

การปลูกและการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์
ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทเตรียมโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย

GROWTH AND STRUCTURAL ANALYSIS OF BI-DOPED
COPPER PHTHALOCYANINE AS A NOVEL NANOMATERIAL
PREPARED BY THERMAL CO-EVAPORATION



วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2015-NT-D-001-007

การปลูกและการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนด์
ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทเตรียมโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย

GROWTH AND STRUCTURAL ANALYSIS OF Bi-DOPED
COPPER PHTHALOCYANINE AS A NOVEL NANOMATERIAL
PREPARED BY THERMAL CO-EVAPORATION



วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ KMUTL-2015-NT-D-001-007
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

GROWTH AND STRUCTURAL ANALYSIS OF Bi-DOPED
COPPER PHTHALOCYANINE AS A NOVEL NANOMATERIAL
PREPARED BY THERMAL CO-EVAPORATION



A THESIS SUBMITTED IN FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2015

KMITL-2015-NT-D-001-007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การปลูกและการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะ
บิสมัทเตรียมโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย
Thesis Title Growth and Structural Analysis of Bi-Doped Copper Phthalocyanine as a Novel
Nanomaterial Prepared by Thermal Co-Evaporation
นักศึกษา นายกิตติพงศ์ มะโน
รหัสประจำตัว 53670153
ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.นวพันธ์ ขยันกิจ
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2015-NT-D-001-007

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.เบญจพล	ต้นอู๋	เบญจพล ต้นอู๋
ศ.ดร.จิติ	หนูแก้ว	จิติ หนูแก้ว
ดร.นวพันธ์	ขยันกิจ	นวพันธ์ ขยันกิจ
ผศ.ดร.ปิติพร	ถนอมงาม	ปิติพร ถนอมงาม
ผศ.ดร.ทศิยาภรณ์	ทิววงศ์	ทศิยาภรณ์ ทิววงศ์
ผศ.ดร.รัชภาคย์	จิตต์อารี	รัชภาคย์ จิตต์อารี

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันจันทร์ที่ 14 กันยายน พ.ศ. 2558 เวลา 13.00 น. เป็นต้นไป

สถานที่สอบ ณ อาคารวิจัยนาโนเทคโนโลยีสิรินธร ชั้น 1 ห้องประชุมนาโน

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุชิต จารุณาวัตน์)

คณบดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วันที่ 28 เดือน กันยายน พ.ศ. 2558

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การปลูกและการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุนาโนใหม่
คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทเตรียม
โดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย

นักศึกษา

นายกิตติพงศ์ มะโน

รหัสประจำตัว

53670153

ปริญญา

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2558

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ศ.ดร.จิตติ หนูแก้ว

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.นวพันธ์ ชัยนิกิจ

บทคัดย่อ

วัสดุสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นหนึ่งในรากฐานของนาโนอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่ที่ได้รับความสนใจอย่างมาก จากด้านวิชาการและภาคอุตสาหกรรม หนึ่งในวิธีการปรับปรุงประสิทธิภาพของอุปกรณ์สามารถทำได้โดยการเพิ่มสมบัติของวัสดุที่ใช้สร้างอุปกรณ์ การปรับแต่งสมบัติของวัสดุสามารถทำได้หลายวิธี โดยการเจือเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ ทางแสงและทางไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ซึ่งงานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการปลูกและการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ (CuPc) ที่เจือด้วยโลหะบิสมัท (Bi) ซึ่งเป็นวัสดุไฮบริดใหม่ โดยฟิล์มบางไฮบริดมีปริมาณของ Bi แตกต่างกันซึ่งเตรียมโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูงที่อุณหภูมิห้อง โดยที่ปริมาณของ Bi ที่เจือในฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ถูกควบคุมโดยการเปลี่ยนอัตราการระเหยระหว่าง Bi และ CuPc โดยทุกเงื่อนไขมีความหนาแน่นที่ 100 นาโนเมตร และ ศึกษาสมบัติของพื้นผิว การดูดกลืนแสง การฟอร์มตัวของผลึก และการสั่นของโมเลกุลโดยใช้เทคนิค ไมโครสโกปีและสเปกโตรสโกปี นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและออปโตอิเล็กทรอนิกส์ของอุปกรณ์ ITO/Bi-doped-CuPc/Al ได้แก่ ความคล่องตัวพาหะ ประจุ ความหนาแน่นของพาหะ การตอบสนองความยาวคลื่น โดยใช้การวัดค่ากระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้าและค่าความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า และโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโตรสโกปี การศึกษาอันตรกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในฟิล์มบางใช้เอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี ผลการศึกษาพบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่ได้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการเจือ โดยสังเกตว่าลักษณะพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงการฟอร์มตัวจากเม็ดกลมเป็นกิ่งไฟเบอร์ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงทุกเงื่อนไขการเจือมียอดเด่นเกิดขึ้น 3 ตำแหน่ง ได้แก่ตำแหน่งความยาวคลื่น 399 nm 620 nm และ 695 nm ซึ่งสอดคล้องกับการดูดกลืนแสงจาก B-band และ Q-band พบว่าทุกเงื่อนไขการเจือมีการฟอร์มตัวเป็นผลึกแบบ alpha-phase ผลของรามานสเปกโตรสโกปีแสดงว่า Bi และ CuPc ไม่ได้ฟอร์มตัวเกิดเป็นสารเคมีใหม่ นอกจากนี้พบว่าเมื่อความหนาแน่นบิสมัทในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การนำไฟฟ้าของอุปกรณ์เพิ่มขึ้น โดยเป็นผลมาจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเพิ่มขึ้นของทั้งสภาพคล่องของพาหะ และความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบาง ผลของโฟโตเคอร์เรนซ์สเปกโตรสโกปีแสดงการตอบสนองของแสงในย่านความยาวคลื่นต่ำได้ดีเมื่อความหนาแน่นการเจือ Bi เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี แสดงให้เห็นว่า Bi ในฟิล์มบางพอร์มตัวเป็นกลุ่มโลหะ Bi และอนุพันธ์ของ Bi ออกไซด์ (Bi₂O₃) อยู่ในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc งานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นถึงความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับความเป็นไปได้ที่จะใช้โลหะจุดหลอมเหลวต่ำเป็นสารเจือในวัสดุสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เพื่อเพิ่มสมบัติเฉพาะของวัสดุให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้นต่อไป



