืองแสงมีค่า 700 nm ขึ้นไป จากนั้นเริ่มทำการวิจัยโดยในระหว่างการวิจัยสังเกตที่สารตัวอย่างด้วยตาเปล่าว่าเห็นการเรืองแสงของสารที่ความยาวคลื่นค่าใด ซึ่งค่าความยาวคลื่นที่เห็นว่ามีการเรืองแสงนั้นคือค่าพลังงานการเรืองแสงของสารตัวอย่าง เมื่อทราบค่าพลังงานการเรืองแสง จะสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

ได้ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เพื่อให้ได้ชั้นฟิล์มบางที่เหมาะสมในการพัฒนาชั้นหน้าต่างในเซลล์แสงอาทิตย์

#### 4.1 ลักษณะของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้

การเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศนั้นพบว่าฟิล์มที่ได้ยึดติดกับกระจกสไลด์ดี จากเครื่องวัดความหนาของฟิล์มทำให้เราทราบว่าฟิล์มมีความหนาประมาณ 500 นาโนเมตร จากนั้นนำเอาฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปแอนนัลที่อุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที แสดงไว้ดังรูปที่ 4.1

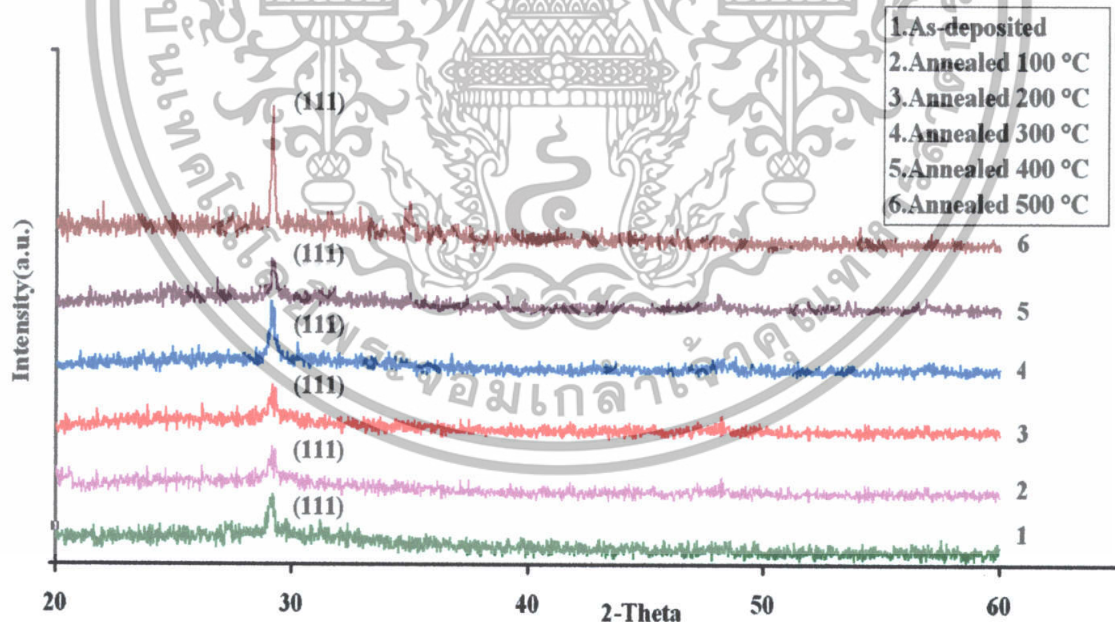


รูปที่ 4.1 แสดงฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนัลและมีการแอนนัล ที่อุณหภูมิ 100-500°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้เมื่อเรานำเอาฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่มีความหนาเท่ากันคือ 500 นาโนเมตร ไปแอนนีสที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นสีของฟิล์มจะไล่จากสีเขียวไปสีชาวนุ่น การที่สีของฟิล์มบางเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการแอนนีสนั้น อาจเกิดเนื่องจากฟิล์มได้รับความร้อนสูงขณะทำการเตรียมโดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนอยู่แล้ว ซึ่งขณะระเหยสารนั้นความร้อนของภาชนะระเหยสารที่เป็นโลหะทั้งสแตนสูงถึง 1160 องศาเซลเซียส และกระจกสไลด์ซึ่งเป็นฐานรองรับของฟิล์มบางได้ให้ความร้อนกับฐานรองรับของฟิล์มบาง 150 องศาเซลเซียส จึงคล้ายกับว่าฟิล์มได้รับการแอนนีสไปพร้อมๆกับการเตรียมฟิล์มอยู่แล้วด้วยอุณหภูมิสูง ดังนั้นเมื่อทำการแอนนีสจึงไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก โดยจากรูป 4.1 สังเกตได้ว่าถ้าฟิล์มที่แอนนีสที่อุณหภูมิสูงขึ้นสีของฟิล์มบางก็จะมีสีเข้มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากฟิล์มที่มีอุณหภูมิแอนนีสมากขึ้นจะได้รับความร้อนเป็นเวลานานกว่าฟิล์มที่แอนนีสด้วยอุณหภูมิต่ำกว่า จึงได้รับความร้อนนานกว่าฟิล์มที่มีอุณหภูมิในการแอนนีสต่ำกว่า

#### 4.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุดภาคของฟิล์มบาง ZnS:Cu



รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารความร้อนด้วยระบบสุญญากาศ เมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

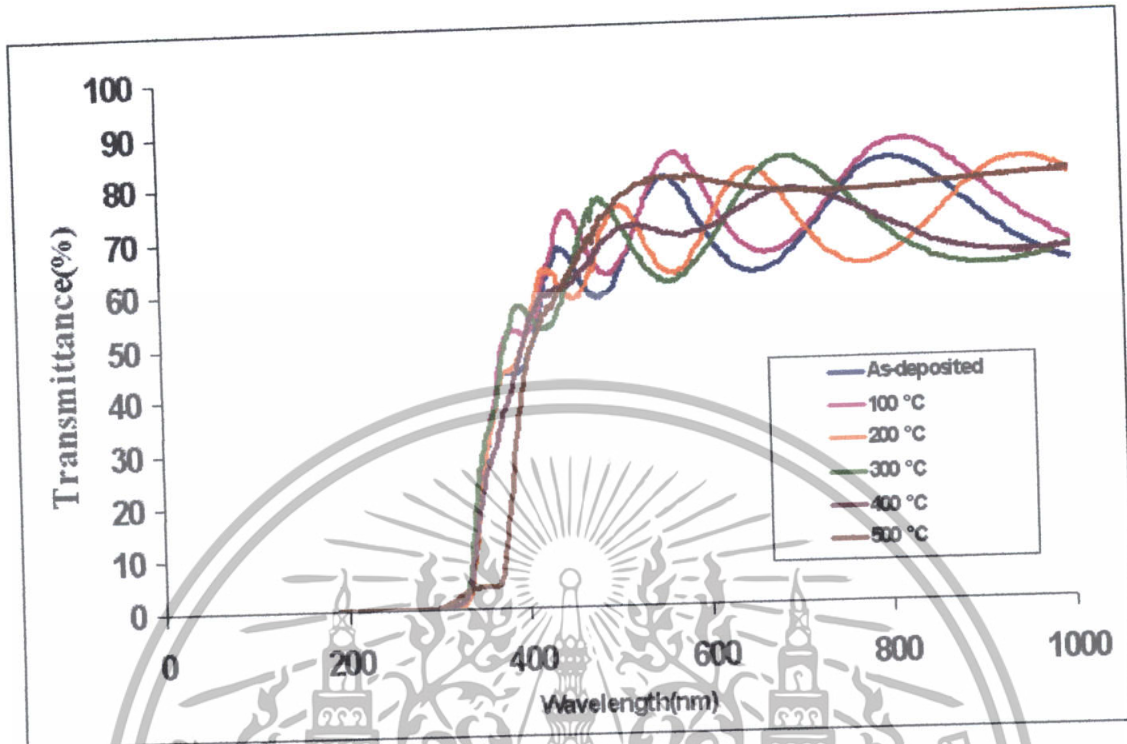
จากรูปที่ 4.2 พบว่าอนุกรมมิลเลอร์ในช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียสและไม้ออนนิตลปรากฏพิคเดียวที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ประมาณ 29 องศา ซึ่งระบุได้ว่าเป็นการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) โดยอธิบายได้ว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้ทั้งฟิล์มที่ทำการแอนนิตลและยังไม้ออนนิตลมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลนด์

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกและขนาดของเกรนที่คำนวณมาจากกราฟ XRD ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนิตลและเมื่อมีการแอนนิตลที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

Annealing Temperature (°C)	Lattice Constant (Å)	Grain Size (nm)
As-deposited	5.288	31
100	5.297	37
200	5.302	40
300	5.314	49
400	5.302	51
500	5.203	63

