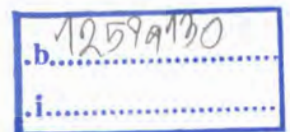


การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุนาโนใหม่ซึ่งคัพทาลอไซยาไนน์ที่เจือด้วย  
โลหะอินเดียมปลูกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย  
ในระบบสุญญากาศสูง

Growth and Characterization of In-doped ZnPc Novel  
Nanomaterial Grown by Thermal Co-Evaporation  
in High Vacuum System



เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 129922  
วัน,เดือน,ปี - 4 ส.ค. 2557



วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2556

KMITL-2013-NT-D-001-002

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Growth and Characterization of In-doped ZnPc Novel  
Nanomaterial Grown by Thermal Co-Evaporation  
in High Vacuum System**



**A THESIS SUBMITTED IN FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2013**

**KMITL-2013-NT-D-001-002**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2013**

**COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์พบว่าโครงสร้างทางพันธะของฟิล์มบางที่เจือโลหะอินเดียม โดยอินเดียมได้เข้าไปแทนที่ Zn เปลี่ยนเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์อินเดียมพทาโลไซยาไนด์ (InPc) ในขณะที่ความหนาแน่นอะตอมของอินเดียมชั้น 3d มีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนการระเหยสารที่มีการเจือ และจากการวัดค่า Photocurrent ของอุปกรณ์ฟิล์มบางพบว่ากระแสพาหะเพิ่มขึ้นในฟิล์มบางที่เจือโลหะอินเดียม เนื่องจากความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้น รายละเอียดในการอภิปรายผลจะถูกรายงานในวิทยานิพนธ์เล่มนี้

**คำสำคัญ:** ฟิล์มบาง , สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์เจือด้วยโลหะอินเดียม , ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา **II** ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

films. The C of core-level spectra was investigated by the photoemission spectra of undoped ZnPc and In-doped ZnPc. The spectra level of In-doped ZnPc are shifted toward a lower binding energy. This is due the replacement of Zn in the core of ZnPc by In and the subsequently becomes InPc. The atom density of In 3d increases as a function of the Indium doping concentration. From the measurement of the photocurrent, it is found that current increases in the case of In-doped ZnPc films. This is because the doping causes the carrier concentration to increase. The detail of discussion are reported in this thesis.

**Keyword :** Thin Film , In-doped ZnPc , Thermal Co-Evaporation in High Vacuum System



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา **IV** ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณา จากอาจารย์ที่ปรึกษา ศ.ดร.จิตติ หนูแก้ว ที่ให้คำปรึกษา ข้อชี้แนะและข้อแนะนำต่าง ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. เบญจพล ต้นธุ์ , ผศ.ดร.รัชภาคย์ จิตต์อารี , ดร.สุภนิช พรธีระภัทร ดร.ปิติพร ถนอมงาม และดร. ทูติยาภรณ์ ทิวาวงศ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำชี้แนะและตรวจแก้ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความเรียบร้อย

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) สำหรับการอนุเคราะห์การถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (TheEP) สำหรับการอนุเคราะห์การใช้งานระบบวัดเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโกปี (XPS)

ขอขอบคุณศูนย์วิจัย ปูนซีเมนต์ไทย แก่งคอย สำหรับการอนุเคราะห์การใช้งานระบบวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ขอขอบคุณสมาชิกห้องปฏิบัติการควอนตัมและสารกึ่งตัวนำทางแสง (QOSLab) ทุกคนที่ให้กำลังใจและคำแนะนำที่ดีเสมอมา ขอขอบคุณชาวค่ายอาสาพัฒนาโรงเรียนตำรวจตระเวนชายแดน นเรศวรบ้านห้วยโศก และศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีเพื่อการเกษตร ค่ายช้าง ที่อนุเคราะห์สถานที่ในการเขียนวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์ และท้ายที่สุดข้าพเจ้ามีความภาคภูมิใจกับการได้เป็นหนึ่งในสมาชิกของห้องปฏิบัติการ QOSLab และที่สำคัญที่สุดคือข้าพเจ้าได้เป็น “The Last Samurai” จากอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้ให้นามไว้

สำหรับคุณงามความดีและประโยชน์อันเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดาและมารดาอันเป็นที่รักและเคารพ ตลอดจนครูบาอาจารย์ที่เคยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และถ่ายทอดประสบการณ์ต่างๆแก่ข้าพเจ้า

สุนิตย์ โรจนสุวรรณ

The Last Samurai

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	XII
สารบัญรูป.....	XIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	4
2.1 สมบัติและ โครงสร้างพื้นฐานของ โมเลกุลสารอินทรีย์.....	4
2.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล.....	4
2.1.2 ออร์บิทัลอะตอม.....	5
2.1.3 ออร์บิทัล โมเลกุล.....	6
2.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล.....	9
2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....	10
2.2.1 โมเลกุลขนาดเล็ก.....	13
2.2.2 คอนจูเกตพอลิเมอร์.....	14
2.3 ระดับพลังงานของ โมเลกุล.....	15
2.3.1 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน.....	15
2.3.2 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น.....	16
2.3.3 การทรานซิชันของสารอินทรีย์.....	17
2.3.4 หลักการของแฟรงค์ คอนดอน.....	18
2.4 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์กลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนด์.....	18
2.4.1 การเตรียมฟิล์มบางพทาโลไซยาไนด์.....	19
2.4.2 สมบัติของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนด์.....	19
2.4.2.1 สมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนด์.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา VI ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.4.2.2 สมบัติทางแสงของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์.....	22
2.4.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์.....	23
2.4.3 สมบัติของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์.....	24
2.4.3.1 สมบัติทางทางโครงสร้างของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์.....	26
2.4.3.2 สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์.....	29
2.5 หลักการระเหยสาร.....	29
2.5.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของการระเหยสาร.....	30
2.5.1.1 เงื่อนไขสมดุลของการเปลี่ยนเฟสในระบบที่มีองค์ประกอบเดียว.....	30
2.5.1.2 สมการของ Clausius-Clapeyron.....	31
2.5.2 การระเหยสาร.....	36
2.5.2.1 การแพร่ซึม.....	38
2.5.2.2 ลักษณะการกระจายของไอจากแหล่งระเหยสาร.....	39
2.5.2.3 การเคลื่อนของอะตอมที่ถูกดูดซับที่บริเวณผิวของฐานรองรับ.....	41
2.5.3 กลไกของการเกิดฟิล์มบาง.....	42
2.5.4 การปลูกผลึกของของแข็ง.....	45
2.5.5 ทฤษฎีพื้นฐานของผลึกที่ใช้เป็นตัววัดความหนาของฟิล์มบาง.....	49
2.5.6 หลักการวัดความหนาฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัววัดความหนา.....	51
2.6 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง.....	55
2.6.1 การศึกษาสมบัติทาง โครงสร้าง.....	55
2.6.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	55
2.6.1.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด....	60
2.6.1.3 การตรวจวัดลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	62
2.6.1.3.1 การทำงานด้วยการควบคุมแบบย้อนกลับ.....	63
2.6.1.3.2 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับสารตัวอย่าง.....	64
2.6.1.3.3 การแสดงภาพของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม..	65

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.6.1.3.4 ผลของหัวเข็ม.....	65
2.6.1.4 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์ โฟโต..... อิเล็กตรอน สเปกโทรสโกปี.....	68
2.6.2 การศึกษาสมบัติทางแสง.....	74
2.6.2.1 ระบบวัดการทะลุผ่านของแสง.....	74
2.6.2.2 ระบบวัดอิเล็กโตรรีแฟลกแทนซ์สเปกโตรสโกปี.....	78
2.6.2.2.1 สเปกตรัมรีแฟลกแทนซ์ที่มอดูเลตและ..... ฟังก์ชันไดอิเล็กตริก.....	79
2.6.2.2.2 การแสดงความหมายโดยทั่วไปของฟังก์ชัน..... ไดอิเล็กตริก.....	80
2.6.2.2.3 ฟังก์ชัน ไดอิเล็กตริกที่มอดูเลต.....	84
2.6.2.2.4 ฟังก์ชันรูปทรงเส้นของอิเล็กโตรรีแฟลกแทนซ์.....	85
2.6.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า.....	86
2.6.3.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ.....	86
2.6.3.1.1 รอยต่อแบบขอตึก.....	86
2.6.3.1.2 รอยต่อโอห์มมิก.....	89
2.6.3.2 สมบัติของกระแส-แรงดัน.....	90
2.6.3.3 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ.....	94
2.6.4 การวัดโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโทรสโกปี.....	99
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	101
3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....	101
3.1.1 ส่วนประกอบของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....	102
3.1.1.1 ห้องสุญญากาศ.....	102
3.1.1.2 ระบบปั๊มสุญญากาศและอุปกรณ์วัดค่าความดันสุญญากาศ.....	107
3.1.1.2.1 ปั๊มกลโรตารี.....	107
3.1.1.2.2 ปั๊มไอพู่กระจาย.....	108
3.1.1.2.3 เกจพิรานี.....	112
3.1.1.2.4 เกจเพินนิง.....	112

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา VIII ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ(ต่อ)

หน้า

3.1.1.3 วงจรออสซิลเลเตอร์.....	113
3.1.1.4 เครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ.....	115
3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับ.....	115
3.2.1 การทำความสะอาดพื้นผิวหน้าแผ่นกระจก.....	116
3.2.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์.....	116
3.3 การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ ZnPc เจือด้วยโลหะอินเดียม.....	117
3.3.1 การปลูกฟิล์มบาง ZnPc โดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะที่ทำการปลูก.....	117
3.3.2 การปลูกฟิล์มบาง ZnPc โดยเจือโลหะอินเดียมในขณะที่ทำการปลูก.....	118
ที่อัตราการระเหยต่างๆกัน.....	118
3.3.3 การปลูกชั้นฉนวนเพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....	119
3.4 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง.....	120
3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	120
3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	120
แบบเลื่อนกราด.....	120
3.4.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	121
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบสเปกโทรสโคปี.....	122
ระบบยูวี-วิสทิเบิล.....	122
3.4.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โตรรีแฟลกแทนซ์.....	123
สเปกโทรสโคปี.....	123
3.4.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์ โฟโต.....	125
อิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี.....	125
3.4.7 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดัน.....	126
และความจุไฟฟ้า-แรงดันจากเครื่อง LCR มิเตอร์.....	126
3.4.8 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนต์.....	126
สเปกโทรสโคปี.....	126
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....	129
4.1 การตรวจสอบสภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc.....	129
4.1.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม.....	129
4.1.2 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียม.....	130

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา IX ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.2 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc .....	133
4.2.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม.....	133
4.2.2 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียม.....	134
4.3 ผลการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc .....	
ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	139
4.3.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม.....	139
4.3.2 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียม.....	140
4.4 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc .....	
ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	141
4.4.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม.....	141
4.2.2 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียม.....	142
4.5 การวัดความจุไฟฟ้า-แรงดันของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc.....	
ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม.....	143
4.6 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย In.....	
ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโกปี.....	144
4.7 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย.....	
In ด้วยระบบอิเล็กโตรรีเฟลกเทนซ์.....	151
4.8 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย.....	
In ด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนต์ สเปกโทรสโกปี.....	156

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	158
บรรณานุกรม.....	160
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	164
ประวัติผู้เขียน.....	165



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา **XI** ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การจับตัวของ Phthalocyanine กับ โลหะชนิดต่างๆ.....	20
2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์.....	26
2.3 แสดงลักษณะเชิงเทคนิคที่สำคัญของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	67
2.4 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง.....	73
3.1 เงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบาง ZnPc เจือด้วยโลหะอินเดียมโดยอัตราการระเหยต่างๆกัน.....	118
4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนการเจือและไม่เจือ In ขณะปลูกฟิล์มบาง..... สารอินทรีย์ ZnPc กับค่าคงที่แตกทึบ(a) และขนาดของเม็ดผลึก(D).....	132
4.2 แสดงผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์..... ZnPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะอินเดียมด้วยอัตราส่วนการเจือ In กับ ZnPc..... เป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ.....	144
4.3 แสดงค่าของพลังงานที่ระดับต่างๆของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์..... ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม.....	153
4.4 แสดงผลการวัด $\Delta E_g$ , พลังงาน Changed Exciton จากระบบวัด..... อิเล็กโตรรีเฟลกแตนซ์ และความหนาแน่นพาหะ.....	155

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ลักษณะของคลื่นนิ่ง โดยมีแอมพลิจูดเป็นกำลังสองของการกระจัดของคลื่น.....	4
2.2 ลักษณะของออร์บิทัล 1s ที่มีลักษณะเป็นแบบทรงกลม.....	5
2.3 ออร์บิทัล 2p ที่ถูกแบ่งโดยระนาบัพ คล้ายกับลูกตุ้ม โดยทั้งสองด้านจะมีเฟสต่างกัน.....	6
2.4 ออร์บิทัล d ตามลักษณะของการกระจาย.....	6
2.5 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา.....	7
2.6 ระดับพลังงานของออร์บิทัล โมเลกุลเมื่อเกิดการซ้อนทับของพันธะซิกมา.....	7
2.7 แผนภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงาน เมื่ออะตอมทั้งสองเข้ามาสร้างพันธะ.....	8
2.8 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย.....	8
2.9 sp ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	9
2.10 sp <sup>2</sup> ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	9
2.11 sp <sup>3</sup> ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	10
2.12 ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....	11
2.13 การกระจายของอิเล็กตรอน และการเกิด sp <sup>2</sup> ออร์บิทัลของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่.....	11
2.14 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน.....	12
2.15 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน.....	13
2.16 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบ โมเลกุลขนาดเล็ก (ก) TPD (ข) Alq <sub>3</sub> (ค) DPVBi (ง) ZnPc.....	14
2.17 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตพอลิเมอร์.....	14
2.18 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....	15
2.19 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....	16
2.20 สถานะพลังงานของโมเลกุล (Molecular energy state) ทั้งสามระบบ.....	17
2.21 โครงสร้างพันธะของ (ก) Phthalocyanine (ข) Porphyrin.....	19
2.22 โครงสร้างของ ( ก ) Planar MPcs ( ข ) non-planar MPcs และ.....	
(ค) Lanthanide sandwich complexes (MPc <sub>2</sub> ) .....	21
2.23 โครงสร้างของ Pc แบบ (ก) α - phase (ข) β - phase.....	22
2.24 การดูดกลืนแสงของสารตระกูล Pc.....	22
2.25 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว,.....	
โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน.....	24
2.26 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์.....	25

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.27 แสดงช่วงการดูดกลืนพลังงานของสารอินทรีย์ซึ่งคัพทาโลโซยาไนน์.....	25
2.28 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซึ่งคัพทาโลโซยาไนน์.....	27
ที่ความหนาต่างๆกัน ซึ่งเตรียม โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิห้อง.....	27
2.29 แสดงผลของความหนาที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม.....	27
2.30 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม.....	28
2.31 การฟอร์มตัวของโมเลกุลสารอินทรีย์ซึ่งคัพทาโลโซยาไนน์บนฐานรองรับเมื่อเพิ่ม.....	28
อุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ (ก) $T_s$ =อุณหภูมิห้อง (ข) $T_s$ เพิ่มจาก 373 K เป็น 473 K อย่างช้าๆ	
(ค) $T_s$ = 473 K .....	28
2.32 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์ซึ่งคัพทาโลโซยาไนน์ความหนา 300 nm .....	29
ขณะให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับด้วยค่าต่างๆกัน.....	29
2.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของระบบ.....	32
แบบองค์ประกอบเดียวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส.....	32
2.34 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว.....	35
2.35 กลไกการระเหยแบบการแพร่ซึม.....	39
2.36 ลักษณะของการระเหยและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ.....	40
2.37 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม (ข) ความหนาสัมพัทธ์ $d/d_0$ .....	41
บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดการระเหยสาร.....	41
2.38 เมื่อ $V_{sl}$ คือความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัส.....	42
2.39 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island .....	43
(ข) Frank-Van der Merwe หรือ layer และ (ค) Stranski-Krastanov.....	43
2.40 กราฟแสดงเงื่อนไขสมมูลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ.....	44
2.41 ปริมาตรของผลึกที่มีขอบเขตเป็นระนาบของผลึกแต่ละหน้า.....	47
2.42 การเกิดนิวเคลียสชั้นบนฐานรองรับ.....	49
2.43 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็กๆ.....	53
2.44 แสดงการกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ $t$ ต่างๆ.....	53
2.45 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์.....	56
2.46 แสดงภาพถ่ายเครื่อง X-ray diffractometer.....	56

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	57
2.48 ค่าคงที่แลตทิจของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ.....	59
2.49 องค์ประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....	60
2.50 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....	62
2.51 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน.....	63
2.52 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง.....	64
2.53 ลักษณะของสีที่ใช้แสดงความสูงต่ำของแต่ละตำแหน่ง.....	65
2.54 แสดงลักษณะการขยายออกของภาพเมื่อปลายเข็มใหญ่กว่าพื้นผิวที่วัด.....	66
2.55 แสดงผลลักษณะมุมตันของเข็มที่มีต่อการวัด.....	66
2.56 แสดงภาพถ่ายระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	67
2.57 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	68
2.58 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS.....	70
2.59 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels.....	71
2.60 (ก) แสดงตำแหน่งพีคต่างๆของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของโพลีสไตรีน.....	72
2.61 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง.....	75
2.62 ระบบวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง.....	76
2.63 แสดงการป้อนสนามไฟฟ้าเพื่อเป็นการรบกวน(Perturbation) กับตัวอย่าง.....	78
2.64 แสดงไดอะแกรมระบบวัดที่มีการมอดูเลตจากภายนอก.....	79
2.65 แสดงรอยต่อแบบชอคกีแบเรียซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ..... ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการ..... ต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล.....	87
2.66 แสดงรอยต่อชอคกีแบเรียซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพีสัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่า..... ฟังก์ชันงานต่ำกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน..... (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล.....	88
2.67 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน.....	88
2.68 แสดงรอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก (ก) $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ..... ชนิดเอ็น (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล (ค) $\phi_m > \phi_s$ ในกรณีของ..... สารกึ่งตัวนำชนิดพี (ง) รอยต่อที่สภาวะสมดุล.....	90

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา **XV** ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.69 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc เมื่อให้อุณหภูมิแก่ ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ.....	92
2.70 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln J$ กับ $V$ ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสกลับ.....	
(ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $dV/d(\ln J)$ กับ $J$ ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสตรง....	93
2.71 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน..	94
2.72 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไบอัสตรงและ.....	
ไบอัสย้อนกลับในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป.....	95
2.73 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับ.....	
ของฟิล์มบางเพนทาซีน.....	97
2.74 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2} - V$ ของฟิล์มบาง ZnPc.....	98
2.75 โฟโตเคอร์เรนซ์ ในสารกึ่งตัวนำ.....	99
3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....	101
3.2 แผนภาพไดอะแกรมของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....	102
3.3 ขนาดส่วนต่างๆของ Chamber.....	103
3.4 ลักษณะภายในของ chamber.....	103
3.5 ฐานรองรับห้องสุญญากาศด้านล่างทำด้วยโลหะสแตนเลส.....	104
3.6 ห้องสุญญากาศที่สร้างเสร็จพร้อมนำไปใช้ในงานวิจัย.....	104
3.7 อุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศสูง.....	105
3.8 หม้อแปลงโวลต์ต่ำกระแสสูง ขนาด 10V 250 A.....	106
3.9 อุปกรณ์ที่อยู่ในห้องสุญญากาศสูงชนิดอื่นๆ.....	106
3.10 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล.....	107
3.11 ลักษณะของปั๊มกลโรตารี.....	108
3.12 ส่วนประกอบของปั๊มไอฟุ้งกระจาย.....	109
3.13 ชิ้นส่วนของเครื่อง SEM ที่เหลือหลังจากถอดชิ้นส่วนไปใช้งาน.....	110
3.14 ชิ้นส่วนของเครื่อง SEM ที่นำมาใช้สร้างเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน.....	
ในสุญญากาศ.....	111
3.15 ปั๊มไอฟุ้งกระจายที่ได้จากเครื่อง SEM.....	111

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.16 ลักษณะของเกจพิราณี.....	112
3.17 ลักษณะของเกจเพ็ญนิง.....	113
3.18 วงจรออสซิลเลเตอร์.....	113
3.19 ชุดออสซิลเลเตอร์ที่ลงบนแผ่นวงจรพิมพ์.....	114
3.20 เครื่องนับความถี่ ยี่ห้อ DIGICON รุ่น FC-2700.....	114
3.21 เครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ ยี่ห้อ TSE.....	115
3.22 เครื่องอัลตราโซนิกส์ที่สามารถตั้งอุณหภูมิได้.....	116
3.23 แสดงฐานรองรับชนิดต่างๆที่ใช้ปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc.....	117
3.24 (ก) ภาควัดขวางด้านบน (ข) ภาควัดขวางด้านข้าง.....	119
3.25 ภาพการปลูกขั้วโลหะอลูมิเนียมบนฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม..... บนฐานรองรับ ITO.....	119
3.26 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance.....	120
3.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดชนิด Field Emission (FE-SEM) ของบริษัท..... Hitachi รุ่น S4700.....	121
3.28 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของบริษัท SEIKO รุ่น SPA400.....	121
3.29 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+.....	122
3.30 (ก) ภาพถ่ายการจัดอุปกรณ์ระบบวัดอิเล็กทรอนิกส์ โตรรีเฟลกแทนซ์ สเปกโทรสโกปี (ER)..... และ (ข) ไดอะแกรมของระบบวัดอิเล็กทรอนิกส์ โตรรีเฟลกแทนซ์ สเปกโทรสโกปี (ER).....	123
3.31 สเปกตรัมจากระบบวัดอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc..... ที่ได้จากการ Curve Fitting ด้วยสมการ Aspnes กับการทดลอง.....	125
3.32 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD.....	126
3.33 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A.....	126
3.34 ภาพถ่ายการจัดอุปกรณ์ระบบวัดโพโตเคอร์เรนซ์.....	127
3.35 ไดอะแกรมระบบวัดโพโตเคอร์เรนซ์.....	128
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือ In.....	129
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100..... นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมขณะปลูกที่อัตราการระเหยอินเดียม..... และ ZnPc เป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ.....	130

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 การเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc..... ที่ปลูกโดยมีการเจือ In และที่ปลูกโดยไม่มีเจือ In.....	131
4.4 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร..... ที่ปลูกโดยไม่มีเจือโลหะอินเดียมในขณะปลูก.....	133
4.5 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ CuPc ความหนา 100 นาโนเมตร..... ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc ในขณะปลูกโดยใช้อัตราการระเหย..... เป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ.....	134
4.6 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร..... โดยมีการเจือและไม่เจือโลหะอินเดียมเข้าไปใน ZnPc ในขณะปลูกฟิล์ม.....	135
4.7 การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง ZnPc ในช่วงของ Q-Band และ B-Band.....	136
4.8 การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง ZnPc ในช่วง Q-Band (ก) $\alpha$ -phase (ข) $\beta$ -phase.....	136
4.9 ลักษณะของ โครงสร้างแบบ $\alpha$ และ $\beta$ ของ ZnPc.....	137
4.10 กลไกการเปลี่ยนโครงสร้างจาก $\alpha \rightarrow \beta$ ของพทาโลไซยาไนน์.....	138
4.11 ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดย..... ไม่มีเจือโลหะอินเดียมใน ZnPc ขณะปลูก.....	139
4.12 ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดย..... มีการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc ขณะปลูกโดยใช้อัตราการระเหยระหว่าง..... อินเดียมกับ ZnPc คือ (ก) 1:4 Hz/Sec (ข) 2:4 Hz/Sec (ค) 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ.....	140
4.13 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดย..... ไม่มีเจือโลหะอินเดียมใน ZnPc.....	141
4.14 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดย..... มีการเจืออินเดียมลงใน ZnPc ด้วยอัตราการระเหยระหว่างอินเดียมกับ ZnPc เป็น..... (ก) 1:4 Hz/Sec (ข) 2:4 Hz/Sec และ (ค) 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ.....	142

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.15 แสดงกราฟระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับ V ที่ได้จากการไปอัสตรงและไปอัสกลับให้กับ.....	
(ก) ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In (ข) ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือ In.....	
ในอัตราการระเหย In ต่อ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec.....	143
4.16 โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่ประกอบด้วย Zn อยู่แกนกลาง.....	
1 อะตอม , ไนโตรเจน 8 อะตอม , คาร์บอน 32 อะตอม และไฮโดรเจน 16 อะตอม.....	145
4.17 โครงสร้างโมเลกุลของ ZnPc โดย N <sub>1</sub> อยู่ในกลุ่ม Pyrrole nitrogen , N <sub>2</sub> อยู่ในกลุ่ม.....	
Bridging aza nitrogen , C <sub>1</sub> อยู่ในกลุ่ม Pyrrole carbon และ C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> อยู่ในวง.....	
Benzene carbon.....	145
4.18 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น C 1s.....	
ของอะตอมคาร์บอนในสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่ผ่านการเจือ In.....	146
4.19 สเปกตรัมของอะตอมคาร์บอนในชั้น C 1s ของสารอินทรีย์ ZnPc ที่ได้จากการ.....	
Fitting ข้อมูลจากรูปที่ 4.18 พบว่ามีจำนวน 4 พีค.....	147
4.20 สเปกตรัม XPS ของพลังงานกระตุ้นของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s ของโมเลกุล.....	
สารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In เปรียบเทียบกับที่เจือ In ที่อัตราการระเหยต่างๆกัน.....	147
4.21 แสดงสเปกตรัม XPS ของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s จากสารอินทรีย์.....	
CuPc , NiPc , CoPc , FePc และ MnPc .....	148
4.22 ความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวในอะตอมคาร์บอนในชั้น C 1s ระหว่าง.....	
aromatic และ Pyrrole ของสารอินทรีย์ ที่ได้จากรายงานวิจัย(รูปที่ 4.21).....	
เปรียบเทียบกับที่ได้จากการทดลอง (รูปที่ 4.20).....	149
4.23 สเปกตรัม XPS ของพลังงานกระตุ้นของอะตอมอินเดียมในชั้น 3d ของ.....	
โมเลกุลสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือโลหะอินเดียมที่อัตราการระเหยต่างๆกัน.....	150
4.24 แผนภาพโครงสร้างของโมเลกุลสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือโลหะอินเดียมแล้วอะตอม.....	
In เข้าไปแทนที่อะตอม Zn เป็น InPc.....	150
4.25 แสดงสเปกตรัมอิเล็กโทรฟีลิกแทนซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc.....	
(ก) ไม่เจือโลหะอินเดียม (ข) เจือโลหะอินเดียมด้วยอัตราการระเหย 1:4 Hz/Sec .....	
(ค) เจือโลหะอินเดียมด้วยอัตราการระเหย 2:4 Hz/Sec และ (ง) เจือโลหะอินเดียม.....	
ด้วยอัตราการระเหย 4:4 Hz/Sec.....	152

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta E_g$ กับ $N$ ของ GaAs , Ge และ Si โดยแสดง..... เป็นเส้นกราฟสีแดง , ดำ และสีน้ำเงินตามลำดับ.....	154
4.27 เส้นโค้งแสดงผลต่างพลังงานต้องห้ามของ GaAs ที่เจือสารกับความหนาแน่นพาหะ..... จากการเจือ , จุดกลมแสดงผลต่างพลังงานต้องห้ามของ ZnPc ที่เจือและไม่เจือ In..... กับความหนาแน่นพาหะจากการเจือ และจุดสี่เหลี่ยมแสดงผลต่างพลังงาน Exciton..... ของ ZnPc ที่เจือและไม่เจือ In กับความหนาแน่นพาหะ.....	155
4.28 ลักษณะชั้นของฟิล์มบาง ZnPc บนแผ่นฐานรองรับกระจกที่มีชั้นของขั้วไฟฟ้าโปร่งใส..... และมีขั้วไฟฟ้าด้านบนเป็นอลูมิเนียม.....	156
4.29 (ก) การดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In และที่เจือ In..... ในอัตราการระเหย In ต่อ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec (ข) สเปกตรัมของโฟโตเคอร์เรนต์..... ที่ได้จากฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In และที่เจือ In ในอัตราการระเหย In ต่อ ZnPc..... เป็น 1:4 Hz/Sec.....	157

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ได้ถูกนำมาประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสมบัติเด่นหลายประการ สามารถเตรียมด้วยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และมีต้นทุนต่ำ สามารถปลูกบนฐานรองรับที่โค้งงอได้ (Flexible Substrate) รวมถึงใช้อุณหภูมิต่ำในการเตรียมฟิล์มบาง ซึ่งเป็นการเปิดวิสัยทัศน์ในการพัฒนาการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บนฐานรองรับที่มีราคาถูกกว่าซิลิกอน (Si) มีความสามารถโค้งงอ เช่น แผ่นโลหะบาง (Metal Sheet) เป็นต้น

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ได้ถูกนำมาประยุกต์สร้างเป็นไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (Organic light emitting diode : OLED) ทรานซิสเตอร์ฟิล์มบางสารอินทรีย์ (Organic thin film transistor : OTFT) โฟโตไดโอดสารอินทรีย์ (Organic photodiode) และโซลาร์เซลล์สารอินทรีย์ (Organic solar cell) อุปกรณ์สารประกอบอินทรีย์สามารถผลิตได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น Thermal evaporation Organic evaporation , Screen printing , Spin coating เป็นต้น

สารอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์ (Zinc Phthalocyanine , ZnPc) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type Semiconductor) ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำมาสร้างเป็นโซลาร์เซลล์และอุปกรณ์ตรวจจับแสง เนื่องจากสมบัติของการดูดกลืนทางแสงที่ดี มีความเสถียรทางความร้อนที่สูง และมีช่องว่างของแถบพลังงาน (Energy gap) ที่สอดคล้องกับความยาวคลื่นได้แสงสีแดง โดยสารอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์ จะทำหน้าที่เป็นชั้นตอบสนอง (Active Layer) ของอุปกรณ์โซลาร์เซลล์และอุปกรณ์ตรวจจับแสง [2,3],[30]

แต่เนื่องด้วยในการสร้างอุปกรณ์โซลาร์เซลล์และอุปกรณ์ตรวจจับแสง ที่ทำจากสารอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์มีข้อเสียก็คือ การขาดแคลนความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration) และมีความคล่องตัวของพาหะ (Mobility) ต่ำ ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพไม่ดี ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้ทำการเจือ (Doping) โลหะเข้าไป ซึ่งโดยหลักพื้นฐานที่สำคัญในการเจือสารใดๆเข้าไปในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์ มีความคล้ายคลึงกับการเจือสารเข้าไปในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ กล่าวคืออิเล็กตรอนจากสารเจือเคลื่อนที่เข้าไปที่ชั้น Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด N ระดับพลังงานเฟอร์มิ ( $E_F$ ) จะเลื่อนไปทางชั้น LUMO หรือโฮลเคลื่อนที่เข้าไปที่ชั้น Highest occupied molecular orbital (HOMO) เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด P ระดับพลังงานเฟอร์มิจะเลื่อนไปทางชั้น HOMO [4] ซึ่งจะให้ความหนาแน่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พาหะเพิ่มขึ้น [5,6] ความต้านทานภายในลดลง ปริมาณประจุที่ผ่านรอยต่อ (Charge Barrier) มีค่าลดลง [7,8] ส่วนค่าความต่างศักย์ชอตสกี (Schotky Voltage) มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเหมาะที่จะนำไปประดิษฐ์โซลาเซลล์สารอินทรีย์ เนื่องจากความต้านทานรวมของเซลล์ลดลง [9]

Pfeiffer et al. ได้ทำการทดลองเจือ Tetrafluorotetracyanoquinodimethane ( $F_4$ -TCNQ) ลงในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์ ซึ่งแสดงคุณสมบัติเป็นสารชนิด P พบว่าความนำไฟฟ้า (Conductivity) เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนการเจือ [4] ส่วนกลุ่มนักวิจัยที่เรียกชื่อกลุ่มว่า Delf ทดลองนำสารกลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนด์ (Metal-Phthalocyanine : MPc) ได้แก่ ZnPc , CuPc NiPc , CoPc , FePc และ MnPc มาเจือด้วยโพแทสเซียม (K) พบว่าเกิดมีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างภายใน ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟส (Phase transition) [10] แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติของสาร MPc ที่ผ่านการเจือมีโครงสร้างที่เสถียรภาพ (Stability) ขึ้นกว่าเดิม เหมาะที่จะนำไปประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพต่อไป

จากแนวคิดของนักวิจัยข้างต้น จึงมีแนวคิดที่จะศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์ (ZnPc) เจือด้วยโลหะอินเดียม (In) โดยทำการปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนโดยใช้ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิด (Multi-source evaporation) โดยในการเลือกโลหะอินเดียมมาใช้ เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำ ทำให้ความร้อนภายในระบบสุญญากาศไม่สูง และไม่ส่งผลกระทบต่อสารอินทรีย์ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำเช่นกัน ในขณะที่ปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโน เพื่อนำไปใช้ศึกษาคุณสมบัติต่างๆต่อไป และยังไม่มียางานการวิจัยที่ใดในประเทศต่างๆที่เจืออินเดียมใน ZnPc ดังกล่าว จึงถือว่าเป็นงานใหม่อย่างแท้จริง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะมีจุดประสงค์เพื่อการศึกษา

1.2.1 ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วย In โดยเทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิด

1.2.2 ศึกษาสมบัติเฉพาะทางด้านโครงสร้างผลึก สมบัติทางพื้นผิว และสมบัติทางแสง ของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วย In ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction : XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM) เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) ระบบวัดทางแสง (UV-Vis Spectrophotometer) และระบบวัดอิเล็กโตรรีเฟล็กแตนซ์ (Electroreflectance spectroscopy : ER)

### 1.3 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย

สำหรับขั้นตอนของการดำเนินการวิจัยจะเริ่มต้นจาก

1.3.1 ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำและระบบที่ต้องการใช้งาน

1.3.2 ศึกษาเรียนรู้การใช้งานและการควบคุมอุปกรณ์ต่าง ๆ ในระบบระบบสารสนเทศทางกายภาพ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้ระบบระบบสารสนเทศด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิดที่พัฒนาขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ ให้มีความชำนาญโดยคำนึงถึงความปลอดภัยของเครื่องและผู้ใช้งาน

1.3.3 ทำการปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม โดยมีเงื่อนไขในการปลูกต่างๆ กัน

1.3.4 ทำการศึกษาสมบัติเฉพาะทางโครงสร้างของฟิล์มบาง โครงสร้างนาโนที่เตรียมได้และนำผลการตรวจวัดมาวิเคราะห์เพื่อปรับปรุงเทคนิคขบวนการปลูกฟิล์มบางเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูง

1.3.5 ทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงในฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วย In ด้วยระบบอเล็กโตรรีเฟลกแตนซ์

### 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 มีความรู้และสามารถใช้งานระบบระบบสารสนเทศทางกายภาพและสามารถพัฒนาเทคนิคการปลูกฟิล์มบาง ได้อย่างชำนาญและมีประสิทธิภาพ

1.4.2 มีทักษะในการตรวจวัดสมบัติของฟิล์มบาง โครงสร้างนาโนด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM) ระบบวัดทางแสง (UV-Vis Spectrophotometer) และระบบวัดอเล็กโตรรีเฟลกแตนซ์ (Electroreflectance spectroscopy : ER) และวิเคราะห์ผลการทดลองจากการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วย In

1.4.3 มีความรู้เกี่ยวกับสมบัติทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วย In ที่เป็นวัสดุนาโนใหม่ที่ไม่มียางานวิจัยที่ใดมาก่อน

1.4.4 มีความรู้ในการสร้างและปรับปรุงระบบควบคุมความร้อนของเครื่องระบบสารสนเทศด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิด

## บทที่ 2

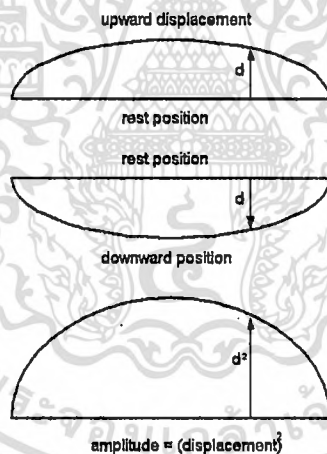
### ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยซึ่งประกอบด้วยสมบัติและโครงสร้างพื้นฐานโมเลกุลของสารอินทรีย์ ทั้งสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และเครื่องมือตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง โครงสร้างนาโน ZnPc ที่ได้ทำการปลูกด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

#### 2.1 สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสารอินทรีย์

##### 2.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล

ปี 1923 Louis de Broglie ได้เสนอแนวคิดว่า แสงมีพฤติกรรมสองลักษณะคือ ประพฤติคน เป็นได้ทั้งอนุภาคและคลื่น ดังนั้นอนุภาคเช่น โปรตอน หรือ อิเล็กตรอนย่อมต้องมีสมบัติคลื่นเช่นกัน โดยมีลักษณะเป็นแบบคลื่นนิ่ง (Standing wave) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ลักษณะของคลื่นนิ่ง โดยมีแอมพลิจูดเป็นกำลังสองของการกระจัดของคลื่น

เมื่ออนุภาคแสดงสมบัติเป็นคลื่น จะมีค่าความยาวคลื่นของ เดอ บรอย เป็น

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{และ} \quad p = \hbar k \quad (2.1)$$

$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant) มีค่าเท่ากับ  $6.63 \times 10^{-34}$  J-s

$p$  คือ โมเมนตัม

$k$  คือ เวกเตอร์คลื่น (Wave vector)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่ออิเล็กตรอนประพฤติตนเป็นคลื่น สามารถอธิบายลักษณะของคลื่นได้โดยฟังก์ชันคลื่น (Wavefunction)  $\psi$  จากสมการของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ซึ่งในกรณีของอิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่บนแกน  $x$  จะได้ว่า

$$\psi(x,t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} \quad (2.2)$$

และความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในโคออร์ดิเนต  $r$  คือ

$$|\psi(r)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dr = 1 \quad (2.3)$$

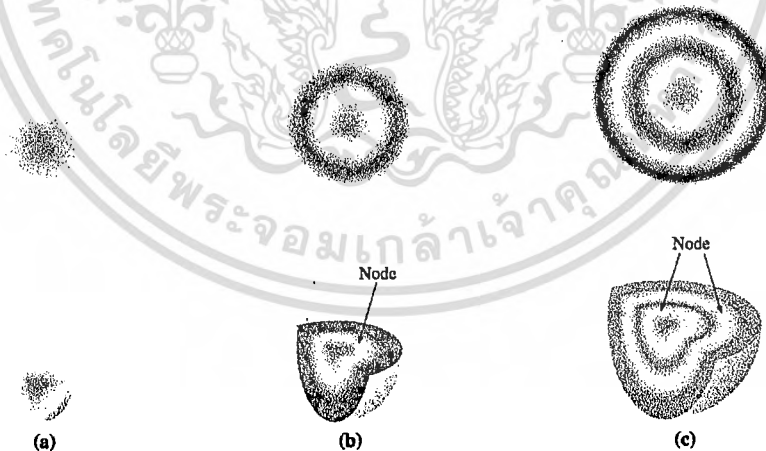
นั่นคือผลรวมของ ความน่าจะเป็น (Probability) ที่จะพบอนุภาคมีค่าเท่ากับ 1

### 2.1.2 ออร์บิทัลอะตอม (Atomic orbital)

ออร์บิทัลอะตอม คือบริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดรอบนิวเคลียส โดยมีลักษณะเป็นฟังก์ชันคลื่น

1. s-ออร์บิทัลเป็นออร์บิทัลที่แสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส โดยมีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งการกระจายของอิเล็กตรอนจะไม่ขึ้นกับทิศทางเนื่องจากมีเลขควอนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number) เท่ากับ ศูนย์

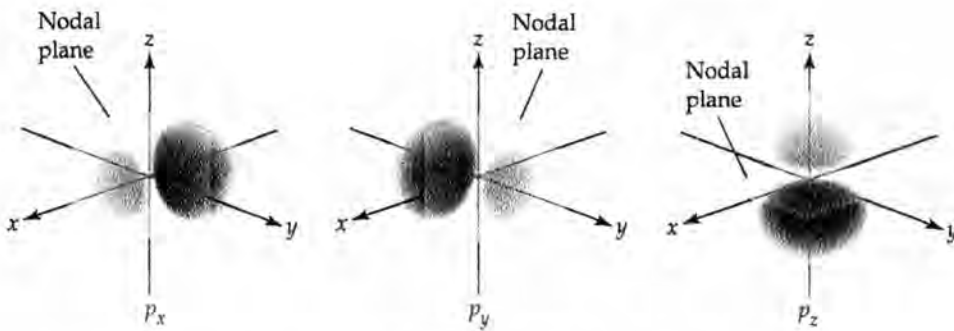
ในอะตอมที่มี s-ออร์บิทัล มากกว่าหนึ่งออร์บิทัล เช่นมีทั้ง 1s, 2s, 3s, ... ภายในทรงกลมบริเวณระหว่าง 1s กับ 2s หรือ 2s กับ 3s โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนบริเวณนี้จะมีค่าเท่ากับศูนย์เรียกบริเวณนี้ว่าบัพ (node) แสดงดังรูป



รูปที่ 2.2 ลักษณะของออร์บิทัล 1s ที่มีลักษณะเป็นแบบทรงกลม

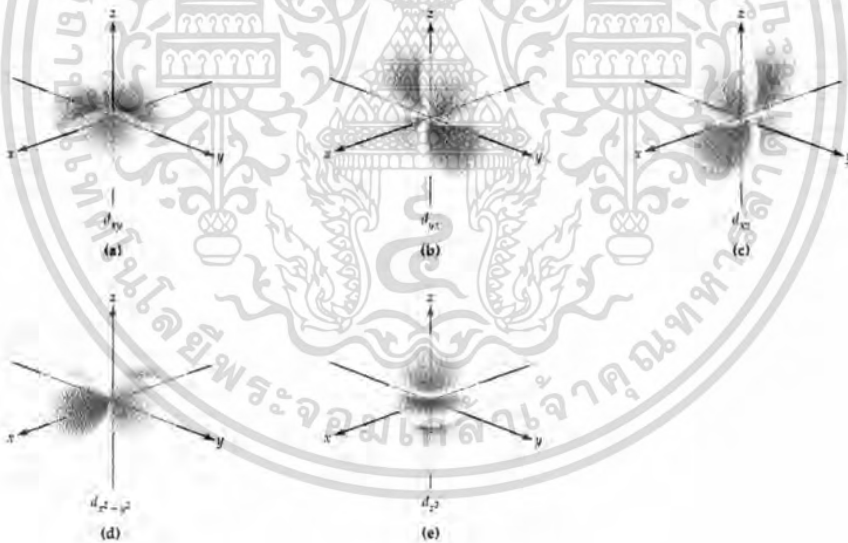
2. p-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม  $l = 1$  โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number)

$m_l = +1, 0, -1$  โดย p-ออร์บิทัล มีลักษณะเป็นเหมือนห่วง (loop) 2 ห่วงต่อกันและมีการกระจาย 3 ลักษณะคือ  $p_x, p_y, p_z$



รูปที่ 2.3 ออร์บิทัล 2p ที่ถูกแบ่งโดยระนาบัพ คล้ายกับลูกตุ้ม โดยทั้งสองด้านจะมีเฟสต่างกัน

3. d-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม  $l = 2$  โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number)  $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$  โดย d-ออร์บิทัล มีการกระจาย 5 ลักษณะคือ  $p_{xy}, p_{xz}, p_{yz}, p_{x^2-y^2}, p_z^2$



รูปที่ 2.4 ออร์บิทัล d ตามลักษณะของการกระจาย

### 2.1.3 ออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular Orbital)

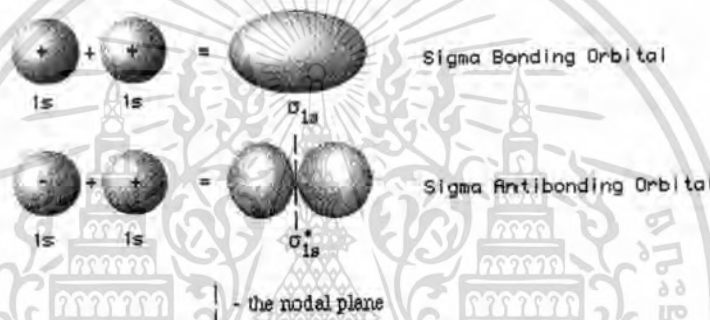
ตามทฤษฎีแล้ว โมเลกุลเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาของออร์บิทัลอะตอมทำให้เกิดการซ้อนทับ หรือการผลัดกันระหว่างออร์บิทัลอะตอม ซึ่งลักษณะการเกิดอันตรกิริยาของออร์บิทัลอะตอมจะมี 2 ลักษณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะ (Bonding molecular orbital) เนื่องจากออร์บิทัลอะตอมมีสถานะที่ตรงกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีมากบริเวณนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง และทำให้เกิดเป็นพันธะระหว่างอะตอม
2. ออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (Antibonding molecular orbital) ) เนื่องจากออร์บิทัลอะตอมมีสถานะที่ตรงข้ามกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะกระจายอยู่นอกบริเวณนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง

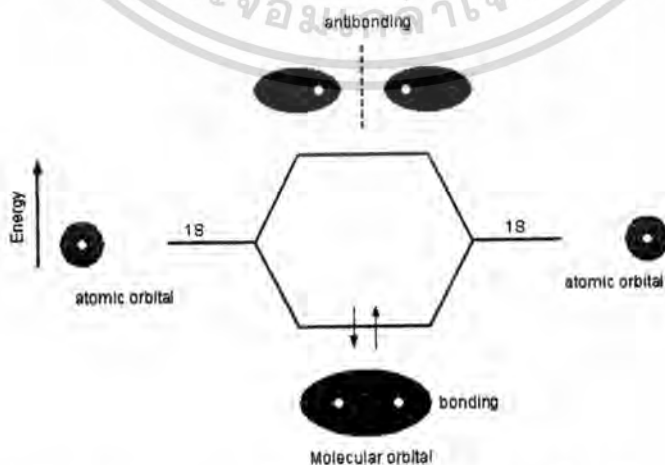
พันธะที่เกิดการซ้อนทับของออร์บิทัลโมเลกุล จะมี 2 ลักษณะคือ

1. พันธะซิกมา ( $\sigma$ -bond) เกิดจากการซ้อนทับลักษณะปลายชนปลาย หรือ หัวชนหัว (Head to head) โดยมีลักษณะการซ้อนทับและการผลัดกัน ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา

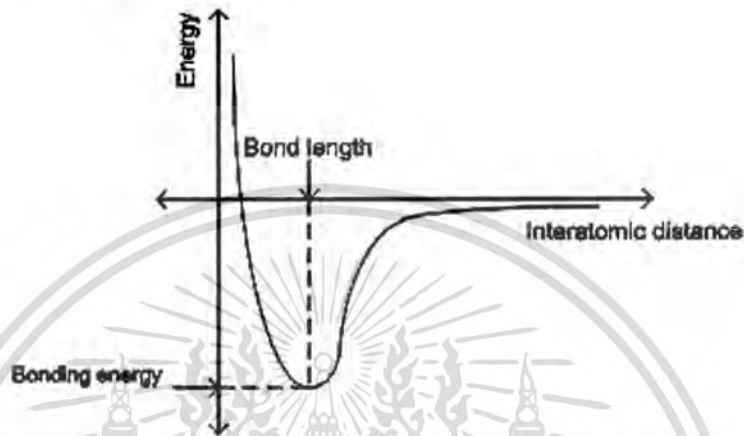
การรวมกันของออร์บิทัล s จะได้ออร์บิทัลโมเลกุลแบบซิกมาเท่านั้น และระดับพลังงานของออร์บิทัลที่สร้างพันธะจะต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะ และต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอมด้วย



รูปที่ 2.6 ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลเมื่อเกิดการซ้อนทับของพันธะซิกมา

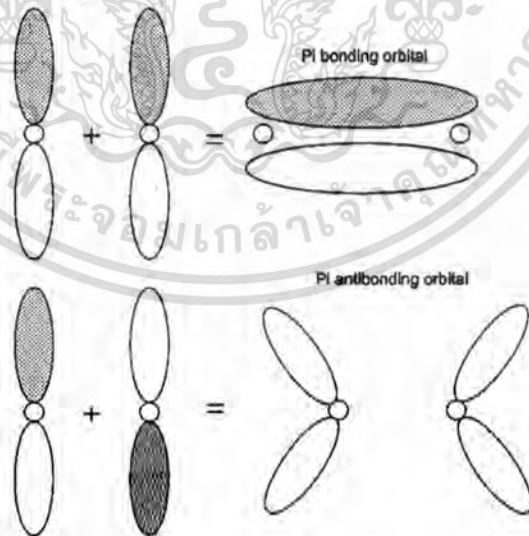
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดพันธะ ทำให้พลังงานศักย์ของอะตอมลดลง เมื่อเทียบกับอะตอมที่อยู่เดี่ยวๆ และมีพลังงานศักย์ต่ำสุดที่ระยะหนึ่งเรียกระยะนี้ว่า ความยาวพันธะ (Bond length) ระหว่างอะตอมทั้งสอง และค่าพลังงานที่ระยะพันธะ จะเรียกว่า พลังงานพันธะ (Bonding energy) หากอะตอมทั้งสองเข้าใกล้กัน มากกว่าความยาวพันธะ จะเกิดการผลักกัน ระหว่างเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมทั้งสอง ทำให้ค่าพลังงานศักย์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.7 แผนภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงาน เมื่ออะตอมทั้งสองเข้ามาสร้างพันธะ

2. พันธะพาย ( $\pi$ -bond) เกิดจากการซ้อนทับด้านข้าง (side to side) ซึ่งเป็นการซ้อนทับและการผลักกัน ระหว่างออร์บิทัล  $p_x$  กับ  $p_x$  หรือ  $p_z$  กับ  $p_z$



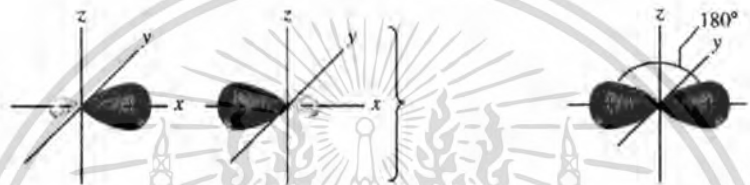
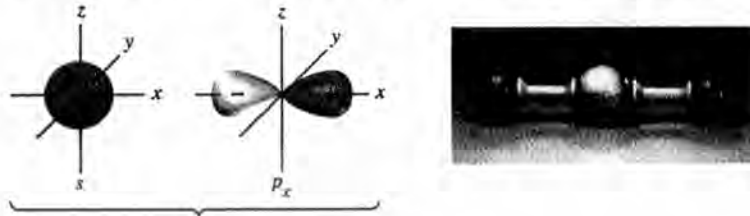
รูปที่ 2.8 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital)

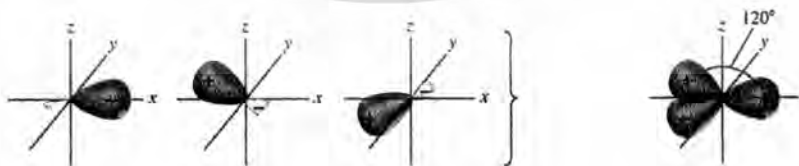
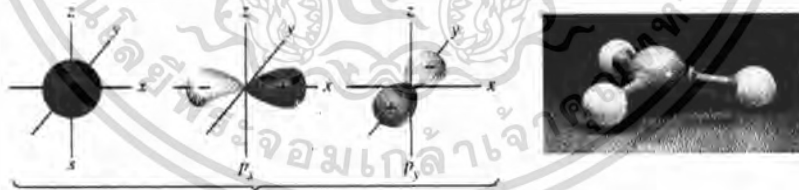
ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัลอะตอมต่างชนิดกันเช่น ออร์บิทัล s กับ ออร์บิทัล p

1.  $sp$  ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 1 ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบเชิงเส้น (Linear bonding arrangement)



รูปที่ 2.9  $sp$  ออร์บิทัลแบบไฮบริด

2.  $sp^2$  ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 2 ออร์บิทัลมีการจัดเรียงตัวแบบไตรโกนอล (Trigonal arrangement) แต่ละด้านจะทำมุมกัน  $120^\circ$

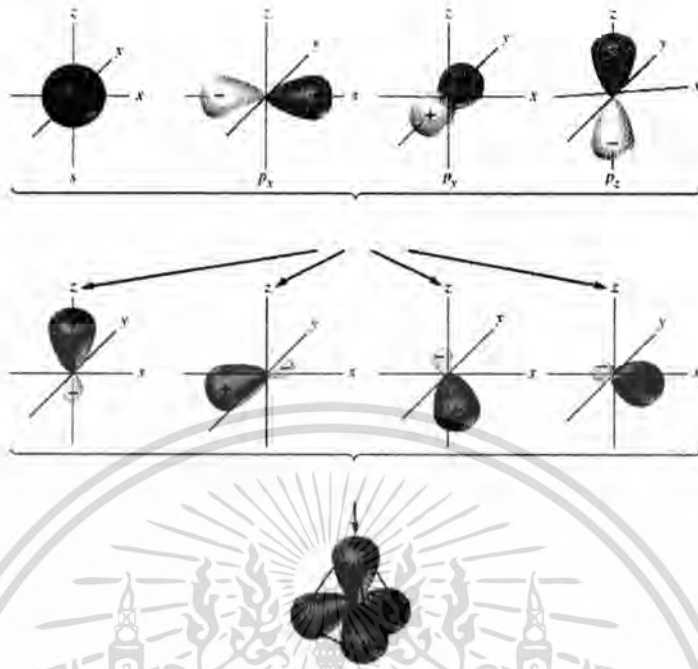


รูปที่ 2.10  $sp^2$  ออร์บิทัลแบบไฮบริด

3.  $sp^3$  ไฮบริดออร์บิทัลเกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออร์บิทัลมี การจัดเรียงตัวแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral arrangement) โดยแต่ละด้านทำมุมกัน  $109.5^\circ$



รูปที่ 2.11  $sp^3$  ออร์บิทัลแบบไฮบริด

การเกิดไฮบริดเซชันในพันธะต่างๆ จะประกอบด้วยพันธะซิกมาและพันธะพายดังนี้

1. พันธะเดี่ยว (Single bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 1 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา ดังนั้น พันธะเดี่ยวบางครั้งเรียกว่าพันธะซิกมา
2. พันธะคู่ (Double bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่ และแบบพาย 1 คู่
3. พันธะสาม (Triple bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 3 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่ และแบบพาย 2 คู่

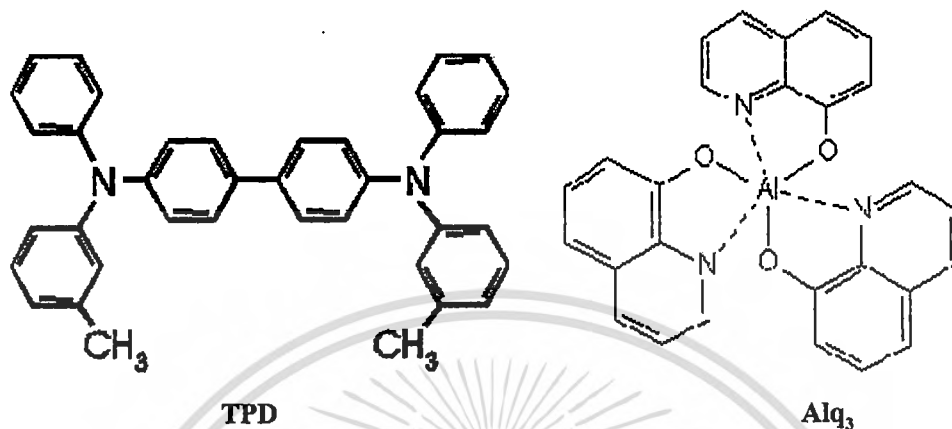
## 2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor)

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุพื้นฐานคือ H, C, O, N ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างหลายแบบและมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งสารบางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะ เมื่อนำมาทำการทดลองและวิเคราะห์ทางฟิสิกส์พบว่า สารอินทรีย์ดังกล่าวมีแถบพลังงานต้องห้าม (Forbidden bandgap) จึง

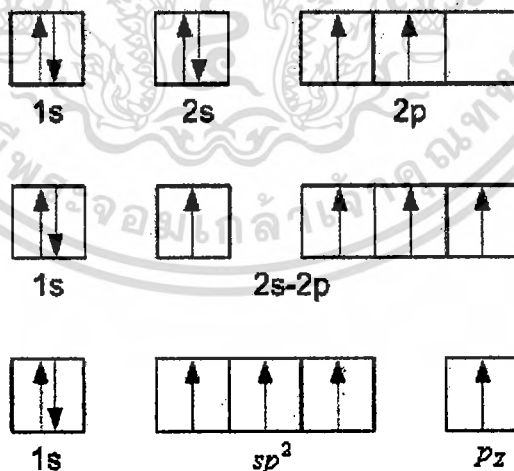
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรียกสารดังกล่าวว่าเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ จะมีลักษณะพันธะเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่า โครงสร้างแบบคอนจูเกต (Conjugate system) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์

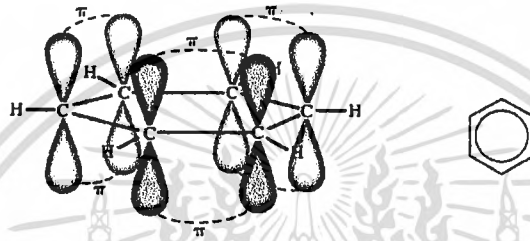
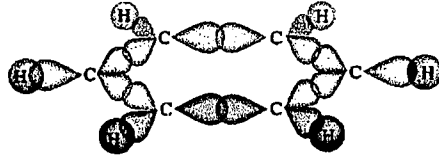
สารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีโครงสร้างพื้นฐานของอะตอมคาร์บอนซึ่งเป็นแบบ  $sp^2$  ไฮบริด ออร์บิทัล เมื่อพิจารณาพันธะของอะตอมคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ ภายในพันธะคู่จะประกอบด้วยพันธะซิกมา 1 คู่ พันธะพาย 1 คู่ ส่วนพันธะที่เหลือจะเป็นพันธะซิกมาทั้งหมดเนื่องจากเป็นพันธะเดี่ยว



รูปที่ 2.13 การกระจายของอิเล็กตรอน และการเกิด  $sp^2$  ออร์บิทัล ของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่

พิจารณาอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ในวงของเบนซีน (Benzene : $C_6H_6$ ) อะตอมของคาร์บอนเป็นแบบ  $sp^2$  ไฮบริดออร์บิทัล มีพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยว ในแนวระนาบของวงเบนซีน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะมีระนาบของพันธะซิกมา ซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคาร์บอน และอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน และภายในวงของเบนซีน ส่วนที่เป็น  $p_z$  ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพายที่เกิดจากพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน 3 คู่



รูปที่ 2.14 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน

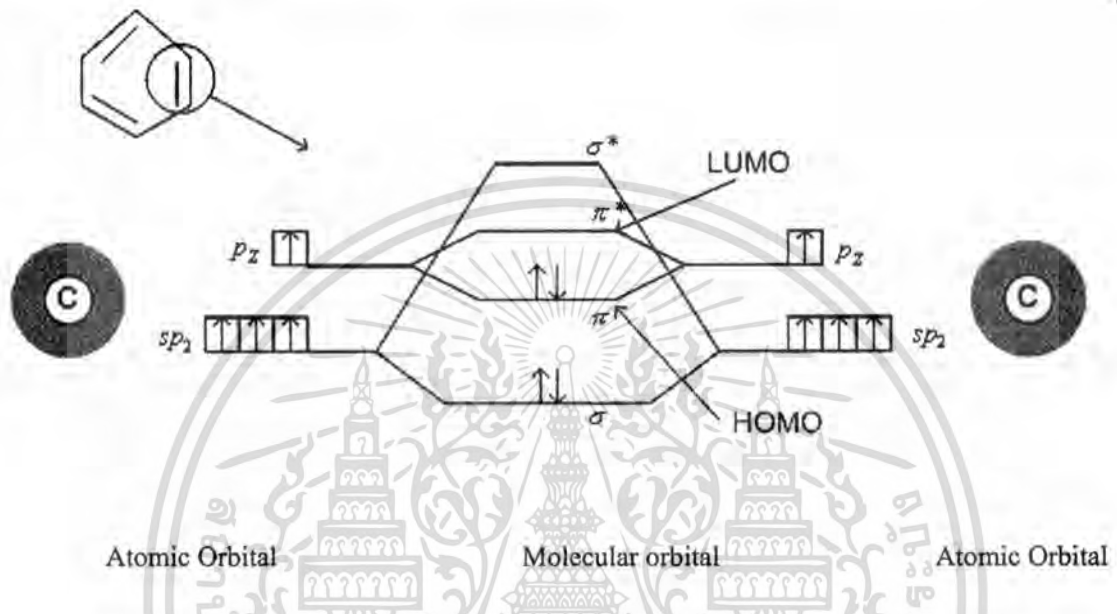
เมื่อพิจารณาถึงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ในลักษณะของโมเลกุลออร์บิทัลแล้ว จะพบว่าลักษณะของการเกิดพันธะระหว่างพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนส่วนที่เป็น  $sp^2$  จะเป็นพันธะซิกมาที่มีความเสถียร ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้างมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับไฮบริดออร์บิทัล และระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านจะมีค่าสูงมาก เนื่องจากต้องใช้พลังงานที่มีค่ามากเพื่อที่จะทำลายพันธะซิกมา

ส่วนที่เป็น  $p_z$  ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพาย ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ออร์บิทัลอะตอม ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะจะมีค่าไม่มากนักเนื่องจากพันธะพาย เป็นพันธะที่เกิดจากการซ้อนทับด้านข้างของออร์บิทัล  $p$  ดังนั้นอิเล็กตรอนที่กระจายอยู่บริเวณนี้จะเป็นอิเล็กตรอนแบบไม่ประจำที่ (Delocalized electron) เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่นอกนิวเคลียส เมื่อมีพลังงานมากกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนที่กระจายตัวอยู่สามารถเคลื่อนที่ไปตามพันธะพายได้ เหมือนเป็นการเคลื่อนประจุ

เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular orbital theory) ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน  $p_z$  ออร์บิทัล ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้าง  $\pi$  Bonding Molecular orbital จะเป็นระดับที่สูงที่สุดที่อิเล็กตรอนสามารถอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า Highest occupied molecular orbital (HOMO) และที่ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พันธะ  $\pi^*$  Antibonding Molecular orbital จะเป็นระดับที่ต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ระหว่างระดับ HOMO และ LUMO เสมือนเป็นช่องว่างแถบพลังงานที่มีค่าใกล้เคียงกับสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานชั้น HOMO เปรียบเสมือนแถบวาเลนซ์ (Valence band) ส่วนระดับพลังงานชั้น LUMO เปรียบเสมือนแถบนำ (Conduction band) จึงเรียกสารที่มีสมบัติดังกล่าวว่า สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ [11]



