

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุใหม่คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์  
เจือด้วยดีบุกและโครงสร้างของวัสดุผสมระดับนาโนของ  
คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์-ไททาเนียมไดออกไซด์

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF Sn-DOPED  
COPPER PHTHALOCYANINE NOVEL MATERIAL AND STRUCTURAL  
INVESTIGATION OF COPPER PHTHALOCYANINE -TITANIUMDIOXIDE  
NANOCOMPOSITE



เลขหมู่ 2656  
เลขทะเบียน 135917  
วัน,เดือน,ปี 23 ก.พ. 2558

12673936  
.b.....  
.i.....

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2556

KMITL-2013-NT-D-001-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**GROWTH AND CHARACTERIZATION OF Sn-DOPED  
COPPER PHTHALOCYANINE NOVEL MATERIAL AND STRUCTURAL  
INVESTIGATION OF COPPER PHTHALOCYANINE -TITANIUMDIOXIDE  
NANOCOMPOSITE**



**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-001-003**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2013**

**COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY**

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



EXAFS พบว่าโครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่อยู่ในวัสดุผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไป  
จากขณะที่เป็นสารตั้งต้น

คำสำคัญ : คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เจือด้วยโลหะดีบุก, ฟิล์มบาง, วัสดุผสมระดับนาโน, EXAFS



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา **II** และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <b>Thesis Title</b>     | Growth and Characterization of Sn-Doped<br>Copper Phthalocynine Novel Material and Structural<br>Investigation of Copper Phthalocynine-Titanium Dioxide<br>Nanocomposite |
| <b>Student</b>          | Chaloempol Saributr  |
| <b>Student ID</b>       | 52670101   |
| <b>Degree</b>           | Doctor of Philosophy   |
| <b>Program</b>          | Nanoscience and Nanotechnology   |
| <b>Year</b>             | 2013   |
| <b>Thesis Advisor</b>   | Dr.Pitiporn Thanomngam   |
| <b>Thesis Coadvisor</b> | Prof.Dr. Jiti Nukeaw   |

### ABSTRACT

In this research, Sn-doped CuPc novel nanomaterial thin films were prepared by organic source thermal co-evaporation in vacuum system. Initially, undoped CuPc was grown. After that In-doped CuPc sample were grown with controlled growth rates for Sn and CuPc at 0.1/0.8, 0.3/0.8, 0.5/0.8 and 0.8/0.8 angstrom/sec respectively. Thin film thickness is 100 nm with all condition. AFM results show the similar surfaces of the films. The UV-Vis spectrum show Q-band spectrum, around 550-750 nm. The changed absorption peaks in Q-band indicate there are structural phase transitions from  $\alpha$ -phase to  $\beta$ -phase after doping CuPc with Sn. I-V and C-V measurements show enhance of carrier concentration as the increase of Sn atoms. The XPS of C 1s and N 1s were changed with doping CuPc with Sn. Photocurrents show the current in Q-band was decreased after doping CuPc with Sn. The current respond cover UV and Visible light (350-600 nm) when there are the great of Sn concentration in the films.

The nanocomposites of TiO<sub>2</sub> nanostructures and Copper phthalocyanine (CuPc) were successfully obtained. Structural properties of the composites were characterized by XRD and EXAFS. XRD confirmed that TiO<sub>2</sub> are in anatase and rutile phase. The results of XAFS showed that the local structure of CuPc in the nonocomposites is unchanged from original substance.

**Keywords:** Organic Semiconductor, Sn-doped CuPc, Thin film, nanocomposite, EXAFS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา III และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ดร.ปิติพร ถนอมงามและศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว อาจารย์ที่ปรึกษาทั้งสองท่านที่เมตตาในด้านต่าง ๆ ข้าพเจ้ายกไว้เป็นพระคุณอันสูงสุดตลอดชีวิตการศึกษาชั้นสูงของข้าพเจ้า ขณะเดียวกันก็ต้องหวนกลับไปขอบคุณบูรพจารย์ ตั้งแต่สอนหัดขีดเขียนอ่านจนกระทั่งปัจจุบัน ก็ขอน้อมระลึกถึงคุณของครูบาอาจารย์เหล่านั้น เพราะถ้าไม่มีวันนั้นก็ไม่มีวันนี้เช่นกัน ขอขอบคุณแหล่งเงินทุนในการศึกษาเล่าเรียนตั้งแต่ปริญญาตรี คือ ทุนมูลนิธิกรุงเทพประกันภัยและวัดคอยธรรมเจดีย์ หลวงปู่แบน ธนากโร ที่ส่งเสียข้าพเจ้าเรียนจนจบปริญญาตรี สำหรับปริญญาโทต้องขอบคุณทุน TGIST เป็นอย่างสูงเช่นกัน และปริญญาเอก ทุนศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์และข้าพเจ้าทราบซึ่งถึงคุณคณาจารย์และผู้บริหารศูนย์ความเป็นเลิศที่ต่อสู้เพื่อลูกศิษย์ในการเล่าเรียน

สำหรับการเขียนเล่ม ต้องขอขอบคุณบารมี ศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว ที่คอยกระตุ้นเอื้อเฟื้อและเปิดโอกาสให้มีเวลาได้เขียนเล่มอย่างเต็มที่ และข้าพเจ้ามีความภาคภูมิใจที่ได้เป็นหนึ่งในกลุ่มลูกศิษย์ในตำนาน The Last Samurai ของท่าน และขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ในการตรวจทานและให้คำแนะนำอันมีคุณค่าในการปรับปรุงแก้ไขให้ผลงานในเล่มนี้มีคุณภาพประโยชน์กับผู้อ่านต่อไป และที่ลืมไปไม่ได้เลยคือ น้องลิ พี่อู๋ และสมาชิกห้องปฏิบัติการ QOSlab และห้องปฏิบัติการ DFT ทุกคน และพี่ ๆ น้อง ๆ วิทยาลัยนาโนฯ รวมถึงญาติพี่น้องทุกคนที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจเสมอมา

สำหรับคุณงามความดีที่เกิดขึ้นจากงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ข้าพเจ้าขอใช้บูชาคุณแก่มารดา บิดาและครูบาอาจารย์ของข้าพเจ้า

เฉลิมพล สารินูตร

The Last Samurai

# สารบัญ

|  | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....   | I    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....  | III  |
| กิตติกรรมประกาศ.....   | IV   |
| สารบัญ.....  | V    |
| สารบัญตาราง.....   | X    |
| สารบัญรูป.....   | XI   |
| บทที่ 1 บทนำ.....  | 1    |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....                            | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....                                 | 2    |
| 1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย.....                                 | 2    |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....                    | 2    |
| บทที่ 2 ทฤษฎี.....   | 3    |
| 2.1 สารอินทรีย์.....   | 3    |
| 2.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล.....                   | 3    |
| 2.1.2 อะตอมมิกออร์บิทัล.....                                     | 4    |
| 2.1.3 โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล.....                                  | 6    |
| 2.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล.....                                       | 8    |
| 2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....                                    | 9    |
| 2.2.1 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็ก.....                   | 13   |
| 2.2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอนจูเกตพอลิเมอร์.....                 | 14   |
| 2.2.3 ระดับพลังงานของโมเลกุลในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....          | 14   |
| 2.2.4 สารอินทรีย์กลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนน์.....                   | 18   |
| 2.2.5 สมบัติของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....             | 24   |
| 2.3 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์..... | 31   |
| 2.3.1 การเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี.....                         | 31   |
| 2.3.2 วิธีสปิน.....  | 32   |
| 2.3.3 วิธีจุ่ม.....  | 33   |
| 2.3.4 วิธีพ่น.....   | 33   |
| 2.3.5 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการ Langmuir-Blodgett.....            | 33   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตเห็นไปขอประโชยชนดานการค้ำ  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

|  |    |
|--|----|
| 2.3.6 การเตรียมฟิล์ม โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน.....                               | 34 |
| 2.3.7 การเตรียมฟิล์ม โดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์.....                               | 35 |
| 2.3.8 การเตรียมฟิล์ม โดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์.....                      | 36 |
| 2.4 การประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์คอปเปอร์ทาทาโลไซยาไนน์.....                            | 36 |
| 2.5 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์และอนินทรีย์.....       | 40 |
| 2.5.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง.....  | 40 |
| 2.5.1.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....                | 40 |
| 2.5.1.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....                           | 43 |
| 2.5.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์ด้วยระบบยูวี-วิสตีเบลสเปกโทรสโกปี..... | 47 |
| 2.5.3 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วย XPS.....   | 49 |
| 2.5.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า.....  | 55 |
| 2.5.4.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ.....  | 55 |
| 2.5.4.2 รอยต่อแบบขอดี.....   | 55 |
| 2.5.4.3 รอยต่อแบบโอห์มมิก.....   | 58 |
| 2.5.4.4 สมบัติของกระแส-แรงดัน.....   | 59 |
| 2.5.4.5 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ.....  | 62 |
| 2.5.5 การวัดโฟโตเคอร์เรนท์สเปกโทรสโกปี.....  | 66 |
| 2.5.6 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....  | 68 |
| บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....  | 77 |
| 3.1 การเตรียมฟิล์มบางด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง.....          | 78 |
| 3.2 การเตรียมแผ่นฐานรองรับ.....  | 79 |
| 3.3 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง.....   | 79 |
| 3.4 การตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มบาง.....  | 80 |
| 3.4.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....                  | 80 |
| 3.4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....                             | 81 |
| 3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสตีเบลสเปกโทรสโกปี.....                       | 82 |
| 3.4.4 การวัดสเปกโทรสโกปีอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์.....           | 83 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

|   |     |
|---|-----|
| 3.4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดัน และ<br>ความจุไฟฟ้า-แรงดัน จากเครื่อง LCR Meter.....                   | 83  |
| 3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์<br>สเปกโตรสโคปี.....  | 84  |
| 3.5 การเตรียมวัสดุผสมระดับนาโนคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์และ<br>นาโนไททาเนียมไดออกไซด์.....                                       | 85  |
| 3.6 การวิเคราะห์โครงสร้างละเอียดด้วยสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....   | 86  |
| 3.6.1.สถานีทดลอง XAS.....   | 86  |
| 3.6.2 ส่วนประกอบของสถานีทดลอง.....  | 86  |
| 3.6.3 การวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดจากโครงสร้าง EXAFS.....  | 88  |
| บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย.....  | 90  |
| 4.1 การปลูกสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โลหะพทาโลไซยาไนน์.....   | 90  |
| 4.1.1 ผลการตรวจสอบสภาพความเป็นผลึกของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์<br>โลหะพทาโลไซยาไนน์ด้วยสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์..... | 90  |
| 4.1.2 ผลการตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โลหะพทาโลไซยา<br>ไนน์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....  | 92  |
| 4.1.3 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์กึ่งตัวนำ<br>โลหะพทาโลไซยาไนน์.....                                | 93  |
| 4.1.4 ผลการวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสี<br>เอกซ์.....  | 94  |
| 4.2 การปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์กึ่งตัวนำคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์และคอปเปอร์พทาโล<br>ไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะดีบุก.....           | 96  |
| 4.2.1 การศึกษาผลกระทบที่เกิดจากเพิ่มอัตราการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโล<br>ไซยาไนน์เพื่อความเหมาะสมในการเจือด้วยโลหะ.....     | 96  |
| 4.2.2 ผลการตรวจสอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่<br>เจือด้วยดีบุก.....                                    | 99  |
| 4.2.3 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยการวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาค<br>อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์.....             | 101 |

## สารบัญ(ต่อ)

|  |     |
|--|-----|
| 4.2.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางสารอินทรีย์<br>คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะดีบุก.....   | 118 |
| 4.2.5 การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอป<br>เปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยดีบุกด้วยการวัดกระแสที่กระตุ้นจากแสง<br>ด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี..... | 123 |
| 4.3 การศึกษาโครงสร้างของวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์และ<br>นาโนไททาเนียมไดออกไซด์.....  | 126 |
| บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....   | 131 |
| บรรณานุกรม.....  | 133 |
| ผลงานวิจัยที่ได้รับตีพิมพ์.....  | 141 |
| ประวัติผู้เขียน.....   | 142 |



# สารบัญตาราง

| ตารางที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.1 การจับตัวของสารตระกูลพทาโลไซยาไนน์กับโลหะชนิดต่างๆ.....   | 21   |
| 2.2 สมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....   | 25   |
| 2.3 ความยาวพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....  | 26   |
| 2.4 แสดงตำแหน่งความยาวคลื่นในย่าน Q-band ของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....   | 31   |
| 2.5 วิธีการเตรียมฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....  | 31   |
| 2.6 เทคนิคการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี.....  | 34   |
| 2.7 แสดงค่าของความยาวคลื่น, พลังงาน และชนิดของการกระตุ้น.....   | 49   |
| 2.8 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง.....   | 54   |
| 3.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มโลหะพทาโลไซยาไนน์ (CuPc, NiPc และ ZnPc).....  | 79   |
| 3.2 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยดีบุก.....  | 80   |
| 3.3 รายละเอียดของ BL-8.....   | 87   |
| 4.1 ขนาดของเม็ดผลึกของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนน์.....  | 91   |
| 4.2 ขนาดของเม็ดผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....  | 97   |
| 4.3 ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ N 1s.....  | 114  |
| 4.4 ความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยโลหะดีบุกตามเงื่อนไขต่าง ๆ.....                                   | 123  |
| 4.5 แสดงผลระยะห่างระหว่างอะตอมคอปเปอร์กับอะตอมที่อยู่ข้างเคียงในวงที่ 1 (Cu-N) และ 2 (Cu-C) ที่ได้จากฟิตสเปกตรัมจากการคำนวณกับการทดลอง..... | 131  |

# สารบัญรูป

| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.1 อะตอมมิกออร์บิทัล s และ p.....  | 4    |
| 2.2 อะตอมมิกออร์บิทัล d.....  | 5    |
| 2.3 ระดับพลังงานของอะตอมมิกออร์บิทัล.....   | 5    |
| 2.4 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา.....  | 6    |
| 2.5 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย.....  | 7    |
| 2.6 พลังงานศักย์การเกิดโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน.....  | 7    |
| 2.7 $sp$ ไฮบริดออร์บิทัล.....   | 8    |
| 2.8 $sp^2$ ไฮบริดออร์บิทัล.....   | 8    |
| 2.9 $sp^3$ ไฮบริดออร์บิทัล.....   | 9    |
| 2.10 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ได้จากการเตรียมหลายรูปแบบ.....  | 10   |
| 2.11 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน.....  | 11   |
| 2.12 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน.....  | 12   |
| 2.13 การซ้อนทับกันของระดับพลังงานในชั้น s และ p.....  | 13   |
| 2.14 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบโมเลกุลขนาดเล็ก.....  | 13   |
| 2.15 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตโพลีเมอร์.....  | 14   |
| 2.16 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....  | 15   |
| 2.17 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....  | 16   |
| 2.18 สถานะพลังงานของโมเลกุล (Molecular energy state) ทั้งสามระบบ.....   | 17   |
| 2.19 โครงสร้างของ Phthalocyanine และ Porphyrin.....   | 19   |
| 2.20 โครงสร้างของ ( ก ) Planar MPcs ( ข ) non-planar MPcs และ<br>( ค ) lanthanidesandwich complexes(MPc2).....                      | 20   |
| 2.21 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ แบบ $\alpha$ - phase.....   | 22   |
| 2.22 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ แบบ $\beta$ - phase.....  | 22   |
| 2.23 การดูดกลืนแสงของสารตระกูลพทาโลไซยาไนน์.....  | 23   |
| 2.24 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลเดี่ยว,<br>โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุลและ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน..... | 24   |
| 2.25 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....  | 25   |

## สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่   | หน้า |
|--|------|
| 2.26 ความยาวและมุมระหว่างพันธะของ โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์<br>คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....                              | 26   |
| 2.27 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์<br>ซึ่งเตรียม โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน..... | 27   |
| 2.28 โครงสร้างผลึกของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....   | 27   |
| 2.29 ผลของความหนาที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม.....   | 28   |
| 2.30 ผลของอุณหภูมิของฐานรองรับที่มีผลต่อ โครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม.....   | 28   |
| 2.31 การฟอร์มตัวของ โมเลกุลสารอินทรีย์บนพื้นผิวที่มีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ.....                                    | 29   |
| 2.32 ภาพถ่ายพื้นผิวของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ปลูกกลงบน<br>พื้นผิวที่เป็นทอง.....                             | 29   |
| 2.33 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....   | 30   |
| 2.34 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์<br>ความหนา 400 nm.....  | 30   |
| 2.35 กระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลาย.....  | 32   |
| 2.36 วิธีการเตรียมฟิล์ม โดยสารละลายเคมี (ก) วิธีสปิน, (ข) วิธีจุ่ม และ (ค) วิธีสเปรย์.....                               | 32   |
| 2.37 การเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์ โดยวิธี Langmuir-Blodgett.....   | 35   |
| 2.38 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์.....  | 35   |
| 2.39 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์.....   | 36   |
| 2.40 โครงสร้างอุปกรณ์ photoconductivity.....   | 37   |
| 2.41 อุปกรณ์ก๊าซเซนเซอร์ที่สร้างจากฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....   | 37   |
| 2.42 อุปกรณ์ก๊าซเซนเซอร์ฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์<br>โดยมีขั้วไฟฟ้าแบบ inter-digit.....                   | 38   |
| 2.43 โครงสร้างอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สารอินทรีย์.....  | 39   |
| 2.44 โครงสร้างอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สารอินทรีย์.....  | 39   |
| 2.45 โครงสร้างอุปกรณ์เปล่งแสงสารอินทรีย์.....  | 40   |
| 2.46 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึกตามกฎของแบรกก์.....  | 41   |
| 2.47 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในกรณีคลื่นแทรกสอดและเสริมกัน.....   | 41   |
| 2.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....  | 43   |

## สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่   | หน้า |
|--|------|
| 2.49 คาน (Cantilever) ที่ใช้ในการวัด.....                                | 44   |
| 2.50 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน.....                          | 44   |
| 2.51 ระบบการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....                               | 45   |
| 2.52 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง.....         | 45   |
| 2.53 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลางเมื่อ                          |      |
| I <sub>0</sub> คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบผิววัสดุ                         |      |
| I <sub>r</sub> คือ ความเข้มแสงที่สะท้อนจากผิววัสดุ                       |      |
| I <sub>t</sub> คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านผิววัสดุ.....                   | 47   |
| 2.54 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....                | 50   |
| 2.55 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS.....                               | 51   |
| 2.56 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels.....                       | 52   |
| 2.57 (ก) แสดงตำแหน่งพีคต่างๆของทองแดงบริสุทธิ์                           |      |
| (ข) สเปกตรัม XPS ของเอทานอล.....   | 53   |
| 2.58 แสดงรอยต่อแบบขดคี่ซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ |      |
| ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า  |      |
| (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน                     |      |
| (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล.....                             | 56   |
| 2.59 แสดงรอยต่อแบบขดคี่ซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพีสัมผัสกับโลหะ   |      |
| ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่า  |      |
| (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน                     |      |
| (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล.....                             | 57   |
| 2.60 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน.....              | 57   |
| 2.61 แสดงรอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก                              |      |
| (ก) $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น                      |      |
| (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล                                  |      |
| (ค) $\phi_m > \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดพี                        |      |
| (ง) รอยต่อที่สภาวะสมดุล.....   | 59   |
| 2.62 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง CuPc               |      |
| เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ.....                             | 61   |

## สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่   | หน้า |
|--|------|
| 2.63(ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\kappa$ กับ ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสกลับ   |      |
| (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\kappa$ กับ ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสตรง.....   | 62   |
| 2.64 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีน<br>ขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน.....  | 63   |
| 2.65 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดัน ไบอัสตรงและไบอัส<br>ย้อนกลับในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป.....   | 63   |
| 2.66 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C^2$ กับแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับของฟิล์มบาง<br>เพนทาซีน.....  | 65   |
| 2.67 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C^2$ ของฟิล์มบาง ZnPc.....   | 66   |
| 2.68 โฟโตเคอร์เรนทีนในสารกึ่งตัวนำ.....  | 66   |
| 2.69 ส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน.....  | 69   |
| 2.70 กำลังการแผ่รังสีในกรณีที่ความเร่งอยู่ในแนวตั้งฉากกับการเคลื่อนที่ของอนุภาค<br>(a) สำหรับอนุภาคพลังงานต่ำ $\beta=0.01$ (b) สำหรับอนุภาคพลังงานสูง $\beta=0.86$ ..... | 71   |
| 2.71 ช่วงของความยาวคลื่นแสงซึ่งสัมพันธ์กับงานวิจัยต่างๆ.....   | 71   |
| 2.72 รังสีเอ็กซ์ที่ได้จากแหล่งกำเนิดชนิดต่างๆ.....   | 72   |
| 2.73 กลไกของกระบวนการ X-ray absorption ที่ทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น.....  | 73   |
| 2.74 กลไกของ Fluorescence X-ray emission.....  | 73   |
| 2.75 กลไกของ Auger emission.....   | 74   |
| 2.76 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS แบบต่างๆ.....  | 75   |
| 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....  | 77   |
| 3.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่ง<br>กำเนิดหลายแหล่ง.....  | 78   |
| 3.3 แผนผังของระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อน<br>จากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง.....   | 78   |
| 3.4 เครื่อง X-ray Diffractometer รุ่น D8 Advance.....  | 80   |
| 3.5 กล้องจุลทรรศน์อเล็กตรอนแบบแรงอะตอม (AFM), Seiko SPA-400.....   | 81   |
| 3.6 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+.....  | 82   |
| 3.7 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD.....  | 83   |
| 3.8 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A.....   | 83   |

## สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 3.9 ชุดอุปกรณ์ระบบวัดโฟโตเคอเรนท์สเปกโตรสโคปี.....  | 84   |
| 3.10 แผนภาพระบบวัดโฟโตเคอเรนท์สเปกโตรสโคปี.....   | 84   |
| 3.11 ภาพเครื่อง Homogenizer.....  | 85   |
| 3.12 สถานีทดลองเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ของระบบลำเลียงแสง BL-8....  | 86   |
| 3.13 แสดงแผนผังระบบการวัดของสถานีทดลอง XAS ที่สามารถวัดสเปกตรัม<br>ของสารตัวอย่างและสารมาตรฐานได้พร้อมกัน.....  | 87   |
| 3.14 โครงสร้าง EXAFS ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์.....  | 88   |
| 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์<br>กิ่งตัวนำโลหะ- พทาโลไซยาไนด์: นิกเกิลพทาโลไซยาไนด์<br>คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ และซิงค์พทาโลไซยาไนด์.....                                    | 91   |
| 4.2 สภาพพื้นผิวของฟิล์มบางนิกเกิลพทาโลไซยาไนด์.....   | 92   |
| 4.3 สภาพพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....  | 92   |
| 4.4 สภาพพื้นผิวของฟิล์มบางซิงค์พทาโลไซยาไนด์.....   | 93   |
| 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์<br>นิกเกิลพทาโลไซยาไนด์และซิงค์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....   | 94   |
| 4.6 สเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์คาร์บอนออร์บิทัล 1s ของฟิล์มบาง<br>ซิงค์พทาโลไซยาไนด์ คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์และ<br>ซิงค์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....  | 95   |
| 4.7 สเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์คาร์บอนออร์บิทัล 1s ของฟิล์มบางโลหะ<br>พทาโลไซยาไนด์ของ M.Grobosch และคณะ.....   | 95   |
| 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์<br>ที่มีอัตราการปลูกแตกต่างกัน.....  | 96   |
| 4.9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่อัตราการ<br>ปลูก 0.1 องศาต่อวินาที และฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์<br>ที่ปลูกด้วยอัตราการปลูก 0.8 องศาต่อวินาที.....                   | 98   |
| 4.10 สเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์คาร์บอนออร์บิทัล 1s ที่ถูกปลดปล่อย<br>ด้วยรังสีเอกซ์สำหรับฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ไม่เจือ<br>โลหะดีบุกภายใต้อัตราการปลูก 0.1 และ 0.8 องศาต่อวินาที..... | 98   |

## สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยดีบุก.....                   | 99   |
| 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยอินเดียมของ R.Sunit และคณะ..... | 100  |
| 4.13 โครงสร้างโมเลกุลคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์.....   | 101  |
| 4.14 สเปกตรัม XPS ของ C1s ไม่มีการเจือดีบุก.....  | 102  |
| 4.15 สเปกตรัม XPS ของ C1s เจือดีบุก (0.1/0.8).....  | 102  |
| 4.16 สเปกตรัม XPS ของ C1s เจือดีบุก (0.3/0.8).....  | 103  |
| 4.17 สเปกตรัม XPS ของ C1s เจือดีบุก (0.5/0.8).....  | 103  |
| 4.18 สเปกตรัม XPS ของ C1s เจือดีบุก (0.8/0.8).....  | 104  |
| 4.19 แนวโน้มปริมาณ C-N และ C-C.....   | 105  |
| 4.20 ผลต่างพลังงาน C-N และ C-C.....   | 106  |
| 4.21 สเปกตรัม XPS ของ Cu 2p.....  | 107  |
| 4.22 ขยายช่วงสเปกตรัม XPS ของ Cu 2p.....  | 108  |
| 4.23 การเปรียบเทียบสเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ Cu 2p.....  | 108  |
| 4.24 สเปกตรัม XPS ของ O 1s.....   | 109  |
| 4.25 สเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ O 1s.....   | 110  |
| 4.26 สเปกตรัม XPS ของ N1s.....  | 110  |
| 4.27 สเปกตรัม XPS ของ N1s ไม่มีการเจือดีบุก.....  | 111  |
| 4.28 สเปกตรัม XPS ของ N1s เจือดีบุก (0.1/0.8).....  | 112  |
| 4.29 สเปกตรัม XPS ของ N1s เจือดีบุก (0.3/0.8).....  | 112  |
| 4.30 สเปกตรัม XPS ของ N1s เจือดีบุก (0.5/0.8).....  | 113  |
| 4.31 สเปกตรัม XPS ของ N1s เจือดีบุก (0.8/0.8).....  | 113  |
| 4.33 ผลต่างพลังงานองค์ประกอบ B-A และอัตราส่วนความเข้ม B/A.....                                    | 116  |
| 4.34 สเปกตรัม XPS ของ Sn 3d.....  | 117  |
| 4.35 โครงสร้างอุปกรณ์ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง.....                                       | 118  |
| 4.36 โครงสร้างแถบพลังงานของอุปกรณ์.....   | 118  |
| 4.37 ผลของระดับพลังงานที่เกิดจากการต่อสนามไฟฟ้าแบบผันกลับ.....                                    | 118  |
| 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดัน.....   | 119  |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

| รูปที่   | หน้า |
|--|------|
| 4.39 กราฟ $C^2$ -V ไม่มีการเจือปน  | 120  |
| 4.40 กราฟ $C^2$ -V เจือปน (0.1/0.8)  | 120  |
| 4.41 กราฟ $C^2$ -V เจือปน (0.3/0.8)  | 121  |
| 4.42 กราฟ $C^2$ -V เจือปน (0.5/0.8)  | 121  |
| 4.43 กราฟ $C^2$ -V เจือปน (0.8/0.8)  | 122  |
| 4.44 กระแสเกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงช่วง 350 ถึง 850 นาโนเมตร  | 124  |
| 4.45 การเปรียบเทียบระหว่างกระแสเกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 850 นาโนเมตรของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เจือและไม่เจือปน      | 125  |
| 4.46 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์และไททานเนียมไดออกไซด์   | 126  |
| 4.47 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์ในวัสดุผสมระดับคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์และไททานเนียมไดออกไซด์                             | 127  |
| 4.48 โครงสร้าง EXAFS ในรูปการสัมพันธ์กับเลขคลื่นของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เป็นสารตั้งต้น  | 127  |
| 4.49 โครงสร้าง EXAFS ในรูปการสัมพันธ์กับเลขคลื่นของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ในวัสดุผสมระดับนาโนของ CuPc/TiO <sub>2</sub>                             | 128  |
| 4.50 โครงสร้าง EXAFS ในรูปการสัมพันธ์กับระยะห่างจากอะตอมคอปเปอร์ในโครงสร้างคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เป็นสารตั้งต้น                                | 128  |
| 4.51 โครงสร้าง EXAFS ในรูปการสัมพันธ์กับระยะห่างจากอะตอมคอปเปอร์ในโครงสร้างคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ในวัสดุผสมระดับนาโนของ CuPc/TiO <sub>2</sub>     | 129  |
| 4.52 ผลการฟิตโครงสร้าง EXAFS ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์ในคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เป็นสารตั้งต้น                            | 129  |
| 4.53 ผลการฟิตโครงสร้าง EXAFS ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์ในคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ในวัสดุผสมระดับนาโนของ CuPc/TiO <sub>2</sub> | 130  |
| 4.53 โครงสร้างอย่างละเอียดของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เป็นสารตั้งต้นและอยู่ในวัสดุผสมระดับนาโนของ CuPc/TiO <sub>2</sub>                           | 130  |

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์บนฐานซิลิกอนมีความเฟื่องฟูมากตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ในการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่เข้ามาแทนที่ซิลิกอนนั้นได้มีการวิจัยกันมาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งหนึ่งในความพยายามนั้นคือการพยายามใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เข้ามามีบทบาทเพื่อใช้เป็นวัสดุวิจัย ทั้งนี้เนื่องจากสามารถเตรียมให้เป็นผลึกได้ มีราคาถูกและความยืดหยุ่นสูง และกลายเป็นสิ่งประดิษฐ์ทางอิเล็กทรอนิกส์อย่างหลากหลาย เช่น ทรานซิสเตอร์สารอินทรีย์ (Organic-Field Effect Transistor: OFET), ตัวตรวจจับก๊าซ (Gas Sensor), โซลาร์เซลล์ (Solar Cell), ตัวตรวจจับแสง (Photo Sensor)

แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ยังมีข้อเสียอยู่มาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง มีอายุการใช้งานต่ำ เนื่องจากโครงสร้างของสารอินทรีย์เมื่อมีการให้หรือรับประจุผ่าน โมเลกุลแล้วส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของโครงสร้างตลอดจนความหนาแน่นพาหะที่มีค่าต่ำเมื่อเทียบกับสารอนินทรีย์ เหตุเหล่านี้เป็นความท้าทายอย่างมากสำหรับนักวิจัยทั่วโลก รวมถึงในงานวิจัยชิ้นนี้ด้วย ที่พยายามแก้ไข ปัญหาของการขาดพาหะของสารอินทรีย์โดยการเจือโลหะที่ชอบให้อิเล็กตรอนเข้าไป และหาเงื่อนไขของการเตรียมที่เหมาะสมในการทำให้เกิดโครงสร้างใหม่ที่เสถียรและมีประสิทธิภาพทางแสงและทางไฟฟ้าที่สูงขึ้น

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวัสดุใหม่คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ (CuPc) โดยการเจือด้วยโลหะ สนิม (Sn) ด้วยการปลูกให้เป็นฟิล์มบางกับระบบการปลูกฟิล์มบางที่เป็นเทคนิคใหม่ที่ชื่อว่าระบบ ระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง ซึ่งพฤติกรรมต่าง ๆ ของวัสดุใหม่นี้จะถูก วิเคราะห์โครงสร้าง คุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสง และศึกษาเพิ่มเติมกับความเป็นไปได้ของการ รวมกันของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ กับนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) ในรูปของวัสดุผสม ระดับนาโน (nanocomposite) โดยการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดด้วยสมบัติการดูดกลืนรังสี เอกซ์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการปลูกฟิล์มบาง คอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์ นิเกิลทาทาโลโซยาไนน์และซิงค์ทาทาโลโซยาไนน์ กับระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง
- 1.1.2 เพื่อหาเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์ให้เหมาะกับการเจือติบูกกับระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง
- 1.2.3 เพื่อปลูกและศึกษาคุณสมบัติฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์เจือด้วยติบูก
- 1.2.4 เพื่อสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างละเอียดของวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์และไททานเนียมไดออกไซด์

## 1.3 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย

- 1.3.1 พัฒนาเทคนิคให้พร้อมและเหมาะสมกับการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์ นิเกิลทาทาโลโซยาไนน์และซิงค์ทาทาโลโซยาไนน์
- 1.3.2 ใช้คอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์เป็นสารอินทรีย์หลักในการถูกเจือและใช้โลหะเจือเป็นติบูก
- 1.2.3 ศึกษาฟิล์มบางที่ผ่านการเจือแล้วศึกษาโครงสร้าง สมบัติเชิงแสงและเชิงไฟฟ้าเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีการเจือ
- 1.2.4 นำผังกอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์และผงนาโนไททานเนียมไดออกไซด์มาผสมเป็นวัสดุผสมระดับนาโนเพื่อศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดโดยใช้สมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์บนสัญญาณ EXAFS

## 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.4.1 ได้เทคนิคใหม่ในการเตรียมฟิล์มบางโลหะทาทาโลโซยาไนน์และเจือด้วยโลหะด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง
- 1.4.2 ได้วัสดุใหม่ที่เป็นฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์ที่มีความเสถียรทางโครงสร้างและมีคุณสมบัติเชิงแสงและไฟฟ้าที่น่าสนใจ
- 1.4.3 ได้ข้อมูลเชิงโครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์ที่เจือด้วยติบูกและวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์กับนาโนไททานเนียมไดออกไซด์

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

เนื้อหาในบทนี้เป็นส่วนทฤษฎีที่เกี่ยวข้องพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์โดยเริ่มจากสมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของสารอินทรีย์ สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ สารอินทรีย์กลุ่ม เมทัล-พทาโลไซยาไนด์ สมบัติของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางและการประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางและการประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์ ในการศึกษาเรื่องสารกึ่งตัวนำอินทรีย์นั้น ทฤษฎีพื้นฐานที่สำคัญคือทฤษฎีของ โมเลกุลของสาร และในบทนี้ได้กล่าวถึงหลักการเกี่ยวกับเรื่องมีอวดคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มบางตลอดจนทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของวัสดุที่สามารถกลับย้อนมาสู่การทราบ โครงสร้างอย่างละเอียดของวัสดุนั้น

#### 2.1 สารอินทรีย์

##### 2.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล (electron wave in orbital)

แสงมีพฤติกรรมสองลักษณะคือ มีพฤติกรรมเป็นได้ทั้งอนุภาคและคลื่น และอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอนุภาคย่อมสามารถมีสมบัติเป็นคลื่นได้เช่นกัน จากการอธิบายของเดอบรอยล์ได้อธิบายถึงอิเล็กตรอนที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของนิวเคลียสได้มีคุณสมบัติแบบคลื่นนิ่ง (Standing wave) และมีความยาวคลื่นเท่ากับ

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

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

$p$  คือ โมเมนตัมเชิงเส้น

$k$  คือ เวกเตอร์คลื่น (Wave vector)

และสมการของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger Equation) สามารถอธิบายพฤติกรรมการเคลื่อนที่และความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนได้ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

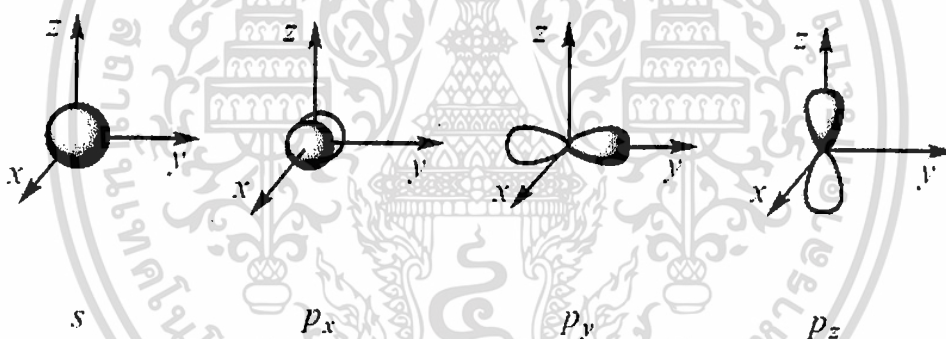
### 2.1.2 อะตอมมิกออร์บิทัล (atomic orbital)

อะตอมมิกออร์บิทัล คือบริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน ณ จุดต่าง ๆ รอบนิวเคลียส เมื่อเขียนกราฟของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในรูป 3 มิติจะได้รูปร่างของออร์บิทัลที่แตกต่างกัน เช่น ออร์บิทัล s,p และ d เป็นต้น

1.s-ออร์บิทัล เป็นออร์บิทัลที่แสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสโดยมีลักษณะเป็นทรงกลม 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) แสดงดังรูปที่ 2.1

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

$m_l = +1, 0, -1$  โดย p-ออร์บิทัลมีลักษณะเป็นเหมือนห่วง (loop) 2ห่วงต่อกันและมีการกระจาย 3ลักษณะคือ  $p_x, p_y, p_z$  ดังแสดงในรูปที่ 2.1

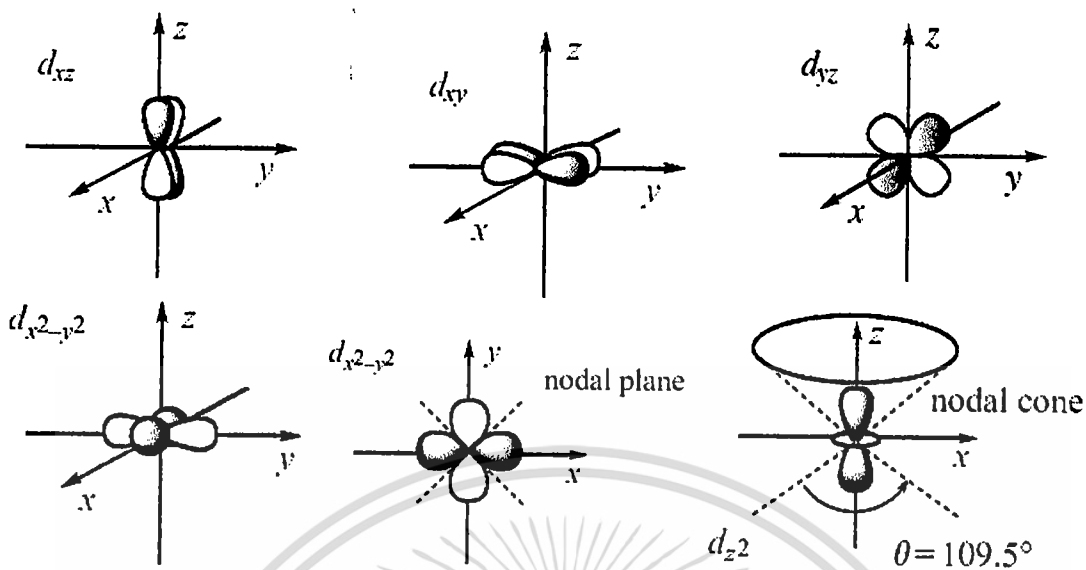


รูปที่ 2.1 อะตอมมิกออร์บิทัล s และ p

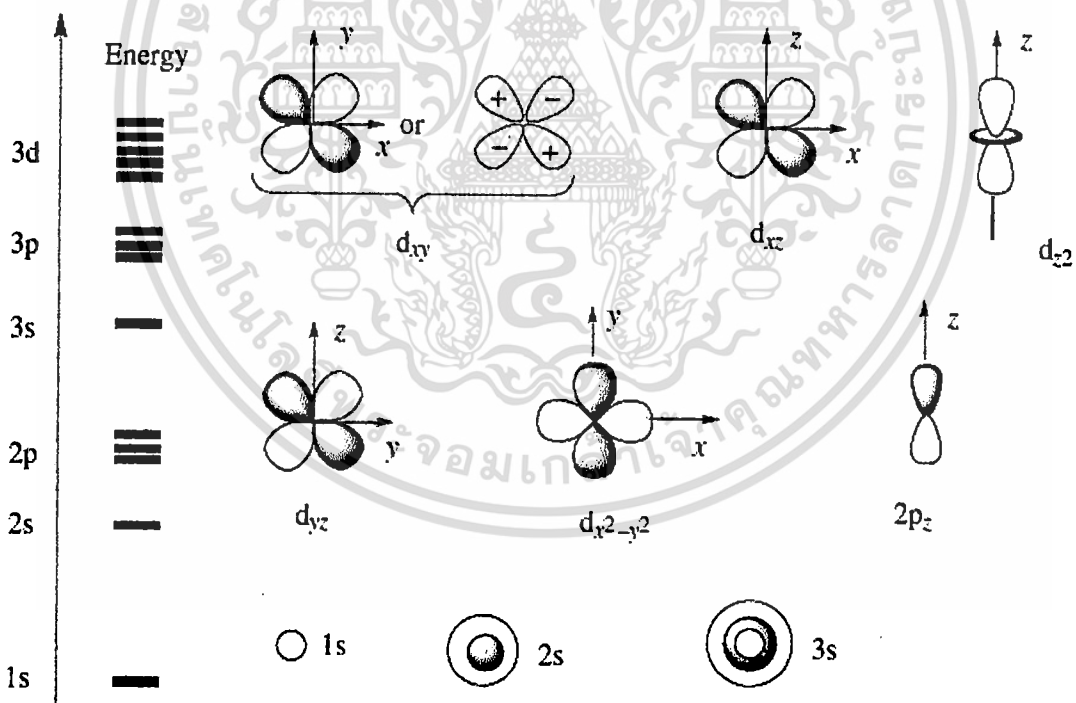
3. d-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม  $l=2$  โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number)

$m_l = +2, +1, 0, -1, -2$  โดย d-ออร์บิทัล มีการกระจาย 5 ลักษณะคือ  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  แสดงดังรูปที่ 2.2

ระดับพลังงานของอะตอมมิกออร์บิทัลต่าง ๆ แสดงดังในรูปที่ 2.3 อิเล็กตรอนใน 1s-ออร์บิทัลมีพลังงานต่ำสุดเพราะอยู่ใกล้นิวเคลียสมากที่สุด และเรียงลำดับดังแสดงในรูป 2.3 มีอะตอมมิกออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน เช่น 2p-ออร์บิทัล ซึ่งในกรณีนี้เรียกว่า degenerated orbital



รูปที่ 2.2 อะตอมมิกออร์บิทัล d



รูปที่ 2.3 ระดับพลังงานของอะตอมมิกออร์บิทัล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

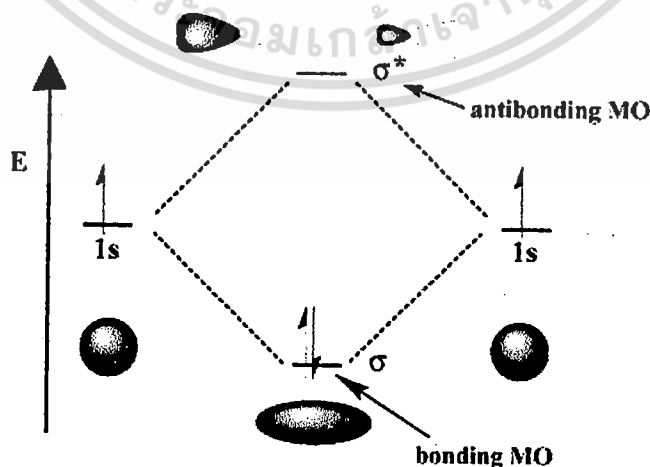
### 2.1.3 โมเลกุลาร์ออร์บิทัล (molecular orbital)

ตามทฤษฎีแล้ว โมเลกุลเกิดจากอันตรกิริยาของอะตอมมิกออร์บิทัลทำให้เกิดการซ้อนทับหรือการผลักรันระหว่างอะตอมมิกออร์บิทัล ซึ่งลักษณะการเกิดอันตรกิริยาของอะตอมมิกออร์บิทัลจะมี 2 ลักษณะได้แก่

1. โมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่สร้างพันธะ (bonding molecular orbital) เนื่องจากอะตอมมิกออร์บิทัลมีสถานะตรงกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีมากบริเวณระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสองและทำให้เกิดเป็นพันธะระหว่างอะตอมขึ้น
2. โมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะ (antibonding molecular orbital) เนื่องจากอะตอมมิกออร์บิทัลมีสถานะตรงข้ามกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนกระจายอยู่นอกบริเวณระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง

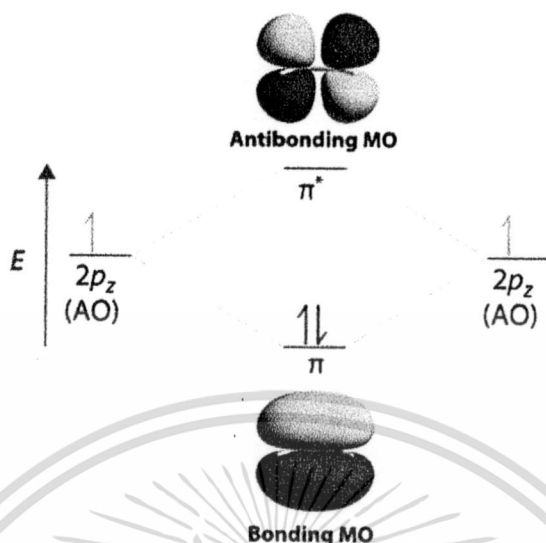
การซ้อนทับของระหว่างอะตอมมิกออร์บิทัลในโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ s-ออร์บิทัลและ p-ออร์บิทัล ใน 2 ลักษณะดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.4 และ 2.5 เป็นโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบซิกมา ( $\sigma$ ) และโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบพาย ( $\pi$ ) ตามลำดับ ซึ่งระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบสร้างพันธะ (bonding) จะต่ำกว่าระดับพลังงานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลแบบต้านการสร้างพันธะ (antibonding) และต่ำกว่าระดับพลังงานของอะตอมมิกออร์บิทัลด้วย

การเกิดพันธะทำให้พลังงานศักย์ของอะตอมลดลงเมื่อเทียบกับอะตอมที่อยู่เดี่ยวๆและมีพลังงานศักย์ต่ำสุดที่ทำให้อะตอมอยู่ห่างกันระยะหนึ่งเรียกระยะนี้ว่า ความยาวพันธะ (bond length) และค่าพลังงานที่ระยะพันธะจะเรียกว่า พลังงานพันธะ (bonding energy) หากอะตอมทั้งสองเข้าใกล้กัน มากกว่าความยาวพันธะจะเกิดการผลักรัน ระหว่างเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมทั้งสอง ทำให้ค่าพลังงานศักย์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังแสดงตัวอย่างระดับพลังงานศักย์ของอะตอมไฮโดรเจนที่ทำพันธะเป็น โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน ในรูปที่ 2.6

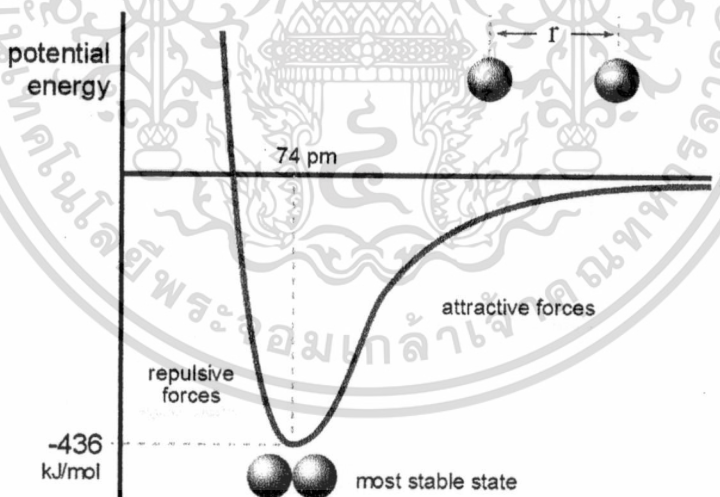


รูปที่ 2.4 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา ( $\sigma, \sigma^*$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย ( $\pi, \pi^*$ )



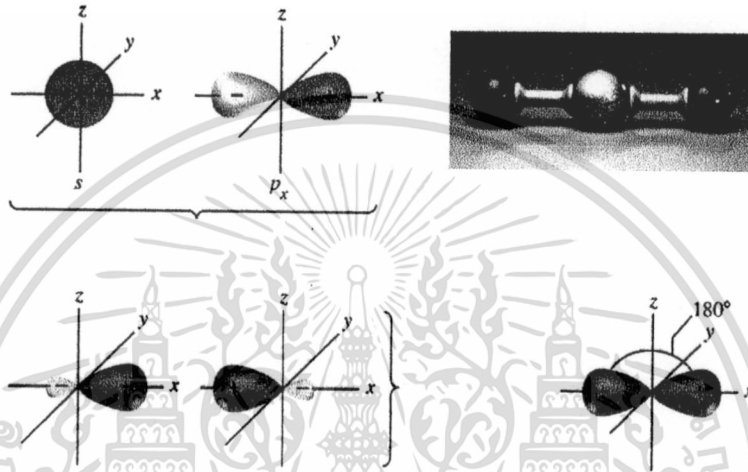
รูปที่ 2.6 แสดงพลังงานศักย์ของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมไฮโดรเจนเป็นโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล (hybrid orbital)

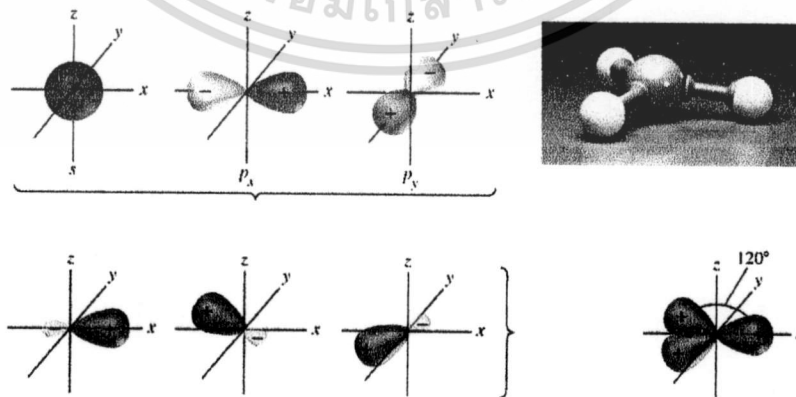
ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างอะตอมออร์บิทัลต่างชนิดกันเช่นออร์บิทัล s กับ ออร์บิทัล p โดยสามารถพิจารณาได้เป็น

1.  $sp$ -ไฮบริดออร์บิทัลเกิดจากการซ้อนทับระหว่าง  $1s$ -ออร์บิทัลกับ  $1p$ -ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบเชิงเส้น (linear bonding arrangement) ดังแสดงในรูป 2.7



รูปที่ 2.7  $sp$ -ไฮบริดออร์บิทัล

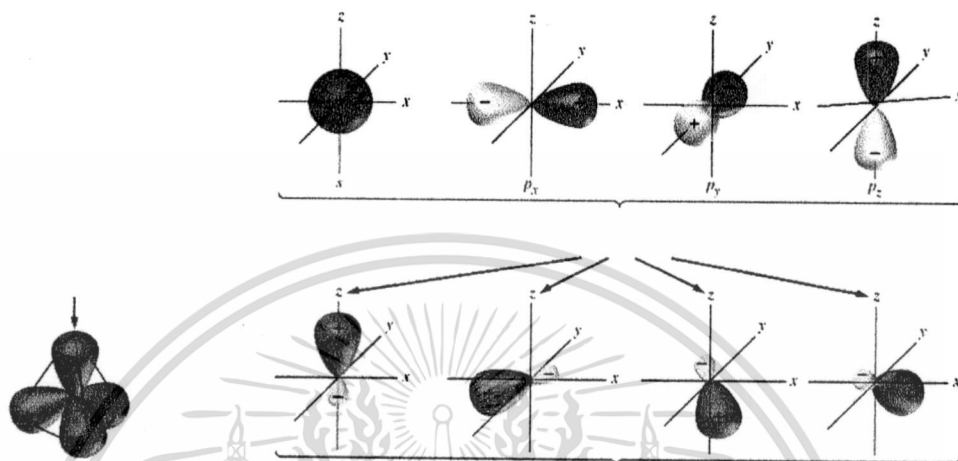
2.  $sp^2$ -ไฮบริดออร์บิทัลเกิดจากการซ้อนทับระหว่าง  $1s$ -ออร์บิทัลกับ  $2p$ -ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวแบบไตรโกนอล (trigonal arrangement) แต่ละด้านจะทำมุมกัน  $120$  องศา ดังแสดงในรูป 2.8



รูปที่ 2.8  $sp^2$ ไฮบริดออร์บิทัล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.  $sp^3$ -ไฮบริดออร์บิทัลเกิดจากการซ้อนทับระหว่าง  $1s$ -ออร์บิทัลกับ  $3p$ -ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า (tetrahedral arrangement) โดยแต่ละด้านทำมุมกัน  $109.5$  องศา



รูปที่ 2.9  $sp^3$ -ไฮบริดออร์บิทัล

การเกิดไฮบริดออร์บิทัลในพันธะต่างๆจะประกอบด้วยพันธะซิกมาและพันธะพายดังนี้

1. พันธะเดี่ยว (single bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้ออร์บิทัลร่วมกัน 1 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา ดังนั้น พันธะเดี่ยวบางครั้งเรียกว่าพันธะซิกมา
2. พันธะคู่ (double bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้ออร์บิทัลร่วมกัน 2 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่ และแบบพาย 1 คู่
3. พันธะสาม (triple bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้ออร์บิทัลร่วมกัน 3 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่ และแบบพาย 2 คู่

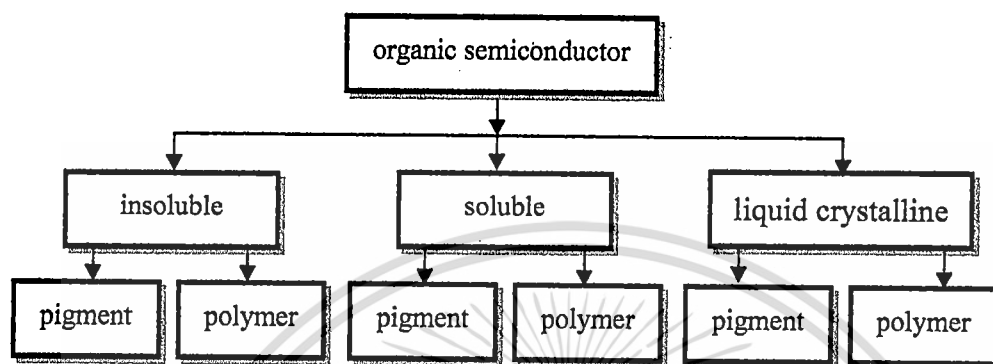
## 2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (organic semiconductor)

สารอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุพื้นฐานคือ C, H, O, N ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างหลายแบบและมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งสารบางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ สารกึ่งตัวนำอินทรีย์มีด้วยกันหลายรูปแบบในการนำมาใช้งาน ทั้งในรูปของ พอลิเมอร์ หรือสารขั้ว โดยได้มีการจำแนกตามชนิดของวัสดุสารอินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.10