#### 4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu

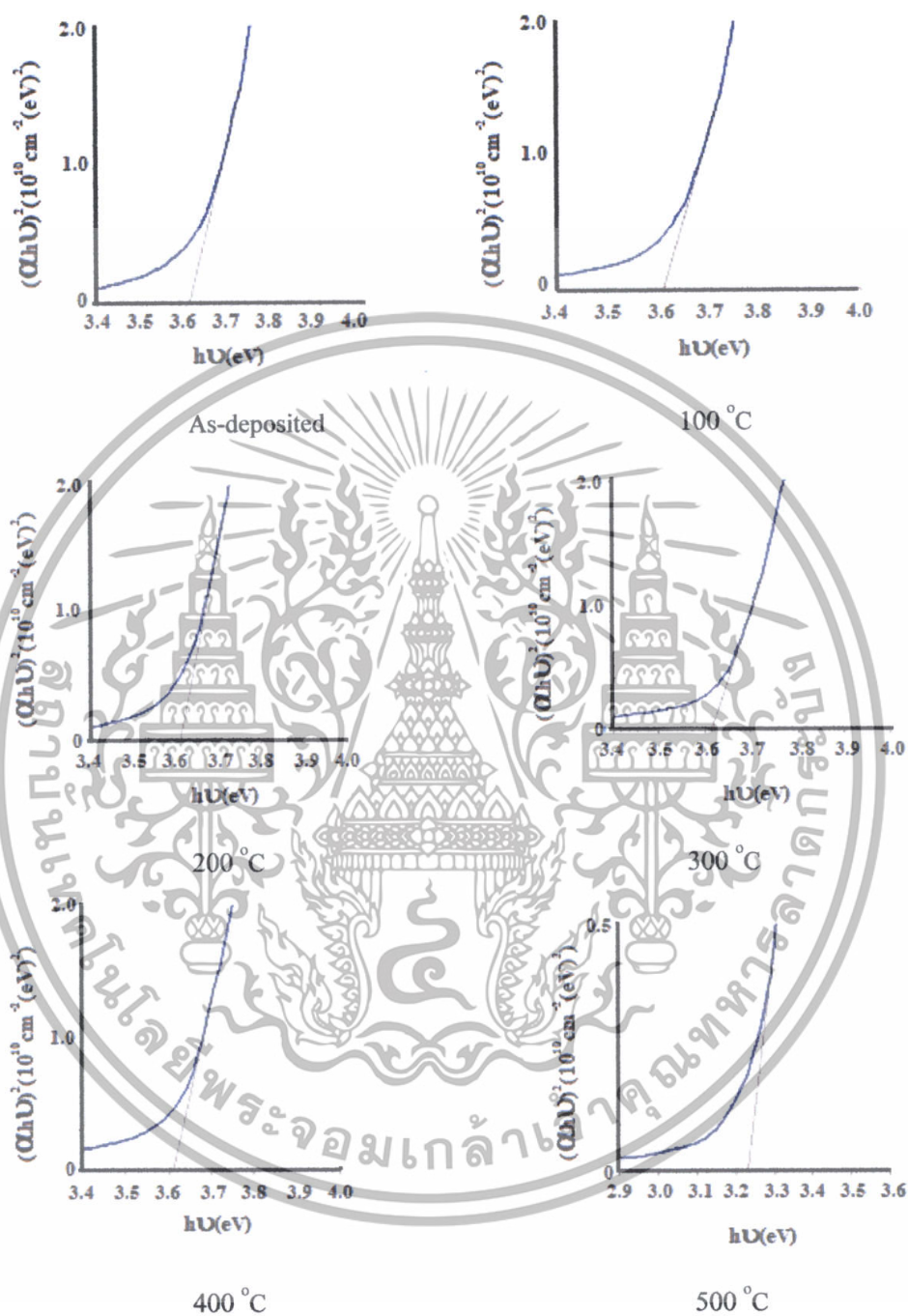
ได้ทำการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ ทั้งในกรณีที่ไม้ออนนิตล และ แอนนิตลที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที โดยวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ในช่วง 200-1000 nm ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ชนิดดับเบิลบีม ยี่ห้อ จัส ไรร์น 7800



รูปที่ 4.3 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

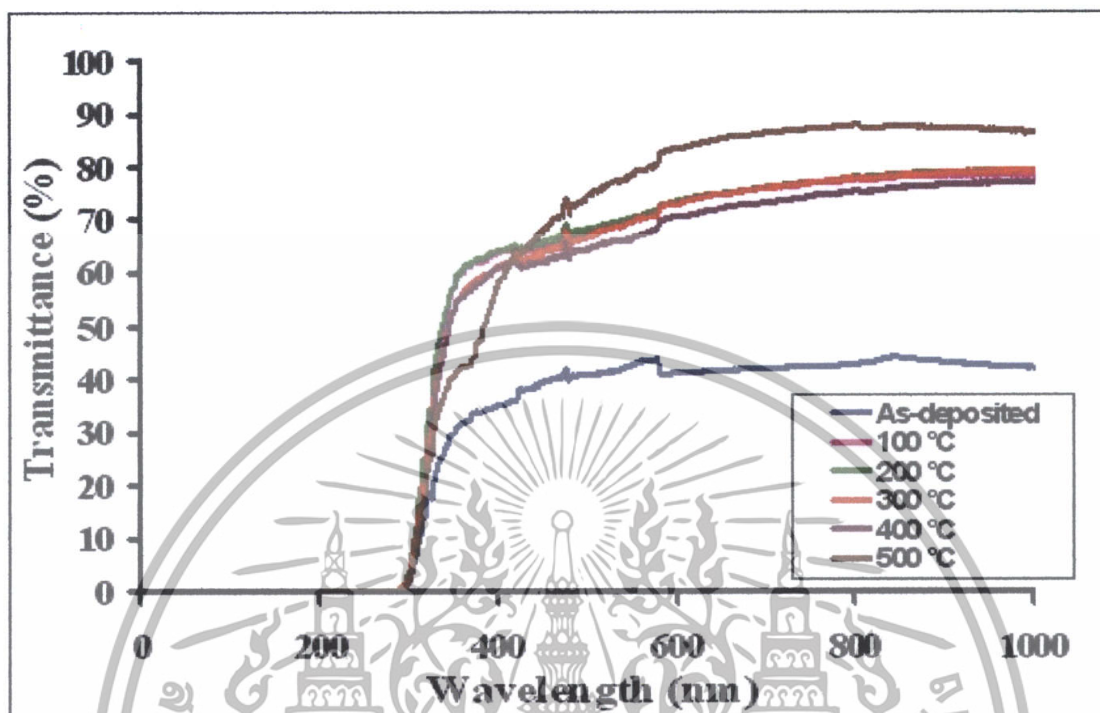
จากรูปที่ 4.3 จากกราฟการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu จะสามารถคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\alpha$ ) แล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง  $(\alpha h\nu)^2$  กับพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ได้ โดยทำการลากเส้นตรงหาค่าคาดหมาย (extrapolation) ของกราฟส่วนที่เป็นเชิงเส้นไปตัดกับแกนพลังงานโฟตอน จุดตัดที่ได้คือค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



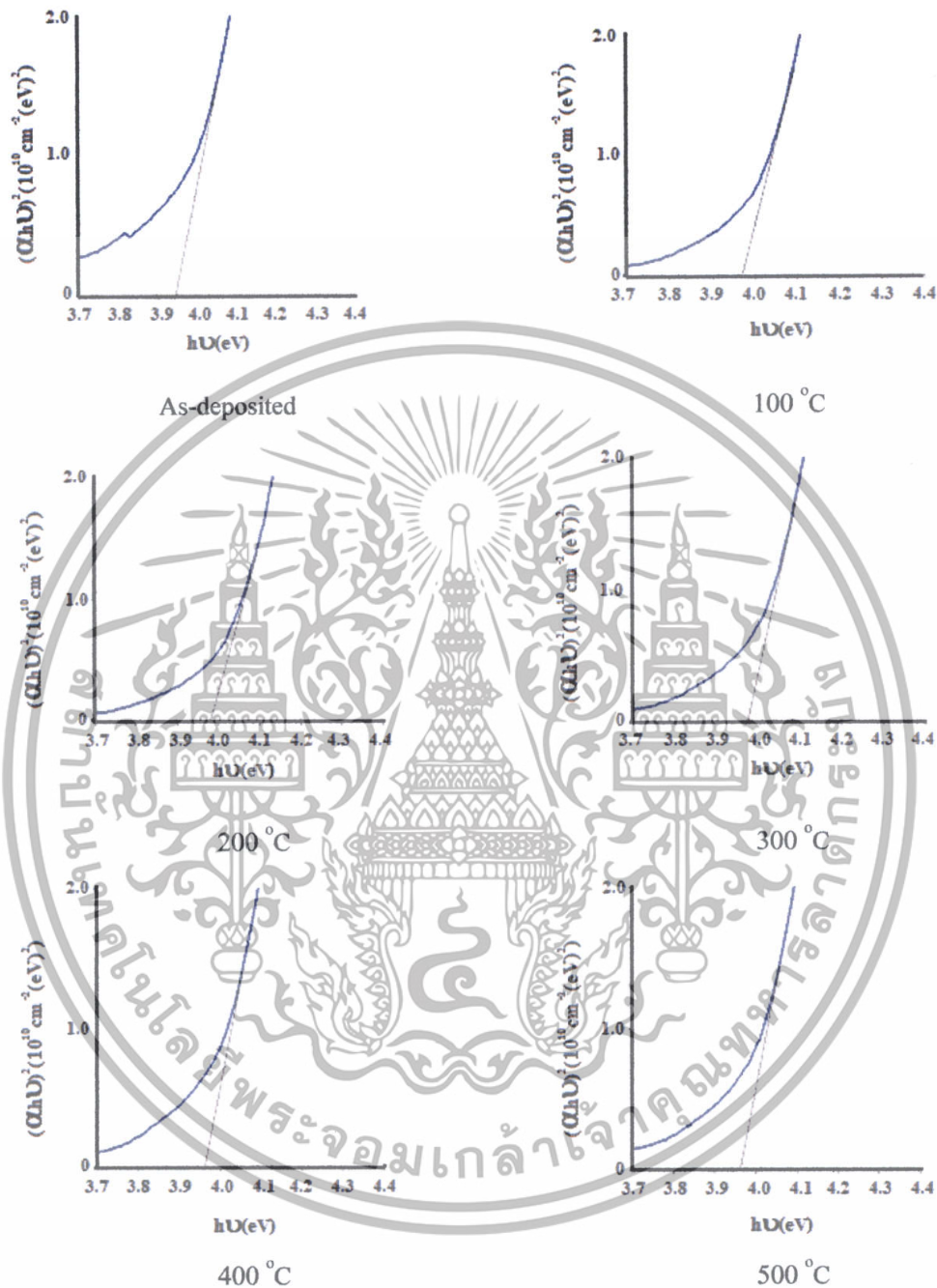
รูปที่ 4.4 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนีกัลและเมื่อมีการแอนนีกัลที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