คำสำคัญ : ฟิล์มบาง, สารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์เจือด้วยโลหะบิสมัท, ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง, โฟโตเคอร์เรนซ์สเปกโตรสโกปี, เอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้อง **II** ึ่งอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Growth and Structural Analysis of Bi-doped Copper Phthalocyanine as a Novel Nanomaterial Prepared by Thermal Co-Evaporation
Student	Mr.Kitipong Mano
Student ID	53670153
Degree	Doctor of Philosophy
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2015
Thesis Advisor	Prof.Dr.Jiti Nukeaw
Thesis Co-advisor	Dr.Navaphun Kayunkid

ABSTRACT

Nano-electronics based on organic semiconducting materials is a new generation of electronic devices gaining tremendous interest from both academic and industry. One of the keys to improve efficiency of such devices is to enhancement of material properties. Among the approaches used to modify property of materials, doping is one of the effective methods that possibly improve physical, optical and electrical properties of organic materials. This research involves the growth and structural analysis of bismuth doped copper phthalocyanine (Bi-doped CuPc) thin film as a novel hybrid material. Hybrid thin films with different Bi concentration were deposited by thermal co-evaporation under high vacuum at room temperature. The quantity of Bi dopant in the film was controlled by varying deposition rate between Bi and CuPc while the thickness of the doped films was fixed at 100 nm. Microscopic and Spectroscopic techniques were employed to explore the specific characteristics of hybrid thin films, e.g. surface morphology, optical absorption, crystalline packing and molecular vibrating strings. Furthermore, electrical and optoelectronic properties of ITO/Bi-doped-CuPc/Al devices, e.g. charge carrier mobility, charge carrier concentration, wavelength response were characterized by current-voltage, capacitance-voltage measurements and photocurrent spectroscopy. To reveal the chemical interaction taken place inside the doped films, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed. The results show that the surface morphology of the doped films strongly depends on doping conditions. The transition from granular to pseudo fiber is observed in the doped films. Optical absorption spectra of all doping conditions provide regular three dominant peaks at 339, 620 and 695 nm corresponding to absorption from B-band and Q-band of alpha-phase crystalline packing, respectively. The Raman spectroscopic result indicates that Bi and CuPc do not form any new chemical.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่อ **III** จึงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Moreover, by increasing Bi concentration in the hybrid films, electrical properties exhibit the enhancement of the film conductivity due to increase of both charge carrier mobility and charge carrier concentration. The results of photocurrent spectroscopy show the evolution of response in the low wavelength region in the high doping concentration of Bi. Furthermore, the photoelectron analyses suggest that Bi in the film is formed as Bi metal cluster and derivative of Bi oxide (Bi₂O₃) embedded in the Bi-doped CuPc thin films. Finally, this research demonstrates the fundamental knowledge as well as the possibility to use metal as a dopant to dope in organic material in order to enhance the specific properties of organic semiconductor materials.



Keywords: thin film, bismuth-doped copper phthalocyanine, thermal co-evaporation method, photocurrent spectroscopy (PC), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่อ **IV** ไปถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยคามอนุเคราะห์จาก ศ.ดร.จิตติ หนูแก้ว อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร.นวพันธ์ ขยันกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทาง รวมทั้งแก้ไขปรับปรุงข้อบกพร่องต่างๆ ในการทำวิจัยครั้งนี้ด้วยความใส่ใจด้วยดีเสมอมา ข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและอนุเคราะห์ครั้งนี้เป็นอย่างสูง รวมทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และประสบการณ์ อันก่อให้เกิดประโยชน์ต่อการวิจัย

ขอขอบคุณสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่มอบทุนการศึกษา ระดับปริญญาเอกในครั้งนี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศ นาโนเทคโนโลยี-สจล. ที่สนับสนุนงบประมาณให้กับห้องปฏิบัติการ QOS ทำให้มีเครื่องมือและวัสดุเพื่อใช้ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ขอขอบคุณ รศ.ดร.กิตติ ตีระเศรษฐ์ อธิการบดี ที่สนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษาในครั้งนี้

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.เบญจพล ต้นอู๋ ผศ.ดร.รัชภาคย์ จิตต์อารีย์ ผศ.ดร.ปิติพร ถนอมงาม และ ผศ.ดร.หุติยาภรณ์ ทิวาวงศ์ ที่ให้ข้อเสนอแนะด้านวิชาการอันเป็นประโยชน์ในการเขียนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณสมาชิกห้องปฏิบัติการ QOS ทุกท่านที่ช่วยเหลือเกื้อกูล เป็นกำลังใจ และการแลกเปลี่ยนเรียนรู้ที่ก่อให้เกิดประโยชน์ในการวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่คอยช่วยเหลือ สนับสนุน ให้ความรักความห่วงใย และเป็นกำลังใจเสมอมา คุณค่าและประโยชน์ใดๆ ที่เป็นผลมาจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบกุศลผลบุญดังกล่าว ให้กับบิดา มารดา ครู อาจารย์ ญาติสนิท มิตรสหาย ผู้มีพระคุณ ลูกศิษย์ นักศึกษา และสิ่งทั้งหลายจากไป

