สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุนาโนใหม่นิเกิลพทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะอินเดียมปลูกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

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

T132352

ปกรณ์ ประจวบวัน

PAKORN PRAJUABWAN

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 132352
วัน,เดือน,ปี 17 ก.ค. 2557

.b.12619990
.i.....

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2556

KMITL-2013-NT-D-001-004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

PAKORN PRAJUABWAN

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-001-004

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2013

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุนาโนใหม่นิเกิลพทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะอินเดียมปลูกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง
นักศึกษา	นายปกรณ์ ประจวบวัน
รหัสประจำตัว	53670106
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา	นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
พ. ศ.	2556
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ศุภนิจ พรธีระภัทร

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์นิเกิลพทาโลไซยาไนน์ (NiPc) ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม (In) ซึ่งเป็นวัสดุนาโนใหม่ ด้วยเทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง ได้ปลูกฟิล์มบาง NiPc โดยไม่เจือโลหะ In มีความหนา 100 นาโนเมตร และปลูกฟิล์มบางโดยเจือโลหะ In ที่อัตราระเหยสารระหว่าง NiPc กับ In ที่แตกต่างกัน โดยความหนาเท่าเดิม ผลการตรวจสอบวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่าฟิล์มบางโครงสร้างนาโน NiPc ในทุกๆ เงื่อนไขของการเจือมีสมบัติเป็นผลึกบนระนาบ (200) มียอดของการเลี้ยวเบนที่มุม $2\theta = 6.80^{\circ}$ มีโครงสร้างผลึกแบบ α ที่มีลักษณะแบบโมโนคลินิก และพบว่าเมื่อมีการเจือโลหะ In เข้าไปมากขึ้น ความเป็นผลึกของฟิล์มบางจะเริ่มลดลงแต่ยังคงความเป็นผลึกอยู่ จากการตรวจสอบสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมพบว่า ทุกเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In มีลักษณะพื้นผิวเหมือนตัวหนอนหรือไฟเบอร์เช่นเดียวกันกับกรณีไม่เจือด้วย In ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสสิเบิล สเปกโทรสโคปีพบว่าในช่วง Q band มีช่วงดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 620-690 นาโนเมตร เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือโลหะ In กับไม่เจือพบว่าทุกๆ กรณีมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ α ไม่มีแนวโน้มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกไปเป็นแบบอื่น เมื่อนำฟิล์มบางที่มีขั้วไฟฟ้าไปวัดหาความสัมพันธ์ ความจุไฟฟ้า-แรงดัน ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ ที่ความถี่ 1,000 เฮิรตซ์ เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะ พบว่าฟิล์มบางที่เจือโลหะ In จะมีค่าความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นตามอัตราการเจือที่มากขึ้น และเมื่อนำฟิล์มบางไปวิเคราะห์องค์ประกอบพันธะทางเคมีด้วยเทคนิคสเปคโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) พบว่ามีอันตรกริยาเกิดขึ้นระหว่างสารเจือโลหะอิน In กับธาตุคาร์บอน (C) ในโมเลกุลของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

NiPc เท่านั้น สามารถอธิบายได้ว่ามีการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นระหว่างอะตอมสารเจือ In กับอะตอมของ C ในโมเลกุลของ NiPc ซึ่งสอดคล้องกับ ผลการวัดความสัมพันธ์ กระแส-แรงดัน ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ กล่าวคือมีกระแสไหลมากขึ้นเมื่อมีการเจือด้วยโลหะ In อีกทั้งมีการเพิ่มขึ้นของกระแสโฟโตเคอร์เรนต์ในกรณีเจือด้วยIn รายละเอียดในการวิเคราะห์ผลจะถูกรายงานในวิทยานิพนธ์เล่มนี้

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง, สารกึ่งตัวนำอินทรีย์นิเกิลพทาโลไซยาไนน์เจือด้วยโลหะอินเดียม, ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Growth and Characterization of In-doped NiPc Novel Nanomaterial Grown by Thermal Co-Evaporation in High Vacuum System
Student	Mr. Pakorn Prajuabwan
Student ID	53670106
Degree	Doctor of Philosophy
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2013
Thesis Advisor	Prof. Dr. Jiti Nukeaw
Thesis Coadvisor	Dr. Supanit Porntheeraphat

ABSTRACT

In this research, undoped NiPc and In-doped NiPc, novel nanomaterial thin films were evaporated by thermal co-evaporation in high vacuum system. The thin film of 100 nm thick of pristine NiPc and In-doped NiPc with different doping ratio were prepared for comparison. The structures of the evaporated films were analyzed by X-ray diffractometer. It reveals that all different doping ratio evaporated NiPc thin films have crystalline structures similar to the undoped NiPc thin film. X-ray diffraction patterns of undoped and In-doped NiPc thin films show the same dominant peak at $2\theta = 6.80^{\circ}$, corresponding to the (200) lattice plane of the α - phase monoclinic crystalline structure. The FWHM of all dominant XRD peaks indicates that the more doping ratio, the crystallinity of the film will be slightly declined. The surface roughness of the films was analyzed by AFM. All In-doped NiPc thin films exhibit the same fiber-like surface morphology similar to the pristine NiPc thin film. The UV-VIS optical absorption spectroscopy demonstrates that both undoped and In-doped NiPc thin films have similar absorption spectrum at around 620-690 nm (*Q-band*) and indicates that they have the same α - phase crystalline structure. The Schottky diodes made from In-doped NiPc and pristine NiPc were fabricated in order to measure their electrical properties. The *C-V* relationship results indicate that the intercalation of indium into NiPc causes the increasing change in the carrier concentration. The C *1s* core level XPS spectra and In *3d* core level XPS spectra reveal that the physical interaction occur between indium dopant atoms and carbon atoms in NiPc molecules. This can be interpreted

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

that there must be charge transferred between In atoms and C atoms which is consistency with the increase in *I-V* relationship upon the rising doping ratio. In addition, the photocurrent enhancement was observed in case of In-doped NiPc with (1:2) doping ratio. The details of discussion are reported in this thesis.

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณา จากอาจารย์ที่ปรึกษา ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว ที่ให้คำปรึกษา และข้อแนะนำต่างๆ ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาให้แก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. เบญจพล ตันสู้, ผศ.ดร.รัชภาคย์ จิตต์อารี, ดร. ศุภนิจ พรธีระภัทร, ดร. ปิติพร ถนอมงาม และ ดร. ทุติยาภรณ์ ทิวาวงศ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำชี้แนะและตรวจแก้ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความเรียบร้อย

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) สำหรับการอนุเคราะห์การถ่ายภาพด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) สำหรับการอนุเคราะห์การใช้งานระบบวัดเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (XPS)

ขอขอบคุณศูนย์วิจัย ปูนซิเมนต์ไทย แก่งคอย สำหรับการอนุเคราะห์การใช้งานระบบวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ขอขอบคุณสมาชิกห้องปฏิบัติการควอนตัมและสารกึ่งตัวนำทางแสง (QOSLab) ทุกคนที่ให้กำลังใจและคำแนะนำที่ดีเสมอมา ข้าพเจ้ามีความภาคภูมิใจที่ได้เป็นหนึ่งในสมาชิกของห้องปฏิบัติการ QOSLab และที่สำคัญคือข้าพเจ้าได้เป็น “The Last Samurai” อันเป็นนามที่อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ได้ให้ไว้

สำหรับคุณงามความดีและประโยชน์อันเกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ข้าพเจ้าขอมอบแด่บิดาและมารดาอันเป็นที่รักและเคารพ ตลอดจนครูบาอาจารย์ที่เคยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ต่างๆ แก่ข้าพเจ้า

ปกรณ์ ประจวบวัน

The Last Samurai

รุ่นคัดค้าน พ.ร.บ. นิรโทษกรรม

13 พฤศจิกายน 2556

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....I

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... III

กิตติกรรมประกาศ.....V

สารบัญ.....VI

สารบัญตาราง.....XI

สารบัญรูป.....XII

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 สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสารอินทรีย์.....4

2.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล.....4

2.1.2 ออร์บิทัลอะตอม.....5

2.1.3 ออร์บิทัลโมเลกุล.....6

2.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล.....9

2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....10

2.2.1 โมเลกุลขนาดเล็ก.....13

2.2.2 คอนจูเกทพอลิเมอร์.....14

2.3 ระดับพลังงานของโมเลกุล.....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-พทาโลไซยาไนน์.....18

2.4.1 การเตรียมฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์.....19

2.4.2 สมบัติของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์.....19

2.4.2.1 สมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์.....19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.4.2.2 สมบัติทางแสงของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์.....22
2.4.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์.....23
2.4.3 สมบัติของสารอินทรีย์นิเกิลพทาโลไซยาไนน์.....24
2.5 หลักการระเหยสาร.....26
2.5.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของการระเหยสาร.....27
2.5.1.1 เงื่อนไขสมดุลของการเปลี่ยนเฟสในระบบที่มี องค์ประกอบเดี่ยว.....27
2.5.1.2 สมการของ Clausius-Clapeyron.....28
2.5.2 การระเหยสาร.....33
2.5.2.1 การแพร่ซึม.....35
2.5.2.2 ลักษณะการกระจายของไอจากแหล่งระเหยสาร.....36
2.5.2.3 การเคลื่อนของอะตอมที่ถูกดูดซับที่บริเวณผิวของ ฐานรองรับ.....38
2.5.3 กลไกของการเกิดฟิล์มบาง.....39
2.5.4 การปลูกผลึกของของแข็ง.....42
2.5.5 ทฤษฎีพื้นฐานของผลึกที่ใช้เป็นตัววัดความหนาของฟิล์มบาง.....46
2.5.6 หลักการวัดความหนาฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัววัดความหนา.....48
2.6 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง.....52
2.6.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง.....52
2.6.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....52
2.6.1.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดใ....57
2.6.1.3 การตรวจวัดลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....59
2.6.1.3.1 การทำงานด้วยการควบคุมแบบย้อนกลับ.....60
2.6.1.3.2 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับสารตัวอย่าง.....61
2.6.1.3.3 การแสดงภาพของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม....62
2.6.1.3.4 ผลของหัวเข็ม.....62
2.6.1.4 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์ โฟโต อิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี.....65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.6.2 การศึกษาสมบัติทางแสง.....71
2.6.2.1 ระบบวัดการทะลุผ่านของแสง.....71

2.6.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า.....75
2.6.3.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ.....75
2.6.3.1.1 รอยต่อแบบชอตกี้แบเรีย.....75
2.6.3.1.2 รอยต่อโอห์มมิก.....78
2.6.3.2 สมบัติของกระแส-แรงดัน.....79
2.6.3.3 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ.....83
2.6.4 ระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโทรสโคปี.....88
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....90
3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....90
3.1.1 ส่วนประกอบของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....91
3.1.1.1 ห้องสุญญากาศ.....91
3.1.1.2 ระบบปั๊มสุญญากาศและอุปกรณ์วัดค่าความดันสุญญากาศ.....96
3.1.1.2.1 ปั๊มกลโรตารี.....96
3.1.1.2.2 ปั๊มไอฟุ้งกระจาย.....97
3.1.1.2.3 เกจพิรานี.....101
3.1.1.2.4 เกจเพ็นนิง.....101
3.1.1.3 วงจรออสซิเลเตอร์.....102
3.1.1.4 เครื่องเชื่อม(Welding machine).....104
3.2 การทำความสสสะอาดแผ่นฐานรองรับ.....104
3.2.1 การทำความสะอาดพื้นผิวหน้าแผ่นกระจก.....105
3.2.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์.....105
3.3 การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม.....106
3.3.1 การปลูกฟิล์มบาง NiPc โดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะทำการปลูก.....106
3.3.2 การปลูกฟิล์มบาง NiPc โดยเจือโลหะอินเดียมในขณะทำการปลูก
ที่อัตราการระเหยต่างๆกัน.....107

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

3.3.3 การปลูกขั้วอลูมินัมเพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....108
3.4 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง.....109
3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....109
3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....109
3.4.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม...110
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบสเปกโทรสโคปีระบบยูวี-วิสสิเบิล.....111
3.4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี.....112
3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดันและ ความจุไฟฟ้า-แรงดันจากเครื่อง LCR Meter.....112
3.4.7 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์สเปกโทรสโคปี.....113
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....115
4.1 การตรวจสอบความหนาของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc.....115
4.2 การตรวจสอบสภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc.....117
4.2.1 ฟิล์มบาง NiPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะอินเดียม.....117
4.2.2 ฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม.....117
4.3 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc.....120
4.3.1 ฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือโลหะอินเดียม).....120
4.3.2 ฟิล์มบาง NiPc เจือโลหะอินเดียม.....120
4.4 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง NiPc ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM).....123
4.5 การวัดกระแสไฟฟ้า-แรงดัน ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม (I-V Measurement).....125

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.6 การวัดความจุไฟฟ้า-แรงดัน ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม (C-V Measurement).....125
4.7 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วย In ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS Spectroscopy).....127
4.7.1 วิเคราะห์ธาตุคาร์บอน (C *1s* XPS Measurement).....130
4.7.2 วิเคราะห์ธาตุอินเดียม (In *3d* XPS Measurement).....139
4.7.3 วิเคราะห์ธาตุออกซิเจน (O *1s* XPS Measurement).....142
4.7.4 วิเคราะห์ธาตุไนโตรเจน (N *1s* XPS Measurement).....145
4.7.5 วิเคราะห์ธาตุนิเกิล (Ni *2p* XPS Measurement).....150
4.8 การตรวจสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม ด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี (PC Spectroscopy).....151
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....152
บรรณานุกรม.....154
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....160
ประวัติผู้เขียน.....161

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 การจับตัวของ Phthalocyanine กับ โลหะชนิดต่างๆ.....20

2.2 สมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์.....26

2.3 ลักษณะเชิงเทคนิคที่สำคัญของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....64

2.4 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง.....70

3.1 เงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียมโดยมีอัตรา
การเจือต่างๆกัน.....107

4.1 อัตราการปลูกโลหะ In กับอัตราการปลูกสาร NiPc ตามอัตราส่วนการเจือ.....116

4.2 ตำแหน่งยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In 118

4.3 ผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง NiPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะ In
ด้วยอัตราส่วนการเจือ In:NiPc(1:16), In:NiPc(1:4), In:NiPc(1:2) 127

4.4 เปอร์เซ็นต์ของการมีอยู่ของระดับชั้นพลังงาน HOMO และ LUMO
ในอะตอมต่างๆ ของโมเลกุล PbPc.....129

4.5 ตำแหน่งระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนท์ต่างๆ ของสเปกตรัม C *1s* ในรูป 4.13.....133

4.6 ตำแหน่งระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนท์ต่างๆ ของสเปกตรัม C *1s*.....137

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 ลักษณะของคลื่นนิ่ง โดยมีแอมพลิจูดเป็นกำลังสองของการกระจัดของคลื่น.....4

2.2 ลักษณะของออร์บิทัล 1s ที่มีลักษณะเป็นแบบทรงกลม.....5

2.3 ออร์บิทัล 2p ที่ถูกแบ่งโดยระนาบบัพ คล้ายกับลูกตุ้มโดยทั้งสองด้านจะมีเฟสต่างกัน.....6

2.4 ออร์บิทัล d ตามลักษณะของการกระจาย.....6

2.5 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา.....7

2.6 ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลเมื่อเกิดการซ้อนทับของพันธะซิกมา.....7

2.7 แผนภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงาน เมื่ออะตอมทั้งสองเข้ามาสร้างพันธะ.....8

2.8 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย.....8

2.9 sp ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....9

2.10 sp^2 ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....9

2.11 sp^3 ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....10

2.12 ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....11

2.13 การกระจายของอิเล็กตรอน และการเกิด sp^2 ออร์บิทัลของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่.....11

2.14 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน.....12

2.15 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน.....13

2.16 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบ โมเลกุลขนาดเล็ก (ก) TPD (ข) Alq_3 (ค) DPVBi (ง) ZnPc.....14

2.17 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกทพอลิเมอร์.....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_2) 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 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ NiPc.....25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

2.27 ช่วงการดูดกลืนพลังงานของสารอินทรีย์ NiPc.....25

2.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของระบบ..... แบบองค์ประกอบเดียวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส.....29

2.29 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยว.....32

2.30 กลไกการระเหยแบบการแพร่ซึม.....36

2.31 ลักษณะของการระเหยและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ.....37

2.32 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม (ข) ความหนาสัมพัทธ์ d_s/d_{so} ..... บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดการระเหยสาร.....38

2.33 การแพร่ของอะตอมบนพื้นผิวของฐานรองรับ.....39

2.34 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island ..... (ข) Frank-Van der Merwe หรือ layer และ (ค) Stranski-Krastanov.....40

2.35 กราฟแสดงเงื่อนไขสมดุลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ.....41

2.36 ปริมาตรของผลึกที่มีขอบเขตเป็นระนาบของผลึกแต่ละหน้า.....44

2.37 การเกิดนิวคลีเอชันบนฐานรองรับ.....46

2.38 การระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็กๆ.....50

2.39 การกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ l ต่างๆ.....50

2.40 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์.....53

2.41 ภาพถ่ายเครื่อง X-ray diffractometer.....53

2.42 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....54

2.43 ค่าคงที่แลตทิซของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ.....56

2.44 องค์ประกอบภายในของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....57

2.45 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....59

2.46 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน.....60

2.47 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง.....61

2.48 ลักษณะของสีที่ใช้แสดงความสูงต่ำของแต่ละตำแหน่ง.....62

2.49 ลักษณะการขยายออกของภาพเมื่อปลายเข็มใหญ่กว่าพื้นผิวที่วัด.....63

2.50 ผลลักษณะมุมตันของเข็มที่มีต่อการวัด.....63

2.51 ภาพถ่ายระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

2.52 โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....65
2.53 แผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS.....67
2.54 โฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels.....68
2.55 (ก) ตำแหน่งพีคต่างๆของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของโพลีสไตรีน.....69
2.56 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง.....72
2.57 ระบบวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง.....73
2.58 รอยต่อแบบชอตกี้แบเรียซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ ซึ่งมีค่าฟังก์ชั่นงานสูงกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล.....76
2.59 รอยต่อชอตกี้แบเรียซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี สัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชั่นงานต่ำกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล.....77
2.60 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน.....77
2.61 รอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก (ก) $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล (ค) $\phi_m > \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่ง ตัวนำชนิดพี (ง) รอยต่อที่สภาวะสมดุล.....79
2.62 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ.....81
2.63 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln J$ กับ V ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสกลับ..... (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $dV/d(\ln J)$ กับ J ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสตรง.....82
2.64 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน.....83
2.65 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไบอัสตรงและไบอัสย้อนกลับในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป.....84
2.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับของฟิล์มบางเพนทาซีน.....86
2.67 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2} - V$ ของฟิล์มบางเพนทาซีน.....87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

2.68 โฟโตเคอร์เรนท์ ในสารกึ่งตัวนำ.....88
3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....90
3.2 แผนภาพไดอะแกรมของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย.....91
3.3 ภาพวาดแบบแปลนแสดงขนาดส่วนต่างๆของห้องสุญญากาศ.....92
3.4 ภาพวาดแบบแปลนของห้องสุญญากาศในแบบ 3 มิติ.....92
3.5 ภาพลักษณะภายในของห้องสุญญากาศ.....93
3.6 ภาพห้องสุญญากาศที่สร้างเสร็จพร้อมนำไปใช้ในงานวิจัย.....93
3.7 อุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศ.....94
3.8 เครื่องเชื่อม(Welding machine) กระแสสูง ขนาด 200 แอมแปร์.....95
3.9 อุปกรณ์ที่อยู่ภายในห้องสุญญากาศสูงชนิดอื่นๆ.....95
3.10 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล.....96
3.11 ลักษณะของปั๊มกลโรตารี.....97
3.12 ส่วนประกอบของปั๊มไอฟุ้งกระจาย.....98
3.13 ชิ้นส่วนของเครื่อง SEM ที่เหลือหลังจากถอดชิ้นส่วนไปใช้งาน.....99
3.14 ชิ้นส่วนของเครื่อง SEM ที่นำมาใช้สร้างเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน
ในสุญญากาศ.....100
3.15 ปั๊มไอฟุ้งกระจายที่ได้จากเครื่อง SEM.....100
3.16 ลักษณะของเกจพิรานี.....101
3.17 ลักษณะของเกจเพ็นนิง.....102
3.18 วงจรออสซิลเลเตอร์.....102
3.19 ชุดวงจรออสซิลเลเตอร์.....103
3.20 เครื่องนับความถี่ ยี่ห้อ DIGICON รุ่น FC-2700.....103
3.21 เครื่องเชื่อมกระแสสูง.....104
3.22 เครื่องอัลตราโซนิกส์ที่สามารถตั้งอุณหภูมิได้.....105
3.23 ฐานรองรับชนิดต่างๆที่ใช้ปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc.....106
3.24 ภาพโครงสร้างของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In 108

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

3.25 ภาพการปลูกชั้วโลหะอลูมินัมบนฟิล์มบาง NiPc ที่เจือและไม่เจือโลหะ In บนฐานรองรับ ITO.....108
3.26 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D4 Endeavor.....109
3.27 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดชนิด Field Emission (FE-SEM) ของบริษัท Hitachi รุ่น S4700.....110
3.28 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของบริษัท SEIKO รุ่น SPA400.....110
3.29 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+.....111
3.30 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD.....112
3.31 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A.....113
3.32 ภาพถ่ายการจัดอุปกรณ์ระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์.....114
3.33 ไดอะแกรมระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์.....114
4.1 รูปถ่ายลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของฟิล์มบาง NiPc 115
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือโลหะ In) 117
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม ที่อัตราการเจือต่างๆ เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เจือ.....118
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับ กรณีของ ZnPc เจือด้วยโลหะ In 119
4.5 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ไม่เจือโลหะ In (หนา 100 nm).....120
4.6 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม ที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ (หนา 100 nm).....121
4.7 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc, ZnPc และ MgPc เมื่อเจือด้วยโลหะIn....122
4.8 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ทั้งที่ไม่เจือและเจือด้วยโลหะ In 124
4.9 กราฟความสัมพันธ์ I-V ของ Schottky diode ที่สร้างจากฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In และไม่เจือ.....125
4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับ V ที่ไบอัสตรงและ ไบอัสกลับให้กับไดโอด.....126
4.11 โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc 128

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

4.12 โครงสร้างโมเลกุลของ NiPc โดย N_1 อยู่ในกลุ่ม Pyrrole nitrogen , N_2 อยู่ในกลุ่ม Bridging aza nitrogen , C_1 อยู่ในกลุ่ม Pyrrole carbon และ C_2 , C_3 , C_4 อยู่ในวง Benzene carbon 128
4.13 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือ In).....130
4.14 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง CuPc เจือด้วยด้วย Rb..... 132
4.15 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง CuPc.....133
4.16 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* 134
4.17 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงให้เห็นคอมโพเนนท์ P และ คอมโพเนนท์ C-H).....135
4.18 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงให้เห็นการเลื่อนของคอมโพเนนท์ P และคอมโพเนนท์ C-H).....136
4.19 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* จากอะตอมคาร์บอนในสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับที่ไม่เจือ.....137
4.20 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In 140
4.21 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *4d* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In 141
4.22 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงคอมโพเนนท์ต่างๆ).....141
4.23 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบ กับที่ไม่เจือ.....143
4.24 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride 143
4.25 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride 143
4.26 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง In_2O_3.....144
4.27 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc ไม่เจือโลหะ In.....145
4.28 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง PbPc 145
4.29 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In.....146

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

4.30 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงคอมโพเนนท์ที่เพิ่มขึ้น).....146

4.31 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง CoPc 147

4.32 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงคอมโพเนนท์ A และ B).....148

4.33 กราฟแสดงพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ B เทียบกับอัตราการเจือที่เพิ่มขึ้น.....149

4.34 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน Ni *2p* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In 150

4.35 กระแสโฟโตเคอร์เรนต์ของไดโอดสร้างจากฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราส่วน In:NiPc(1:2) เปรียบเทียบกับกรณีไม่เจือ.....151

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor) ได้ถูกนำมาประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายประการ สามารถเตรียมด้วยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อนและมีต้นทุนต่ำ สามารถปลูกบนฐานรองรับที่โค้งงอได้ (Flexible Substrate) รวมถึงใช้อุณหภูมิต่ำในการเตรียมฟิล์มบาง ซึ่งเป็นการเปิดวิสัยทัศน์ในการพัฒนาการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บนฐานรองรับที่มีราคาถูกกว่าซิลิกอน (Si) มีความสามารถโค้งงอได้

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

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ในตระกูลพทาโลไซยาไนน์ (Phthalocyanine , Pc) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำมาสร้างเป็นโซลาร์เซลล์และอุปกรณ์ตรวจรับแสง เนื่องจากสมบัติของการดูดกลืนทางแสงที่ดี มีความเสถียรทางความร้อนที่สูง และมีช่องว่างของแถบพลังงาน (Energy gap) ที่สอดคล้องกับความยาวคลื่นใต้แสงสีแดง โดยสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ (ZnPc) จะทำหน้าที่เป็นชั้นตอบสนอง (Active layer) ของอุปกรณ์โซลาร์เซลและอุปกรณ์ตรวจรับแสง [2,3],[30] ในขณะที่สารอินทรีย์นิเกิลพทาโลไซยาไนน์ (NiPc) ถูกนำไปสร้างเป็นทรานซิสเตอร์ฟิล์มบาง (Thin film transistor)

แต่เนื่องด้วยในการสร้างอุปกรณ์ตรวจรับแสง และ ทรานซิสเตอร์ฟิล์มบาง ที่ทำจากสารอินทรีย์ ZnPc และ NiPc มีจุดอ่อนก็คือ ความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration) มีไม่มากพอ และมีความคล่องตัวของพาหะ (Mobility) ต่ำ ส่งผลทำให้ประสิทธิภาพไม่ดี ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเจือ (Doping) โลหะเข้าไป ซึ่งโดยหลักการพื้นฐานที่สำคัญในการเจือสารใดๆ เข้าไปในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ มีความคล้ายคลึงกับการเจือสารเข้าไปในสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์ กล่าวคืออิเล็กตรอนจากสารเจือเคลื่อนที่เข้าไปที่ชั้น Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ระดับพลังงานเฟอร์มิ (E_F) จะเลื่อนไปทางชั้น LUMO หรืออิเล็กตรอนถูกดึงออกมาจากชั้น Highest occupied molecular orbital (HOMO) เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิดพี (P-type semiconductor) ระดับพลังงานเฟอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มิจะเลื่อนไปทางชั้น HOMO [4] ซึ่งจะทำให้ความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้น [5,6] ความต้านทานภายในลดลง ปริมาณประจุที่ผ่านรอยต่อ (Charge barrier) มีค่าลดลง [7,8] ส่วนค่าความต่างศักย์ชอตกี้ (Schottky voltage) มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเหมาะที่จะนำไปประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สารอินทรีย์ [9]

Pfeiffer และคณะได้ทำการทดลองเจือ Tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F_4-TCNQ) ลงในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ซึ่งแสดงสมบัติเป็นสารชนิดพี พบว่าความนำไฟฟ้า (Conductivity) เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนการเจือ [4] ส่วนกลุ่มนักวิจัยจากมหาวิทยาลัย Delf ทดลองนำสารกลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนน์ (Metal-Phthalocyanine : MPc) ได้แก่ ZnPc , CuPc ,NiPc , CoPc , FePc และ MnPc มาเจือด้วยโปตัสเซียม (K) ซึ่งเป็นโลหะอัลคาไล มีแนวโน้มที่จะให้อิเล็กตรอนแก่ธาตุตัวอื่น ผลการวิเคราะห์ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี พบว่ามีอิเล็กตรอนเพิ่ม (Electron doping) เข้าไปในธาตุที่อยู่ในวงแหวนของโมเลกุล (Pc ring) สภาพความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นหลายเท่า [61] มีเฟสใหม่ๆ เกิดขึ้นที่เรียกว่าเป็นเฟสอันเนื่องมาจากการเจือสาร (Doped phase หรือ Intercalated phase) การวิจัยในหัวข้อเกี่ยวกับการเติมสารเจือเข้าไปในสารกึ่งตัวนำในตระกูลพทาโลไซยาไนน์ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย มีบทความวิชาการในหัวข้อนี้ถูกตีพิมพ์ออกมามากมาย

จากแนวคิดของนักวิจัยข้างต้น จึงมีแนวคิดที่จะศึกษาสมบัติของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม (In) ซึ่งเป็นโลหะหลังทรานซิชั่น อันมีแนวโน้มที่จะรับอิเล็กตรอนจากธาตุตัวอื่น เพื่อมุ่งหวังให้ไปดึงอิเล็กตรอนออกจากระดับชั้นพลังงาน HOMO ของสารกึ่งตัวนำ NiPc เกิดเป็นการเติมสารเจือแบบเพิ่มโฮล (Hole doping) ฟิล์มบางโครงสร้างนาโนถูกปลูกขึ้นโดยใช้ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิด (Multi-source evaporation) เหตุที่เลือกโลหะ In มาใช้ เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำ ทำให้ความร้อนภายในระบบสุญญากาศไม่สูงและไม่ส่งผลกระทบต่อสารอินทรีย์ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำเช่นกัน และยังไม่มีรายงานการวิจัยที่ใดในประเทศต่างๆ ที่เจือโลหะ In ในสารกึ่งตัวนำ NiPc จึงถือว่าเป็นงานศึกษาวิจัยใหม่อย่างแท้จริง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะมีจุดประสงค์เพื่อ

1.2.1 ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In โดยเทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิด

1.2.2 ศึกษาสมบัติเฉพาะทางด้านโครงสร้างผลึก สมบัติทางพื้นผิว และสมบัติทางแสง ของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction : XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด (Scanning

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Electron Microscope : SEM) กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM) เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) ระบบวัดทางแสง (UV-Vis Spectrophotometer) และระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโคปี (Photocurrent spectroscopy)

1.3 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย

สำหรับขั้นตอนของการดำเนินการวิจัยจะเริ่มต้นจาก

1.3.1 ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำและระบบที่ต้องการใช้งาน

1.3.2 ศึกษาเรียนรู้การใช้งานและการควบคุมอุปกรณ์ต่าง ๆ ในระบบระเหยสารทางกายภาพ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิดที่พัฒนาขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ ให้มีความชำนาญโดยคำนึงถึงความปลอดภัยของเครื่องและผู้ใช้งาน

1.3.3 ปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In โดยมีเงื่อนไขในการปลูกต่างๆ กัน

1.3.4 ศึกษาสมบัติเฉพาะทางโครงสร้างของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนที่เตรียมได้และนำผลการตรวจวัดมาวิเคราะห์เพื่อปรับปรุง เทคนิคกระบวนการปลูกฟิล์มบางเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูง

1.3.5 ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงในฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In ด้วยระบบการวัดวิเคราะห์ต่างๆ

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 มีความรู้และสามารถใช้งานระบบระเหยสารทางกายภาพและสามารถพัฒนาเทคนิคการปลูกฟิล์มบางได้อย่างชำนาญและมีประสิทธิภาพ

1.4.2 มีทักษะในการตรวจวัดสมบัติของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนด้วย AFM, UV-Vis และระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ และวิเคราะห์ผลการทดลองจากการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้าง ด้วยระบบ XPS ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In

1.4.3 มีความรู้เกี่ยวกับสมบัติทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In อันเป็นวัสดุนาโนใหม่ที่ไม่มีรายงานวิจัยที่ใดมาก่อน

1.4.4 มีความรู้ในการสร้างและปรับปรุงระบบควบคุมความร้อนของเครื่องระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

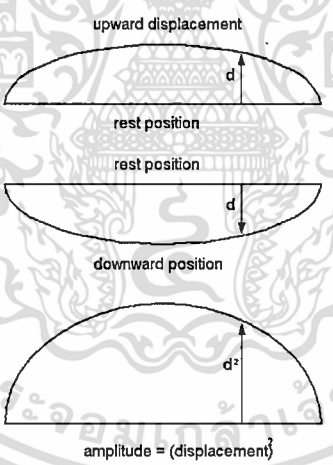
บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยซึ่งประกอบด้วย สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานโมเลกุลของสารอินทรีย์ ทั้งสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และเครื่องมือตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครงสร้างนาโน NiPc ที่ได้ทำการปลูกด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

2.1 สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสารอินทรีย์

2.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล

ปี 1923 Louis de Broglie ได้เสนอแนวคิดว่า แสงมีพฤติกรรมสองลักษณะคือ ประพฤติตนเป็นได้ทั้งอนุภาคและคลื่น ดังนั้นอนุภาคเช่นโปรตอน หรือ อิเล็กตรอนย่อมต้องมีสมบัติคลื่นเช่นกัน โดยมีลักษณะเป็นแบบคลื่นนิ่ง (Standing wave) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ลักษณะของคลื่นนิ่ง โดยมีแอมพลิจูดเป็นกำลังสองของการกระจัดของคลื่น

เมื่ออนุภาคแสดงสมบัติเป็นคลื่น จะมีค่าความยาวคลื่นของ เดอ บรอย (De Broglie's wavelength constant) เป็น

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \text{และ} \qquad p = \hbar k \tag{2.1}$$

h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck constant) มีค่าเท่ากับ 6.63×10^{-34} J-s

p คือ โมเมนตัม

k คือ เวกเตอร์คลื่น (Wave vector)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่ออิเล็กตรอนประพฤติตนเป็นคลื่น สามารถอธิบายลักษณะของคลื่นได้โดยฟังก์ชันคลื่น (Wavefunction) ψ จากสมการของชโรดิงเงอร์(Schrödinger equation) ซึ่งในกรณีของอิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่บนแกน x จะได้ว่า

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

และความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในโคออร์ดิเนต r คือ

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

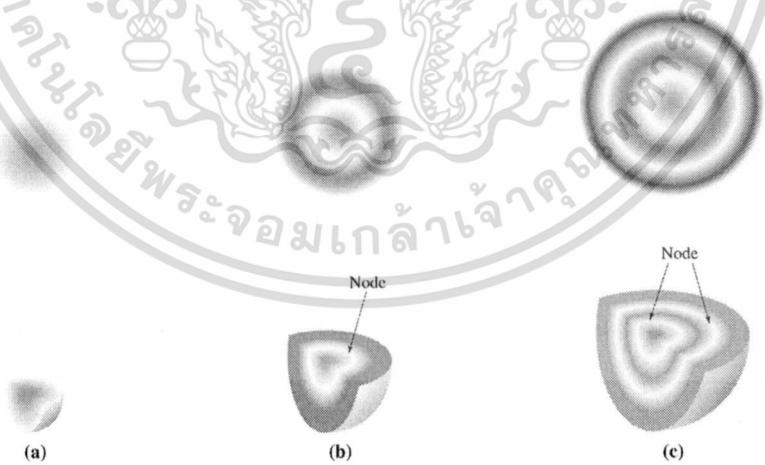
นั่นคือผลรวมของ ความน่าจะเป็น (Probability) ที่จะพบอนุภาคมีค่าเท่ากับ 1

2.1.2 ออร์บิทัลอะตอม (Atomic orbital)

ออร์บิทัลอะตอม คือบริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดรอบนิวเคลียส โดยมีลักษณะเป็นฟังก์ชันคลื่น

1. s-ออร์บิทัลเป็นออร์บิทัลที่แสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสโดยมีลักษณะเป็นทรงกลม 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

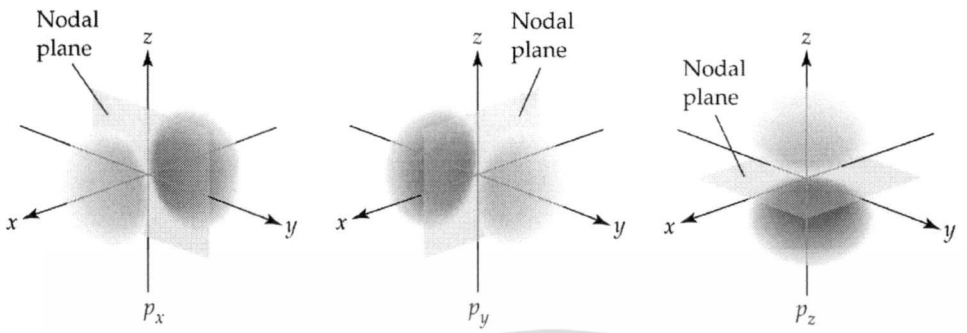


รูปที่ 2.2 ลักษณะของออร์บิทัล 1s ที่มีลักษณะเป็นแบบทรงกลม

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

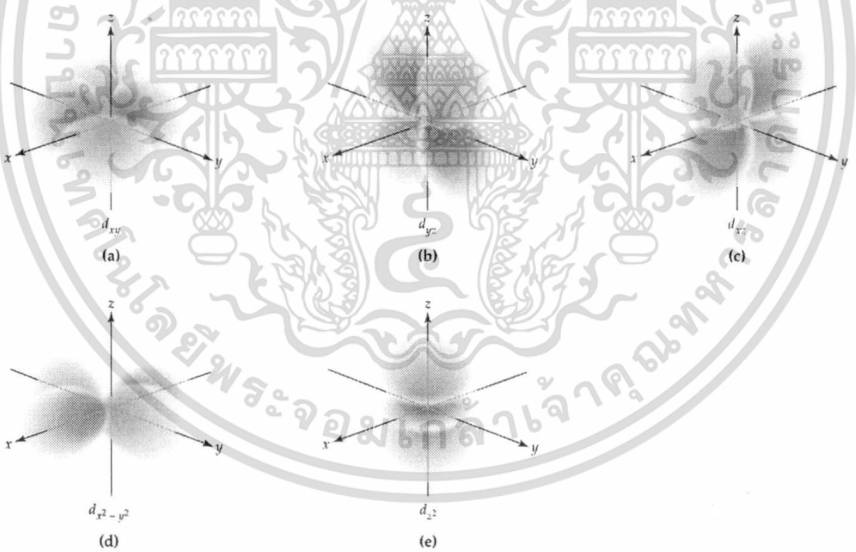
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ที่ถูกแบ่งโดยระนาบบัพ คล้ายกับลูกตุ้มโดยทั้งสองด้านจะมีเฟสต่างกัน

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)

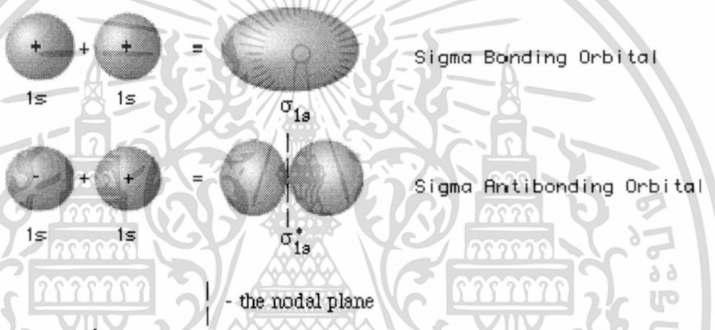
ตามทฤษฎีแล้วโมเลกุลเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาของออร์บิทัลอะตอมทำให้เกิดการซ้อนทับ หรือการผลักกันระหว่างออร์บิทัลอะตอม ซึ่งลักษณะการเกิดอันตรกิริยาของออร์บิทัลอะตอมจะมี 2 ลักษณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

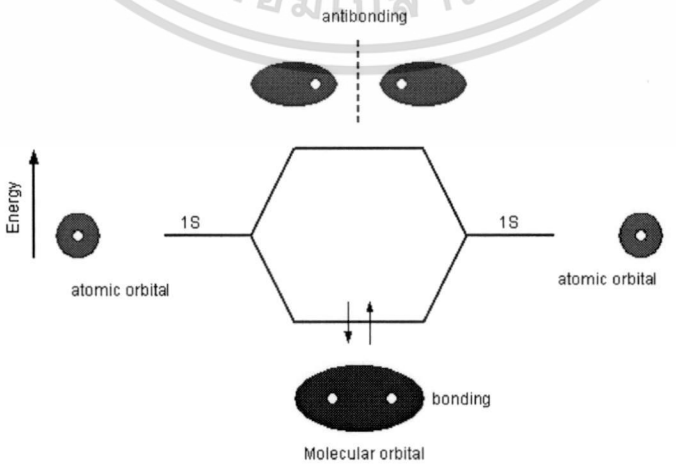
พันธะที่เกิดการซ้อนทับของออร์บิทัลโมเลกุล จะมี 2 ลักษณะคือ

1.พันธะซิกมา (σ-bond) เกิดจากการซ้อนทับลักษณะปลายชนปลาย หรือ หัวชนหัว (Head to head) โดยมีลักษณะการซ้อนทับและการผลักกัน ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา

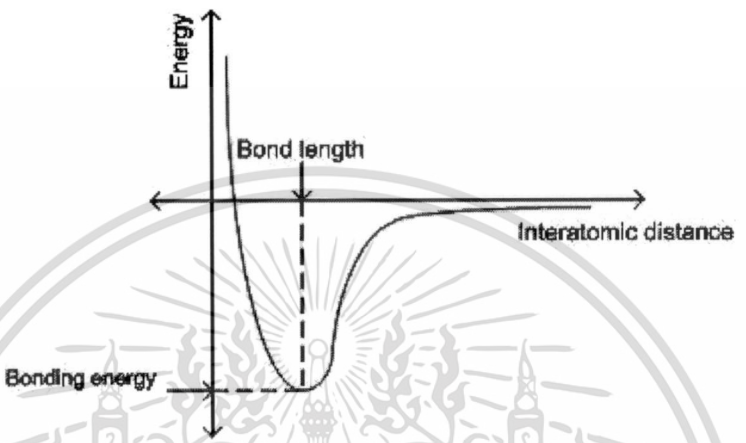
การรวมกันของออร์บิทัล s จะได้ออร์บิทัลโมเลกุลแบบซิกมาเท่านั้น และระดับพลังงานของออร์บิทัลที่สร้างพันธะจะต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะ และต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอมด้วย



รูปที่ 2.6 ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลเมื่อเกิดการซ้อนทับของพันธะซิกมา

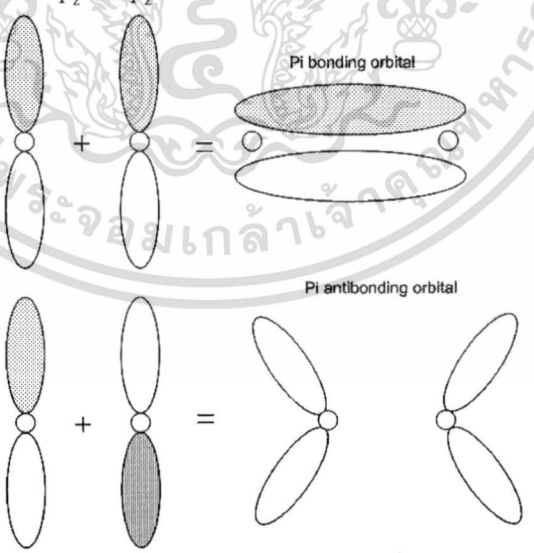
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 (π-bond) เกิดจากการซ้อนทับด้านข้าง (side to side) ซึ่งเป็นการซ้อนทับและการผลักกัน ระหว่างออร์บิทัล p_x กับ p_x หรือ p_z กับ p_z



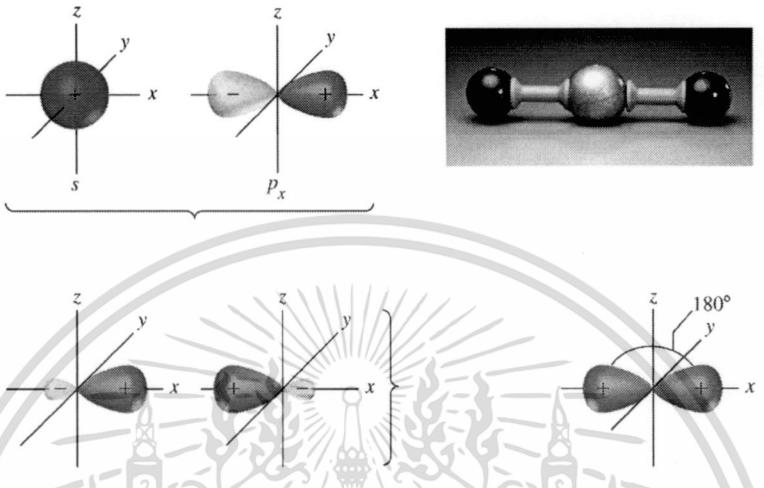
รูปที่ 2.8 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital)

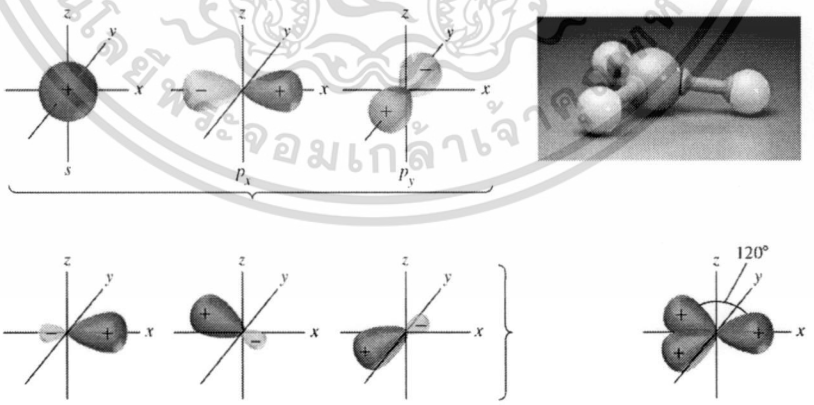
ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัลอะตอมต่างชนิดกันเช่น ออร์บิทัล s กับ ออร์บิทัล p

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°

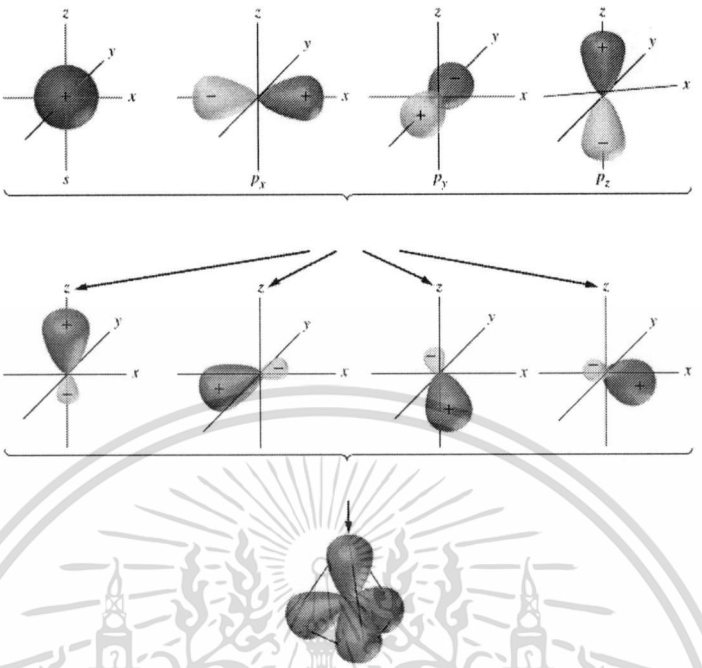


รูปที่ 2.10 sp^2 ออร์บิทัลแบบไฮบริด

3. sp^3 ไฮบริดออร์บิทัลเกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออร์บิทัลมี การจัดเรียงตัวแบบเททระฮีดรอล (Tetrahedral arrangement) โดยแต่ละด้านทำมุมกัน 109.5°



รูปที่ 2.11 sp^3 ออร์บิทัลแบบไฮบริด

การเกิดไฮบริไดเซชั่นในพันธะต่างๆ จะประกอบด้วยพันธะซิกมาและพันธะพายดังนี้

1. พันธะเดี่ยว (Single bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 1คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา ดังนั้น พันธะเดี่ยวบางครั้งเรียกว่าพันธะซิกมา
2. พันธะคู่ (Double bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา1คู่ และแบบพาย 1 คู่
3. พันธะสาม (Triple bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 3 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา1คู่ และแบบพาย 2 คู่

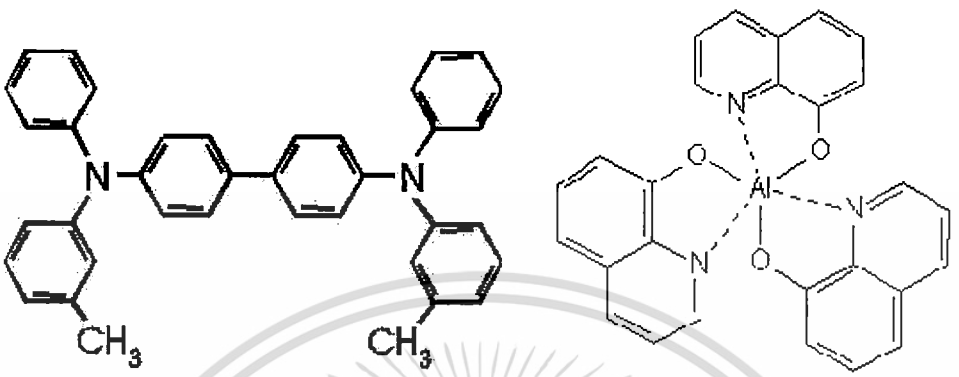
2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor)

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุพื้นฐานคือ H C, O, N ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างหลายแบบและมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งสารบางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะ เมื่อนำมาทำการทดลองและวิเคราะห์ทางฟิสิกส์พบว่า สารอินทรีย์ดังกล่าวมีแถบพลังงานต้องห้าม (Forbidden bandgap) จึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

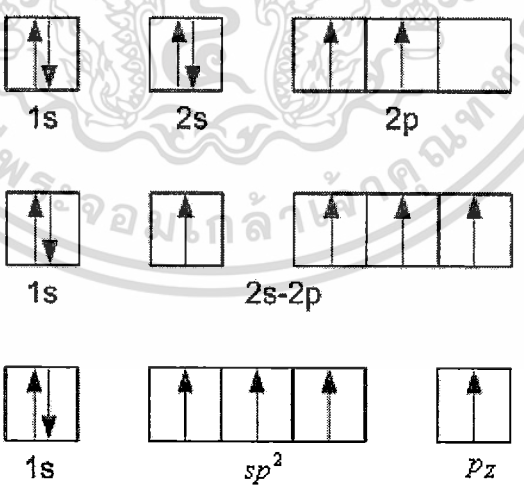
เรียกสารดังกล่าวว่าเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ จะมีลักษณะพันธะเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่า โครงสร้างแบบคอนจูเกต (Conjugate system) ดังรูปที่ 2.12



TPD Alq_3

รูปที่ 2.12 ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีโครงสร้างพื้นฐานของอะตอมคาร์บอนซึ่งเป็นแบบ sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล เมื่อพิจารณาคู่พันธะของอะตอมคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ ภายในพันธะคู่จะประกอบด้วยพันธะซิกมา 1 คู่ พันธะพาย 1 คู่ ส่วนพันธะที่เหลือจะเป็นพันธะซิกมาทั้งหมดเนื่องจากเป็นพันธะเดี่ยว

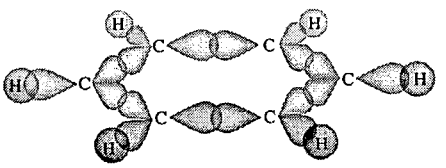


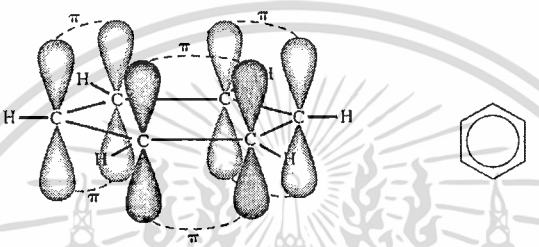
รูปที่ 2.13 การกระจายของอิเล็กตรอน และการเกิด sp^2 ออร์บิทัล ของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่

พิจารณาอะตอมของคาร์บอนที่ภายในวงของเบนซีน (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

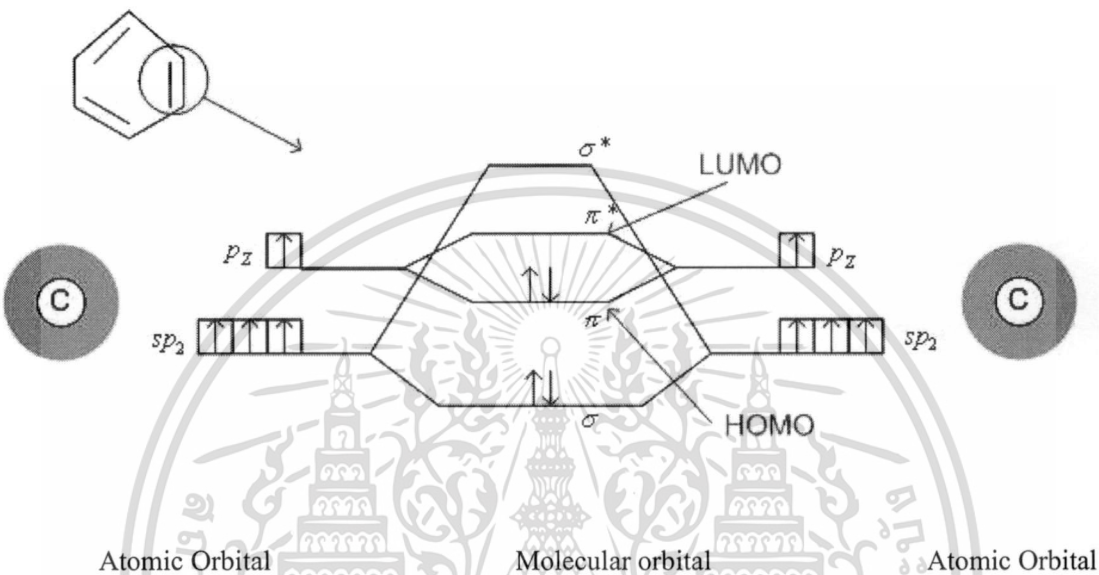
เมื่อพิจารณาถึงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ในลักษณะของโมเลกุลออร์บิทัลแล้ว จะพบว่าลักษณะของการเกิดพันธะระหว่างพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนส่วนที่เป็น sp^2 จะเป็นพันธะซิกมาที่มีความเสถียร ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้างมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับไฮบริดออร์บิทัล และระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านจะมีค่าสูงมาก เนื่องจากต้องใช้พลังงานที่มีค่ามากเพื่อที่จะทำลายพันธะซิกมา

ส่วนที่เป็น p_z ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพาย ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ออร์บิทัลอะตอม ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะจะมีค่าไม่มากนักเนื่องจากพันธะพาย เป็นพันธะที่เกิดจากการซ้อนทับด้านข้างของออร์บิทัล p ดังนั้นอิเล็กตรอนที่กระจายอยู่บริเวณนี้จะเป็นอิเล็กตรอนแบบไม่ประจำที่ (Delocalized electron) เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่นอกนิวเคลียส เมื่อมีพลังงานมากระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนที่กระจายตัวอยู่สามารถเคลื่อนที่ไปตามพันธะพายได้ เสมือนเป็นการเคลื่อนประจุ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พันธะ π^* 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 สารบางชนิดจะมีอะตอมของโลหะเจืออยู่ด้วยจับกันเป็นโครงข่ายที่จำกัด ดังรูป 2.16 สารแต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไปตามหน้าที่ดังนี้

1.วัสดุนำพาอิเล็กตรอน (Electron transport material) มีความสามารถในการขนส่งอิเล็กตรอนได้ดีและประพฤติตนคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

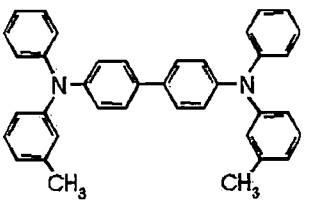
2.วัสดุนำพาโฮล (Hole transport material) มีความสามารถในการขนส่งโฮลได้ดีและประพฤติตนคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี

3.วัสดุเปล่งแสง (Emission material) เป็นวัสดุที่เปล่งแสงในช่วงของแสงสีที่ตามองเห็นได้

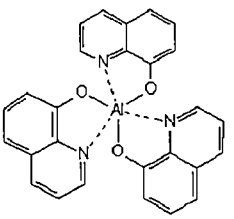
4.วัสดุเจือ (Dopant material) เมื่อทำการเจือสารเหล่านี้ลงไปในวัสดุเปล่งแสง ทำให้แสงสีที่ออกมาสามารถเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