ในปัจจุบันได้มีการนำสารกึ่งตัวนำอินทรีย์มาประยุกต์เป็นอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีข้อได้เปรียบมากมาย อันดับแรกจะเป็นในเรื่องของการใช้เทคโนโลยีที่ไม่กระทบต่อสภาวะแวดล้อมมาก, มีความยืดหยุ่น และในการใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์สามารถสังเคราะห์สารได้รวดเร็ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้ซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลายๆซึ่งเป็นแนวทางที่ดีที่จะนำไปประยุกต์ใช้งาน นอกจากนี้สารอินทรีย์เองเป็นสารที่สามารถปล่อยแสงออกมาด้วยตัวเอง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์เปล่งแสงและในเวลาที่สารอินทรีย์มีความยืดหยุ่นดั่งนั้นในการพัฒนาไปสู่การทำจอภาพจึงมีความได้เปรียบในการที่จะนำไปทำเป็นจอภาพในลักษณะที่ม้วนเก็บได้ โดยจะทำให้ได้จอภาพที่มีน้ำหนักเบา มีประสิทธิภาพ



รูปที่ 2.10 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ได้จากการเตรียมหลายรูปแบบ

ในการเปล่งแสงสูงดั่งเช่นในหน้าจอของโทรศัพท์มือถือ ส่วนปัญหาของอุปกรณ์ที่ประดิษฐ์จากสารอินทรีย์คือความมีเสถียรภาพ (stability) เมื่อพาหะประจุถูกฉีดเข้าสู่วัสดุในบางครั้งโมเลกุลมีการแยกจากกัน ซึ่งการเกิดการสูญเสียดังกล่าวจะทำให้เกิดการเสื่อม (degrade) ของอุปกรณ์

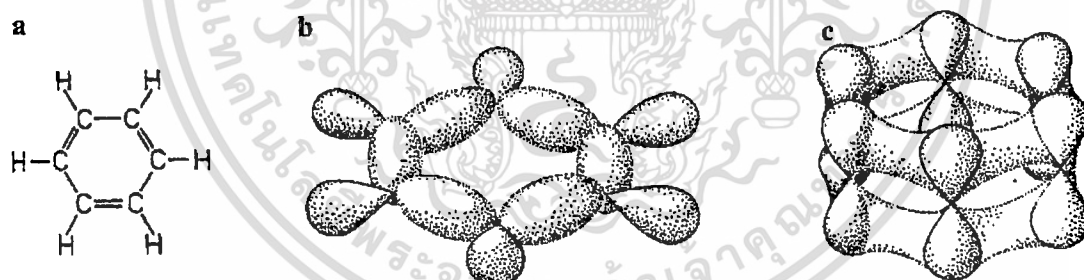
วัสดุสารอินทรีย์มักถูกใช้เป็นชั้นทำงาน (active layer) ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ โดยแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ แบบ โมเลกุลและแบบ โพลีเมอร์ วัสดุอิเล็กทรอนิกส์โมเลกุล สารอินทรีย์เกี่ยวข้องกับเรื่องของโมเลกุลขนาดเล็ก (small molecules) หรืออาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า โมโนเมอร์ (monomer) กล่าวคือไม่มีการจัดเรียงทางโครงสร้างในลักษณะที่ซ้ำๆกัน ส่วนวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ โพลีเมอร์สารอินทรีย์ จะเป็นรูปแบบของโพลีเมอร์คือมีการจัดเรียงกันแบบสายโซ่ โดยโมโนเมอร์ ชนิดเดียวในลักษณะซ้ำๆ (simple polymers) หรืออาจเป็นแบบโมโนเมอร์สองชนิดหรือมากกว่านั้นจัดเรียงตัวกัน (copolymers) ไม่ว่าจะเป็น โมโนเมอร์หรือโพลีเมอร์เมื่อรวมเข้าด้วยกันแล้วจะอยู่ในรูปของ “คอนจูเกต” (conjugate) โครงสร้างนี้สำคัญต่อการนำไฟฟ้าของโมเลกุล โดยทั่วไปแล้วโพลี-เมอร์สามารถละลายในตัวทำละลายได้ดีกว่าโมเลกุลขนาดเล็ก ดังนั้นโพลีเมอร์ จึงถูกใช้ในการเตรียมฟิล์ม โดยวิธีการสปิน ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายในขณะที่โมเลกุลขนาดเล็กเตรียมได้โดยการระเหยสารในระบบสุญญากาศ

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะเมื่อนำมาทำการทดลองและวิเคราะห์ทางฟิสิกส์พบว่า สารอินทรีย์ดังกล่าวมีแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden bandgap) จึงเรียกสารดังกล่าวว่าเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (organic semiconductor) โดยลักษณะ โครงสร้างส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีลักษณะพันธะเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างแบบคอนจูเกต (conjugate system) อธิบายได้จาก อะตอมมิกออร์บิทัลโมเลกุลโดยที่ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเกิดการทับซ้อนกันทำให้สามารถประมาณการทับซ้อนกันของฟังก์ชัน คลื่นของอิเล็กตรอนได้ด้วยวิธีการเชิงเส้นซึ่งวิธีการดังกล่าวจะเรียกว่า tight-binding approximation หรือ linear combination of atomic orbitals(LCAO)โดยในวิธีการดังกล่าวตำแหน่ง ของอิเล็กตรอนใน molecular orbitals จะถูกประมาณด้วยการรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัลใน รูปของเมื่อ  $\psi$  และ  $\phi$  คือ molecular orbital wave function และ atomic orbital wave function ตามลำดับ

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีโครงสร้างพื้นฐานของอะตอมคาร์บอน ซึ่งเป็นแบบ  $sp^2$ -ไฮบริด ออร์บิทัล เมื่อพิจารณาพันธะของอะตอมคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ ภายในพันธะคู่จะประกอบด้วย พันธะซิกมา 1 คู่ พันธะพาย 1 คู่ ส่วนพันธะที่เหลือจะเป็นพันธะซิกมาทั้งหมดเนื่องจากเป็นพันธะ เดี่ยว

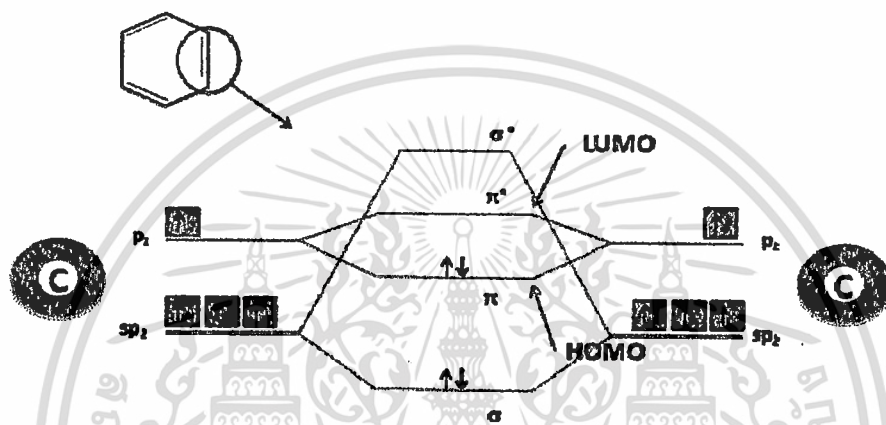
พิจารณาอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ในวงของเบนซีน (benzene,  $C_6H_6$ ) อะตอมของคาร์บอน เป็นแบบ  $sp^2$  ไฮบริดออร์บิทัล มีพันธะเป็นแบบคู่สลับเดียว ในแนวระนาบของวงเบนซีนจะมีค่าของ ระนาบของพันธะซิกมาซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของ คาร์บอนกับคาร์บอน และ อะตอมของ คาร์บอนกับไฮโดรเจน และภายในวงของเบนซีนส่วนที่เป็น  $p_z$  ออร์บิทัล จะเกิดเป็น พันธะพายที่เกิดจากพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน 3 คู่



รูปที่ 2.11 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน

เมื่อพิจารณาถึงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ในลักษณะของโมเลกุลออร์บิทัลแล้ว จะพบว่าลักษณะของการเกิดพันธะระหว่างพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอน ส่วนที่เป็น  $sp^2$  จะเป็น พันธะซิกมาที่มีความเสถียร ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้าง มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ไฮบริดออร์บิทัล และระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านจะมีค่าสูงมากเนื่องจากต้องใช้ พลังงานที่มีค่ามากเพื่อที่จะทำลายพันธะซิกมา

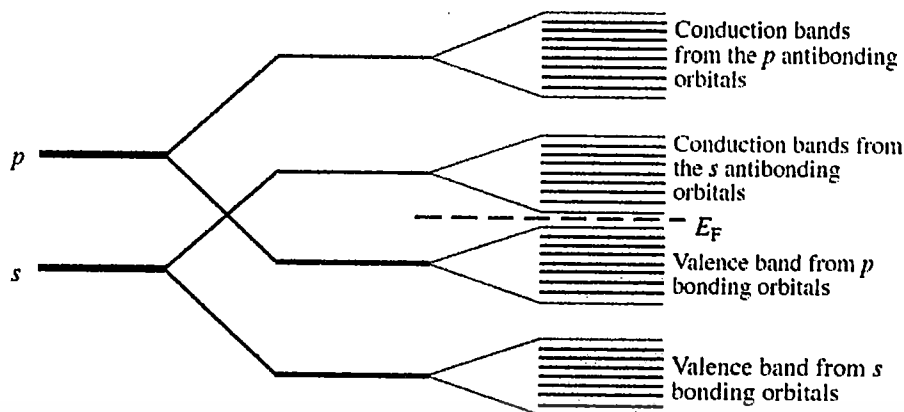
ส่วนที่เป็น  $p_z$  ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพายระดับพลังงานของออร์บิทัล โมเลกุลที่สร้างมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ออร์บิทัลอะตอม ระดับพลังงานของออร์บิทัล โมเลกุลที่ด้านการสร้างพันธะมีค่าไม่มากนักเนื่องจากพันธะพาย เป็นพันธะที่เกิดจากการซ้อนทับด้านข้างของออร์บิทัล  $p$  ดังนั้นอิเล็กตรอนที่กระจายอยู่บริเวณนี้จะเป็นอิเล็กตรอนแบบไม่ประจำที่ (delocalized electron) เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่นอกนิวเคลียส เมื่อมีพลังงานมากกระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนที่กระจายตัวอยู่สามารถเคลื่อนที่ไปตามพันธะพายได้ เสมือนเป็นการเคลื่อนประจุ



รูปที่ 2.12 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน

เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีออร์บิทัลโมเลกุล (molecular orbital theory) ระดับพลังงาน ของอิเล็กตรอนใน  $p_z$  ออร์บิทัล ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้าง ( $\pi$  -bonding molecular orbital) จะเป็นระดับที่สูงที่สุดที่อิเล็กตรอนสามารถอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า highest occupied molecular orbital (HOMO) และ ที่ระดับพลังงานของออร์บิทัล โมเลกุลที่ด้านการสร้างพันธะ ( $\pi^*$  -antibonding molecular orbital) จะเป็นระดับที่ต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ระหว่างระดับ HOMO และ LUMO เสมือนเป็นช่องว่างแถบพลังงานที่มีค่าใกล้เคียงกับสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานชั้น HOMO เปรียบเสมือนแถบวาเลนซ์ (Valence band) ส่วนระดับพลังงานชั้น LUMO เปรียบเสมือนแถบนำ (conduction band) จึงเรียกสารที่มีสมบัติดังกล่าวว่า สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (organic semiconductor)

การซ้อนกันของระดับพลังงานที่ชั้น  $s$  และ  $p$  เกิดลักษณะเป็นแถบขึ้น แถบนี้ก็คือ แถบวาเลนซ์และแถบความนำในสารกึ่งตัวนำปกติ



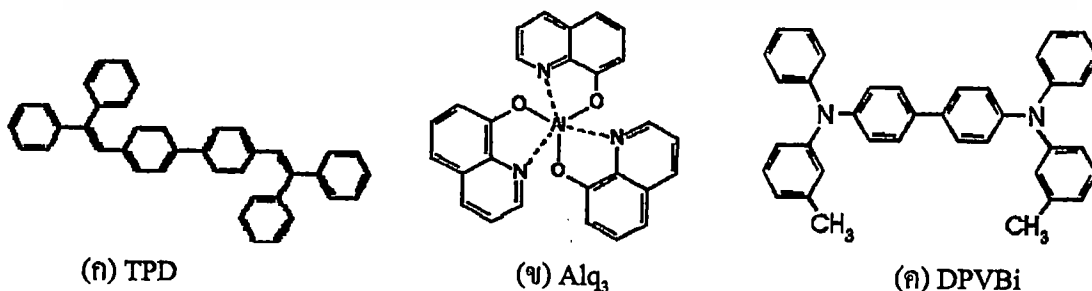
รูปที่ 2.13 การซ้อนกันของระดับพลังงานในชั้น s และ p

### 2.2.1 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็ก (small molecule)

เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยวเป็นโครงข่ายจับตัวกันเป็นโมเลกุล สารบางชนิดจะมีอะตอมของโลหะเจืออยู่ด้วย จับกันเป็นโครงข่ายที่จำกัด ดังรูป 2.14 สารแต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไปตามหน้าที่ดังนี้

1. วัสดุนำพาอิเล็กตรอน (electron transport material) มีความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดีและประพฤติกรรมคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น
2. วัสดุนำพาโฮล (hole transport material) มีความสามารถในการเคลื่อนที่ของโฮลได้ดีและประพฤติกรรมคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี
3. วัสดุเปล่งแสง (emission material) เป็นวัสดุที่เปล่งแสงในช่วงของแสงสียานที่ตาสามารถมองเห็นได้
4. วัสดุเจือ (dopant material) เมื่อทำการเจือสารเหล่านี้ลงไปในวัสดุเปล่งแสง ทำให้แสงสีที่ออกมาสามารถเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

สารบางชนิดสามารถทำหน้าที่ได้หลายแบบ เช่น สารกึ่งตัวนำอินทรีย์  $Alq_3$  มีสมบัติที่เป็นวัสดุนำพาอิเล็กตรอน และ วัสดุเปล่งแสง

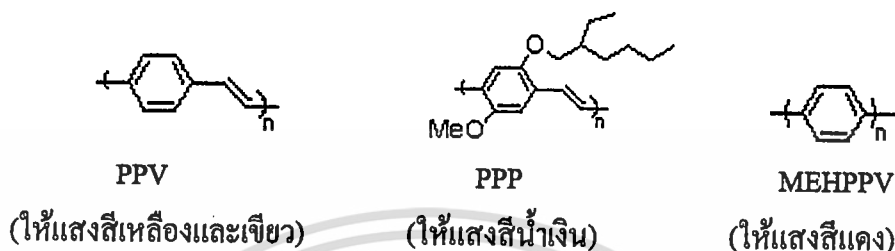


รูปที่ 2.14 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบ โมเลกุลขนาดเล็ก (ก) TPD (ข)  $Alq_3$  (ค) DPVBi

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่เชิงพาณิชย์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer)

คอนจูเกตพอลิเมอร์ คือสารที่มีหน่วยของโมโนเมอร์ (monomer) ซ้ำๆกัน เรียงต่อกันไป โดยมีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยวเรียงต่อกันออกไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ ดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตพอลิเมอร์

## 2.2.3 ระดับพลังงานของโมเลกุลใตสารกึ่งตัวนำอินทรีย์

เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุลเป็นผลทำให้เกิดการทรานซิชัน ระหว่างระดับพลังงานภายในโมเลกุล ซึ่งการทรานซิชัน ภายในโมเลกุล ขึ้นอยู่กับลักษณะของการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุล พิจารณาในโมเลกุลอะตอมคู่ (Diatom) ลักษณะการเคลื่อนที่จะมีอยู่ 3 ลักษณะ แบ่งตามระดับพลังงานของการทรานซิชัน ได้เป็น

1. Rotational energy level เป็นผลจากการหมุนของโมเลกุลกับจุดศูนย์กลางมวลและมีค่าพลังงานอยู่ในย่านไมโครเวฟ
2. Vibrational energy level เป็นผลจากการสั่นของโมเลกุลมีพลังงานอยู่ในช่วงใกล้ย่านรังสีใต้แดง (Near infrared)
3. Electronic energy level เป็นผลจากการเกิดพันธะ ระหว่างอะตอม โดยมีพลังงานอยู่ในช่วงแสงสีที่ตามองเห็น

### 2.2.3.1 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน (Rotational energy level)

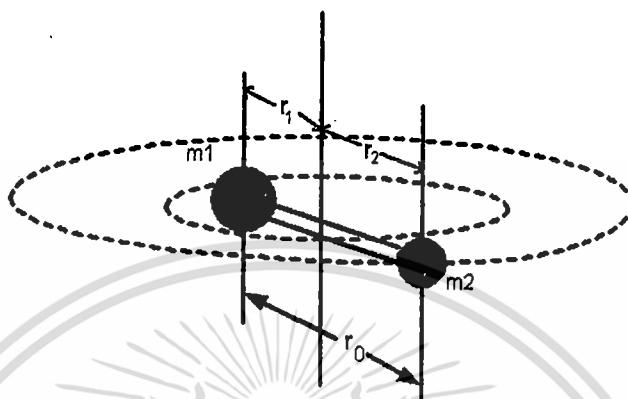
พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูป 2.16 ประกอบไปด้วยมวล  $m_1$  และ มวล  $m_2$  หมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลของระบบ ในกลศาสตร์แผนเคิม ค่าพลังงานในการหมุนจะมีค่าเป็น

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $I$  คือ โมเมนต์ความเฉื่อย และ  $\omega$  คือความถี่เชิงมุม หากเขียนให้อยู่ในรูปของ โมเมนต์เชิงมุมจะได้ว่า

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



รูปที่ 2.16 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger's equation) สำหรับการหมุนนำไปสู่การทำให้เป็นควอนตัมของโมเมนต์เชิงมุม ซึ่งค่าดังกล่าวถูกกำหนดโดย

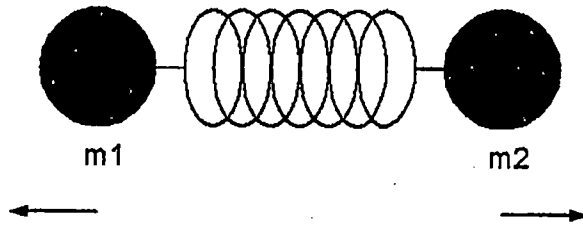
$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, 3 \quad (2.6)$$

$l$  คือ เลขควอนตัมของการหมุน (Rotational quantum number) เป็นเงื่อนไขเดียวกันกับโมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัลของอิเล็กตรอนในอะตอม ดังนั้นค่าพลังงานในการหมุนของโมเลกุลทั้งโมเลกุลที่กำลังหมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลมีค่าเป็น

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

พลังงานอันเนื่องมาจากการหมุนมีพลังงานน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอน พลังงานที่ได้จะอยู่ในรูปของโฟตอนในย่านไมโครเวฟ

### 2.2.3.2 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น (Vibrational energy level)



รูปที่ 2.17 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูป 2.17 ประกอบไปด้วยมวล  $m_1$  และ มวล  $m_2$  ยึดติดกันเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นมวลทั้งสองข้างจะเกิดการสั่น ซึ่งประพฤติคนเหมือนสปริงที่สั่นด้วยความถี่  $\omega$  และมีความถี่ธรรมชาติ  $\omega_0$

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

มีค่าพลังงานรวมเป็น

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

เมื่อโมเลกุลทั้งสองไม่มีการเคลื่อนที่

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

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ สำหรับการสั่นแบบซิมเปิลฮาร์โมนิก (Simple harmonic) จะได้พลังงานของการสั่นมีค่าเป็น

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

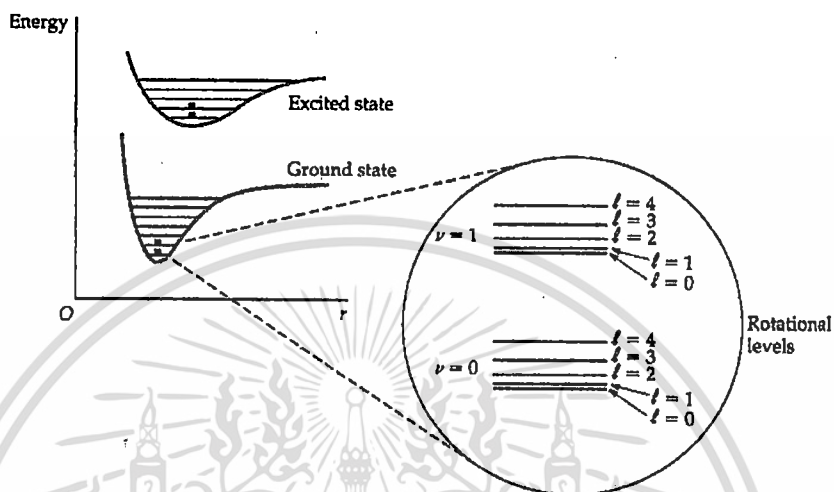
โดย  $\nu$  คือเลขควอนตัมจากการสั่น

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากระบบของสถานะพลังงานของโมเลกุลทั้งสาม มีลักษณะของระบบพลังงานดังรูป 2.18 เป็นแผนภาพระหว่างค่าพลังงานและระยะห่างของอะตอม (Interatomic distance) บริเวณบ่อศักย์ (Potential well) ของสถานะพื้น (Ground state) กับสถานะกระตุ้น (Excited state) จะไม่อยู่ในตำแหน่งเดียวกัน และระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน จะอยู่ภายในระดับพลังงานจากการสั่น



รูปที่ 2.18 สถานะพลังงานของโมเลกุล (Molecular energy state) ทั้งสามระบบ

### 2.2.3.3 การทรานซิชันของสารอินทรีย์

เมื่อ โมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิดการทรานซิชันของอิเล็กตรอน จากสถานะพื้น ไปยังสถานะกระตุ้น การทรานซิชันนั้นพิจารณาจากค่าของ  $m$  คือ Multiplicity ซึ่งแสดงถึง Orbital angular momentum โดยให้

$$m = 2|S| + 1 \tag{2.13}$$

โดย  $S$  คือ ผลรวมของ Spin quantum number ใน โมเลกุล

ส่วนใหญ่ โมเลกุลของสารอินทรีย์จะมีผลรวมเท่ากับ ศูนย์เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอน เป็นเลขคู่ ดังนั้นที่สภาวะที่มีพลังงานต่ำสุดหรือสถานะพื้น อิเล็กตรอนจะอยู่กันเป็นคู่ โดยมี

Spin quantum number เป็น  $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  ดังนั้น  $S$  มีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้น  $m$  มีค่าเป็น

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

การทรานซิชันของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะเดี่ยว (Singlet state) ที่สถานะพื้นจะแทนเป็น  $S_0$  ถ้าเป็น  $S_1, S_2$  จะหมายถึง สถานะเดี่ยวที่สภาวะกระตุ้น ที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสภาวะกระตุ้นนั้น อิเล็กตรอนมีโอกาที่จะเปลี่ยน การสปินกลับทางได้ ทำให้ในขณะนั้นผลรวมของ Spin quantum number ในโมเลกุล มีค่า เป็น 1 ดังนั้น  $m$  มีค่าเป็น

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

การทรานซิชัน ของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะสาม (Triplet state) และ สถานะสามที่มีพลังงานต่ำสุดคือ  $T_1$  เนื่องจากโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ จะไม่มี สถานะสามที่สถานะพื้น

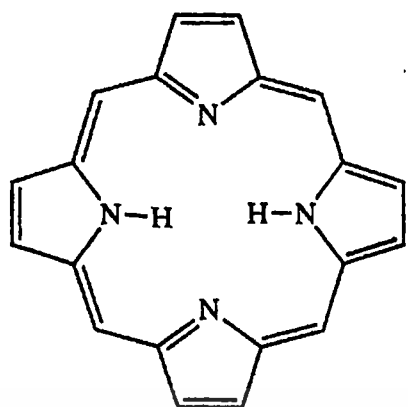
#### 2.2.3.4 หลักการของแฟรงค์ คอนดอน (Franck Condon Principle)

การทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโมเลกุลจะเกิดเร็วกว่าการเคลื่อนที่แบบสั้นของนิวเคลียสมาก จนกระทั่งโมเลกุลไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสในขณะที่เกิดการทรานซิชัน

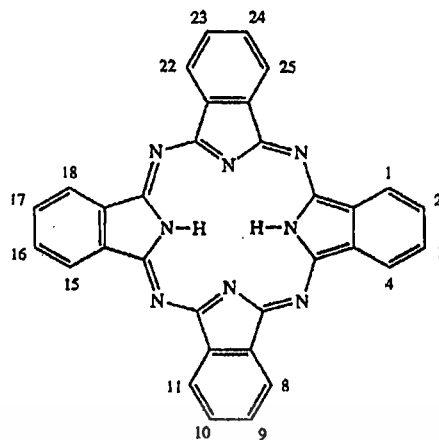
ดังนั้นการแสดงการเกิดทรานซิชัน สามารถเขียนแทนได้ด้วยเส้นตรงในแนวตั้งที่ต่อระหว่างระดับพลังงานเริ่มต้น กับสุดท้ายตรงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสค่าหนึ่ง โดยการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจะเกิดได้ดีที่ระยะพันธะที่ระดับ Vibrational energy level  $\nu = 0$  เนื่องจากมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากที่สุด และถูกกระตุ้นขึ้นไปยังระดับ Vibrational energy level ที่สภาวะกระตุ้น โดยจะเป็นฟังก์ชันกับค่าระยะห่างของอะตอม เรียกจุดนี้ว่า จุดวกกลับ (Turning point)

#### 2.2.4 สารอินทรีย์กลุ่ม เมทัล-พทาโลไซยาไนน์ (Metal-Phthalocyanine)

สารอินทรีย์ในตระกูลกลุ่มพทาโลไซยาไนน์ (Phthalocyanine, Pc) ประกอบด้วยวงรอบของสารที่มีเมทลขนาดใหญ่ (Macrocyclic) ที่เกิดจาก iminoisindoline unit จำนวน 4 อัน ดังรูป 2.19ก โดยที่แกนกลางของวงรอบดังกล่าวอาจจะเป็นอะตอมของโลหะ ซึ่งโครงสร้างของสารพทาโลไซยาไนน์นี้จะคล้ายกับสาร Porphyrin ring ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ดังรูป 2.19 ข ซึ่งจะมีความแตกต่างกันที่วงของ Benzo และการจับกันของ ไนโตรเจน



(ก) Phthalocyanine

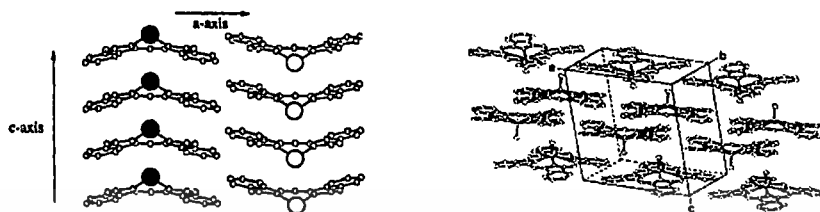


(ข) Porphyrin

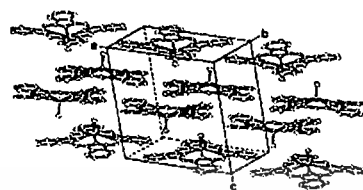
รูปที่ 2.19 โครงสร้างของ (ก) Phthalocyanine (ข) Porphyrin

วงรอบของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ของสารพทาโลไซยาไนน์ ปกติแล้วจะมีประจุเป็น ( $Pc^{2-}$ ) ดังอาจทำให้เกิดการออกซิเดชัน (Oxidation) หรือรีดักชัน (Reduction) กับอะตอมของโลหะเช่น  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  เป็นต้น หรือ อาจจะจับกับอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม อาจเรียกรวมสาร Pc ได้เป็น 2 แบบหลัก คือแบบที่ตรงแกนกลางของวงรอบมีอะตอมของโลหะเข้ามาจับอยู่ซึ่งเราเรียกว่า Metal- Phthalocyanine (MPc)[1] และแบบที่ตรงแกนกลางถูกจับด้วยอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 2 อะตอมหรือ Hydrogen Free Phthalocyanine ( $H_2Pc$ )

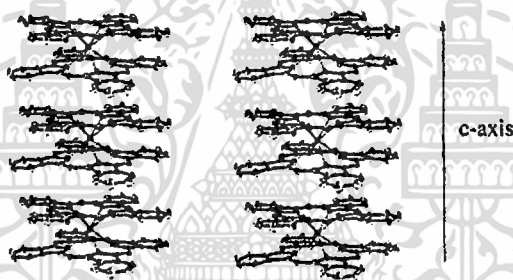
การนำสารกึ่งตัวนำไปใช้งานต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการนำไปใช้งานทางแสงหรือทางไฟฟ้า ปกติแล้วจะต้องทำให้อยู่ในรูปของผลึกเสียก่อน ซึ่งสารในตระกูลพทาโลไซยาไนน์ ก็เช่นเดียวกัน ปกติแล้วในสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์(Inorganic semiconductor) เช่น ผลึกเดี่ยวซิลิกอน(single-crystal silicon)จะยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์(Covalent bonding) แต่สำหรับแรงในสารอินทรีย์ (Organic Semiconductor)จะเป็นแรงที่เกิดจาก van der Waals และ  $\pi-\pi^*$  interaction ซึ่งจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่ำ จากเหตุผลดังกล่าวในสารประกอบอินทรีย์ประเภทเดียวกันจึงอาจจะมีการจัดรูปของสถานะทางผลึก (Crystalline state) ที่ต่างกัน สำหรับสารในตระกูลพทาโลไซยาไนน์ จะสามารถแบ่งโครงสร้างทางผลึกออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่คือ Planar MPcs , non-planar MPcs และ lanthanide sandwich complexes(MPc<sub>2</sub>)



(f) Planar MPcs



(g) non-planar MPcs

(h) lanthanidesandwich complexes (MPc<sub>2</sub>)

**รูปที่ 2.20** โครงสร้างของ (ก) Planar MPcs (ข) non-planar MPcs และ (ค) lanthanidesandwich complexes (MPc<sub>2</sub>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 การจับตัวของสารตระกูลพทาโลไซยาไนน์กับโลหะชนิดต่างๆ

| Atomic Number | Element(symbol) | Metal Oxidation State | Abbreviation            |
|---------------|-----------------|-----------------------|-------------------------|
| 1             | Hydrogen(H)     | 1+                    | H <sub>2</sub> Pc       |
| 3             | Lithium(Li)     | 1+                    | Li <sub>2</sub> Pc      |
| 4             | Beryllium(Be)   | 2+                    | BePc                    |
| 5             | Boron(B)        | 3+                    | B-sub-Pc                |
| 11            | Sodium(Na)      | 1+                    | Na <sub>2</sub> Pc      |
| 12            | Magnesium(Mg)   | 2+                    | MgPc                    |
| 13            | Aluminium(Al)   | 3+                    | AlPc                    |
| 14            | Silicon(Si)     | 4+                    | SiPc                    |
| 15            | Phosphorus(P)   | 3+                    | PPc                     |
| 19            | Potassium(K)    | 1+                    | K <sub>2</sub> Pc       |
| 20            | Calcium(Ca)     | 2+                    | CaPc                    |
| 21            | Scandium(Sc)    | 3+                    | ScPc, ScPc <sub>2</sub> |
| 22            | Titanium(Ti)    | 3+,4+                 | TiPc                    |
| 23            | Vanadium(V)     | 3+,4+                 | VPc                     |
| 24            | Chromium(Cr)    | 2+,3+                 | CrPc                    |
| 25            | Manganese(Mn)   | 2+                    | MnPc                    |
| 26            | Iron(Fe)        | 2+,3+                 | FePc                    |
| 27            | Cobalt(Co)      | 2+,3+                 | CoPc                    |
| 28            | Nickel(Ni)      | 2+                    | NiPc                    |
| 29            | Copper(Cu)      | 2+                    | CuPc                    |
| 30            | Zinc(Zn)        | 2+                    | ZnPc                    |
| 31            | Gallium(Ga)     | 3+                    | GaPc                    |
| 32            | Germanium(Ge)   | 4+                    | GePc                    |
| 33            | Arsenic(As)     | 3+                    | AsPc                    |

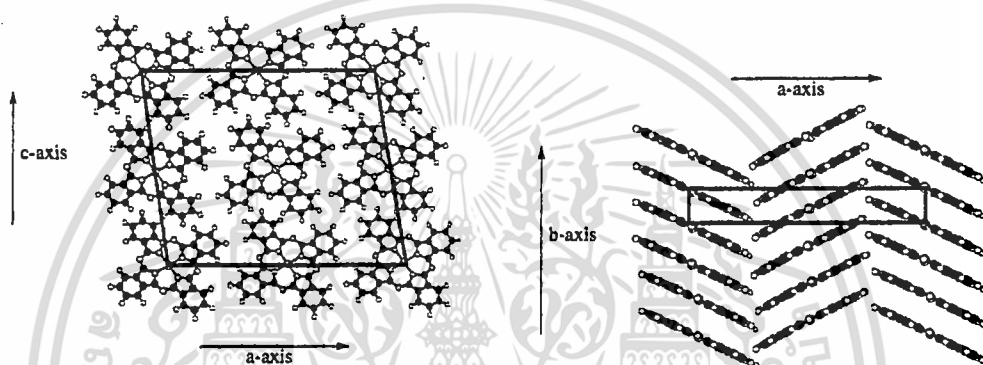
สำหรับสารอินทรีย์พทาโลไซยาไนน์จะมีโครงสร้างที่จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs ซึ่งจากการรายงานพบว่า สารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์มีโครงสร้างผลึก (Polymorphism) ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แตกต่างกันจำนวน 9 รูปแบบแต่มีเพียง 2 โครงสร้างที่ได้รับการศึกษาถึงรูปแบบของโครงสร้างผลึก และ atomic-coordinate คือแบบ  $\alpha$ -phase กับแบบ  $\beta$ -phase

### 1. โครงสร้างผลึกสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แบบ $\alpha$ -phase

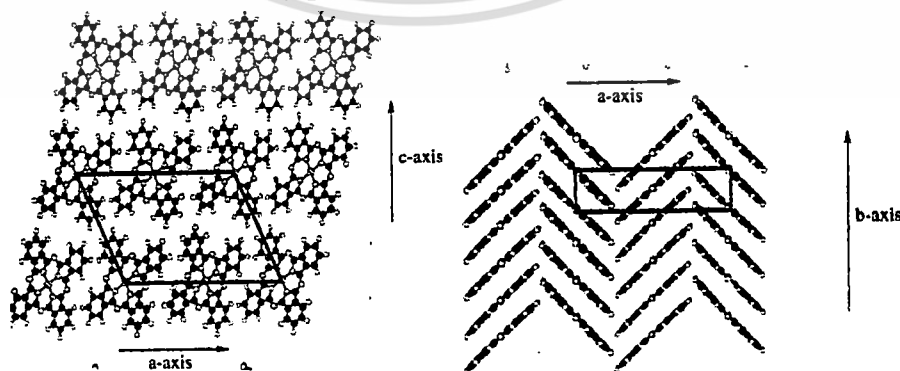
สำหรับโครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบ โมโนคลินิก (monoclinic) มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 4 โมเลกุล ในโครงสร้างมีขนาดของแกน  $a=25.9 \text{ \AA}$ ,  $b=3.8 \text{ \AA}$  และ  $c=23.9 \text{ \AA}$  มีมุม  $\beta=92^\circ$  โครงสร้างแบบ  $\beta$ -phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบ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



รูปที่ 2.21 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ แบบ  $\alpha$ -phase

### 2. โครงสร้างผลึกสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แบบ $\beta$ -phase

โครงสร้างสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แบบ  $\beta$ -Phase จะมีความเสถียรต่อความร้อนและทางเคมีมากกว่า โครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่ชื่อว่า metastable  $\alpha$ -phase ซึ่งทำได้โดยการให้ความร้อนแก่  $\alpha$ -phase ที่มากกว่า 200 องศาเซลเซียสก็จะทำให้มีการเปลี่ยนเฟสทางโครงสร้างเป็น  $\beta$ -phase

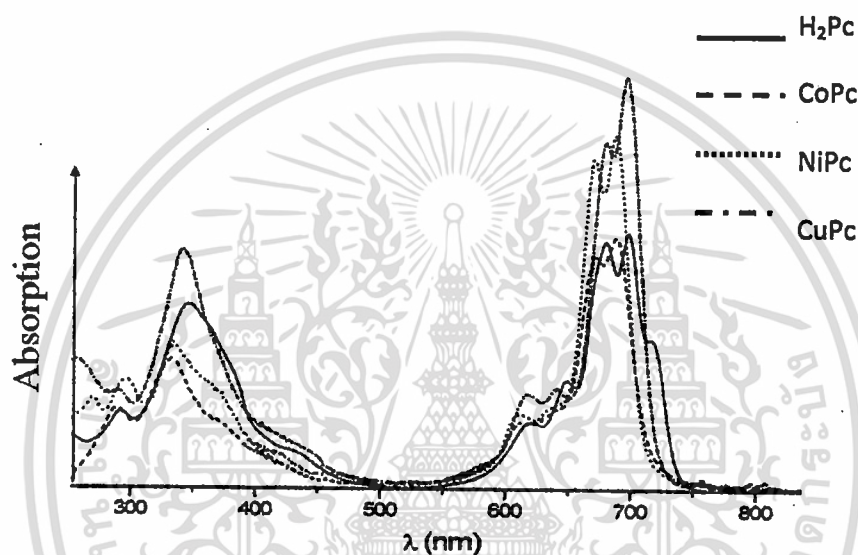


รูปที่ 2.22 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ แบบ  $\beta$ -phase

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปแล้วสารพทาโลไซยาไนด์จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงสีน้ำเงินหรือสีเขียวแดง ซึ่งจากสมบัตินี้จะถูกนำไปใช้ในงานทางด้าน pigment และ dye นอกจากนี้สารพทาโลไซยาไนด์ยังมีสมบัติเป็น nonlinear optical properties อีกด้วย

สารพทาโลไซยาไนด์จะมีแถบการดูดกลืนแสงช่วงที่ตามองเห็น (visible-absorption spectrum) ดังรูป ซึ่งจะมีค่าการดูดกลืนที่สูง (strong absorption) ในช่วง 670 และ 690 นาโนเมตร ซึ่งเรียกช่วงความยาวคลื่นนี้ว่า Q-band และในช่วง 320 และ 370 นาโนเมตรซึ่งเรียกช่วงความยาวคลื่นนี้ว่า B-band หรือ Soret-Band



รูปที่ 2.23 การดูดกลืนแสงของสารตระกูลพทาโลไซยาไนด์

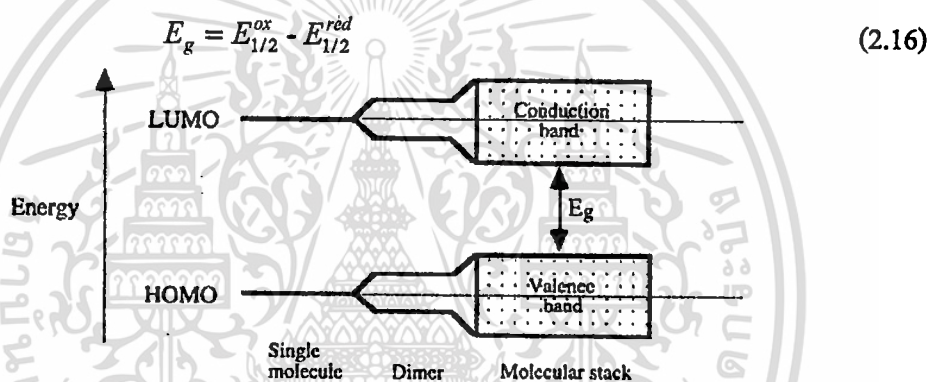
สำหรับช่วง Q-Band ซึ่งมีระดับพลังงานที่ต่ำได้ถูกอธิบายได้โดย Schaffer [2] ว่าเป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้น  $\pi$  ไปยังระดับ  $\pi^*$  ( $\pi - \pi^*$  transition) ซึ่งจะเป็นการเปลี่ยนแปลงจากชั้น HOMO ไปยังชั้น LUMO ในบริเวณของมาโครไซเคิลของสารพทาโลไซยาไนด์ [76,77]

สำหรับช่วง B-Band หรือ Soret Band ได้ถูกอธิบายโดย M. Gouterman [78] ว่าสำหรับในช่วงแสงที่เป็นช่วง ultraviolet จะเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานจากชั้นของ  $\pi$  ไปยังระดับของ d band ( $\pi - d$  transitions) ของอะตอมโลหะที่เป็นแกนกลางของสารพทาโลไซยาไนด์ โดยปกติแล้ว B-Band จะมีค่าอยู่ระหว่าง 4.5 ถึง 5.7 eV

สำหรับทฤษฎีของ Band theory ที่ปกติใช้อธิบายการนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการอธิบายการนำไฟฟ้าในสารอินทรีย์ [6,7] ซึ่งสำหรับในผลึกของโมเลกุลชั้น valence band จะแทน โดยเป็น HOMO และ conduction band จะแทน โดยเป็น LUMO ซึ่งสำหรับ

สารอินทรีย์โดยทั่วไปแล้ว ช่องว่างของระดับพลังงานจะมีค่าที่แคบอยู่ที่ประมาณ 0.01–0.1 eV เนื่องจากไม่มีการซ้อนทับของ โมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียงกันทำให้ค่าความคล่องตัวของพาหะมีค่าน้อย

สำหรับการพิจารณาพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารกลุ่มพทาโลไซยาไนน์ เท่าที่ได้มีการรายงานในปี 1974 โดย Usov and Benderskii [8] สารกลุ่มพทาโลไซยาไนน์มีแถบช่องว่างพลังงานประมาณ 2 eV มี room temperature conductivity อยู่ในช่วง  $10^{-14} - 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$  นอกจากนี้ในการทำนายพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์ จะพบว่าสมบัติทางการนำไฟฟ้าจะขึ้นกับพลังงานความร้อนที่ทำให้ไอเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนย้ายระหว่าง โมเลกุลของสารพทาโลไซยาไนน์ที่อยู่ใกล้เคียงกัน และยังขึ้นกับความยากง่ายของการเกิดออกซิเดชันและการเกิดรีดักชันของสารอีกด้วย ซึ่งอาจประมาณค่าแถบพลังงานของสารพทาโลไซยาไนน์โดยใช้ผลต่างของ Half-wave oxidation ( $E_{1/2}^{ox}$ ) และ Half-wave reduction ( $E_{1/2}^{red}$ ) ตามสมการที่ 2.16



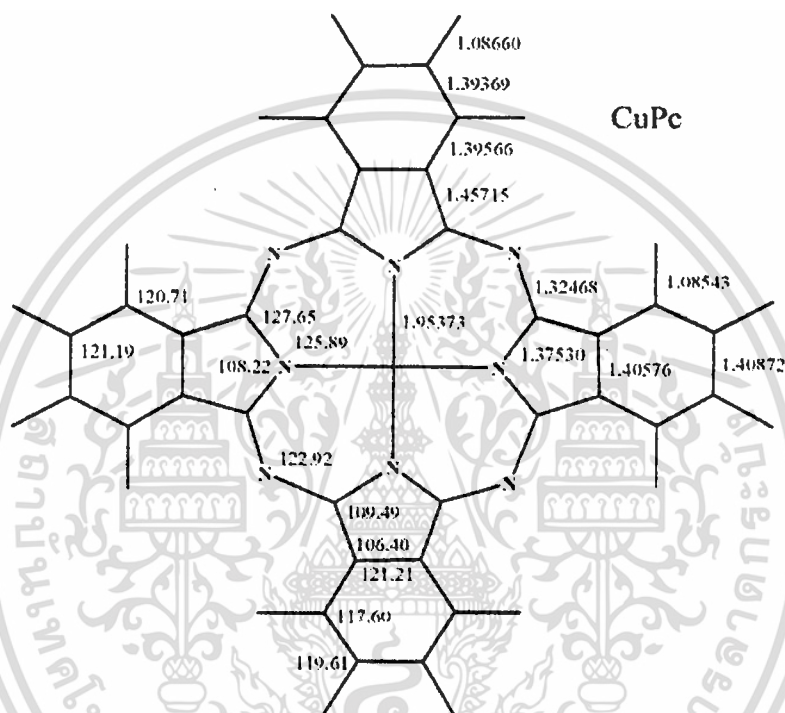
รูปที่ 2.24 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว, โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน

### 2.2.5 สมบัติของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

สารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เป็นสารที่มีความสำคัญสารหนึ่งในจำพวกสารอินทรีย์จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs และมีอะตอมของคอปเปอร์เป็นธาตุโลหะอยู่ที่ตรงกลางของโมเลกุลโดยสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์มีส่วนสำคัญในอุตสาหกรรมการย้อมสี และ ในการนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น โฟโตโวลตาอิก, เซลล์แสงอาทิตย์, ตัวเก็บข้อมูลทางแสง, เซนเซอร์ทางเคมี แก๊สเซนเซอร์ และข้อดีของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์คือ มีการเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ง่าย โดยมีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.25[9] และสมบัติที่สำคัญแสดงดังตารางที่ 2.2

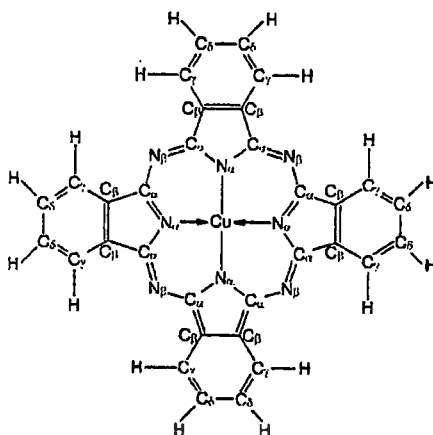
## ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

|                  |  |
|------------------|--|
| Technical name   | 3-[ethi[4-[(4-nitrophenyl)azo]amino]propanenitrile |
| Convention name  | CuPc   |
| Chemical formula | $C_{32}H_{16}CuN_8$                                |
| Molecular weight | 576.08   |



รูปที่ 2.25 โครงสร้าง โมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

Zhongqiang Liu และคณะ [10] ได้ทำการวิจัยโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density-function theory, DFT) เพื่อหาความยาวและมุมระหว่างพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ดังแสดงในรูปที่ 2.26 และสรุปได้ตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.26 ความยาวและมุมระหว่างพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

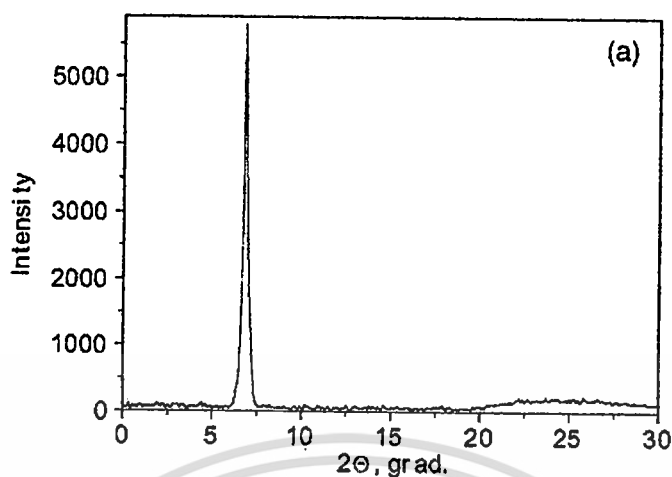
ตารางที่ 2.3 ความยาวพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

| พันธะ                     | ความยาว (Å) |
|---------------------------|-------------|
| $C_{\alpha} - N_{\beta}$  | 1.32468     |
| $C_{\alpha} - N_{\alpha}$ | 1.37530     |
| $C_{\alpha} - C_{\beta}$  | 1.45715     |
| $C_{\beta} - C_{\beta}$   | 1.40576     |
| $C_{\beta} - C_{\gamma}$  | 1.39566     |
| $C_{\gamma} - C_{\delta}$ | 1.39369     |
| $C_{\delta} - C_{\delta}$ | 1.40872     |

### 2.2.5.1 สมบัติทางโครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

จากรายงานวิจัยต่างๆ เกี่ยวกับการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ จะพบว่ามีการวิจัยที่สำคัญอยู่ 2 โครงสร้าง คือแบบ  $\alpha$  - phase กับ แบบ  $\beta$  - phase T.V. Basova [11] ได้ทำการวิจัยในเรื่องของการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจวัดโมเลกุลของไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $NO_2$ ) ซึ่งทำการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนโดยฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบ  $\alpha$  - phase บนระนาบ (200) มียอดการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta = 6.89$  องศาแสดงในรูปที่ 2.27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

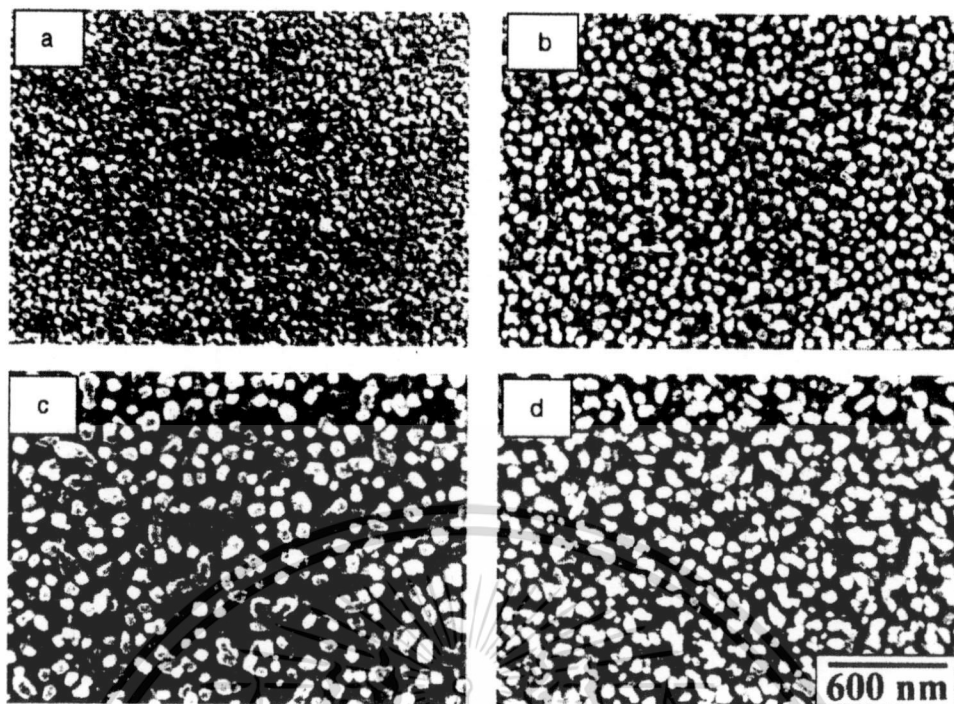


รูปที่ 2.27 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ซึ่งเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน



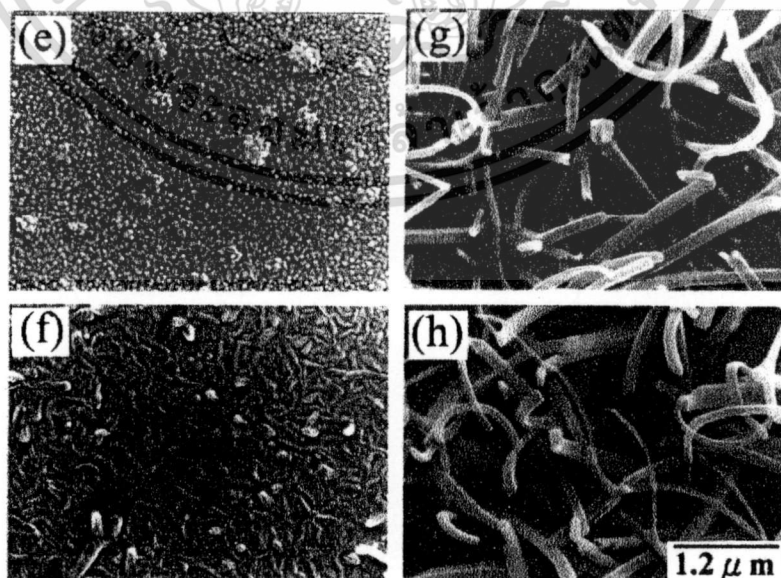
รูปที่ 2.28 โครงสร้างผลึกของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

Yuh-Lang Lee [13] และคณะได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ลงบนขั้วทองที่อยู่บนฐานรองรับกระจก โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน โดยฟิล์มที่เตรียมมีความหนา 50, 100, 200 และ 400 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกพบว่า มีโครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase บนระนาบ (200) มียอดการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta = 6.95^\circ$  อดงแสดงในรูปที่ 2.29 โดยฟิล์มที่ได้มีความเป็นผลึกสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มความหนาในการปลูกฟิล์ม และจากภาพถ่ายทางพื้นผิว ยังแสดงให้เห็นว่าขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์ม



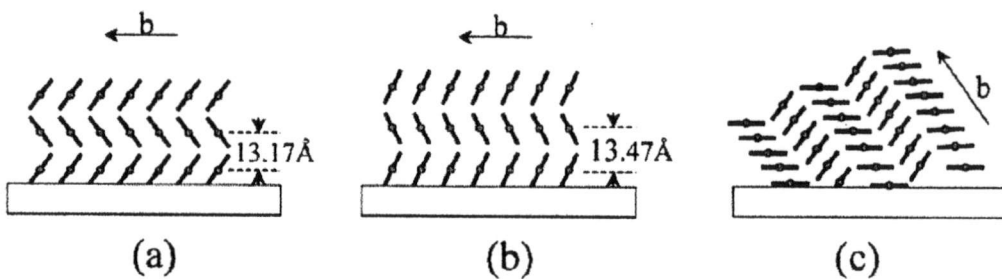
รูปที่ 2.29 ผลของความหนาที่มีผลต่อ โครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม

และคณะวิจัยได้ทำการวิจัยในเรื่องของอุณหภูมิที่มีผลต่อความเป็นผลึกของฟิล์มบาง พบว่า เมื่อมีการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับภาพถ่ายพื้นผิวมีลักษณะเป็นแท่ง (rod) หรือขนแมว (whisker) ดังแสดงตามรูปที่ 2.30 ซึ่งอธิบายได้โดย การที่ระนาบ โมเลกุลสารอินทรีย์มีการจัดเรียงตัวที่ทำให้ ระนาบในแกน b ของผลึกมีทิศทางไปในแนวที่จะตั้งฉากกับพื้นผิวของฐานรองรับดังแสดงรูปที่ 2.3