รูปที่ 2.15 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน

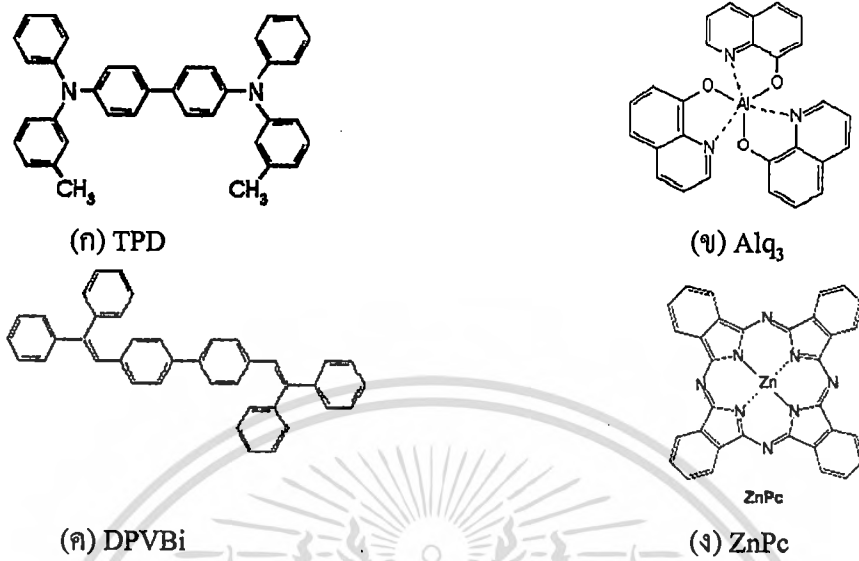
### 2.2.1 โมเลกุลขนาดเล็ก

โมเลกุลขนาดเล็ก (Small molecule) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยว เป็นโครงข่ายจับตัวกันเป็นโมเลกุล สารบางชนิดจะมีอะตอมของโลหะเจืออยู่ด้วย จับกันเป็นโครงข่ายที่จำกัด ดังรูป 2.16 สารแต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไปตามหน้าที่ดังนี้

1. วัสดุนำพาอิเล็กตรอน (Electron transport material) มีความสามารถในการขนส่งอิเล็กตรอนได้ดีและประพุดิตนคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น
2. วัสดุนำพาโฮล (Hole transport material) มีความสามารถในการขนส่งโฮลได้ดีและประพุดิตนคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี
3. วัสดุเปล่งแสง (Emission material) เป็นวัสดุที่เปล่งแสงในช่วงของแสงสีที่ตามองเห็นได้
4. วัสดุเจือ (Dopant material) เมื่อทำการเจือสารเหล่านี้ลงไปวัสดุเปล่งแสง ทำให้แสงสีที่ออกมาสามารถเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบางชนิดสามารถทำหน้าที่ได้หลายแบบ เช่น สารกึ่งตัวนำอินทรีย์  $Alq_3$  มีสมบัติที่เป็นวัสดุนำพาอิเล็กตรอน และวัสดุเปล่งแสง



รูปที่ 2.16 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบ โมเลกุลขนาดเล็ก (ก) TPD (ข)  $Alq_3$  (ค) DPVBi (ง) ZnPc

### 2.2.2 คอนจูเกตพอลิเมอร์

คอนจูเกตพอลิเมอร์ คือ สารที่มีหน่วยของมอนอเมอร์ (Monomer) ซ้ำๆกัน เรียงต่อกันไป โดยมีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยว เรียงต่อกันออกไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ ดังรูป 2.17



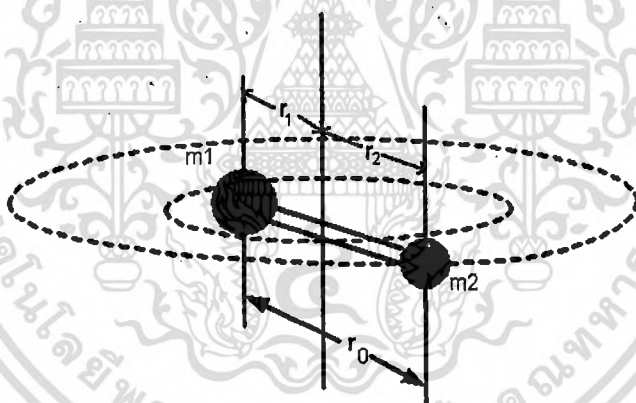
รูปที่ 2.17 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตพอลิเมอร์

## 2.3 ระดับพลังงานของโมเลกุล

เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุล เป็นผลทำให้เกิดการทรานซิชันระหว่างระดับพลังงานภายในโมเลกุล ซึ่งการทรานซิชันภายในโมเลกุล ขึ้นอยู่กับลักษณะของการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุล พิจารณาใน โมเลกุลอะตอมคู่ (Diatom) ลักษณะการเคลื่อนที่จะมีอยู่ 3 ลักษณะ แบ่งตามระดับพลังงานของการทรานซิชันได้เป็น

1. Electronic energy level เป็นผลจากการเกิดพันธะระหว่างอะตอม โดยมีพลังงานอยู่ในช่วงแสงสีที่ตามองเห็น
2. Vibrational energy level เป็นผลจากการสั่นของโมเลกุล มีพลังงานอยู่ในช่วงใกล้อินฟราเรด (Near infrared)
3. Rotational energy level เป็นผลจากการหมุนของโมเลกุลกับจุดศูนย์กลางมวล มีพลังงานอยู่ในย่านไมโครเวฟ

### 2.3.1 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน



รูปที่ 2.18 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูป 2.18 ประกอบไปด้วยมวล  $m_1$  และ มวล  $m_2$  หมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลของระบบ ในกลศาสตร์แผนเดิมค่าพลังงานในการหมุนจะมีค่าเป็น

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2.4)$$

เมื่อ  $I$  คือ โมเมนต์ความเฉื่อย และ  $\omega$  คือความถี่เชิงมุม หากเขียนให้อยู่ในรูปของโมเมนตัมเชิงมุมจะได้ว่า

$$E = \frac{(I\omega)^2}{2} = \frac{L^2}{2I} \quad (2.5)$$

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger's equation) สำหรับการหมุน นำไปสู่การทำ ให้เป็นควอนตัมของโมเมนตัมเชิงมุม ซึ่งค่าดังกล่าวถูกกำหนดโดย

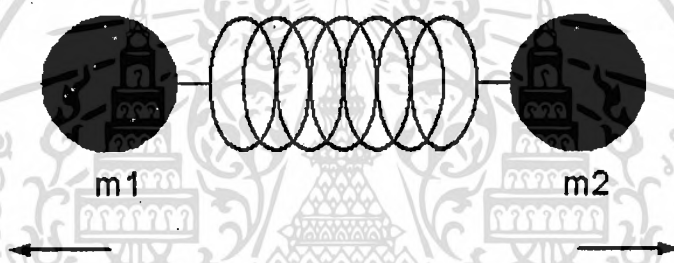
$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.6)$$

$l$  คือ เลขควอนตัมของการหมุน (Rotational quantum number) เป็นเงื่อนไขเดียวกันกับ โมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัลของอิเล็กตรอนในอะตอม ดังนั้นค่าพลังงานในการหมุน (Rotational energy) ของโมเลกุลทั้งโมเลกุลที่กำลังหมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลมีค่าเป็น

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.7)$$

พลังงานอันเนื่องมาจากการหมุนมีพลังงานน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานในการกระตุ้น อิเล็กตรอน พลังงานที่ได้จะอยู่ในรูปของโฟตอนในย่านไมโครเวฟ

### 2.3.2 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น



รูปที่ 2.19 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูปที่ 2.19 ประกอบไปด้วยมวล  $m_1$  และ มวล  $m_2$  ยึดติดกัน เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น มวลทั้งสองข้างจะเกิดการสั่น ซึ่งประพัตินเหมือน สปริงที่สั่นด้วยความถี่  $\omega$  และมีความถี่ธรรมชาติ  $\omega_0$

$$\omega_0^2 = k/m \quad (2.8)$$

มีค่าพลังงานรวมเป็น

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{k}{2}x^2 \quad (2.9)$$

เมื่อโมเลกุลทั้งสองไม่มีการเคลื่อนที่

$$E = \frac{k}{2}x^2 \quad (2.10)$$

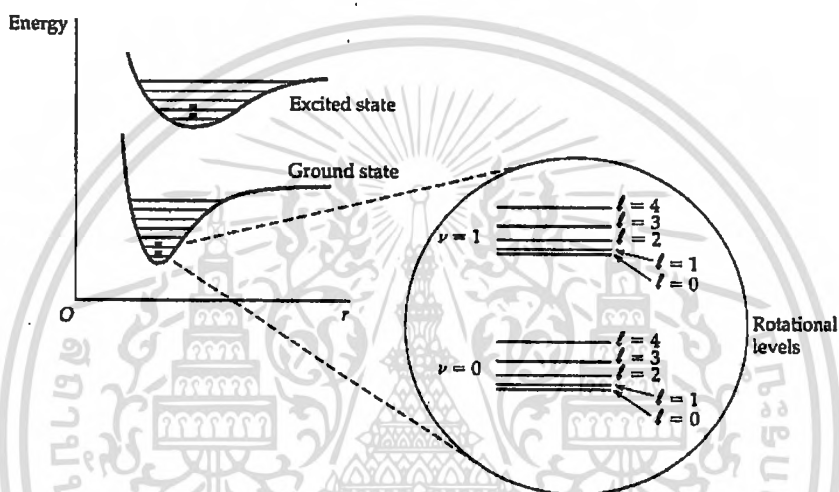
ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ สำหรับการสั่นแบบซิมเปิลฮาร์โมนิก (Simple harmonic) จะได้พลังงานของการสั่นมีค่าเป็น

$$E_\nu = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \quad \nu = 0,1,2,\dots \quad (2.11)$$

โดย  $\nu$  คือเลขควอนตัมจากการสั่น

$$\begin{aligned} h\nu &= E_{\nu'} - E_\nu = \hbar\omega_0(\nu' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_0(\nu + \frac{1}{2}) \\ &= \hbar\omega_0(\nu' - \nu) = \hbar\omega_0\Delta\nu \end{aligned} \quad (2.12)$$

การเปลี่ยนสถานะจากการสั่นจะอยู่ภายใต้เงื่อนไข  $\Delta\nu = \pm 1$  ดังนั้นพลังงานโฟตอนที่ปลดปล่อย เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะจากการสั่น จะมีค่าเป็น  $\hbar\omega_0$  ซึ่งพลังงานที่ได้จะมีค่ามากกว่าพลังงานการเปลี่ยนสถานะจากการหมุน และมากกว่าค่าของพลังงานความร้อน (Thermal energy)



รูปที่ 2.20 สถานะพลังงานของโมเลกุล (Molecular energy state) ทั้งสามระบบ

จากระบบของสถานะพลังงานของโมเลกุลทั้งสาม มีลักษณะของระบบพลังงานดังรูปที่ 2.20 เป็นแผนภาพระหว่างค่าพลังงานและระยะห่างของอะตอม (Interatomic distance) บริเวณบ่อศักย์ (Potential well) ของสถานะพื้น (Ground state) กับสถานะกระตุ้น (Excited state) จะไม่อยู่ในตำแหน่งเดียวกัน และระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน จะอยู่ในระดับพลังงานจากการสั่น

### 2.3.3 การทรานซิชันของสารอินทรีย์

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิดการทรานซิชันของอิเล็กตรอน จากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น การทรานซิชันนั้นพิจารณาจากค่าของ  $m$  คือ Multiplicity ซึ่งแสดงถึง Orbital angular momentum โดยให้

$$m = 2|S| + 1 \quad (2.13)$$

โดย  $S$  คือ ผลรวมของ Spin quantum number ในโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนใหญ่โมเลกุลของสารอินทรีย์จะมีผลรวมเท่ากับศูนย์ เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอน เป็นเลขคู่ ดังนั้นที่สภาวะที่มีพลังงานต่ำสุดหรือสถานะพื้น อิเล็กตรอนจะอยู่กันเป็นคู่ โดยมี Spin quantum number เป็น  $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  ดังนั้น S มีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้น m มีค่าเป็น

$$\begin{aligned} m &= 2|0|+1 \\ &= 1 \end{aligned} \quad (2.14)$$

การทรานซิชั่นของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะเดี่ยว (Singlet state) ที่สถานะพื้นจะแทนเป็น  $S_0$  ถ้าเป็น  $S_1, S_2$  จะหมายถึง สถานะเดี่ยวที่สภาวะกระตุ้นที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสภาวะกระตุ้นนั้น อิเล็กตรอนมีโอกาสที่จะเปลี่ยนการสปินกลับทางได้ ทำให้ในขณะนั้นผลรวมของ Spin quantum number ในโมเลกุลมีค่า เป็น 1 ดังนั้น m มีค่าเป็น

$$\begin{aligned} m &= 2|1|+1 \\ &= 3 \end{aligned} \quad (2.15)$$

การทรานซิชั่นของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะสาม (Triplet state) และสถานะสามที่มีพลังงานต่ำสุดคือ  $T_1$  เนื่องจากโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่จะไม่มีสถานะสามที่สถานะพื้น

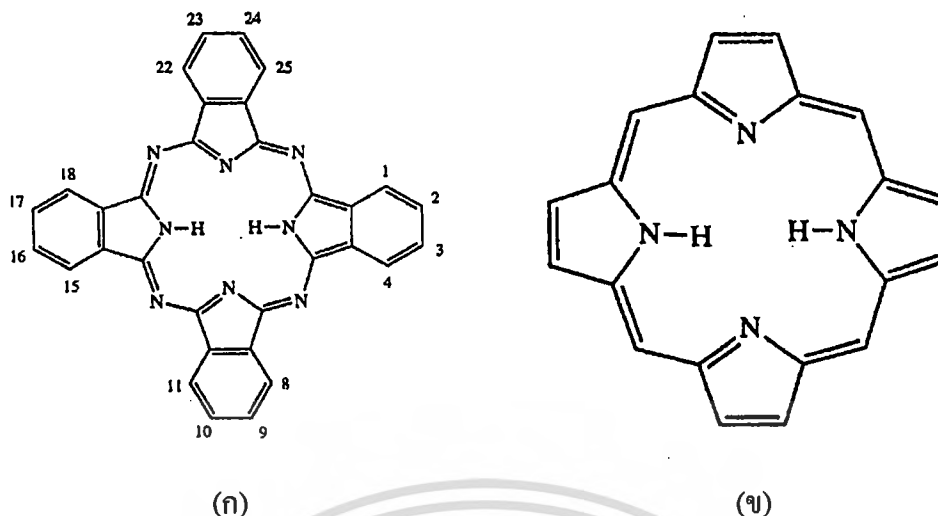
### 2.3.4 หลักการของแฟรงค์ คอนดอน

แฟรงค์ คอนดอน (Franck Condon) ได้เสนอหลักการไว้ว่า “ทรานซิชั่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุลจะเกิดเร็วกว่าการเคลื่อนที่แบบสั้นของนิวเคลียสมาก จนกระทั่งโมเลกุลไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสในขณะที่เกิดการทรานซิชั่น”[12]

ดังนั้นการแสดงการเกิดทรานซิชั่น จะสามารถเขียนแทนได้ด้วยเส้นตรงในแนวตั้งที่ต่อระหว่างระดับพลังงานเริ่มต้นกับสุดท้าย ตรงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสค่าหนึ่ง โดยการทรานซิชั่นของอิเล็กตรอนจะเกิดได้ดีที่ระยะพันธะที่ระดับ Vibrational energy level ;  $\nu = 0$  เนื่องจากมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากที่สุดและถูกกระตุ้นขึ้นไปยังระดับ Vibrational energy level ที่สภาวะกระตุ้น โดยจะเป็นฟังก์ชันกับค่าระยะห่างของอะตอม เรียกจุดนี้ว่า จุดวกกลับ (Turning point)

## 2.4 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์กลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาโนน

สารในตระกูลกลุ่ม Phthalocyanines (Pc) เป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ [13] ซึ่งมีโครงสร้างของสารที่จะประกอบด้วยวงรอบของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ (Macrocyclic) ที่เกิดจาก Iminoisindoline unit จำนวน 4 อัน ดังรูป 2.21(ก) โดยที่แกนกลางของวงรอบดังกล่าวอาจจะเป็นอะตอมของโลหะ ซึ่งโครงสร้างของสาร Pc นี้จะคล้ายกับสาร Porphyrin ring ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ดังรูปที่ 2.21(ข) ซึ่งจะมีความแตกต่างกันที่ วงของ Benzo และการจับกันของไนโตรเจน



รูปที่ 2.21 โครงสร้างพันธะของ (ก) Phthalocyanine (ข) Porphyrin

สำหรับวงรอบของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ของสาร Pc ปกติแล้วจะมีประจุเป็น  $2- (Pc^{2-})$  ซึ่งอาจทำให้เกิดการออกซิเดชัน (Oxidation) หรือรีดักชัน (Reduction) กับอะตอมของโลหะ เช่น  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  เป็นต้น หรืออาจจะจับกับอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม อาจเรียกสาร Pc ได้เป็น 2 แบบหลัก คือแบบที่ตรงแกนกลางของวงรอบมีอะตอมของโลหะเข้ามาจับอยู่ ซึ่งเราเรียกว่า Metal Phthalocyanine (MPc) และแบบที่ตรงแกนกลางถูกจับด้วยอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 2 อะตอม หรือ Hydrogen Free Phthalocyanine ( $H_2Pc$ ) สำหรับ Metal Phthalocyanine จะสามารถมีอะตอมของโลหะหลายชนิดเข้ามาจับได้ดังตารางที่ 2.1

#### 2.4.1 การเตรียมฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

ฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์สามารถเตรียมได้ในหลากหลายวิธี เช่น เตรียมโดยการระเหยด้วยความร้อน (Thermal deposition) เตรียมด้วยสารละลายอินทรีย์ (Organic solution method) หรือระเหยสารด้วยลำโมเลกุลสารอินทรีย์ (Organic molecular beam deposition: OMBE) เป็นต้น

#### 2.4.2 สมบัติของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

##### 2.4.2.1 สมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

สำหรับการนำสารกึ่งตัวนำไปใช้ในงานต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการนำไปใช้งานทางแสงหรือทางไฟฟ้า ปกติแล้วจะต้องทำให้อยู่ในรูปของผลึกเสียก่อน ซึ่งสารในตระกูล Pc ก็เช่นเดียวกัน ปกติแล้วในสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์ (Inorganic semiconductor) เช่น ผลึกเดี่ยวซิลิกอน (single-crystal silicon) จะยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent bonding) แต่สำหรับแรงในสารอินทรีย์จะเป็นแรงที่เกิดจาก van der Waals และ  $\pi-\pi^*$  interaction ซึ่งจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่ำจากเหตุผลดังกล่าว ในสารประกอบอินทรีย์ประเภทเดียวกัน จึงอาจจะมีการจัดรูปของสถานะทาง

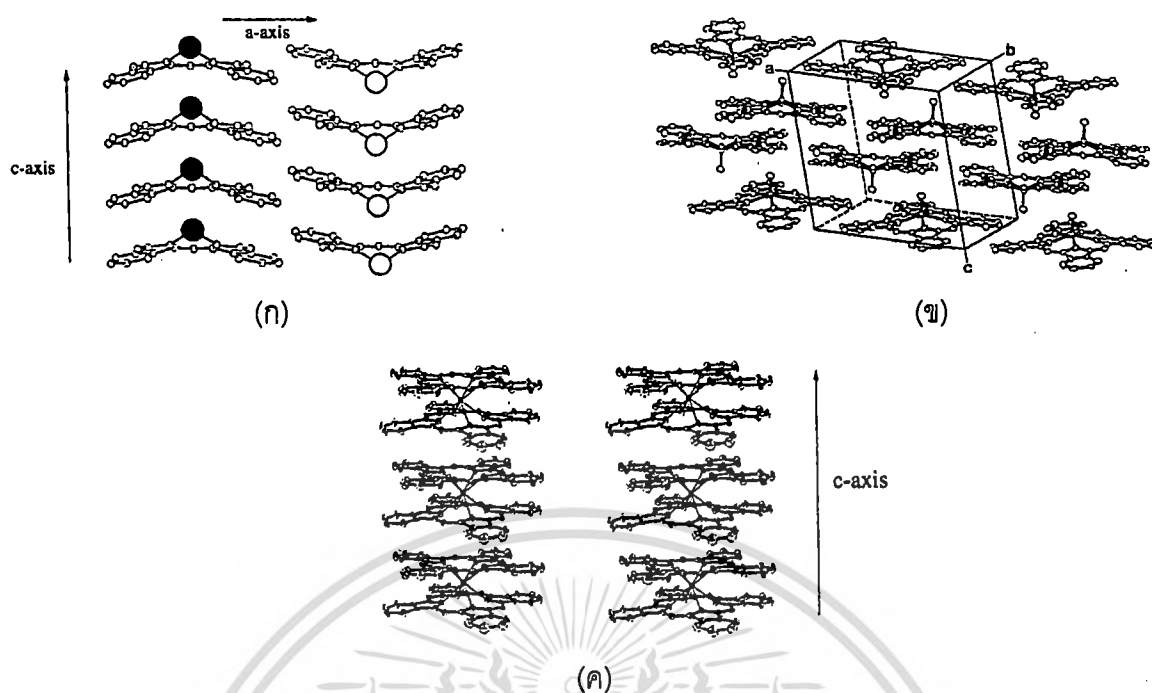
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลึก (Crystalline state) ที่ต่างกัน สำหรับสารในตระกูล Pc จะสามารถแบ่งโครงสร้างทางผลึกออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆคือ Planar MPcs , Non-planar MPcs และ Lanthanide sandwich complexes (MPc<sub>2</sub>)

ตารางที่ 2.1 การจับตัวของ Phthalocyanine กับ โลหะชนิดต่างๆ

Atomic Number	Element(symbol)	Metal Oxidation State	Abbreviation
1	Hydrogen(H)	1+	H <sub>2</sub> Pc
3	Lithium(Li)	1+	Li <sub>2</sub> Pc
4	Beryllium(Be)	2+	BePc
5	Boron(B)	3+	B-sub-Pc
11	Sodium(Na)	1+	Na <sub>2</sub> Pc
12	Magnesium(Mg)	2+	MgPc
13	Aluminium(Al)	3+	AlPc
14	Silicon(Si)	4+	SiPc
15	Phosphorus(P)	3+	PPc
19	Potassium(K)	1+	K <sub>2</sub> Pc
20	Calcium(Ca)	2+	CaPc
21	Scandium(Sc)	3+	ScPc,ScPc <sub>2</sub>
22	Titanium(Ti)	3+,4+	TiPc
23	Vanadium(V)	3+,4+	VPc
24	Chromium(Cr)	2+,3+	CrPc
25	Manganese(Mn)	2+	MnPc
26	Iron(Fe)	2+,3+	FePc
27	Cobalt(Co)	2+,3+	CoPc
28	Nickel(Ni)	2+	NiPc
29	Copper(Cu)	2+	CuPc
30	Zinc(Zn)	2+	ZnPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

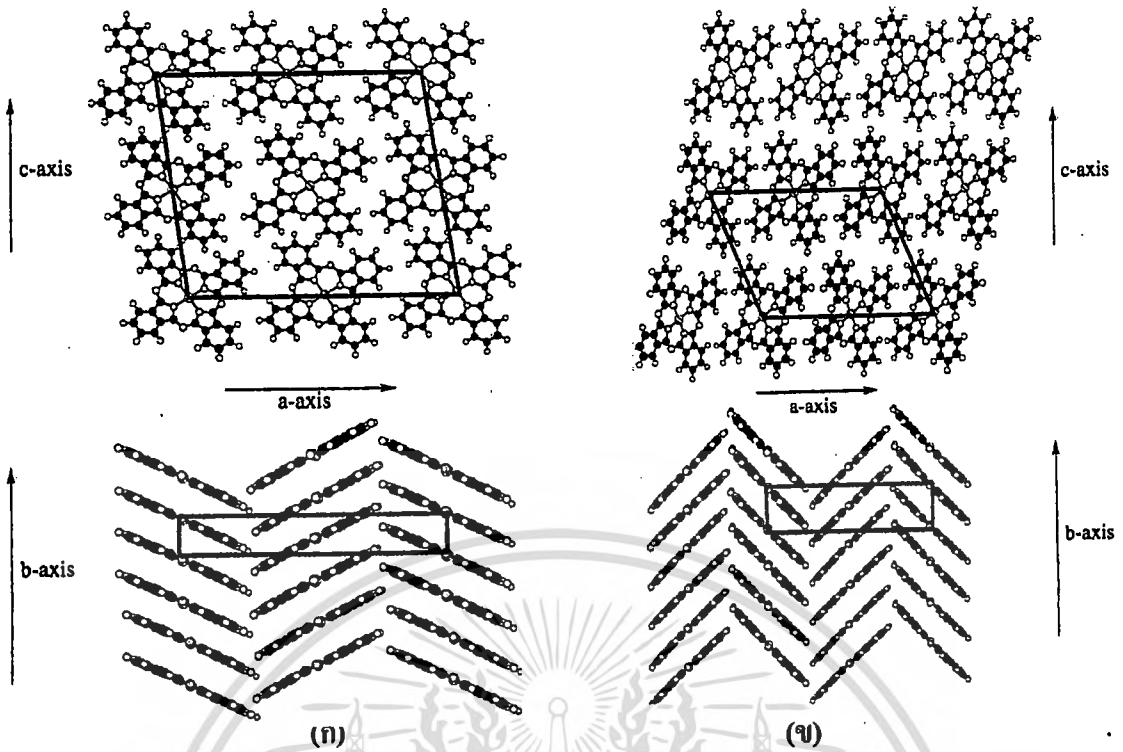


รูปที่ 2.22 โครงสร้างของ ( ก ) Planar MPcs ( ข ) Non-planar MPcs และ (ค) Lanthanide sandwich complexes (MPc<sub>2</sub>)

สำหรับสาร MPcs เช่น CuPc, FePc, NiPc, ZnPc จะมีโครงสร้างที่จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs ซึ่งจากการรายงานพบว่าจะมีโครงสร้างผลึก (Polymorphism) ที่แตกต่างกันจำนวน 9 รูปแบบ แต่มีเพียง 2 โครงสร้างที่ได้ศึกษาถึงรูปแบบของโครงสร้างผลึก และ Atomic coordinate คือแบบ  $\alpha$ -phase กับแบบ  $\beta$ -phase

สำหรับโครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบ โมโนคลินิก (monoclinic) มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 4 โมเลกุล ในโครงสร้างมีขนาดของแกน  $a = 25.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8 \text{ \AA}$  และ  $c = 23.9 \text{ \AA}$  มีมุม  $\beta = 92^\circ$  โครงสร้างแบบ  $\beta$ -phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบ โมโนคลินิก มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 2 โมเลกุล ในโครงสร้างมีขนาดของแกน  $a = 19.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.8 \text{ \AA}$  และ  $c = 14.6 \text{ \AA}$  มีมุม  $\beta = 120^\circ$

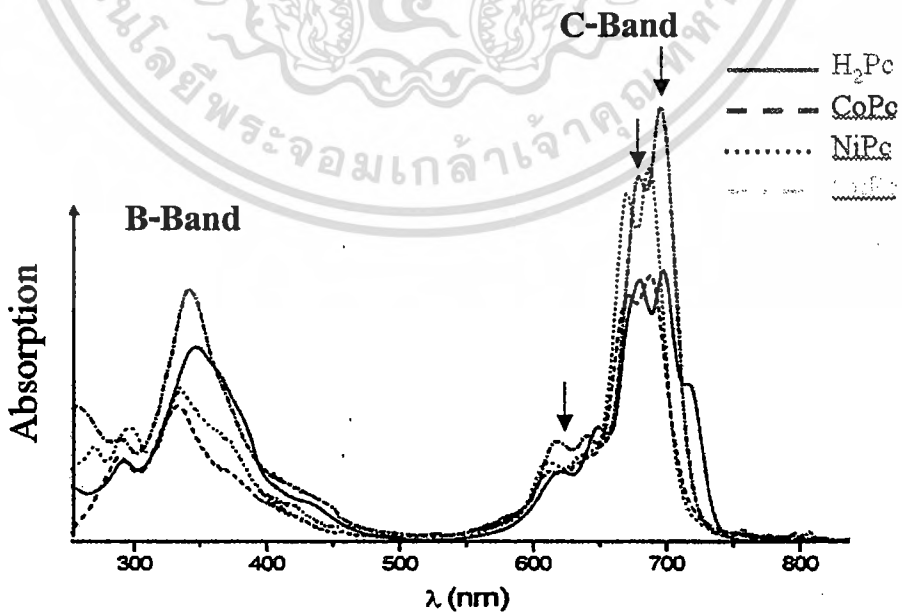
โครงสร้างแบบ  $\beta$ -phase จะมีความเสถียรต่อความร้อนและทางเคมีมากกว่าโครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase สำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก metastable  $\alpha$ -phase ทำได้โดยการให้ความร้อนแก่  $\alpha$ -phase ที่มากกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยอาจจะเป็นการให้ความร้อนในขณะที่ทำการเตรียมฟิล์มบางหรืออาจจะเป็นการแอนนัล (Anneal) แก่ฟิล์มบางโครงสร้าง  $\alpha$ -phase ก็จะทำให้ฟิล์มบางกลายเป็นโครงสร้างแบบ  $\beta$ -phase [19]



รูปที่ 2.23 โครงสร้างของ Pc แบบ (ก)  $\alpha$  - phase (ข)  $\beta$  - phase

2.4.2.2 สมบัติทางแสงของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

โดยทั่วไปแล้วสารในกลุ่ม MPc จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงสีน้ำเงินหรือสีเขียวแดง ซึ่งจากสมบัตินี้จะถูกนำไปใช้ในงานทางด้าน pigment และ dye นอกจากนี้สารในกลุ่มนี้ยังมีสมบัติเป็น Nonlinear optical properties อีกด้วย[14] ซึ่งได้จากรายงานการวิจัยของ Nalwa และ shirk [15, 16]



รูปที่ 2.24 การดูดกลืนแสงของสารตระกูล Pc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สาร MPc จะมีแถบการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็น (Visible absorption spectrum) ดังรูป 2.24 ซึ่งจะมีค่าการดูดกลืนที่สูง (Strong absorption) ในช่วง 600 ถึง 750 นาโนเมตร เรียกช่วงความยาวคลื่นนี้ว่า Q-band และในช่วง 300 ถึง 400 นาโนเมตร เรียกช่วงความยาวคลื่นนี้ว่า B-band หรือ Soret Band

สำหรับช่วง Q-Band ซึ่งมีระดับพลังงานที่ต่ำ ถูกอธิบายได้โดย Schaffer et al.(1973) ว่าเป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้น  $\pi$  ไปยังระดับ  $\pi^*$  ( $\pi - \pi^*$  transition) ซึ่งจะเป็นการเปลี่ยนแปลงจากชั้น Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) ไปยังชั้น Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) (Gouterman,1977) ในบริเวณของ phthalocyanine macrocycle

สำหรับช่วง B-Band หรือ Soret Band ได้ถูกอธิบายโดย Edward และ Gouterman (1970) ว่าสำหรับในช่วงแสงที่เป็นช่วง ultraviolet จะเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานจากชั้นของ  $\pi$  ไปยังระดับของ d band ( $\pi - d$  transitions) ของอะตอมโลหะที่เป็นแกนกลางของสาร Pc โดยปกติแล้ว B-Band จะมีค่าอยู่ระหว่าง 4.5 eV ถึง 5.7 eV

สมบัติการดูดกลืนแสงที่ต่างกัน ของสารตระกูล Pcs สามารถอธิบายได้โดยทฤษฎี exciton coupling (Kasha et al , 1965 และ Wright , 1995) ซึ่งในทฤษฎีนี้จะอาศัยพื้นฐานของอันตรกิริยาระหว่างการเปลี่ยนระดับของโมเมนต์ (Transition moment) ของโมเลกุลที่อยู่ติดกัน (Adjacent molecules) หรือ Dimmer interaction และได้อธิบายเพิ่มเติม โดยการรวมอันตรกิริยาของโมเลกุลที่ซ้อนกันอยู่ (Fujiki , 1988) ซึ่งอันตรกิริยาดังกล่าวจะแปรผันกับขนาดของ Transition moment ที่ตกค้างอยู่ในระนาบของวง Pc

#### 2.4.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

สมบัติทางไฟฟ้าของสารในกลุ่ม MPc จะพิจารณาจากปรากฏการณ์การนำไฟฟ้าของสารกลุ่ม Pc ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวได้ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรกโดย Eley (1948) และ Vartanian (1948)

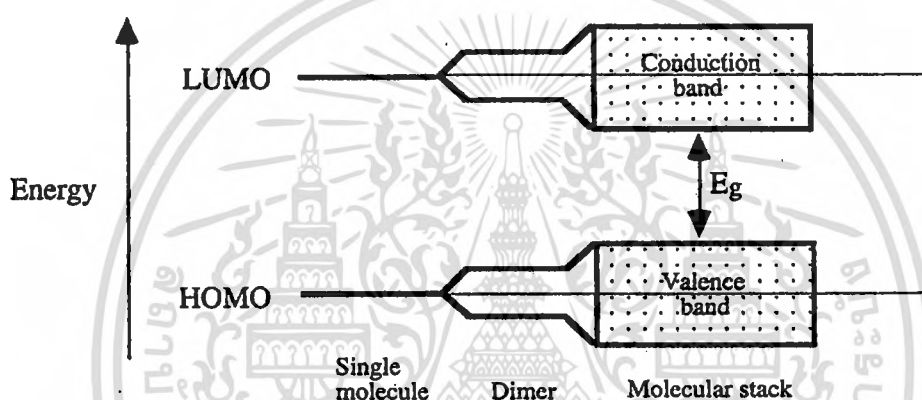
##### - พิจารณาสภาพทางไฟฟ้าของสาร Intrinsic Pc

การนำไฟฟ้า (Electronic conductivity) ของสาร จะแสดงถึงการเคลื่อนที่ของประจุที่เคลื่อนผ่านหน้าตัดในหนึ่งหน่วยเวลาต่อการให้สนามไฟฟ้าภายนอก

สำหรับทฤษฎีของ Band theory ที่ปกติใช้อธิบายการนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการอธิบายการนำไฟฟ้าในสารอินทรีย์ โดย Wright (1995) และ Simon (1985) ซึ่งสำหรับในผลึกของโมเลกุล ชั้น Valence band จะแทนโดยเป็น Highest Occupied Molecular Orbitals (HOMO) และ Conduction band จะแทนโดยเป็น Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) ซึ่งสำหรับสารอินทรีย์ทั่วไปแล้วช่องว่างของระดับพลังงานจะมีค่าที่แคบประมาณ 0.01eV – 0.1 eV เนื่องจากไม่มีการซ้อนทับของโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียงกัน ทำให้ค่าความคล่องตัวของพาหะมีค่าน้อย

สำหรับการพิจารณาพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารกลุ่ม Pc เท่าที่ได้มีการรายงานในปีค.ศ. 1974 โดย Usov and Benderskii จะมีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 2 eV ค่าความนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature conductivity) อยู่ในช่วง  $10^{-14} - 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$  นอกจากนี้ในการทำนายพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์ จะพบว่าสมบัติทางการนำไฟฟ้าจะขึ้นกับพลังงานความร้อนที่ทำให้ไอเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนย้ายระหว่างโมเลกุลของสาร Pc ที่อยู่ใกล้เคียงกัน และขึ้นกับความยากง่ายของการเกิดออกซิเดชันและการเกิดรีดักชันของสารอีกด้วย ซึ่งอาจประมาณค่าแถบพลังงานของสาร Pc โดยใช้ผลต่างของ Half-wave oxidation ( $E_{1/2}^{ox}$ ) และ Half-wave reduction ( $E_{1/2}^{red}$ ) ตามสมการที่ 2.16

$$E_g = E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red} \quad (2.16)$$

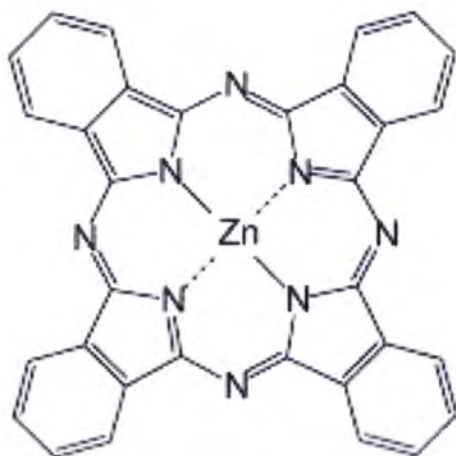


รูปที่ 2.25 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน

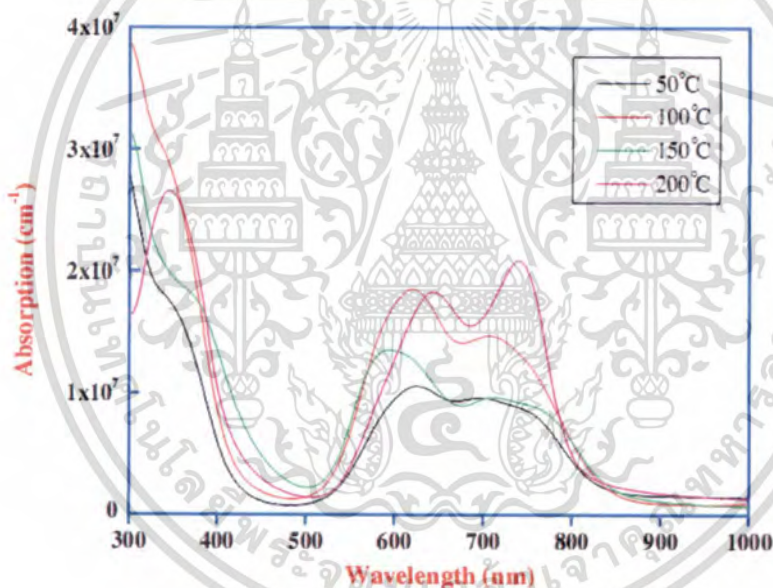
### 2.4.3 สมบัติของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์

สารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์เป็นสารที่มีความสำคัญสารหนึ่งในจำพวกสารอินทรีย์จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs และมีอะตอมของซิงค์เป็นธาตุโลหะในโครงสร้างโมเลกุล โดยสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์เป็นที่รู้จักกันมานานในฐานะสีย้อมที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ปัจจุบันสารชนิดนี้ได้กลายมาเป็นวัสดุที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น โฟโตโวลตาอิก, เซลล์แสงอาทิตย์, ตัวเก็บข้อมูลทางแสง, เซนเซอร์ทางเคมี, แก๊สเซนเซอร์ เป็นต้น และข้อดีของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ คือมีการเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ง่าย โดยมีลักษณะเป็นสีน้ำเงิน มวลโมเลกุลมีค่าเท่ากับ 577.92 กรัมต่อโมล มีสูตรโครงสร้างทางเคมี  $C_{32}H_{16}N_8Zn$  (มีโลหะสังกะสีตรงกลาง) ดังแสดงในรูปที่ 2.26[17] ดูคลื่นพลังงานแสงได้มากที่สุดที่ความยาวคลื่น 674 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.27[17] และตารางที่ 2.2 [17]แสดงสมบัติทางกายภาพของ ZnPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.26 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์



รูปที่ 2.27 แสดงช่วงการดูดกลืนพลังงานของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์ที่ความหนา 300 nm โดยให้อุณหภูมิต่างๆแก่ฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

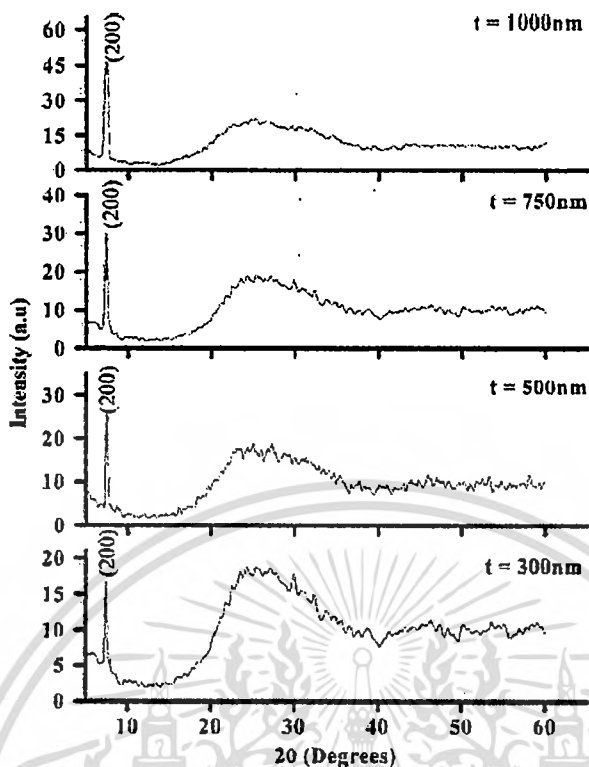
ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์

Common Name	Zinc Phthalocyanine
Other Names	Pyridine
CAS Number	14320-04-8
Energy level at LUMO	3.34 eV
Energy level at HOMO	5.28 eV
Energy Gap	1.94 eV
Solubility in Water	Insoluble
Absorption Maximum	674 nm
Color	Dark Blue
Chemical formula	$C_{32}H_{16}N_8Zn$
Molecular Weight	577.92 g/mol

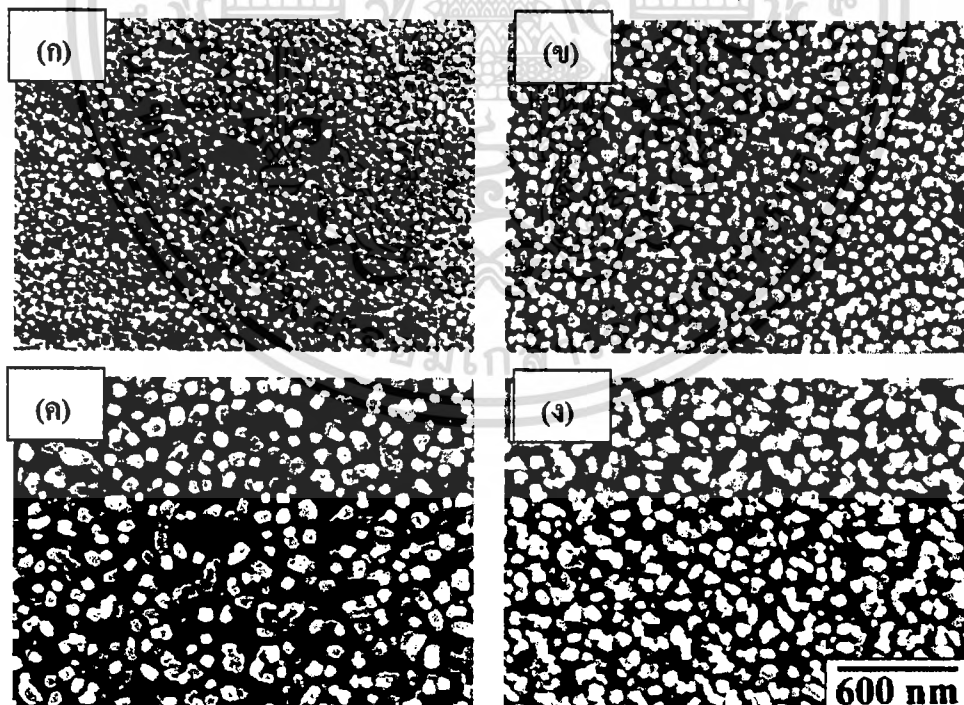
#### 2.4.3.1 สมบัติทางโครงสร้างของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์

จากรายงานวิจัยต่างๆ เกี่ยวกับการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ จะพบว่า มีโครงสร้างที่สำคัญอยู่ 2 โครงสร้าง คือแบบ  $\alpha$  - phase กับ แบบ  $\beta$  - phase ซึ่ง S. Senthilarasu และคณะ[19] ได้ทำการวิจัยในเรื่องของการเตรียมฟิล์มบางโครงสร้างนาโนของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ ซึ่งทำการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนโดยฟิล์มบางที่ได้มีความหนา ตั้งแต่ 300, 500, 750 และ 1,000 นาโนเมตร โดยฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) บนระนาบ (200) มียอดการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta = 7.32, 10.30, 22.68, 38.76$  และ  $46.28$  องศาตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.28 และมีขนาดของผลึก (Crystallite size:D) เป็น 56.4, 91.7, 98.6 และ 109.7 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 2.29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



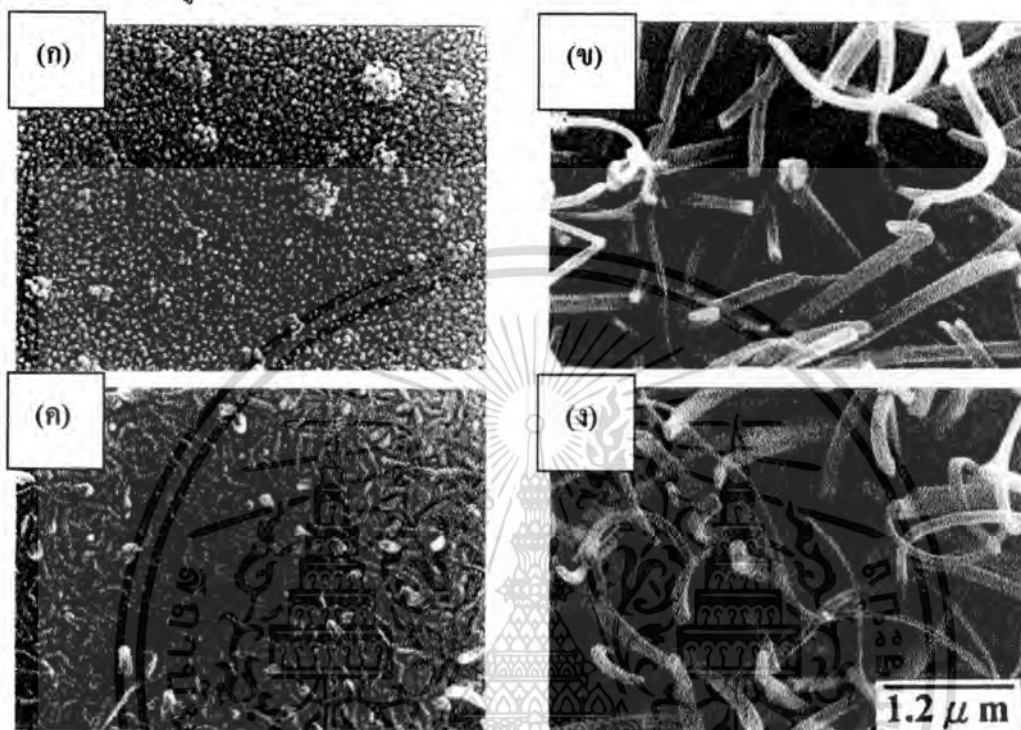
รูปที่ 2.28 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์ฟทาไลต์ไฮยาไนด์ที่ความหนาต่างๆกัน ซึ่งเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิห้อง



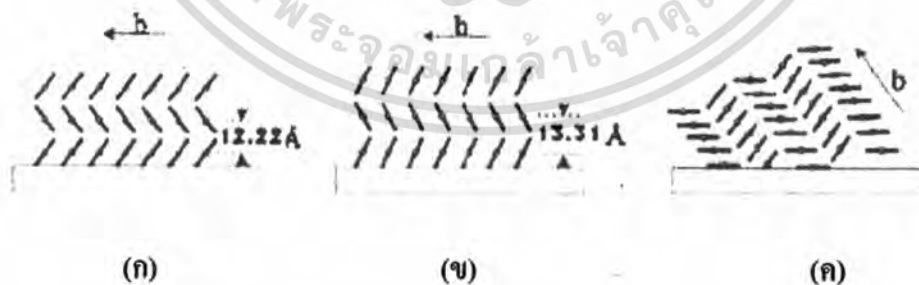
รูปที่ 2.29 แสดงผลของความหนาที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิจัย[19]ได้ทำการวิจัยในเรื่องของอุณหภูมิที่มีผลต่อความเป็นผลึกของฟิล์มบาง พบว่าเมื่อมีการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับ ( $T_s$ ) ภาพถ่ายพื้นผิวมีลักษณะเป็นแท่ง(rod) หรือขนแมว (whisker) ดังแสดงตามรูปที่ 2.30 ซึ่งอธิบายได้โดยการที่ระนาบโมเลกุลสารอินทรีย์มีการจัดเรียงตัวที่ทำให้ระนาบในแกน b ของผลึกมีทิศทางไปในแนวที่จะตั้งฉากกับพื้นผิวของฐานรองรับดังแสดงรูปแบบจำลองในรูปที่ 2.31



รูปที่ 2.30 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnPc

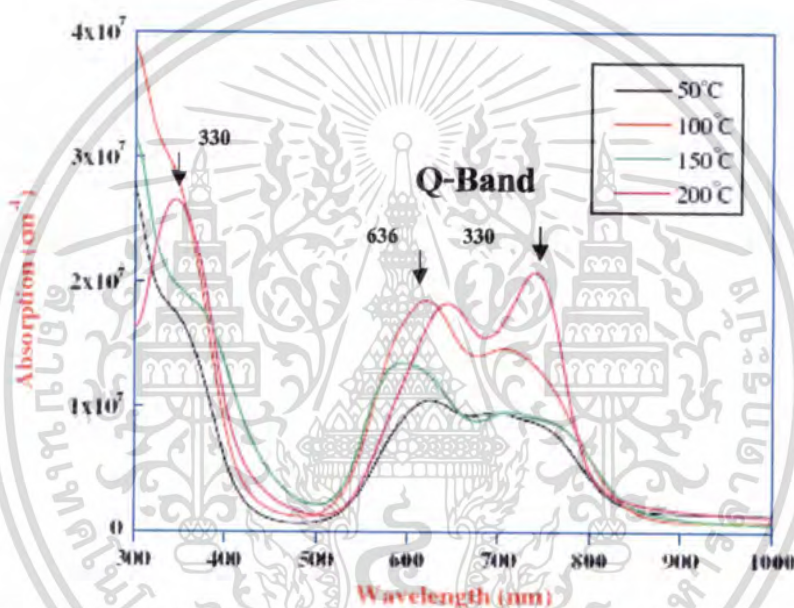


รูปที่ 2.31 การจัดรูปแบบของโมเลกุลสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์บนฐานรองรับเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ (ก)  $T_s$ =อุณหภูมิห้อง (ข)  $T_s$  เพิ่มจาก 373K เป็น 473K อย่างช้าๆ (ค)  $T_s$ =473K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.4.3.2 สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ซิงค์ททาโลไซยาไนน์

คณะผู้วิจัยดังกล่าว[19] ได้วัดสเปกตรัมการดูดกลืนของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์ททาโลไซยาไนน์ที่ความหนาฟิล์ม 300 นาโนเมตร โดยเพิ่มอุณหภูมิให้ฐานรองรับ แสดงดังรูปที่ 2.32 ช่วงของการดูดกลืนสองช่วงคือในช่วง Q Band และ B Band และสามารถสรุปถึงยอดการดูดกลืนที่มีค่าสูงสุดเท่ากับ 690 นาโนเมตร และ 330 นาโนเมตร ตามลำดับ และยังพบว่าในขณะฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์ททาโลไซยาไนน์มีโครงสร้างแบบ  $\alpha$  - phase จะได้รับการดูดกลืนสูงสุดอยู่ที่ 620 นาโนเมตร และ 696 นาโนเมตร เมื่อฐานรองรับมีอุณหภูมิสูงขึ้น โครงสร้างฟิล์มจะเปลี่ยนเป็น  $\beta$  - phase จะได้รับการดูดกลืนสูงสุดเป็น 636 นาโนเมตรและ 736 นาโนเมตร



รูปที่ 2.32 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์ซิงค์ททาโลไซยาไนน์ความหนา 300 nm ขณะให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับด้วยค่าต่าง ๆ กัน

## 2.5 หลักการระเหยสาร

กระบวนการระเหยสารตั้งต้นแล้วไปตกกระทบแล้วเกิดเป็นฟิล์มบนฐานรองรับที่ต้องการจะเป็นกระบวนการเตรียมฟิล์มบางที่ง่ายที่สุด โดยจะมีกระบวนการคือจะนำสารตั้งต้นที่ต้องการจะทำการระเหย ไม่ว่าจะเป็นของแข็งหรือของเหลว แล้วให้พลังงานความร้อนแก่สารดังกล่าวจนกลายเป็นไอ โดยกระบวนการดังกล่าวจะรวมทั้งกระบวนการที่ของแข็งเปลี่ยนรูปไปเป็นไอ (Sublimation) โดยตรง ซึ่งไอที่ได้จากการระเหยดังกล่าว จะมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิของแหล่งกำเนิดของการระเหยสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.5.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของการระเหยสาร

วิธีการระเหยสารโดยการทำให้เป็นไอ เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางที่เก่าแก่ที่สุดวิธีหนึ่ง โดยได้ถูกนำเสนอโดย Faraday [20] ในปี ค.ศ. 1857 , Nahrwold [21] ในปี ค.ศ. 1887 และ Kundt [22] ในปี ค.ศ. 1888 ซึ่งในการพิจารณากระบวนการของการระเหยสาร สารจะเริ่มจากการพิจารณาสมการของ Clausius-Clapeyron เพื่อทำการคำนวณหาสถานะสมดุลของความดันไอของสาร และเรายังต้องพิจารณาอันตรกิริยาทางเทอร์โมไดนามิกส์ระหว่างเบ้าหลอมกับสารตั้งต้น ซึ่งจากการพิจารณาข้างต้นจะทำให้เราทราบสมดุลของสถานะไอของสารและอัตราส่วนการผสมของการเกิดเป็นฟิล์มบาง (Formation of stoichiometric film) นอกจากนี้อันตรกิริยาทางเคมีระหว่างสารที่สถานะก๊าซกับพื้นผิวของวัสดุก็จะมีส่วนสำคัญในการพิจารณาผลการระเหยของฟิล์มบาง

#### 2.5.1.1 เงื่อนไขสมดุลของการเปลี่ยนเฟสในระบบที่มีองค์ประกอบเดียว [23]

การเปลี่ยนเฟสคือการที่เกิดเป็นฟิล์มบางบนพื้นผิวของฐานรองรับที่เป็นของแข็ง โดยระบบที่มีองค์ประกอบเดียวคือระบบที่มีเฟสสองเฟสคือ  $\alpha$  และ  $\beta$  อยู่ในสภาวะที่ระบบอยู่ในสถานะสมดุล ซึ่งจะมีอุณหภูมิของระบบที่ค่าอุณหภูมิค่าหนึ่ง ที่ให้ค่าความดันเป็นไปตามกฎเฟสของกิปป์ส (Gibbs phase rule) ซึ่งในเงื่อนไขดังกล่าวสารที่อยู่ในสถานะเฟส  $\alpha$  คือสารที่อยู่ในสถานะของแข็งหรือของเหลวและในสถานะเฟส  $\beta$  คือสารที่อยู่ในสถานะไอ ซึ่งในระบบจะอยู่ในสถานะสมดุลคือจะไม่มีผลความต่างระหว่างอุณหภูมิภายในระบบ และค่าความดันภายในระบบจะมีค่าไม่แตกต่างกัน เราจะสมมติให้อะตอมของสาร สามารถเปลี่ยนเฟสจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งได้ ซึ่งเราจะพิจารณาเงื่อนไขของสภาวะสมดุลของกระบวนการดังกล่าวได้เป็นขั้นตอนต่อไปนี้

พลังงานอิสระทั้งหมดของกิปป์ส (Total Gibbs free energy) หรือ  $G$  ของระบบคือ

$$G = n^\alpha G^\alpha + n^\beta G^\beta \quad (2.17)$$

เมื่อ  $G^\alpha$  และ  $G^\beta$  คือพลังงานอิสระของกิปป์สต่อโมล (Gibbs free energy per mole) ของเฟส  $\alpha$  และ  $\beta$  ตามลำดับ สำหรับ  $n^\alpha$  และ  $n^\beta$  คือจำนวนโมลของเฟส  $\alpha$  และ  $\beta$  เนื่องจากเรากำหนดให้ระบบที่พิจารณาว่าเป็นระบบปิดทำให้ผลรวมจำนวนโมลดังกล่าวมีค่าคงที่

$$n^\alpha + n^\beta = \text{constant} \quad (2.18)$$

และ

$$dn^\alpha + dn^\beta = 0 \quad (2.19)$$

ซึ่งจากสมการ 2.19 จะแสดงว่าผลของการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของอะตอมในระบบดังกล่าว จะทำให้ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเป็นศูนย์เสมอ ดังนั้นจะไม่มี的增加หรือลดลงของ

เอกสารถือเป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่สามารถนำออกเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากมหาวิทยาลัยได้

จำนวน โมลในระบบ ซึ่งผลทั้งหมดของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปส์ ( $G$ ) จะเท่ากับการเปลี่ยนแปลงจากจำนวนเล็กๆ ของเฟส  $\alpha$  และ  $\beta$  ที่ค่าอุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะหาได้จากการหาอนุพันธ์ของสมการ 2.20

$$dG = dn^\alpha G^\alpha + dn^\beta G^\beta + n^\alpha dG^\alpha + n^\beta dG^\beta \quad (2.20)$$

จากความสัมพันธ์ของกิปส์และดูเฮม (Gibbs-Duhem relationship) จะได้ว่าพลังงานอิสระของกิปส์เป็นปริมาณเชิงกว้างสำหรับในแต่ละเฟส (Extensive quantity for each phase) ดังนั้นเราจะสามารถรวมเฟส  $\alpha$  และ  $\beta$  ได้ตามความสัมพันธ์

$$0 = n^\alpha dG^\alpha + n^\beta dG^\beta \quad (2.21)$$

ดังนั้น โดยใช้สมการที่ 2.21 จะเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$dG = dn^\alpha G^\alpha + dn^\beta G^\beta = (G^\alpha - G^\beta) dn^\alpha \quad (2.22)$$

ดังนั้นจะพบว่าพลังงานอิสระของกิปส์จะมีค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขสมดุล ทำให้ได้ว่า

$$dG = 0 \quad (2.23)$$

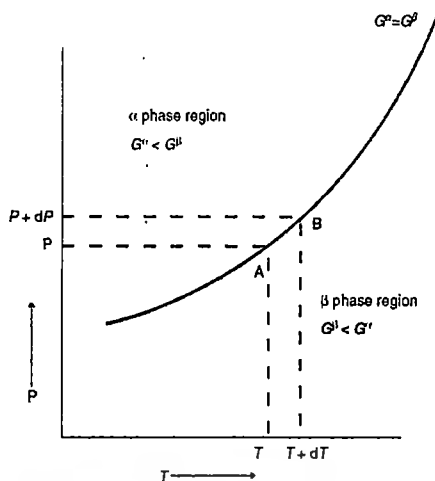
และ

$$G^\alpha = G^\beta \quad (2.24)$$

ภายใต้เงื่อนไขสมดุล เมื่อเฟสทั้งสองอยู่ในสภาวะสมดุล ค่าอุณหภูมิจะไม่มีเปลี่ยนแปลงที่ค่าความดันค่าหนึ่ง โดยค่าอุณหภูมิของระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เมื่อเฟสใดเฟสหนึ่งในระบบหายไปอย่างสมบูรณ์ (The phase completely disappears)

### 2.5.1.2 สมการของ Clausius-Clapeyron

ในระบบที่มีองค์ประกอบเดียวที่มีเฟสสอง จะมีค่า Degree of freedom เป็นหนึ่ง ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Gibbs phase ดังนั้นการที่ทำให้ระบบอยู่สภาวะสมดุล จะต้องทำให้ค่าความดันและอุณหภูมิอยู่ที่ค่าที่เหมาะสม ซึ่งสมการของ Clausius-Clapeyron จะใช้สำหรับการหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง โดยยังทำให้ระบบยังอยู่ในสภาวะสมดุลแบบสองเฟสในระบบที่มีองค์ประกอบเดียว [23]



รูปที่ 2.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของระบบแบบองค์ประกอบเดียวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส

ดังนั้นพลังงานอิสระของ Gibbs ของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ซึ่งเราสามารถเขียนเงื่อนไขสมดุลได้ในรูปสมการคือ

$$G^\alpha(T, P) = G^\beta(T, P) \quad (2.25)$$

ถ้าเราเขียนกราฟระหว่าง อุณหภูมิและความดันดังรูปที่ 2.33 จะได้ว่าสำหรับบริเวณที่เหนือกว่าเส้น  $G^\alpha(T, P) < G^\beta(T, P)$  เฟส  $\alpha$  จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบริเวณที่ต่ำกว่าเส้นดังกล่าว เฟส  $\beta$  จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบนเส้นกราฟนั้นจะเป็นจุดที่เฟสทั้งสองคือ  $\alpha$  และ  $\beta$  จะเป็นเส้นที่แสดงว่าเฟสทั้งสองอยู่ในสถานะสมดุลและมีค่าพลังงานอิสระของ Gibbs เท่ากัน ซึ่งจากรูปที่ 2.33 เราจะเรียก  $\alpha$  ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำและเรียก  $\beta$  ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง

เมื่อพิจารณาจุด A และจุด B ที่อยู่ใกล้เคียงกันบนเส้นสมดุลในกราฟ โดยจุด A จะเป็นจุดที่สอดคล้องกับอุณหภูมิ  $T$  และความดัน  $P$  ในขณะที่จุด B จะสอดคล้องกับอุณหภูมิ  $T+dT$  และความดัน  $P+dP$  ดังนั้นเราจะได้สมการของสถานะสมดุลคือ

$$G^\alpha(T + dT, P + dP) = G^\beta(T + dT, P + dP) \quad (2.26)$$

เมื่อทำการลบสมการ (2.26) ด้วยสมการ (2.25) เราจะได้ว่า

$$dG^\alpha = dG^\beta \quad (2.27)$$

แต่จากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$dG^\alpha = V^\alpha dP - S^\alpha dT = dG^\beta = V^\beta dP - S^\beta dt \quad (2.28)$$

ซึ่งจะสามารถเขียนในรูปอย่างง่ายได้เป็น

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta S^{\alpha/\beta}}{\Delta V^{\alpha/\beta}} \quad (2.29)$$

สมการข้างต้นจะเรียกว่าสมการ Clapeyron โดยที่

$$T(S^\beta - S^\alpha) = H^{\alpha/\beta} \equiv H^\beta(T, P) - H^\alpha(T, P) \quad (2.30)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในเอนทัลปี  $\Delta H^{\alpha/\beta}$  จะแสดงว่าระบบเกิดการดูดกลืน ( $\Delta H^{\alpha/\beta} > 0$ ) หรือปลดปล่อยความร้อนออกมา ( $\Delta H^{\alpha/\beta} < 0$ ) เมื่อเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก  $\alpha$  เป็น  $\beta$  ซึ่งการเปลี่ยนเฟสดังกล่าว จะเป็นผลของการเปลี่ยนแปลงสมบัติของระบบอย่างชัดเจน คือเป็นผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและเอนทัลปีของระบบ การกระจายของความร้อนที่ลดลงนั้นจะถูกจำกัดโดยผลของอัตราของไอระเหยทางกายภาพ (Rate of physical vapor deposition) ต่อความไวทางความร้อนของวัสดุ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรจะส่งผลไปถึงความเครียดที่เกิดในฟิล์มบางที่ทำการปลูกและความพรุน (Porosity) ของฟิล์ม โดยในกระบวนการระเหยสารจะมีพลังงานของอะตอมที่ตกกระทบฐานรองรับมีค่าน้อยกว่า 0.5 eV และความร้อนที่ใช้ในการระเหยมากกว่า 5 eV ซึ่งจะพบพลังงานที่ใส่ให้ในการระเหยสาร มีค่ามากกว่าพลังงานจลน์ของอะตอมที่ตกกระทบฐานรองรับ ดังนั้นค่าอุณหภูมิของฐานรองรับ จะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะขึ้นกับกลุ่มของอะตอมที่ทำหน้าที่คล้ายกับฐานรองรับและค่าการถ่ายเททางความร้อนของฐานรองรับ ทำให้เราสามารถเขียนสมการ Clapeyron ในรูปสมการคือ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{T\Delta V^{\alpha/\beta}} \quad (2.31)$$