กิตติพงษ์ มะโน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญรูป.....	XI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ผลที่ได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 สารอินทรีย์.....	5
2.1.1 สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสารอินทรีย์.....	5
2.1.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล.....	5
2.1.1.2 ออร์บิทัลอะตอม.....	6
2.1.1.3 ออร์บิทัลโมเลกุล.....	7
2.1.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล.....	9
2.1.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....	10
2.1.2.1 โมเลกุลขนาดเล็ก.....	13
2.1.2.2 คอนจูเกตพอลิเมอร์.....	14
2.1.3 ระดับพลังงานของโมเลกุล.....	14
2.1.3.1 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน.....	15
2.1.3.2 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น.....	16
2.1.3.3 การทรานซิชันของสารอินทรีย์.....	17
2.1.3.4 หลักการของแฟรงค์ คอนดอน.....	18
2.1.4 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์กลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนด์.....	18
2.1.5 สมบัติของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....	24
2.1.5.1 สมบัติทางโครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....	24
2.1.5.2 สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....	28
2.2 สมบัติของโลหะปัสเมท.....	29
2.3 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์.....	30
2.3.1 การเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี.....	30
2.3.2 วิธีสปิน (spin coating).....	31
2.3.3 วิธีจุ่ม (dip coating).....	31
2.3.4 วิธีพ่น (spray coating).....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.5 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการ Langmuir-Blodgett (LB).....	32
2.3.6 การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์.....	33
2.3.7 การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์.....	34
2.3.8 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน.....	34
2.3.8.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของการระเหยสาร.....	35
2.3.8.2 การระเหยสาร (Evaporation).....	38
2.3.8.3 กลไกของการเกิดฟิล์มบาง.....	43
2.3.8.4 การปลูกผลึกของของแข็ง.....	45
2.3.8.5 ทฤษฎีพื้นฐานของผลึกที่ใช้เป็นตัววัดความหนาของฟิล์มบาง.....	45
2.3.8.6 หลักการวัดความหนาฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัววัดความหนา.....	47
2.4 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์.....	51
2.4.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง.....	51
2.4.1.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี.....	51
2.4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	55
2.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ด้วยระบบยูวีวิสิเบิลสเปกโตรสโกปี.....	57
2.4.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า.....	60
2.4.4.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ.....	60
2.4.4.2 รอยต่อแบบขอตตึกิ.....	60
2.4.4.3 รอยต่อไอห้หมัก.....	63
2.4.4.4 สมบัติของกระแส-แรงดัน.....	63
2.4.4.5 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ.....	66
2.4.5 การวัดโพโตเคอร์เรนต์สเปกโตรสโกปี.....	69
2.4.6 การศึกษาสมบัติของธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี.....	71
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	76
3.1 การเตรียมฐานรองรับ (การตัดและการกัด).....	76
3.2 การทำความสะอาดฐานรองรับ.....	77
3.3 การปลูกฟิล์มบางด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง.....	78
3.3.1 องค์ประกอบของระบบการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย.....	79
3.3.1.1 ห้องสุญญากาศ.....	79
3.3.1.2 หม้อแปลงชนิดแรงดันต่ำ-กระแสสูง.....	81
3.3.1.3 ระบบปั้มสุญญากาศและอุปกรณ์วัดความดันสุญญากาศ.....	81
3.3.1.4 เกจเพ็นนิง.....	82
3.3.1.5 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล.....	83
3.3.2 เงื่อนไขและผลการปลูกฟิล์มบาง.....	84
3.3.3 เงื่อนไขและผลการปลูกชั้นฟิล์มบาง.....	85

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางโลหะพทาโลไฮยาไนน์ และคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยบิสมัท	86
3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี	86
3.4.1.1 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง	86
3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	87
3.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	88
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบสเปกโตรสโกปีระบบยูวี-วิสสิเบิล	88
3.4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดันและ ความจุไฟฟ้า-แรงดัน จากเครื่อง LCR Meter	89
3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์สเปกโตรสโกปี	89
3.4.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโกปี	91
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	92
4.1 การตรวจสอบความหนาของฟิล์มบาง	92
4.2 การตรวจสอบสมบัติพื้นผิวของฟิล์มบาง	95
4.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	95
4.2.1.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์เพอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่มีการเจือโลหะบิสมัท	95
4.2.1.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์เพอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่มีการเจือโลหะบิสมัท	96
4.2.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	97
4.2.2.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์เพอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่มีการเจือโลหะบิสมัท	97
4.2.2.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์เพอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่มีการเจือโลหะบิสมัท	97
4.3 การตรวจสอบสมบัติโครงสร้างผลึกและโมเลกุลของฟิล์มบางคอปเปอร์เพอร์พทาโล- ไฮยาไนน์ที่ไม่มีการเจือและเจือด้วยโลหะบิสมัทโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี	100
4.4 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางโดยใช้สเปกโตรสโกปี ระบบยูวี-วิสสิเบิล	102
4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ฟิล์มบาง Bi-doped CuPc โดยความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้าและความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า	105
4.5.1 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้า	105
4.5.2 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า	110
4.6 การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบาง Bi-doped CuPc โดยเทคนิคโฟโตเคอร์เรนท์สเปกโตรสโกปี	112
4.7 การตรวจสอบสมบัติทางพันธะเคมีของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ด้วยระบบเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี	115
4.7.1 การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่างๆในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc	117
4.7.2 การวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน C 1s	117
4.7.3 การวิเคราะห์ธาตุบิสมัท Bi 4f	121

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.7.4 การวิเคราะห์ธาตุออกซิเจน O 1s.....	123
4.7.5 การวิเคราะห์ธาตุทองแดง Cu 2p.....	127
4.7.6 การวิเคราะห์ธาตุไนโตรเจน N 1s.....	130
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	133
บรรณานุกรม.....	136
ผลงานวิจัยที่ได้รับการเผยแพร่.....	144
ประวัติผู้เขียน.....	145