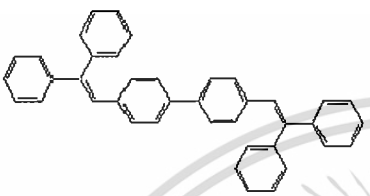
สารบางชนิดสามารถทำหน้าที่ได้หลายแบบ เช่น สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ Alq_3 มีสมบัติที่เป็นวัสดุนำพาอิเล็กตรอน และวัสดุเปล่งแสง



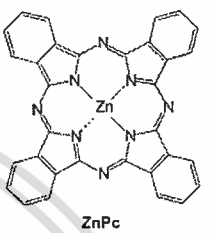
(ก) TPD



(ข) Alq_3



(ค) DPVBi

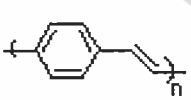


(ง) ZnPc

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

2.2.2 คอนจูเกทพอลิเมอร์

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



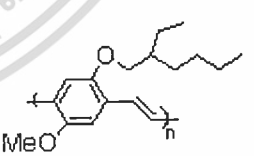
PPV

ให้แสงสีเหลืองและเขียว



PPP

ให้แสงสีน้ำเงิน



MEHPPV

ให้แสงสีแดง

รูปที่ 2.17 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกทพอลิเมอร์

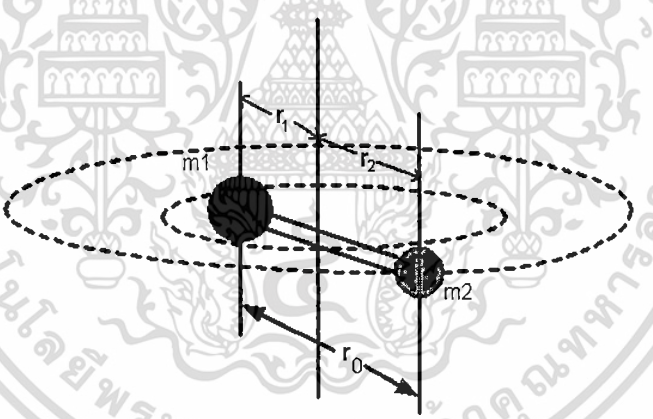
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 ระดับพลังงานของโมเลกุล

เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุล เป็นผลทำให้เกิดการทรานซิชันระหว่างระดับพลังงานภายในโมเลกุล ซึ่งการทรานซิชันภายในโมเลกุล ขึ้นอยู่กับลักษณะของการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุล พิจารณาในโมเลกุลอะตอมคู่ (Diatom) ลักษณะการเคลื่อนที่จะมีอยู่ 3 ลักษณะ แบ่งตามระดับพลังงานของการทรานซิชันได้เป็น

1. Electronic energy level เป็นผลจากการเกิดพันธะระหว่างอะตอม โดยมีพลังงานอยู่ในช่วงแสงสีที่ตามองเห็น
2. Vibrational energy level เป็นผลจากการสั่นของโมเลกุล มีพลังงานอยู่ในช่วงใกล้อินฟาเรด (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

$$E = \frac{1}{2} I\omega^2 \tag{2.4}$$

เมื่อ I คือ โมเมนต์ความเฉื่อย และ ω คือความถี่เชิงมุม หากเขียนให้อยู่ในรูปของโมเมนตัมเชิงมุมจะได้ว่า

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger's equation) สำหรับการหมุน นำไปสู่การทำให้เป็นควอนตัมของโมเมนตัมเชิงมุม ซึ่งค่าดังกล่าวถูกกำหนดโดย

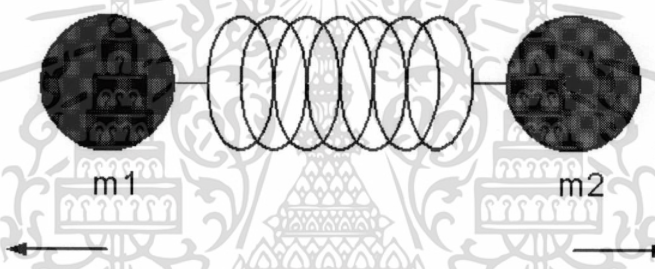
$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \qquad l = 0,1,2,3\ldots \qquad (2.6)$$

l คือ เลขควอนตัมของการหมุน (Rotational quantum number) เป็นเงื่อนไขเดียวกันกับโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัลของอิเล็กตรอนในอะตอม ดังนั้นค่าพลังงานในการหมุน (Rotational energy) ของโมเลกุลทั้งโมเลกุลที่กำลังหมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลมีค่าเป็น

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

พลังงานอันเนื่องมาจากการหมุนมีพลังงานน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอน พลังงานที่ได้จะอยู่ในรูปของโฟตอนในย่านไมโครเวฟ

2.3.2 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น



รูปที่ 2.19 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูปที่ 2.19 ประกอบไปด้วยมวล m_1 และ มวล m_2 ยึดติดกัน เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น มวลทั้งสองข้างจะเกิดการสั่น ซึ่งประพฤติตนเหมือนสปริงที่สั่นด้วยความถี่ ω และมีความถี่ธรรมชาติ ω_0

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

มีค่าพลังงานรวมเป็น

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

เมื่อโมเลกุลทั้งสองไม่มีการเคลื่อนที่

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

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ สำหรับการสั่นแบบซิมเปิลฮาร์โมนิก (Simple harmonic) จะได้พลังงานของการสั่นมีค่าเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

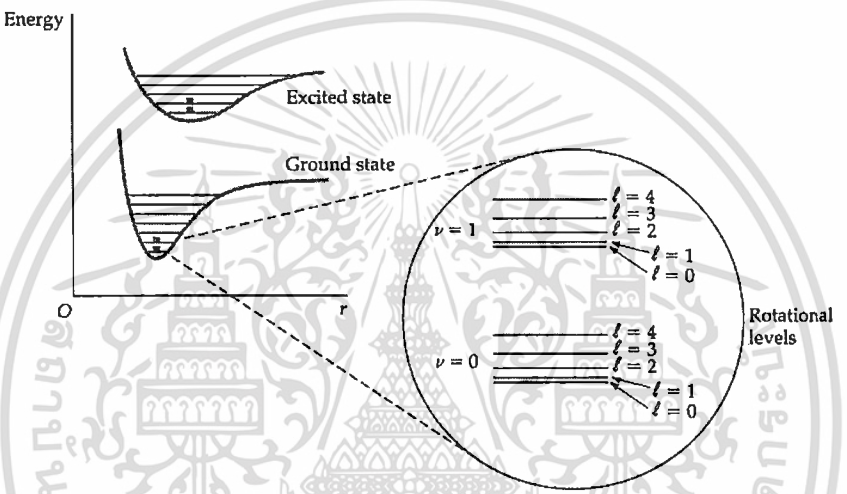
$$E_\upsilon = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \qquad \nu = 0,1,2,... \qquad (2.11)$$

โดย ν คือเลขควอนตัมจากการสั่น

$$h\nu = E_{\upsilon'} - E_\upsilon = \hbar\omega_0(\nu' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_0(\nu + \frac{1}{2})$$

$$= \hbar\omega_0(\nu' - \nu) = \hbar\omega_0\Delta\nu \qquad (2.12)$$

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 จะอยู่ภายในระดับพลังงานจากการสั่น

2.3.3 การทรานซิชันของสารอินทรีย์

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

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

โดย S คือ ผลรวมของ Spin quantum number ในโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
132352

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

$$m = 2|0|+1 \qquad (2.14)$$
$$= 1$$

การ ทรานซิชันของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะเดี่ยว (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

$$m = 2|1|+1 \qquad (2.15)$$
$$= 3$$

การทรานซิชันของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะสาม (Triplet state) และสถานะสามที่มีพลังงานต่ำสุดคือ T_1 เนื่องจากโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่จะไม่มีสถานะสามที่สถานะพื้น

2.3.4 หลักการของแฟรงค์ คอนดอน

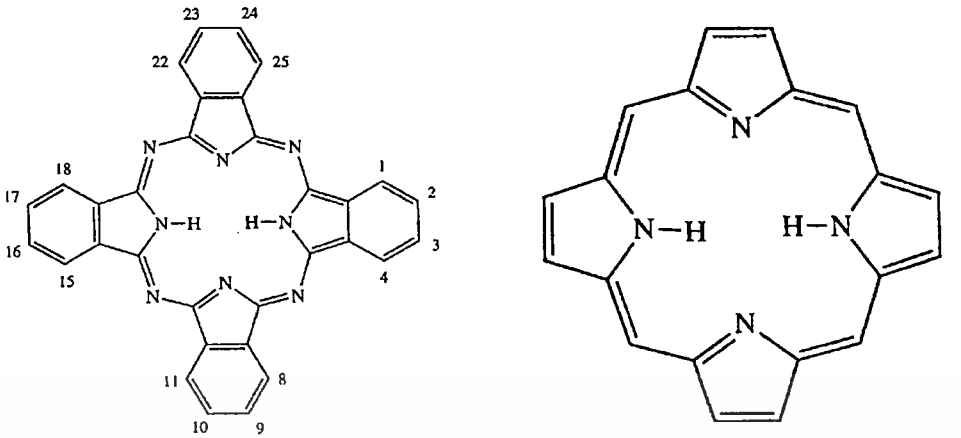
แฟรงค์ คอนดอน (Franck Condon) ได้เสนอหลักการไว้ว่า "ทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโมเลกุลจะเกิดเร็วกว่าการเคลื่อนที่แบบสั่นของนิวเคลียสมาก จนกระทั่งโมเลกุลไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสในขณะเกิดการทรานซิชัน"[12]

ดังนั้นการแสดงการเกิดทรานซิชัน จะสามารถเขียนแทนได้ด้วยเส้นตรงในแนวดิ่งที่ต่อระหว่างระดับพลังงานเริ่มต้นกับสุดท้าย ตรงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสค่าหนึ่ง โดยการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจะเกิดได้ดีที่ระยะพันธะที่ระดับ Vibrational energy level ; $\nu = 0$ เนื่องจากมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากที่สุดและถูกกระตุ้นขึ้นไปยังระดับ Vibrational energy level ที่สภาวะกระตุ้น โดยจะเป็นฟังก์ชันกับค่าระยะห่างของอะตอม เรียกจุดนี้ว่า จุดวกกลับ (Turning point)

2.4 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์กลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนน์

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก) (ข)

รูปที่ 2.21 โครงสร้างพันธะของ (ก) Phthalocyanine (ข) Porphyrin

สำหรับวงรอบของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ของสาร Pc ปกติแล้วจะมีประจุเป็น 2- (Pc^{2+}) จึงอาจทำให้เกิดการออกซิเดชั่น (Oxidation) หรือ รีดักชั่น (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 Hidrogen Free Phthalocyanine (H_2Pc) สำหรับ Metal Phthalocyanine จะสามารถมีอะตอมของโลหะหลายชนิดเข้ามาจับได้ดังตารางที่ 2.1

2.4.1 การเตรียมฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

ฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์สามารถเตรียมได้ในหลากหลายวิธี เช่น การเตรียมโดยการระเหยในความร้อน (Thermal deposition) หรือการเตรียมด้วยสารละลายอินทรีย์ (Organic solution method) หรือระบบระเหยสารด้วยลำโมเลกุลสารอินทรีย์ (Organic molecular beam deposition: OMBE) เป็นต้น

2.4.2 สมบัติของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

2.4.2.1 สมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

สำหรับการนำสารกึ่งตัวนำไปใช้ในงานต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการนำไปใช้งานทางแสงหรือทางไฟฟ้า ปกติแล้วจะต้องทำให้อยู่ในรูปของผลึกเสียก่อน ซึ่งสารในตระกูล Pc ก็เช่นเดียวกัน

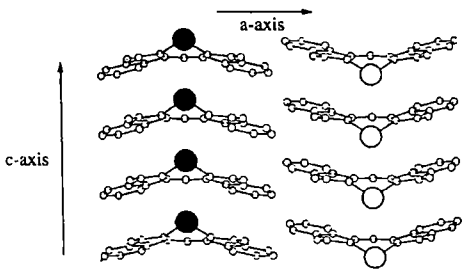
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปกติแล้วในสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์ (Inorganic semiconductor) เช่น ผลึกเดี่ยวซิลิกอน (single-crystal silicon) จะยึดกันด้วยพันธะโควาเลนซ์ (Covalent bonding) แต่สำหรับแรงในสารอินทรีย์จะเป็นแรงที่เกิดจาก van der Waals และ π-π^* interaction ซึ่งจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่ำ จากเหตุผลดังกล่าว ในสารประกอบอินทรีย์ประเภทเดียวกัน จึงอาจจะมีการจัดรูปของสถานะทางผลึก (Crystalline state) ที่ต่างกัน สำหรับสารในตระกูล Pc จะสามารถแบ่งโครงสร้างทางผลึกออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆคือ Planar MPcs , Non-planar MPcs และ Lanthanide sandwich complexes (MPc_2)

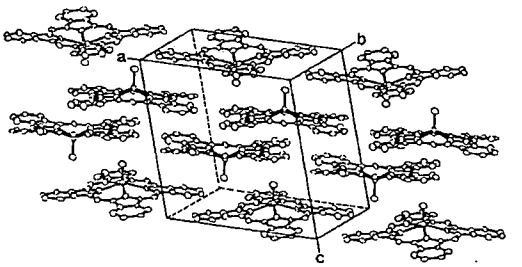
ตารางที่ 2.1 การจับตัวของ Phthalocyanine กับ โลหะชนิดต่างๆ

Atomic Number	Element(symbol)	Metal Oxidation State	Abbreviation
1	Hydrogen(H)	1+	H_2Pc
3	Lithium(Li)	1+	Li_2Pc
4	Beryllium(Be)	2+	BePc
5	Boron(B)	3+	B-sub-Pc
11	Sodium(Na)	1+	Na_2Pc
12	Magnesium(Mg)	2+	MgPc
13	Aluminnium(Al)	3+	AlPc
14	Silicon(Si)	4+	SiPc
15	Phosphorus(P)	3+	PPc
19	Potassium(K)	1+	K_2Pc
20	Calcium(Ca)	2+	CaPc
21	Scandium(Sc)	3+	$ScPc,ScPc_2$
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

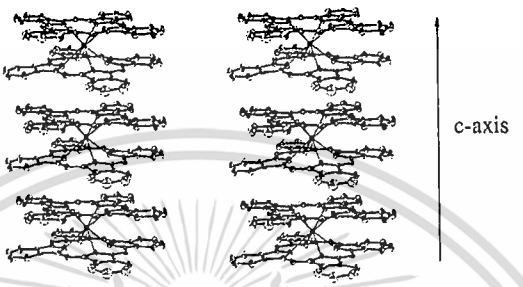
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)



(ค)

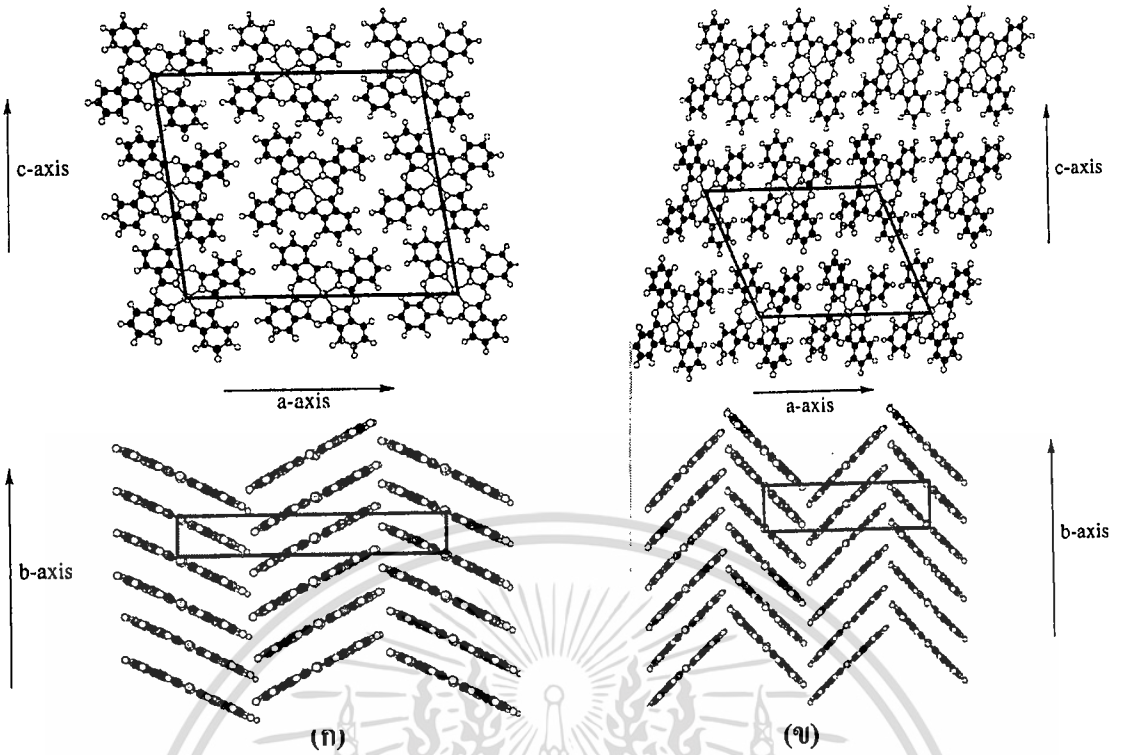
รูปที่ 2.22 โครงสร้างของ (ก) Planar MPcs (ข) Non-planar MPcs และ (ค) Lanthanide sandwich complexes (MPc_2)

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

สำหรับโครงสร้างแบบ α - phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบโมโนคลีนิก (monoclinic) มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 4 โมเลกุล ในโครงสร้างมีขนาดของแกน a = 25.9 Å, b = 3.8 Å และ c = 23.9 Å มีมุม β =92° โครงสร้างแบบ β - phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบโมโนคลินิก มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 2 โมเลกุล ในโครงสร้างมีขนาดของแกน a = 19.4 Å, b = 4.8 Å และ c = 14.6 Å มีมุม β = 120 °

โครงสร้างแบบ β-phase จะมีความเสถียรต่อความร้อนและทางเคมีมากกว่าโครงสร้างแบบ α - phase สำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก metastable α - phase ทำได้โดยการให้ความร้อนแก่ α - phase ที่มากกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยอาจจะเป็นการให้ความร้อนในขณะทำการเตรียมฟิล์มบางหรืออาจจะเป็นการแอนนีล (Anneal) แก่ฟิล์มบางโครงสร้าง α - phase ก็จะทำให้ฟิล์มบางกลายเป็นโครงสร้างแบบ β - phase [19]

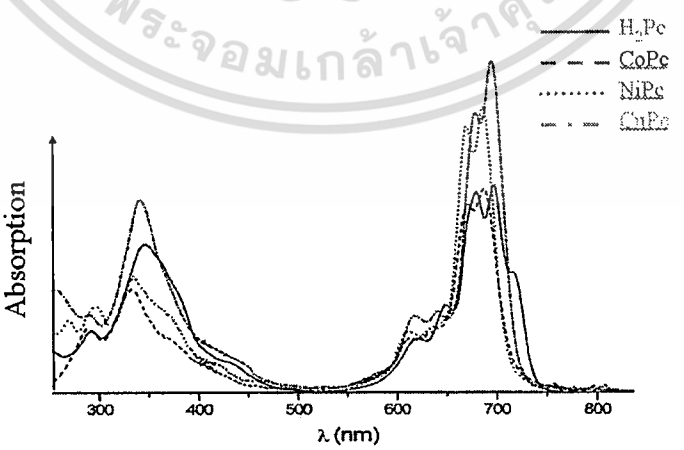
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.23 โครงสร้างของ Pc แบบ (ก) α - phase (ข) β - 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 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

สำหรับช่วง Q-Band ซึ่งมีระดับพลังงานที่ต่ำได้ ถูกอธิบายได้โดย Schaffer et al.(1973) ว่าเป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้น π ไปยังระดับ π^* (π - π^* 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 π ไปยังระดับของ d band (π– 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 และได้อธิบายเพิ่มเติมโดยการรวมอันตรกิริยาของโมเลกุลที่ซ้อนกันอยู่ (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

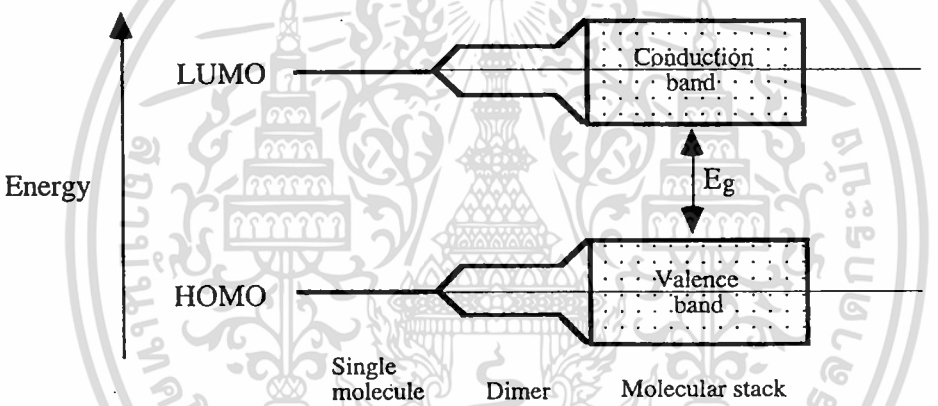
สำหรับทฤษฎีของ Band theory ที่ปกติใช้อธิบายการนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์ ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการอธิบายการนำไฟฟ้าในสารอินทรีย์ โดย Wright (1995) และ Simon (1985) ซึ่งสำหรับในผลึกของโมเลกุล ชั้น Valence band จะแทนโดยเป็น Highest Occupied Molecular Orbitals (HOMO) และ Conduction band จะแทนโดยเป็น Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) ซึ่งสำหรับสารอินทรีย์ทั่วไปแล้วช่องว่างของระดับพลังงานจะมีค่าที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แคบประมาณ 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} $S.cm^{-1}$ นอกจากนี้ในการทำนายพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์ จะพบว่าสมบัติทางการนำไฟฟ้าจะขึ้นกับพลังงานความร้อนที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนย้ายระหว่างโมเลกุลของสาร Pc ที่อยู่ใกล้เคียงกัน และยังขึ้นกับความยากง่ายของการเกิดออกซิเดชันและการเกิดรีดักชันของสารอีกด้วย ซึ่งอาจประมาณค่าแถบพลังงานของสาร Pc โดยใช้ผลต่างของ Half-wave oxidation ($E_{1/2}^{ox}$) และ Half-wave reduction ($E_{1/2}^{red}$) ตามสมการที่ 2.16

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



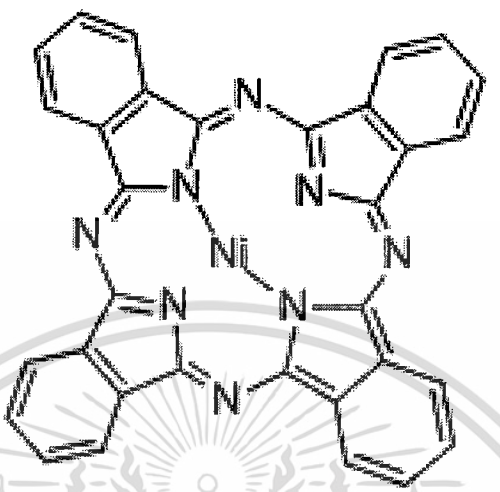
รูปที่ 2.25 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน

2.4.3 สมบัติของสารอินทรีย์นิเกิลพทาโลไซยาไนน์

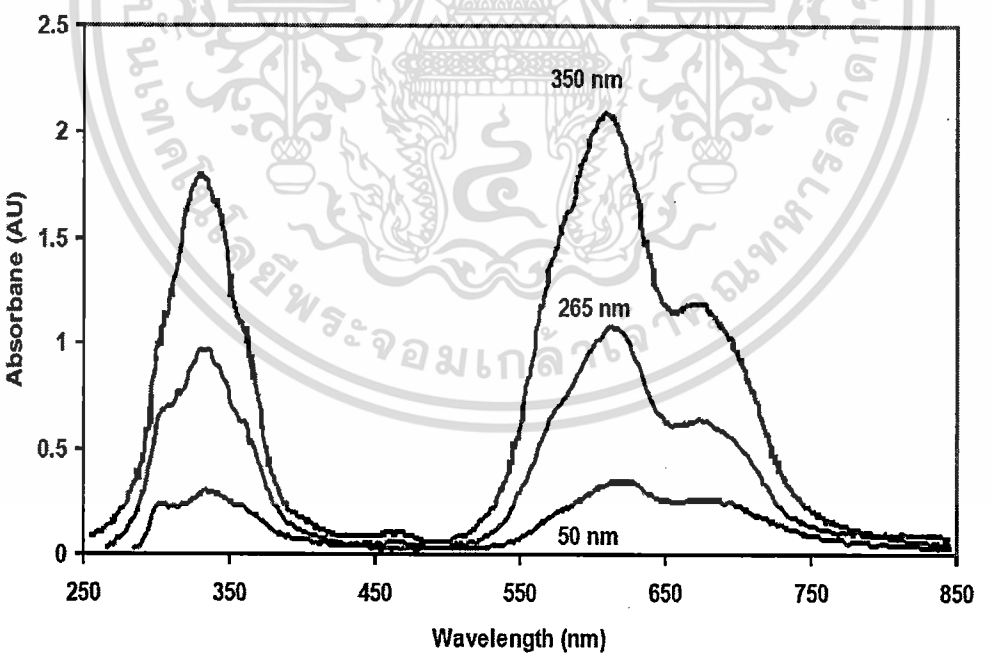
สารอินทรีย์ NiPc เป็นสารที่มีความสำคัญสารหนึ่งในจำพวกสารอินทรีย์ จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs และมีอะตอมของนิเกิลเป็นธาตุโลหะในโครงสร้างโมเลกุล โดยสารอินทรีย์ NiPc เป็นที่รู้จักกันมานานในฐานะสีย้อมที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอปัจจุบันสารชนิดนี้ได้กลายมาเป็นวัสดุที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทรานซิสเตอร์ฟิล์มบาง, ตัวเก็บข้อมูลทางแสง, เซนเซอร์ทางเคมี, แก๊สเซนเซอร์ เป็นต้น และข้อดีของสารอินทรีย์ NiPc คือมีการเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ง่าย โดยมีลักษณะเป็นสีน้ำเงิน มวลโมเลกุลมีค่าเท่ากับ 577.92 กรัมต่อโมล มีสูตรโครงสร้างทางเคมี $C_{32}H_{16}N_8Ni$ (มีโลหะนิเกิลอยู่ตรงกลาง) ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ดูดกลืน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานแสงได้มากสุดที่ความยาวคลื่น 629 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.27 และตารางที่ 2.2 [17]



รูปที่ 2.26 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ NiPc



รูปที่ 2.27 ช่วงการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์ NiPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์ NiPc, [17]

Common Name	**Nickel Phthalocyanine**
Energy level at LUMO	3.34 eV
Energy level at HOMO	5.28 eV
Energy Gap	1.94 eV[18]
Solubility in Water	Insoluble
Absorption Maximum	674 nm
Color	Dark Blue
Chemical formula	$C_{32}H_{16}N_8Ni$
Moleccular Weight	577.92 g/mol

2.5 หลักการระเหยสาร

กระบวนการระเหยสารตั้งต้นแล้วไปตกกระทบแล้วเกิดเป็นฟิล์มบนฐานรองรับที่ต้องการจะเป็นกระบวนการเตรียมฟิล์มบางที่ง่ายที่สุด โดยจะมีกระบวนการคือจะนำสารตั้งต้นที่ต้องการจะทำการระเหย ไม่ว่าจะเป็นของแข็งหรือของเหลว แล้วให้พลังงานความร้อนแก่สารดังกล่าวจนกลายเป็นไอ โดยกระบวนการดังกล่าวจะรวมทั้งกระบวนการที่ของแข็งเปลี่ยนรูปไปเป็นไอ (Sublimation) โดยตรง ซึ่งไอที่ได้จากการระเหยดังกล่าว จะมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิของแหล่งกำเนิดของการระเหยสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ 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 ซึ่งในการพิจารณาระบบของการเหยสาร สารจะเริ่มจากการพิจารณาสมการของ Clausius-Clapeyron เพื่อทำการคำนวณหาสถานะสมดุลของความดันไอของสาร และเรายังต้องพิจารณาอันตรกิริยาทางเทอร์โมไดนามิกส์ระหว่างเบ้าหลอมกับสารตั้งต้น ซึ่งจากการพิจารณาข้างต้นจะทำให้เราทราบสมดุลของสถานะไอของสารและอัตราส่วนการผสมของการเกิดเป็นฟิล์มบาง (Formation of stoichiomatric film) นอกจากนี้อันตรกิริยาทางเคมีระหว่างสารที่สถานะก๊าซกับพื้นผิวของวัสดุก็จะมีส่วนสำคัญในการพิจารณาผลการระเหยของฟิล์มบาง

2.5.1.1 เงื่อนไขสมดุลของการเปลี่ยนเฟสในระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยว [23]

การเปลี่ยนเฟสคือการที่เกิดเป็นฟิล์มบางบนพื้นผิวของฐานรองรับที่เป็นของแข็ง โดยระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยวคือระบบที่มีเฟสสองเฟสคือ α และ β อยู่ในสภาวะที่ระบบอยู่ในสถานะสมดุล ซึ่งจะมีอุณหภูมิของระบบที่ค่าอุณหภูมิค่าหนึ่ง ที่ให้ค่าความดันเป็นไปตามกฎเฟสของกิปปส์ (Gibbs phase rule) ซึ่งในเงื่อนไขดังกล่าวสารที่อยู่ในสถานะเฟส α คือสารที่อยู่ในสถานะของแข็งหรือของเหลวและในสถานะเฟส β คือสารที่อยู่ในสถานะไอ ซึ่งในระบบจะอยู่สถานะสมดุลคือจะไม่มีผลความต่างระหว่างอุณหภูมิภายในระบบ และค่าความดันภายในระบบจะมีค่าไม่แตกต่างกัน เราจะสมมติให้อะตอมของสาร สามารถเปลี่ยนเฟสจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งได้ ซึ่งเราจะพิจารณาเงื่อนไขของสภาวะสมดุลของกระบวนการดังกล่าวได้เป็นขั้นตอนต่อไปนี้

พลังงานอิสระทั้งหมดของกิปปส์ (Total Gibbs free energy) หรือ G ของระบบคือ

$$G = n^{\alpha}G^{\alpha} + n^{\beta}G^{\beta} \tag{2.17}$$

เมื่อ G^{α} และ G^{β} คือพลังงานอิสระของกิปปส์ต่อโมล (Gibbs free energy per mole) ของเฟส α และ β ตามลำดับ สำหรับ n^{α} และ n^{β} คือจำนวนโมลของเฟส α และ β เนื่องจากเรากำหนดให้ระบบที่พิจารณาว่าเป็นระบบปิดทำให้ผลรวมจำนวนโมลดังกล่าวมีค่าคงที่

$$n^{\alpha} + n^{\beta} = \text{constant} \tag{2.18}$$

และ

$$dn^{\alpha} + dn^{\beta} = 0 \tag{2.19}$$

ซึ่งจากสมการ 2.19 จะแสดงว่าผลของการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของอะตอมในระบบดังกล่าวจะทำให้ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเป็นศูนย์เสมอ ดังนั้นจะไม่มีการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของ

เอกสารนี้ ... ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำนวนโมลในระบบ ซึ่งผลทั้งหมดของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปปส์ (G) จะเท่ากับการเปลี่ยนแปลงจากจำนวนเล็กๆ ของเฟส α และ β ที่ค่าอุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะหาได้จากการหาอนุพันธ์ของสมการ 2.20

$$dG = dn^{\alpha}G^{\alpha} + dn^{\beta}G^{\beta} + n^{\alpha}dG^{\alpha} + n^{\beta}dG^{\beta} \tag{2.20}$$

จากความสัมพันธ์ของกิปปส์และดูเฮม (Gibbs-Duhem relationship) จะได้ว่าพลังงานอิสระของกิปปส์เป็นปริมาณเชิงกว้างสำหรับในแต่ละเฟส (Extensive quantity for each phase) ดังนั้นเราจะสามารถรวมเฟส α และ β ได้ตามความสัมพันธ์

$$0 = n^{\alpha}dG^{\alpha} + n^{\beta}dG^{\beta} \tag{2.21}$$

ดังนั้นโดยใช้สมการที่ 2.21 จะเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$dG = dn^{\alpha}G^{\alpha} + dn^{\beta}G^{\beta} = (G^{\alpha} - G^{\beta})dn^{\alpha} \tag{2.22}$$

ดังนั้นจะพบว่าพลังงานอิสระของกิปปส์จะมีค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขสมดุล ทำให้ได้ว่า

$$dG = 0 \tag{2.23}$$

และ

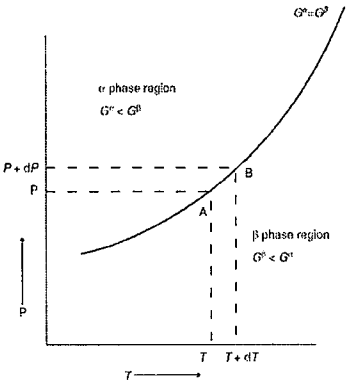
$$G^{\alpha} = G^{\beta} \tag{2.24}$$

ภายใต้เงื่อนไขสมดุล เมื่อเฟสทั้งสองอยู่ในสภาวะสมดุล ค่าอุณหภูมิจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ค่าความดันค่าหนึ่ง โดยค่าอุณหภูมิของระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เมื่อเฟสใดเฟสหนึ่งในระบบหายไปอย่างสมบูรณ์ (The phase completely disappears)

2.5.1.2 สมการของ Clausius-Clapeyron

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของระบบแบบองค์ประกอบเดียวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส

ดังนั้นพลังงานอิสระของ Gibbs ของระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยว จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ซึ่งเราจะสามารถเขียนเงื่อนไขสมดุลได้ในรูปสมการคือ

$$G^{\alpha}(T,P) = G^{\beta}(T,P) \tag{2.25}$$

ถ้าเราเขียนกราฟระหว่าง อุณหภูมิและความดันดังรูปที่ 2.28 จะได้ว่าสำหรับบริเวณที่เหนือกว่าเส้น $G^{\alpha}(T,P) < G^{\beta}(T,P)$ เฟส α จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบริเวณที่ต่ำกว่าเส้นดังกล่าว เฟส β จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบนเส้นกราฟนั้นจะเป็นจุดที่เฟสทั้งสองคือ α และ β จะเป็นเส้นที่แสดงว่าเฟสทั้งสองอยู่ในสภาวะสมดุลและมีค่าพลังงานอิสระของ Gibbs เท่ากัน ซึ่งจากรูปที่ 2.28 เราจะเรียก α ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำและเรียก β ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง

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

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

เมื่อทำการลบสมการ (2.26) ด้วยสมการ (2.25) เราจะได้ว่า

$$dG^{\alpha} = dG^{\beta} \tag{2.27}$$

แต่จากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$dG^{\alpha} = V^{\alpha}dP - S^{\alpha}dT = dG^{\beta} = V^{\beta}dP - S^{\beta}dt \tag{2.28}$$

ซึ่งจะสามารถเขียนในรูปอย่างง่ายได้เป็น

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

สมการข้างต้นจะเรียกว่าสมการ Clapeyron โดยที่

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในเอนทัลปี $\Delta H^{\alpha/\beta}$ จะแสดงว่าระบบเกิดการดูดกลืน $(\Delta H^{\alpha/\beta} > 0)$ หรือปลดปล่อยความร้อนออกมา $(\Delta H^{\alpha/\beta} < 0)$ เมื่อเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก α เป็น β 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

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

ซึ่งจากสมการ 2.31 เมื่อ α คือเฟสที่สารเกิดการกลั่นตัวซึ่งจะได้ว่า

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

โดยค่าด้านขวามือที่เป็นศูนย์ คือการที่ปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสสารในสถานะมาตรฐาน (Standard state) เช่น สารบริสุทธิ์ชนิดหนึ่งที่ความดันหนึ่งบรรยากาศและที่อุณหภูมิที่สนใจค่าหนึ่ง สำหรับสถานะไอที่เป็นไปตามกฎของก๊าซอุดมคติ ค่าเอนทัลปีจะเป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะเขียนได้เป็น

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

สำหรับค่าเอนโทรปีของก๊าซอุดมคติจะเป็นค่าที่ขึ้นกับความดันซึ่งเขียนได้เป็น

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

ในกรณีของก๊าซอุดมคติ ที่มีอุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง จากการใช้ความสัมพันธ์ของ Maxwell จะเขียนได้เป็น

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น

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

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

$$\Delta V^{\alpha/\beta} = V^{\beta}(T,P) - V^{\alpha}(T,P) \cong V^{\beta}(T,P) - V^{0,\alpha}(T,P=1\,atm) \tag{2.37}$$
$$\cong V^{\beta}(T,P)$$

ซึ่งปริมาตรของเฟสที่เกิดการกลั่นตัว จะมีขนาดที่น้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของเฟสที่เป็นไอ ทำให้สามารถละทิ้งได้ โดยปกติปริมาตรของก๊าซอุดมคติจำนวน 1 โมล ที่อุณหภูมิมาตรฐาน (273.16 K) และความดันมาตรฐาน (1.01325×10^5 Pa) คือ 22.41410 m^3/mol

เมื่อทำการแทนปริมาตรจากกฎของก๊าซอุดมคติ และการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีจากสมการ (2.36) และ (2.31) ดังนั้นจะได้สมการเป็น

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

เพราะฉะนั้น

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

เมื่อ

$$\Delta H^{\alpha/\beta} = H^{\beta}(T,P) - H^{\alpha}(T,P) \cong H^{0,\beta}(T,P=1atm) - H^{0,\alpha}(T,P=1atm) \tag{2.40}$$
$$= \Delta H^{0,\alpha/\beta}$$

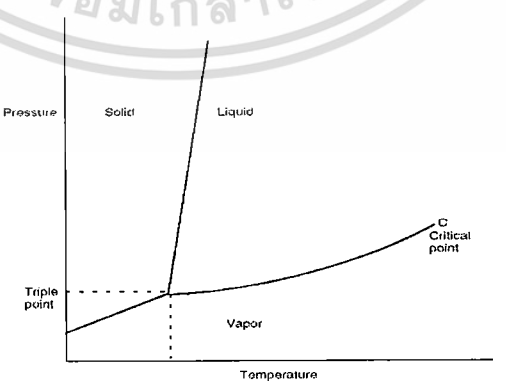
สมการที่ 2.40 คือสมการ Classius-Clapeyron ซึ่งสมการดังกล่าวจะอธิบายการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่งภายใต้เงื่อนไขที่กำหนด โดยจะละทิ้งผลของความดันที่ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี $\Delta H^{\alpha/\beta}$ ที่สัมพันธ์กับความดันบรรยากาศ

รูปที่ 2.29 แสดงเฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยว ในแกนนอนจะเป็นค่าอุณหภูมิและแกนตั้งเป็นค่าความดัน โดยค่าเอนทราปี (Enthalpy) ของการระเหยของแข็งจะมีค่ามากกว่าค่าเอนทราปีของการระเหยของของเหลว ดังนั้นความชันของเฟสไดอะแกรมระหว่างสถานะสมดุลระหว่างของแข็งจะมีค่ามากกว่าความชันของสถานะระหว่างของเหลวและไอ เนื่องด้วยผลต่างของปริมาตรของโมเลกุลระหว่างของแข็งและของเหลว จะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ทำให้ความชันของเส้นกราฟระหว่างความดันและอุณหภูมิจะมีค่าความชันมาก ดังนั้นเราจะสามารถแบ่งเฟสไดอะแกรมออกเป็นสามส่วนหลักๆ คือในบริเวณที่เป็นของแข็ง (Solid phase) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ในบริเวณที่เป็นของเหลว (Liquid phase) จะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

สำหรับการถ่ายเทความร้อนจากพลังงานความร้อนไปยังสสาร เริ่มจากการให้ความร้อนแก่วัสดุจนกระทั่งที่บริเวณผิวเกิดสถานะไอ แล้วอะตอมหรือโมเลกุลของสารจะเริ่มกลายเป็นสถานะไอ ซึ่งในการที่โมเลกุลของสารกลายเป็นไอแล้วหลุดออกจากพื้นผิวของวัสดุที่เป็นของแข็งหรือของเหลวนั้น จะมีอันตรกิริยาระหว่างแรงระหว่างโมเลกุล โดยจะต้องมีพลังงานจลน์ที่สอดคล้องกับความเร็วในแนวตั้งฉากของพื้นที่ทำการระเหยมากกว่าค่า $\Delta H^{\alpha/\beta}$ ซึ่งค่าพลังงานจลน์นี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้จำนวนโมเลกุลที่หลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของการกลายเป็นไอมีค่าเพิ่มขึ้น โดยพลังงานความร้อนที่ใส่เข้าไปเพื่อทำให้สารเกิดการระเหยนั้นจะเป็นพลังงานที่ทำให้สารร้อนขึ้นจนถึงจุดที่สารเปลี่ยนรูป ซึ่งจะเป็นจุดที่สารเปลี่ยนรูปเป็นไอได้ โดยพลังงานความร้อนที่ป้อนให้กับสารเพื่อให้เกิดการระเหยจะใช้สำหรับกระบวนการต่างๆ เช่น ใช้สำหรับการทำให้ตัววัสดุมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่วัสดุเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นไอ หรือใช้สำหรับค่าความร้อนแฝงสำหรับการเปลี่ยนรูปจากของเหลวที่เกิดการการกลั่นตัวของวัสดุไปยังรูปที่เป็นไอ และเป็นพลังงานที่ใช้ในกระบวนการอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องในการทำให้อะตอมกลายเป็นไอ [23]



รูปที่ 2.29 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.2 การระเหยสาร (Evaporation)

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

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

โดยอัตราของการที่อะตอมกลายเป็นก๊าซจะเขียนได้เป็น

$$\frac{dN}{dt} = J_v A \tag{2.42}$$

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

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

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

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

จะพบว่าในบริเวณที่ค่า J_v จะมีค่ามากกว่าศูนย์เมื่อค่า t เข้าใกล้ค่าอนันต์ ซึ่งบริเวณดังกล่าวจะเป็นจุดสมดุลนั่นเอง ดังนั้นในทางทฤษฎีเราจะต้องใช้เวลานานๆ เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล แต่ในทางปฏิบัติการเข้าสู่สภาวะสมดุลจะทำได้โดยการอาศัยความสัมพันธ์อย่างรวดเร็ว ซึ่งจะเขียนเป็นสมการคือ

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

ถ้าเราสมมติว่าฟลักซ์ของโมเลกุลที่ตกกระทบบนพื้นผิวคือ

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

เมื่อ J_I คือฟลักซ์ของโมเลกุล ที่จะมีค่าขึ้นอยู่กับความดัน สำหรับในระบบสมดุลแล้วจะแทนค่าความดันด้วย P_E ซึ่งจะมีค่าเป็น

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ระหว่างเงื่อนไขของการระเหยที่สุญญากาศและอยู่ในสภาวะสมดุลนั้น ถ้าเราสมมติว่าโมเลกุลที่มาตกกระทบเกิดการกลั่นตัว เราจะสามารถเขียนฟลักซ์ของการกลายเป็นไอได้เป็น

$$J_v(\max) = J_{eq} - J_1 = (P_E - P)(2\pi m k_B T)^{-1/2} \tag{2.48}$$

จากความสัมพันธ์ข้างต้น จะแสดงให้เห็นถึงค่าอัตราการระเหยที่เป็นไปได้มากที่สุด (Maximum possible evaporation rate) ซึ่งจะเป็นค่ามากที่สุดที่โมเลกุลสามารถเกิดการกลั่นตัวที่บริเวณพื้นผิวที่ฟลักซ์ของการระเหยไปตกกระทบ โดยค่า P คือความดันไอที่ค่าอุณหภูมิบนพื้นผิว ซึ่งจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับการทดลอง เพราะฉะนั้นการระเหยสารตั้งต้นที่ไม่ว่าจะเป็นของแข็งหรือของเหลวจะมีค่าเฉพาะในการระเหยได้ โดยจะมีค่าไม่เกินค่าอัตราการระเหยมากสุดที่อุณหภูมิค่าหนึ่งๆ โดยจะไม่คำนึงถึงจำนวนความร้อนจากแหล่งอื่นๆ ในระบบ นอกจากนั้นความดัน Hydrostatic ของสารที่กำลังระเหยในสถานะก๊าซจะมีค่าน้อยมากในการระเหยในระบบสุญญากาศทำให้สามารถละทิ้งได้

ในปี ค.ศ. 1915 Knudsen [26] ได้ทำการทดลองพบว่าความดันที่คำนวณได้จากการวัดน้ำหนักที่สูญเสียไปมีค่าน้อยกว่าค่าความดันที่วัดภายใต้สภาวะสมดุล หลังจากนั้นจึงได้นำเสนอว่าค่า Vaporization coefficient (α_v) ซึ่งตัวแปรที่เกิดจากการที่โมเลกุลบางส่วนไปกระทบกับผนังหรือพื้นผิวของระบบแล้วเกิดการสะท้อนออกมา โดยค่า α_v จะเป็นอัตราส่วนระหว่างอัตราการระเหยที่วัดได้กับอัตราการระเหยมากสุดที่คำนวณได้จากทฤษฎีจลน์ของก๊าซ และสมดุลของค่าความดันไอของตัววัสดุ ดังนั้นฟลักซ์ของการกลายเป็นไอ J_v จะมีค่าเป็น

$$J_v = \alpha_v (P_E - P)(2\pi m k_B T)^{-1/2} \tag{2.49}$$

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

จากสมการเราจะสามารถหาค่า α_v ได้โดยจะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ในงานวิจัยที่ได้ผ่านมาได้มีการหาค่า α_v เช่นในงานวิจัยของ Hirth และ Pound , Searcy, Heist และ He สำหรับการคำนวณหาค่า α_v นั้น จะต้องใช้สมมติฐานของกลไกสำหรับการระเหยและลักษณะธรรมชาติของโครงสร้างทางอะตอมของสารตั้งต้นที่ระเหย

เอกสารนี้สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สิ่งหนึ่งที่จะเป็นตัวที่ใช้ระบุในการระเหยสารคือค่าความไวของอัตราการระเหย ซึ่งเราจะสามารถเขียนสมการ 2.49 ให้อยู่ในรูปใหม่ได้เป็น

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

ดังนั้นเราจะสามารถเขียนสมการ Clausius-Clapeyron ได้ในรูปใหม่เป็น

$$\ln P_E = C - \frac{B}{T} \tag{2.51}$$

เมื่อ

$$B \equiv \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{R} \tag{2.52}$$

และ C คือค่าคงที่ ซึ่งเราจะได้สมการอนุพันธ์คือ

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

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

2.5.2.1 การแพร่ซึม

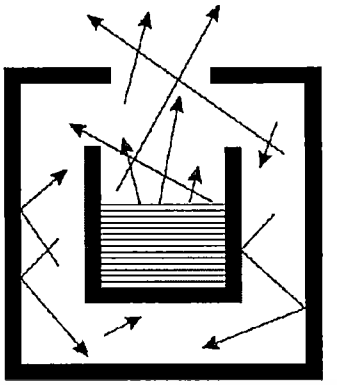
ถ้าเราพิจารณาปรากฏการณ์ที่โมเลกุลเกิดการไหลจากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่ง โดยในภาชนะบรรจุที่มีก๊าซบรรจุอยู่โดยมีอุณหภูมิเป็น T ในสภาวะสมดุล ถ้ามีหลุมเล็กๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น d เป็นหลุมที่ยอมให้โมเลกุลของก๊าซบางส่วนหลุดออกไปจากภาชนะบรรจุ ซึ่งถ้าการที่โมเลกุลหลุดออกไปนั้นเป็นสภาวะที่สมดุลของก๊าซ ขนาด d จะต้องมีขนาดเล็กๆ ทำให้เมื่อโมเลกุลระเหยแล้วหลุดออกจากภาชนะบรรจุไปสู่บรรยากาศที่เป็นสุญญากาศภายนอกแล้วจะไม่เกิดการชนกับโมเลกุลใดๆ โดยโมเลกุลจะใช้เวลาเท่ากับ d/u เพื่อออกไปจากหลุมดังกล่าว และเวลาที่ใช้ในการชนแต่ละครั้งจะมีค่าในระดับ λ/u เมื่อ λ คือ mean free path ดังนั้นในการที่จะทำให้โมเลกุลในสถานะก๊าซออกจากภาชนะบรรจุในเงื่อนไขของสภาวะสมดุลเราต้องกำหนดว่า

$$\frac{d}{\bar{u}} << \frac{l}{\bar{u}} \tag{2.54}$$

เมื่อ $d << l$

ดังนั้นการแพร่ซึม คือ การปลดปล่อยโมเลกุลของสารนั้นๆ ในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิดโดยที่ไม่มีการรบกวนเงื่อนไขของสภาวะสมดุลของระบบที่สารนั้นบรรจุอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.35 โดยที่ฟลักซ์ของโมเลกุลจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับมุม θ [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.30 กลไกการระเหยแบบการแพร่ซึม

2.5.2.2 ลักษณะการกระจายของไอจากแหล่งระเหยสาร

ฟิล์มบางที่ถูกเตรียมโดยกระบวนการระเหยสารนั้น จะต้องมีการหาความหนาของฟิล์มที่เกิดขึ้นบนฐานรองรับ ซึ่งการที่จะทราบค่าดังกล่าวได้นั้น จำเป็นจะต้องทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างแหล่งระเหยสารกับรูปทรงของพื้นผิวที่จะทำการปลูกฟิล์ม ซึ่งค่าความหนาของฟิล์มที่ปลูกจะเป็นตัวบ่งบอกถึงค่ามุมที่ขึ้นกับค่าฟลักซ์ของระบบระเหยสารที่มาตกกระทบ สำหรับการระเหยที่เราพิจารณาว่าไม่มีการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซกันเองและไม่มีการชนกันระหว่างไอของโมเลกุลกับภาชนะบรรจุ เราจะได้ฟังก์ชันของการปลูกเป็นฟังก์ชัน Cosine ที่จะบอกถึงจำนวนที่สารที่ถูกระเหยไปตกกระทบกับฐานรองรับ

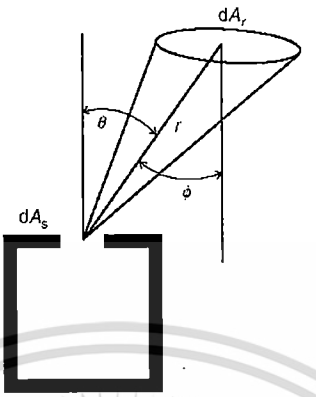
พิจารณาขนาดของช่องเปิดในแหล่งระเหยสารว่ามีขนาดเป็น dA_s ดังแสดงในรูปที่ 2.31 ซึ่งจะเป็นช่องทางเดียวที่โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ในการระเหยสาร จากกฎของ Knudsen cosine law ของการระเหยสาร มวลฟลักซ์ของโมเลกุลที่ทำการระเหยที่ระยะทาง r จากแหล่งระเหยสารจะมีค่าคือ $cos\theta/r^2$ เมื่อ θ คือมุมระหว่างแกนปกติของ dA_s กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย สำหรับพื้นที่ dA_r จะเป็น Projected area กับเส้นปกติของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย โดยมีค่ามุมตันคือ $d\Omega = dA_s/r^2$ ถ้ากำหนดให้ ϕ คือมุมที่เกิดจากเส้นปกติของ dA_r กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย จะทำให้สามารถหาค่าอัตราส่วนของพื้นที่ที่ Projected ต่อพื้นที่ได้รับคือ $d\alpha$ โดยจะมีค่าเป็น

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



รูปที่ 2.31 ลักษณะของการระเหยสารและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ

โดยมวลของสารที่ทำการระเหยที่ไปตกลงบนฐานรองรับจะมีค่าคือ

$$dG = Gd\alpha \tag{2.56}$$

เมื่อ G คือมวลของฟลักซ์ของสารระเหยทั้งหมด

ถ้าสมมติว่าพื้นที่ผิวของฐานรองรับ มีลักษณะเป็นแผ่นราบที่ขนานไปกับพื้นผิวของแหล่งระเหยสารที่ระยะทาง h ดังแสดงในรูปที่ 2.37ก จะได้ว่า $\phi = 1$ และ $K=1/\pi$ และถ้าพื้นผิวที่ได้รับสารที่ระเหยมาตกกระทบคือ d_{so} เมื่อทิศทางของเส้นปกติของแหล่งกำเนิดมาบรรจบกับพื้นที่ดังกล่าว จะทำให้เราสามารถหาค่าฟลักซ์ของมวลที่เป็นฟังก์ชันของแกน x ได้

โดยถ้า $x = 0$ ($\phi = 0$) จะได้ว่า

$$dG = Gd\alpha \tag{2.57}$$

และที่ตำแหน่งใดตามแนวแกน x จะได้ว่า

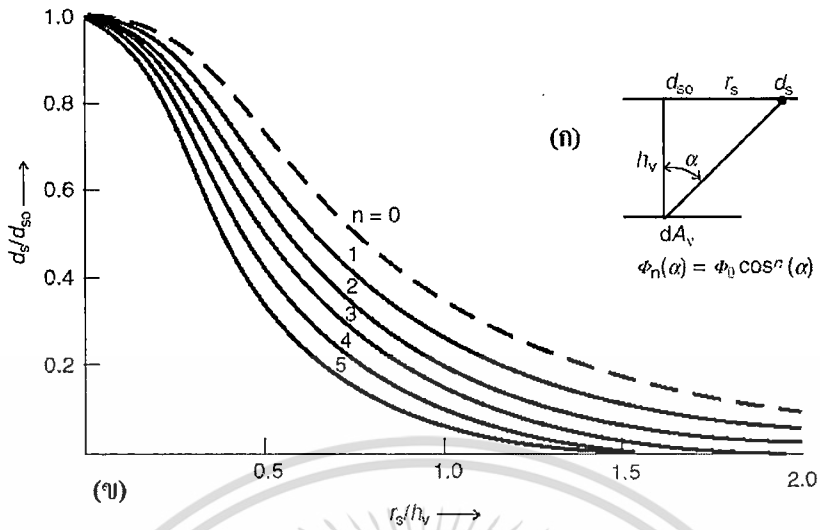
$$dG = \frac{m}{\pi}\frac{\cos^2\theta}{r^2}dA_r = \frac{mh^2}{\pi(h^2+x^2)}dA_r \tag{2.58}$$

ถ้าสมมติว่ามวลของฟลักซ์ของสารระเหยมีค่าสัมประสิทธิ์ Sticking เป็นหนึ่งแล้วจะทำให้ได้ว่า

$$dz = \frac{dG}{\rho dA_r} \tag{2.59}$$

เมื่อ ρ คือความหนาแน่นของฟิล์ม และค่าความหนาของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงตามตำแหน่งในแนวแกน x จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.32ข

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.32 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม (ข) ความหนาสัมพัทธ์ d_s/d_{so} บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดการระเหยสาร

ซึ่งรูปทรงของการระเหยที่แตกต่างกัน จะทำให้ได้ฟลักซ์ของการระเหยที่แตกต่างกันด้วย และนอกจากนั้นแหล่งระเหยและฐานรองรับวางอยู่ในลักษณะที่เป็นวงจร จะทำให้ค่าฟลักซ์ของการระเหยมีค่าที่ไม่ขึ้นกับมุมในการระเหย สำหรับในบางระบบอาจจะเกิดปัญหาเรื่องของความเรียบของฟิล์มบางที่ไม่สม่ำเสมอกัน ซึ่งอาจจะแก้ปัญหาได้ด้วยการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่สูงขึ้น [23]

2.5.2.3 การเคลื่อนของอะตอมที่ถูกดูดซับที่บริเวณผิวของฐานรองรับ

กระบวนการทางจลน์ศาสตร์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของฐานรองรับ เมื่อมีฟลักซ์ของสารระเหยมาตกกระทบ จะขึ้นอยู่กับอัตราที่เกิดการถ่ายเทมวลจากไอของสารระเหยไปยังฐานรองรับ ซึ่งกระบวนการถ่ายเทดังกล่าวจะกระทำโดยการแพร่ของอะตอมที่บริเวณพื้นผิวของฐานรองรับ โดยเราจะเรียกอะตอมที่แพร่ดังกล่าวว่า Adatoms โดยการแพร่ดังกล่าวจะทำเกิดลักษณะของฟิล์มบางเกิดขึ้น