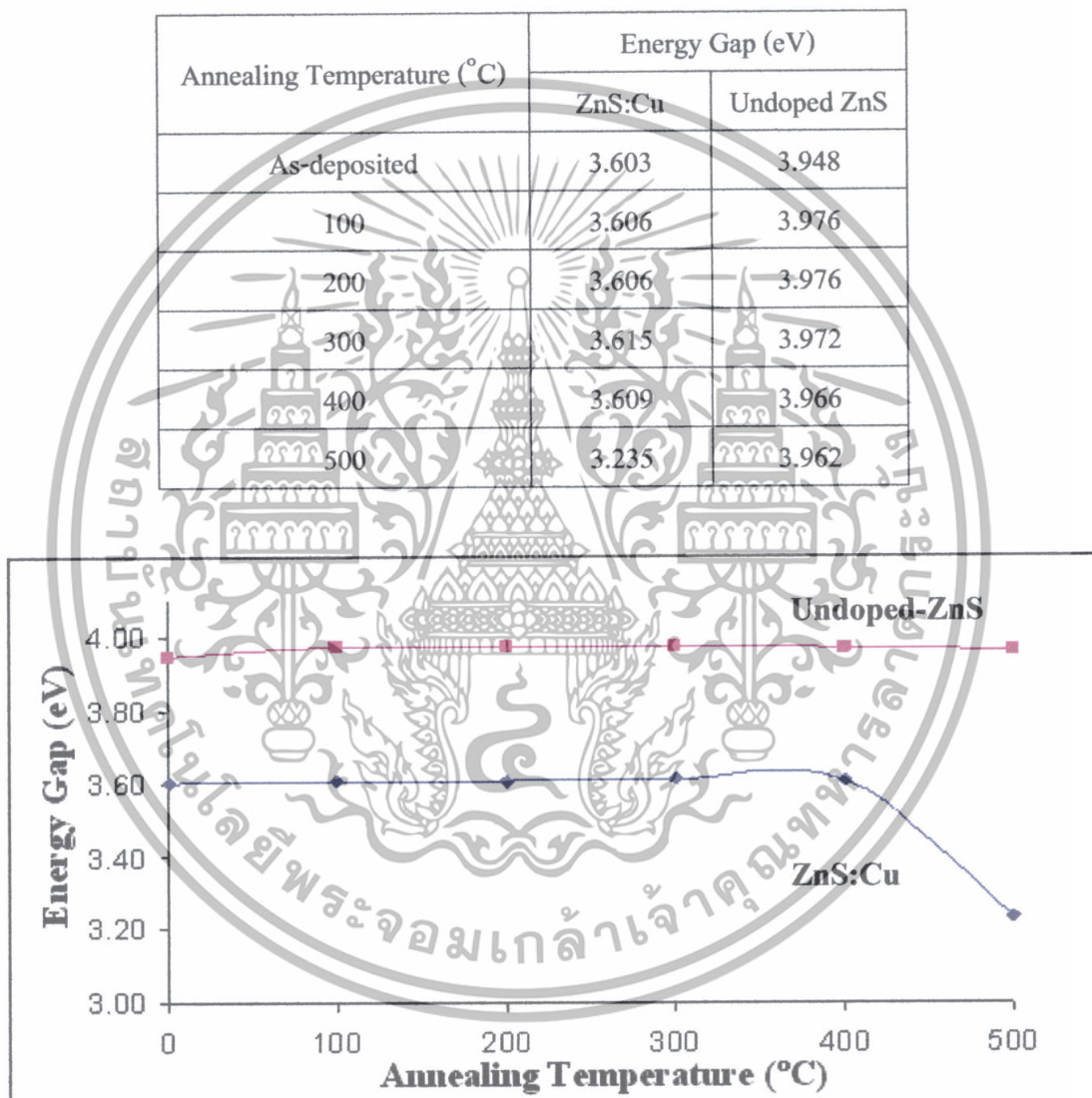
จากรูปที่ 4.5 จากกราฟการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง ZnS จะสามารถคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\alpha$ ) แล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ( $\alpha h\nu$ ) กับพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ได้ โดยทำการลากเส้นตรงหาค่าคาดหมาย (extrapolation) ของกราฟส่วนที่เป็นเชิงเส้นไปตัดกับแกนพลังงานโฟตอน จุดตัดที่ได้คือค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เมื่อไม่มีการแอนนัลและเมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิ 100- 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) ของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

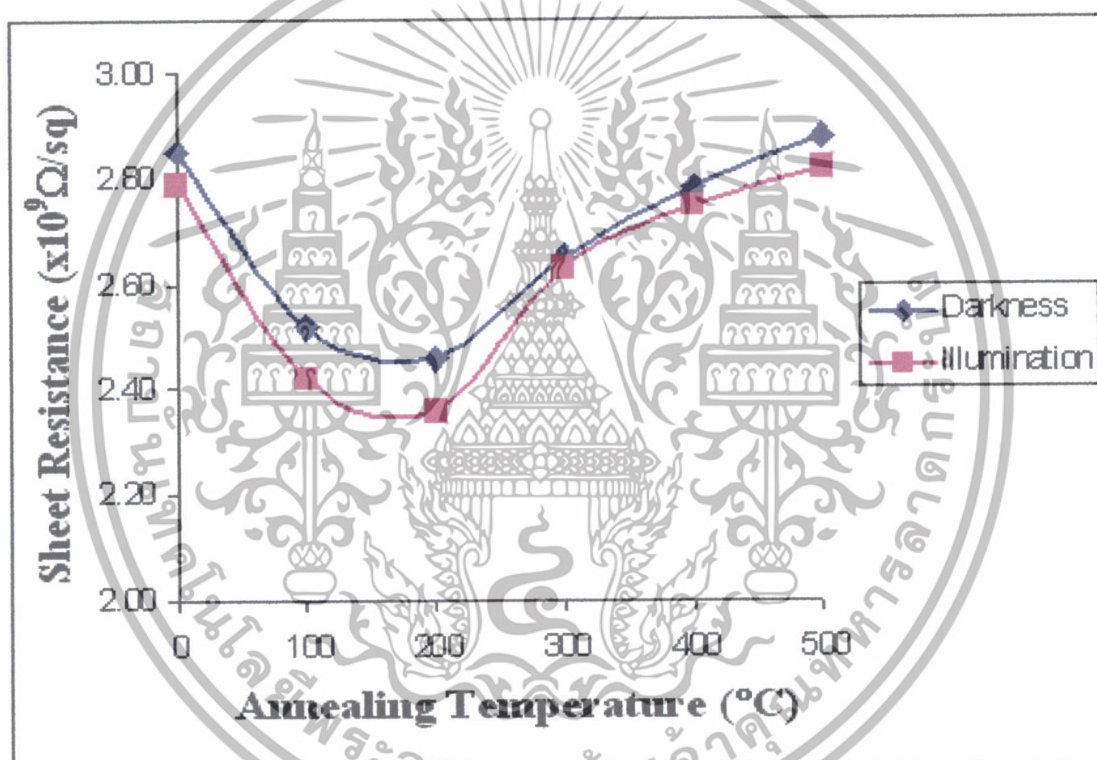


รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Eg) กับอุณหภูมิแอนนีสของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่เตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เมื่อไม่มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