ซึ่งจากสมการ 2.31 เมื่อ  $\alpha$  คือเฟสที่สารเกิดการกลั่นตัวซึ่งจะได้ว่า

$$\begin{aligned} \Delta H^\alpha &= H^\alpha(T, P) - H^{0,\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}) \cong 0 \\ \Delta S^\alpha &= S^\alpha(T, P) - S^{0,\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}) \cong 0 \\ \Delta V^\alpha &= V^\alpha(T, P) - V^{0,\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}) \cong 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

โดยค่าด้านขวามือที่เป็นศูนย์ คือการที่ปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารในสถานะมาตรฐาน (Standard state) เช่น สารบริสุทธิ์ชนิดหนึ่งที่มีความดันหนึ่งบรรยากาศและที่อุณหภูมิที่สนใจค่าหนึ่ง สำหรับสถานะใดที่เป็นไปตามกฎของก๊าซอุดมคติ ค่าเอนทัลปีจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะเขียนได้เป็น

$$\Delta H^\beta = H^\beta(T, P) - H^{0,\beta}(T, P = 1 \text{ atm}) = 0 \quad (2.33)$$

สำหรับค่าเอนโทรปีของก๊าซอุดมคติจะเป็นค่าที่ขึ้นกับความดันซึ่งเขียนได้เป็น

$$\Delta S^\beta = S^\beta(T, P) - S^{0,\beta}(T, P = 1 \text{ atm}) \quad (2.34)$$

ในกรณีของก๊าซอุดมคติ ที่มีอุณหภูมิต่ำที่ค่าหนึ่ง จากการใช้ความสัมพันธ์ของ Maxwell จะเขียนได้เป็น

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = - \frac{R}{P} dP = -R d(\ln P) \quad (2.35)$$

ดังนั้น

$$\Delta S^\beta = \int_{T, P=1atm}^{T, P} dS = - \int_{P=1}^{P=P} R d(\ln P) = -R \ln(P/1) \quad (2.36)$$

เมื่อ  $P = (P/1atm)$  คือ ขนาดของความดันต่อหนึ่งความดันบรรยากาศ สำหรับการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร จะสามารถใช้ในการประมาณคือ

$$\begin{aligned} \Delta V^{\alpha/\beta} &= V^\beta(T, P) - V^\alpha(T, P) \cong V^\beta(T, P) - V^{0,\alpha}(T, P = 1atm) \\ &\cong V^\beta(T, P) \end{aligned} \quad (2.37)$$

ซึ่งปริมาตรของเฟสที่เกิดการกลั่นตัว จะมีขนาดที่น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของเฟสที่เป็นไอ ทำให้สามารถละทิ้งได้ โดยปกติปริมาตรของก๊าซอุดมคติจำนวน 1 โมล ที่อุณหภูมิมาตรฐาน (273.16 K) และความดันมาตรฐาน ( $1.01325 \times 10^5$  Pa) คือ  $22.41410 \text{ m}^3/\text{mol}$

เมื่อทำการแทนปริมาตรจากกฎของก๊าซอุดมคติ และการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีจากสมการ (2.36) และ (2.31) ดังนั้นจะได้สมการเป็น

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{RT^2} \quad (2.38)$$

เพราะฉะนั้น

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{RT^2} \quad (2.39)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} \Delta H^{\alpha/\beta} &= H^\beta(T, P) - H^\alpha(T, P) \cong H^{0,\beta}(T, P = 1atm) - H^{0,\alpha}(T, P = 1atm) \\ &= \Delta H^{0,\alpha/\beta} \end{aligned} \quad (2.40)$$

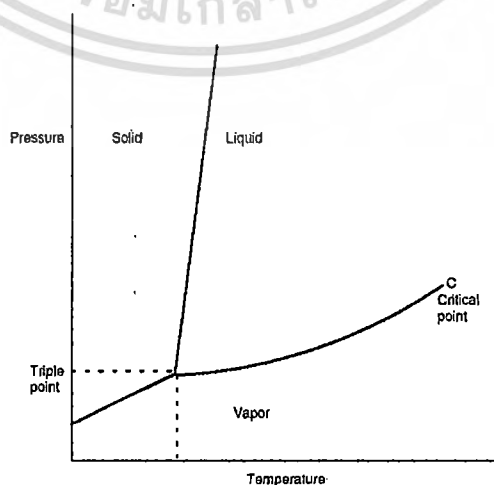
สมการที่ 2.40 คือสมการ Clausius-Clapeyron ซึ่งสมการดังกล่าวจะอธิบายการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่งภายใต้เงื่อนไขที่กำหนด โดยจะละทิ้งผลของความดันที่ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี  $\Delta H^{\alpha/\beta}$  ที่สัมพันธ์กับความดันบรรยากาศ

รูปที่ 2.34 แสดงเฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว ในแกนนอนจะเป็นค่าอุณหภูมิและแกนตั้งเป็นค่าความดัน โดยค่าเอนทัลปี (Enthalpy) ของการระเหยของแข็งจะมีค่ามากกว่าค่าเอนทัลปีของการระเหยของเหลว ดังนั้นความชันของเฟสไดอะแกรมระหว่างสถานะสมดุลระหว่างของแข็งจะมีค่ามากกว่าความชันของสถานะระหว่างของเหลวและไอ เนื่องด้วยผลต่างของปริมาตรของโมเลกุลระหว่างของแข็งและของเหลว จะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ทำให้ความชันของเส้นกราฟระหว่างความดันและอุณหภูมิจะมีค่าความชันมาก ดังนั้นเราจะสามารถแบ่งเฟสไดอะแกรมออกเป็นสามส่วนหลักๆ คือ ในบริเวณที่เป็นของแข็ง (Solid phase) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ในบริเวณที่เป็นของเหลว (Liquid phase) จะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บริเวณที่เป็นสถานะไอ (Vapor phase) คือบริเวณที่มีความเสถียรที่ความดันต่ำและอุณหภูมิสูง สำหรับบริเวณเส้นแต่ละเส้นในเฟสไดอะแกรม จะเป็นเส้นที่บ่งบอกว่าเป็นบริเวณสมดุลของเฟสทั้งสอง โดยเส้นระหว่างของเหลวและไอจะมีจุดสิ้นสุดที่จุด C เมื่อพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ของเส้นกั้นระหว่างสถานะของเหลวและไอมีค่าลดลงเป็นศูนย์ และทำให้เส้นกั้นระหว่างของเหลวและไอหายไป ทำให้เกิดจุดสมดุลของเฟสทั้งสามมาบรรจบกันที่จุดซึ่งเรียกว่าจุดสามสถานะหรือ Triple point ซึ่งจากเฟสไดอะแกรมจะพบว่าเมื่อความดันของระบบสูญญากาศมีค่าต่ำกว่าค่าความดันที่จุด Triple point แล้วจะทำให้ของแข็งเกิดการกลายเป็นไอ สำหรับของแข็งที่มีหลายรูป (Polymorphic) ในแต่ละเฟสของสารนั้นจะมีความเสถียรที่ค่าความดันและอุณหภูมิค่าหนึ่ง ดังนั้นเราจะสามารถควบคุมการเกิดเฟสของสารนั้นได้จากการควบคุมความดันและอุณหภูมิจากเฟสไดอะแกรมดังกล่าว

สำหรับการถ่ายเทความร้อนจากพลังงานความร้อนไปยังสาร เริ่มจากการให้ความร้อนแก่วัสดุจนกระทั่งที่บริเวณผิวเกิดสถานะไอ แล้วอะตอมหรือ โมเลกุลของสารจะเริ่มกลายเป็นสถานะไอ ซึ่งในการที่โมเลกุลของสารกลายเป็นไอแล้วหลุดออกจากพื้นผิวของวัสดุที่เป็นของแข็งหรือของเหลว นั้น จะมีอันตรกิริยาระหว่างแรงระหว่างโมเลกุล โดยจะต้องมีพลังงานจลน์ที่สอดคล้องกับความเร็วในแนวตั้งฉากของพื้นที่ทำการระเหยมากกว่าค่า  $\Delta H^{\alpha\beta}$  ซึ่งค่าพลังงานจลน์นี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้จำนวน โมเลกุลที่หลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของการกลายเป็นไอมีค่าเพิ่มขึ้น โดยพลังงานความร้อนที่ใส่เข้าไปเพื่อทำให้สารเกิดการระเหยนั่นจะเป็นพลังงานที่ทำให้สารร้อนขึ้นจนถึงจุดที่สารเปลี่ยนรูป ซึ่งจะเป็จุดที่สารเปลี่ยนรูปเป็นไอได้ โดยพลังงานความร้อนที่ป้อนให้กับสารเพื่อให้เกิดการระเหยจะใช้สำหรับกระบวนการต่างๆ เช่น ใช้สำหรับการทำให้ตัววัสดุมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่วัสดุเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นไอ หรือใช้สำหรับค่าความร้อนแฝงสำหรับการเปลี่ยนรูปจากของเหลวที่เกิดการการกลั่นตัวของวัสดุไปยังรูปที่เป็นไอ และเป็นพลังงานที่ใช้ในกระบวนการอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องในการทำให้อะตอมกลายเป็นไอ [23]



รูปที่ 2.34 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.5.2 การระเหยสาร (Evaporation)

คณะผู้วิจัยโดย Hertz [23], Langmuir [24] และ Kundsen [25] ได้ประยุกต์ทฤษฎีจลน์ของก๊าซสำหรับการอธิบายผลของปรากฏการณ์ระเหยสาร (Evaporation phenomenon) โดยจะทำการพิจารณาการระเหยอย่างง่ายได้เป็น

$$M (\text{condensed phase}) = M (\text{gas}) \quad (2.41)$$

โดยอัตราของการที่อะตอมกลายเป็นก๊าซจะเขียนได้เป็น

$$\frac{dN}{dt} = J_v A \quad (2.42)$$

เมื่อ  $J_v$  คือ ฟลักซ์ของโมเลกุลจากพื้นที่ของการระเหยขนาดหนึ่งหน่วยและ  $A$  คือ พื้นที่ผิวของการระเหย โดยเราจะทำการสมมติว่าในการระเหยเป็นไอจะมีเฉพาะสถานะก๊าซเท่านั้น ซึ่งเราจะกำหนดว่า  $J_v^0$  คือฟลักซ์ของไอที่มีอุณหภูมิคงที่ในสุญญากาศหรืออาจสมมติว่าการระเหยดังกล่าวไม่มีไอของสารที่ระเหยย้อนกลับมาที่แหล่งระเหยสาร ถ้าการระเหยดังกล่าวกระทำในบริเวณสิ่งแวดล้อมปิดจะทำให้บางส่วนของไอเกิดการกลั่นตัวบนผิวที่เกิดไอนั้น ในอัตราที่แปรผันกับความหนาแน่นของไอระเหย ( $N/V$ ) และพื้นที่ ซึ่งจะเขียนเป็นสมการได้คือ

$$J_v = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = J_v^0 - k_c \left( \frac{N}{V} \right) \quad (2.43)$$

เมื่อ  $k_c$  คืออัตราการระเหยที่คงที่ สมมติว่า  $k_c$  และ  $J_v^0$  เป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับความหนาแน่นไอ เราจะสามารถทำการอินทิเกรตสมการ (2.43) ได้เป็น

$$J_v = J_v^0 \exp\left(-\frac{k_c A t}{V}\right) \quad (2.44)$$

จะพบว่าในบริเวณที่ค่า  $J_v$  จะมีค่ามากกว่าศูนย์เมื่อค่า  $t$  เข้าใกล้ค่าอนันต์ ซึ่งบริเวณดังกล่าวจะเป็นจุดสมดุลนั่นเอง ดังนั้นในทางทฤษฎีเราจะต้องใช้เวลานานๆ เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล แต่ในทางปฏิบัติการเข้าสู่สภาวะสมดุลจะทำได้โดยการอาศัยความสัมพันธ์อย่างรวดเร็ว ซึ่งจะเขียนเป็นสมการคือ

$$J_v^0 = k_c \left( \frac{N}{V} \right)_{eq} \quad (2.45)$$

ถ้าเราสมมติว่าฟลักซ์ของโมเลกุลที่ตกกระทบบนพื้นผิวคือ

$$k_c \left( \frac{N}{V} \right) = J_I \quad (2.46)$$

เมื่อ  $J_I$  คือฟลักซ์ของโมเลกุล ที่จะมีค่าขึ้นอยู่กับความดัน สำหรับในระบบสมดุลแล้วจะแทนค่าความดันด้วย  $P_E$  ซึ่งจะมีค่าเป็น

$$k_c \left( \frac{N}{V} \right)_{eq} = J_{eq} = J_v^0 \quad (2.47)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการดังกล่าวได้ถูกเสนอโดย Langmuir [24] โดยได้เสนอว่าฟลักซ์ของการระเหย  $J_v^0$  จะมีค่าเท่ากับฟลักซ์ที่อยู่ในสภาวะสมดุลที่มากกระทบ ซึ่งกระบวนการกลั่นตัวและการระเหยจะสามารถพิจารณาได้เป็นสองกระบวนการที่เป็นอิสระต่อกัน โดยจะมีค่าที่เท่ากันที่สภาวะสมดุล โดยฟลักซ์ของการระเหยของโมเลกุลจะมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงจากฟลักซ์ที่สภาวะสมดุล ถ้าการระเหยดังกล่าวเกิดขึ้นในสภาพสุญญากาศ

ระหว่างเงื่อนไขของการระเหยที่สุญญากาศและอยู่ในสภาวะสมดุลนั้น ถ้าเราสมมติว่าโมเลกุลที่มากกระทบเกิดการกลั่นตัว เราจะสามารถเขียนฟลักซ์ของการกลายเป็นไอได้เป็น

$$J_v(\max) = J_{eq} - J_I = (P_E - P)(2\pi mk_B T)^{-1/2} \quad (2.48)$$

จากความสัมพันธ์ข้างต้น จะแสดงให้เห็นถึงค่าอัตราการระเหยที่เป็นไปได้มากที่สุด (Maximum possible evaporation rate) ซึ่งจะเป็นค่ามากที่สุดที่โมเลกุลสามารถเกิดการกลั่นตัวที่บริเวณพื้นผิวที่ฟลักซ์ของการระเหยไปตกกระทบ โดยค่า  $P$  คือความดันไอที่ค่าอุณหภูมิบนพื้นผิว ซึ่งจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับอัตราการระเหย เพราะฉะนั้นการระเหยสารตั้งต้นที่ไม่ว่าจะเป็นของแข็งหรือของเหลวจะมีค่าเฉพาะในการระเหยได้ โดยจะมีค่าไม่เกินค่าอัตราการระเหยมากที่สุดที่อุณหภูมิต่ำๆ โดยจะไม่คำนึงถึงจำนวนความร้อนจากแหล่งอื่นๆ ในระบบ นอกจากนั้นความดัน Hydrostatic ของสารที่กำลังระเหยในสถานะก๊าซจะมีค่าน้อยมากในการระเหยในระบบสุญญากาศ ทำให้สามารถละทิ้งได้

ในปี ค.ศ. 1915 Knudsen [26] ได้ทำการทดลองพบว่าความดันที่คำนวณได้จากการวัดน้ำหนักที่สูญเสียบมีค่าน้อยกว่าค่าความดันที่วัดภายใต้สภาวะสมดุล หลังจากนั้นจึงได้นำเสนอว่าค่า Vaporization coefficient ( $\alpha_v$ ) ซึ่งตัวแปรที่เกิดจากการที่โมเลกุลบางส่วนไปกระทบกับผนังหรือพื้นผิวของระบบแล้วเกิดการสะท้อนออกมา โดยค่า  $\alpha_v$  จะเป็นอัตราส่วนระหว่างอัตราการระเหยที่วัดได้กับอัตราการระเหยมากที่สุดที่คำนวณได้จากทฤษฎีจลน์ของก๊าซ และสมดุลของค่าความดันไอของตัววัสดุ ดังนั้นฟลักซ์ของการกลายเป็นไอ  $J_v$  จะมีค่าเป็น

$$J_v = \alpha_v (P_E - P)(2\pi mk_B T)^{-1/2} \quad (2.49)$$

สมการนี้จะเรียกว่าสมการของ Hertz-Langmuir-Knudsen โดยค่า  $k_B$  และ  $J_v^0$  จะเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับความหนาแน่นของไอสารระเหย โดยปกติแล้ว Vaporization coefficient จะมีค่าน้อยกว่าค่าที่ควรจะเป็น

จากสมการเราสามารถหาค่า  $\alpha_v$  ได้โดยจะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ในงานวิจัยที่ได้ผ่านมา ได้มีการหาค่า  $\alpha_v$  เช่นในงานวิจัยของ Hirth และ Pound, Searcy, Heist และ He สำหรับการคำนวณหาค่า  $\alpha_v$  นั้น จะต้องใช้สมมติฐานของกลไกสำหรับการระเหยและลักษณะธรรมชาติของโครงสร้างทางอะตอมของสารตั้งต้นที่ระเหย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สิ่งหนึ่งที่จะเป็นตัวที่ใช้ระบุในการระเหยสารคือค่าความไวของอัตราการระเหย ซึ่งเราจะสามารถเขียนสมการ 2.49 ให้อยู่ในรูปใหม่ได้เป็น

$$\ln J_v = \ln \left( \frac{\alpha_v}{\sqrt{2\pi mk_B}} \right) + \ln(P_E - P) - \frac{1}{2} \ln T \quad (2.50)$$

ดังนั้นเราจะสามารถเขียนสมการ Clausius-Clapeyron ได้ในรูปใหม่เป็น

$$\ln P_E = C - \frac{B}{T} \quad (2.51)$$

เมื่อ

$$B \equiv \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{R} \quad (2.52)$$

และ C คือค่าคงที่ ซึ่งเราจะได้สมการอนุพันธ์คือ

$$\frac{dJ_v}{J_v} = \frac{B}{T^2} dT - \frac{1}{2} \frac{dT}{T} = \frac{dT}{T} \left[ \frac{B}{T} - \frac{1}{2} \right] \quad (2.53)$$

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้อัตราการระเหยเปลี่ยนแปลงด้วย ตัวอย่างเช่นในการระเหยอลูมิเนียมที่มีค่า  $\Delta H^{\alpha/\beta}$  เท่ากับ  $3.586 \times 10^4$  J โดยทำการระเหยที่อุณหภูมิ 1830K แล้วค่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป 1% จะทำให้อัตราการระเหยเปลี่ยนไป 19% เป็นต้น

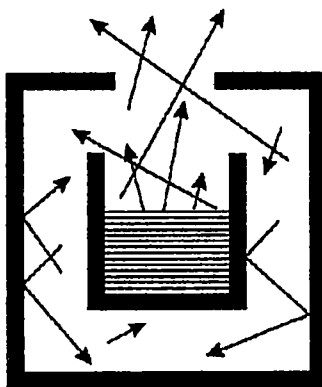
### 2.5.2.1 การแพร่ซึม

ถ้าเราพิจารณาปรากฏการณ์ที่โมเลกุลเกิดการไหลจากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่ง โดยในขณะบรรจุมันมีก๊าซบรรจุอยู่โดยมีอุณหภูมิเป็น T ในสภาวะสมดุล ถ้ามีหลอดเล็กๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น d เป็นหลอดที่ยอมให้โมเลกุลของก๊าซบางส่วนหลุดออกไปจากภาชนะบรรจุ ซึ่งถ้าการที่โมเลกุลหลุดออกไปนั้นเป็นสภาวะที่สมดุลของก๊าซ ขนาด d จะต้องมีขนาดเล็กๆ ทำให้เมื่อโมเลกุลระเหยแล้วหลุดออกจากภาชนะบรรจุไปสู่บรรยากาศที่เป็นสุญญากาศภายนอกแล้วจะไม่เกิดการชนกับโมเลกุลใดๆ โดยโมเลกุลจะใช้เวลาเท่ากับ  $d/u$  เพื่อออกไปจากหลอดดังกล่าว และเวลาที่ใช้ในการชนแต่ละครั้งจะมีค่าในระดับ  $\lambda/u$  เมื่อ  $\lambda$  คือ mean free path ดังนั้นในการที่จะทำให้โมเลกุลในสถานะก๊าซออกจากภาชนะบรรจุในเงื่อนไขของสภาวะสมดุลเราต้องกำหนดว่า

$$\frac{d}{u} \ll \frac{l}{u} \quad (2.54)$$

เมื่อ  $d \ll l$

ดังนั้นการแพร่ซึม คือ การปลดปล่อยโมเลกุลของสารนั้นๆ ในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิด โดยที่ไม่มีกั้นขวางของเงื่อนไขของสภาวะสมดุลของระบบที่สารนั้นบรรจุอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.35 โดยที่ฟลักซ์ของโมเลกุลจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับมุม  $\theta$  [23]



รูปที่ 2.35 การปลดปล่อยโมเลกุลของสารในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิด

### 2.5.2.2 ลักษณะการกระจายของไอจากแหล่งระเหยสาร

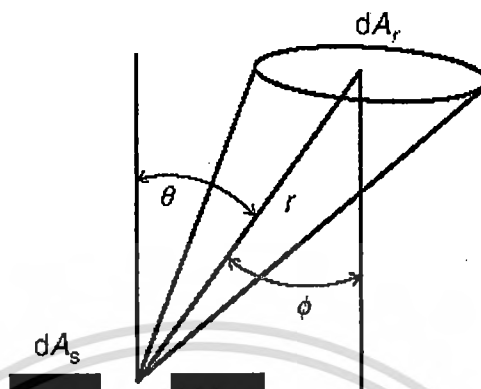
ฟิล์มบางที่ถูกเตรียม โดยกระบวนการระเหยสารนั้น จะต้องมีการหาความหนาของฟิล์มที่เกิดขึ้นบนฐานรองรับ ซึ่งการที่จะทราบค่าดังกล่าวได้นั้น จำเป็นจะต้องทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างแหล่งระเหยสารกับรูปทรงของพื้นผิวที่จะทำการปลูกฟิล์ม ซึ่งค่าความหนาของฟิล์มที่ปลูกจะเป็นตัวบ่งบอกถึงค่ามุมที่ขึ้นกับค่าฟลักซ์ของระบบระเหยสารที่มาตกกระทบ สำหรับการระเหยที่เราพิจารณาว่าไม่มีการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซกันเองและไม่มีการชนกันระหว่างไอของโมเลกุลกับภาชนะบรรจุ เราจะได้ฟังก์ชันของการปลูกเป็นฟังก์ชัน Cosine ที่จะบอกถึงจำนวนที่สารที่ถูกระเหยไปตกกระทบกับฐานรองรับ

พิจารณาขนาดของช่องเปิดในแหล่งระเหยสารว่ามีขนาดเป็น  $dA_r$  ดังแสดงในรูปที่ 2.36 ซึ่งเป็นช่องทางเดียวที่โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ในการระเหยสาร จากกฎของ Knudsen cosine law ของการระเหยสาร มวลฟลักซ์ของโมเลกุลที่ทำการระเหยที่ระยะทาง  $r$  จากแหล่งระเหยสารจะมีค่าคือ  $\cos \theta / r^2$  เมื่อ  $\theta$  คือมุมระหว่างแกนปกติของ  $dA_r$  กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย สำหรับพื้นที่  $dA_r$  จะเป็น Projected area กับเส้นปกติของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย โดยมีค่ามุมต้นคือ  $d\Omega = dA_r / r^2$  ถ้ากำหนดให้  $\phi$  คือมุมที่เกิดจากเส้นปกติของ  $dA_r$  กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย จะทำให้สามารถหาค่าอัตราส่วนของพื้นที่ที่ Projected ต่อพื้นที่ที่ได้รับคือ  $d\alpha$  โดยจะมีค่าเป็น

$$d\alpha = K \frac{\cos \theta \cos \phi}{r^2} dA_r \quad (2.55)$$

เมื่อ  $K$  คือค่าคงที่ที่ขึ้นกับลักษณะของแหล่งระเหยสาร ตัวอย่างเช่นถ้าใช้แหล่งระเหยสารเป็นแบบจุด (Point source) จะทำให้มีค่า  $K$  คือ  $1/4\pi$  โดยในการระเหยไอที่ระเหยออกมาจะมีทิศทางทุกแนวตลอดค่ามุมต้นที่  $4\pi$  สเตอเรเดียน แต่ในกรณีของแหล่งระเหยสารชนิดแผ่นหรือ Boat การระเหย

สารจะมีค่า  $K$  คือ  $1/\pi$  ดังนั้นในกระบวนการระเหยสาร ตัวแปรที่จะมีผลต่อการระเหยคือชนิดของวัสดุที่ต้องการจะระเหย ชนิดของแหล่งระเหยสาร และตำแหน่ง รวมไปถึงการวางฐานรองรับที่ต้องให้สารที่ระเหยแล้วไปตกกระทบบ [23]



รูปที่ 2.36 ลักษณะของการระเหยสารและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ

โดยมวลของสารที่ทำการระเหยที่ไปตกลงบนฐานรองรับจะมีค่าคือ

$$dG = G d\alpha \quad (2.56)$$

เมื่อ  $G$  คือมวลของฟลักซ์ของสารระเหยทั้งหมด

ถ้าสมมติว่าพื้นที่ผิวของฐานรองรับ มีลักษณะเป็นแผ่นราบที่ขนานไปกับพื้นผิวของแหล่งระเหยสารที่ระยะทาง  $h$  ดังแสดงในรูปที่ 2.37ก จะได้ว่า  $\phi = 1$  และ  $K = 1/\pi$  และถ้าพื้นที่ที่ได้รับสารที่ระเหยมาตกกระทบบคือ  $d_s$  เมื่อทิศทางของเส้นปกติของแหล่งกำเนิดมาบรรจบกับพื้นที่ดังกล่าว จะทำให้เราสามารถหาค่าฟลักซ์ของมวลที่เป็นฟังก์ชันของแกน  $x$  ได้ โดยถ้า  $x = 0$  ( $\phi = 0$ ) จะได้ว่า

$$dG = G d\alpha \quad (2.57)$$

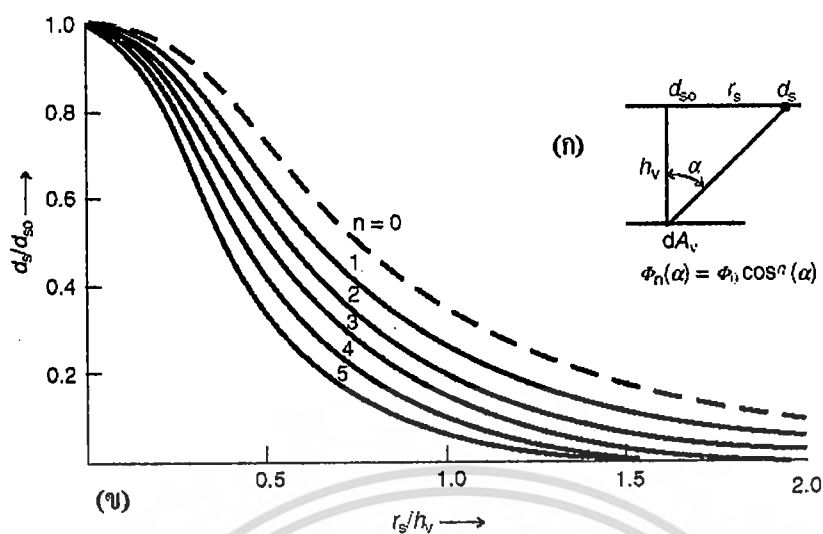
และที่ตำแหน่งใดตามแนวแกน  $x$  จะได้ว่า

$$dG = \frac{m \cos^2 \theta}{\pi r^2} dA_r = \frac{mh^2}{\pi(h^2 + x^2)} dA_r \quad (2.58)$$

ถ้าสมมติว่ามวลของฟลักซ์ของสารระเหยมีค่าสัมประสิทธิ์ Sticking เป็นหนึ่งแล้วจะทำให้ได้ว่า

$$dz = \frac{dG}{\rho dA_r} \quad (2.59)$$

เมื่อ  $\rho$  คือความหนาแน่นของฟิล์ม และค่าความหนาของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงตามตำแหน่งในแนวแกน  $x$  จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.37ข



รูปที่ 2.37 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม (ข) ความหนาสัมพัทธ์  $d_s/d_{s0}$  บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดการระเหยสาร

ซึ่งรูปทรงของการระเหยที่แตกต่างกัน จะทำให้ได้ลักษณะของการระเหยที่แตกต่างกันด้วย และนอกจากนั้นแหล่งระเหยและฐานรองรับวางอยู่ในลักษณะที่เป็นวงจรร จะทำให้ค่าลักษณะของการระเหยมีค่าที่ไม่ขึ้นกับมุมในการระเหย สำหรับในบางระบบอาจจะเกิดปัญหาเรื่องของความเรียบของฟิล์มบางที่ไม่สม่ำเสมอกัน ซึ่งอาจจะแก้ปัญหาได้ด้วยการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่สูงขึ้น [23]

### 2.5.2.3 การเคลื่อนของอะตอมที่ถูกดูดซับที่บริเวณผิวของฐานรองรับ

กระบวนการทางจลนศาสตร์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของฐานรองรับ เมื่อมีฟลักซ์ของสารระเหยมาตกกระทบ จะขึ้นอยู่กับอัตราที่เกิดการถ่ายเทมวลจากไอของสารระเหยไปยังฐานรองรับ ซึ่งกระบวนการถ่ายเทดังกล่าวจะกระทำโดยการแพร่ของอะตอมที่บริเวณพื้นผิวของฐานรองรับ โดยเราจะเรียกอะตอมที่แพร่ดังกล่าวว่า Adatoms โดยการแพร่ดังกล่าวจะทำให้เกิดลักษณะของฟิล์มบางเกิดขึ้น

อะตอมที่ไปตกกระทบพื้นผิวของฐานรองรับจะถูกดูดซับด้วยฐานรองรับ ซึ่งค่าเวลาเฉลี่ยที่ Adatom จะไปตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับคือ  $\tau_s$  ซึ่งจะมีค่าที่ขึ้นอยู่กับกลไกการดูดกลืนพลังงานอิสระ

$$\tau_s = \frac{1}{v_{s,L}} \exp\left(\frac{\Delta G_{des}}{k_B T}\right) \quad (2.60)$$

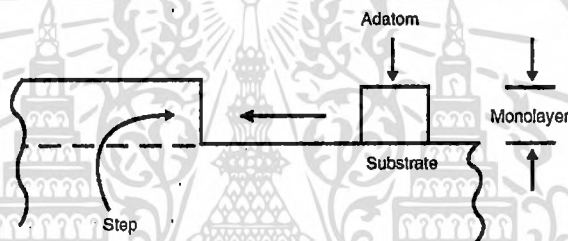
เมื่อ  $v_s$  คือความถี่ของการสั่นของ Adatom ที่ตั้งฉากกับพื้นผิว ซึ่งโดยปกติจะมีค่าในระดับ  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  กระบวนการดูดกลืนอะตอมดังกล่าวจะเป็นกระบวนการ Exothermic โดยความร้อนจะถูกปลดปล่อยออกมาสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก ในระหว่างเวลา  $\tau_s$  อะตอม Adatom จะเคลื่อนที่จากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่ง โดยการแพร่ ความถี่ที่อะตอมเกิดการแพร่นั้นคือ  $v_{diff}$  จะมีค่าเป็น

$$v_{diff} = v_{s||} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (2.61)$$

เมื่อ  $v_{s||}$  คือความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัสกับพื้นผิวของฐานรองรับ  $\Delta G_s$  คือพลังงานกระตุ้นสำหรับการแพร่ที่พื้นผิว และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของพื้นผิว (Surface diffusion coefficient) คือ [23]

$$D_s = a^2 v_{diff} = a^2 v_{s||} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (2.62)$$

เมื่อ  $a$  คือระยะทางที่ใช้ในการเดินทางจากบริเวณใกล้เคียง ดังแสดงในรูปที่ 2.38



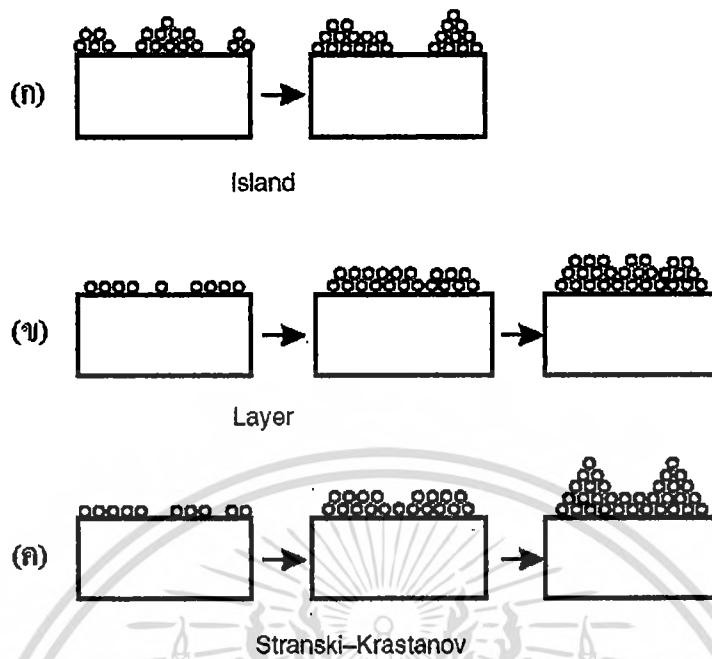
รูปที่ 2.38 เมื่อ  $v_{s||}$  คือความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัส

### 2.5.3 กลไกของการเกิดฟิล์มบาง

แต่ดั้งเดิมการศึกษากลไกการเกิดของฟิล์มบางนั้น สามารถทำได้โดยการศึกษาสมบัติทางแสงและการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ แต่ก็จะมีข้อจำกัดบางประการในการศึกษา แต่ในปี ค.ศ. 1927 ได้มีการคิดค้นเครื่องมือที่ใช้หลักการแทรกสอดของอิเล็กตรอน ที่ทำให้เราสามารถศึกษาลักษณะของพื้นผิว ซึ่งจากการทดลองและการคำนวณทางทฤษฎีในการปลูกฟิล์มบางแบบต่างๆ จะพบว่าสามารถแบ่งการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการปลูกฟิล์มบางได้เป็น 3 แบบคือ

- แบบ Volmer-Weber
- แบบ Frank-Van der Merwe
- แบบ Stranski-Krastanov

โดยรูปแบบการปลูกฟิล์มบางทั้งสามแบบจะแสดงในรูปที่ 2.39[23]



รูปที่ 2.39 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island

(ข) Frank-Van der Merwe หรือ Layer และ (ค) Stranski-Krastanov

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Volmer-Weber นั้นจะทำให้ได้ลักษณะของผลึกบนฐานรองรับแบบสามมิติ โดยที่บนฐานรองรับนั้นจะไม่มีเกิดการเกิดเฟสที่เกิดการกลั่นตัว (Condensed phase) ขึ้นเลย การนิวเคลียสของฟิล์มจะปรากฏในรูปของนิวเคลียสหลายตัวบนผิวของฐานรองรับ การเกิดลักษณะเช่นนี้จะเกิดจนกระทั่งมีการนิวเคลียสอื่นๆของฟิล์มบางมาทับถมจนกลายเป็นฟิล์มบางที่มีความต่อเนื่องกันไป (Continuous film)

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Frank และ Van der Merwe ในนิวเคลียสแบบนี้จะเริ่มเกิดขึ้นเกาะแบบโมโนเลเยอร์ (Monolayer island) ของสารที่ทำการปลูก โดยทำยี่ห้อที่สุดชั้น โมโนเลเยอร์ดังกล่าวก็จะต่อเนื่องกันไปตลอด ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะทำซ้ำกันไปแบบขั้นต่อขั้นไปเรื่อยๆ โดยการปลูกฟิล์มแบบนี้ แรงอันตรกิริยาระหว่างฐานรองรับกับอะตอมในแต่ละชั้นจะมีค่าแรงกว่าแรงระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน การปลูกแบบขั้นต่อขั้นนี้อาจจะมีข้อจำกัดเนื่องจากแรงยึดหยุ่นระหว่างรอยต่อของของแข็งกับของแข็ง

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Stransky และ Krastanov จะเป็นรูปแบบการปลูกฟิล์มที่รวมการปลูกฟิล์มแบบขั้นต่อขั้นและการปลูกฟิล์มแบบการเกิดนิวเคลียสแบบสามมิติ ในการปลูกฟิล์มแบบนี้จะเกิดการนิวเคลียสและการปลูกฟิล์มแบบขั้นต่อขั้นพร้อมกัน ดังนั้นจะทำให้มีจำนวนของโมโนเลเยอร์สามารถปลูกขึ้นมาได้ก่อนและตามด้วยการเกิดนิวเคลียสต่อมา ซึ่งในการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปลูกชนิดนี้จะต้องพิจารณาค่าการไม่เข้ากันของโครงผลึก (Lattice mismatch) ระหว่างฐานรองรับและฟิล์มที่ทำการปลูก นอกจากนั้นความสมดุลหรือการหมุนของผลึกก็เป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาด้วย [23]

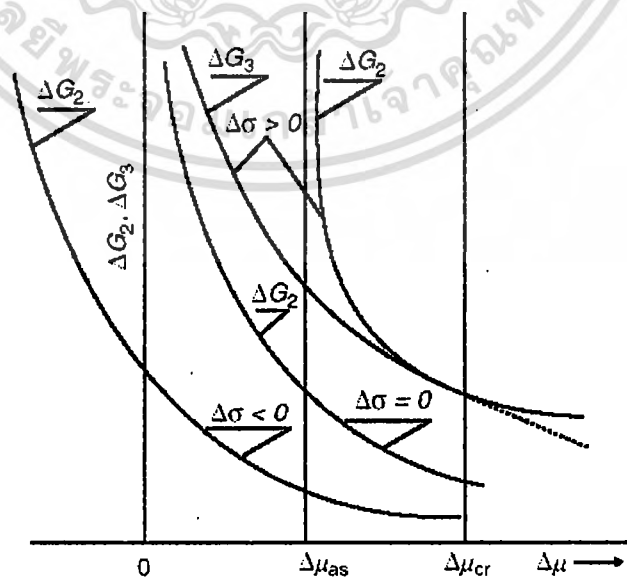
สำหรับเงื่อนไขที่สถานะสมดุล เมื่อโมเลกุลในเฟสก๊าซไปตกกระทบฐานรองรับเกิดเป็นฟิล์มจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปีเป็นไปตามสมการคือ

$$\Delta G = n\Delta\mu = nk_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.63)$$

เมื่อ  $p_0$  คือความดันที่สถานะสมดุล สำหรับอัตราส่วน  $\xi = p/p_0$  จะเรียกว่า Degree of supersaturation ถ้าพิจารณาพลังงานพื้นผิวเมื่อทำการปลูกฟิล์มลงบนฐานรองรับดังแสดงในรูปที่ 2.40 เราจะสามารถหาเงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มในแต่ละแบบได้เป็น

$$\begin{aligned} \text{layer growth: } \gamma_s &\geq \gamma_F + \gamma_{SIF} + Ck_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \\ \text{island growth: } \gamma_s &\leq \gamma_F + \gamma_{SIF} + Ck_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \end{aligned} \quad (2.64)$$

สิ่งหนึ่งที่พบคือ รูปแบบการปลูกฟิล์มสามารถเปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการอิมตัวยิ่งยวดหรือ Supersaturation นั้น โดยสำหรับการปลูกแบบชั้นต่อชั้นนั้นจะทำได้โดยการเพิ่มลักษณะ Supersaturation ให้มากขึ้น ในปี ค.ศ. 2003 Freund และ Suresh [27] ได้นำเสนอรายละเอียดการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับรูปแบบการปลูกฟิล์มทั้งสามแบบ โดยลักษณะของฟิล์มบางที่ปลูกในทางปฏิบัตินั้นจะขึ้นกับลักษณะของตัวสารที่ปลูกเอง รวมทั้งอุณหภูมิของฐานรองรับและค่า Degree of supersaturation ของไอของสารระเหย [23]



รูปที่ 2.40 กราฟแสดงเงื่อนไขสมดุลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.5.4 การปลูกผลึกของของแข็ง

โดยทั่วไปแล้ว ผลึกที่ได้จากการปลูกฟิล์มบาง จะขึ้นอยู่กับพลังงานจลน์ในขณะทำการเตรียม โดยพลังงานที่ใช้ในการก่อรูปของผลึกนั้นจะประกอบด้วยกันสองส่วนคือพลังงานที่ได้รับเมื่ออะตอมเกิดการถ่ายเทจากสถานะไอที่มีค่าศักย์ทางเคมีที่สูงกว่า (Higher chemical potential:  $\mu_v$ ) ไปยังสถานะที่เป็นผลึกที่มีค่าศักย์ทางเคมีที่ต่ำกว่า (Lower chemical potential:  $\mu_c$ ) โดยพลังงานดังกล่าว จะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมที่ถ่ายเทจากสถานะไอ และปริมาตรของการก่อตัวเป็นผลึก  $(P_c - P_v)V_c = n(\mu_v - \mu_c)$  สำหรับค่าพลังงานที่ใช้ในการสร้างพื้นผิวของผลึก จะขึ้นอยู่กับรูปทรงของผลึกที่ก่อขึ้น โดยพลังงานดังกล่าวจะเป็นค่าที่ทำให้ปริมาตรของผลึกต่อส่วนประกอบในการสร้างมีค่าคงที่ โดยในการก่อตัวของผลึกนั้นจะต้องมีพลังงานพื้นผิวอิสระให้น้อยที่สุด นอกจากนั้นการเรียงตัวของผลึกรวมไปถึงพันธะในผลึก ก็จะเป็นตัวกำหนดลักษณะของผลึกอีกด้วย สำหรับในกรณีของผลึกของสารชนิดเดียวกันนั้น อาจจะมีการจัดเรียงผลึกในหลายๆ รูปแบบได้ เมื่อเงื่อนไขในการเตรียมแตกต่างกันออกไป ดังนั้นการกำหนดเงื่อนไขสมดุลจะช่วยให้สามารถกำหนดค่าพลังงานอิสระของ Helmholtz (A) ที่ค่าอุณหภูมิคงที่ (T) และค่าปริมาตร (V) ซึ่งจากเงื่อนไขสมดุลจะได้ว่า

$$dA = 0 \quad \text{and} \quad dV = 0 \quad (2.65)$$

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงในพลังงานอิสระของ Helmholtz เราจะได้เงื่อนไขสมดุลคือ

$$dA = 0 = -P_v dV_v - P_c dV_c + \sum_n \gamma_n d\sum_n \quad (2.66)$$

เมื่อ  $P_v$  คือความดันไอ,  $P_c$  คือความดันภายในของผลึก,  $V_v$  คือปริมาตรของสถานะไอ และ  $V_c$  คือปริมาตรของผลึก ตามลำดับ เมื่อเราพิจารณาว่าผลึกมีลักษณะเป็น Polyhedron ที่มีหน้าผลึก (Crystal face) แตกต่างกันมีขนาดเป็น  $\sum_n$  ที่มีค่าพลังงานเฉพาะคือ  $\gamma_n$  เราจะได้ว่า

$$V = V_c + V_v = \text{constant} \quad (2.67)$$

ดังนั้น

$$dV_v = -dV_c \quad (2.68)$$

ทำให้ได้ว่า

$$-(P_c - P_v)dV_c + \sum_n \gamma_n d\sum_n = 0 \quad (2.69)$$

ซึ่งผลึกอาจจะพิจารณาได้ว่าประกอบด้วยผลึกรูปทรงปริมาตรขนาดเล็กในแต่ละหน้าของผลึก ดังนั้นขนาดของผลึกตามรูปที่ 2.41 จะสามารถเขียนได้เป็น [23]

$$V_c = \frac{1}{3} \sum_n h_n \sum_n \quad (2.70)$$

เมื่อ  $h_n$  คือจุดสูงสุดของปริมาตร ทำให้ได้ว่า

$$dV_c = \frac{1}{3} \sum_n (h_n d\Sigma_n + \Sigma_n dh_n) \quad (2.71)$$

ในการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจะมีค่าความแม่นยำในระดับกำลังสอง ซึ่งจะเท่ากับการเลื่อนไปของพื้นที่ผิว  $\Sigma_n$  ดังนั้น

$$dV_c = \sum_n \Sigma_n dh_n \quad (2.72)$$

ดังนั้น

$$dV_c = \frac{1}{2} \sum_n h_n d\Sigma_n \quad (2.73)$$

สำหรับเงื่อนไขสมดุลคือ

$$\sum_n \left[ \gamma_n - \frac{1}{2} (P_c - P_v) h_n \right] d\Sigma_n = 0 \quad (2.74)$$

โดยที่การเปลี่ยนแปลงของ  $d\Sigma_n$  จะเป็นค่าเป็นอิสระไม่ขึ้นกับค่าใด ทำให้ได้ว่า

$$\gamma_n - \frac{1}{2} (P_c - P_v) h_n = 0 \quad (2.75)$$

หรือ

$$(P_c - P_v) = \frac{2\gamma_n}{h_n} \quad (2.76)$$

สำหรับพจน์ด้านซ้ายมือของสมการข้างต้นนั้นจะเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับการเรียงตัวของผลึก ดังนั้นที่สถานะสมดุลจะได้ว่า

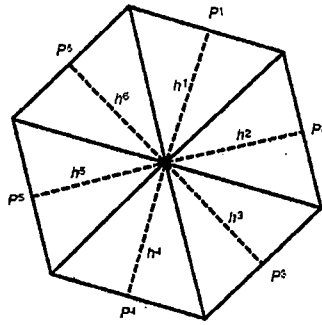
$$\frac{\gamma_n}{h_n} = \text{constant} \quad (2.77)$$

จะพบว่ารูปทรงของผลึกภายใต้สถานะสมดุลนั้น จะมีระยะทางจากหน้าผลึกไปจนถึงจุดภายในผลึกที่แปรผันกับพลังงานพื้นผิวเฉพาะของหน้าผลึก ซึ่งจะเรียกว่ากฎของ Wulff และกฎดังกล่าวจะสอดคล้องกับทฤษฎี Gibbs-Curie-Wulff ดังความสัมพันธ์คือ

$$(P_c - P_v) v_c = (P_c - P_v) \frac{V_c}{n_c} \quad (2.78)$$

$$\Delta\mu \equiv \mu_c - \mu_v = \frac{2\gamma_n v_c}{h_n}$$

เมื่อ  $V_c$  คือปริมาตร โมลของผลึก



รูปที่ 2.41 ปริมาตรของผลึกที่มีขอบเขตเป็นระนาบของผลึกแต่ละหน้า

ขั้นตอนแรกสำหรับการเปลี่ยนรูปนั้น ไอจากสถานะอิมพัลส์ยิ่งยวดไปสู่สถานะที่เสถียรบนฐานรองรับ ในระบบเทอร์โมไดนามิกส์ทุกระบบสามารถเกิดการเบี่ยงเบนภายในในสภาวะปกติได้ หรือเรียกว่า Fluctuations โดยจะสามารถแบ่งออกได้เป็น Homophase fluctuation หรือ Heterophase fluctuation สำหรับกรณีของ Homophase fluctuation จะทำให้โมเลกุลเล็กที่เกิดบนฐานรองรับจะไม่แตกต่างกับโมเลกุลของไอ แต่สำหรับ Heterophase fluctuation นั้นการเบี่ยงเบนจะเกิดการเปลี่ยนเฟสของไอ เมื่อระบบอยู่ในสภาวะเสถียรแล้ว Heterophase fluctuation จะมีค่าน้อยและลดลง ที่เงื่อนไขของค่าอุณหภูมิและความดัน ที่ทำให้เกิดการควบแน่นจากไอไปเป็นของแข็ง ก็จะมี Heterophase fluctuation เกิดขึ้น ซึ่งในบางครั้งเราจะเรียก Fluctuation เหล่านี้ว่าคลัสเตอร์ (Cluster)

กิปปี้ได้สังเกตการณ์สร้างเฟสใหม่ของฟิล์มบางที่ต้องอาศัยคลัสเตอร์เล็กๆในระบบ โดยคลัสเตอร์เหล่านี้จะพิจารณาว่าเป็นตัว Precursor สำหรับการก่อตัวของฟิล์มบนฐานรองรับจากไอของสารระเหย เมื่อคลัสเตอร์มีขนาดเล็กจะทำให้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ต่อปริมาตรมีค่ามาก ซึ่งกิปปี้ได้อธิบายสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของคลัสเตอร์เหล่านี้ในรูปของ ปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น พลังงานอิสระของพื้นผิว พลังงานอิสระของกิปปี้ เป็นต้น ซึ่งเราจะเรียกการอธิบายที่ใช้ปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ดังกล่าวว่า Capillary approximation หรือ Classical theory of nucleation

พิจารณากรณีที่ไอเกิดการควบแน่นกลายเป็นของแข็ง ค่าศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสถานะเริ่มต้นที่อุณหภูมิคงที่  $T$  และความดัน  $P$  คือ

$$G_1 = n_v \mu_v \quad (2.79)$$

ซึ่งคลัสเตอร์ของของแข็งจะมีค่าศักย์เคมี  $\mu_s$  จะถูกสร้างจากโมเลกุลจำนวน  $n$  ของไอของสารระเหย และค่าศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบไอของแข็งจะเขียนได้เป็น

$$G_2 = (n_s - n_l) \mu_s + n_l \mu_l + a_1 r^2 \gamma_{V-C} + a_2 r^2 \gamma_{S-C} - a_2 r^2 \gamma_{S-V} \quad (2.80)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $\gamma_{v-c}$  คือพลังงานอิสระที่เป็นบวกที่ใช้ประกอบกับการก่อรูปของพื้นผิวใหม่ระหว่างสถานะก่อกันตัวกับสถานะไอ,  $\gamma_{s-c}$  คือพลังงานอิสระที่อาจจะเป็นบวกหรือลบ โดยจะเป็นพลังงานอิสระพื้นผิวของสถานะก่อกันตัวกับฐานรองรับ และ  $\gamma_{s-v}$  คือพลังงานอิสระของพื้นผิวฐานรองรับที่ไม่ปรากฏออกมาโดยจะเป็นพลังงานระหว่างสถานะไอกับฐานรองรับ ดังแสดงในรูปที่ 2.42 สำหรับพลังงานอิสระรวมของกิปีจะมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อโมเลกุล  $n_1$  ของสถานะไอเปลี่ยนเป็น โมเลกุล  $n_1$  ในสถานะของแข็งโดยจะมีค่าคือ  $G_2 - G_1 = \Delta G$  และ

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{v-c} + a_2 r^2 \gamma_{s-c} - a_2 r^2 \gamma_{s-v} \quad (2.81)$$

เมื่อ

$$-n_1(\mu_v - \mu_s) \equiv -\frac{1}{\Omega} \Delta G_V \quad (2.82)$$

และ

$$\Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln \left( \frac{P}{P_e} \right) \quad (2.83)$$

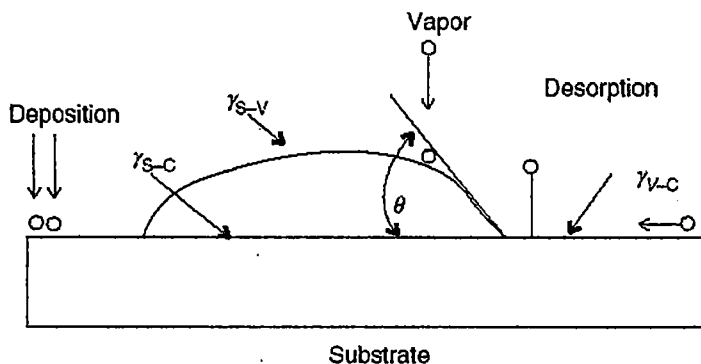
โดยที่  $\Omega$  คือปริมาตรโมเลกุล,  $P_e$  คือความดันที่สถานะสมดุล,  $P$  คือความดันอิ่มตัวยิ่งยวด และ  $\gamma$  คือพลังงานพื้นผิวที่มีค่าเป็นอิสระต่อรูปทรงความโค้งของคลัสเตอร์ ซึ่งพื้นที่ที่ถูกไอตกกระทบคือ  $a_1 r^2$  และพื้นที่รวมทั้งหมดคือ  $a_2 r^2$  ค่าพลังงานอิสระของกิปีที่จะถูกใช้สำหรับสร้างฟิล์มนั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของนิวเคลียสและค่ามากที่สุดของ  $\Delta G_c$  ที่ค่าขนาดวิกฤต  $r_c$  ซึ่งเราจะสามารถหาขนาดวิกฤตได้จากสมการ

$$r_c = -\frac{2a_1 \gamma_{v-c} + a_2 \gamma_{s-c} - a_2 \gamma_{s-v}}{3a_3 \Delta G_V} \quad (2.84)$$

และเมื่อทำการแทน สมการ 2.84 ลงในสมการ 2.81 จะได้ว่า

$$\Delta G_c = \frac{4(a_1 \gamma_{v-c} + a_2 \gamma_{s-c} - a_2 \gamma_{s-v})^3}{27a_3^2 \Delta G_V^2} = \frac{1}{3} 4\pi r_c^2 \gamma_{s-v} \quad (2.85)$$

โดย  $\Delta G_c$  คือค่าวิกฤตของพลังงานอิสระของกิปี โดยจะเป็นความสูงของกำแพงพลังงานที่มีการควบคุมปรากฏอยู่ ซึ่งกิปีได้บอกไว้ว่าค่าวิกฤตของพลังงานอิสระของกิปีที่ใช้ในการก่อตัวของนิวเคลียสจะเท่ากับหนึ่งส่วนสามเท่าของพลังงานพื้นผิวของเฟสใหม่ที่เกิดขึ้น ซึ่งค่า  $\Delta G_c$  จะมีค่าแปรผกผันกับกำลังสองของค่าการอิ่มตัวยิ่งยวด  $\Delta G_V$  โดยค่า  $\Delta G_c$  จะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ที่จุดไอกลั่นไข่มุมสำหรับเฟสสองเฟส ดังนั้นค่า  $\Delta G_c$  จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใดที่จุดเงื่อนไขสมดุล [23]



รูปที่ 2.42 การเกิดนิวเคลียสบนฐานรองรับ

### 2.5.5 ทฤษฎีพื้นฐานของผลึกที่ใช้เป็นตัววัดความหนาของฟิล์มบาง

ผลึก (Crystal) เป็นสารประกอบซิลิกอนไดออกไซด์ [28] มีรูปผลึกเป็นแบบ Hexagonal เมื่อนำไปใช้งานจะต้องตัดผลึกเป็นแผ่นบางๆ มีโลหะฉากอยู่ทั้งสองด้านเชื่อมต่อกันยังขั้วต่อภายนอกทั้งสองขั้ว การทำงานของผลึกอาศัยคุณสมบัติพิเศษที่ว่า เมื่อใส่แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วต่อทั้งสอง สนามไฟฟ้าอันเนื่องมาจากแรงดันไฟฟ้านี้ จะทำให้เกิดแรงต่อประจุในโครงสร้างของผลึก ทำให้ผลึกมีการเปลี่ยนรูป ในทางตรงกันข้ามถ้ามีแรงกลทำให้ผลึกเปลี่ยนรูป จะทำให้ประจุมีการกระจายไม่สม่ำเสมอ ทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสอง

ในการใช้งานนั้น จะป้อนแรงดันไฟฟ้าที่เป็นรูปคลื่นไปที่ขั้วทั้งสองของผลึกซึ่งจะทำให้ผลึกนี้สั่น จึงเกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสองของผลึก ออกมาต้านกับแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้ตัวมัน แต่จะมีความถี่ค่าหนึ่งของแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่ผลึก ไปทำให้ผลึกสั่นด้วยความถี่เท่ากัน ทำให้รูปคลื่นไฟฟ้าที่ได้มีแรงดันไฟฟ้าเสริมกันพอดี ความถี่จุดนี้เรียกว่า ความถี่เรโซแนนซ์ (Resonance frequency) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพื้นที่หน้าตัดและความหนาของผลึก[28]

โดยทั่วไปความถี่จากการสั่นของผลึกจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิ โดยสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความถี่ (Temperature coefficient of frequency:TCF) เกี่ยวข้องกับค่าความยืดหยุ่น และทิศทางการสั่น จากการทดลองตัดผลึกแบบ AT cut พบว่าค่า TCF ต่ำ มีผลทำให้ความถี่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเล็กน้อยในช่วง 30 ถึง -30 องศาเซลเซียส[28]

Sauerbrey และ Lostis[28] ได้ทำการศึกษาโดยตัดผลึกควอตซ์ (Quartz crystal) ให้เป็นแผ่นบางๆแล้วใส่สนามไฟฟ้าเข้าไป ผลึกจะออสซิลเลต (Oscillate) ด้วยความถี่เรโซแนนซ์ค่าหนึ่ง ซึ่งจะแปรผกผันกับความหนาของแผ่นผลึก  $d_q$  ตามสมการ

$$f = \frac{C_t}{2d_q} \quad (2.86)$$

เมื่อ  $f$  คือ ความถี่โซแนนซ์  
 $C_i$  คือ การแพร่กระจายความเร็วของคลื่นยืดหยุ่นในทิศทางของความหนา

$$\text{ซึ่ง} \quad C_i = \sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \quad (2.87)$$

โดยที่  $C$  คือ ค่าคงที่ของการยืดหยุ่นของ Shear  
 $\rho_q$  คือ ความหนาแน่นของผลึก

จากสมการ 2.86 และ 2.87 จะได้

$$f = \frac{1}{2d_q} \sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \quad (2.88)$$

พบว่า  $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{C}{\rho_q}}$  มีค่าเป็น  $1.67 \times 10^6$  Hz.mm สมมุติให้ค่าคงที่นี้คือ  $N$  มีค่าเป็น  $1.67 \times 10^6$  Hz.mm

ดังนั้นค่าความถี่โซแนนซ์จะมีรูปสมการเป็น

$$f = \frac{N}{d_q} \quad (2.89)$$

ถ้ามีมวลมาเกาะบนผลึก  $\Delta m$  ความถี่ผลึกจะเปลี่ยนไปเป็น

$$\Delta f = -\frac{N}{d_q^2} (\Delta d_q) \quad (2.90)$$

จากความสัมพันธ์  $\rho = \frac{m}{V}$  และ  $V = d_q \cdot A$

$$\text{พบว่า} \quad \Delta d_q = \frac{\Delta m}{\rho_q \cdot A} \quad (2.91)$$

แทนค่า 2.89 และ 2.91 ลงในสมการ 2.90 จะได้

$$\Delta f = -\frac{Kf^2 \Delta m}{N\rho_q A} \quad (2.92)$$

โดยที่  $K$  ขึ้นอยู่กับการกระจายของสารที่ระเหย โดยปกติมีค่าเท่ากับ 1  
 $A$  เป็นพื้นที่ผิวทั้งหมดของแผ่นผลึก

$$\text{ถ้ากำหนดค่า} \quad C_f = \frac{f^2}{N \cdot \rho_q} = \frac{N}{\rho_q d_q^2} \quad (2.93)$$

โดยที่  $C_f$  เรียกว่า ความไวของ Mass-determination ของผลึก

แทนค่าสมการ 2.93 ลงใน 2.92 จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta f = -\frac{KC_f \Delta m}{A} \quad (2.94)$$

สมการนี้บ่งบอกให้ทราบว่า  $\Delta f$  แปรตาม  $\Delta m$  เครื่องหมายลบหมายถึง ความถี่ลดลงเมื่อมวลเพิ่มขึ้น ซึ่งมวลที่เพิ่มขึ้นมากหรือน้อยขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้เผาสารให้ระเหยขึ้นไปเกาะบนผลึก

## 2.5.6 หลักการวัดความหนาฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัววัดความหนา

ความหนาของแผ่นฟิล์มพิจารณาได้จากอัตราการระเหย (Evaporation Rate) หรืออัตราการเกาะติดบนแผ่นรองรับ (Substrate) ซึ่งเป็นไปตามสมการของ เฮิร์ตซ์-ครูดเซน (Hertz-Krudszen equation)[28] ซึ่งใช้ทฤษฎีจลน์ของก๊าซ (Kinetic gas theory) มาอธิบาย โดยที่อัตราของจำนวนโมเลกุลที่เกาะติดพื้นผิวของแผ่นรองรับเป็นไปตามสมการที่ 2.95

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} = \frac{P^* - P}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.95)$$

เมื่อ	$dN_\infty$	คือ	จำนวนโมเลกุลที่ระเหยออกจากพื้นที่ผิว $A_f$ ในช่วงเวลา $dt$
	$m$	คือ	มวลของโมเลกุล
	$k$	คือ	ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant)
	$T$	คือ	อุณหภูมิองศาเคลวิน
	$P$	คือ	ความดัน
	$P^*$	คือ	ความดันสมดุล (Equilibrium pressure)

สมการที่ 2.95 นี้เป็นอัตราการเกาะติดในกรณีอุดมคติ แต่ในทางปฏิบัติการเกาะติดไม่ได้เกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของสารทุกตัว จะมีเพียงส่วนหนึ่งเท่านั้น ถ้าให้สัมประสิทธิ์ของจำนวนโมเลกุลของสารที่เกาะติดจริงต่อจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของสารที่ระเหยเป็น  $\infty_V$  จะได้ตามสมการที่ 2.96 ดังนี้

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} = \frac{\infty_V}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot (P^*) \quad (2.96)$$

จากสมการที่ 2.96 ได้ประยุกต์ใช้ในการหาอัตราการกระทบของการระเหยสารจากจุดใดๆ พบว่าถ้า  $\Gamma$  เป็นค่าอัตราการระเหยของมวล จะได้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.97

$$\Gamma = m \left( \frac{dN_\infty}{A_\infty dt} \right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \cdot (P^*) \quad (2.97)$$

สมการที่ 2.97 สามารถเขียนใหม่เป็น

$$\Gamma = 5.834 \times 10^{-2} \left( \sqrt{\frac{m}{T}} \right) \cdot P^* \quad (2.98)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าให้  $m_i$  เป็นมวลทั้งหมดในการระเหยสาร จะพบว่า

$$m_i = \iint \Gamma dA_{\infty} dt \quad (2.99)$$

จากผลการทดลองพบว่า แหล่งกำเนิดในการระเหยสารของระบบสอดคล้องกับ แหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็กๆ (Small area source) [29] ฉะนั้นการกระจายความหนาของฟิล์ม (Film thickness distribution) สามารถอาศัยสมมติฐานแหล่งกำเนิดดังกล่าวได้

พิจารณาการระเหยสารที่พื้นที่จุดระเหยเป็นจุดเล็กๆ จำนวนโมเลกุลที่ขึ้นไปเกาะบนแผ่นรองรับ จะเป็นไปตามกฎของ Cosine law of emission โดยที่การกระจายตัวของโมเลกุลเป็นแบบ Maxwellian speed distribution คือ

$$d^4 N(\varphi) = \left(\frac{N}{V}\right) c \phi(c^2) dc dA_{\infty} dt \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{4\pi}\right) \quad (2.100)$$

เมื่อ  $N$  คือ จำนวนโมเลกุล  
 $V$  คือ ปริมาตรของแหล่งกำเนิด  
 $c$  คือ ความเร็วของโมเลกุล  
 $dA_{\infty}$  คือ พื้นที่เล็กๆของแหล่งกำเนิด  
 $\phi(c^2)$  คือ ฟังก์ชันการกระจายของความเร็วซึ่งขึ้นอยู่กับค่า  $c^2$