อะตอมที่ไปตกกระทบพื้นผิวของฐานรองรับจะถูกดูดซับด้วยฐานรองรับ ซึ่งค่าเวลาเฉลี่ยที่ Adatom จะไปตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับคือ τ_s ซึ่งจะมีค่าที่ขึ้นอยู่กับการดูดกลืนพลังงานอิสระ

$$\tau_s = \frac{1}{\nu_{s\perp}} \exp\left(\frac{\Delta G_{des}}{k_B T}\right) \tag{2.60}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

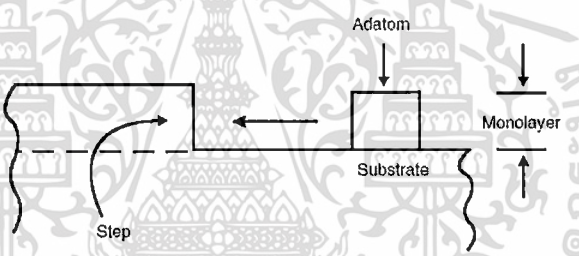
เมื่อ v_s คือความถี่ของการสั่นของ Adatom ที่ตั้งฉากกับพื้นผิว ซึ่งโดยปกติจะมีค่าในระดับ 10^{13} s^{-1} กระบวนการดูดกลืนอะตอมดังกล่าวจะเป็นกระบวนการ Exothermic โดยความร้อนจะถูกปลดปล่อยออกมาสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก ในระหว่างเวลา τ_s อะตอม Adatom จะเคลื่อนที่จากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่งโดยการแพร่ ความถี่ที่อะตอมเกิดการแพร่นั้นคือ ν_{diff} จะมีค่าเป็น

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

เมื่อ $\nu_{s\|}$ คือความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัสกับพื้นผิวของฐานรองรับ ΔG_s คือพลังงานกระตุ้นสำหรับการแพร่ที่พื้นผิว และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของพื้นผิว (Surface diffusion coefficient) คือ [23]

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

เมื่อ a คือระยะทางที่ใช้ในการเดินทางจากบริเวณใกล้เคียง และ $\nu_{s\|}$ คือความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัส ดังแสดงในรูปที่ 2.33



รูปที่ 2.33 การแพร่ของอะตอมบนพื้นผิวของฐานรองรับ

2.5.3 กลไกของการเกิดฟิล์มบาง

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

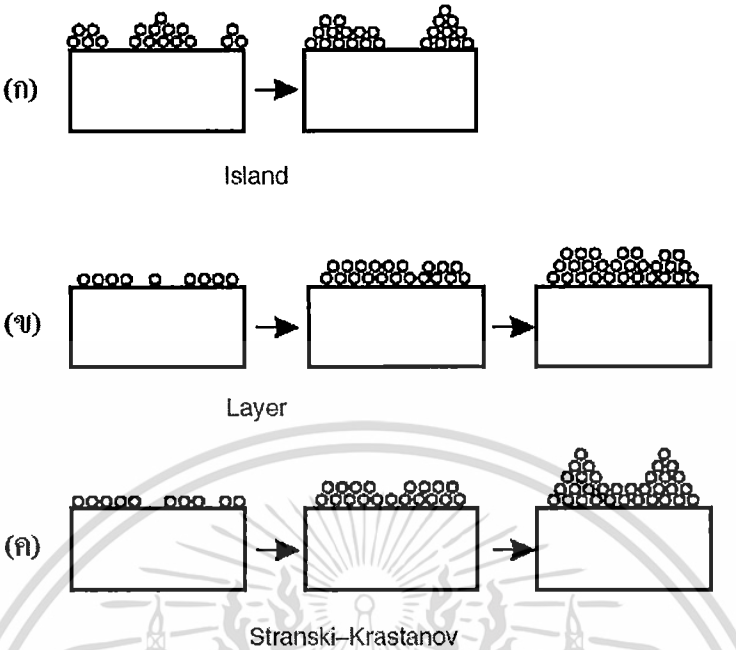
-แบบ Volmer-Weber

- แบบ Frank-Van der Merwe

- แบบ Stranski-Krastanov

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยรูปแบบการปลูกฟิล์มบางทั้งสามแบบจะแสดงในรูปที่ 2.34[23]



รูปที่ 2.34 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island (ข) Frank-Van der Merwe หรือ Layer และ (ค) Stranski-Krastanov

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Volmer-Weber นั้นจะทำให้ได้ลักษณะของผลึกบนฐานรองรับแบบสามมิติ โดยที่บนฐานรองรับนั้นจะไม่มีการเกิดเฟสที่เกิดการกลั่นตัว (Condensed phase) ขึ้นเลย การนิวคลีเอชันของฟิล์มจะปรากฏในรูปของนิวเครียสหลายตัวบนผิวของฐานรองรับ การเกิดลักษณะเช่นนี้จะเกิดจนกระทั่งมีการนิวคลีเอชันอื่นๆของฟิล์มบางมาทับถมจนกลายเป็นฟิล์มบางที่มีความต่อเนื่องกันไป (Continuous film)

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Frank และ Van der Merwe ในนิวคลีเอชันแบบนี้จะเริ่มเกิดชั้นเกาะแบบโมโนเลเยอร์ (Monolayer island) ของสารที่ทำการปลูก โดยท้ายที่สุดชั้นโมโนเลเยอร์ดังกล่าวก็จะต่อเนื่องกันไปตลอด ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะทำซ้ำกันไปแบบชั้นต่อชั้นไปเรื่อยๆ โดยการปลูกฟิล์มแบบนี้ แรงอันตรกิริยาระหว่างฐานรองรับกับอะตอมในแต่ละชั้นจะมีค่าแรงกว่าแรงระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน การปลูกแบบชั้นต่อชั้นนี้อาจจะมีข้อจำกัดเนื่องจากแรงยืดหยุ่นระหว่างรอยต่อของของแข็งกับของแข็ง

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Stransky และ Krastanov จะเป็นรูปแบบการปลูกฟิล์มที่รวมการปลูกฟิล์มแบบชั้นต่อชั้นและการปลูกฟิล์มแบบการเกิดนิวคลีเอชันแบบสามมิติ ในการปลูกฟิล์มแบบนี้จะเกิดการนิวคลีเอชันและการปลูกฟิล์มแบบชั้นต่อชั้นพร้อมกัน ดังนั้นจะทำให้มีจำนวนของโมโนเลเยอร์สามารถปลูกขึ้นมาได้ก่อนและตามด้วยการเกิดนิวคลีเอชันต่อมา ซึ่งในการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปลูกชนิดนี้จะต้องพิจารณาค่าการไม่เข้ากันของโครงผลึก (Lattice mismatch) ระหว่างฐานรองรับและฟิล์มที่ทำการปลูก นอกจากนั้นความสมดุลหรือการหมุนของผลึกก็เป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาด้วย [23]

สำหรับเงื่อนไขที่สภาวะสมดุล เมื่อโมเลกุลในเฟสก๊าซไปตกกระทบฐานรองรับเกิดเป็นฟิล์มจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปป์เป็นไปตามสมการคือ

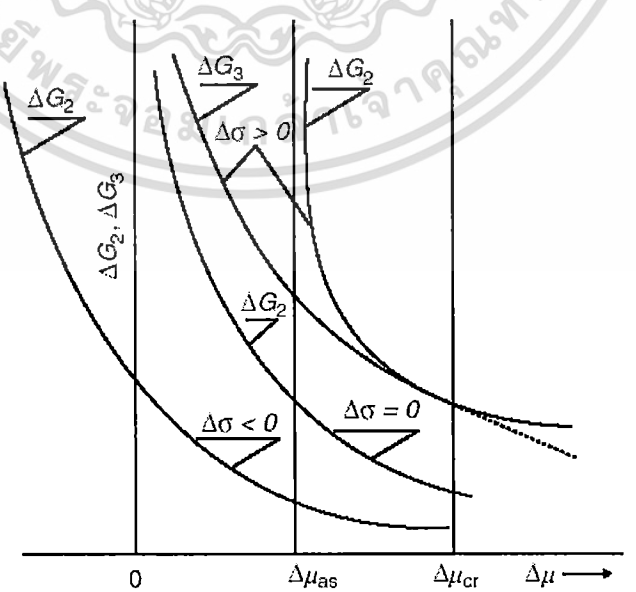
$$\Delta G = n\Delta\mu = nk_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \tag{2.63}$$

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

$$\text{layer growth}: \gamma_s \geq \gamma_F + \gamma_{S/F} + Ck_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \tag{2.64}$$

$$\text{island growth}: \gamma_s \leq \gamma_F + \gamma_{S/F} + Ck_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

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



รูปที่ 2.35 กราฟแสดงเงื่อนไขสมดุลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.4 การปลูกผลึกของของแข็ง

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

$$dA = 0 \qquad \text{and} \qquad dV = 0 \tag{2.65}$$

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงในพลังงานอิสระของ Helmholtz เราจะได้เงื่อนไขสมดุลคือ

$$dA = 0 = -P_v dV_v - P_c dV_c + \sum_n \gamma_n d\sum_n \tag{2.66}$$

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

$$V = V_c + V_v = \text{constant} \tag{2.67}$$

ดังนั้น

$$dV_v = -dV_c \tag{2.68}$$

ทำให้ได้ว่า

$$-(P_c - P_v)dV_c + \sum_n \gamma_n d\sum_n = 0 \tag{2.69}$$

ซึ่งผลึกอาจจะพิจารณาได้ว่าประกอบด้วยผลึกรูปทรงปิรามิดขนาดเล็กในแต่ละหน้าของผลึก ดังนั้นขนาดของผลึกตามรูปที่ 2.41 จะสามารถเขียนได้เป็น [23]

$$V_c = \frac{1}{3}\sum_n h_n \sum_n \tag{2.70}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ h_n คือจุดสูงสุดของปิรามิด ทำให้ได้ว่า

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

ในการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจะมีค่าความแม่นยำในระดับกำลังสอง ซึ่งจะเท่ากับการเลื่อนไปของพื้นผิว $\sum_n$ ดังนั้น

$$dV_c = \sum_n \sum_n dh_n \tag{2.72}$$

ดังนั้น

$$dV_c = \frac{1}{2}\sum_n h_n d\sum_n \tag{2.73}$$

สำหรับเงื่อนไขสมดุลคือ

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

โดยที่การเปลี่ยนแปลงของ $d\sum_n$ จะเป็นค่าเป็นอิสระไม่ขึ้นกับค่าใด ทำให้ได้ว่า

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

หรือ

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

สำหรับพจน์ด้านซ้ายมือของสมการข้างต้นนั้นจะเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับการเรียงตัวของผลึก ดังนั้นที่สภาวะสมดุลจะได้ว่า

$$\frac{\gamma_n}{h_n} = \text{constant} \tag{2.77}$$

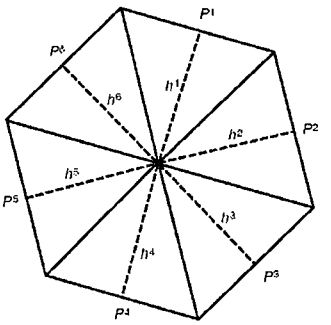
จะพบว่ารูปทรงของผลึกภายใต้สภาวะสมดุลนั้น จะมีระยะทางจากหน้าผลึกไปจนถึงจุดภายในผลึกที่แปรผันกับพลังงานพื้นผิวเฉพาะของหน้าผลึก ซึ่งจะเรียกว่ากฎของ Wulff และกฎดังกล่าวจะสอดคล้องกับทฤษฎี Gibbs-Curie-Wulff ดังความสัมพันธ์คือ

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

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

เมื่อ V_c คือปริมาตรโมลของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.36 ปริมาตรของผลึกที่มีขอบเขตเป็นระนาบของผลึกแต่ละหน้า

ขั้นตอนแรกสำหรับการเปลี่ยนรูปนั้น ไอจากสถานะอิ่มตัวยิ่งยวดไปสู่สถานะที่เสถียรบนฐานรองรับ 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 เหล่านั้นว่าคลัสเตอร์ (Cluster)

กิปป์ได้สังเกตการณ์สร้างเฟสใหม่ของฟิล์มบางที่ต้องอาศัยคลัสเตอร์เล็กๆในระบบ โดยคลัสเตอร์เหล่านี้จะพิจารณาว่าเป็นตัว Precursor สำหรับการก่อตัวของฟิล์มบนฐานรองรับจากไอของสารระเหย เมื่อคัสเตอร์มีขนาดเล็กจะทำให้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ต่อปริมาตรมีค่ามาก ซึ่งกิปป์ได้อธิบายสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของคลัสเตอร์เหล่านี้ในรูปของ ปริมาณทางเทอร์โม-ไดนามิกส์ เช่น พลังงานอิสระของพื้นผิว พลังงานอิสระของกิปป์ เป็นต้น ซึ่งเราจะเรียกการอธิบายที่ใช้ปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ดังกล่าวว่า Capillary approximation หรือ Classical theory of nucleation

พิจารณากรณีที่ไอเกิดการควบแน่นกลายเป็นของแข็ง ค่าศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสถานะเริ่มต้นที่อุณหภูมิคงที่ T และความดัน P คือ

$$G_1 = n_v \mu_v \tag{2.79}$$

ซึ่งคลัสเตอร์ของของแข็งจะมีค่าศักย์เคมี μ_v จะถูกสร้างจากโมเลกุลจำนวน n ของไอของสารระเหย และค่าศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบไอของแข็งจะเขียนได้เป็น

$$G_2 = (n_v - n_1)\mu_v + n_1\mu_s + a_1 r^2 \gamma_{V-C} + a_2 r^2 \gamma_{S-C} - a_2 r^2 \gamma_{S-V} \tag{2.80}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ $\gamma_{v\text{-}c}$ คือพลังงานอิสระที่เป็นบวกที่ใช้ประกอบกับการก่อรูปของพื้นผิวใหม่ระหว่างสถานะกลั่นตัวกับสถานะไอ , $\gamma_{s\text{-}c}$ คือพลังงานอิสระที่อาจจะเป็นบวกหรือลบ โดยจะเป็นพลังงานอิสระพื้นผิวของสถานะกลั่นตัวกับฐานรองรับ และ $\gamma_{s\text{-}v}$ คือพลังงานอิสระของพื้นผิวฐานรองรับที่ไม่ปรากฏออกมาโดยจะเป็นพลังงานระหว่างสถานะไอกับฐานรองรับ ดังแสดงในรูปที่ 2.37 สำหรับพลังงานอิสระรวมของกิปป์จะมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อโมเลกุล n_1 ของสถานะไอเปลี่ยนเป็นโมเลกุล n_1 ในสถานะของแข็งโดยจะมีค่าคือ $G_2 - G_1 = \Delta G$ และ

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{V\text{-}C} + a_2 r^2 \gamma_{S\text{-}C} - a_2 r^2 \gamma_{S\text{-}V} \tag{2.81}$$

เมื่อ

$$-n_1(\mu_V - \mu_S) \equiv -\frac{1}{\Omega}\Delta G_V \tag{2.82}$$

และ

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

โดยที่ Ω คือปริมาตรโมเลกุล , P_e คือความดันที่สถานะสมดุล , P คือความดันอิ่มตัวยิ่งยวด และ γ คือพลังงานพื้นผิวที่มีค่าเป็นอิสระต่อรูปทรงความโค้งของคลัสเตอร์ ซึ่งพื้นที่ที่ถูกไอตกกระทบคือ a_1r^2 และพื้นที่รวมทั้งหมดคือ a_2r^2 ค่าพลังงานอิสระของกิปป์ที่จะถูกใช้สำหรับสร้างฟิล์มนั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของนิวเคลียสและค่ามากที่สุดของ ΔG_c ที่ค่าขนาดวิกฤต r_c ซึ่งเราจะสามารถหาขนาดวิกฤตได้จากสมการ

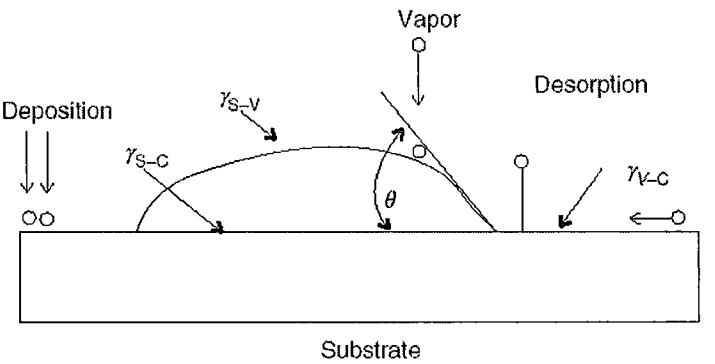
$$r_c = -\frac{2a_1\gamma_{V\text{-}C} + a_2\gamma_{S\text{-}C} - a_{2\gamma_{S\text{-}V}}}{3a_3\Delta G_V} \tag{2.84}$$

และเมื่อทำการแทน สมการ 2.84 ลงในสมการ 2.81 จะได้ว่า

$$\Delta G_c = \frac{4(a_1\gamma_{V\text{-}C} + a_2\gamma_{S\text{-}C} - a_{2\gamma_{S\text{-}V}})^3}{27a_3^3\Delta G_V^2} = \frac{1}{3}4\pi r_c^2\gamma_{S\text{-}V} \tag{2.85}$$

โดย ΔG_c คือค่าวิกฤตของพลังงานอิสระของกิปป์ โดยจะเป็นความสูงของกำแพงพลังงานที่มีการควบแน่นปรากฏอยู่ ซึ่งกิปป์ได้บอกไว้ว่าค่าวิกฤตของพลังงานอิสระของกิปป์ที่ใช้ในการก่อตัวของนิวเคลียสจะเท่ากับหนึ่งส่วนสามเท่าของพลังงานพื้นผิวของเฟสใหม่ที่เกิดขึ้น ซึ่งค่า ΔG_c จะมีค่าแปรผกผันกับกำลังสองของค่าการอิ่มตัวยิ่งยวด ΔG_v โดยค่า ΔG_v จะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ที่จุดใกล้เงื่อนไขสมดุลสำหรับเฟสสองเฟส ดังนั้นค่า ΔG_c จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใดที่จุดเงื่อนไขสมดุล [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.37 การเกิดนิวคลีเอชันบนฐานรองรับ

2.5.5 ทฤษฎีพื้นฐานของผลึกที่ใช้เป็นตัววัดความหนาของฟิล์มบาง

ผลึก (Crystal) เป็นสารประกอบซิลิกอนไดออกไซด์ [28] มีรูปผลึกเป็นแบบ Hexagonal เมื่อนำไปใช้งานจะต้องตัดผลึกเป็นแผ่นบางๆ มีโลหะฉาบอยู่ทั้งสองด้านเชื่อมต่อมายังขั้วต่อภายนอกทั้งสองขั้ว การทำงานของคริสตอลอาศัยคุณสมบัติพิเศษที่ว่า เมื่อใส่แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วต่อทั้งสอง สนามไฟฟ้าอันเนื่องจากแรงดันไฟฟ้านี้ จะทำให้เกิดแรงต่อประจุในโครงสร้างของผลึก ทำให้ผลึกมีการเปลี่ยนรูป ในทางตรงกันข้ามถ้ามีแรงกลทำให้ผลึกเปลี่ยนรูป จะทำให้ประจุมีการกระจายไม่สม่ำเสมอ ทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสอง

ในการใช้งานนั้น จะป้อนแรงดันไฟฟ้าที่เป็นรูปคลื่นไปที่ขั้วทั้งสองของผลึกซึ่งจะทำให้ผลึกนี้สั่น จึงเกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสองของผลึก ออกมาต้านกับแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้ตัวมัน แต่จะมีความถี่ค่าหนึ่งของแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่ผลึก ไปทำให้ผลึกสั่นด้วยความถี่เท่ากันทำให้รูปคลื่นไฟฟ้าที่ได้มีแรงดันไฟฟ้าเสริมกันพอดี 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] ได้ทำการศึกษาโดยตัดผลึกควอรตซ์ให้เป็นแผ่นบางๆแล้วใส่สนามไฟฟ้าเข้าไป ผลึกจะออสซิเลต (Oscillate) ด้วยความถี่รีโซแนนซ์ค่าหนึ่ง ซึ่งจะแปรผกผันกับความหนาของแผ่นผลึก d_q ตามสมการ

$$f = \frac{C_t}{2d_q} \tag{2.86}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ f คือ ความถี่รีโซแนนซ์

C_t คือ การแพร่กระจายความเร็วของคลื่นยืดหยุ่นในทิศทางของความหนา

ซึ่ง
$$C_t = \sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \tag{2.87}$$

โดยที่ C คือ ค่าคงที่ของการยืดยุ่นของ Shear

ρ_q คือ ความหนาแน่นของผลึก

จากสมการ 2.86 และ 2.87 จะได้

$$f = \frac{1}{2d_q}\sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \tag{2.88}$$

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

ดังนั้นค่าความถี่รีโซแนนซ์จะมีรูปสมการเป็น

$$f = \frac{N}{d_q} \tag{2.89}$$

ถ้ามีมวลมาเกาะบนผลึก Δm ความถี่ผลึกจะเปลี่ยนไปเป็น

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

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

พบว่า
$$\Delta d_q = \frac{\Delta m}{\rho_q.A} \tag{2.91}$$

แทนค่า 2.89 และ 2.91 ลงในสมการ 2.90 จะได้

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

โดยที่ K ขึ้นอยู่กับการกระจายของสารที่ระเหย โดยปกติมีค่าเท่ากับ 1

A เป็นพื้นที่ผิวทั้งหมดของแผ่นผลึก

ถ้ากำหนดค่า
$$C_f = \frac{f^2}{N.\rho_q} = \frac{N}{\rho_q d_q^2} \tag{2.93}$$

โดยที่ C_f เรียกว่า ความไวของ Mass-determination ของผลึก

แทนค่าสมการ 2.93 ลงใน 2.92 จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta f = -\frac{KC_f \Delta m}{A} \tag{2.94}$$

สมการนี้บ่งบอกให้ทราบว่า Δf แปรตาม Δm เครื่องหมายลบหมายถึง ความถี่ลดลงเมื่อมวลเพิ่มขึ้น ซึ่งมวลที่เพิ่มขึ้นมากหรือน้อยขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้เผาสารให้ระเหยขึ้นไปเกาะบนผลึก

2.5.6 หลักการวัดความหนาฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัววัดความหนา

ความหนาของแผ่นฟิล์มพิจารณาได้จากอัตราการระเหย (Evaporation Rate) หรืออัตราการเกาะติดบนแผ่นรองรับ (Substrate) ซึ่งเป็นไปตามสมการของ เฮิรตซ์-ครุดเสน (Hertz-Krudsen equation)[28] ซึ่งใช้ทฤษฎีจลน์ของก๊าซ (Kinetic gas theory) มาอธิบาย โดยที่อัตราของจำนวนโมเลกุลที่เกาะติดพื้นผิวของแผ่นรองรับเป็นไปตามสมการที่ 2.95

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty . dt} = \frac{P^* - P}{\sqrt{2mkT}} \tag{2.95}$$

เมื่อ dN_∞ คือ จำนวนโมเลกุลที่ระเหยออกจากพื้นที่ผิว A_q 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 แต่ในทางปฏิบัติการเกาะติดไม่ได้เกิดขึ้นเนื่องมาจากโมเลกุลของสารทุกตัว จะมีเพียงส่วนหนึ่งเท่านั้น ถ้าให้สัมประสิทธิ์ของจำนวนโมเลกุลของสารที่เกาะติดจริงต่อจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของสารที่ระเหยเป็น ∞_V จะได้ตามสมการที่ 2.96 ดังนี้

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} = \frac{\infty_V}{\sqrt{2\pi mkT}} . \left(P^*\right) \tag{2.96}$$

จากสมการที่ 2.96 ได้ประยุกต์ใช้ในการหาอัตราการกระทบของการระเหยสารจากจุดใดๆ พบว่าถ้า Γ เป็นค่าอัตราการระเหยของมวล จะได้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.97

$$\Gamma = m\left(\frac{dN_\infty}{A_\infty dt}\right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} . \left(P^*\right) \tag{2.97}$$

สมการที่ 2.97 สามารถเขียนใหม่เป็น

$$\Gamma = 5.834x10^{-2}\left(\sqrt{\frac{m}{T}}\right) . P^* \tag{2.98}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าให้ m_t เป็นมวลทั้งหมดในการระเหยสาร จะพบว่า

$$m_t = \int\int \Gamma dA_\infty dt \tag{2.99}$$

ทฤษฎีแหล่งกำเนิดในการระเหยสารมี 2 แบบ คือ แบบจุด (Point source) ซึ่งเป็นการระเหยของสารที่ออกจากแหล่งกำเนิดที่เป็นจุด เคลื่อนที่ออกในทุกทิศทาง และแบบพื้นที่เล็กๆ (Small area source) ซึ่งเป็นการกระจายของสารที่ออกจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็กๆกระจายออกไป ขึ้นอยู่กับมุมและระยะห่างจากแหล่งกำเนิด จากผลการทดลองพบว่า แหล่งกำเนิดในการระเหยสารของระบบสอดคล้องกับแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็กๆ[29] ฉะนั้นการกระจายความหนาของฟิล์ม (Film thickness distribution) สามารถอาศัยสมมติฐานแหล่งกำเนิดดังกล่าวได้

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

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

เมื่อ N คือ จำนวนโมเลกุล

V คือ ปริมาตรของแหล่งกำเนิด

c คือ ความเร็วของโมเลกุล

dA_∞ คือ พื้นที่เล็กๆของแหล่งกำเนิด

$\phi\left(c^2\right)$ คือ ฟังชั่นการกระจายของความเร็วซึ่งขึ้นอยู่กับค่า c^2

ทำการอินทิเกรตความเร็ว c ทั้งหมด จะได้ว่า

$$c\phi\left(c^2\right)dc = \bar{c} \tag{2.101}$$

และ

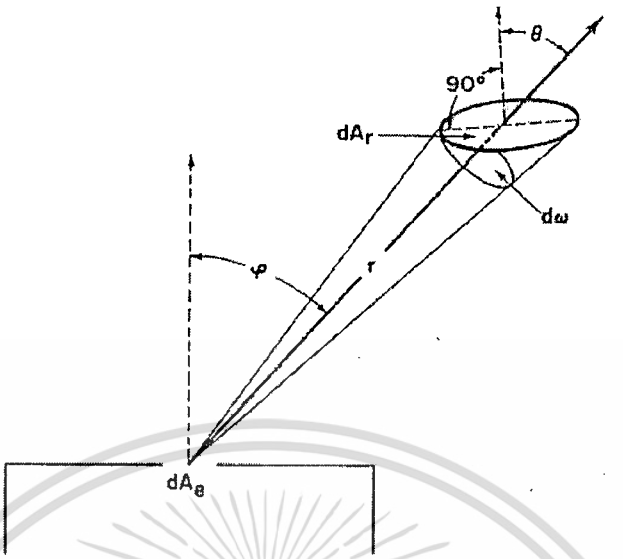
$$d^3N(\varphi) = \frac{1}{4}\frac{N}{V}\bar{c}dA_\infty dt\cos\varphi\left(\frac{d\omega}{\pi}\right) \tag{2.102}$$

มวลทั้งหมดของสารที่ใช้ในการระเหยเป็น m_t จากสมการที่ 2.99 และ 2.102 จะได้เป็น

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

สมการที่ 2.103 พบว่าทิศทางที่ตั้งฉากกับพื้นผิวที่ปลดปล่อยสาร ค่า $\cos\varphi$ จะมีค่าสูงสุดได้ค่า dm มากที่สุด แต่มวลของสารที่ระเหยเกาะติดบนแผ่นรองรับขึ้นอยู่กับตำแหน่งของพื้นผิวรองรับ (Receiving surface) ดังรูปที่ 2.38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



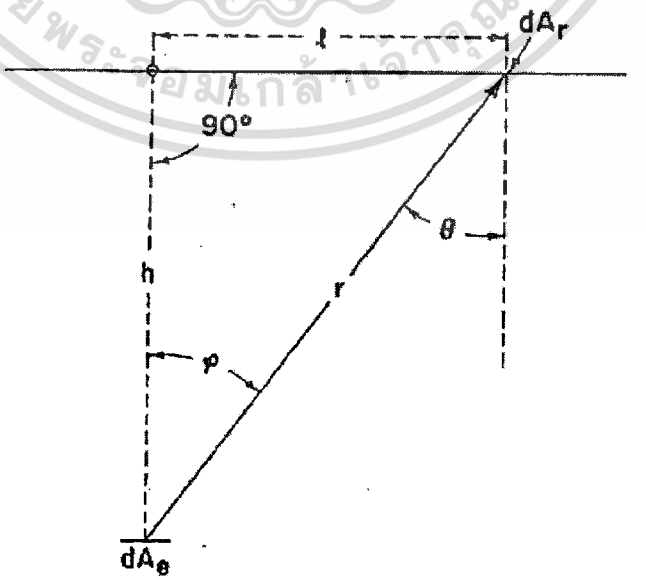
รูปที่ 2.38 การระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็กๆ

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

$$dA = \frac{r^2 d\omega}{\cos\theta} \tag{2.104}$$

เพราะฉะนั้นมวลที่เกาะติดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ จะเป็นไปตามสมการที่ 2.105

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m_t}{\pi r^2}\cos\varphi\cos\theta \tag{2.105}$$



รูปที่ 2.39 การกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ l ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณารูปที่ 2.44 กำหนดให้ h เป็นระยะความสูงจากแหล่งกำเนิดถึงแผ่นรองรับ และให้ l เป็นระยะห่างจากจุดกึ่งกลางของแหล่งกำเนิดถึงพื้นที่เล็กๆ dA ที่มวลระเหยขึ้นไปเกาะติด

ถ้าให้ความหนาแน่นของสารที่เกาะเป็นฟิล์มบางมีค่า ρ จะได้ว่า

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

เมื่อ t เป็นความหนาของฟิล์มบาง

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

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

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

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

แทนค่า m_t ในสมการ 2.108 ลงในสมการ 2.107 จะได้

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

สมการที่ (2.109) เป็นการวัดความหนาของฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัวตรวจวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง

2.6.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง

2.6.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรกในปีค.ศ. 1912 โดย Max Van Laue ซึ่งเทคนิคดังกล่าวได้นำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในงานทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี โดยในการตรวจวัดจะทำให้ทราบถึงการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุและทราบระยะห่างระหว่างอะตอมในโครงผลึกที่เป็นสัดส่วนกับการเลี้ยวเบน นอกจากนี้ยังสามารถนำเทคนิคนี้ไปศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของโลหะ การจัดเรียงผลึกของวัสดุได้อีกด้วย สำหรับในการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะสามารถนำไปใช้ตรวจสอบวัสดุที่เป็นชิ้นตลอดจนกระทั่งฟิล์มบางของวัสดุต่างๆในระดับอังสตอม โดยการตรวจวัดจะขึ้นอยู่กับกำลังของรังสีที่สามารถซึมซาบลงไปในตัวอย่างที่ทำการวัด 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 อังสตอม แต่รังสีเอ็กซ์ในช่วงดังกล่าวจะมีค่าพลังงานที่สูงคือมีค่าพลังงานประมาณ 1keV-120keV โดย รังสีเอ็กซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงแล้ววิ่งชนเป้า ซึ่งทำด้วยโลหะหนัก ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอ็กซ์ 2 ชนิดคือ รังสีเอ็กซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) กับรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-Ray) โดยปกติแล้วเป้าโลหะหนักที่ใช้สำหรับกำเนิดรังสีเอ็กซ์จะใช้โลหะทองแดง (Cu) หรือโมลิดินัม (Mo) โดยรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป้าโลหะทั้งสองชนิด จะมีค่าความยาวคลื่นคือ 1.54 อังสตอม และ 0.8 อังสตอมตามลำดับ ซึ่งค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์จะสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการตรวจวัดทางโครงสร้างของอะตอมและโมเลกุลของวัสดุ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

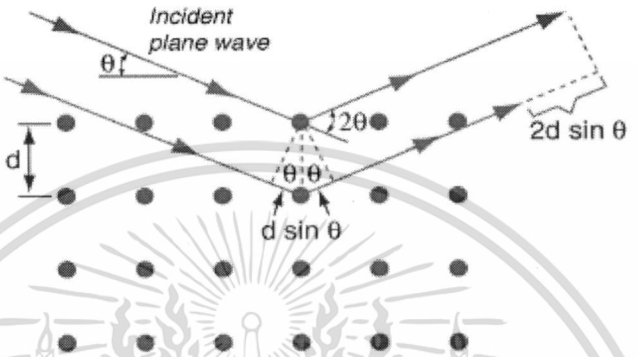
$$N\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{2.110}$$

เมื่อ N คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3,…

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

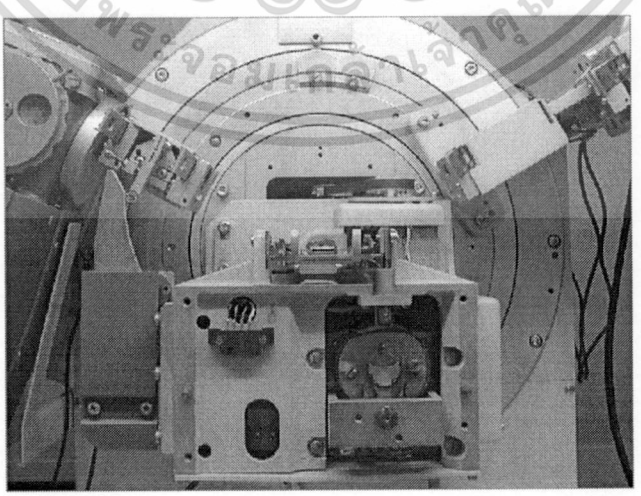
d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอ็กซ์ซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ



รูปที่ 2.40 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์

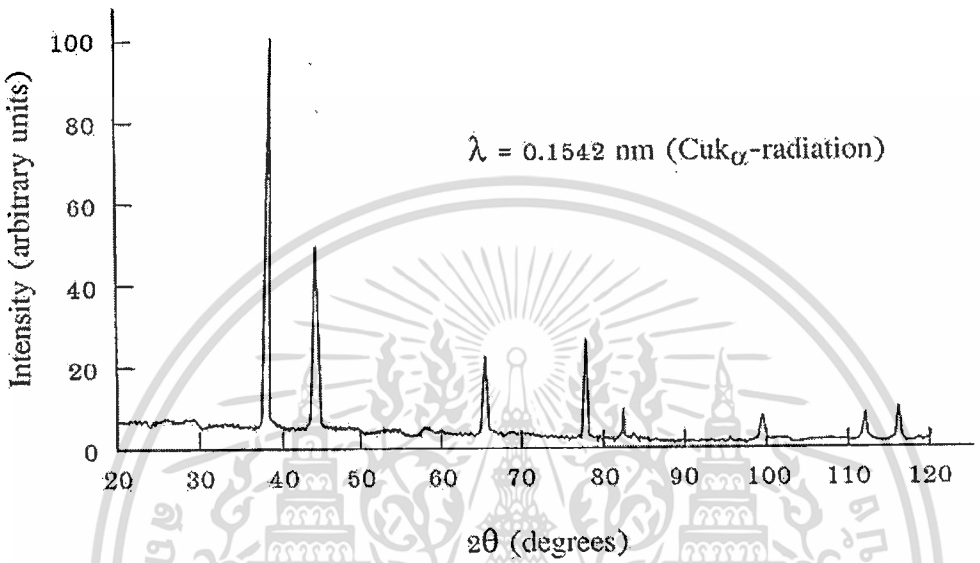
ระนาบต่างๆของผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาอย่างสอดคล้องกับกฎของแบรกก์เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) แสดงดังรูปที่ 2.40 และมุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบเรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของมุมสะท้อน ความเข้ม (Intensity) ของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆ จะถูกตรวจหาด้วย X–Ray diffractometer ดังแสดงดังรูปที่ 2.41 นำค่าทั้งสองที่บันทึกไว้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก



รูปที่ 2.41 ภาพถ่ายเครื่อง X-ray diffractometer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.42 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้เรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะตัวสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกัน จากการเลี้ยวเบนแล้วแทรกสอดกันแบบเสริม ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ก็จะมีค่ามาก ซึ่งจะสังเกตได้จากยอด (Peak) ในรูปแบบการเลี้ยวเบน และยอดเหล่านี้จะปรากฏที่มุมเลี้ยวเบนเดิมเสมอสำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน



รูปที่ 2.42 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะสามารถหาค่าตัวแปร ซึ่งแสดงถึงสมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางได้ดังนี้

ค่าคงที่แลตทิช (Lattice constant) จากกฎการเลี้ยวเบนของแบรกก์ แอมปลิจูดของการเลี้ยวเบนของคลื่น คือ F , เวกเตอร์คลื่นของระนาบคลื่นที่ตกกระทบคือ k , เวกเตอร์คลื่นของคลื่นสะท้อนคือ k' ดังนั้น

$$F = \int_{\vec{r}} n_G e^{[i(\vec{G}+\vec{k}-\vec{k}').\vec{r}]} \qquad (2.111)$$

เมื่อ n_G คือ แอมปลิจูดของการเลี้ยวเบน

G คือ แลตทิชส่วนกลับ (Reciprocal lattice)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถหาค่าแลตทิชส่วนกลับได้จากสมการ

$$\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} \tag{2.112}$$

เมื่อ

$$\left|\vec{k}'\right| = \left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.113}$$

จะได้

$$\left|G\right|^2 = \vec{G}.\vec{G} = (\vec{k}' - \vec{k}).(\vec{k}' - k') \tag{2.114}$$

$$\left|G\right|^2 = 2\left|k\right|^2 - 2\vec{k}'.\vec{k} \tag{2.115}$$

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

เมื่อ 2θ คือมุมระหว่าง $\vec{k}$ และ $\vec{k}'$ แก้สมการหาค่า λ จะได้ว่า

$$\lambda = \frac{4\pi}{\left|\vec{G}\right|} \sin\theta \tag{2.117}$$

และจากสมการการหาค่าของ $\left|G\right|^2$

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

จะได้สมการของค่าคงที่แลตทิชเป็น

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

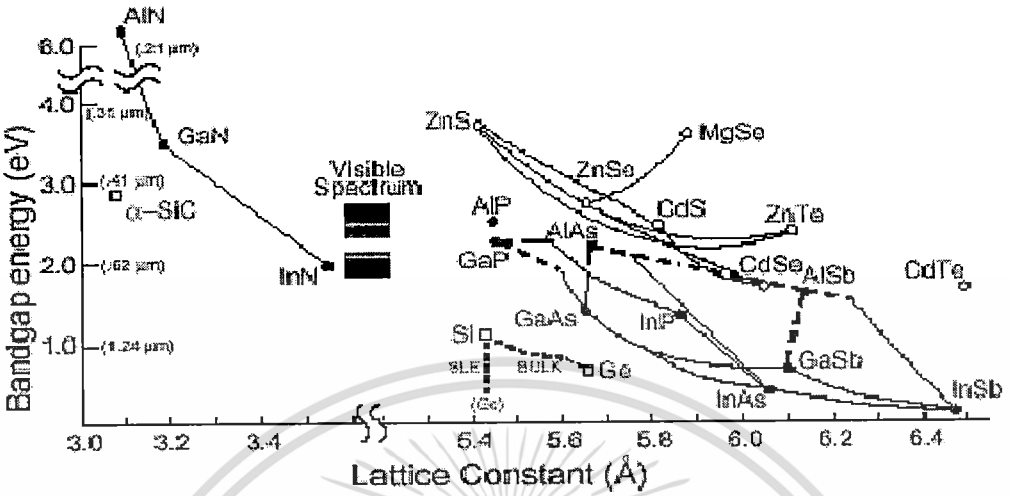
เมื่อ a คือ ค่าคงที่แลตทิช

λ_x คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน

สมการที่ 2.119 ใช้สำหรับการคำนวณค่าคงที่แลตทิชที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Cubic ส่วนโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic จะใช้สมการที่ต่างไปจากที่กล่าวมาข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.43 ค่าคงที่แลตทิชของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

ขนาดของเม็ดผลึก (Grain size) จากสมการ Sherrer's equation สามารถหาค่าขนาดของเม็ดผลึกได้ดังนี้

$$D = \frac{K\lambda_X}{\beta_{2\theta}\cos\theta} \tag{2.120}$$

เมื่อ D คือ ขนาดของเม็ดผลึก

K คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก $(0.89 \le K \le 0.94)$

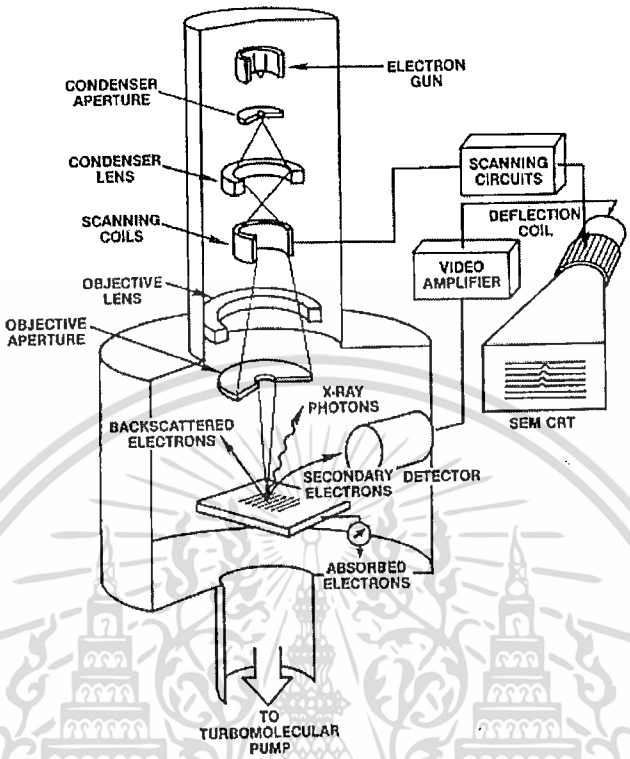
θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน

$\beta_{2\theta}$ คือ ค่าครึ่งหนึ่งของความกว้างสูงสุดของยอดการเลี้ยวเบน (Full width at half Maximum of the diffraction peak: FWHM)

λ_X คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด



รูปที่ 2.44 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 ขณะเดียวกันลำอิเล็กตรอนจะกราดไปบนผิวตัวอย่างโดยขดลวดสนามแม่เหล็ก (Scanning coils) บนระนาบ x – y โดยโครงสร้างภายในแสดงดังรูปที่ 2.44 สิ่งสำคัญของการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด คือการเลือกสัญญาณจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับอะตอมของตัวอย่างมาสร้างเป็นภาพ ความแตกต่างของผลของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อันตรกิริยาต่อชนิดของตัวอย่าง ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของธาตุในเนื้อตัวอย่าง และกระบวนการวัดสัญญาณด้วยตัวตรวจจับสัญญาณ แบบต่างๆ

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีความสำคัญมาก ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เนื่องจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกมา ส่วนมากจะมาจากบริเวณผิวของตัวอย่าง สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary Electron: PE) ถ่ายโอนพลังงานให้แก่อะตอมของตัวอย่าง บริเวณชั้นอิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนของตัวอย่าง ได้รับพลังงานสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนก็จะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติย-ภูมิ อีกทั้งสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีพลังงานต่ำ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิลงไปกระตุ้นอะตอมของตัวอย่างในบริเวณลึกจากผิวตัวอย่าง โอกาสที่สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ จะหลุดออกมาจากชั้นความลึกนั้นมีน้อย เพราะสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกดูดกลืนโดยอะตอมบนผิวก่อนที่จะเล็ดลอดออกมา

สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกดึงเข้าสู่ตัวตรวจจับสัญญาณ ซึ่งทำหน้าที่แปลงสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากบริเวณที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของตัวอย่างจะมีสัญญาณหลายชนิด ดังนั้นต้องเลือกสัญญาณเฉพาะที่ต้องการ ในกรณีของสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าจากตัวตรวจจับสัญญาณ สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งมีพลังงานต่ำ จะเคลื่อนที่อยู่ในบริเวณผิวของตัวอย่าง หลังจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิถูกดึงโดยสนามไฟฟ้าที่ถูกไบแอสไว้ สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะเคลื่อนเข้าสู่บริเวณ Scintillator ซึ่งทำมาจาก CaF_2 และฉาบผิวด้วยอลูมิเนียมบาง ทำหน้าที่เป็น Collector ป้อนแรงดันไบแอสที่ 12 kV ซึ่งสนามไบแอสนี้จะเร่งให้สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิเคลื่อนเข้าชน Scintillator ทำให้เกิดสัญญาณแสง และจะถูกส่งไปตามท่อนำแสง เพื่อเปลี่ยนจากสัญญาณแสงไปเป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วจึงทำการขยายสัญญาณ เพื่อส่งต่อให้ระบบสร้างภาพบนจอ CRT กล่าวคือ เมื่ออิเล็กตรอนถูกบีบเป็นลำอิเล็กตรอน และโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กลงบนผิวของตัวอย่าง ลำอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยชุด Scanning coils ซึ่งเป็นขดลวดที่สร้างสนามแม่เหล็กควบคุมการกราดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งการกราดบนผิวของตัวอย่างนี้จะทำให้ได้สัญญาณต่างๆ สัญญาณควบคุมการกราดบนพื้นผิวนี้ จะทำงานเข้าจังหวะกับชุดควบคุมการสแกนของจอภาพ CRT จุดต่อจุดและเส้นต่อเส้น ในขณะเดียวกันสัญญาณอิเล็กตรอนจะถูกนำไปควบคุมปริมาณความมืดสว่างบนจอ CRT เกิดเป็นภาพขึ้นตามระนาบการกราดของลำอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์แบบ SEM เนื่องจากพื้นที่แสดงจอภาพ CRT (A_{CRT}) โตกว่าพื้นที่การกราดบนผิวของสารตัวอย่าง(A_{sample}) โดยลำอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์ ดังนั้นจึงเกิดความสัมพันธ์ของกำลังขยายของภาพ (m) จะเป็นไปตามความสัมพันธ์ ดังต่อไปนี้

กำลังขยาย = พื้นที่แสดงภาพบน CRT/พื้นที่กราดลำอิเล็กตรอนบนชิ้นงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชุดของ Scanning coils นี้ เป็นตัวควบคุมพื้นที่ของการกราดบนตัวอย่างของลำอิเล็กตรอน และนอกจากควบคุมพื้นที่ในการกราดแล้ว ยังควบคุมความเร็วในการกราดอีกด้วย ซึ่งลักษณะความเร็วในการกราดนี้จะทำให้ภาพที่ออกมามีความละเอียดแตกต่างกัน ถ้าเราใช้ความเร็วในการกราดมีความเร็วสูง เราจะได้ภาพที่มีความละเอียดต่ำกว่าการใช้ความเร็วต่ำในการกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด แสดงดังรูปที่ 2.45



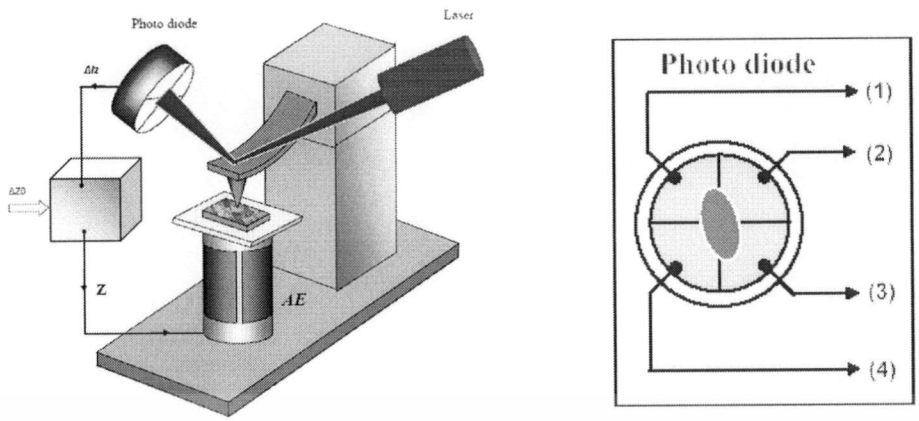
รูปที่ 2.45 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

2.6.1.3 การตรวจวัดลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM) [1] เป็นวิธีการใช้หัวโพบ (Probe) ปลายแหลมขนาดนาโนเมตรเคลื่อนที่กวาดไปทั่วทั้งผิวหน้าของสารตัวอย่าง โดยที่โพบก็คือเข็มปลายแหลมเล็กๆที่ติดอยู่บริเวณปลายของคาน (Cantilever) ที่สามารถโค้งงอได้ตามแรงที่เกิดขึ้นระหว่างปลายเข็มกับสารตัวอย่าง

ในช่วงเริ่มแรก AFM ใช้การทะลุผ่านกำแพงศักย์ของอิเล็กตรอนที่ปลายคานเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคาน แต่ในปัจจุบัน AFM ใช้เทคนิคทางแสงเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคานแทน ดังรูปที่ 2.51 ได้แสดงให้เห็นการทำงานของ AFM ซึ่งคานสามารถโค้งงอได้ โดยแสงเลเซอร์เดินทางตกกระทบลงบนคานแล้วสะท้อนออกมาตกกระทบลงบนตัวตรวจจับทางแสง แบ่งเป็นสี่ส่วนที่อยู่ติดกัน จากนั้นทำการวัดผลต่างของสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจจับทางแสง จึงทำให้สามารถวิเคราะห์การโค้งงอของคานได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.46 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน

การโค้งงอของคานนั้นเป็นไปตามกฎของฮุค โดยระยะของการโค้งขึ้นอยู่กับแรงที่กระทำ ดังนั้นแรงที่กระทำระหว่างปลายเข็มกับตัวสารตัวอย่างจึงสามารถวัดได้ การเคลื่อนที่ของเข็มหรือสารตัวอย่างที่มีความแม่นยำสูงใช้อุปกรณ์ที่สร้างจากสารเซรามิกเปียโซอิเล็กทริก ซึ่งส่วนมากมีลักษณะเป็นทรงกระบอก ตัวควบคุมการเคลื่อนที่นี้สามารถควบคุมได้แม่นยำในระดับอังสตรอมในแนวแกน x, y และ z โดยที่แกน z คือแนวตั้งฉากกับสารตัวอย่าง

2.6.1.3.1 การทำงานด้วยการควบคุมแบบย้อนกลับ

AFM สามารถทำงานได้ในสองโหมดหลักคือ

1. การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับ
2. การทำงานแบบไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ

การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับนั้นเปียโซที่ควบคุมการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่าง (หรือ เข็ม) สามารถเคลื่อนที่ขึ้นและลงได้ โดยขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงของแรงที่วัดได้ และสามารถรักษาระยะห่างระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างมีค่าคงตัว ส่งผลให้แรงระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างมีค่าคงตัวด้วย ซึ่งโหมดนี้เรียกว่า โหมดแรงคงที่ (Constant force) ทำให้สามารถแสดงให้เห็นภาพลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างที่น่าเชื่อถือได้

ส่วนการทำงานแบบไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ เป็นโหมดที่ควบคุมให้มีตำแหน่งในแนวแกน z คงที่ และวัดการโค้งงอของคาน ซึ่งโหมดนี้มีประโยชน์สำหรับสารตัวอย่างที่มีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบมากที่ความละเอียดสูง จะเป็นการดีกว่าถ้าให้มีสัญญาณควบคุมย้อนกลับเล็กน้อยเพื่อป้องกันปัญหาที่เกิดจากการมีบางส่วนของพื้นผิวไม่เรียบทำให้เข็มหรือคานเกิดความเสียหายได้

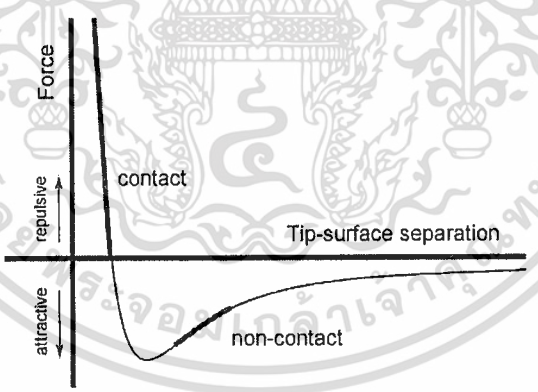
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1.3.2 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับสารตัวอย่าง

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

โหมดสัมผัส เป็นวิธีการวัดพื้นฐานที่ใช้กันทั่วไปของ AFM ซึ่งเข็มและสารตัวอย่างมีระยะใกล้กันมากขณะที่ลากเข็มผ่านสารตัวอย่าง โดยการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างนั้นใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่างโมเลกุลเกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.47 บริเวณที่เกิดแรงผลักคือบริเวณที่เส้นกราฟอยู่เหนือแกน x ปัญหาที่สำคัญของโหมดสัมผัส นั่นคือมีแรงซึ่งมีค่ามากเกิดในแนวตามพื้นผิวขณะที่ลากเข็มผ่านสารตัวอย่าง

โหมดสัมผัสแบบสั่น เป็นโหมดการทำงานพื้นฐานอีกชนิดหนึ่งที่ใช้กับ AFM ทั่วไป ขณะทำงานคานจะเกิดการสั่นด้วยความถี่ที่เหมาะสมและมีตำแหน่งอยู่เหนือพื้นผิวของสารตัวอย่าง ด้วยการสัมผัสพื้นผิวแบบสั่นนี้ทำให้แรงเสียดทานมีค่าน้อยมาก แต่การสัมผัสระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างนั้นยังอยู่ในช่วงที่เกิดการผลักเหมือนเดิม เนื่องจากว่าการสัมผัสระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาสั้นๆ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้แรงตามแนวพื้นผิวลดลงขณะที่เข็มลากผ่านพื้นผิวสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างมีความอ่อนมาก การวัดด้วยโหมดสัมผัสแบบสั่นจึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่าการวัดด้วยโหมดสัมผัส



รูปที่ 2.47 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง

โหมดไม่สัมผัส เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการสร้างภาพของ AFM ได้ คานต้องอยู่เหนือพื้นผิวของสารตัวอย่างโดยที่ระยะห่างระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างอยู่ในช่วงขอบเขตของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล โหมดการทำงานนี้สร้างขึ้นได้ยากภายใต้สภาวะปกติ ซึ่งสามารถใช้วัดสิ่งเจือปนที่อยู่บนผิวหน้าของน้ำได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของผิวหน้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1.3.3 การแสดงภาพของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

ข้อมูลที่ได้จากการวัด AFM นั้นเป็นข้อมูลที่ครบทั้งสามมิติ โดยปกติวิธีการที่ใช้แสดงผลของข้อมูลนั้น ใช้แผนภาพที่แสดงความสูงหรือต่ำของข้อมูลด้วยสี เช่น สีดำแสดงถึงพื้นที่ลักษณะต่ำและสีขาวแสดงถึงพื้นที่ลักษณะสูง รูปแบบของสีที่นิยมใช้กันมากแสดงได้ดังรูปที่ 2.48



รูปที่ 2.48 ลักษณะของสีที่ใช้แสดงความสูงต่ำของแต่ละตำแหน่ง

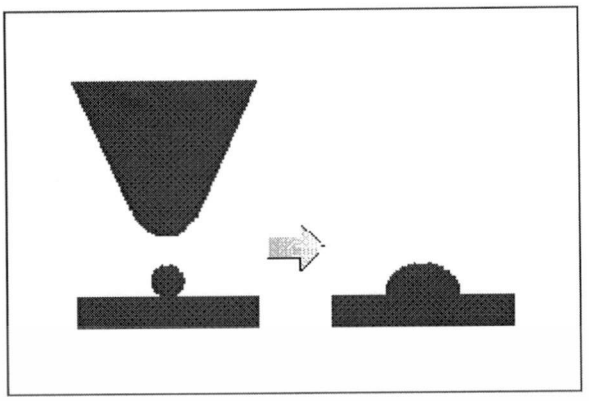
2.6.1.3.4 ผลของหัวเข็ม

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

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

การขยายออกของภาพเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของปลายหัวเข็มใหญ่กว่าขนาดของพื้นผิวที่วัด รูปที่ 2.49 แสดงถึงปัญหาที่เกิดขึ้น เมื่อปลายเข็มลากผ่านพื้นผิวของสารตัวอย่าง ด้านข้างของปลายเข็มสัมผัสก่อนที่จะถึงปลาย ซึ่งระบบจะตอบสนองต่อแรงที่เกิดขึ้นทำให้ภาพที่ได้เกิดการขยายออก