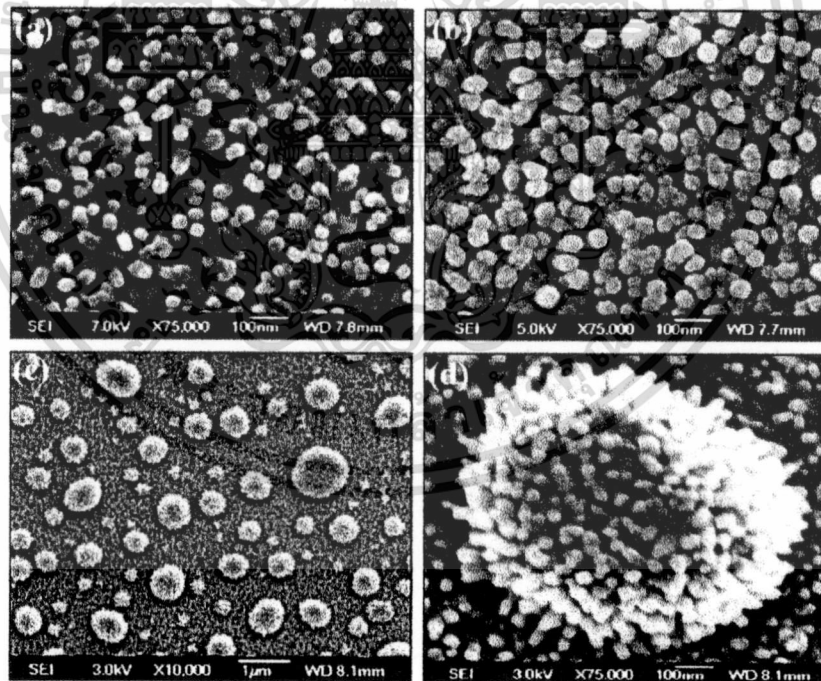
รูปที่ 2.30 ผลของอุณหภูมิของฐานรองรับที่มีผลต่อ โครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.31 การฟอร์มตัวของโมเลกุลสารอินทรีย์บนพื้นผิวที่มีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ

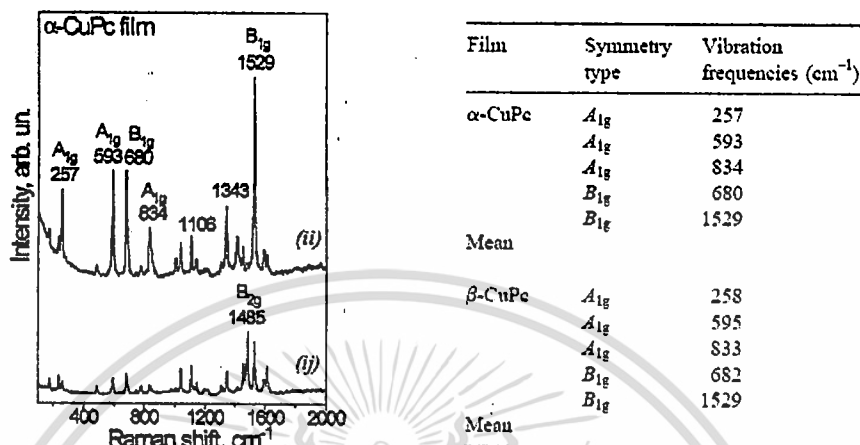
S.Karan [15] ได้ทำการศึกษาถึงรูปแบบของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ ที่ทำการปลูกฟิล์มลงบนพื้นผิวที่มีทอง โดยก่อนที่จะปลูกฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ พื้นผิวทองจะถูกทำให้มีลักษณะที่เป็นเกาะ (island) และหลุม (porous) เมื่อปลูกฟิล์มลงบนพื้นผิวดังกล่าวจะได้ฟิล์มที่มีลักษณะพื้นผิวลักษณะคล้ายแท่งของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์อยู่บนทอง ที่เป็นเกาะ โดยมีการเรียงตัวของโมเลกุลสารอินทรีย์ในรูปแบบเดียวกันกับในกรณีที่พื้นผิวของฐานรองรับแบบเรียงดังรูปที่ 2.30 และได้มีการเรียกการฟอร์มตัวแบบนี้ว่า nanoflower ดังแสดงในรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.32 ภาพถ่ายพื้นผิวของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ปลูกลงบนพื้นผิวที่เป็นทอง

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างที่สำคัญเกี่ยวกับพันธะของโมเลกุลคือวิธีการกระเจิงแบบรามาน โดยพิจารณาจากการสั่นของโมเลกุล T.V. Basova และคณะ [16] ได้ทำการศึกษาถึงการสั่นของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สั่นงอไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

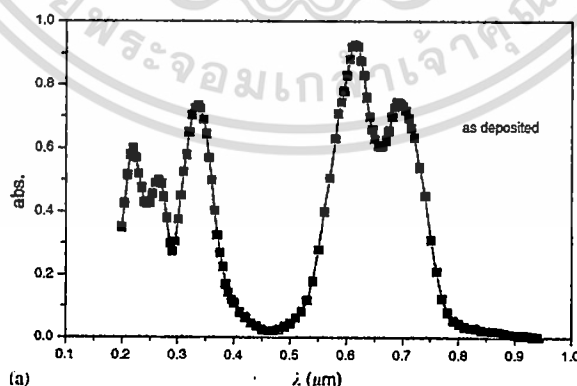
โมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ โดยได้ทำการศึกษาถึงการโพลาริเซชันที่มีผลต่อการสั่นของโมเลกุลดังกล่าว จากข้อมูลดังกล่าว สามารถสรุปได้ถึงการสั่นของโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ในโครงสร้างแบบ  $\alpha$ -phase และ  $\beta$ -phase



รูปที่ 2.33 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

### 2.2.5.2 สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ แสดงดังรูปที่ 2.34 ช่วงของการดูดกลืนสองช่วงคือในช่วง Q-Band และ B-Band และสามารถสรุปถึงยอดการดูดกลืนที่มีค่าสูงสุดในแต่ละโครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ ได้ตามตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.34 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ความหนา 400 nm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตารางที่ 2.4 แสดงตำแหน่งความยาวคลื่นในย่าน Q-band ของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

| Phthalocyanine | State                | $\lambda_{\max}$ (nm) (1=most intense) | Reference                 |
|----------------|----------------------|--|---------------------------|
| CuPc           | Solution             | 678(1)                                 | Stillman and Nyokong [13] |
| CuPc           | $\alpha$ -form(film) | 625(1), 694(2)                         | Sharp and Abkowitz[14]    |
| CuPc           | $\beta$ -form(film)  | 720(1), 645(2)                         | Sharp and Abkowitz[14]    |

### 2.3 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

ในการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์สามารถเตรียมได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น การเคลือบไอสารอินทรีย์ (Organic vapor-phase deposition, OVPD), การระเหยสารโดยวิธีไฟฟ้า (Electrochemical deposition, ED), การระเหยสารด้วยวิธีสารละลายเคมี (Chemical solution deposition), การระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์ (Pulse laser Deposition, PLD) และการระเหยสารด้วยความร้อน (Thermal evaporation) เป็นต้น ทั้งนี้ในปัจจุบันได้มีการนำเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางอื่นๆ ในการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์อีกด้วยกับหลายเทคนิค ซึ่งเทคนิคการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ต่างๆข้างต้น แสดงดังตารางที่ 2.5

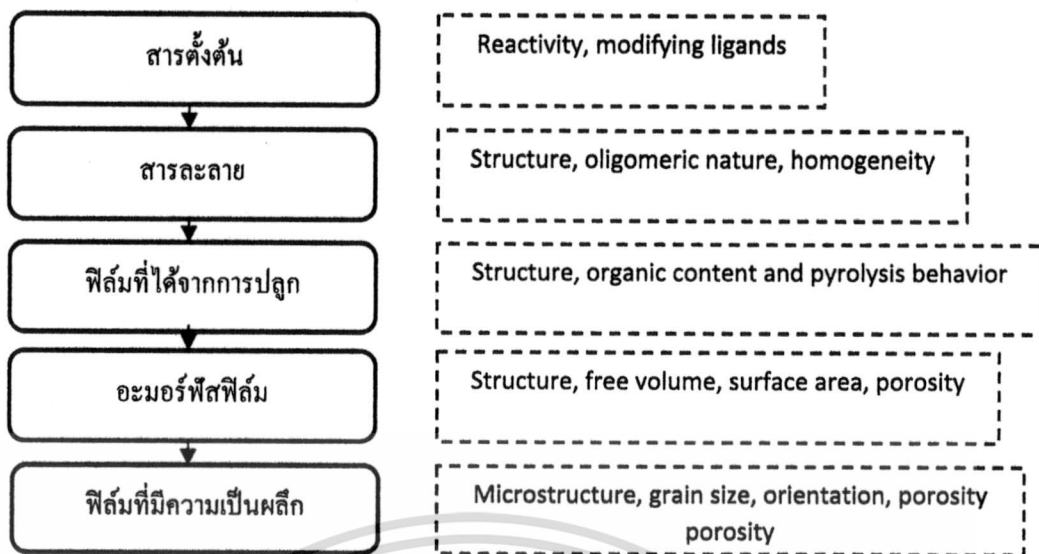
### ตารางที่ 2.5 วิธีการเตรียมฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

| เทคนิคการเตรียมฟิล์ม                  | ความหนา (nm) | ชนิดของฐานรองรับ | Ref.    |
|---------------------------------------|--------------|------------------|---------|
| Langmuir-Blodgett(LB)                 | -            | glass            | [15,16] |
| Electrochemical deposition(ED)        | -            | mild steel       | [17]    |
| Thermal evaporation                   | 50-1000      | glass            | [18,19] |
| Organic vapor-phase deposition (OVPD) | < 200        | Si(200), Si(100) | [20,21] |
| Pulse Laser Deposition(PLD)           | 300          | Si(100)          | [21]    |

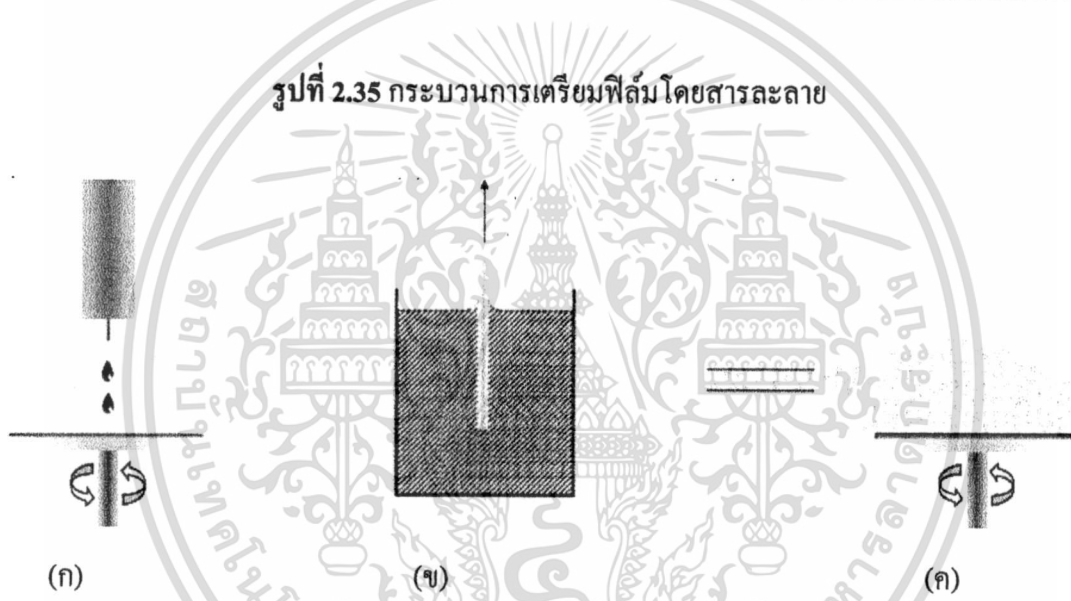
#### 2.3.1 การเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี

การเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี (Chemical solution deposition) มีหลักการคือนำสารตั้งต้น (reagent) เตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลาย จากนั้นทำการปลูกฟิล์ม โดยฟิล์มที่ได้จากวิธีการนี้อยู่ในรูปของวัสดุอสัณฐาน (amorphous film) ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงฟิล์มที่ได้เพื่อให้มีความเป็นผลึกโดยกระบวนการดังกล่าวทำได้โดยการให้ความร้อน (anneal)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.35 กระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลาย



รูปที่ 2.36 วิธีการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี (ก) วิธีสปิน, (ข) วิธีจุ่ม และ (ค) วิธีสเปรย์

2.3.2 วิธีสปิน (spin coating)

วิธีสปินเป็นวิธีหนึ่งที่ย่างและรวดเร็วในการเตรียมฟิล์มบาง โดยได้จากการเตรียมโดยวัสดุตั้งต้นเป็นวัสดุที่อยู่ในรูปของสารละลายโดยจะทำการหยดสารละลายลงบนแท่นดังแสดงในรูปที่ 2.36(ก) ที่วางแผ่นฐานรองรับโดยจะทำการควบคุมความเร็วรอบในการหมุนแท่นดังกล่าว (ประมาณ 2,000-4,000 รอบต่อนาที) เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอ (uniformity) ความหนาของฟิล์มขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการปรับความเร็วรอบในการหมุนของแท่นวางแผ่นฐานรองรับ, จำนวนหยดของสารตั้งต้นและเวลาในการสปินด้วยความหนามีค่าแปรผกผันกับความเร็วในการหมุนของแท่นวาง

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \tag{2.17}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.3 วิธีจุ่ม (dip coating)

ความหนาของฟิล์มที่ได้ขึ้นอยู่กับความหนืด (viscosity,  $\eta$ ), ความหนาแน่น ( $\rho$ ) ของสารละลาย และความเร็วในการจุ่ม (withdrawal speed,  $U$ )

$$t = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.18)$$

โดย  $\gamma$  คือ แรงตึงผิว และ  $g$  ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วง

### 2.3.4 วิธีพ่น (spray coating)

วิธีพ่นเป็นวิธีหนึ่งในกระบวนการเตรียมฟิล์ม โดยสารละลายเคมีซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.35 (ก) โดยสารตั้งต้นถูกทำให้อยู่ในรูปของสารละลาย โดยใช้หลักการพ่นลงไปในฐานรองรับซึ่งอาจมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง หยกของสารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอยเดินทางไปยังฐานรองรับสารละลายที่เดินทางไปยังฐานรองรับจะเกิดกระบวนการ Pyrolytic decomposition ซึ่งถือว่าเป็นกระบวนการที่ดูดความร้อนจากฐานรองรับวิธีการพ่นนี้เองอาจจำแนกอีกได้เป็นการพ่นด้วยความร้อน (thermal spray) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้แก๊สร้อนพ่นขึ้นรูปด้วยความเร็วสูงลงบนผิวของฐานรองรับ โดยฟิล์มที่ได้จะเป็นฟิล์มที่มีความหนา

จากกระบวนการดังกล่าวสามารถสรุปได้ถึงข้อดี และข้อจำกัดในแต่ละกระบวนการดังตารางที่ 2.6

### 2.3.5 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการ Langmuir-Blodgett (LB)

การเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์โดยวิธีการ Langmuir-Blodgett [22,23] เป็นเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางที่เหมาะสมกับสารอินทรีย์อย่างยิ่ง ซึ่งสามารถเตรียมฟิล์มได้เป็นระดับ monolayer โดยระบบการเตรียมฟิล์มจะประกอบไปด้วยฐานรองรับที่ไม่ละลาย เพื่อให้โมเลกุลสารอินทรีย์ยึดติดน้ำบริสุทธิ์และภาชนะบรรจุวิธีการเตรียมฟิล์มคือทำการหยดสารละลายลงบนผิวน้ำโมเลกุลสารอินทรีย์จะอยู่บนผิวน้ำจากนั้นเลื่อนฐานรองรับขึ้นในชั้นตอนนี้โมเลกุลที่อยู่บนผิวน้ำจะเกาะบนฐานรองรับและเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบหนึ่งชั้น (monomolecular) เมื่อเคลื่อนฐานรองรับลงในน้ำอีกครั้งจะทำให้โมเลกุลยึดจับกันอีกหนึ่งชั้นทำซ้ำเพื่อให้ได้ฟิล์มในความหนาที่ต้องการ ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.37

### 2.3.6 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน

เป็นระบบที่อาศัยหลักการการระเหยสารด้วยความร้อน (thermal evaporate) แต่ระบบที่ใช้ในการระเหยสารอินทรีย์ดังกล่าวเป็นระบบที่ใช้แหล่งให้ความร้อนในการระเหยสารที่มีความเป็นลักษณะเฉพาะสำหรับการระเหยสารอินทรีย์ โดยเป็นหัวระเหยสารอินทรีย์โดยเฉพาะ (Knudsen vessel source) โดยที่พบทั่วไปได้จากการเตรียมฟิล์มจากวัสดุที่อยู่ในรูปผง (powder) ของสารที่เป็นสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

ตารางที่ 2.6 เทคนิคการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี

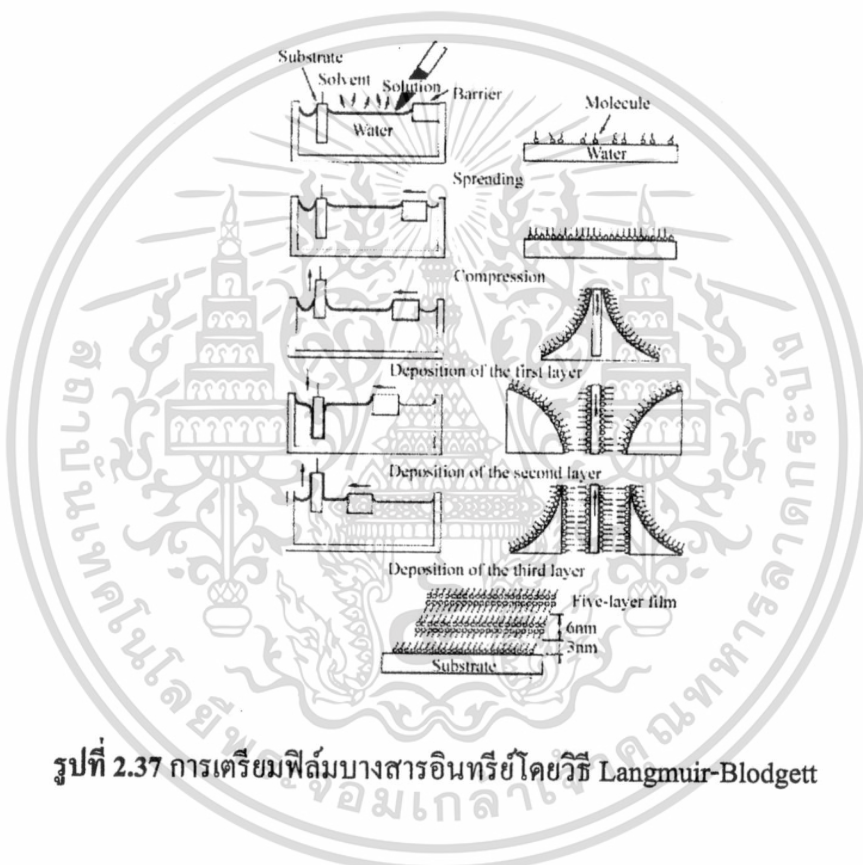
| เทคนิคการเตรียม | ความหนา       | ข้อได้เปรียบ   | ขีดจำกัด   | การประยุกต์ใช้งาน  |
|-----------------|---------------|--|--|--|
| วิธีสปีน        | 10 nm – 5 μm  | ความสม่ำเสมอของฟิล์ม, ความสามารถในการทำซ้ำ, ควบคุมความหนาได้ดีมาก, ต้นทุนต่ำ       | ฐานรองต้องมี, ความเรียบสูง, มีการสูญเสียของวัสดุตั้งต้นสูง | โฟโตริซิส, ชั้นวัสดุไดอิเล็กตริก, จอ แสดงผลแบบบาง              |
| วิธีจุ่ม        | 20 nm – 50 μm | สามารถเตรียมบนวัสดุในรูปร่างที่ซับซ้อนได้, เป็นกระบวนการที่ง่ายและสามารถทำได้      | ความหนาไม่แน่นอน, เกิดช่องว่างและเกิดโพรงขึ้นได้           | ชั้นวัสดุโพลีเมอร์ที่ทำเป็นฉนวน, ส่วนประกอบในงานอิเล็กทรอนิกส์ |
| วิธีพ่น         | 2 nm – 20 μm  | รวดเร็วและสามารถเตรียมบนวัสดุในรูปร่างที่ซับซ้อนและมีขนาดใหญ่ได้, มีประสิทธิภาพสูง | สารตั้งต้นเป็นวัสดุที่มีความหนืดต่ำ, ราคาแพง               | ฉนวนไฟฟ้า, circuit board housing                               |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

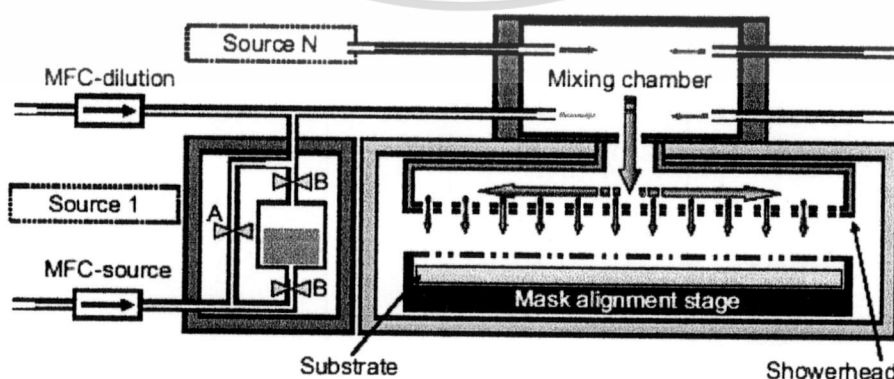
### 2.3.7 การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์

การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์ระเหยไอสารอินทรีย์ (Organic vapor phase deposition, OVPD) เป็นระบบเตรียมฟิล์มโดยวิธีการของการระเหยไอสารอินทรีย์

ที่ความดันสุญญากาศสูง ( $10^{-7}$  mbar) ไอระเหยสารอินทรีย์จะถูกพาไปยังห้องสุญญากาศด้วยก๊าซไนโตรเจน ข้อดีของระบบนี้คือแหล่งกำเนิดสารอินทรีย์มีได้หลายแหล่ง เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มขึ้นอยู่กับ อัตราการไหลของก๊าซในการพาไอระเหยสารอินทรีย์ของภายในแหล่งกำเนิดสารอินทรีย์ อุณหภูมิฐานรองรับ



รูปที่ 2.37 การเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยวิธี Langmuir-Blodgett

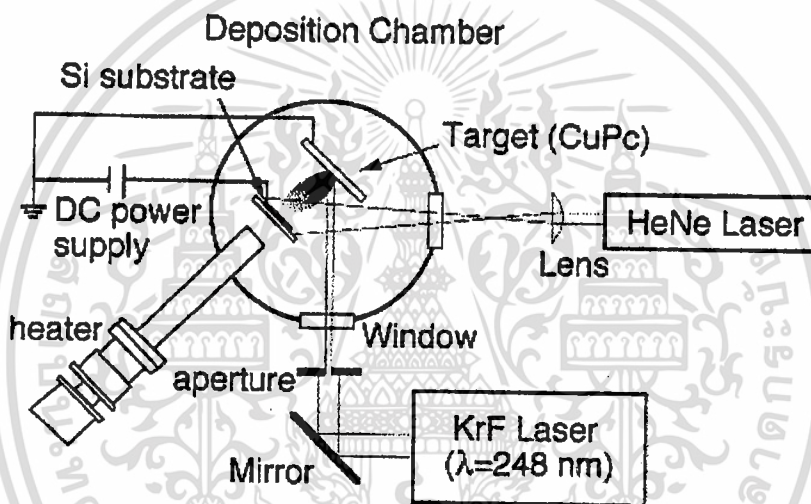


รูปที่ 2.38 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้เพื่อการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.8 การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์

เทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์ (laser ablation) เป็นการระเหยสารด้วยเลเซอร์พลังงานสูง จากรายงานการวิจัยของ E.Ina [27] และคณะ ได้ทำการระเหยสารอินทรีย์คอปเปอร์ พทาโลไซยาไนด์ด้วยเลเซอร์ชนิด KrF (ความยาวคลื่น 248 นาโนเมตร) โดยมีฮีเลียม-นีออนเลเซอร์เป็นตัวแปรในการควบคุมความเป็นผลึกของฟิล์มเพิ่มเข้าไปส่วนหนึ่งและมีการให้ความร้อนด้วยแหล่งกำเนิดความร้อนในย่าน IR เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มของระบบขึ้นอยู่กับความร้อนที่ให้แก่ฐานรองรับกำลังของแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์, การให้สนามไฟฟ้ากับฐานรองระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์จากงานวิจัยดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.39

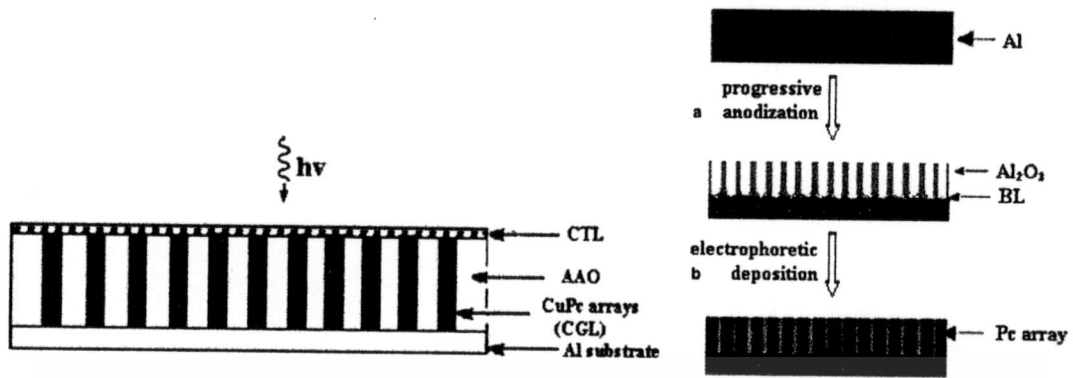


รูปที่ 2.39 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์

### 2.4 การประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

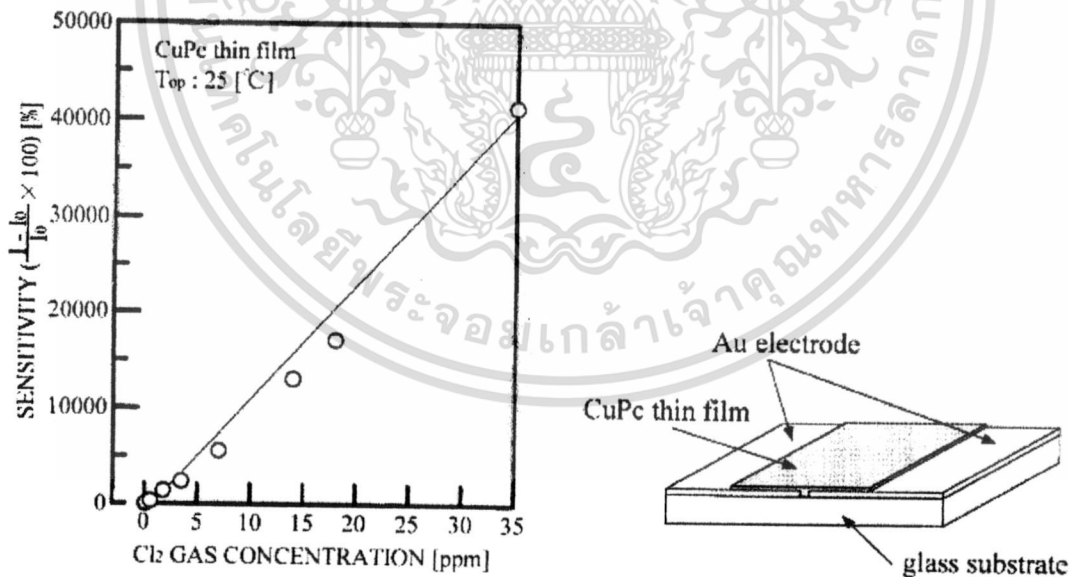
ปัจจุบันได้มีการนำสารอินทรีย์ไปเป็นส่วนหนึ่งของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งจากจุดเด่นคือ สามารถเตรียมเป็นสารกึ่งตัวนำได้ง่ายอีกทั้งยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี โดยสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ มีความคล่องตัวพาหะสูงดังนั้นจึงเหมาะที่จะเป็นส่วนหนึ่งในโครงสร้างของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ตัวอย่างงานวิจัยที่ได้มีการประยุกต์ใช้สารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์มีด้วยกันมากมายตัวอย่างเช่น Hua-Bing Xu และคณะ ได้ทำประดิษฐ์ต้นแบบอุปกรณ์แสงนำไฟฟ้า (photoconductivity device) ซึ่งได้จากการปลูกฟิล์มของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ลงบนแถวของอลูมิเนียมออกไซด์จนเกิดเป็นอะเรย์ของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ และชั้นบนเป็นชั้นของการส่งผ่านประจุ (charge transport layer) เป็นชั้นบน บวามีการนำไฟฟ้าเมื่อมีการฉายแสงลงบนตัวอุปกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.40 โครงสร้างอุปกรณ์ photoconductivity

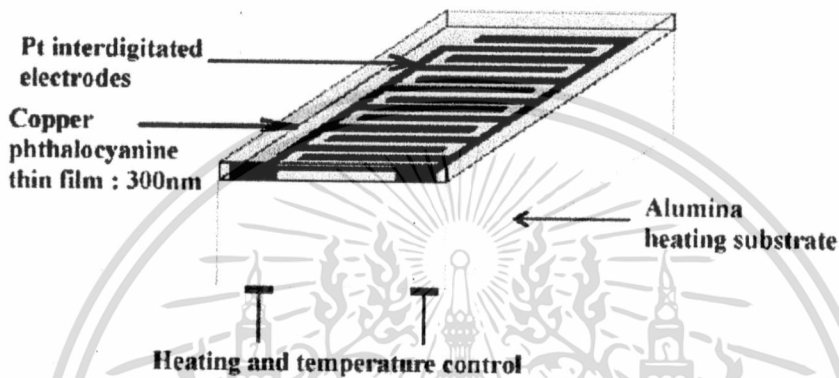
ในปี 2003 ทำการวิจัยเกี่ยวกับการนำสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์มาประยุกต์เป็นอุปกรณ์ก๊าซเซนเซอร์โดยเป็นโครงสร้างอย่างง่ายคือปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ความหนา 50 นาโนเมตรลงบนขั้วทองที่ปลูกบนฐานรองกระจกดังแสดงตามรูปที่ 2.41 และได้ทำการทดลองกับก๊าซคลอรีน (Cl<sub>2</sub>) พบว่ามีการตอบสนองทางสัญญาณที่ดีและยังมีความเสถียรภาพที่ดี [22]



รูปที่ 2.41 อุปกรณ์ก๊าซเซนเซอร์ที่สร้างจากฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

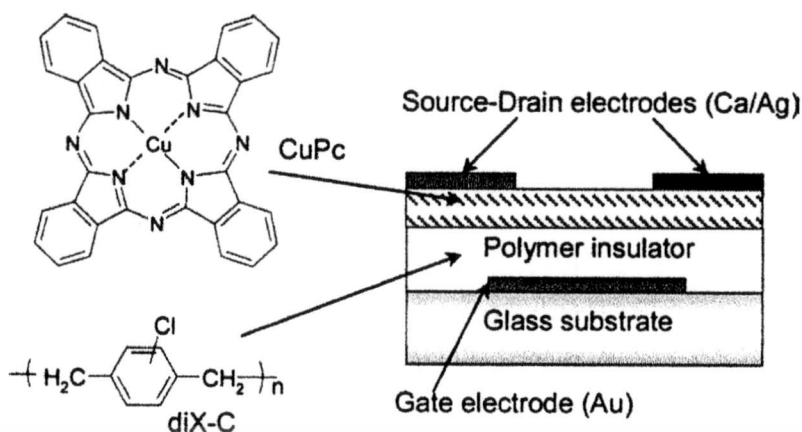
การพัฒนาแก๊สเซนเซอร์มีการพัฒนาในเรื่องของการสร้างขั้วไฟฟ้า โดยมีรูปแบบการทำขั้วเป็นแบบ Inter-digit โดยปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ความหนา 300 นาโนเมตรลงบนขั้วไฟฟ้าแบบ inter-digit จากวัสดุพลาทินัมที่ปลูกบนอลูมินา ซึ่งอลูมินานี้เองจะทำหน้าที่ให้ความร้อนเพื่อเป็นการควบคุมอุณหภูมิทั้งนี้การตอบสนองเซนเซอร์มีผลขึ้นกับปัจจัยแวดล้อมต่างๆเช่น ความชื้น เป็นต้น อุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์โดยมีขั้วไฟฟ้าแบบ inter-digit แสดงดังรูปที่ 2.42



รูปที่ 2.42 อุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์ฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์โดยมีขั้วไฟฟ้าแบบ inter-digit

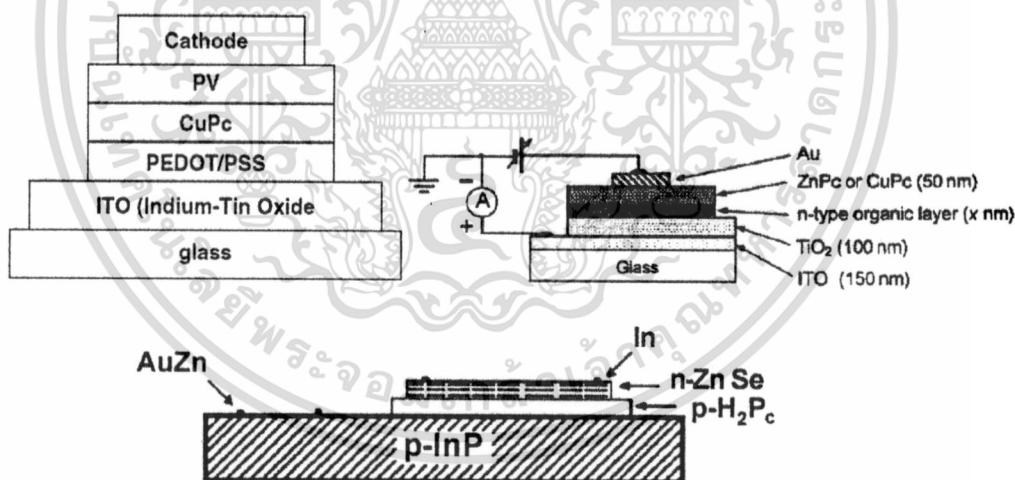
สำหรับการประยุกต์เป็นอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สารอินทรีย์ (organic transistor device)

Takeshi Yasuda และคณะ [31] ทำการวิจัยโดยนำสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เป็นส่วนหนึ่งในโครงสร้างเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของอุปกรณ์ดังกล่าว โดยในตัวโครงสร้างประกอบด้วยชั้นของพอลิเมอร์ (diX-C) ที่ปลูกบนฐานรองรับกระแสโดยมีชั้นของเกต (gate) เป็นขั้วทองทำการปลูกฟิล์มสารอินทรีย์โดยวิธีระเหยสารด้วยความร้อน ขั้วซอส (source) และเดรน (drain) ทำจากวัสดุแคลเซียม/เงิน จากโครงสร้างดังกล่าวสามารถวิเคราะห์หาค่า field-effect electron mobility ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$  และ field-effect hole mobility =  $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$



รูปที่ 2.43 โครงสร้างอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สารอินทรีย์

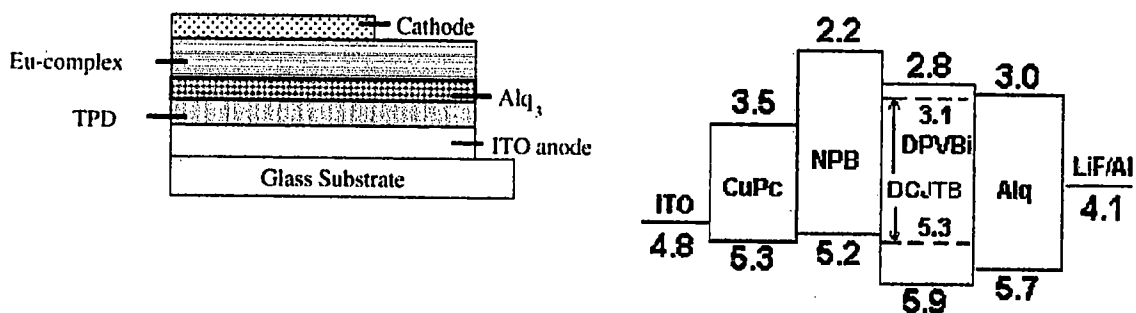
ในส่วนของอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์สารอินทรีย์ (organic solar cell device) หรืออุปกรณ์โฟโตโวลเทอิกนั้น ในงานวิจัยส่วนใหญ่ได้มีการนำสารอินทรีย์คอปเปอร์พอร์ฟทาโลไซยาไนด์เป็นชั้นโคเนอร์ในโครงสร้างอุปกรณ์ และในบางงานวิจัยได้มีการประดิษฐ์อุปกรณ์ดังกล่าวโดยใช้สารกึ่งตัวนำกลุ่ม II-VI และสารอินทรีย์คอปเปอร์พอร์ฟทาโลไซยาไนด์ ดังตัวอย่างโครงสร้างของอุปกรณ์ดังรูปที่ 2.44 [32,33,34]



รูปที่ 2.44 โครงสร้างอุปกรณ์ทรานซิสเตอร์สารอินทรีย์

นอกจากนี้ยังได้มีการประยุกต์ใช้วัสดุสารอินทรีย์คอปเปอร์พอร์ฟทาโลไซยาไนด์ในการพัฒนาอุปกรณ์เปล่งแสงสารอินทรีย์ (organic light emitting diode) โดยในการประดิษฐ์อุปกรณ์สามารถทำได้โดยการแทรกชั้นของฟิล์มบางคอปเปอร์พอร์ฟทาโลไซยาไนด์เพื่อให้เป็นชั้นของการฉีดพาหะประจุบวก ดังตัวอย่างโครงสร้างอุปกรณ์ดังรูปที่ 2.45 [35,36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.45 โครงสร้างอุปกรณ์เปล่งแสงสารอินทรีย์

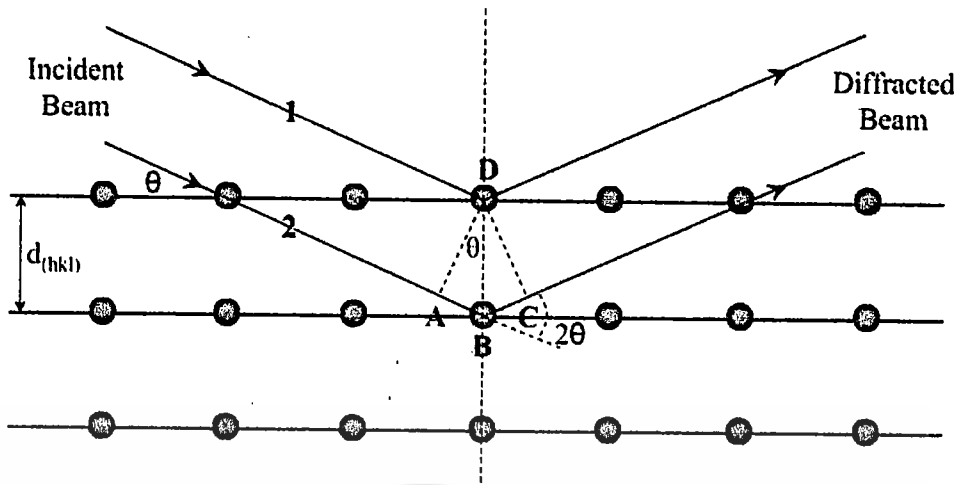
จากสมบัติของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์และการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ พบว่าสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์มีประโยชน์อย่างมากในการพัฒนาเป็นอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ และมีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาร่วมกับวัสดุสารอินทรีย์ต่อไป

## 2.5 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์และสารอินทรีย์

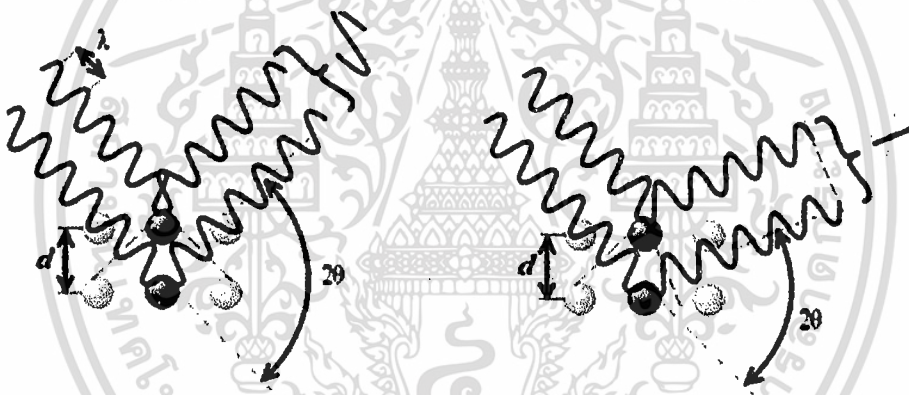
### 2.5.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง

#### 2.5.1.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นวิธีที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์ม ทำให้เราทราบว่าฟิล์มนั้นมีค่าคงที่แลตติซ (Lattice constant) เท่าใด และมีระนาบอะไรบ้างในฟิล์มรังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูงและมีความยาวคลื่นระหว่าง  $0.5-2.5 \text{ \AA}$  รังสีเอกซ์เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงมากวิ่งชนเป้าซึ่งทำด้วยโลหะหนัก เช่น ทองแดง ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิด คือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) กับ รังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-Ray) รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงคลื่น คือ เกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึก และหลังจากคลื่นผ่านโครงสร้างผลึกออกมา จะเกิดการแทรกสอด (Interference) ทั้งแบบเสริมและแบบหักล้างกัน ถ้าหากพิจารณาเฉพาะบริเวณที่รังสีเอกซ์ตกกระทบอะตอม รังสีเอกซ์จะแสดงสมบัติเชิงอนุภาค คือ กระจิงออกทุกทิศทางเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับอะตอมซึ่งเรียงตัวอยู่บนระนาบของโครงสร้างผลึกอะตอมนี้ จะทำหน้าที่กระจิงรังสีเอกซ์ ทำให้มีสภาพเหมือนกับว่ารังสีเอกซ์ที่ตกกระทบลงมามีการสะท้อน



รูปที่ 2.46 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในผลึกตามกฎของแบรกก์



รูปที่ 2.47 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบในกรณีคลื่นแทรกสอดและเสริมกัน

พิจารณารูปที่ 2.47 เมื่อมีรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก โดยระยะห่างระหว่างระนาบเป็น  $d$  จากรูป รังสีเอกซ์ตกกระทบที่จุด D และ B ทำมุม  $\theta$  กับระนาบ แล้วสะท้อนออกมาจากระนาบเป็นมุม  $\theta$  ผลต่างทางเดินของรังสีเอกซ์ทั้งสองมีค่าเท่ากับ  $AB + BC$  ซึ่งเท่ากับ  $2d\sin\theta$  โดยการแทรกสอดแบบเสริมของรังสีจะเกิดขึ้นได้เมื่อผลต่างทางเดินรังสีจะต้องมีค่าเท่ากับ  $n\lambda$  โดย  $n$  เป็นจำนวนเต็ม และ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ แสดงได้ดังสมการที่ 2.19

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.19)$$

เมื่อ  $n =$  ลำดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1,2,3...

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ (2.19) เรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยระนาบของอะตอมต่างๆ โดยการระนาบจะใช้สัญลักษณ์  $(h k l)$  ซึ่งค่า  $hkl$  เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) เป็นเลขจำนวนเต็มตั้งแต่ 0, 1, 2, ... ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์  $(h k l)$  และค่าคงที่ของโครงผลึก  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$  ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกจะมีต่างกันไปตามระบบผลึกแบบต่างๆ ในกรณีอย่างง่าย เมื่อพิจารณาผลึกที่มีโครงสร้างแบบ cubic ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึกดังนี้  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

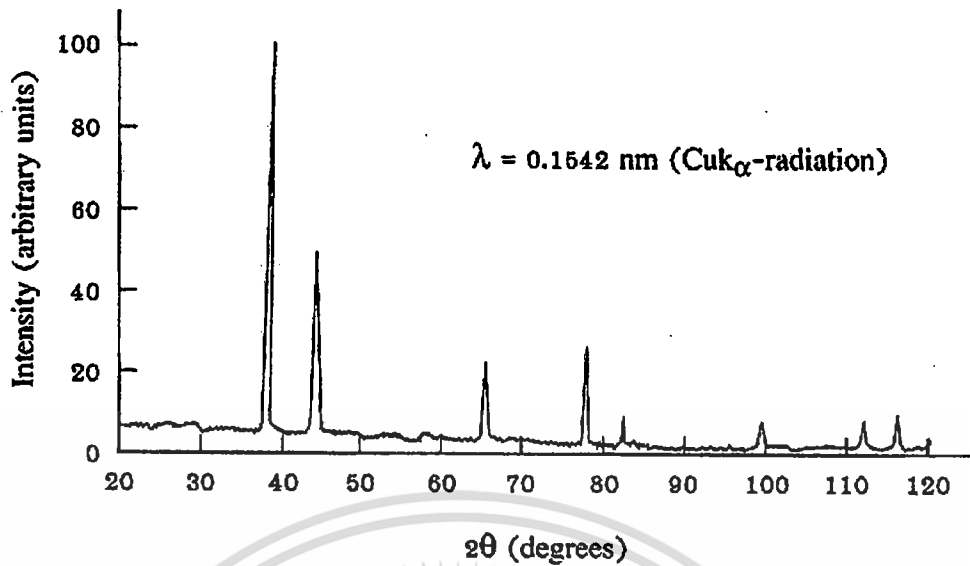
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.20)$$

จากสมการ (2.19) เมื่อ  $n = 1$  แทนใส่ในสมการ (2.20) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกดังสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.21)$$

เมื่อ  $a$  คือ ค่าคงที่แลตทิซ  
 $\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  
 $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน

ระนาบต่างๆ ในผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอกซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) มุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ เรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็น 2 เท่าของมุมสะท้อน เมื่อนำฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมาไปวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆ จะถูกตรวจหาค่าทั้งสองจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้ เรียกว่า แบบอย่างการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะสำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน เมื่อได้ข้อมูลดังกล่าวมาแล้วก็จะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.48



รูปที่ 2.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

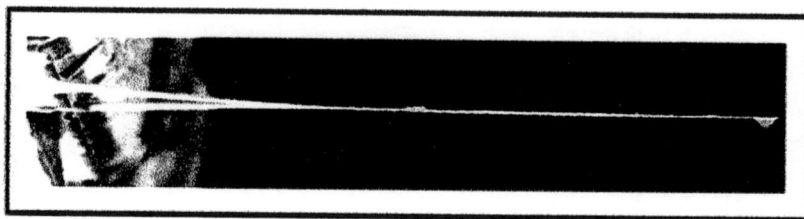
จากสมการ Sherrer's equation สามารถหาค่าขนาดของเม็ดผลึกได้ดังนี้ (Grain size)

$$D = \frac{K\lambda_x}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (2.22)$$

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

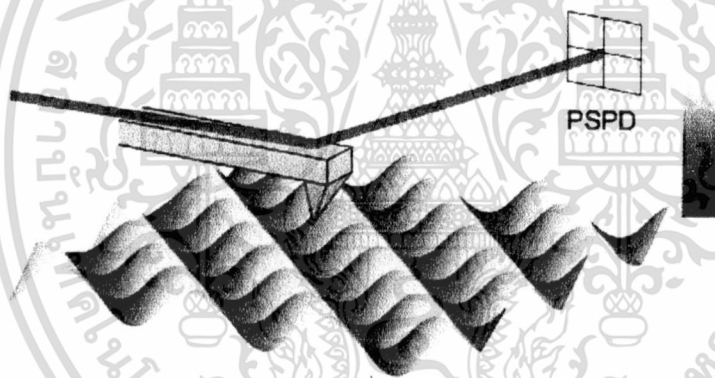
### 2.5.1.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) ได้สร้างขึ้นในปี 1986 โดย Binnig, Quate และ Gerber ซึ่งใช้หัวโพรบปลายแหลมเคลื่อนที่กวาดไปทั่วทั้งผิวหน้าของชิ้นงาน โดยที่โพรบก็คือเข็มปลายแหลมเล็กๆ ที่ติดอยู่บริเวณปลายของคาน (Cantilever) ที่สามารถโค้งงอได้ตามแรงที่เกิดขึ้นระหว่างปลายเข็มกับชิ้นงาน



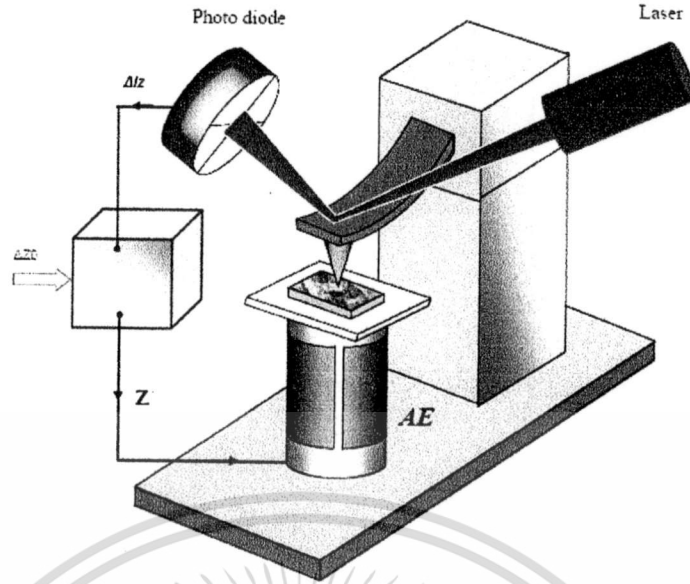
รูปที่ 2.49 คาน (Cantilever) ที่ใช้ในการวัด

ในช่วงเริ่มแรก กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมใช้การทะลุผ่านกำแพงศักย์ของอิเล็กตรอนที่ปลายคานเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคาน แต่ในปัจจุบัน กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมใช้เทคนิคทางแสงเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคานแทนดังรูปที่ 2.49 ได้แสดงให้เห็นการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ซึ่งคานสามารถโค้งงอได้ โดยแสงเลเซอร์เดินทางตกกระทบบนคานแล้วสะท้อนออกมาตกกระทบบนตัวตรวจจับทางแสงสองตัวที่อยู่ติดกัน จากนั้นทำการวัดผลต่างของสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจจับทางแสงจึงทำให้สามารถวัดการโค้งงอของคานได้



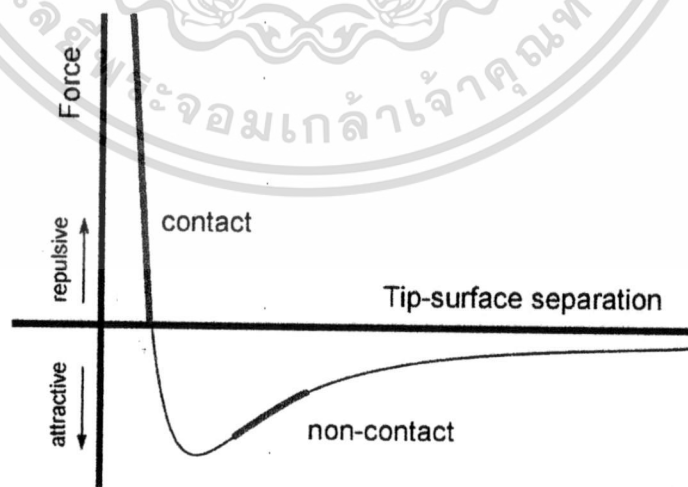
รูปที่ 2.50 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน

การเคลื่อนที่ของเข็มหรือชิ้นงานที่มีความแม่นยำสูงนั้นใช้อุปกรณ์ที่สร้างจากสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกเป็นส่วนของการเคลื่อนที่ของฐานคู่ได้จากรูปที่ 2.50 โดยการเคลื่อนที่ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงก็เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าที่เข้าไปกระตุ้น ซึ่งส่วนมากมีลักษณะเป็นทรงกระบอก ตัวควบคุมการเคลื่อนที่ที่สามารถควบคุมได้แม่นยำในระดับอังสตรอมในแนวแกน  $x$ ,  $y$  และ  $z$  โดยที่แกน  $z$  คือแนวตั้งฉากกับชิ้นงาน



รูปที่ 2.51 ระบบการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

จากการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม สามารถทำงานได้ในสองโหมดหลัก คือ การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับ และ การทำงานแบบไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ โดย การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับนั้นจะกำหนดให้ปิเอโซเป็นตัวควบคุมการเคลื่อนที่ของ ชีงงาน (หรือ เข็ม) สามารถเคลื่อนที่ขึ้นและลงได้โดย รักษาระยะห่างระหว่างเข็มกับชีงงานมี ค่าคงที่ส่งผลให้แรงระหว่างเข็มกับชีงงานมีค่าคงที่ด้วย ซึ่ง โหมดนี้เรียกว่า โหมดแรงคงที่ (Constant force) ทำให้สามารถแสดงให้เห็นภาพลักษณะพื้นผิวของชีงงานที่น่าเชื่อถือได้



รูปที่ 2.52 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนการทำงานแบบที่สอง ไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ เป็นโหมดที่ควบคุมให้การเคลื่อนที่ในตำแหน่งแนวแกน z คงที่ และวัดการโค้งงอของคาน ซึ่งโหมดนี้มีประโยชน์สำหรับชิ้นงานที่มีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบมากที่ความละเอียดสูง

การวัดเพื่อให้ได้ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมนั้น สามารถทำได้หลายวิธีด้วยการใช้อันตรกิริยาที่แตกที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับชิ้นงานต่าง ซึ่งอันตรกิริยาที่ใช้วัดหลักๆมีอยู่ด้วยกันสามวิธี คือ โหมดสัมผัส (contact mode), โหมดสัมผัสแบบสั้น (tapping mode) และ โหมดไม่สัมผัส (non-contact mode)

โหมดสัมผัส คือ เป็นวิธีการวัดพื้นฐานที่ใช้กันทั่วไปของ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ซึ่งเข็มและชิ้นงานมีระยะใกล้กันมากขณะที่ลากเข็มผ่านชิ้นงาน โดยการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่าง โมเลกุลเกิดขึ้น บริเวณที่เกิดแรงผลักระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่าง โมเลกุลเกิดขึ้น บริเวณที่เกิดแรงผลักระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่าง โมเลกุลเกิดขึ้น บริเวณที่เกิดแรงผลักระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่าง โมเลกุลเกิดขึ้น