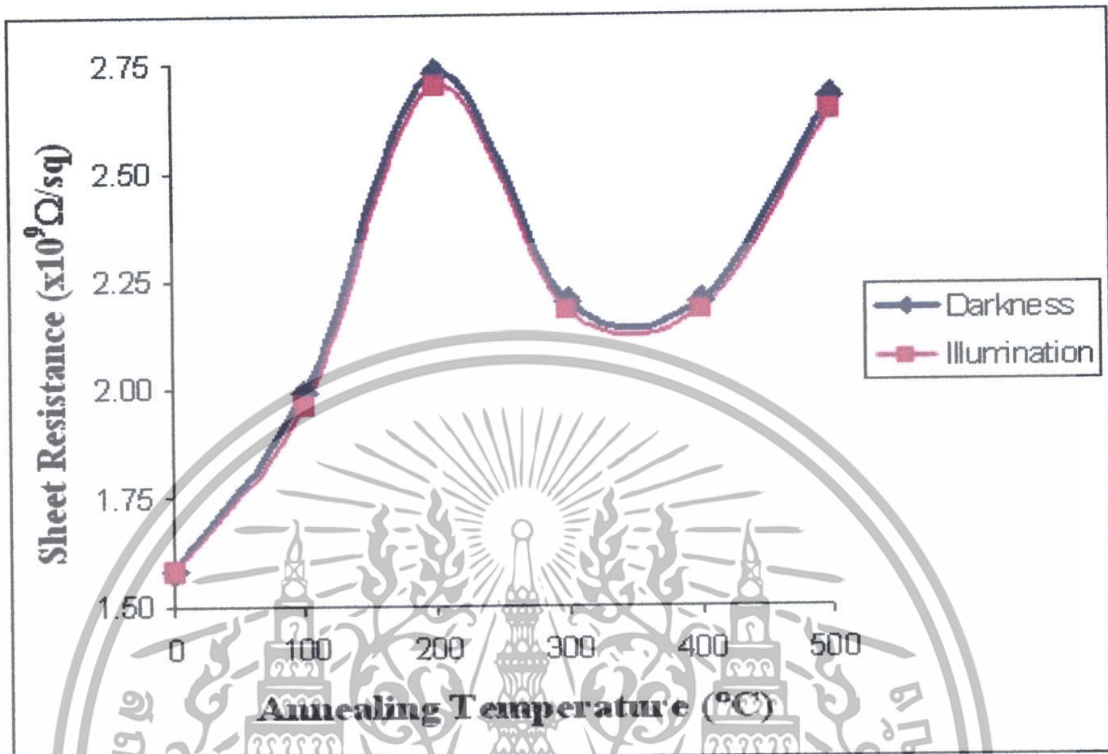
#### 4.4 ผลการศึกษาค่าความต้านทานแผ่น

พิจารณาผลการทดลองวัดค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยวิธีสองขั้วเชิงเส้น พบว่าฟิล์มบางที่ทำการแอนนีสและไม่ได้แอนนีสเมื่อฉายแสงให้แก่ฟิล์มบางแล้วทำให้ค่าความต้านทานแผ่นมีค่าลดลงจากก่อนการฉายแสง เนื่องจากแสงกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากแถบวาเลนซ์กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ แสดงว่าเมื่อฉายแสงให้แก่ฟิล์มบางแล้วจะทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระมากขึ้นจึงทำให้ฟิล์มบางนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น



รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นในขณะที่ไม่มีการฉายแสงและมีการฉายแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เมื่อไม่ได้มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่นในขณะที่ไม่มีการฉายแสงและมีการฉายแสงของฟิล์มบาง ZnS ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อไม่ได้มีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีส ที่อุณหภูมิ 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

จากรูปที่ 4.8 และ 4.9 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของฟิล์มบาง ZnS และฟิล์มบาง ZnS:Cu กับอุณหภูมิในการแอนนีสขณะไม่ฉายแสง โดยเปรียบเทียบที่ฟิล์มบางทั้งสองชนิดมีความหนาเท่ากันคือ 500นาโนเมตร ทำการแอนนีสในบรรยากาศไนโตรเจนบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 100-500 °C เป็นเวลา 30 นาที ปรากฏว่ากรณีฟิล์มบาง ZnS ค่าความต้านทานแผ่นจะลดลงเล็กน้อยในขณะที่ยุณหภูมิแอนนีสเพิ่มจาก 100 เป็น 200 °C แต่เมื่ออุณหภูมิแอนนีสสูงกว่า 300 °C ค่าความต้านทานแผ่นจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อฟิล์มบาง ZnS นี้อยู่ภายใต้การฉายแสง ค่าความต้านทานแผ่นจะลดลงอย่างมาก อย่างไรก็ตามค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบางที่แอนนีสที่อุณหภูมิต่างๆ จะมีแนวโน้มในลักษณะเดียวกับตอนที่ฉายแสง สำหรับกรณีฟิล์มบาง ZnS:Cu ค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบางที่ได้รับการแอนนีสจะมีแนวโน้มเช่นเดียวกับฟิล์มบาง ZnS ที่ไม่ได้แอนนีสต่างกันเพียงแต่ค่าความต้านทานแผ่นจะเริ่มมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแอนนีส สูงกว่า 300 °C ดังในกรณีของฟิล์มบาง

ZnS เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานแผ่น เมื่อไม่มีการฉายแสงและมีการฉายแสงของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่ความหนา 500 นาโนเมตร เมื่อมีการแอนนีสและเมื่อมีการแอนนีสที่อุณหภูมิ 100-500°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

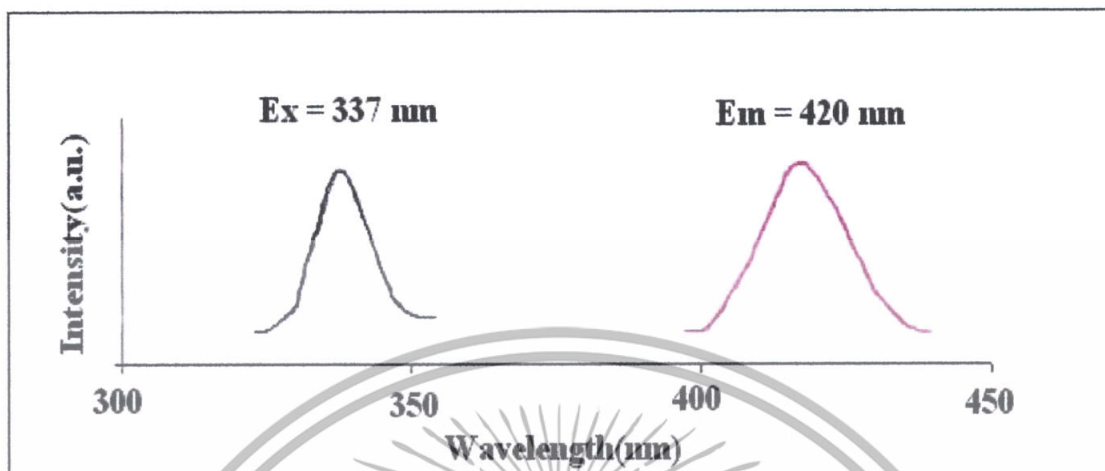
Annealing Temperature (°C)	Sheet Resistance ( $\times 10^9 \Omega/\text{sq}$ )			
	Undoped ZnS		ZnS:Cu	
	Darkness	Illumination	Darkness	Illumination
As-deposited	$1.58 \times 10^9$	$1.58 \times 10^9$	$2.85 \times 10^9$	$2.79 \times 10^9$
100	$1.99 \times 10^9$	$1.96 \times 10^9$	$2.52 \times 10^9$	$2.42 \times 10^9$
200	$2.73 \times 10^9$	$2.70 \times 10^9$	$2.46 \times 10^9$	$2.36 \times 10^9$
300	$2.20 \times 10^9$	$2.18 \times 10^9$	$2.64 \times 10^9$	$2.63 \times 10^9$
400	$2.20 \times 10^9$	$2.18 \times 10^9$	$2.78 \times 10^9$	$2.75 \times 10^9$
500	$2.67 \times 10^9$	$2.64 \times 10^9$	$2.88 \times 10^9$	$2.82 \times 10^9$

#### 4.5 ผลการศึกษาการเรืองแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu

ได้มีการศึกษาการเรืองแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศนั้น และทำการศึกษาการเรืองแสงที่อุณหภูมิ 10K ถึง 300K ทำการตรวจสอบด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น RF-S031PC ได้ผลการวิจัยดังต่อไปนี้