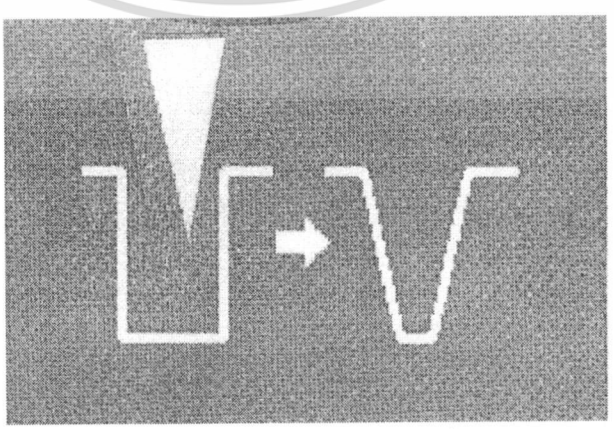
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.49 ลักษณะการขยายออกของภาพเมื่อปลายเข็มใหญ่กว่าพื้นผิวที่วัด

ผลของแรงกดของปลายเข็มเกิดขึ้นเมื่อปลายเข็มลากผ่านพื้นผิว ปรากฏการณ์นี้ยากที่จะพิจารณาว่าเกิดขึ้นเมื่อใด แต่จากการศึกษาชีววิทยา เช่น DNA ที่วัดความกว้างของDNA จากภาพ AFM พบว่าขึ้นอยู่กับแรงกดของเข็ม เนื่องจากว่าแม้ว่าแรงกดระหว่างปลายเข็มกับสารตัวอย่างจะมีค่าเพียงนาโนนิวตัน แต่ความกดดันอาจมีค่าถึงเมกกะปาสคาล

แรงกระทำระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันทำให้ได้ภาพ AFM ที่แตกต่างกัน ถึงอย่างไรก็ตามทำให้สามารถสังเกตเห็นความเปลี่ยนแปลงบนพื้นผิวบางอย่างที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแรงกระทำระหว่างเข็มกับสารตัวอย่างก็ได้ แรงทางเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างปลายเข็มกับสารตัวอย่างก็มีความสำคัญกับการวัด AFM ที่ได้ ดังนั้นการเลือกสารที่ใช้ทำหัวเข็มก็มีความสำคัญเช่นกัน มุมตันของปลายเข็มมีความสำคัญต่อการวัดพื้นผิวที่ลักษณะสูงชัน หัวเข็มจะสร้างด้วยวิธีปลูกด้วยลำอิเล็กตรอนจะมีความน่าเชื่อถือกว่าใช้หัวเข็มแบบปิรามิด ซึ่งผลกระทบนี้ยืนยันด้วยการทดลองวัดการเสื่อมสลายของเอนไซม์ด้วยวิธี AFM แสดงผลลักษณะมุมตันของเข็มที่มีต่อการวัดดังรูปที่ 2.50



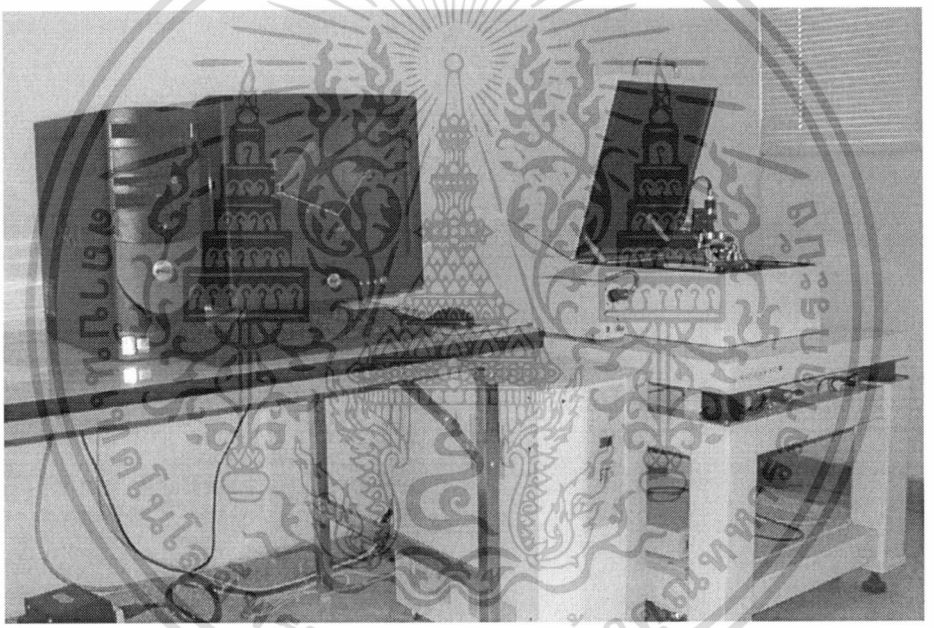
รูปที่ 2.50 ผลลักษณะมุมตันของเข็มที่มีต่อการวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์และอินทรีย์สามารถจะทำการตรวจสอบสมบัติทางพื้นผิวโดยอาศัยระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม โดยภาพถ่ายของระบบดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.51 และมีรายละเอียดเชิงเทคนิคแสดงไว้ในดังตารางที่ 2.3 ตามลำดับ ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางจะนำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะความขรุขระ โดยคิดเป็นรากที่สองของความขรุขระกำลังสองเฉลี่ย (Root Mean Square : RMS) ดังนี้

$$R_{rms} = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\sum_{1}^{N}(h_i - \hbar\right)^2} \tag{2.151}$$

เมื่อ N คือจำนวนจุด h_i คือค่าข้อมูลความสูงของแต่ละจุด และ h คือค่าความสูงเฉลี่ย



รูปที่ 2.51 ภาพถ่ายระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

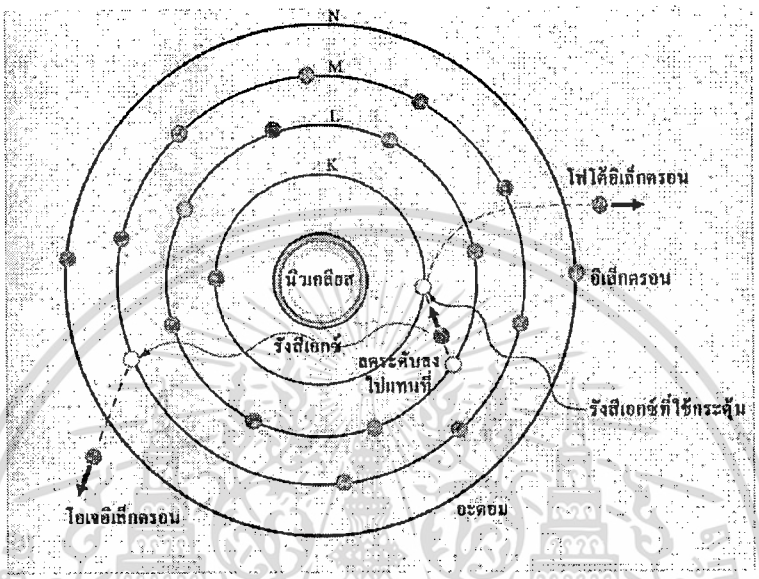
ตารางที่ 2.3 ลักษณะเชิงเทคนิคที่สำคัญของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1.4 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี

เอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS) [31] ดังแสดงในรูปที่ 2.52 ซึ่งอิเล็กตรอนที่ได้รับอิสระด้วยวิธีการแบบนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ไม่ว่าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นจะเป็นแสงที่มองเห็น รังสี UV หรือรังสีเอ็กซ์ก็ตาม



รูปที่ 2.52 โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมีและสถานะออกซิเดชั่นของอะตอม เป็นต้น นอกจากนั้นยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปเมื่อได้รับพลังงานความร้อน สารเคมี ลำ-ไอออน พลาสมา หรือรังสี UV เป็นต้น

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

การที่ XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางเคมี จึงเป็นอีกตัวอย่างที่ชัดเจนที่แสดงถึงคุณูปการของวิชาฟิสิกส์และนักฟิสิกส์ที่มีต่อวงการอื่นๆ เพราะการถือกำเนิดขึ้นของเครื่องมือวิเคราะห์นี้ เป็นผลมาจากองค์ความรู้ที่ช่วยสะสมขึ้นมาจากนักฟิสิกส์หลายรุ่น ซึ่งลำดับโดยย่อได้

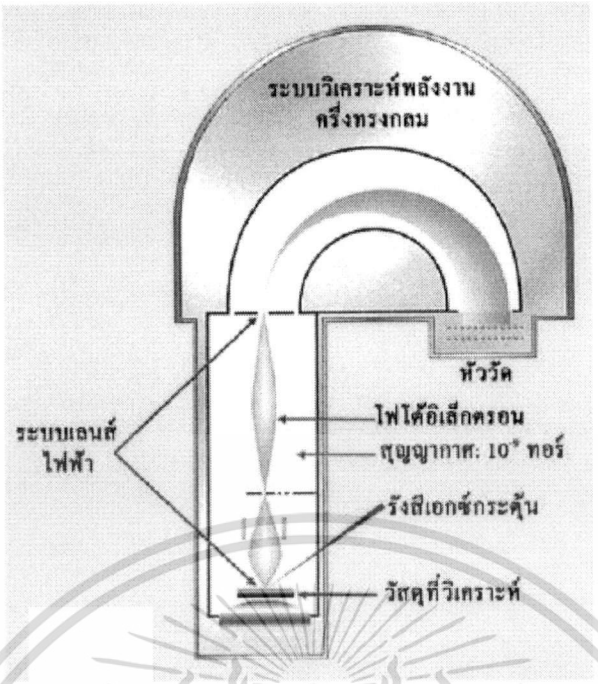
เอกสารนี้สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 ทฤษฎีอะตอมสมัยใหม่ได้รับการพัฒนาขึ้นอย่างมากมายโดยมันสมองของนักฟิสิกส์หลายคน ในปีค.ศ.1905 Einstein สามารถอธิบายปรากฏการณ์ Photoelectric effect ได้ ในปีค.ศ.1914 Robinson กับ Rawlinson ทดลองใช้รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากทอง แต่ในที่สุดไม่ได้พัฒนาต่อเพราะติดปัญหาเรื่องวิธีวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนให้แม่นยำ

ภายหลังสงครามโลกครั้งที่ 2 Kai Siegbahn และคณะที่มหาวิทยาลัยอุฟซาล่า ประเทศสวีเดน ได้พัฒนาต่อยอดเทคนิค XPS ให้ก้าวหน้าขึ้นอีกมาก ในปีค.ศ.1954 ซีกบาร์นและคณะประสบความสำเร็จในการแสดงสเปกตรัม XPS ความคมชัดสูงของ NaCl ตอนนั้นซีกบาร์นตั้งชื่อให้เทคนิคนี้ว่า ESCA ซึ่งย่อมาจากคำว่า Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ในปีค.ศ.1967 ซีกบาร์นได้เผยแพร่ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคนี้อย่างละเอียดและลึกซึ้ง นับแต่นั้นมาโลกก็ได้ประจักษ์ถึงศักยภาพที่น่าสนใจของเทคนิค ESCA หรือที่ต่อมานิยมเรียกกันมากว่าเทคนิค XPS ในปีค.ศ.1969 Hewlett-Packard ของอเมริการ่วมกับซีกบาร์นผลิตเครื่อง XPS ออกสู่ตลาด ซีกบาร์นได้รับรางวัลโนเบลฟิสิกส์จากผลงานนี้เมื่อปีค.ศ.1981

แผนภาพสรุปการทำงานของเครื่อง XPS แสดงดังรูปที่ 2.53[31] จุดเริ่มต้นคือการยิงรังสีเอ็กซ์ไปยังวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอ็กซ์นี้จะทราบค่าพลังงานที่แน่นอน เพราะผลิตจากหลอดที่เป้าแอโนดทำด้วยโลหะเบา 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 ผลิตจากหลอดที่เป้าแอโนดทำด้วยโลหะหนักจำพวกทังสเตน ดังนั้นรังสีเอ็กซ์จึงมีพลังงานสูง ไม่เหมาะในการนำมาใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.53 แผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS

รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ใกล้นิวเคลียส (Core level) หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 2.54 ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการดังนี้

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \tag{2.152}$$

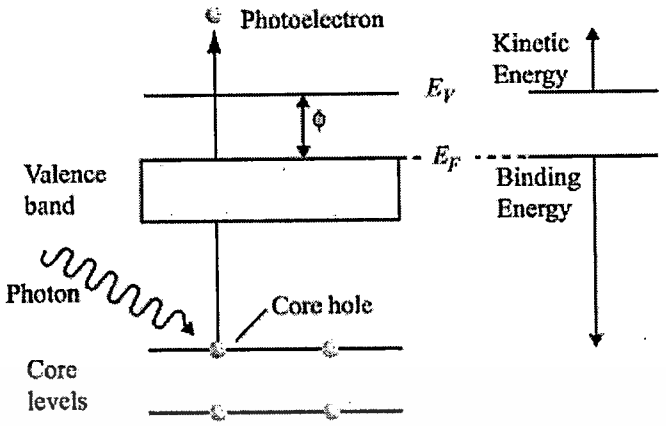
โดยที่ E_K = พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

$h\nu$ = พลังงานของรังสีเอ็กซ์

E_B = พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร

ϕ = ค่า Work function

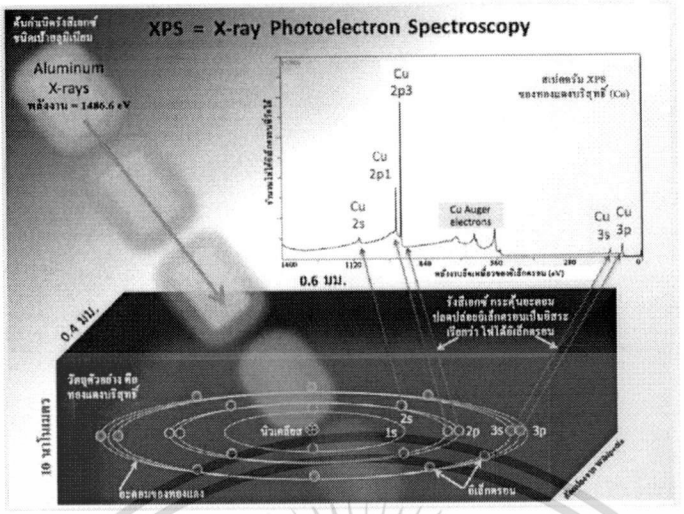
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



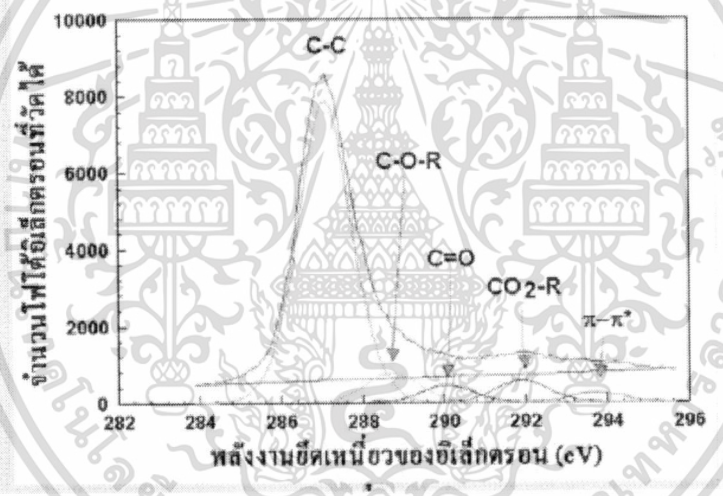
รูปที่ 2.54 โฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels[31]

จากรูปที่ 2.53 โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็กๆ ตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอน ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้ ประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนานรูปครึ่งวงกลมต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงแผงหัววัด วิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้สามารถอ่านค่าพลังงานค่าน้อยๆที่มากระทบหัววัดและสามารถจำแนกค่าของพลังงานที่เกิดขึ้นได้ค่าพลังงานอยู่ในช่วง 0.25-0.5 eV ดังนั้นจากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ และจากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าแน่นอน รวมทั้งพิจารณาจากสมการที่ 2.152 ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆโดยใช้ฐานข้อมูลของทุกธาตุที่มีผู้ทำการศึกษาไว้ก่อนแล้ว [31] นำมาช่วยในการวิเคราะห์สิ่งต่างๆได้ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.55[31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.55 (ก) ตำแหน่งพีคต่างๆของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของโพลีสไตรีน

รูปที่ 2.55 ก เป็นตัวอย่างของการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ 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 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง

ชื่อวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง	สัญลักษณ์ของแต่ละวงโคจร (เฉพาะวงในๆ)	พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร (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 2.55ก จะเห็นว่ามีพีคของโอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) ปะปนอยู่ด้วย โอเจ-อิเล็กตรอนจะเกิดออกมาจากอะตอมเช่นเดียวกับโฟโตอิเล็กตรอน แต่ที่แตกต่างกันก็คือกลไกของการถือกำเนิดดังจะเห็นได้จากรูปที่ 2.52 ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Auger effect เพื่อเป็นเกียรติแก่นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสที่ชื่อว่า Pierre Auger ที่ค้นพบปรากฏการณ์นี้ในปีค.ศ.1923 โดยได้รับการพัฒนาไปเป็นเทคนิควิเคราะห์ผิววัสดุเช่นกัน เรียกว่า Auger Electron Spectroscopy (AES) เทคนิค XPS และ AES มีความคล้ายคลึงกันมาก ในปัจจุบันจึงสามารถหาได้ในเครื่องเดียวกัน โดยเพียงแต่เพิ่มอุปกรณ์เฉพาะอีกบางอย่าง เช่น เทคนิค XPS ใช้รังสีเอ็กซ์เป็นตัวกระตุ้นดังกล่าวมาแล้ว แต่เทคนิค AES นิยมใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นตัวกระตุ้น

อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมหนึ่งไปมีพันธะกับอะตอมแปลกปลอมชนิดอื่น ตำแหน่งและลักษณะของพีคในสเปกตรัม XPS จะเปลี่ยนไปจากเดิม อาจกล่าวได้ว่าเพราะสภาวะแวดล้อมของอะตอมดังกล่าวเปลี่ยนไป เมื่อวิเคราะห์ตรงนี้ให้ละเอียด ทำให้รู้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลหรือชนิดพันธะทางเคมีใหม่ได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.55ข ซึ่งเป็นสเปกตรัม XPS ของโพลิสไตรีน $(C_8H_8)_n$ ที่ถูกกระตุ้นมาก่อนด้วยพลาสมาของก๊าซออกซิเจน โพลิสไตรีนก่อนการกระตุ้นด้วยพลาสมาดังกล่าวนั้น จะประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนเพียงสองชนิดเท่านั้น แต่หลังจากการกระตุ้นด้วยพลาสมาพบว่าสารประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไป โดยสามารถพิจารณาได้จากพีค C *ls* ซึ่งพบว่ามีลักษณะเปลี่ยนไป เนื่องจากมีพันธะเคมีระหว่างคาร์บอนกับอะตอมอื่นๆ เกิดขึ้นหลายแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.55ข

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิค XPS ไม่เหมาะที่จะใช้วิเคราะห์วัสดุที่ระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร (โดยไม่ทำลายวัสดุที่นำมาวิเคราะห์) เพราะไม่อย่างนั้นโฟโตอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจลน์ในระหว่างทางมากเกินไปกว่าที่จะหลุดออกมาจากผิวของวัสดุได้ ถ้าต้องการวิเคราะห์ที่ระดับลึกกว่านี้คือสนใจข้อมูลเชิงลึกด้วย (Depth profiling) ก็จำเป็นต้องใช้วิธีลอกผิวออกเป็นชั้นๆด้วยลำไอออนอาร์กอน 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 โดยที่ช่วงของรังสีแกมม่า (γ-ray) และรังสีเอ็กซ์ (X-ray) จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการสลายพันธะ ซึ่งนำไปสู่รายละเอียดของการวิเคราะห์โครงสร้างของสารได้ ช่วงของรังสีไกลอินฟราเรด (Far infrared) คาบเกี่ยวกับคลื่นไมโครเวฟ (Microwave) มีผลต่อการเร้าให้เกิดการหมุนหรือการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

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

ในการดูดกลืนแสงช่วง UV ปริมาณแสงที่พอเหมาะทำให้เกิดการเร้าอิเล็กตรอน (Electronic excitation) จากสภาวะพื้น (Ground state) ไปสู่สภาวะเร้า กล่าวคืออิเล็กตรอนจากระดับที่มีพลังงานต่ำ จะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สูงกว่าพลังงานที่ดูดกลืน โดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานที่สูงกว่าพลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้น จะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงาน (ΔE) ระหว่างสภาวะเร้ากับสภาวะพื้น

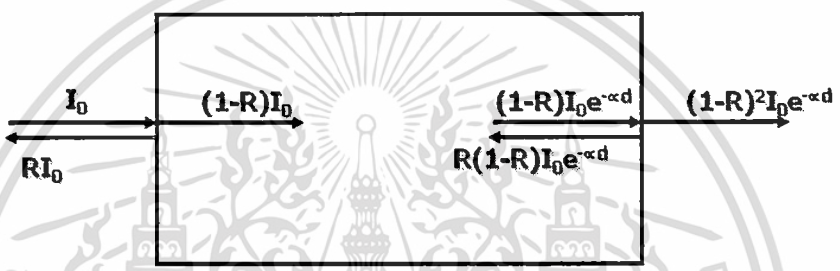
ในการเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมา (σ-bond) จะใช้พลังงานสูงกว่า (ความยาวคลื่นสั้นกว่า) ในพันธะไพ (π-Bond) เนื่องจากช่วงพลังงานระหว่างออร์บิทัลที่ไม่ก่อพันธะ (Nonbonding) กับออร์บิทัลก่อพันธะ (Bonding) ของพันธะซิกมามากกว่าในพันธะไพ

โมเลกุลที่ดูดกลืนแสง UV ช่วงความยาวคลื่นต่ำประมาณ 150 นาโนเมตรลงมา มักจะประกอบด้วยพันธะซิกมา เนื่องมาจากเป็นพลังงานที่สามารถเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาได้ แต่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากช่วงของความยาวคลื่นที่ใช้มักอยู่ที่ประมาณ 200 - 400 นาโนเมตรสำหรับ UV และช่วง 200 –800 นาโนเมตรสำหรับ UV-Vis ดังนั้นการตรวจสอบโมเลกุลส่วนใหญ่ที่มีสารประกอบที่มีพันธะไพมักจะใช้แสงในย่านความยาวคลื่น UV

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



รูปที่ 2.56 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง

เมื่อ I_0 คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบผิววัสดุ

I_r คือ ความเข้มแสงที่สะท้อนจากผิววัสดุ

I_t คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านผิววัสดุ

เราสามารถให้นิยามของสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง R (Optical Reflectivity Coefficient) สัมประสิทธิ์การดูดกลืน α (Optical Absorption Coefficient) และสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง (Optical Transmittance Coefficient) ได้ดังนี้

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

ดังนั้นความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่วัตถุมีค่า

$$I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1-R)I_0 \tag{2.154}$$

จากนั้นเมื่อแสงเดินทางเข้าไปในวัสดุแสงจะถูกดูดกลืน จากรูป 2.56 จะเห็นว่าแสงจะมีค่าความเข้มแสงลดลงแบบ Exponential ตามระยะทาง d

ในกรณีที่มีการสะท้อนที่ผิวด้านหลัง ความเข้มข้นของแสงที่ทะลุผ่านออกด้านหลังของวัสดุ คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

ในกรณีที่สมมติให้แสงส่วนใหญ่สะท้อนเฉพาะผิวหน้าที่รับแสงเท่านั้น ความเข้มแสงที่ทะลุออกด้านหลังของวัสดุคือ

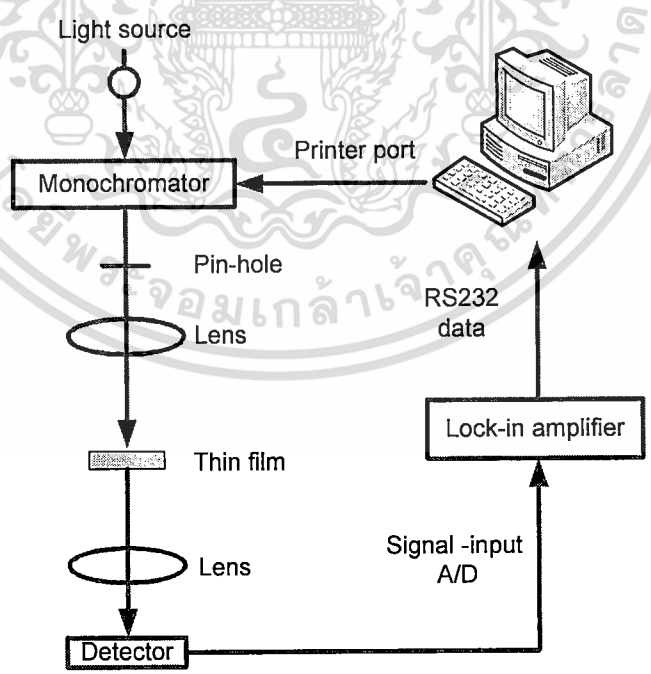
$$I_t = (1-R) I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.158)$$

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

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

ในการวัดสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสงที่ตกกระทบ และทะลุผ่านฟิล์มบางนั้น เราจะใช้ระบบวัด Transmittance Spectroscopy ในการวัด

องค์ประกอบของระบบวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสงประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสง โมโนโครเมเตอร์ ตัวตัดแสง ตัวตรวจจับแสง แท่นยึดสาร เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอินและไมโครคอมพิวเตอร์ ซึ่งจัดเรียงได้อะแกรมดังรูปที่ 2.57[1]



รูปที่ 2.57 ระบบวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- แหล่งกำเนิดแสง (Light source)
  ไส้หลอดทำจากทังสเตน (Tungsten) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดแสงกำลัง 100 วัตต์ ให้แสงที่มีช่วงความยายคลื่น 200 - 2,200 นาโนเมตร เพื่อให้เป็นแสงที่ตกกระทบสารตัวอย่างในรูปของสัญญาณ d.c.
- โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)
  ทำหน้าที่แยกแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ โดยไดอะแกรมของโมโนโครมาเตอร์หลักการคือเมื่อแสงเข้ามาทางสลิท (Slit) จะสะท้อนผ่านกระจก (Folding mirrors) ไปตกกระทบที่คอลลิเมติง (Collimating mirror) และสะท้อนไปยังเกรตติง (Grating) เกรตติงจะให้แสงที่มีความยาวคลื่นต่างๆตามการตกกระทบบนเกรตติง และแสงจากเกรตติงจะสะท้อนกลับไปยังคอลลิเมติง สะท้อนกระจกออกไปยังสลิทต่อไป
- ตัวตรวจจับแสง (Detector)
  ทำหน้าที่เปลี่ยนความเข้มแสงให้อยู่ในรูปของกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้า
- เลนส์(Lens)
  ทำหน้าที่ให้ความเข้มแสงที่จุดโฟกัสของเลนส์ โดยความยาวโฟกัสพิจารณาจากระยะทางความเหมาะสมของระบบวัด
- แท่นยึดสาร
  ทำหน้าที่ยึดสารกึ่งตัวนำและปรับปรุงมุมสะท้อนไปยังตัวตรวจจับสัญญาณ
- เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อคอิน (Lock in amplifier)
  ทำหน้าที่ขยายสัญญาณที่ออกมาจากตัวตรวจจับสัญญาณ ซึ่งเป็นสัญญาณ A/D เครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอิน
- สเตปปิงมอเตอร์ (Stepping motor)
  ทำหน้าที่ควบคุมการหมุนของเกรตติงภายในโมโนโครเมเตอร์ โดยสั่งงานควบคุมสเตปปิงมอเตอร์
- ไมโครคอมพิวเตอร์ (Microcomputer)
  ทำหน้าที่ควบคุมสเตปปิงมอเตอร์ โดยควบคุมการหมุนเกรตติงภายในโมโนโครเมเตอร์ ทำให้ได้แสงความยาวคลื่นต่างๆ และรับข้อมูลจากเครื่องขยายสัญญาณแบบล็อกอินผ่านทางพอร์ตอนุกรมเพื่อทำการเก็บข้อมูล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

2.6.3.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ

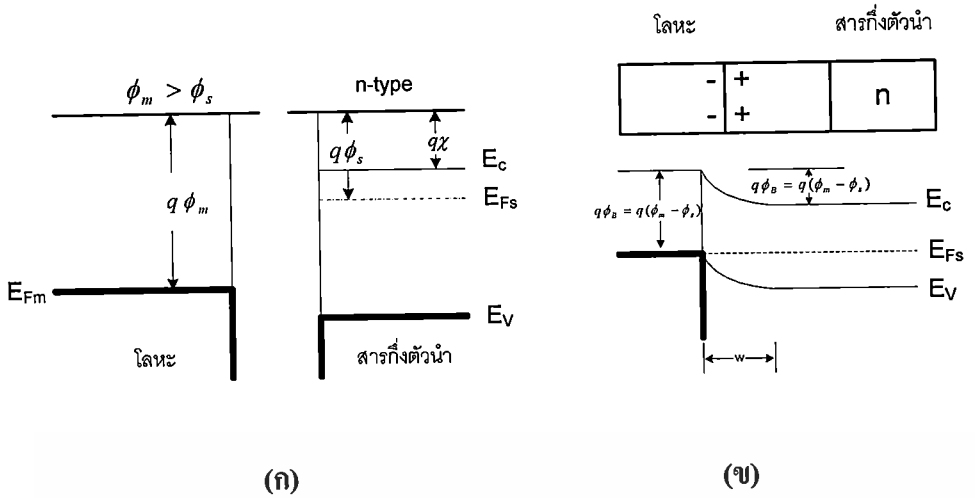
ปรากฏการณ์การไหลทางเดียว (Rectify) ของกระแสไฟฟ้าผ่านรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ (Metal-semiconductor junction) เริ่มมีการศึกษาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1904 โดยเฉพาะตัวกรองกระแสชนิดรอยต่อแบบจุด (Point contact rectifier) เป็นไดโอดที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในสมัยก่อน ซึ่งในขณะนั้นทฤษฎีการนำไฟฟ้ายังไม่เป็นที่รู้จักแพร่หลาย ต่อมาในปี ค.ศ. 1938 Schottky ได้เสนอแนวคิดว่าการไหลทางเดียวของกระแสที่เกิดจากกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่ง-ตัวนำ ซึ่งเรียกว่า รอยต่อชอตต์กี้แบเรีย (Schottky barrier contact) ส่วนในกรณีของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ที่ไม่มีปรากฏการณ์การไหลทางเดียว และมีค่าความต้านทานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำน้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานของเนื้อสารเรียกว่า รอยต่อโอห์มมิก (Ohmic contact) ซึ่งในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำจะมีการใช้ทั้งรอยต่อแบบชอตต์กี้แบเรียและรอยต่อแบบโอห์มมิก

2.6.3.1.1 รอยต่อแบบชอตกี้แบเรีย

ถ้าหากว่าประจุลบถูกนำมาใกล้ผิวของโลหะ ซึ่งในโลหะจะเกิดประจุบวกซึ่งถูกเหนี่ยวนำขึ้น เมื่อแรงนี้รวมเข้ากับสนามไฟฟ้าซึ่งถูกใส่เข้ามา จะทำให้ค่าประสิทธิผลของฟังก์ชันงาน (Work function) ลดต่ำลง การที่กำแพงศักย์ลดต่ำลงเช่นนี้เราเรียกว่า ปรากฏการณ์ชอตกี้ (Schottky effect) อุปกรณ์ไดโอดที่มีรอยต่อชอตกี้แบเรีย มักถูกเรียกว่า ไดโอดชอตกี้แบเรีย (Schottky barrier diode)

เมื่อโลหะซึ่งมีฟังก์ชันงานเท่ากับ $q\phi_m$ ถูกนำมาสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำซึ่งมีฟังก์ชันงาน $q\phi_s$ การเคลื่อนย้ายประจุจะเกิดขึ้น จนกระทั่งระดับเฟอร์มิในสารทั้งสองเรียงตัวกันเป็นเส้นตรงที่สภาวะสมดุล ตามรูปที่ 2.58 ตัวอย่างเช่น เมื่อ $\phi_m > \phi_s$ ในขณะเริ่มแรกระดับเฟอร์มิในสารกึ่ง-ตัวนำจะอยู่สูงกว่าในโลหะ เพื่อให้ระดับเฟอร์มิทั้งสองอยู่ในแนวเดียวกัน ศักย์ไฟฟ้าสถิตในสารกึ่งตัวนำต้องถูกยกขึ้น ทำให้พลังงานอิเล็กตรอนลดลงเมื่อเทียบกับของโลหะในสารกึ่งตัวนำแบบเอ็น (n-type) แสดงดังรูปที่ 2.58 จะเกิดย่านปลอดพาหะ W ขึ้นใกล้ๆกับรอยต่อ ประจุบวกซึ่งเกิดจากอิออนแบบผู้ให้ภายใน W จะเท่ากับประจุลบภายในโลหะ สนามไฟฟ้าและการโค้งของแถบพลังงานภายใน W จะคล้ายๆ กับในรอยต่อพี-เอ็น (PN junction)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

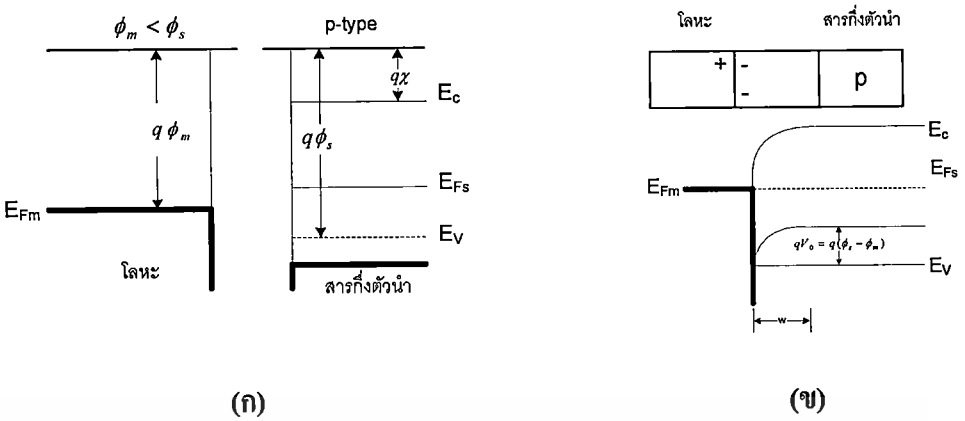


รูปที่ 2.58 รอยต่อแบบชอตกี้แบเรียซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ ซึ่งมีค่าฟังก์ชั่นงานสูงกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

ศักย์ไฟฟ้า V_0 บริเวณผิวสัมผัสที่สภาวะสมดุล จะมีค่าเท่ากับผลต่างของฟังก์ชันงานของโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะทำหน้าที่หยุดการแพร่ของอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ในสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ความสูงของกำแพงศักย์ ϕ_B ซึ่งกั้นการฉีดอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังแถบการนำในสารกึ่งตัวนำมีค่าเท่ากับ $\phi_m - \chi$ เมื่อ χ เรียกว่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิติ (Electron affinity) หมายถึงระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนใช้ในการย้ายอิเล็กตรอนจากบริเวณขอบล่างของแถบการนำไปยังระดับสุญญากาศ ค่า V_0 อาจถูกเพิ่มหรือลดได้โดยการไบอัสย้อนหรือไบอัสตาม

รูปที่ 2.59 แสดงรอยต่อชอตกี้แบเรียบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ซึ่งมี $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีนี้เพื่อให้เกิดการเรียงตัวของระดับเฟอร์มิ จะต้องมีประจุบวกในด้านโลหะและประจุลบในด้านสารกึ่งตัวนำที่บริเวณรอยต่อ ประจุลบจะเกิดจากอิออนแบบผู้รับในสารกึ่งตัวนำชนิดพี กำแพงศักย์ไฟฟ้า V_0 ที่ต้านทานการแพร่ซึมของโฮลจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะมีค่าเท่ากับ $\phi_s - \phi_m$ ค่า V_0 นี้จะลดลงหรือเพิ่มขึ้นก็ได้เนื่องจากการไบอัส

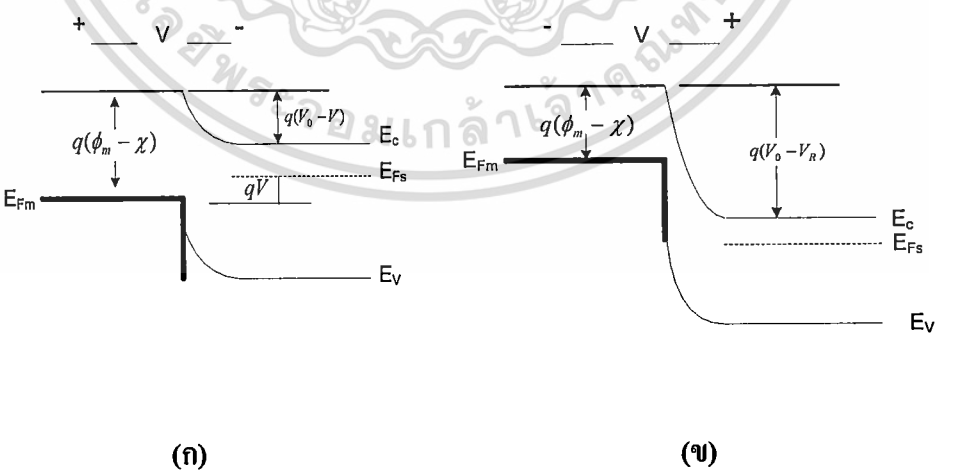
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก) (ข)

รูปที่ 2.59 รอยต่อชอตกี้แบเรียซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี สัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชั่นงานต่ำกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

เมื่อไบอัสตามถูกใช้กับผิวสัมผัสแบบชอตกี้แบเรีย ศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณผิวสัมผัสจะมีค่าลดลงจาก V_0 เป็น $V_0 - V$ ดังรูปที่ 2.60 ผลลัพธ์ก็คือ อิเล็กตรอนในแถบนำของสารกึ่งตัวนำสามารถแพร่ซึมข้ามย่านปลอดพาหะเข้าไปในโลหะได้ ซึ่งทำให้เกิดกระแสไบอัสตาม (จากโลหะสู่สารกึ่งตัวนำ) ข้ามรอยต่อ ในทางตรงกันข้ามไบอัสย้อนจะเพิ่มขนาดของกำแพงศักย์เป็น $V_0 + V_R$ และอิเล็กตรอนที่ข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะจะมีปริมาณน้อยจนตัดทิ้งไปได้ ในทั้งสองกรณีการไหลของอิเล็กตรอนข้ามโลหะไปสู่สารกึ่งตัวนำจะถูกต้านด้วยกำแพงศักย์มีค่าเท่ากับ $\phi_m - \chi$



(ก) (ข)

รูปที่ 2.60 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีรอยต่อชอตกี้แบเรีย ตามรูปที่ 2.60 การไบแอสตามก็คือ การให้สารกึ่งตัวนำเป็นบวกเมื่อเทียบกับโลหะ กระแสไบอัสตามเพิ่มขึ้นเมื่อแรงดันที่ใส่เข้ามา ลดค่ากำแพงศักย์ลงเป็น $V_0 - V$ และโฮลจะไหลจากสารกึ่งตัวนำเข้าสู่โลหะ ส่วนแรงดันไบอัสย้อนจะเพิ่มค่ากำแพงศักย์สำหรับกั้นการไหลของโฮลทำให้กระแสมีค่าน้อยมาก

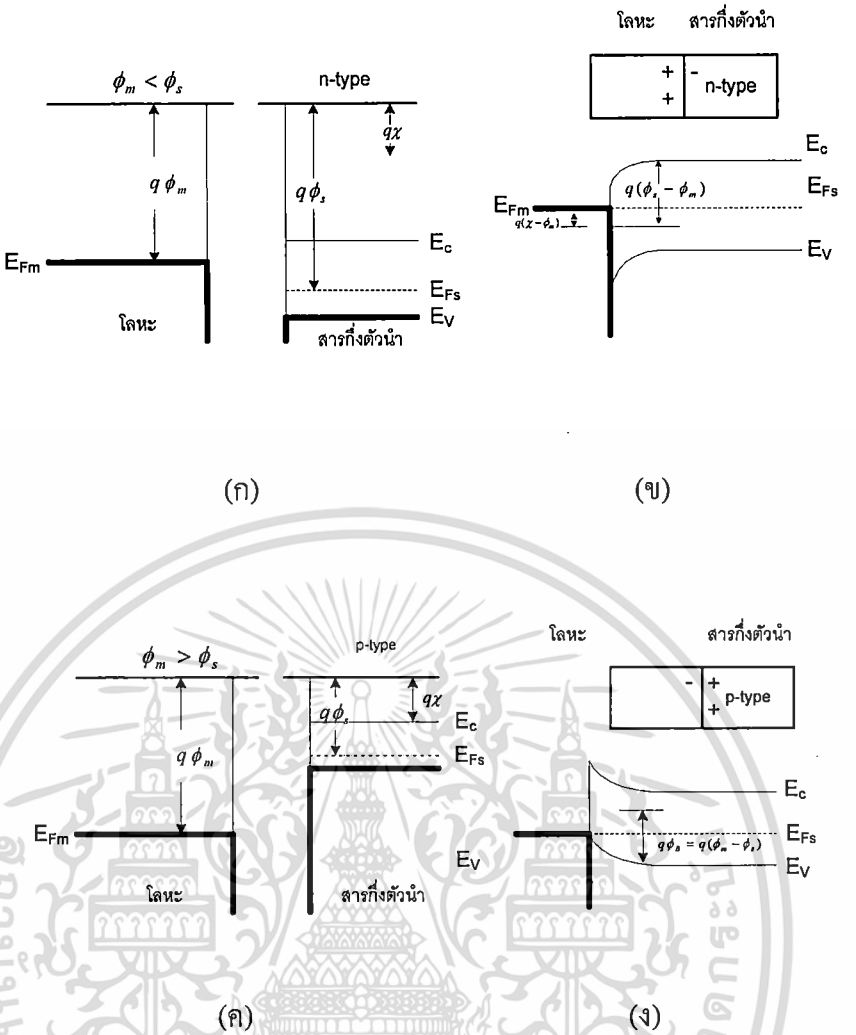
ในทั้งสองกรณีรอยต่อชอตกี้แบเรียไดโอดจะเรียงกระแสได้ เราจะสังเกตได้ว่าในแต่ละกรณีกระแสไบอัสตามจะเกิดเนื่องจากการฉีดพาหะข้างมากข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะ การที่ไม่มีการฉีดพาหะข้างน้อยและการที่มีค่าเวลากักเก็บหน่วง (Storage delay time) ต่ำ ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของชอตกี้แบเรียไดโอด ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติที่ความถี่สูงและมีความเร็วในการสวิตซ์ที่ดี

2.6.3.1.2 รอยต่อโอห์มมิก

ในงานหลายประเภทต้องการผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำที่เป็นแบบโอห์มมิก นั่นคือมีลักษณะสมบัติของกระแสและแรงดันเป็นแบบเส้นตรงทั้งสองทิศทางของการไบอัส ตัวอย่างเช่นในวงจรไอซีซึ่งมีทั้งย่านพีและเอ็น ต้องการเชื่อมวงจรเหล่านี้เข้าด้วยกัน ดังนั้นผิวสัมผัสเพื่อการเชื่อมต่อนี้ จึงต้องเป็นโอห์มมิกซึ่งมีความต้านทานน้อยที่สุด และไม่มีแนวโน้มที่จะเรียงกระแส

ผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำในอุดมคตินั้น จะเป็นโอห์มมิกได้ก็ต่อเมื่อประจุที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้น เพื่อทำให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในแนวเดียวกัน เป็นผลมาจากพาหะข้างมาก ตามรูปที่ 2.61 ในกรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่มี $\phi_m < \phi_s$ ดังแสดงในรูปที่ 2.61(ก) การเรียงกระแสเป็นเส้นตรงของระดับเฟอร์มิ ที่สภาวะสมดุล จะเกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะเป็นการทำให้พลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงขึ้น (ศักย์ไฟฟ้าสถิตมีค่าลดลง) เมื่อเทียบกับโลหะที่สภาวะสมดุลดังรูปที่ 2.61(ข) ในกรณีนี้กำแพงศักย์ที่กั้นการไหลของอิเล็กตรอนจะต่ำ ทำให้เกิดการไหลข้ามกำแพงศักย์ได้ง่าย แม้ว่าแรงดันไฟฟ้าที่ใส่เข้ามาจะมีค่าต่ำ ในทำนองเดียวกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี $\phi_m > \phi_s$ รูปที่ 2.61(ค) จะทำให้โฮลไหลข้ามรอยต่อได้ง่าย รอยต่อโอห์มมิกจะต่างกับรอยต่อแบบชอตกี้แบเรีย คือจะไม่มีย่านปลอดพาหะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากการจัดระดับเฟอร์มิให้เป็นเส้นตรงที่สภาวะสมดุลเกิดจากพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.61 รอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก (ก) $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล (ค) $\phi_m > \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่ง ตัวนำชนิดพี (ง) รอยต่อที่สภาวะสมดุล

ในทางปฏิบัติ การสร้างรอยต่อแบบโอห์มมิก ทำโดยการเติมสารเจือปนจำนวนมากลงไปในบริเวณผิวสัมผัส ดังนั้นแม้ว่าจะเกิดกำแพงศักย์ขึ้นที่บริเวณระหว่างผิว (Interface) ความกว้างของชั้นปลอดพาหะก็จะแคบพอที่จะทำให้พาหะเกิดการลอดทะลุ (Tunneling) ผ่านกำแพงศักย์ไปได้

2.6.3.2 สมบัติของกระแส-แรงดัน

การไหลของกระแส ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ส่วนใหญ่จะเกิดจากการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมาก (Majority carriers) สารกึ่งตัวนำที่มีการเจือมากๆ และภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำ การไหลของกระแสจะแสดงในรูปของขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสชัน (Thermionic

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$n_S = N_D \exp\left[\frac{-qV_{bi}}{kT}\right] = N_D \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_n)}{kT}\right] = N_C \exp\left[\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}\right] \tag{2.188}$$

เมื่อ N_C คือความหนาแน่นสถานะ (Density of state) ในแถบนำ ที่สภาวะสมดุลจะได้

$$|J_{M\to S}| = |J_{S\to M}| \propto n_S \tag{2.189}$$

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

เมื่อมีการป้อนแรงดันไบแอสตรง (V_F) ค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าตรงรอยต่อจะมีค่าลดลง และค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อจะเพิ่มขึ้นเป็น

$$n_S \approx N_D \exp\left[\frac{-q(V_{bi} - V_F)}{kT}\right] = N_C \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_F)}{kT}\right] \tag{2.190}$$

กระแสสุทธิภายใต้การป้อนแรงดันไบแอสตรงจะมีค่า

$$J = C N_C e^{-q\phi_{Bn}/kT}\left(e^{qV_F/kT} - 1\right) \tag{2.191}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับในกรณีป้อนแรงดันไบแอสย้อนกลับ ($-V_R$) ค่ากระแสสุทธิจะมีค่าเหมือนกับสมการที่ 2.191 แต่จะมีค่าแรงดันไบแอสเป็นลบ

สัมประสิทธิ์ CN_C จะมีค่าเท่ากับ A^*T^2 เมื่อ A^* เรียกว่า ค่าคงที่ประสิทธิผลริชาร์ดสัน (Effective Richardson Constant) มีหน่วยเป็น $A/K^2\text{-}cm^2$ และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) ค่า A^* จะขึ้นกับค่ามวลประสิทธิผลของสารกึ่งตัวนำ (A^* มีค่าเท่ากับ110 และ 32 สำหรับสารกึ่งตัวนำซิลิกอนชนิดเอ็นและชนิดพีตามลำดับ สำหรับสารกึ่งตัวนำแกลเลียมอาร์เซ-ไนด์ชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีค่าเท่ากับ 8 และ 74 ตามลำดับ[35]) สมบัติของกระแส-แรงดันของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำภายใต้ขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสชันจะมีค่า

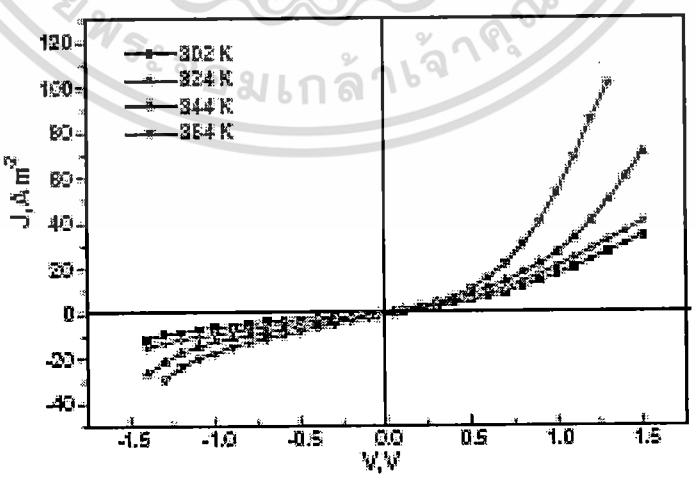
$$J = J_S(e^{qV/kT} - 1) \tag{2.192}$$

และ

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

เมื่อ J_S คือค่าความหนาแน่นกระแสอิ่มตัว (Saturation current density) และแรงดันไบแอสมีค่าบวกสำหรับกรณีไบแอสตรง และมีค่าลบสำหรับกรณีไบแอสย้อนกลับ

สมการ 2.192 สอดคล้องกับที่ M.M. El-Nahass และคณะ [36] ได้ระเหยสาร ZnPc ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-ZnPc) ขึ้นไปเกาะบนฐานรองรับ ซิลิกอนชนิดพี (p-Si) ทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยอลูมินัม (Al) จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่ฐานรองรับจาก 302K จนถึง 364K นำแผ่นฟิล์มบาง ZnPc ไปทำการป้อนแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับ นำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่างกระแสกับแรงดันได้ดังรูป 2.62



รูปที่ 2.62 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ[36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ในการหาค่าของความต้านทานบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ R_s โดยที่จากสมการที่ 2.192 สามารถเขียนสมการได้เป็น

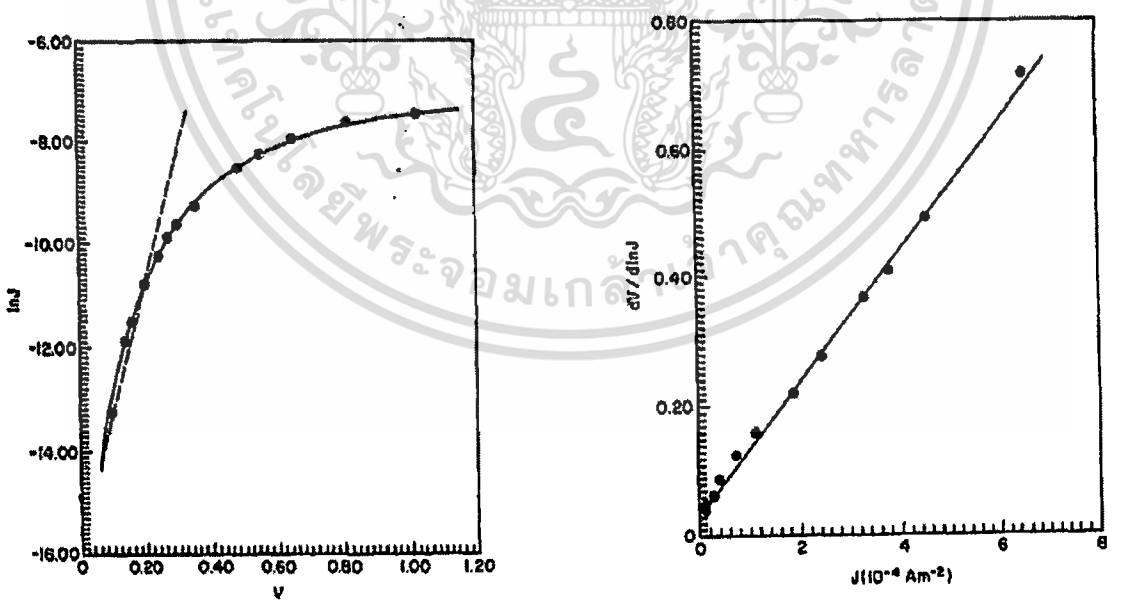
$$J = J_s\left[\exp\left(\frac{q(V-IR_s)}{nkT}\right)-1\right] \tag{2.194}$$

จากนั้นทำการแก้สมการให้อยู่ในรูปของ R_s สามารถเขียนสมการได้เป็น

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

จากสมการที่ 2.195 สามารถนำมาหาค่า ϕ_b ซึ่งเป็นค่าของกำแพงศักย์ที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์ จะมีสมการเป็น

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



(ก) (ข)

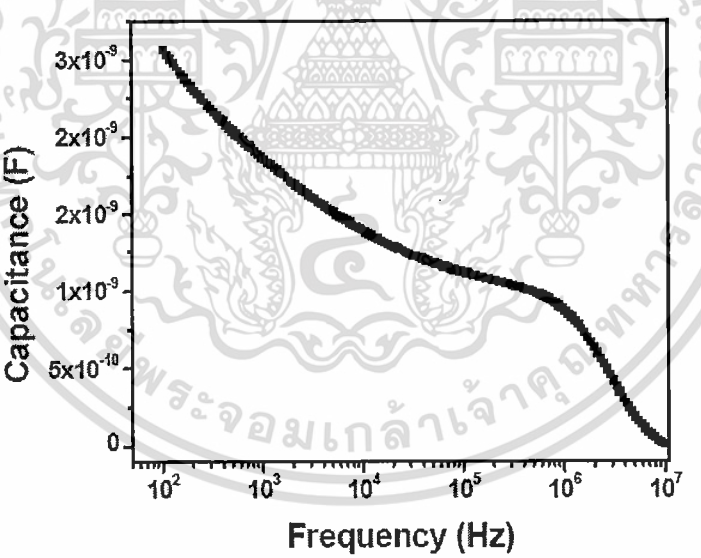
รูปที่ 2.63 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln J$ กับ V ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสกลับ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $dV/d(\ln J)$ กับ J ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ 2.195 และ สมการที่ 2.196 สอดคล้องกับที่ T.G.Abdel-Malik และคณะ[37] ได้ทดลองปลูกสาร CoPc บนฐานรองรับที่เป็นอลูมินัม (Al) แล้วทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยทอง (Au) ซึ่งสามารถเขียนเป็นโครงสร้างแซนวิส (Sandwich structure) ได้เป็น Al/p-CoPc/Au นำตัวอย่างที่ได้ไปทำการป้อนแรงดันตรงและแรงดันย้อนกลับ นำผลการวัดไปเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 2.63 โดยที่กราฟรูป 2.63(ก) จะทราบค่า J_S นำไปสู่การหาค่ากำแพงศักย์ (ϕ_b) โดยใช้สมการที่ 2.196 ส่วนกราฟในรูปที่ 2.63(ข) ได้กราฟเป็นเส้นตรง จึงหาค่าความชัน(Slope) และ ค่าของ y-intercept ทำให้เราหาค่า Ideality factor (n) และ Series resistance (R_S) ได้โดยใช้สมการที่ 2.195

2.6.3.3 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ

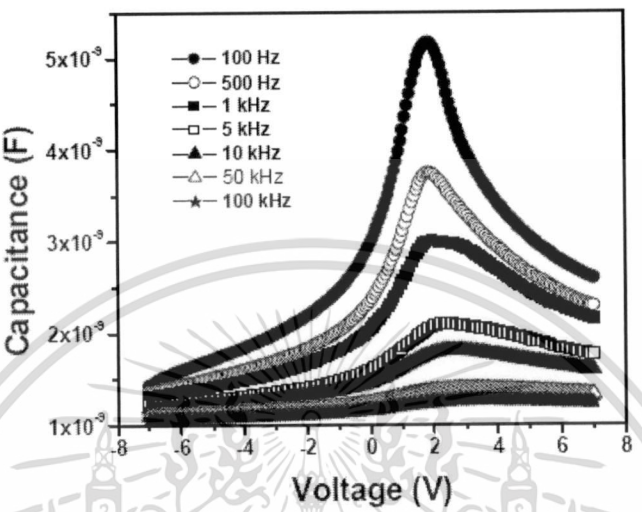
V. Sivaji Reddy และคณะ [39] ได้ปลูกสารเพนทาซีนความหนา 500 นาโนเมตร ลงบนฐานรองรับ ITO ด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นอลูมินัม (Al) นำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้ากับความถี่ได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.64 จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เพนทาซีนขณะไม่มีการไบอัส ความจุไฟฟ้าของฟิล์มบางมีค่ามากขึ้นเมื่อลดค่าของความถี่ลง