โหมดสัมผัสแบบสั้นเป็นโหมดการทำงานพื้นฐานอีกชนิดหนึ่งที่ใช้กับกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ทั่วไป ขณะทำงานคานจะเกิดการสั่นด้วยความถี่ที่เหมาะสมและมีตำแหน่งอยู่เหนือพื้นผิวของชิ้นงาน ด้วยการสัมผัสพื้นผิวชิ้นแบบสั้นนี้ทำให้แรงเสียดทานมีค่าน้อยมาก แต่การสัมผัสระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นยังอยู่ในช่วงที่เกิดการผลักระหว่างโมเลกุล เนื่องจากว่าการสัมผัสระหว่างเข็มกับชิ้นงานเกิดขึ้น ในช่วงระยะเวลาสั้นๆ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้แรงตามแนวพื้นผิวลดลงขณะที่เข็มลากผ่านพื้นผิวชิ้นงาน เมื่อชิ้นงานมีความอ่อนมาก การวัดด้วยโหมดสัมผัสแบบสั้นจึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่าการวัดด้วยโหมดสัมผัส

โหมดไม่สัมผัส เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการสร้างภาพของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ได้ ซึ่งคานต้องอยู่เหนือพื้นผิวของชิ้นงาน โดยที่ระยะห่างระหว่างเข็มกับชิ้นงานต้องไม่ห่างเกินกว่าขอบเขตของแรงผลักระหว่าง โมเลกุล โหมดการทำงานนี้สร้างขึ้นได้ยากภายใต้สภาวะปกติ ซึ่งสามารถใช้วัดสิ่งเจือปนที่อยู่บนพื้นผิวได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิว

สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างสามารถทำได้โดยการลากเส้นผ่านจุดที่สนใจบนภาพที่ได้จาก กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ซึ่งทำให้ได้ลักษณะโครงร่างของเส้นที่บอกถึงความลึก ความสูงของพื้นผิว และเราจะใช้ค่าความขรุขระ Root mean square ( $R_{rms}$ ) เพื่อเป็นค่าที่บอกสภาพความขรุขระของบริเวณพื้นผิวดังกล่าวได้เป็น

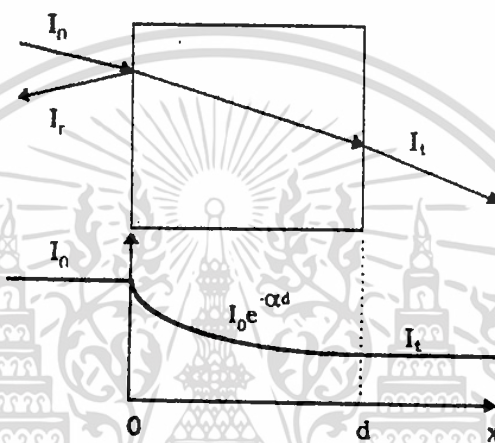
$$R_{rms} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2\right)} \quad (2.23)$$

เมื่อ  $N$  คือจำนวนจุด  $h_i$  คือค่าข้อมูลความสูงของแต่ละจุดและ  $\bar{h}$  คือค่าความสูงเฉลี่ย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางด้วยระบบยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี

การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิล (UV-Vis) สเปกโทรสโกปี มาใช้ในการวิเคราะห์สารเริ่มเมื่อประมาณปี ค.ศ. 1930 ซึ่งนับเป็นสเปกโทรสโกปีแบบดูดซับชนิดแรก ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ในช่วงของยูวีอยู่ระหว่าง 190 -400 นาโนเมตร และขยายไปถึงช่วงของวิสิเบิล (VIS) จะอยู่ระหว่าง 380-800 นาโนเมตร โดยหลักการการทะลุผ่านของแสงก็คือเมื่อแสงเดินทางไปตามทกกระทบวัสดุ แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิววัสดุและจะมีแสงบางส่วนเดินทางเข้าไปข้างในวัสดุ แสงบางส่วนดังกล่าวจะถูกดูดกลืนและจะมีบางส่วนที่ทะลุออกมา ดังรูปที่ 2.53



รูปที่ 2.53 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลางเมื่อ

$I_0$  คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบผิววัสดุ

$I_r$  คือ ความเข้มแสงที่สะท้อนจากผิววัสดุ

$I_t$  คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านผิววัสดุ

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

สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.24)$$

ดังนั้นความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่ตัวกลางมีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0 \quad (2.25)$$

จากนั้นเมื่อแสงเดินทางเข้าไปในวัสดุแสงจะถูกดูดกลืน จากรูปจะเห็นว่าแสงจะมีค่าความเข้มแสงลดลงแบบเอกซ์โปเนนเชียลตามระยะทาง  $d$

ในกรณีที่มีการสะท้อนที่ผิวด้านหลัง ความเข้มของแสงที่ทะลุผ่านออกด้านหลังของวัสดุคือ

$$I_t = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.26)$$

สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.27)$$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{T}{(1 - R)^2} \right] \quad (2.28)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} (-\ln T) = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (2.29)$$

ในการศึกษาสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์นั้น โดยระดับพลังงานในแต่ละช่วง มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงภายในของโมเลกุลที่มีสภาวะการเร้าต่างๆกันของการวัด โดยที่ช่วงของรังสีแกมมา ( $\gamma$ -ray) และรังสีเอกซ์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการแตกของพันธะซึ่งนำไปสู่รายละเอียดของการวิเคราะห์โครงสร้างของสารได้ช่วงของ รังสีไกลอินฟราเรด (far infrared) คาบเกี่ยวกับไมโครเวฟมีผลต่อการเร้าให้เกิดการหมุนหรือการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

ระดับพลังงานในช่วงของอัลตราไวโอเลตจะทำให้อิเล็กตรอนที่เกิดพันธะเกิดสภาวะเร้าสู่ระดับออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงขึ้น ซึ่งจะสามารถบอกลักษณะของโมเลกุล ของสารประกอบอินทรีย์บางอย่างได้เช่น มีพันธะคู่ที่คอนจูเกต (conjugated double bond) เนื่องจากผลจากการเคลื่อนที่ย้ายของอิเล็กตรอน (electron delocalization) เป็นผลให้ช่องว่างของระดับพลังงานระหว่าง HOMO และ LUMO ลดลง ซึ่งหมายถึงพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นการเร้าของอิเล็กตรอนก็จะน้อยลงด้วย การดูดซับพลังงานของโมเลกุลประเภทนี้จึงอยู่ที่ความถี่ต่ำลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการดูดกลืนแสงช่วงยูวี ปริมาณแสงที่พอเหมาะทำให้เกิดการเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation) จากสถานะพื้น (ground state) ไปสู่สถานะเร้า (excited state) กล่าวคืออิเล็กตรอนจากระดับที่มีพลังงานต่ำจะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงาน ( $\Delta E$ ) ระหว่างสถานะเร้ากับสถานะพื้น

ในการเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมา ( $\sigma$ -bond) จะใช้พลังงานสูงกว่า (ความยาวคลื่นสั้นกว่า) ในพันธะไพ ( $\pi$ -Bond) เนื่องจากช่วงพลังงานระหว่างออร์บิทัลที่ไม่ก่อพันธะ (nonbonding) กับออร์บิทัลก่อพันธะ (bonding) ของพันธะซิกมากว่าในพันธะพาย

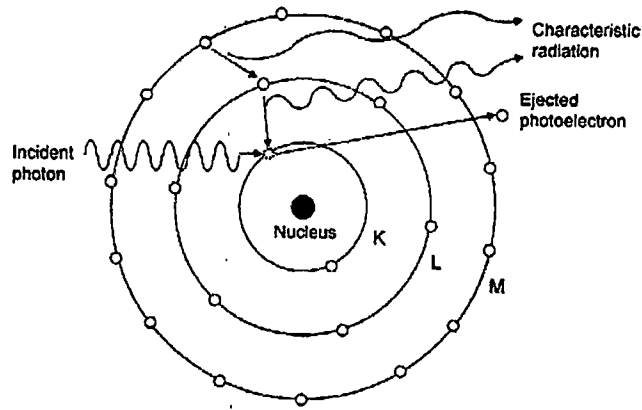
โมเลกุลที่ถูกดูดกลืนแสงยูวี ช่วงความยาวคลื่นต่ำประมาณ 150 นาโนเมตร ลงมามักจะประกอบด้วยพันธะซิกมาเนื่องจากเป็นพลังงานที่สามารถเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาได้ แต่เนื่องจากช่วงของความยาวคลื่นที่ใช้มักอยู่ที่ประมาณ 200 -400 นาโนเมตร สำหรับยูวี และช่วง 200 -800 nm สำหรับยูวี-วิสิเบิล ดังนั้นโมเลกุลส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับยูวีสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มักจะมีสารประกอบที่มีพันธะพาย

ตารางที่ 2.7 แสดงค่าของความยาวคลื่น, พลังงาน และชนิดของการกระตุ้น

| Spectral Region | Wavelength   | Energy                    | Energy       | Type of Excitation                 |
|-----------------|--------------|---------------------------|--------------|------------------------------------|
|                 | Length(nm)   | Range( $\text{cm}^{-1}$ ) | Range(eV)    |                                    |
| Vacuum-UV       | 10-180       | $1 \times 10^6$ -55,600   | 124-6.89     | Electronic                         |
| UV              | 200-400      | 55,600-25,000             | 6.89-3.10    | Electronic                         |
| Visible         | 400-750      | 25,500-13,300             | 3.10-1.65    | Electronic                         |
| Near IR         | 750-2,500    | 13,300-4,000              | 1.65-0.496   | Electronic, Vibrational, overtones |
| IR              | 2,500-25,000 | 4,000-40,000              | 0.496-0.0496 | Vibrations, Phonons                |

### 2.5.3 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี

เอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) ดังแสดงในรูปที่ 2.54 ซึ่งอิเล็กตรอนที่ได้รับอิสระด้วยวิธีการแบบนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ไม่ว่าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นจะเป็นแสงที่มองเห็น รังสี UV หรือรังสีเอ็กซ์ก็ตาม



รูปที่ 2.54 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบโครงสร้างทางเคมี ประเภทพันธะทางเคมีและสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปเมื่อได้รับพลังงานความร้อน สารเคมี ลำโพงอินฟราเรด หรือรังสี UV เป็นต้น

เทคนิค XPS ใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลายชนิดทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม, เซมิคอนดักเตอร์, พอลิเมอร์, แก้ว, เซรามิก, สี, สารเคลือบ, กระจก, หมึก, ไม้, เครื่องสำอาง, พลาสติก, ฟิล์ม, กระจก ฯลฯ จึงมีอุตสาหกรรมหลายประเภทที่ต้องอาศัยเครื่อง XPS เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์, แบตเตอรี่, สารเคมี, คอมพิวเตอร์, เครื่องสำอาง, ไม้, โครโมอิเล็กทริก, สิ่งทอ, อาหาร, แก้ว, กาว, น้ำมันหล่อลื่น, หลอดไฟฟ้า, บรรจุภัณฑ์, กระจก, ไม้, พอลิเมอร์, พลาสติก, สิ่งพิมพ์, โลหะ ฯลฯ

การที่ XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางเคมีจึงเป็นอีกตัวอย่างที่ชัดเจนที่แสดงถึงคุณภาพการของวิชาฟิสิกส์และนักฟิสิกส์ที่มีต่อวงการอื่นๆ เพราะการถือกำเนิดขึ้นของเครื่องมือวิเคราะห์นี้เป็นผลมาจากองค์ความรู้ที่ช่วยสะสมขึ้นมาจากนักฟิสิกส์หลายรุ่นซึ่งลำดับโดยย่อได้ดังต่อไปนี้ Hertz พบปรากฏการณ์ที่ต่อมาเรียกว่า Photoelectric effect เป็นครั้งแรกจากการทดลองในปี ค.ศ. - 1887 ต่อมา J.J. Thomson ค้นพบอนุภาคอิเล็กตรอนในปี ค.ศ. 1897 ปี ค.ศ. 1900 เป็นปีกำเนิดของทฤษฎีควอนตัมโดย Planck เป็นคนต้นคิดนับจากปี ค.ศ. 1900 ทฤษฎีอะตอมสมัยใหม่ได้รับการพัฒนาขึ้นอย่างมากโดยมันสมองของนักฟิสิกส์หลายคนในปี ค.ศ. 1905 Einstein สามารถอธิบายปรากฏการณ์ Photoelectric effect ได้ในปี ค.ศ. 1914 v. Robinson กับ Rawlinson ทดลองใช้รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากทองแต่ในที่สุดไม่ได้พัฒนาต่อเพราะติดปัญหาเรื่องวิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนให้แม่นยำ

ภายหลังสงครามโลกครั้งที่ 2 Kai Siegbahn และคณะที่มหาวิทยาลัยอุฟฟาล่าประเทศสวีเดน ได้พัฒนาต่อยอดเทคนิค XPS ให้ก้าวหน้าขึ้นอีกมากในปี ค.ศ. 1954 ซีกบาร์นและคณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประสบความสำเร็จในการแสดงสเปกตรัม XPS ความคมชัดสูงของ NaCl ตอนนั้นซีกบาร์นตั้งชื่อให้เทคนิคนี้ว่า ESCA ซึ่งย่อมาจากคำว่า Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ในปี ค.ศ.1967 ซีกบาร์นได้เผยแพร่ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคนี้อย่างละเอียดและลึกซึ้งนับแต่นั้นมาโลกก็ได้ประจักษ์ถึงศักยภาพที่น่าสนใจของเทคนิค ESCA หรือที่ต่อมานิยมเรียกกันมากกว่าเทคนิค XPS ในปี ค.ศ.1969 Hewlett-Packard ของอเมริการ่วมกับซีกบาร์นผลิตเครื่อง XPS ออกสู่ตลาดซีกบาร์นได้รับรางวัลโนเบลฟิสิกส์จากผลงานนี้เมื่อปีค.ศ.1981

แผนภาพสรุปการทำงานของเครื่อง XPS แสดงดังรูปที่ 2.58 จุดเริ่มต้นคือการยิงรังสีเอ็กซ์ไปยังวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์นี้จะทราบค่าพลังงานที่แน่นอนเพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะเบาเช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอ็กซ์ที่พลังงาน 1,486.6 eV แต่ถ้าเป็นธาตุแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1,253.6 eV รังสีเอ็กซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในประเภทที่เรียกว่า Soft X-ray (โฟตอนมีพลังงานในช่วง 200-2,000 eV) ส่วนรังสีเอ็กซ์ที่ใช้กันในโรงพยาบาลต่างๆเรียกว่า Hard X-ray ซึ่งมีพลังงาน 10,000 eV ผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะหนักจำพวกทังสเตนดังนั้นรังสีเอ็กซ์จึงมีพลังงานสูงไม่เหมาะในการนำมาใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง

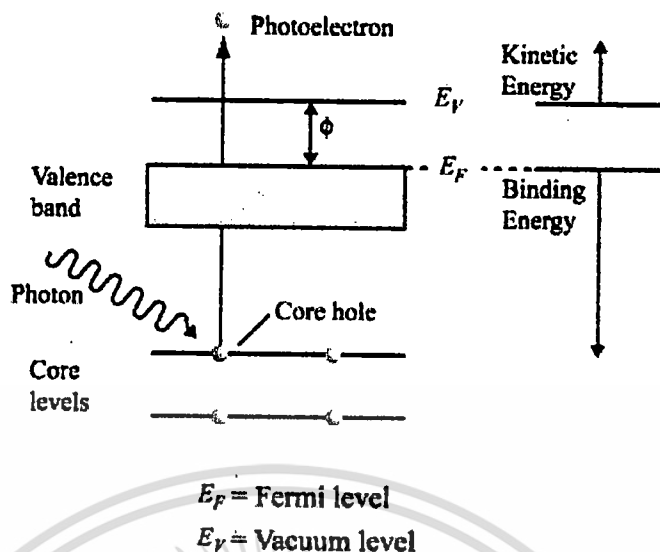


รูปที่ 2.55 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS

รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ใกล้นิวเคลียส (Core level) หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 2.55 ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการดังนี้

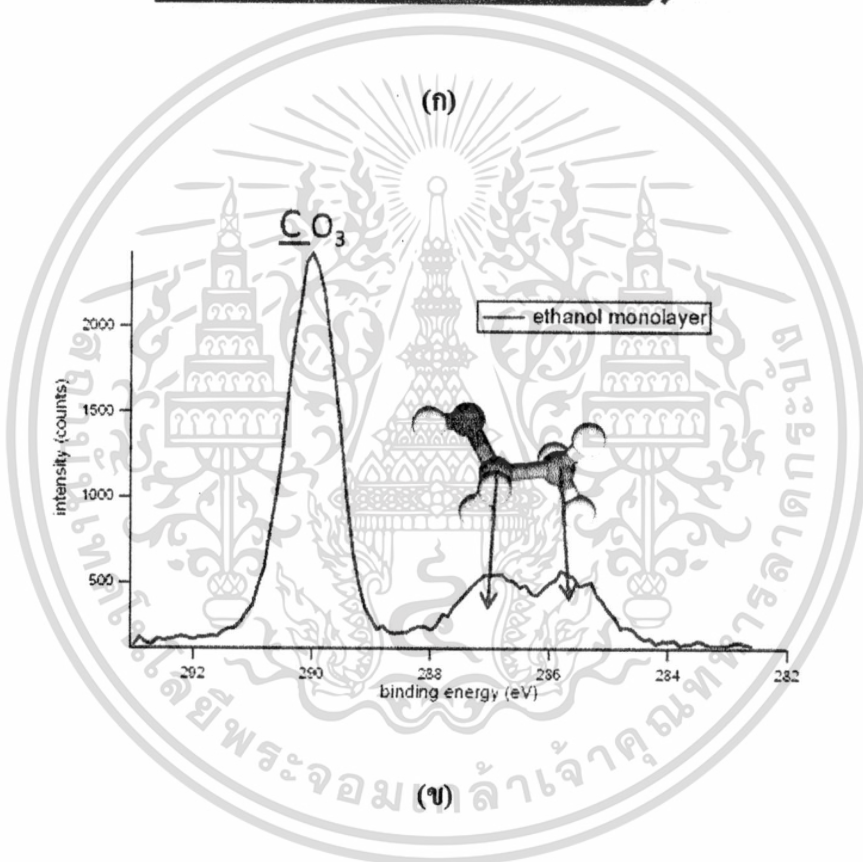
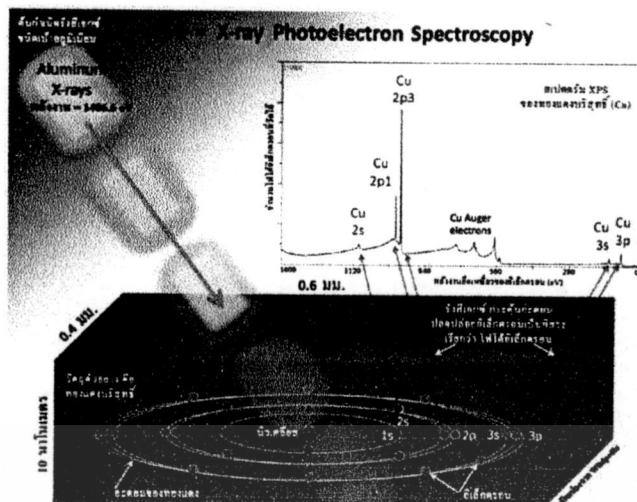
$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.30)$$

|        |        |   |  |
|--------|--------|---|--|
| โดยที่ | $E_K$  | = | พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน           |
|        | $h\nu$ | = | พลังงานของรังสีเอ็กซ์                  |
|        | $E_B$  | = | พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร |
|        | $\phi$ | = | ค่า Work function                      |



รูปที่ 2.56 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels

จากรูปที่ 2.56 โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็กๆตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอนด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้าความยาวของชุดเลนส์นี้ประมาณ 50 เซนติเมตรระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอนประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนานรูปครึ่งวงกลมต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตรจนถึงแผงหัววัดวิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้สามารถอ่านค่าพลังงานค่าน้อยๆที่มากกระทบหัววัดและสามารถจำแนกค่าของพลังงานที่เกิดขึ้นได้ค่าพลังงานอยู่ในช่วง 0.25-0.5eV คำนึงจากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้และจากพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าแน่นอนรวมทั้งพิจารณาจากสมการที่ 2.30 ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใดจากนั้นนำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไรรวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยใช้ฐานข้อมูลของทุกธาตุที่มีผู้ทำการศึกษาไว้ก่อนแล้ว [91] มาช่วยวิเคราะห์



รูปที่ 2.57 (ก) แสดงตำแหน่งพีกต่างๆของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของเอทานอล

รูปที่ 2.57ก เป็นตัวอย่างของการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ ตำแหน่งของพีก (Peak) ต่างๆในสเปกตรัม XPS เกิดมาจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัว จัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดงดังนี้  $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 3d^{10}, 4S^1$  โดยมีค่าของพลังงานยึดเหนี่ยวที่นักฟิสิกส์หาไว้แล้วดังตารางที่ 2.8 [91]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.8 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง

| ชื่อวงโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง | พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร (eV) |      |
|------------------------------|---|------|
| ระดับ K                      | 1s <sub>1/2</sub>                           | 8981 |
|                              | 2s <sub>1/2</sub>                           | 1099 |
| ระดับ L                      | 2p <sub>1/2</sub>                           | 953  |
|                              | 2p <sub>3/2</sub>                           | 933  |
|                              | 3s <sub>1/2</sub>                           | 122  |
| ระดับ M                      | 3p <sub>1/2</sub>                           | 77   |
|                              | 3p <sub>3/2</sub>                           | 75   |

ในรูปที่ 2.57ก จะเห็นว่ามีการเกิดของไอเจ็อิเล็กตรอน (Auger electron) ปะปนอยู่ด้วย ไอเจ็อิเล็กตรอนจะเกิดออกมาจากอะตอมเช่นเดียวกับโฟโตอิเล็กตรอนแต่ที่แตกต่างกันก็คือกลไกของการถือกำเนิดดังจะเห็นได้จากรูปที่ 2.57 ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Auger effect เพื่อเป็นเกียรติแก่นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสที่ชื่อว่า Pierre Auger ที่ค้นพบปรากฏการณ์นี้ในปี ค.ศ.1923 ซึ่งต่อมาได้รับการพัฒนาไปเป็นเทคนิควิเคราะห์ผิววัสดุเช่นกัน เรียกว่า Auger Electron Spectroscopy (AES) เทคนิค XPS และ AES มีความคล้ายคลึงกันมาก ในปัจจุบันจึงสามารถหาได้ในเครื่องเดียวกัน โดยเพียงแค่เพิ่มอุปกรณ์เฉพาะอีกบางอย่าง เช่น เทคนิค XPS ใช้รังสีเอ็กซ์เป็นตัวกระตุ้นดังกล่าวมาแล้ว แต่เทคนิค AES นิยมใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นตัวกระตุ้น

อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมหนึ่งไปมีพันธะกับอะตอมแปลกปลอมชนิดอื่น ตำแหน่งและลักษณะของพิกในสเปกตรัม XPS จะเปลี่ยนไปจากเดิม อาจกล่าวได้ว่าเพราะสถานะแวดล้อมของอะตอมดังกล่าวเปลี่ยนไป เมื่อวิเคราะห์ตรงนี้ให้ละเอียด ทำให้รู้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลหรือชนิดพันธะทางเคมีใหม่ได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.57ข ซึ่งเป็นสเปกตรัม XPS ของ โพลิสไตรีน (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> ที่ถูกกระตุ้นมาก่อนด้วยพลาสมาของก๊าซออกซิเจน และโพลิสไตรีนก่อนมีการกระตุ้นด้วยพลาสมาดังกล่าวนี้จะประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนเพียงสองชนิดเท่านั้น แต่หลังจากการกระตุ้นด้วยพลาสมาพบว่าสารประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไป โดยสามารถพิจารณาได้จากพิก C 1s ซึ่งพบว่ามีลักษณะเปลี่ยนไป เนื่องจากมีพันธะเคมีระหว่างคาร์บอนกับอะตอมอื่นๆเกิดขึ้นหลายแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.57ข เทคนิค XPS ไม่เหมาะที่จะใช้วิเคราะห์วัสดุที่ระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร (โดยไม่ทำลายนวตูดที่นำมาวิเคราะห์) เพราะไม่เช่นนั้นส่วนของโฟโตอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจนในระหว่างทางมากเกินไปที่จะหลุดออกมาจากผิวของวัสดุได้ ถ้าต้องการวิเคราะห์ที่ระดับลึกกว่านี้คือสนใจข้อมูลเชิงลึกด้วย (Depth profiling)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก็จำเป็นต้องใช้วิธีลอกผิวออกเป็นชั้นๆ ด้วยลำไอออนอาร์กอน เรียกว่าเทคนิค Ion sputtering อีกประการหนึ่งเทคนิค XPS ไม่อาจใช้วิเคราะห์อะตอมไฮโดรเจนและฮีเลียมได้เพราะวงโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสลึกมากเกินไป (รัศมีเท่ากับ 0.79 และ 0.54 อังสตรอมสำหรับอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมฮีเลียมตามลำดับ)

## 2.5.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

### 2.5.4.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ

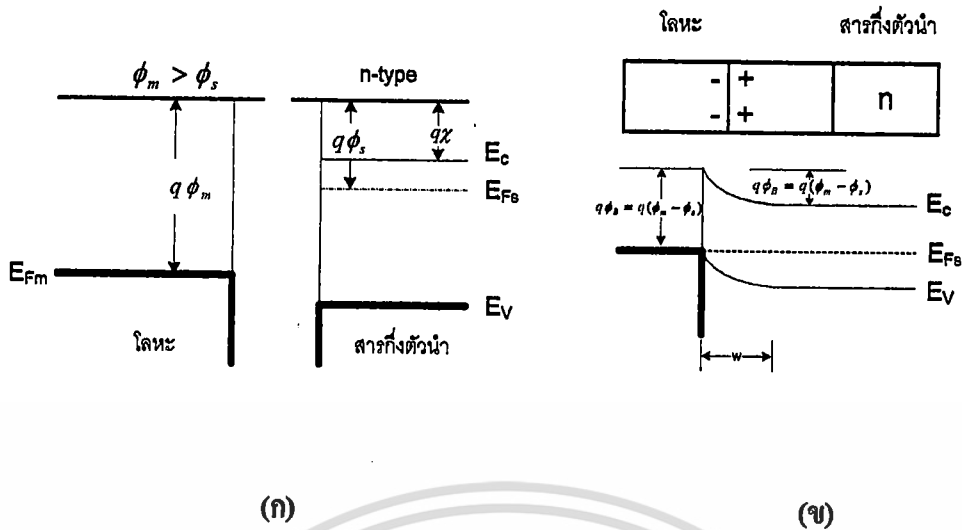
ปรากฏการณ์การไหลทางเดียว (Rectify) ของกระแสไฟฟ้าผ่านรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ (Metal-semiconductor junction) เริ่มมีการศึกษาดังแต่ปี ค.ศ. 1904 โดยเฉพาะตัวกรองกระแสชนิดรอยต่อแบบจุด (Point contact rectifier) เป็นไดโอดที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในสมัยก่อน ซึ่งในขณะนั้นทฤษฎีการนำไฟฟ้ายังไม่เป็นที่รู้จักแพร่หลาย ต่อมาในปี ค.ศ. 1938 Schottky ได้เสนอแนวคิดว่า การไหลทางเดียวของกระแสที่เกิดจากกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเรียกว่า รอยต่อชอตต์กี (Schottky barrier contact) ส่วนในกรณีของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำที่ไม่มีปรากฏการณ์การไหลทางเดียวและมีค่าความต้านทานของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับความต้านทานของเนื้อสารเรียกว่า รอยต่อโอห์มมิก

ซึ่งในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ จะมีการใช้ทั้งรอยต่อแบบชอตต์กีและรอยต่อแบบโอห์มมิก

### 2.5.4.2 รอยต่อแบบชอตต์กี

ถ้าหากว่าประจุลบถูกนำมาใกล้ผิวของโลหะซึ่งในโลหะจะเกิดประจุบวกซึ่งถูกเหนี่ยวนำขึ้น เมื่อแรงนี้รวมเข้ากับสนามไฟฟ้าซึ่งถูกใส่เข้ามา จะทำให้ค่าประสิทธิผลของฟังก์ชันงาน (Work-function) ลดต่ำลงการที่กำแพงศักย์ลดต่ำลงเช่นนี้เราเรียกว่าปรากฏการณ์ชอตต์กี (Schottky effect) แต่ผิวสัมผัสแบบเรียงกระแสมีถูกเรียกว่าชอตต์กีไดโอด (Schottky barrier diode)

เมื่อโลหะซึ่งมีฟังก์ชันงานเท่ากับ  $\phi_m$  ถูกนำมาสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำซึ่งมีฟังก์ชันงาน  $\phi_s$  การเคลื่อนย้ายประจุจะเกิดขึ้นจนกระทั่งระดับเฟอร์มิในสารทั้งสองเรียงตัวกันเป็นเส้นตรงที่สภาวะสมดุลตามรูปที่ 2.58 ตัวอย่างเช่นเมื่อ  $\phi_m > \phi_s$  ในขณะเริ่มแรกระดับเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำจะอยู่สูงกว่าในโลหะเพื่อให้ระดับเฟอร์มิทั้งสองอยู่ในแนวเดียวกันศักย์ไฟฟ้าสถิตในสารกึ่งตัวนำต้องถูกยกขึ้นทำให้พลังงานอิเล็กตรอนลดลงเมื่อเทียบกับของโลหะในสารกึ่งตัวนำแบบเอ็น (n-type) แสดงดังรูปที่ 2.58 จะเกิดย่านปลอดพาหะ  $W$  ขึ้นใกล้ๆ กับรอยต่อ ประจุบวกซึ่งเกิดจากอ็อนแบบผู้ให้ภายใน  $W$  จะเท่ากับประจุลบภายในโลหะสนามไฟฟ้าและการโค้งงอของแถบพลังงานภายใน  $W$  จะคล้ายๆ กับในรอยต่อพี-เอ็น (pn-junction)



รูปที่ 2.58 แสดงรอยต่อแบบขอตึกซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า

(ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน

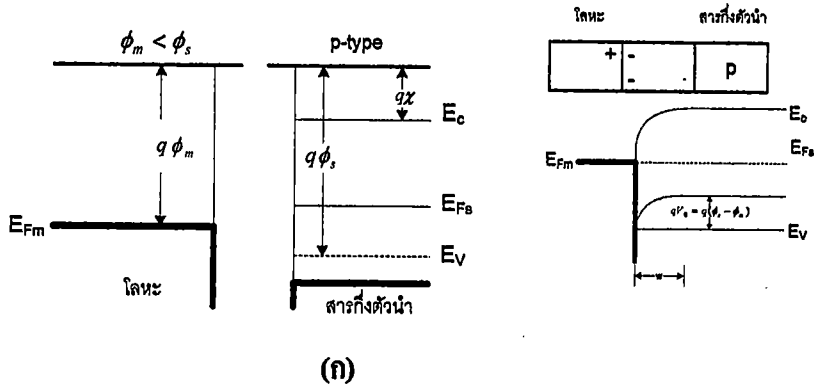
(ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

ศักย์ไฟฟ้า  $V_0$  บริเวณผิวสัมผัสที่สภาวะสมดุลจะมีค่าเท่ากับผลต่างของฟังก์ชันงานของโลหะกับสารกึ่งตัวนำซึ่งจะทำหน้าที่หยุดการแพร่ของอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ในสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ความสูงของกำแพงศักย์  $\phi_b$  ซึ่งกั้นการหนีอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังแถบการนำในสารกึ่งตัวนำมีค่าเท่ากับ  $\phi_m - \chi$  เมื่อ  $\chi$  เรียกว่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี (Electron affinity) หมายถึงระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนใช้ในการย้ายอิเล็กตรอนจากบริเวณขอบล่างของแถบการนำไปยังระดับสุญญากาศ ค่า  $\chi$  อาจถูกเพิ่มหรือลดได้โดยการไบอัสย้อนหรือไบอัสตาม

รูปที่ 2.59 แสดงรอยต่อขอตึกแบบเรียบบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ซึ่งมี  $\phi_m < \phi_s$  ในกรณีนี้เพื่อให้เกิดการเรียงตัวของระดับเฟอร์มิ จะต้องมีการประจุบวกในด้านโลหะและประจุลบในด้านสารกึ่งตัวนำที่บริเวณรอยต่อ ประจุลบจะเกิดจากอ็อนแบบผู้รับในสารกึ่งตัวนำชนิดพี กำแพงศักย์ไฟฟ้า  $V_0$  ที่ด้านทานการแพร่ซึมของโฮลจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะมีค่าเท่ากับ  $\phi_s - \phi_m$  ค่า  $V_0$  นี้จะลดลงหรือเพิ่มขึ้นก็ได้เนื่องจากการไบอัส

เมื่อไบอัสตามถูกใช้กับผิวสัมผัสแบบขอตึก ศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณผิวสัมผัสจะมีค่าลดลงจาก  $V_0$  เป็น  $V_0 - V$  ดังรูปที่ 2.67 ผลลัพธ์ก็คือ อิเล็กตรอนในแถบนำของสารกึ่งตัวนำสามารถแพร่ซึมข้ามย่านปลอดพาหะเข้าไปในโลหะได้ ซึ่งทำให้เกิดกระแสไบอัสตาม (จากโลหะสู่สารกึ่งตัวนำ) ข้ามรอยต่อ ในทางตรงกันข้ามไบอัสย้อนจะเพิ่มขนาดของกำแพงศักย์เป็น  $V_0 + V_R$  และอิเล็กตรอนที่ข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะจะมีปริมาณน้อยจนตัดทิ้งไปได้

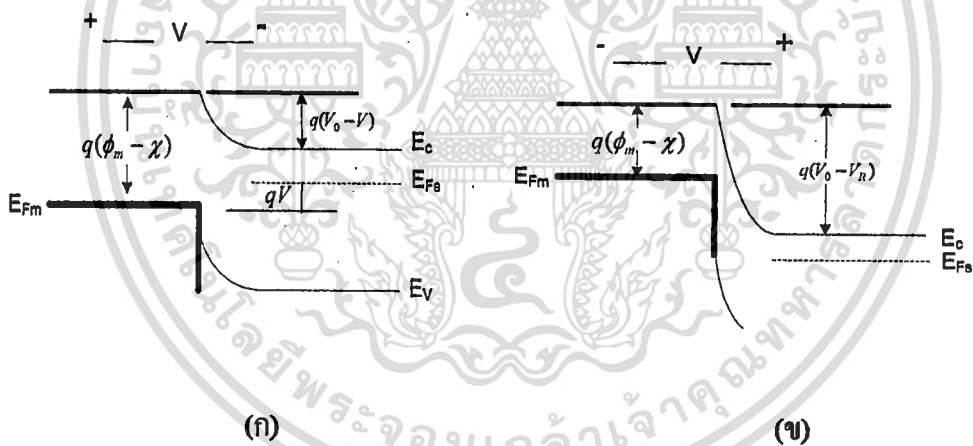
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.59 แสดงรอยต่อแบบขดตึกซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี สัมผัสกับ โลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่า

- (ก) แผนภาพพลังงานของ โลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน
- (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

ในทั้งสองกรณีการไหลของอิเล็กตรอนข้าม โลหะ ไปสู่สารกึ่งตัวนำจะถูกต้านด้วยกำแพงศักย์มีค่าเท่ากับ  $\phi_m - \chi$



รูปที่ 2.60 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน

ในกรณีรอยต่อแบบขดตึกตามรูปที่ 2.60 การไบอัสตามก็คือการให้สารกึ่งตัวนำเป็นบวกเมื่อเทียบกับ โลหะกระแสไบอัสตามเพิ่มขึ้นเมื่อแรงดันที่ใส่เข้ามาลดค่ากำแพงศักย์ลงเป็น  $V_0 - V$  และโฮลจะไหลจากสารกึ่งตัวนำเข้าสู่โลหะส่วนแรงดันไบอัสย้อนจะเพิ่มค่ากำแพงศักย์สำหรับการไหลของโฮลทำให้กระแสมีค่าน้อยมาก

ในทั้งสองกรณี รอยต่อแบบขดตึกที่ไดโอด จะเรียกกระแสได้เราจะสังเกตได้ว่าในแต่ละกรณีกระแสไบอัสตามจะเกิดเนื่องจากการฉีดพาหะข้างมากข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะการที่ไม่มีการฉีดพาหะข้างน้อยและการที่มีค่าเวลากักเก็บหน่วง (Storage delay time) ค่าซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญ

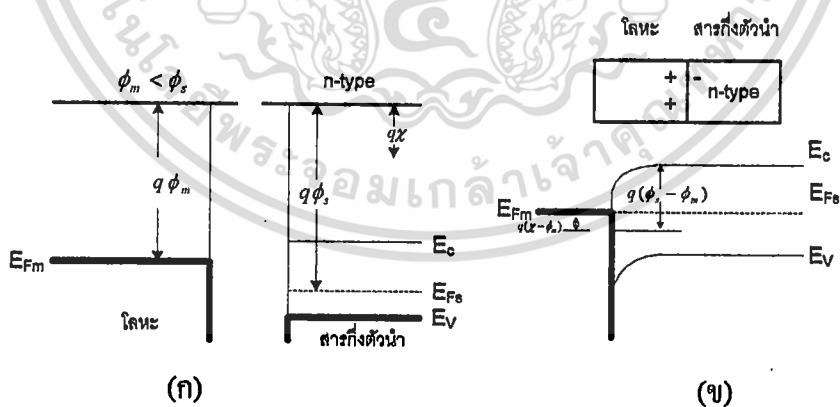
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของขอตกัไดโอดคั้งนั้นจึงมีคุณสมบัติที่ความถี่สูงและมีความเร็วในการสวิตซ์ที่ดี

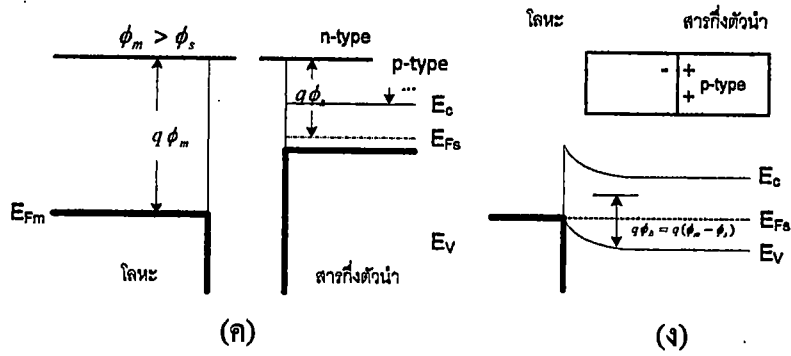
### 2.5.4.3 รอยต่อโอห์มมิก

ในงานหลายประเภทต้องการผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำที่เป็นแบบโอห์มมิก นั่นคือมีลักษณะสมบัติของกระแสและแรงดันเป็นแบบเส้นตรงทั้งสองทิศทางของการไบอัส ตัวอย่างเช่น ในวงจรไอซีซึ่งมีทั้งย่านพีและเอ็น ต้องการเชื่อมวงจรเหล่านี้เข้าด้วยกัน ดังนั้นผิวสัมผัสเพื่อการเชื่อมต่อนี้จึงต้องเป็นแบบโอห์มมิกซึ่งมีความต้านทานน้อยที่สุด และไม่มีแนวโน้มที่จะเรียงกระแส

ผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำในอุดมคตินั้น จะเป็นโอห์มมิกได้ก็ต่อเมื่อประจุที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้น เพื่อทำให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในแนวเดียวกัน เป็นผลมาจากพาหะข้างมากตามรูปที่ 2.61 ในกรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่มี  $\phi_m < \phi_s$  ดังแสดงในรูปที่ 2.61ก มีการเรียงกระแสเป็นเส้นตรงในพลังงานระดับเฟอร์มิ ที่สถานะสมดุล จะเกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะเป็นการทำให้พลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงขึ้น (ศักย์ไฟฟ้าสถิตมีค่าลดลง) เมื่อเทียบกับโลหะที่สถานะสมดุลดังรูปที่ 2.61ข ในกรณีนี้กำแพงศักย์ที่กั้นการไหลของอิเล็กตรอนจะต่ำทำให้เกิดการไหลข้ามกำแพงศักย์ได้ง่ายแม้ว่าแรงดันไฟฟ้าที่ใส่เข้ามาจะมีค่าต่ำในทำนองเดียวกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี  $\phi_m > \phi_s$  รูปที่ 2.61ค จะทำให้โฮลไหลข้ามรอยต่อได้ง่ายรอยต่อโอห์มมิกจะต่างกับรอยต่อแบบขอตกั ก็จะไม่มีย่านปลอดพาหะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากการจัดระดับเฟอร์มิให้เป็นเส้นตรงที่สถานะสมดุลเกิดจากพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.61 แสดงรอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก

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

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

#### 2.5.4.4 สมบัติของกระแส-แรงดัน

การไหลของกระแส ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ส่วนใหญ่จะเกิดจากการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมาก (Majority carriers) สารกึ่งตัวนำที่มีการเจือมาก ๆ และภายใต้สภาวะอุณหภูมิค่า การไหลของกระแสจะแสดงในรูปของขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสิชัน (Thermionic emission) [34] ของพาหะข้างมากเคลื่อนที่ผ่านกำแพงศักย์ตรงรอยต่อจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะที่สภาวะสมดุล จะมีค่ากระแสสุทธิ (Net current) เท่ากับศูนย์ เนื่องจากการไหลของพาหะทั้งสองด้านมีค่าเท่ากัน (อิเล็กตรอนจากทางด้านสารกึ่งตัวนำจะไหลไปทางด้านโลหะและมีประจุตรงข้ามไหลจากทางด้านโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ) ซึ่งกระแสดังกล่าวจะเป็นสัดส่วนกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อ ที่รอยต่อทางด้านสารกึ่งตัวนำจะมีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากับ

$$\begin{aligned}
 n_s &= N_D \exp\left[\frac{-qV_{bi}}{kT}\right] = N_D \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_n)}{kT}\right] \\
 &= N_C \exp\left[\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}\right]
 \end{aligned}
 \tag{2.31}$$

เมื่อ  $N_C$  คือความหนาแน่นสถานะ (Density of state) ในแถบนำ ที่สถานะสมดุลจะได้

$$|J_{M \rightarrow S}| = |J_{S \rightarrow M}| n_S \quad (2.32)$$

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

เมื่อมีการป้อนแรงดันไบแอสตรง ( $V_F$ ) ค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าตรงรอยต่อจะมีค่าลดลง และค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อจะเพิ่มขึ้นเป็น

$$\begin{aligned} n_S &\approx N_D \exp\left[\frac{-q(V_{bi} - V_F)}{kT}\right] \\ &= N_C \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_F)}{kT}\right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

กระแสสุทธิภายใต้การป้อนแรงดันไบแอสตรงจะมีค่า

$$J = C N_C e^{-q\phi_{Bn}/kT} (e^{qV_F/kT} - 1) \quad (2.34)$$

สำหรับในกรณีป้อนแรงดันไบแอสย้อนกลับ ( $-V_R$ ) ค่ากระแสสุทธิจะมีค่าเหมือนกับสมการที่ 2.34 แต่จะมีค่าแรงดันไบแอสเป็นลบ

สัมประสิทธิ์  $C N_C$  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 ( $A^*$  มีค่าเท่ากับ 110 และ 32 สำหรับสารกึ่งตัวนำซิลิกอนชนิดเอ็นและชนิดพีตามลำดับ สำหรับสารกึ่งตัวนำแกลเลียมอาร์เซไนด์ชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีค่าเท่ากับ 8 และ 74 ตามลำดับ [35]) สมบัติของกระแส-แรงดันของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำภายใต้ขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสชันจะมีค่า

$$J = J_S (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.35)$$

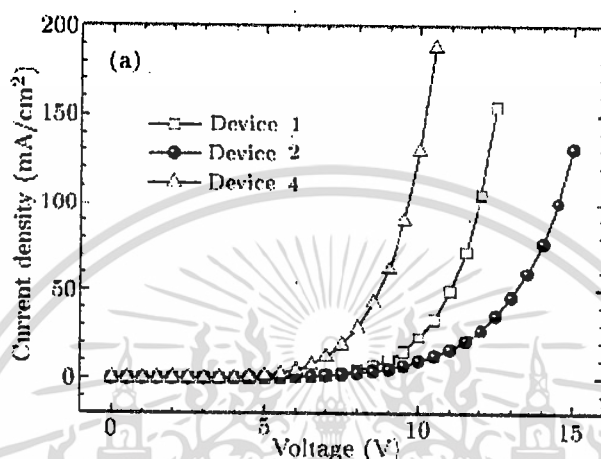
และ

$$J_S = A^* T^2 e^{-q\phi_{Bn}/kT} \quad (2.36)$$

เมื่อ  $J_S$  คือค่าความหนาแน่นกระแสอิ่มตัว (Saturation current density) และแรงดันไบแอสมีค่าบวกสำหรับกรณีไบแอสตรง และมีค่าลบสำหรับกรณีไบแอสย้อนกลับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการ 2.36 สอดคล้องกับที่ M.M. El-Nabass และคณะ [92] ได้ระเหยสาร ZnPc ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-ZnPc) ขึ้นไปเกาะบนฐานรองรับ ซิลิกอนชนิดพี (p-Si) ทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยอลูมิเนียม (Al) จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่ฐานรองรับจาก 302K จนถึง 364K นำแผ่นฟิล์มบาง ZnPc ไปทำการป้อนแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับ นำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่างกระแสกับแรงดันได้ดังรูป 2.62[92]



รูปที่ 2.62 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง CuPc เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ

ในกรณีของกระแสเนื่องจากพาหะข้างมาก (อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ) และกระแสเนื่องจากพาหะข้างน้อย (โฮลเคลื่อนที่จากโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ) การเคลื่อนที่ของโฮลจะเหมือนกับรอยต่อของ p-n ภายใต้เงื่อนไขของการไบอัสทั่วไป ค่ากระแสเนื่องจากพาหะข้างน้อยจะมีค่าน้อยกว่าค่ากระแสเนื่องจากพาหะข้างมาก ซึ่งถือว่ารอยต่อแบบขอตติ์ก็เป็นรอยต่อแบบขั้วเดียว (Unipolar junction)

ในการหาค่าของความต้านทานบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ  $R_s$  โดยที่จากสมการที่ 2.36 สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$J = J_s \left[ \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.37)$$

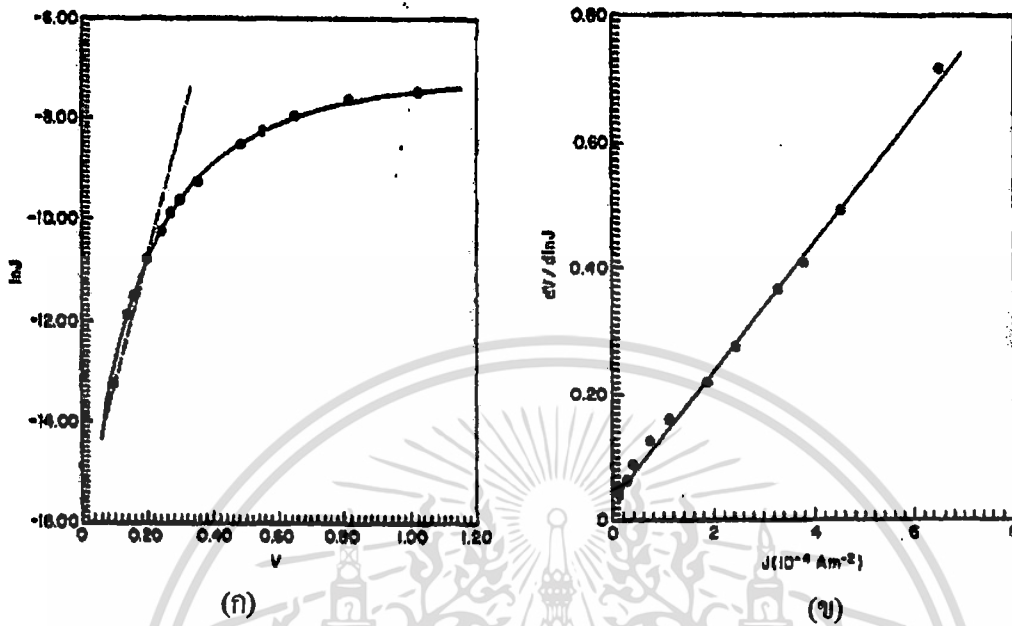
จากนั้นทำการแก้สมการให้อยู่ในรูปของ  $R_s$  สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$\frac{dV}{d(\ln J)} = JR_s + \frac{nkT}{q} \quad (2.38)$$

จากสมการที่ 2.38 สามารถนำมาหาค่า  $\phi_b$  ซึ่งเป็นค่าของกำแพงศักย์ที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์ จะมีสมการเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\phi_b(J-V) = \left( \frac{kT}{q} \ln \frac{A^* T^2}{J_s} \right) \quad (2.39)$$



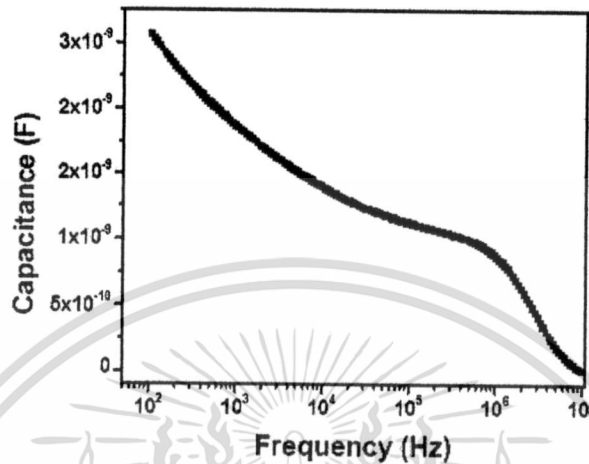
รูปที่ 2.63 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln J$  กับ  $V$  ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสกลับ  
(ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $dV/d(\ln J)$  กับ  $J$  ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสตรง

สมการที่ 2.37 และ สมการที่ 2.39 สอดคล้องกับที่ T.G.Abdel-Malik และคณะ[93] ได้ทดลองปลูกสาร CoPc บนฐานรองรับที่เป็นอลูมิเนียม (Al) แล้วทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยทอง (Au) ซึ่งสามารถเขียนเป็นโครงสร้างแซนวิช (Sandwich structure) ได้เป็น Al/p-CoPc/Au นำตัวอย่างที่ได้ไปทำการบดแรงดันตรงและแรงดันย้อนกลับ นำผลการวัดไปเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 2.63 โดยที่กราฟรูป 2.63(ก) จะทราบค่า  $J_s$  นำไปสู่การหาค่าค่าแกงค์กซ์ ( $\phi_b$ ) โดยใช้สมการที่ 2.1396 ส่วนกราฟในรูปที่ 2.63(ข) ได้กราฟเป็นเส้นตรง จึงหาค่าความชัน (Slope) และ ค่าของ y-intercept ทำให้เราหาค่า Ideality factor ( $n$ ) และ Series resistance ( $R_s$ ) ได้โดยใช้สมการที่ 2.38

#### 2.5.4.5 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ

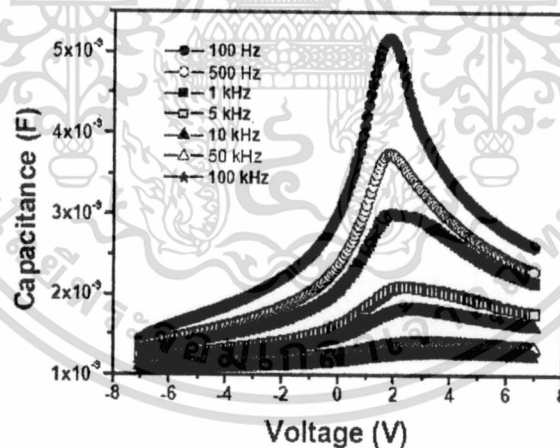
V. Sivaji Reddy และคณะ [94] ได้ปลูกสารเพนทาซีนความหนา 500 นาโนเมตร ลงบนฐานรองรับ ITO ด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นอลูมิเนียม (Al) นำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้ากับความถี่ได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.64 จะเห็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ว่าสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เพนทาซีนขณะไม่มีการไบอัส ความจุไฟฟ้าของฟิล์มบางมีค่ามากขึ้นเมื่อลดค่าของความถี่ลง



รูปที่ 2.64 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัส

แรงดัน



รูปที่ 2.65 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดัน ไบอัสตรงและไบอัสย้อนกลับ ในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป

ต่อมาได้ทดลองหาความสัมพันธ์ ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันทั้งไบอัสตรง และไบอัสกลับ ที่ความถี่ค่าหนึ่งๆ ได้กราฟเป็นดังรูปที่ 2.65 ซึ่งจะเห็นว่า การไบอัสตรงด้วยค่าแรงดันที่เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจากค่ามากที่สุดค่อยๆลดลง ในทางกลับกันถ้าลดแรงดันไบอัสกลับลงเรื่อยๆ ก็พบว่าความจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงจุดสูงสุด [94]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

M.M. El-Nahass และคณะ [92] ได้ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าเมื่อป้อนแรงดันไบอัสกระแสย้อนกลับให้กับฟิล์มบาง ZnPc โดยปลูกสารลงบน p-Si แล้วทำขั้วทองคำหนดให้ฟิล์มบางอยู่ในที่มืดที่ อุณหภูมิห้องป้อนแรงดัน โดยเพิ่มค่าแรงดันขึ้นทีละน้อย โดยกำหนดความถี่ของการวัดไว้ที่ 1MHz สามารถพูดได้ว่าช่วงเวลาตอบสนอง (Dielectric relaxation time:  $\tau$ ) ต่อซิกิลอนมีค่า  $10^{-11}$  วินาที ส่วน ZnPc มีค่าเวลาตอบสนองที่  $10^{-6}$  วินาที ดังข้อสังเกตว่าการกระจายประจุพาหะ (Free-carrier) ด้านซิกิลอนสามารถตอบสนองต่อความถี่ 1 MHz ขณะที่ด้าน ZnPc ไม่ตอบสนองทำให้เกิดเป็นชั้นปลอดพาหะถ้าให้ค่าความจุไฟฟ้าของ ZnPc เป็น  $C_{geo}$  และความจุไฟฟ้าที่รอยต่อ(Junction) เป็น  $C_j$  โดยค่าประจุทั้งสองต่ออนุกรมกันจึงหาความจุไฟฟ้ารวม (Total capacitance) ได้ดังนี้

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_j} + \frac{1}{C_{geo}} = \frac{1}{A} \left[ \frac{W}{\epsilon_{Si}} + \frac{d}{\epsilon_{ZnPc}} \right] \quad (2.40)$$

|          |                   |     |   |
|----------|-------------------|-----|---|
| กำหนดให้ | $W$               | คือ | ความกว้างของเขตปลอดพาหะ                 |
|          | $\epsilon_{Si}$   | คือ | ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของฐานรองรับซิกิลอน |
|          | $\epsilon_{ZnPc}$ | คือ | ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่าง      |
|          | $A$               | คือ | พื้นที่สารตัวอย่าง                      |

เขียนความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้าของรอยต่อกับแรงดันไบอัสย้อนกลับโดยอาศัยสมการ Schottky [95] จะได้เป็น

$$C_j^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V_j - kT/q)}{e\epsilon N_A^2} \quad (2.41)$$