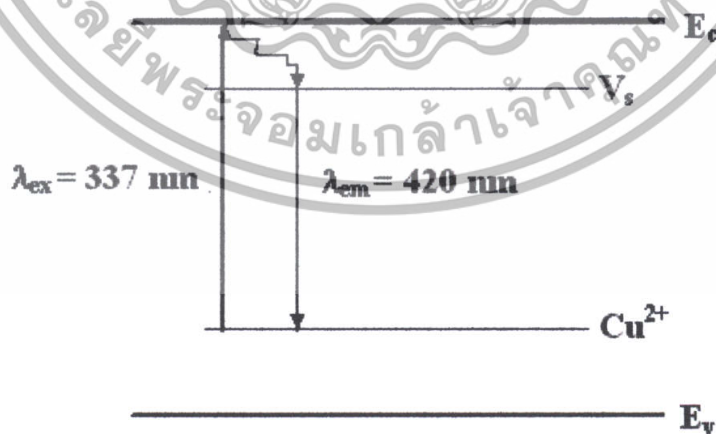
จากรูปที่ 4.10 แสดงแถบการกระตุ้นสูงสุดมีค่า 337 นาโนเมตร และแถบการเรืองแสงสูงสุดมีค่า 420 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 แสดงแถบการกระตุ้นและแถบการเรืองแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 337 nm จะสอดคล้องกับพลังงานในการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานผู้รับของ  $\text{Cu}^{2+}$  ไปยังแถบนำ จากนั้นอิเล็กตรอนจากแถบนำจะเคลื่อนย้ายสู่ระดับพลังงานผู้ให้  $V_s$  โดยการไม่ปลดปล่อยพลังงาน (non radiativetransition) จากนั้นอิเล็กตรอนจากระดับผู้ให้  $V_s$  จะเคลื่อนย้ายลงสู่แถบวาเลนซ์ โดยจะปลดปล่อยโฟตอนออกมาที่พลังงานสอดคล้องกับความยาวคลื่น 420 nm ระดับพลังงานผู้รับของ  $\text{Cu}^{2+}$  และระดับพลังงานผู้ให้ของ  $V_s$  จะแสดงดังรูปที่ 4.11 ซึ่งสอดคล้องกับผลงานที่มีผู้รายงานไว้ (Peng, 2006)



รูปที่ 4.11 แสดงระดับพลังงานที่สอดคล้องกับโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.6 ผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างเชิงพื้นผิว

ได้ทำการศึกษาโครงสร้างพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อมีการแอนนیلที่อุณหภูมิแอนนیل 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากผลการศึกษาโครงสร้างพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnS:Cu ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีลักษณะเกรนที่มีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบและประกอบไปด้วยเกรนที่มีขนาดแตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.12

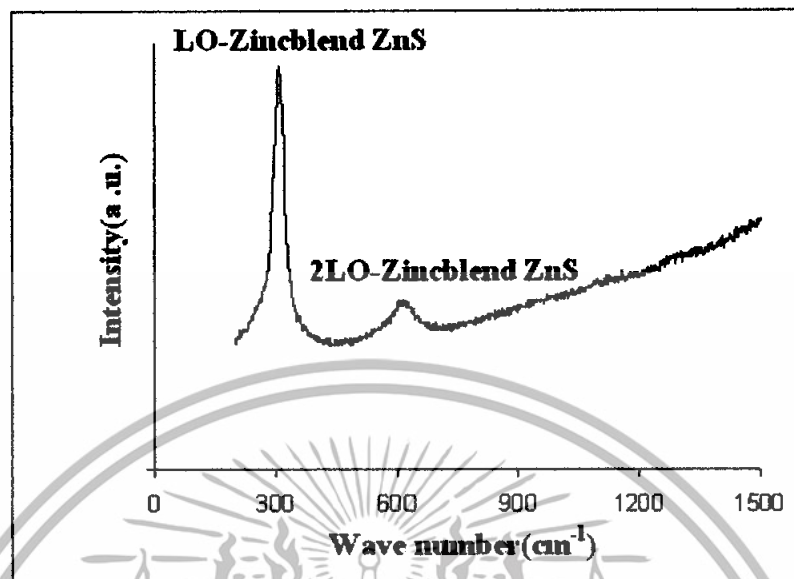


รูปที่ 4.12 แสดงภาพถ่าย SEM ของฟิล์มบาง ZnS:Cu เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อมีการแอนนิลที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

#### 4.7 ผลการศึกษาปรากฏการณ์รามาน (Raman spectroscopy) (Garcia,2001)

พบว่าโดยการฉายแสงด้วยเลเซอร์ความยาวคลื่น 514 nm ลงบนฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศเมื่อมีการแอนนิลที่อุณหภูมิแอนนิล 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที พบว่าพีดของรามาน ที่ปรากฏที่เลขคลื่น 310 และ 620  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งพีดดังกล่าวสอดคล้องกับโหมดกันของโฟนอนแบบลองกิตูดินัล-ออฟติคัล (longitudinal-optical phonon) ชนิดซาร์โมนิกที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 พิกของรามาน มี 2 พิก อยู่ที่เลขคลื่น (wave number) 310 และ 620  $\text{cm}^{-1}$  ด้วยการฉายแสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 514 nm ที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ เมื่อมีการแอนนัลที่อุณหภูมิแอนนัล 100-500  $^{\circ}\text{C}$  ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

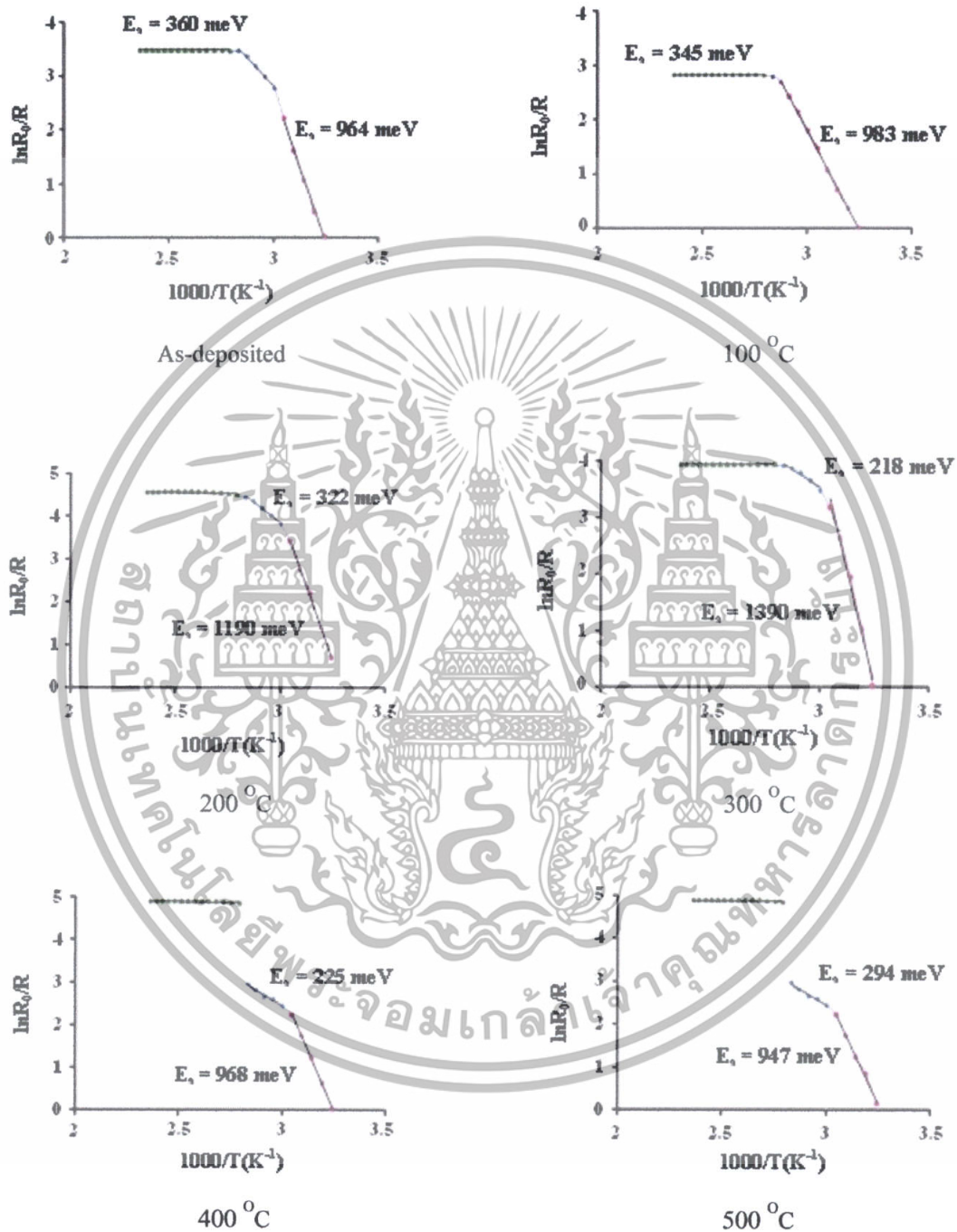
#### 4.8 ความต้านทานไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy)

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิแอนนัล 100-500  $^{\circ}\text{C}$  ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