ทำการอินทิเกรตความเร็ว  $c$  ทั้งหมด จะได้ว่า

$$c \phi(c^2) dc = \bar{c} \quad (2.101)$$

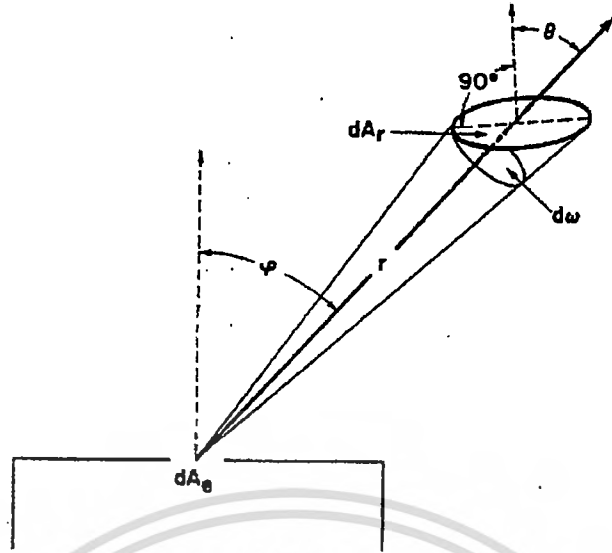
และ

$$d^3 N(\varphi) = \frac{1}{4} \frac{N}{V} c dA_{\infty} dt \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{\pi}\right) \quad (2.102)$$

มวลทั้งหมดของสารที่ใช้ในการระเหยเป็น  $m_i$  จากสมการที่ 2.99 และ 2.102 จะได้เป็น

$$dm(\varphi) = m_i \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{\pi}\right) \quad (2.103)$$

สมการที่ 2.103 พบว่าทิศทางที่ตั้งฉากกับพื้นผิวที่ปลดปล่อยสาร ค่า  $\cos \varphi$  จะมีค่าสูงสุด ได้ค่า  $dm$  มากที่สุด แต่มวลของสารที่ระเหยเกาะติดบนแผ่นรองรับขึ้นอยู่กับตำแหน่งของพื้นผิวรองรับ (Receiving surface) ดังรูปที่ 2.43



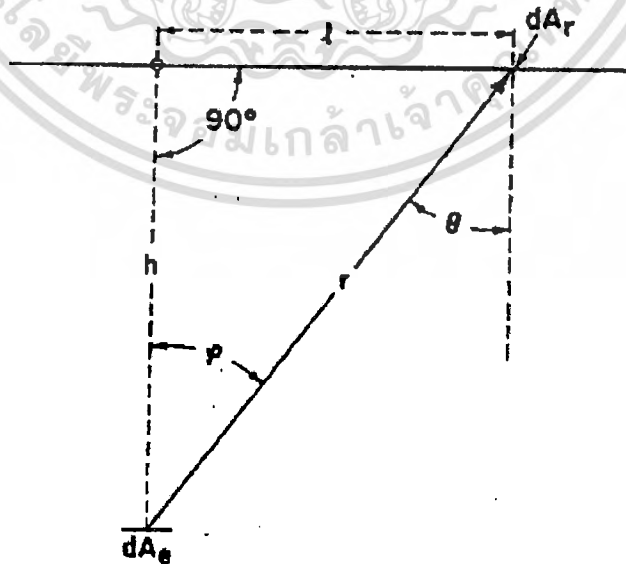
รูปที่ 2.43 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็กๆ

ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่เล็กๆ  $dA$  กับมุมตัน  $d\omega$  ขึ้นอยู่กับระยะทางของแหล่งกำเนิด และมุมตกกระทบ  $\theta$  จะเป็นไปตามสมการที่ 2.104

$$dA = \frac{r^2 d\omega}{\cos \theta} \quad (2.104)$$

เพราะฉะนั้นมวลที่เกาะติดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ จะเป็นไปตามสมการที่ 2.105

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m_s}{\pi^2} \cos \phi \cos \theta \quad (2.105)$$



รูปที่ 2.44 แสดงการกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ  $l$  ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณารูปที่ 2.44 กำหนดให้  $h$  เป็นระยะความสูงจากแหล่งกำเนิดถึงแผ่นรองรับ และให้  $l$  เป็นระยะห่างจากจุดกึ่งกลางของแหล่งกำเนิดถึงพื้นที่เล็กๆ  $dA$  ที่มวลระเหยขึ้นไปเกาะติด ถ้าให้ความหนาแน่นของสารที่เกาะเป็นฟิล์มบางมีค่า  $\rho$  จะได้ว่า

$$t = \frac{1}{\rho} \left( \frac{dm}{dA} \right) \quad (2.106)$$

เมื่อ  $t$  เป็นความหนาของฟิล์มบาง

แทนค่า  $\frac{dm}{dA}$  จากสมการที่ 2.105 ลงในสมการที่ 2.106 เมื่อ  $\cos\theta = \cos\phi$  และ  $r^2 = l^2 + h^2$  จะได้

$$t = \frac{m_r}{\pi\rho} \left( \frac{h^2}{(l^2 + h^2)^2} \right) \quad (2.107)$$

ค่าความไวของผลึก (Sensitivity) หรือ  $\frac{\Delta f}{\Delta m}$  มีค่าคงที่เท่ากับ  $k$  เมื่อวางตำแหน่งของผลึกห่างจากจุดศูนย์กลางแผ่นรองรับเป็นระยะ  $l_1$  และสูงจากจุดระเหยเป็นระยะ  $h_1$  โดยพื้นที่ที่เปิดรับให้มวลระเหยขึ้นไปเกาะเป็น  $A_q$  จะได้ว่า

$$m_r = \pi \left( \frac{\Delta f}{kA_q} \right) \frac{(l_1^2 + h_1^2)^2}{h_1^2} \quad (2.108)$$

แทนค่า  $m_r$  ในสมการ 2.108 ลงในสมการ 2.107 จะได้

$$t = \left( \frac{\Delta f}{\rho k A_q} \right) \frac{(l_1^2 + h_1^2)^2}{(l^2 + h^2)^2} \left( \frac{h^2}{h_1^2} \right) \quad (2.109)$$

สมการที่ (2.109) เป็นการวัดความหนาของฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัวตรวจวัด

## 2.6 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง

### 2.6.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง

#### 2.6.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction)

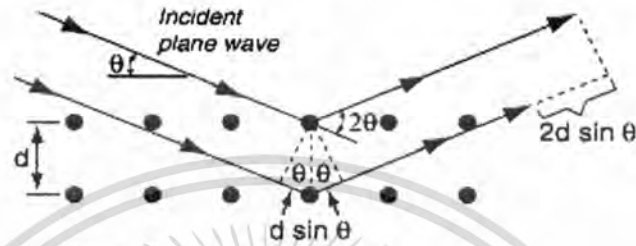
เทคนิคการตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรกในปีค.ศ. 1912 โดย Max Van Laue ซึ่งเทคนิคดังกล่าวได้นำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในงานทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี โดยในการตรวจวัดจะทำให้ทราบถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุและทราบระยะห่างระหว่างอะตอมในโครงผลึกที่เป็นสัดส่วนกับการเลี้ยวเบน นอกจากนี้ยังสามารถนำเทคนิคนี้ไปศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของโลหะ การจัดเรียงผลึกของวัสดุได้อีกด้วย สำหรับในการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะสามารถนำไปใช้ตรวจสอบวัสดุที่เป็นขึ้นตลอดจนกระทั่งฟิล์มบางของวัสดุต่างๆในระดับอังสโตม ( $\text{\AA}$ ) โดยการตรวจวัดจะขึ้นอยู่กับกำลังของรังสีที่สามารถซึมซาบลงไปในตัวอย่งที่ทำการวัด สำหรับปริมาณของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่ทำการวัดด้วยเทคนิคนี้ จะประกอบด้วย ค่าคงที่ผลึก (Lattice constant) ,ขนาดของเกรน(Grain size) การจัดเรียงตัวของโครงผลึก (Orientation of polycrystals) , ค่าบกพร่องในผลึก (Defects) ค่าความเครียด (Stress) และค่าอื่นๆที่เกี่ยวข้อง ที่สามารถหาได้จากค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

รังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูง ซึ่งโดยปกติแล้วจะมีค่าพลังงานในช่วงประมาณ 100 eV – 100 keV แต่ในงานตรวจวัดโครงสร้างผลึกนั้นจะใช้เฉพาะรังสีเอ็กซ์ที่มีช่วงความยาวคลื่นสั้นประมาณ 0.1 อังสโตม แต่รังสีเอ็กซ์ในช่วงดังกล่าวจะมีค่าพลังงานที่สูงคือมีค่าพลังงานประมาณ 1keV-120keV โดย รังสีเอ็กซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงแล้ววิ่งชนเป้า ซึ่งทำด้วยโลหะหนัก ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอ็กซ์ 2 ชนิดคือ รังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) กับรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-Ray) โดยปกติแล้วเป้าโลหะหนักที่ใช้สำหรับกำเนิดรังสีเอ็กซ์จะใช้โลหะทองแดง (Cu) หรือ โมลิบดีนัม (Mo) โดยรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป้าโลหะทั้งสองชนิด จะมีค่าความยาวคลื่นคือ 1.54 อังสโตม และ 0.8 อังสโตมตามลำดับ ซึ่งค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์จะสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการตรวจวัดทางโครงสร้างของอะตอมและ โมเลกุลของวัสดุ

รังสีเอ็กซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึก เมื่อคลื่นผ่านโครงสร้างผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (Interference) ทั้งแบบเสริมและหักล้างกัน วิลเลียม เฮนรี แบริก (William Henry Bragg) นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ ได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึกไว้ว่า รังสีเอ็กซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุด เมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยความแตกต่างของทางเดินคลื่น (Path different) เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เรียกกฎนี้ว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 2.110

$$N\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.110)$$

- เมื่อ  $N$  คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์  
 $d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ  
 $\theta$  คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอ็กซ์ซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ



รูปที่ 2.45 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์

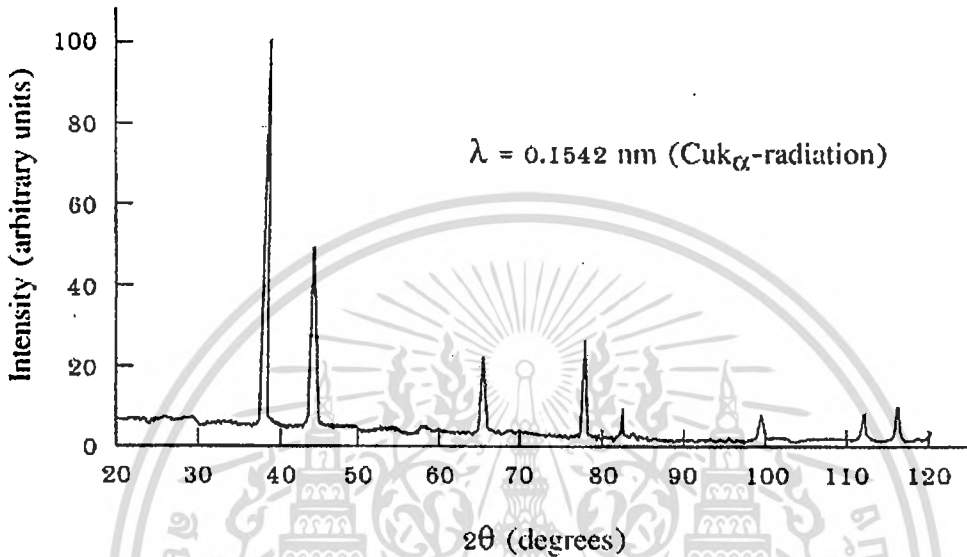
ระนาบต่างๆของผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาอย่างสอดคล้องกับกฎของแบรกก์เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) แสดงดังรูปที่ 2.45 และมุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบเรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของมุมสะท้อน ความเข้ม (Intensity) ของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆ จะถูกตรวจหาด้วย X-Ray diffractometer ดังแสดงดังรูปที่ 2.46 นำค่าทั้งสองที่บันทึกไว้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก



รูปที่ 2.46 แสดงภาพถ่ายเครื่อง X-ray diffractometer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.47 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้เรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะตัวสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกัน จากการเลี้ยวเบนแล้วแทรกสอดกันแบบเสริม ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก็จะมีค่ามาก ซึ่งจะสังเกตได้จากยอด (Peak) ในรูปแบบการเลี้ยวเบน และยอดเหล่านี้จะปรากฏที่มุมเลี้ยวเบนเดิมเสมอสำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน



รูปที่ 2.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะสามารถหาค่าตัวแปร ซึ่งแสดงถึงสมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางได้ดังนี้

ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant) จากกฎการเลี้ยวเบนของแบรกก์ แอมพลิจูดของการเลี้ยวเบนของคลื่น คือ  $F$ , เวกเตอร์คลื่นของระนาบคลื่นที่ตกกระทบคือ  $k$ , เวกเตอร์คลื่นของคลื่นสะท้อนคือ  $k'$  ดังนั้น

$$F = \int n_G e^{i(\vec{G} + \vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \quad (2.111)$$

- เมื่อ  $n_G$  คือ แอมพลิจูดของการเลี้ยวเบน  
 $G$  คือ แลตทิซส่วนกลับ (Reciprocal lattice)

สามารถหาค่าแฉกที่ซส่วนกลับได้จากสมการ

$$\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (2.112)$$

เมื่อ

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.113)$$

จะได้

$$|G|^2 = \vec{G} \cdot \vec{G} = (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) \quad (2.114)$$

$$|G|^2 = 2|k|^2 - 2\vec{k}' \cdot \vec{k} \quad (2.115)$$

$$|G|^2 = 4 \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 (1 - \cos 2\theta) \quad (2.116)$$

เมื่อ  $2\theta$  คือมุมระหว่าง  $\vec{k}$  และ  $\vec{k}'$  แก้สมการหาค่า  $\lambda$  จะได้ว่า

$$\lambda = \frac{4\pi}{|G|} \sin \theta \quad (2.117)$$

และจากสมการการหาค่าของ  $|G|^2$

$$|G|^2 = \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.118)$$

จะได้สมการของค่าคงที่แฉกที่ซเป็น

$$a = \frac{\lambda_x}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.119)$$

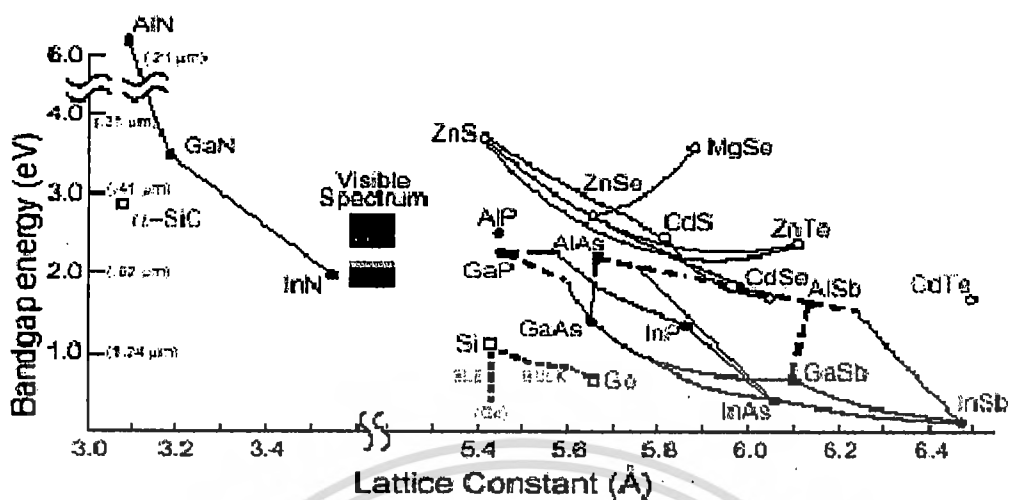
เมื่อ  $a$  คือ ค่าคงที่แฉกที่ซ

$\lambda_x$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

$\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน

สมการที่ 2.119 ใช้สำหรับการคำนวณค่าคงที่แฉกที่ซที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Cubic ส่วนโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic จะใช้สมการที่ต่างไปจากที่กล่าวมาข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



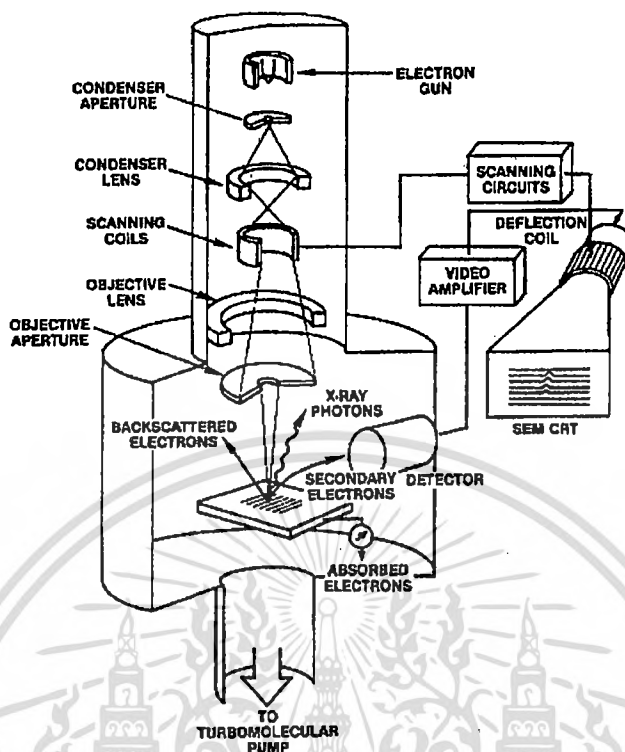
รูปที่ 2.48 ค่าคงที่แลตทิซของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

ขนาดของเม็ดผลึก (Grain size) จากสมการ Sherrer's equation สามารถหาค่าขนาดของเม็ดผลึกได้ดังนี้

$$D = \frac{K\lambda_x}{\beta_{2\theta} \cos\theta} \quad (2.120)$$

- เมื่อ
- $D$  คือ ขนาดของเม็ดผลึก
  - $K$  คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ( $0.89 \leq K \leq 0.94$ )
  - $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน
  - $\beta_{2\theta}$  คือ ค่าครึ่งหนึ่งของความกว้างสูงสุดของยอดการเลี้ยวเบน (Full width at half Maximum of the diffraction peak: FWHM) ใช้หน่วยเป็นเรเดียน (radian)
  - $\lambda_x$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

### 2.6.1.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด



รูปที่ 2.49 องค์ประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) ใช้ในการส่องดูลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ได้จากการบังคับลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวแล้วแล้วแสดงผลบนจอ Cathode Ray Tube (CRT) มีลักษณะของภาพเป็นภาพขาวดำ มีกำลังขยาย 10 – 300,000 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวอย่าง หลักการทำงาน คือ อันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับตัวอย่างทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron: SE) และจับสัญญาณโดยตัวตรวจจับสัญญาณ (Detector) นำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างภาพบนจอ CRT

การทำงานของกล้อง SEM เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเรียกว่า แคโทด (Cathode) เนื่องจากเป็นขั้วลบ ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในช่วง 1 – 40 keV พร้อมทั้งบีบกลุ่มอิเล็กตรอนให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดยระบบของเลนส์อิเล็กตรอน (Electron lens) ซึ่งมี 2 ชนิด คือ เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) และเลนส์วัตถุ (Objective lens) ทำหน้าที่โฟกัสภาพ ขณะเดียวกันลำอิเล็กตรอนจะกวาดไปบนผิวตัวอย่างโดยขดลวดสนามแม่เหล็ก (Scanning coils) บนระนาบ x – y โดยโครงสร้างภายในแสดงดังรูปที่ 2.49 สิ่งสำคัญของการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด คือการเลือกสัญญาณจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอะตอมของตัวอย่างมาสร้างเป็นภาพ ความแตกต่างของผลของ

อันตรกิริยาต่อชนิดของตัวอย่าง ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของธาตุในเนื้อตัวอย่าง และกระบวนการวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจจับสัญญาณ แบบต่างๆ

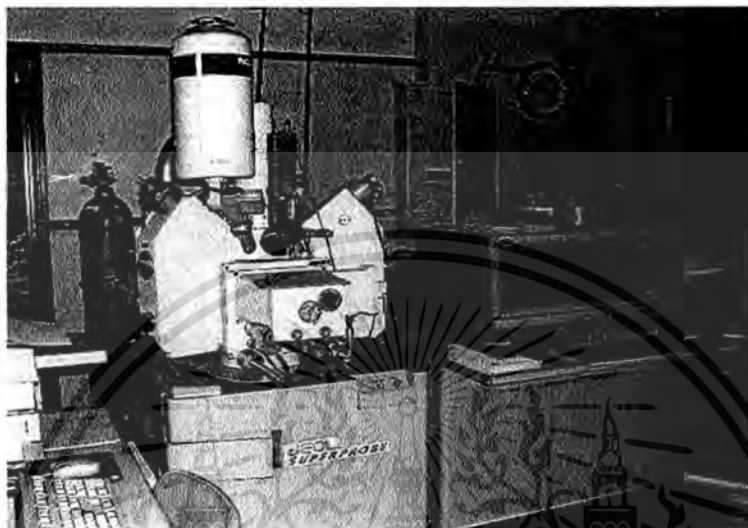
สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคมีความสำคัญมาก ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เนื่องจากสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคที่หลุดออกมา ส่วนมากจะมาจากบริเวณผิวของตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary Electron: PE) ถ่ายโอนพลังงานให้แก่อะตอมของตัวอย่าง บริเวณชั้นอิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนของตัวอย่าง ได้รับพลังงานสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนก็จะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ อีกทั้งสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคมีพลังงานต่ำ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิลงไปกระตุ้นอะตอมของตัวอย่างในบริเวณลึกจากผิวตัวอย่าง โอกาสที่สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคจะหลุดออกมาจากชั้นความลึกนั้นมีน้อย เพราะสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคจะถูกดูดกลืนโดยอะตอมบนผิวก่อนที่จะเล็ดลอดออกมา

สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคนี้จะถูกดึงเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณ ซึ่งทำหน้าที่แปลงสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากบริเวณที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของตัวอย่างจะมีสัญญาณหลายชนิด ดังนั้นต้องเลือกสัญญาณเฉพาะที่ต้องการ ในกรณีของสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคจะถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าจากตัวตรวจจับสัญญาณ สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคซึ่งมีพลังงานต่ำ จะเคลื่อนที่อยู่ในบริเวณผิวของตัวอย่าง หลังจากสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าที่ถูกไบแอสไว้ สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคจะเคลื่อนเข้าสู่บริเวณ Scintillator ซึ่งทำมาจาก  $\text{CaF}_2$  และฉาบผิวด้วยขอลูมิเนียมบาง ทำหน้าที่เป็น Collector ป้อนแรงดันไบแอสที่ 12 kV ซึ่งสนามไบแอสนี้จะเร่งให้สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคเคลื่อนเข้าชน Scintillator ทำให้เกิดสัญญาณแสง และจะถูกส่งไปตามท่อนำแสง เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงไปเป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วจึงทำการขยายสัญญาณ เพื่อส่งต่อไปให้ระบบสร้างภาพบนจอ CRT กล่าวคือเมื่ออิเล็กตรอนถูกบีบเป็นลำอิเล็กตรอน และโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กลงบนผิวของตัวอย่าง ลำอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยชุด Scanning coils ซึ่งเป็นขดลวดที่สร้างสนามแม่เหล็กควบคุมการกวาดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งการกวาดบนผิวของตัวอย่างนี้จะทำให้ได้สัญญาณต่างๆ สัญญาณควบคุมการกวาดบนพื้นผิวนี จะทำงานเข้าจังหวะกับชุดควบคุมการสแกนของจอภาพ CRT จุดต่อจุดและเส้นต่อเส้น ในขณะที่เดียวกันสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์อนุภาคจะถูกนำไปควบคุมปริมาณความมืดสว่างบนจอ CRT เกิดเป็นภาพขึ้นตามระนาบการกวาดของลำอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์แบบ SEM เนื่องจากพื้นที่แสดงจอภาพ CRT ( $A_{\text{CRT}}$ ) โดกว่าพื้นที่การกวาดบนผิวของสารตัวอย่าง ( $A_{\text{sample}}$ ) โดยลำอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์ ดังนั้นจึงเกิดความสัมพันธ์ของกำลังขยายของภาพ (m) จะเป็นไปตามความสัมพันธ์ ดังต่อไปนี้

$$\text{กำลังขยาย} = \frac{\text{พื้นที่แสดงภาพบน CRT}}{\text{พื้นที่กวาดลำอิเล็กตรอนบนชิ้นงาน}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชุดของ Scanning coils นี้เป็นตัวควบคุมพื้นที่ของการกราดบนตัวอย่างของลำอิเล็กตรอน และนอกจากควบคุมพื้นที่ในการกราดแล้ว ยังควบคุมความเร็วในการกราดอีกด้วย ซึ่งลักษณะความเร็วในการกราดนี้จะทำให้ภาพที่ออกมามีความละเอียดแตกต่างกัน ถ้าเราใช้ความเร็วในการกราดมีความเร็วสูง เราจะได้ภาพที่มีความละเอียดต่ำกว่าการใช้ความเร็วต่ำในการกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด แสดงดังรูปที่ 2.50

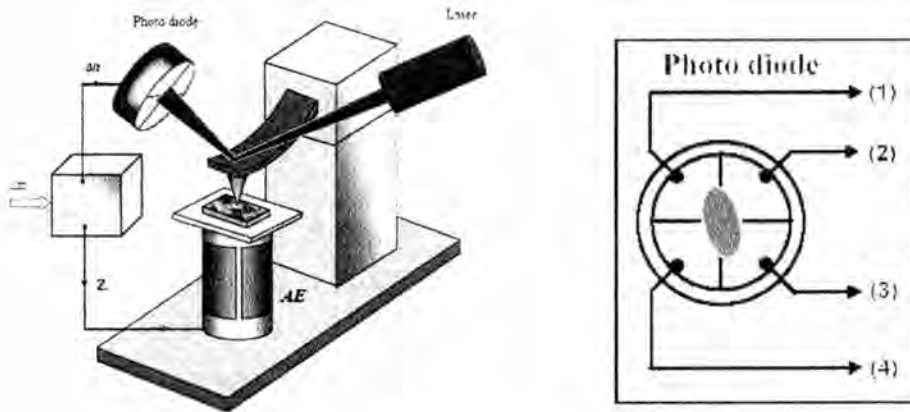


รูปที่ 2.50 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

### 2.6.1.3 การตรวจวัดลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM) [1] เป็นวิธีการใช้หัวโพรบ (Probe) ปลายแหลมขนาดนาโนเมตรเคลื่อนที่กวาดไปทั่วทั้งผิวหน้าของสารตัวอย่าง โดยที่โพรบก็คือเข็มปลายแหลมเล็กๆ ที่ติดอยู่บริเวณปลายของคาน (Cantilever) ที่สามารถโค้งงอได้ตามแรงที่เกิดขึ้นระหว่างปลายเข็มกับสารตัวอย่าง

ในช่วงเริ่มแรก AFM ใช้การทะลุผ่านกำแพงศักย์ของอิเล็กตรอนที่ปลายคานเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคาน แต่ในปัจจุบัน AFM ใช้เทคนิคทางแสงเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคานแทน ดังรูปที่ 2.51 ได้แสดงให้เห็นการทำงานของ AFM ซึ่งคานสามารถโค้งงอได้ โดยแสงเลเซอร์เดินทางตกกระทบบนคานแล้วสะท้อนออกมาตกกระทบบนตัวตรวจจับทางแสง แบ่งเป็นส่วนที่อยู่ติดกัน จากนั้นทำการวัดผลต่างของสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจจับทางแสง จึงทำให้สามารถวิเคราะห์การโค้งงอของคานได้



รูปที่ 2.51 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน

การโค้งงอของคานนั้นเป็นไปตามกฎของฮุก โดยระยะของการโค้งขึ้นอยู่กับแรงที่กระทำ ดังนั้นแรงที่กระทำระหว่างปลายเข็มกับตัวสารตัวอย่างจึงสามารถวัดได้ การเคลื่อนที่ของเข็มหรือสารตัวอย่างที่มีความแม่นยำสูงใช้อุปกรณ์ที่สร้างจากสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งส่วนมากมีลักษณะเป็นทรงกระบอก ตัวควบคุมการเคลื่อนที่นี้สามารถควบคุมได้แม่นยำในระดับอังสตรอมในแนวแกน  $x$ ,  $y$  และ  $z$  โดยที่แกน  $z$  คือแนวตั้งฉากกับสารตัวอย่าง

#### 2.6.1.3.1 การทำงานด้วยการควบคุมแบบย้อนกลับ

AFM สามารถทำงานได้ในสองโหมดหลักคือ

1. การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับ
2. การทำงานแบบไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ

การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับนั้นเพียโซที่ควบคุมการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่าง (หรือ เข็ม) สามารถเคลื่อนที่ขึ้นและลงได้ โดยขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของแรงที่วัดได้ และสามารถรักษาระยะห่างระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างมีค่าคงตัว ส่งผลให้แรงระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างมีค่าคงตัวด้วย ซึ่งโหมดนี้เรียกว่า โหมดแรงคงที่ (Constant force) ทำให้สามารถแสดงให้เห็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างที่น่าเชื่อถือได้

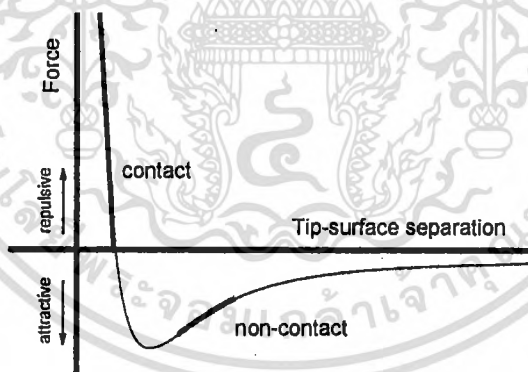
ส่วนการทำงานแบบไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ เป็นโหมดที่ควบคุมให้มีตำแหน่งในแนวแกน  $z$  คงที่ และวัดการโค้งงอของคาน ซึ่งโหมดนี้มีประโยชน์สำหรับสารตัวอย่างที่มีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบมากที่ความละเอียดสูง จะเป็นการดีกว่าถ้าให้มีสัญญาณควบคุมย้อนกลับเล็กน้อยเพื่อป้องกันปัญหาที่เกิดจากการมีบางส่วนของพื้นผิวไม่เรียบทำให้เข็มหรือคานเกิดความเสียหายได้

### 2.6.1.3.2 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับสารตัวอย่าง

การวัดเพื่อให้ได้ภาพ AFM นั้นสามารถทำได้หลายวิธีด้วยการใช้อันตรกิริยาที่แตกต่างกันที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับสารตัวอย่าง ซึ่งอันตรกิริยาที่ใช้วัดมีอยู่ด้วยกันสามวิธี คือ โหมดสัมผัส (Contact mode), โหมดสัมผัสแบบสั้น (Tapping mode) และ โหมดไม่สัมผัส (Non-contact mode)

โหมดสัมผัส เป็นวิธีการวัดพื้นฐานที่ใช้กันทั่วไปของ AFM ซึ่งเข็มและสารตัวอย่างมีระยะใกล้กันมากขณะที่ลากเข็มผ่านสารตัวอย่าง โดยการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างนั้น ใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่างโมเลกุลเกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.52 บริเวณที่เกิดแรงผลักระหว่างโมเลกุลที่เส้นกราฟอยู่เหนือแกน x ปัญหาที่สำคัญของโหมดสัมผัส นั่นคือมีแรงซึ่งมีค่ามากเกิดในแนวตามพื้นผิวขณะที่ลากเข็มผ่านสารตัวอย่าง

โหมดสัมผัสแบบสั้น เป็นโหมดการทำงานพื้นฐานอีกชนิดหนึ่งที่ใช้กับ AFM ทั่วไป ขณะทำงานคานจะเกิดการสั่นด้วยความถี่ที่เหมาะสมและมีตำแหน่งอยู่เหนือพื้นผิวของสารตัวอย่าง ด้วยการสัมผัสพื้นผิวแบบสั้นนี้ทำให้แรงเสียดทานมีค่าน้อยมาก แต่การสัมผัสระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างนั้นยังอยู่ในช่วงที่เกิดการผลักระหว่างโมเลกุลเหมือนเดิม เนื่องจากการสัมผัสระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาสั้นๆ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้แรงตามแนวพื้นผิวลดลงขณะที่เข็มลากผ่านพื้นผิวสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างมีความอ่อนนุ่ม การวัดด้วยโหมดสัมผัสแบบสั้นจึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่าการวัดด้วยโหมดสัมผัส



รูปที่ 2.52 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง

โหมดไม่สัมผัส เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการสร้างภาพของ AFM ได้ คานต้องอยู่เหนือพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยที่ระยะห่างระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างอยู่ในช่วงขอบเขตของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล โหมดการทำงานนี้สร้างขึ้นได้ยากภายใต้สภาวะปกติ ซึ่งสามารถใช้วัดสิ่งเจือปนที่อยู่บนผิวหน้าของน้ำได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของผิวหน้า

### 2.6.1.3.3 การแสดงภาพของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

ข้อมูลที่ได้จากการวัด AFM นั้นเป็นข้อมูลที่ครบทั้งสามมิติ โดยปกติวิธีการที่ใช้แสดงผลของข้อมูลนั้น ใช้แผนภาพที่แสดงความสูงหรือต่ำของข้อมูลด้วยสี เช่น สีดำแสดงถึงพื้นที่ลักษณะต่ำและสีขาวแสดงถึงพื้นที่ลักษณะสูง รูปแบบของสีที่นิยมใช้กันมากแสดงได้ดังรูปที่ 2.53

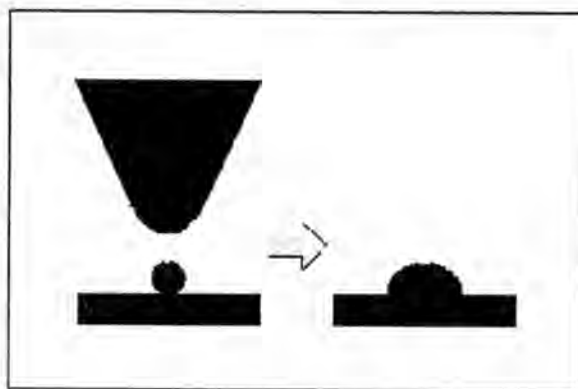
#### รูปที่ 2.53 ลักษณะของสีที่ใช้แสดงความสูงต่ำของแต่ละตำแหน่ง

### 2.6.1.3.4 ผลของหัวเข็ม

ตัวแปรที่สำคัญตัวหนึ่งที่มีผลต่อความละเอียดของการวัดเพื่อให้ได้ภาพ AFM คือความแหลมของปลายหัวเข็มที่ใช้ในการวัด AFM เริ่มแรกหัวเข็มที่ใช้กับ AFM สร้างมาจากเพชรปลายแหลมที่นำไปติดบนแผ่นอะลูมิเนียม โดยทั่วไปในปัจจุบันหัวเข็มที่ใช้เป็นหัวเข็มที่ผลิตออกขายในเชิงพาณิชย์ ซึ่งหัวเข็มที่ดีที่สุดในตอนนี้ปลายเข็มมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 นาโนเมตร ความแหลมของปลายเข็มจำเป็นต้องอธิบายในรูปแบบของตัวแปรผลกระทบเนื่องจากปลายเข็ม ตัวแปรเหล่านี้เป็นผลเนื่องจากปลายเข็มที่มีต่อภาพ AFM ที่ได้ มีตัวแปรที่สำคัญดังนี้

1. การขยายออกของภาพ
2. ผลของแรงกดของปลายเข็ม
3. แรงกระทำระหว่างเข็มกับสารตัวอย่าง
4. มุมตันของปลายเข็ม

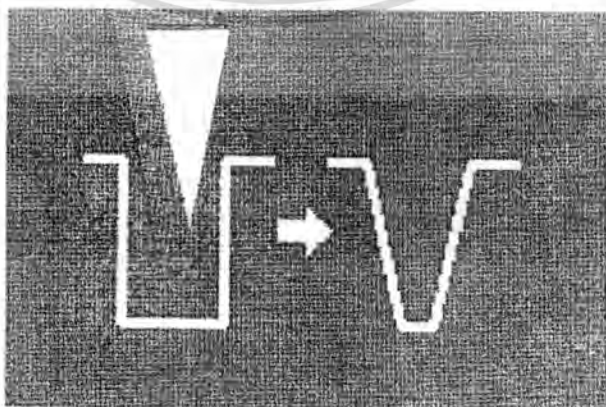
การขยายออกของภาพเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของปลายหัวเข็มใหญ่กว่าขนาดของพื้นผิวที่วัด รูปที่ 2.54 แสดงถึงปัญหาที่เกิดขึ้น เมื่อปลายเข็มลากผ่านพื้นผิวของสารตัวอย่าง ด้านข้างของปลายเข็มสัมผัสก่อนที่จะถึงปลาย ซึ่งระบบจะตอบสนองต่อแรงที่เกิดขึ้นทำให้ภาพที่ได้เกิดการขยายออก



รูปที่ 2.54 แสดงลักษณะการขยายออกของภาพเมื่อปลายเข็มใหญ่กว่าพื้นผิวที่วัด

ผลของแรงกดของปลายเข็มเกิดขึ้นเมื่อปลายเข็มลากผ่านพื้นผิว ปรากฏการณ์นี้ยากที่จะพิจารณาว่าเกิดขึ้นเมื่อใด แต่จากการศึกษาชีววิทยา เช่น DNA ที่วัดความกว้างของ DNA จากภาพ AFM พบว่าขึ้นอยู่กับแรงกดของเข็ม เนื่องจากว่าแม้ว่าแรงกดระหว่างปลายเข็มกับสารตัวอย่างจะมีค่าเพียงนาโนนิวตัน แต่ความกดดันอาจมีค่าถึงเมกะปาสคาล

แรงกระทำระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันทำให้ได้ภาพ AFM ที่แตกต่างกัน ถึงอย่างไรก็ตามทำให้สามารถสังเกตเห็นความเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวบางอย่างที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแรงกระทำระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างก็ได้ แรงทางเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างปลายเข็มกับสารตัวอย่างก็มีความสำคัญกับการวัด AFM ที่ได้ ดังนั้นการเลือกสารที่ใช้ทำหัวเข็มก็มีความสำคัญเช่นกัน มุมดันของปลายเข็มมีความสำคัญต่อการวัดพื้นผิวที่ลักษณะสูงชัน หัวเข็มจะสร้างด้วยวิธีปลูกด้วยลำอิเล็กตรอนจะมีความน่าเชื่อถือกว่าใช้หัวเข็มแบบปิรามิด ซึ่งผลกระทบนี้ยืนยันด้วยการทดลองวัดการเสื่อมสภาพของแอนไซม์ด้วยวิธี AFM แสดงผลลักษณะมุมดันของเข็มที่มีต่อการวัด ดังรูปที่ 2.55



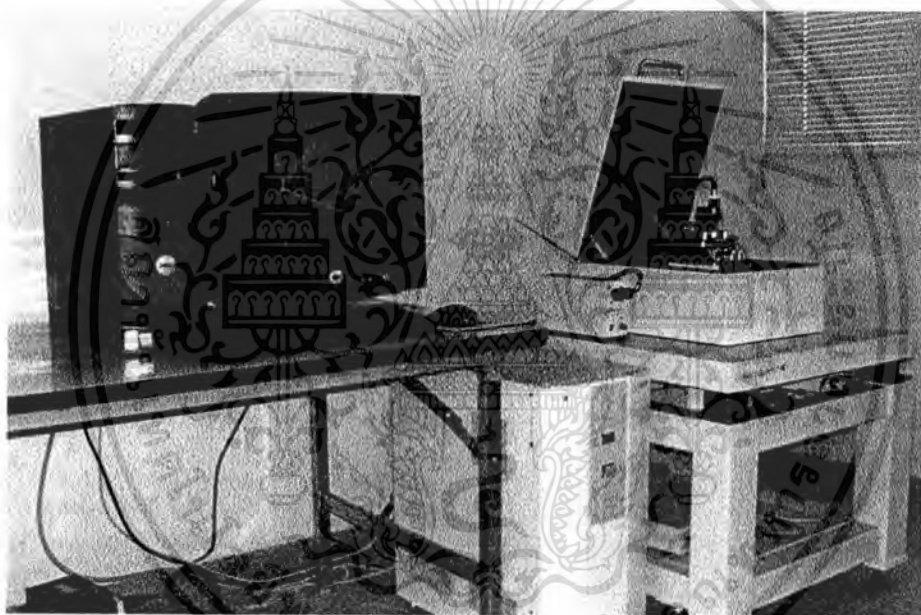
รูปที่ 2.55 แสดงผลลักษณะมุมดันของเข็มที่มีต่อการวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีซ์และอินทรีซ์สามารถจะทำการตรวจสอบสมบัติทางพื้นผิวโดยอาศัยระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม โดยภาพถ่ายของระบบดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.56 และมีรายละเอียดเชิงเทคนิคแสดงไว้ในตารางที่ 2.3 ตามลำดับ ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางจะนำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะความขรุขระ โดยคิดเป็นรากที่สองของความขรุขระกำลังสองเฉลี่ย (Root Mean Square : RMS) ดังนี้

$$R_{rms} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})\right)^2} \quad (2.151)$$

เมื่อ N คือจำนวนจุด  $h_i$  คือค่าข้อมูลความสูงของแต่ละจุด และ  $\bar{h}$  คือค่าความสูงเฉลี่ย



รูปที่ 2.56 แสดงภาพถ่ายระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ที่ห้อง Clean Room วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้า

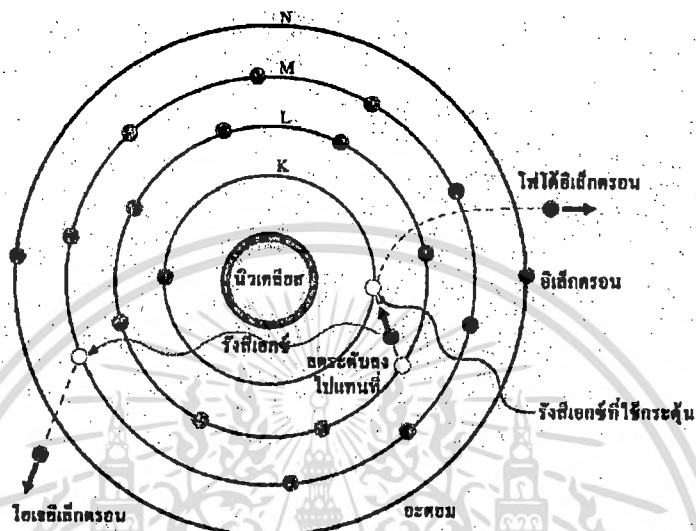
ตารางที่ 2.3 แสดงลักษณะเชิงเทคนิคที่สำคัญของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

Detector System	Laser Diode and Quadrant Photo-detector
Resolution	Horizontal 0.2nm, Vertical 0.01nm
Sample Size	Maximum 35mm <sup>2</sup> x 10mm
Sample Movement Mechanism	X-Y Stage (±2.5mm)
Scan Range	Standard 20µm
Z Coarse Stroke	10mm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.1.4 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี

เอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) [31] ดังแสดงในรูปที่ 2.57 ซึ่งอิเล็กตรอนที่ได้รับอิสระด้วยวิธีการแบบนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ไม่ว่าจะคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นจะเป็นแสงที่มองเห็น รังสี UV หรือรังสีเอ็กซ์ก็ตาม



รูปที่ 2.57 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมีและสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับพลังงานความร้อน สารเคมี ล้ำไอออน พลาสมา หรือรังสี UV เป็นต้น

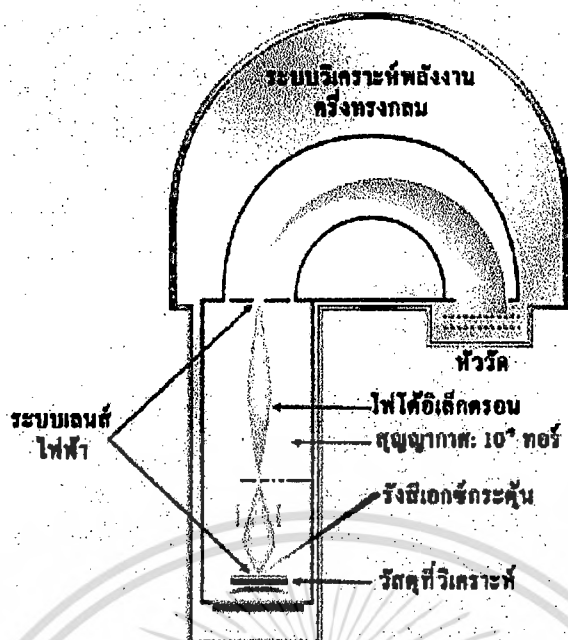
เทคนิค XPS ใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม เซมิคอนดักเตอร์ พอลิเมอร์ แก้ว เซรามิก สี สารเคลือบ กระจก หมึก ไม้ เครื่องสำอาง ฟัน กระจก ฯลฯ จึงมีอุตสาหกรรมหลายประเภทที่ต้องอาศัยเครื่อง XPS เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ แบตเตอรี่ สารเคมี คอมพิวเตอร์ เครื่องสำอาง ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ สิ่งทอ อาหาร แก้ว กาว น้ำมันหล่อลื่น หลอดไฟฟ้า บรรจุภัณฑ์ กระจก ไม้ พอลิเมอร์ พลาสติก สิ่งพิมพ์ โลหะ ฯลฯ

การที่ XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางเคมี จึงเป็นอีกตัวอย่างที่ชัดเจนที่แสดงถึงคุณภาพการของวิชาฟิสิกส์และนักฟิสิกส์ที่มีต่อวงการอื่นๆ เพราะการถือกำเนิดขึ้นของเครื่องมือวิเคราะห์นี้ เป็นผลมาจากองค์ความรู้ที่ช่วยสะสมขึ้นมาจากนักฟิสิกส์หลายรุ่น ซึ่งลำดับโดยย่อได้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนงานวิชาการไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังต่อไปนี้ Hertz พบปรากฏการณ์ที่ต่อมาเรียกว่า Photoelectric effect เป็นครั้งแรกจากการทดลองในปีค.ศ. 1887 ต่อมา J.J. Thomson ค้นพบอนุภาคอิเล็กตรอนในปี ค.ศ.1897 ปีค.ศ.1900 เป็นปีกำเนิดของทฤษฎีควอนตัมโดย Planck เป็นคนต้นคิด นับจากปีค.ศ.1900 ทฤษฎีอะตอมสมัยใหม่ได้รับการพัฒนาขึ้นอย่างมากมาโดยมันสมองของนักฟิสิกส์หลายคน ในปีค.ศ.1905 Einstein สามารถอธิบายปรากฏการณ์ Photoelectric effect ได้ ในปีค.ศ.1914 Robinson กับ Rawlinson ทดลองใช้รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากทอง แต่ในที่สุดไม่ได้พัฒนาต่อเพราะติดปัญหาเรื่องวิธีวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนให้แม่นยำ

ภายหลังสงครามโลกครั้งที่ 2 Kai Siegbahn และคณะที่มหาวิทยาลัยอุฟซาล่า ประเทศสวีเดน ได้พัฒนาต่อเทคนิค XPS ให้ก้าวหน้าขึ้นอีกมาก ในปีค.ศ.1954 ซิกบาร์นและคณะประสบความสำเร็จในการแสดงสเปกตรัม XPS ความคมชัดสูงของ NaCl ตอนนั้นซิกบาร์นตั้งชื่อให้เทคนิคนี้ว่า ESCA ซึ่งย่อมาจากคำว่า Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ในปีค.ศ.1967 ซิกบาร์นได้เผยแพร่ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคนี้อย่างละเอียดและลึกซึ้ง นับแต่นั้นมาโลกก็ได้ประจักษ์ถึงศักยภาพที่น่าสนใจของเทคนิค ESCA หรือที่ต่อมานิยมเรียกกันมากกว่าเทคนิค XPS ในปีค.ศ.1969 Hewlett-Packard ของอเมริการ่วมกับซิกบาร์นผลิตเครื่อง XPS ออกสู่ตลาด ซิกบาร์นได้รับรางวัลโนเบลฟิสิกส์จากผลงานนี้เมื่อปีค.ศ.1981

แผนภาพสรุปการทำงานของเครื่อง XPS แสดงดังรูปที่ 2.58[31] จุดเริ่มต้นคือการยิงรังสีเอ็กซ์ไปยังวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอ็กซ์นี้จะทราบค่าพลังงานที่แน่นอน เพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอดโนดทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอ็กซ์ที่พลังงาน 1,486.6 eV แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1,253.6 eV รังสีเอ็กซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในประเภทที่เรียกว่า Soft X-ray (โฟตอนมีพลังงานในย่าน 200-2,000 eV) ส่วนรังสีเอ็กซ์ที่ใช้กันในโรงพยาบาลต่างๆเรียกว่า Hard X-ray ซึ่งมีพลังงาน 10,000 eV ผลิตจากหลอดที่เป่าแอดโนดทำด้วยโลหะหนักจำพวกทังสเตน ดังนั้นรังสีเอ็กซ์จึงมีพลังงานสูง ไม่เหมาะในการนำมาใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง



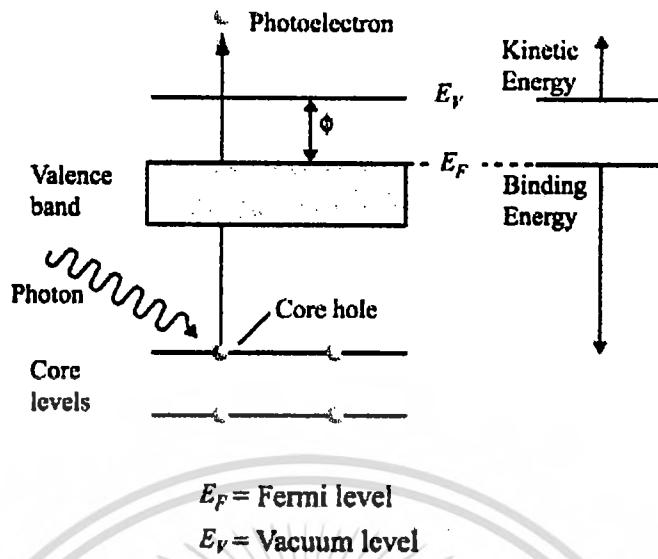
รูปที่ 2.58 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS

รังสีเอกซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ใกล้นิวเคลียส (Core level) หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 2.59[31] ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการดังนี้

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.152)$$

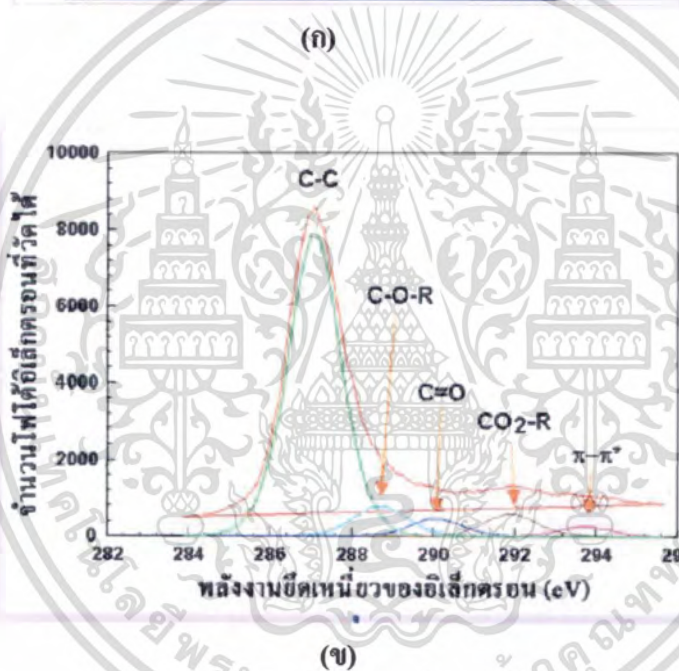
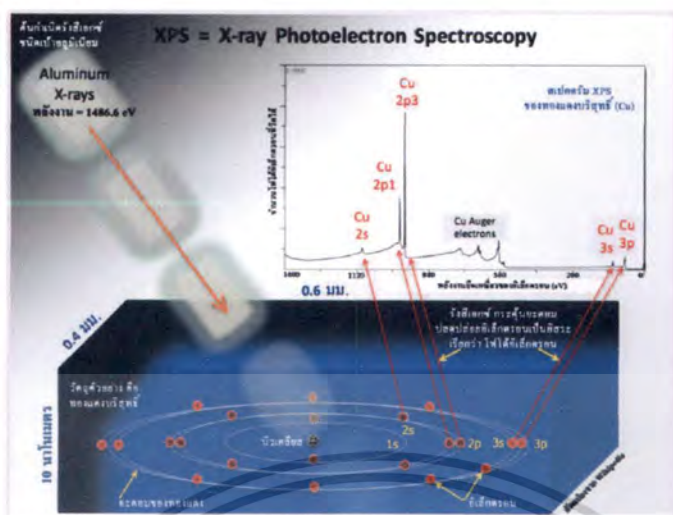
โดยที่	$E_K$	=	พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน
	$h\nu$	=	พลังงานของรังสีเอกซ์
	$E_B$	=	พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร
	$\phi$	=	ค่า Work function

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.59 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels

จากรูปที่ 2.58 โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็กๆ ตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอน ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้ ประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนานรูปครึ่งวงกลมต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงแผงหัววัด วิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้สามารถอ่านค่าพลังงานค่าน้อยๆที่มากกระทบหัววัดและสามารถจำแนกค่าของพลังงานที่เกิดขึ้นได้ ค่าพลังงานอยู่ในช่วง 0.25-0.5 eV ดังนั้นจากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ และจากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าแน่นอน รวมทั้งพิจารณาจากสมการที่ 2.152 ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยพื้นฐานข้อมูลของทุกธาตุที่มีผู้ทำการศึกษาไว้ก่อนแล้ว [31] นำมาช่วยในการวิเคราะห์สิ่งต่างๆได้ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.60 [31]



รูปที่ 2.60 (ก) แสดงตำแหน่งพีคต่างๆของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของ โพลีสไตรีน

รูปที่ 2.60 ก เป็นตัวอย่างของการวิเคราะห์หิวของทองแดงบริสุทธิ์ ตำแหน่งของพีค (Peak) ต่างๆในสเปกตรัม XPS เกิดมาจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัว จัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดงดังนี้  $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 3d^{10}, 4S^1$  โดยมีค่าของพลังงานยึดเหนี่ยวที่นักฟิสิกส์หาไว้แล้วดังตารางที่ 2.4[31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง

ชื่อวงโคจรต่างๆใน อะตอมทองแดง	สัญลักษณ์ของ แต่ละวงโคจร (เฉพาะวงในๆ)	พลังงานยึดเหนี่ยวของ อิเล็กตรอนในวงโคจร (eV)
ระดับ K	$1s_{1/2}$	8981
ระดับ L	$2s_{1/2}$	1099
	$2p_{1/2}$	953
	$2p_{3/2}$	933
ระดับ M	$3s_{1/2}$	122
	$3p_{1/2}$	77
	$3p_{3/2}$	75

ในรูปที่ 2.60ก จะเห็นว่ามีฟีกของโอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) ปะปนอยู่ด้วย โอเจอิเล็กตรอนจะเกิดออกมาจากอะตอมเช่นเดียวกับโฟโตอิเล็กตรอน แต่ที่แตกต่างกันก็คือกลไกของการถือกำเนิดคงจะเห็นได้จากรูปที่ 2.57 ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Auger effect เพื่อเป็นเกียรติแก่นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสที่ชื่อว่า Pierre Auger ที่ค้นพบปรากฏการณ์นี้ในปี.ศ.1923 โดยได้รับการพัฒนาไปเป็นเทคนิควิเคราะห์ผิววัสดุเช่นกัน เรียกว่า Auger Electron Spectroscopy (AES) เทคนิค XPS และ AES มีความคล้ายคลึงกันมาก ในปัจจุบันจึงสามารถหาได้ในเครื่องเดียวกัน โดยเพียงแต่เพิ่มอุปกรณ์เฉพาะอีกบางอย่าง เช่น เทคนิค XPS ใช้รังสีเอ็กซ์เป็นตัวกระตุ้นดังกล่าวมาแล้ว แต่เทคนิค AES นิยมใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นตัวกระตุ้น

อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมหนึ่งไปมีพันธะกับอะตอมแปลกปลอมชนิดอื่น ตำแหน่งและลักษณะของฟีกในสเปกตรัม XPS จะเปลี่ยนไปจากเดิม อาจกล่าวได้ว่าเพราะสภาวะแวดล้อมของอะตอมดังกล่าวเปลี่ยนไป เมื่อวิเคราะห์ตรงนี้ให้ละเอียด ทำให้รู้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลหรือชนิดพันธะทางเคมีใหม่ได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.60ข ซึ่งเป็นสเปกตรัม XPS ของโพลิสไตรีน ( $C_8H_8$ ) ที่ถูกกระตุ้นมาก่อนด้วยพลาสมาของก๊าซออกซิเจน โพลิสไตรีนก่อนการกระตุ้นด้วยพลาสมาดังกล่าวนั้น จะประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนเพียงสองชนิดเท่านั้น แต่หลังจากการกระตุ้นด้วยพลาสมาพบว่าสารประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไป โดยสามารถพิจารณาได้จากฟีก C1s ซึ่งพบว่ามีลักษณะเปลี่ยนไป เนื่องจากมีพันธะเคมีระหว่างคาร์บอนกับอะตอมอื่นๆเกิดขึ้นหลายแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.60ข

เทคนิค XPS ไม่เหมาะที่จะใช้วิเคราะห์วัสดุที่ระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร (โดยไม่ทำลายวัสดุที่นำมาวิเคราะห์) เพราะไม่อย่างนั้นโฟโตอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจนในระหว่างทางมากเกินไปกว่าที่จะหลุดออกมาจากผิวของวัสดุได้ ถ้าต้องการวิเคราะห์ที่ระดับลึกกว่านี้คือสนใจข้อมูลเชิงลึกด้วย (Depth profiling) ก็จำเป็นต้องใช้วิธีลอกผิวออกเป็นชั้นๆ ด้วยลำไอออนอาร์กอน เรียกว่าเทคนิค Ion sputtering อีกประการหนึ่งเทคนิค XPS ไม่อาจใช้วิเคราะห์อะตอมไฮโดรเจนและฮีเลียมได้ เพราะวงโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสลึกมากเกินไป (รัศมีเท่ากับ 0.79 และ 0.54 อังสตรอม สำหรับอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมฮีเลียมตามลำดับ)

## 2.6.2 การศึกษาสมบัติทางแสง

### 2.6.2.1 ระบบวัดการทะลุผ่านของแสง (UV-Visible Spectroscopy)

ในการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์นั้น โดยระดับพลังงานในช่วงต่างๆจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงภายในโมเลกุลที่มีสภาวะการเร้า (Excited state) ต่างๆกันของการวัด โดยที่ช่วงของรังสีแกมมา ( $\gamma$ -ray) และรังสีเอ็กซ์ (X-ray) จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการสลายพันธะ ซึ่งนำไปสู่รายละเอียดของการวิเคราะห์โครงสร้างของสารได้ ช่วงของรังสีไกลอินฟราเรด (Far infrared) คาบเกี่ยวกับคลื่นไมโครเวฟ (Microwave) มีผลต่อการเร้าให้เกิดการหมุนหรือการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

ระดับพลังงานในช่วงของอัลตราไวโอเล็ต (UV) จะทำให้อิเล็กตรอนที่เกิดพันธะ (Bond) เกิดสภาวะเร้าสู่ระดับออร์บิทัล ที่มีพลังงานสูงขึ้น ซึ่งจะสามารถบอกลักษณะของโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์บางอย่างได้ เช่น มีพันธะคู่ที่คอนจูเกต (Conjugated double bond) เนื่องจากผลจากการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอน (Electron delocalization) เป็นผลให้ช่องว่างของระดับพลังงานระหว่าง HOMO และ LUMO ลดลง ซึ่งหมายถึงพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นการเร้าของอิเล็กตรอนก็จะน้อยลงด้วย การดูดซับพลังงานของโมเลกุลประเภทนี้จึงอยู่ที่ความถี่ต่ำลง

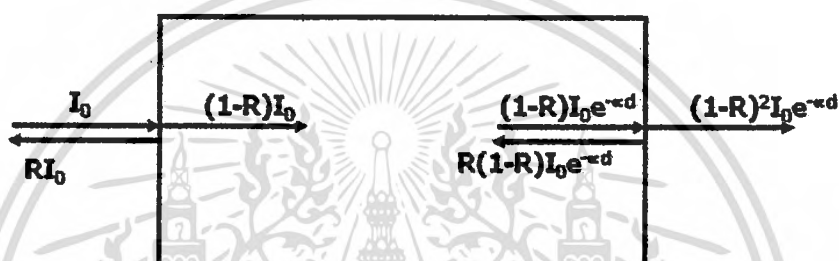
ในการดูดกลืนแสงช่วง UV ปริมาณแสงที่เหมาะสมทำให้เกิดการเร้าอิเล็กตรอน (Electronic excitation) จากสถานะพื้น (Ground state) ไปสู่สภาวะเร้า กล่าวคืออิเล็กตรอนจากระดับที่มีพลังงานต่ำ จะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สูงกว่าพลังงานที่ดูดกลืน โดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานที่สูงกว่าพลังงานที่ถูกดูดกลืน โดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้น จะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงาน ( $\Delta E$ ) ระหว่างสภาวะเร้ากับสถานะพื้น

ในการเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมา ( $\sigma$ -bond) จะใช้พลังงานสูงกว่า (ความยาวคลื่นสั้นกว่า) ในพันธะไพ ( $\pi$ -Bond) เนื่องจากช่วงพลังงานระหว่างออร์บิทัลที่ไม่ก่อพันธะ (Nonbonding) กับออร์บิทัลก่อพันธะ (Bonding) ของพันธะซิกมามากกว่าในพันธะไพ

โมเลกุลที่ดูดกลืนแสง UV ช่วงความยาวคลื่นต่ำประมาณ 150 นาโนเมตรลงมา มักจะประกอบด้วยพันธะซิกมา เนื่องจากเป็นพลังงานที่สามารถเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาได้ แต่

เนื่องจากช่วงของความยาวคลื่นที่ใช้มักอยู่ที่ประมาณ 200 - 400 นาโนเมตรสำหรับ UV และช่วง 200-800 นาโนเมตรสำหรับ UV-Vis ดังนั้นการตรวจสอบโมเลกุลส่วนใหญ่ที่มีสารประกอบที่มีพันธะไพรมักจะให้แสงในย่านความยาวคลื่น UV

การนำ UV สเปกโตรสโกปีมาใช้ในการวิเคราะห์สารเริ่มเมื่อประมาณปี ค.ศ. 1930 ซึ่งนับเป็น สเปกโตรสโกปีแบบดูดซับชนิดแรก ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ช่วงของ UV อยู่ระหว่าง 190 - 400 นาโนเมตรและขยายไปถึงช่วงของแสงที่ตามนุษย์มองเห็น (Visible) ซึ่งจะอยู่ระหว่าง 380-800 นาโนเมตร โดยหลักการการทะลุผ่านของแสงก็คือเมื่อแสงเดินทางไปตามตกกระทบวัสดุ แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิววัสดุและจะมีแสงบางส่วนเดินทางเข้าไปข้างในวัสดุ แสงบางส่วนดังกล่าวจะถูกดูดกลืนและจะมีบางส่วนที่ทะลุออกมาดังรูปที่ 2.61