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

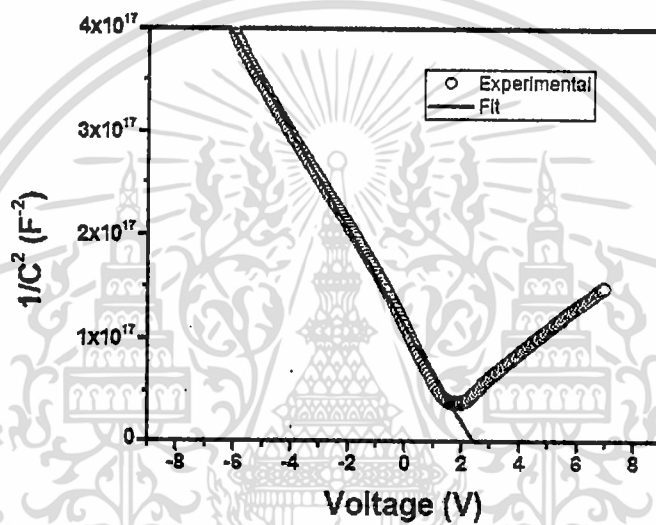
ถ้าให้  $N_A$  เป็น Acceptor concentration ,  $V_D$  เป็น Diffusion potential และ  $W$  คือความกว้างของชั้นปลอดพาหะ (Width of the depletion) พิจารณาที่ความถี่ต่ำๆ [35] จะได้

$$C = A \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_r N_A}{2(V_D - V)}} \quad (2.42)$$

จากสมการที่ (2.42) หากความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง เมื่อกำหนดช่วงการไบอัสแรงดันเป็น  $V < V_D$  จะได้เป็น

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - V)}{A^2 q \epsilon_0 \epsilon_r N_A} \quad (2.43)$$

V.Sivaji Reddy และคณะ [94] ใช้ความถี่ต่ำๆ (100Hz) เขียนกราฟระหว่าง  $\frac{1}{C^2} - V$  ของฟิล์มบาง ITO/Pentacene/Al ได้ดังรูปที่ 2.66



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

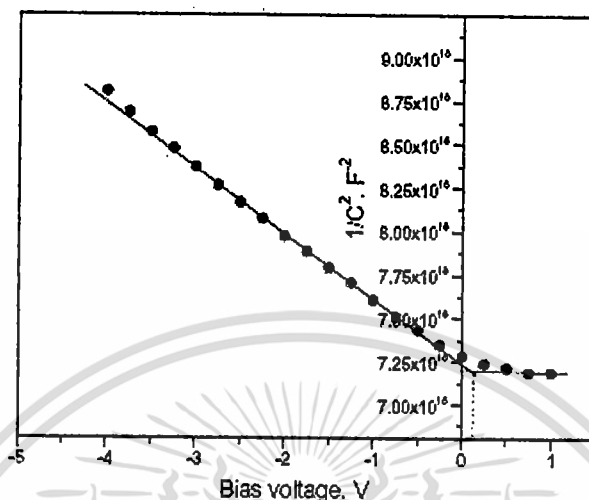
เมื่อนำค่าความชันจากกราฟรูปที่ 2.66 แทนค่าในสมการที่ (2.43) สามารถหาค่า  $N_A = 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ซึ่งสอดคล้องกับที่ปรากฏในรายงานวิจัยต่างๆ [40] นอกจากนี้ยังนำกราฟในรูปที่ 2.66 ไปหาค่า  $V_D$  ได้เท่ากับ 2.4 V และยังสามารถนำไปหาค่า  $W$  ได้จากสมการที่ 2.44

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon_r (V_D - V)}{q N_A}} \quad (2.44)$$

จากสมการที่ 2.44 คณะผู้วิจัย [39] ทำการหาค่าได้  $W$  ได้เท่ากับ 45 nm ในขณะที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการหาค่า Built-in potential ( $V_{bi}$ ) หาได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 2.67 โดยการลากเส้นกราฟตัดแกน Y ไปบรรจบกับเส้นที่ลากผ่านจุดที่ขนานกับแกน X ซึ่งค่าที่อ่านจากกราฟรูปที่ 2.67 มีค่าเป็น 0.15 eV [94]



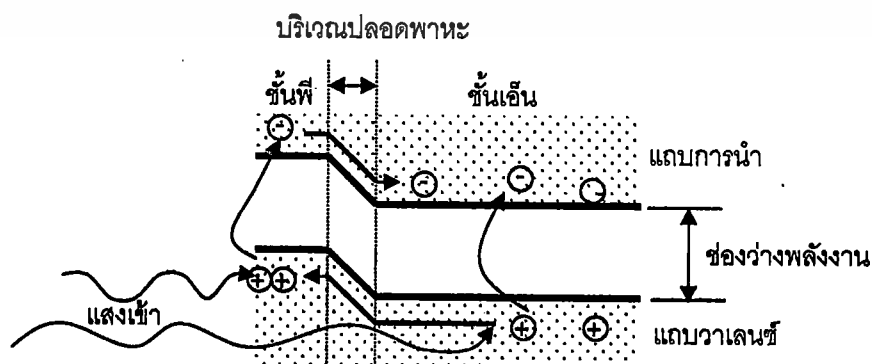
รูปที่ 2.67 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{C^2} - V$  ของฟิล์มบาง ZnPc

### 2.5.5 การวัดโฟโตเคอร์เรนท์สเปกโทรสโคปี

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

จากรูปที่ 2.68 เมื่อแสงตกกระทบบนสารกึ่งตัวนำ คู่อิเล็กตรอน-โฮล จะเกิดขึ้น เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า และเมื่อป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปจะส่งผลทำให้อิเล็กตรอนและโฮลต่างเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้าม เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น ในการวิเคราะห์กระแสโฟโตเคอร์เรนท์ที่เกิดขึ้นจะเริ่มต้นจากอัตราการ Recombination (R) ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$R = \frac{\Delta n}{t} \quad (2.45)$$



รูปที่ 2.68 โฟโตเคอร์เรนท์ ในสารกึ่งตัวนำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $\Delta n$  คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น และ  $\tau$  คือ เวลาชีวิต (Lifetime) ของพาหะ ส่วนเกิน ในกรณีที่ไม่มีแสง การนำไฟฟ้าพิจารณาได้จาก

$$\sigma_0 = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (2.46)$$

เมื่อ  $n_0$  และ  $p_0$  คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและโฮลขณะที่ยังไม่ได้รับแสง และ  $\mu_n$  และ  $\mu_p$  คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ และถ้ามีแสงตกกระทบ ความหนาแน่นของพาหะ ส่วนเกินจะเท่ากัน นั่นคือ  $\Delta n = \Delta p$  และสมการที่ 2.46 จะเปลี่ยนเป็น

$$\sigma = q[\mu_n(n_0 + \Delta n) + \mu_p(p_0 + \Delta p)] \quad (2.47)$$

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

$$\Delta\sigma = q\Delta p(\mu_n + \mu_p) \quad (2.48)$$

ความหนาแน่นกระแสจะถูกกำหนดโดย

$$J = J_d + J_L = (\sigma_0 + \Delta\sigma)F_{el} \quad (2.49)$$

เมื่อ  $J_d$  คือ ความหนาแน่นกระแสขณะที่ไม่ได้รับแสง,  $J_L$  คือ ความหนาแน่นกระแสขณะที่มีแสง ตกกระทบ และ  $F_{el}$  คือ สนามไฟฟ้า ดังนั้นกระแสโฟโตเคอร์เรนต์ คือ

$$\begin{aligned} I_{ph} &= J_L A \\ &= q\Delta p(\mu_n + \mu_p)AF_{el} \\ &= qG_L\tau(\mu_n + \mu_p)AF_{el} \end{aligned} \quad (2.50)$$

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

$$t_{tr} = \frac{L}{\mu_n F_{el}} \quad (2.51)$$

เมื่อ  $L$  คือ ความหนาของชั้น แทนสมการที่ 2.50 ลงในสมการที่ 2.51 กระแสโฟโตเคอร์เรนต์จะเปลี่ยนเป็น

$$I_{ph} = qG \left( \frac{\tau}{t_{tr}} \right) \left( 1 + \frac{\mu_p}{\mu_n} \right) AL \quad (2.52)$$

สมการนี้คือ กระแสโฟโตเคอร์เรนต์ที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำที่ต่อเป็นอุปกรณ์แล้ว

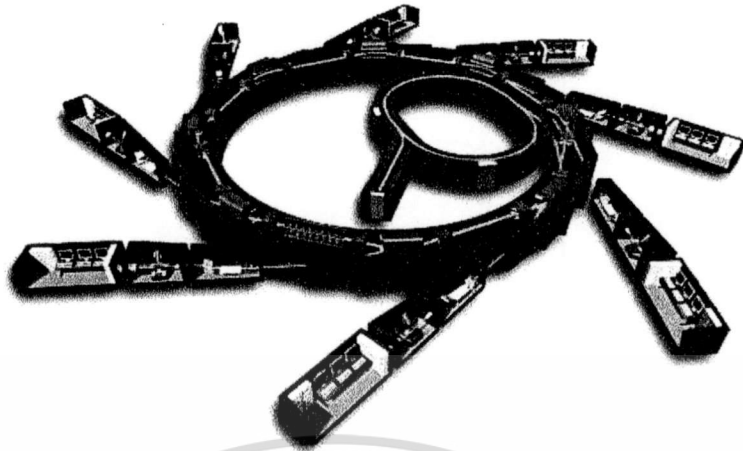
## 2.5.6 การศึกษาสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์

### 2.5.6.1 แสงซินโครตรอน

แสงซินโครตรอน [47] คือ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมา เมื่ออนุภาคพลังงานสูงที่มีประจุ เช่น อิเล็กตรอนถูกเร่งให้มีความเร็วใกล้ความเร็วแสงและถูกบังคับให้เคลื่อนที่ในแนววงกลมภายในสุญญากาศอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน โดยการปลดปล่อยออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือแสง เรียกว่าแสงซินโครตรอน ซึ่งเป็นแสงที่มีคุณลักษณะพิเศษที่โดดเด่นหลายประการ เช่น มีความสว่างจ้ามาก ความเข้มแสงสูงและมีลำแสงที่คม มีสเปกตรัมต่อเนื่อง โดยให้แสงที่มีความถี่ตั้งแต่ย่านอินฟราเรดจนถึงเอ็กซ์เรย์ทำให้เป็นแหล่งกำเนิดแสงชนิดเดียวที่สามารถเลือกช่วงความยาวคลื่นหรือพลังงานที่ต้องการใช้งานได้ นอกจากนี้แสงซินโครตรอนมีคุณสมบัติโพลาไรเซชันและยังมีความเป็นพัลส์ที่สั้นมาก

#### 2.5.6.1.1 หลักการทำงานของเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน

ภายในเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนนั้น จะมีอนุภาควิ่งเป็นวงโค้งด้วยการใช้แม่เหล็กจำนวนมากซึ่งวางอยู่เป็นระยะๆ ตลอดแนวเครื่องเร่งอนุภาคดังแสดงในรูปที่ 2.69 ซึ่งใช้ในการสร้างแรงแม่เหล็ก ( $F = qvB$ ) ให้แก่อนุภาค โดยทั่วไปแล้ว แม่เหล็กแบบสองขั้ว (Dipole) จะถูกใช้ในการปรับทิศทางของอนุภาค และแม่เหล็กแบบสี่ขั้ว (Quadrupole) จะถูกใช้สำหรับบีบลำอนุภาค



รูปที่ 2.69 ส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน

รัศมีความโค้ง (Radius of curvature) ของลำอนุภาคในซินโครตรอนจะมีค่าคงที่ เนื่องจากสนามแม่เหล็กของเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนจะถูกปรับให้เพิ่มตามพลังงานของลำอนุภาคที่เพิ่มขึ้น เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนมักจะไม่ทำงานโดยตัวเองเครื่องเดียว แต่มักจะรับอนุภาคพลังงานสูงที่ถูกป้อนมาจากเครื่องเร่งอนุภาคชนิดอื่นเช่น Cockcroft-Walton, Van de Graff, หรือเครื่องเร่งแบบตรง (Linac) อนุภาคจะถูกเพิ่มพลังงานด้วยสนามไฟฟ้าในขณะที่วิ่งผ่านช่อง Radio-frequency (RF) cavity ซึ่งจะวางอยู่ที่ในตำแหน่งหนึ่งของซินโครตรอน เมื่ออนุภาคมีประจุไฟฟ้าวิ่งเป็นวงโค้งมันจะเสียพลังงานในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า พลังงานที่ได้รับจาก RF cavity นี้จะช่วยชดเชยพลังงานที่เสียไปนี้เครื่องเร่งอนุภาคขนาดใหญ่สามารถทำให้อนุภาคมีความเร็วเข้าใกล้ความเร็วแสง ซึ่งจะทำให้มีพลังงานรวมเท่ากับ

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (2.53)$$

โดยที่  $p$  คือโมเมนตัมและ  $m$  คือมวลของอนุภาคที่อยู่ในเครื่องซินโครตรอน ไม่ใช่เพียงแค่อิเล็กตรอนหรือโพสิตรอนเท่านั้น แต่จริงๆ แล้วอนุภาคที่มีประจุทุกชนิดเมื่อเคลื่อนที่ จะปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเสมอ ปปรากฏการณ์นี้อธิบายได้ด้วยสมการแม่เหล็กไฟฟ้าของ Maxwell ดังต่อไปนี้

$$\vec{E} = -e \frac{1 - \beta^2}{(R - \vec{R} \cdot \vec{\beta})^3} (\vec{\beta} R - \vec{R}) + \frac{1}{c(R - \vec{R} \cdot \vec{\beta})^3} \vec{R} \times [(\vec{R} - \vec{\beta} R) \times \vec{\beta}] \quad (2.54)$$

โดยที่  $e$  แสดงถึงประจุไฟฟ้า  $R$  คือระยะห่างจากแหล่งประจุ และ  $\beta$  คือค่าความเร่งของประจุ

จะเห็นได้ว่าผลลัพธ์ของสมการของ Maxwell ให้ลักษณะสนามไฟฟ้า (เช่นเดียวกับสนามแม่เหล็ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกขาดไปใช้ประโยชน์ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

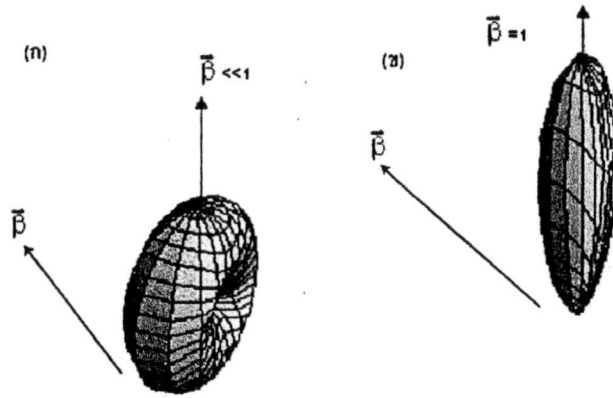
ที่ประกอบด้วยสองส่วน คือ ส่วนแรกแปรผกผันกับระยะทางจากแหล่งประจุกำลังสองและไม่ขึ้นกับความเร่งของประจุ ส่วนที่สองแปรผกผันกับระยะทางจากแหล่งประจุและขึ้นกับทั้งความเร็วและความเร่งของประจุด้วย คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในส่วนแรกนั้นมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากแปรผกผันกับระยะทางยกกำลังสอง และมีความสำคัญที่บริเวณใกล้ๆ แหล่งประจุเท่านั้น และเนื่องจากแหล่งประจุคืออนุภาคซึ่งมีขนาดเล็กมาก ดังนั้นแสงซินโครตรอนจึงเกี่ยวข้องกับส่วนที่สองเท่านั้น และสิ่งสำคัญที่เราได้จากผลลัพธ์ของสมการของ Maxwell คือแสงซินโครตรอนเกิดขึ้นเมื่อประจุเคลื่อนที่ด้วยความเร่งเท่านั้น ในการพิจารณาลักษณะของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกปลดปล่อยจากอนุภาคมีประจุนี้จะพิจารณาปริมาณทางฟิสิกส์ที่เรียกว่า กำลังการแผ่รังสี (Radiation power) ซึ่งแปรผันกับค่าสนามไฟฟ้ายกกำลังสองและเป็นปริมาณที่บอกค่าความเข้มแสง ผลลัพธ์ของสมการของ Maxwell หากำลังการแผ่รังสีดังกล่าวและแยกกำลังการแผ่รังสีออกเป็นสองส่วนคือส่วนที่เกิดจากความเร่งในแนวตั้งฉากกับการเคลื่อนที่และส่วนที่เกิดจากความเร่งในแนวขนานกับการเคลื่อนที่ ดังนี้

$$P = P_I + P_{II} \quad (2.55)$$

และเนื่องจากความเร่งนั้นสัมพันธ์กับแรง เราสามารถหาค่ากำลังการแผ่รังสีในรูปของแรงที่ทำให้เกิดความเร่ง  $F$  ในแนวตั้งฉากและความเร่งในแนวขนานกับการเคลื่อนที่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} P_I &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{c} \frac{\gamma^2}{(mc)^2} \vec{F}_I^2 \\ P_{II} &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{c} \frac{\gamma^2}{(mc)^2} \vec{F}_{II}^2 \end{aligned} \quad (2.56)$$

โดย  $m$  แสดงถึงมวลของประจุ และ  $2E/mc^2 \gamma = \gamma$  คือ Lorentz factor จะเห็นได้ว่า แสงที่ถูกปลดปล่อยออกจากประจุที่เคลื่อนที่ด้วยความเร่งในแนวตั้งฉากกับการเคลื่อนที่นั้น มีความเข้มสูงกว่าแสงที่ถูกปลดปล่อยออกจากประจุที่เคลื่อนที่ด้วยความเร่งในแนวขนานกับการเคลื่อนที่ถึง  $2\gamma$  เช่น อิเล็กตรอนที่มีค่าพลังงาน 1 GeV ดังนั้นอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ด้วยความเร่งในแนวตั้งฉากกับการเคลื่อนที่จะปลดปล่อยแสงที่มีความเข้มสูงกว่าอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ด้วยความเร่งในแนวขนานกับการเคลื่อนที่ถึงเกือบ 4 ล้านเท่า ดังนั้นหากต้องการแสงซินโครตรอนซึ่งมีความเข้มสูง ต้องทำให้ประจุเกิดความเร่งในแนวตั้งฉากกับการเคลื่อนที่ นั่นคือทำให้ประจุเลี้ยวโค้ง โดยการเคลื่อนที่ผ่านสนามแม่เหล็ก (จากผลของ Lorentz force)

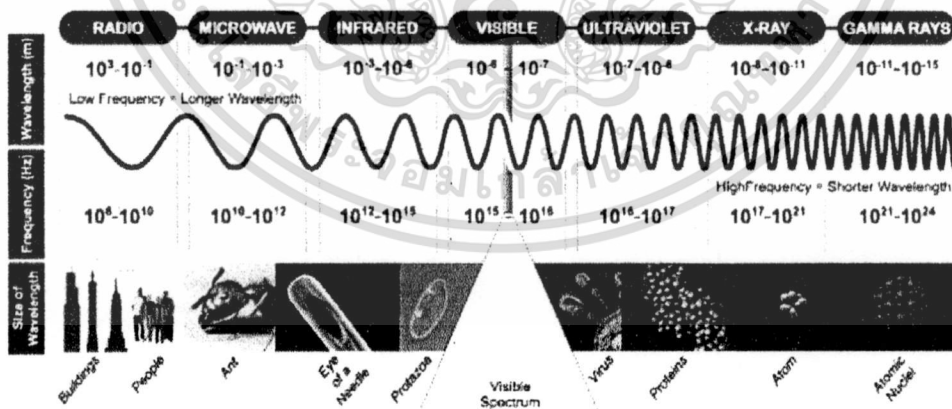


รูปที่ 2.70 กำลังการแผ่รังสีในกรณีที่มีความเร็วอยู่ในแนวตั้งฉากกับการเคลื่อนที่ของอนุภาค  
(ก) สำหรับอนุภาคพลังงานต่ำ  $\beta=0.01$  (ข) สำหรับอนุภาคพลังงานสูง  $\beta=0.86$

จะเห็นได้ว่า ยิ่งอนุภาคเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจะยิ่งปลดปล่อยแสงออกมาในมุมที่เล็กยิ่งขึ้น (ในทิศของการเคลื่อนที่) ดังนั้นแสงซินโครตรอนซึ่งปลดปล่อยจากอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเข้าใกล้ความเร็วแสง จึงเป็นแสงที่มีลักษณะเป็นลำขนาดเส้นเล็กมากและมีความคมสูงมาก (Highly collimated light) จากเหตุผลทางฟิสิกส์ข้างต้น เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนจึงเป็นเครื่องแหล่งกำเนิดแสงซึ่งให้แสงที่มีคุณสมบัติพิเศษหลายประการเหนือกว่าแหล่งกำเนิดแสงประเภทอื่นๆ

2.5.6.1.2 คุณสมบัติของแสงซินโครตรอน

1. เนื่องจากเป็นแสงที่ถูกปลดปล่อยจากอิเล็กตรอนอิสระ แสงซินโครตรอนจึงเป็นแสงที่มีความช่วงความยาวคลื่นกว้าง และต่อเนื่องตั้งแต่ย่านอินฟราเรดจนถึงรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 2.71 ช่วงของความยาวคลื่นแสงซึ่งสัมพันธ์กับงานวิจัยต่างๆ

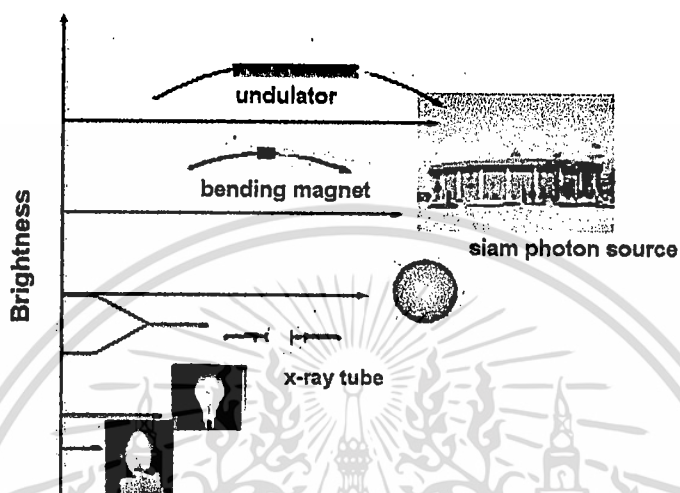
2. มีลักษณะเป็นลำขนาดเล็กมาก มีความเข้มสูง และซึ่งคุณสมบัติทั้งสองนี้รวมกันเรียกว่า

ความจ้า (Brightness) แสงซินโครตรอนจึงเป็นแสงที่มีความจ้าสูงมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ในแนวระนาบของวงแหวนกักเก็บอิเล็กตรอน แสงซินโครตรอนจึงเป็นแสงที่มีโพลาไรเซชันแน่นอน

4. เนื่องจากอิเล็กตรอนในวงกักเก็บอิเล็กตรอนนั้น โคจรอยู่เป็นกลุ่มก้อน (Bunches) แสงซินโครตรอนจึงเป็นแสงที่มีลักษณะเป็นห้วง (Pulsed) ซึ่งมี Time structure ที่แน่นอน



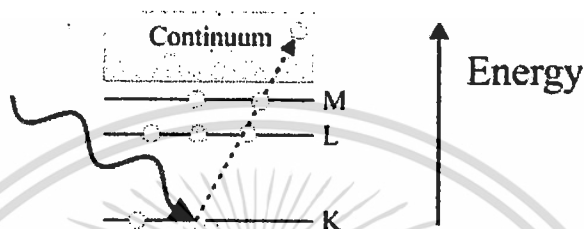
รูปที่ 2.72 รังสีเอ็กซ์ที่ได้จากแหล่งกำเนิดชนิดต่างๆ

#### 2.5.6.2 รังสีเอ็กซ์กับการดูดกลืน

การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (Photoelectric absorption) เป็นอันตรกิริยาพื้นฐานที่สำคัญมากที่สุดระหว่างโฟตอนกับอิเล็กตรอนในอะตอม อะตอมจะใช้พลังงานของโฟตอนเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสของอะตอมให้เปลี่ยนสถานะพลังงาน อิเล็กตรอนจะย้ายจากชั้นพลังงานระดับลึก เช่น ชั้น K และชั้น L 1,2,3 ไปยังสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ซึ่งอยู่เหนือชั้นระดับพลังงานเฟอร์มิ การย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดสถานะว่างที่ชั้นพลังงานระดับลึก (Core hole) ที่อิเล็กตรอนเคยอยู่เดิม เราจึงเรียกการดูดกลืนตามชั้นพลังงานที่มีสถานะว่างเกิดขึ้น เช่น K-edge absorption และ L 1,2,3 -edge absorption พลังงานของโฟตอนที่ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในอะตอมจะต้องมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของชั้น K กับชั้นพลังงานของสถานะที่ว่างในชั้นวาเลนซ์ เราเรียกค่านี้ว่า Threshold energy ซึ่งจะมีการดูดกลืนรังสีจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วปรากฏให้เห็นเป็นขอบในสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีของอะตอมดังนั้นเราจึงเรียกพลังงาน Threshold energy ในอีกชื่อหนึ่งว่า K-edge energy หรือพลังงานที่ขอบการดูดกลืน และในกรณีที่ 24 อะตอมมีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 0 ค่าพลังงานที่ขอบการดูดกลืนจะเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Electron binding energy,  $E_B$ ) การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างใดๆ เป็นผลรวมระหว่างการดูดกลืนของอะตอม (Photoelectric absorption) และการกระเจิงกับอะตอม

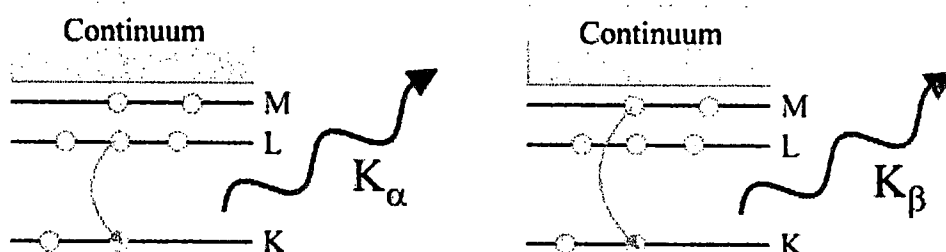
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้เพื่อการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Scattering) ทั้งนี้ในย่านรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานตั้งแต่ 1 keV ถึง 30 keV กระบวนการที่เกิดขึ้นในอะตอมส่วนใหญ่คือการดูดกลืนรังสี สัดส่วนของการกระเจิงและการดูดกลืนของอะตอมขึ้นอยู่กับเลขอะตอม ( $Z$ ) และพลังงานของโฟตอนเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้นทำให้ Photoelectric absorption ก็เพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่นสำหรับรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงาน 10 keV อะตอมทองแดง ( $Z=29$ ) จะเกิดปริมาณ Photoelectric absorption ประมาณ 99% ในขณะที่อะตอมคาร์บอน ( $Z=6$ ) จะเกิด Photoelectric absorption ประมาณ 85%



รูปที่ 2.73 กลไกของกระบวนการ X-ray absorption ที่ทำให้อะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น

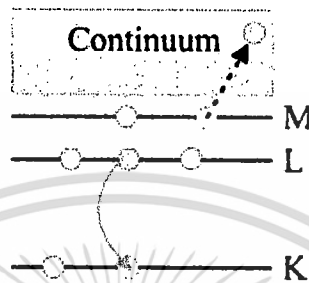
หลังจากเกิด Photoelectric absorption อะตอมจะอยู่ในสถานะกระตุ้นเนื่องจากมีสถานะว่างเกิดขึ้นในชั้นพลังงานระดับลึก อะตอมจะกลับสู่สถานะปกติโดยการย้ายสถานะจากชั้นพลังงานที่สูงกว่ามายังสถานะนี้ และพลังงานส่วนเกินของอิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาเป็นรังสีเอ็กซ์หรือโฟตอน เราเรียกกระบวนการนี้ว่า การเรืองแสง (Fluorescence X-ray emission) พลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการเรืองแสงจะมีค่าเท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นที่สูงกว่าและพลังงานของสถานะว่างในชั้นที่ต่ำกว่า เนื่องจากในอะตอมมีชั้นพลังงานอยู่หลายชั้น อะตอมจึงปล่อยรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานแตกต่างกันได้หลายค่า เช่น  $K_{\alpha_1}(2)$ ,  $K_{\beta_1}(2,3)$  และ  $L_{\alpha_1}(2)$  เป็นต้น พลังงานของรังสีเอ็กซ์เรืองแสงเป็นค่าที่จำเพาะเจาะจงกับชนิดของอะตอม เราจึงสามารถใช้รังสีเอ็กซ์เรืองแสงระบุชนิดของอะตอมได้ ดังตัวอย่างเช่น ถ้าเราวัดรังสีเอ็กซ์เรืองแสงของอะตอมชนิดหนึ่งว่ามี พลังงานเท่ากับ 4.51 keV เราก็สามารถบอกได้ว่าเป็นรังสี  $K_{\alpha_1}$  จากอะตอมไทเทเนียมและเป็นรังสีเรืองแสงจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น  $L_3$  ลงไปที่ชั้น  $K$



รูปที่ 2.74 กลไกของ Fluorescence X-ray emission

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากการเรืองแสงแล้วอะตอมสามารถกลับเข้าสู่สถานะปกติได้โดยใช้พลังงานส่วนเกินของอิเล็กตรอนที่ย้ายสถานะลงมา ทำให้เกิดการปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่นๆ ในอะตอมออกมาแทนการปล่อยรังสีเอ็กซ์ กระบวนการนี้มีชื่อเรียกว่า Auger emission กระบวนการ Fluorescence X-ray emission และ Auger emission สามารถเกิดขึ้นได้พร้อมๆ กันในอะตอม อย่างไรก็ตามธาตุที่มีเลขอะตอมสูงจะมีโอกาสเกิดการเรืองแสงมากกว่าสูญเสียอิเล็กตรอน



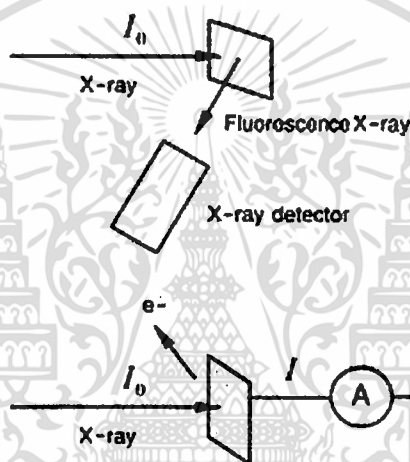
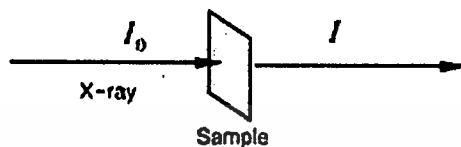
รูปที่ 2.75 กลไกของ Auger emission

### 2.5.6.3 เทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) คือการทดลองและศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์ที่ใช้สำหรับการทดลองต้องมีความยาวคลื่นเดี่ยวที่สามารถปรับค่าได้ (Tunable monochromatic X-rays) และมีพลังงานโฟตอนอยู่ในช่วงพลังงานของการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมเกิดขึ้นจากการสลายตัวของโฟตอน โดยที่พลังงานของโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอมเนื่องจากพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้น K, L หรือ M ซึ่งเป็นค่าระดับพลังงานระดับลึกในอะตอมดังนั้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนในชั้น K, L หรือ M จึงสามารถกระโดดไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่าคือ สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์ เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ในชั้นวาเลนซ์ จึงเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงานระดับลึก เราเรียกการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมตามสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานระดับลึกที่เกิดขึ้นนี้ เช่น การดูดกลืนชั้น K (K-edge absorption) และการดูดกลืนชั้น L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> และ L<sub>3</sub> (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>-edge absorption) เป็นต้น กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์คือการกลับคืนสู่สถานะพื้นฐานของอะตอม ซึ่งทำให้เกิดการเรืองแสงและการปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่นๆ ในอะตอมออกมาก ดังนั้นในทางปฏิบัติเราสามารถวัดการเรืองแสงและการสูญเสียอิเล็กตรอนของอะตอมเพื่อศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้เช่นเดียวกันกับการวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ถูกดูดกลืนไป

การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างในทางปฏิบัติจึงสามารถทำได้ 3 วิธี คือ

1. การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (Transmission mode XAS)
2. การวัด XAS แบบเรืองแสง (Fluorescence mode XAS)
3. การวัด XAS แบบกระแสอิเล็กตรอน (Electron yield XAS)



รูปที่ 2.76 วิธีการวัดสเปกตรัม XAS แบบต่างๆ

แต่ละวิธีการนั้นจะมีประสิทธิภาพและความเหมาะสมสำหรับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันไป เช่น องค์ประกอบ ลักษณะทางกายภาพ ความเข้มข้นของอะตอม ความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง ฯลฯ การวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่าน เป็นวิธีการทดลองที่ง่ายที่สุดและใช้ระบบวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ง่ายต่อการติดตั้งและการใช้งาน อย่างไรก็ตามการเตรียมสารนั้นต้องไม่หนามากเกินไป มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีปริมาณอะตอมที่สนใจไม่ต่ำจนเกินไป ส่วนการวัดในแบบเรืองแสงนั้น จะใช้กับตัวอย่างที่มีความเข้มข้นอะตอมที่สนใจต่ำ สามารถใช้กับตัวอย่างลักษณะใดๆ ก็ได้ ในการวัดแบบทะลุผ่าน จะทำการวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ลดลงหลังจากการเดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มของรังสีก่อน ( $I_0$ ) และรังสีทะลุผ่านตัวอย่าง ( $I_T$ ) และรังสีเรืองแสงจากตัวอย่าง ( $I_F$ ) มีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2.57 และ 2.58

$$I_T = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.57)$$

$$I_F = \mu I_0 \quad (2.58)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับบริการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.4.6.4 เทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) เป็นเทคนิคการทดลองที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่องานวิเคราะห์โครงสร้างระดับอะตอม [8] อีกทั้งเป็นเครื่องมือในงานวิจัยสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลายสาขาวิชา เช่น วัสดุศาสตร์, ชีววิทยา, วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม เป็นต้น เทคนิค XAS อาศัยการศึกษาข้อมูลสเปกตรัมที่เรียกว่า X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้าง 2 ส่วน คือ

1. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)
2. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

การศึกษาสเปกตรัม XANES และ EXAFS จากการทดลองสมบัติการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างจะทำให้เราทราบข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อม โคออร์บของอะตอมที่ดูดกลืนรังสี สถานะเคมีของอะตอม (Chemical state) สถานะออกซิเดชันของอะตอม (Oxidation state) และจำนวนของอะตอมที่อยู่ในบริเวณใกล้เคียง (Coordination number) อย่างไรก็ตาม เทคนิค XAS เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาโครงสร้างอะตอมในระยะสั้นๆ (Local atomic structure) มีระยะที่สามารถวิเคราะห์ได้แม่นยำประมาณ 6 อังสตรอม โคออร์บอะตอมกลาง ซึ่งต่างจากเทคนิค XRD (X-ray Diffraction) ที่สามารถตรวจสอบโครงสร้างอะตอมได้ในระยะที่ไกลกว่า แต่ข้อดีของเทคนิค XAS คือตัวอย่างที่จะนำมาทำการทดลองไม่จำเป็นต้องมีโครงสร้างแบบผลึกและไม่มีข้อจำกัดของลักษณะทางกายภาพนั้นคือเป็นได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว ก๊าซ สารละลายผงและแผ่นฟิล์ม ฯลฯ การทดลองด้วยเทคนิค XAS จึงจำเป็นต้องใช้รังสีเอ็กซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนเนื่องจากเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีความเข้มสูงและมีพลังงานโฟตอนที่ต้องเนื่องสำหรับการวัดสเปกตรัม

### บทที่ 3

## ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

หลักการที่เกี่ยวข้องสำหรับการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ ได้กล่าวไว้แล้วเบื้องต้นในบทที่ 2 สำหรับบทนี้เป็นกรกล่าวถึงขั้นตอนในการศึกษาซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง ขั้นตอนการวิเคราะห์คุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสงและทางไฟฟ้า และมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการศึกษาคุณสมบัติทาง โครงสร้างของวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์และนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ ขั้นตอนทั้งสามส่วนสามารถเขียนแผนภาพได้ดังรูป 3.1

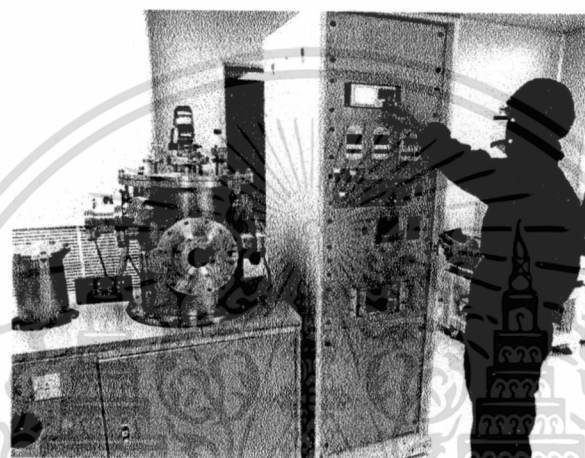


รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

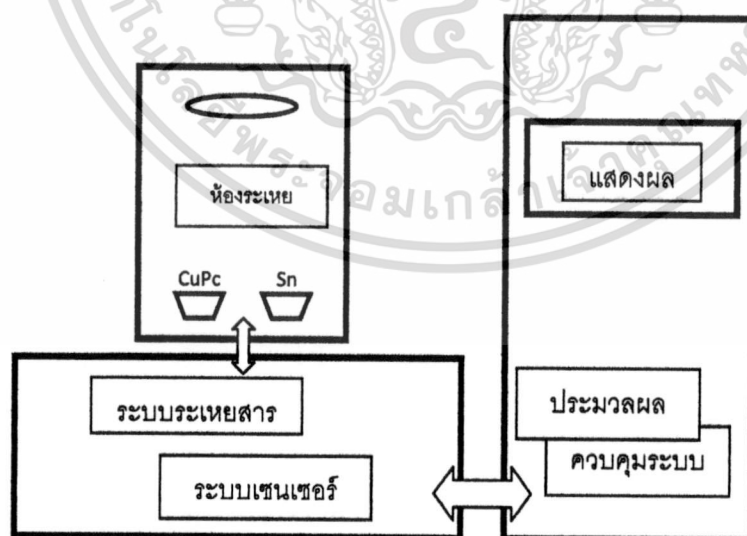
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1 การเตรียมฟิล์มบางด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง

พิจารณารูปที่ 3.2 และ 3.3 เป็นระบบเตรียมฟิล์มบางภายใต้ระบบสุญญากาศ ความดันในระดับ  $10^{-6}$  มิลลิบาร์ โดยใช้ระบบของปั๊มโรตารี (rotary pump) ทำงานร่วมกับปั๊มกังหันโมเลกุล (turbo molecular pump) ระบบเตรียมฟิล์มบางนี้ ประกอบด้วยแหล่งระเหยสาร (crucible) ทั้งหมด 4 ตัว และแหล่งระเหยสารรูปเรือ (tungsten boat) ใช้ระเหยสารอินทรีย์และโลหะตามลำดับ โดยมีชัตเตอร์ (shutter) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เปิด-ปิดไอของสารที่ออกมาจากแหล่งระเหย



รูปที่ 3.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง



รูปที่ 3.3 แผนผังของระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 การเตรียมแผ่นฐานรองรับ(substrate)

การเตรียมฟิล์มบางนั้นจะต้องมีการเตรียมฐานรองรับ (substrate) เพื่อให้เนื้อฟิล์มเกาะยึดบนฐานรองรับดังกล่าวซึ่งต้องทำความสะอาดฐานรองรับเพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรกที่ติดค้างอยู่เสียก่อน สำหรับฐานรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นกระจกสไลด์ของบริษัท sail brand รุ่น microscope slides ขนาด 76.2x25.4 มิลลิเมตรและอินซินทริกซิลิกอนขนาด 5x5 มิลลิเมตรสำหรับตัวอย่างที่จะนำไปวัดด้วยที่ต้องมีขั้วเพื่อวัดค่าทางไฟฟ้าจะใช้กระจกที่มีการเคลือบฟิล์มบางขั้วโปร่งใสอินเดียมทินออกไซด์ซึ่งทุกฐานรองรับใช้กระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับที่เรียกว่า alcohol process โดยมีกระบวนการทั้งสองมีรายละเอียดดังนี้

- 1) ล้างด้วยน้ำไร้ประจุในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
- 2) ล้างด้วยอะซิโตน (acetone:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
- 3) ล้างด้วยเมทานอล (methanol:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
- 4) ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ(isopropanol:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
- 5) เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

### 3.3 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง

การปลูกฟิล์มบางในงานวิจัยนี้มีการกำหนดเงื่อนไขในการปลูกฟิล์มบางสองชุดคือ ชุดทดลองวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมความพร้อมของระบบปลูกสำหรับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โพลีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน และการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์เจือด้วยดีบุกซึ่งสรุปเงื่อนไขดังแสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มโพลีอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (CuPc, NiPc และ ZnPc)

| พารามิเตอร์การเตรียมฟิล์ม | เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม     |
|---------------------------|------------------------------|
| ความดัน (base pressure)   | $9 \times 10^{-6}$ มิลลิบาร์ |
| ความหนาของฟิล์มบาง        | 100 นาโนเมตร                 |
| อัตราปลูกฟิล์ม            | 0.1 อังสตรอมต่อวินาที        |
| อุณหภูมิฐานรองรับ         | อุณหภูมิห้อง                 |
| ฐานรองรับ                 | กระจก,ซิลิกอน, ITO           |

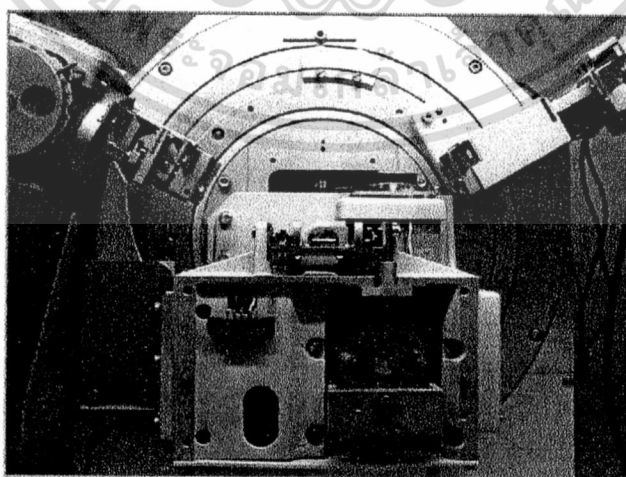
### ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ไม่เจือและเจือด้วยดีบุก

| พารามิเตอร์การเตรียมฟิล์ม | เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม                                  |
|---------------------------|---|
| ความดัน (base pressure)   | $9 \times 10^{-6}$ มิลลิบาร์                              |
| ความหนาของฟิล์มบาง        | 100 นาโนเมตร  |
| อัตราปลูกฟิล์ม Sn/CuPc    | 0.0/0.8, 0.1/0.8, 0.3/0.8, 0.5/0.8, 0.8/0.8 องศาต่อวินาที |
| อุณหภูมิฐานรองรับ         | อุณหภูมิห้อง  |
| ฐานรองรับ                 | กระจก ซิลิกอน ITO   |

### 3.4 การตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนด์ และคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วยดีบุก

#### 3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ กราฟที่ได้จากการตรวจสอบจะเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และมุมของการเลี้ยวเบนเรียกว่ารูปแบบการเลี้ยวเบน ซึ่งธาตุและสารประกอบแต่ละชนิด จะมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนเฉพาะตัว ในการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance ของบริษัท Bruker แสดงดังรูปที่ 3.4 ซึ่งค่าความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เท่ากับ 1.5406 อังสตรอม

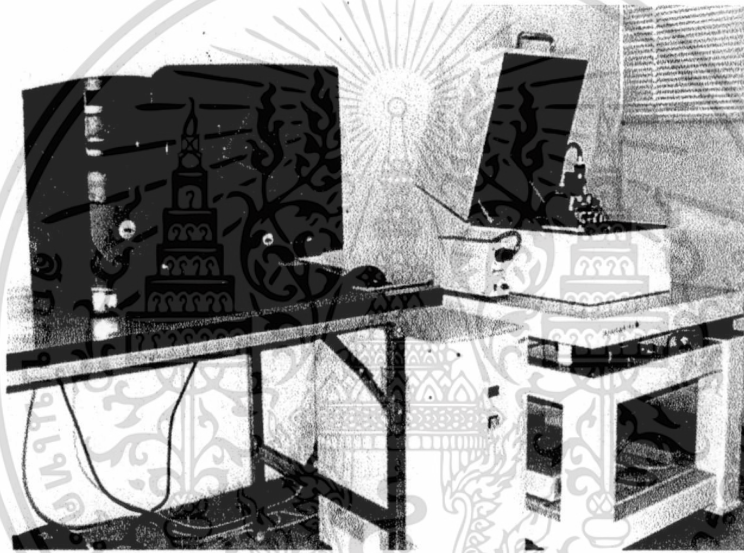


รูปที่ 3.4 เครื่อง X-ray Diffractometer รุ่น D8 Advance

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

องค์ประกอบหลักของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม คือการวัดแรงโดยใช้คานที่ยื่นออกมา (cantilever) ซึ่งเป็นแผ่นวัสดุแข็งที่มีวัสดุปลายแหลม หรือ “ ทิป ” (tip) ติดอยู่ที่ปลาย คานยื่นทำจากวัสดุที่มีความแข็งสูงเช่น silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ยาว 100 –500 ไมโครเมตร หนา 0.5- 5 ไมโครเมตร แผนภาพแสดงหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.5 ทิปที่ติดปลายคานยื่นจะทำหน้าที่วัดแรงกระทำระหว่างตัวอย่างกับทิป โดยทิปจะสัมผัสกับตัวอย่างด้วยแรงในระดับนาโนนิวตัน และเคลื่อนที่ไป-กลับ บนพื้นผิวดตัวอย่าง ซึ่งวางอยู่บนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกส์ (Piezoelectric scanners) โดยสามารถควบคุมการเคลื่อนที่ได้ในสามทิศทางคือ แกน x , y และ z



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม (AFM), Seiko SPA-400

ทิปที่เคลื่อนที่ขึ้น-ลง ตามความสูง-ต่ำของพื้นผิวดตัวอย่าง ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมอาศัยระบบวัดอะตอมมิกฟอรัซไมโครสโคปซึ่งจะวัดการตำแหน่งของทิปได้จากการใช้ลำแสงเลเซอร์ส่องไปที่คานที่ยื่นออกมา แล้วสะท้อนกลับไปในส่วนรับสัญญาณแบบโฟโตไดโอด (photodiode detector) ทำให้ทราบข้อมูลการเคลื่อนที่ขึ้นลงของคานยื่น หรือความสูงต่ำของพื้นผิวดตัวอย่างได้ จากข้อมูลความสูงต่ำของแต่ละจุดเทียบกับตำแหน่งของทิป (โคออร์ดิเนต x,y,z) ทำให้ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถสร้างภาพของพื้นผิวดตัวอย่างได้ทั้ง สอง มิติ และสาม มิติ หลังจากทำการตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มบางที่ได้จะทำการวิเคราะห์ค่าความขรุขระในแต่ละเงื่อนไขของฟิล์มบาง

### 3.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

(UV-VIS Spectrophotometer)

ระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่ตามองเห็นนั่นคือช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 นาโนเมตรของสารเคมีต่างๆ ได้แก่ สารอินทรีย์ (organic compound) สารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (inorganic compound) โดยนำตัวอย่างบรรจุใส่ไว้ในที่ใส่ตัวอย่าง (Sample Holder) แล้ววางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังตัวตรวจวัดแสงที่เป็นโฟโตมัลติพลีเออร์ (photomultiplier tube, PMT ) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง ( absorbance ) และค่าความยาวคลื่น ลักษณะเครื่องวัดดังรูป 3.6



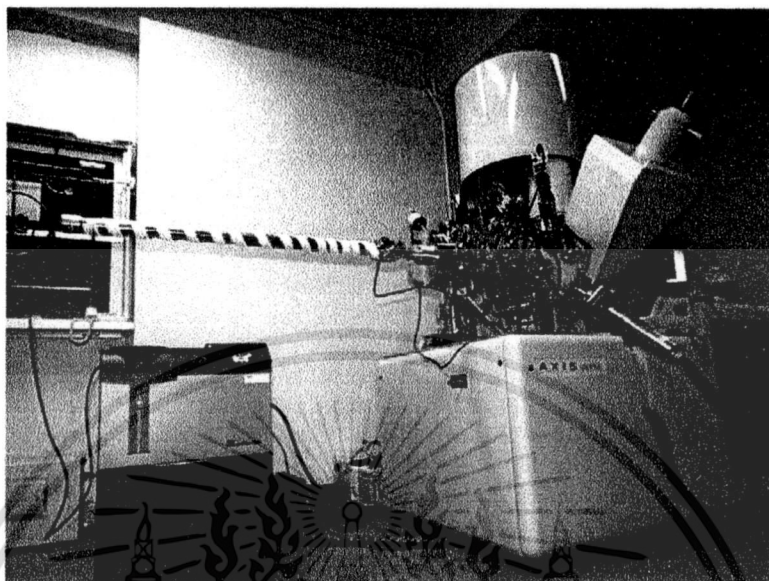
รูปที่ 3.6 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+

### 3.4.4 การวัดสเปกโตรสโกปีอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในทุกแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยใช้รังสีเอกซ์ที่ทราบค่าพลังงานที่คงที่เป็นแหล่งกำเนิด เพื่อไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในอะตอมให้หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เฉพาะตัวค่าหนึ่งๆ ซึ่งค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าเป็นอะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยใช้ฐานข้อมูลที่มีผู้ทำไว้แล้ว สำหรับเครื่อง XPS ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องรุ่น AXIS Ultra DLD ผลิตจากโรงงานของบริษัท Kratos Analytical Ltd. ที่เมือง Manchester ประเทศอังกฤษ ซึ่งเป็นบริษัทในเครือของ Shimadzu Group Company ดังแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD

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

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

3.8



รูปที่ 3.8 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนต์ สเปกโตรสโคปี

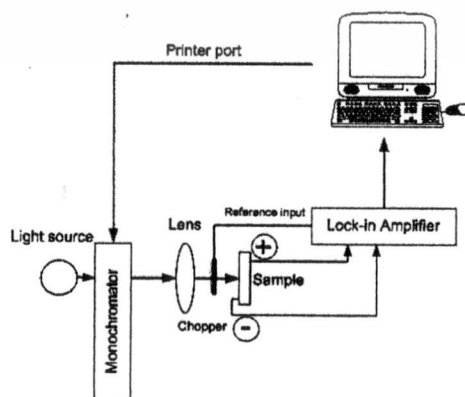
#### (Photocurrent spectroscopy: PC)

โฟโตเคอร์เรนต์ สเปกโตรสโคปี เป็นเทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โครงสร้างนาโน โดยใช้หลักการวัดกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่เจือและไม่เจือโลหะคิบุก โดยทันทีที่แสงตกกระทบลงบนฟิล์มบางดังกล่าว ส่งผลให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้น เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า เมื่อเราป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป มีผลทำให้คู่อิเล็กตรอนและโฮลต่างเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น เรียกว่ากระแสโฟโตเคอร์เรนต์

รูปที่ 3.9 แสดงการจัดอุปกรณ์และเครื่องมือของระบบโฟโตเคอร์เรนต์ โดยจะใช้แสงจากหลอดทังสเตน ส่งไปยังโมโนโครเมเตอร์ ความยาวคลื่นจะถูกเลือกโดยการควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์ แสงที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์และผ่านชอปเปอร์ หลังจากนั้นจะตกกระทบอุปกรณ์ที่ต้องการวัดกระแสโฟโตเคอร์เรนต์ที่เกิดขึ้นจากภายในอุปกรณ์ จะถูกวัดและขยายสัญญาณโดยเครื่องขยายสัญญาณแบบล๊อคอินก่อนถูกบันทึกค่าลงในคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์ผลต่อไป ไดอะแกรมระบบแสดงไว้ในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.9 ชุดอุปกรณ์ระบบวัดโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโตรสโคปี



รูปที่ 3.10 แผนภาพระบบวัดโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโตรสโคปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การเตรียมวัสดุผสมระดับนาโนคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์และนาโนไททาเนียมไดออกไซด์

จากมีการเตรียมฟิล์มบางวัสดุใหม่คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยคิบุกแล้วทำให้มีประเด็นศึกษาที่จะพยายามนำคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์มาผสมกับวัสดุนาโนตัวอื่น ๆ ทั้งนี้เพื่อเป็นเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ซึ่งเริ่มต้นจากการสังเคราะห์เป็นวัสดุผสมระดับนาโนขึ้นมาระหว่างคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์และนาโนไททาเนียมไดออกไซด์สามารถลำดับขั้นตอนการเตรียมได้ดังนี้

- 1) เตรียมสารตั้งต้น CuPc ต่อ  $\text{TiO}_2$  ในปริมาณ 1:7 โดยมวล ละลายในเอทานอล
- 2) ผสมกัน โดยใช้เครื่อง Homogenizer ภายใต้อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3) นำสารผสมที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศา เป็นเวลา 30 นาที
- 4) นำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำ DI จำนวน 5 ครั้ง
- 5) เป่าให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศา เป็นเวลา 20 นาที
- 6) สังเกตเห็นผลลัพธ์ที่เป็นสารผสมระดับนาโน  $\text{TiO}_2/\text{CuPc}$



รูปที่ 3.11 ภาพเครื่อง Homogenizer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6 การวิเคราะห์โครงสร้างละเอียดด้วยสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์

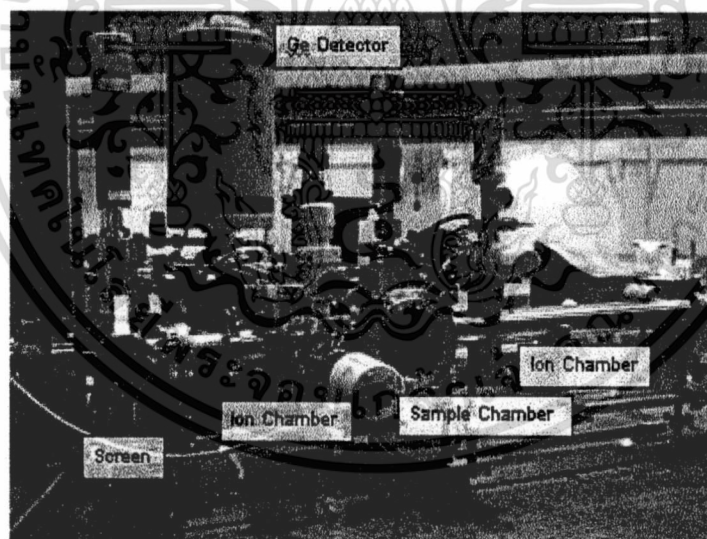
#### 3.6.1. สถานีทดลอง XAS

สถานีทดลอง XAS เป็นสถานีทดลองสำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค X-ray-Absorption Spectroscopy ซึ่งเป็นเทคนิคการวัดและวิเคราะห์สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ซึ่งสเปกตรัมที่ได้จากการทดลองหรือสเปกตรัม XAS ได้แสดงค่าการดูดกลืนซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ สถานีทดลอง XAS ของ BL-8 ซึ่งในปัจจุบันประกอบด้วยระบบวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบทะลุผ่าน (transmission-mode) และแบบเรืองแสง (fluorescent-mode)