Annealing Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Activation Energy (meV)					
	Undoped ZnS			ZnS:Cu		
	$E_{a1}$	$E_{a2}$	$E_{a3}$	$E_{a1}$	$E_{a2}$	$E_{a3}$
As-deposited	335	709	-	360	-	964
100	317	731	-	345	-	983
200	302	768	-	322	-	1190
300	284	791	-	218	-	1390
400	314	743	-	255	-	968
500	324	726	-	294	-	947

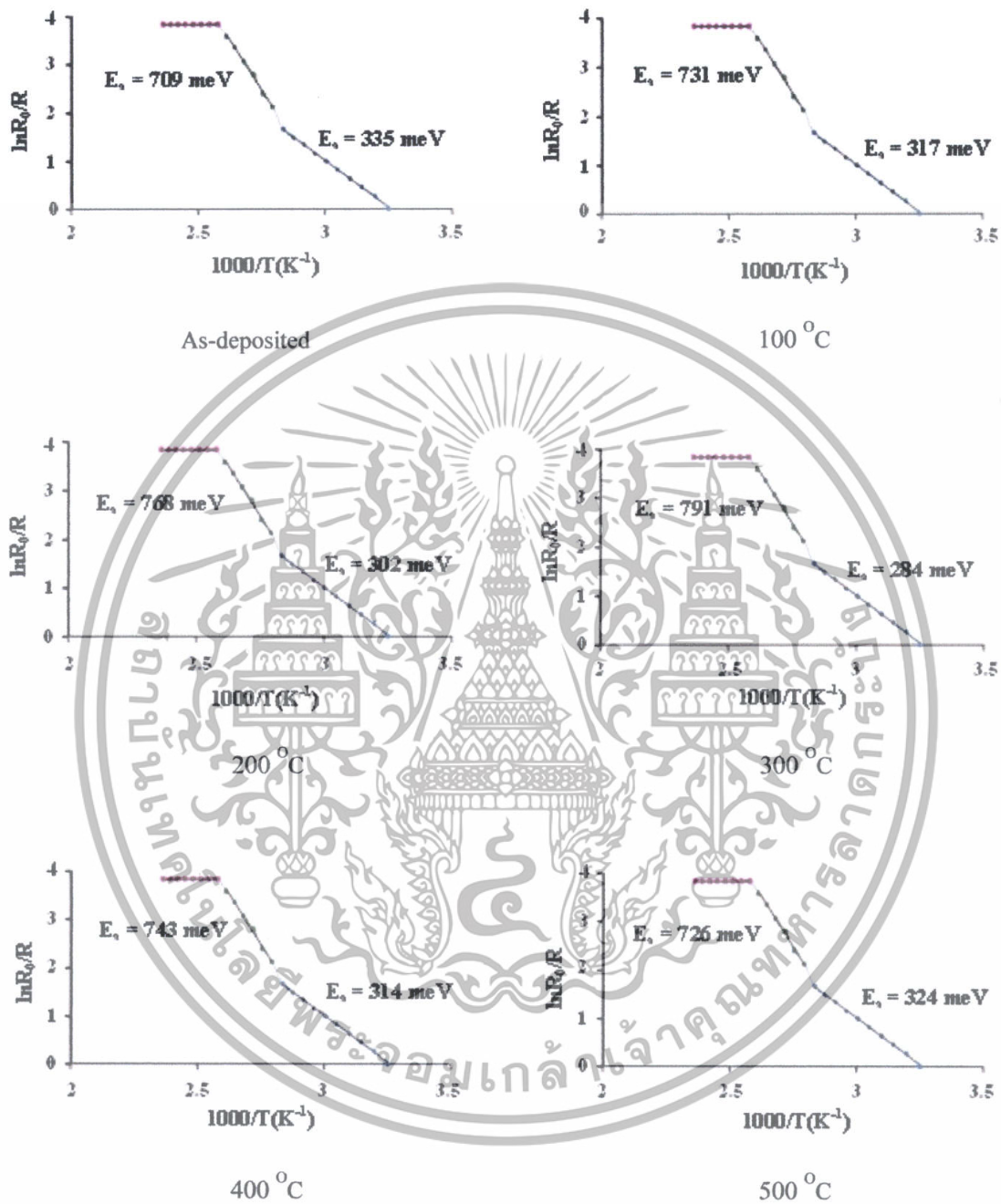
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 กราฟระหว่าง  $1000/T$  (K<sup>-1</sup>) กับ  $\ln(R_0/R)$  ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิแอนนีสล 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 กราฟระหว่าง  $1000/T(K^{-1})$  กับ  $\ln(R_0/R)$  ของฟิล์มบาง ZnS เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิแอนนิต 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของ ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.4 การวัดค่าพลังงานกระตุ้นของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสาร โดยความร้อนในระบบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิแอนนีสล 100-500 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ เป็นเวลา 30 นาทีพบว่าที่ฟิล์มบาง ZnS:Cu และ ZnS พบว่ามีมากกว่า 1 ค่า สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้ ดังรูปที่ 4.14 และ 4.15

จากกราฟทั้ง 2 กรณีนี้อธิบายได้ว่า เมื่อ  $E_g$  มีมากกว่า 1 ค่า อธิบายว่าอาจเกิดจากการที่มีระดับพลังงานย่อยตรงบริเวณรอยต่อระหว่างเกรนซึ่งเป็นผลจากการที่อิเล็กตรอนถูกจับไว้โดยกับดักซึ่งระดับพลังงานย่อยนี้มีอยู่สองระดับดังนั้นเมื่อเราให้พลังงานความร้อนแก่ฟิล์มบางอิเล็กตรอนสามารถกลับขึ้นมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระได้ (Dhage, 2004; วีรัชย์, 2546)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศนั้น ลักษณะของฟิล์มบางที่ได้จะยึดเกาะกับแผ่นฐานรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ได้ดี เมื่อทำการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่า โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เตรียมได้จะเป็นแบบซิงค์เบลนด์ การเจือด้วย Cu จะทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น โดยจะช่วยลดค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มลง และช่องว่างแถบพลังงานมีค่าลดลงด้วย

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคของฟิล์มบาง ZnS:Cu พบว่าเมื่อทำการแอนนัลฟิล์มบาง ZnS:Cu เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้ค่าพีคของกราฟสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มีค่าความเข้มเพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลมากขึ้น

จากการศึกษาค่าคงที่ของโครงสร้างและขนาดของเกรนเมื่อทำการศึกษาค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกและขนาดของเกรน จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการแอนนัลมีค่าเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ของโครงสร้างผลึกและขนาดของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

จากการศึกษาค่าช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnS ขนาดของช่องว่างแถบพลังงานของ ZnS:Cu ที่หาได้จากกราฟการส่งผ่านแสงจะมีค่าอยู่ในช่วง 3.235 ถึง 3.615 อิเล็กตรอน โวลต์ และสำหรับฟิล์มบาง ZnS ช่องว่างแถบพลังงานจะมีค่าอยู่ในช่วง 3.948 ถึง 3.976 อิเล็กตรอน โวลต์

จากการศึกษาค่าความต้านทานแผ่นฟิล์ม ZnS และฟิล์ม ZnS:Cu กับอุณหภูมิในการแอนนัลขณะ ไม่ฉายแสง โดยเปรียบเทียบที่ฟิล์มบางทั้งสอง ปรากฏว่ากรณีฟิล์มบาง ZnS ค่าความต้านทานแผ่นจะลดลงเล็กน้อยในขณะที่อุณหภูมิแอนนัลเพิ่มจาก 100 เป็น 300 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิแอนนัลสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ค่าความต้านทานแผ่นจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อฟิล์มบาง ZnS นี้อยู่ภายใต้การฉายแสง ค่าความต้านทานแผ่นจะลดลงอย่างมาก อย่างไรก็ตามค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบางที่แอนนัลที่อุณหภูมิต่างๆ จะมีแนวโน้มในลักษณะเดียวกับตอนที่ ไม่ฉายแสง สำหรับกรณีฟิล์มบาง ZnS:Cu ค่าความต้านทานแผ่นของฟิล์มบางที่ได้รับการแอนนัลจะมีแนวโน้มเช่นเดียวกับฟิล์มบาง ZnS ที่ไม่ได้แอนนัลต่างกันเพียงแต่ค่าความต้านทานแผ่นจะเริ่มมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแอนนัลสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส ดังในกรณีของฟิล์มบาง ZnS

จากการศึกษาการเรืองแสงของฟิล์มบาง ZnS:Cu เมื่อทำการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่อุณหภูมิค่าประมาณ 10 เคลวิน พีคของแถบการเปล่งแสงจะอยู่ที่ความยาวคลื่น 420

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นาโนเมตร และเมื่อกระตุ้นด้วยแสงจะมีความยาวคลื่น 337 นาโนเมตร ซึ่งแถบการเปล่งแสงเกิดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายจากสถานะพลังงานของข้อบกพร่องชนิดแวนแวนซีของซัลเฟอร์ลงมายังสถานะพลังงานของอะตอมสารเจือคอปเปอร์ที่ปรากฏอยู่ในช่องว่างแถบพลังงาน