รูปที่ 2.61 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง

เมื่อ  $I_0$  คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบผิววัสดุ

$I_r$  คือ ความเข้มแสงที่สะท้อนจากผิววัสดุ

$I_t$  คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านผิววัสดุ

เราสามารถให้นิยามของสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง  $R$  (Optical Reflectivity Coefficient) สัมประสิทธิ์การดูดกลืน  $\alpha$  (Optical Absorption Coefficient) และสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง (Optical Transmittance Coefficient) ได้ดังนี้

$$\text{สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง} \quad R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.153)$$

ดังนั้นความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่ตัวกลางมีค่า

$$I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1-R)I_0 \quad (2.154)$$

จากนั้นเมื่อแสงเดินทางเข้าไปในวัสดุแสงจะถูกดูดกลืน จากรูป 2.61 จะเห็นว่าแสงจะมีค่าความเข้มแสงลดลงแบบ Exponential ตามระยะทาง  $d$

ในกรณีที่มีการสะท้อนที่ผิวด้านหลัง ความเข้มชั้นของแสงที่ทะลุผ่านออกด้านหลังของวัสดุ คือ

$$I_t = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \tag{2.155}$$

สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง  $T_1 = \frac{I_t}{I_0} = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \tag{2.156}$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง  $\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{T}{(1-R)^2} \right] \tag{2.157}$

ในกรณีที่สมมติให้แสงส่วนใหญ่สะท้อนเฉพาะผิวหน้าที่ได้รับแสงเท่านั้น ความเข้มแสงที่ทะลุออกด้านหลังของวัสดุคือ

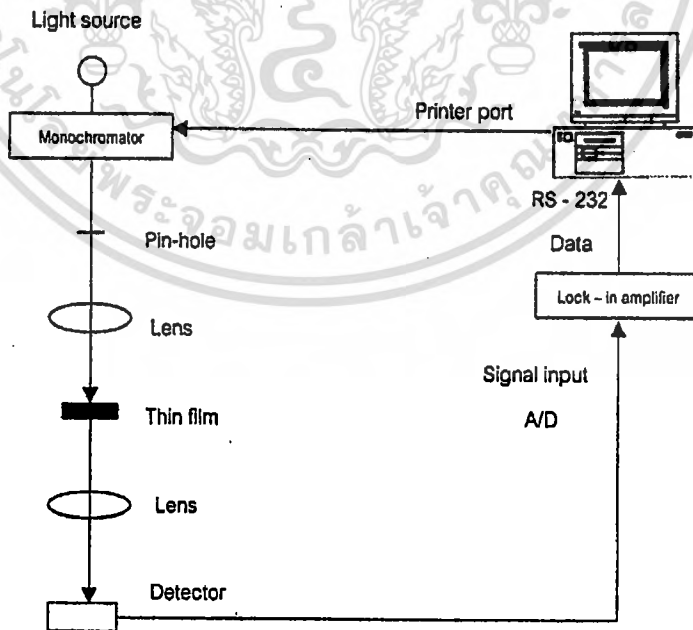
$$I_t = (1-R)I_0 e^{-\alpha d} \tag{2.158}$$

สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง  $T_1 = \frac{I_t}{I_0} = (1-R)e^{-\alpha d} \tag{2.159}$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง  $\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{T}{1-R} \right] \tag{2.160}$

ในการวัดสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสงที่ตกกระทบ และทะลุผ่านฟิล์มบางนั้น เราจะใช้ระบบวัด Transmittance Spectroscopy ในการวัด

องค์ประกอบของระบบวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสง โมโนโครเมเตอร์ ตัวตัดแสง ตัวตรวจจับแสง แท่นยึดสาร เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอินและไมโครคอมพิวเตอร์ ซึ่งจัดเรียงไดอะแกรมดังรูปที่ 2.62[1]



รูปที่ 2.62 ไดอะแกรมระบบวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง

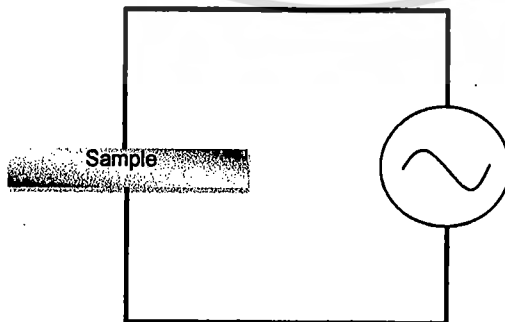
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- แหล่งกำเนิดแสง (Light source)  
ใช้หลอดทำจากทังสเตน (Tungsten) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดแสงกำลัง 100 วัตต์ ให้แสงที่มีช่วงความยาวคลื่น 200 - 2,200 นาโนเมตร เพื่อให้เป็นแสงที่ตกกระทบสารตัวอย่างในรูปของสัญญาณ d.c.
- โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)  
ทำหน้าที่แยกแสงที่มีความยาวคลื่นต่างๆ โดยไดอะแกรมของโมโนโครมาเตอร์ หลักการคือเมื่อแสงเข้ามาทางสลิต (Slit) จะสะท้อนผ่านกระจก (Folding mirrors) ไปตกกระทบที่คอลลิเมตติง (Collimating mirror) และสะท้อนไปยังเกรตติง (Grating) เกรตติงจะให้แสงที่มีความยาวคลื่นต่างๆตามการตกกระทบบนเกรตติง และแสงจากเกรตติงจะสะท้อนกลับไปยังคอลลิเมตติง สะท้อนกระจกออกไปยังสลิตต่อไป
- ตัวตรวจจับแสง (Detector)  
ทำหน้าที่เปลี่ยนความเข้มแสงให้อยู่ในรูปของกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า
- เลนส์ (Lens)  
ทำหน้าที่ให้ความเข้มแสงที่จุดโฟกัสของเลนส์ โดยความยาวโฟกัสพิจารณาจากระยะทางความเหมาะสมของระบบวัด
- แท่นยึดสาร  
ทำหน้าที่ยึดสารกึ่งตัวนำและปรับปรุ้มสะท้อนไปยังตัวตรวจจับสัญญาณ
- เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอิน (Lock in amplifier)  
ทำหน้าที่ขยายสัญญาณที่ออกมาจากตัวตรวจจับสัญญาณ ซึ่งเป็นสัญญาณ A/D เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอิน
- สเตปปีงมอเตอร์ (Stepping motor)  
ทำหน้าที่ควบคุมการหมุนของเกรตติงภายในโมโนโครเมเตอร์ โดยสั่งงานควบคุมสเตปปีงมอเตอร์
- ไมโครคอมพิวเตอร์ (Microcomputer)  
ทำหน้าที่ควบคุมสเตปปีงมอเตอร์ โดยควบคุมการหมุนเกรตติงภายในโมโนโครเมเตอร์ ทำให้ได้แสงความยาวคลื่นต่างๆ และรับข้อมูลจากเครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอินผ่านทางพอร์ตอนุกรมเพื่อทำการเก็บข้อมูล

### 2.6.2.2 ระบบวัดอิเล็กโทรรีเฟลกแทนซ์สเปกโทรสโกปี (Electroreflectance Spectroscopy)

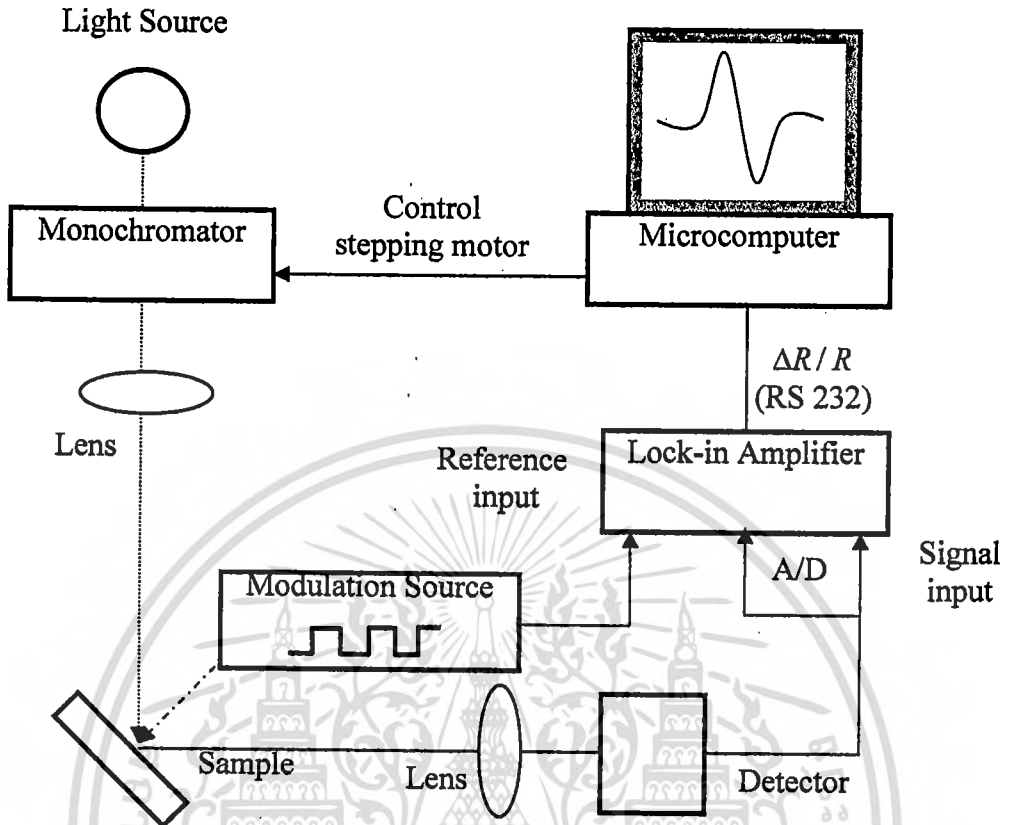
ระบบวัดอิเล็กโทรรีเฟลกแทนซ์ [27,28] อาศัยหลักการทางมอดูเลชันสเปกโทรสโกปี (Modulation Spectroscopy) ซึ่งเป็นเทคนิคในการศึกษาคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ เทคนิคของการมอดูเลชันนั้นแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ (1) มอดูเลตภายนอก (External Modulation) และ (2) การมอดูเลตภายใน (Internal Modulation) โดยที่การมอดูเลตภายนอกนั้นจะเป็นการป้อนค่าพารามิเตอร์เข้าไปในตัวอย่าง (Sample) แล้วสังเกตผลที่ได้จากพารามิเตอร์นั้น ส่วนการมอดูเลตภายในเกิดจากเงื่อนไขที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่างเอง

ค่าการตอบสนองทางสเปกตรัมของตัวอย่างสามารถหาได้จากการป้อนสิ่งรบกวน (Perturbation) เข้าไปในตัวอย่าง เช่น สนามไฟฟ้า ดังแสดงดังรูปที่ 2.63 หรือ ความร้อน ขั้นตอนเหล่านี้ล้วนเป็นการมอดูเลตภายนอก หลักการคือการมอดูเลตพารามิเตอร์ต่างๆเข้าไป เช่น การมอดูเลตทางเฟส มอดูเลตทางความถี่ และมอดูเลตทางแอมพลิจูด เป็นต้น รูปที่ 2.64 เป็นไดอะแกรมของการมอดูเลตภายนอก จากไดอะแกรมเป็นการทดลองรีเฟลกแทนซ์ (Reflectance) โดยสามารถปรับเปลี่ยนเป็น โฟโตรีเฟลกแทนซ์ (Photorefectance) หรือ อิเล็กโทรรีเฟลกแทนซ์ (Electroreflectance) แสงจากแหล่งกำเนิดแสง เช่น ซีนอน , ฮาโลเจน , ทั้งสแตน ส่งผ่านมายังโมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) ที่ความยาวคลื่น  $\lambda$  จะให้ค่าความเข้มแสงเป็น  $I_0(\lambda)$  และโฟกัสลงบนตัวอย่าง ในส่วนของการมอดูเลตถูกป้อน (เช่น สนามไฟฟ้า, อุณหภูมิ) ถูกป้อนเข้าสารตัวอย่างด้วยความถี่  $\Omega_m$  และสะท้อนจากสารตัวอย่างผ่านเลนส์ โฟกัสลงบนตัวตรวจวัดสัญญาณ (Detector) สัญญาณจากตัวตรวจวัดสัญญาณนั้น มีด้วยกันสองส่วนคือ ค่าของ d.c. ที่ได้จาก  $I_0(\lambda)R(\lambda)$  เมื่อ  $R(\lambda)$  เป็นค่าของการสะท้อนของสัญญาณ d.c. จากตัวอย่าง ส่วนค่าที่ได้จากการมอดูเลต (ที่ความถี่  $\Omega_m$ ) คือ  $I_0(\lambda)\Delta R(\lambda)$  คือ ค่าของการสะท้อนจากการเปลี่ยนแปลงของแหล่งกำเนิดการมอดูเลต สัญญาณ a.c. ที่ได้จากตัวตรวจวัดสัญญาณจะเป็น  $I_0\Delta R$  ซึ่งถูกวัดโดยเครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอิน (Lock-in Amplifier)



รูปที่ 2.63 แสดงการป้อนสนามไฟฟ้าเพื่อเป็นการรบกวน (Perturbation) กับตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.64 แสดงไดอะแกรมระบบวัดที่มีการมอดูเลตจากภายนอก

โดยทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับระบบอิเล็กทรอนิกส์ ไดร์เฟลกแทนซ์ประกอบไปด้วย

#### 2.6.2.2.1 สเปกตรัมรีเฟลกแทนซ์ที่มอดูเลตและฟังก์ชันไดอิเล็กตริก

ปริมาณที่พิจารณาถึงการตอบรับไดอิเล็กตริกของวัสดุที่มีต่อสนามแม่เหล็กไฟฟ้าได้แก่ ฟังก์ชันไดอิเล็กตริก

$$\varepsilon(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_1(\omega, \vec{k}) + i\varepsilon_2(\omega, \vec{k}) \quad (2.161)$$

ซึ่งเป็นฟังก์ชันเชิงซ้อนของสองตัวแปรอันได้แก่ ความถี่เชิงมุม  $\omega$  และเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  (wave vector) ของสนามแม่เหล็กไฟฟ้า การแปรผันของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าด้วย  $\vec{k}$  สามารถที่จะตัดทิ้งได้ ซึ่งหมายความว่า  $\varepsilon$  จะเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับตัวแปร  $\omega$  แต่เพียงอย่างเดียว

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.162)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ฟังก์ชันไดอิเล็กตริกมีความสัมพันธ์กับสภาพการสะท้อนเฟรสเนล  $R$  (Fresnel reflectivity) ดังนี้

$$R = \left| \frac{n - n_a}{n + n_a} \right|^2 \quad (2.163)$$

$$\text{ในที่นี้ } n^2 = \varepsilon$$

$$n_a^2 = \varepsilon_a$$

การรบกวน (Perturbation) ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลง  $\Delta R$  ในการเกิดรีเฟล็กแทนซ์  $R$  ของสารตัวอย่าง ซึ่งผลของการเปลี่ยนแปลงในความเข้ม (Intensity) ของการสะท้อนอยู่ในรูปของสัญญาณ  $\Delta R / R$  สมการที่ 2.164 แสดงสภาพการสะท้อนเฟรสเนล  $R$  สำหรับกรณีที่แสงตกกระทบตั้งฉากให้กับผิวหน้าของระบบฐานรองล้อมรอบ (Substrate ambient system) โดยที่  $n$  คือดัชนีหักเหเชิงซ้อนของฐานรอง และ  $n_a$  คือดัชนีหักเหของแอมเบียน (ambient) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1 สำหรับปริภูมิอิสระ (Free space) โดยจากสมการ 2.163, 2.164, 2.165 และ 2.166 จะสามารถเขียน  $R$  ให้เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับฟังก์ชันไดอิเล็กตริกโดยมี  $\varepsilon_1$  คือส่วนจริง และ  $\varepsilon_2$  คือส่วนจินตภาพ ดังนั้นถ้ามีการเปลี่ยนแปลง  $\varepsilon$  ก็จะทำให้  $R$  เปลี่ยนแปลงไปด้วย ที่น่าสนใจก็คือปริมาณ  $\Delta R / R$  ซึ่งแสดงรูปทรงเส้น (Lineshape) ของสเปกตรัมรีเฟล็กแทนซ์ที่มอดูเลต โดยการใช้สมการ 2.163 จะได้สมการเป็น

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left| \frac{2n_a}{n(\varepsilon - \varepsilon_a)} \Delta \varepsilon \right| \quad (2.164)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} |(\alpha - i\beta) \Delta \varepsilon| \quad (2.165)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \varepsilon + \beta \Delta \varepsilon \quad (2.166)$$

ซึ่ง  $\alpha, \beta$  คือค่าสัมประสิทธิ์ของ Seraphin

#### 2.6.2.2.2 การแสดงความหมายโดยทั่วไปของฟังก์ชันไดอิเล็กตริก

เพโทรฟฟี (Petroff) ได้ให้ความหมายทั่วไปสำหรับฟังก์ชันไดอิเล็กตริก  $\varepsilon$  ของสารกึ่งตัวนำโดยผ่านสถานะบลอค (Bloch state)  $\varphi_n(\vec{k}, r)$  กับพลังงาน  $E_n(\vec{k})$  ของดัชนีแถบ  $n$  และเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  ในการประมาณแบบหนึ่งอิเล็กตรอน (One-electron approximation) พบว่า

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m^2 E^2} \sum_{\vec{k}, c, v} |\hat{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2 \left[ \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma} + \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) + E + i\Gamma} \right] \quad (2.167)$$

ฟังก์ชันไดอิเล็กตริกทั่วไปจะประกอบด้วย 2 ส่วน คือส่วนจริงและส่วนจินตภาพ และยังเป็นฟังก์ชันที่มีสองตัวแปร อันได้แก่ พลังงานโฟตอน  $E = \hbar\omega$  และพารามิเตอร์ความกว้างของเฟโนเมโลจิคัล (Phenomenological broadening parameter :  $\Gamma$ ) ซึ่งเป็นตัวตอบสนองสำหรับกลไกการกระเจิงที่ทำให้เกิดทรานซิชัน (Transition) ดังนั้นเมื่อไม่มีกลไกการกระเจิง ปริมาณ  $\Gamma$  จะมีค่าเท่ากับศูนย์

โดยในสมการที่ 2.167  $e$  คือ ประจุไฟฟ้าสัมบูรณ์ของอิเล็กตรอน  
 $\hbar$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)  
 $m$  คือ มวลของอิเล็กตรอน  
 $n = c, v$  ใช้แสดง แถบการนำและแถบวาเลนซ์ ตามลำดับ  
 $\hat{e}$  คือ เวกเตอร์หนึ่งหน่วยโพลาไรเซชัน (Unit polarization vector) ของสนามโฟตอน  
 $\vec{p}_{cv} = \langle \varphi_{c\vec{k}} | \vec{p} | \varphi_{v\vec{k}} \rangle$  คือ เมทริกอิเลเมนต์ของ โมเมนตัม (Momentum matrix element) ที่ได้จากการเลือกการทรานซิชัน (Selection rule of transition)  
 $E_{cv}(\vec{k}) = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$  คือ พลังงานแถบภายใน

สมการที่ 2.167 ประกอบด้วย 3 พจน์ด้วยกัน คือ พจน์ของค่าคงที่, พจน์ของเรโซแนนซ์  $\frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma}$  และพจน์ที่ไม่เรโซแนนซ์  $\frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) + E + i\Gamma}$  มีเพียงแต่พจน์เรโซแนนซ์เท่านั้นที่มีส่วนเหมาะสมกับโครงสร้างของสเปกตรัมอิเล็กโทรรีเฟลกแทนซ์

จากสมการที่ 2.167 จะใช้พิจารณาถึงสเปกตรัมไดอิเล็กตริก โดยพิจารณาการรวมของฟังก์ชัน  $f(\vec{k})$  ในบริลลันโซนที่หนึ่ง

$$\sum_k^{1stBZ} f(\vec{k}) = 2 \int_{BZ} f(k) \rho_k dk \quad (2.168)$$

ซึ่ง  $\rho_k$  คือจำนวนของเวกเตอร์อินยอม  $k$  ที่แจกแจงอยู่ในบริลลันโซนต่อหน่วยปริมาตร เท่ากับ  $\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3$  และแฟกเตอร์สองมาจากการอินยอมสถานะเดียวกันของอิเล็กตรอนที่มีสปินขึ้นและสปินลงจะได้

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int_{BZ} d^3 k |\hat{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2 \times \left[ \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma} + \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) + E + i\Gamma} \right] \quad (2.169)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อินทิกรัล  $\int_{BZ} d^3k$  ถูกแทนด้วยอินทิกรัล  $\int_{BZ} dE \int_S \frac{dk_1 k_2}{|\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})|}$  อินทิกรัลนี้คือพื้นผิวของพลังงาน

คงที่ (Constant energy surface) ที่กำหนดด้วย  $E_{cv}(\vec{k}) = E_S$  กับสองตัวแปร  $k_1$  และ  $k_2$  ที่บอกตำแหน่งของจุดบนพื้นผิว ดังนั้นสามารถเขียนฟังก์ชัน  $\varepsilon$  ได้เป็น

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int dE \int_S dk_1 k_2 \frac{|\hat{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2}{|\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})|} \times \left[ \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma} + \frac{1}{E_{cv}(\vec{k}) + E + i\Gamma} \right] \quad (2.170)$$

สมการที่ 2.170 มีจุดที่ไม่ปกติ (Singularity) อยู่กับแต่ละ  $k$  สำหรับคู่แถบ (แถบการนำ และแถบวาเลนซ์)

$$\text{ซึ่ง } E_{cv}(\vec{k}) = 0$$

เรียกจุดที่  $\vec{k} = \vec{k}_j^{cv}$  ซึ่งเป็นผลเฉลยของสมการ 2.170 ว่าจุดวิกฤต (Critical point)

เนื่องจาก  $\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} E_c(\vec{k}) - \nabla_{\vec{k}} E_v(\vec{k})$  สมการที่ 2.170 จะเป็นจริง

$$\text{โดย } \nabla_{\vec{k}} E_c(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} E_v(\vec{k}) = 0$$

$$\text{หรือ } \nabla_{\vec{k}} E_c(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} E_v(\vec{k}) \neq 0$$

บริเวณล้อมรอบจุดวิกฤตดังกล่าว จะนำไปสู่โครงสร้างที่สำคัญในสเปกตรัมของการมอดูเลชัน ด้วยการวิเคราะห์รูปทรงเส้นของสเปกตรัม จะสามารถทราบถึงชนิดของจุดวิกฤตได้

เราสามารถพิจารณาบริเวณล้อมรอบจุดวิกฤต โดยการขยาย  $E_{cv}(\vec{k})$  ในรูปแบบของอนุกรมเทย์เลอร์ (Taylor's series) จนถึงพจน์ล้อมรอบจุดวิกฤต  $j$

$$E_{cv}(\vec{k}) = E_{cv}(\vec{k}_j^{cv} + \Delta\vec{k}) \quad \text{ซึ่ง } \Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_j^{cv}$$

$$E_{cv}(\vec{k}) = E_{cv}(\vec{k}_j^{cv}) + \nabla E_{cv}(\vec{k}_j^{cv}) \Delta\vec{k} + \nabla^2 E_{cv}(\vec{k}_j^{cv}) \frac{(\Delta\vec{k})^2}{2} \quad (2.171)$$

$$\text{เนื่องจาก } \nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k}_j^{cv}) = 0$$

ดังนั้น

$$E_{cv}(\vec{k}) = E_{cv}(\vec{k}_j^{cv}) + \frac{1}{2} \hbar^2 \left[ \frac{(k_x - k_{jx}^{cv})}{\mu_{xx}^{cv}} + \frac{(k_y - k_{jy}^{cv})}{\mu_{yy}^{cv}} + \frac{(k_z - k_{jz}^{cv})}{\mu_{zz}^{cv}} \right] \quad (2.172)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่  $\mu_{xx}, \mu_{yy}, \mu_{zz}$  คือ ส่วนประกอบในแนวทแยงมุมของเทนเซอร์มวลส่วนกลับ (Reciprocal mass tensor) กำหนดด้วย

$$\mu_{cv}^{-1}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar^2} \vec{\nabla}_k \vec{\nabla}_k E_{cv}(\vec{k}) \quad (2.173)$$

สมมติให้จุดวิกฤตเชิงเดี่ยวเป็นจุดกำเนิด (Origin) โดยการใช้ระบบโคออร์ดิเนตเฉพาะที่ (Local coordinate system) จะสามารถย่อ  $E_{cv}(\vec{k})$  ในสมการ 2.172 จะได้เป็น

$$E_{cv}(\vec{k}) = E_g + \frac{1}{2} \hbar^2 \left[ \frac{k_x^2}{\mu_{xx}^{cv}} + \frac{k_y^2}{\mu_{yy}^{cv}} + \frac{k_z^2}{\mu_{zz}^{cv}} \right] \quad (2.174)$$

ดังนั้นจึงสามารถเขียนฟังก์ชันไดอิเล็กตริกอยู่ในรูปของการซ้อนทับของฟังก์ชันเฉพาะที่ (Superposition of local function)

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m^2 E^2} \left| \hat{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \int \frac{d^3 k}{E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma} \quad (2.175)$$

ด้วยการตัดพจน์ที่ไม่เรโซแนนซ์และพจน์ค่าคงที่ เพราะว่าพจน์เหล่านี้จะให้โครงสร้างของสเปกตรัมที่มอดูเลตไม่เด่นชัด

แทนสมการ 2.174 ลงในสมการ 2.175 แล้วทำการอินทิเกรตสำหรับ 1, 2 หรือ 3 มิติ จะได้

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \frac{Q}{E^2} D_x K_y K_z i^{l+1} (E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{สำหรับ 1 มิติ}$$

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \frac{Q}{E^2} D_x K_y K_z i^{l+2} (E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma) \quad \text{สำหรับ 2 มิติ}$$

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \frac{2\pi Q}{E^2} D_x K_y K_z i^{l+1} (E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma)^{\frac{1}{2}} \quad \text{สำหรับ 3 มิติ}$$

$$\text{ซึ่ง} \quad Q = \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m^2} \left| \hat{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k}) \right|^2$$

$$D_i = \left( \frac{2|\mu_{ii}|}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad i = x, y, z$$

### 2.6.2.2.3 ฟังก์ชันไดอิเล็กตริกที่มอดูเลต

เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าประยุกต์ ( $\xi$ ) ผลของสนามไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงเวกเตอร์คลื่นของสถานะบล็อก จาก  $\vec{k}$  เป็น  $\vec{k} - \frac{e\vec{\xi}}{\hbar}$  การแทนที่แสดงถึง สนามไฟฟ้าเป็นตัวผสมฟังก์ชันคลื่นทั้งหมด ซึ่งมีส่วนประกอบตามทิศทางของสนามไฟฟ้า ขนาดของการผสม จะกำหนดด้วยพารามิเตอร์เวลา  $t$

พจน์ที่ไม่เรโซแนนซ์และพจน์ค่าคงที่ ไม่มีส่วนช่วยให้โครงสร้างของสเปกตรัมที่มอดูเลตคมชัดขึ้น ดังนั้น

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \frac{ie^2\hbar^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int_{BZ} d^3k |\vec{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2 \int \exp\left[\frac{d^3k}{E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma}\right] dt \quad (2.176)$$

ในการบวก  $E_{cv}(\vec{k})$  จะต้องเปลี่ยนเป็น

$$E_{cv}\left(\vec{k} - \frac{e\xi t}{\hbar}\right) \cong E_{cv}(\vec{k}) + \frac{1}{2\hbar^2} e^2 (\xi \cdot \nabla_{\vec{k}})^2 E_{cv}(\vec{k}) t^2 \quad (2.177)$$

$$E_{cv}\left(\vec{k} - \frac{e\xi t}{\hbar}\right) \cong E_{cv}(\vec{k}) + \frac{1}{2\mu} e^2 |\xi|^2 t^2 \quad (2.178)$$

ซึ่งพจน์อันดับหนึ่งของ  $t$  หายไปจากสมการ 2.176 และ  $\mu$  คือมวลของพาหะที่กระโดดระหว่างแถบ (Interband mass) ตามทิศทางของสนามไฟฟ้า แทนสมการ 2.177 และ 2.178 ลงในสมการ 2.176 และใช้สมมาตรของเอกซ์โพเนนเชียลในอินทิเกรชันที่ผันกลับได้ตามเวลา (The exponential in time reversal invariance)

$$\exp\left[\int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} x dt\right] = \exp(xt) \quad (2.179)$$

$$\varepsilon(E, \xi, \Gamma) = \frac{ie^2\hbar^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int_{BZ} d^3k |\vec{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2 \int_0^\infty \exp\left[-\frac{i(E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma)t}{\hbar}\right] \times \exp\left[\frac{i\Omega^3 t^3}{3}\right] dt \quad (2.180)$$

ซึ่ง  $\hbar\Omega$  คือพลังงานเฉพาะค่า (Characteristic energy) ที่ได้จากพจน์ของพลังงานของพาหะที่กระโดดระหว่างแถบ (Interband energy)  $E_{cv}(\vec{k})$  หรือ มวลลดทอนของพาหะที่กระโดดระหว่างแถบ (Interband reduce mass)  $\mu$  ตามทิศทางของสนามไฟฟ้า

$$\hbar\Omega^3 = \frac{e^2 (\xi \cdot \nabla_{\vec{k}})^2 E_{cv}(\vec{k})}{8} \quad (2.181)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้เชิงงานเพื่อการวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$= \frac{e^2 \hbar^2 \bar{\xi}^2}{8}$$

ในลิมิตสนามไฟฟ้าต่ำ  $\bar{\xi}^2$  มีค่าน้อย หมายความว่า  $\hbar\Omega \ll \Gamma$  เอกซ์โพเนนเชียลของ  $-\frac{\Gamma t}{\hbar}$  ต่างจาก 0 อย่างชัดเจน ดังนั้น

$$\exp\left(\frac{i\Omega^3 t^3}{3}\right) = 1 - \frac{i\Omega^3 t^3}{3} \quad (2.182)$$

แทนสมการ 2.181 ลงใน 2.182 จะสามารถหาสมการ

$$\varepsilon(E, \xi, \Gamma) = \varepsilon(E, 0, \Gamma) + \Delta\varepsilon(E, 0, \Gamma) \quad (2.183)$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{e^2 \hbar^2}{3\pi^2 m^2 E^2} \int_{BZ} d^3k \left| \hat{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \Omega^3 \int_0^\infty t^3 \exp\left[-\frac{i(E_{cv}(\vec{k}) - E - i\Gamma)t}{\hbar}\right] dt$$

$$t^3 = \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial E}\right]^3$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{\hbar\Omega^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} \left[ E^2 \varepsilon(E, 0, \Gamma) \right]$$

#### 2.6.2.2.4 ฟังก์ชันรูปทรงเส้นของอิเล็กทรอนิกส์เฟลกแทนซ์

จากสมการ 2.165 สเปกตรัมที่ถูกมอดูเลตคือ

$$\frac{\Delta R}{R} \text{Re}[(\alpha - i\beta)\Delta\varepsilon] \quad (2.184)$$

ในกรณีที่สารกึ่งตัวนำเป็นกึ่งฉนวน (Bulk semiconductor) จากสมการที่ 2.181 จะแทนลงในสมการ 2.183 จะได้เป็น

$$\Delta\varepsilon = \frac{\pi}{4} Q D_x D_y D_z i^{l+1} (\hbar\Omega)^3 [E - E_g + i\Gamma]^{\frac{5}{2}} \quad (2.185)$$

จากนั้นแทนสมการ 2.185 นี้ลงในสมการ 2.184 จะแสดงความหมายของสเปกตรัมอิเล็กทรอนิกส์เฟลกแทนซ์ ที่เป็นฟังก์ชันของ  $E$  ดังนี้

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[ C e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^{\frac{5}{2}} \right] \quad (2.186)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย

$$Ce^{i\phi} = \frac{1}{4}(\alpha - i\beta)\pi D_x D_y D_z i^{l+1} (\hbar\Omega)^3 \quad (2.187)$$

สมการที่ 2.187 ประกอบด้วยพารามิเตอร์ 4 ตัวสำคัญด้วยกันคือ

โดย	$C$	คือ แอมพลิจูด (Amplitude)
	$\phi$	คือ เฟกเตอร์เฟส (Phase factor)
	$E_g$	คือ ค่าแถบพลังงานต้องห้าม (Energy gap)
	$\Gamma$	คือ พารามิเตอร์ความกว้าง (Broadening parameter)

## 2.6.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

### 2.6.3.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ

ปรากฏการณ์การไหลทางเดียว (Rectify) ของกระแสไฟฟ้าผ่านรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ (Metal-semiconductor junction) เริ่มมีการศึกษาดังแต่ปี ค.ศ. 1904 โดยเฉพาะตัวกรองกระแสชนิดรอยต่อแบบจุด (Point contact rectifier) เป็นไดโอดที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในสมัยก่อน ซึ่งในขณะนั้นทฤษฎีการนำไฟฟ้ายังไม่เป็นที่รู้จักแพร่หลาย ต่อมาในปี ค.ศ. 1938 Schottky ได้เสนอแนวคิดว่า การไหลทางเดียวของกระแสที่เกิดจากกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเรียกว่า รอยต่อชอตต์กี (Schottky barrier contact) ส่วนในกรณีของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ที่ไม่มีปรากฏการณ์การไหลทางเดียว และมีค่าความต้านทานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำน้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานของเนื้อสารเรียกว่า รอยต่อโอห์มมิก (Ohmic contact) ซึ่งในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ จะมีการใช้ทั้งรอยต่อแบบชอตต์กีและรอยต่อแบบโอห์มมิก

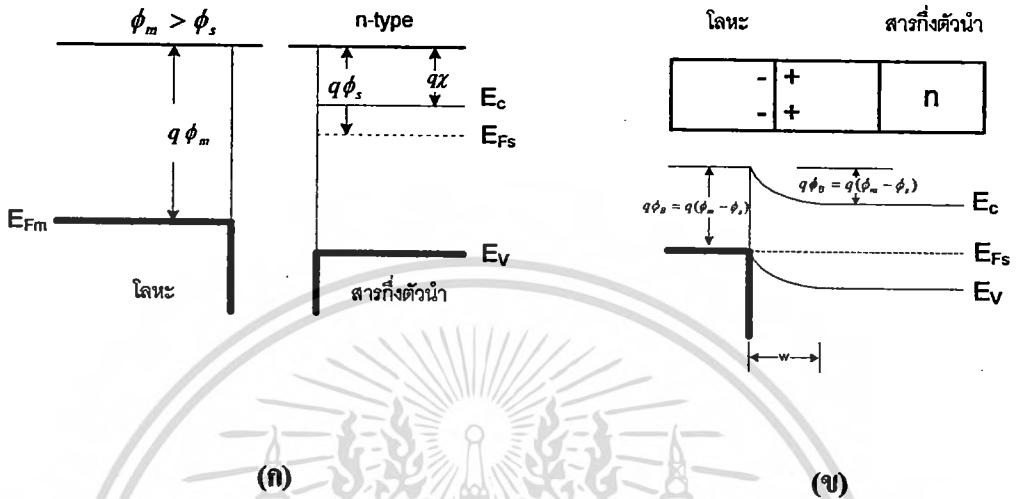
#### 2.6.3.1.1 รอยต่อแบบชอตต์กี

ถ้าหากว่าประจุลบถูกนำมาใกล้ผิวของโลหะ ซึ่งในโลหะจะเกิดประจุบวกซึ่งถูกเหนี่ยวนำขึ้น เมื่อแรงนี้รวมเข้ากับสนามไฟฟ้าซึ่งถูกใส่เข้ามา จะทำให้ค่าประสิทธิผลของฟังก์ชันงาน (Work function) ลดต่ำลง การที่กำแพงศักย์ลดต่ำลงเช่นนี้เราเรียกว่า ปรากฏการณ์ชอตต์กี (Schottky effect) แต่ผิวสัมผัสแบบเรียงกระแสมักถูกเรียกว่า ชอตต์กีไดโอด (Schottky barrier diode)

เมื่อโลหะซึ่งมีฟังก์ชันงานเท่ากับ  $\phi_m$  ถูกนำมาสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำซึ่งมีฟังก์ชันงาน  $\phi_s$  การเคลื่อนย้ายประจุจะเกิดขึ้น จนกระทั่งระดับเฟอร์มิในสารทั้งสองเรียงตัวกันเป็นเส้นตรงที่สถานะสมดุล ตามรูปที่ 2.65 ตัวอย่างเช่น เมื่อ  $\phi_m > \phi_s$  ในขณะเริ่มแรกระดับเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำจะอยู่สูงกว่าในโลหะ เพื่อให้ระดับเฟอร์มิทั้งสองอยู่ในแนวเดียวกัน ศักย์ไฟฟ้าสถิตในสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

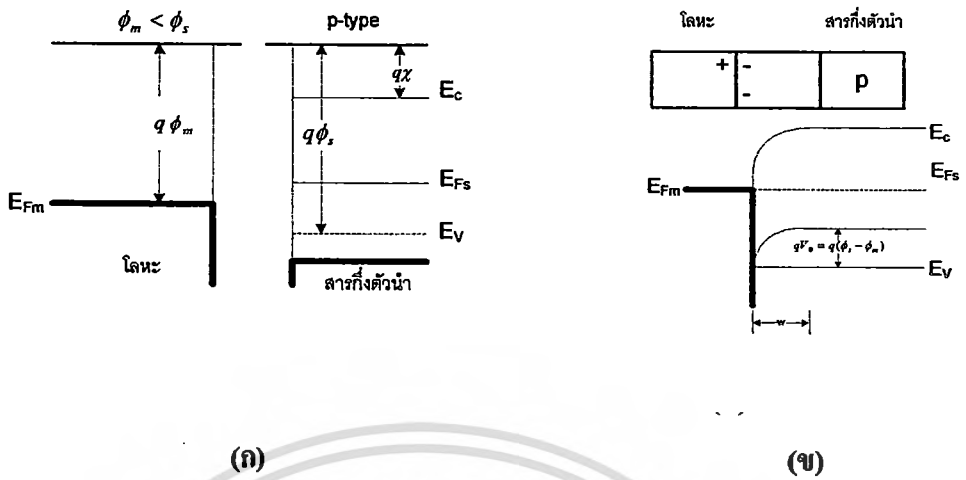
กึ่งตัวนำต้องถูกยกขึ้น ทำให้พลังงานอิเล็กตรอนลดลงเมื่อเทียบกับของโลหะในสารกึ่งตัวนำแบบ เอ็น (n-type) แสดงดังรูปที่ 2.65 จะเกิดย่านปลอดพาหะ W ขึ้นใกล้ๆกับรอยต่อ ประจุบวกซึ่งเกิด จากอ็อนแบบผู้ให้ภายใน W จะเท่ากับประจุลบภายในโลหะ สนามไฟฟ้าและการโค้งงอของแถบ พลังงานภายใน W จะคล้ายๆ กับในรอยต่อพี-เอ็น (pn-junction)



รูปที่ 2.65 แสดงรอยต่อแบบขดกึ่งที่เกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของ โลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

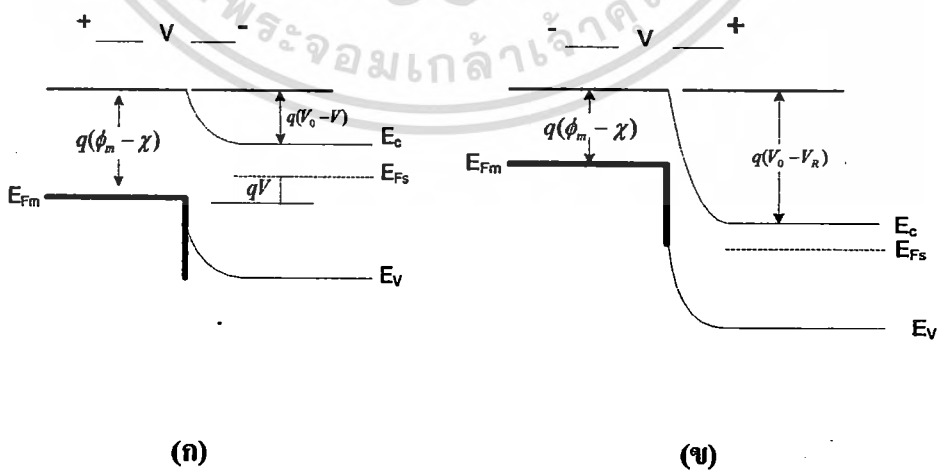
ศักย์ไฟฟ้า  $V_0$  บริเวณผิวสัมผัสที่สภาวะสมดุล จะมีค่าเท่ากับผลต่างของฟังก์ชันงานของ โลหะกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะทำหน้าที่หยุดการแพร่ของอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ในสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ความสูงของกำแพงศักย์  $\phi_b$  ซึ่งกั้นการหนีอิเล็กตรอนจากโลหะ ไปยังแถบการนำในสารกึ่งตัวนำมีค่าเท่ากับ  $\phi_m - \chi$  เมื่อ  $\chi$  เรียกว่าอ็อิเล็กตรอนแอฟฟินิตี (Electron affinity) หมายถึงระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนใช้ในการย้ายอิเล็กตรอนจากบริเวณขอบ ล่างของแถบการนำไปยังระดับสุญญากาศ ค่า  $V_0$  อาจถูกเพิ่มหรือลดได้โดยการไบอัสย้อนหรือ ไบอัสตาม

รูปที่ 2.66 แสดงรอยต่อขดกึ่งที่แบเรียบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ซึ่งมี  $\phi_m < \phi_s$  ใน กรณีนี้เพื่อให้เกิดการเรียงตัวของระดับเฟอร์มิ จะต้องมีการประจุบวกในด้านโลหะและประจุลบใน ด้านสารกึ่งตัวนำที่บริเวณรอยต่อ ประจุลบจะเกิดจากอ็อนแบบผู้รับในสารกึ่งตัวนำชนิดพี กำแพงศักย์ไฟฟ้า  $V_0$  ที่ด้านทานการแพร่ซึมของโฮลจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะมีค่าเท่ากับ  $\phi_s - \phi_m$  ค่า  $V_0$  นี้จะลดลงหรือเพิ่มขึ้นก็ได้เนื่องจากการไบอัส



รูปที่ 2.66 แสดงรอยต่อแบบขอดีที่ซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี สัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

เมื่อไบอัสตามถูกใช้กับผิวสัมผัสแบบขอดี ศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณผิวสัมผัสจะมีค่าลดลงจาก  $V_0$  เป็น  $V_0 - V$  ดังรูปที่ 2.67 ผลลัพธ์ก็คือ อิเล็กตรอนในแถบนำของสารกึ่งตัวนำสามารถแพร่เข้ามาผ่านหลอดพาหะเข้าไปในโลหะได้ ซึ่งทำให้เกิดกระแสไบอัสตาม (จากโลหะสู่สารกึ่งตัวนำ) ข้ามรอยต่อ ในทางตรงกันข้าม ไบอัสย้อนจะเพิ่มขนาดของกำแพงศักย์เป็น  $V_0 + V_R$  และอิเล็กตรอนที่ข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะจะมีปริมาณน้อยจนตัดทิ้งไปได้ ในทั้งสองกรณีการไหลของอิเล็กตรอนข้ามโลหะไปสู่สารกึ่งตัวนำจะถูกต้านด้วยกำแพงศักย์มีค่าเท่ากับ  $\phi_m - \chi$



รูปที่ 2.67 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

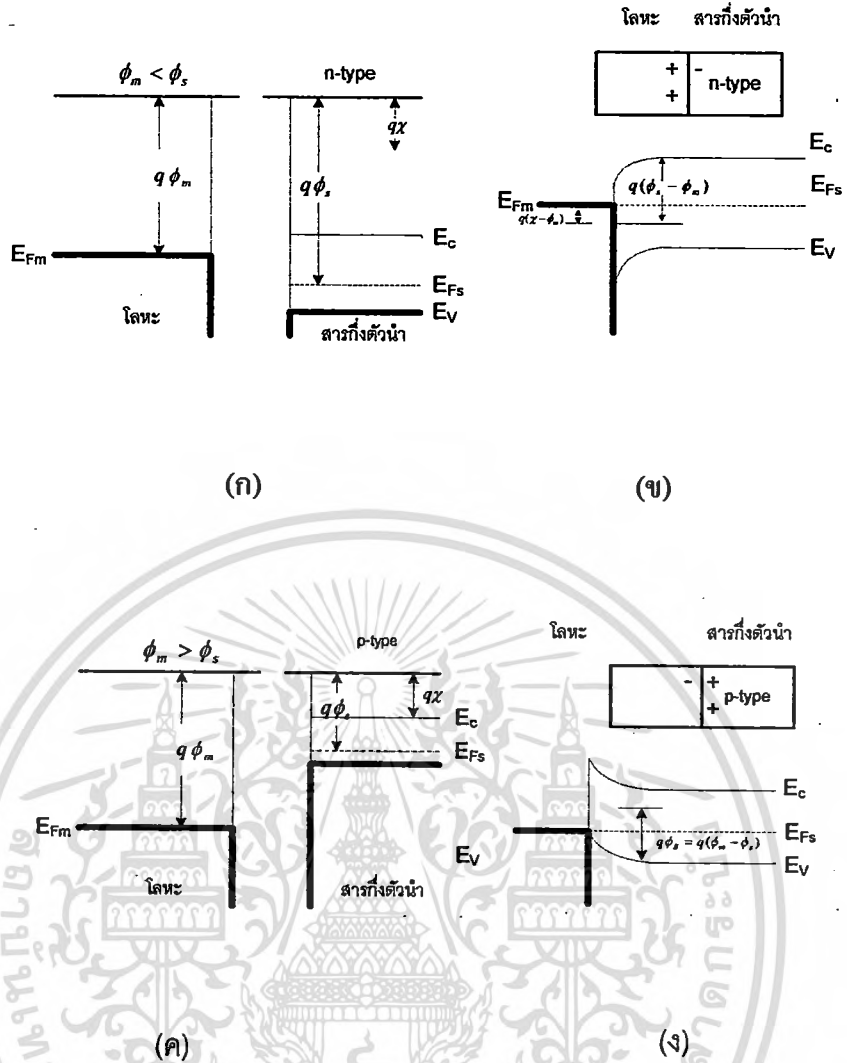
ในกรณีรอยต่อแบบชอตกี้ ตามรูปที่ 2.67 การไบแอสตามก็คือ การให้สารกึ่งตัวนำเป็นบวกเมื่อเทียบกับโลหะ กระแสไบอัสตามเพิ่มขึ้นเมื่อแรงดันที่ใส่เข้ามา ลดค่ากำแพงศักย์ลงเป็น  $V_0 - V$  และ โวลจะไหลจากสารกึ่งตัวนำเข้าสู่โลหะ ส่วนแรงดันไบอัสย้อนจะเพิ่มค่ากำแพงศักย์สำหรับกั้นการไหลของโฮลทำให้กระแสมีค่าน้อยมาก

ในทั้งสองกรณี รอยต่อแบบชอตกี้ไดโอด จะเรียงกระแสได้ เราจะสังเกตได้ว่าในแต่ละกรณีกระแสไบอัสตามจะเกิดเนื่องจากการฉีดพาหะข้างมากข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะ การที่ไม่มีการฉีดพาหะข้างน้อยและการที่มีค่าเวลากักเก็บหน่วง (Storage delay time) ต่ำ ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของชอตกี้ไดโอด ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติที่ความถี่สูงและมีความเร็วในการสวิตซ์ที่ดี

### 2.6.3.1.2 รอยต่อโอห์มมิก

ในงานหลายประเภทต้องการผิวสัมผัส โลหะ-สารกึ่งตัวนำที่เป็นแบบโอห์มมิก นั่นคือมีลักษณะสมบัติของกระแสและแรงดันเป็นแบบเส้นตรงทั้งสองทิศทางของการไบอัส ตัวอย่างเช่น ในวงจรไอซีซึ่งมีทั้งย่านพีและเอ็น ต้องการเชื่อมวงจรเหล่านี้เข้าด้วยกัน ดังนั้นผิวสัมผัสเพื่อการเชื่อมต่อนี้ จึงต้องเป็นโอห์มมิกซึ่งมีความต้านทานน้อยที่สุด และไม่มีแนวโน้มนที่จะเรียงกระแส

ผิวสัมผัส โลหะ-สารกึ่งตัวนำในอุดมคติ นั้น จะเป็น โอห์มมิก ได้ก็ต่อเมื่อประจุที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้น เพื่อทำให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในแนวเดียวกัน เป็นผลมาจากพาหะข้างมาก ตามรูปที่ 2.68 ในกรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่มี  $\phi_n < \phi_p$  ดังแสดงในรูปที่ 2.68(ก) การเรียงกระแสเป็นเส้นตรงของระดับเฟอร์มิ ที่สภาวะสมดุล จะเกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะเป็นการทำให้พลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงขึ้น (ศักย์ไฟฟ้าสถิตมีค่าลดลง) เมื่อเทียบกับโลหะที่สภาวะสมดุลดังรูปที่ 2.68(ข) ในกรณีนี้ค่ากำแพงศักย์ที่กั้นการไหลของอิเล็กตรอนจะต่ำ ทำให้เกิดการไหลข้ามกำแพงศักย์ได้ง่าย แม้ว่าแรงดันไฟฟ้าที่ใส่เข้ามาจะมีค่าต่ำ ในทำนองเดียวกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี  $\phi_n > \phi_p$  รูปที่ 2.68(ค) จะทำให้โฮลไหลข้ามรอยต่อได้ง่าย รอยต่อโอห์มมิกจะต่างกับรอยต่อแบบชอตกี้ คือจะไม่มีการกักพาหะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากการจัดระดับเฟอร์มิให้เป็นเส้นตรงที่สภาวะสมดุลเกิดจากพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 2.68 แสดงรอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก (ก)  $\phi_m < \phi_s$  ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล (ค)  $\phi_m > \phi_s$  ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (ง) รอยต่อที่สภาวะสมดุล

ในทางปฏิบัติ การสร้างรอยต่อแบบโอห์มมิก ทำโดยการเติมสารเจือปนจำนวนมากลงไป ในบริเวณผิวสัมผัส ดังนั้นแม้ว่าจะเกิดกำแพงศักย์ขึ้นที่บริเวณระหว่างผิว (Interface) ความกว้างของชั้นปลอดพาหะก็จะแคบพอที่จะทำให้พาหะเกิดการลอดทะลุ (Tunneling) ผ่านกำแพงศักย์ไปได้

2.6.3.2 สมบัติของกระแส-แรงดัน

การไหลของกระแส ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ส่วนใหญ่จะเกิดจากการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมาก (Majority carriers) สารกึ่งตัวนำที่มีการเจือมาก ๆ และภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำ การไหลของกระแสจะแสดงในรูปของขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสชัน (Thermionic emission) ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

emission)[34] ของพาหะข้างมากเคลื่อนที่ผ่านกำแพงศักย์ตรงรอยต่อจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ที่สภาวะสมดุล จะมีค่ากระแสสุทธิ (Net current) เท่ากับศูนย์ เนื่องจากการไหลของพาหะทั้งสองด้านมีค่าเท่ากัน (อิเล็กตรอนจากทางด้านสารกึ่งตัวนำจะไหลไปทางด้านโลหะและมีประจุตรงข้ามไหลจากทางด้านโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ) ซึ่งกระแสดังกล่าวจะเป็นสัดส่วนกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อ ที่รอยต่อทางด้านสารกึ่งตัวนำจะมีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากับ

$$\begin{aligned} n_s &= N_D \exp \left[ \frac{-qV_{bi}}{kT} \right] = N_D \exp \left[ \frac{-q(\phi_{bn} - V_a)}{kT} \right] \\ &= N_c \exp \left[ \frac{-q\phi_{bn}}{kT} \right] \end{aligned} \quad (2.188)$$

เมื่อ  $N_c$  คือความหนาแน่นสถานะ (Density of state) ในแถบนำ ที่สภาวะสมดุลจะได้

$$|J_{M \rightarrow S}| = |J_{S \rightarrow M}| \quad \alpha n_s \quad (2.189)$$

เมื่อ  $J_{M \rightarrow S}$  คือ ความหนาแน่นของกระแสจากโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ และ  $J_{S \rightarrow M}$  คือความหนาแน่นของกระแสจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ

เมื่อมีการป้อนแรงดันไบแอสตรง ( $V_F$ ) ค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าตรงรอยต่อจะมีค่าลดลง และค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อจะเพิ่มขึ้นเป็น

$$\begin{aligned} n_s &\approx N_D \exp \left[ \frac{-q(V_{bi} - V_F)}{kT} \right] \\ &= N_c \exp \left[ \frac{-q(\phi_{bn} - V_F)}{kT} \right] \end{aligned} \quad (2.190)$$

กระแสสุทธิภายใต้การป้อนแรงดันไบแอสตรงจะมีค่า

$$J = C N_c e^{-q\phi_{bn}/kT} (e^{qV_F/kT} - 1) \quad (2.191)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับในกรณีป้อนแรงดันไบแอสย้อนกลับ ( $-V_R$ ) ค่ากระแสสุทธิจะมีค่าเหมือนกับสมการที่ 2.191 แต่จะมีค่าแรงดันไบแอสเป็นลบ

สัมประสิทธิ์  $CN_C$  จะมีค่าเท่ากับ  $A^*T^2$  เมื่อ  $A^*$  เรียกว่า ค่าคงที่ประสิทธิภาพริชาร์ดสัน (Effective Richardson Constant) มีหน่วยเป็น  $A/K^2\text{-cm}^2$  และ  $T$  คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) ค่า  $A^*$  จะขึ้นกับค่ามวลประสิทธิผลของสารกึ่งตัวนำ ( $A^*$  มีค่าเท่ากับ 110 และ 32 สำหรับสารกึ่งตัวนำซิลิกอนชนิดเอ็นและชนิดพีตามลำดับ สำหรับสารกึ่งตัวนำแกลเลียมอาร์เซไนด์ชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีค่าเท่ากับ 8 และ 74 ตามลำดับ[35]) สมบัติของกระแส-แรงดันของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำภายใต้ขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิตชันจะมีค่า

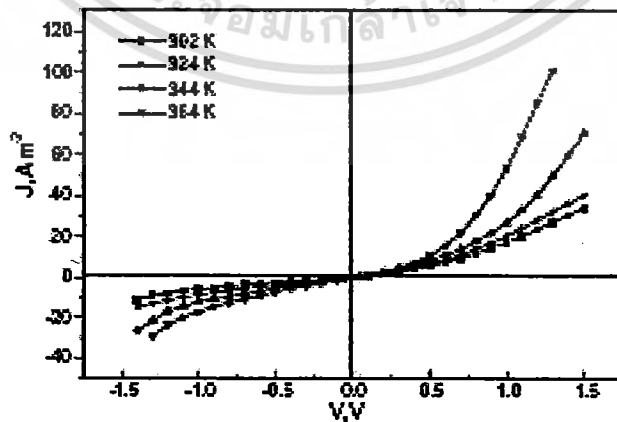
$$J = J_s (e^{qV/kT} - 1) \tag{2.192}$$

และ

$$J_s = A^*T^2 e^{-q\phi_{Bn}/kT} \tag{2.193}$$

เมื่อ  $J_s$  คือค่าความหนาแน่นกระแสอิ่มตัว (Saturation current density) และแรงดันไบแอส มีค่าบวกสำหรับกรณีไบแอสตรง และมีค่าลบสำหรับกรณีไบแอสย้อนกลับ

สมการ 2.192 สอดคล้องกับที่ M.M. El-Nahass และคณะ [36] ได้ระเหยสาร ZnPc ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-ZnPc) ขึ้นไปเกาะบนฐานรองรับ ซิลิกอนชนิดพี (p-Si) ทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยอลูมิเนียม (Al) จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่ฐานรองรับจาก 302K จนถึง 364K นำแผ่นฟิล์มบาง ZnPc ไปทำการป้อนแรงดันไบแอสตรงและย้อนกลับ นำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่างกระแสกับแรงดันได้ดังรูป 2.69[36]



รูปที่ 2.69 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc เมื่อให้

อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ทางวิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีของกระแสเนื่องจากพาหะข้างมาก (อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ) และกระแสเนื่องจากพาหะข้างน้อย (โฮลเคลื่อนที่จากโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ) การเคลื่อนที่ของโฮลจะเหมือนกับรอยต่อของ  $p^+ - n$  ภายใต้เงื่อนไขของการไบแอสทั่วไป ค่ากระแสเนื่องจากพาหะข้างน้อยจะมีค่าน้อยกว่าค่ากระแสเนื่องจากพาหะข้างมาก ซึ่งถือว่ารอยต่อแบบขอดีก็เป็นรอยต่อแบบขั้วเดียว (Unipolar junction)

ในการหาค่าของความต้านทานบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ  $R_s$  โดยที่จากสมการที่ 2.192 สามารถเขียนสมการได้เป็น

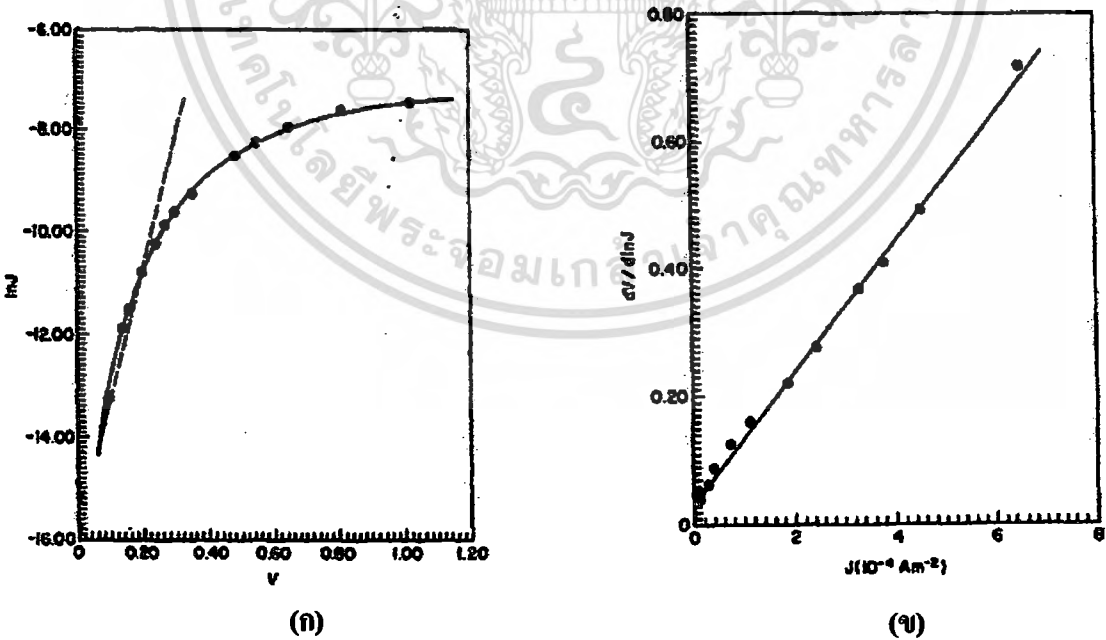
$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \tag{2.194}$$

จากนั้นทำการแก้สมการให้อยู่ในรูปของ  $R_s$  สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$\frac{dV}{d(\ln J)} = JR_s + \frac{nkT}{q} \tag{2.195}$$

จากสมการที่ 2.195 สามารถนำมาหาค่า  $\phi_b$  ซึ่งเป็นค่าของกำแพงศักย์ที่แรงดันไบแอสเป็นศูนย์ จะมีสมการเป็น

$$\phi_b(J - V) = \left( \frac{kT}{q} \ln \frac{AT^2}{J_s} \right) \tag{2.196}$$

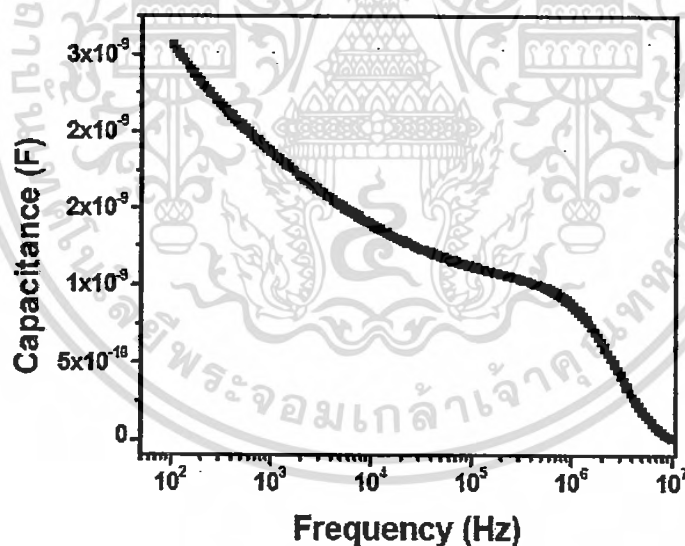


รูปที่ 2.70 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln J$  กับ  $V$  ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบแอสกลับ (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $dV/d(\ln J)$  กับ  $J$  ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบแอสตรง

สมการที่ 2.195 และ สมการที่ 2.196 สอดคล้องกับที่ T.G.Abdel-Malik และคณะ[37] ได้ทดลองปลูกสาร CoPc บนฐานรองรับที่เป็นอลูมิเนียม (Al) แล้วทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยทอง (Au) ซึ่งสามารถเขียนเป็นโครงสร้างแซนวิช (Sandwich structure) ได้เป็น Al/p-CoPc/Au นำตัวอย่างที่ได้ไปทำการป้อนแรงดันตรงและแรงดันย้อนกลับ นำผลการวัดไปเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 2.70 โดยที่กราฟรูป 2.69(ก) จะทราบค่า  $J_s$  นำไปสู่การหาค่าค่าแพนดักซ์ ( $\phi_b$ ) โดยใช้สมการที่ 2.196 ส่วนกราฟในรูปที่ 2.69(ข) ได้กราฟเป็นเส้นตรง จึงหาค่าความชัน(Slope) และ ค่าของ y-intercept ทำให้เรหาค่า Ideality factor (n) และ Series resistance ( $R_s$ ) ได้โดยใช้สมการที่ 2.195

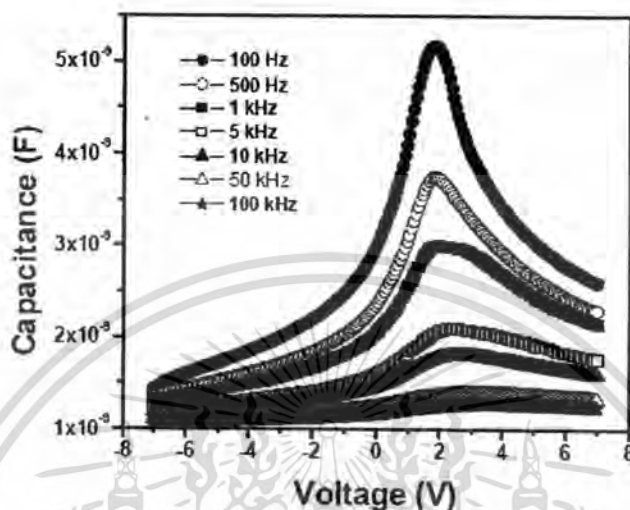
### 2.6.3.3 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ

V. Sivaji Reddy และคณะ [39] ได้ปลูกสารเพนทาซีนความหนา 500 นาโนเมตร ลงบนฐานรองรับ ITO ด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นอลูมิเนียม (Al) นำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้ากับความถี่ได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.71 จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เพนทาซีนขณะไม่มีการไบอัส ความจุไฟฟ้าของฟิล์มบางมีค่ามากขึ้นเมื่อลดค่าของความถี่ลง