รูปที่ 2.64 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาได้ทดลองหาความสัมพันธ์ ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันทั้งไบอัสตรง และไบอัสกลับ ที่ความถี่ค่าหนึ่งๆ ได้กราฟเป็นดังรูปที่ 2.65 ซึ่งจะเห็นว่าการไบอัสตรงด้วยค่าแรงดันที่เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจากค่ามากที่สุดค่อยๆลดลง ในทางกลับกันถ้าลดแรงดันไบอัสกลับลงเรื่อยๆก็พบว่าความจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงจุดสูงสุด [39]



รูปที่ 2.65 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไบอัสตรงและไบอัสย้อนกลับในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป

M.M. El-Nahass และคณะ[36] ได้ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าเมื่อป้อนแรงดันไบอัสย้อนกลับให้กับฟิล์มบาง ZnPc โดยปลูกสารลงบน p-Si แล้วทำขั้วทอง กำหนดให้ฟิล์มบางอยู่ในที่มืด ณ อุณหภูมิห้อง ป้อนแรงดันโดยเพิ่มค่าแรงดันขึ้นทีละน้อย โดยกำหนดความถี่ของการวัดไว้ที่ 1MHz สามารถพูดได้ว่าช่วงเวลาตอบสนอง (Dielectric relaxation time: τ) ต่อซิลิกอนมีค่า 10^{-11} วินาที ส่วน ZnPc มีค่าเวลาตอบสนองที่ 10^{-6} วินาที ตั้งข้อสังเกตว่าการกระจายประจุพาหะ (Free carrier) ด้านซิลิกอนสามารถตอบสนองต่อความถี่ 1MHz ขณะที่ด้าน ZnPc ไม่ตอบสนอง ทำให้เกิดเป็นชั้นปลอดพาหะ ถ้าให้ค่าความจุไฟฟ้าของ ZnPc เป็น C_{geo} และความจุไฟฟ้าที่รอยต่อ (Junction) เป็น C_j โดยค่าประจุทั้งสองต่ออนุกรมกัน จึงหาความจุไฟฟ้ารวม (Total capacitance) ได้ดังนี้

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{Cj} + \frac{1}{C_{geo}} = \frac{1}{A}\left[\frac{W}{\varepsilon_{Si}} + \frac{d}{\varepsilon_{ZnPc}}\right] \tag{2.197}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนดให้ W คือ ความกว้างของเขตปลอดพาหะ

ε_{Si} คือ ค่าคงที่ไดอิเลคตริกของฐานรองรับซิลิกอน

ε_{ZnPc} คือ ค่าคงที่ไดอิเลคตริกของสารตัวอย่าง

A คือ พื้นที่สารตัวอย่าง

เขียนความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้าของรอยต่อกับแรงดันไบอัสย้อนกลับโดยอาศัยสมการ Schottky [38] จะได้เป็น

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

เมื่อ V_{bi} คือ Built-in voltage

V_j คือ ความต่างศักย์ที่รอยต่อ

N คือ ความหนาแน่นพาหะ

ε คือ ค่าคงที่ไดอิเลกตริกของสารตัวอย่าง โดย $\varepsilon = \varepsilon_O \varepsilon_r$

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

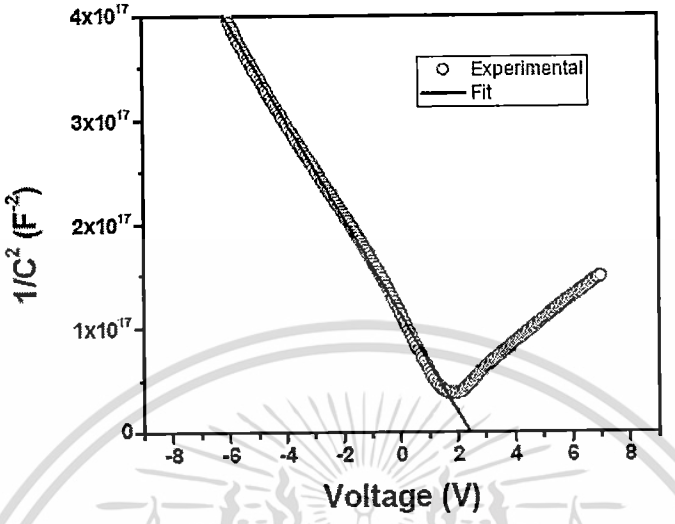
$$C = A\sqrt{\frac{q\varepsilon_O\varepsilon_r N_A}{2(V_D - V)}} \tag{2.199}$$

จากสมการที่ (2.199) หาความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง เมื่อกำหนดช่วงการไบอัสแรงดันเป็น $V \langle V_D$ จะได้เป็น

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - V)}{A^2 q\varepsilon_O\varepsilon_r N_A} \tag{2.200}$$

V.Sivaji Reddy และคณะ[39] ใช้ความถี่ต่ำๆ(100 Hz) เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{C^2} - V$ ของฟิล์มบาง ITO/Pentacene/Al ได้ดังรูปที่ 2.66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับของฟิล์มบางเพนทาซีน

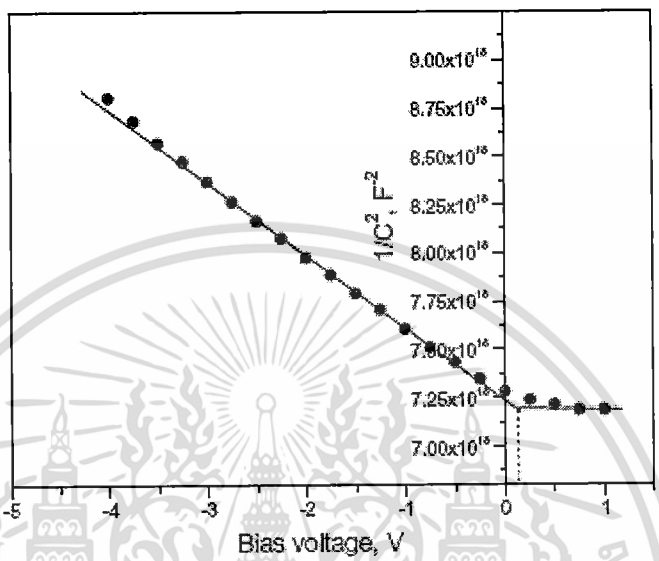
เมื่อนำค่าความชันจากกราฟรูปที่ 2.66 แทนค่าในสมการที่ (2.200) สามารถหาค่า N_A = 4.0x 10^{17} cm^{-3} ซึ่งสอดคล้องกับที่ปรากฏในรายงานวิจัยต่างๆ[40] นอกจากนั้นยังนำกราฟในรูปที่ 2.73 ไปหาค่า V_D ได้เท่ากับ 2.4 V และยังสามารถนำไปหาค่า W ได้จากสมการที่ 2.201

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_O \varepsilon_r (V_D - V)}{qN_A}} \tag{2.201}$$

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการหาค่า Built-in potential (V_{bi}) หาได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 2.67 โดยการลากเส้นกราฟตัดแกน Y ไปบรรจบกับเส้นที่ลากผ่านจุดที่ขนานกับแกน X ซึ่งค่าที่อ่านจากกราฟรูปที่ 2.67 มีค่าเป็น 0.15 eV [39]



รูปที่ 2.67 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2} - V$ ของฟิล์มบางเพนทาซีน

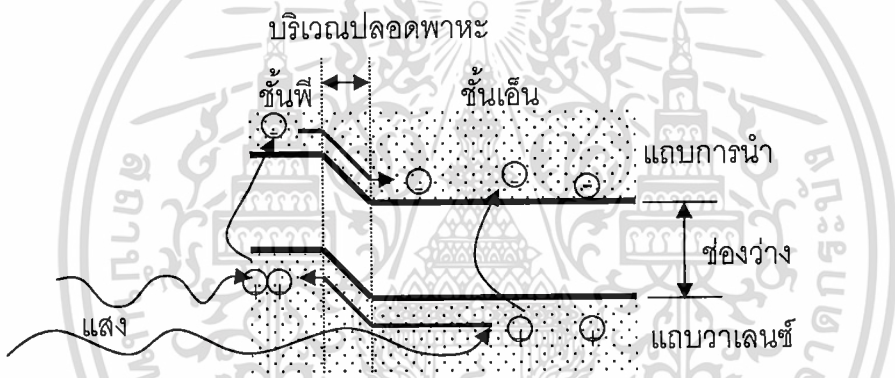
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.4 การวัดโฟโตเคอร์เรนท์สเปกโตรสโคปี

โฟโตเคอร์เรนท์สเปกโตรสโคปี (Photocurrent Spectroscopy) [1] เป็นวิธีการหนึ่ง ที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นการวัดกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ รูปที่ 2.68 แสดงกลไกของขบวนการโฟโตเคอร์เรนท์

จากรูปที่ 2.68 เมื่อแสงตกกระทบลงบนสารกึ่งตัวนำ คู่อิเล็กตรอน-โฮล จะเกิดขึ้น เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า และเมื่อป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปจะส่งผลทำให้อิเล็กตรอนและโฮลต่างเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้าม เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น ในการวิเคราะห์กระแสโฟโต-เคอร์เรนท์ที่เกิดขึ้นจะเริ่มต้นจากอัตราการ Recombination (R) ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$R = \frac{\Delta n}{t} \tag{2.202}$$



รูปที่ 2.68 โฟโตเคอร์เรนท์ในสารกึ่งตัวนำ

เมื่อ Δn คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น และ τ คือ เวลาชีวิต (Lifetime) ของพาหะส่วนเกิน ในกรณีที่ไม่ได้รับแสง การนำไฟฟ้าพิจารณาได้จาก

$$\sigma_0 = q\left(\mu_n n_0 + \mu_p p_0\right) \tag{2.203}$$

เมื่อ n_0 และ p_0 คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและโฮลขณะที่ยังไม่ได้รับแสง และ μ_n และ μ_p คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ และถ้ามีแสงตกกระทบ ความหนาแน่นของพาหะส่วนเกินจะเท่ากันนั่นคือ $\Delta n = \Delta p$ และสมการที่ 2.203 จะเปลี่ยนเป็น

$$\sigma = q\left[\mu_n\left(n_0 + \Delta n\right) + \mu_p\left(p_0 + \Delta p\right)\right] \tag{2.204}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$\Delta\sigma = q\Delta p(\mu_n + \mu_p) \tag{2.205}$$

ความหนาแน่นกระแสจะถูกกำหนดโดย

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

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

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

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

$$t_{tr} = \frac{L}{\mu_n F_{el}} \tag{2.208}$$

เมื่อ L คือ ความหนาของขั้ว แทนสมการที่ 2.208 ลงในสมการที่ 2.207 กระแสโฟโตเคอร์เรนท์จะเปลี่ยนเป็น

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

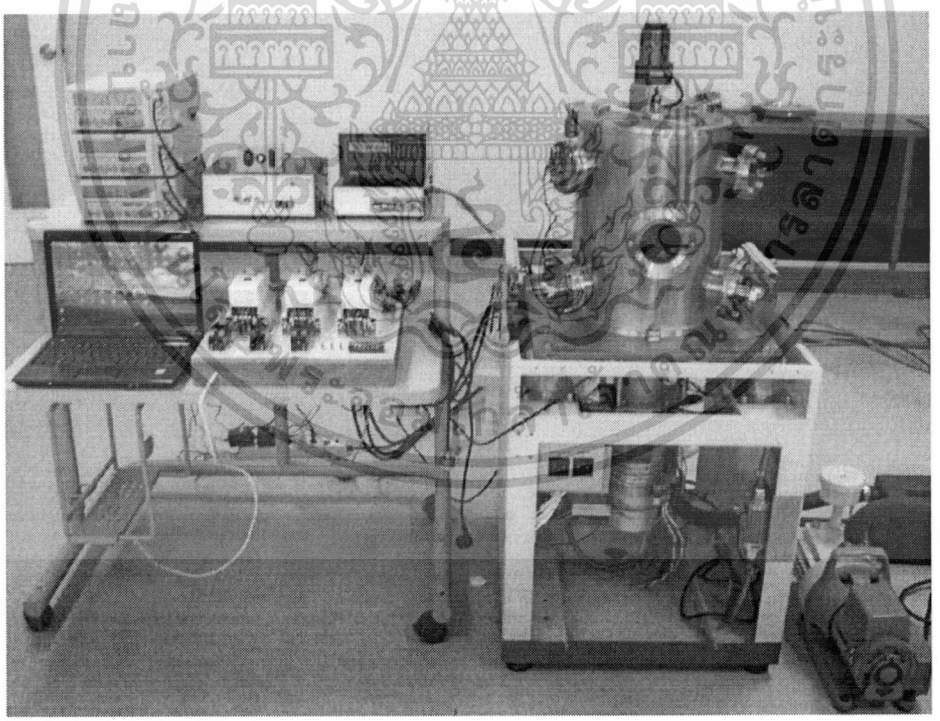
สมการนี้คือ กระแสโฟโตเคอร์เรนท์ที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำที่ต่อเป็นอุปกรณ์แล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย (Thermal Co-evaporation System)

ระบบระเหยสารอินทรีย์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ถูกออกแบบและสร้างระบบโดยห้องปฏิบัติการวิจัยควอนตัมและสารกึ่งตัวนำทางแสง (QOSLab) วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ระบบถูกออกแบบมาเพื่อให้สามารถระเหยสารอินทรีย์พร้อมๆกัน 2 แหล่งกำเนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากสารอินทรีย์มีอุณหภูมิในการระเหยต่ำเมื่อเทียบกับสารอนินทรีย์โดยทั่วไป ดังนั้นระบบนี้จึงถูกออกแบบให้สามารถควบคุมการให้อุณหภูมิกับสารอินทรีย์ได้อย่างละเอียดและแม่นยำ เพื่อให้สามารถควบคุมอัตราการระเหยของสารอินทรีย์ได้อย่างถูกต้องและมีความสม่ำเสมอ



รูปที่ 3.1 ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย

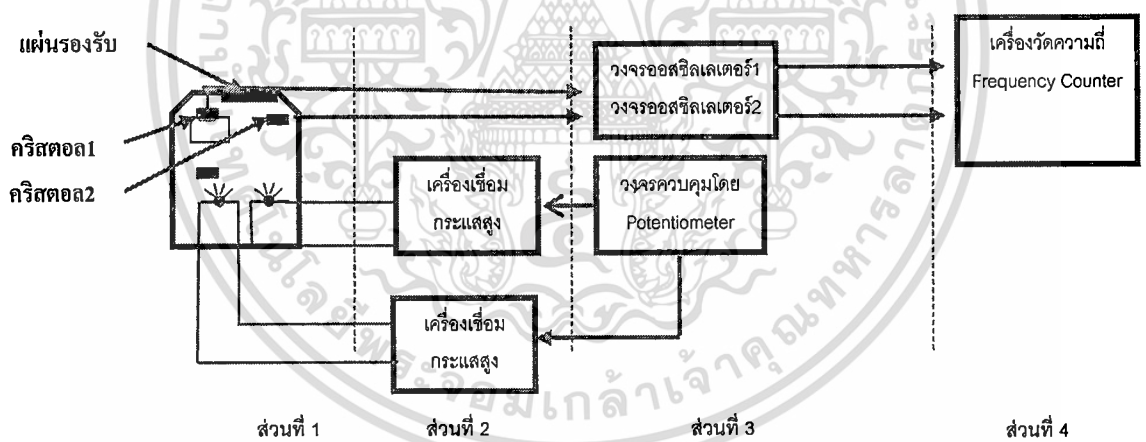
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย มีหลักการทำงานอย่างง่ายๆคือเมื่อระเหยสารด้วยความร้อนในห้องสุญญากาศ พบว่าไอของสารทั้งสองแหล่งกำเนิดจะขึ้นไปเกาะบนแผ่นรองรับด้วยอัตราการระเหยที่ไม่คงที่ เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่จุดระเหยสาร ดังนั้นวิธีควบคุมการระเหยสารให้คงที่ จะต้องหาวิธีควบคุมอุณหภูมิที่จุดระเหยไม่ให้เปลี่ยนแปลง

ระบบระเหยสารด้วยความร้อนที่สร้างขึ้นในงานวิจัย เลือกใช้ผลึกเป็นตัวตรวจวัดเพื่อช่วยในการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดระเหย โดยจัดวางผลึกไว้เหนือจุดระเหย ห่างจากแนวกึ่งกลางจุดระเหยเป็นระยะคงที่ค่าหนึ่ง ทำการระเหยสารให้เป็นไอขึ้นไปเกาะที่แผ่นรองรับและผลึก ทำให้ความถี่ผลึกลดลงตามปริมาณมวลสารที่ขึ้นไปเกาะ เป็นไปตามสมการที่ 2.94 คือ

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

ความถี่ที่ได้จากการที่ผลึกเป็นตัวกำทอนให้กับกับวงจรออสซิลเลเตอร์ จะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องนับความถี่ (Frequency counter) ในทุกๆวินาที ทำให้เราทราบอัตราการระเหยของสารทั้งสองแหล่งกำเนิดได้ ซึ่งส่วนประกอบที่สำคัญของระบบระเหยสารในงานวิจัยนี้สามารถเขียนเป็นบล็อกไดอะแกรมดังรูปที่ 3.2



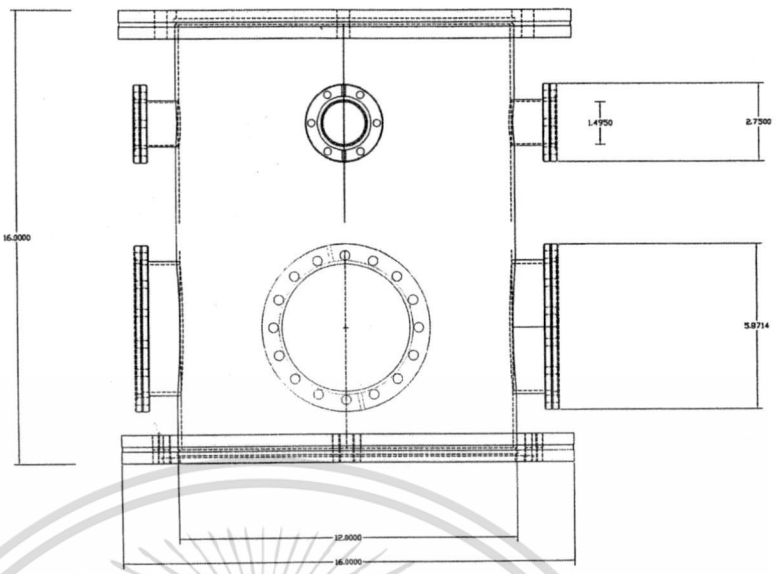
รูปที่ 3.2 แผนภาพไดอะแกรมของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย

3.1.1 ส่วนประกอบของระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยความร้อนคู่ระเหย

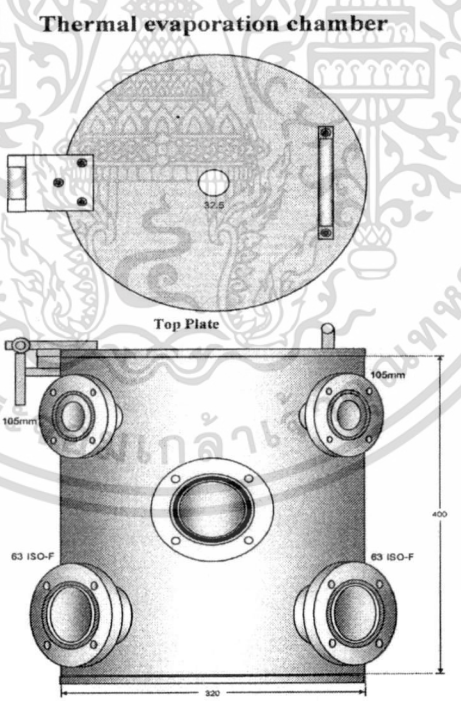
3.1.1.1 ห้องสุญญากาศ (Vacuum chamber)

ห้องสุญญากาศ ทำด้วยโลหะสแตนเลส โดยเริ่มต้นด้วยการออกแบบชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ส่วนรูปที่ 3.4 และรูปที่ 3.5 แสดงห้องสุญญากาศใน 3 มิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

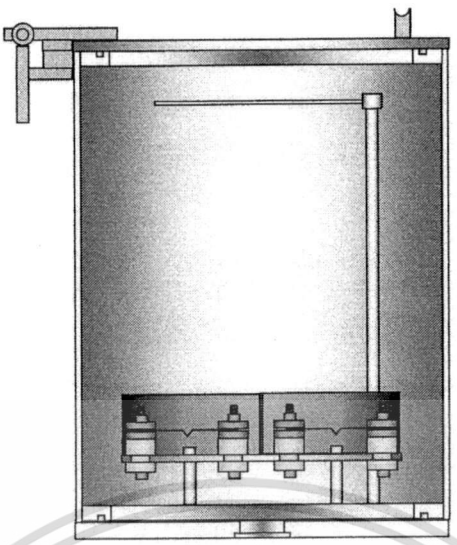


รูปที่ 3.3 ภาพวาดแบบแปลนแสดงขนาดส่วนต่างๆของห้องสุญญากาศ



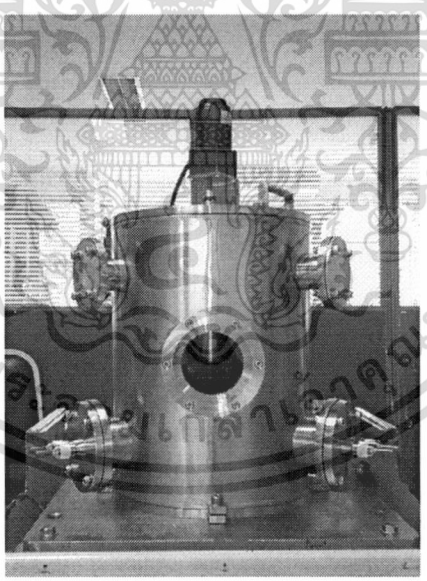
รูปที่ 3.4 ภาพวาดแบบแปลนของห้องสุญญากาศในแบบ 3 มิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 ภาพลักษณะภายในของห้องสุญญากาศ

ภาพของห้องสุญญากาศที่สร้างเสร็จสมบูรณ์เพื่อนำไปใช้ในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ภาพห้องสุญญากาศที่สร้างเสร็จพร้อมนำไปใช้ในงานวิจัย

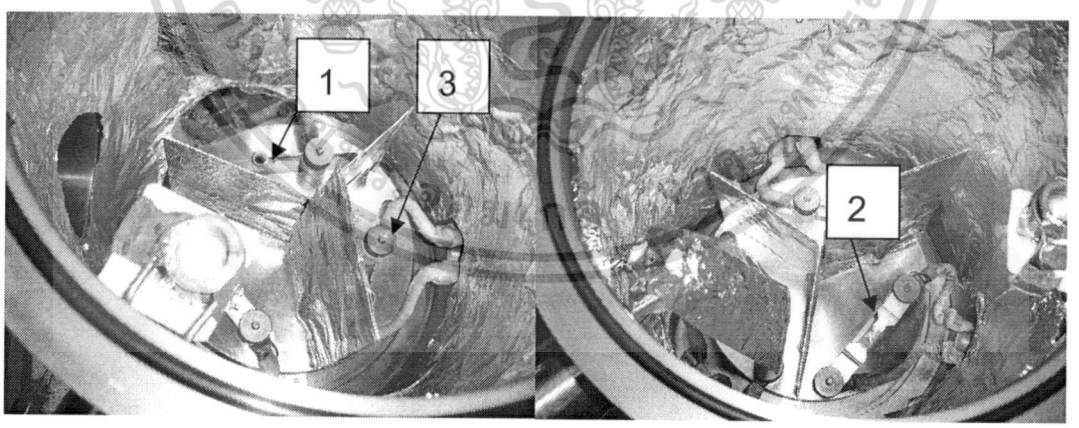
ข้อมูลจำเพาะของห้องสุญญากาศที่ออกแบบและสร้างขึ้นเพื่อใช้ในงานวิจัยเป็นดังนี้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

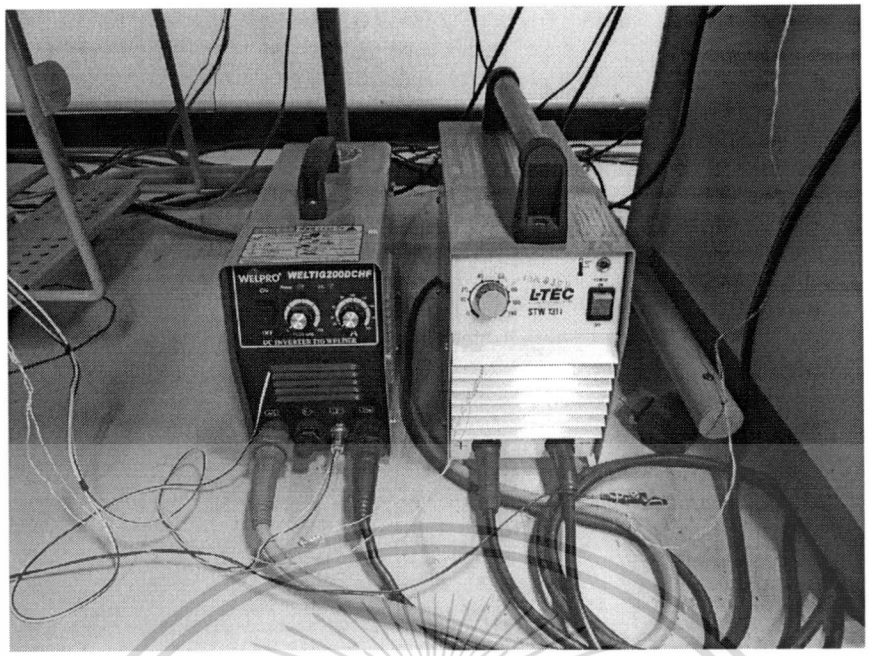
3. ด้านบนมี 3 พอร์ต มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 105 มิลลิเมตร ด้านล่างมี 3 พอร์ต ซึ่งเป็นแบบ 63 ISO-F
4. ด้านหน้ามี View Port ขนาดของฐานรอง 220 มิลลิเมตร
5. ฐานรองด้านล่างเจาะรูเพื่อเชื่อมต่อกับปั๊มสุญญากาศ
6. ภายในห้องสุญญากาศมีขั้ว 6 ขั้ว สำหรับเชื่อมต่อกับ Feedthrough และมีแผ่นกั้นกันไอระเหยของสาร 3 แผ่น

สำหรับอุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศได้ออกแบบติดตั้งแหล่งระเหยสาร (Evaporation source) ซึ่งเป็นอุปกรณ์สำหรับให้ความร้อนแก่สารที่เราต้องการระเหย ทำให้สารที่อยู่ในเบ้าหลอมสาร (Crucible) ของแหล่งระเหยเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอ ขึ้นไปเคลือบติดบนแผ่นวัสดุรองรับ จากโครงสร้างแหล่งระเหยเราเลือกใช้เบ้าใส่สารที่ทำจากแกรไฟท์ (Graphite) เนื่องจากสารอินทรีย์ เช่น NiPc เป็นสารที่สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย แสดงเป็นหมายเลข (1) ในรูปที่ 3.7 ส่วนระบบระเหยสารอนินทรีย์ เช่น โลหะอินเดียม ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการระเหยมากกว่าสารอินทรีย์ จึงเลือกใช้เบ้าหลอมสาร (Boat) ที่ทำจาก โมลิบดีนัม (Molybdenum) แสดงเป็นหมายเลข (2) สำหรับหมายเลข (3) แสดงขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่จ่ายกระแสไฟฟ้าจำนวนที่พอเหมาะให้กับเบ้าหลอมสาร เพื่อที่จะทำให้สารที่บรรจุอยู่ภายในเบ้า ระเหยเป็นไอขึ้นไปยังผลึกและแผ่นรองรับ โดยกระแสไฟฟ้าเหล่านี้จ่ายมาจากแหล่งจ่ายไฟที่ประยุกต์มาจากเครื่องเชื่อมกระแสสูงดัง แสดงในรูปที่ 3.8 สามารถจ่ายกระแสสูงสุด 200 แอมแปร์



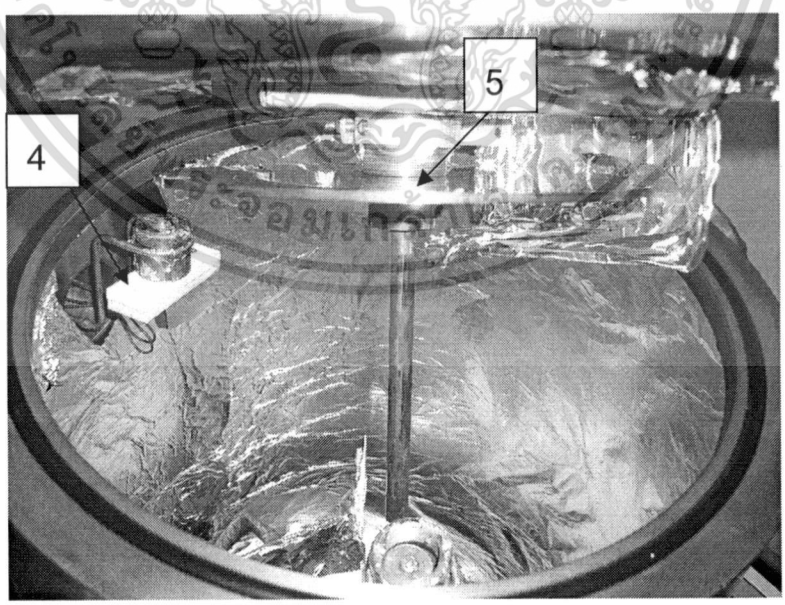
รูปที่ 3.7 อุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 เครื่องเชื่อม(Welding machine) กระแสสูง ขนาด 200 แอมแปร์

อุปกรณ์ที่ประกอบอยู่ในห้องสุญญากาศดังที่กล่าวมาแล้ว ยังมีส่วนอื่นๆประกอบด้วย ผลึกสำหรับตรวจวัดอัตราการระเหย ตัวยึดจับฐานรองรับมีหน้าที่ใช้ยึดจับฐานรองรับที่ใช้และสามารถทำการหมุนได้ขณะที่ทำการระเหยสาร โดยในรูปที่ 3.9 จะแสดงเป็นหมายเลข (4) และ (5) ตามลำดับ

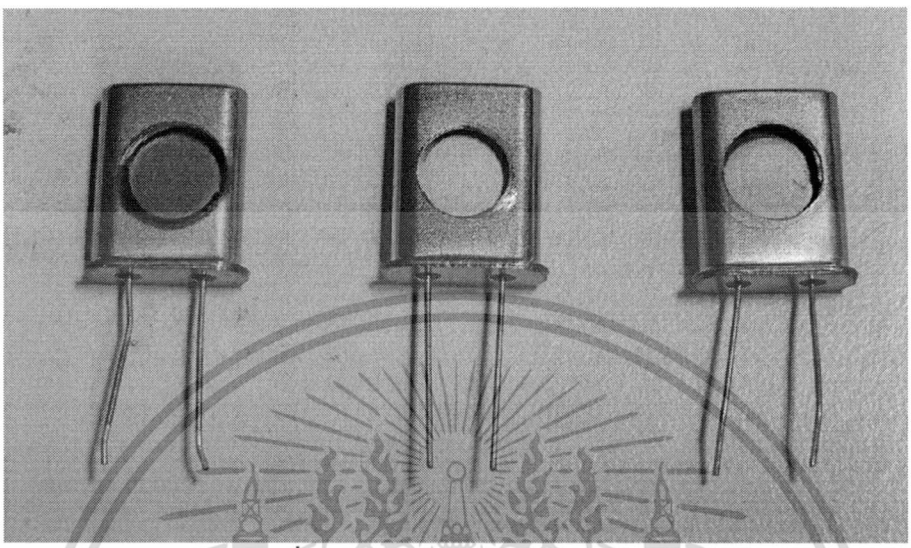


รูปที่ 3.9 อุปกรณ์ที่อยู่ภายในห้องสุญญากาศสูงชนิดอื่นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายละเอียดของอุปกรณ์ดังในรูปที่ 3.9 เป็นดังนี้

หมายเลข 4 คือ ผลึก ทำหน้าที่ตรวจวัดอัตราการระเหยสาร ในงานวิจัยเลือกใช้คริสตอลที่มีขายทั่วไปในท้องตลาด มีค่าความถี่ 4 เมกะเฮิรตซ์ ทำจากผลึกควอทซ์ แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล

โดย ผลึกควอทซ์จะทำหน้าที่ตรวจวัด อัตราการระเหยของสารที่กำลังระเหยโดยจะทำการวัดจากค่าความถี่การสั่นของผลึกที่มีค่าลดลงเมื่อมีสารมาเคลือบเกาะที่ผิวของผลึกมากขึ้น โดยความถี่ที่ได้จะถูกนำไปคำนวณหาอัตราการระเหยสารได้

หมายเลข 5 คือ ตัวยึดจับฐานรองรับมีหน้าที่ใช้ยึดจับฐานรองรับและสามารถทำการหมุนได้ขณะที่ทำการระเหยสาร

3.1.1.2 ระบบปั๊มสุญญากาศและอุปกรณ์วัดความดันสุญญากาศ (Vacuum system)

3.1.1.2.1ปั๊มกลโรตารี (Mechanical rotary pump)

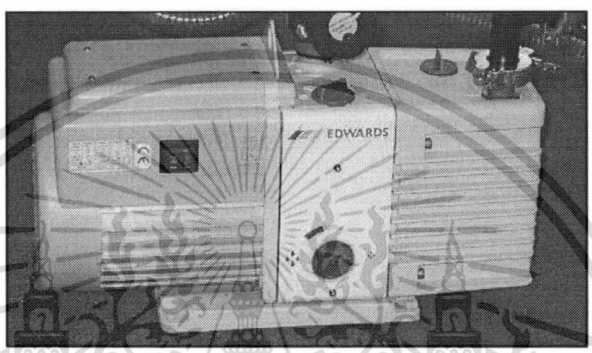
ปั๊มกลโรตารีใช้ในการสร้างสุญญากาศขั้นต้น สามารถสร้างสุญญากาศตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 10^{-3} มิลลิบาร์ หลักการทำงานคือ แก๊สหรืออากาศในภาชนะสุญญากาศจะถูกขับออกโดยการเคลื่อนไหวของลูกสูบ ทำให้แก๊สในห้องสูบมีความดันเพิ่มมากขึ้นจนมากกว่าความดันบรรยากาศภายนอกและแก๊สจะถูกขับออกมา ประสิทธิภาพของปั๊มขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การกำบังระหว่างสเตเตอร์และโรเตอร์ อาศัยน้ำมันเป็นตัวหล่อลื่นและระบายความร้อนไปในตัว

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



รูปที่ 3.11 ลักษณะของปั๊มกลโรตารี

3.1.1.2.2 ปั๊มไอฟุ้งกระจาย (Vapour diffusion pump)

หลักการทำงานคือ น้ำมันปั๊มหรือปรอทซึ่งอยู่ที่ก้นท่อเหล็กรูปทรงกระบอก จะถูกเผาให้ร้อนด้วยขดลวดไฟฟ้าจนเดือด น้ำมันหรือปรอทจะระเหยกลายเป็นไอลอยตัวขึ้นไปตามช่องท่อกลวง ดังแสดงในรูปที่ 3.12 ไอน้ำมันหรือปรอทจะปะทะกับช่องเจ็ทที่ระดับต่างๆกัน ถูกบังคับให้เปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ ประกอบกับส่วนบนของท่อทรงกระบอกจะถูกระบายความร้อนด้วยน้ำ เมื่อไอน้ำมันสูญเสียพลังงานความร้อนทำให้พลังงานจลน์ลดลง มันจะตกลงมา เกิดการปะทะกับโมเลกุลของก๊าซที่บริเวณตอนบน ทำให้โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ในทิศทางจากบนลงล่าง จึงดูเสมือนว่าหยดไอน้ำมันปริมาณมากกวาดโมเลกุลของก๊าซลงมาเป็นจังหวะพร้อมๆกัน โมเลกุลของก๊าซที่มาออยู่ข้างล่างจะทำให้ความดันของก๊าซส่วนล่างมากกว่าส่วนบน และปั๊มกลโรตารีจะดึงออกจากปั๊มไอฟุ้งกระจาย

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

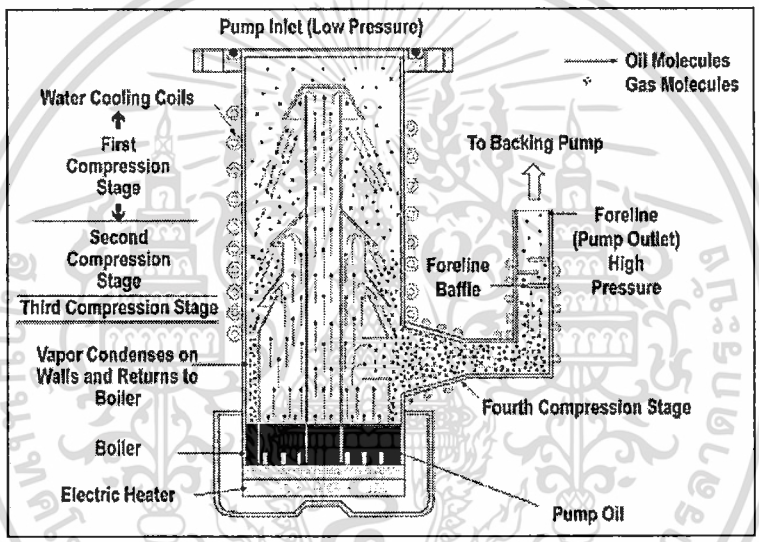
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สิ่งที่ควรพิจารณาในปั๊มสุญญากาศไอฟุ้งกระจาย คือ

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

(2) ความดันท้าย หมายถึงความดันตอนล่างของปั๊มไอฟุ้งกระจาย จะต้องมีค่าไม่สูงกว่า 0.1 มิลลิบาร์ ขึ้นอยู่กับขนาดของปั๊ม จึงต้องใช้ปั๊มกลโรตารีต่อกับข้อต่อท้ายที่มีสมรรถนะสร้างความดันได้ต่ำกว่าความดันท้าย

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



รูปที่ 3.12 ส่วนประกอบของปั๊มไอฟุ้งกระจาย

(4) อัตราการไหลย้อนกลับ จะมีค่ามากน้อยขึ้นอยู่กับการออกแบบแผงกำบังไอน้ำมันตอนส่วนบนและการใช้อุปกรณ์ดักไอด้วยความเย็นต่ำ

(5) ข้อควรพิจารณาอื่นๆรวมถึงกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเผาน้ำมัน ชนิดน้ำมันที่ใช้และปริมาณที่ต้องการระบายความร้อนด้วยน้ำ ว่าต้องการใช้อุณหภูมิเท่าใด อัตราไหลเท่าใด

หลักสำคัญของการใช้ปั๊มไอฟุ้งกระจายและการวินิจฉัยความผิดปกติ

(1) เปิดเครื่องปั๊มกลโรตารี เพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศโดยตรง

(2) ตรวจสอบดูว่าระบบระบายความร้อนของปั๊มไอฟุ้งกระจายทำงาน เช่น ให้น้ำเย็นไหลผ่านขดทองแดงรอบตัวปั๊ม

(3) รอให้ความดันท้ายลดลงเหลือเท่าที่กำหนด แล้วจึงเปิดปั๊มไอฟุ้งกระจาย

เอกสารนี้เป็น... ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(4) หมั่นตรวจสอบว่าไนโตรเจนเหลว หรือสารทำความเย็นที่ดักไอมีอยู่พอเพียงเสมอ

(5) ขณะที่ลวดทำความร้อนเริ่มเผาน้ำมันในปั๊มไอฟุ้งกระจายให้อุ่นขึ้น ความดันในภาชนะสุญญากาศจะสูงขึ้นเล็กน้อย ประมาณ 15- 30 นาที เมื่อปั๊มไอทำงานเต็มที่ ความดันในภาชนะสุญญากาศจะลดลงอย่างรวดเร็ว

ในกระบวนการสร้างระบบระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ ต้องมีระบบปั๊มความดันสุญญากาศ โดยได้นำเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) มาทำการรื้อส่วนที่ไม่ได้ใช้งานออกไป ดังแสดงในรูปที่ 3.13 เนื่องจากบางส่วนของเครื่องนี้เสื่อมคุณภาพตามอายุการใช้งาน จากนั้นนำส่วนที่เหลือของเครื่องดังแสดงในรูปที่ 3.14 มาประยุกต์ให้เข้ากับระบบระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ และทำการออกแบบระบบกลไกการเปิด-ปิด วาล์ว พร้อมทั้งออกแบบการติดตั้งแผงสวิทช์และเดินสายไฟใหม่ดังรูปที่ 3.15 ผลที่ได้คือสามารถนำไปใช้งานได้เป็นอย่างดี

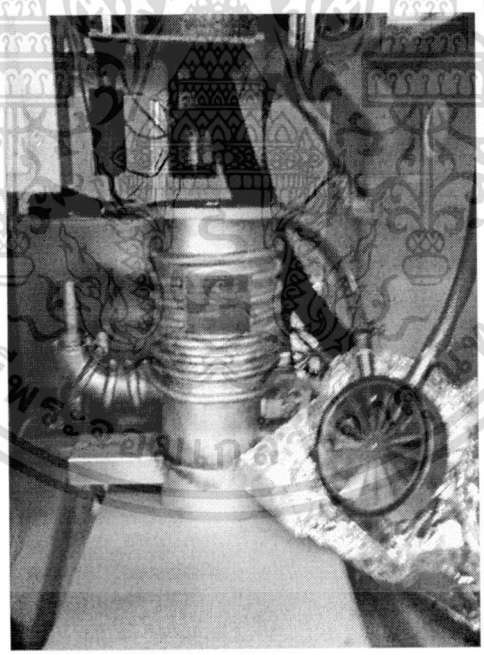


รูปที่ 3.13 ชิ้นส่วนของเครื่อง SEM ที่เหลือหลังจากถอดชิ้นส่วนไปใช้งาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 ชิ้นส่วนของเครื่อง SEM ที่นำมาใช้สร้างเครื่องระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศ

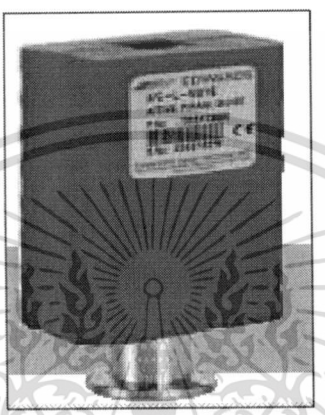


รูปที่ 3.15 ปั๊มไอฟุ้งกระจายที่ได้จากเครื่อง SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.1.2.3 เกจพิรานี (Pirani gauge)

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



รูปที่ 3.16 ลักษณะของเกจพิรานี

3.1.1.2.4 เกจเพ็นนิง (Penning gauge)

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

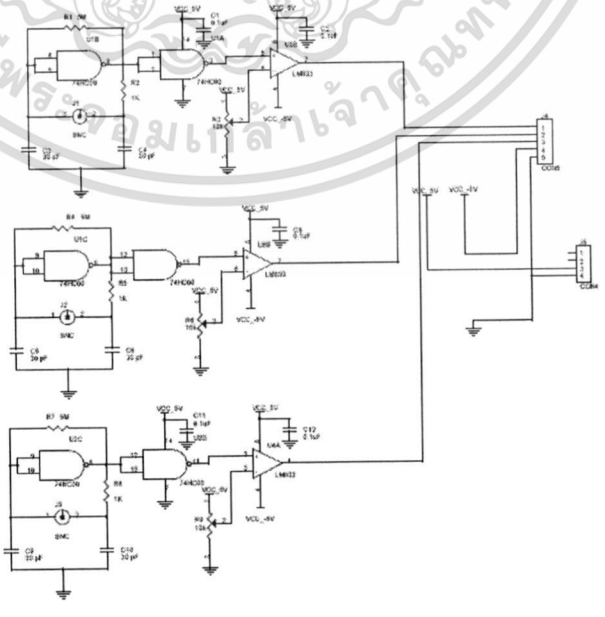
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.17 ลักษณะของเกจเพ็นนิง

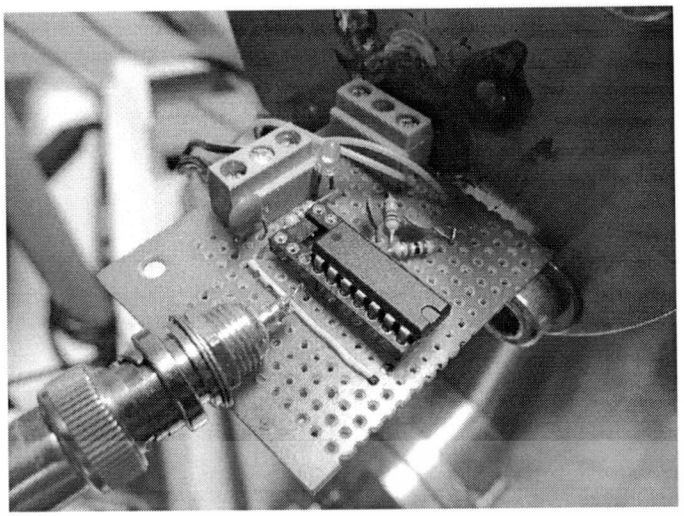
3.1.1.3 วงจรออสซิลเลเตอร์ (Oscillator circuit)

เป็นส่วนที่ทำงานร่วมกับผลึกโดยวิธีป้อนกลับ (Feedback) เกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้ารูปคลื่นสี่เหลี่ยม โดยจำนวนคลื่นสี่เหลี่ยมจะเปลี่ยนไปตามปริมาณมวลสารที่มาเกาะบนผลึก วงจรที่นำมาใช้ในงานวิจัยเป็นแบบมัลติไวเบรเตอร์ชนิดอเสถียร วงจรออสซิลเลเตอร์ประกอบขึ้นจากแนนเกต ที่ต่อกันเป็นอินเวอร์เตอร์ โดยใช้ผลึกเป็นตัวกำหนดความถี่ วงจรแสดงในรูปที่ 3.18 ส่วนรูปที่ 3.19 แสดงอุปกรณ์ที่ลงบนแผ่นปรินต์พร้อมใช้งาน สำหรับวงจรนี้ทำหน้าที่เปลี่ยนความถี่ของผลึกให้อยู่ในรูปของสัญญาณไฟฟ้ารูปคลื่นสี่เหลี่ยม โดยหลักการป้อนกลับแบบบวก สัญญาณที่ให้ออกมา อยู่ในช่วงความต่างศักย์ 4-5 โวลต์ เพื่อส่งต่อไปยังเครื่องนับความถี่ (Frequency counter) ยี่ห้อ DIGICON รุ่น FC-2700 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.20

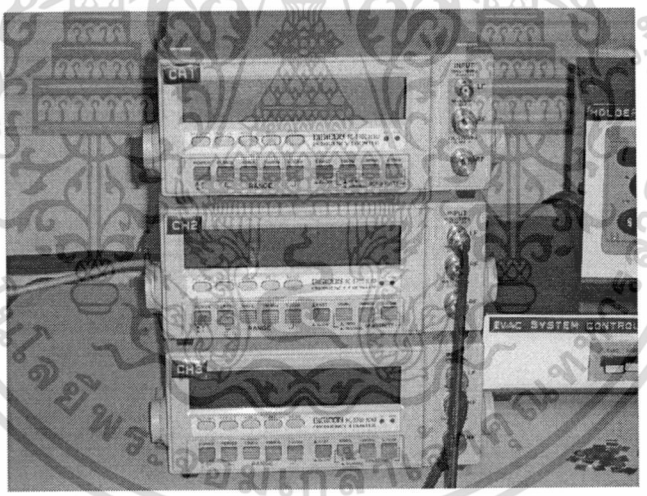


รูปที่ 3.18 วงจรออสซิลเลเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.19 ชุดวงจรออสซิลเลเตอร์



รูปที่ 3.20 เครื่องนับความถี่ ยี่ห้อ DIGICON รุ่น FC-2700

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.1.4 เครื่องเชื่อม (Welding machine)

เป็นเครื่องเชื่อมโลหะเหล็ก ที่มีประสิทธิภาพการเชื่อมสูง ให้กระแสเอาท์พุทจากระบบอินเวิร์ตเตอร์เป็นไฟกระแสตรง ได้กระแสสูงสุด 200 แอมแปร์ นำมาเป็นแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้าเพื่อป้อนให้แก่ระบบระเหยสารด้วยความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 เครื่องเชื่อมกระแสสูง

3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับ

ในการเตรียมตัวอย่างนั้นจะต้องมีฐานรองรับ (Substrate) สำหรับใช้ในการเตรียมฟิล์มบางให้เกาะยึดบนฐานรองรับดังกล่าว ซึ่งก่อนที่เราจะนำฐานรองรับมาใช้งานนั้นจะต้องมีกระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับ เพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรกที่ติดค้างอยู่เสียก่อน สำหรับฐานรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นกระจกสไลด์ของบริษัท W. Germay รุ่น SUPEORIOUR ขนาด 76x26 มิลลิเมตร โดยใช้กระบวนการที่เรียกว่า Piranha Process และสำหรับฟิล์มบางตัวอย่างที่จะนำไปทำการวัดด้วยระบบอิเล็กโตรรีแฟลกแตนซ์ จะใช้กระจกที่มีการเคลือบฟิล์มบางโปร่งใสอินเดียมทินออกไซด์เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสที่นำไฟฟ้าและยอมให้แสงผ่านได้พร้อมกัน โดยจะใช้กระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับที่เรียกว่า Alcohol process โดยมีกระบวนการในการทำความสะอาดดังต่อไปนี้คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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) ในเครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 15 นาที และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

5. นำไปอบให้แห้งในเตาอบเป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 3.22 เครื่องอัลตราโซนิกส์ที่สามารถตั้งอุณหภูมิได้

3.2.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์(ITO)

1. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ (De-ionized water) ในเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที

2. ล้างด้วยอะซิโตน (Acetone: CH_3COCH_3) ในเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที

3. ล้างด้วยเมทานอล (Methanol: CH_3OH) ในเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที

4. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ (Isopropanol : $(CH_3)_2CHOH$) ในเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที

5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

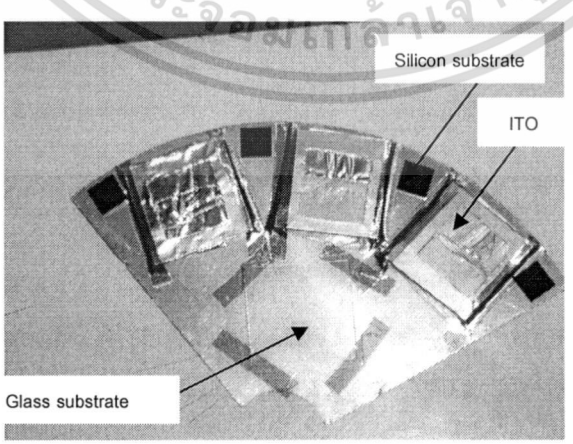
3.3 การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม

การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ NiPc ด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนในสุญญากาศของคู่ระเหย เพื่อนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ จะต้องทำการศึกษาเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มเพื่อให้ได้คุณภาพฟิล์มที่ได้มีคุณภาพที่ดี ซึ่งในงานวิจัยนี้จะศึกษาในเงื่อนไขของ

- ฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม
- ฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารอินทรีย์ที่เจือโลหะอินเดียมด้วยอัตราการระเหยต่างกัน

3.3.1 การปลูกฟิล์มบาง NiPc โดยไม่เจือโลหะอินเดียมในขณะทำการปลูก

ในการทดลองใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เป็นผงจากบริษัท Sigma-Aldrish ความบริสุทธิ์ 97 %โดยไม่ต้องทำการอัดเป็นเม็ดเนื่องจากในระบบระเหยสารด้วยความร้อน กำหนดให้แหล่งกำเนิดที่ 1 ใช้สำหรับระเหยสารอินทรีย์ เบ้าหลอมมีลักษณะของถ้วยใส่สารเป็นทรงสูงทำให้สารที่ต้องการระเหยไม่เกิดการฟุ้งกระจายในขณะที่ทำการระเหยสาร แล้วนำไประเหยในระบบระเหยสารด้วยความร้อนที่ทำความดันของระบบประมาณ 2×10^{-5} mbar ใช้ฐานรองรับที่เป็นกระจก(Glass), แผ่นซิลิกอน(Si) และ ITO ดังรูปที่ 3.23 แล้วจึงทำการปลูกฟิล์มโดยความหนาของฟิล์มที่ทำการปลูกคือ 100 นาโนเมตร ซึ่งฟิล์มที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยการวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ การวัดการทะลุผ่านของแสง ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ตรวจสมบัติทางแสงด้วยระบบอิเล็กโตรรีเฟลกแทนซ์สเปกโทรสโคปี ตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มบางด้วยระบบเอกซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี ตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโทรสโคปี และตรวจวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยการวัดกระแส-แรงดัน และความจุไฟฟ้า-แรงดัน ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์



รูปที่ 3.23 ฐานรองรับชนิดต่างๆที่ใช้ปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 การปลูกฟิล์มบาง NiPc โดยเจือโลหะอินเดียมในขณะทำการปลูกที่อัตราการระเหยต่างๆ กัน

ในการทดลองใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เป็นผงจากบริษัท Sigma-Aldrish ความบริสุทธิ์ 97 %โดยไม่ต้องทำการอัดเป็นเม็ดเนื่องจากในระบบระเหยอินทรีย์มีลักษณะของถ้วยใส่สารเป็นทรงสูงทำให้สารที่ต้องการระเหยไม่เกิดการฟุ้งกระจายในขณะที่ทำการระเหยสารซึ่งให้เป็นแหล่งกำเนิดที่ 1 พร้อมๆกันนั้นใส่สารเจือซึ่งใช้เป็นโลหะอินเดียมที่ตัดเป็นเม็ดเล็กๆ ใส่ลงในเบ้าหลอมสารหรือโบ๊ตที่ทำด้วยโมลิบดินัม ให้เป็นแหล่งกำเนิดที่ 2 แล้วนำไประเหยในระบบระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยในสุญญากาศสูง ที่ความดันของระบบประมาณ 2×10^{-5} mbar ใช้ฐานรองรับที่เป็นกระจก แผ่นซิลิกอน และ ITO แล้วจึงทำการปลูกฟิล์มจากแหล่งกำเนิด 2 แหล่งพร้อมๆกัน โดยกำหนด ความหนาของฟิล์มที่ทำการปลูกคือ 100 nm ทุกครั้ง แต่ทำการปลูกฟิล์มให้มีอัตราการระเหยต่างๆกัน ซึ่งฟิล์มที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยการวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ การวัดการทะลุผ่านของแสง ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มบางด้วยระบบเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี ตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโทรสโคปี และตรวจวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยการวัดกระแส-แรงดัน และความจุไฟฟ้า-แรงดัน ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ จากขั้นตอนและเงื่อนไขต่างๆสรุปได้ดังตารางที่ 3.1

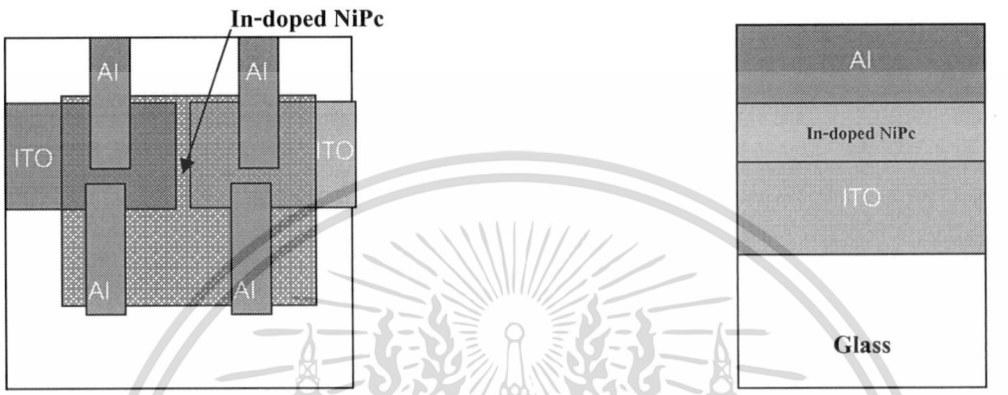
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In โดยมีอัตราการเจือต่างๆกัน