#### 3.6.2 ส่วนประกอบของสถานีทดลองแบบเรืองแสง

สถานีทดลอง XAS ของ BL-8 ประกอบด้วยอุปกรณ์ดังนี้

- Sample Chamber(SC) เป็นที่สำหรับใส่ตัวอย่างในการทดลอง
- Ge detector เป็นหัววัดรังสีเอกซ์ชนิดสารกึ่งตัวนำ
- Lytle Detector เป็นหัววัดรังสีเอกซ์ชนิดเรืองแสง



รูปที่ 3.12 สถานีทดลองเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ของระบบลำเลียงแสง BL-8

ในการทดลองเราจะวัดความเข้มรังสีเอกซ์ก่อนและรังสีเอกซ์ที่เกิดจากปรากฏการณ์เรืองแสง (fluorescent) และเรียกปริมาณสองตัวนี้ว่า  $I_0$  กับ  $I_f$  ตามลำดับและค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีค่าดังสมการที่ 3.1

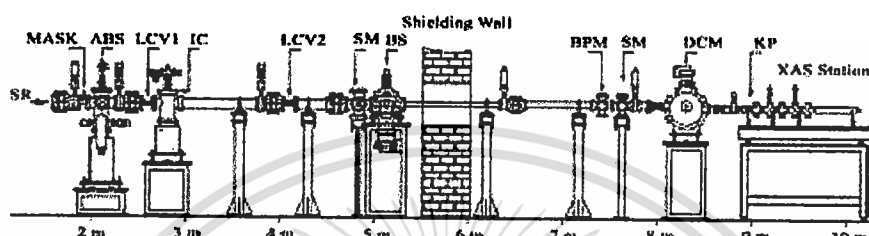
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\mu(E) = \frac{I_F}{I_0} \quad (3.1)$$

$\mu(E)$  = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์

$I_F$  = ความเข้มรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเรืองแสง

$I_0$  = ความเข้มรังสีเอกซ์ก่อนกระทบชิ้นงานตัวอย่าง



รูปที่ 3.13 แสดงแผนผังระบบการวัดของสถานีทดลอง XAS ที่สามารถวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง และสารมาตรฐาน ได้พร้อมกัน

ซึ่งขั้นต้นนั้นจำเป็นต้องใช้สารมาตรฐานในการวัดหาสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ก่อน แล้วใช้เป็นข้อมูลสำหรับการแก้ไขค่าพลังงาน โฟตอน ซึ่งเป็นเทคนิคที่เรียกว่าการสอบเทียบค่าพลังงานขอบการดูดกลืน (energy calibration) สเปกตรัมของสารมาตรฐานยังให้ข้อมูลสำหรับใช้เปรียบเทียบค่าพลังงานของการดูดกลืน (สำหรับศึกษาเลขออกซิเดชัน) และสำหรับเปรียบเทียบโครงสร้าง XANES และ EXAFS อีกด้วย สำหรับการใช้รังสีเอกซ์จาก BL-8 มีรายละเอียดดังตารางที่ 3.3

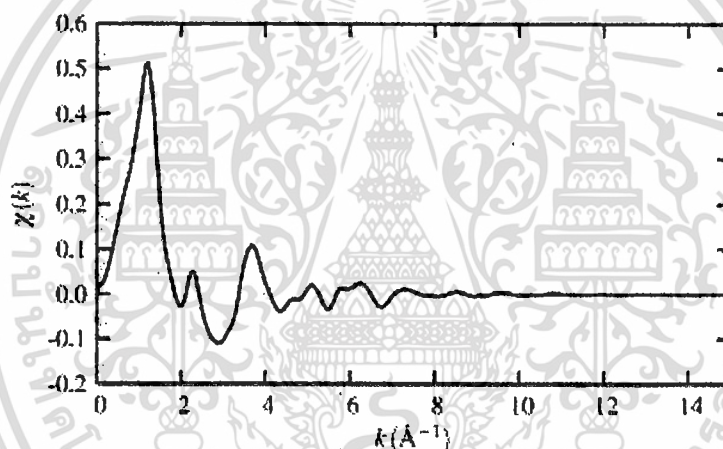
ตารางที่ 3.3 รายละเอียดของ BL-8

| รายการ                | รายละเอียด                         |
|-----------------------|------------------------------------|
| เทคนิคการวัด          | XANES และ EXAFS                    |
| พลังงาน               | 1.25 – 10 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์      |
| แหล่งกำเนิดรังสี      | เบนดิงแมกเนท (banding magnet)      |
| พื้นที่วิเคราะห์      | กว้าง 10 มิลลิเมตร สูง 1 มิลลิเมตร |
| ความละเอียดของพลังงาน | 0.1-0.3 มิลลิอิเล็กตรอน โวลต์      |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6.3 การวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดจากโครงสร้าง EXAFS

หลังจากได้สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของวัสดุแล้วสามารถใช้ข้อมูลเหนือขอบการดูดกลืนเพื่อสร้างฟังก์ชันการสั่นที่เรียกว่าโครงสร้าง EXAFS ซึ่งมีลักษณะเป็นรูปคลื่นที่มีลักษณะขนาดลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น โครงสร้าง EXAFS ซึ่งเกิดจากการแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่ประพุดิตัวแบบคลื่น โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปล่อยออกมาจากอะตอมในระหว่างการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะถูกกระเจิงโดยอะตอมรอบข้างทำให้สะท้อนกลับมาแทรกสอดกับตัวเองได้ ขนาดของการกระเจิง (scattering amplitude) มีค่าเปลี่ยนแปลงตามพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันและหักล้างสลบกันดังปรากฏให้เห็นเป็นคลื่นในสเปกตรัม EXAFS ในการทดลองนั้นโครงสร้าง EXAFS จะมีสัญญาณดังรูป 3.14



รูปที่ 3.14 โครงสร้าง EXAFS ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์

จากรูปฟังก์ชันการสั่นของโครงสร้าง EXAFS สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันไซน์ของเลขคลื่น ( $k$ ) และระยะห่าง ( $R$ ) ได้ดังสมการที่ 3.2

$$\chi(k) = \left| \sum_j A_j(k) \right| \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (3.2)$$

โดยตัวแปร  $k$  คือเลขคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานของรังสีเอกซ์ ดังสมการที่ 3.2 และตัวแปร  $R$  คือระยะทางระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ถึงอะตอมข้างเคียง

นอกจากนี้ฟังก์ชันการสั่นดังกล่าวยังสามารถรวมกันจากฟังก์ชันสั่นย่อยจำนวนมากได้ เป็น  
 ดังสมการที่ (3.3)

$$A_j(k) = S_0^2 \frac{N_j S_j F_j(k.R_j)}{k R_j^2} \exp\left[\frac{-2R_j}{\lambda(k.R_j)}\right] \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \quad (3.3)$$

ซึ่งในแต่ละตัวแปรในสมการที่ 3.3 มีความหมายดังนี้

- $S_0$  คือ ค่าสเกลาร์แฟกเตอร์ (scale factor) เป็นค่าคงที่ให้เป็นตัวลดขนาดแอมพลิจูด (amplitude) โดยรวม ซึ่งมีที่มาจาก โหมดการสั่น (shake-up, shake-off) ของอะตอมกลางที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการกระเจิง
- $N_j$  คือ ค่าเลข โคนอร์ดิเนต (coordination number) หรือจำนวนอะตอมชนิดที่  $j$
- $S_j$  คือ ค่าแฟกเตอร์ของการสูญเสียรวม (total loss factor) ของอะตอมกลาง
- $F_j$  คือ ค่าเชิงผลของขนาดของการกระเจิง (effective EXAFS scattering amplitude)
- $R_j$  คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้างกับอะตอมกลาง
- $\lambda_j$  คือ ค่าเฉลี่ยของระยะเคลื่อนที่แบบปราศจากการชนของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron mean free path)
- $\sigma_j$  คือ ค่าคงที่ของ Debye-Waller (Debye-Waller factor) เป็นค่าที่แสดง mean square deviation ของตัวแปร  $R_j$

## บทที่ 4

### ผลการดำเนินงานวิจัย

ผลงานวิจัยนี้ได้แบ่งประเด็นวิจัยออกเป็นสามส่วน ประกอบด้วย หนึ่งคือการปลูกสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โพลีอะทาลิไซยาไนน์ 3 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์อะทาลิไซยาไนน์, นิเกิลอะทาลิไซยาไนน์ และซิงค์อะทาลิไซยาไนน์ เพื่อเป็นการเตรียมระบบการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ให้มีความพร้อมและให้มีคุณภาพผลึกที่ดี สองคือการปลูกและศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบางวัสดุใหม่คอปเปอร์อะทาลิไซยาไนน์เจือด้วยดีบุก สามคือการสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างละเอียดของวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์อะทาลิไซยาไนน์กับไททานเนียมไดออกไซด์

#### 4.1 การปลูกสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โพลีอะทาลิไซยาไนน์

##### 4.1.1 ผลการตรวจสอบสภาพความเป็นผลึกโพลีอะทาลิไซยาไนน์ด้วยสมบัตินิยามเบรังก์ลีเอ็กซ์

จากรูปที่ 4.1 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนิเกิลอะทาลิไซยาไนน์, คอปเปอร์อะทาลิไซยาไนน์ และซิงค์อะทาลิไซยาไนน์ กำหนดความหนา 100 นาโนเมตร พบความเป็นผลึกของฟิล์มบางทั้งสามชนิดบนระนาบ (200) มีมุมการเลี้ยวเบน  $2\theta$  เท่ากับ 6.89, 6.94 และ 6.98 องศาตามลำดับ โดยมีโครงสร้างแบบอัลฟาและมีลักษณะสมมาตรแบบ โมโนคลินิก (monoclinic) ซึ่งมีผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ P.Borker และคณะ [81] ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกโพลีอะทาลิไซยาไนน์ด้วยวิธีการเตรียมทางเคมีและ M.A.Schaffer และคณะ [2] ที่ได้ทำการศึกษาเชิงทฤษฎีสำหรับโครงสร้างของโพลีอะทาลิไซยาไนน์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนในรูปที่ 4.1 สามารถใช้สมการของเชอเรอร์ ( Sherrer's equation ) เพื่อวิเคราะห์หาขนาดของเม็ดผลึก (grain size) ในฟิล์มบางสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.1

$$D = \frac{K\lambda_x}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (4.1)$$

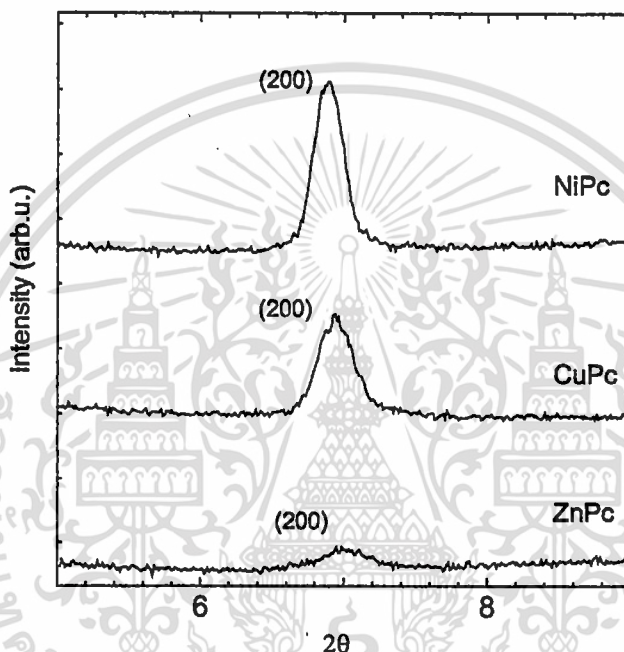
เมื่อ  $D$  คือ ขนาดของเม็ดผลึก

$K$  คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ( $0.89 \leq K \leq 0.94$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่เพื่อเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยใช้  $K=0.9$  จากการอ้างอิงตามงานวิจัยของ A.K. Hassan และคณะ [20]

- $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน  
 $\beta_{2\theta}$  คือ ค่าครึ่งหนึ่งของความกว้างสูงสุดของยอดการเลี้ยวเบน (Full width at Half-Maximum of the diffraction peak: FWHM)  
 $\lambda_x$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางนิกเกิลพทาโลไซยาไนด์ คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ และซิงค์พทาโลไซยาไนด์

ตารางที่ 4.1 ขนาดของเม็ดผลึกของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนด์

| ชนิดฟิล์มบาง | FWHM( $2\theta$ ) | $2\theta$ | ขนาดของเม็ดผลึก (nm) |
|--------------|-------------------|-----------|----------------------|
| NiPc         | 0.221             | 6.89      | 36.21                |
| CuPc         | 0.250             | 6.94      | 32.07                |
| ZnPc         | 0.388             | 6.98      | 20.89                |

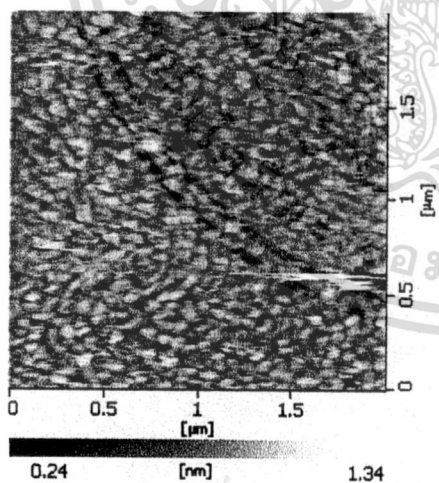
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณขนาดของผลึกนิเกิลพทาโลไซยาไนด์, คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์และซิงค์พทาโลไซยาไนด์มีค่า 36.21, 32.07 และ 20.89 นาโนเมตรตามลำดับแสดงไว้ดังตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าขนาดของผลึกของสารทั้งสามชนิดมีขนาดแตกต่างกันซึ่งขึ้นกับค่า FWHM ที่ได้จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

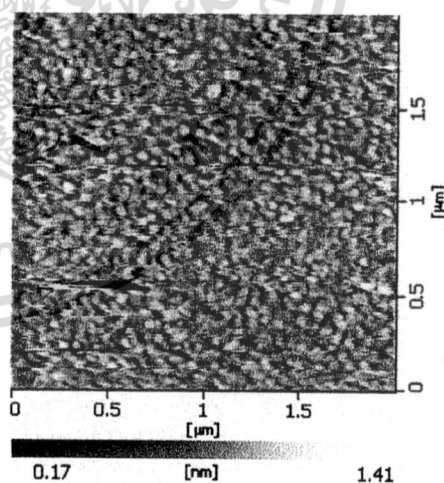
#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

จากรูป 4.2, 4.3 และ 4.4 แสดงผลการตรวจสอบสภาพพื้นผิวของฟิล์มบางนิเกิลพทาโลไซยาไนด์ คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์และซิงค์พทาโลไซยาไนด์ตามลำดับ

จากผลการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดนั้นทำให้เห็นถึงลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวและลักษณะความเป็นเม็ดผลึกที่กระจายอย่างเป็นระเบียบขนาดใกล้เคียงกันซึ่งมีขนาดระหว่าง 20 ถึง 40 นาโนเมตรซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สามารถคำนวณหาขนาดของผลึกที่มีค่าใกล้เคียงกัน

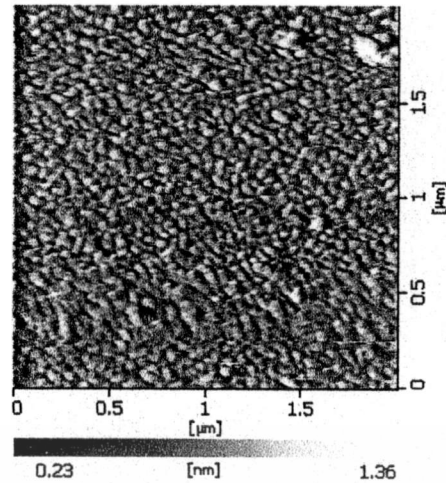


รูปที่ 4.2 สภาพพื้นผิว NiPc



รูปที่ 4.3 สภาพพื้นผิว CuPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

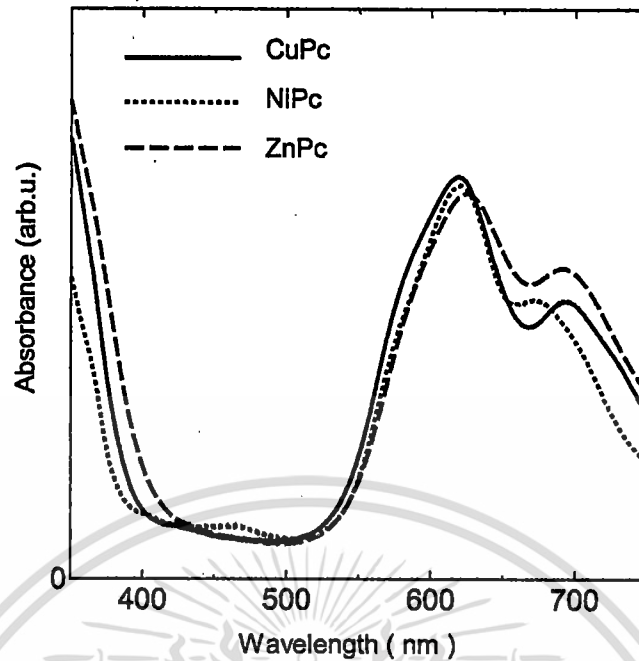


รูปที่ 4.4 สภาพพื้นผิว ZnPc

#### 4.1.3 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนด์จากการวัดด้วยระบบยูวี-วิสทิเบิลสเปกโทรสโกปี

จากรูป 4.5 แสดงผลการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์, นิกเกิลพทาโลไซยาไนด์ และซิงค์พทาโลไซยาไนด์ตามลำดับพบสเปกตรัมการดูดกลืนของสารทั้งสามชนิดอยู่ในช่วงความยาวคลื่นสองช่วงได้แก่ช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตรซึ่งเกิดจากการทรานซิชันระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลสมมาตร EG กับ A1U ระหว่างออร์บิทัล  $\pi-\pi^*$  และเรียกช่วงพลังงานที่สอดคล้องกับการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นนี้ว่า Q-band ขณะที่อีกช่วงการดูดกลืนหนึ่งที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตรซึ่งเกิดมาจากการทรานซิชันระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของโลหะกับอิเล็กตรอนของพทาโลไซยาไนด์ซึ่งเรียกช่วงพลังงานดังกล่าวนี้ว่า B-band ซึ่งมีความสอดคล้องกับรายงานผลสเปกตรัมการดูดกลืนของโลหะพทาโลไซยาไนด์ของ

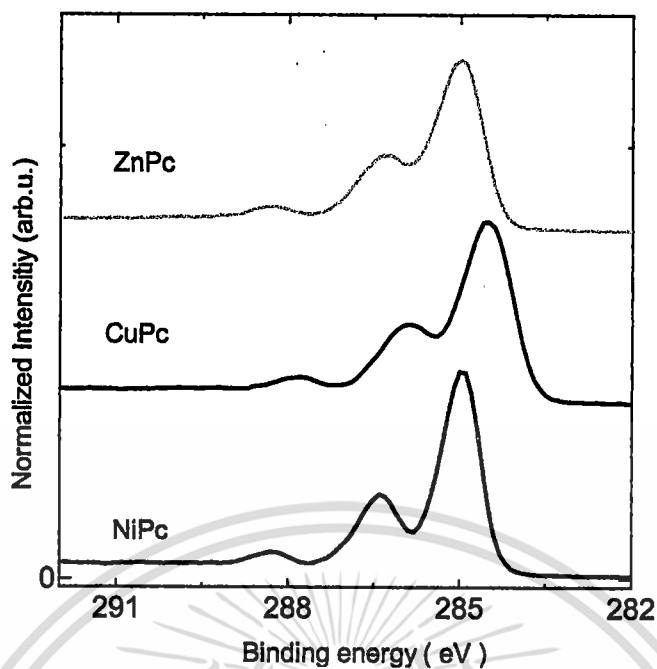
J.L. Musfeldt และคณะ [82]



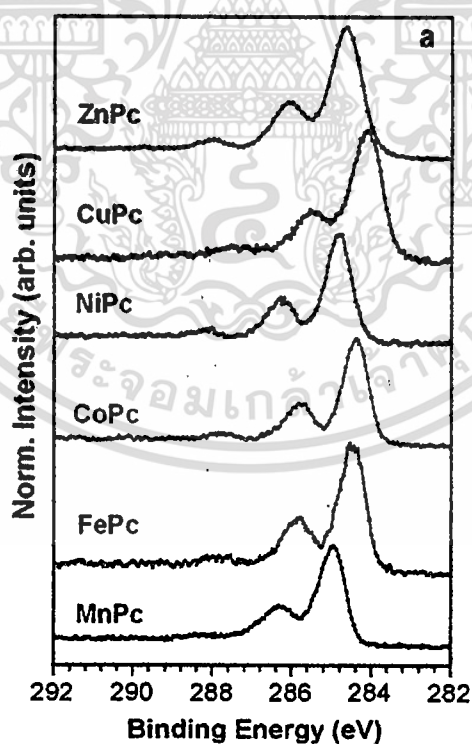
**รูปที่ 4.5** สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์, นิกเกิลพทาโลไซยาไนน์ และซิงค์พทาโลไซยาไนน์

#### 4.1.4 ผลการวัดสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

งานวิจัยนี้ได้แสดงผลเพื่อวิเคราะห์ความเข้มของสเปกตรัมของอิเล็กทรอนิกส์ออร์บิทัล 1s ของอะตอมคาร์บอน ไว้ดังรูป 4.6 ซึ่งฟิล์มบางทั้งสามชนิดมีลักษณะรูปร่างสเปกตรัมที่คล้ายกันและมีพลังงานและรูปร่างสอดคล้องกับงานวิจัย M.Grobosch และคณะ [63] ที่แสดงไว้ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งได้ศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนน์ที่ปลูกด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนบนฐานรองรับทอง และได้อธิบายยอดของสเปกตรัมหลักที่อยู่พลังงานต่ำที่สุดว่ามีผลเนื่องมาจากอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนที่อยู่บริเวณอะโรมาติกคาร์บอน ยอดสเปกตรัมที่มีพลังงานสูงขึ้นถัดมาคือสเปกตรัมที่มีผลเนื่องมาจากอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนที่ทำพันธะกับอะตอมไนโตรเจนหรือเรียกว่ากลุ่มพันธะไพโรลล์ และยอดสเปกตรัมต่ำสุดที่มีพลังงานสูงสุดซึ่งได้อธิบายถึงการเกิดผลสืบเนื่อง (satellite) จากสององค์ประกอบหลักและมีความหมายในเชิงการกระเจิงของโฟโตอิเล็กทรอนิกส์กับคู่อิเล็กตรอนที่การสั่นอยู่ในชั้นวาเลนซ์



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม XPS ของ C 1s ของฟิล์มบางนิกเกิลพทาโลไซยาไนน์ คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์และซิงค์พทาโลไซยาไนน์



รูปที่ 4.7 สเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์คาร์บอนออร์บิทัล 1s ของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนน์ของ M.Grobosch และคณะ

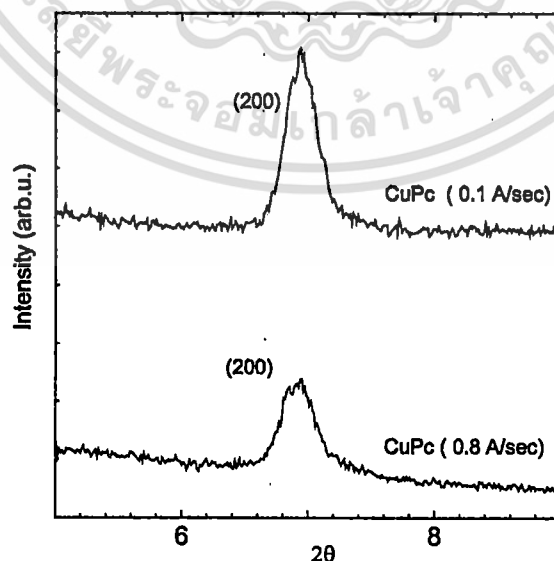
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาข้างต้นสามารถยืนยันถึงคุณภาพที่ดีของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โลหะ-พทาโลไซยาไนน์ที่ปลูกด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่งกำเนิดว่ามีประสิทธิภาพเหมาะแก่การใช้ศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนน์ได้เป็นอย่างดีและการศึกษาในหัวข้อถัดไปนี้เป็นการศึกษาการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ให้มีอัตราการปลูกที่เหมาะสมสำหรับการเจือทินุกเข้าไป และสามารถปรับปริมาณมากน้อยของทินุกได้

## 4.2 การปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์และคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะทินุก

### 4.2.1 การศึกษาผลกระทบต่อคุณสมบัติทางโครงสร้างและทางแสงจากการเพิ่มอัตราการปลูกคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

ในการหาระดับอัตราการปลูกที่เหมาะสมในการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เพื่อเจือโลหะทินุก ต้องคำนึงถึงอัตราการปลูกของโลหะเจือที่สามารถปรับปริมาณมากน้อยได้จากการศึกษาเบื้องต้นทินุกสามารถปรับอัตราการปลูกได้ตั้งแต่ 0.1 ถึง 0.8 อังสตรอมต่อวินาที นั้นหมายความว่าปริมาณทินุกจะมีค่ามากขึ้นตามลำดับขณะที่ต้องกำหนดให้อัตราการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์มีค่า 0.8 อังสตรอมต่อวินาทีคงที่ ซึ่งเหตุผลดังกล่าวนี้จึงจำเป็นต้องปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ 0.8 อังสตรอมต่อวินาทีแล้วศึกษาผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์, สเปกตรัมของ XPS และสมบัติการดูดกลืนแสง ซึ่งเป็นการตรวจสอบผลกระทบที่จะเกิดขึ้นกับโครงสร้างผลึก, องค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ตามลำดับ ทั้งนี้เพื่อให้มั่นใจว่าการปลูกฟิล์มบางในอัตราการปลูกดังกล่าวแล้วคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ในเนื้อฟิล์มยังคงแสดงคุณสมบัติเฉพาะของตัวมันเองแม้ว่าจะมีการเปลี่ยนอัตราการปลูกเพิ่มขึ้นก็ตาม



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่มีอัตราการ

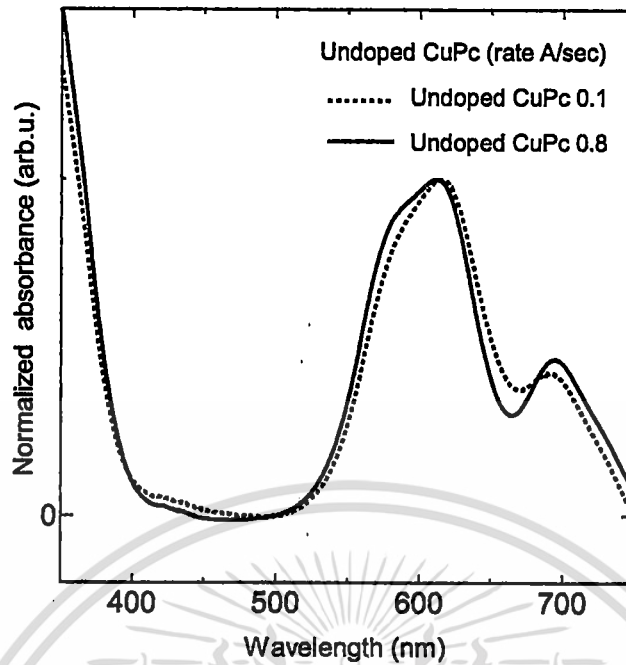
เอกสารนี้เป็นเอกสารปลูกแตกต่างกันการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูป 4.8 และตาราง 4.2 แสดงคุณภาพของผลึกที่ปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่อัตราการปลูกที่สูงขึ้นเพื่อรองรับเงื่อนไขการเจือด้วยโลหะคีนุกที่จะมีการระเหยพร้อมกัน ขณะการปลูกฟิล์มพบว่าเมื่ออัตราการปลูกที่สูงขึ้นทำให้คุณภาพของผลึกลดลงจากการสังเกตขนาดของผลึกที่ได้มีค่าลดลงจาก 32.07 นาโนเมตรเป็น 27.91 นาโนเมตรและมีโครงสร้างแบบอัลฟาเหมือนเดิมซึ่งผลของรูปแบบการเลี้ยงบนรังสีเอกซ์ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ T.V.Basova และคณะ [11] ที่ได้เตรียมฟิล์มโดยการระเหยสารด้วยความร้อนใต้ฟิล์มโครงสร้างแบบอัลฟาบนระนาบ 200

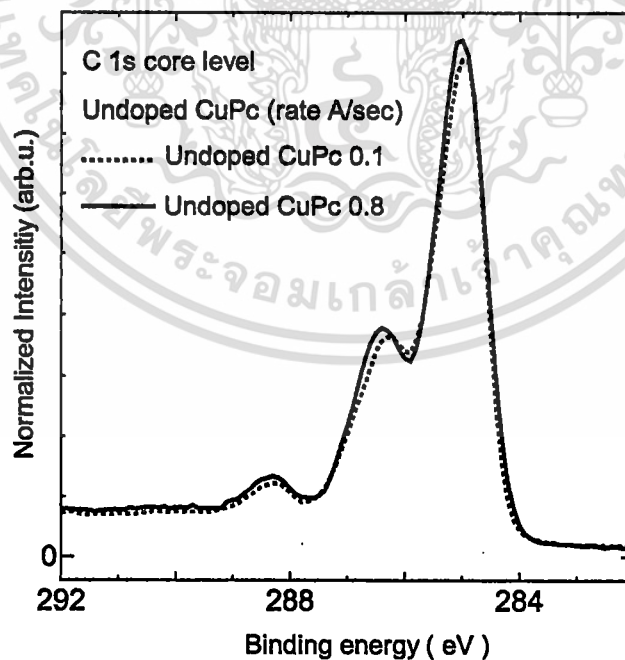
ตารางที่ 4.2 ขนาดของเม็ดผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

| ชนิดฟิล์มบาง | FWHM (2 $\theta$ ) |           | ขนาดของเม็ดผลึก (nm) |           |
|--------------|--------------------|-----------|----------------------|-----------|
|              | 0.1 A/sec          | 0.8 A/sec | 0.1 A/sec            | 0.8 A/sec |
| CuPc         | 0.250              | 0.288     | 32.07                | 27.91     |

จากผลการศึกษาการดูดกลืนแสงดังรูป 4.9 และสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์คาร์บอนออร์บิทัล 1s ของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ยังไม่การเจือด้วยโลหะคีนุกในอัตราการปลูกที่แตกต่างกันแสดงดังรูป 4.10 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการปลูกสูงขึ้นสมบัติทางแสงนั้นยังคงมีเดิมและสำหรับสเปกตรัมของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์คาร์บอนออร์บิทัล 1s ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเช่นกัน ซึ่งเป็นการบ่งชี้ให้เห็นถึงการใช้อัตราการปลูกแตกต่างกันนี้ยังคงรักษาสมบัติเชิงโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ไว้ได้



รูปที่ 4.9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่อัตราการปลูก 0.1 อังสตรอมต่อวินาที และฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ที่ปลูกด้วยอัตราการปลูก 0.8 อังสตรอมต่อวินาที



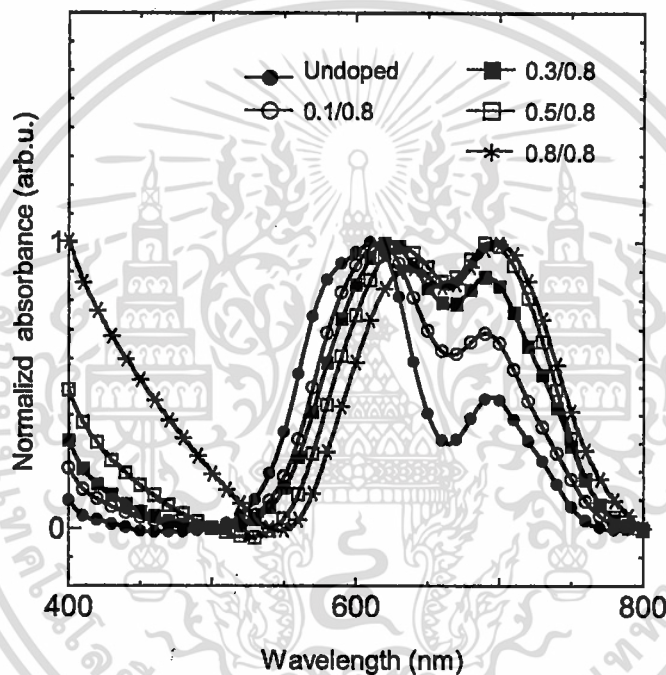
รูปที่ 4.10 สเปกตรัม XPS ของ C 1s สำหรับฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือโลหะคิง

ภายใต้อัตราการปลูก 0.1 และ 0.8 อังสตรอมต่อวินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ประโยชน์ในวงจำกัด ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยดีบุก (Sn-doped CuPc)

จากรูปที่ 4.11 แสดงผลการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยดีบุกพบว่าทุกเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มมีสเปกตรัมการดูดกลืนสองช่วงความยาวคลื่นคือช่วง 550 ถึง 750 นาโนเมตรและช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะทั่วไปเกี่ยวกับการดูดกลืนแสงของโลหะพทาโลไซยาไนน์ ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.1.3

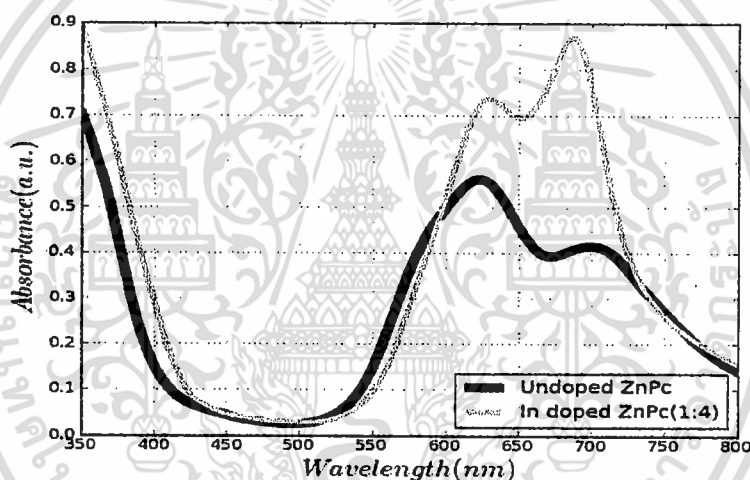


รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยดีบุก

แต่ในรายละเอียดของทั้งสองช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวพบความแตกต่างที่เกิดขึ้นที่น่าสนใจคือ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตรมียอดสเปกตรัมอยู่สองค่าคือ 615 นาโนเมตรและ 695 นาโนเมตร

ซึ่งโดยปกติโดยทั่วไปแล้วการสังเกตลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนเพื่อระบุเฟสของโครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ได้ว่าเป็นเฟสอัลฟาหรือเฟสเบต้าโดยการสังเกตยอดของสเปกตรัมสูงเด่นมีค่า 610 ถึง 620 นาโนเมตรเป็นโครงสร้างแบบอัลฟา ( $\alpha$ -phase) ขณะที่ถ้ามียอดสเปกตรัมสูงเด่นมีค่า 690 ถึง 700 นาโนเมตรถือว่าโครงสร้างเป็นแบบเบต้า ( $\beta$ -phase) ซึ่งใน

งานวิจัยนี้ฟิล์มบาง ไม่มีการเจือด้วยโลหะดีบุกมีขนาดสเปกตรัมเด่นอยู่ที่ 615 นาโนเมตรนั่นคือผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบอัลฟาและมีความสอดคล้องกับผลสรุปจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในหัวข้อที่ 4.1.1 เมื่อมีการเจือดีบุกมากขึ้นพบมีการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมที่ 695 นาโนเมตรสูงเด่นขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเจือดีบุกเข้าไปทำให้โครงสร้างของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์เปลี่ยนจากแบบอัลฟาเป็นแบบเบต้า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่อธิบายถึงปรากฏการณ์เปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวไว้ในผลงานวิจัยของ R.Sunit และคณะ [69] ซึ่งได้ทำการปลูกฟิล์มบางซิงค์ฟทาโลไซยาไนด์เจือด้วยอินเดียมโดยระบบระเหยด้วยแหล่งระเหยคู่ในระบบสุญญากาศสูง ฟิล์มบางที่ได้มีโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงจากแบบอัลฟาเป็นแบบเบต้า ซึ่งมีผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงดังรูปที่ 4.12 ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะสเปกตรัมคล้ายกับฟิล์มบางคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วยดีบุกในงานวิจัยนี้



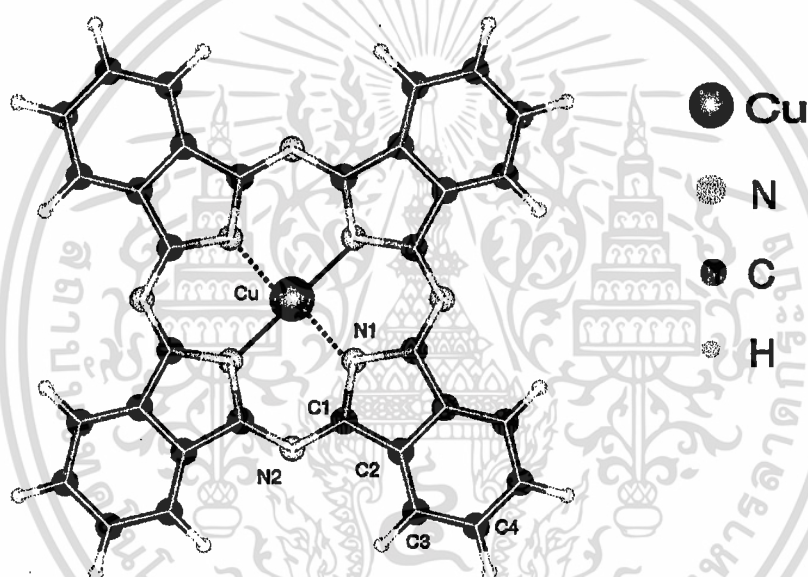
รูปที่ 4.12 ลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของซิงค์ฟทาโลไซยาไนด์เจือด้วยอินเดียม (In-doped ZnPc) โครงสร้างแบบอัลฟา ( $\alpha$ -phase สำหรับ undoped ZnPc) และเบต้า ( $\beta$ -phase สำหรับ In-doped ZnPc) จากงานวิจัยของ R. Sunit และคณะ

และนอกจากนี้ผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในรูปที่ 4.11 ยังแสดงถึงการเพิ่มปริมาณดีบุกที่อัตราส่วน 0.8 อังสตรอมต่ออวินาทีที่มีการขยายช่วงขอบการดูดกลืนในย่านความยาวคลื่น 400 นาโนเมตรมาครอบคลุมถึงความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าอะตอมดีบุกได้เข้าไปรวมกับโครงสร้างแบบเบต้าของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์และรายละเอียดสำหรับโครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้นและได้ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติการดูดกลืนแสงนี้จำเป็นต้องอภิปรายร่วมกับผลการทดลองอย่างอื่นเพิ่มเติมในหัวข้อถัดไปนอกจากนี้การแสดงลักษณะของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วยดีบุกที่เกิดขึ้นในช่วงคิวแบนและบีแบนซึ่งสอดคล้องกับเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คุณสมบัติทางแสงทั่วไปของสารคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์นี้เป็นหลักฐานหนึ่งของการมีอยู่ของโครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์โครงสร้างแบบอัลฟาและเบต้า

#### 4.2.3 การวัดสเปกโทรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วยดีบุก

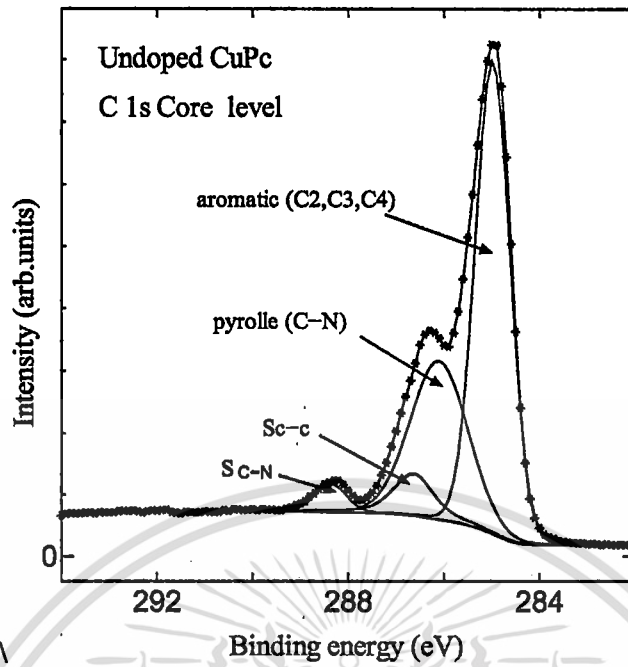
การวัดสเปกตรัม XPS ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการวัดและวิเคราะห์กับ 5 ระดับของพลังงาน คือ อิเล็กตรอนของคาร์บอนออร์บิทัล 1s (C1s), คอปเปอร์ออร์บิทัล 2p (Cu2p), ออกซิเจนออร์บิทัล 1s (O1s), ไนโตรเจนออร์บิทัล 1s (N1s) และดีบุกออร์บิทัล 3d (Sn3d) ตามลำดับ



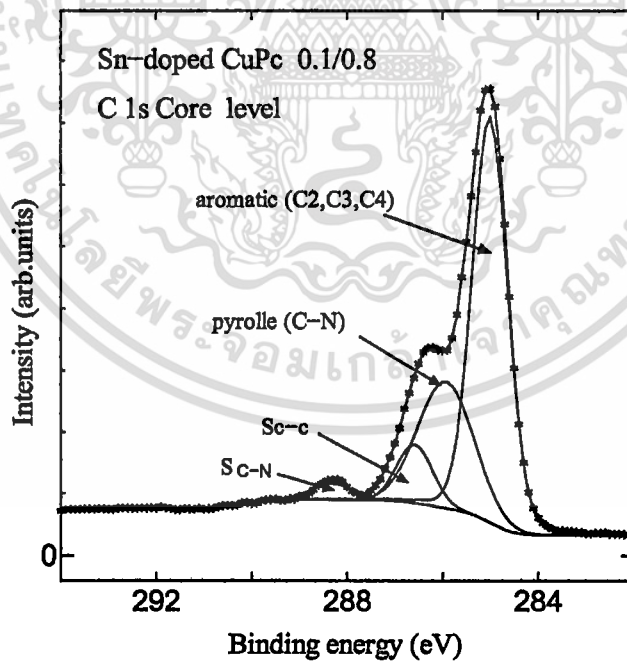
รูปที่ 4.13 โครงสร้างโมเลกุลคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

จากรูป 4.18 แสดงโครงสร้างของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่มีการระบุหมายเลขและชนิดอะตอมไว้เพื่อเป็นการง่ายสำหรับการอธิบายด้วยการวิเคราะห์องค์ประกอบย่อยของสเปกตรัม XPS ของ C 1s เมื่อ C1 แทนอะตอมคาร์บอนที่ทำพันธะกับไนโตรเจน (C-N pyrrole) ซึ่งมีทั้งทำพันธะกับ N1 และ N2 ขณะที่ C2 C3 และ C4 แทนอะตอมคาร์บอนที่ทำพันธะกับอะตอมคาร์บอนด้วยตัวเอง (C-C aromatic) บริเวณวงเบนซีนรอบนอก รวม 24 อะตอมในหนึ่งหน่วยโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

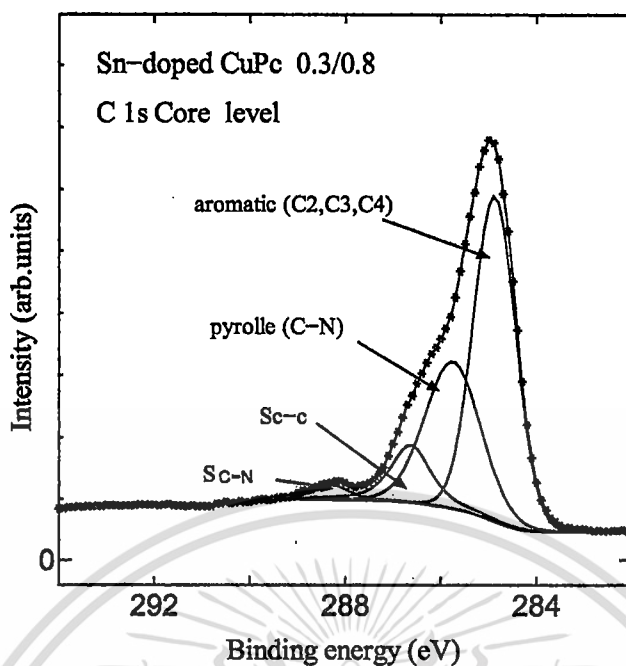


รูปที่ 4.14 สเปกตรัม XPS ของ C 1s ไม่มีการเจือปน

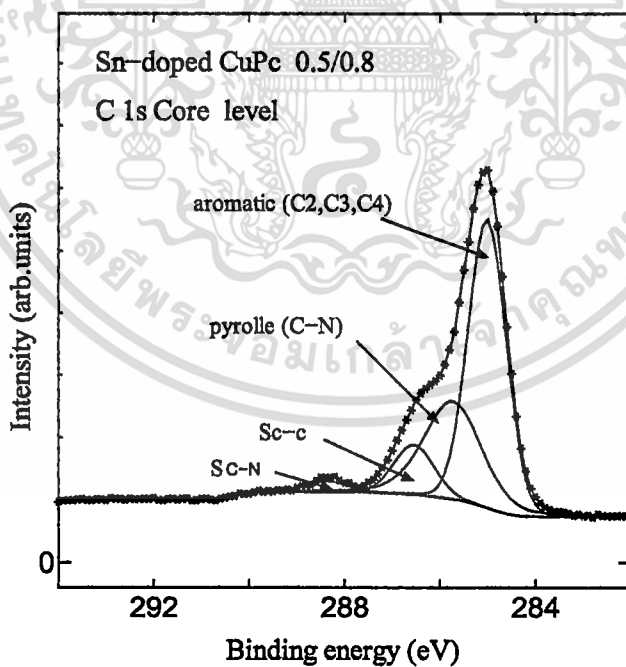


รูปที่ 4.15 สเปกตรัม XPS ของ C 1s เจือปน (0.1/0.8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

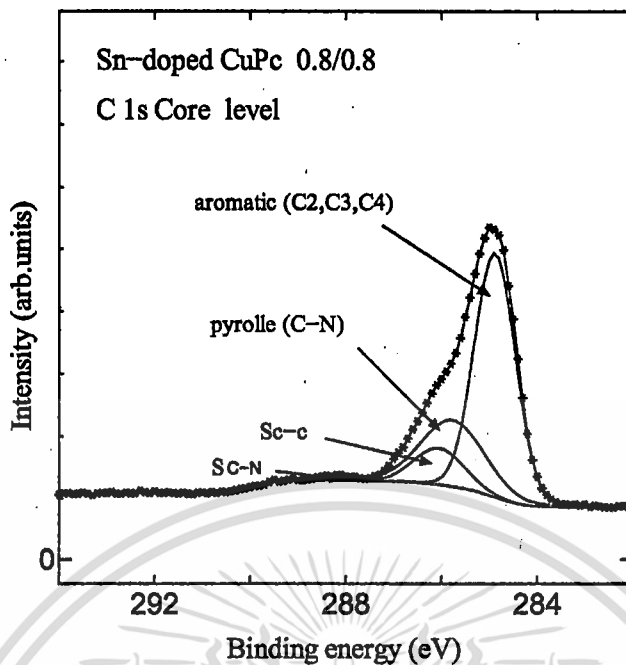


รูปที่ 4.16 สเปกตรัม XPS ของ C 1s เจือดีบุก (0.3/0.8)



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม XPS ของ C 1s เจือดีบุก (0.5/0.8)

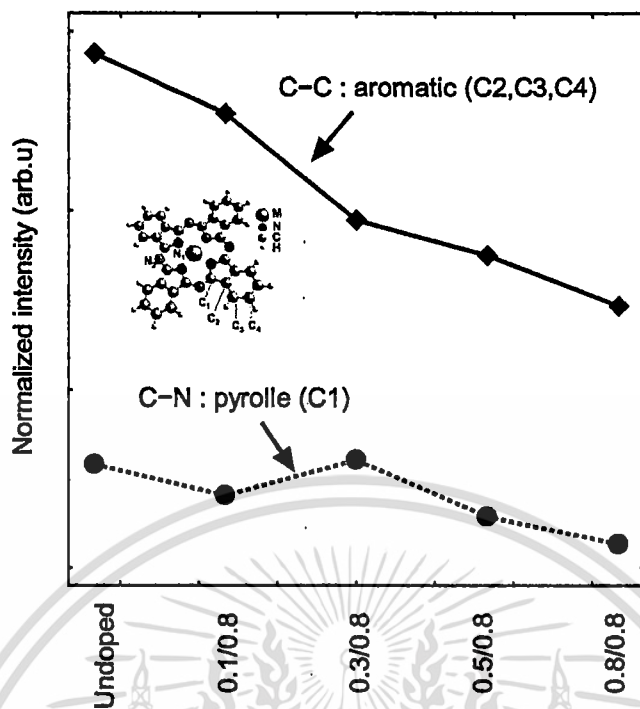
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



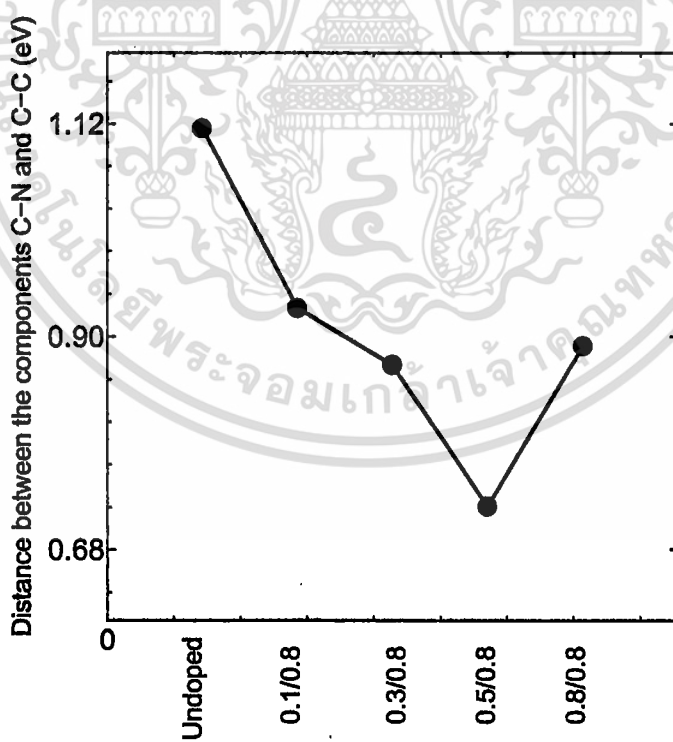
รูปที่ 4.18 สเปกตรัม XPS ของ C 1s เจือคีนุก (0.8/0.8)

จากรูป 4.14 เป็นสเปกตรัม XPS ของ C 1s ในฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ไม่มี การเจือด้วยโลหะคีนุก และรูป 4.15 ,4.16 ,4.17 และ 4.18 มีการเจือคีนุกโดยอัตราส่วนการปลูกของ คีนุกมีค่าเท่ากับ 0.1 ,0.3 ,0.5 และ 0.8 และคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์มีค่า 0.8 อังสตรอมต่อวินาที ตามลำดับ ซึ่งลักษณะสเปกตรัมที่เกิดขึ้นมีความคล้ายกันเมื่อมีการเจือคีนุกปริมาณน้อยแต่เมื่อ ปริมาณการเจือคีนุกเพิ่มมากขึ้นสเปกตรัมจะมีลักษณะเปลี่ยนไปการอธิบายปรากฏการณ์ที่เปลี่ยนไป นั้นสามารถวิเคราะห์โดยการจำแนกสเปกตรัมองค์ประกอบออกมาดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.14-4.18 ซึ่ง มีรายละเอียดดังนี้ องค์ประกอบแรกเป็นองค์ประกอบที่มีความเข้มมากที่สุดซึ่งเป็นตัวแทนการ อธิบายถึงความเข้มที่เกิดจากพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนในวงนอก (C-C aromatic) องค์ประกอบที่สองเป็นตัวแทนของความเข้มพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนกับไนโตรเจน(C-N pyrrole) และองค์ประกอบที่สาม ( $S_{C-C}$ ) และสี่ ( $S_{C-N}$ ) เป็นผลสืบเนื่องมาจากองค์ประกอบ C-C และ C-N ตามลำดับซึ่งเป็นผลสืบเนื่องมาจากการกระเจิงกับคู่อเล็กตรอนที่มีการสั่นที่ขึ้นวาเลนซ์ การ วิเคราะห์สเปกตรัมองค์ประกอบดังกล่าวได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ M.Grobosch และคณะ [63] หลังจากแยกองค์ประกอบของสเปกตรัมในทุกเงื่อนไขแล้วสามารถนำค่าความเข้มของ C-C และ C-N ในแต่ละเงื่อนไขมาเปรียบเทียบกันดังรูปที่ 4.19 พบว่าความเข้มของ C-C aromatic และ C-N pyrrole มีค่าลดลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งความเข้มของ C-C aromatic มีการลดลงมากกว่าการลดลง ของ C-N pyrrole