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การจับตัวของสารตระกูลพทาโลไซยาไนน์กับโลหะชนิดต่าง ๆ.....	20
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....	23
ตารางที่ 2.3 ความยาวพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์	24
ตารางที่ 2.4 ตำแหน่งความยาวคลื่นในย่าน Q-band ของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....	28
ตารางที่ 2.5 สมบัติทั่วไปของสารบิสมัท.....	29
ตารางที่ 2.6 วิธีการเตรียมฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....	30
ตารางที่ 2.7 เทคนิคการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี.....	32
ตารางที่ 2.8 ค่าของความยาวคลื่น, พลังงาน และชนิดของการกระตุ้น.....	59
ตารางที่ 2.9 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงจรโคจรต่างๆในอะตอมทองแดง.....	74
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยบิสมัท.....	84
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการปลูกชั้นฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยบิสมัท.....	85
ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบความหนาฟิล์มบางที่ได้จากการวัดของระบบ QCM และการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด	94
ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือโลหะบิสมัทที่มีความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกัน 6 เงื่อนไข	102
ตารางที่ 4.3 ความเข้มของแต่ละยอดสเปกตรัม และ อัตราส่วนของความเข้มเมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสเปกตรัมที่ 1528 cm^{-1} ของฟิล์มบางที่เจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยไม่มีการแก้ไขความหนาของฟิล์มบาง	104
ตารางที่ 4.4 การดูดกลืนแสงของยอดสเปกตรัม P_1, P_2 และ อัตราส่วนของยอดสเปกตรัม P_2/P_1 ของฟิล์มบางที่เจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน	109
ตารางที่ 4.5 สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ.....	111
ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน	120
ตารางที่ 4.7 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวองค์ประกอบต่างๆของสเปกตรัม C 1s ที่ได้จากการทำ Curve fitting	123
ตารางที่ 4.8 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนต์ต่างๆของสเปกตรัม Bi 4f ที่ได้จากการทำ Curve fitting	127
ตารางที่ 4.9 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนต์ต่างๆของสเปกตรัม O 1s ที่ได้จากการทำ Curve fitting	130
ตารางที่ 4.10 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนต์ต่างๆของสเปกตรัม Cu 2p ที่ได้จากการทำ Curve fitting	132
ตารางที่ 4.11 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวองค์ประกอบต่างๆของสเปกตรัม N 1s ที่ได้จากการทำ Curve fitting	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ออร์บิทัลของอะตอม (n) s-ออร์บิทัล (x) p-ออร์บิทัล.....	6
รูปที่ 2.2 ออร์บิทัลของอะตอม (d-ออร์บิทัล).....	6
รูปที่ 2.3 ระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอม.....	7
รูปที่ 2.4 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา.....	7
รูปที่ 2.5 ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลเมื่อเกิดการซ้อนทับของพันธะซิกมา.....	8
2 พันธะ พาย (π -bond) เกิดจากการซ้อนทับด้านข้าง (side to side) ซึ่งเป็นการซ้อนทับและ	
การผลักรัน ระหว่างออร์บิทัล px กับ px หรือ pz กับ pz	
รูปที่ 2.6 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย.....	8
รูปที่ 2.7 sp ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	9
รูปที่ 2.8 sp^2 ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	9
รูปที่ 2.9 sp^3 ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	10
รูปที่ 2.10 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ได้จากการเตรียมหลายรูปแบบ.....	11
รูปที่ 2.11 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน.....	12
รูปที่ 2.12 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน.....	12
รูปที่ 2.13 การซ้อนทับกันของระดับพลังงานในชั้น s และ p.....	13
รูปที่ 2.14 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบ โมเลกุลขนาดเล็ก (n) TPD (x) Alq ₃ (ค) DPVBi.....	14
รูปที่ 2.15 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตโพลีเมอร์.....	14
รูปที่ 2.16 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....	15
รูปที่ 2.17 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....	16
รูปที่ 2.18 สถานะพลังงานของโมเลกุล (Molecular energy state) ทั้งสามระบบ.....	17
รูปที่ 2.19 โครงสร้างของ (n) Phthalocyanine (x) Porphyrin.....	18
รูปที่ 2.20 โครงสร้างของ (n) Planar MPcs (x) non-planar MPcs.....	19
และ (ค) lanthanidesandwich complexes(MPc2)	
รูปที่ 2.21 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แบบ α - phase.....	21
รูปที่ 2.22 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แบบ β - phase.....	21
รูปที่ 2.23 การดูดกลืนแสงของสารตระกูลพทาโลไซยาไนน์.....	22
รูปที่ 2.24 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว.....	22
โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน	
รูปที่ 2.25 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....	23
รูปที่ 2.26 ความยาวและมุมระหว่างพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....	24
รูปที่ 2.27 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....	25
ซึ่งเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน	
รูปที่ 2.28 โครงสร้างผลึกของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์.....	25
รูปที่ 2.29 ผลของความหนาที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม.....	26
รูปที่ 2.30 ผลของอุณหภูมิของฐานรองรับที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม.....	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.31 การฟอร์มตัวของโมเลกุลสารอินทรีย์บนพื้นผิวที่มีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ.....	27
รูปที่ 2.32 พื้นผิวของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ปลูกลงบนพื้นผิวที่เป็นทอง.....	27
รูปที่ 2.33 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์.....	28
รูปที่ 2.34 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์.....	28
ความหนา 400 nm	
รูปที่ 2.35 กระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลาย.....	30
รูปที่ 2.36 วิธีการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี (ก) วิธีสปิน (ข) วิธีจุ่ม และ (ค) วิธีพ่น.....	31
รูปที่ 2.37 การเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยวิธี Langmuir-Blodgett.....	33
รูปที่ 2.38 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์.....	34
รูปที่ 2.39 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์.....	34
รูปที่ 2.40 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของระบบแบบ.....	36
องค์ประกอบเดี่ยวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส	
รูปที่ 2.41 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยว.....	37
รูปที่ 2.42 การปลดปล่อยโมเลกุลของสารในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิด.....	39
รูปที่ 2.43 ลักษณะของการระเหยสารและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ.....	40
รูปที่ 2.44 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม (ข) ความหนาสัมพัทธ์.....	41
บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดการระเหยสาร	
รูปที่ 2.45 เมื่อ v_{sub} คือความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัส.....	42
รูปที่ 2.46 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island.....	43
(ข) Frank-Van der Merwe หรือ Layer และ (ค) Stranski-Krastanov	
รูปที่ 2.47 กราฟแสดงเงื่อนไขสมดุลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ.....	44
รูปที่ 2.48 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ.....	50
รูปที่ 2.49 แสดงการกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ ต่าง ๆ.....	50
รูปที่ 2.50 เส้นสเปกตรัมทางทฤษฎี Stokes, Anti-Stokes และ Rayleigh lines.....	52
รูปที่ 2.51 การเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว (Polarizability) เมื่อโมเลกุลเกิดการสั่น.....	53
รูปที่ 2.52 First order ของการกระเจิงแสงแบบรามาน.....	54
รูปที่ 2.53 Second-order ของการกระเจิงแสงแบบรามาน.....	55
รูปที่ 2.54 ระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน.....	55
รูปที่ 2.55 ระบบการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมซึ่งมีฟังก์ชันงาน.....	56
(ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของ	
รอยต่อที่สภาวะสมดุล	
รูปที่ 2.56 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง.....	56