พารามิเตอร์การเตรียมฟิล์ม	เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม
ความดัน	2×10^{-5} mbar
ความหนาของฟิล์มบาง	100 nm
อัตราการเจือ In : NiPc (Sec : Sec)	Undoped NiPc, In:NiPc(1:25), In:NiPc(1:16), In:NiPc(1:12), In:NiPc(1:4), In:NiPc(1:2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

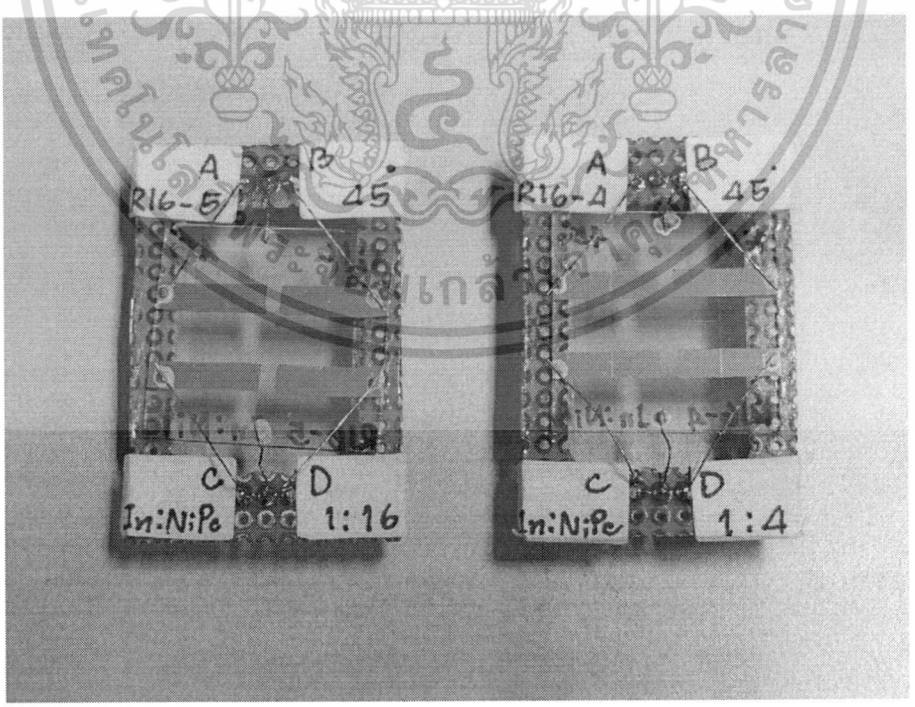
3.3.3 การปลูกขั้วอลูมินัมเพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

นำฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียมบนฐานรองรับอินเดียมทิน-ออกไซด์ มาทำการปลูกขั้วโลหะอลูมินัมความหนา 100 nm ดังแสดงตามรูปที่ 3.24 ส่วนรูปที่ 3.25 แสดงฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่ปลูกขั้วโลหะอลูมินัมเสร็จเรียบร้อยแล้ว พร้อมที่จะนำฟิล์มบางไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป



(ก) ภาพด้านบน **(ข)** ภาพตัดขวางด้านข้าง

รูปที่ 3.24 ภาพโครงสร้างของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In



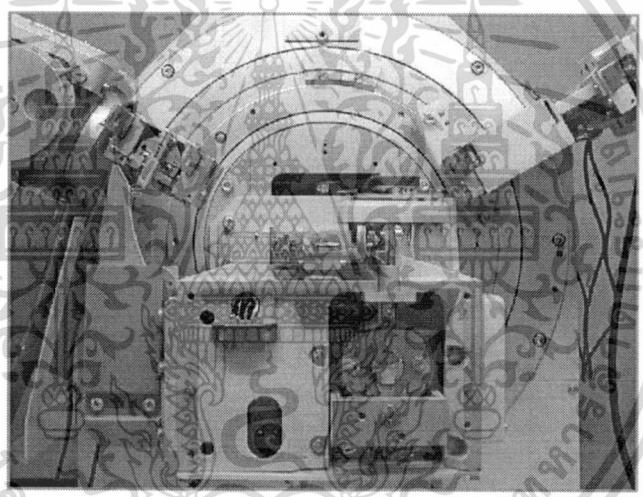
รูปที่ 3.25 ภาพการปลูกขั้วโลหะอลูมินัมบนฟิล์มบาง NiPc ที่เจือและไม่เจือโลหะ In บนฐานรองรับ ITO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง

3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ กราฟที่ได้จากการตรวจสอบจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์และมุมของการเลี้ยวเบนเรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งธาตุและสารประกอบแต่ละชนิด จะมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนเฉพาะตัว ในการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะใช้เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D4 Endeavor ของบริษัท Bruker แสดงดังรูปที่ 3.26 ซึ่งค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เท่ากับ 1.5406 อังสตรอม

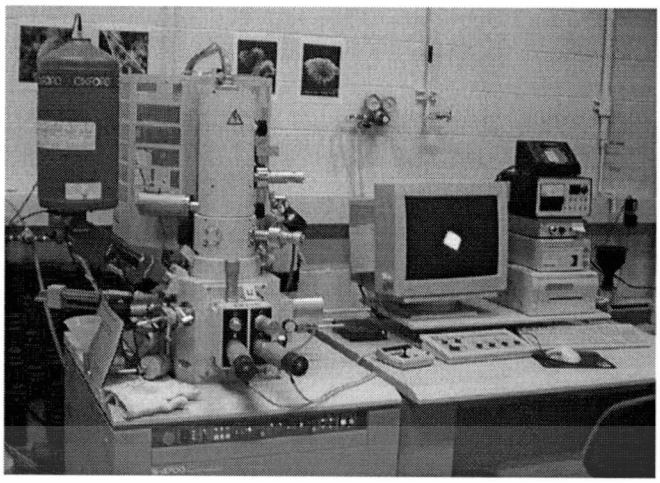


รูปที่ 3.26 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D4 Endeavor

3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด ใช้ในการพิจารณาลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง โดยการบังคับลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวตัวอย่างแล้วแสดงภาพที่ได้บนจอ CRT ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพขาว-ดำ มีกำลังขยาย 10-300,000 เท่า ขึ้นอยู่กับชนิดตัวอย่าง หลักการทำงานคืออันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับตัวอย่างทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) และทำการตรวจวัดสัญญาณโดยตัวตรวจวัดสัญญาณ แล้วนำสัญญาณที่ได้ไปขยายและสร้างเป็นภาพแสดงบนหน้าจอ สำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดใช้ในการตรวจวัดเป็นเครื่องของบริษัท Hitachi รุ่น 4700 ดังแสดงในรูปที่ 3.27

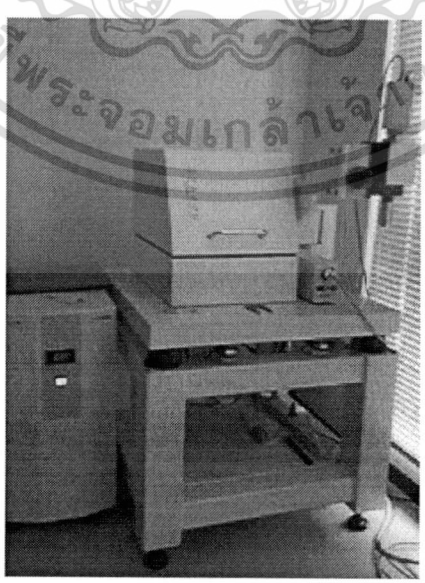
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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

3.4.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

องค์ประกอบหลักของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม คือการวัดแรงโดยใช้คานยื่น (Cantilever) ซึ่งเป็นแผ่นวัสดุแข็งที่มีวัสดุปลายแหลม หรือ " ทิป " (Tip) ติดอยู่ที่ปลาย คานยื่นทำจากวัสดุที่มีความแข็งสูงเช่น Silicon nitride (Si_3N_4) ยาว 100 –500 μm หนา 0.5- 5 μm แผนภาพแสดงหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.51 ทิปที่ติดปลายคานยื่นจะทำหน้าที่วัดแรงกระทำระหว่างตัวอย่างกับทิป โดยทิปจะสัมผัสกับตัวอย่างด้วยแรงในระดับนาโนนิวตัน และเคลื่อนที่ไป กลับบนพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งวางอยู่บนวัสดุเพียโซอิเลคทริกส์ (Piezoelectric scanners) โดยสามารถควบคุมการเคลื่อนที่ได้ในสามทิศทางคือ แกน x , y และ z ทิป



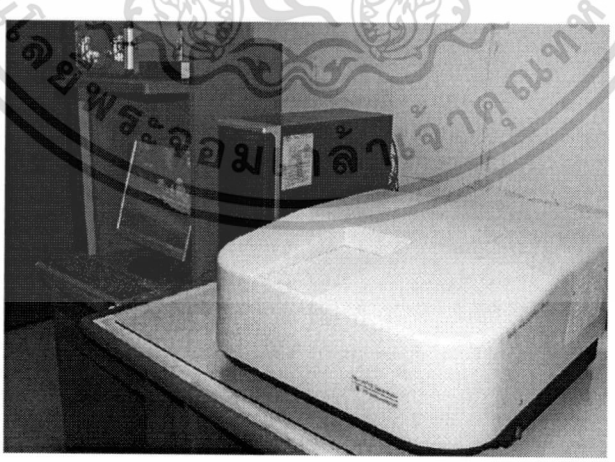
รูปที่ 3.28 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของบริษัท SEIKO รุ่น SPA400

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เคลื่อนที่ขึ้น – ลง ตามความสูง – ต่ำของพื้นผิวตัวอย่าง ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ระบบวัดอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโคปจะวัดตำแหน่งของทิปได้จากการใช้ลำแสงเลเซอร์ส่องไปที่คานยื่น แล้วสะท้อนกลับไปที่ส่วนรับสัญญาณแบบโฟโตไดโอด (Photodiode detector) ทำให้ทราบข้อมูลการเคลื่อนที่ขึ้นลงของคานยื่น หรือความสูงต่ำของพื้นผิวตัวอย่างได้ จากข้อมูลความสูงต่ำของแต่ละจุดเทียบกับตำแหน่งของทิป (โคออร์ดิเนต x,y,z) ทำให้ ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถสร้างภาพของพื้นผิวตัวอย่างได้ทั้ง สองมิติ และ สามมิติ เครื่องมือวัดที่กล่าวถึงแสดงดังรูปที่ 3.28 หลังจากทำการตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มบางที่ปลูกแล้ว จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าความขรุขระในแต่ละเงื่อนไขของฟิล์มบาง

3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบสเปกโทรสโคปีระบบยูวี-วิสสิเบิล

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

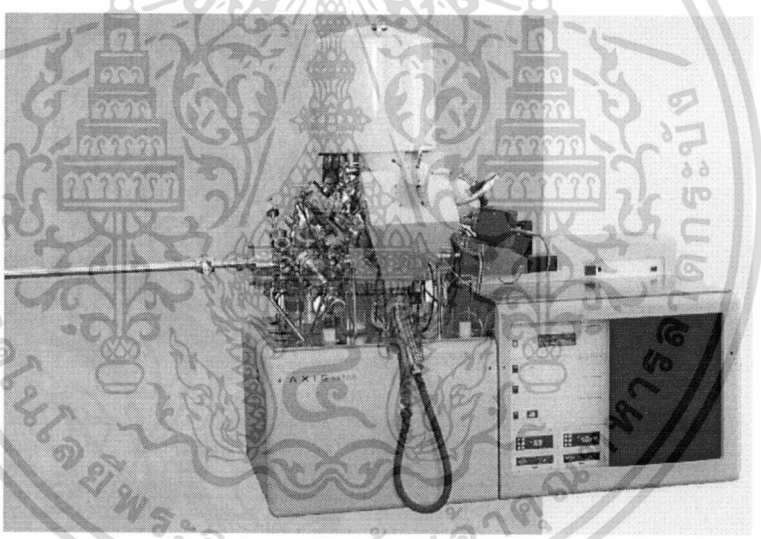


รูปที่ 3.29 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี

เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในทุกแง่ทุกมุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชั่นของอะตอม เป็นต้น โดยให้รังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าพลังงานที่คงที่เป็นแหล่งกำเนิด เพื่อไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในอะตอมให้หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโต้อิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เฉพาะตัวค่าหนึ่งๆ ซึ่งค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่า อะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยใช้ฐานข้อมูลที่มีผู้ทำไว้แล้ว สำหรับเครื่อง XPS ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเครื่องรุ่น AXIS Ultra DLD ผลิตจากโรงงานของบริษัท Kratos Analytical Ltd. ที่เมือง Manchester ประเทศอังกฤษ ซึ่งเป็นบริษัทในเครือของ Shimadzu Group Company ดังแสดงในรูปที่ 3.30



รูปที่ 3.30 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD

3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดัน และ ความจุไฟฟ้า-แรงดันจากเครื่อง LCR Meter

หลักการของระบบวัด I-V และ C-V ใช้หลักการให้เครื่อง LCR Meter จ่ายค่าแรงดันให้แก่อุปกรณ์ไดโอดที่ประดิษฐ์จากสารตัวอย่างทั้งแรงดันไบอัสตรงและแรงดันไบอัสย้อนกลับ ตาม Step ที่ผู้วัดกำหนดค่าความละเอียดไว้ก่อนล่วงหน้า ค่าของกระแสไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าเทียบกับแรงดัน จะถูกส่งผ่านสายสัญญาณ GPIB โดยโปรแกรม LabVIEW ไปเก็บในหน่วยความจำของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอมพิวเตอร์ เพื่อนำข้อมูลที่ได้ทั้งหมดไปเขียนกราฟระหว่าง I-V และ C-V ต่อไป โดยเครื่องที่ใช้ในงานวิจัยเป็นดังรูปที่ 3.31



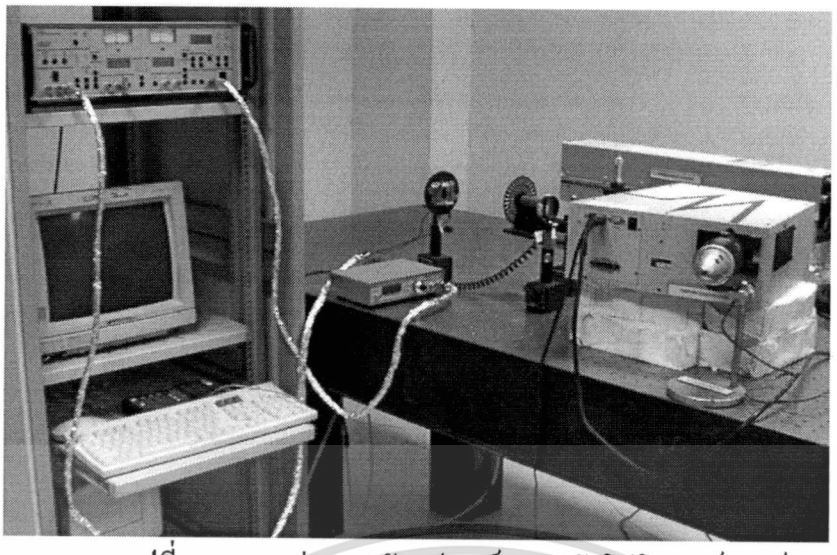
รูปที่ 3.31 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A

3.4.7 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโคปี

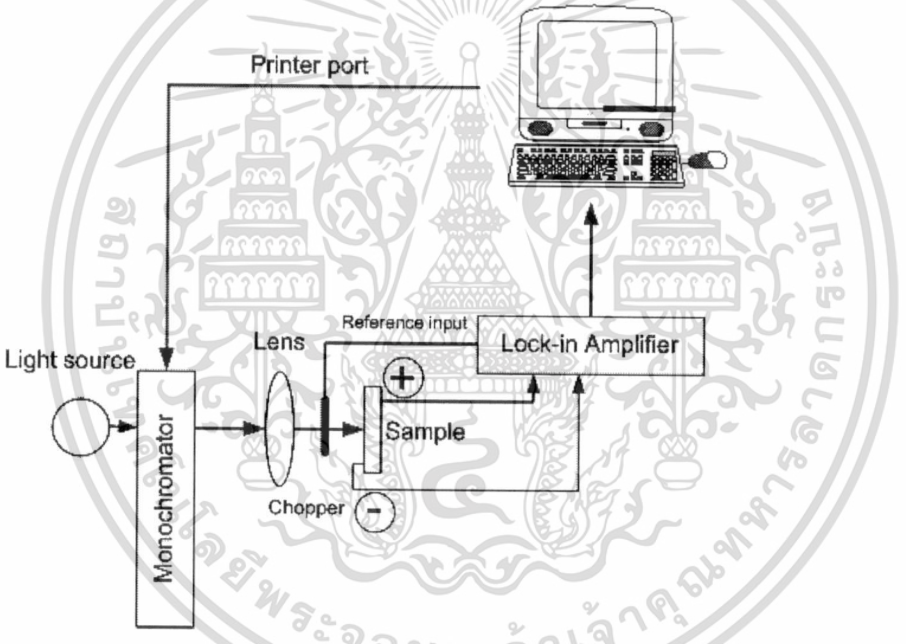
โฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโคปี [1] เป็นเทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โครงสร้างนาโน โดยใช้หลักการวัดกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เจือและไม่เจือโลหะอินเดียม โดยทันทีที่แสงตกกระทบลงบนฟิล์มบางดังกล่าว ส่งผลให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้น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

รูปที่ 3.32 แสดงการจัดอุปกรณ์และเครื่องมือของระบบโฟโตเคอร์เรนท์ โดยจะใช้แสงจากหลอดทังสเตน ส่องไปยังโมโนโครเมเตอร์ ความยาวคลื่นจะถูกเลือกโดยการควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์ แสงที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์และผ่านชอปเปอร์ หลังจากนั้นจะตกกระทบอุปกรณ์ที่ต้องการวัดกระแสโฟโตเคอร์เรนท์ที่เกิดขึ้นจากภายในอุปกรณ์ จะถูกวัดและขยายสัญญาณโดยเครื่องขยายสัญญาณแบบล็อคอินก่อนถูกบันทึกค่าลงในคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์ผลต่อไป ไดอะแกรมระบบแสดงไว้ในรูปที่ 3.33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.32 ภาพถ่ายการจัดอุปกรณ์ระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์



รูปที่ 3.33 ไดอะแกรมระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์

องค์ประกอบของระบบวัดในรูปที่ 3.33 ประกอบด้วย

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

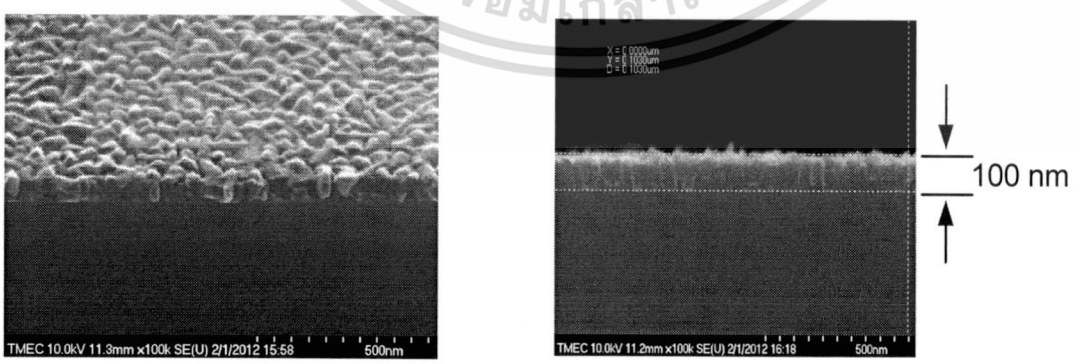
บทที่ 4
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

การปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ In-doped NiPc ด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยอันมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration) ของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ แล้วนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องศึกษาเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มเพื่อให้ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพที่ดี เราจะศึกษาในเงื่อนไขของอัตราส่วนการเจือโลหะ In เข้าไปในสารอินทรีย์ NiPc ที่ค่าต่างๆ กันเปรียบเทียบกับกรณีไม่มีการเจือโลหะ In

การตรวจสอบสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ตามเงื่อนไขต่างๆ ประกอบด้วยการตรวจสอบ สภาพความเป็นผลึกด้วย XRD ตรวจสอบการดูดกลืนของแสงด้วย UV-VIS spectroscopy และ ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้อง SEM

4.1 การตรวจสอบความหนาของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc

การปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อน ที่มีระบบวัดความหนา (Thickness monitor) จากการเปลี่ยนแปลงความถี่ของวงจรกำเนิดความถี่โดยใช้ Crystal เป็นตัวกำทอน (Resonator) จากการทดลองหลายๆ ครั้งโดยใช้คริสตอลที่มีความถี่กลาง (f_c) 4.00 MHz เมื่อระเหยสารในตระกูลพทาโลไซยาไนน์เช่น NiPc, CuPc, ZnPc, MgPc ความถี่ที่วัดได้จะลดลงตามความหนาที่เพิ่มขึ้นของสารพทาโลไซยาไนน์ที่ไปเกาะติดหรือปลูกอยู่ที่ผิวของแผ่นคริสตอล โดยการใช้อัตราการปลูก (Deposition rate) จากการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่เมื่อเทียบกับเวลาเป็น 1 Hz ต่อเวลา 4 Sec ซึ่งสะดวกในการเฝ้าติดตาม ผลการทดลองในหลายๆ ครั้งพบว่า เมื่อกำหนดให้เวลาที่ใช้ปลูกฟิล์มบางเป็น 4,000 Sec หรือความถี่ลดลง (Δf) เท่ากับ 1,000 Hz แล้วนำฟิล์มบาง NiPc บนฐานรองรับซิลิคอนไปตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้อง SEM



(ก) มุมมองด้านบนและด้านข้าง (ข) มุมมองด้านข้าง (หนา 100 nm)

รูปที่ 4.1 รูปถ่ายลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของฟิล์มบาง NiPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าฟิล์มบาง NiPc มีลักษณะพื้นผิวเป็นเหมือนตัวหนอนหรือไฟเบอร์ (รูปที่ 4.1) และเมื่อตรวจสอบภาพถ่ายทางด้านข้างโดยใช้ฟังก์ชั่นการวัดความหนาพบว่าทุกๆ ฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้เวลา 4,000 Sec หรือ ความถี่แปรเปลี่ยนไป (Δf) เท่ากับ 1,000 Hz จะมีความหนาประมาณ 100 nm ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (ข) จึงเลือกใช้อัตราการปลูกนี้สำหรับสาร NiPc (ความถี่เปลี่ยน 1 Hz ต่อเวลา 4 Sec) ซึ่งสามารถเทียบได้เป็น 100 nm/4,000 Sec หรือ 2.5 Å / 1 Sec ไปตลอดการทดลอง

ในการเจือโลหะ In เข้ากับสาร NiPc เราจะกำหนดอัตราการเจือ (Doping Ratio) โดยยึดถืออัตราการปลูกสาร NiPc เป็นตัวตั้ง นั่นคือ NiPc จะถูกปลูกด้วยอัตราการปลูกเดิมตลอด (ความถี่เปลี่ยน 1 Hz ในเวลา 4 Sec หรือ 2.5 Å / 1 Sec) หากต้องการเจือโลหะ In ให้มีอัตราการเจือมีปริมาณโลหะIn 1 ส่วน ต่อปริมาณสาร NiPc 4 ส่วน

In : NiPc = 1 : 4

อัตราการปลูกโลหะ In จะถูกกำหนดให้มีอัตราช้ากว่าของ NiPc 4 เท่า โดยสังเกตความถี่ที่ผลิตได้โดยมีคริสตอลเป็นตัวกำทอน (คนละตัวกับของ NiPc) นั่นคือความถี่จะแปรเปลี่ยนที่อัตรา 1 Hz ในเวลา 16 Sec หลักการดังกล่าวนี้ได้ถูกใช้ในการกำหนดอัตราการเจือโลหะ In ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ถึงแม้ว่าหลักการที่ใช้นี้ มิได้นำเอาค่าความหนาแน่น (น้ำหนักต่อปริมาตร) ที่แตกต่างกันระหว่างโลหะ In กับสาร NiPc มาพิจารณา และได้ยึดถือเอาอัตราการปลูกของสาร NiPc เป็นหลัก แล้วแปรเปลี่ยนอัตราการปลูกโลหะ In ตามเป็นสัดส่วนตามที่กำหนด หลักการคิดอัตราส่วนนี้ก็สามารถใช้เป็นแนวทางในการดำเนินการทดลองได้ โดยถือว่าอัตราส่วนการเจือโลหะ In ซึ่งต่อไปจะใช้กลุ่มตัวอักษร “In:NiPc(1:X)” หมายถึงสารนิเกิลพทาโลไซยาไนน์ถูกเจือด้วยโลหะ In ด้วยอัตราส่วน In ต่อ NiPc เท่ากับปริมาณ In 1 ส่วนต่อปริมาณ NiPc X ส่วน โดยน้ำหนัก (เช่น 1:4)

ตารางที่ 4.1 อัตราการปลูกโลหะ In กับอัตราการปลูกสาร NiPc ตามอัตราส่วนการเจือ

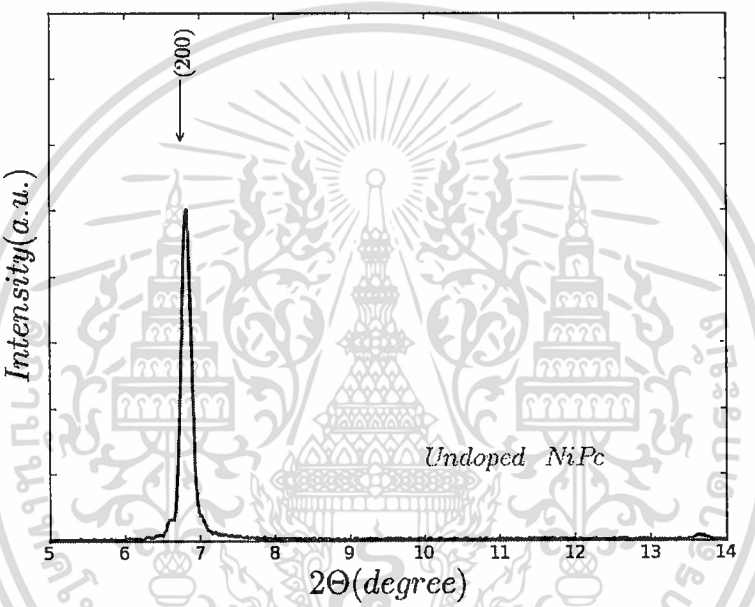
อัตราส่วนการเจือ In	อัตราการปลูก In ความถี่เปลี่ยน 1 Hz ในเวลา (Sec)	อัตราการปลูก NiPc ความถี่เปลี่ยน 1 Hz ในเวลา (Sec)	ความถี่ลดลง(Δf) ของวงจรด้าน In	ความถี่ลดลง(Δf) ของวงจรด้านNiPc
Undoped NiPc	-	4 Sec	-	1,000 Hz
In:NiPc(1:25)	100 Sec	4 Sec	40 Hz	960 Hz
In:NiPc(1:16)	64 Sec	4 Sec	60 Hz	940 Hz
In:NiPc(1:12)	48 Sec	4 Sec	77 Hz	923 Hz
In:NiPc(1:4)	16 Sec	4 Sec	200 Hz	800 Hz
In:NiPc(1:2)	8 Sec	4 Sec	330 Hz	660 Hz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การตรวจสอบสภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc

4.2.1 ฟิล์มบาง NiPc ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะ In

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ความหนา 100 nm ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะ In โดยทำการวัดด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction รุ่น D800 advance ของบริษัท Bruker ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu Kα มีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5418 Å ผลที่ได้พบว่ามียอดของการเลี้ยวเบนที่มุม $2\theta = 6.80^\circ$ ซึ่งจากการตรวจสอบพบว่า เป็นการจัดเรียงตัวในระนาบ (200) และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก มีค่าคงที่แลตทิช 25.3 Å และมีขนาดเม็ดผลึก (D) 24.6 nm

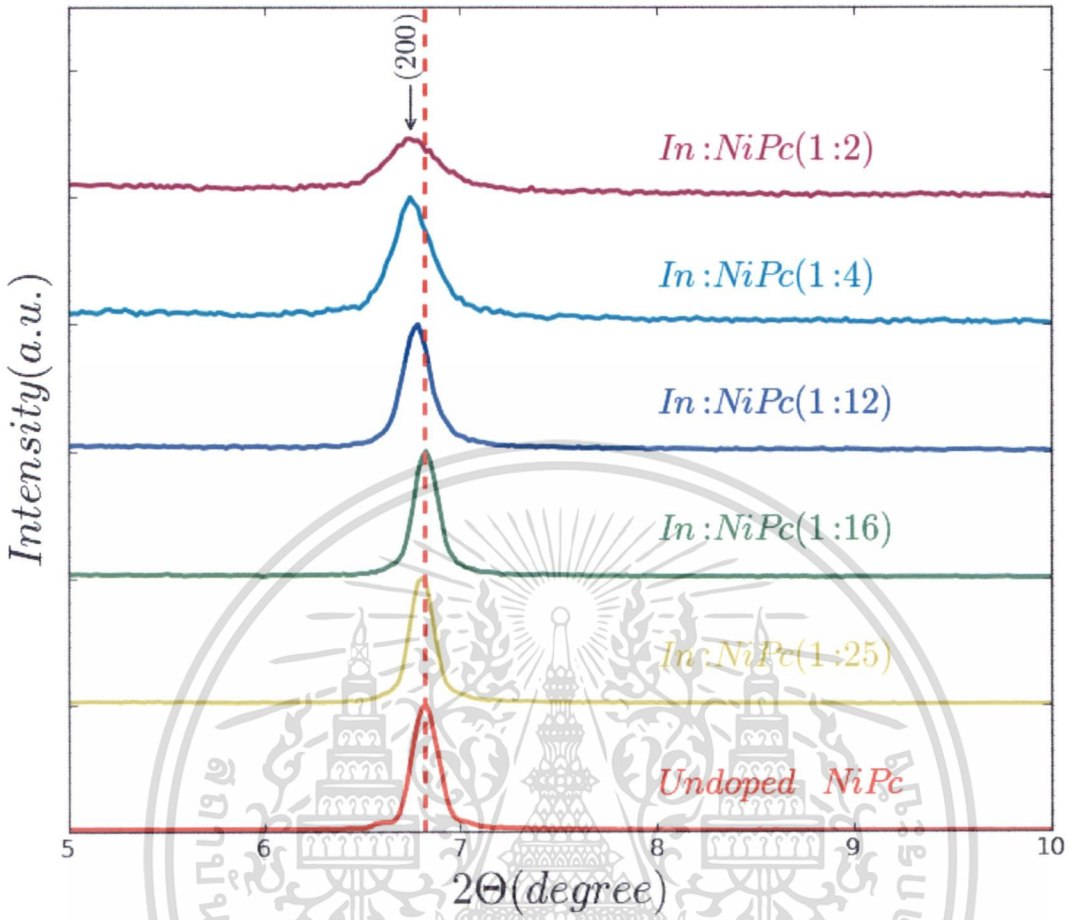


รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือโลหะ In)

4.2.2 ฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In

เพื่อศึกษาผลจากการเจือโลหะ In เข้าไปในสารอินทรีย์ NiPc ในอัตราส่วนแตกต่างกันในขณะทำการปลูกฟิล์มนั้น เท่าที่ได้มีการรายงานถึงผลของการเจือการเตรียมฟิล์มบางกลุ่ม Phthalocyanine จะส่งผลให้สมบัติของฟิล์มบางเช่น สภาพความเป็นผลึก สภาพการนำไฟฟ้า ลักษณะพื้นผิวและสมบัติอื่นๆของฟิล์มเปลี่ยนแปลงไปด้วย นอกจากนั้นปริมาณการเจือด้วยสารชนิดต่างๆ ดังกล่าวยังอาจจะสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของฟิล์มบางที่เตรียมได้อีกด้วย โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทุกตัวอย่าง แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของทุกๆ ฟิล์มบาง จะมียอดของการเลี้ยวเบนที่มุม $2\theta = 6.80^\circ$ และยอดของการเลี้ยวเบนจะเลื่อนไปทางด้านมุมน้อย เมื่ออัตราการการเจือ In เพิ่มมากขึ้น ซึ่งบ่งบอกว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นกับผลึกที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบ (200) และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราการเจือต่างๆ เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่เจือ

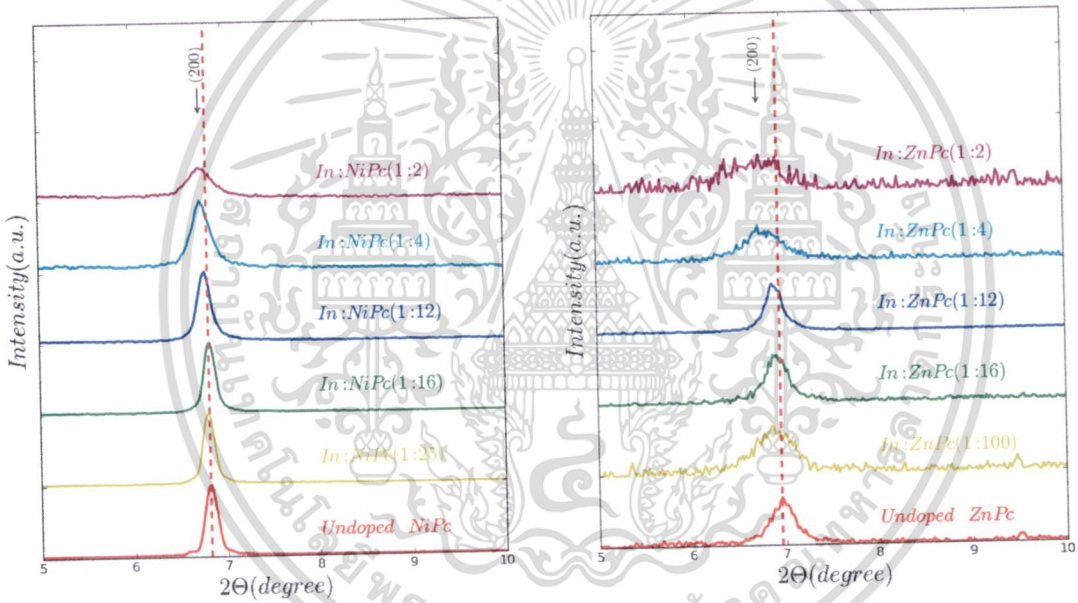
ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งยอดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In

อัตราส่วนการเจือ In	2θ (°)
In:NiPc(1:2)	6.74
In:NiPc(1:4)	6.75
In:NiPc(1:12)	6.78
In:NiPc(1:16)	6.83
In:NiPc(1:25)	6.81
Undoped NiPc	6.82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่ปลูกโดยไม่มีการเจือโลหะ In มาเปรียบเทียบกับการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางที่มีการเจือโลหะ In เข้าไปในสารอินทรีย์ NiPc ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ได้พบว่าเมื่อมีการเจือโลหะ In เข้าไปมากขึ้น ความเป็นผลึกของฟิล์มบางจะเริ่มลดลง แต่ยังคงความเป็นผลึกอยู่ แม้นในกรณีเจือโลหะ In มากสุดที่อัตราส่วน In:NiPc(1:2) ยังตรวจพบความเป็นผลึกอยู่

จะเห็นว่าเมื่อเจือโลหะ In เข้าไปแล้ว ความเป็นโครงสร้างผลึกของ NiPc ยังมีอยู่ เราจึงทดลองเปรียบเทียบกับสาร MPc ชนิดอื่น โดยได้ทำการทดลองเจือโลหะ In กับสารอินทรีย์ ZnPc ด้วยอัตราการเจือเดียวกัน พบว่า NiPc เจือด้วยโลหะ In มีความเป็นผลึกดีกว่า ZnPc เจือด้วยโลหะ In โดยเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางทั้งสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 4.4



ก) NiPc เจือด้วยโลหะ In ข) ZnPc เจือด้วยโลหะ In [50,51]

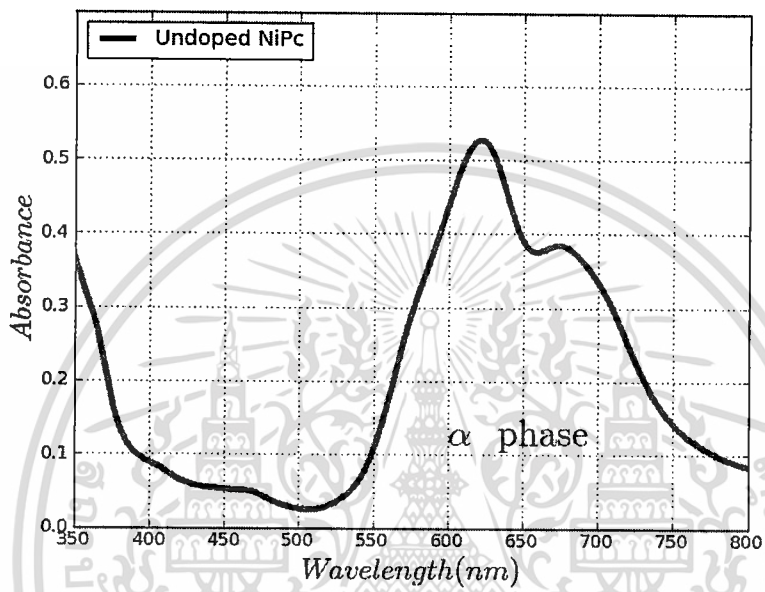
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับ กรณีของ ZnPc เจือด้วยโลหะ In

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc

4.3.1 ฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือโลหะ In)

รูปที่ 4.5 แสดงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc หนา 100 nm ที่ปลูกโดยไม่เจือโลหะ In พบว่ามีการดูดกลืนแสงได้ดีที่ช่วงความยาวคลื่น 600 nm ถึง 700 nm และมียอดของการดูดกลืนอยู่ที่ 626 nm

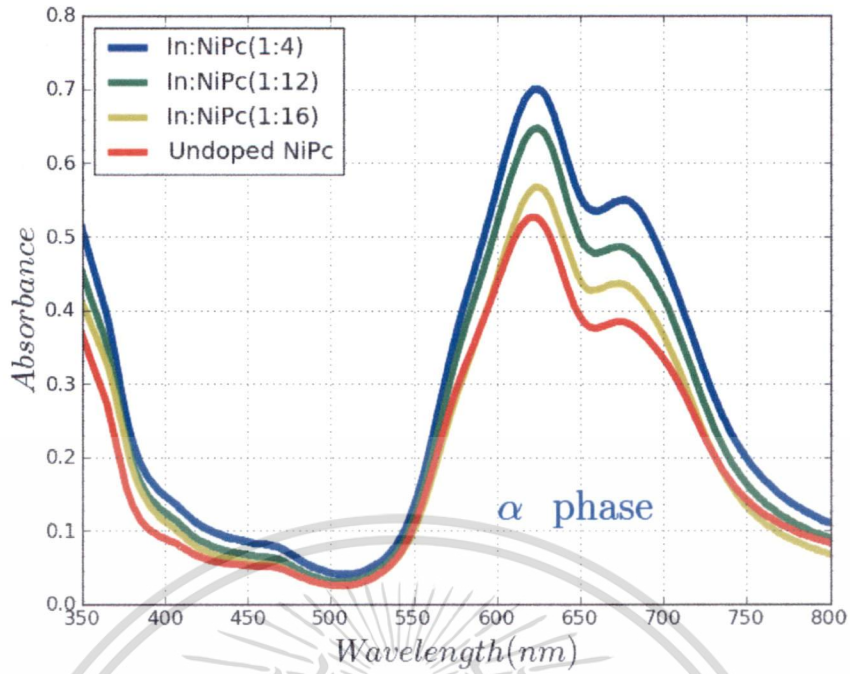


รูปที่ 4.5 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ไม่เจือโลหะ In (หนา 100 nm)

4.3.2 ฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In

รูปที่ 4.6 แสดงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราส่วนต่างๆ หนา 100 nm ฟิล์มในทุกเงื่อนไขมีการดูดกลืนแสงได้ดีที่ช่วงความยาวคลื่น 600 nm ถึง 700 nm โดยที่ขนาดของค่าการดูดกลืนแสงในแต่ละเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มจะมีค่าที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ในรูปนี้ได้แสดงการเปรียบเทียบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะ In ที่อัตราส่วน (1:16), (1:12) และ (1:4) ตามลำดับ

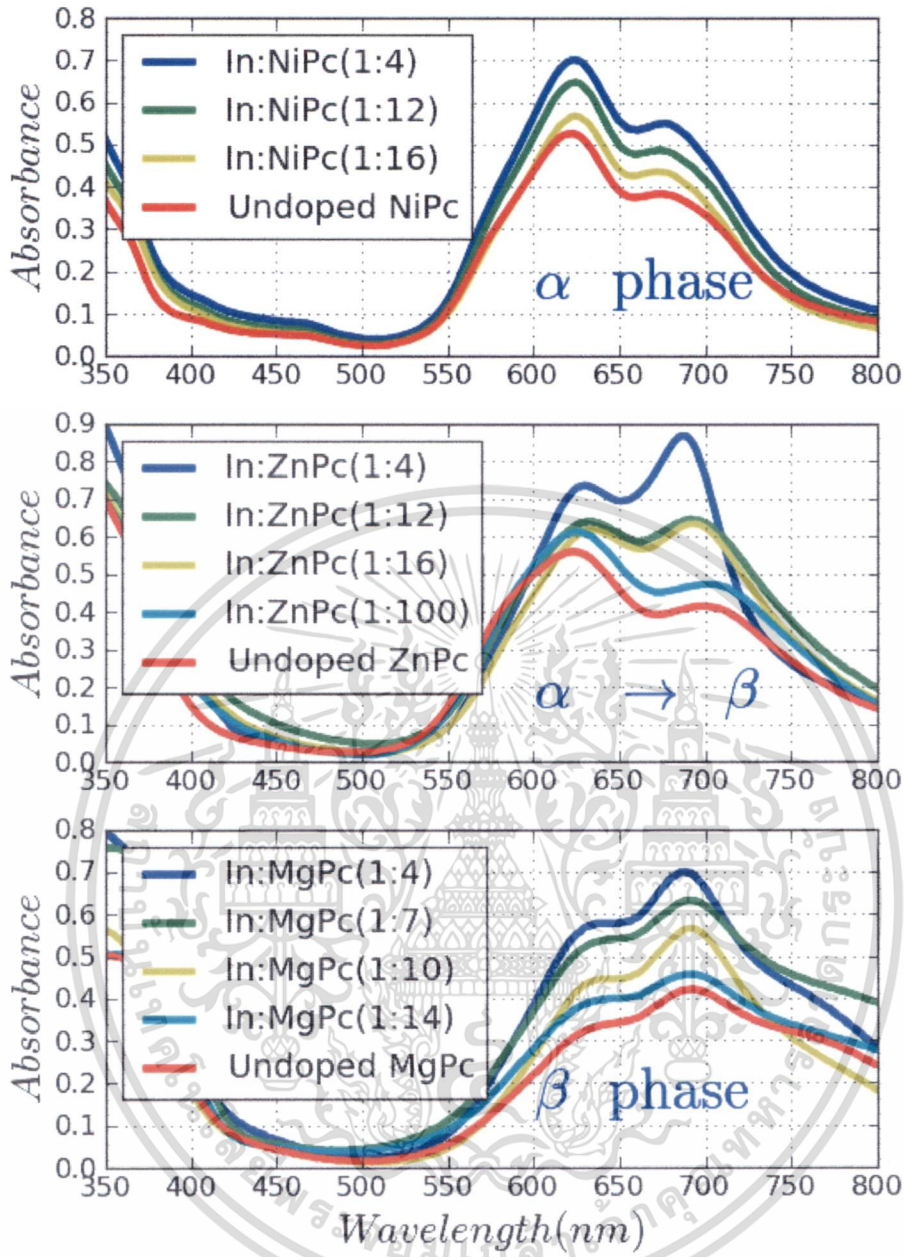
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ (หนา 100 nm)

รูปแบบหรือ Line shape ของการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In ในทุกๆ อัตราการเจือ จะมีรูปร่างแบบเดียวกันกับของกรณีสารอินทรีย์ NiPc (ไม่เจือ) โดยที่ในย่าน Q Band จะปรากฏยอดของการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 626 nm และปรากฏมียอดรองอยู่ที่ 686 nm รูปแบบการดูดกลืนแสงดังกล่าวนี้ นำมาอธิบายได้ว่าทั้ง NiPc (ไม่เจือ) และ NiPc เจือด้วยโลหะ In มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ α

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 ช่วงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc, ZnPc และ MgPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In, [52]

เมื่อพบว่าทั้ง NiPc (ไม่เจือ) และ NiPc เจือด้วยโลหะ In มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ α ไม่พบว่ามีการเปลี่ยนเฟสทางโครงสร้างไปเป็นแบบอื่น เช่น โครงสร้างผลึกเป็นแบบ β จึงทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อเปรียบเทียบ โดยเลือกใช้สารอินทรีย์ ZnPc และ MgPc ซึ่งสุนิตย์ โรจนสุวรรณ [50,51] ได้เคยศึกษาแล้วพบว่าสารอินทรีย์ ZnPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In แล้วจะเกิดการเปลี่ยนเฟสทางโครงสร้าง ($\alpha \rightarrow \beta$) เฉกเช่นเดียวกับการเปลี่ยนเฟสทางโครงสร้าง ($\alpha \rightarrow \beta$) อันเนื่องจากการให้ความร้อนที่ฐานรองรับขณะปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc [62]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

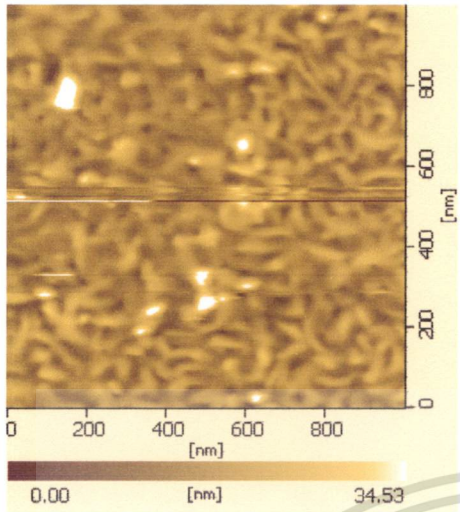
รูปที่ 4.7 แสดงการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราส่วนต่างๆ เปรียบเทียบกับกรณีของ ZnPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราส่วนต่างๆ และ MgPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าสารอินทรีย์ ZnPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In แล้วจะเกิดการเปลี่ยนเฟสทางโครงสร้าง จากโครงสร้างผลึกแบบ α เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ β ในขณะที่สารอินทรีย์ MgPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In แล้ว เฟสทางโครงสร้างยังคงเหมือนเดิม คือมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ β

การเปรียบเทียบจากผลกระทบของการเจือโลหะ In เข้ากับสารอินทรีย์ทั้งสามได้แก่ NiPc, ZnPc และ MgPc ในรูปที่ 4.7 นั้น จะเห็นได้ชัดเจนว่าการก่อตัวเกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบ α หรือแบบ β อันเนื่องมาจากมีการเจือโลหะ In เข้าไปนั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่อยู่ตรงกลางโมเลกุลสารพทาโลไซยาไนน์เป็นสำคัญ ถ้าโลหะตรงกลางเป็นนิเกิล (Ni) จะไม่มีการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างผลึก (α phase) ถ้าโลหะตรงกลางเป็นแมกนีเซียม (Mg) เฟสโครงสร้างผลึกจะเป็นแบบ β และไม่มีการเปลี่ยนเฟส ถ้าโลหะตรงกลางเป็นสังกะสี (Zn) จะเกิดการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างผลึกแบบ ($\alpha \rightarrow \beta$) เสมอ ข้อสังเกตนี้เป็นที่น่าสนใจเพราะว่าการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้าง (Structural phase transition) เกิดขึ้นเนื่องจากมีการเจือโลหะ In เข้าไปยังโครงสร้างผลึกของสารอินทรีย์ในตระกูลสารพทาโลไซยาไนน์ นั่นหมายความว่าจะต้องมีอันตรกริยาเกิดขึ้นระหว่างอะตอมของโลหะ In กับอะตอมของธาตุตัวใดตัวหนึ่งหรือหลายๆ ตัวในโมเลกุลของสารอินทรีย์พทาโลไซยาไนน์

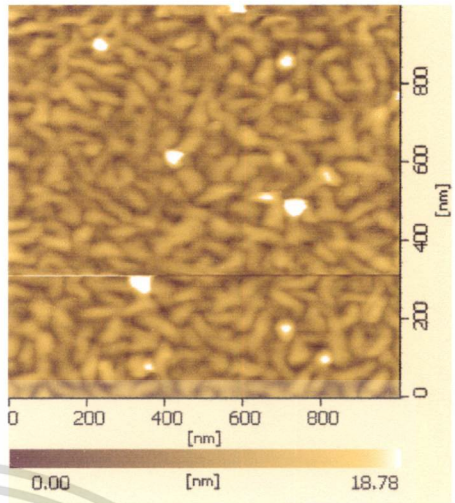
4.4 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง NiPc ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)

เมื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ทุกๆ เงื่อนไขด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม พบว่าฟิล์มบาง NiPc ทั้งที่ไม่เจือและเจือด้วยโลหะ In มีลักษณะพื้นผิวเป็นเหมือนตัวหนอนหรือไฟเบอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งเหมือนกันกับที่เคยตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้อง SEM (รูปที่ 4.1) พอจะสังเกตได้ว่าขนาดของตัวหนอนจะเล็กลงเมื่อ NiPc ถูกเจือด้วยโลหะ In การที่ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง NiPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In ยังคงมีสภาพไม่ได้แตกต่างไปจากพื้นผิวของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือ) คือยังคงมีลักษณะเหมือนตัวหนอนเหมือนเดิมนั้น สอดคล้องกับผลการวัดวิเคราะห์ที่ผ่านมาคือ NiPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In ยังคงมีความเป็นผลึกเกิดขึ้น (ผลการวัด XRD) เฟสทางโครงสร้างผลึกยังคงเป็นแบบ α (ผลการวัดช่วงการดูดกลืนแสง) ซึ่งพอจะกล่าวได้ว่าความเป็นโครงสร้างผลึกที่แข็งแรงของสาร NiPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In แล้ว ความเป็นโครงสร้างผลึกนั้นยังคงแข็งแรงอยู่และส่งผลให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc (เจือโลหะ In) ค่อนข้างเหมือนเดิม

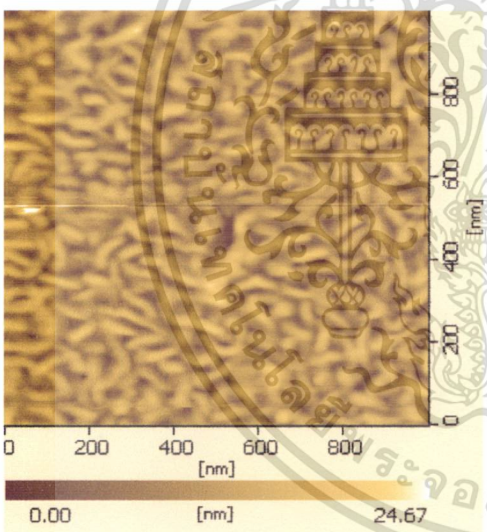
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



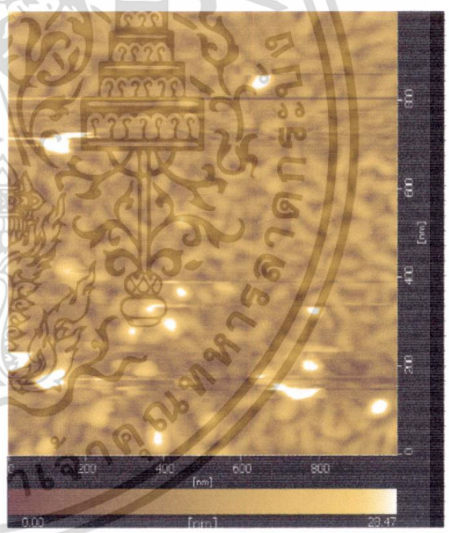
(ก) Undoped NiPc



(ข) In:NiPc(1:16)



(ค) In:NiPc(1:12)

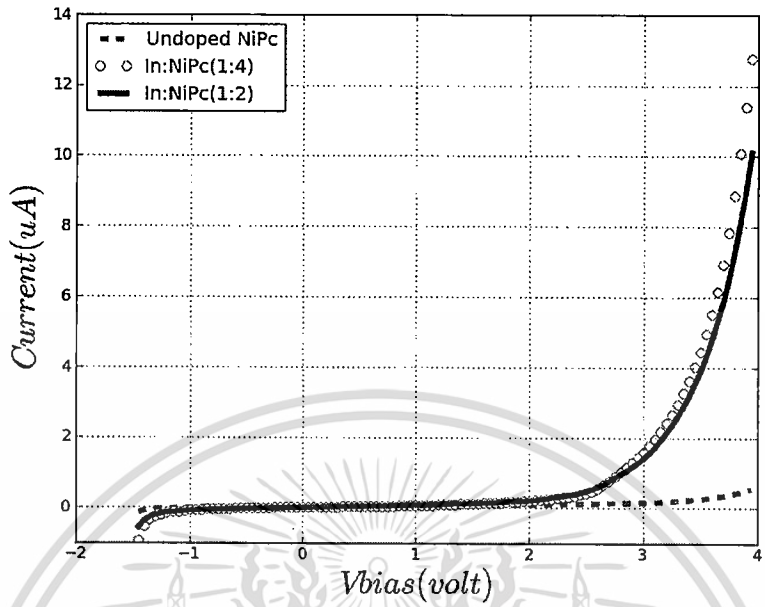


(ง) In:NiPc(1:4)

รูปที่ 4.8 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ทั้งที่ไม่เจือและเจือด้วยโลหะ In

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 การวัดกระแสไฟฟ้า-แรงดัน ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In (I-V Measurement)



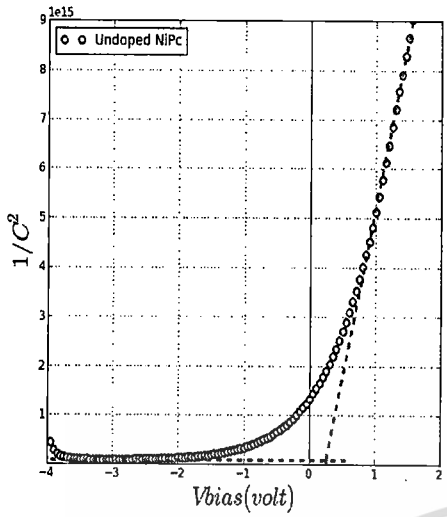
รูปที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ I-V ของ Schottky diode ที่สร้างจากฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In และไม่เจือ

รูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่า สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In เมื่อเอามาสร้างเป็น Schottky diode จะให้กระแสสูงกว่ากรณีไม่เจือ เมื่อถูกไบอัสที่แรงดัน (V_{bias}) เท่ากัน ซึ่งเป็นผลมาจากการที่สาร NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In มีความหนาแน่นพาหะมากกว่าสาร NiPc ที่ไม่เจือ ความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มขึ้นนี้ สามารถคำนวณหาได้จากการวัดความสัมพันธ์ C-V

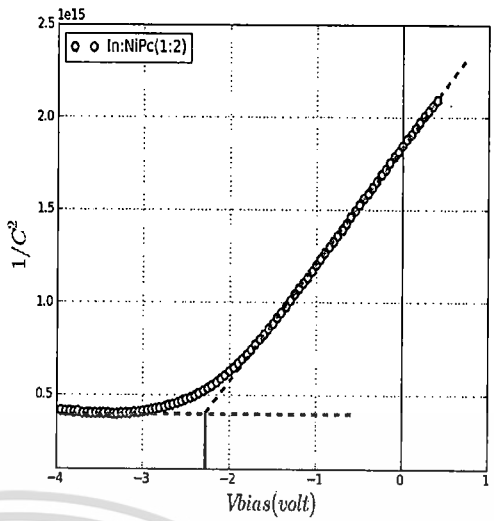
4.6 การวัดความจุไฟฟ้า-แรงดัน ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In (C-V Measurement)