จากการศึกษาปรากฏการณ์รามานพบว่าโดยการฉายแสงด้วยเลเซอร์ความยาวคลื่น 514 nm ลงบนฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าพิกของรามานที่ปรากฏที่เลขคลื่น 310 และ 620  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งพิกดังกล่าวสอดคล้องกับโหมดกันของโฟนอนแบบลองกิวคินัล-ออฟติคัล (Longitudinal-optical phonon) ชนิดฮาร์โมนิกที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

จากการศึกษาความต้านทานไฟฟ้าที่ขึ้นกับอุณหภูมิเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นกราฟของการวัดค่าพลังงานกระตุ้นของฟิล์มบาง ZnS และ ZnS:Cu อธิบายได้ว่า เมื่อ  $E_e$  มีมากกว่า 1 ค่า อธิบายว่าอาจเกิดจากการที่มีระดับพลังงานย่อยตรงบริเวณรอยต่อระหว่างเกรนซึ่งเป็นผลจากการที่อิเล็กตรอนถูกจับไว้โดยกับดักซึ่งระดับพลังงานย่อยนี้มีอยู่สองระดับดังนั้นเมื่อเราให้พลังงานความร้อนแก่ฟิล์มบางอิเล็กตรอนสามารถกลับขึ้นมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระได้

### ปัญหาและข้อเสนอแนะ

ในการเตรียมฟิล์มบาง ZnS:Cu ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศนั้น พบปัญหาและเทคนิคบางประการที่สามารถนำไปปรับปรุงการทดลองเพื่อให้ผลลัพธ์ออกมาดีที่สุด ปัญหาและข้อเสนอแนะมีดังนี้

- คุณภาพของฟิล์มบางขึ้นอยู่กับวิธีการกัดผิวหน้าของกระจกสไลด์ด้วยกรด HF เจือจาง ดังนั้นเวลากัดผิวหน้าต้องระวังไม่ให้กระจกสไลด์ชื้นจนทั่บกัน มิฉะนั้นกระจกสไลด์จะถูกกัด ไม่สม่ำเสมอทั่วแผ่น
- ในการเตรียมผงสาร ถ้าเตรียมทิ้งไว้นานจะทำให้เกิดความชื้นภายในผงสารส่งผลให้เวลาทำการระเหยผงสารจะกระเด็นออกจากเบ้าหลอม
- ควรมีการศึกษาปรากฏการณ์ของฮอลล์(Hall effect) เพื่อทราบข้อมูลที่สำคัญของฟิล์มบาง เช่น ความหนาแน่นของพาหะอิสระ สภาพความคล่องตัวของพาหะและชนิดการนำไฟฟ้าของสาร เป็นต้น
- ควรมีการวัดความหนาด้วยวิธีอื่นเพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้ว่ามีความน่าเชื่อถือได้มากน้อยเพียงใด
- ในระบบสุญญากาศระบบหนึ่งๆ เราควรใช้กับการระเหยสารที่เป็นชนิดเดียวเท่านั้น เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของสารต่างชนิดกัน และควรมีระบบในการควบคุมความหนาของฟิล์มบางด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ในขณะที่ทำการเตรียมฟิล์มบาง ควรให้อุณหภูมิกับฐานรองรับด้วย เพื่อให้ฟิล์มมีการยึดเกาะที่ดีและมีความสมบูรณ์ของผลึกมากยิ่งขึ้น
- ในการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของฟิล์มบางที่อุณหภูมิตำ่ นั้น อุณหภูมิจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็วมากจึงทำให้การวัดผลนั้นอาจไม่คงที่ เนื่องจากมีไอน้ำเกาะที่กระจกจึงทำให้ผลที่วัดได้นั้นมีความคลาดเคลื่อนได้
- ในการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของฟิล์มบางนั้นอาจมีแสงเล็ดลอดเข้ามาในขณะที่ทำการทดลองได้จึงทำให้ตัวตรวจวัดนั้นตรวจวัดแสงที่เล็ดลอดเข้ามาด้วย จึงควรใช้ผ้าดำคลุมเครื่องไว้ป้องกันแสงและปิดไฟในห้องที่ทำการทดลองเพื่อที่จะได้ผลการทดลองที่ดีที่สุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- Cullity, B.D. 1956. **Elements of X-rays Diffraction**. pp 9-14. Addison-Wesley Publishing Company Inc.
- Dhage, S. R., Choube, V. And Ravi, 2004 V. Nonlinear I-V characteristics of doped SnO, **Mater.Sci & Eng.B**, 110:168-171.
- Garcia S., Bausa, L.E. and Jaque, D. 2002. **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. Universided Autonoma de Madrid. Spain
- Kittel, C. 1971. **Introduction of Solid State Physics**. pp4-32,46-48,56-60,364-365,540-552,611-612. 4<sup>th</sup> ed., John Wiley&Sons Inc. New York
- Kim , Park, H.L.; Kim, G.C.; Hwang, Y.H.; Kim, H.K.; Mho, S.I. and Han, S.D. 1998. Luminescence enhancement of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> by Ge<sup>4+</sup> and Li<sup>+</sup> doping. **Solid State Communications** .126:515-518
- Garcia, M.M. Villavicencio, H. Hernandez-Velez, M. Sanchez, O. and Martinez-Duart, J.M. 2001. Hydrothermal growth of CdS and ZnS Nanoparticles in MOR-type zeolites. **Universided Autonoma de Madrid**. Spain.
- Ohring, M. 2002. **Materials Science of Thin Films Deposition and Structure**. pp.58-69,71,97-101,106-109,118-121. 2<sup>nd</sup> ed. SanDiego, CA:Academic Press.
- Runyan, W.R. 1975. **Semiconductor Measurement and Instrumentation**. New York: Mc-GrawHill: Bombay.
- Ramaiah, K.S. 1999. **Electrical properties of In doped CdS Thin Films**. *J.Mater.Sci.Mater. Elec.*
- งามนิคย์ แก้วแดง, ฐิตินัย แก้วแดง, ทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ และชัยสิงห์ ภูริรักษ์เกียรติ. 2543. **การเตรียมและการศึกษาสมบัติของฟิล์มบาง Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S เพื่อประดิษฐ์เป็นเซลล์แสงอาทิตย์**. รายงานวิจัยเสนอต่อ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. รัชวิทย์ ศิลาวรรณาไนย. 2526. **ฟิสิกส์และเทคโนโลยีระบบสุญญากาศ**, หน้า 9-15, 25-26. กรุงเทพฯ สมาคมส่งเสริม เทคโนโลยี(ไทย-ญี่ปุ่น).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ฉวีวัฒน์ ทุมเมฆ, ก้องภพ สำเร็จ และ พงศ์ศักดิ์ แสงเพชร. 2548. การศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบ  $\text{InBO}_3$  ที่เจือด้วยธาตุหลายชนิด. รายงานวิจัยเสนอต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- ฉวีชยา แก้วเรืองฤทธิ์ และ สุภาพร สะอาดพงษ์. 2549. โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของไอออน  $\text{Si}^{4+}$  และ  $\text{Ge}^{4+}$  ในสารประกอบ  $\text{InBO}_3$ . รายงานวิจัยเสนอต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- ฐิติกร จรรยาธรรม. 2550. การศึกษาเชิงเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มบาง  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  ที่เตรียมโดยเทคนิคที่ต่างกัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- ฐิตินัย แก้วแดง, งามนิศย์ วงษ์เจริญ, ทิพรรัตน์ วงษ์เจริญ และ ชัยสิงห์ ภูริรักษ์เกียรติ. 2546. การประดิษฐ์ฟิล์มบาง  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  ที่มี  $\text{Zn}$  ในปริมาณสูงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์. รายงานวิจัยเสนอต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- บัญชา ธนบุญสมบัติ. 2544. การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคไฟฟ้าพลาสมา. สำนักพิมพ์ส.ส.ท.สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี(ไทย-ญี่ปุ่น).
- สุภาณี ลิ่มสุวรรณ. 2542. กลศาสตร์ควอนตัม. โรงพิมพ์เลียงเชียง. กรุงเทพฯ.
- สิงหนเดช แดงจวง. 2539. การเตรียมฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ โดยเทคนิคการเคลือบแบบออบตาละลายเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- อารีย์ วิเชียรฉาย. 2543. เครื่องมือและการวัดทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ. เอกสารประกอบการเรียน. คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ZnS ที่ได้จากไฟล์ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS  
(The Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