รูปที่ 2.57 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง.....	58
รูปที่ 2.58 รอยต่อแบบชอตต์กีซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ.....	60
ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน	
(ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 2.59 รอยต่อแบบขอตต์กีซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี สัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล	61
รูปที่ 2.60 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตรง (ข) ไบอัสกลับ	61
รูปที่ 2.61 รอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก	63
(ก) $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล (ค) $\phi_m > \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (ง) รอยต่อที่สภาวะสมดุล	
รูปที่ 2.62 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ	65
รูปที่ 2.63 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln J$ กับ V ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสกลับ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $dV/d(\ln J)$ กับ J ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสตรง	66
รูปที่ 2.64 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน	67
รูปที่ 2.65 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไบอัสตรงและไบอัสกลับ ในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป	67
รูปที่ 2.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับแรงดันไบอัสตรงและไบอัสกลับของฟิล์มบางเพนทาซีน	68
รูปที่ 2.67 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2} - V$ ของฟิล์มบาง ZnPc	69
รูปที่ 2.68 โฟโตเคอร์เรนซ์ ในสารกึ่งตัวนำ	70
รูปที่ 2.69 โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์	71
รูปที่ 2.70 การทำงานของเครื่อง XPS	72
รูปที่ 2.71 โฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels	72
รูปที่ 2.72 (ก) ตำแหน่งยอดต่าง ๆ ของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของโพลีสไตรีน	73
รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	76
รูปที่ 3.2 ฐานรองรับสามชนิดสำหรับการวิจัย	77
รูปที่ 3.3 เครื่องล้างอัลตราโซนิก	77
รูปที่ 3.4 ระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง	78
รูปที่ 3.5 ระบบปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย	78
รูปที่ 3.6 ห้องสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัย	79
รูปที่ 3.7 ลักษณะภายในของห้องสุญญากาศ	80
รูปที่ 3.8 ด้านหน้าใช้เตรียมสารเข้าห้องสุญญากาศสูงและโฮลเตอร์ติดตั้งฐานรองรับ	80
รูปที่ 3.9 หม้อแปลงแรงดันต่ำ-กระแสสูง ขนาด 10 V-250 A	81
รูปที่ 3.10 ลักษณะของปั๊มเชิงกลโรตารี	82
รูปที่ 3.11 ลักษณะของปั๊มเทอร์โบโมเลกุล่า	82
รูปที่ 3.12 ลักษณะของเครื่องอ่านความดันกับเกจพื้นนิง	83
รูปที่ 3.13 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล	83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.14 ตัวควบคุมและแสดงผลของบริษัท INFICON XTC/2 Deposition Controller.....	84
รูปที่ 3.15 ฐานรองรับและการเตรียมเพื่อปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสาร.....	84
ด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย	
รูปที่ 3.16 ผลการปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย.....	85
บนฐานรองรับต่างๆ	
รูปที่ 3.17 การเตรียมฐานรองรับเพื่อปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสาร.....	85
ด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย	
รูปที่ 3.18 ผลการปลูกชั้นฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi:CuPc/Al.....	86
รูปที่ 3.19 ระบบรามานสเปกโตรสโกปี.....	86
รูปที่ 3.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม (AFM), Seiko SPA-400.....	87
รูปที่ 3.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	88
รูปที่ 3.22 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+.....	88
รูปที่ 3.23 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A.....	89
รูปที่ 3.24 ระบบวัดโพโตเคอเรนซ์สเปกโตรสโกปี.....	90
รูปที่ 3.25 ระบบวัดโพโตเคอเรนซ์สเปกโตรสโกปี.....	90
รูปที่ 3.26 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD.....	91
รูปที่ 4.1 ภาพตัดขวางลักษณะพื้นผิววัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....	92
ของฟิล์มบางที่ความหนา 100 นาโนเมตรด้วยอัตราส่วนการระเหยสาร (ก) 0.0:0.8 (ไม่เจือโลหะบิสมีท) (ข) 0.1:0.8 (ค) 0.3:0.8 (ง) 0.5:0.8 และ (จ) 0.8:0.8	
รูปที่ 4.2 เปรียบเทียบความหนาฟิล์มบางที่ได้จากการวัดของระบบ QCM และการวัดด้วย.....	94
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด ที่อัตราการระเหยโลหะ Bi แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.3 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ความหนา 100 นาโนเมตร.....	96
รูปที่ 4.4 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือโลหะบิสมีท.....	96
ที่ความหนา 100 นาโนเมตรด้วยอัตราส่วนการระเหยสาร (ก) 0.1:0.8 (ข) 0.3:0.8 (ค) 0.5:0.8 และ (ง) 0.8:0.8	
รูปที่ 4.5 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ความหนา 100 นาโนเมตร.....	97
รูปที่ 4.6 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือโลหะบิสมีท.....	98
ที่ความหนา 100 นาโนเมตรด้วยอัตราส่วนการระเหยสาร (ก) 0.1:0.8 (ข) 0.3:0.8 (ค) 0.5:0.8 และ (ง) 0.8:0.8	
รูปที่ 4.7 ค่าขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระที่ได้จากการตรวจสอบ.....	99
ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่เจือ และเจือโลหะบิสมีทที่ความหนา 100 nm ด้วยอัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.8 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่เจือ.....	101
และเจือโลหะบิสมีทที่ความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 532 nm	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.9 การดูกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ที่ความหนา 100 นาโนเมตร ที่เงื่อนไขการปลูกแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาเป็นฟังก์ชันของ (ก) ความยาวคลื่น และ (ข) พลังงานโฟตอน	103
รูปที่ 4.10 อัตราส่วนยอดสเปกตรัมการดูกลืนแสง P2/P1 ของฟิล์มบาง สารคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทที่อัตราการระเหยสารแตกต่างกัน	105
รูปที่ 4.11 ฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al	105
รูปที่ 4.12 (ก) ระดับพลังงานแต่ละชั้นของอุปกรณ์ ITO, Bi-doped CuPc และ Al และ (ข) แถบพลังงานของอุปกรณ์ ITO/Bi-doped CuPc/Al เมื่อทำการไบอัสแบบตรง	106
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ที่ได้จากการไบอัสให้กับ อุปกรณ์ที่สร้างโดยฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เงื่อนไขการปลูกที่แตกต่างกัน	107
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ที่ได้จากการไบอัสให้กับ อุปกรณ์ที่สร้างโดยฟิล์มบาง CuPc (อัตราการระเหย 0.0:0.8 A°/s) ที่เงื่อนไขความหนาแตกต่างกัน	107
รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่ปลูกด้วยอัตราการระเหย 0.3:0.8 และ 0.8:0.8 A°/s กับ ฟิล์มบาง CuPc ที่ปลูกด้วยอัตราการระเหย 0.0:0.8 A°/s ที่ความหนา 82 nm และ 70 nm	108
รูปที่ 4.16 การจัดเรียงตัวของระนาบโมเลกุล CuPc ที่เปลี่ยนแปลงจากผลของอุณหภูมิ จากผลของอุณหภูมิ (ก) ระนาบโมเลกุลทำมุมกับฐานรองรับ (ข) แบบจำลองระนาบโมเลกุล	109
รูปที่ 4.17 กราฟตัวแทนความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C^2$ กับ V (ก) กรณีฟิล์มบาง CuPc ที่ไม่เจือบิสมัท และ (ข) กรณีฟิล์มบาง CuPc ที่เจือบิสมัทด้วย อัตราระเหย 0.8:0.8 A°/s	110
รูปที่ 4.18 ค่าความหนาแน่นพาหะและค่าความคล่องตัวพาหะของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่อัตราการระเหยแตกต่างกัน	111
รูปที่ 4.19 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยโครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al โดยใช้ แสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตร โดยมีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ ฟิล์มบางมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	112
รูปที่ 4.20 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตรของอุปกรณ์ ITO/Bi/Al เทียบกับ ITO/CuPc/Al	113
รูปที่ 4.21 ผลการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ ITO/Bi-doped CuPc/Al ที่เตรียมขึ้นใหม่ ซึ่งการวัดด้วยเทคนิคโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโตรสโกปี	114
รูปที่ 4.22 การแทนโครงสร้างนาโนของฟิล์ม TiO ₂ บนซิลิโคน (ก) ลักษณะโครงสร้างมีความเป็นรูปทรงสูงสม่ำเสมอ (ข) ลักษณะโครงสร้างที่ไม่มีความเป็น รูปทรงและไม่สม่ำเสมอ	114
รูปที่ 4.23 พื้นผิวฟิล์มบาง โครงสร้าง ITO/Bi-dopedCuPc/Al 0.0:0.8 0.3:0.8 และ 0.8:0.8 A°/s	115
รูปที่ 4.24 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ CuPc	116