รูปที่ 2.71 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน

ต่อมาได้ทดลองหาความสัมพันธ์ ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันทั้ง ไบอัสตรง และ ไบอัสกลับ ที่ความถี่ค่าหนึ่งๆ ได้กราฟเป็นดังรูปที่ 2.72 ซึ่งจะเห็นว่ากรไบอัสตรงด้วยค่าแรงดันที่เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจากค่ามากที่สุดค่อยๆลดลง ในทางกลับกันถ้าลดแรงดันไบอัสกลับลงเรื่อยๆก็พบว่าความจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงจุดสูงสุด [39]



รูปที่ 2.72 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดัน ไบอัสตรงและไบอัสกลับในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป

M.M. El-Nahass และคณะ[36] ได้ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าเมื่อป้อนแรงดันไบอัสย้อนกลับให้กับฟิล์มบาง ZnPc โดยปลูกสารลงบน p-Si แล้วทำขั้วทอง กำหนดให้ฟิล์มบางอยู่ในที่มืด ณ อุณหภูมิห้อง ป้อนแรงดันโดยเพิ่มค่าแรงดันขึ้นทีละน้อย โดยกำหนดความถี่ของการวัดไว้ที่ 1MHz สามารถพูดได้ว่าช่วงเวลาคอบสนอง (Dielectric relaxation time:  $\tau$ ) ต่อซิลิกอนมีค่า  $10^{-11}$  วินาที ส่วน ZnPc มีค่าเวลาคอบสนองที่  $10^{-6}$  วินาที ตั้งข้อสังเกตว่าการกระจายประจุพาหะ (Free carrier) ด้านซิลิกอนสามารถคอบสนองต่อความถี่ 1MHz ขณะที่ด้าน ZnPc ไม่คอบสนอง ทำให้เกิดเป็นชั้นปลอดพาหะ ถ้าให้ค่าความจุไฟฟ้าของ ZnPc เป็น  $C_{geo}$  และความจุไฟฟ้าที่รอยต่อ (Junction) เป็น  $C_j$  โดยค่าประจุทั้งสองคอบสนองกัน จึงหาความจุไฟฟ้ารวม (Total capacitance) ได้ดังนี้

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_j} + \frac{1}{C_{geo}} = \frac{1}{A} \left[ \frac{W}{\epsilon_{Si}} + \frac{d}{\epsilon_{ZnPc}} \right] \quad (2.197)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนดให้	$W$	คือ	ความกว้างของเขตปลอดพาหะ
	$\epsilon_{Si}$	คือ	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของฐานรองรับซิลิกอน
	$\epsilon_{ZnPC}$	คือ	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่าง
	$A$	คือ	พื้นที่สารตัวอย่าง

เขียนความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้าของรอยต่อกับแรงดัน ไบอัสย้อนกลับโดยอาศัยสมการ Schottky [38] จะได้เป็น

$$C_j^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V_j - kT/q)}{e\epsilon NA^2} \quad (2.198)$$

เมื่อ	$V_{bi}$	คือ	Built-in voltage
	$V_j$	คือ	ความต่างศักย์ที่รอยต่อ
	$N$	คือ	ความหนาแน่นพาหะ
	$\epsilon$	คือ	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่าง โดย $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

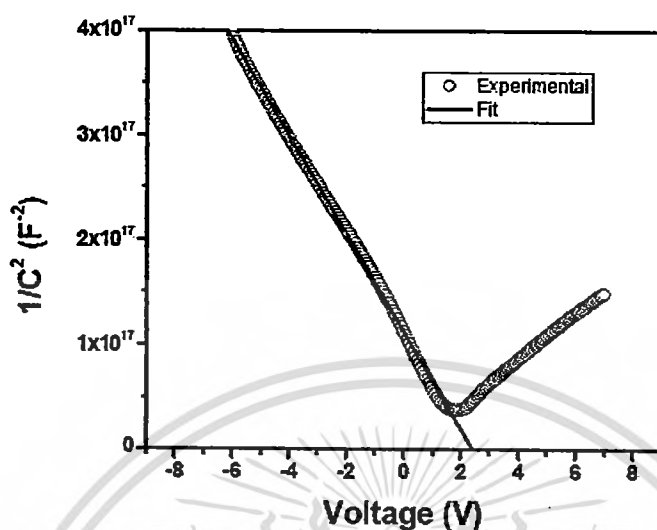
ถ้าให้  $N_A$  เป็น Acceptor concentration,  $V_D$  เป็น Diffusion potential และ  $W$  คือความกว้างของชั้นปลอดพาหะ (Width of the depletion) พิจารณาที่ความถี่ต่ำๆ[35] จะได้

$$C = A \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_r N_A}{2(V_D - V)}} \quad (2.199)$$

จากสมการที่ (2.199) หากความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง เมื่อกำหนดช่วงการไบอัสแรงดันเป็น  $V < V_D$  จะได้เป็น

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - V)}{A^2 q \epsilon_0 \epsilon_r N_A} \quad (2.200)$$

V.Sivaji Reddy และคณะ[39] ใช้ความถี่ต่ำๆ(100Hz) เขียนกราฟระหว่าง  $\frac{1}{C^2} - V$  ของฟิล์มบาง ITO/Pentacene/Al ได้ดังรูปที่ 2.73



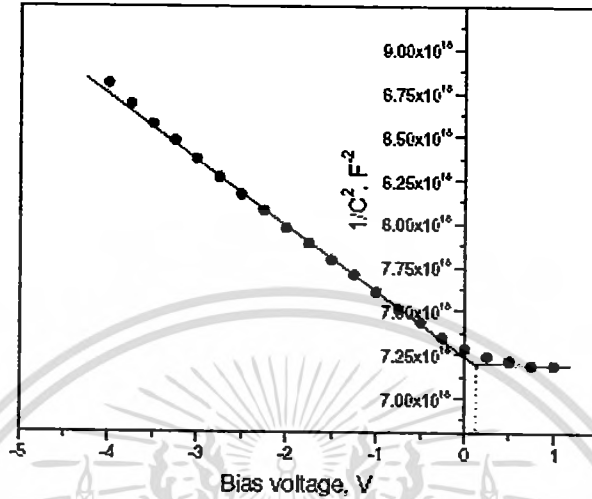
รูปที่ 2.73 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{C^2}$  กับแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับของฟิล์มบางเพนทาซีน

เมื่อนำค่าความชันจากกราฟรูปที่ 2.73 แทนค่าในสมการที่ (2.200) สามารถหาค่า  $N_A = 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ซึ่งสอดคล้องกับที่ปรากฏในรายงานวิจัยต่างๆ[40] นอกจากนั้นยังนำกราฟในรูปที่ 2.73 ไปหาค่า  $V_D$  ได้เท่ากับ 2.4 V และยังสามารถนำไปหาค่า  $W$  ได้จากสมการที่ 2.201

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(V_D - V)}{qN_A}} \quad (2.201)$$

จากสมการที่ 2.201 คณะผู้วิจัย[39] ทำการหาค่าได้  $W$  ได้เท่ากับ 45 nm ในขณะที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์

ในการหาค่า Built-in potential ( $V_{bi}$ ) หาได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 2.74 โดยการลากเส้นกราฟตัดแกน Y ไปบรรจบกับเส้นที่ลากผ่านจุดที่ขนานกับแกน X ซึ่งค่าที่อ่านจากกราฟรูปที่ 2.74 มีค่าเป็น 0.15 eV [39]



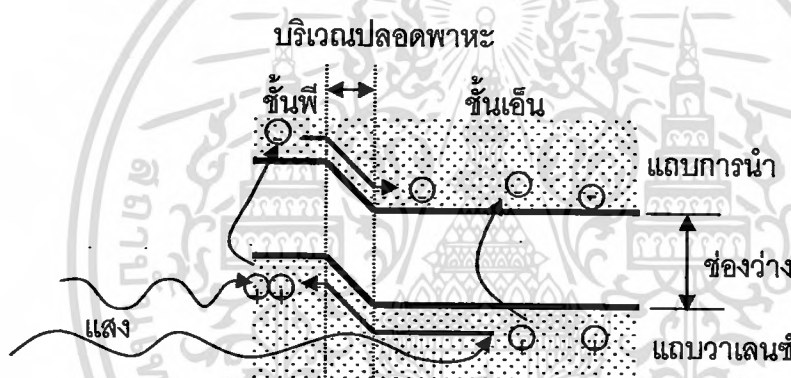
รูปที่ 2.74 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{C^2} - V$  ของฟิล์มบาง ZnPc

## 2.6.4 การวัดโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี

โฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี (Photocurrent Spectroscopy) [1] เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นการวัดกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ รูปที่ 2.75 แสดงกลไกของขบวนการโฟโตเคอร์เรนต์

จากรูปที่ 2.75 เมื่อแสงตกกระทบลงบนสารกึ่งตัวนำ คู่อิเล็กตรอน-โฮล จะเกิดขึ้น เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า และเมื่อป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปจะส่งผลทำให้อิเล็กตรอนและโฮลต่างเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้าม เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น ในการวิเคราะห์กระแสโฟโตเคอร์เรนต์ที่เกิดขึ้นจะเริ่มต้นจากอัตราการ Recombination (R) ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$R = \frac{\Delta n}{t} \quad (2.202)$$



รูปที่ 2.75 โฟโตเคอร์เรนต์ ในสารกึ่งตัวนำ

เมื่อ  $\Delta n$  คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น และ  $\tau$  คือ เวลาชีวิต (Lifetime) ของพาหะส่วนเกิน ในกรณีที่มิได้รับแสง การนำไฟฟ้าพิจารณาได้จาก

$$\sigma_0 = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (2.203)$$

เมื่อ  $n_0$  และ  $p_0$  คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและโฮลขณะที่ยังมิได้รับแสง และ  $\mu_n$  และ  $\mu_p$  คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ และถ้ามีแสงตกกระทบ ความหนาแน่นของพาหะส่วนเกินจะเท่ากันนั่นคือ  $\Delta n = \Delta p$  และสมการที่ 2.203 จะเปลี่ยนเป็น

$$\sigma = q[\mu_n (n_0 + \Delta n) + \mu_p (p_0 + \Delta p)] \quad (2.204)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนาแน่นพาหะส่วนเกินจะมีค่าคือ  $\Delta n = \Delta p = G\tau$  เมื่อ  $G$  คือ อัตราการก่อกำเนิด (Generation rate) และการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าเนื่องจากการที่สารกึ่งตัวนำได้รับสัญญาณแสง จะถูกเรียกว่า โฟโตคอนดักติวิตี (Photoconductivity) มีนิยามดังนี้

$$\Delta\sigma = q\Delta p(\mu_n + \mu_p) \quad (2.205)$$

ความหนาแน่นกระแสจะถูกกำหนดโดย

$$J = J_d + J_L = (\sigma_0 + \Delta\sigma)F_{el} \quad (2.206)$$

เมื่อ  $J_d$  คือ ความหนาแน่นกระแสขณะที่ไม่ได้รับแสง,  $J_L$  คือ ความหนาแน่นกระแสขณะที่มีแสงตกกระทบ และ  $F_{el}$  คือ สนามไฟฟ้า ดังนั้นกระแสโฟโตเคอร์เรนต์คือ

$$\begin{aligned} I_{ph} &= J_L A \\ &= q\Delta p(\mu_n + \mu_p)AF_{el} \\ &= qG\tau(\mu_n + \mu_p)AF_{el} \end{aligned} \quad (2.207)$$

เมื่อ  $A$  คือ พื้นที่ที่แสงตกกระทบ ส่วน  $\mu_n F_{el}$  และ  $\mu_p F_{el}$  คือ ความเร็วของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ ในกรณีที่เกิดการเปลี่ยนแปลงตามเวลาของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำ เราสามารถนิยาม การเปลี่ยนแปลงตามเวลาดังกล่าวได้ดังนี้

$$t_{tr} = \frac{L}{\mu_n F_{el}} \quad (2.208)$$

เมื่อ  $L$  คือ ความหนาของขั้ว แทนสมการที่ 2.208 ลงในสมการที่ 2.207 กระแสโฟโตเคอร์เรนต์จะเปลี่ยนเป็น

$$I_{ph} = qG\left(\frac{\tau}{t_{tr}}\right)\left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_n}\right)AL \quad (2.209)$$

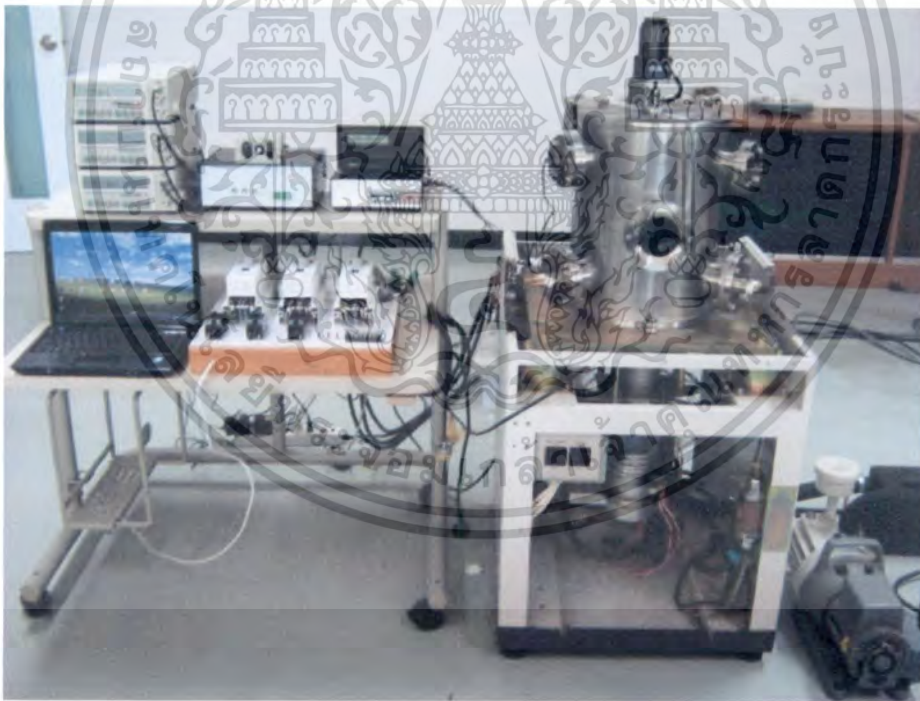
สมการนี้คือ กระแสโฟโตเคอร์เรนต์ที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำที่ต่อเป็นอุปรกรณ์แล้ว

## บทที่ 3

# ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

### 3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย (Thermal Co-evaporation System)

ระบบระเหยสารอินทรีย์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบระบบโดยห้องปฏิบัติการวิจัยควอนตัมและสารกึ่งตัวนำทางแสง (QOSLab) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ระบบถูกออกแบบมาเพื่อให้สามารถระเหยสารอินทรีย์พร้อมๆกัน 2 แหล่งกำเนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากสารอินทรีย์มีอุณหภูมิในการระเหยต่ำเมื่อเทียบกับสารอนินทรีย์โดยทั่วไป ดังนั้นระบบจึงออกแบบให้สามารถควบคุมการให้อุณหภูมิกับสารอินทรีย์ได้อย่างละเอียดและแม่นยำ เพื่อให้สามารถควบคุมอัตราการระเหยของสารอินทรีย์ได้อย่างถูกต้องและมีความสม่ำเสมอ



รูปที่ 3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย

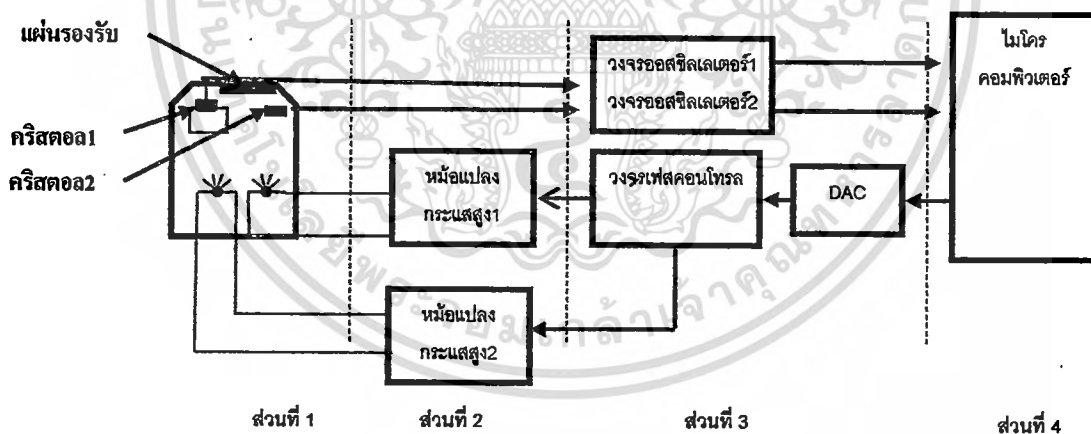
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย มีหลักการทำงานอย่างง่ายคือเมื่อระเหยสารด้วยความร้อนในห้องสุญญากาศ พบว่าไอของสารทั้งสองแหล่งกำเนิดจะขึ้นไปเกาะบนแผ่นรองรับด้วยอัตราการระเหยที่ไม่คงที่ เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่จู่ระเหยสาร ดังนั้นวิธีควบคุมการระเหยสารให้คงที่ จะต้องหาวิธีควบคุมอุณหภูมิที่จู่ระเหยไม่ให้เปลี่ยนแปลง

ระบบระเหยสารด้วยความร้อนที่สร้างขึ้นในงานวิจัย เลือกใช้ผลึกเป็นตัวตรวจวัดเพื่อช่วยในการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จู่ระเหย โดยจัดวางผลึกไว้เหนือจู่ระเหย ห่างจากแนวกึ่งกลางจู่ระเหยเป็นระยะคงที่ค่าหนึ่ง ทำการระเหยสารให้เป็นไอขึ้นไปเกาะที่แผ่นรองรับและผลึก ทำให้ความถี่ผลึกลดลงตามปริมาณมวลสารที่ขึ้นไปเกาะ เป็นไปตามสมการที่ 2.94 คือ

$$\Delta f = \left( \frac{-KC_f}{A} \right) \Delta m \quad (3.1)$$

ความถี่ที่ได้จากการทำงานร่วมกันระหว่างผลึกกับวงจรออสซิลเลเตอร์ ส่งไปแสดงค่าความถี่ที่เครื่องนับความถี่ (Frequency Counter) ในทุกๆวินาที เชื่อมต่อไปที่คอมพิวเตอร์เพื่อประมวลผลของการเปลี่ยนแปลงความถี่ต่อหนึ่งหน่วยเวลา ทำให้เราทราบอัตราการระเหยของสารทั้งสองแหล่งกำเนิดได้ ซึ่งส่วนประกอบที่สำคัญของระบบระเหยสารในงานวิจัยนี้สามารถเขียนเป็นบล็อกไดอะแกรมดังรูปที่ 3.2



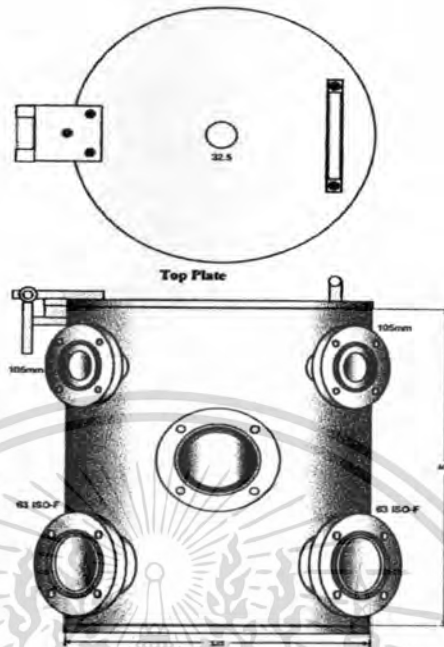
รูปที่ 3.2 แผนภาพไดอะแกรมของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย

### 3.1.1 ส่วนประกอบของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย

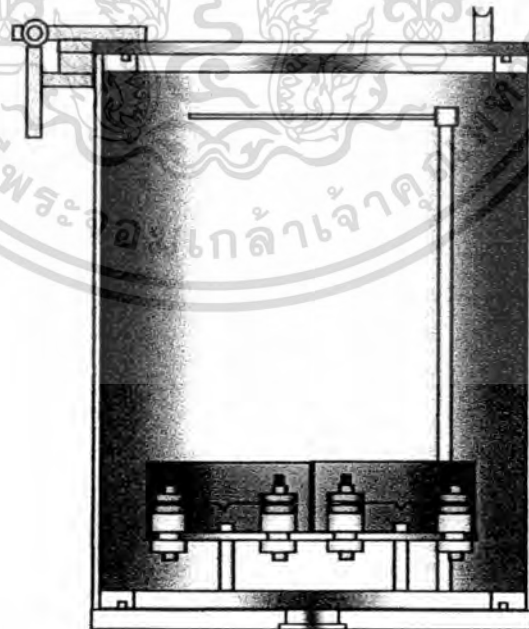
#### 3.1.1.1 ห้องสุญญากาศ (Vacuum chamber)

ห้องสุญญากาศ ทำด้วยโลหะสแตนเลส แสดงดังรูปที่ 3.3 ส่วนรูปที่ 3.4 แสดงชิ้นส่วนต่างๆในห้องสุญญากาศ และรูปที่ 3.5 แสดงแผ่นฐานรอง Vacuum Chamber ด้านล่างทำด้วยโลหะสแตนเลส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

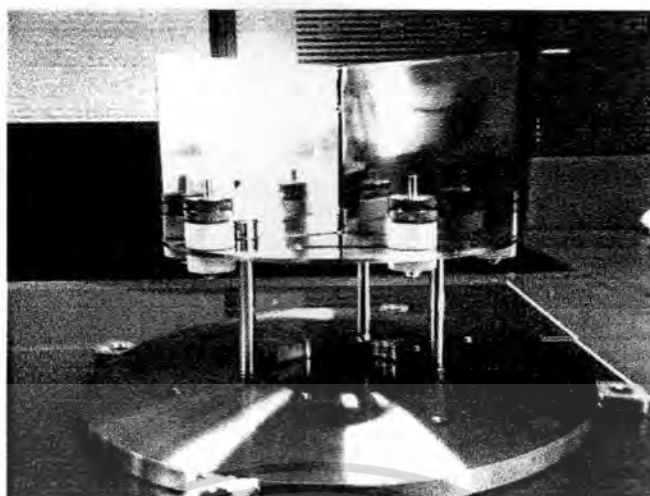


รูปที่ 3.3 ขนาดของส่วนต่างๆของ chamber



รูปที่ 3.4 ลักษณะภายในของ chamber

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 ฐานรองห้องสุญญากาศด้านล่างทำด้วยโลหะสแตนเลส

ภาพของห้องสุญญากาศที่สร้างเสร็จสมบูรณ์เพื่อนำไปใช้ในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ห้องสุญญากาศที่สร้างเสร็จพร้อมนำไปใช้ในงานวิจัย

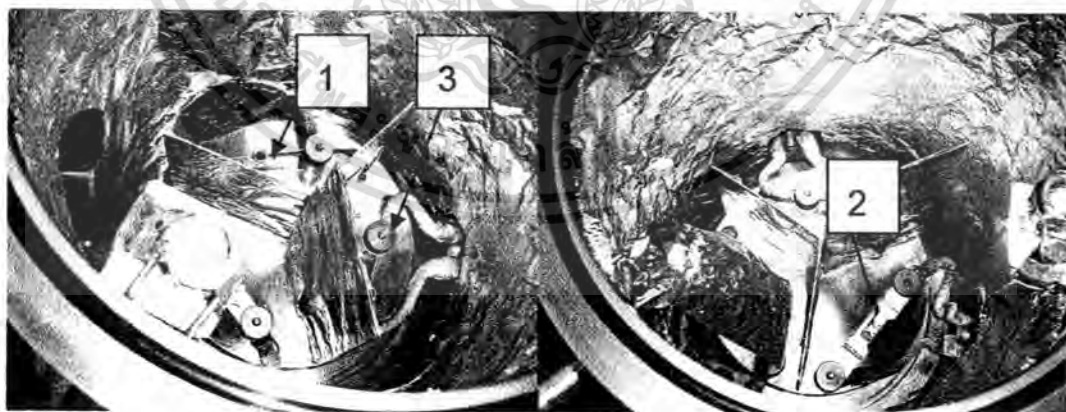
ข้อมูลจำเพาะของห้องสุญญากาศที่ออกแบบและสร้างขึ้นเพื่อใช้ในงานวิจัยเป็นดังนี้

1. เส้นผ่านศูนย์กลางของ chamber มีขนาด 320 มิลลิเมตร ความสูง 400 มิลลิเมตร
2. ด้านบนมีฝาปิด เจาะรูที่ฝาปิดเพื่อใส่เนื้อสำหรับยึดฐานรอง และที่ฝาปิดมี Swing arm เพื่อให้สะดวกและง่ายต่อการเปิดปิดห้องสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

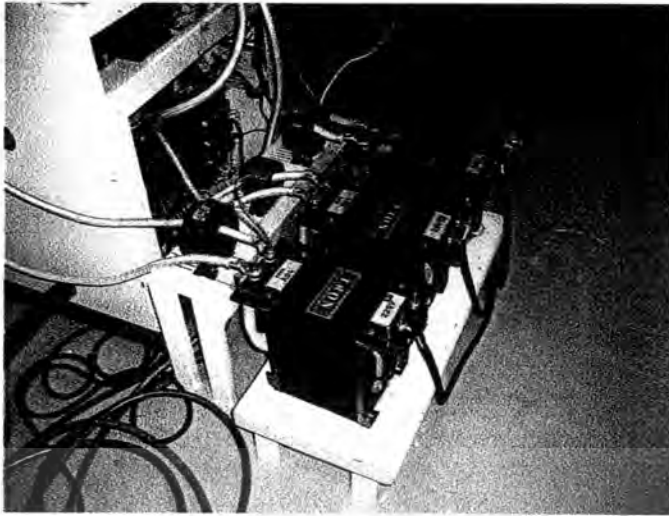
3. ด้านบนมี 3 พอร์ต มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 105 มิลลิเมตร ด้านล่างมี 3 พอร์ต ซึ่งเป็นแบบ 63 ISO-F
4. ด้านหน้ามี View Port ขนาดของฐานรอง 220 มิลลิเมตร
5. ฐานรองด้านล่างเจาะรูเพื่อเชื่อมต่อกับปั๊มสุญญากาศ
6. ภายในห้องสุญญากาศมีขั้ว 6 ขั้ว สำหรับเชื่อมต่อกับ Feedthrough และมีแผ่นกันกันไอระเหยของสาร 3 แผ่น

สำหรับอุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศได้ออกแบบติดตั้งแหล่งระเหยสาร (Evaporation source) ซึ่งเป็นอุปกรณ์สำหรับให้ความร้อนแก่สารที่เราต้องการระเหย ทำให้สารที่อยู่ในเบ้าหลอมสาร (Crucible) ของแหล่งระเหยเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอ ขึ้นไปเคลือบติดบนแผ่นวัสดุรองรับ จากโครงสร้างแหล่งระเหยเราเลือกใช้เบ้าใส่สารที่ทำจากแกรไฟท์ (Graphite) เนื่องจากสารอินทรีย์ เช่น ZnPc เป็นธาตุที่สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย แสดงเป็นหมายเลข (1) ในรูปที่ 3.7 ส่วนระบบระเหยสารอนินทรีย์ เช่น โลหะอินเดียม ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการระเหยมากกว่าสารอินทรีย์ จึงเลือกใช้เบ้าหลอมสาร (Boat) ที่ทำจาก โมลิบดีนัม (Molybdenum) แสดงเป็นหมายเลข (2) สำหรับหมายเลข (3) แสดงขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่จ่ายกระแสไฟฟ้าจำนวนที่พอเหมาะให้กับเบ้าหลอมสาร เพื่อที่จะทำให้สารที่บรรจุอยู่ภายในเบ้า ระเหยเป็นไอขึ้นไปยังผลึกและแผ่นรองรับ โดยกระแสไฟฟ้าเหล่านี้จ่ายมาจากแหล่งจ่ายไฟที่เรียกว่า หม้อแปลง โวลต์ต่ำกระแสสูง (Low volt-high current transformer) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 มีแรงดันเอาต์พุต 10 โวลต์ จ่ายกระแสสูงสุด 250 แอมแปร์



รูปที่ 3.7 อุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 หม้อแปลงโวลต์ต่ำกระแสสูง ขนาด 10V 250 A

อุปกรณ์ที่ประกอบอยู่ในห้องสุญญากาศดังกล่าวมาแล้ว ยังมีอีกหลายอย่าง เช่น พลิกสำหรับตรวจวัดอัตราการระเหย ด้วยยึดพื้นฐานรองรับมีหน้าที่ใช้ยึดพื้นฐานรองรับที่ใช้และสามารถทำการหมุนได้ขณะที่ทำการระเหยสาร โดยในรูปที่ 3.9 จะแสดงเป็นหมายเลข (4) และ (5) ตามลำดับ



รูปที่ 3.9 อุปกรณ์ที่อยู่ภายในห้องสุญญากาศสูงชนิดอื่นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายละเอียดของอุปกรณ์ดังในรูปที่ 3.9 เป็นดังนี้

หมายเลข 4 คือ ผลึก ทำหน้าที่ตรวจวัดอัตราการระเหยสาร ในงานวิจัยเลือกใช้คริสตอลที่มีขายทั่วไปในท้องตลาด มีค่าความถี่ 2 เมกะเฮิร์ตซ์ ทำจากผลึกควอทซ์ แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล

โดย ผลึกควอทซ์จะทำหน้าที่ตรวจวัด อัตราการระเหยของสารที่กำลังระเหยโดยจะทำการวัดจากค่าความถี่การสั่นของผลึกที่มีค่าลดลงเมื่อมีสารมาเคลือบเกาะที่ผิวของผลึกมากขึ้น โดยความถี่ที่ได้จะถูกนำไปคำนวณหาอัตราการระเหยสารได้

หมายเลข 5 คือ ตัววัดจับสนานรองรับมีหน้าที่ใช้วัดจับสนานรองรับและสามารถทำการหมุนได้ขณะที่ทำการระเหยสาร

### 3.1.1.2 ระบบปั๊มสุญญากาศและอุปกรณ์วัดความดันสุญญากาศ (Vacuum system)

#### 3.1.1.2.1 ปั๊มกลโรตารี (Mechanical rotary pump)

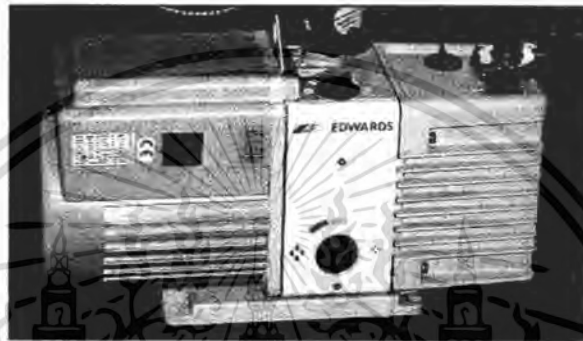
ปั๊มกลโรตารีใช้ในการสร้างสุญญากาศขั้นต้น สามารถสร้างสุญญากาศตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ  $10^{-3}$  มิลลิบาร์ หลักการทำงานคือ แก๊สหรืออากาศในสถานะสุญญากาศจะถูกขับออกโดยการเคลื่อนไหวของลูกสูบ ทำให้แก๊สในห้องสูบมีความดันเพิ่มมากขึ้น จนมากกว่าความดันบรรยากาศภายนอกและแก๊สจะถูกขับออกมา ประสิทธิภาพของปั๊มขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. ผิวของสเตเตอร์ (Stator) และโรเตอร์ (Rotor) จะต้องสะอาด มันเรียบและที่กำบัง (Shield) ด้านบนจะต้องไม่สึกกร่อนง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การกำบังระหว่างสเตเตอร์และ โรเตอร์ อาศัยน้ำมันเป็นตัวหล่อลื่นและระบายความร้อนไปในตัว

3. แก๊สที่อัดเพื่อขับออกจากปั๊มอาจมีไอน้ำปะปนอยู่ ไอน้ำหรือไอของของเหลวนี้อาจละลายในน้ำมันที่ความดันสูง จึงไม่ถูกขับออกโดยง่าย แต่จะถูกนำกลับ เข้าไปในห้องสเตเตอร์ได้อีก ทำให้ประสิทธิภาพการบีบลดลง วิธีแก้ไขให้ใช้ แก๊สบัลลาสต์ (Gasballast) ลักษณะของปั๊มกลโรตารีแสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ลักษณะของปั๊มกล โรตารี

#### 3.1.1.2.2 ปั๊มไอฟุ้งกระจาย (Vapour diffusion pump)

หลักการทำงานคือ น้ำมันปั๊มหรือปรอทซึ่งอยู่ที่ก้นท่อเหล็กรูปทรงกระบอก จะถูกเผาให้ร้อนด้วยขดลวดไฟฟ้าจนเดือด น้ำมันหรือปรอทจะระเหยกลายเป็น ไอลอยตัวขึ้นไปตามช่องท่อกลวง ดังแสดงในรูปที่ 3.12 ไอน้ำมันหรือปรอทจะปะทะกับช่องเจ็ทที่ระดับต่างๆกัน ถูกบังคับให้เปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ ประกอบกับส่วนบนของท่อทรงกระบอกจะถูกระบายความร้อนด้วยน้ำ เมื่อไอน้ำมันสูญเสียพลังงานความร้อนทำให้พลังงานจลน์ลดลง มันจะตกลงมา เกิดการปะทะกับโมเลกุลของก๊าซที่บริเวณคอนบน ทำให้โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ในทิศทางจากบนลงล่าง จึงดูเหมือนว่าหยดไอน้ำมันปริมาณมากกว่า โมเลกุลของก๊าซลงมาเป็นจังหวะพร้อมๆกัน โมเลกุลของก๊าซที่มาออกอยู่ข้างล่างจะทำให้ความดันของก๊าซส่วนล่างมากกว่าส่วนบน และปั๊มกลโรตารีจะดึงออกจากปั๊มไอฟุ้งกระจาย

ในรูปที่ 3.12 เป็นปั๊มไอฟุ้งกระจายที่มีช่องเจ็ท 3 ชั้น ด้านบนต่อกับระบบสุญญากาศ โดยมีจาน (Guard ring) กำบังมิให้ไอน้ำมันเคลื่อนที่เข้าสู่ระบบสุญญากาศ เกิดปรากฏการณ์ไหลย้อนกลับ (Back streaming) จึงต้องมีแผ่นตะแกรง (Baffle) คอยดักไอน้ำมันไว้ ก๊าซจะถูกปั๊มออกทางข้อต่อท้าย (Backing connexion) กับปั๊มกลโรตารี

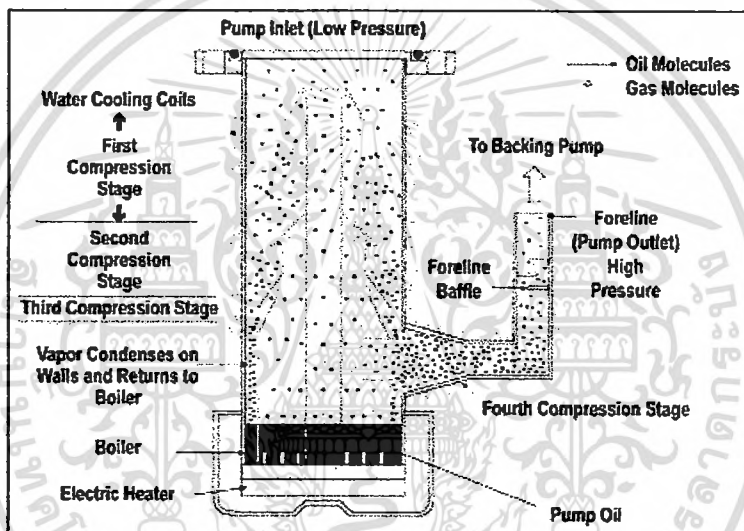
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สิ่งที่ควรพิจารณาในปั๊มสุญญากาศไอฟุ้งกระจาย คือ

(1) ความดันต่ำสุด (Ultimate vacuum pressure) ขึ้นอยู่กับแบบน้ำมันไอที่ใช้ กำลังของปั๊ม ขนาดของปั๊ม ความดันท้าย (Backing pressure) ช่วงความดันจะอยู่ระหว่าง  $10^{-3}$ - $10^{-10}$  มิลลิบาร์

(2) ความดันท้าย หมายถึงความดันตอนล่างของปั๊มไอฟุ้งกระจาย จะต้องไม่ค่าไม่สูงกว่า 0.1 มิลลิบาร์ ขึ้นอยู่กับขนาดของปั๊ม จึงต้องใช้ปั๊มกลโรตารีต่อกับข้อต่อท้ายที่มีสมรรถนะสร้างความดันได้ต่ำกว่าความดันท้าย

(3) ความเร็วปั๊ม (Pump speed) ขึ้นอยู่กับขนาดของปั๊ม ขนาดของปั๊มมักจะวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของช่องเปิดคำนวณว่ามีขนาดกี่นิ้วหรือกี่ปมิลลิเมตร ความเร็วปั๊มก็มักใช้เป็นเครื่องชี้ขนาดของปั๊มไอฟุ้งกระจาย โดยปั๊มไอฟุ้งกระจายจะมีความเร็วปั๊ม  $10 \text{ sec}^{-1}$  ถึง  $45,000 \text{ sec}^{-1}$  ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของช่องเปิด 1 ถึง 36 นิ้ว



รูปที่ 3.12 ส่วนประกอบของปั๊มไอฟุ้งกระจาย

(4) อัตราการไหลย้อนกลับ จะมีค่ามากขึ้นขึ้นอยู่กับการออกแบบแผงกำกับไอน้ำมันตอนส่วนบนและการใช้อุปกรณ์ตัดไอด้วยความเย็นต่ำ

(5) ข้อควรพิจารณาอื่น ๆ รวมถึงกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเผาไหม้ ชนิดน้ำมันที่ใช้และปริมาณที่ต้องการระบายความร้อนด้วยน้ำ ว่าต้องการใช้อุณหภูมิเท่าใด อัตราไหลเท่าใด

หลักสำคัญของการใช้ปั๊มไอฟุ้งกระจายและการวินิจฉัยความผิดปกติ

(1) เปิดเครื่องปั๊มกลโรตารี เพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศโดยตรง

(2) ตรวจสอบดูว่าระบบระบายความร้อนของปั๊มไอฟุ้งกระจายทำงาน เช่น ให้น้ำเย็นไหลผ่านขดทองแดงรอบตัวปั๊ม

(3) รอให้ความดันท้ายลดลงเหลือเท่าที่กำหนด แล้วจึงเปิดปั๊มไอฟุ้งกระจาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(4) หมั่นตรวจสอบว่าไนโตรเจนเหลว หรือสารทำความเย็นที่ดักไอมืออยู่พอเพียงเสมอ

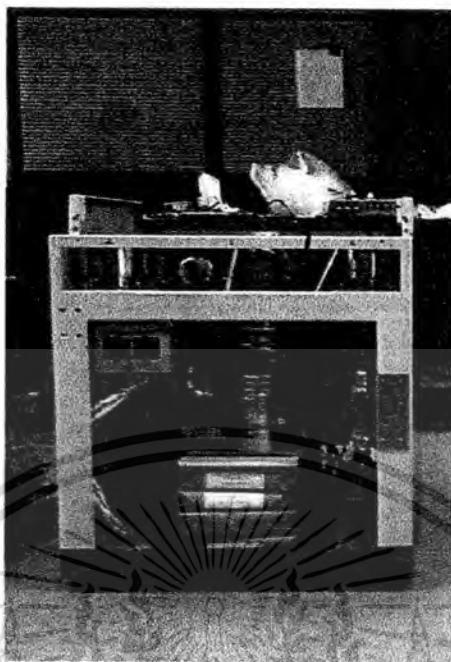
(5) ขณะที่ลวดทำความร้อนเริ่มเผา น้ำมันในปั๊ม ไอฟุ้งกระจายให้อุ่นขึ้น ความดันในภาชนะสุญญากาศจะสูงขึ้นเล็กน้อย ประมาณ 15- 30 นาที เมื่อปั๊มไอทำงานเต็มที่ ความดันในภาชนะสุญญากาศจะลดลงอย่างรวดเร็ว

ซึ่งในกระบวนการสร้างระบบระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ ระบบปั๊มความดันสุญญากาศได้นำเครื่อง Scanning Electron Microscope เรียกโดยย่อว่า SEM หรือเรียกชื่อในภาษาไทยว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ใช้อิเล็กตรอนในการสร้างภาพขยาย มาทำการรื้อส่วนที่ไม่ได้ใช้งานออกไป ดังแสดงในรูปที่ 3.13 เนื่องจากบางส่วนของเครื่องนี้เสื่อมคุณภาพตามอายุการใช้งาน จากนั้นนำส่วนที่เหลือของเครื่องดังแสดงในรูปที่ 3.14 มาประยุกต์ให้เข้ากับระบบระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ และทำการออกแบบระบบกลไกการเปิด-ปิดวาล์ว พร้อมทั้งออกแบบการติดตั้งแผงสวิทช์และเดินสายไฟใหม่ ดังรูปที่ 3.15 ผลที่ได้ก็สามารถนำไปใช้งานได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 3.13 ชิ้นส่วนของเครื่อง SEM ที่เหลือหลังจากถอดชิ้นส่วนไปใช้งาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 ชั้นส่วนของเครื่อง SEM ที่นำมาใช้สร้างเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน  
ในสุญญากาศ



รูปที่ 3.15 ปืนไอฟุ้งกระจายที่ได้จากเครื่อง SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.1.2.3 เกจพิรานี (Pirani gauge)

ใช้วัดความดันในช่วงความดันบรรยากาศถึง  $10^{-3}$  มิลลิบาร์ ภายในเกจพิรานีมีเส้นลวดซึ่งถูกเผาให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า อุณหภูมิของเส้นลวดจะเปลี่ยนแปลงได้เนื่องจากความร้อนถูกพาไปโดยโมเลกุลของแก๊สที่มาปะทะที่ความดันต่ำ อุณหภูมิของเส้นลวดจะสูงขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานของเส้นลวดสูงขึ้นด้วย ความต้านทานของเส้นลวดที่เปลี่ยนแปลงจะวัดได้โดยใช้วงจรวัดสโตนบริจด์ (Wheatstone bridge) ลักษณะของเกจพิรานีแสดงดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 ลักษณะของเกจพิรานี

### 3.1.1.2.4 เกจเพนนิง (Penning gauge)

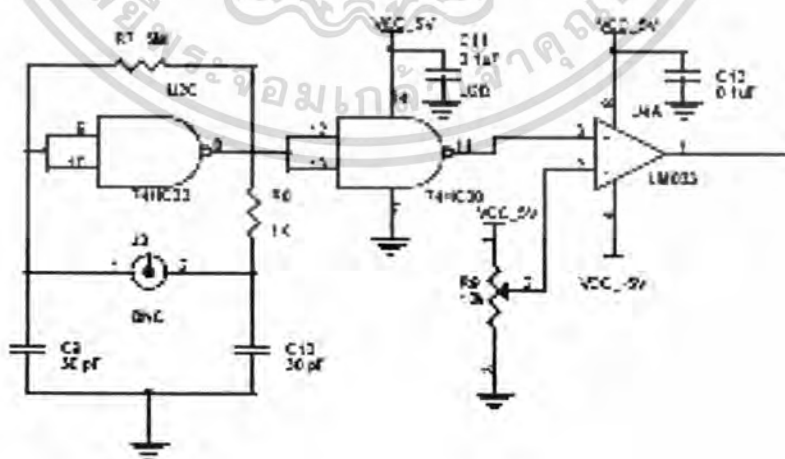
เรียกอีกอย่างว่า เกจไอออไนเซชัน (Ionization gauge) หรือ เกจแบบขั้วแคโทดเย็น (Cold cathode ionisation gauge) ใช้วัดความดันบรรยากาศในช่วง  $10^{-3}$ – $10^{-10}$  มิลลิบาร์ หลักการทำงานคือใช้สนามไฟฟ้าระหว่างขั้วแคโทดเย็น ทำให้เกิดการแตกตัวของแก๊ส เกิดอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนที่เกิดจากการแตกตัวจะถูกเร่งไปยังขั้วแอโนด และจะถูกบังคับให้วิ่งกลับไปมา ระหว่างขั้วแคโทดกับขั้วแอโนด โดยสนามแม่เหล็ก จนกระทั่งถูกจับไว้โดยขั้วแอโนด ส่วนไอออนบวก จะวิ่งไปปะทะขั้วแคโทดแล้วปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับที่สอง และอะตอมที่เป็นกลาง ซึ่งกระแสไฟฟ้าในการแตกตัวของแก๊สจะเปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงของความดัน ลักษณะของเกจเพนนิงแสดงดังรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 ลักษณะของเกจเพนนิ่ง

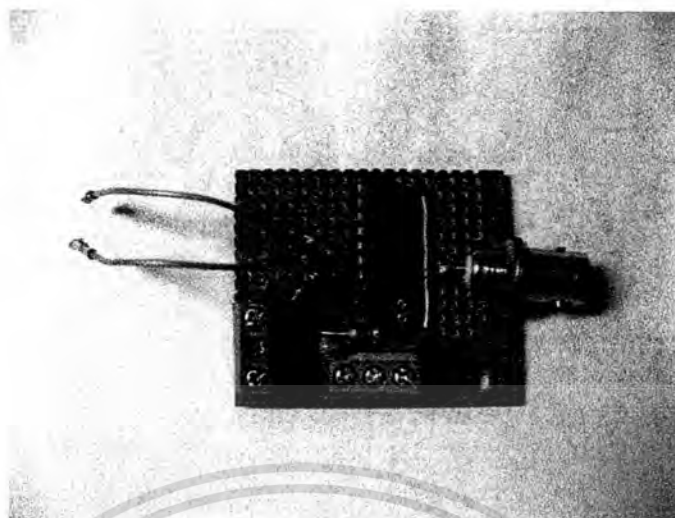
### 3.1.1.3 วงจรออสซิลเลเตอร์ (Oscillator circuit)

เป็นส่วนที่ทำงานร่วมกับผลึก โดยวิธีป้อนกลับ (Feedback) เกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้ารูปคลื่นสี่เหลี่ยม โดยจำนวนคลื่นสี่เหลี่ยมจะเปลี่ยนไปตามปริมาณมวลสารที่มาเกาะบนผลึก วงจรที่นำมาใช้ในงานวิจัยเป็นแบบมัลติไวเบรเตอร์ชนิดออสซิลเลเตอร์ วงจรออสซิลเลเตอร์ประกอบขึ้นจากเนนเกด ที่ต่อกันเป็นอินเวอร์เตอร์ โดยใช้ผลึกเป็นตัวกำหนดความถี่ วงจรแสดงในรูปที่ 3.18 ส่วนรูปที่ 3.19 แสดงอุปกรณ์ที่ลงบนแผ่นปริ้นต์พร้อมใช้งาน สำหรับวงจรนี้ทำหน้าที่เปลี่ยนความถี่ของผลึกให้อยู่ในรูปของสัญญาณไฟฟ้ารูปคลื่นสี่เหลี่ยม โดยหลักการป้อนกลับแบบบวก สัญญาณที่ให้ออกมา อยู่ในช่วงความถี่ 4-5 กิโลเฮิรตซ์ เพื่อส่งต่อไปยังเครื่องนับความถี่ (Frequency counter) ยี่ห้อ DIGICON รุ่น FC-2700 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.18 วงจรออสซิลเลเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.19 ชุดออกซิจิตเลเตอร์ที่ลงบนแผ่นวงจรมพิมพ์



รูปที่ 3.20 เครื่องนับความถี่ ยี่ห้อ DIGICON รุ่น FC-2700

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.1.4 เครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ (AC Voltage controller)

เป็นเครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับแบบ 1 เฟส โดยใช้วิธีควบคุมการเปิดปิด Thyristor ด้วยวิธีการควบคุมเฟส (Phase Control) วงจรควบคุมเป็นแบบ IC Control สามารถควบคุมโหลดภายนอกได้กระแสสูงสุด 12 แอมแปร์ 2,500 วัตต์ ยี่ห้อ TSE ดังรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 เครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ ยี่ห้อ TSE

## 3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับ

ในการเตรียมตัวอย่างนั้นจะต้องมีฐานรองรับ (Substrate) สำหรับใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง ให้เกาะยึดบนฐานรองรับดังกล่าว ซึ่งก่อนที่เราจะนำฐานรองรับมาใช้งานนั้นจะต้องมีกระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับ เพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรกที่ติดค้างอยู่เสียก่อน สำหรับฐานรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นกระจกสไลด์ของบริษัท W. Gemay รุ่น SUPEORIOUR ขนาด 76x26 มิลลิเมตร โดยใช้กระบวนการที่เรียกว่า Piranha Process และสำหรับฟิล์มบางตัวอย่างที่จะนำไปทำการวัดด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ จะใช้กระจกที่มีการเคลือบฟิล์มบางโปร่งใสอินเดียมทินออกไซด์ เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสที่นำไฟฟ้าและยอมให้แสงผ่านได้พร้อมกัน โดยจะใช้กระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับที่เรียกว่า Alcohol process โดยมีกระบวนการในการทำความสะอาดดังต่อไปนี้คือ

### 3.2.1 การทำความสะอาดพื้นผิวหน้าแผ่นกระจก

1. นำกระจกไปล้างด้วยน้ำยาล้างคราบไขมัน
2. จากนั้นนำกระจกไปต้มในสารละลายระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) กับ กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ด้วยอัตราส่วนของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดซัลฟิวริก คือ 1 : 4 เป็นเวลา 15 นาที
3. นำไปล้างซ้ำด้วยน้ำยาล้างคราบไขมัน
4. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ ( De-ionized water ) ในเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 15 นาที และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน
5. นำไปอบให้แห้งในเตาอบเป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 3.22 เครื่องอัลตราโซนิกที่สามารถตั้งอุณหภูมิได้

### 3.2.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์

1. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ ( De-ionized water ) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
2. ล้างด้วยอะซิโตน ( Acetone:  $CH_3COCH_3$  ) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
3. ล้างด้วยเมทานอล ( Methanol:  $CH_3OH$  ) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
4. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ ( Isopropanol :  $(CH_3)_2CHOH$  ) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

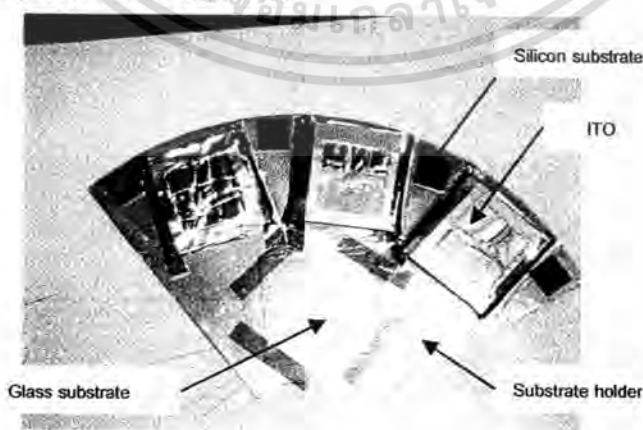
### 3.3 การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ ZnPc เจือด้วยโลหะอินเดียม

การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ ZnPc ด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศของคู่ระเหย เพื่อนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแสงโฟโตดีเทคเตอร์ จะต้องทำการศึกษาเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มเพื่อให้ได้คุณภาพฟิล์มที่ได้มีคุณภาพที่ดี ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาในเงื่อนไขของ

- ฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือ In
- ฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือ In ด้วยอัตราการระเหยแตกต่างกัน

#### 3.3.1 การปลูกฟิล์มบาง ZnPc โดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะทำการปลูก

ในการทดลองใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เป็นผงจากบริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 97 % โดยไม่ต้องทำการอัดเป็นเม็ดเนื่องจากในระบบระเหยสารด้วยความร้อน กำหนดให้แหล่งกำเนิดที่ 1 ใช้สำหรับระเหยสารอินทรีย์ เบ้าหลอมมีลักษณะของถ้วยใส่สารเป็นทรงสูงทำให้สารที่ต้องการระเหยไม่เกิดการฟุ้งกระจายในขณะที่ทำการระเหยสาร แล้วนำไประเหยในระบบระเหยสารด้วยความร้อนที่ทำความดันของระบบประมาณ  $2 \times 10^{-5}$  mbar ใช้ฐานรองรับที่เป็นกระจก แผ่นซิลิกอน และ ITO ดังรูปที่ 3.23 แล้วจึงทำการปลูกฟิล์มโดยความหนาของฟิล์มที่ทำการปลูกคือ 100 นาโนเมตร ซึ่งฟิล์มที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยการวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ การวัดการทะลุผ่านของแสง ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์โครรีเฟลกแทนซ์สเปกโทรสโคปี ตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มบางด้วยระบบเอกซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy) ตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโทรสโคปี (Photocurrent spectroscopy) และตรวจวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยการวัดกระแส-แรงดัน (I-V) และความจุไฟฟ้า-แรงดัน (C-V) ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์



รูปที่ 3.23 แสดงฐานรองรับชนิดต่างๆที่ใช้ปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.2 การปลูกฟิล์มบาง ZnPc โดยเจือโลหะอินเดียมในขณะที่ทำการปลูกที่อัตราการระเหยต่าง ๆ กัน

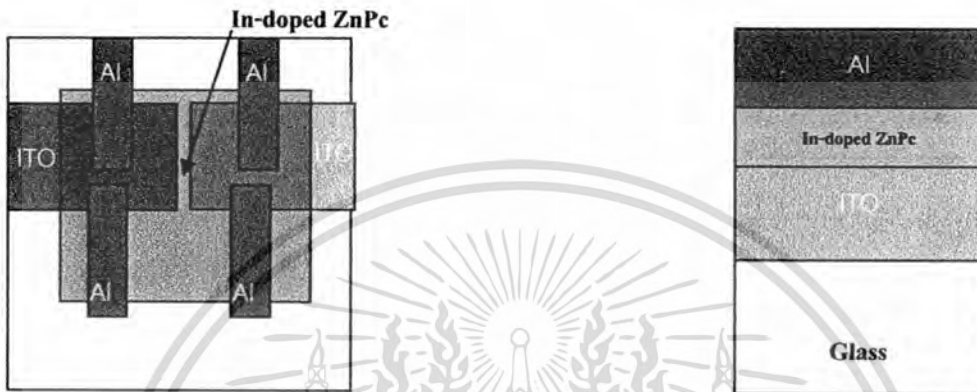
ในการทดลองใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เป็นผงจากบริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 97 % โดยไม่ต้องทำการอัดเป็นเม็ดเนื่องจากในระบบระเหยอินทรีย์มีลักษณะของไส้สารเป็นทรงสูงทำให้สารที่ต้องการระเหยไม่เกิดการฟุ้งกระจายในขณะที่ทำการระเหยสารซึ่งให้เป็นแหล่งกำเนิดที่ 1 พร้อมๆกันนั้นใส่สารเจือซึ่งใช้เป็นโลหะอินเดียมที่คัดเป็นเม็ดเล็กๆ ใส่ลงในเป้าหมายสารที่ทำด้วยโมลิบดีนัม ให้เป็นแหล่งกำเนิดที่ 2 แล้วนำไประเหยในระบบระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยในสุญญากาศสูง ที่ความดันของระบบประมาณ  $2 \times 10^{-5}$  mbar ใช้ฐานรองรับที่เป็นกระจก (Glass) แผ่นซิลิกอน (Si) และ ITO แล้วจึงทำการปลูกฟิล์มจากแหล่งกำเนิด 2 แหล่งพร้อมๆกัน โดยกำหนด ความหนาของฟิล์มที่ทำการปลูกคือ 100 นาโนเมตรทุกครั้ง แต่ทำการปลูกฟิล์มให้มีอัตราการระเหยต่าง ๆ กัน คือ อัตราการระเหยของ In ต่อ ZnPc เป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 ในหน่วย Hz/Sec ซึ่งฟิล์มที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบลักษณะด้วยการวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ การวัดการทะลุผ่านของแสง ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ สเปกโทรสโคปี ตรวจสอบโครงสร้างฟิล์มบางด้วยระบบเอกซเรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี ตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนต์ สเปกโทรสโคปี และตรวจวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยการวัดกระแส-แรงดัน และความจุไฟฟ้า-แรงดัน ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ จากขั้นตอนและเงื่อนไขต่างๆสรุปได้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบาง ZnPc เจือด้วยโลหะอินเดียมโดยอัตราการระเหยต่าง ๆ กัน

พารามิเตอร์การเตรียมฟิล์ม	เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม
ความดัน	$2 \times 10^{-5}$ mbar
ความหนาของฟิล์มบาง	100 nm
อัตราการเจือ In : ZnPc	Undoped ZnPc , In doped ZnPc [1:4 , 2:4 , 4:4 (Hz/Sec)]

### 3.3.3 การปลูกชั้นอลูมิเนียมเพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

นำฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียมบนฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์ มาทำการปลูกชั้นโลหะอลูมิเนียมความหนา 100 นาโนเมตร ดังแสดงตามรูปที่ 3.24 ส่วนรูปที่ 3.25 แสดงฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ปลูกชั้นโลหะอลูมิเนียมเสร็จเรียบร้อยแล้ว พร้อมทั้งจะนำฟิล์มบางไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป



รูปที่ 3.24 (ก) ภาควัดคควางด้านบน (ข) ภาควัดคควางด้านข้าง



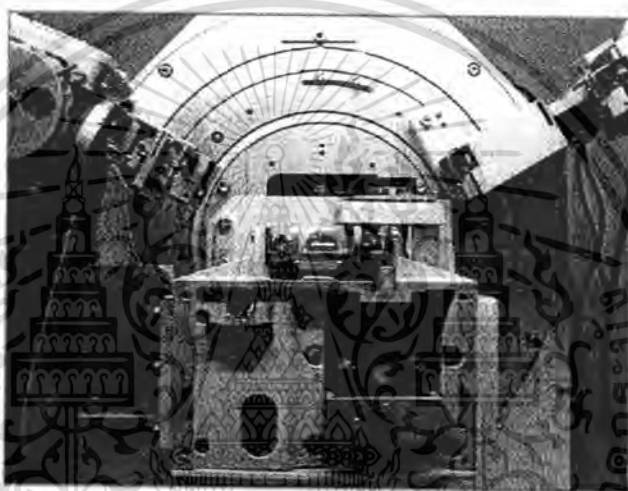
รูปที่ 3.25 ภาพการปลูกชั้นโลหะอลูมิเนียมบนฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียมบนฐานรองรับ ITO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง

#### 3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

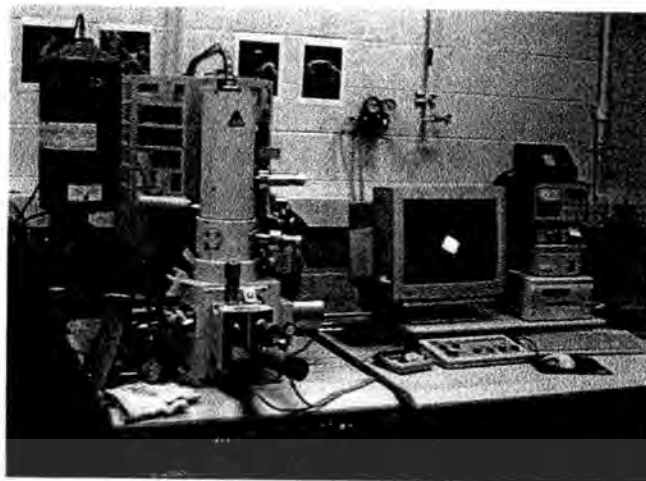
การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ กราฟที่ได้จากการตรวจสอบจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และมุมของการเลี้ยวเบนเรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งธาตุและสารประกอบแต่ละชนิด จะมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนเฉพาะตัว ในการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะใช้เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance ของบริษัท Bruker แสดงดังรูปที่ 3.26 ซึ่งค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เท่ากับ 1.5406 อังสตรอม



รูปที่ 3.26 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance

#### 3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ใช้ในการพิจารณาลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง โดยการบังคับลำอิเล็กตรอนให้กวาด ไปบนพื้นผิวตัวอย่างแล้วแสดงภาพที่ได้บนจอ CRT ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพขาว-ดำ มีกำลังขยาย 10-300,000 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดตัวอย่าง หลักการทำงานคืออันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับตัวอย่างทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) และทำการตรวจวัดสัญญาณ โดยตัวตรวจวัดสัญญาณ แล้วนำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างเป็นภาพแสดงบนหน้าจอ สำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดใช้ในการตรวจวัดเป็นเครื่องของบริษัท Hitachi รุ่น 4700 ดังแสดงในรูปที่ 3.27



**รูปที่ 3.27** กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดชนิด Field Emission (FE-SEM) ของบริษัท Hitachi รุ่น S4700

### 3.4.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

องค์ประกอบหลักของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม คือการวัดแรงโดยใช้คานยื่น (Cantilever) ซึ่งเป็นแผ่นวัสดุแข็งที่มีวัสดุปลายแหลม หรือ “ ติป” (Tip) ติดอยู่ที่ปลาย คานยื่นทำจากวัสดุที่มีความแข็งสูงเช่น Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ยาว 100–500  $\mu\text{m}$  หนา 0.5–5  $\mu\text{m}$  แผนภาพแสดงหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.51 ติปที่ติดปลายคานยื่นจะทำหน้าที่วัดแรงกระทำระหว่างตัวอย่างกับติป โดยติปจะสัมผัสกับตัวอย่างด้วยแรงในระดับนาโนนิวตัน และเคลื่อนที่ไป กลับบนพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งวางอยู่บนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกส์ (Piezoelectric scanners) โดยสามารถควบคุมการเคลื่อนที่ได้ในสามทิศทางคือ แกน x , y และ z ติป



**รูปที่ 3.28** กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของบริษัท SEIKO รุ่น SPA400

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เคลื่อนที่ขึ้น – ลง ตามความสูง – ต่ำของพื้นผิวตัวอย่าง ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ระบบวัดอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโคปจะวัดตำแหน่งของทิปได้จากการใช้ลำแสงเลเซอร์ส่งไปที่ถาดอื่น แล้วสะท้อนกลับไปในส่วนรับสัญญาณแบบโฟโตไดโอด (Photodiode detector) ทำให้ทราบข้อมูลการเคลื่อนที่ขึ้นลงของถาดอื่น หรือความสูงต่ำของพื้นผิวตัวอย่างได้ จากข้อมูลความสูงต่ำของแต่ละจุดเทียบกับตำแหน่งของทิป (โคออร์ดิเนต  $x,y,z$ ) ทำให้ ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถสร้างภาพของพื้นผิวตัวอย่างได้ทั้ง สองมิติ และ สามมิติ เครื่องมือวัดที่กล่าวถึงแสดงผังรูปที่ 3.28 หลังจากทำการตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มบางที่ปลูกแล้ว จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าความขรุขระในแต่ละเงื่อนไขของฟิล์มบาง

#### 3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบสเปกโทรสโคปีระบบยูวี-วิสิเบิล

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สาร โดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและช่วงที่ตามองเห็น นั่นก็คือช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 - 900 นาโนเมตร ของสารเคมีต่างๆ ได้แก่ สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ โดยนำสารตัวอย่างใส่ในที่ใส่ตัวอย่าง (Sample Holder) แล้ววางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนแสงบางส่วนไว้ โดยส่วนของแสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังตัวตรวจวัดแสงที่เป็น Photomultiplier tube (PMT) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นเส้นสเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น เครื่องวัดแสงดังรูปที่ 3.29