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



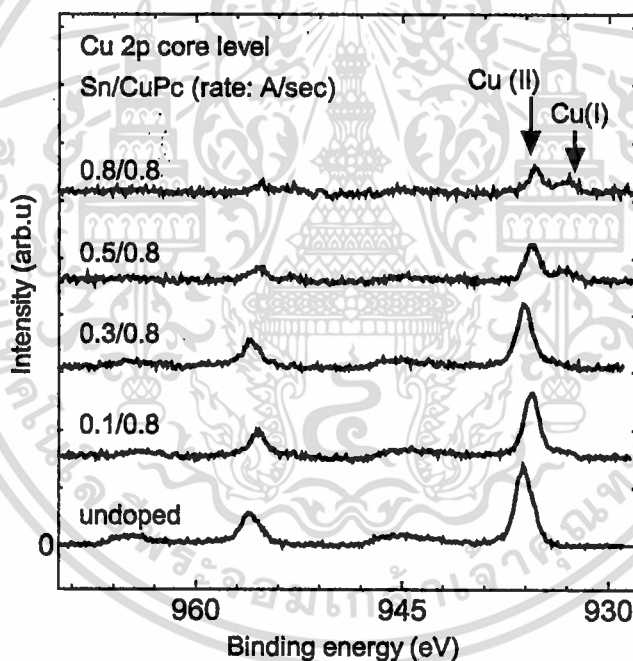
รูปที่ 4.19 แนวโน้มปริมาณ C-N และ C-C



รูปที่ 4.20 ผลต่างพลังงาน C-N และ C-C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูป 4.20 แสดงผลต่างพลังงานระหว่าง C-N และ C-C ของฟิล์มบางแต่ละเงื่อนไขทำให้ทราบถึงอันตรกิริยาทางเคมีระหว่างกลุ่มโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนกับอะตอมคอปเปอร์ว่ามีพลังงานยึดเหนี่ยวที่มากขึ้นหรือลดลงซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าเมื่อมีปริมาณการเจือปนมากขึ้นส่งผลให้ค่าผลต่างพลังงานดังกล่าวมีค่าแนวโน้มลดลงซึ่งสามารถอธิบายได้ถึงการแทรกสอดของฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนมีโอกาสเกิดขึ้นได้มากขึ้นเนื่องจากมีอะตอมเข้าใกล้กันมากขึ้นดังได้อธิบายเหตุผลดังกล่าวในงานวิจัยของ M.Grobosch และคณะ [63] ซึ่งใช้ค่าผลต่างพลังงานดังกล่าวในการอธิบายถึงอันตรกิริยาระหว่างลิแกนด์พทาโลไซยาไนน์กับอะตอมกลางที่เป็นโลหะทรานซิชันดังนั้นผลการวิเคราะห์ผลต่างพลังงานที่ลดลงดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงคิพุกที่เจือเข้าไปมากขึ้นทำให้โครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ถูกบีบอัดชิดกันมากขึ้น



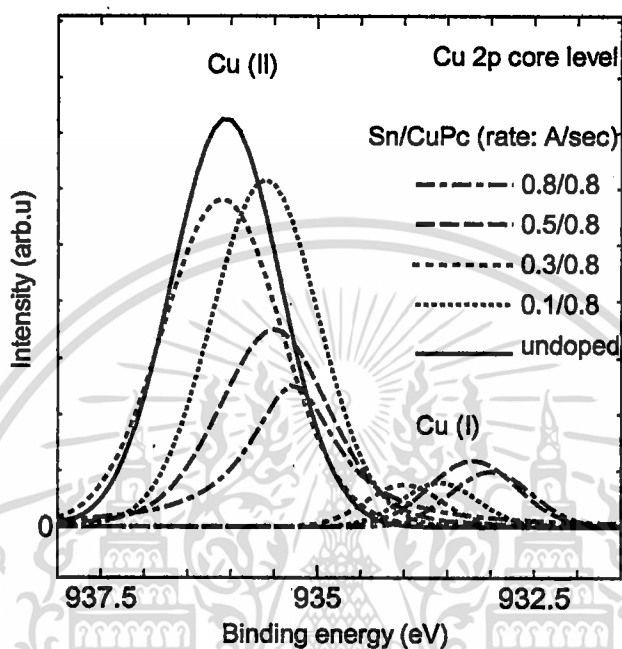
รูปที่ 4.21 สเปกตรัม XPS ของ Cu 2p

จากค่าสเปกตรัม XPS ของ Cu2p แสดงดังรูป 4.21 พบว่าความเข้มของสเปกตรัมมีค่าลดลงซึ่งแสดงถึงปริมาณคอปเปอร์ในเนื้อฟิล์มที่ลดลงเมื่อมีการเจือปนมากขึ้นและเริ่มมียอดสเปกตรัมเพิ่มขึ้นมาที่พลังงานพันธะ 932 อิเล็กตรอน โวลต์

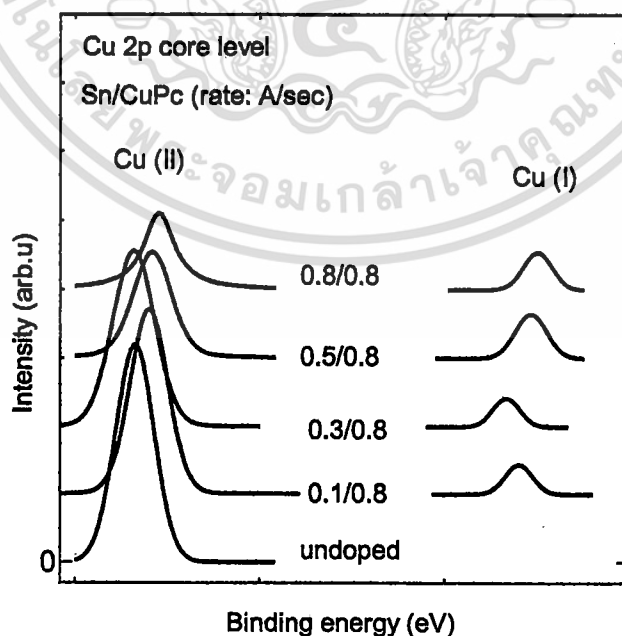
ซึ่งอธิบายได้จากมีความคล้ายกับงานวิจัยของ C.Shen และคณะ [66] ที่ได้อธิบายสเปกตรัม

XPS ของ Cu2p ในฟิล์มบาง Al-F<sub>16</sub>CuPc ระบุว่าที่พลังงานพันธะ 932 อิเล็กตรอน โวลต์นี้เป็นค่าของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในทางอื่นไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานคอปเปอร์ (I) พันธะกับออกซิเจนเป็น  $\text{Cu}_2\text{O}$  และระบุพลังงานพันธะ 935 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นคอปเปอร์ (II) ซึ่งเป็นอะตอมกลางของ  $\text{CuPc}$  ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยนี้ ดังแสดงสเปกตรัมอย่างละเอียดของคอปเปอร์ (I) และคอปเปอร์ (II) ในรูป 4.22



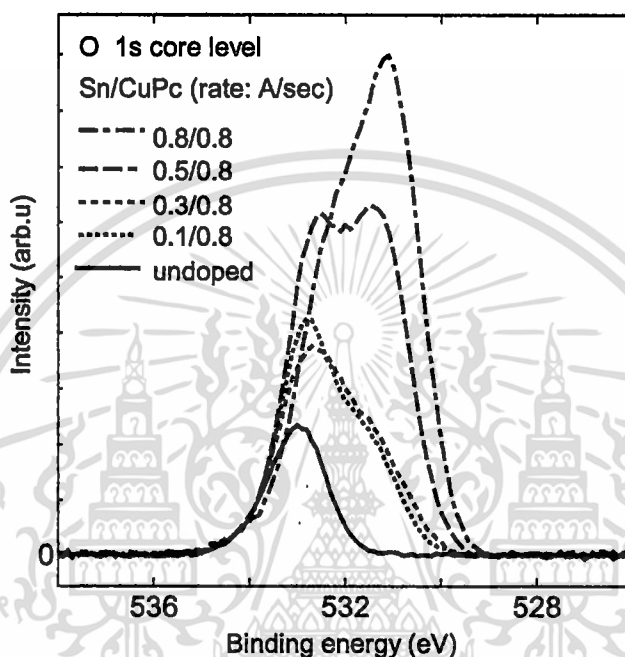
รูปที่ 4.22 ขยายช่วงสเปกตรัม XPS ของ Cu 2p



รูปที่ 4.23 การเปรียบเทียบสเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ Cu 2p

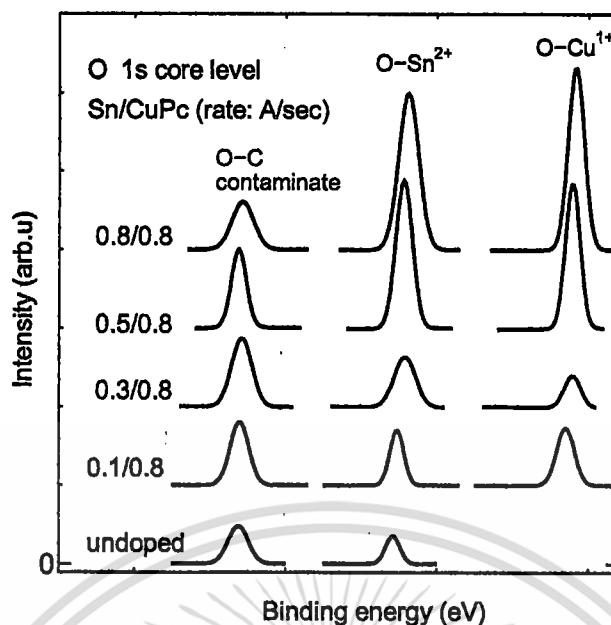
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูป 4.23 แสดงผลการวิเคราะห์สเปกตรัมองค์ประกอบของคอปเปอร์ (I) และคอปเปอร์ (II) เปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบางที่คอปเปอร์เพิ่มมากขึ้นทำให้ปริมาณสเปกตรัมของคอปเปอร์ (I) มีความเข้มสูงขึ้น นั่นหมายความว่าเมื่อมีการเจือปนมากขึ้นทำให้คอปเปอร์ส่วนหนึ่งไปทำพันธะกับออกซิเจน กลายเป็น  $\text{Cu}_2\text{O}$  ขณะที่คอปเปอร์ส่วนใหญ่ที่เหลือยังคงเป็นอะตอมกลางในคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์

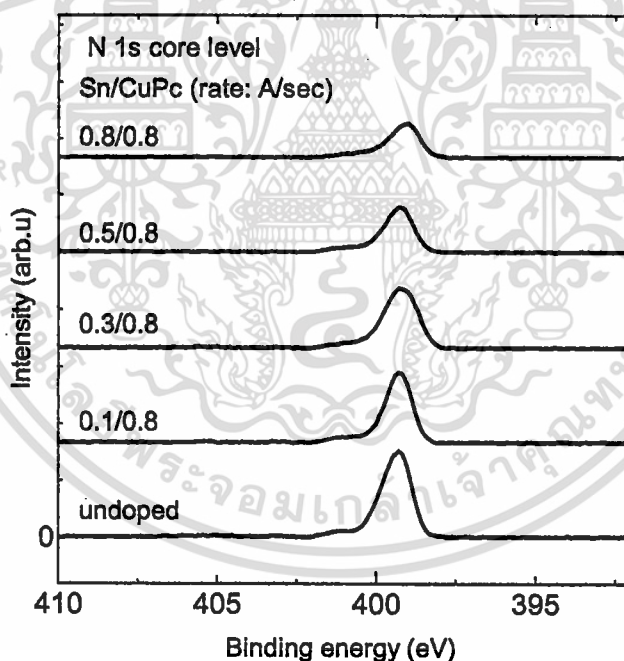


รูปที่ 4.24 สเปกตรัม XPS ของ O 1s

ลักษณะสเปกตรัมที่เปลี่ยนแปลงไปสเปกตรัม XPS ของ O1s ที่เกิดจากการเข้าไปเป็นออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในเนื้อฟิล์มของออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ในระบบปลูกแสดงดังรูป 4.24 ทำให้จำเป็นต้องวิเคราะห์สเปกตรัมองค์ประกอบเพื่อให้ทราบถึงรายละเอียดของการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว ซึ่งแสดงไว้รูป 4.25 การวิเคราะห์สามารถแยกสเปกตรัมองค์ประกอบออกเป็นสามองค์ประกอบย่อย โดยองค์ประกอบแรกมียอดสเปกตรัมมีค่าพลังงาน 533 อิเล็กตรอน โวลต์อธิบายได้ถึงพลังงานพันธะออกซิเจนกับคาร์บอน องค์ประกอบที่สองมียอดสเปกตรัมมีค่าพลังงาน 532 อิเล็กตรอน โวลต์เป็นพลังงานพันธะออกซิเจนกับคาร์บอนและพันธะออกซิเจนกับคอปเปอร์ ( $\text{O-Sn}^{2+}$ ) ซึ่งทั้งสองสเปกตรัม องค์ประกอบนี้สอดคล้องกับรายงานของ Y.Gu Kang และคณะ [67] ที่ได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของคอปเปอร์ออกไซด์ขณะที่องค์ประกอบที่สามมียอดสเปกตรัมตรงกับพลังงาน 531 อิเล็กตรอน โวลต์ เป็นพลังงานพันธะออกซิเจนกับคอปเปอร์ ( $\text{O-Cu}^{1+}$ ) ซึ่งมีการรายงานการวิเคราะห์ตำแหน่งพลังงานพันธะจากสเปกตรัม XPS ของ O1s ในฟิล์มบาง  $\text{Al-F}_{16}\text{CuPc}$  ของ C.Shen และคณะ [66]



รูปที่ 4.25 สเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ O 1s



รูปที่ 4.26 สเปกตรัม XPS ของ N 1s

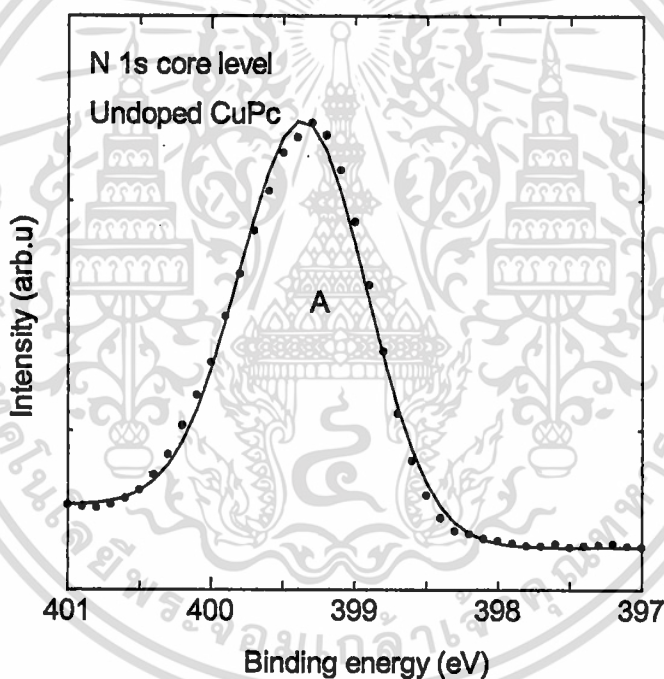
จากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ O 1s สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อมีการเจือปนเข้าไปใน คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ อะตอมดีบุกและอะตอมคอปเปอร์ส่วนหนึ่งได้ทำพันธะกับออกซิเจน กลายเป็นโลหะออกไซด์ผสมอยู่ในเนื้อฟิล์มซึ่งมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

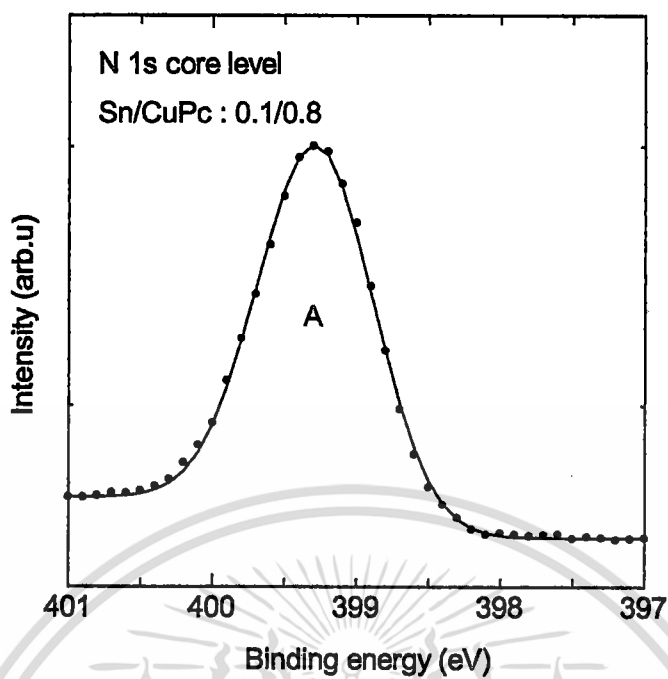
ดีบุกเพิ่มขึ้น และผลดังกล่าวได้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ Cu 2p จากรูป 4.22 ว่ามีคอปเปอร์ส่วนหนึ่งกลายเป็น  $\text{Cu}_2\text{O}$  และมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือดีบุก

จากรูป 4.26 แสดงสเปกตรัม XPS ของ N1s ที่มีค่าลดลงพหุคูณกับปริมาณอะตอมดีบุกที่เจือเข้าไปและการลดลงของสเปกตรัมดังกล่าวนี้ได้สอดคล้องกับปริมาณที่ลดลงของความเข้มข้นสเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ C-N pyrrole ในรูป 4.19 แสดงให้เห็นว่าอะตอมไนโตรเจนมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความสมบูรณ์โครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่อยู่ในเนื้อฟิล์ม

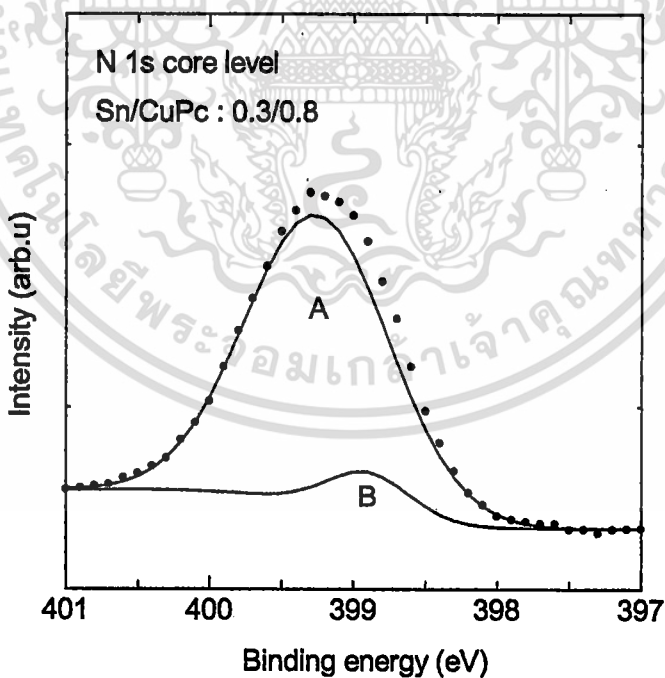
นอกจากสามารถอธิบายการลดลงของไนโตรเจนจากสเปกตรัม XPS ของ N1s แล้วยังสามารถวิเคราะห์เชิงลึกเกี่ยวกับพันธะทางเคมีของอะตอมดีบุกที่เจือเข้าไปได้จากสเปกตรัมนี้ด้วยการแยกสเปกตรัมองค์ประกอบออกมาได้สององค์ประกอบคือองค์ประกอบ A และ B ดังแสดงในผลการวิเคราะห์องค์ประกอบในรูป 4.27-4.31



รูปที่ 4.27 สเปกตรัม XPS ของ N 1s ไม่มีการเจือดีบุก

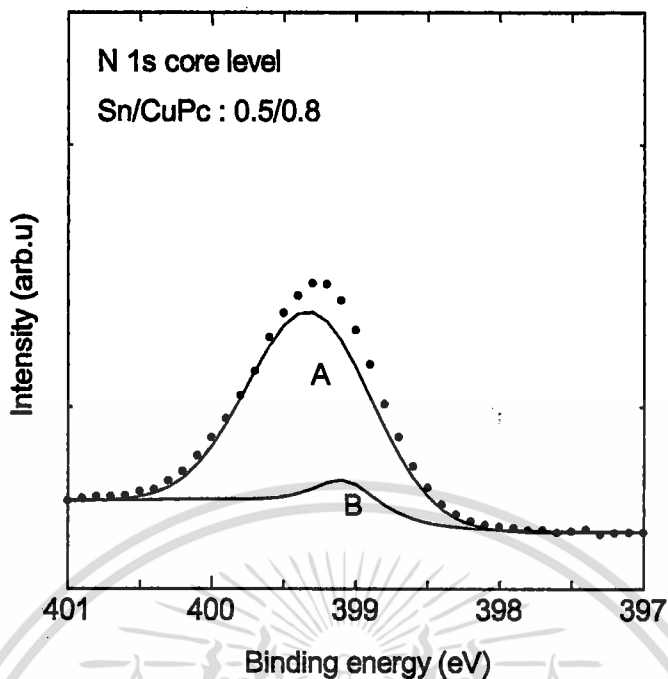


รูปที่ 4.28 สเปกตรัม XPS ของ N 1s เจือคีนุค (0.1/0.8)

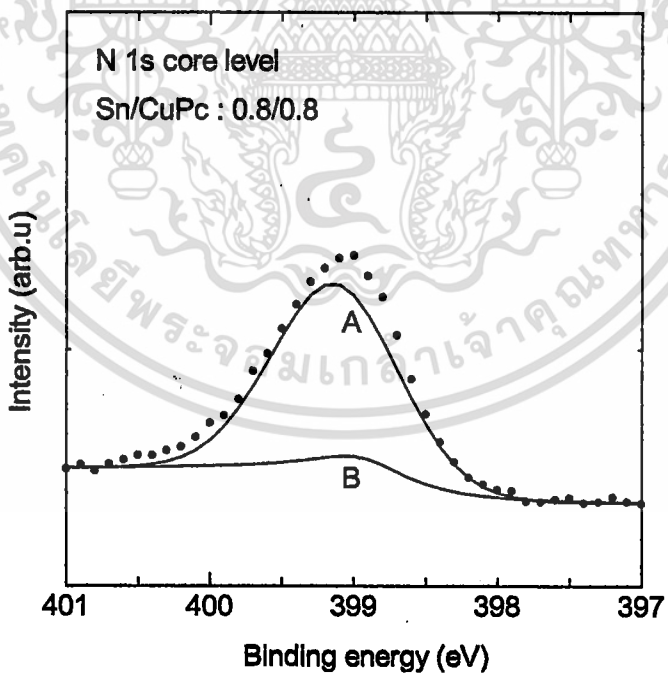


รูปที่ 4.29 สเปกตรัม XPS ของ N 1s เจือคีนุค (0.3/0.8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.30 สเปกตรัม XPS ของ N 1s เจือคีนิก (0.5/0.8)



รูปที่ 4.31 สเปกตรัม XPS ของ N 1s เจือคีนิก (0.8/0.8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยองค์ประกอบ A และ B สามารถอธิบายได้ดังนี้

-องค์ประกอบ A หมายถึงพลังงานพันธะที่เกิดจากอิทธิพลของอะตอมคอปเปอร์และอะตอมคาร์บอนส่งผลต่อไนโตรเจน

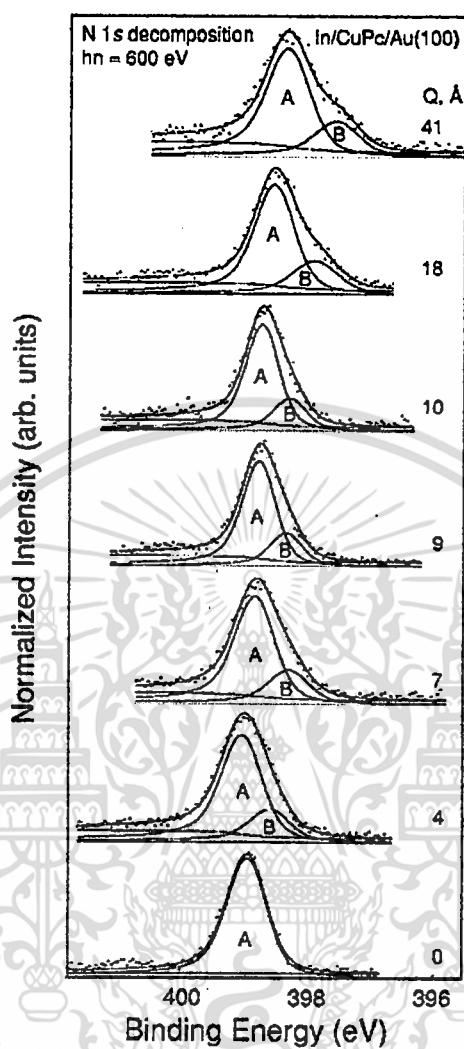
-องค์ประกอบ B หมายถึงพลังงานของการถ่ายเทประจุจากอะตอมคาร์บอนที่เชื่อมเข้าไปไปยังอะตอมไนโตรเจน การวิเคราะห์ดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ V. Yu. Aristov และคณะ [90] ได้ปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ด้วยระบบการระเหยสารบนฐานรองรับทอง แล้วทำการระเหยอินเดียมปลูกทับด้านบนแล้ววิเคราะห์ผลขณะกระบวนการปลูกฟิล์มที่มีความหนาต่าง ๆ เพื่อศึกษารอยต่อระหว่างอินเดียมกับฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ พบสเปกตรัม XPS ของ N 1s แสดงดังรูป 4.32 ซึ่งมีการพบองค์ประกอบ B เกิดขึ้นเช่นกัน

วิเคราะห์อย่างละเอียดเพิ่มเติมจาก ผลของการวิเคราะห์สเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ N 1s พบว่าสเปกตรัมองค์ประกอบ A พบในฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ในทุกเงื่อนไขของการปลูก ขณะที่เมื่อมีปริมาณการเจือคาร์บอนเพิ่มขึ้นเริ่มปรากฏสเปกตรัมองค์ประกอบ B ในค่าพลังงานที่ต่ำกว่าเกิดขึ้น ตั้งแต่อัตราการปลูกคาร์บอน 0.3 ถึง 0.8 อังสตรอมต่อวินาที ดังสรุปการวิเคราะห์ไว้ในตารางที่ 4.3 และข้อมูลจากตารางแสดงให้เห็นว่ายอดสเปกตรัม (position peak) องค์ประกอบ A มีค่าพลังงานเลื่อนไป 0.24 อิเล็กตรอนโวลต์ แล้วมีค่าพลังงานที่ต่ำลงและความเข้มของสเปกตรัมมีปริมาณที่ลดลงซึ่งการลดลงนี้เป็นการอธิบายปริมาณที่ลดลงของอะตอมไนโตรเจนที่ทำพันธะกับอะตอมคาร์บอนในคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ และมีผลสอดคล้องกับการลดลงของสเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ C-N pyrrole ในรูป 4.24

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมองค์ประกอบ XPS ของ N 1s

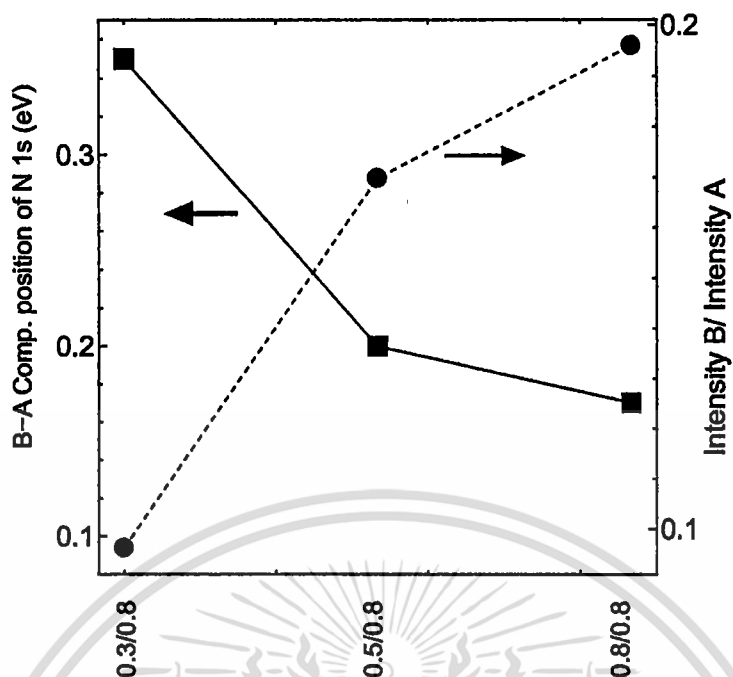
| Sn/CuPc | Component A   |           | Component B   |           |
|---------|---------------|-----------|---------------|-----------|
|         | Position (eV) | Intensity | Position (eV) | Intensity |
| undoped | 399.35        | 19572     | -             | -         |
| 0.1/0.8 | 399.32        | 14342     | -             | -         |
| 0.3/0.8 | 399.24        | 14144     | 398.89        | 1361      |
| 05/0.8  | 399.14        | 8440      | 398.94        | 1433      |
| 0.8/0.8 | 399.12        | 6880      | 398.95        | 1348      |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.32 สเปกตรัม XPS ของ N 1s ที่รอยต่ออินเดียมบนคอปเปอร์พทาไลต์ไฮยาไนน์ ใน  
งานวิจัยของ V. Yu. Aristov และคณะ

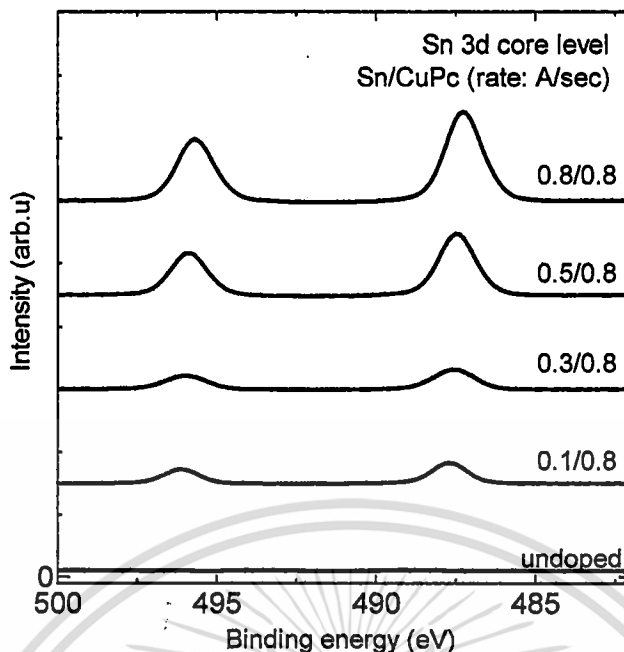
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.33 ผลต่างพลังงานของสเปกตรัมองค์ประกอบ (B-A) และอัตราส่วนของความเข้มสเปกตรัมองค์ประกอบ B ต่อ A ของสเปกตรัม XPS ของ N 1s

สำหรับการพบสเปกตรัมองค์ประกอบ B เมื่อมีปริมาณการเจือปนุกเพิ่มขึ้นสามารถทำการวิเคราะห์ผลได้จากอัตราส่วนระหว่างความเข้มสเปกตรัมองค์ประกอบ B ต่อ A ดังรูป 4.33 พบว่าอัตราส่วนดังกล่าวมีปริมาณเพิ่มขึ้นนั้นหมายถึงมีปริมาณอะตอมดึกบุกที่ทำพันธะกับอะตอมไนโตรเจนเพิ่มขึ้นและหลักฐานดังกล่าวสนับสนุนเหตุผลของอะตอมดึกบุกที่เจือเข้าไปจะไปอยู่บริเวณที่ว่างและทำพันธะกับอะตอมไนโตรเจน

และนอกจากนี้การวิเคราะห์จากรูปที่ 4.33 สามารถอธิบายผลกระทบต่อระยะห่างระหว่างอะตอมไนโตรเจนกับอะตอมคาร์บอนและอะตอมคอปเปอร์หลังจากมีการเจือปนุกเข้าไปในปริมาณต่างๆ โดยสังเกตค่าผลต่างตำแหน่งพลังงานสเปกตรัมองค์ประกอบ B กับ A ที่ได้จากการวางที่ 4.3 พบว่ามีค่าลดลงเริ่มจากสัดส่วนอัตราการปลูก 0.3/0.8 ถึง 0.8/0.8 อังสตรอมต่อวินาทีซึ่งมีความหมายว่าเมื่อปริมาณการเจือปนุกเพิ่มขึ้นอะตอมดึกบุกได้เข้าไปแทรกในโครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แล้วส่งผลให้อะตอมไนโตรเจนในบริเวณโครงสร้างดังกล่าวอยู่ใกล้กันมากขึ้นซึ่งมีผลสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากสเปกตรัม XPS ของ C1s ในรูป 4.22 และเหตุผลดังกล่าวได้อย่างอิงจากการอธิบายในงานวิจัยของ M.Grobosch และคณะ [63] ที่ได้ศึกษาความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานที่เกิดขึ้นในโลหะพทาโลไซยาไนน์จากสเปกตรัม XPS



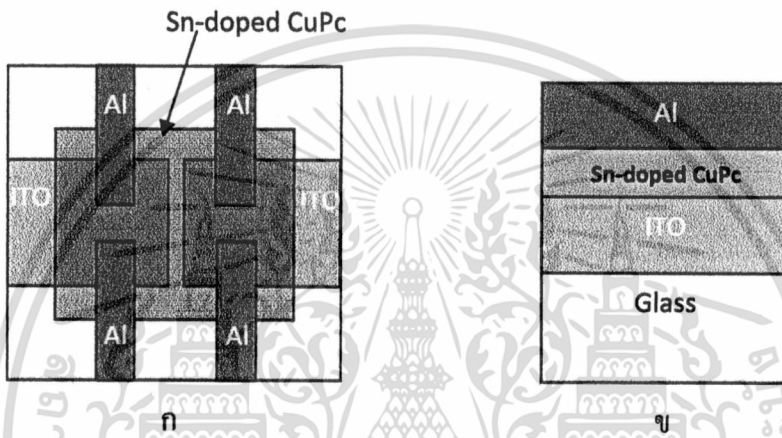
รูปที่ 4.34 สเปกตรัม XPS ของ Sn 3d

ปริมาณที่เพิ่มขึ้นของความเข้มสเปกตรัม XPS ของ Sn3d มีความสอดคล้องกับการเจือติบูกเพิ่มขึ้นปรากฏการณ์นี้ทำให้แน่ใจได้ว่าอะตอมติบูกที่เจือเข้าไปนั้น ได้อยู่ในเนื้อฟิล์ม โดยมียอดสเปกตรัม XPS ที่พลังงาน 495.1 อิเล็กตรอน โวลต์สำหรับ  $\text{Sn}^{4+}$  และ 486.5 อิเล็กตรอน โวลต์ สำหรับ  $\text{Sn}^{2+}$  ซึ่งอ้างอิงตามรายงานค่าพลังงานจากงานวิจัยของ J.Zhang และคณะ [68] ที่ได้ศึกษาวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ Sn3d ไว้จากการสังเคราะห์ติบูกออกไซด์โครงสร้างแบบรูพรุนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส ซึ่งปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  นั้นมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างใหม่ที่ติบูกไปผสมกับโครงสร้างคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ในเนื้อฟิล์ม

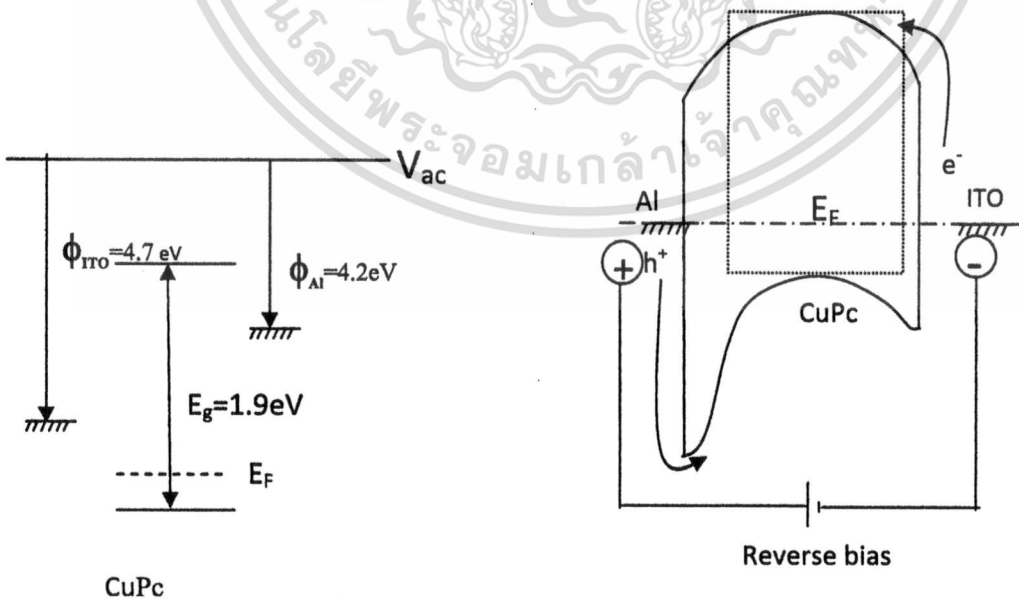
จากสเปกตรัม XPS ทำให้ทราบถึงปริมาณความหนาแน่นของอะตอมคาร์บอนและไนโตรเจนมีปริมาณลดลง ขณะที่ความหนาแน่นของอะตอมติบูกที่เจือเข้าไปมีปริมาณเพิ่มขึ้นทำให้สามารถเขียนองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ได้เท่ากับ  $\text{Sn}_x\text{CuPc}_{1-x}$  เมื่อ x คือปริมาณติบูกที่เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์

4.2.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยานีนที่เจือด้วยดีบุก

การวัดปริมาณทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนั้นมีความจำเป็นต้องนำฟิล์มไปทำเป็นอุปกรณ์ที่ประกอบไปด้วยชั้นของฟิล์มบางที่มีด้านหนึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วบวกซึ่งใช้เป็นตัวไฟฟ้าโปร่งแสงอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) และอีกด้านหนึ่งใช้โลหะอะลูมิเนียมเป็นขั้วลบดังแสดงโครงสร้างของอุปกรณ์ในรูป 4.40



รูปที่ 4.35 โครงสร้างอุปกรณ์ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง  
 ก โครงสร้างอุปกรณ์ด้านบน  
 ข หน้าตัดขวางของอุปกรณ์



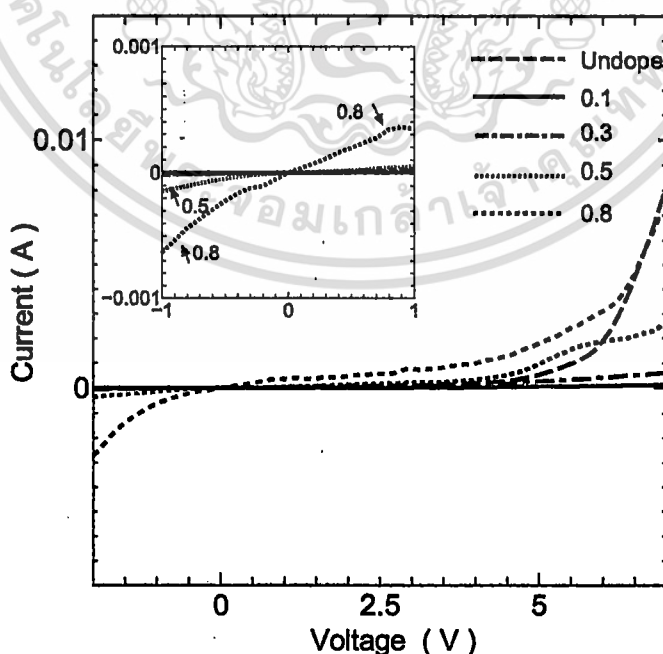
รูปที่ 4.36 โครงสร้างแถบพลังงานของ

รูปที่ 4.37 ผลของระดับพลังงานที่เกิดจากการต่อ

เอกสารนี้เป็น **อุปกรณ์** สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษา **สนามไฟฟ้าแบบย้อนกลับ** ซึ่งประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

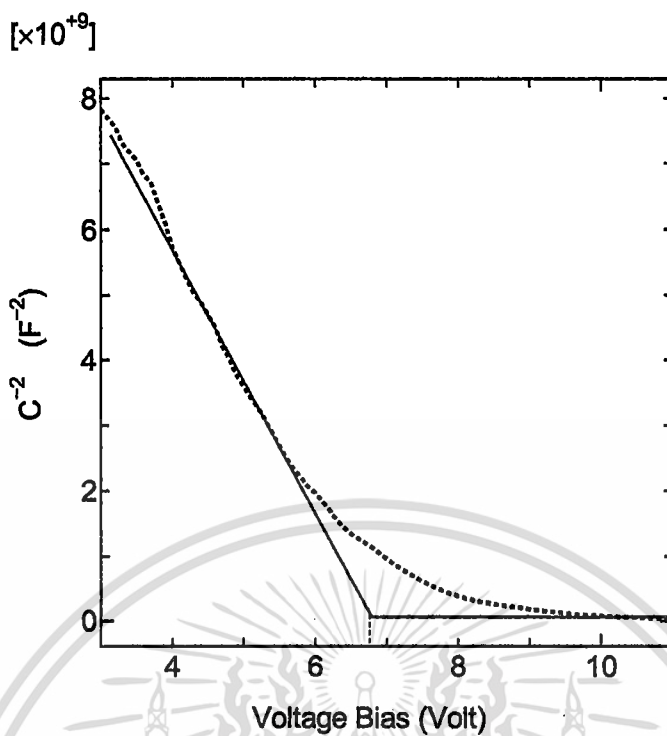
จากการประกอบเป็นอุปกรณ์แล้วทำให้มีกำแพงศักย์เกิดขึ้นขวางการไหลของกระแสตรง รายละเอียดที่แสดงในรูป 4.36 ซึ่งกำแพงศักย์ดังกล่าวเกิดขึ้นมาจากระดับพลังงานของสารแต่ละชั้น มีค่าไม่เท่ากันเมื่อต่อกันแล้วธรรมชาติของวัสดุจะมีการปรับเข้าหาสมดุลกัน โดยค่าระดับพลังงานของเฟอร์มิ ( $E_F$ ) อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อนั้นจะพิจารณาจากชั้นด้านบนที่เป็นระดับพลังงานชั้น LUMO ขณะที่โฮลจะมีการเคลื่อนที่ในแถบพลังงานด้านล่างที่เป็นชั้น HOMO ของคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์และเมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าแบบผันกลับคือป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปแบบตรงข้ามกับขั้วของอุปกรณ์ดังรูปที่ 4.37 สนามไฟฟ้าจะทำให้กำแพงศักย์เพิ่มสูงขึ้นและเพิ่มเขตปลอดพาหะมากขึ้นในเนื้อฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ การเกิดพาหะในปรากฏการณ์นี้นำไปสู่การวิเคราะห์ค่าความจุประจุของอุปกรณ์ซึ่งเชื่อมโยงไปสู่การหาค่าความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบางได้

การวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 4.38 ซึ่งลักษณะกราฟลักษณะเป็นแบบเอกโพเนนเชียลคล้ายคุณสมบัติของไดโอดคือมีการจำกัดกระแสเนื่องจากมีกำแพงศักย์ที่รอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มบางกับ ITO และรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มบางกับโลหะอะลูมิเนียมซึ่งพาหะต้องมีค่าพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับค่ากำแพงศักย์นี้จึงสามารถไหลผ่านรอยต่อทั้งสองรอยต่อนี้ได้จากภาพเล็กในรูป 4.43 แสดงให้เห็นถึงค่ากระแสมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีการเจือโลหะดินบุกมากขึ้นที่แรงดันค่าเดียวกัน

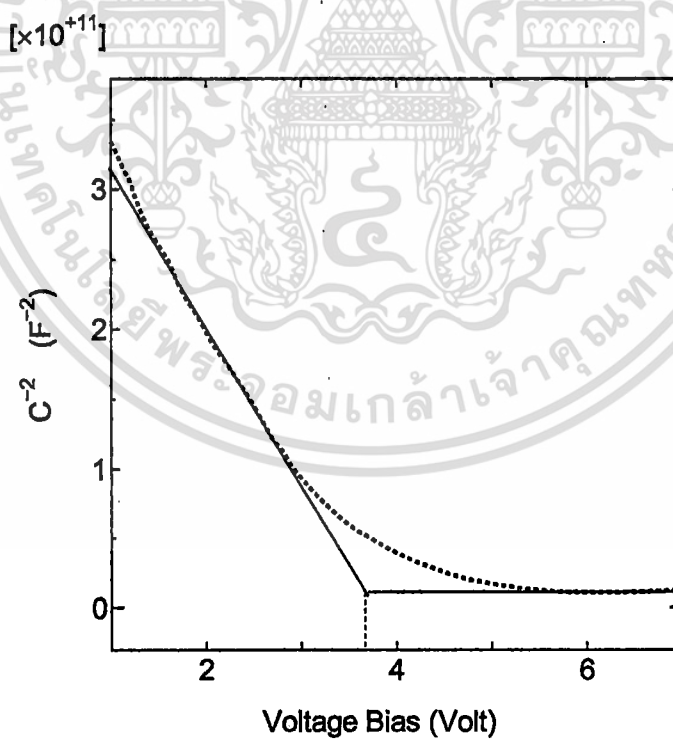


รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือดินบุก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

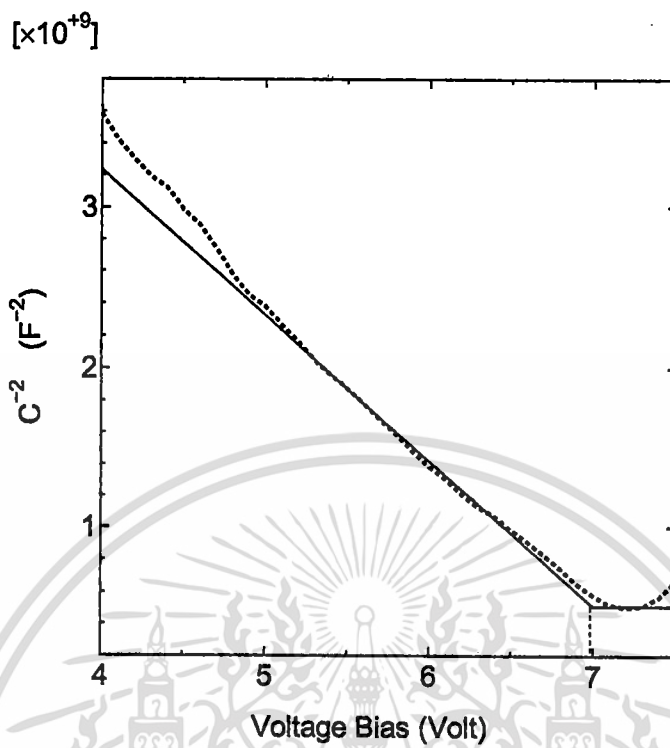


รูปที่ 4.39 กราฟ  $C^{-2}$ -V ไม่มีการเจือปน

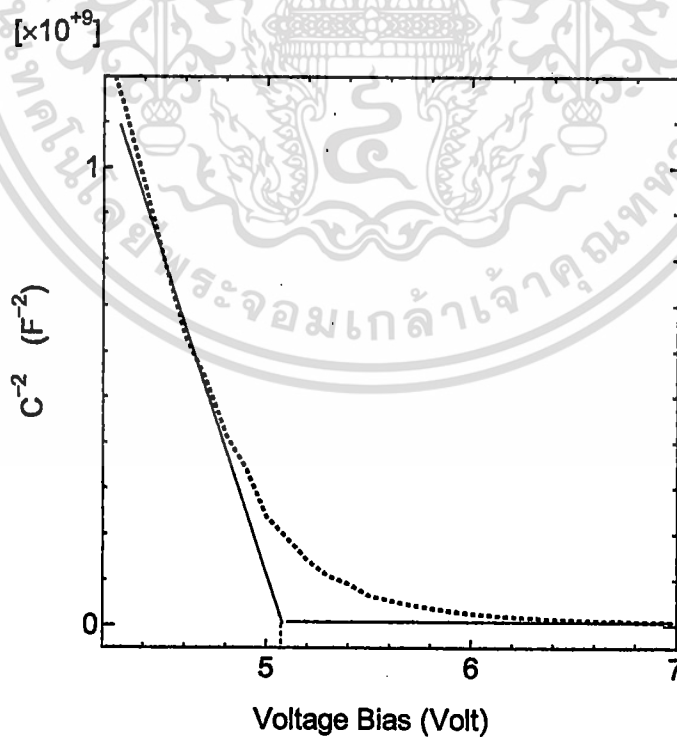


รูปที่ 4.40 กราฟ  $C^{-2}$ -V เจือปน (0.1/0.8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

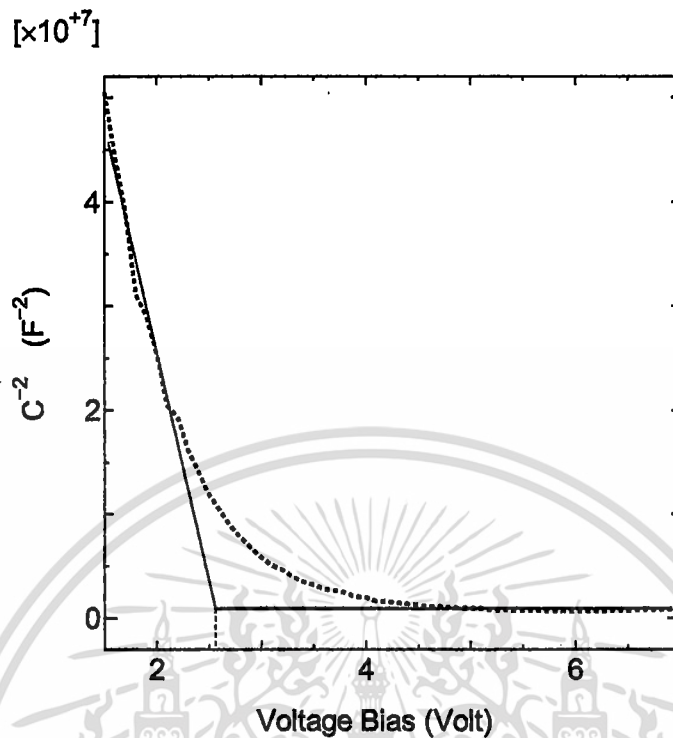


รูปที่ 4.41 กราฟ  $C^2$ -V เจือตีบูก (0.3/0.8)



รูปที่ 4.42 กราฟ  $C^2$ -V เจือตีบูก (0.5/0.8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.43 กราฟ  $C^{-2}$ - $V$  เจ็ดดีบุก (0.8/0.8)

ดังที่ได้กล่าวข้างต้นว่าอุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อทำการวัดทางไฟฟ้าเมื่อจ่ายแรงดันไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์แบบผันกลับสามารถวิเคราะห์ปริมาณของความจุประจุที่เกิดขึ้นสามารถวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นของพาหะในเนื้อฟิล์มบางได้จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.2

$$C^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{e\epsilon N A^2} \quad (4.2)$$

|       |            |     |  |
|-------|------------|-----|--|
| เมื่อ | $V_{bi}$   | คือ | Built-in voltage   |
|       | $V$        | คือ | ค่าแรงดันไฟฟ้าภายนอก   |
|       | $N$        | คือ | ความหนาแน่นพาหะ  |
|       | $\epsilon$ | คือ | ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของฟิล์มบาง โดย $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ |

ซึ่งจากความสัมพันธ์ในสมการ 4.2 เมื่อมีกราฟระหว่าง  $C^{-2}$  กับ  $V$  ดังรูป 4.39-4.43 สามารถหาค่าความหนาแน่นของพาหะได้จากความชันของกราฟดังกล่าวได้ ซึ่งสรุปได้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบางคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วย โลหะดีบุกตามเงื่อนไขต่าง ๆ

| Sn/CuPc | slope                  | ความหนาแน่นของพาหะ ( $\text{cm}^{-3}$ ) |
|---------|------------------------|---|
| Undoped | $2.06 \times 10^9$     | $5.78 \times 10^{16}$                   |
| 0.1/0.8 | $11.07 \times 10^{10}$ | $1.07 \times 10^{17}$                   |
| 0.3/0.8 | $1.39 \times 10^9$     | $8.57 \times 10^{17}$                   |
| 0.5/0.8 | $1.35 \times 10^9$     | $8.82 \times 10^{17}$                   |
| 0.8/0.8 | $4.31 \times 10^7$     | $4.67 \times 10^{18}$                   |

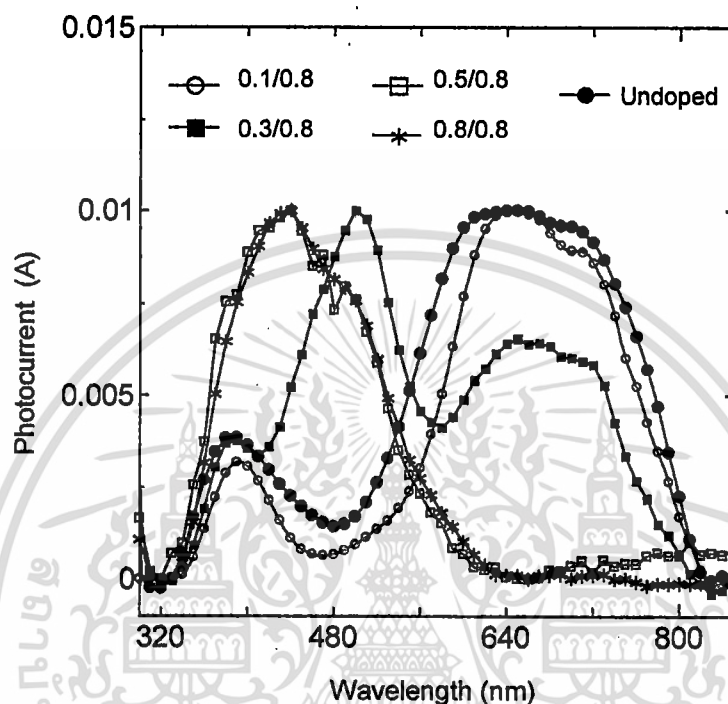
ความหนาแน่นพาหะสำหรับฟิล์มบางที่เจือดีบุกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือโดยอัตราการการปลูก 0.1/0.8, 0.3/0.8, 0.5/0.8 และ 0.8/0.8 อังสตรอมต่อวินาทีที่มีค่าเท่ากับ  $1.07 \times 10^{17}$ ,  $8.57 \times 10^{17}$ ,  $8.82 \times 10^{17}$  และ  $4.67 \times 10^{18}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นความหนาแน่นพาหะนี้มีลักษณะเช่นเดียวกับงานวิจัยของ S.Tsutomu และคณะ [89] ซึ่งเป็นการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์เจือด้วยเตตระไซยาโนควิน โนโดมิเทน:TCNQ บนฐานรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ด้วยระบบประเหยสารในระบบสุญญากาศสูงซึ่งฟิล์มของ S.Tsutomu คำนวณได้ความหนาแน่นของพาหะเท่ากับ  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  สำหรับฟิล์มที่ไม่ได้เจือและ  $1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  สำหรับฟิล์มที่เจือด้วย TCNQ ซึ่งมีค่าความหนาแน่นของพาหะเพิ่มขึ้นจากอิทธิพลของสารเจือเหมือนกัน

#### 4.2.5 การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยดีบุกด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี

กระแสที่ตอบสนองสำหรับฟิล์มบางคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือดีบุกมีลักษณะกราฟสอดคล้องกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงซึ่งสามารถสังเกตได้ชัดเจนช่วงที่เป็น Q-band และ B-band ดังแสดงในรูป 4.49 เมื่อเริ่มมีการเจือดีบุกต่อคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์เท่ากับ 0.1/0.8 อังสตรอมต่อวินาทีพบการเปลี่ยนแปลงของกระแสมีค่าลดลงที่บริเวณควมแบนและเมื่อปริมาณการเจือดีบุกเพิ่มขึ้นเริ่มสังเกตการเพิ่มกระแสขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในช่วง B-band ขณะที่กระแสช่วง Q-band มีค่า

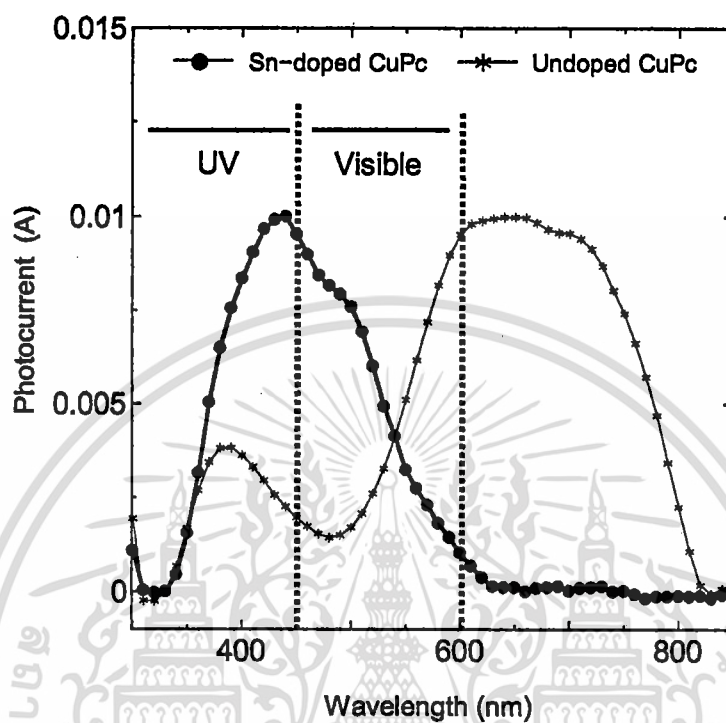
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลดลง จนกระทั่งอัตราส่วนการปลูกมีค่า 0.8/0.8 พบว่ากระแสในช่วง B-band มีค่ามากขึ้นและมีการขยายช่วงความยาวคลื่นออกไปถึง 600 นาโนเมตรซึ่งเป็นช่วงกว้างครอบคลุมทั้งย่านยูวีและย่านตามองเห็น



รูปที่ 4.44 กระแสเกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 850 นาโนเมตร

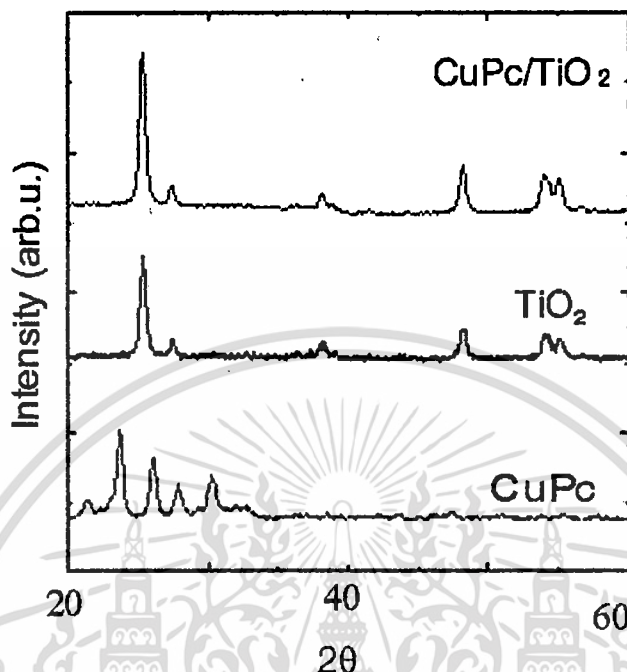
พฤติกรรมตอบสนองแสงที่เกิดขึ้นในรูป 4.44 นี้มีความเป็นไปได้ว่าเกิดจากคุณสมบัติทางแสงของโครงสร้างวัสดุใหม่ที่เกิดจากโครงสร้างคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์แบบเบต้าที่ติบุกได้เข้าไปแทรกตำแหน่งที่ว่างและแทนที่ตำแหน่งของกลุ่มอะโรมาติกคาร์บอนในวงเบนซินรอบนอกที่ขาดหายไปซึ่งสนับสนุนจากผลของการดูดกลืนแสงที่แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์จากแบบอัลฟาเป็นแบบเบต้าหลังจากเจือติบุกเข้าไปและผลสเปกตรัม XPS ของ C1s และสเปกตรัม XPS ของ N1s ได้อธิบายถึงการลดลงของอะตอมคาร์บอนในกลุ่มอะโรมาติกและการเกิดพันธะทางเคมีระหว่างติบุกกับอะตอมไนโตรเจนในโครงสร้างคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์



รูปที่ 4.45 การเปรียบเทียบระหว่างกระแสเกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 850 นาโนเมตร ของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ไม่เจือกับเจือด้วยดีบุก

จากพฤติกรรมตอบสนองแสงของวัสดุใหม่ในฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วยดีบุกที่มีช่วงการตอบสนองแสงทั้งในช่วงความยาวคลื่นย่านยูวีและย่านตามองเห็นดังแสดง การเปรียบเทียบในรูป 4.45 ทำให้เกิดจุดเด่นที่สามารถนำฟิล์มบางวัสดุใหม่นี้ไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแสงที่สามารถวัดแสงในย่านยูวีและย่านตามองเห็นด้วยหัววัดเพียงตัวเดียว

#### 4.3 การศึกษาโครงสร้างของวัสดุนาโนของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ และไททานเนียม-ไดออกไซด์ (CuPc-TiO<sub>2</sub> nanocomposite)

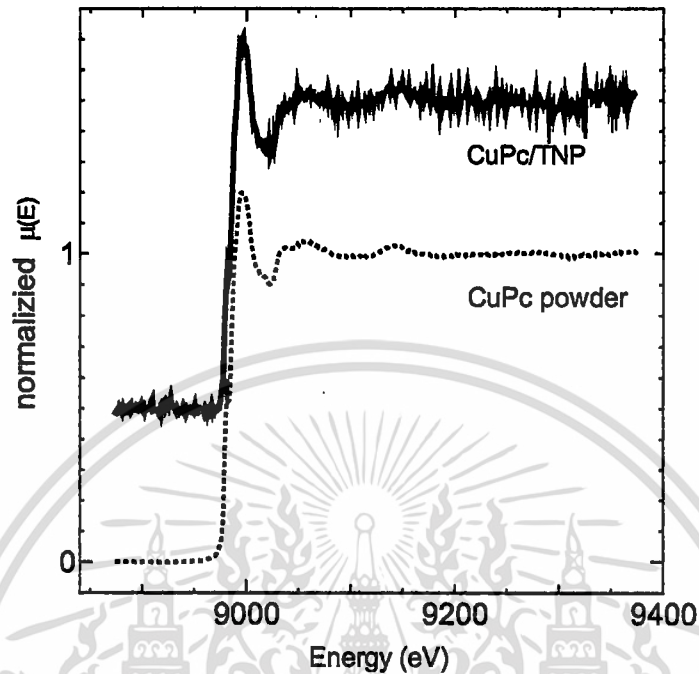


รูปที่ 4.46 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ และไททานเนียมไดออกไซด์

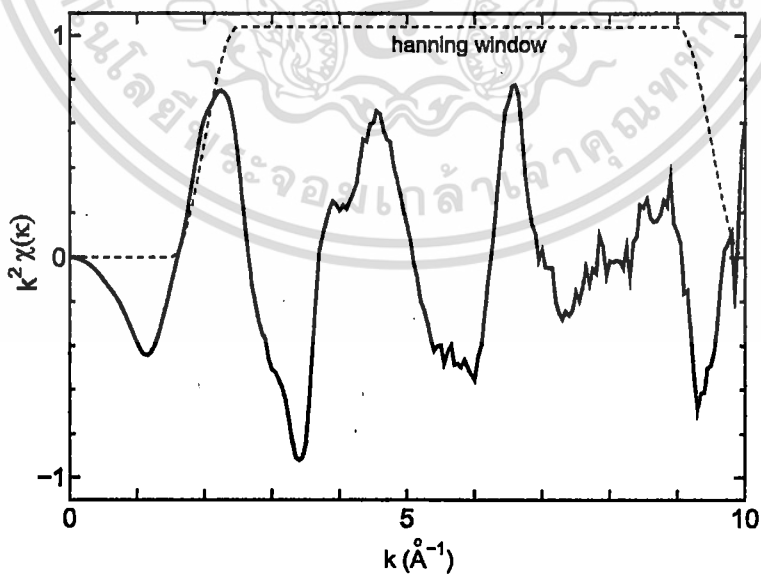
วัสดุนาโนของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์และไททานเนียมไดออกไซด์นั้นสามารถยืนยันเบื้องต้นได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอะนาเทส (anatase) ที่มุมเลี้ยวเบน 25.2, 37.5, 48.0, 54.5 และรูไทล์ (rutile) ที่มุมเลี้ยวเบน 27.2, 54.2 ดังรูป 4.46 ผสมกันอยู่ในวัสดุนาโนขณะที่ผลึกของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ไม่สามารถตรวจพบได้ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าขนาดของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์เล็กเกินกว่าที่จะตรวจพบด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ลักษณะการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนเปรียบเทียบกับคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ที่เป็นสารตั้งต้นดังรูป 4.47 พบลักษณะสเปกตรัมมีลักษณะรูปร่างคล้ายกันทำให้สามารถอธิบายโครงสร้างละเอียดรอบอะตอมคอปเปอร์ว่าเป็นโครงสร้างเดียวกันและผลของสเปกตรัมที่มีลักษณะเหมือนกันนี้ยังเป็นการยืนยันถึงการมีอยู่ของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์ในวัสดุนาโน แม้จะไม่ปรากฏในผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นอกจากนี้สเปกตรัมของวัสดุนาโนจะมี

สัญญาณรบกวนมากเนื่องจากปริมาณความหนาแน่นของอะตอมคอปเปอร์ในวัสดุผสมระดับนาโนมีปริมาณน้อย



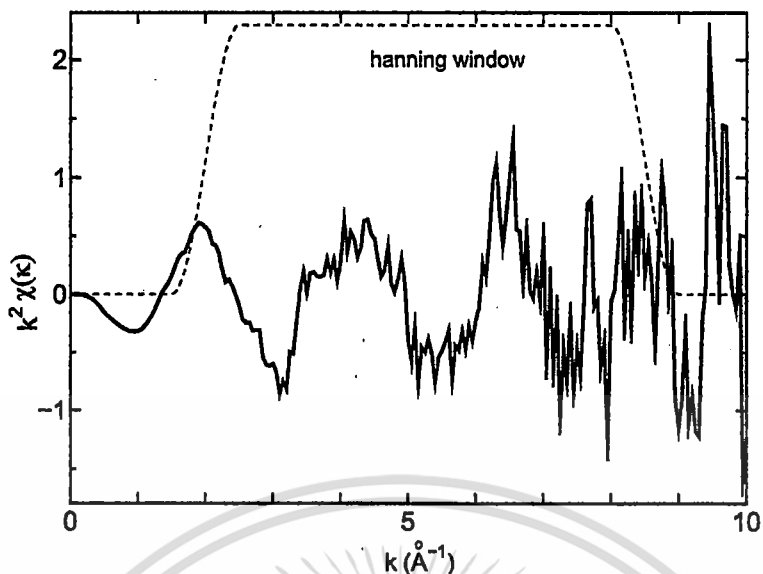
รูปที่ 4.47 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์ในวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์และไททานเนียมไดออกไซด์



รูปที่ 4.48 โครงสร้าง EXAFS ในรูปสเปกตรัมการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่นของคอปพทาโลไซยาไนด์ที่

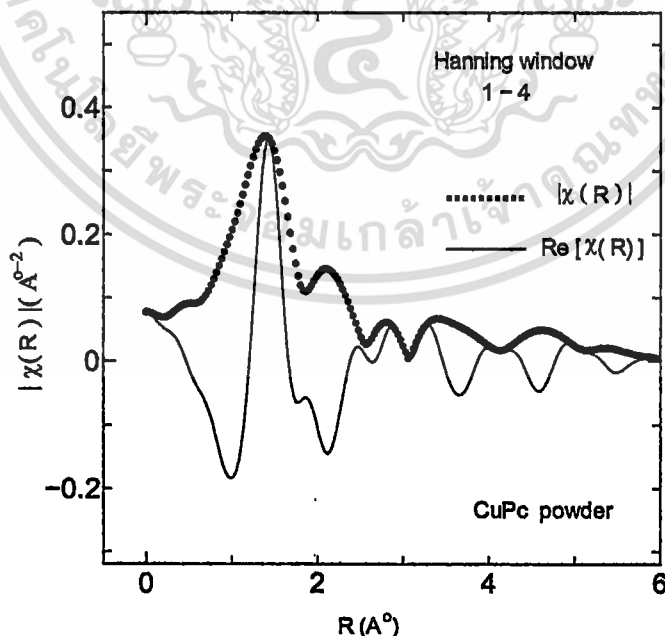
เป็นสารตั้งต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.49 โครงสร้าง EXAFS ในรูปสเปกตรัมการสั่นที่ขึ้นกับเลขคลื่นของวัสดุผสมระดับนาโน CuPc/TiO<sub>2</sub>

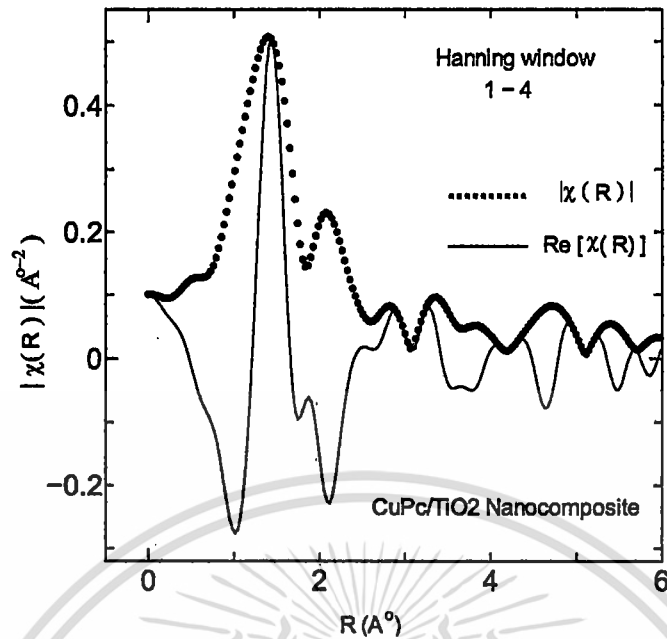
จากรูป 4.48 และ 4.49 เป็นสัญญาณการสั่นที่อยู่ในฟังก์ชันของเลขคลื่นที่สร้างจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์ในคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่เป็นสารตั้งต้นและวัสดุผสมระดับนาโนของ CuPc/TiO<sub>2</sub> ตามลำดับ ซึ่งพบสัญญาณรบกวนในตัวอย่างที่เป็นวัสดุผสมระดับนาโนเนื่องด้วยเหตุผลเดียวกันที่ได้กล่าวในรูป 4.47



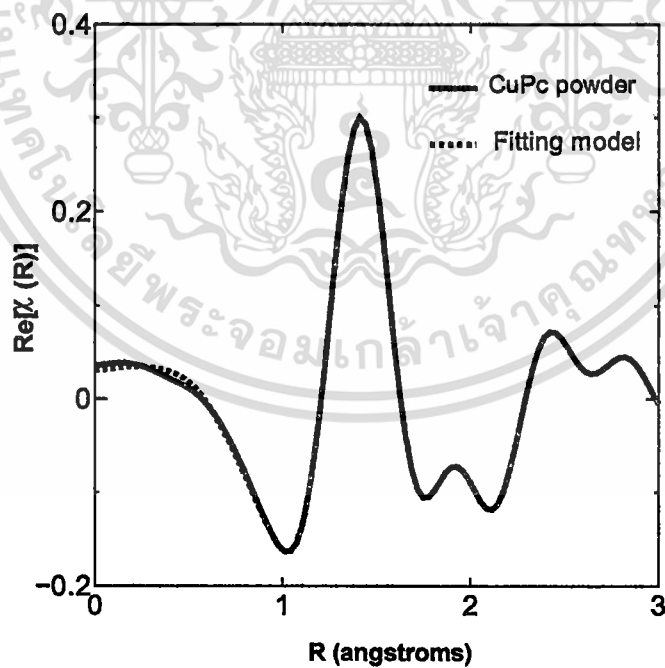
รูปที่ 4.50 โครงสร้าง EXAFS ในรูปสเปกตรัมการสั่นที่ขึ้นกับระยะห่างจากอะตอมคอปเปอร์ใน

โครงสร้างคอปพทาโลไซยาไนน์ที่เป็นสารตั้งต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

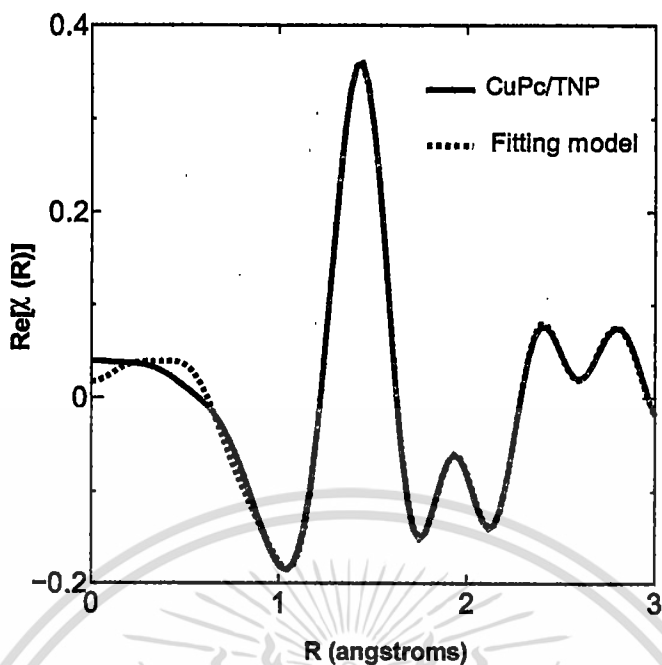


รูปที่ 4.51 โครงสร้าง EXAFS ในรูปสเปกตรัมการสั่นที่ขึ้นกับระยะห่างจากอะตอมคอปเปอร์ใน โครงสร้างวัสดุผสมระดับนาโน CuPc/TiO<sub>2</sub>



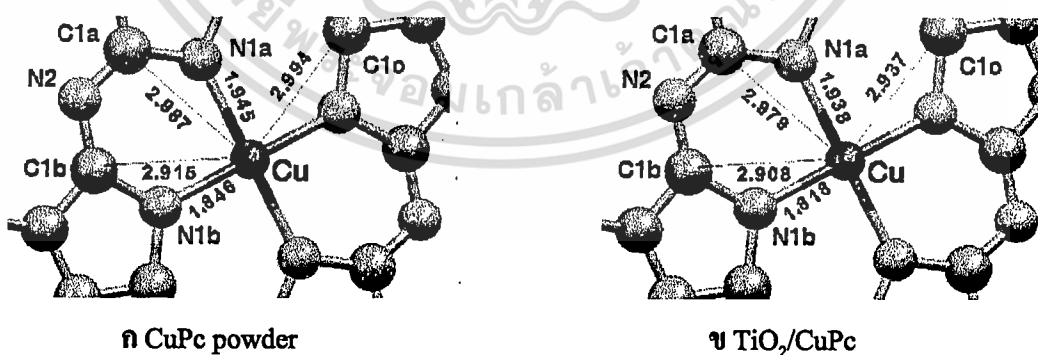
รูปที่ 4.52 ผลการฟิตโครงสร้าง EXAFS ของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์ใน คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่สารตั้งต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.53 ผลการฟิตโครงสร้าง EXAFS ของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ในชั้น K ของอะตอมคอปเปอร์ ในวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์และไททานเนียมไดออกไซด์

การวิเคราะห์ผลโครงสร้างอย่างละเอียดรอบอะตอมดูดกลืนจากโครงสร้าง EXAFS ของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ดังรูป 4.52 และวัสดุผสมระดับนาโนดังรูป 4.53 พบว่าโครงสร้างอัลฟาของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์เป็นโมเดลที่สอดคล้องกับโครงสร้าง EXAFS



รูปที่ 4.54 โครงสร้างอย่างละเอียดของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ในวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์และไททานเนียมไดออกไซด์

ตารางที่ 4.5 แสดงผลระยะห่างระหว่างอะตอมคอปเปอร์กับอะตอมที่อยู่ข้างเคียงในวงที่ 1(Cu-N) และ 2 (Cu-C) ที่ได้จากฟิตสเปกตรัมจากการคำนวณกับการทดลอง

| ชนิดพันธะ | CuPc (Å) | TiO <sub>2</sub> /CuPc (Å) |
|-----------|----------|----------------------------|
| Cu-N1a    | 1.945    | 1.938                      |
| Cu-N1b    | 1.846    | 1.838                      |
| Cu-C1a    | 2.987    | 2.979                      |
| Cu-C1b    | 2.915    | 2.908                      |
| Cu-C1c    | 2.994    | 2.937                      |

จากผลการหาระยะห่างระหว่างอะตอมในโครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แบบอัลฟา ได้แสดงในรูป 4.54 และสรุปข้อมูลดังตาราง 4.5 พบว่าการที่มีไททานเนียมไดออกไซด์ผสมเข้าไปอยู่ในวัสดุผสมระดับนาโนแล้วไม่ทำให้โครงสร้างของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เปลี่ยนแปลง



## บทที่ 5

# สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะดีบุกสามารถเตรียมได้โดยระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่งกำเนิดซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่พัฒนาขึ้นโดยห้องปฏิบัติการควอนตัมสารกึ่งตัวนำ (QOSlab) ซึ่งจุดเด่นคือสามารถระเหยสารอินทรีย์ไปพร้อมกับการระเหยสารจำพวกโลหะที่มีจุดหลอมเหลวต่ำในเวลาเดียวกัน จึงทำให้สามารถปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ที่มีโลหะเป็นอะตอมเจือได้และนอกจากนี้ยังให้ฟิล์มบางที่มีคุณสมบัติน่าสนใจในทางแสงและทางไฟฟ้า

การปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เจือด้วยดีบุก สามารถทำได้โดยควบคุมอัตรา การปลูกดีบุกต่อคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เท่ากับ 0.1/0.8, 0.3/0.8, 0.5/0.8 และ 0.8/0.8 อังสตรอม ต่อวินาที โดยทุกเงื่อนไขถูกกำหนดให้มีความหนาเท่ากับ 100 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสทิเบิลสเปกโตรสโคปีพบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร ซึ่งจากการวิเคราะห์ตำแหน่งค่าสูงสุดของสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าว พบว่าคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบอัลฟาเป็นเบต้าเมื่อมีการเจือดีบุกเพิ่มขึ้น ขณะที่ผลจากการวัดค่าทางไฟฟ้าหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันพบว่าเมื่อมีการเจือดีบุกเพิ่มขึ้นส่งผลให้มีกระแสเพิ่มขึ้น และจากการวัดค่าความจุประจุเทียบกับแรงดันสามารถวิเคราะห์หาความหนาแน่นของพาหะที่เพิ่มขึ้นหลังจากมีการเจือดีบุกเข้าไป

การวัดสเปกตรัม XPS อิเล็กตรอน 1s ของคาร์บอน 1s ของไนโตรเจน และ 2p ของคอปเปอร์พบว่าสเปกตรัมมีค่าลดลง การลดลงนี้เป็นการบ่งชี้ถึงการมีปริมาณลดลงของโครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ในเนื้อฟิล์มบางและมีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัดของกลุ่มอะโรมาติกคาร์บอน การวิเคราะห์สเปกตรัมองค์ประกอบของไนโตรเจนพบว่าดีบุกที่เจือเข้าไปได้ถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังอะตอมไนโตรเจน ขณะที่ปริมาณความเข้มสเปกตรัมอิเล็กตรอน 2p ของคอปเปอร์ (I) ปรากฏขึ้นซึ่งคาดว่าคอปเปอร์ส่วนหนึ่งทำพันธะกับออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ในระบบการปลูกเป็น  $Cu_2O$  ผสมอยู่ในเนื้อฟิล์มบาง และปริมาณสเปกตรัมอิเล็กตรอน 3d ของดีบุกมีปริมาณมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตามปริมาณดีบุกที่เจือเข้าไป ซึ่งดีบุกที่เข้าไปนั้นได้อยู่ในรูป  $\text{Sn}^{2+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$  ซึ่ง  $\text{Sn}^{2+}$  ส่วนหนึ่งทำพันธะกับออกซิเจนเป็นดีบุกออกไซด์และ  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  ส่วนใหญ่ได้ถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ ซึ่งสามารถเขียนองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุใหม่นี้ได้เท่ากับ  $\text{Sn}_x\text{CuPc}_{1-x}$

จากการวัดโฟโตเคอร์เรนทีได้ผลของกระแสที่ตอบสนองแสงสำหรับฟิล์มบางคอปเปอร์ – พทาโลไซยาไนด์ที่ไม่เจือดีบุกมีลักษณะสอดคล้องกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงซึ่งสามารถสังเกตได้ชัดเจนช่วง Q-band และ B-band เมื่อเริ่มมีการเจือดีบุกเข้าไปในอัตราส่วนการปลูกดีบุกต่อคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ 0.1/0.8 อังสตรอมต่อวินาที พบการเปลี่ยนแปลงของกระแสที่มีค่าลดลงที่บริเวณ Q-band และเมื่อปริมาณการเจือดีบุกเพิ่มขึ้นเริ่มพบการเพิ่มขึ้นของกระแสอย่างเห็นได้ชัดในช่วง B-band ขณะกระแสช่วง Q-band มีค่าลดลง จนกระทั่งอัตราส่วนการปลูกมีค่า 0.8/0.8 พบว่ากระแสในช่วง B-band มีค่ามากขึ้นและมีการขยายช่วงความยาวคลื่นออกไปถึง 600 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงกว้างครอบคลุมทั้งแสงย่านยูวีและย่านตามองเห็น ปรากฏการณ์ดังกล่าวมีความเป็นไปได้ว่ามีผลมาจากคุณสมบัติทางแสงของวัสดุใหม่และอาจเกิดจากการทรานซิชันภายในเซลล์ของอะตอมดีบุกเองซึ่งยังไม่ได้มีรายงานการวิจัยเกี่ยวข้องกันกับปรากฏการณ์นี้ จำเป็นต้องมีการศึกษาเพื่ออธิบายเพิ่มเติมต่อไป

เมื่อนำคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ไปสังเคราะห์เป็นวัสดุผสมระดับนาโนกับไททาเนียมไดออกไซด์ จากการวิเคราะห์สัญญาณ EXAFS พบว่าโครงสร้างของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์เป็นแบบอัลฟาและการที่มีไททาเนียมไดออกไซด์ผสมเข้าไปอยู่ในวัสดุผสมระดับนาโนแล้วไม่ทำให้โครงสร้างของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์เปลี่ยนแปลง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

การยืนยันตำแหน่งที่แน่นอนของอะตอมดีบุกว่าได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์นั้นต้องมีการศึกษาโครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้นอย่างละเอียดต่อไป จากทั้งการใช้หลักการคำนวณ First Principle ขนานคู่ไปกับการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดจากสมบัติการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ทั้ง โครงสร้าง XANES และ EXAFS

## บรรณานุกรม

- [ 1 ] B.Nell Mckeown, **“Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function”**, United Kingdom:Cambridge, 1998.
- [ 2 ] M.A. Schaffer, M. Gourtaman, and E.R. Davidson, **“Extened Huckel Calculations of Metal Phthalocyanines and Tetraazaporphyrins”**, Theoretical Chemica Acta, vol. 30, 1973, pp. 9-30.
- [ 3 ] H.S. Nalwa, J.S. Shirk, **“Nonlinear Optical Properties of Metallophthalocyanines”**, Phthalocyanines: Properties and Applications, Volume 4, New York: VCH Publishers 1996, pp. 83-181.
- [ 4 ] M. Gourterman, **“Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Macrocycles”**, The Porphyrins, Volume 3, New York:Academic Press, 1977.
- [ 5 ] M. Gourterman, P. Sayer, E. Shankland, and J.P. Smith, **“Phosphorus Mesoporphyrins and Phthalocyanines”**, Inorganic Chemistry, vol. 20, pp. 87-92.
- [ 6 ] J.D. Wright, **“Molecular Crystals”**, Cambridge:Cambridge University Press, 1995.
- [ 7 ] J. Simon, C. Sirlin, **“Mesomorphic Molecular Materials for Electronics”**, Pure and Applied Chemistry, vol. 61, 1989, pp. 1625-1629.
- [ 8 ] N.N. Usov, V.A. Benderskii, **“Photoeffect in Metal-Free Phthalocyanines Crystals”**, Physica Status Solidi B, vol. 37, 1970, pp. 535-537.
- [ 9 ] O. Berger, W.J. Fischer, B. Adolphi, and S. Tierbach, **“Studies on Phase Transformations of Cu-Phthalocyanine Thin Films”**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 11, 2000, pp. 331-346.
- [ 10 ] Zhongqiang Liu, Xianxi Zhang, Yuexing Zhang, and Jianzhuang Jiang, **“Theoretical Investigation of the Molecular, Electronic Structures and Vibrational Spectra of a Series of First Transition Metal Phthalocyanines”**, Spectrochimica Acta Part A, Vol 67, 2007, pp. 1232–1246.
- [ 11 ] T.V. Basova, E.K. Kol'tsov, and I.K. Igumenov, **“Spectral Investigation of Interaction of Copper Phthalocyanine with Nitrogen Dioxide”**, Sensors and Actuators B, Vol 105, 2007, pp. 259–265.
- [ 12 ] Devendra Verma, Rajalaxmi Dash, Kalpana S. Katti, Douglas L. Schulz, and Anthony N. Caruso, **“Role of Coordinated Metal Ions on the Orientation of Phthalocyanine Based Coatings”**, Spectrochimica Acta Part A, Vol , 2007, pp.182-185

- [ 13 ] Yuh-Lang Lee, Chuan-Yi Sheu, and Rung-Hwa Hsiao, **“Gas Sensing Characteristics of Copper Phthalocyanine Films: Effects of Film Thickness and Sensing Temperature”**, *Sensors and Actuators B*, Vol 99, 2004, pp. 281–287.
- [ 14 ] Yuh-Lang Leea, Wen-Ching Tsai, and Jer-Ru Maa, **“Effects of Substrate Temperature on the Film Characteristics and Gas-Sensing Properties of Copper Phthalocyanine Films”**, *Applied Surface Science*, Vol.173, 2001, pp. 352-361.
- [ 15 ] S. Karan, D. Basak, and B. Mallik, **“Copper Phthalocyanine Nanoparticles and Nanoflowers”**, *Chemical Physics Letters*, Vol 434, 2007, pp. 265–270.
- [ 16 ] T.V. Basova, B.A. Kolesov, **“Raman Polarization Studies of the Orientation of Molecular Thin Films”**, *Thin Solid Films*, Vol 325, 1998, pp. 140–144.
- [ 17 ] A.A.M. Farag, **“Optical Absorption Studies of Copper Phthalocyanine Thin Films”**, *Optics & Laser Technology*, Vol 39, 2007, pp. 728–732.
- [ 18 ] M.J. Stillman, T. Nyokong, **“Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines”**, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Volume 1, New York: VCH Publishers, 1989, pp. 133-257.
- [ 19 ] J.H.Sharp, M. Abkowitz, **“Dimeric Structure of a Copper Phthalocyanine Polymorph”**, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol 77, 1973, pp. 477-481.
- [ 20 ] Yuh-Lang Lee, Yung-Chang Chen, Chien-Hsiang Chang, Yu-Min Yang, and Jer-Ru Maa, **“Surface Characterization of the Monolayer and Langmuir-Blodgett Films of tetra-tert-butyl-Copper Phthalocyanine”**, *Thin Solid Films*, Vol 370, 2000, pp. 278-284.
- [ 21 ] Hanming Ding, Manoj Kumar Ram, and Claudio Nicolinic, **“Fabrication and Characterization of Composite Langmuir-Schaefer Films of Poly(ortho-anisidine) Conducting Polymer and tri-(2,4-di-t-amylphenoxy)-(8-quinolinolyl) Copper Phthalocyanine”**, *Synthetic Metals*, Vol 118, 2001, pp. 81-88.
- [ 22 ] Peng Zhao, Qiang Liang, and Yan Li, **“Electrochemical, SEM/EDS and Quantum Chemical Study of Phthalocyanines as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 mol/l HCl”**, *Applied Surface Science*, vol. 252, 2005, pp. 1596–1607.
- [ 23 ] I. Zhivkov, E. Spassova, G. Danev, S. Andreev, and Tz. Ivanov, **“Vacuum Deposited Copper Phthalocyanine Thin Films Structure and Surface Morphology”**, *Vacuum*, vol 51, No.2, pp. 189-192.

- [ 24 ] I. Jivkov, T. Nedkov, S. Nespurek, G. Danev, and F. Schauer, **“Space-Charge Effect in Vacuum-Evaporated Phthalocyanine Films”**, *Vacuum*, Vol 58, 2000, pp. 340-343.
- [ 25 ] M. Rusu, S. Wiesner, T. Mete, H. Blei, N. Meyer, M. Heuken, M.Ch. Lux-Steiner, and K. Fostiropoulos, **“Organic Donor, Acceptor and Buffer Layers of Small Molecules Prepared by OVPD Technique for Photovoltaics”**, *Renewable Energy*, Vol 33, 2008, pp. 254–258.
- [ 26 ] M. Rusu, J. Gasiorowski, S. Wiesner, N. Meyer, M. Heuken, K. Fostiropoulos, and M.Ch. Lux-Steiner, **“Fine Tailored Interpenetrating Donor–Acceptor Morphology by OVPD for Organic Solar Cells”**, *Thin Solid Films*, Vol., 2007, pp.
- [ 27 ] E. Ina, N. Matsumoto, E. Shikada, and F. Kannari, **“Laser Ablation Deposition of Crystalline Copper-Phthalocyanine Thin Films”**, *Applied Surface Science*, Vol.127, 1998, pp.574–578.
- [ 28 ] Hua-Bing Xu, Hong-Zheng Chen, Wen-Jun Xu, and Mang Wang, **“Fabrication of Organic Copper Phthalocyanine Nanowire Arrays via a Simple AAO Template-Based Electrophoretic Deposition”**, *Chemical Physics Letters*, Vol. 412, 2005, pp. 294–298.
- [ 29 ] Toshihiro Miyata, Seiji Kawaguchi, Makoto Ishii, and Tadastugu Minami, **“High Sensitivity Chlorine Gas Sensors using Cu–Phthalocyanine Thin Films”**, *Thin Solid Films*, Vol. 425, 2003, pp. 255–259.
- [ 30 ] J. Brunet, L. Talazac, V. Battut, A. Pauly, J.P. Blanc, J.P. Germaina, S. Pellier, and C. Soulier, **“Evaluation of Atmospheric Pollution by Two Semiconductor Gas Sensors”**, *Thin Solid Films*, Vol. 391, 2001, pp. 308-313.
- [ 31 ] Takeshi Yasuda, Tetsuo Tsutsui, **“Organic Field-Effect Transistors Based on High Electron and Ambipolar Carrier Transport Properties of Copper–Phthalocyanine”**, *Chemical Physics Letters*, Vol. 402, 2005, pp. 395–398.
- [ 32 ] Takahiro Osasa, Yoshihiko Matsui, Tadayoshi Matsumura, and Michio Matsumura, **“Determination of Photo-Active Region in Organic Thin Film Solar Cells with an Organic Heterojunction”**, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 90, 2006, pp.3136–3142.

- [ 33 ] Yuji Ohmori, Eiji Itoh, and Keiichi Miyairi, **“Photovoltaic Properties of Phthalocyanine Based p–n Diode Evaporated onto Titanium Dioxide”**, Thin Solid Films, Vol. 499, 2006, pp. 369 – 373.
- [ 34 ] S. Darwish, I.K. El Zawawi, and A.S. Riad, **“Photovoltaic Properties of ZnSe/metal-free Phthalocyanine Heterojunctions Deposited on Substrates of InP Single Crystals”**, Thin Solid Films, Vol. 485, 2005, pp. 182 – 187.
- [ 35 ] M.K. Lam, K.L. Kwok, S.C. Tse, S.K. So, J.B. Yuan, Louis M. Leung, and M.L. Gong, **“Heterojunction OLEDs fabricated by Eu ternary complexes with conducting secondary ligands”**, Optical Materials, vol. 28, 2006, pp. 709–713.
- [ 36 ] X.Y. Zhenga\*, W.Q. Zhub, Y.Z. Wub, X.Y. Jiangb, R.G. Sunb, Z.L. Zhangb, and S.H. Xub, **“A white OLED based on DPVBi blue light emitting host and DCJTb red dopant”**, Displays, vol. 24, 2003, pp. 121–124.
- [ 37 ] B.G. Yacobi, **“Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles”**, United States of America: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [ 38 ] Harry E. Ruda., **“Widegap II-VI Compounds for Opto-electronic Applications”**., London:Chapman & Hall.1992.
- [ 39 ] Sadao Adachi, **“Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors”**, England: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [ 40 ] Peter Y. Yu Manuel Cardona, **“Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties”**, 3rd , New York: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [ 41 ] C.M. Wolfe, N. Holonyak, and G.E. Stillman, **“Physical Properties of Semiconductors”** , Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1989.
- [ 42 ] Lihui Zhang, Heqing Yang, Xiaoli Xie, Fenghua Zhang, Li Li, **“Preparation and photocatalytic activity of hollow ZnSe microspheres via Ostwald ripening”**, Journal of Alloys and Compounds, vol. 473, 2009, pp. 65–70.
- [ 49 ] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, and Sa. K. Narayandass, **“Characterization of Vacuum-Evaporated ZnSe Thin Films”**, Physica B, vol. 393, 2007, pp. 47-55.
- [ 50 ] E. Kaldis, **“Current Topics in Materials Science”** , Vol. 9, Amsterdam, North-Holland, 1982.
- [ 51 ] B.H. Lee, **“Elastic Constants of ZnTe and ZnSe Between 77 - 300 K”**, J. Appl. Phys.41, 1970, pp. 2984.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [ 52 ] P.J. Dean, W. Stutius, G.F. Neumark, B.J. Fitzpatrick, and R.N. Bhargava, **“Ionization Energy of The Shallow Nitrogen Acceptor in Zinc Selenide”**, Phys. Rev. B27, 1983, pp. 2419.
- [ 53 ] P.J. Dean, D.C. Herbert, **“Donor Bound-Exciton Excited States in Zinc Selenide”**, Phys. Rev. B 23, 1981, pp. 4888.
- [ 54 ] A. Yariv, **“Optical Electronics”**, 3rd ed. Holt, New York: Rinehart and Winston, 1985.
- [ 55 ] A. Rumberg, Ch. Sommerhalter, M. Toplak, A. JaÈger-Waldau, and M. Ch. Lux-Steiner, **“ZnSe Thin Films Grown by Chemical Vapour Deposition for Application as Buffer Layer in CIGSS Solar Cells”**, Thin Solid Films, vol. 361, 2000, pp. 172.
- [ 56 ] A. Kathalingam , T. Mahalingam, and C. Sanjeeviraja, **“Optical and Structural Study of Electrodeposited Zinc Selenide Thin Films”**, Materials Chemistry and Physics, vol. 106, pp. 215, 2007.
- [ 57 ] P.P. Hankare, P.A. Chate, S.D. Delekar, M.R. Asabe, and I.S. Mulla, **“Novel Chemical Synthetic Route and Characterization of Zinc Selenide Thin Films”**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 67, 2006, pp. 2310–2315.
- [ 58 ] G. Perna, V. Capozzi, M.C. Plantamura, A. Minafra, P.F. Biagi, S. Orlando, V. Marotta, and A. Giardini, **“Structural and Optical Properties of Pulsed-Laser Deposited ZnSe Films”**, Applied Surface Science, vol. 186, pp. 521-526.
- [ 59 ] Chia-Wei Huang, Hsuan-Mei Weng, Yeu-Long Jiang, and Heng-Yih Ueng, **“Optimum Growth of ZnSe Film by Molecular Beam Deposition”**, Vacuum, vol. 83, 2009, pp. 313–318.
- [ 60 ] S. Baskoutas, P. Pouloupoulos, V. Karoutsos, M. Angelakeris, and N.K. Flevaris, **“Strong Quantum Confinement Effects in Thin Zinc Selenide Films”**, Chemical Physics Letters, vol. 417, 2006, pp. 461–464.
- [ 61 ] S. Senthilarasu, S. Velumani, R. Sathyamoorthy, A. Subbarayan, J.A. Ascencio, G. Canizal, P.J. Sebastian, J.A. Chavez, R. Perez, **“Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc) for photovoltaic applications”**, Appl. Phys. A 77, 2003, pp. 383-389
- [ 62 ] T. Schwieger, H. Peisert, M.S. Golden, M. Knupfer, and J. Fing, **“Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine and K-CuPc studied using photoemission spectroscopy”** Phy. Rev. B 66, 2002, pp. 155207

- [ 63 ] M.Grobosch, C.Schmidt, R.Kraus, 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,
- [ 64 ] H.Peisert, M.Knupfer, J.Fink, “Electronic structure of partially fluorinated copperphthalocyanine ( $CuPCF_4$ ) and its interface to Au(100)”, *Surface Science* 515,2002,pp. 419-498
- [ 65 ] M.G.Cory and M. C.Zerner, “Metal-Ligand Exchange Coupling in Transition-Metal Complexes”, *Chem.Rev.* 91,1991, pp. 813-822
- [ 66 ] C. Shen, A. Kahn, J. Scharztz, “Role of metal–molecule chemistry and interdiffusion on the electrical properties of an organic interface: The  $Al-F_{16}CuPc$  case”, *J.Appl. Phys.* 90,2001,pp.6236
- [ 67 ] Y.Gu Kang, HGyu Park, H.Jun Kim, “Superior optical properties of homogeneous liquid crystal alignment on a tin (IV) oxide surface sequentially modulated via ion beam irradiation”, *Optics Express*,18,2010,pp.21594-21602
- [ 68 ] J.Zhang,X.Liu,Shi. Wu, M.Xu, X.Guo, “Au nanoparticle-decorated porous  $SnO_2$  hollow spheres: a new model for a chemical sensor”, *J.Mater. Chem.*,20,2010,pp.6453-6459
- [ 69 ] R.Sunit,P. Pakorn,Ch. Annop,J. Anuchit,R.Adirek,N. Jiti, “Evidence of Phase Transition of Indium doped Zinc Phthalocyanine”, *Applied Mechanics and Material*, Vols. 313-314, 2013, pp.121-125.
- [ 69 ] เบญจพล ต้นอู่. “การปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ CuPc โดยเทคนิคการระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2548
- [ 70 ] ทุดิยาภรณ์ ทิววงศ์ “การปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำไฮบริดแบบหลายชั้นสารอินทรีย์ CuPc และสารอนินทรีย์ซิงค์ซีลีไนด์โดยระบบระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน” วิทยานิพนธ์ ปรัชญา ดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2551
- [ 71 ] จิติ หนูแก้ว,ศ.ดร,“นาโนอิเล็กทรอนิกส์ฟิสิกส์และเทคโนโลยี” วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2553
- [ 72 ] สุนิตย์ โรจนสุวรรณ,“การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุนาโนใหม่ซิงค์ฟทาโลไซยาไนด์ ที่เจือด้วยโลหะอินเดียมปลูกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สฤญญาภาศสูง” วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2556

- [ 73 ] K.Flatz, M.Grobosch and M. Knupfer, **“The electronic properties of potassium doped copper-phthalocyanine studied by electron energy-loss spectroscopy”**,M.Chem.Phys. 126, 2006, pp. 214702.
- [ 75 ] S. Armstrong, P.K. Datta, and R.W. Mile, **“Properties of Zinc Sulfur Selenide Deposited using a Close-Spaced Sublimation Method”**, Thin Solid Films., vol. 403, pp. 126, 2002.
- [ 76 ] A.A. El-Shazly, M.A. Kenawy, H.T. El-shair, M.M. El-Nahass, and H.S. Soliman, **“Anomalous Photovoltaic Effect in Thin Films of ZnSe Obliquely Deposited in Vacuum”**, Journal of Physics D: Applied. Physics. vol. 16, pp. 1983.
- [ 77 ] H.S. Nalwa, J.S. Shirk, **“Nonlinear Optical Properties of Metallophthalocyanines”**, Phthalocyanines: Properties and Applications, Volume 4, New York: VCH Publishers 1996, pp. 83-181.
- [ 78 ] M. Gourterman, **“Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Macrocycles”**, The Porphyrins, Volume 3, New York:Academic Press, 1977
- [ 79 ] D.B. Eason, Z. Yu, W. C. Hughes, W.H. Roland, C. Boney, J.W. Cook Jr., J.F. Schetzina, G. Cantwell, and W.C. Harsch, **“High Brightness Blue and Green Light-Emitting Diodes”**, Applied Physics Letter., vol. 66, 1995, pp. 115.
- [ 80 ] J.M. Gaines, R.R. Drenten, K.W. Haberern, T. Marshall, P. Mensz, and J. Petrcizzeldo, **“Blue-Green Injection Lasers Containing Pseudomorphic  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$  Cladding Layers and Operating up to 394 K”**, Applied. Physics. Letter, vol. 62, 1993, pp 2462
- [ 81 ] Pritam Borker, A V salke, **“Synthesis, characterization and photocatalytic studies of some metal phthalocyanines”**, J. chem Tech. 13,2006, pp. 341-346
- [ 82 ] J. L. Musfeldt, D. B. Tanner, and A. J. Paine, **“Method for the determination of the optical properties of highly conjugated pigments”**, Journal of the optical society of america A, Vol. 10, Issue 12, 1993,pp. 2648-2657
- [ 89 ] Tsutomu Sumimoto, Masaaki Iizuka,Shigekazu Kuniyoshi, Kazuhiro Kudo and Kuniaki Tanaka, J. L. Musfeldt, D. B. Tanner, and A. J. Paine, **“In-situ Field Effect Measurements of Copper Phthalocyanine Films Doped with Acceptor Molecule”** Vol. 31, No. 3, 1997, pp. 522 – 524

- [ 90 ] V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, and M. Knupfer, **“Chemistry and electronic properties of a metal-organic semiconductor interface: In on CuPc”**, Phys.Rev.B Vol 72, 2005,pp.165318
- [ 91 ] J. C. Vickerman, **“Surface analysis – the principal techniques”**, John Wiley & Sons (1997)
- [ 92 ] 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
- [ 93 ] 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.
- [ 94 ] V. Sivaji Reddy, S. Das, S. K. Ray and A. Dhar, **“Electrical Characteristics of Pentacene Thin Film Junction”**, IEEE explorer, 2010.
- [ 95 ] J. Simon and J.J. Andre, **“Molecular Semiconductors”**, Springer, Verlag, (1985)

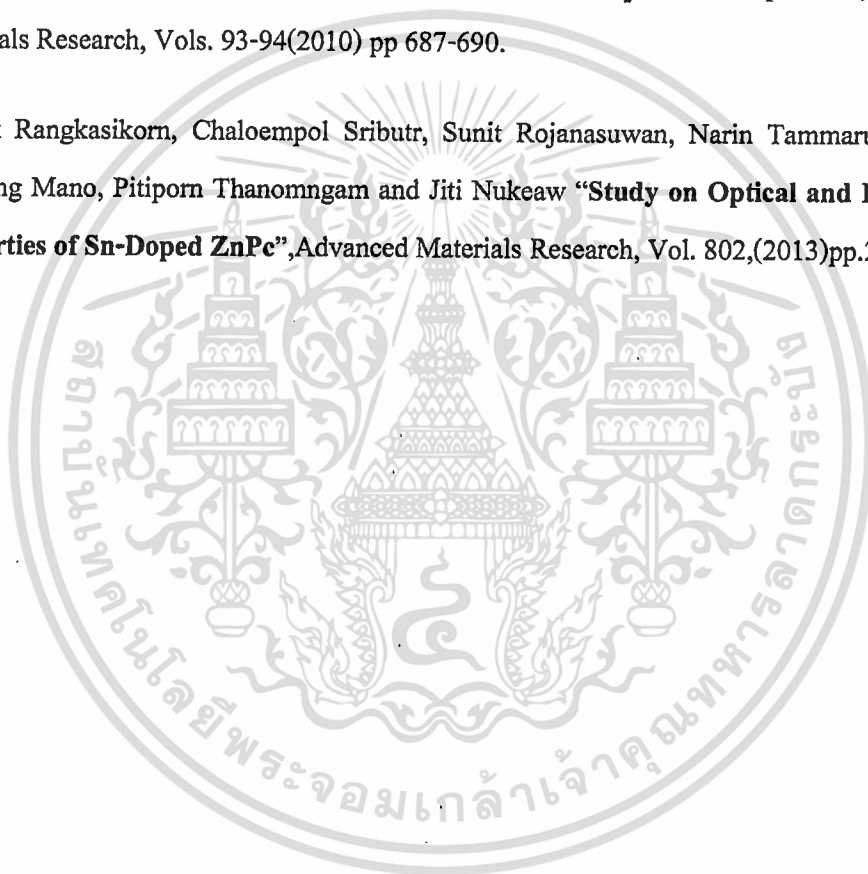
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ผลงานวิจัยที่ได้รับตีพิมพ์

ในงานวิจัยนี้ได้มีเผยแพร่ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ ดังต่อไปนี้

### ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

1. Chaloeapol Saributr, Wanichaya Makprasat, Pitiporn Thanomngam and Wisanu Pecharapa, "Investigation of Structural Properties of CuPc/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites", Advance Materials Research, Vols. 93-94(2010) pp 687-690.
2. Adirek Rangkasikom, Chaloeapol Sributr, Sunit Rojanasuwana, Narin Tammarugwattana, Kitipong Mano, Pitiporn Thanomngam and Jiti Nukeaw "Study on Optical and Electronic Properties of Sn-Doped ZnPc", Advanced Materials Research, Vol. 802,(2013)pp.201-208.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ข้าพเจ้านายเฉลิมพล สาริบูตร เกิดในฤดูหนาวของปี พ.ศ. 2525 ซึ่งตรงกับวันพฤหัสบดีที่ 18 พฤศจิกายน ณ บ้านเลขที่ 8 บ้านตาลเดี่ยว หมู่ที่ 2 ตำบลธาตุ อำเภอดอนเจดีย์ จังหวัดสกลนคร ซึ่งในช่วงเวลานั้น ชาวอีสานที่ทำงานปลูกข้าวกำลังภาคภูมิใจกับนาข้าวคนที่กำลังเหลืองอร่ามไปด้วยรวงข้าวกำลังสุกงอมพร้อมเก็บเกี่ยว หรือ พูดเป็นสำเนียงอีสานว่า “เข้าสูกเต็มนาปลาซูกเต็มทง” พออายุถึงเกณฑ์เข้าเรียน ป.เตรียม (ระดับอนุบาล 1-2) พ่อได้ไปฝากกับครูเด็กเล็ก โรงเรียนบ้านธาตุ และเข้าชั้น ป.1-6 ที่โรงเรียนบ้านธาตุตาลเดี่ยว ซึ่งเป็นโรงเรียนใกล้บ้าน ซึ่งชีวิตการเรียนครั้งยังประหลาดเป็นช่วงเวลาที่มีความสุขสนุกสนาน ตามประสาเด็กต่างจังหวัด พ่อซึ่งได้มองการไกลว่าถ้าลูกตนเรียนอยู่บ้านไร่ปลายนา อนาคตคงลำบาก จึงสั่งสอนและปลูกฝังให้ขยันอ่านหนังสือ โดยให้เทคนิคว่าจะอ่านหนังสือได้ดีนั้นต้องสร้างบรรยากาศในการอ่านให้รู้สึกว่ามันสนุกและบอกกับข้าพเจ้าว่า พ่อจะพาไปสอบแข่งขันเข้าโรงเรียนประจำจังหวัด ซึ่งข้าพเจ้าในสมัยนั้นก็ไม่ได้คิดอะไรมาก แต่เชื่อฟังท่าน พอถึงเวลาต้องเข้า ม. 1 ชีวิตอาจด้วยความบังเอิญหรือบุญที่ทำได้ ข้าพเจ้าสามารถสอบเข้าเรียนโรงเรียนสกลราชวิทยานุกูล ซึ่งเป็นโรงเรียนประจำจังหวัดสกลนคร จึงเรียนที่นั่น จนถึง ม.6 แล้วมาสอบเข้าเรียนต่อ มหาวิทยาลัย ที่คณะวิทยาศาสตร์ สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ โขติค-สเททอิลีกทรอนิกส์ พระจอมเกล้าลาดกระบัง และรับทุนเรียนต่อมหาลัยจาก “ทุนมูลนิธิกรุงเทพ ประกันภัยและวัดคอยธรรมเจดีย์” โดยมีหลวงปู่แบน ธนากโร วัดคอยธรรมเจดีย์ สกลนคร เป็นพ่อแม่ครูบารัอาจารย์คอยอบรมสอนสั่งนักเรียนทุนให้ใช้ธรรมะเคียงคู่ปัญญาในการเล่าเรียน พอจบการศึกษาในปี 2548 ข้าพเจ้าออกไปท่องเที่ยวทำงานในอุตสาหกรรม คือ การเป็นวิศวกรควบคุมการผลิตตัวเก็บประจุแทนทาลัมซิป ของบริษัทเอ็น อี ซี ไท คิน ประเทศไทยจำกัด แล้วกลับเข้ามาศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ สจล. โดยมี ดร.ปิติพร ธนอมงาม เป็นที่ปรึกษาและทางอาจารย์ได้ร่วมกับ ทีมวิจัย QOSlab และ ดร.สิรพัฒน์ ประโตนเทพ นำมาสู่การเข้ารับ ทุน TGIST ตลอดหลักสูตรปริญญาโท พอสำเร็จการศึกษาได้เข้าอุปสมบท เพื่อศึกษาพระธรรมกับพ่อแม่ครูบารัอาจารย์วัดป่า หลวงปู่อ้วน เขมโก วัดป่านามนิมิตต์ สกลนคร และลาสิกขาจากการเป็นพระสงฆ์แล้วเดินเส้นทางฆราวาสโดยกลับเข้ามาศึกษาต่อปริญญาเอก ในปี 2552 พร้อมรับทุนศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ จนถึงปัจจุบัน โดยมี ดร.ปิติ ธนอมงาม และ ศาสตราจารย์ ดร.จิต หนูแก้ว เป็นที่อาจารย์ปรึกษาวิทยานิพนธ์