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ซึ่งงานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.25 สเปกตรัม XPS องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc	117
รูปที่ 4.26 สเปกตรัม XPS ของ C 1s ของฟิล์มบาง CuPc.....	118
ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.27 Curve fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ C 1s.....	119
ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.28 สเปกตรัม XPS ของ Bi 4f ของฟิล์มบาง CuPc.....	121
ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.29 Curve Fitting ของสเปกตรัม XPS ของ Bi 4f.....	122
ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.30 (ก) ลักษณะการฟอร์มตัวของกลุ่มบิสมีท (Bi Cluster) และเนทีฟออกไซด์.....	123
(ข) กราฟความสัมพันธ์ของกลุ่มบิสมีทและเนทีฟออกไซด์กับปริมาตรของการฟอร์มตัว	
รูปที่ 4.31 สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของฟิล์มบาง CuPc.....	124
ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.32 จำลองกายภาพของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ในระบบการปลูกด้วย.....	125
วิธีระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย	
รูปที่ 4.33 Curve Fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของฟิล์มบาง.....	126
CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.34 สเปกตรัม XPS ของ Cu 2p ของฟิล์มบาง CuPc.....	128
ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.35 Curve Fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ Cu 2p ของฟิล์ม.....	129
CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.36 สเปกตรัม XPS ของ N 1s ของฟิล์มบาง CuPc.....	130
ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.37 Curve Fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ N 1s ของฟิล์มบาง.....	131
CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ตั้งแต่อดีตถึงปัจจุบันสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่มีบทบาทและมีความสำคัญอย่างยิ่งต่ออุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์คือสารกึ่งตัวนำที่สร้างจากซิลิกอน เนื่องจากเป็นธาตุที่มีคุณสมบัติเด่นในเรื่องความคล่องตัวของพาหะที่สูง และมีราคาต่ำ ดังนั้นซิลิกอนจึงถูกนำมาสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพอย่างมากมาย ถึงแม้เทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จากซิลิกอนมีการพัฒนาอย่างยาวนาน แต่ยังมีจุดอ่อนในเรื่องอุณหภูมิที่ใช้ค่อนข้างสูง ทำให้อุปกรณ์ที่สร้างจากสารอินทรีย์ไม่สามารถสร้างบนฐานรองรับที่ยืดหยุ่นและไม่สามารถโค้งงอได้ จึงไม่ตอบสนองต่อความต้องการในการใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