รูปที่ 3.29 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+

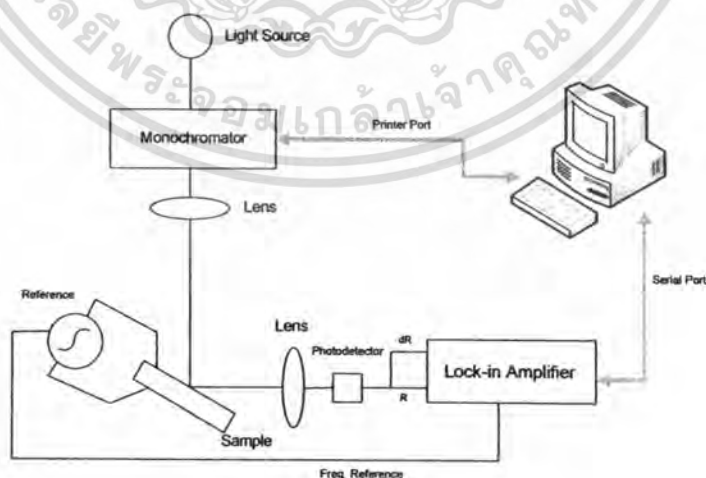
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์เฟลทแทนซ์สเปกโทรสโกปี

ระบบวัดอิเล็กทรอนิกส์เฟลทแทนซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.30 และ 3.31 เป็นการมอดูเลตของสนามไฟฟ้าในฟิล์มบางโดยอาศัยหลักการกระตุ้นให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล โดยการกระตุ้นจากแหล่งกำเนิดทางไฟฟ้าในลักษณะของสัญญาณคลื่นรูปสี่เหลี่ยม (Square wave) ที่ความถี่ค่าหนึ่ง เมื่อมีการกระตุ้นดังกล่าวจะทำให้เกิดกระบวนการเกิด (Generation) และกระบวนการรวมตัวใหม่ (Recombination) ซึ่งการเกิดกระบวนการรวมตัวใหม่นี้ จะเกิดมากที่สุดบริเวณที่เป็นแถบพลังงานต้องห้ามของสารกึ่งตัวนำ หรือในช่วงของการเปลี่ยนระดับพลังงาน (Transition energy) ซึ่งจะทำให้เกิดค่าการเปลี่ยนแปลงสูงที่สุด (Critical point) สัญญาณที่วัดได้มีสองส่วน คือสัญญาณสลับ (a.c. signal) ที่มีความสัมพันธ์กับค่าการเปลี่ยนแปลงการสะท้อน ( $\Delta R$ ) และสัญญาณตรง (d.c. signal) ที่มีความสัมพันธ์กับค่าการสะท้อน ( $R$ )



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.30 (ก) ภาพถ่ายการจัดอุปกรณ์ระบบวัดอิเล็กทรอนิกส์เฟลทแทนซ์ สเปกโทรสโกปี

(ER) และ (ข) โค้ดแกรมของระบบวัดอิเล็กทรอนิกส์เฟลทแทนซ์ สเปกโทรสโกปี (ER)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบของระบบวัดในรูปที่ 3.30 จะประกอบไปด้วย

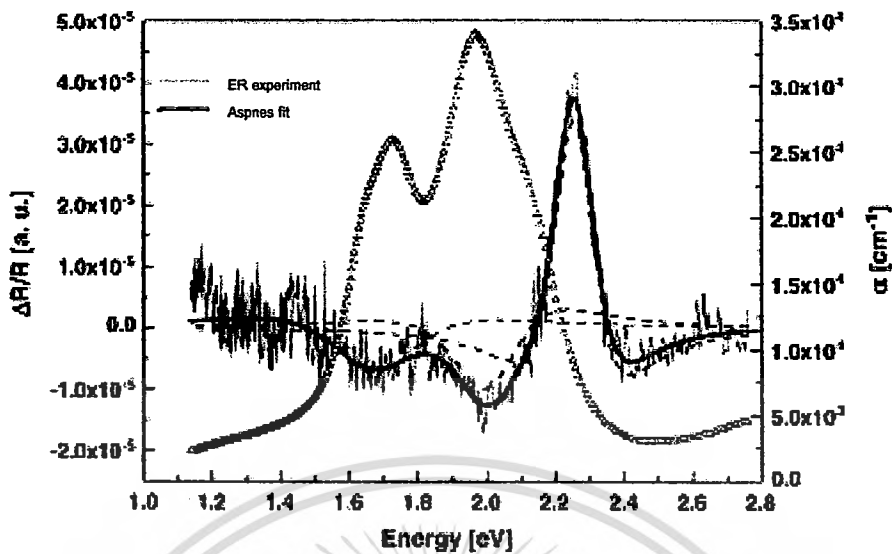
1. แหล่งกำเนิดแสง ใช้หลอด Xenon
2. แหล่งกำเนิดสนามไฟฟ้า (a.c. generator)
3. เครื่องแยกแสงสีเดี่ยว (Monochromator)
4. ตัวตรวจวัดสัญญาณ (Photodetector)
5. เลนส์และตัวกรองแสง (Filter)
6. เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอิน (Lock-in amplifier)
7. คอมพิวเตอร์

จากองค์ประกอบที่กล่าวมาข้างต้น นำมาติดตั้งเป็นระบบวัด เพื่อศึกษาถึงแถบพลังงานต้องห้ามและการเปลี่ยนระดับพลังงานภายในฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม

สเปกตรัมที่ได้จากการมอดูเลตที่ได้จากระบบวัดดังรูปที่ 3.30 มีลักษณะดังในรูปที่ 3.31 [48] โดยสัญญาณที่ได้อยู่ในรูปของ  $\Delta R/R$  พบว่าสเปกตรัมที่ได้มีส่วนสูงปรากฏขึ้นเป็นยอดแหลม (Peak) และจากสเปกตรัมของ  $\Delta R/R$  นั้นสามารถนำมาวิเคราะห์ข้อมูลได้จากสมการของ Aspnes เพื่อหาค่าของแถบพลังงานต้องห้าม (Energy gap) และค่าพลังงานการทรานซิชัน (Transition energies) ได้จากสมการ

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} [C e^{i\phi} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}] \quad (3.2)$$

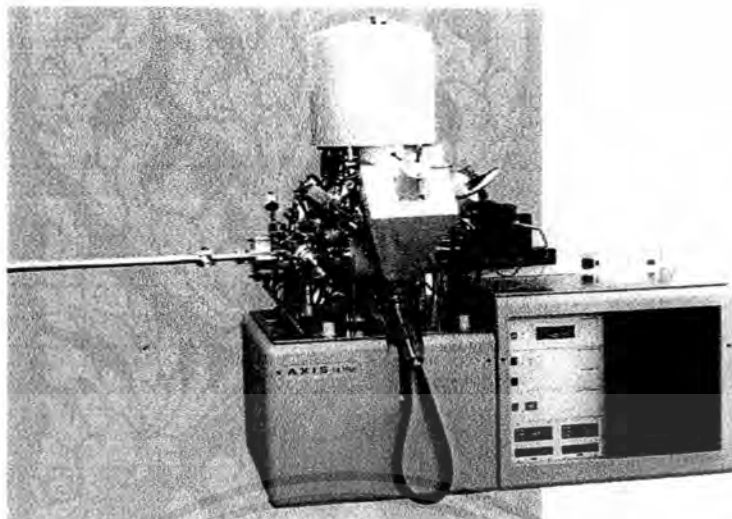
โดย	$C$	คือ แอมพลิจูด (Amplitude)
	$\phi$	คือ เฟกเตอร์เฟส (Phase factor)
	$E_g$	คือ ค่าแถบพลังงานต้องห้าม (Energy gap)
	$\Gamma$	คือ พารามิเตอร์ความกว้าง (Broadening parameter)
	$n$	คือ Dimensional critical point



รูปที่ 3.31 สเปกตรัมจากระบบวัดอิเล็กโตรฟลักแทนซ์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่ได้จากการ Curve Fitting ด้วยสมการ Aspnes กับกราฟทดลอง

### 3.4.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี

เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในทุกแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยให้รังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าพลังงานที่คงที่เป็นแหล่งกำเนิดเพื่อไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในอะตอมให้หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เฉพาะตัวค่าหนึ่งๆ ซึ่งค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบที่อะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยใช้ฐานข้อมูลที่มีผู้ทำไว้แล้ว สำหรับเครื่อง XPS ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเครื่องรุ่น AXIS Ultra DLD ผลิตจากโรงงานของบริษัท Kratos Analytical Ltd. ที่เมือง Manchester ประเทศอังกฤษ ซึ่งเป็นบริษัทในเครือของ Shimadzu Group Company ดังแสดงในรูปที่ 3.32[31]



รูปที่ 3.32 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD

### 3.4.7 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดัน และ ความจุไฟฟ้า-แรงดัน จากเครื่อง LCR Meter

หลักการของระบบวัด I-V และ C-V ใช้หลักการให้เครื่อง LCR Meter จ่ายค่าแรงดันให้แก่สารตัวอย่างทั้งแรงดันไบอัสตรงและแรงดันไบอัสย้อนกลับ ตาม Step ที่ผู้วัดกำหนดค่าความละเอียดไว้ก่อนล่วงหน้า ค่าของกระแสไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าเทียบกับแรงดัน จะถูกส่งผ่านสายสัญญาณ GPIB โดยโปรแกรม LabVIEW ไปเก็บในหน่วยความจำของคอมพิวเตอร์ เพื่อนำข้อมูลที่ได้ทั้งหมดไปเขียนกราฟระหว่าง I-V และ C-V ต่อไป โดยเครื่องที่ใช้ในงานวิจัยเป็นดังรูปที่ 3.33



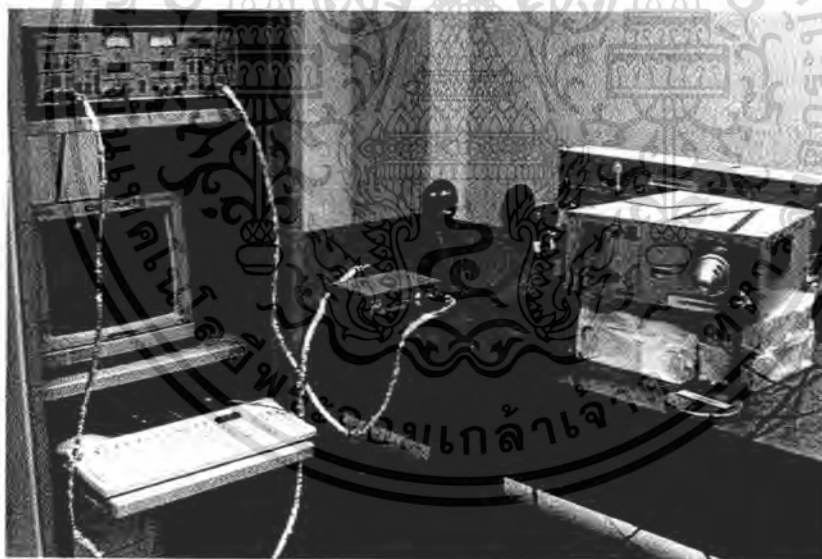
รูปที่ 3.33 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.8 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโคปี

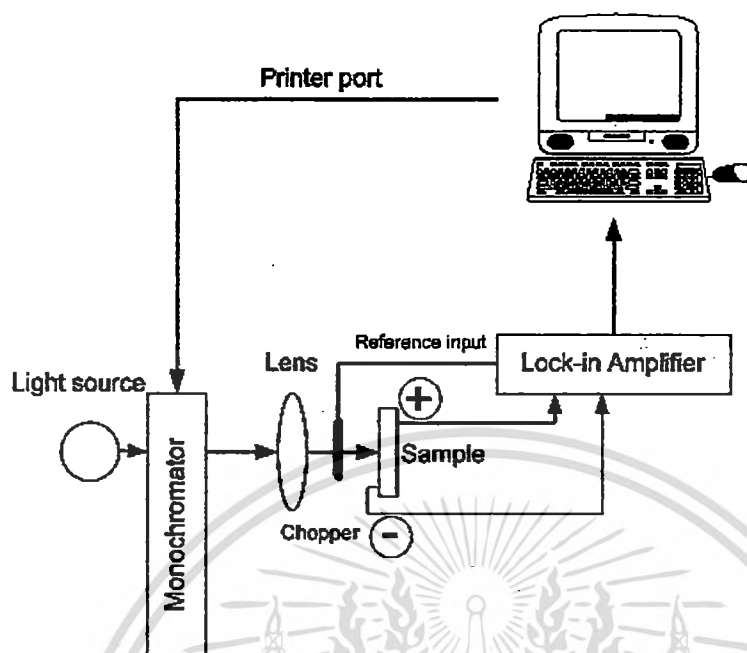
โฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโคปี [1] เป็นเทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โครงสร้างนาโน โดยใช้หลักการวัดกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม โดยทันทีที่แสงตกกระทบบนฟิล์มบางดังกล่าว ส่งผลให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้น เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า เมื่อเราป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป มีผลทำให้อิเล็กตรอนและโฮลต่างเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น เรียกว่ากระแสโฟโตเคอร์เรนท์ โดยค่าที่ได้จะเป็นไปตามสมการที่ 2.209

รูปที่ 3.34 แสดงการจัดอุปกรณ์และเครื่องมือของระบบโฟโตเคอร์เรนท์ โดยจะใช้แสงจากหลอดทังสเตน ส่งไปยังโมโนโครเมเตอร์ ความยาวคลื่นจะถูกเลือกโดยการควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์ แสงที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์และผ่านชอปเปอร์ หลังจากนั้นจะตกกระทบบนอุปกรณ์ที่ต้องการวัดกระแสโฟโตเคอร์เรนท์ที่เกิดขึ้นจากภายในอุปกรณ์ จะถูกวัดและขยายสัญญาณโดยเครื่องขยายสัญญาณแบบได้อินก่อนถูกบันทึกค่าลงในคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์ผลต่อไป ไดอะแกรมระบบแสดงไว้ในรูปที่ 3.35



รูปที่ 3.34 ภาพถ่ายการจัดอุปกรณ์ระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.35 ไคอะแกรมระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์

องค์ประกอบของระบบวัดในรูปที่ 3.35 จะประกอบไปด้วย

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source) ใช้หลอด Tungsten
2. เครื่องแยกแสงสีเดี่ยว (Monochromator)
3. เลนส์ (Lens)
4. ชอปเปอร์ (Chopper)
5. เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอิน (Lock-in amplifier)
6. คอมพิวเตอร์

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

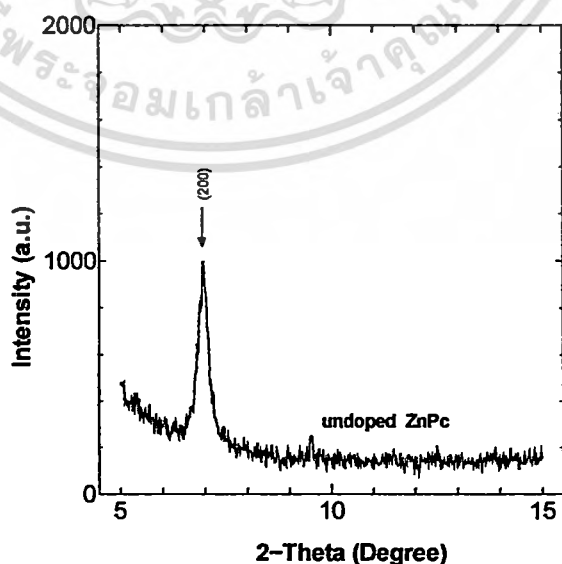
การปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม ด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย เพื่อนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องทำการศึกษาเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มเพื่อให้ได้คุณภาพฟิล์มที่ดี ซึ่งเราจะศึกษาในเงื่อนไขของอัตราส่วนของ การเจือโลหะอินเดียมลงในสารอินทรีย์ ZnPc ต่างๆกันเปรียบเทียบกับเมื่อไม่มีการเจือโลหะอินเดียม

สำหรับการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ตามเงื่อนไขที่กล่าวมาข้างต้น จะกระทำโดยการตรวจสอบ สภาพความเป็นผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตรวจสอบการดูดกลืนของแสงด้วย UV-VIS spectroscopy และ ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

#### 4.1 การตรวจสอบสภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc

##### 4.1.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะที่ทำการปลูก

จากรูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะที่ปลูก โดยทำการวัดด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction รุ่น D800 advance ของบริษัท Bruker ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu K $\alpha$  มีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5418 Å ผลที่ได้พบว่ามียอดของการเลี้ยวเบนที่มุม 6.96 องศา ซึ่งจากการตรวจสอบพบว่าเป็นการจัดเรียงตัวในระนาบ (200) และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก มีค่าคงที่แลตทิซ 25.3 Å<sup>o</sup> และมีขนาดเม็ดผลึก (D) 24.6 nm

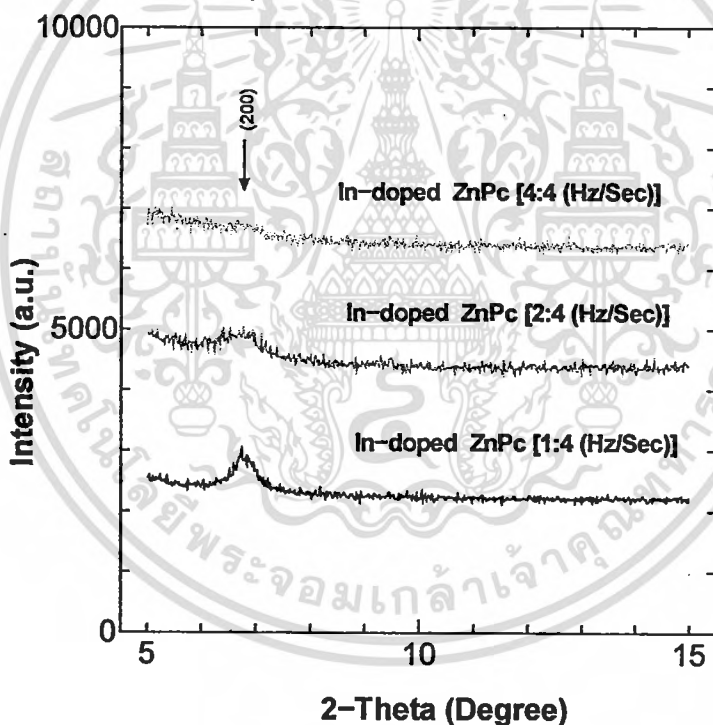


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือ In

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2 พิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียมในขณะที่ทำการปลูก

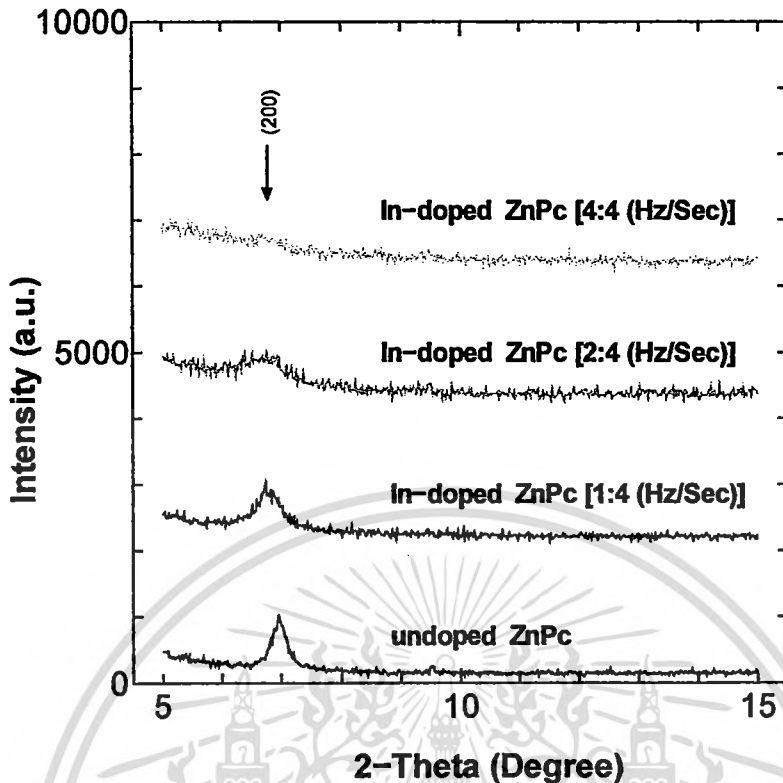
เพื่อศึกษาผลจากการเจือโลหะอินเดียมเข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc ในอัตราส่วนแตกต่างกันในขณะที่ทำการปลูกฟิล์มนั้นเท่าที่ได้มีการรายงานถึงผลของการเจือการเตรียมฟิล์มบางกลุ่ม Phthalocyanine จะส่งผลให้สมบัติของฟิล์มบางเช่น สภาพความเป็นผลึก สภาพการนำไฟฟ้า ลักษณะพื้นผิวและสมบัติอื่นๆของฟิล์มเปลี่ยนแปลงไปด้วย นอกจากนั้นปริมาณการเจือด้วยสารชนิดต่างๆดังกล่าวยังอาจจะสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของฟิล์มบางที่เตรียมได้อีกด้วย ซึ่งในการทดลองนี้จะมีการเจือโลหะอินเดียมเข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc ด้วยอัตราการระเหยด้วยความร้อนคู่ระเหยในระบบสุญญากาศคือ 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ ที่ความหนาของฟิล์มบางเดียวกันคือ 100 nm โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทุกตัวอย่างจะแสดงได้ในรูปที่ 4.2 จากผลที่ได้พบว่าการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของทุกฟิล์มบาง จะมียอดของการเลี้ยวเบนที่มุม 6.80 , 6.69 และ 5.44 องศา ตามลำดับ ซึ่งเป็นการจัดเรียงตัวในระนาบ (200) และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ โมโนคลินิก



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมขณะปลูกที่อัตราการระเหยอินเดียมและ ZnPc เป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ

ซึ่งเมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ปลูก โดยไม่มีการเจือโลหะอินเดียมมาเปรียบเทียบกับการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางที่มีการเจือโลหะอินเดียมเข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc จะแสดงได้ดังรูปที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 การเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ปลูกโดยมีการเจือ In และที่ปลูกโดยไม่มี การเจือ In

จะพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมเข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc ขณะปลูกด้วยอัตราการระเหย 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec และปลูกโดยไม่มี การเจือโลหะอินเดียมเข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc พบว่าทุกฟิล์มบางที่ผ่านการเจือด้วยโลหะอินเดียมจะมีการเลื่อน ไปของยอดการเลี้ยวเบนเมื่อเปรียบเทียบกับยอดการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการเจือโลหะอินเดียมซึ่งมียอดการเลี้ยวเบนอยู่ที่มุม 6.96 องศา ซึ่งเป็นการจัดเรียงตัวในระนาบ (200) และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ โมโนคลิกทั้งหมด ซึ่งสอดคล้องกับในรายงานวิจัยที่ Wan-Xi Chen และคณะได้ทำการศึกษา[41] ซึ่งฟิล์มบางที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียมในอัตราการระเหยต่ำสุดคือ 1:4 Hz/Sec จะมีความเข้มของการเลี้ยวเบนที่สูงที่สุดซึ่งก็คือมีค่าความเป็นผลึกที่สูงที่สุด โดยค่าความเป็นผลึกจะมีค่าลดลงเมื่อเจือโลหะอินเดียมโดยเพิ่มอัตราการระเหยสูงขึ้นเป็น 2:4 Hz/Sec และยังคงพบว่าเมื่อเจือในอัตราการระเหยเท่ากันคือ 4:4 Hz/Sec จะไม่ปรากฏมุมของการเลี้ยวเบน ซึ่งแสดงว่าฟิล์มบางดังกล่าวมีความไม่เป็นผลึกเพิ่มขึ้น ดังนั้นจะพบว่าฟิล์มที่มีคุณภาพความเป็นผลึกที่ดีคือ ฟิล์มที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียมที่อัตราการเจือน้อยๆ ดังนั้นการเจือน้อยลงจะทำให้ความเข้มของยอดการเลี้ยวเบนจะเพิ่มขึ้นไปด้วย ทำให้ค่า Full width of half maximum (FWHM) มีค่าน้อยลง ขนาดเม็ดผลึกจึงมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดใหญ่ขึ้น ในกรณีนี้จะสามารถอธิบายได้ว่าปริมาณของอินเดียมที่เข้าไปอยู่ในสารอินทรีย์ ZnPc ในขณะที่ทำการปลูกฟิล์มบางนั้นจะมีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบาง โดยจากที่มีการรายงานถึงการใส่สารเจือ C<sub>60</sub> มวล 12 mg เข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc มวล 0.25 g ในขณะที่ทำการเตรียมฟิล์มบางนั้นจะส่งผลไปถึงลักษณะผลึก สภาพพื้นผิว ตลอดจนถึงสภาพการนำไฟฟ้าของตัวฟิล์มที่ได้จากการปลูกฟิล์มด้วย[41]

ตารางที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนการเจือและไม่เจือ In ขณะปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc กับค่าคงที่แลตทิส (a) และขนาดของเม็ดผลึก (D)

อัตราส่วนการเจือ In	2θ	a (angstrom)	FWHM (องศา)	Grain Size (nm)
Undoped ZnPc	6.96	25.3	0.36	24.6
In-doped ZnPc(1:4Hz/Sec)	6.81	26.1	0.47	18.8
In-doped ZnPc(2:4Hz/Sec)	6.69	26.6	0.50	17.6
In-doped ZnPc(4:4Hz/Sec)	-	-	-	-

จากรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยสมการของ Sherrer's equation เพื่อหาขนาดของเม็ดผลึกจะได้ค่าตามตารางที่ 4.1 ซึ่งจะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือโลหะอินเดียมให้แก่สารอินทรีย์ ZnPc ในขณะที่ทำการปลูกจะส่งผลทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มบางน้อยลง และขนาดของผลึกจะมีขนาดที่เล็กลง จนกระทั่งไม่คงสภาพความเป็นผลึกได้อีกต่อไป โดยสามารถอธิบายได้ว่าปริมาณของอินเดียมที่เข้าไปอยู่ในสารอินทรีย์ ZnPc ในขณะที่ทำการปลูกฟิล์ม มีผลทำให้ความเป็นผลึกมากหรือน้อยได้

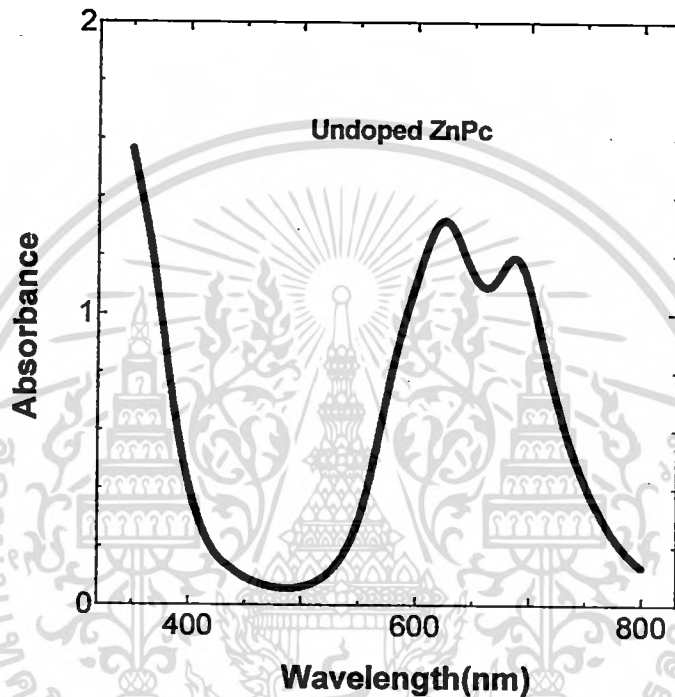
จากรูปที่ 4.3 ทำให้ทราบว่าเมื่อเจือโลหะอินเดียมเข้าไปใน ZnPc ด้วยปริมาณการเจือแตกต่างกัน ยอดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะเลื่อนไปทางมุมน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มบางที่ไม่ได้เจือโลหะอินเดียมดังเช่นผลการวิจัยของ Wan-Xi Chen และคณะที่ทดลองใช้สาร C<sub>60</sub> เจือลงไปใน ZnPc เป็นต้น ซึ่งได้มีรายงานวิจัยกล่าวถึงสารอินทรีย์ ZnPc มีโครงสร้างที่จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันถึง 9 รูปแบบ แต่มีเพียง 2 โครงสร้างเท่านั้นที่ได้รับการศึกษาถึงรูปแบบของโครงสร้างผลึกและ Atomic Coordinate คือแบบ  $\alpha$ -phase และ  $\beta$ -phase [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc

### 4.2.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม

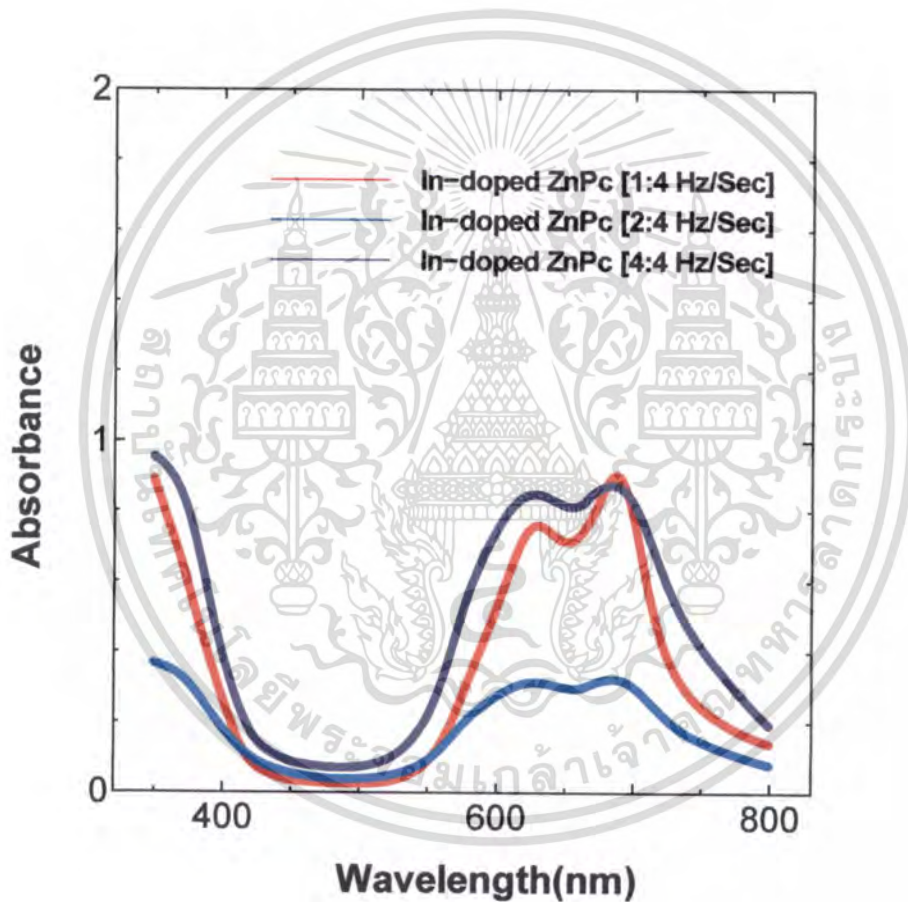
จากรูปที่ 4.4 แสดงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยไม่มีการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc ขณะปลูก จะพบว่ามี การดูดกลืนแสงได้ดี 2 ช่วง คือที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตรและ 626 นาโนเมตร



รูปที่ 4.4 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะปลูก

#### 4.2.2 พิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียม

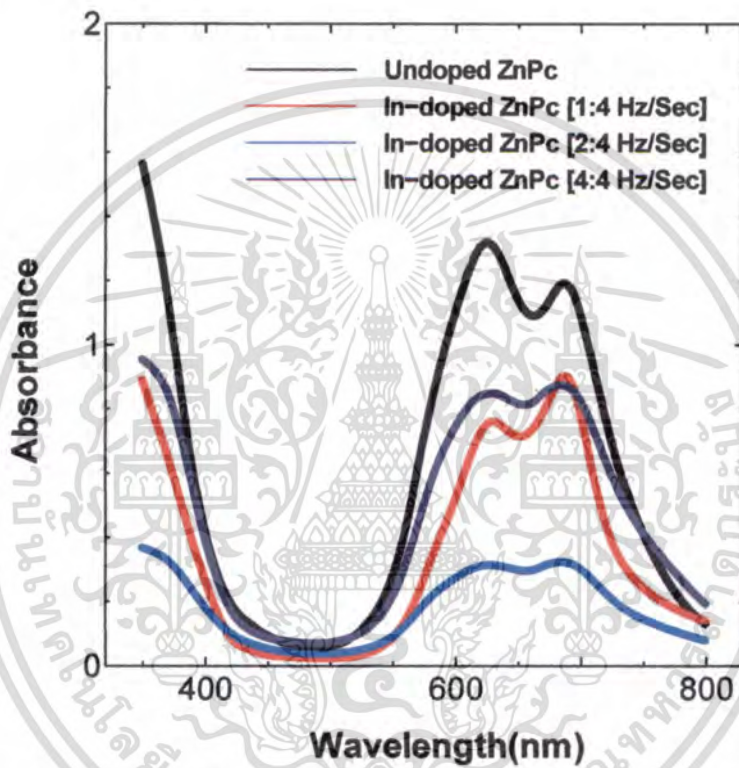
จากรูปที่ 4.5 แสดงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมเข้าไปใน ZnPc ที่มีอัตราการระเหยในขณะปลูกเป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ จะพบว่าทุกฟิล์มมีการดูดกลืนแสงได้ดี 2 ช่วงคือ ที่ความยาวคลื่น 350 และ 686 นาโนเมตร จะพบว่าสิ่งที่แตกต่างกัน คือขนาดของค่าการดูดกลืนของแต่ละเงื่อนไขของการปลูกฟิล์ม แต่จะมีค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก สำหรับรูปที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบการดูดกลืนของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะอินเดียมเข้าไปใน ZnPc ขณะปลูกด้วยอัตราการระเหยแตกต่างกันคือ 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ CuPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc ในขณะปลูกโดยใช้อัตราการระเหยเป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

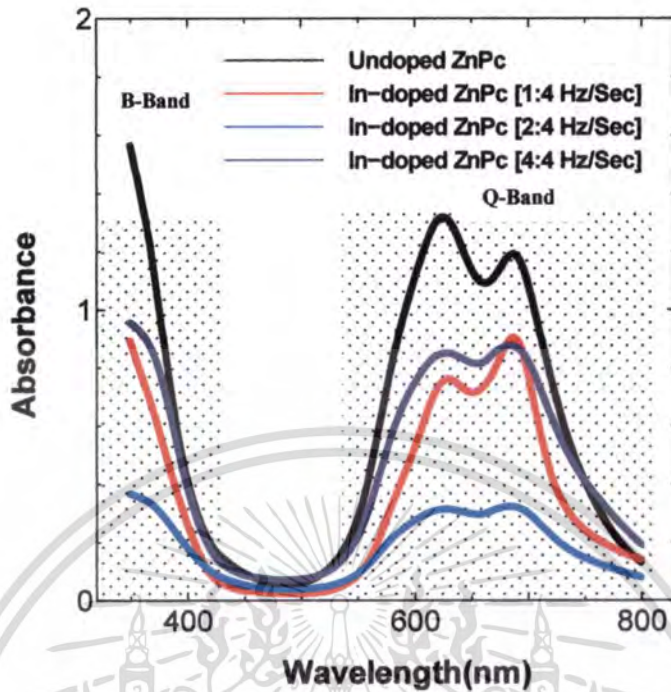
จากรูปที่ 4.6 แสดงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ฟิล์มบางที่ได้จะพบว่าฟิล์มบางที่ไม่มีการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc มีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งมีค่าการดูดกลืนที่สูงที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตรและ 626 นาโนเมตร ส่วนฟิล์มที่มีการเจือโลหะอินเดียมลงในสารอินทรีย์ ZnPc มีค่าการดูดกลืนที่สูงที่ความยาวคลื่น 350 และ 686 นาโนเมตร โดยที่ฟิล์มบางดังกล่าวทุกๆอัตราการระเหยมีตำแหน่งของยอดการดูดกลืนที่ตรงกัน แต่จะมีขนาดของการดูดกลืนที่ไม่เท่ากัน ซึ่งขนาดของการดูดกลืนดังกล่าวจะเป็นไปตามกฎของ Beer-Lambert



รูปที่ 4.6 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร โดยมีการเจือและไม่เจือโลหะอินเดียมเข้าไปใน ZnPc ในขณะที่ปลูกฟิล์ม

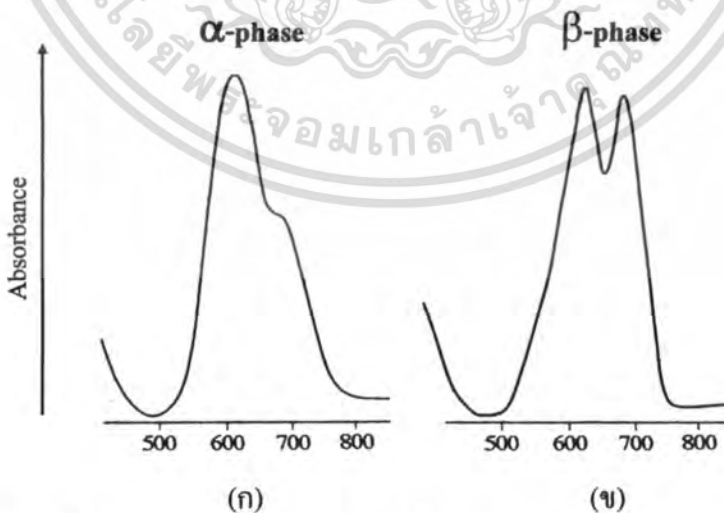
สำหรับสมบัติการดูดกลืนแสง จากการทดลองจะพบว่าฟิล์มตัวอย่างทุกฟิล์มจะมีการดูดกลืนแสงได้ดีในสองช่วงความยาวคลื่นคือ 350 นาโนเมตร ถึง 370 นาโนเมตร และ 620 นาโนเมตร ถึง 690 นาโนเมตร ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการดูดกลืนแสงช่วง 620 - 690 นาโนเมตรจะเป็นการดูดกลืนแสงที่เรียกว่า Q-Band ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงแล้วทำให้พาหะเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้น  $\pi$  ไปยังชั้น  $\pi^*$  ( $\pi - \pi^*$  transition) การดูดกลืนแสงช่วง 350 - 370 นาโนเมตรเป็นการดูดกลืนแสงที่เรียกว่า B-Band หรือ Soret Band ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงแล้วทำให้พาหะเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานจากชั้น d ของอะตอม Zinc ไปยังชั้น  $\pi^*$  ( $\pi^* - d$  transitions) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง ZnPc ในช่วงของ Q-Band และ B-Band

Neil B. Mckeown [42] ได้กล่าวถึงการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์ ZnPc โดยการพิจารณารูปร่างของการดูดกลืนแสงในช่วง Q-band ก็จะสามารถระบุชื่อโครงสร้างผลึกว่าเป็นแบบ  $\alpha$ -phase หรือ  $\beta$ -phase ดังแสดงในรูปที่ 4.8[42]

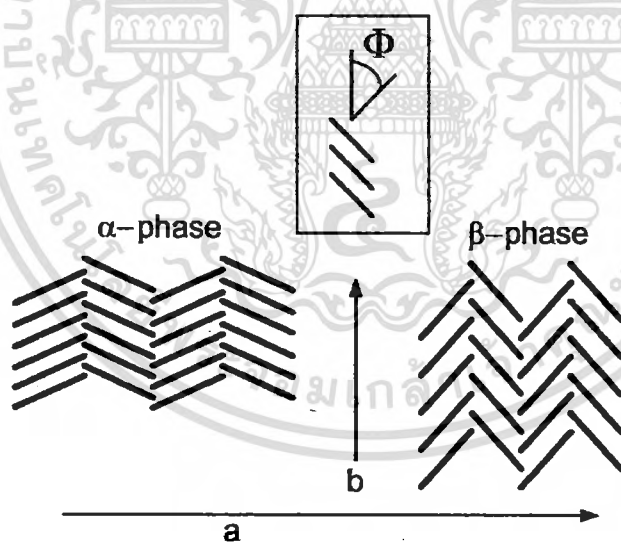


รูปที่ 4.8 การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง ZnPc ในช่วง Q-Band (ก)  $\alpha$ -phase (ข)  $\beta$ -phase

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

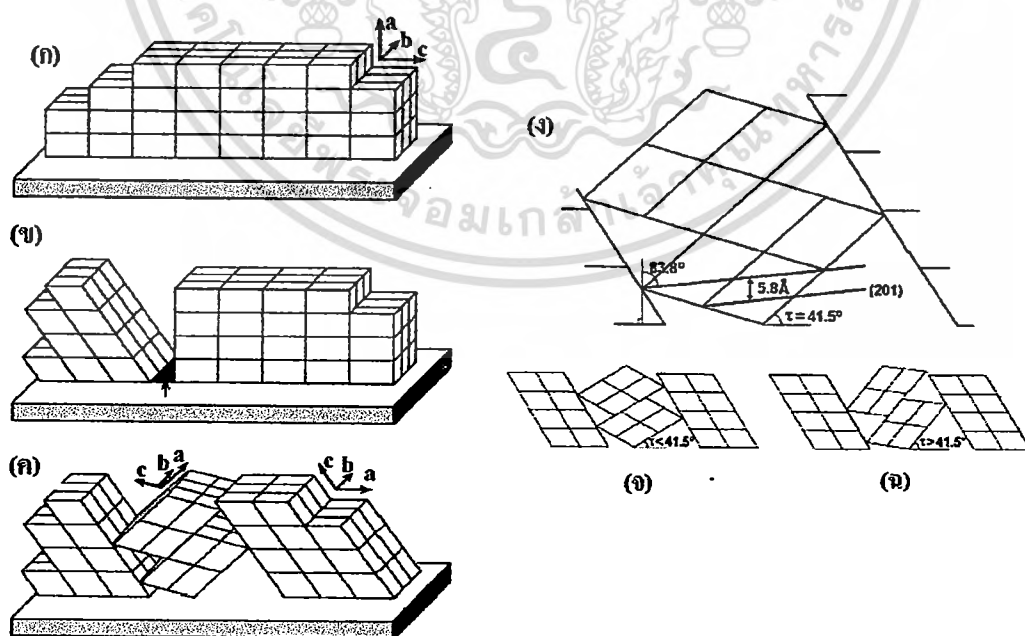
จากรูปแบบการดูดกลืนแสงดังรูปที่ 4.6 พบว่า เมื่อทำการปลูกฟิล์มบาง ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร โดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะที่ปลูกจะปรากฏผลึกของฟิล์มบาง ZnPc มีโครงสร้างเฟสแบบ  $\alpha$  แต่เมื่อทำการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc ในขณะที่ทำการปลูกที่ความหนาเดียวกัน จะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นแบบ  $\beta$  นั้นแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของผลึกมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ทำให้เกิดความเสถียรขึ้นในโครงสร้างผลึก สอดคล้องกับรายงานวิจัยที่กล่าวถึงการเปลี่ยนเฟสจาก  $\alpha$ -phase ไปเป็น  $\beta$ -phase มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า Energy gap ของสารนั้นด้วย [41] โดยลักษณะทางโครงสร้างของโครงสร้างเฟสแบบ  $\alpha$  และ  $\beta$  ของฟิล์มบาง ZnPc จะแสดงได้ดังรูปที่ 4.9

ปกติในสารกลุ่มโลหะพทาโลไซยาไนน์แล้ว โครงสร้างแบบ  $\alpha$  จะเป็นโครงสร้างแบบปกติที่พบในการเตรียมด้วยวิธีทั่วไปที่อุณหภูมิห้อง แต่สำหรับโครงสร้างแบบ  $\beta$  จะพบในฟิล์มบางที่เตรียมที่ระเหยในอุณหภูมิสูงหรือมีการให้ความร้อนหลังจากการปลูกฟิล์ม[19] ซึ่งโครงสร้างทั้งสองแบบจะเป็นโครงสร้างที่คล้ายกัน คือเป็นโครงสร้างแบบกระดูกปลา(Herringbone structure) ที่มีโมเลกุลซ้อนตัวกันตามแนวแกน b แต่สิ่งที่ต่างกันในโครงสร้างทั้งสองแบบคือค่ามุมเอียงของโมเลกุลพทาโลไซยาไนน์ (Tile angle :  $\Phi$ ) ที่ในโครงสร้างแบบ  $\beta$  จะมีมุมเอียงกว้างกว่าในโครงสร้างแบบ  $\alpha$ [19]



รูปที่ 4.9 ลักษณะของโครงสร้างแบบ  $\alpha$  และ  $\beta$  ของ ZnPc

สำหรับการเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบ  $\alpha$  ไปเป็น โครงสร้างแบบ  $\beta$  นั้นจะสามารถอธิบายได้โดยใช้แบบจำลองที่ได้นำเสนอโดย Yim และคณะ[43] ซึ่งได้นำเสนอแบบจำลองการเปลี่ยนโครงสร้างจาก  $\alpha \rightarrow \beta$  ของพทาโลไซยาไนน์ชนิดปราศจากโลหะ ( $H_2Pc$ ) ซึ่งจะมีกลไกแสดงได้ในรูปที่ 4.10 ซึ่งจะเริ่มจากฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์โครงสร้าง  $\alpha$  ในรูปที่ 4.10(ก) โดยมีแนวแกน  $a$  ตั้งฉากกับฐานรองรับ โดยการเปลี่ยน โครงสร้างจะเริ่มจากโครงสร้าง  $\alpha$  ซึ่งจะมีขนาดของผลึกในแนวแกน  $|c|$  ที่ยาวกว่าขนาดของผลึกในแนวแกน  $|a|$  ของ โครงสร้าง  $\beta$  โดยการเปลี่ยนแปลงจะเริ่มแสดงออกในบริเวณตำแหน่งที่ว่างอยู่ (บริเวณสีเทา) ซึ่งจะเกิด โครงสร้าง  $\beta$  ในบริเวณที่มีโครงสร้าง  $\alpha$  อยู่เดิมดังแสดงในรูปที่ 4.10(ข) เมื่อมีการให้ความร้อนซึ่งอาจจะเป็นความร้อนที่ใส่เข้าไป ในขณะที่ทำการเตรียมหรือความร้อนที่ใส่ให้ในขณะที่ทำการแอนนัลก็จะทำให้ โครงสร้าง  $\alpha$  เปลี่ยนไปเป็น โครงสร้าง  $\beta$  อย่างไรก็ตามบาง โมเลกุลก็ยังคงมีการเอียงในแนวระนาบ  $a-c$  ของหนึ่งหน่วยเซลล์ผลึกโดยมีการเชื่อมถึงกันระหว่างด้านทั้งสองด้านของเกาะที่เกิดขึ้นในระหว่างพื้นที่ว่างดังแสดงในรูปที่ 4.10(ค) ซึ่งการจัดเรียงตัวทั้งหมดของหนึ่งหน่วยเซลล์ผลึกจะแสดงได้ในรูปที่ 4.10(ง) ซึ่งในรูปจะมีมุมเอียงของพื้นผิว ( $\tau$ ) เป็น  $41.5^\circ$  องศา ดังนั้นจะทำให้มีเพียงแถวของโมเลกุลที่เอียงด้วยมุมเอียงดังกล่าวซึ่งจะอยู่ในพื้นที่ว่างตามรูปที่ 4.10(ก) โดยมีมุมสัมพันธ์กับผนังเป็น  $122^\circ$  องศา สำหรับในกรณีที่มีมุมเอียง ( $\tau$ ) เอียงน้อยกว่า  $41.5^\circ$  องศาจะได้รูปที่แสดง โครงสร้างหนึ่งหน่วยดังรูปที่ 4.10(จ) และในกรณีที่มีมุมเอียงที่มีค่ามากกว่า  $41.5^\circ$  องศา จะได้ โครงสร้างดังรูปที่ 4.10(ฉ) ซึ่งการจัดเรียงตัวใน โครงสร้างแบบ  $\beta$  นี้จะให้ค่าพลังงานของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลต่อพื้นที่ต่ำที่สุด ทำให้โครงสร้างมีความเสถียรมากกว่าเมื่อเทียบกับ โครงสร้างแบบ  $\alpha$ [43]



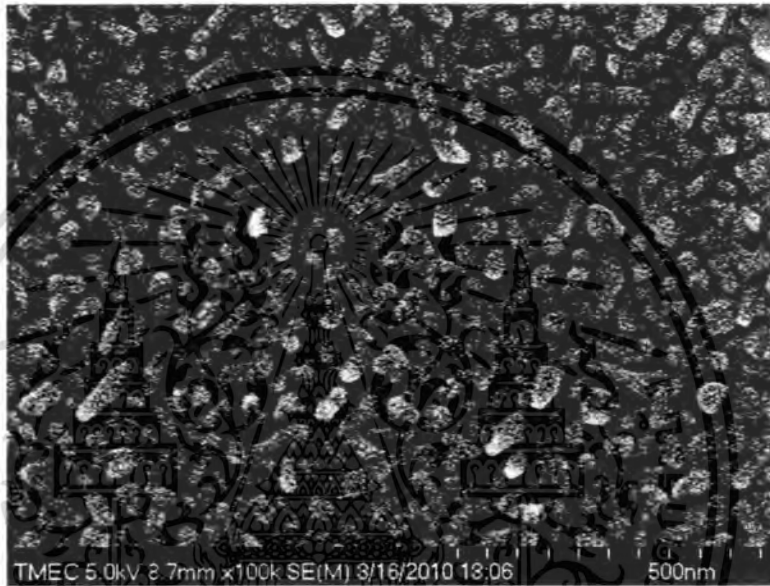
รูปที่ 4.10 กลไกการเปลี่ยนโครงสร้างจาก  $\alpha \rightarrow \beta$  ของพทาโลไซยาไนน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด (Scanning Electron Microscope:SEM)

##### 4.3.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม

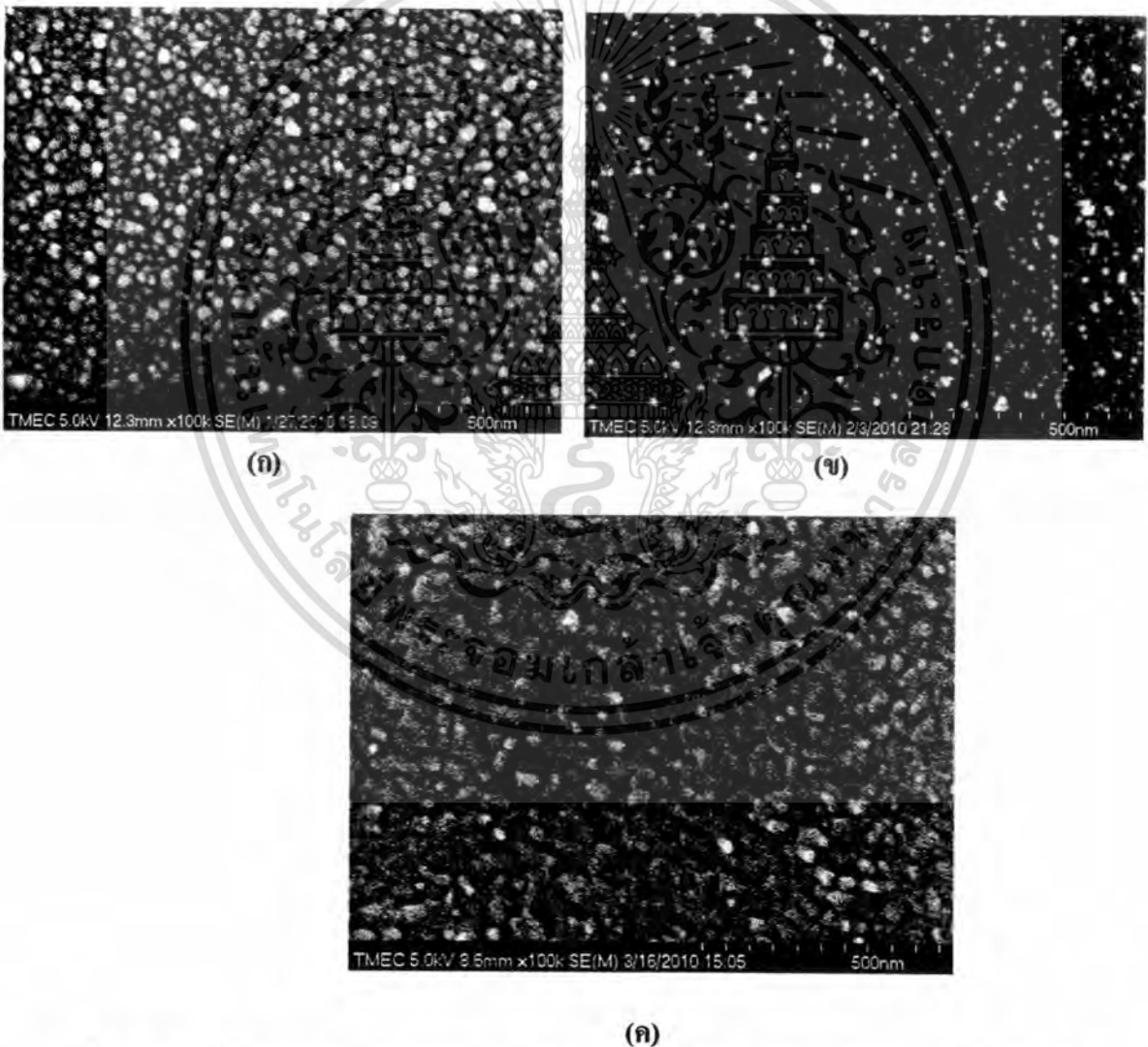
จากรูปที่ 4.11 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยไม่มีการเจือโลหะอินเดียมในสารอินทรีย์ ZnPc ในขณะที่ปลูก จะพบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นก้อนผลึกที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร



รูปที่ 4.11 ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยไม่มีการเจือโลหะอินเดียมใน ZnPc ขณะปลูก

#### 4.3.2 พิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียม

จากรูปที่ 4.12 แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc จะพบว่าฟิล์มที่ปลูกด้วยอัตราการระเหย ระหว่างอินเดียมกับ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec จะมีลักษณะพื้นผิวเป็นเม็ดผลึกที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร แต่มีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ใช้อัตราการระเหย 2:4 Hz/Sec แต่เมื่อใช้อัตราการระเหยเป็น 4:4 Hz/Sec ฟิล์มที่ได้จะมีลักษณะไม่เป็นเม็ดผลึกที่ชัดเจน แต่เห็นการล้นของแท่งผลึกที่เรียงไปในทิศทางเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกเปลี่ยนเฟสจาก  $\alpha$ -phase ไปเป็น  $\beta$ -phase เมื่อมีการเจือ In ด้วยปริมาณมากๆ โดยผลการวัดดังกล่าวสอดคล้องกับผลการวัดการดูดกลืนแสงด้วยระบบสเปกโทรสโคปี ระบบยูวี-วิสิเบิล ดังรูปที่ 4.7 , 4.8 , 4.10 และ 4.12 ตามลำดับ



รูปที่ 4.12 ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc ขณะปลูกโดยใช้อัตราการระเหยระหว่างอินเดียมกับ ZnPc คือ (ก)

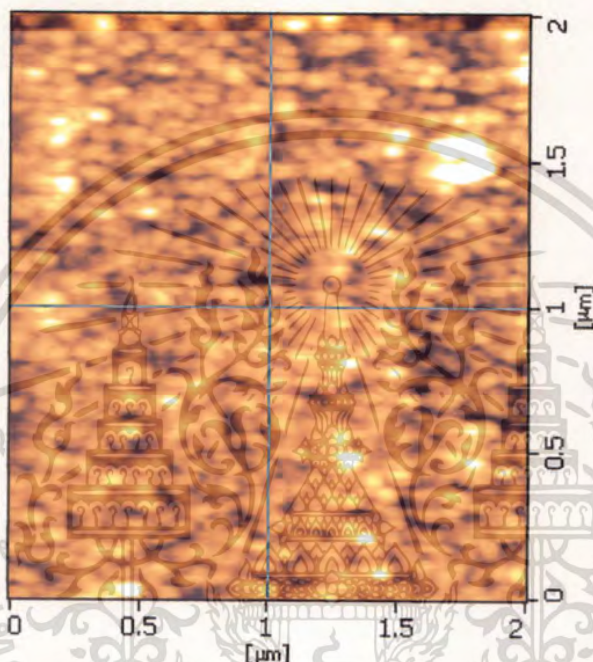
1:4 Hz/Sec (ข) 2:4 Hz/Sec (ค) 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของโรงเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnPc ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)

##### 4.4.1 ฟิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม พบว่าฟิล์มที่ทำการเตรียมโดยไม่เจือโลหะอินเดียมลงใน ZnPc จะมีลักษณะของพื้นผิวก่อนข้างเรียบมีขนาดของเม็ดผลึกที่ใหญ่ ดังรูปที่ 4.13

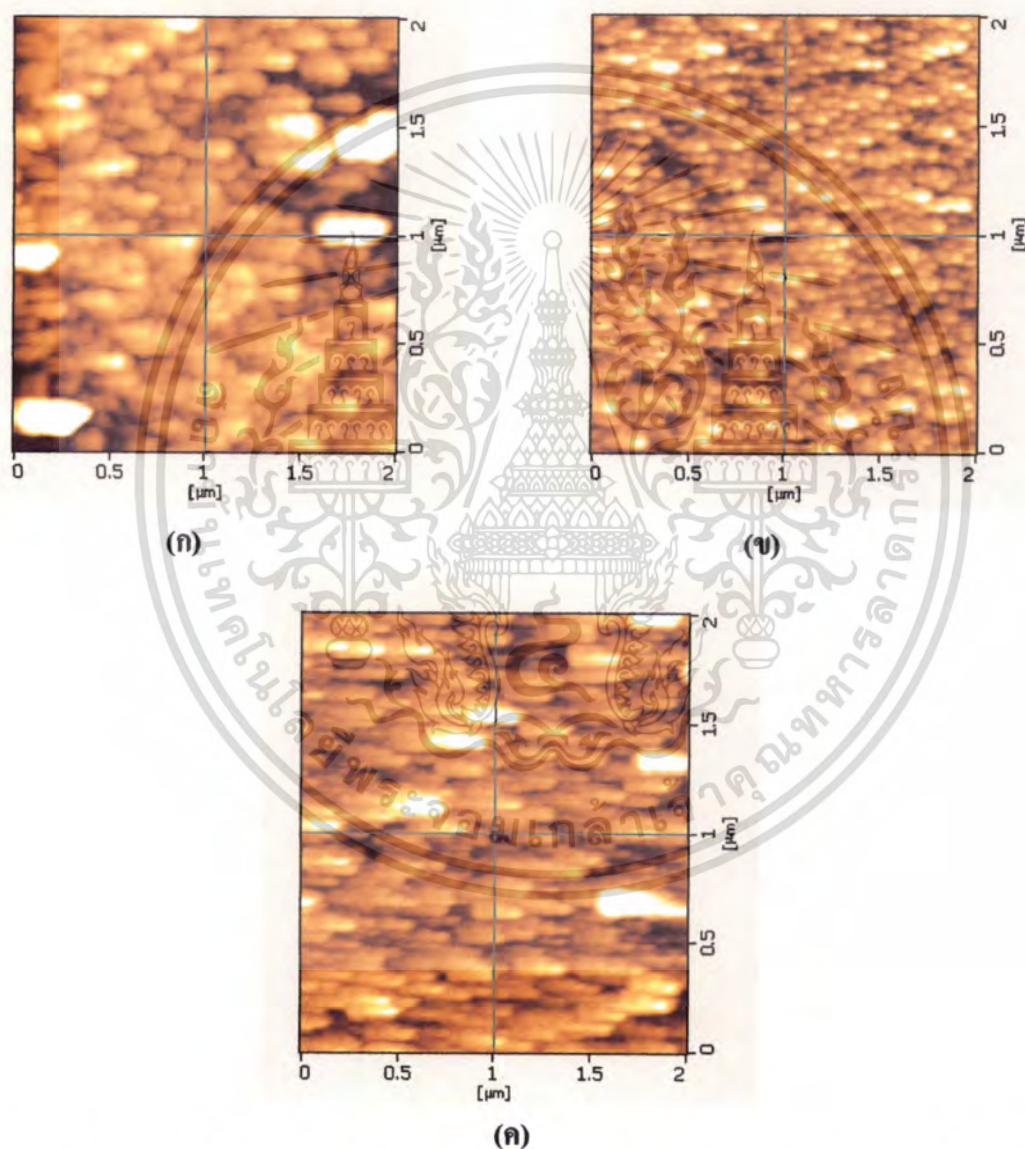


รูปที่ 4.13 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยไม่มีการเจืออินเดียมใน ZnPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4.2 พิล์มบาง ZnPc ที่ปลูกโดยเจือโลหะอินเดียม

เมื่อเราทำการเตรียมฟิล์มบาง ZnPc ที่เจืออินเดียมลงใน ZnPc ด้วยอัตราการระเหยระหว่างอินเดียมกับ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec จะพบว่าขนาดของเม็ดผลึกมีขนาดที่ใหญ่กว่าฟิล์มบางที่ปลูกด้วยอัตราการระเหยระหว่างอินเดียมต่อ ZnPc เป็น 2:4 Hz/Sec และแท่งผลึกจะเริ่มเอียงไปในทิศทางเดียวกันเมื่อเพิ่มอัตราการระเหยเป็น 4:4 Hz/Sec ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.12 (ค) ที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง SEM จึงสามารถสรุปผลได้ว่าการเจือ In เข้าไปใน ZnPc ที่มีปริมาณการเจือมากๆ มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก  $\alpha$ -phase ไปเป็น  $\beta$ -phase ดังรูปที่ 4.7 , 4.8 , 4.10 และ 4.12



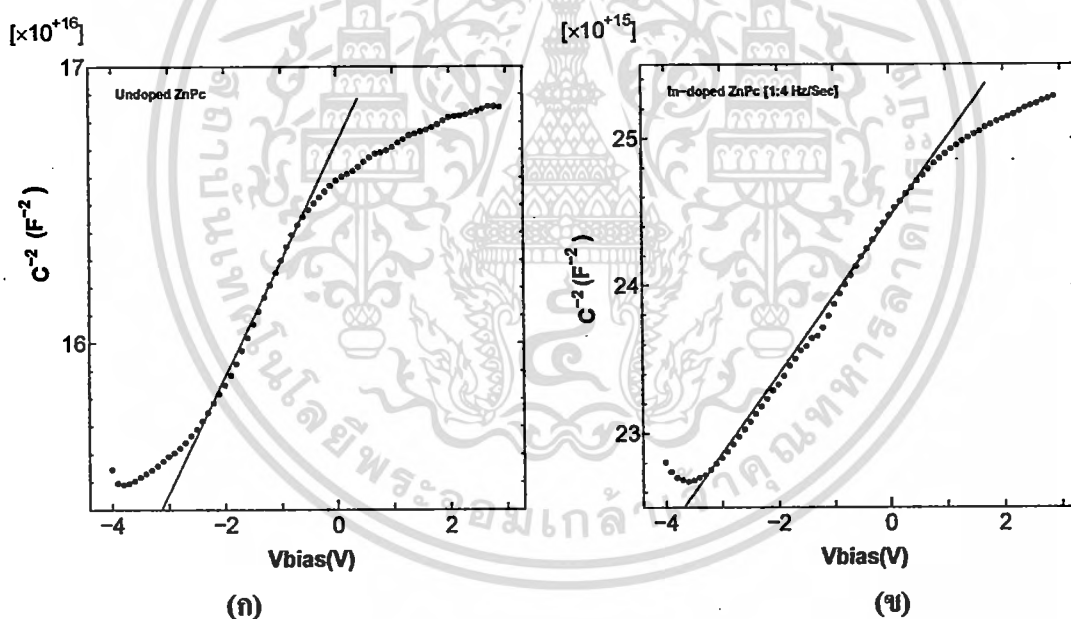
**รูปที่ 4.14** ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ความหนา 100 นาโนเมตร ที่ปลูกโดยมีการเจืออินเดียมลงใน ZnPc ด้วยอัตราการระเหยระหว่างอินเดียมกับ ZnPc เป็น (ก) 1:4 Hz/Sec (ข) 2:4 Hz/Sec และ (ค) 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.5 การวัดความจุไฟฟ้า-แรงดัน ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม

##### (C-V Measurement)

จากรูปที่ 4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{C^2}$  กับ V ที่ความถี่ 800 Hz ของฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือโลหะอินเดียมและไม่เจือโลหะอินเดียม พบว่าลักษณะกราฟสอดคล้องกับรูปมาตรฐานของ Mott-Schottky ที่ใช้กับรอยต่อขอตติ์ของสารกึ่งตัวนำต่างๆ ไป [24] จากกราฟดังรูปที่ 4.17 เมื่อนำมาพิจารณาเฉพาะบริเวณที่จุดของกราฟเรียงต่อเนื่องกันเป็นเส้นตรง โดยใช้วิธีลากเส้นตรงให้ผ่านจุดมากที่สุด ทำให้ทราบค่าความชัน (Slope) ของกราฟ จึงสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นพาหะ ( $N_A$ ) ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือและเจืออินเดียมในอัตราการเจืออินเดียมต่อ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec โดยแทนค่าความชันลงในสมการที่ 2.200 จะได้ค่าความหนาแน่นพาหะเป็น  $8.090 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  และ  $6.629 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลของรายงานวิจัยที่ G.D. Sharma และคณะได้คำนวณความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่เจือและเจือไอโอดีนมีค่าเท่ากับ  $8.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  และ  $4.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ตามลำดับ [44]



รูปที่ 4.15 แสดงกราฟระหว่าง  $\frac{1}{C^2}$  กับ V ที่ได้จากการไบอัสตรงและไบอัสกลับให้กับ (ก) ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In (ข) ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือ In ในอัตราการระเหย In ต่อ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec

โลหะอินเดียมที่เจือเข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc เป็นสาเหตุที่นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration :  $N_A$ ) และค่าความหนาแน่นกระแสอิ่มตัว (Saturation current density:  $I_s$ ) มีค่าเพิ่มขึ้น และยังทำให้ค่าของกัมแพงศักย์ที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์ (Built-in potential :  $V_{bi}$ ) กับค่าความกว้างของเขตปลอดพาหะ (Width of the depletion :  $W$ ) มีค่าลดลง ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการวิจัยเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์ในการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสาร กรุณาแจ้งให้ทราบและขอขานโทษไว้ล่วงหน้า

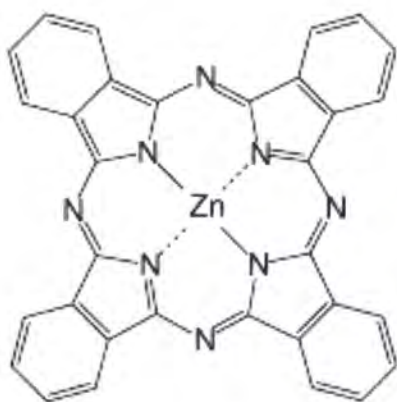
เป็นไปตามแนวทางเดียวกันกับที่มีรายงานวิจัยการเจือไอโอดีนใน ZnPc[44] ส่วนตารางที่ 4.2 แสดงผลของการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้าและแรงดัน(C-V) ด้วย LCR Meter ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะอินเดียมด้วย อัตราส่วนการเจือ In กับ ZnPc เป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะอินเดียมด้วยอัตราส่วนการเจือ In กับ ZnPc เป็น 1:4 , 2:4 และ 4:4 Hz/Sec ตามลำดับ

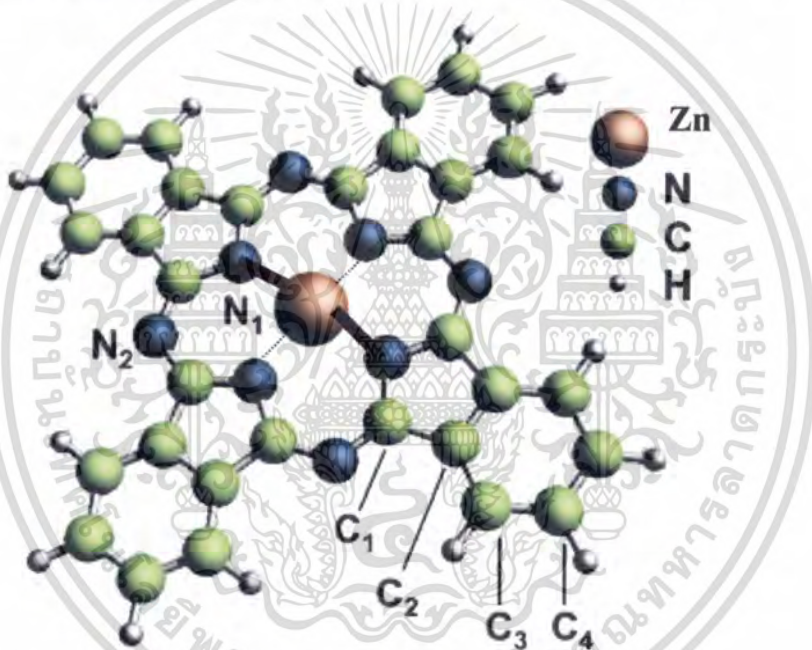
ชนิดฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc	$N_A (cm^{-3})$
Undoped ZnPc	$8.090 \times 10^{15}$
In-doped ZnPc [1:4 (Hz/Sec)]	$6.629 \times 10^{16}$
In-doped ZnPc [2:4 (Hz/Sec)]	$9.758 \times 10^{16}$
In-doped ZnPc [4:4 (Hz/Sec)]	$4.238 \times 10^{17}$

#### 4.6 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย In ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS Spectroscopy)

โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ  $C_{32}H_{16}N_8Zn$  แสดงดังรูปที่ 4.16 ส่วนรูปที่ 4.17[46] เป็นภาพที่แสดงแบบจำลองของโครงสร้างทางเคมีของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ประกอบด้วยส่วนที่เป็นแกนกลาง มีอะตอมของ Zn เข้ามาอยู่เรียกว่า Transition metal ion มีเลขออกซิเดชัน (Metal oxidation state) เป็น 2+ มีอะตอมของธาตุต่างๆล้อมอยู่เป็นวงโดยรอบ ได้แก่ Pyrrole Nitrogen ( $N_1$ ) จำนวน 4 อะตอม , Bridging Aza Nitrogen ( $N_2$ ) จำนวน 4 อะตอม , Pyrrole Carbon ( $C_1$ ) จำนวน 8 อะตอม และ Benzene ring Carbon ( $C_2$  ,  $C_3$  และ  $C_4$ ) จำนวน 24 อะตอม โดยทุกวงจะไปยึดเหนี่ยวอยู่กับธาตุไฮโดรเจนรวมทั้งหมด 16 อะตอม [46] โดยจากรายงานวิจัยพบว่ากลุ่ม  $Pc^{2-}$  กับ Transition Metal Ion ( $Zn^{2+}$ ) ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ [50]



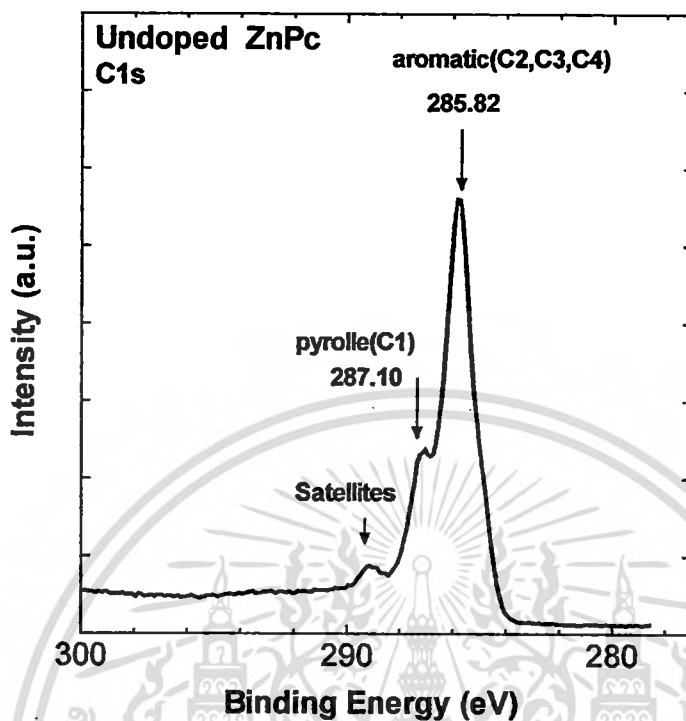
รูปที่ 4.16 โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่ประกอบด้วย Zn อยู่แกนกลาง 1 อะตอม , ไนโตรเจน 8 อะตอม , คาร์บอน 32 อะตอม และไฮโดรเจน 16 อะตอม



รูปที่ 4.17 โครงสร้างโมเลกุลของ ZnPc โดย N<sub>1</sub> อยู่ในกลุ่ม Pyrrole nitrogen , N<sub>2</sub> อยู่ในกลุ่ม Bridging aza nitrogen , C<sub>1</sub> อยู่ในกลุ่ม Pyrrole carbon และ C<sub>2</sub> , C<sub>3</sub> , C<sub>4</sub> อยู่ในวง Benzene carbon

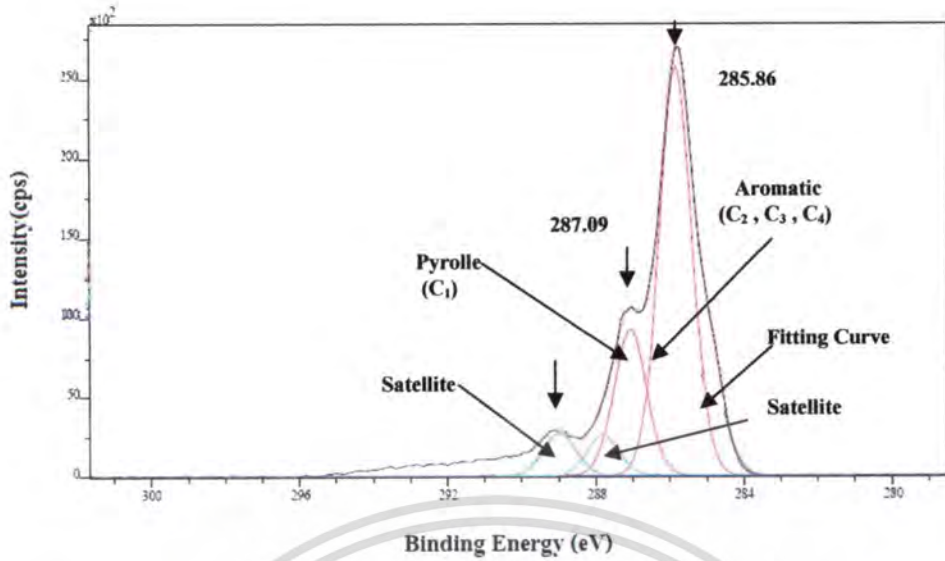
เมื่อนำฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ยังไม่ผ่านการเจือด้วยโลหะอินเดียมไปตรวจวัดด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี ผลปรากฏว่าสเปกตรัมที่ได้จากการที่อิเล็กตรอนในชั้น Core level C 1s ของ สารอินทรีย์ ZnPc หลังจากถูกกระตุ้นแล้วปลดปล่อยพลังงานออกมา เรียกว่า Photoemission Spectra แสดงดังรูปที่ 4.18 โดยพลังงานที่ปลดปล่อยออกมาภายหลังถูกกระตุ้นที่ชั้น C 1s พบว่ามียอดความเข้มสูงสุดยอดแรกอยู่ที่พลังงาน 285.82 eV ซึ่งตามรายงานวิจัยของ M. Grobosch และคณะ [46] ปลูกฟิล์มบาง ZnPc ความหนา 100 nm ด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ ทำการวัดค่าพลังงานดังกล่าวได้ 285.50 eV และยอดความเข้มสูงสุดถัดมา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นยอดที่ 2 ซึ่งมีค่าความเข้มน้อยกว่ายอดแรกเล็กน้อย วัตถุประสงค์พลังงานได้ 287.10 eV โดยที่ M. Grobosch และคณะวัดได้คือ 287.11 eV



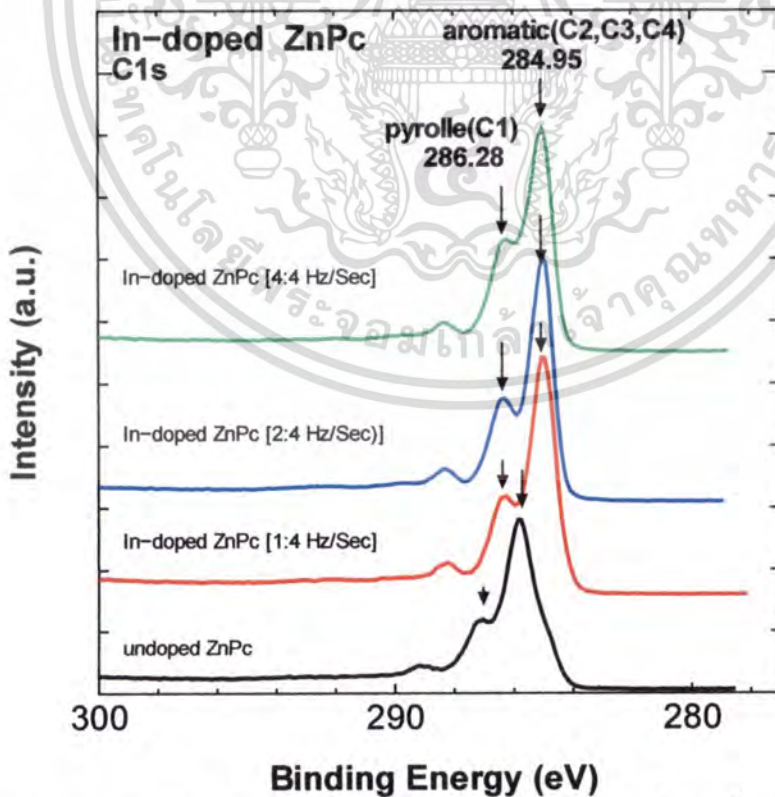
รูปที่ 4.18 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น C 1s ของอะตอมคาร์บอนในสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่ผ่านการเจือ In

โดยที่เราเรียกยอดความเข้มสูงสุดลำดับที่ 1 ว่า Aromatic ซึ่งเกิดจากการถูกกระตุ้นของอะตอมคาร์บอนจำนวน 24 อะตอม ในวง Benzene แต่เนื่องจากการสมมาตรของสูตรโครงสร้างสารอินทรีย์ ZnPc จึงเรียกตัวแทนของอะตอมคาร์บอนที่เกิดยอดความเข้มสูงสุด (พีค) แรกซึ่งมีค่ามากที่สุดเป็น C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> และ C<sub>4</sub> ดังรูปที่ 4.19 เป็นการจับแขน(พันธะ) ซึ่งกันและกัน ส่วนยอดความเข้มสูงสุด (พีค) ลำดับที่ 2 มีชื่อว่า Pyrrole ซึ่งจะเห็นว่ามีความเข้มน้อยกว่าพีคแรก เกิดจากการถูกกระตุ้นของอะตอมคาร์บอนจำนวน 8 ตัวในวง Pyrrole ที่จับแขน (พันธะ) อยู่กับอะตอมไนโตรเจน เราเรียกตัวแทนของอะตอมคาร์บอนที่ทำให้เกิดยอดความเข้มสูงสุด (พีค) ที่ 2 ว่า C<sub>1</sub> [46] ข้อมูลจากการวัดด้วยระบบ XPS ดังกล่าว เมื่อนำไป Fitting จะได้พีคของสเปกตรัมจำนวน 4 พีคด้วยกัน คือ Aromatic (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>), Pyrrole (C<sub>1</sub>), Satellite (S<sub>CC</sub>) และ Satellite (S<sub>CN</sub>) โดยมีรายงานวิจัยได้อธิบายการเกิดยอดความเข้มสูงสุด Satellite ทั้งสองยอด มาจากการสั่น (Shake-up) ในโมเลกุล โครงสร้างของ ZnPc ( $\pi - \pi^*$  satellites) โดยพบว่าความสูงของยอดความเข้มสูงสุดของกลุ่ม Satellites ทั้งสองพีคจะมีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ Aromatic และ Pyrrole ดังนั้น Main Peak จึงได้แก่พีค Aromatic และ Pyrrole เท่านั้น [46]



รูปที่ 4.19 สเปกตรัมของอะตอมคาร์บอนในชั้น C 1s ของสารอินทรีย์ ZnPc ที่ได้จากการ Fitting ข้อมูลจากรูปที่ 4.18 พบว่ามีจำนวน 4 พีค

เมื่อนำสเปกตรัมที่ได้จากการกระตุ้นอะตอมคาร์บอนใน Core level ของ C 1s แล้ว ปลดปล่อยพลังงานออกมา โดยเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือ In ด้วย อัตราส่วนต่างๆกัน ไปเปรียบเทียบกับฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่เจือ In แสดงดังรูปที่ 4.20

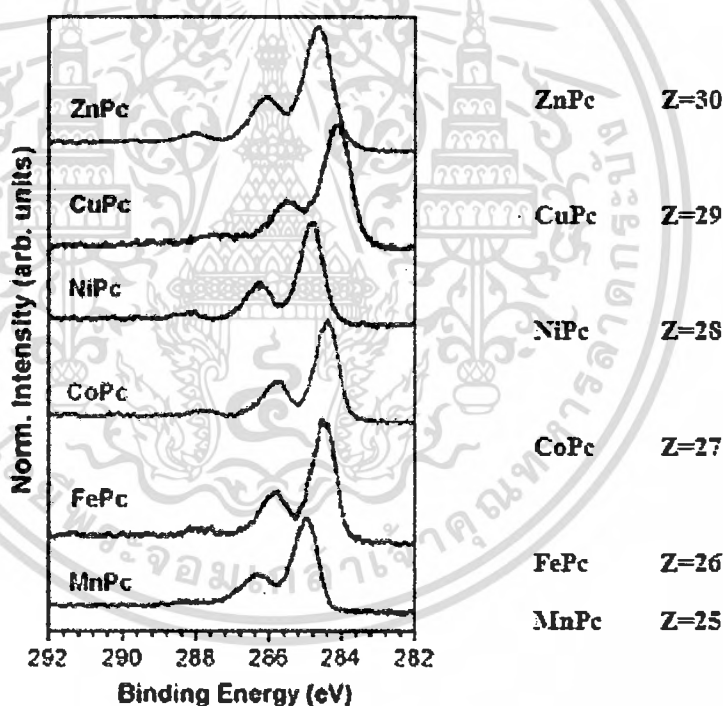


รูปที่ 4.20 สเปกตรัม XPS ของพลังงานกระตุ้นของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s ของโมเลกุล สารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In เปรียบเทียบกับที่เจือ In ที่อัตราการระเหยต่างๆกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ผู้ใดเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่ายอดสเปกตรัมของฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือด้วยอินเดียมทุกๆอัตราส่วนการเจือ จะไม่มีการเลื่อนไป (Shift) ของยอดสเปกตรัม โดยพบว่าที่ยอดสเปกตรัมของ Aromatic และ Pyrrole มีค่าของพลังงานที่ปลดปล่อยออกมาเท่ากันทุกอัตราการเจือคือ 284.95 eV และ 286.28 eV ตามลำดับ แต่เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฟิล์มบางสารอินทรีย์ที่ไม่เจือโลหะอินเดียมพบว่าพลังงานอยู่กันคนละตำแหน่ง

จากการที่ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือโลหะอินเดียมแล้วเกิดการเลื่อนตำแหน่งของ Aromatic และ Pyrrole ไปจากฟิล์มบางที่ยังไม่ได้เจือโลหะอินเดียม นั้น ย่อมแสดงว่าในขณะที่ปลูกฟิล์มบาง ZnPc นั้น โลหะอินเดียม (In) ได้เข้าไปแทนที่โลหะสังกะสี (Zn) ซึ่งอยู่ที่แกนกลางของโมเลกุล เกิดฟิล์มบางสารอินทรีย์ใหม่คือ InPc สามารถยืนยันความคิดนี้ได้จากรายงานวิจัยของ M. Grobosch และคณะ[46] ที่วัดสเปกตรัมที่ได้จากการกระตุ้นอะตอมคาร์บอนในชั้น C 1s ของสารอินทรีย์ ZnPc , CuPc , NiPc , CoPc , FePc และ MnPc โดยผลการวัดสเปกตรัมดังรูปที่ 4.21

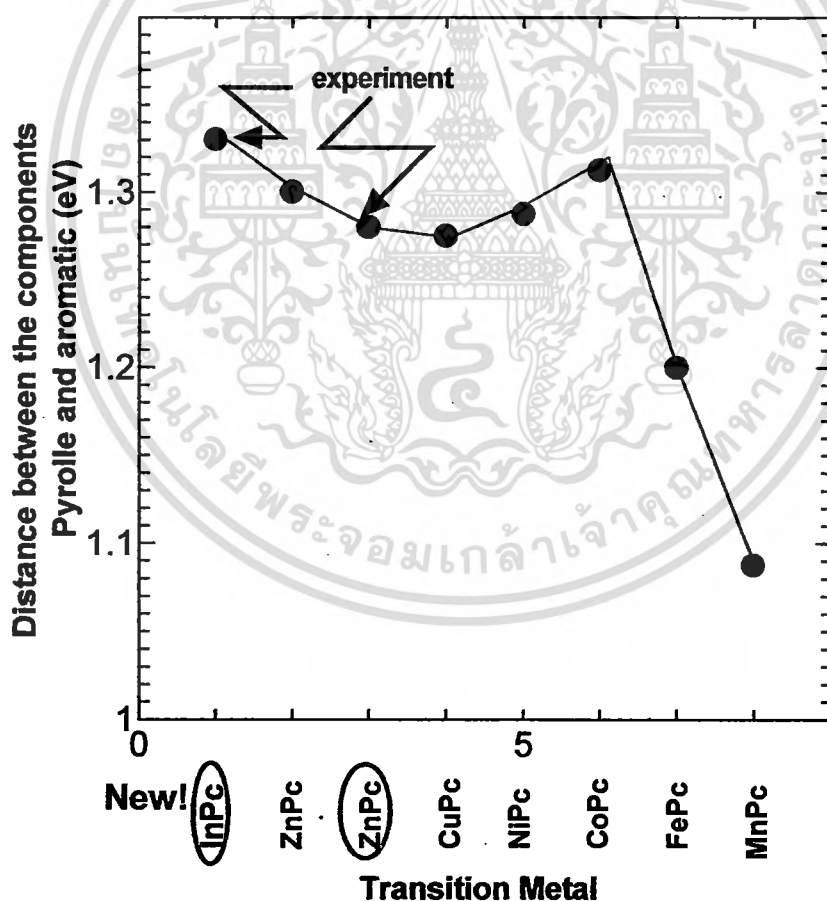


รูปที่ 4.21 สเปกตรัม XPS ของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s จากสารอินทรีย์ CuPc , NiPc , CoPc , FePc และ MnPc

จากรูปที่ 4.21 จะเห็นว่าสารอินทรีย์ในตระกูล MPc จะมีรูปร่างของสเปกตรัม XPS ของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s เหมือนกัน แต่แตกต่างกันที่ตำแหน่งของ Aromatic และ Pyrrole ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวแตกต่างกันไปตามชนิดของสารอินทรีย์ โดยไม่ซ้ำกัน นั่นแสดงว่า In ที่เจือเข้าไปใน ZnPc ในระหว่างปลูกฟิล์มบาง แล้วโลหะ In เข้าไปแทนที่ Zn กลายเป็น InPc จึงเกิดการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

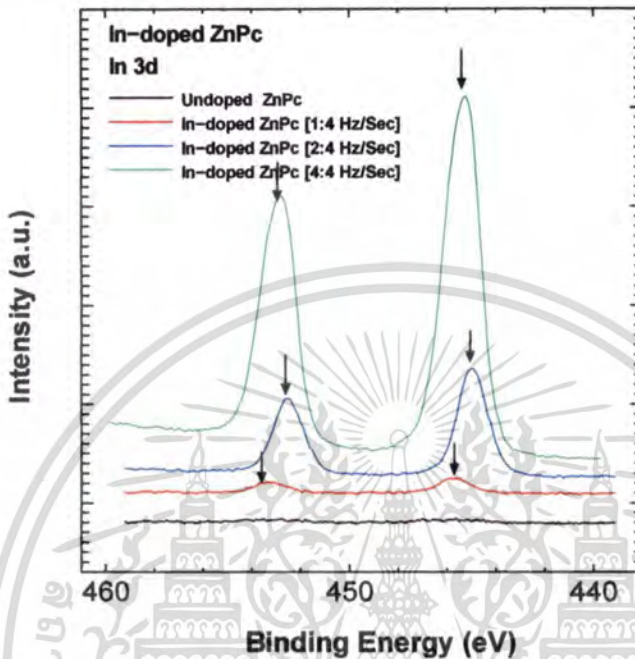
เลื่อนตำแหน่งของ Aromatic และ Pyrrole ไปจากตำแหน่งเดิม ซึ่งในขณะนั้นยังเป็น ZnPc ที่ยังไม่มีการเจือ In แต่ในอีกด้านหนึ่ง อัตราส่วนการเจืออินเดียมที่แตกต่างกันกลับไม่มีผลทำให้พีคของสเปกตรัม XPS เลื่อนตำแหน่งไป ยังคงอยู่ที่ตำแหน่งเดิมแม้ว่าเพิ่มอัตราส่วนการเจือ In เข้าไปใน ZnPc ให้มากขึ้นก็ตาม (ดูรูปที่ 4.20) แต่มีผลในการทำให้ความหนาแน่นพาหะ (Carrier Concentration) มากขึ้น และเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก  $\alpha$  - phase ไปเป็นแบบ  $\beta$  - phase

ระยะห่างระหว่างพีคของ Aromatic กับ Pyrrole ในหน่วย eV ของสเปกตรัม XPS ในอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s ของสารอินทรีย์ ZnPc , CuPc , NiPc , CoPc , FePc และ MnPc จากรูปที่ 4.23 ซึ่งเป็นงานวิจัยของ M. Grobosch และคณะ เปรียบเทียบกับระยะห่างระหว่างพีคของ Aromatic กับ Pyrrole ที่ได้มาจากการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่ผ่านการเจือ In ดังในรูปที่ 4.19 และสารอินทรีย์ที่ผ่านการเจือ In เกิดเป็นสารอินทรีย์ใหม่คือ InPc ดังรูปที่ 4.20 เมื่อนำมาเขียนกราฟที่ใช้แกนร่วมกันเป็นดังรูปที่ 4.22



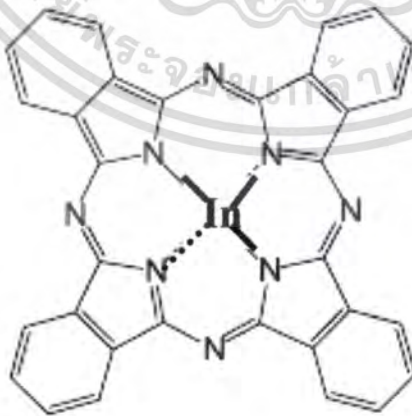
รูปที่ 4.22 ความแตกต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวในอะตอมคาร์บอนในชั้น C 1s ระหว่าง aromatic และ Pyrrole ของสารอินทรีย์ ที่ได้จากรายงานวิจัย(รูปที่ 4.21)เปรียบเทียบกับที่ได้จากการทดลองเอกส (รูปที่ 4.20) สารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการวัดสเปกตรัม XPS ของอะตอมอินเดียมในชั้น 3d ของสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจืออินเดียมด้วยอัตราส่วนแตกต่างกันแสดงดังรูปที่ 4.23 โดยพบว่ายิ่งเพิ่มปริมาณสารเจือเข้าไปใน ZnPc มากขึ้น จะยิ่งทำให้พื้นที่ใต้พีคมากขึ้น ซึ่งก็คือ ปริมาณของความหนาแน่นอะตอม (Atomic Concentration) อินเดียมมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 4.23 สเปกตรัม XPS ของพลังงานกระตุ้นของอะตอมอินเดียมในชั้น 3d ของโมเลกุลสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือโลหะอินเดียมที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน

ผลการวิเคราะห์ XPS ดังที่กล่าวมาข้างต้นพบว่า โครงสร้าง โมเลกุลของฟิล์มบางที่เจือโลหะอินเดียม โดย In ได้เข้าไปแทนที่ Zn ที่อยู่แกนกลาง โดยแสดงแผนภาพทางโครงสร้างดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 แผนภาพ โครงสร้างของโมเลกุลสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือโลหะอินเดียมแล้วอะตอม In เข้าไปแทนที่อะตอม Zn เป็น InPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.7 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย In ด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โทรรีเฟลกแทนซ์ (ER-Spectroscopy)

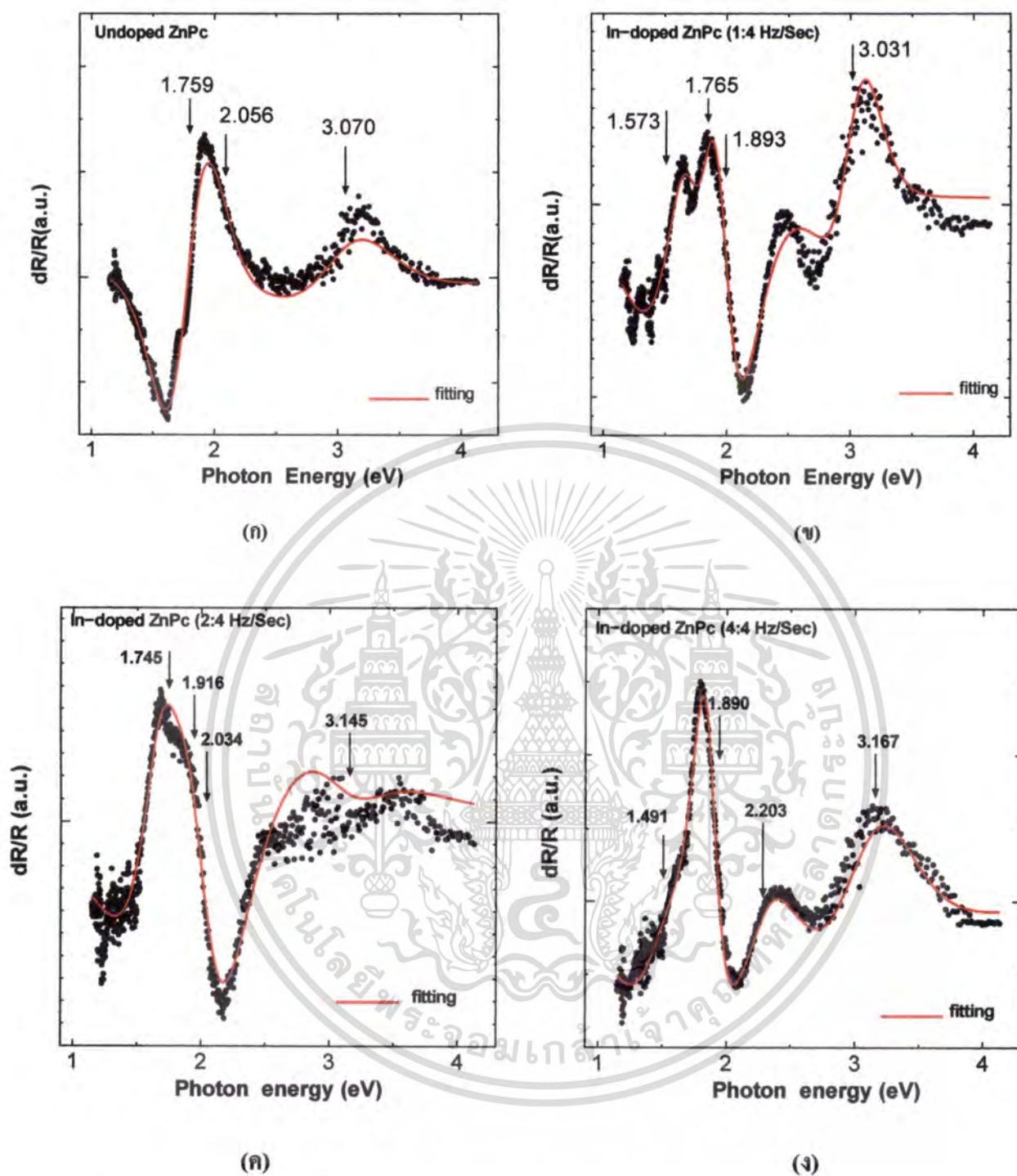
ทำการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม โดยใช้ความหนา 100 นาโนเมตร นำไปตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โทรรีเฟลกแทนซ์ (ER) โดยทำการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ลงบนฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) และปลูกชั้นโลหะอลูมิเนียม (Al) จากนั้นจึงนำอุปกรณ์ดังกล่าวมาทำการตรวจวัดระดับพลังงานภายใน ด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โทรรีเฟลกแทนซ์ โดยเมื่อทำการป้อนสัญญาณรูปสี่เหลี่ยมเข้าไปยังอุปกรณ์ตัวอย่างที่สร้างขึ้นจะทำให้เกิดการมอดูเลชันในสเปกตรัมของแสงที่สะท้อนออกมาจากฟิล์มบาง ZnPc เนื่องจากสนามไฟฟ้าในคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าอนุพันธ์ลำดับที่สามของฟังก์ชันโคออร์ดิเนตของสารกึ่งตัวนำ สเปกตรัมของระบบอิเล็กทรอนิกส์ โทรรีเฟลกแทนซ์จะเป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอน  $E = \hbar\omega$  ดังสมการของ Aspnes [48] ว่า

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \sum_{j=1}^p C_j e^{i\theta_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{-n} \quad (4.1)$$

เมื่อ E คือพลังงาน โฟตอน (Photon energy) p คือจำนวน โครงสร้าง  
 $E_{gj}$  คือค่าแถบพลังงานต้องห้าม  $\Gamma_j$  คือ broadening parameter  
 $C_j$  คือ Amplitude  $\theta_j$  คือ phase, respectively  
 n คือ ขนาดของจุดวิกฤตซึ่งจะขึ้นอยู่กับ โครงสร้างของตัวอย่างที่ทำการวัด

จากการวัดอิเล็กทรอนิกส์ โทรรีเฟลกแทนซ์จะได้สัญญาณ 2 ส่วนคือ R เป็นส่วนที่เกิดจากการสะท้อนของแสง (สัญญาณที่ไม่ถูกรบกวน) และสัญญาณ  $\Delta R$  ซึ่งเป็นส่วนที่เกิดจากการมอดูเลต (สัญญาณที่ถูกรบกวน)

สำหรับในกรณีที่ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือและเจือ โลหะ In ด้วยความหนา 100 นาโนเมตร สเปกตรัมที่ได้จากการตรวจสอบด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ โทรรีเฟลกแทนซ์จะแสดงได้ในรูปที่ 4.25 ซึ่งสเปกตรัมที่ได้จากการวัดแสดงเป็นเส้นสีดำ สำหรับเส้นสีแดงจะเป็นข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์เส้นสเปกตรัม (Fitting Curve) จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองด้วยสมการที่ 4.1 ที่รู้จักกันแพร่หลายคือ โมเดลของ Aspnes [48] พบว่าจากสเปกตรัมดังกล่าวสามารถวิเคราะห์หาค่าของแถบพลังงานต้องห้าม ( $E_g$ ) และการเปลี่ยนระดับพลังงานในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์ฟทาโลไฮยาไนด์ ได้โดยสมการอนุพันธ์ของ Aspnes โดยสเปกตรัมอิเล็กทรอนิกส์ โทรรีเฟลกแทนซ์ที่ได้จากการ Fitting ดังรูปที่ 4.25 ทำให้เราทราบค่าพลังงานภายในที่เกิดขึ้นในสารอินทรีย์ ZnPc นำไปเปรียบเทียบกับที่เจือและไม่เจือ In



รูปที่ 4.25 แสดงสเปกตรัมอิเล็กโทรฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc (ก)ไม่เจือ In (ข)เจือ In ด้วยอัตรากระเหย 1:4 Hz/Sec (ค)เจือ In ด้วยอัตรากระเหย 2:4 Hz/Sec และ (ง)เจือ In ด้วยอัตรากระเหย 4:4 Hz/Sec

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือ In สามารถนำผลการ Fitting ด้วยสมการของ Aspnes จากรูปที่ 4.25 มาวิเคราะห์เพื่อหาค่าของพลังงานในแต่ละระดับพลังงานได้ 4 ระดับ โดยสรุปได้ตามตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าของพลังงานที่ระดับต่างๆของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม

ชนิดฟิล์มบาง	$E_{g1}$	$E_{g2}$	$E_{g3}$	$E_{g4}$
Undoped ZnPc	1.759	2.056	-	3.070
In-doped ZnPc(1:4 Hz/Sec)	1.573	1.765	1.893	3.031
In-doped ZnPc(2:4 Hz/Sec)	1.745	1.916	2.034	3.145
In-doped ZnPc(4:4 Hz/Sec)	1.491	1.890	2.203	3.167

พลังงานที่เกิดการทรานซิชันที่ระดับต่างๆ ที่ได้จากการวัดด้วยระบบอิเล็กโทรฟลักแทนซ์ พบว่าในบริเวณ Q-Band มียอดสูงสุดของพลังงานอยู่สองค่า โดยพลังงานค่าแรก ( $E_{g1}$ ) หมายถึงพลังงาน Exciton ส่วนพลังงานค่าที่สอง ( $E_{g2}$ ) หมายถึง พลังงานต้องห้าม (Energy gap) หรือ  $\pi - \pi^*$  สำหรับในบริเวณ B-Band มียอดสูงสุดของพลังงานค่าเดียว ( $E_{g3}$ ) หมายถึงพลังงานในชั้น d หรือ  $\pi - d$

เมื่อเปลี่ยนเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง ZnPc โดยทำการเจือสาร In ที่อัตราการเจือต่างๆกัน พบว่าส่งผลทำให้มีพลังงาน ( $E_{g1}$ ) ที่เกิดการทรานซิชันเพิ่มขึ้นอีกหนึ่งในบริเวณ Q-Band ซึ่งการปรากฏพิคของการทรานซิชันในลำดับที่ 3 นี้ สอดคล้องกับรายงานที่ Michal Wojdyla และคณะ [49] ได้เพิ่มอุณหภูมิที่ฐานรองรับ (Anneal) ให้แก่ฟิล์มบาง ZnPc แล้วพบว่าฟิล์มบางเปลี่ยนโครงสร้างจาก  $\alpha$ -phase ไปเป็น  $\beta$ -phase มีพลังงานทรานซิชันเพิ่มจำนวนขึ้นจากตอนไม่ให้ อุณหภูมิแก่ฐานรองรับของฟิล์มบาง ZnPc อีกทั้งยังพบว่า ค่าพลังงานต้องห้ามของฟิล์มที่ผ่านการ Anneal จะมีค่าลดต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับตอนไม่ Anneal [49]

มีสิ่งที่น่าสนใจสำหรับค่าพลังงาน  $E_{g3}$  ที่มีค่าพลังงานปรากฏให้เห็นเฉพาะการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่มีการเจือ In ส่วนฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่ได้เจือ In จะไม่มีค่าพลังงานดังกล่าวให้เห็น จึงสันนิษฐานว่าเป็นพลังงานที่เกิดจากการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือ In ด้วยอัตราการเจือต่างๆ กระโดดจากชั้น Shell ใดๆของอะตอมอินเดียมไปยังชั้น  $\pi^*$  ผลจากการวัดฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือ In ด้วย XPS ได้เกิดการเข้าแทนที่ Zn ด้วย In จึงอาจเกิดการทรานซิชันขึ้นใน Shell หนึ่ง Shell ใดๆของอะตอมอินเดียมไปยังชั้น  $\pi^*$  โดยยังไม่มีรายงานใดๆอธิบายผลจากการวัดค่าพลังงานจากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย In ด้วยระบบอิเล็กโทรฟลักแทนซ์ จึงถือเป็นเรื่องใหม่โดยสิ้นเชิง

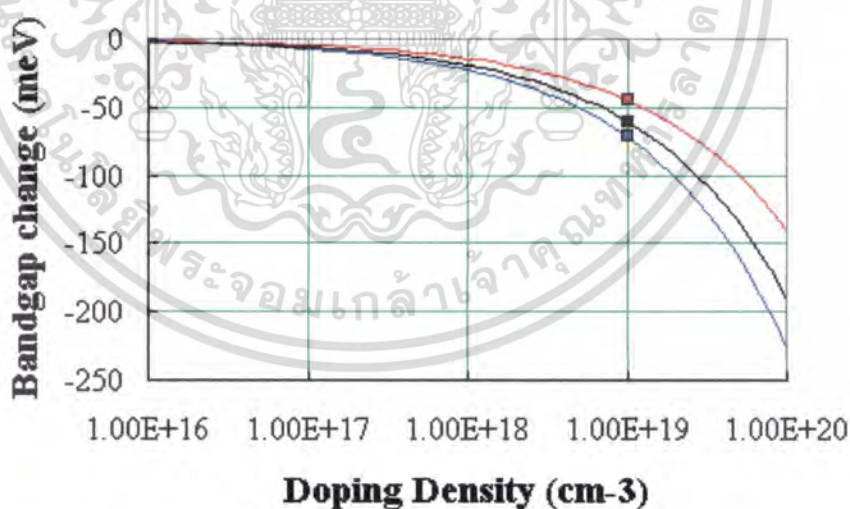
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาที่ค่าของระดับพลังงานภายในของฟิล์มบางในขณะเจือและไม่เจือโลหะ In พบว่าฟิล์มบางที่เจือ In ในทุกๆอัตราการเจือ จะมีค่าน้อยกว่าฟิล์มบางที่ไม่เจือ ทั้งนี้เป็นไปตามที่ Bart J. Van Zeghbreeck[51] ได้เสนอรายงานของผลต่างของระดับพลังงานภายในของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ได้แก่ Gallium arsenide (GaAs) , Germanium (Ge) และ Silicon (Si) ที่ถูกเจือด้วยสารอื่นในปริมาณต่างๆ พบว่าระดับพลังงานภายในที่เปลี่ยนไป (Changed bandgap :  $\Delta E_g$ ) จะมีค่าลดลงตามค่าความหนาแน่นของประจุพาหะ (Doping Density :  $N$ ) โดยเขียนความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.2

$$\Delta E_g(N) = -\frac{3q^2}{16\pi\epsilon_s} \sqrt{\frac{q^2 N}{\epsilon_s kT}} \quad (4.2)$$

โดยที่	$N$	คือ ความหนาแน่นของการเจือ
	$q$	คือ ประจุพาหะในระหว่างชั้นพลังงานต้องห้าม
	$\epsilon_s$	คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารกึ่งตัวนำ
	$T$	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์
	$k$	คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann

Bart J. Van Zeghbreeck นำผลที่ได้จากสมการที่ 4.2 ไปเขียนกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานต้องห้ามที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเจือสารเข้าไปกับค่าความหนาแน่นพาหะแสดงดังรูปที่ 4.26 พบว่า  $\Delta E_g$  มีค่าลดลงตามปริมาณของสารที่เจือเข้าไป [51]



รูปที่ 4.26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\Delta E_g$  กับ  $N$  ของ GaAs , Ge และ Si โดยแสดงเป็นเส้นกราฟสีแดง , ดำ และสีน้ำเงิน ตามลำดับ

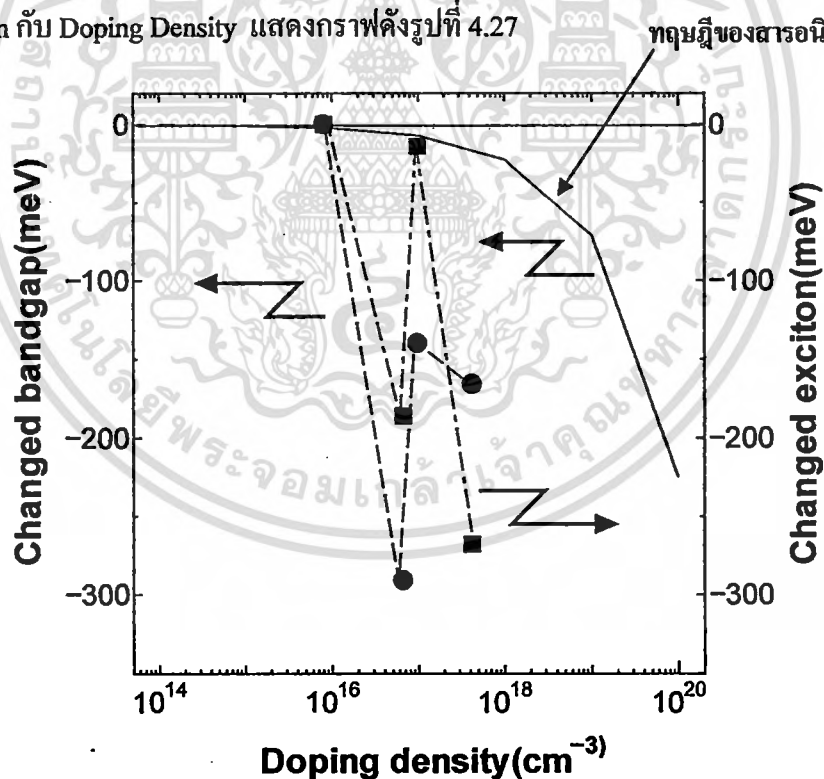
ในส่วนของการเจือโลหะอินเดียมลงในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ด้วยอัตราการระเหยค่าต่างๆ เมื่อนำฟิล์มไปวัดด้วยระบบอีเล็กโตรริเฟล็กแดนซ์ และวัดปริมาณความหนาแน่นพาหะด้วยเครื่อง LCR meter ได้ผลดังตารางที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการวัด  $\Delta E_g$  , พลังงาน Changed Exciton จากระบบวัดอิลีกโตรรีเฟลกแตนซ์ และความหนาแน่นพาหะ

ชนิดฟิล์มบาง สารอินทรีย์ ZnPc	$N(\text{cm}^{-3})$	Changed Energy gap $\Delta E_g(\text{meV})$	Changed Exciton $\Delta E(\text{meV})$
Undoped ZnPc	$8.090 \times 10^{15}$	0	0
In-doped ZnPc 1:4 (Hz/Sec)	$6.629 \times 10^{16}$	-291	-186
In-doped ZnPc 2:4 (Hz/Sec)	$9.758 \times 10^{16}$	-140	-14
In-doped ZnPc 4:4 (Hz/Sec)	$4.238 \times 10^{17}$	-166	-268

เมื่อนำผลการทดลองในตารางที่ 4.3 ไปเขียนกราฟระหว่าง Changed Energy gap และ Changed Exciton กับ Doping Density แสดงกราฟดังรูปที่ 4.27



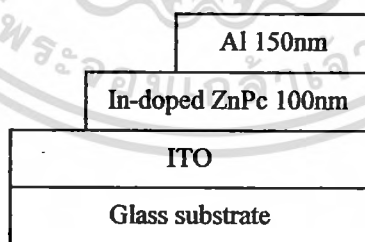
รูปที่ 4.27 เส้นโค้งแสดงผลต่างพลังงานต้องห้ามของ GaAs ที่เจือสารกับความหนาแน่นพาหะจากการเจือ , จุดกลมแสดงผลต่างพลังงานต้องห้ามของ ZnPc ที่เจือและไม่เจือ In กับความหนาแน่นพาหะจากการเจือ และจุดสี่เหลี่ยมแสดงผลต่างพลังงาน Exciton ของ ZnPc ที่เจือและไม่เจือ In กับความหนาแน่นพาหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณารูปที่ 4.27 พบว่าแนวโน้มของระดับพลังงานต้องห้ามที่เลื่อนไป (Shift) มีค่าลดลงตามอัตราการใช้สาร ซึ่งเราทราบกันมาแล้วว่า ถ้าอัตราการใช้โลหะ In เพิ่มขึ้น จะทำให้ความหนาแน่นประจุพาหะ (N) เพิ่มขึ้นตาม สอดคล้องกับที่ Bart J. Van Zeghbroeck ได้รายงานการเปลี่ยนปริมาณต่างๆลงในสารกึ่งตัวนำ GaAs, Ge และ Si แล้วทำให้พลังงานต้องห้ามมีค่าลดลงดังกราฟในรูปที่ 4.26 เมื่อหันมามองสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ในยุคปัจจุบัน ยังไม่มีสมการใดๆ มาอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว เหมือนกับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ใช้สมการที่ 4.2 มาอธิบายได้อย่างลงตัว

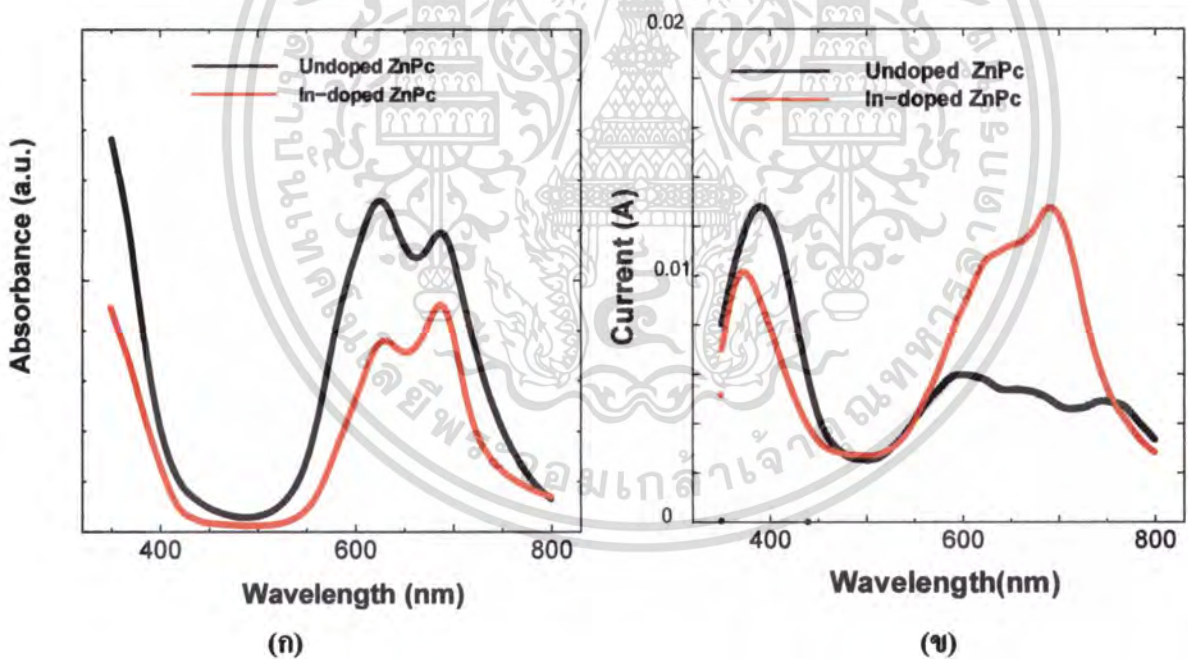
#### 4.8 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย In ด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี (PC Spectroscopy)

สำหรับการตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ผ่านการเจือโลหะอินเดียมและไม่ผ่านการเจือโลหะอินเดียมเข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc นั้น จะสามารถทำได้ด้วยการเตรียมชั้นตัวอย่างดังรูปที่ 4.28 โดยจะประกอบด้วยโครงสร้างที่เริ่มด้วยการปลูกฟิล์มในชั้นของฟิล์มบาง ZnPc ที่ผ่านหรือไม่ผ่านการเจืออินเดียมความหนา 100 นาโนเมตรลงบนฐานรองรับที่เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) และทำการระเหยโลหะอลูมิเนียมเพื่อทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าด้านบน (Top electrode) โดยสาเหตุที่ต้องใช้ขั้วไฟฟ้าโปร่งใส ก็เนื่องด้วยเมื่อมีแสงตกกระทบฟิล์มบางสามารถนำไฟฟ้าพร้อมทั้งยอมให้แสงสามารถผ่านได้ ซึ่งขั้วไฟฟ้าโปร่งใสอินเดียมทินออกไซด์ จะเป็นฟิล์มบางที่เคลือบอยู่บนกระจกแบบอุตสาหกรรม (Commercial grade) โดยมีค่าความต้านทานเชิงแผ่นในระดับ  $10 \Omega/\text{cm}^2$  และมีค่าการทะลุผ่านของแสงมากกว่า 90% ในช่วงที่ตามนุษย์มองเห็น (visible light)



รูปที่ 4.28 ลักษณะชั้นของฟิล์มบาง ZnPc บนแผ่นฐานรองรับกระจกที่มีชั้นของขั้วไฟฟ้าโปร่งใส และมีขั้วไฟฟ้าด้านบนเป็นอลูมิเนียม

จากผลการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือ In ที่ความหนาของฟิล์มบาง 100 nm เป็นโครงสร้างนาโน และเมื่อตรวจสอบการดูดกลืนแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิล พบว่าเมื่อเปรียบเทียบฟิล์มบางที่ไม่เจือกับฟิล์มบางที่เจืออินเดียมด้วยอัตราส่วนแตกต่างกัน ฟิล์มบางสารอินทรีย์ที่เจือ In เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase ไปเป็น  $\beta$ -phase ซึ่งมีความเสถียร (Stable) ที่ดีกว่า ดังแสดงในรูป 4.29 ก ซึ่งเมื่อทดลองนำฟิล์มบาง ZnPc ดังกล่าวไปวัดการไหลของกระแสพลาห์ด้วยระบบ PC Spectroscopy เปรียบเทียบกับฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่ผ่านการเจือโลหะอินเดียม จะพบว่ากระแสพลาห์มีค่าสูงขึ้น โดยจะเห็นว่าในช่วง Q-band ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่ผ่านการเจือ In (ITO/Undoped ZnPc/Al) ค่ากระแสพลาห์น้อย แต่เมื่อเจือโลหะอินเดียมที่อัตราส่วนระหว่าง In กับ ZnPc เป็นค่าต่างๆ (ITO/In-doped ZnPc/Al) จะพบว่ามีการเพิ่มกระแสพลาห์เพิ่มขึ้นสามเท่าโดยประมาณ โดยมีค่ากระแสพลาห์มากที่สุดที่ความยาวคลื่น 690 นาโนเมตร อันเนื่องมาจากการเจือโลหะอินเดียมลงไป สารอินทรีย์ซึ่งคัพทาโลไซยาไนน์มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase ไปเป็นโครงสร้างแบบ  $\beta$ -Phase ดังแสดงในรูป 4.29(ข)



รูปที่ 4.29 (ก) การดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In และที่เจือ In ในอัตราส่วนระหว่าง In ต่อ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec (ข) สเปกตรัมของโฟโตเคอร์เรนต์ที่ได้จากฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือ In และที่เจือ In ในอัตราส่วนระหว่าง In ต่อ ZnPc เป็น 1:4 Hz/Sec

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$  ซึ่งสามารถนำไปวิเคราะห์หาค่าของแถบพลังงานต้องห้าม พบว่าฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือโลหะอินเดียม มีค่าแถบพลังงานต้องห้ามลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับแถบพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่ไม่เจือโลหะอินเดียม จากการวิเคราะห์ด้วย XPS พบว่าอินเดียมเข้าไปอยู่แทนที่ Zn เป็น InPc

จากการได้ทำการวิจัยในการปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc มาทำการเจือด้วยโลหะอินเดียม ด้วยวิธีระเหยสารคู่ระเหยด้วยความร้อนในสุญญากาศ โดยพัฒนาขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ โดยสามารถระเหยสารได้พร้อมกันมากกว่าสองจุด เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติที่สามารถตอบสนองในย่านความยาวคลื่นได้แสงสีแดง (Near-IR) จึงเหมาะที่จะนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อาทิ อุปกรณ์ตรวจจับแสง (Photodetector) ที่มีประสิทธิภาพสูง เป็นต้น



## บรรณานุกรม

- [1] จิติ หนูแก้ว,ศ.คร., นาโนอิเล็กทรอนิกส์:ฟิสิกส์และเทคโนโลยี, วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี พระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2553
- [2] M. Pfeiffer. K. Leo. X. Zhou. J.S. Huang. M. Hofmann. A. Wemer. And J. Blochwitz-Nimoth. "Doped organic semiconductor Physics and application in light emitting diodes." **Organic Electronics** , 4. 89-103 (2003)
- [3] M.Pfeiffer. A. Beyer. T. Fritz. And K. Leo. " Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study." **Appl. Phys. Lett.** 73. 3202-3204(1998)
- [4] A. Nollau. M. Pfeiffer. T. Fritz. and K. Leo. "Controlled n-type doping of a molecular organic semiconductor : Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) doped with bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene(BEDT-TTF)." **J. Appl. Phys.** 87. 4340-4343 (2000)
- [5] J. Blochwitz. M. Pfeiffer. T. Fritz. and K. Leo. "Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material." **Appl. Phys. Lett.** 73. 729-731(1998)
- [6] X. Zhou. M. Pfeiffer. J. Blochwitz. A. Werner. A. Nollau. T. Fritz. and K. Leo. "Very low operating voltage organic light emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer." **Appl. Phys. Lett.**78. 410-412 (2001)
- [7] J. Blochwitz. T. Fritz. M. Pfeiffer. K. Leo. D.M. Alloway. P.A. Lee. N.R. Armstrong. "Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels." **Organic Electronics.**2.97-104 (2001)
- [8] N.S. Aricifici. D. Braun. C. Zhang. V. Srdranov. A.J. Heeger and F. Wudl. "Semiconducting polymer buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes,photodiodes and photovoltaic cells." **Appl. Phys. Lett.** 62. 585-587 (1993)
- [9] M.F. Craciun. S. Rogge and A.F. Morpurgo. **J. Am. Chem. Soc.** 127. 2210(2005)
- [10] M.F. Craciun. S. Rogge. M.J.L. den Boer. S. Margadonna. K. Prassides. Y. Iwasa and A.F. Morpurgo. "Electronic transport through electron-doped metal phthalocyanine materials." **Adv. Mater.** 18. 320-324 (2006)

การดำเนินงานของมหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์  
จะดำเนินการโดยคำนึงถึงประโยชน์ของสังคม  
และประเทศชาติเป็นสำคัญ



มหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์

มหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] J.M. Gaines, R.R. Drenten, K.W. Haberern, T. Marshall, P. Mensz, J. Petrcizzeldo, "Blue-green injection lasers containing pseudomorphic  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  cladding layers and operating up to 394K", **Applied. Physics. Letter**, vol. 62, 1993, pp 2462
- [12] L.G. Wade Jr, **Organic Chemistry**, 2<sup>nd</sup> ED Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991.
- [13] Markus Schwoerer, Hans Christoph Wolf, **Organic Molecular Solids**, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [14] Yves Jean, **Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes**, New York, United States, Oxford University Press Inc, 2005.
- [15] H. S. Nalwa *et al.*, Third-order nonlinear optical properties of polymorphs of oxotitanium phthalocyanine, **Journal of Physical Chemistry**, vol. 97, 1993, pp. 10515-17.
- [16] H. S. Nalwa and J. S. Shirk, Nonlinear optical properties of metallophthalocyanines. **In Phthalocyanines: Properties and Applications**, vol. 4, New York: VCH, 1996.
- [17] S. Prah, "Zn-phthalocyanine" [Online]. Available <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/Zn-phthalocyanine.html> 8 August (2008)
- [18] S.Erten and S. Icli, Bilayer heterojunction solar cell based on naphthalene bisbenzimidazole, **Inorganica Chimica Acta** 361,595-600(2008).
- [19] S. Senthilarasu, Y.B. Hahn and Soo-Hyoung Lee., Structural analysis of Zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study , **Journal of Applied Physics**, Vol.21, 2007,pp.8979.
- [20] M. Faraday, **Philosophical Transactions**. vol. 147, 1857, pp. 145.
- [21] R. Nahrwood, **Annals Phys.**, vol. 32, 1887, pp. 467.
- [22] A. Kundt, **Annals Physics**, vol. 34, 1888, pp. 473.
- [23] K. S. Sree Harsha, **Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films**, UK: Elsevier Ltd., 2006.
- [24] I. Langmuir, **Phys. Z.**, vol. 14, 1913, pp. 1273.
- [25] M. Knudsen, **The Kinetic Theory of Gases**, London: Methuen and Co. Ltd, 1927.
- [26] M. Knudsen, **Annals Physics**, vol. 17, 1915, pp. 177.
- [27] L. B. Freund and S. Suresh, **Thin Film Materials**, Cambridge: Cambridge University Press, 2003

- [42] Neil B. Mckeown, “**Phthalocyanine Material : Synthesis, Structure and Function**”, Cambridge University Press, United Kingdom, 1998, pp. 93
- [43] S. Yim, S. Heutz and T. S. Hones, “Model for the  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition in phthalocyanine thin film”, **Journal of Applied Physics**, vol. 91, no. 6, 2002, pp. 3632-3636.
- [44] G.D. Sharma, S.G. Sangodkar and M.S. Roy, “Influence of iodine on the electrical and photoelectrical properties of Zinc phthalocyanine thin film devices”, **Materials Science and Engineering**. B41 (1996) pp.222-227.
- [45] J. Tsukamoto, H. Ohigashi, K. Matsumura and A. Tahaboshi, **Mol. Cryst. Liqd. Cryst.**, 4(1982)177.
- [46] M. Grobosch, C. Schmidt, R. Kraus and M. Knupfer, “Electronic properties of transition metal phthalocyanines : The impact of the central metal atom ( $d^5-d^{10}$ )”, **Organic Electronics** , 11(2010) pp.1483-1488.
- [47] R. Schlaf, B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny and N.R. Armstrong, “HOMO/LUMO Alignment at PTCDA/ZnPC and PTCDA/CIInPc Heterointerfaces Determined by Combined UPS and XPS Measurements”, **J. Phys. Chem. B** 1999, 103.2984-2992.
- [48] J. Misiewicz, G. Sek, R. Kudrawiec and P. Sitarek, **Thin Solid Film**, 450(2004)14.
- [49] Michal Wojdyla, Beata Derkowska, Zbigniew Lukasiak and Wacław Bata, “Absorption and Photoreflectroscopy of Zinc Phthalocyanine thin films grown by thermal evaporation”, **Materials Letters**, 60(2006) . pp.3441-3446.
- [50] A.B.P. Lever, **Adv. Org. Chem. Radiochem**, 7(1965)27.
- [51] Bart J. Van Zeghbroeck, **Principles of Semiconductor Devices**, Boulder 2006-bart@colorado.edu

## ประวัติผู้เขียน

นายสุนิตย์ โจรนสุวรรณ เกิดวันที่ 4 พฤศจิกายน พ.ศ. 2502 ที่จังหวัดปัตตานี สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต(ศึกษาศาสตร์) สาขาฟิสิกส์ จากคณะศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในปีพ.ศ. 2525 และระดับปริญญาโทวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขา การสอนฟิสิกส์ จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เคยดำรงตำแหน่งคณบดีคณะ วิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและการเกษตร มหาวิทยาลัยราชภัฏยะลา 2 สมัย ได้เข้าศึกษาระดับปริญญา เอก หลักสูตร ปรัชญาคุษฎีบัณฑิต สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี ณ วิทยาลัยนาโน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ตั้งแต่ปีพ.ศ. 2552 จนถึงปัจจุบัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้