รูปที่ 4.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับ V ที่ความถี่ 1,000 Hz ของฟิล์มบาง NiPc ที่เจือโลหะ In และไม่เจือ พบว่าลักษณะกราฟสอดคล้องกับรูปมาตรฐานของ Mott-Schottky ที่ใช้กับรอยต่อชอตต์กีของสารกึ่งตัวนำทั่วๆ ไป [24] จากกราฟในรูปที่ 4.10 เมื่อนำมาพิจารณาเฉพาะบริเวณที่จุดของกราฟเรียงต่อเนื่องกันเป็นเส้นตรง โดยใช้วิธีลากเส้นตรงให้ผ่านจุดมากที่สุด ทำให้ทราบค่าความชัน (Slope) ของกราฟ จึงสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นพาหะ (N_A) ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่ไม่เจือและเจือ In โดยแทนค่าความชันลงในสมการที่ 2.200 จะได้ค่าความหนาแน่นพาหะ

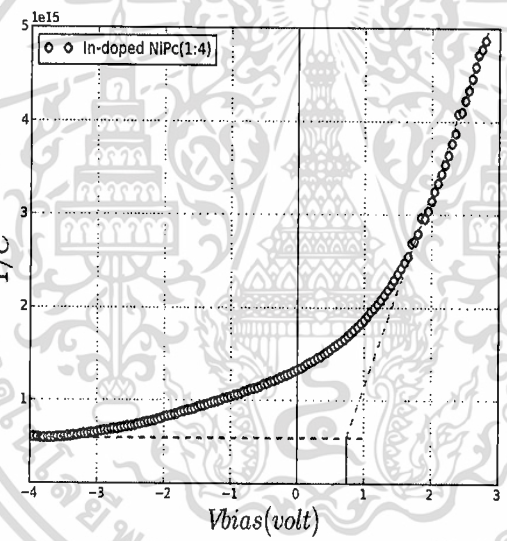
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก) ไดโอดสร้างจาก Undoped NiPc



(ข) ไดโอดสร้างจาก In:NiPc(1:4)



(ค) ไดโอดสร้างจาก In:NiPc(1:4)

รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับ V ที่ไบอัสตรงและไบอัสกลับให้กับไดโอด

โลหะ In ที่เจือเข้าไปในสารอินทรีย์ NiPc เป็นสาเหตุที่ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration : N_A) และค่าความหนาแน่นกระแสอิ่มตัว (Saturation current density: I_S) มีค่าเพิ่มขึ้น และยังทำให้ค่าของกำแพงศักย์ที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์ (Built-in potential :V_{bi}) กับค่าความกว้างของเขตปลอดพาหะ (Width of the depletion :W) มีค่าลดลง ซึ่งเป็นไปตามแนวทางเดียวกันกับที่มีรายงานวิจัยการเจือไอโอดีนใน ZnPc[44] ตารางที่ 4.3 แสดงผลของการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้าและแรงดัน (C-V) ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LCR Meter ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะ In ด้วยอัตราส่วนการเจือ In:NiPc(1:16), In:NiPc(1:4), และ In:NiPc(1:2)

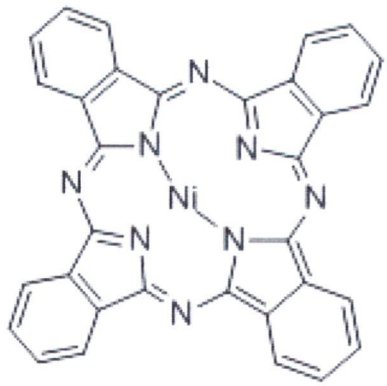
ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง NiPc ที่ไม่เจือและเจือโลหะ In ด้วยอัตราส่วนการเจือ In:NiPc(1:16), In:NiPc(1:4), In:NiPc(1:2)

ชนิดฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc	$N_A(cm^{-3})$
Undoped NiPc	8.457×10^{15}
In:NiPc(1:16)	6.453×10^{16}
In:NiPc(1:4)	1.665×10^{17}
In:NiPc(1:2)	5.635×10^{17}

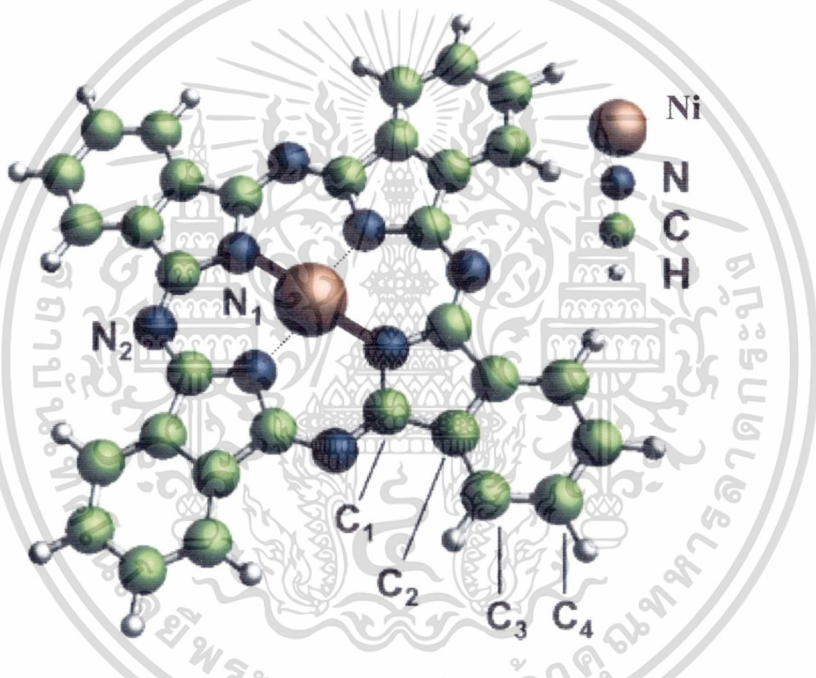
4.7 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วย In ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS Spectroscopy)

โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ $C_{32}H_{16}N_8Ni$ แสดงดังรูปที่ 4.11 ส่วนรูปที่ 4.12[46] เป็นภาพที่แสดงแบบจำลองของโครงสร้างทางเคมีของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ประกอบด้วยส่วนที่เป็นแกนกลาง มีอะตอมของ Ni เข้ามาอยู่ เรียกว่า 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 Cabon (C_1) จำนวน 8 อะตอม และ Benzene ring Cabon (C_2 , C_3 และ C_4) จำนวน 24 อะตอม โดยทุกวงจะไปยึดเหนี่ยวอยู่กับธาตุไฮโดรเจนรวมทั้งหมด 16 อะตอม [46] โดยจากรายงานวิจัยพบว่ากลุ่ม Pc^{2-} กับ Transition Metal Ion (Ni^{2+}) ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc



รูปที่ 4.12 โครงสร้างโมเลกุลของ NiPc โดย N_1 อยู่ในกลุ่ม Pyrrole nitrogen , N_2 อยู่ในกลุ่ม Bridging aza nitrogen , C_1 อยู่ในกลุ่ม Pyrrole carbon และ C_2 , C_3 , C_4 อยู่ในวง Benzene carbon

การวิเคราะห์ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี มีเป้าหมายเพื่อตรวจหาธาตุต่างๆที่ประกอบอยู่ในเนื้อฟิล์ม สเปกตรัมที่ได้จากการที่อิเล็กตรอนในชั้น Core level ของธาตุต่างๆหลุดออกมาและตรวจวัดได้ จะสามารถใช้บอกความสัมพันธ์หรืออันตรกริยาที่ธาตุเหล่านั้นกระทำต่อกันได้ ในงานการศึกษานี้มีเป้าหมายในการเจือธาตุโลหะ In กับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ซึ่งหลักการของการเจือสารเข้ากับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ จะมีหลักการเช่นเดียวกันกับการเจือสารของสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์ โดยมีหลักการว่า พาหะอิสระ (free charge carrier) จะถูกทำให้มีมากขึ้นได้โดยการเติมสารเจือที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากสารเจือไปยังระดับชั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงาน LUMO (Electron doping) หรือถ่ายโอนอิเล็กตรอนออกจากระดับชั้นพลังงาน HOMO ไปยังอะตอมของสารเจือ (Hole doping) เราจึงควรรู้ว่าระดับชั้นพลังงาน LUMO และระดับชั้นพลังงาน HOMO ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ในตระกูลพทาโลไซยาไนน์ มีอยู่ที่ธาตุตัวใดบ้าง

Papageorgiou และคณะ[54] ได้ศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และลักษณะโครงสร้างของ lead phthalocyanine โดยใช้การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันแนลความหนาแน่น (density-functional theory) เขาได้รายงานสรุป ค่าเป็นเปอร์เซ็นต์ของโอกาสที่จะมีระดับชั้นพลังงาน HOMO และ LUMO ที่ธาตุต่างๆในโมเลกุลของ PbPc ดังแสดงในตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.4 เปอร์เซ็นต์ของการมีอยู่ของระดับชั้นพลังงาน HOMO และ LUMO ในอะตอมต่างๆ ของโมเลกุล PbPc , [54]

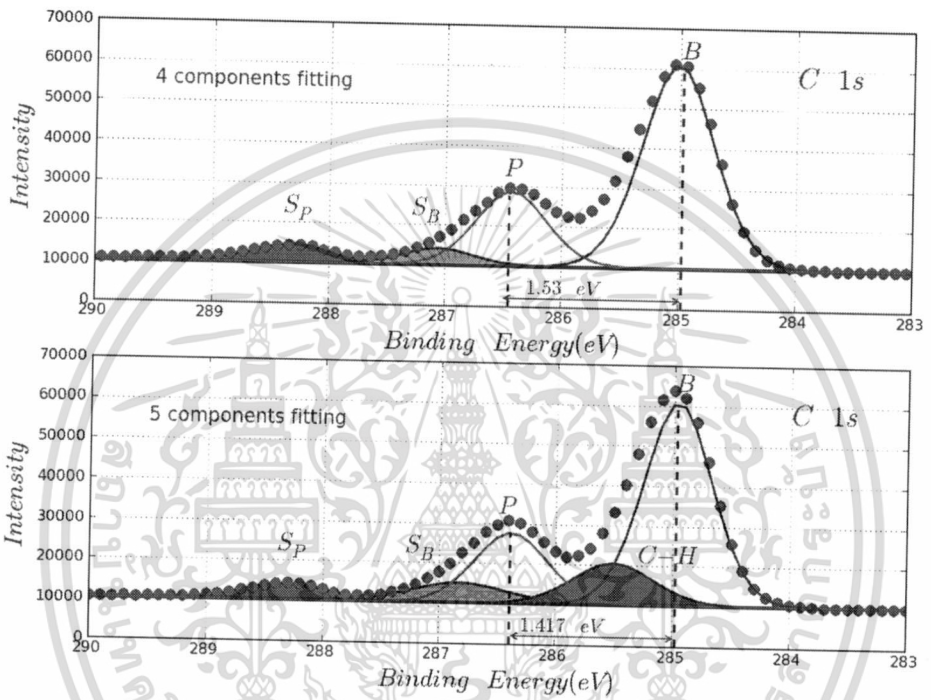
Atomic function	HOMO(%)	LUMO(%)
C1 *2p*	65	44
C2 *2p*	4	12
C3 *2p*	12	2
C4 *2p*	19	9
N1 *2p*	0	12
N2 *2p*	0	19
Pb *6p*	0	2

เมื่อเอาหลักการดังกล่าวมานี้ ประกอบกับข้อมูลในตาราง เราสามารถใช้ข้อมูลนี้มาพิจารณาได้ว่า การเจือโลหะ In เข้ากับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc จะเป็นการเจือแบบเพิ่มอิเล็กตรอน (Electron doping) หรือจะเป็นการเจือแบบเพิ่มโฮล (Hole doping) โดยวิเคราะห์ดูว่าสารเจือโลหะ In ได้เกิดอันตรกริยา (physical interaction) กับธาตุตัวใดบ้าง เช่น ถ้าโลหะ In เกิดการถ่ายโอนประจุกับธาตุคาร์บอนอย่างเดียว ก็สันนิษฐานได้ว่าการเจือด้วยโลหะ In เป็นการเจือแบบ Hole doping เพราะว่าระดับชั้นพลังงาน HOMO มีอยู่ที่ธาตุคาร์บอนเท่านั้น (C1, C2, C3, C4) เพราะฉะนั้นการวิเคราะห์ด้วยระบบ XPS จึงจำเป็นอย่างยิ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7.1 วิเคราะห์ธาตุคาร์บอน (C *1s* XPS Measurement)

เมื่อนำฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc (ไม่เจือ)ไปตรวจวัดด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี ผลปรากฏว่าสเปกตรัมที่ได้จากการที่อิเล็กตรอนในชั้น Core level C *1s* ของสารอินทรีย์ NiPc หลังจากถูกกระตุ้นแล้วปลดปล่อยพลังงานออกมา เรียกว่า Photoemission Spectra แสดงดังรูปที่ 4.13 โดยพลังงานที่ปลดปล่อยออกมาภายหลังถูกกระตุ้นที่ชั้น C *1s* พบว่ามียอดความเข้มสูงสุดยอดแรกอยู่ที่พลังงาน 284.97 eV



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือ In)

โดยที่เราเรียกยอดความเข้มสูงสุดลำดับที่ 1 ว่า Aromatic ซึ่งเกิดจากการถูกกระตุ้นของอะตอมคาร์บอนจำนวน 24 อะตอม ในวง Benzene แต่เนื่องจากการสมมาตรของสูตรโครงสร้างสารอินทรีย์ NiPc จึงเรียกตัวแทนของอะตอมคาร์บอนที่เกิดยอดความเข้มสูงสุด (พีค) แรกซึ่งมีค่ามากที่สุดเป็น C2 , C3 และ C4 ซึ่งมีการจับแขน (พันธะ) ซึ่งกันและกัน ส่วนยอดความเข้มสูงสุด (พีค) ลำดับที่ 2 มีชื่อว่า Pyrrole ซึ่งจะเห็นว่ามีค่าความเข้มน้อยกว่าพีคแรก เกิดจากการถูกกระตุ้นของอะตอมคาร์บอนจำนวน 8 ตัวในวง Pyrrole ที่จับแขน (พันธะ) อยู่กับอะตอมไนโตรเจน เราเรียกตัวแทนของอะตอมคาร์บอนที่ทำให้เกิดยอดความเข้มสูงสุด (พีค)ที่ 2 ว่า C1 ข้อมูลจากการวัดด้วยระบบ XPS ดังกล่าว เมื่อนำไปทำ Curve Fitting จะได้พีคของสเปกตรัมจำนวน 4 พีคด้วยกัน คือ Aromatic (C2 , C3 , C4) , Pyrolle (C1) , Satellite (S_p) และ Satellite (S_B) โดยมีรายงานวิจัย [46]ได้อธิบายการเกิดยอดความเข้มสูงสุด Satellite ทั้งสองยอด มาจากการสั่น (Shake-up)ในโมเลกุลโครงสร้างของ NiPc ($\pi - \pi^* satellites$) โดยพบว่าความสูงของยอดความเข้มสูงสุด ของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของกลุ่ม Satellites ทั้งสองพีคจะมีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ Aromatic และ Pyrrole ดังนั้น Main Peak จึงได้แก่พีค Aromatic (B) และ Pyrolle (P) เท่านั้น [46]

รูปที่ 4.13 แสดงภาพ Fitting ของเสปกตรัม C 1s ของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือ) แบบมี 4 คอมโพเนนท์ อันประกอบด้วย

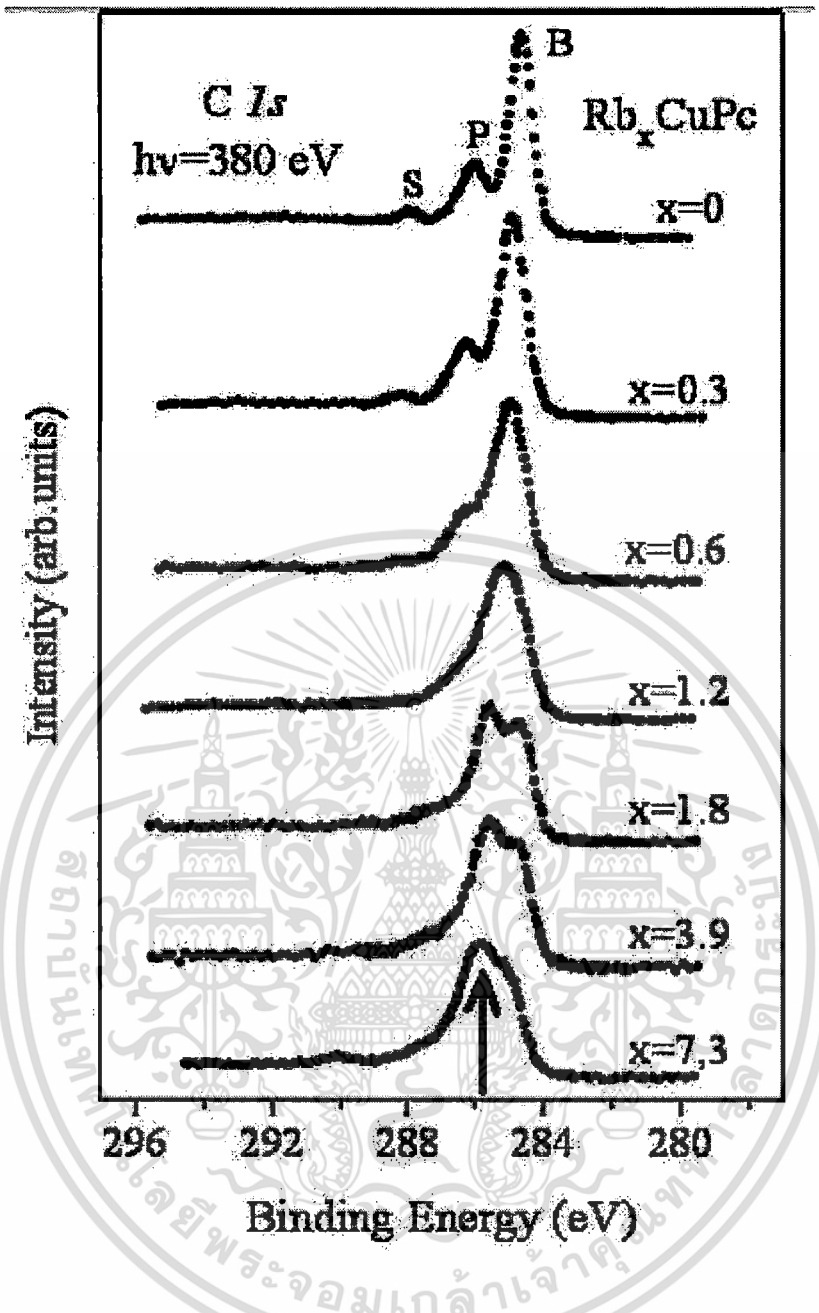
1. คอมโพเนนท์ B มาจากอิเล็กตรอน C *1s* ของวง Benzene (C2, C3, C4)
2. คอมโพเนนท์ P มาจากอิเล็กตรอน C *1s* ของวง pyrrole (C1)
3. คอมโพเนนท์ S_P เป็นบริวาร (Satellite) ของคอมโพเนนท์ P
4. คอมโพเนนท์ S_B เป็นบริวาร (Satellite) ของคอมโพเนนท์ B

เมื่อพิจารณาภาพ Fitting ของเสปกตรัม C 1s ของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือ) แบบมี 4 คอมโพเนนท์ในรูปที่ 4.13 จะเห็นว่าถ้าเอาขนาดพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ B เป็นตัวตั้ง แล้วหารด้วยขนาดพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ P ควรจะได้ค่าใกล้เคียงเท่ากับ 3 เพราะว่าคอมโพเนนท์ B มาจากอิเล็กตรอน C *1s* ของธาตุคาร์บอนในวง Benzene (C2, C3, C4) จำนวน 24 ตัว และคอมโพเนนท์ P มาจากอิเล็กตรอน C *1s* ของธาตุคาร์บอนในวง pyrrole (C1) จำนวน 8 ตัว แต่ปรากฏว่าได้ผลลัพธ์น้อยกว่า 3 ดังนั้นจะต้องมีคอมโพเนนท์อื่นมาเติมเต็ม เพื่อให้ได้ค่าผลหารใกล้เคียง 3

รูปที่ 4.13 ด้านล่างได้แสดงภาพ Fitting ของเสปกตรัม C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc (ไม่เจือ) แบบมี 5 คอมโพเนนท์ อันที่จริงแล้วคอมโพเนนท์อันดับที่ 5 นี้มีผู้สังเกตเห็นและมีผู้อธิบายถึงต้นกำเนิดของคอมโพเนนท์ที่ 5 นี้อยู่หลายคนแล้ว จะขอยกตัวอย่างดังนี้

Evangelista และคณะ[55] ได้ศึกษาการเจือธาตุ rubidium ผสมเข้ากับ CuPc พวกเขาได้ระบุว่าเมื่ออัตราการเจือมีค่าเป็น $Rb_{1.8}CuPc$ จะเกิดมีคอมโพเนนท์ใหม่ปรากฏให้เห็นเป็นเด่นชัดในสเปกตรัมของ C *1s* ซึ่งปรากฏอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) เท่ากับ 285.55 eV อันอยู่ระหว่างคอมโพเนนท์ B และคอมโพเนนท์ P ดังแสดงในรูปที่ 4.14

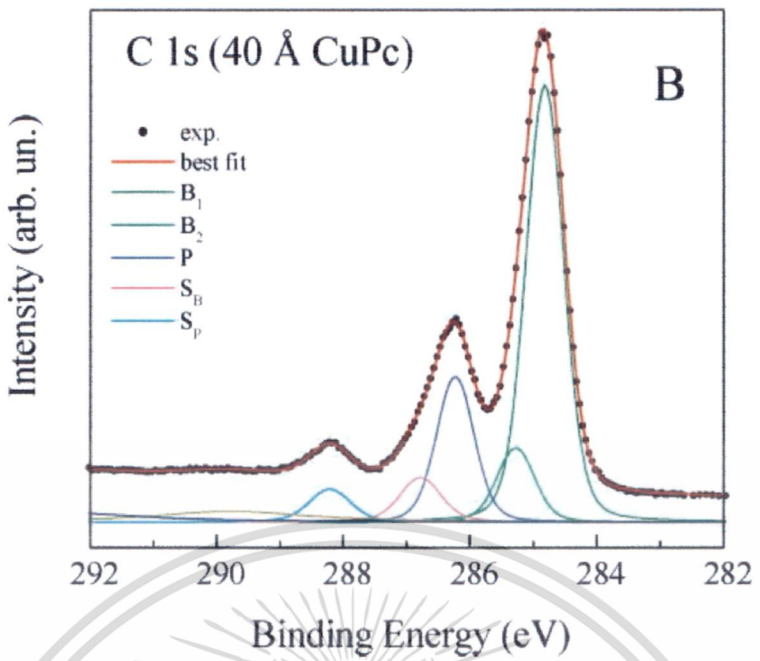
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง CuPc เจือด้วย Rb, [55]

ในปีเดียวกันนี้เอง (2008), Ruocco และคณะ[56] ก็ได้ศึกษาการถ่ายโอนประจุระหว่าง CuPc กับฐานรองรับ Al และได้อธิบายว่าคอมโพเนนท์ปรากฏขึ้นระหว่างคอมโพเนนท์ B และคอมโพเนนท์ P มาจากการสั่นของ C-H ในวง Benzene ซึ่งคอมโพเนนท์ที่เพิ่มเข้ามานี้จะทำให้สัดส่วนของพื้นที่ใต้กราฟระหว่างคอมโพเนนท์ที่มาจากวง Benzene กับคอมโพเนนท์ที่มาจากวง pyrrole มีค่าเข้าใกล้ 3 รูป Fitting ดังกล่าวแสดงในรูปที่ 4.15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง CuPc, [56]

ด้วยเหตุที่กล่าวมา ดังนั้นต่อไปนี้เราจะใช้การ Fitting อันประกอบด้วยทั้ง 5 คอมโพเนนท์ เพื่อมาวิเคราะห์ว่ามีการเกิดอันตรกริยาระหว่างธาตุโลหะ In กับธาตุคาร์บอนอันเป็นธาตุส่วนใหญ่ในโมเลกุลของ NiPc

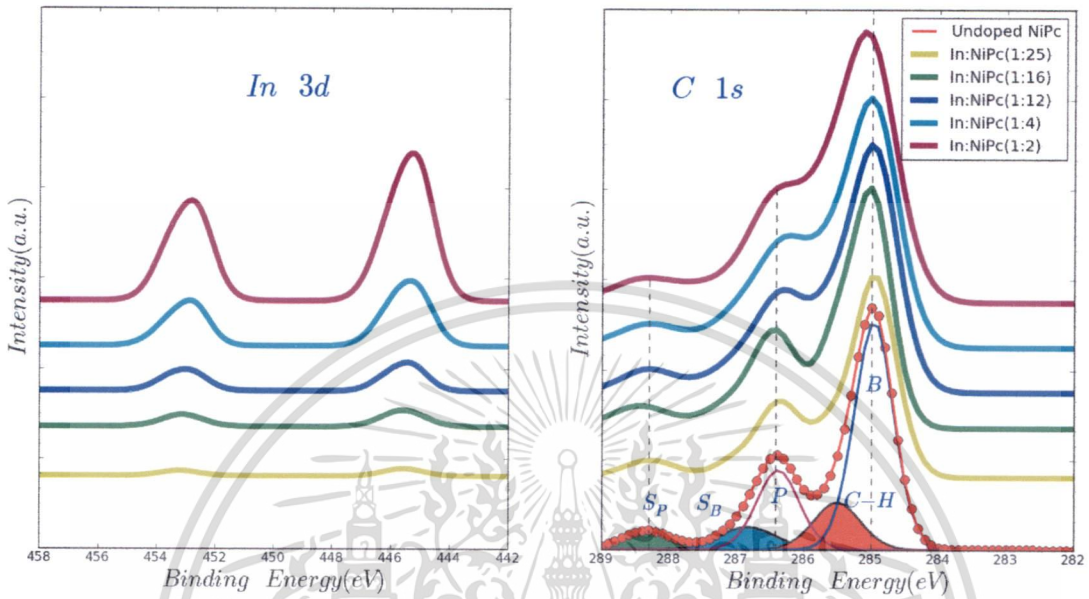
ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนท์ต่างๆ ของสเปกตรัม C *1s* ในรูป 4.13

Peak	BE(eV)	FWHM	Area(%)
1. Main line C-C	284.970	0.667	53.5
2. Main line C-N	286.387	0.721	20.0
3. Shake-up C-N	288.301	0.847	5.6
4. Shake-up C-C	286.847	0.955	7.6
5. Vibrational coupling C-H	285.483	0.801	13.2

รูปที่ 4.16 ได้แสดงสเปกตรัมของ C *1s* เปรียบเทียบกับสเปกตรัม In *3d* ของฟิล์มบางในทุกกรณี สเปกตรัม C *1s* มาจากระดับพลังงาน Core level ของธาตุคาร์บอนอันเป็นธาตุส่วนใหญ่ในโมเลกุลของ NiPc ขณะที่สเปกตรัม In *3d* มาจากอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน Core level ของธาตุ In อันเป็นสารเจือ มีข้อสังเกตเห็นได้ชัดเจนว่าสเปกตรัม In *3d* จะมีขนาดสูงขึ้นเมื่ออัตราการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เจือมากขึ้นและยอดของสเปกตรัมจะเลื่อนไปทางทิศทาง พลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ (Lower binding energy) ซึ่งสามารถตีความได้ว่าจะต้องมีอันตรกริยาเกิดขึ้นระหว่างธาตุ In กับอะตอมของธาตุตัวใดหรือหลายตัวในโมเลกุลของ NiPc

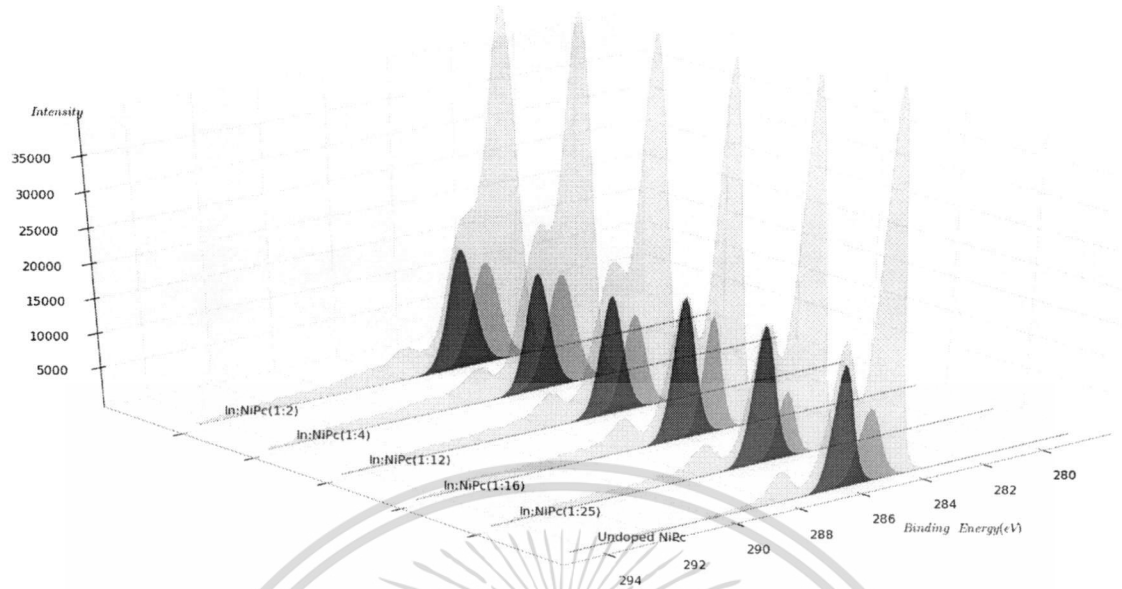


(ก) สเปกตรัม In *3d* (ก) สเปกตรัม C *1s*

รูปที่ 4.16 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d*

เมื่อพิจารณารูปลักษณะหรือ Line shape ของสเปกตรัม *C 1s* เห็นได้ชัดเจนว่า Line shape มีการเปลี่ยนแปลงเมื่ออัตราการเจือโลหะ In เพิ่มขึ้น สิ่งที่สังเกตเห็นได้เป็นสิ่งแรกคือหลุมที่อยู่ระหว่างคอมโพเนนท์ B และคอมโพเนนท์ P ค่อยๆ เลือนหายไปเมื่อเจือโลหะ In มากขึ้น การวิเคราะห์ในรายละเอียดจำเป็นจะต้องมีการทำ Curve Fitting

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



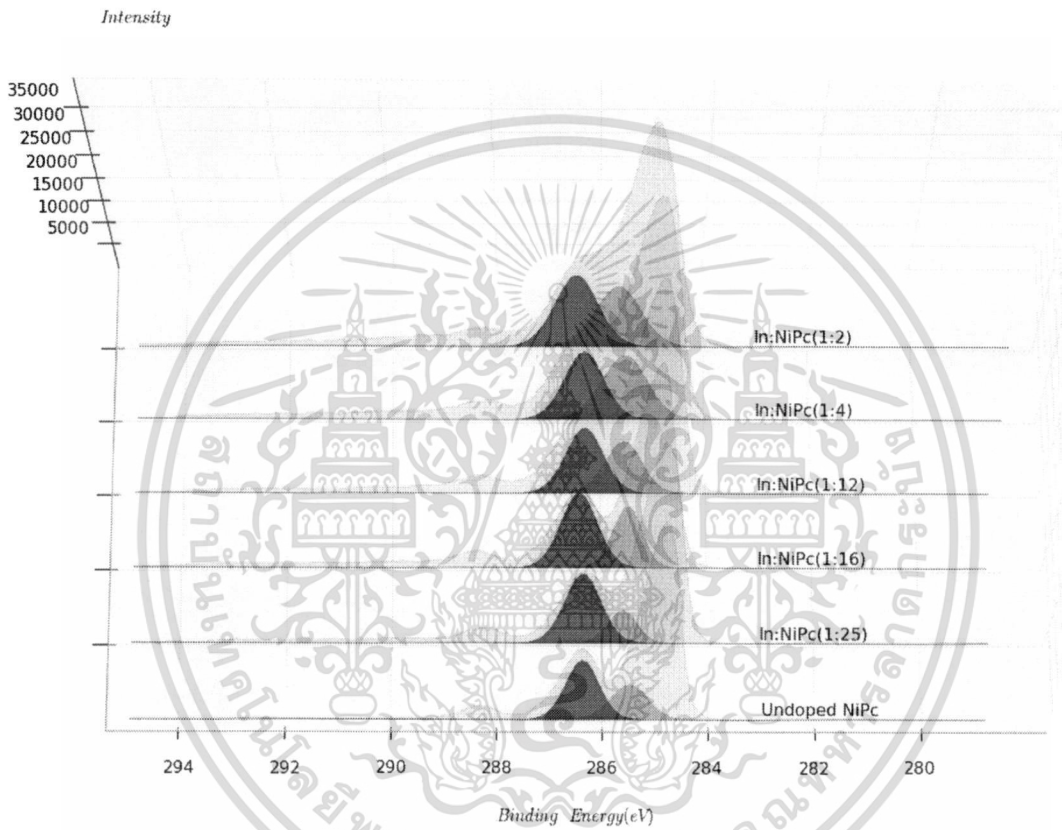
รูปที่ 4.17 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงให้เห็นคอมโพเนนท์ P และคอมโพเนนท์ C-H)

ในรูปที่ 4.17 ได้นำเอารายละเอียดการทำ Curve Fitting ของสเปกตรัม C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In ในทุกกรณีมาวาดรวมกันในรูปแบบ 3 มิติ ซึ่งจะทำให้มองเห็นภาพของการเปลี่ยนแปลงของคอมโพเนนท์ B และ คอมโพเนนท์ที่ 5 อันมาจากการสั่นของ C-H เมื่อเจือโลหะ In มากขึ้น จะสังเกตเห็นว่าหลุมที่อยู่ระหว่างคอมโพเนนท์ B และคอมโพเนนท์ P ค่อยๆ เลือนหายไป เพราะว่าขนาดของคอมโพเนนท์ C-H จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น และดูเหมือนว่าขนาดของคอมโพเนนท์ P ก็เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

แต่สิ่งที่น่าสนใจมากกว่าการเพิ่มขึ้นของขนาดของคอมโพเนนท์ นั่นคือการเลื่อนไปที่เรียกว่า Chemical shift ของแต่ละคอมโพเนนท์ เพราะว่าการเลื่อนไปของสเปกตรัมในแต่ละคอมโพเนนท์ย่อมหมายถึงการมี effect หรือผลกระทบที่เกิดขึ้นกับธาตุนั้นๆ อันเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาเคมี, การถ่ายโอนประจุ หรือผลกระทบข้างเคียง (side effect) จากอะตอมข้างๆ รูปที่ 4.18 ได้แสดงสเปกตรัม C *1s* เช่นเดียวกับในรูปที่ 4.17 โดยหันให้เห็นในมุมมองด้านตรงหน้า เพื่อจะได้มองเห็นการเลื่อนไป (Chemical Shift) ของคอมโพเนนท์ B และคอมโพเนนท์ C-H ในรูปนี้พอจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

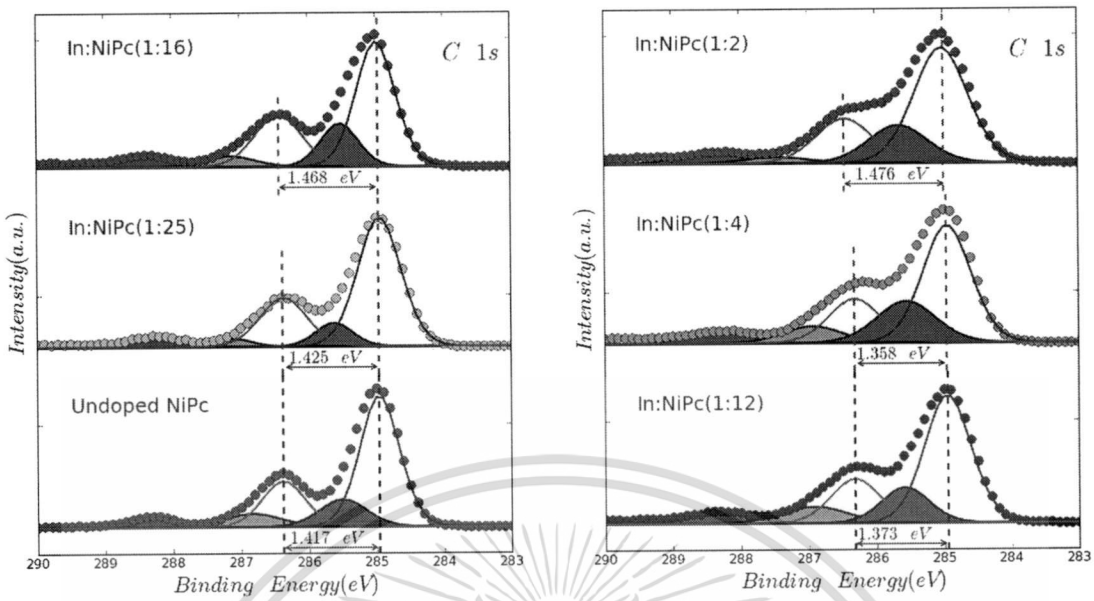
สังเกตเห็นได้ว่าทั้งคอมโพเนนท์ P และคอมโพเนนท์ C-H มีการเลื่อนไป (Shift) ไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง (Higher binding energy) เมื่อเจือ In มากขึ้น ซึ่งตรงกันข้ามกับทิศทางการเลื่อนไปของสเปกตรัม In *3d* ของสารเจือโลหะ In ข้อมูลที่แสดงให้เห็นการเลื่อนไปคร่าวๆ เท่านี้ก็พอที่จะตั้งข้อสมมติฐานได้ว่าน่าจะเกิดการถ่ายโอนประจุระหว่างอะตอมของ In ในฐานะสารเจือกับอะตอมของ C ในโมเลกุลของ NiPc



รูปที่ 4.18 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงให้เห็นการเลื่อนของคอมโพเนนท์ P และคอมโพเนนท์ C-H)

ดังนั้น เมื่อมีข้อสมมติฐานว่าน่าจะมีการถ่ายโอนประจุระหว่างอะตอมของ In กับอะตอมของ C จึงควรที่จะทำ Curve Fitting ให้ครบทุกคอมโพเนนท์ในทุกๆ เงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In เพื่อจะได้สังเกตเห็นแนวโน้มต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับที่ไม่เจือ

ตารางที่ 4.6 ตำแหน่งระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนท์ต่างๆ ของสเปกตรัม C *1s*

	P component Binding Energy(eV)	C-H component Binding Energy(eV)	B component Binding Energy(eV)
In:NiPc(1:2)	286.469	285.660	285.011
In:NiPc(1:4)	286.377	285.544	284.968
In:NiPc(1:12)	286.326	285.589	284.953
In:NiPc(1:16)	286.435	285.518	284.967
In:NiPc(1:25)	286.387	285.627	284.962
Undoped NiPc	286.353	285.483	284.97

รูปที่ 4.19 แสดงสเปกตรัม C *1s* พร้อมทั้งคอมโพเนนท์ต่างๆ จากการทำ Curve Fitting โดยได้แสดงค่าตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของคอมโพเนนท์ต่างๆ ในตารางที่ 4.6 จากรูปที่ 4.19 ได้มีข้อสังเกตต่างๆ ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. เมื่อมีการเจือด้วยโลหะ In สเปกตรัมของคอมโพเนนท์ P จะเลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง สังเกตเห็นได้ในกรณี In:NiPc(1:16) และ In:NiPc(1:25) เมื่อเปรียบเทียบกับกรณี Undoped NiPc โดยคอมโพเนนท์ P ได้เลื่อนจากตำแหน่ง 286.353 eV ไปสู่ 286.387 eV และ 286.435 eV ตามลำดับ
2. เมื่อมีการเจือด้วยโลหะ In สเปกตรัมของคอมโพเนนท์ B มีแนวโน้มเลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูงเช่นเดียวกัน แต่สังเกตเห็นได้ในกรณีเดียวเท่านั้น คือกรณี In:NiPc(1:2)
3. เมื่อมีการเจือด้วยโลหะ In สเปกตรัมของคอมโพเนนท์ C-H มีแนวโน้มที่จะเลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง โดยสังเกตจากกรณี In:NiPc(1:25) เปรียบเทียบกับกรณี Undoped NiPc โดยคอมโพเนนท์ C-H ได้เลื่อนจากตำแหน่ง 285.483 eV ไปสู่ 285.627 eV และกรณี In:NiPc(1:2) คอมโพเนนท์ C-H ได้เลื่อนไปสู่ตำแหน่งค่าสูงขึ้นที่ 285.660 eV

ถ้าลองย้อนไปดูความสัมพันธ์ในตารางที่ 4.4 แล้วเชื่อมโยงกับกราฟสเปกตรัม C 1s ในรูปที่ 4.19 จะพบว่า มีโอกาสพบ ระดับชั้นพลังงาน HOMO ที่อะตอมคาร์บอน C1 *2p* ถึง 65% และมีโอกาสพบ ระดับชั้นพลังงาน LUMO ที่อะตอมคาร์บอน C1 *2p* ถึง 44% สเปกตรัมของคอมโพเนนท์ P ซึ่งมาจากอิเล็กตรอนชั้น C *1s* ของอะตอมคาร์บอน C1 ในวง pyrrole มีแนวโน้มเลื่อนไปทางทิศพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูงมากกว่าคอมโพเนนท์อื่นๆ ก็เหตุเพราะที่อะตอมคาร์บอน C1 มีระดับชั้นพลังงาน Conducting State อยู่มากกว่าที่อะตอมคาร์บอนอื่นๆ (C2, C3, C4) ทิศทางของการเลื่อนไปสู่ด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง ซึ่งตรงกันข้ามกับการเลื่อนไปของ สเปกตรัม In *3d* ที่เลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำจะเป็นตัวบอกเราได้ว่า เกิดการถ่ายโอนประจุในระดับชั้นพลังงาน HOMO หรือเกิดการถ่ายโอนประจุในระดับชั้นพลังงาน LUMO

การเลื่อนไปของสเปกตรัมของคอมโพเนนท์ C-H ก็น่าสนใจยิ่งนัก เพราะว่า คอมโพเนนท์นี้มาจากการสั่นของพันธะระหว่างธาตุไฮโดรเจนกับธาตุคาร์บอนที่อยู่ในวง Benzene ซึ่งก็คือ C3 กับ C4 เมื่อดูในตารางที่ 4.4 มีโอกาสพบระดับชั้นพลังงาน HOMO ที่อะตอมคาร์บอน C3 กับ C4 รวมกันเท่ากับ 31 % ในขณะที่มีโอกาสพบระดับชั้นพลังงาน LUMO ที่อะตอมคาร์บอน C3 กับ C4 รวมกันเท่ากับ 11 %

เมื่อเอาหลักคิดอันนี้มาพิจารณาร่วมกันกับ ทิศทางการเลื่อนไปของสเปกตรัมของคอมโพเนนท์ C-H ที่เลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง ซึ่งตรงกันข้ามกับการเลื่อนไปของสเปกตรัม In *3d* ที่เลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ เช่นเดียวกันกับในกรณีการเลื่อนไปของสเปกตรัมของคอมโพเนนท์ P สามารถนำมาพิจารณาลักษณะการเกิดการถ่ายโอนประจุระหว่างอะตอมของ In กับอะตอมของ C ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

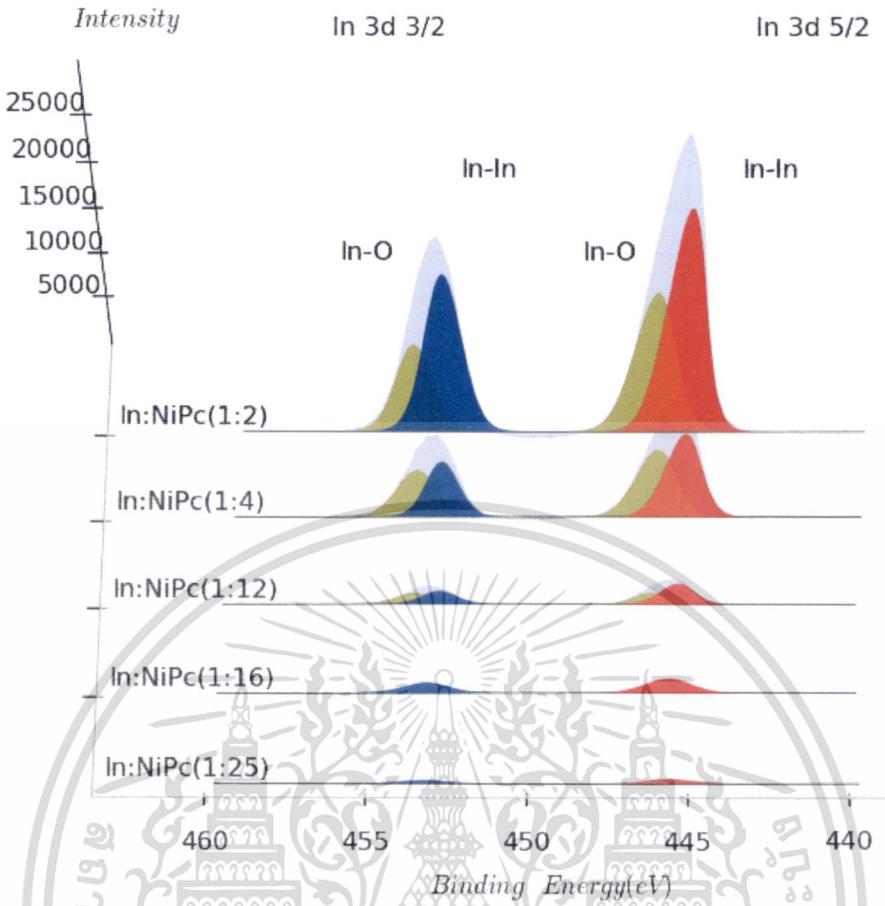
เราพบว่าแต่ละคอมโพเนนท์ของสเปกตรัม C *1s* มีแนวโน้มที่จะเลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง (Higher binding energy) สวนทางกับการเลื่อนไปของสเปกตรัม In *3d* ที่เลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ (Lower binding energy) การเลื่อนไปลักษณะแบบนี้อธิบายได้ว่าอะตอมของ In รับอิเล็กตรอน สเปกตรัม In *3d* จึงเลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ ในขณะที่อะตอมของ C จะให้อิเล็กตรอน ดังนั้น สเปกตรัม C *1s* จึงเลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง

ถ้าอธิบายในลักษณะดังที่กล่าวมาว่า อะตอม C ให้อิเล็กตรอนแก่อะตอมของ In นั่นแสดงว่าการเจือโลหะ In ผสมเข้ากับสารกึ่งตัวนำ NiPc เป็นการเจือแบบ Hole doping การเกิดการถ่ายโอนประจุคือการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงาน HOMO ที่มีอยู่ที่อะตอมของ C ถูกดึงหรือถ่ายโอนมาสู่อะตอมของ In จากตารางที่ 4.4 เราพบว่ามีแต่อะตอม C เท่านั้นที่มีโอกาสพบระดับชั้นพลังงาน HOMO ถ้าเป็นจริงดังที่กล่าวมา นั่นก็คือว่าจะมีการถ่ายโอนประจุระหว่าง C กับ In เท่านั้น จะไม่มีอันตรกริยาหรือการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นระหว่าง In กับ N และจะไม่มีอันตรกริยาหรือการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นระหว่าง In กับ Ni ดังนั้นจึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ด้วยระบบ XPS กับธาตุทุกๆตัว

4.7.2วิเคราะห์ธาตุอินเดียม (In *3d* XPS Measurement)

รูปที่ 4.20 แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* ที่มาจากโลหะอินเดียมตามอัตราการเจือที่มากขึ้น ซึ่งประกอบด้วย 2 คอมโพเนนท์ย่อยได้แก่ In $3d_{5/2}$ ซึ่งปรากฏอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 445.0 eV และ In $3d_{3/2}$ ซึ่งปรากฏอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 454.0 eV ทั้งสองคอมโพเนนท์จะเลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ (Lower binding energy) เมื่ออัตราการเจือมากขึ้น เมื่อทำ Curve Fitting พบว่าทั้ง In $3d_{5/2}$ และ In $3d_{3/2}$ ยังประกอบด้วย คอมโพเนนท์ที่เกิดจากอะตอมของ In ไปเกิดพันธะเคมีกับอะตอมของ O (แรเงาสีเหลือง) และคอมโพเนนท์ที่เกิดจากอะตอมของ In เกิดพันธะเคมีกับ In ด้วยกัน (สีแดง และสีน้ำเงิน) มีจุดที่ต้องสังเกตคือคอมโพเนนท์ (In-O) ไม่มีแนวโน้มเลื่อนไปในทิศทางใด ส่วนที่เลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำก็คือคอมโพเนนท์ส่วนที่เกิดพันธะ (In-In) นั่นคือมีความเป็นไปได้ว่าออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ในระบบ ได้เกิดเป็นอินเดียมออกไซด์ (Indium oxide) แต่ไม่น่ามีส่วนเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนประจุ ส่วนคอมโพเนนท์ส่วนที่เกิดพันธะ (In-In) เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนประจุกับโมเลกุลของ NiPc เพราะมีการเลื่อนไปของสเปกตรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



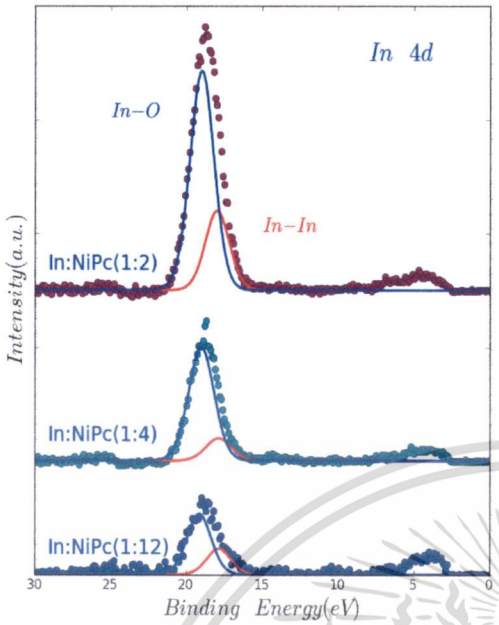
รูปที่ 4.20 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In

มีข้อสังเกตเพิ่มเติมก็คือว่า คอมโพเนนท์ (In-O) จะถูกตรวจพบในกรณีที่อัตราการเจือมีมาก แต่ในกรณีอัตราการเจือน้อย คอมโพเนนท์ (In-O) ก็แทบไม่ถูกตรวจพบ ทำให้เราต้องตั้งข้อสังเกตเพิ่มเติมว่า ดูเหมือนปริมาณการเกิดคอมโพเนนท์ (In-O) จะขึ้นอยู่กับปริมาณโลหะ In โดยตรง ถ้าเจือโลหะ In มากก็จะมีปริมาณคอมโพเนนท์ (In-O) มากตามไปด้วย

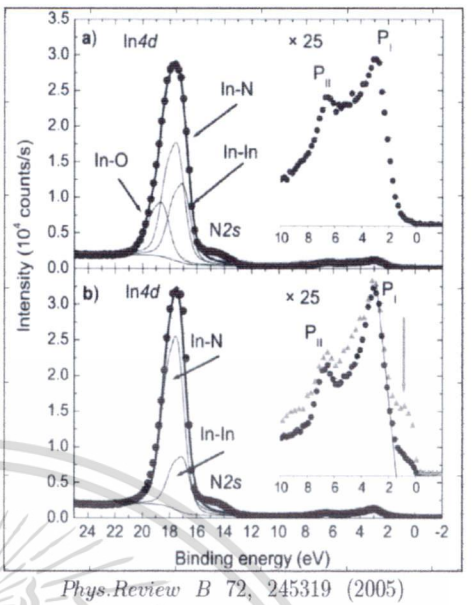
รูปที่ 4.21 แสดงสเปกตรัม In *4d* ที่วัดในช่วง Valence band สามารถใช้ช่วยยืนยันว่า โลหะ In ที่เจือเข้าไปให้แก่สารกึ่งตัวนำ NiPc จะมีส่วนที่เกิดพันธะเคมีกับธาตุ In ด้วยกัน และส่วนหนึ่งเกิดพันธะเคมีกับอะตอมของ O โดยได้แสดงเปรียบเทียบกับสเปกตรัม In *4d* จากเอกสารอ้างอิง[60] รูปที่ 4.22 เป็นรูปที่แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* ที่มาจากโลหะ In ตามอัตราการเจือต่างๆ เช่นเดียวกับรูปที่ 4.20 แต่ได้ถูกนำเอามาวาดใหม่ในลักษณะ 2 มิติเพื่อให้เห็นรายละเอียดมากขึ้น โดยได้เอา Line shape ของทุกๆ อัตราการเจือมาวาดรวมกันไว้ที่รูป 4.22 (ข) เพื่อแสดงให้เห็นว่าในกรณีการเกิดการถ่ายโอนประจุเช่นนี้ สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* จะสามารถเลื่อนไปได้ถึง 0.5 eV ซึ่งจะแตกต่างจากกรณีการเกิดพันธะทางเคมี เช่น Indium Oxide (InO, In_2O_3) ซึ่งสเปกตรัมของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอน In *3d* จะสามารถเลื่อนไปได้ถึง 1.5 eV[58]

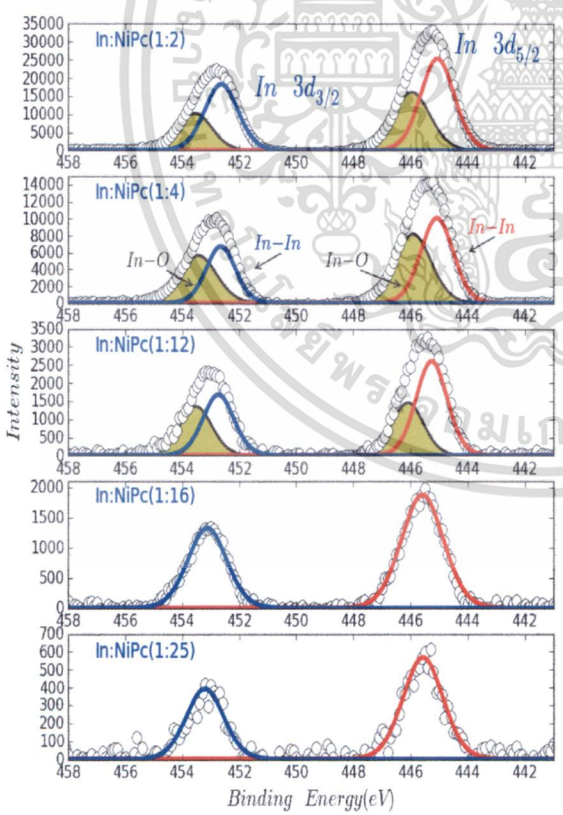


(ก) สเปกตรัม In *4d*

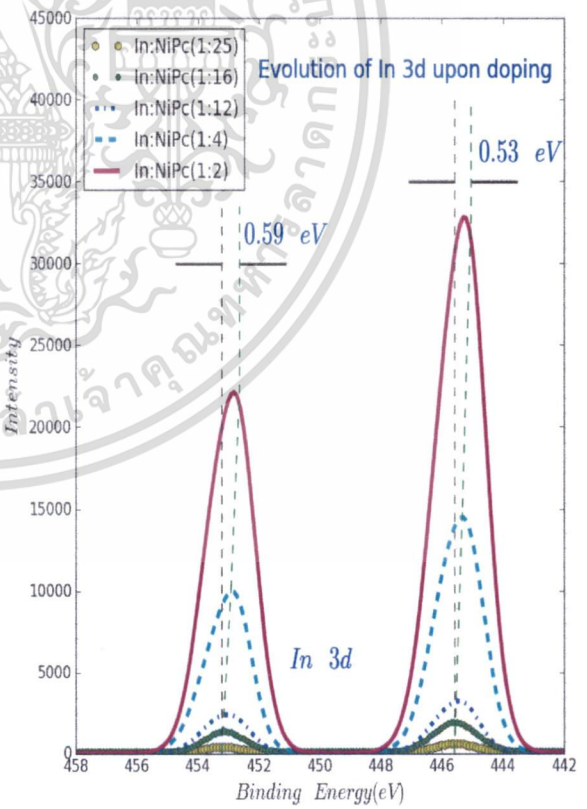


(ข) สเปกตรัม In *4d* จากเอกสารอ้างอิง[60]