วัสดุอินทรีย์เป็นวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นธาตุหลักส่วนใหญ่มีอยู่ในธรรมชาติ อย่างไรก็ตามวัสดุอินทรีย์บางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ และจากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาพบว่าวัสดุอินทรีย์มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ จึงกระตุ้นให้เกิดการค้นคว้าและวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาวัสดุอินทรีย์และการใช้วัสดุอินทรีย์เพื่อสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากสารอินทรีย์มีราคาถูกสามารถเตรียมด้วยกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ จึงมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และที่สำคัญคือสามารถสร้างได้ที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิไม่สูงมากนัก จึงสามารถปลูกบนฐานรองรับที่มีความยืดหยุ่นได้ จึงเป็นแรงจูงใจให้นักวิจัยและภาคอุตสาหกรรมให้ความสนใจปรับปรุงสมบัติและพัฒนาสารอินทรีย์ อย่างต่อเนื่องรวมทั้งนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง [1-9]

ปัจจุบันสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ได้รับความสนใจ และนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น จอแสดงผลแบบบางสารอินทรีย์ (Organic light emitting diode; OLED) [5,6] ทรานซิสเตอร์ฟิล์มบางสารอินทรีย์ (Organic thin film transistors; OTFTs) [7,8] โฟโตไดโอดสารอินทรีย์ (Organic photo-diode) [9] โซลาร์เซลล์สารอินทรีย์ (Organic solar cells) [10-12] และอุปกรณ์เซ็นเซอร์สารอินทรีย์ (Organic sensor) [13] ซึ่งสามารถผลิตได้หลายวิธีได้แก่ การระเหยสารอินทรีย์ (Organic evaporation) การพิมพ์สกรีน (Screen printing) การเคลือบหมุน (Spin coating) เป็นต้น

อย่างไรก็ตามสารอินทรีย์ที่ใช้สร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่ ยังมีจุดอ่อนคือมีสภาพนำไฟฟ้าต่ำ เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นพาหะและความคล่องตัวของพาหะต่ำ รวมถึงความไม่เสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมี ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพเมื่อนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องปรับปรุงประสิทธิภาพของสารอินทรีย์ เพื่อเพิ่มความหนาแน่นของพาหะและความคล่องตัวของพาหะ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีได้แก่ การให้ความร้อนแก่ฐานรองรับในขณะที่ทำการปลูกในสุญญากาศ (Heat substrate) การนำฟิล์มที่ปลูกแล้วอบในเตาสุญญากาศ (Annealed) และการเจือสาร (Doping) ซึ่งวิธีการเจือสารชนิดอื่นเข้าไปในสารตั้งต้นเพื่อเพิ่มจำนวนพาหะ ทำให้สามารถเพิ่มความหนาแน่นพาหะและสมบัติของสารอินทรีย์ให้ดีขึ้นได้ ซึ่งเป็นแนวความคิดที่ใช้ในการเจือสารเจือปนในสารอินทรีย์ และเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับการสนใจ

เอกสารนี้จากนักวิจัยกลุ่มต่างๆ [1,14-20] ข้างานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารอินทรีย์มีหลายกลุ่ม แต่ละกลุ่มมีคุณสมบัติเด่นและด้อยแตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม สารอินทรีย์ที่นำมาสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ นอกจากต้องการสมบัติเด่นทางด้านแสงและไฟฟ้าแล้ว ควรมีราคาถูก เพื่อนำมาสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีต้นทุนต่ำ ซึ่งสารอินทรีย์ที่น่าสนใจกลุ่มนี้คือสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ตระกูลพทาโลไซยาไนน์ (Phthalocyanine, Pc) โดยสารอินทรีย์ในตระกูลนี้มีราคาต่ำ มีความเสถียรทางความร้อนและทางเคมีค่อนข้างสูงกว่าสารอินทรีย์ในตระกูลเดียวกัน คือ สารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ (Copper Phthalocyanine ; CuPc) และจากการศึกษาการปรับปรุงสมบัติโดยการเจือ (Doping) โลหะเข้าไปในสารตั้งต้นนั้น สารเจือที่นำมาใช้ควรมีอุณหภูมิการระเหยสารไม่สูงมาก เพื่อป้องกันไม่ให้สารเจือเข้าไปทำลายโครงสร้างของสารอินทรีย์ตั้งต้น มีการวิจัยโดยกลุ่มนักวิจัยจากมหาวิทยาลัย Delft [14] ทดลองนำสารกลุ่มเมทัลพทาโลไซยาไนน์ (Metal-Phthalocyanine : MPc) ได้แก่ ZnPc , CuPc ,NiPc , CoPc , FePc และ MnPc มาเจือด้วยโปตัสเซียม (K) ซึ่งเป็นโลหะอัลคาไลน์ พบว่ามีแนวโน้มที่จะให้อิเล็กตรอนกับธาตุตัวอื่น จากการศึกษาและวิเคราะห์ผลด้วยระบบเอกซเรย์โฟโตสเปกโตรสโกปี พบว่ามีอิเล็กตรอนเพิ่มเข้าไปในธาตุที่อยู่ในวงแหวนของโมเลกุล ทำให้มีสภาพความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นหลายเท่า มีเฟสใหม่ๆ เกิดขึ้นที่เรียกว่าเป็นเฟสอันเนื่องมาจากการเจือสาร (Doped phase หรือ Intercalated phase) จึงทำให้การวิจัยเกี่ยวกับการเติมสารเจือในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ตระกูลพทาโลไซยาไนน์ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายทั้งในและต่างประเทศจนถึงปัจจุบัน

แม้นักวิจัยได้ทดลองเจือสารเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสารอินทรีย์ตระกูลพทาโลไซยาไนน์ แต่พบว่ายังมีสมบัติด้านความหนาแน่นและความคล่องตัวของพาหะด้อยกว่าสารอินทรีย์มาก ดังนั้น การเลือกสมบัติสารเจือเพื่อพัฒนาสมบัติสารอินทรีย์ยังเป็นความท้าทายของนักวิจัยตลอดมา ดังรายงานการวิจัยในช่วงสิบปีที่ผ่านมา [1,15,17-20]