Pattern : 3-1093		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted		
Zn S		2 $\theta$	I	h	k	l
Wurtzite / Zinc Sulfide		27.165	50	1	0	0
		28.587	70	0	0	2
		30.699	30	1	0	1
		47.835	100	1	1	0
		50.978	30			
		56.783	100	1	1	2
		72.675	10			
		76.809	30	2	1	0
		79.079	30			
		83.219	30			
		88.998	70			
		92.084	30			
		95.578	100	0	0	6
		99.401	30			
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 97.44				
S.G. : (0)		Volume [CD] = 77.91				
a = 3.80000		Dx = 4.154				
c = 6.23000		Z = 2				
DELETED AND REJECTED BY : Deleted by NBS. SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Specimen from Pribram.						
Pattern : 5-808		Radiation = 1.540566		Quality : Indexed		
Zn S		2 $\theta$	I	h	k	l
Sphalerite, syn / Zinc Sulfide blende zinc blende		28.559	100	1	1	1
		33.060	10	2	0	0
		47.616	51	2	2	0
		58.290	30	3	1	1
		68.137	2	2	2	2
		69.024	6	4	0	0
		76.809	9	3	3	1
		79.167	2	4	2	0
		88.952	9	4	2	2
		95.641	5	5	1	1
		107.415	3	4	4	0
		114.906	5	5	3	1
		138.918	3	6	2	0
		138.295	2	5	3	3
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 97.44				
S.G. : F-43m (216)		Volume [CD] = 157.99				
a = 3.40800		Dx = 4.087				
		Dm = 3.800				
		Z = 4				
		Mcor = 3.90				
<p>SAMPLE PREPARATION : Prepared at 940 C by RCA Laboratory.  ANALYSIS : Spectroscopic analysis: &lt;0.1% Cu; &lt;0.01% B, Fe, Mo, Si  &lt;0.001% Al, Ca.  TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 28 C.  GENERAL COMMENTS : See 24-1137 for cadmium substitution.  GENERAL COMMENTS : Optical mineral optical data on specimen from  Smallwood, Ministry, Shepperton, England; RR270=18.7, Dip.=16,  W-91900-218-227, Color values .303, .300, 16.8, Ref.: IMA Commission on  Ore Microscopy QDF.  GENERAL COMMENTS : Measured density and color from Dana's System of  Mineralogy, 7th Ed., 121.  COLOR : White, yellow nls</p>						

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pattern : 1-7244		Resolution = 1.540500	Quality : Deleted				
Zn		d (Å)	h	k	l		
		2.47300	30	0	0	2	
		2.29300	10	1	0	0	
		2.08300	100	1	0	1	
Zinc		1.68300	20	1	0	2	
		1.54300	100	1	1	0	
		1.53300	100				
		1.54300	5	0	0	4	
		1.17300	70	1	1	2	
		1.16300	5	2	0	0	
		1.12300	40	2	0	1	
		1.09300	5	1	0	4	
		1.04300	10	2	0	2	
		0.95300	30	2	0	3	
		0.91300	70	1	1	4	
		0.86300	30	2	1	1	
		0.83300	10	0	0	6	
		0.77300	20	3	0	0	
		0.76300	10	3	0	1	
		0.74300	20	3	0	2	
		0.72300	5	2	1	4	
		0.70300	5	3	0	3	
Lattice: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194) a = 2.67000 c = 4.86600 Z = 2		Mol. weight = 65.38 Volume [CC] = 30.65 Dx = 7.262 Dm = 7.040					
DELETED AND REJECTED BY : Deleted by NBS card. COLOR : Bluish white MELTING POINT : 420 GENERAL COMMENTS : Oxide reduced by H2 at 800 C							
Pattern : 13-144		Resolution = 1.540600	Quality : Not indexed				
S		2θ	h	k	l		
		19.402	80	1	1	0	
		22.842	100	1	0	1	
Sulfur		23.587	80	3	0	0	
		33.027	100	2	2	0	
		43.798	40	1	3	1	
		43.473	20	0	1	2	
		44.083	80	2	1	0	
		45.692	40	2	0	2	
		47.411	80	3	2	1	
		49.951	80	1	2	2	
		53.245	40	0	5	1	
		55.770	80	3	1	2	
		55.328	80	2	4	1	
		59.221	80	6	0	0	
		61.256	40	2	3	2	
		61.936	80	5	2	0	
		69.465	60	4	4	0	
		71.276	20	1	5	2	
		73.030	40	3	0	3	
		74.336	60	2	5	1	
		75.445	60	2	2	3	
		75.226	40	3	4	2	
		75.956	10	7	1	0	
		81.037	20	6	1	2	
		82.524	20	4	1	3	
		85.658	40	0	7	2	
		87.889	40	2	6	2	
		93.106	60	1	0	4	
		95.662	40	5	2	3	
		97.443	60	7	3	1	
		97.956	40	8	2	0	
		102.458	40	1	3	4	
		105.145	40	7	4	0	
		108.880	20	6	4	2	
		109.372	20	3	7	2	
		112.211	40	0	6	4	
		114.674	10	10	0	1	
Lattice: Rhombohedral S.G.: R-3 (148) a = 10.81700 c = 4.27200 Z = 18		Mol. weight = 32.06 Volume [CC] = 432.89 Dx = 2.214					
ADDITIONAL DIFFRACTION LINE(S) : Plus 9 additional reflections to 0.60. UNIT CELL DATA : Reference reports: a=10.816, c=4.280. GENERAL COMMENTS : Cell parameters generated by least squares refinement							

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## การคำนวณปริมาณสาร

### ขั้นตอนการคำนวณปริมาณสาร

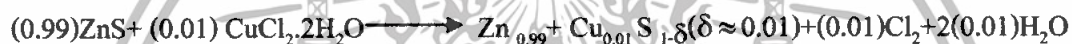
1. สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย ZnS
2. นำ  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  เจือในสารตั้งต้นในปริมาณ 0.01%
3. เลขอะตอม Zn = 65.39, S = 32.066, Cu = 63.546, Cl = 35.4527

$$\text{H}_2 = 1.00797 \text{ และ } \text{O} = 15.9994$$

### วิธีการคำนวณ

ตัวอย่าง ZnS:Cu (0.01%)

สมการ



เลขอะตอม Zn = 65.39, S = 32.066, Cu = 63.546, Cl = 35.4527, H = 1.00797, O = 15.9994

น้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ต้องการเตรียม

$$\begin{aligned} (0.99)\text{ZnS} + (0.01)\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ &= 0.99(97.456) + (0.01)(170.48208) && \text{กรัม} \\ &= 96.48144 + 1.7048208 && \text{กรัม} \\ &= 98.1863 && \text{กรัม} \end{aligned}$$

น้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเตรียม

$$\begin{aligned} \text{Zn}_{0.99}\text{S}_{1.8} + \text{Cu}_{0.01}\text{S}_{1.8} + (0.01)\text{Cl}_2 + 2(0.01)\text{H}_2\text{O} \\ &= (0.99)65.39 + (0.01)63.546 + (0.99)32.066 + (0.01)(2)35.4527 + (0.01)36.0307 && \text{กรัม} \\ &= 64.7361 + 0.36546 + 31.74534 + 0.709054 + 0.360307 && \text{กรัม} \\ &= 98.1863 && \text{กรัม} \end{aligned}$$

แล้วนำมาคำนวณตามสมการต่อไปนี้

ปริมาณของสารตั้งต้นที่เป็นองค์ประกอบ =  $\frac{\text{มวลโมเลกุลของสารตั้งต้น} \times \text{ปริมาณของสารที่เจือ(\%)}$

มวลโมเลกุลของสารตัวอย่างที่ต้องการเตรียม

ดังนั้นจะได้

$$\begin{aligned} \text{ZnS} &= \frac{(96.48144)(1)}{98.1862608} = 0.9826 \text{ กรัม} \\ \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &= \frac{(1.7048208)(1)}{98.186261} = 0.0173 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

นาย สาโรช เกตุแก้ว เกิดเมื่อวันที่ 11 ธันวาคมพ.ศ. 2523 เป็นคนจังหวัดนครพนมโดยกำเนิด สำเร็จการศึกษาระดับเตรียมอุดมศึกษา ณ โรงเรียนปิยะมหาราชาลัย และได้เข้ารับการศึกษาระดับอุดมศึกษา ในสาขาวิชาสาขาฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปีการศึกษา 2546

นาย จักรวุธ แพทย์คุณ เกิดเมื่อวันที่ 4 มีนาคม พ.ศ. 2527 เป็นคนจังหวัดสงขลาโดยกำเนิด สำเร็จการศึกษาเตรียมอุดมศึกษา ณ โรงเรียนนวมินทราชินูทิศ เตรียมอุดมศึกษาน้อมเกล้า และได้เข้ารับการศึกษาระดับอุดมศึกษา ในสาขาวิชาสาขาฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปีการศึกษา 2547

นางสาว ชนินันท์ มั่นคง เกิดเมื่อวันที่ 11 พฤษภาคม พ.ศ. 2529 เป็นคนจังหวัดชลบุรีโดยกำเนิด สำเร็จการศึกษาระดับเตรียมอุดมศึกษา ณ โรงเรียนสาธิต”พิบูลบำเพ็ญ”มหาวิทยาลัยบูรพา และได้รับการศึกษาระดับอุดมศึกษา ในสาขาวิชาสาขาฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปีการศึกษา 2547