รูปที่ 4.21 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *4d* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In



(ก) คอมโพเนนท์ของสเปกตรัม In *3d*

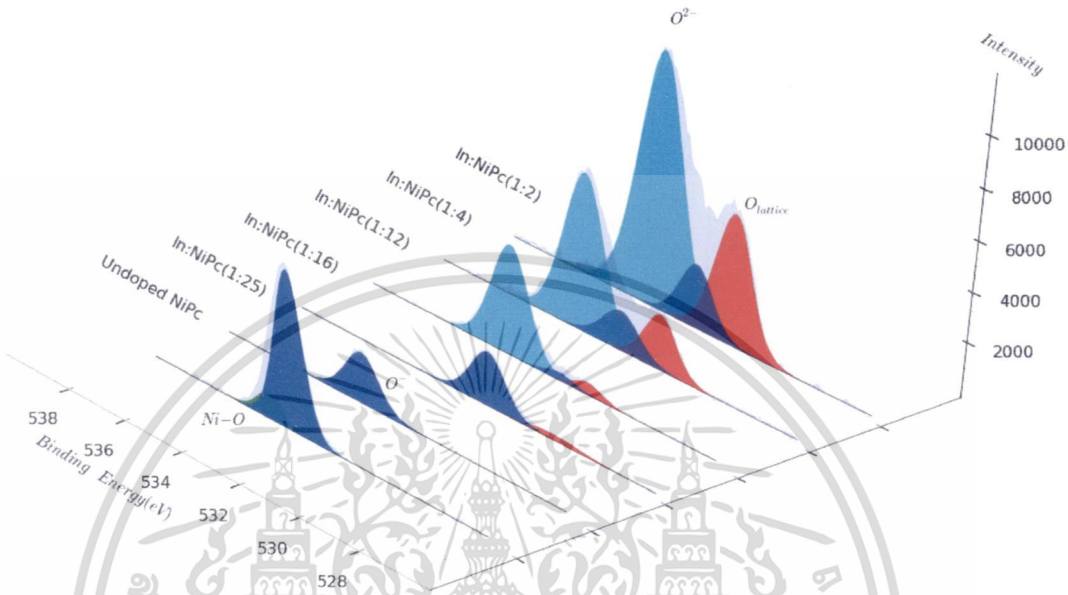


(ข) การเลื่อนไปของสเปกตรัม In *3d*

รูปที่ 4.22 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงคอมโพเนนท์ต่างๆ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7.3 วิเคราะห์ธาตุออกซิเจน (O *1s* XPS Measurement)

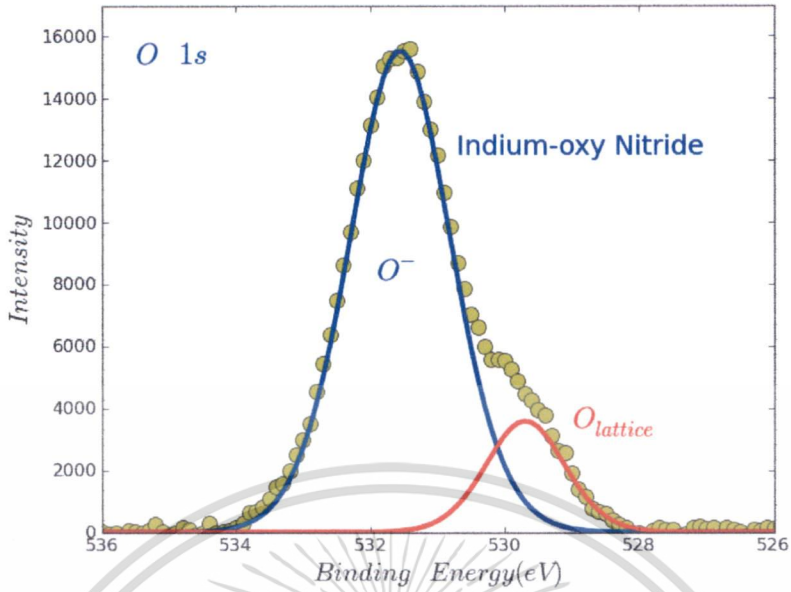


รูปที่ 4.23 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับที่ไม่เจือ

รูปที่ 4.23 แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In และไม่เจือ สเปกตรัม O *1s* จะปรากฏอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 533.0 eV (O^-, oxygen ion ที่ปะปนอยู่ในเนื้อฟิล์ม) ที่เงื่อนไข Undoped NiPc (ไม่มีอะตอมของ In เลย) ปรากฏว่ามีคอมโพเนนท์ของพันธะ (Ni-O) แสดงว่าในกรณีไม่เจือนี้จะมีออกซิเจนบางส่วนจับพันธะกับโลหะนิเกิลที่อยู่ตรงกลางโมเลกุล NiPc เช่นเดียวกับกรณีของ CuPc หรือ ZnPc ที่อัตราการเจือน้อยๆ เช่นกรณีของ In:NiPc(1:25) สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ก็ยังคงปรารกฏอยู่ที่เดิม (533.0 eV)

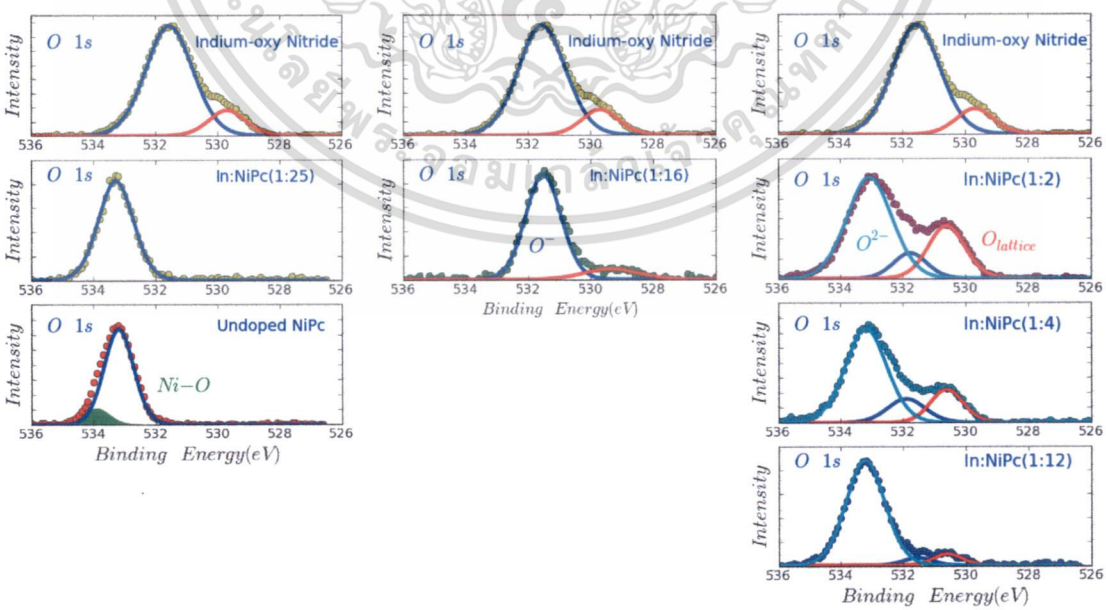
แต่เมื่อเพิ่มอัตราการเจือไปที่เงื่อนไข In:NiPc(1:16) จะเห็นคอมโพเนนท์ (สีแดง) ที่เรียกว่า $O_{lattice}$ ปรากฏขึ้นมาอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 529.5 eV (เป็น lattice oxygen ประกอบอยู่ใน In_2O_3) [57] และเมื่อเพิ่มอัตราการเจือเพิ่มขึ้นเรื่อยไป จะมีคอมโพเนนท์ (สีฟ้า) เกิดขึ้นอีกอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 533.2 eV (O^{2-}, เป็น oxygen vacancies ใน In_2O_3) [57]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.24 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride

รูปสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* เหล่านี้ แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้ที่จะเกิดสารประกอบ In_2O_3 เมื่อใช้อัตราการเจือ In มากกว่าอัตราส่วน In:NiPc(1:16) จึงได้นำฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride ที่ ดร.ศุภนิจ พรธีระภัทรและคณะได้ศึกษาเอาไว้[63] มาวิเคราะห์หาสเปกตรัม O *1s* เพื่อทำการเปรียบเทียบ รูปที่ 4.24 แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride ซึ่งมีสเปกตรัมปรากฏอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 531.53 eV



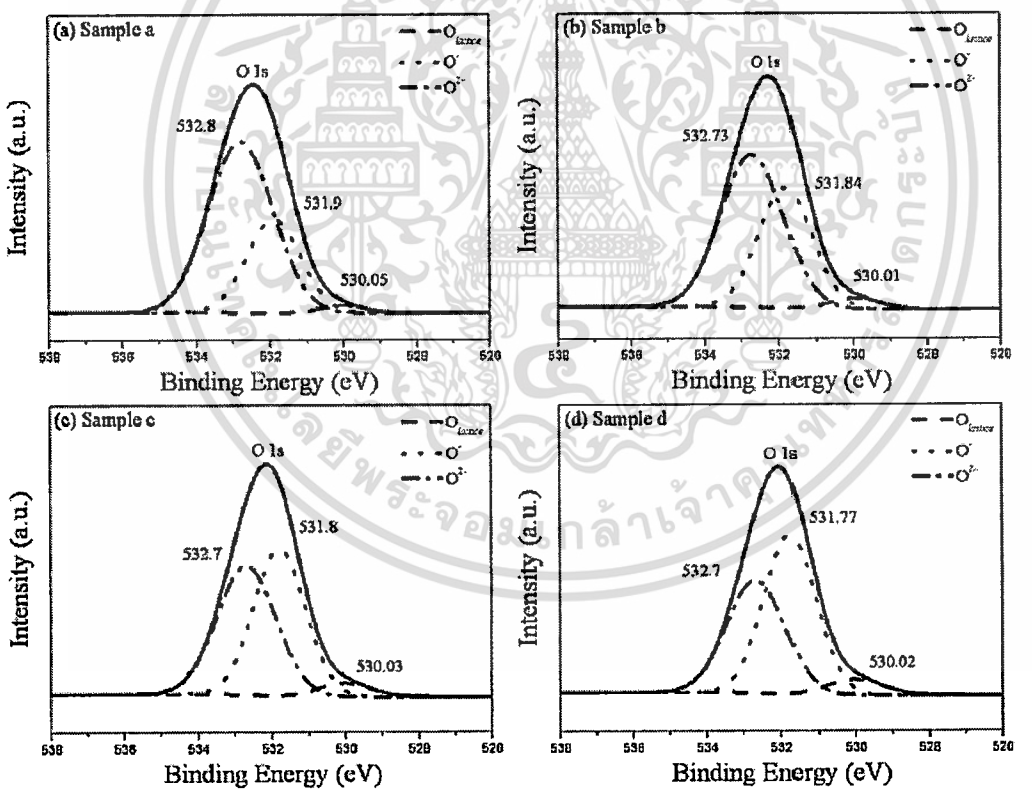
รูปที่ 4.25 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.25 ได้เปรียบเทียบระหว่างสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In กับสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride เนื่องจากฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride จะมีเฟสของ Indium-oxide (InO และ In_2O_3) และเฟสของ Indium-Nitride

ได้สังเกตพบว่าสเปกตรัม O *1s* ของฟิล์มบาง In:NiPc(1:16) จะมีตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวตรงกันกับของฟิล์มบาง Indium-oxy Nitride แต่ในกรณีอัตราการเจือมีมากขึ้น อันได้แก่ In:NiPc(1:12), In:NiPc(1:4) และ In:NiPc(1:2) พบว่า สเปกตรัม O *1s* มีตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกับสเปกตรัม O *1s* ของฟิล์บาง In_2O_3 ในงานวิจัยของ Yang-Ru Lyu[57]

รูปที่ 4.26 ได้แสดงตัวอย่างสเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* จากฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) ที่ Yang-Ru Lya และคณะ[57] ได้ศึกษา เพื่อเปรียบเทียบตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของสเปกตรัม O *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In พบว่ามีตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวใกล้เคียงกันทั้ง 3 คอมโพเนนท์ ผลจากข้อมูลเหล่านี้ จึงพอจะกล่าวได้ว่าน่าจะเกิด In_2O_3 ในฟิล์มบาง NiPc เมื่อเจือด้วยโลหะ In ซึ่งสังเกตเห็นได้ในกรณี In:NiPc(1:12), In:NiPc(1:4) และ In:NiPc(1:2)

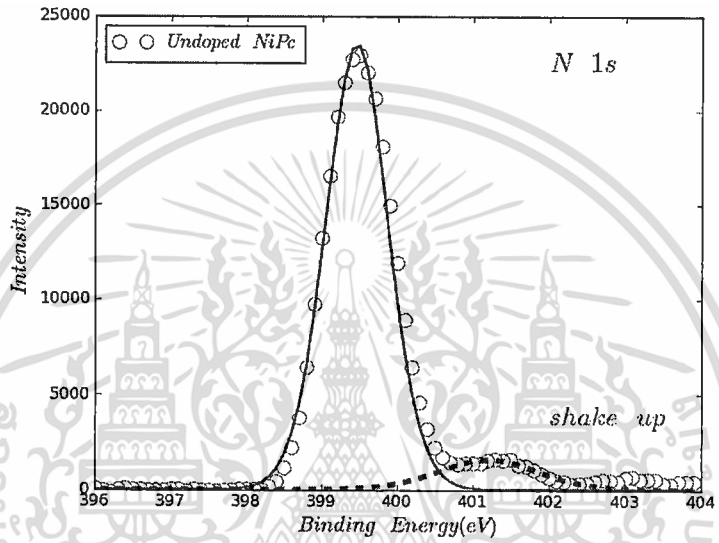


รูปที่ 4.26 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน O *1s* ของฟิล์มบาง In_2O_3 , [57]

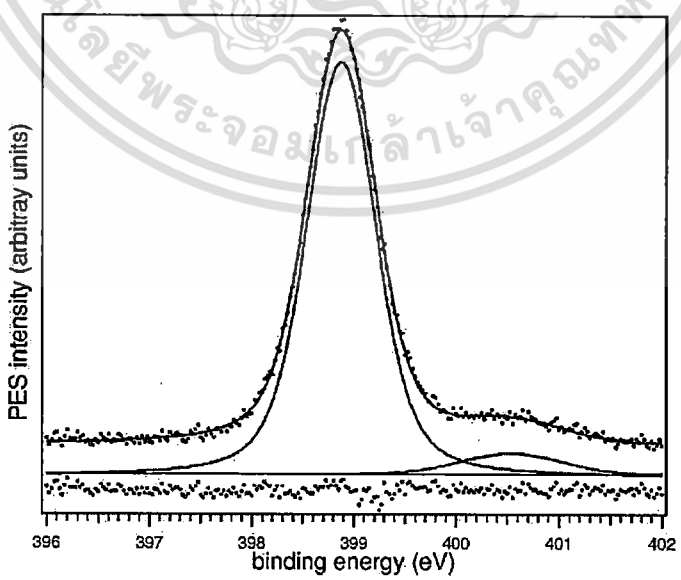
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7.4 วิเคราะห์ธาตุไนโตรเจน (N *1s* XPS Measurement)

รูปที่ 4.27 ได้แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc ไม่เจือโลหะ In ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 399.5 eV เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง PbPc (ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 399.0 eV) [54] ในรูปที่ 4.28 ทั้งสองรูปนี้แสดงให้เห็นว่ามีคอมโพเนนท์ที่เรียกว่า shake up ปรากฏอยู่ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 401 eV



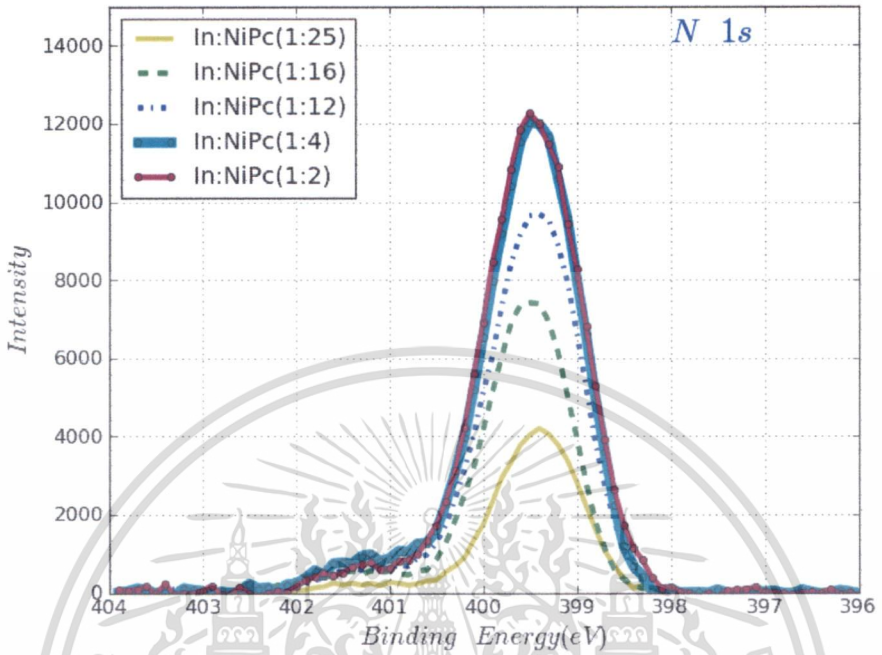
รูปที่ 4.27 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc ไม่เจือโลหะ In



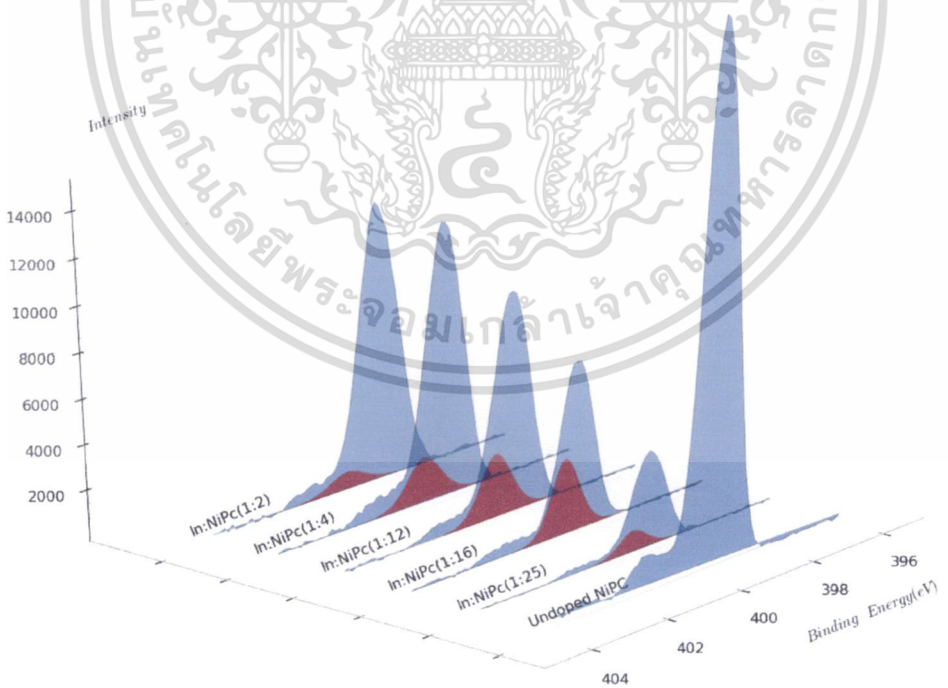
รูปที่ 4.28 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง PbPc [54]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.29 แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราการเจือค่าต่างๆ ปรากฏว่าไม่พบการเลื่อนไป (shift) ของตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว แต่รูปร่างหรือ Line shape มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ผลการทำ Curve fitting แสดงในรูปที่ 4.30



รูปที่ 4.29 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In

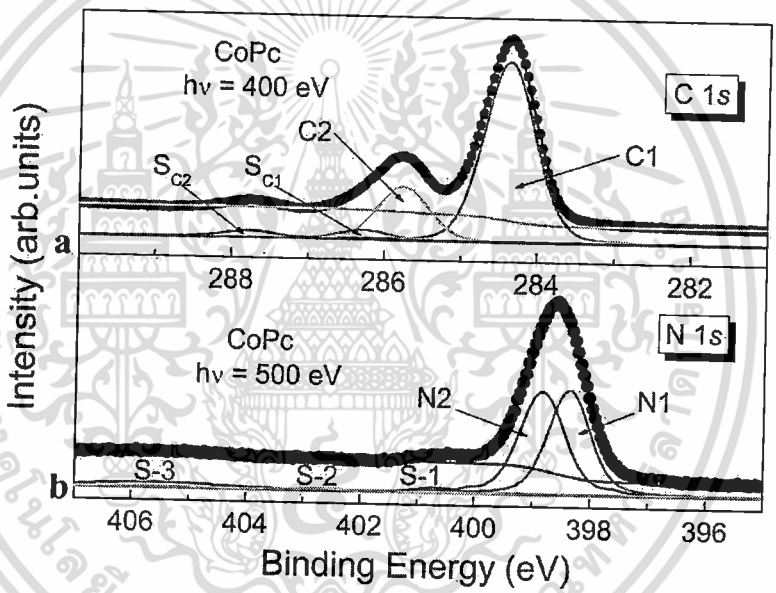


รูปที่ 4.30 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงคอมโพเนนท์ที่เพิ่มขึ้น)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ในรูปที่ 4.30 มียอดของสเปกตรัมปรากฏอยู่ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 399.5 eV (คอมโพเนนท์ A ในรูปที่ 4.32) เมื่อมีการเจือโลหะ In เข้าไปจะมีคอมโพเนนท์ใหม่เกิดขึ้น (คอมโพเนนท์ B ในรูปที่ 4.32) ซึ่งแรเงาด้วยสีแดง คอมโพเนนท์ใหม่นี้จะปรากฏอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 400 eV

รูปที่ 4.31 แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง CoPc ซึ่ง Maslyuk และคณะ [59] ได้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ cobalt phthalocyanine และได้อธิบายว่าสเปกตรัม N *1s* เมื่อทำ Curve fitting แล้วจะประกอบด้วย 2 คอมโพเนนท์ คือ N1 และ N2 คอมโพเนนท์ N1 ถูกอธิบายว่าเกิดจากอะตอมไนโตรเจน 4 ตัวที่เชื่อมอยู่กับอะตอมของโลหะตรงกลางโมเลกุล (Bridging Aza Nitrogen , N1) และคอมโพเนนท์ N2 ถูกอธิบายว่าเกิดจากอะตอมไนโตรเจน 4 ตัวที่เชื่อมอยู่กับอะตอมคาร์บอน C1 (Pyrrole Nitrogen , N2)

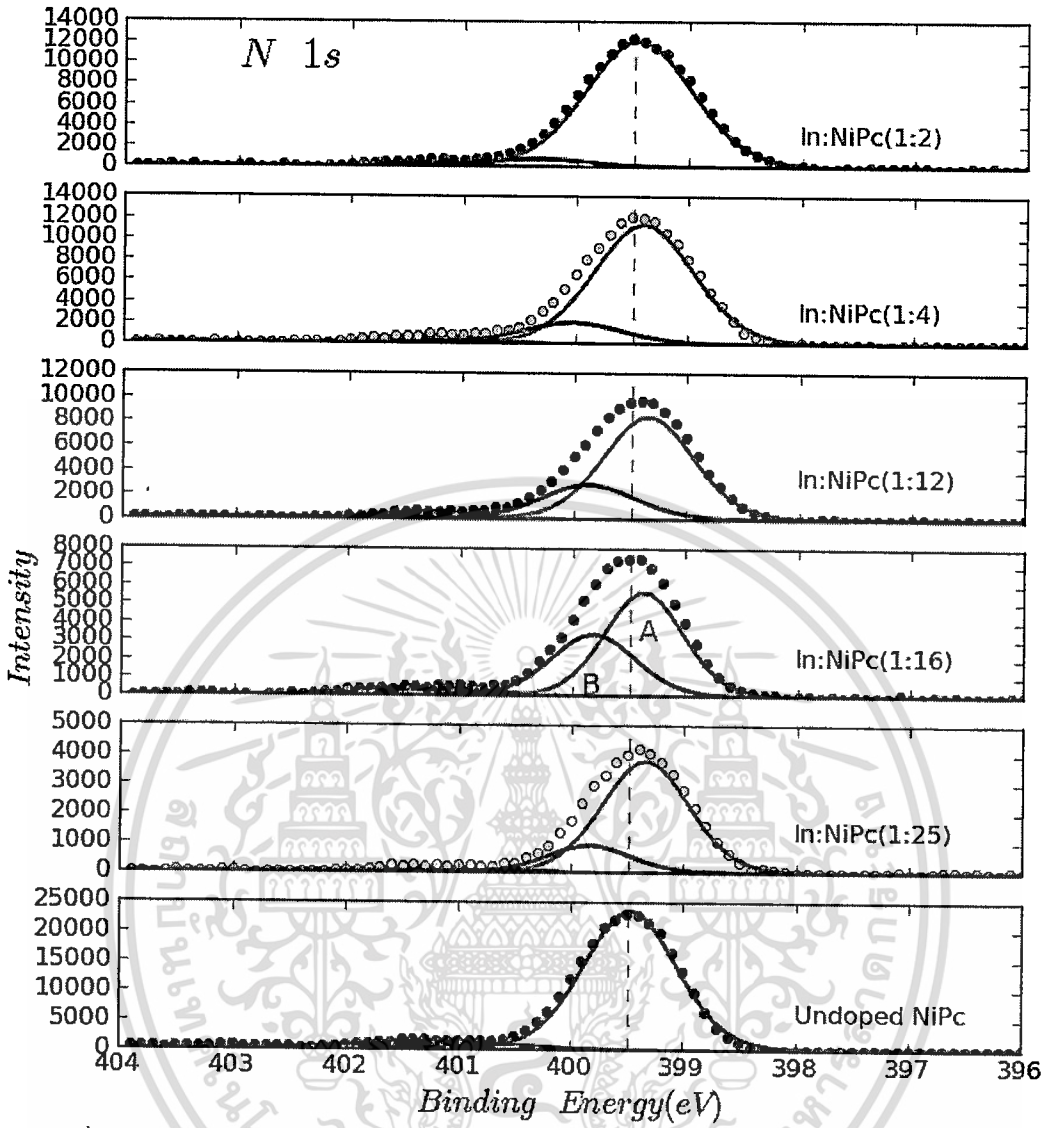


รูปที่ 4.31 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง CoPc , [59]

ถ้าใช้หลักคิดแนวนี้ในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัม N *1s* ในรูปที่ 4.30 แล้วาดรูปสเปกตรัม N *1s* ขึ้นใหม่ประกอบด้วยคอมโพเนนท์ทั้งสองเหมือนในรูปที่ 4.31 แต่ตั้งชื่อใหม่ว่า คอมโพเนนท์ A และคอมโพเนนท์ B โดยที่คอมโพเนน์ A มาจากอะตอมไนโตรเจน 4 ตัวที่เชื่อมอยู่กับอะตอมของโลหะตรงกลางโมเลกุล (N1) ในขณะที่คอมโพเนนท์ B มาจากอะตอมไนโตรเจน 4 ตัวที่เชื่อมอยู่กับอะตอมคาร์บอน C1 (N2) ดังแสดงในรูปที่ 4.32

เราพบว่าในกรณี Undoped NiPc จะไม่มีคอมโพเนนท์ B เกิดขึ้น (ไม่มีสารเจือและไม่มีการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นที่ C1) ดังนั้นอะตอม N2 ที่เชื่อมอยู่กับ C1 ก็จะไม่ได้รับผลกระทบนี้จากอะตอม C1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



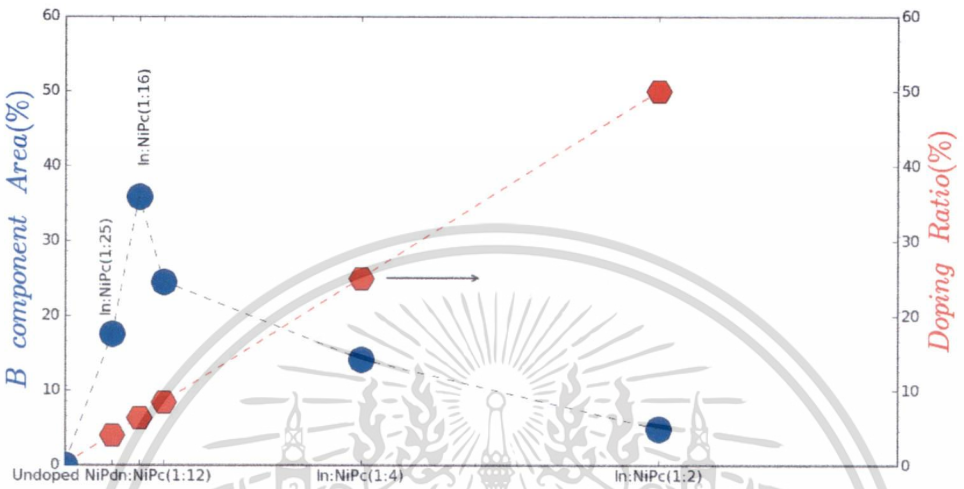
รูปที่ 4.32 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน N *1s* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In (แสดงคอมโพเนนท์ A และ B)

แต่ในกรณีที่มีการเจือโลหะ In ย่อมมีการถ่ายโอนประจุเกิดขึ้นระหว่าง In กับ C1 ดังที่ได้วิเคราะห์ไว้ก่อนหน้านี้ และเราพบว่าคอมโพเนนท์ B เกิดมีขึ้นตลอดทุกกรณีที่มีการเจือ In จึงเกิดมีข้อสงสัยว่า คอมโพเนนท์ B ของสเปกตรัม N *1s* เป็นผลกระทบโดยตรงจากโลหะ In ที่เจือเข้าไป หรือเป็นผลกระทบทางอ้อมที่ได้รับมาจากการที่ อะตอมไนโตรเจน N2 เชื่อมอยู่กับ C1 ถ้าเป็นผลกระทบมาจากอะตอม C1 ก็แสดงว่า อะตอมของ N ทั้ง 8 ตัว ไม่ได้มีอันตรกริยากับอะตอมของ In หรือกล่าวได้ว่าไม่มีการถ่ายโอนประจุระหว่าง N กับ In

ข้อสงสัยนี้สามารถหาคำตอบได้ทันที โดยการพิจารณาที่ขนาดของคอมโพเนนท์ B ตลอดตามแนวการเพิ่มขึ้นของสารเจือ In พบว่าขนาดของคอมโพเนนท์ B ไม่ได้แปรผันตามปริมาณการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพิ่มขึ้นของ In (Intensity ของ In *3d* เพิ่มขึ้น) ขนาดของคอมโพเนนท์ B ในกรณี In:NiPc(1:16) จะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ ขนาดของคอมโพเนนท์ B ในกรณี In:NiPc(1:25) แต่ในกรณีเจือให้มากขึ้นนั้น ขนาดของคอมโพเนนท์ B กลับไม่เพิ่มมากขึ้น มีแต่จะลดลงเมื่อเจือ In มากขึ้น สังเกตเห็นได้ชัดเจนในกรณี In:NiPc(1:2) ซึ่งมีขนาดของคอมโพเนนท์ B น้อยที่สุด



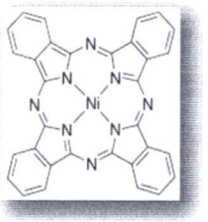
รูปที่ 4.33 กราฟแสดงพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ B เทียบกับอัตราการเจือที่เพิ่มขึ้น

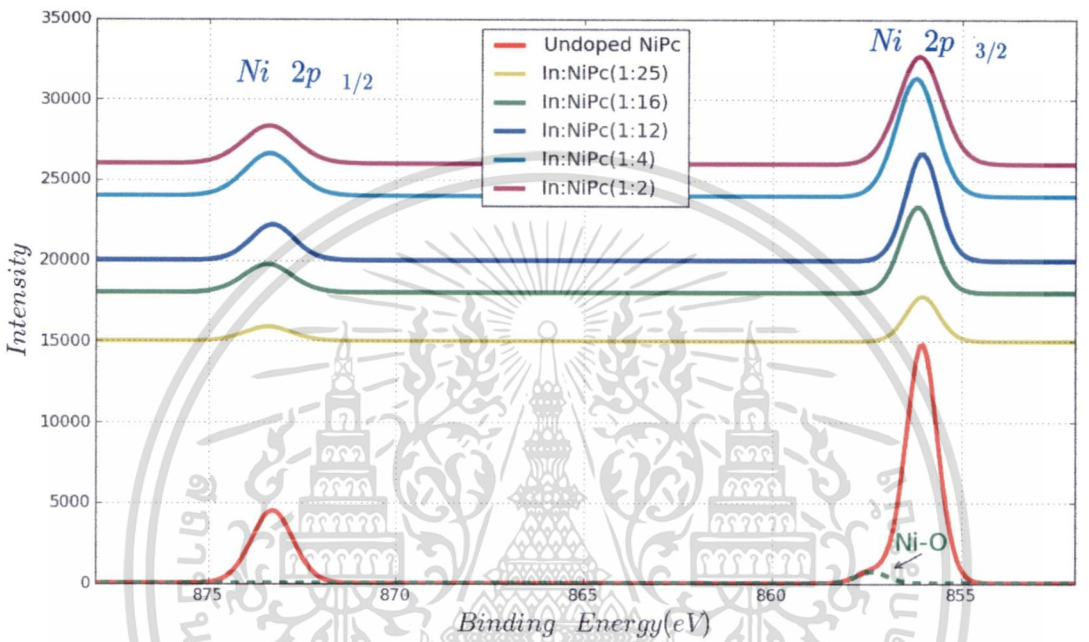
เมื่อลองเอาขนาดพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ B ซึ่งคิดเป็นเปอร์เซ็นต์เทียบกับ 100 เปอร์เซ็นต์จากผลรวมของพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ B และคอมโพเนนท์ A มาวาดเป็นกราฟเทียบกับอัตราการเจือโลหะ In ต่อปริมาณสาร NiPc ซึ่งคิดเป็นเปอร์เซ็นต์เช่นเดียวกัน (Doping Ratio, %) ได้รูปกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.33

ในรูปที่ 4.33 จะเห็นว่าพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ B น่าจะเพิ่มขึ้นเป็นฟังก์ชั่นเอ็กโปเนนเชียลเมื่ออัตราการเจือยังไม่มากกว่า In:NiPc(1:16) และก็จะลดลงเป็นฟังก์ชั่นเอ็กโปเนนเชียลเมื่ออัตราการเจือเพิ่มขึ้นมากกว่า In:NiPc(1:16) จะเห็นได้ว่ากราฟของพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนท์ B ของสเปกตรัม N *1s* ไม่ได้แปรผันตามปริมาณสารเจือ In ที่เพิ่มขึ้น จึงสามารถสรุปได้ว่า อะตอมของ N ทั้ง 8 ตัว มิได้เกิดการถ่ายโอนประจุกับอะตอมของ In ที่เจือเข้าไป หากย้อนกลับไปพิจารณาตารางที่ 4.4 อีกครั้ง ซึ่งให้ข้อมูลว่า มีโอกาสพบระดับชั้นพลังงาน HOMO ที่อะตอมของ C เท่านั้น ไม่มีระดับชั้นพลังงาน HOMO อยู่ที่อะตอมของ N เลย นั่นก็แสดงว่า การเจือโลหะ In เข้ากับ สารกึ่งตัวนำ NiPc จะมีการถ่ายโอนประจุระหว่างอะตอมของ In กับอะตอมของ C เท่านั้น หรือกล่าวได้ว่าการเจือโลหะ In เป็นการเจือแบบ Hole doping หรือกล่าวได้ว่าสารกึ่งตัวนำ NiPc ที่เจือด้วยโลหะ In เป็น Hole transport material

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7.5 วิเคราะห์ธาตุนิเกิล (Ni *2p* XPS Measurement)



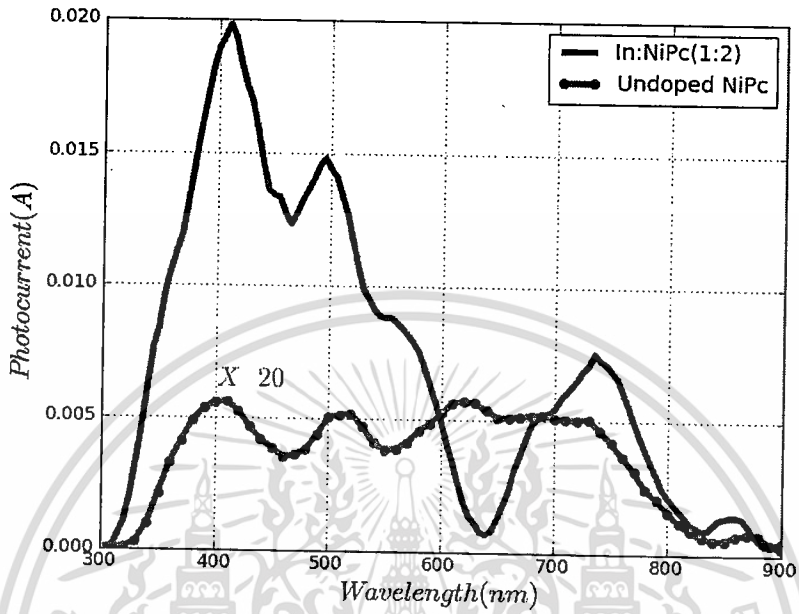


รูปที่ 4.34 สเปกตรัมของอิเล็กตรอน Ni *2p* ของฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะ In

รูปที่ 4.34 แสดงสเปกตรัมของอิเล็กตรอน Ni *2p* พบว่ามีการเลื่อนไปของสเปกตรัมในแต่ละกรณีของการเจือโลหะ In แต่ไม่มีทิศทางของการเลื่อนที่แน่ชัด และผลของการเลื่อนนี้ไม่มีนัยสำคัญต่อการพิจารณา จึงพอจะกล่าวได้ว่าไม่มีผลกระทบอันใดเกิดขึ้นจากปริมาณการเจือโลหะ In ที่มากขึ้น ทั้งนี้เพราะว่าธาตุโลหะนิเกิลเองก็ไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับโลหะ In อีกทั้งพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างนิเกิลกับไนโตรเจนมีประมาณ 9.9 eV [61] ซึ่งแข็งแรงมากจนไม่ถูกรบกวนจากการเจือด้วยโลหะ In

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.8 การตรวจสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม ด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี (PC Spectroscopy)



รูปที่ 4.35 กระแสโฟโตเคอร์เรนต์ของไดโอดสร้างจากฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะ In ที่อัตราส่วน In:NiPc(1:2) เปรียบเทียบกับกรณีไม่เจือ

ผลการวัดกระแสโฟโตเคอร์เรนต์ของไดโอดสร้างจากฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ในรูปที่ 4.35 แสดงให้เห็นว่า เมื่อเจือ NiPc ด้วยโลหะ In แล้ว กระแสโฟโตเคอร์เรนต์จะเพิ่มขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 400 nm ถึง 600 nm อันเป็นช่วงแสงที่ตามองเห็น ในกรณีที่เราทำการทดลองนี้ใช้อัตราส่วนระหว่าง In กับ NiPc ด้วยอัตราส่วน 1:2 เพื่อจะได้เห็นผลกระทบที่ชัดเจน จากผลการทดลองนี้ทำให้สรุปได้ว่า ผลกระทบจากการเจือ NiPc ด้วยโลหะ In จะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของกระแสโฟโตเคอร์เรนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

การศึกษาการปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์นิเกิลพทาโลไซยาไนน์เจือด้วยโลหะอินเดียมด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน สามารถเตรียมได้โดยระบบระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยในสุญญากาศ โดยสารอินทรีย์ NiPc และสารเจือโลหะอินเดียมขึ้นไปเกาะบนแผ่นรองรับและแผ่นผลึกอันถูกทำหน้าที่ตรวจวัดความหนาที่แยกกันอิสระ ทำให้สามารถควบคุมอัตราการระเหยสารในแต่ละเงื่อนไขของการปลูกได้ ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดเงื่อนไขของการเจือ คือ ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่ไม่เจือโลหะอินเดียมและฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ที่เจือโลหะอินเดียมที่อัตราส่วนต่างๆ

ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc ถูกปลูกขึ้นมีความหนา 100 นาโนเมตร โดยมีเงื่อนไขทั้งแบบไม่มีการเจือโลหะอินเดียม (Undoped NiPc) และมีการเจือโลหะอินเดียมด้วยอัตราส่วนต่างๆ ได้แก่ In:NiPc(1:25), In:NiPc(1:16), In:NiPc(1:12), In:NiPc(1:4) และ In:NiPc(1:2) ตามลำดับ ฟิล์มบางที่ได้มีสมบัติความเป็นผลึกที่ดี การตรวจสอบสมบัติของผลึกโดยการวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่ามีสมบัติความเป็นผลึกบนระนาบ (200) มียอดการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ= 6.80° มีโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะแบบโมโนคลินิก ได้พบว่าเมื่อมีการเจือโลหะอินเดียมเข้าไปมากขึ้น ความเป็นผลึกของฟิล์มบางจะเริ่มลดลง แต่ยังคงความเป็นผลึกอยู่ แม้นในกรณีเจือโลหะอินเดียมมากสุดที่อัตราส่วน In:NiPc(1:2) ยังตรวจพบความเป็นผลึกอยู่ และจากการตรวจสอบสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมพบว่า ทุกเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบาง NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียมมีลักษณะพื้นผิวเหมือนตัวหนอนหรือไฟเบอร์เช่นเดียวกันกับกรณีไม่เจือด้วยอินเดียม

เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc ที่เจือโลหะอินเดียมกับไม่เจือ พบว่าทุกๆ กรณีมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ α ไม่มีแนวโน้มเปลี่ยนโครงสร้างผลึกไปเป็นแบบอื่น การตรวจสมบัติการดูดกลืนแสง พบว่าทุกกรณีมีการดูดกลืนแสงที่ดีในช่วงความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ถึง 700 นาโนเมตร การที่เจือโลหะอินเดียมเข้าไปแล้ว ฟิล์มบางในทุกกรณียังคงมีความเป็นผลึกที่ดีและมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ α ทั้งนี้เป็นเพราะสมบัติของตัวโมเลกุล NiPc เอง เมื่อเปรียบเทียบกับสารอื่น เช่น ZnPc ซึ่งมีการเปลี่ยนลักษณะโครงสร้างผลึกจากแบบ α ไปเป็นแบบ β เมื่อถูกเจือด้วยโลหะอินเดียม และความเป็นผลึกก็ด้อยกว่าของ NiPc ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม นั่นหมายความว่าชนิดของโลหะที่ตรงกลางโมเลกุลของพทาโลไซยาไนน์มีบทบาทสำคัญต่อความเป็นโครงสร้างผลึกที่ดี อะตอมของโลหะนิเกิลสามารถมีเลขออกซิเดชันเป็น +2 (Ni^{2+}) และ +4 (Ni^{4+}) และจับพันธะกับอะตอมของไนโตรเจนรอบข้างทั้ง 4 ตัว โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 9.9 eV มากกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรณีของ ZnPc (พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง Zn-N, 6.6 eV) สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc จึงมีความเป็นผลึกที่ดีแม้นถูกเจือด้วยโลหะอินเดียม

ฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc บนฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์และขั้วโลหะอลูมินัม เมื่อนำไปวัดความสัมพันธ์กระแส-แรงดัน พบว่ามีกระแสไหลมากขึ้นเมื่อมีการเจือด้วยโลหะอินเดียม ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดความสัมพันธ์ความจุไฟฟ้า-แรงดันของฟิล์มบางสารอินทรีย์ NiPc เมื่อนำไปคำนวณหาความหนาแน่นของประจุพาหะ พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นประจุพาหะเมื่อเจือด้วยโลหะอินเดียม ผลการวัดด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนท์ พบว่าตัวอุปกรณ์ที่สร้างจากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc มีผลตอบสนองต่อแสง และเมื่อเจือด้วยโลหะอินเดียมแล้ว กระแสโฟโตเคอร์เรนต์จะเพิ่มขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 400 นาโนเมตร ถึง 600 นาโนเมตร อันเป็นช่วงแสงที่ตามองเห็น จึงเหมาะที่จะนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ตรวจรับแสง

ผลการวิเคราะห์ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี พบว่ามีอันตรกริยาเกิดขึ้นระหว่างสารเจือโลหะอินเดียมกับธาตุคาร์บอนในโมเลกุลของ NiPc เท่านั้น ผลการวัดความสัมพันธ์ความจุไฟฟ้า-แรงดัน บ่งบอกว่าความหนาแน่นประจุพาหะเพิ่มขึ้น เมื่อเจือด้วยโลหะอินเดียม ดังนั้นประจุพาหะที่เพิ่มขึ้นต้องมาจากการถ่ายโอนประจุระหว่างอะตอมของอินเดียมกับอะตอมของคาร์บอน เนื่องจากธาตุโลหะอินเดียมมีสมบัติที่มีแนวโน้มรับอิเล็กตรอนจากธาตุตัวอื่นอยู่แล้ว จึงมีข้อสมมติฐานว่าการเจือโลหะอินเดียมเข้ากับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc เป็นการเจือแบบเพิ่มโฮล (Hole doping)

เมื่อพิจารณาทิศทางของการเลื่อนไปของสเปกตรัม In *3d* กับสเปกตรัม C *1s* ทั้งสองสเปกตรัมมีการเลื่อนไปที่สอดคล้องกันคือ สเปกตรัมของอิเล็กตรอน In *3d* เลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ ซึ่งอธิบายได้ว่าอะตอมของอินเดียมได้รับอิเล็กตรอน ในขณะที่สเปกตรัมของอิเล็กตรอน C *1s* เลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านสูง ซึ่งอธิบายได้ว่าอะตอมของคาร์บอนเป็นตัวให้อิเล็กตรอน การพิจารณาดังกล่าวนี้สอดคล้องกับที่มีผู้เคยศึกษามาก่อนหน้าว่า ระดับชั้นพลังงาน HOMO มีอยู่ที่ธาตุคาร์บอนของโมเลกุลพทาโลไซยาไนน์เท่านั้น ซึ่งช่วยสนับสนุนผลการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ที่สรุปว่าการเจือโลหะอินเดียมเข้ากับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc เป็นการเจือแบบเพิ่มโฮล

งานศึกษาวิจัยในการปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียม ด้วยวิธีระเหยสารคู่ระเหยด้วยความร้อนในสุญญากาศ ได้ถูกพัฒนาขึ้นใช้เองในห้องปฏิบัติการ โดยสามารถระเหยสารได้พร้อมกันทั้งสองชนิด เพื่อให้ได้ฟิล์มบางมีสมบัติที่ดีสามารถนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ ด้วยความเป็นโครงสร้างผลึกที่ดีของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc เมื่อเปรียบเทียบกับสารอื่นๆ ในตระกูลเดียวกัน และเมื่อเจือด้วยโลหะอินเดียมทำให้มีประจุพาหะเพิ่มขึ้น สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ NiPc เจือด้วยโลหะอินเดียมจึงเหมาะที่จะนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ประเภท อุปกรณ์ตรวจรับแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

[1] จิติ หนูแก้ว,ศ.ดร., **นาโนอิเล็กทรอนิกส์:ฟิสิกส์และเทคโนโลยี,** วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง 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. lwasa and A.F. Morpurgo. **"Electronic transport through electron-doped metal phthalocyanine meterials."** Adv. Mater. 18. 320-324 (2006)

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**, 2nd 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] M.T. Hussein, E. M. Nasir, A. H. Al-Aarajiy, **"Study on the UV-Visble of Ni-Phthalocyanine thin film Optical Properties"**, Int. J. Thin Film Sci. Tec. 1 No. 2, 71-76 (2012)

[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 Depostion 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[28] L.I. Maissel, **Handbook of Thin Film Technology**, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970

[29] H.A. Ashworth and L.W.Shacklette, Sci. Instrum., 49, 12(1978)

[30] Crossley MS. Burn PL. Langford SJ. Prashar JK(1995) J.Chem. Soc Chem C0mmun 1921

[31] J. C. Vickerman, **Surface analysis – the principal techniques**, John Wiley & Sons (1997)

[32] A.A.M. Farag, **Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films, Optics &Laser Technology,** Vol 39,2007,pp. 728-732

[33] Yuh-Lang Ceea, Yung-Chang Chenb, Chien-Hsiang Changb, Yu-Min Yangb, Jer-Ru Maab, **Surface characterization of the monolayer and Langmuir-Blodgett films of tetratert-butyl-copper phthalocyanine,** Thin Solid Films, Vol 370, pp. 278-284.

[34] V. Shklover, S. Schmitt, E. Umbach, F.S. Tautz, M. Eremtchenko, Y. Shostak, J.A. Schaefer and M. Sokolowski, **Strong K-induced changes in perylene-tetracarboxylic-dianhydride films on Ag(111)** studied by HREELS and LEED, Surf. SCI. 482-485, 1241-1248 (2001).

[35] S.M. Sze, **Physics of semiconductor devices**, 2nd edition, John Wiley&Sons, Singapore, 1981.

[36] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz and N.A. El-Ghamaz, Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/p-Si solar cell, **Solid-State Electronics.** Vol 49, 2005, pp. 1314-1319.

[37] T.G. Abdel-Malik , R.M. Abdel-Latif, **Transport properties in oxygen-doped cobalt phthaloyanine thin film devices**, Thin Solid Films, 1996, pp. 277-281.

[38] J. Simon, J.J. Andre, **Molecular Semiconductors**, Springer, Verlag, (1985).

[39] V. Sivaji Reddy, S. Das, S. K. Ray and A. Dhar, Electrical Characteristics of Pentacene Thin Film Junction, **IEEE Xlore**, 2010.

[40] Y. S. Lee et al, **Electrical characteristics of pentacene-based Schottky diodes**, Optical Materials, V.21,P. 433,2002.

[41] Wan-Xi Chen,Zhu-De Xu and Wen-Zhu Li, "**Photoconductivity of C_{60}-doped Phthalocyanine composites**", J.of Photochemistry and Photobiology,1995.pp.179-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

182.

[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 α→β 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/ClInPc 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 Waclaw Bata, **"Absorption and Photoreflectroscopy of Zinc Phthalocyanine thin films grown by thermal evaporation"**, Meterials Letters , 60(2006) . pp.3441-3446.

[50] สุนิตย์ โรจนสุวรรณ, **"การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุนาโนใหม่ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะอินเดียมปลูกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง"** วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2556

[51] Sunit Rojanasuwan, Pakorn Prajuabwan, Annop Chanhom, Anuchit Jaruvanawat, Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw, **"Evidence of Phase Trtansition of Indium doped Zinc Phthalocyanine"**, Applied Mechanics and Materials, Vols. 313-314(2013) pp. 121-125.

[52] Sunit Rojanasuwan, Pakorn Prajuabwan, Annop Chanhom, Anuchit Jaruvanawat, Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw, **"The Effect of The Central Metal Atom on The**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Structural Phase Transition of Indium Doped Metal Phthalocyanine", Advanced Materials Research. Vols. 717, (2013) pp.146-152

[53] Pakorn Prajuabwan, Sunit Rojanasuwan, Annop Chanhom, Anuchit Jaruvanawat, Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw, "**Hole Doping Through Indium Intercalation Into Nickel Phthalocyanine**", Applied Mechanics and Materials. Vols. 313-314(2013) pp.148-156.

[54] N. Papageorgiou, Y. Ferro, E. Salomon, A. Allouche, and J.M. Layet, "**Geometry and electronic structure of lead phthalocyanine: Quantum calculations via density-functional theory and photoemission measurements**", Phys. Rev. B. 68, 235105(2003).

[55] F. Evangelista, R. Gotter, N. Mahne, S. Nannarone, A. Ruocco, and P. Rudolf, "**Electronic Properties and Orbital-Filling Mechanism in Rb-Intercalated Copper Phthalocyanine**", J. Phys. Chem C. 2008, 112, 6509-6514

[56] A. Ruocco, F. Evangelista, R. Gotter, A. Attili and G. Stefani, "**Evidence of Charge Transfer at the Cu-phthalocyanine/Al(100) Interface**", J. Phys. Chem. C 2008, 112, 2016-2025.

[57] Yang-Ru Lyu and Tsung-Eong Hseih, "**The effect of dielectric confinement on photoluminescence of In_2O_3-SiO_2 nanocomposite thin films incorporated by nitrogen**", J. Appl. Phys. 113, 184303(2013).

[58] Takahiro Nagata, Gregor Koblmuller, Oliver Bierwagen, Chad S. Gallinat, and James S. Speck, "**Surface structure and chemical state of *a*-plane and *c*-plane InN films**", Appl. Phys. Lett. 95, 132104(2009)

[59] V.V. Maslyuk, V.Y. Aristov, O.V. Molodtsova, D.V. Vyalikha, V.M. Zhilin, Y.A. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig, M. Knupfer, "**The electronic structure of cobalt phthalocyanine**", Appl Phys A (2009) 94: 485-489

[60] L.F.J.Piper, T.d.Veal, P.H.Jefferson and C.F.McConville, "**Valence-band structure of InN from x-ray photoemission spectroscopy**", Phys. Rev. B 72, 245319(2005)

[61] Meng-Sheng Liao and Steve Scheiner, "**Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Mg**", J. Chem. Phys. Vol 114, No. 22(2001)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[62] S. Senthilarasu, Y.B. Hahn, Soo-Hyoung Lee, "**Nano structure formation in vacuum evaporated zinc phthalocyanine(ZnPc) thin films**", J. Mater. Sci. Vol 19, pp. 482-486(2008)

[63] A. Sungthong , S. Porntheeraphat , A. Poyai, J. Nukeaw, "**An extreme change in structural and optical properties of indium oxynitride deposited by reactive gas-timing RF magnetron sputtering**", J. Applied Surface Science, Vol. 254, pp.7950-7954(2008)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัยที่ได้เผยแพร่

จากงานวิจัยที่ได้ดำเนินงานตามวิทยานิพนธ์นี้ ได้มีการเผยแพร่ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ และยื่นจดสิทธิบัตร ดังต่อไปนี้

International paper

- Pakorn Prajuabwan, Sunit Rojanasuwan, Annop Chanhom, Anuchit Jaruvanawat, Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw, **"Hole Doping Through Indium Intercalation Into Nickel Phthalocyanine"**, Applied Mechanics and Materials. 313-314, 2013, pp.148-156.

- Sunit Rojanasuwan, Pakorn Prajuabwan, Annop Chanhom, Anuchit Jaruvanawat, Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw, **"The Effect of The Central Metal Atom on The Structural Phase Transition of Indium Doped Metal Phthalocyanine"**, Advanced Materials Research. 717, 2013, pp.146-152.

สิทธิบัตร

- จิติ หนูแก้ว, ศุภนิจ พรธีระภัทร, อนุชิต จารุวนาวัฒน์, สุนิตย์ โรจนสุวรรณ, ปกรณ์ ประจวบวัน, อดิเรก แรงกสิกรณ์ และ อรรณพ จันทร์หอม, "อุปกรณ์ตรวจรับแสงจากฟิล์มบางโครงสร้างนาโนเมทัล-พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะอินเดียม(Indium-doped Metal-Phthalocyanine Nano Structure Thin Film Photodetector) และวิธีในการผลิตอุปกรณ์ดังกล่าว", เลขที่ยื่นจด 1301000401, 25 ม.ค.56.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

นายปกรณ์ ประจวบวัน เกิดวันที่ 1 มีนาคม พ.ศ. 2516 ที่ อ.โพธาราม จ.ราชบุรี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า(อิเล็กทรอนิกส์) คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร(พ.ศ. 2537) เข้าทำงานเป็นอาจารย์ ที่ภาควิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร(พ.ศ. 2538 - พ.ศ. 2552) ได้เข้าศึกษาระดับปริญญาเอก หลักสูตร ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (พ.ศ. 2551 - พ.ศ. 2556) ปัจจุบันทำงานเป็นอาจารย์ หลักสูตรวิทยาศาสตร์ศึกษา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏกาญจนบุรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้