บิสมัท (Bismuth) เป็นธาตุที่มีสมบัติเด่นหลายประการที่สอดคล้องกับสมบัติของสารเจือ ได้แก่ มีความคล่องตัวอิเล็กตรอนสูง มีอุณหภูมิการระเหยสารต่ำ และมีราคาต่ำ จึงมีการนำบิสมัทไปเจือกับสารอินทรีย์ และสารอินทรีย์ ด้วยวัตถุประสงค์แตกต่างกัน [27-30] อย่างไรก็ตามจากการศึกษารายงานการวิจัย ยังไม่พบว่ามี การนำบิสมัทเจือในสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ดังนั้นการนำบิสมัทมาใช้เป็นสารเจือเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์จึงมีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง

จากความเป็นมาและความสำคัญดังกล่าว ผู้วิจัยจึงสนใจการวิจัยเรื่องการปลูกและการวิเคราะห์โครงสร้างวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทเตรียมโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย เพื่อหาเงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสมในการทำให้เกิดโครงสร้างใหม่ที่มีเสถียรภาพและประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยการวิเคราะห์สมบัติเชิงพื้นผิว เชิงเคมี เชิงแสงและเชิงไฟฟ้า

โดยมีสมมติฐานว่าการเจือสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ด้วยโลหะบิสมัทช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางให้ดีขึ้น โดยช่วยเพิ่มความหนาแน่นของพาหะ และสภาพคล่องพาหะของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยบิสมัท และสามารถทำนายแนวโน้มการเข้าไปอยู่ของบิสมัทในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เพื่อทราบสมบัติที่สำคัญ สำหรับพัฒนาการสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทให้มีประสิทธิภาพต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อ

1. ปลุกวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมีทเตรียมโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย
2. ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติเฉพาะด้านโครงสร้างผลึก สมบัติทางพื้นผิว และสมบัติทางแสงของวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมีท
3. ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุนาโนคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมีท ด้วยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า – แรงดันไฟฟ้า และ ความจุไฟฟ้า - แรงดันไฟฟ้า
4. ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและองค์ประกอบทางพันธะเคมีของวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมีท ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ผู้วิจัยได้กำหนดขอบเขตของการวิจัยดังนี้

1. ใช้ระบบระเหยสารทางกายภาพด้วยความร้อนแบบหลายแหล่ง ในห้องสะอาด (Cleanroom) ในระดับคลาส (Class) 10000 ตามมาตรฐานสากล ISO 14644-1, 1999
2. ปลุกฟิล์มบางโครงสร้างนาโนของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมีทเตรียมโดยเทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย ด้วยเงื่อนไขการปลูกที่อัตราการระเหยสารของบิสมีท (Bi) ต่อคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ (CuPc) ในหน่วย Å /S แตกต่างกัน 5 เงื่อนไข ได้แก่ 0.0:0.8 0.1:0.8 0.3:0.8 0.5:0.8 และ 0.8:0.8 ที่ความหนา 100 nm
3. ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติเฉพาะ ด้านโครงสร้างผลึก สมบัติทางพื้นผิว สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางเคมีและองค์ประกอบทางพันธะเคมี โดยใช้เครื่องมือและเทคนิคการวัด ดังนี้
 - การวัดตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM)
 - การวัดตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)
 - การวัดตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope: AFM)
 - การวัดตัวอย่างด้วยระบบวัดทางแสง (UV-Vis Spectrophotometer)
 - การวัดตัวอย่างเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า – แรงดันไฟฟ้า (I-V Measurement) และความจุไฟฟ้า- แรงดันไฟฟ้า (C-V Measurement)
 - การวัดตัวอย่างด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ผลที่ได้รับจากงานวิจัย

1. ได้วัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทที่อัตราการระเหยสารแตกต่างกัน 5 เจือไนซ์ โดยทุกเจือไนซ์มีความหนา 100 nm
2. ทราบสมบัติเฉพาะ ด้านโครงสร้างผลึก สมบัติทางพื้นผิว สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางเคมีและองค์ประกอบทางพันธะเคมีของวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทเตรียมโดยเทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย
3. มีความรู้และทักษะการปลูกฟิล์มบาง การวัดและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทเตรียมโดยเทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

เนื้อหาบทนี้เป็นทฤษฎีและหลักการพื้นฐานที่เกี่ยวกับสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ โดยเริ่มจากสมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของสารอินทรีย์ สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ สารอินทรีย์กลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนน์ สมบัติของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ สมบัติของโลหะบิสมัท เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางและการประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

2.1 สารอินทรีย์

สารอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่ประกอบด้วยอะตอมของธาตุพื้นฐานได้แก่ ธาตุคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) ไนโตรเจน (N) ซึ่งมีลักษณะหลายแบบและมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป อย่างไรก็ตามสารอินทรีย์บางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ

2.1.1. สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสารอินทรีย์

2.1.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล

ทฤษฎีกลศาสตร์คลื่นได้กล่าวไว้ว่าอิเล็กตรอนและแสงมีสมบัติเป็นได้ทั้งอนุภาคและคลื่น ดังนั้นอนุภาค เช่น โปรตอน หรือ อิเล็กตรอนย่อมมีสมบัติของคลื่นเช่นเดียวกัน โดยมีลักษณะเป็นคลื่นนิ่ง (Standing wave) เมื่ออนุภาคแสดงสมบัติเป็นคลื่น จะมีค่าความยาวคลื่นของเดอบรอยล์ดังนี้

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

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

p คือ โมเมนตัมเชิงเส้น

k คือ เวกเตอร์คลื่น (Wave vector)

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

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

เมื่ออิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นคลื่นที่มีทั้งขนาดและเฟส และมีการอินเทอร์เฟียร์เรนซ์ สามารถอธิบายลักษณะของคลื่นได้โดยฟังก์ชันคลื่น (Wave function) โดยใช้สมการของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger Equation) ซึ่งในกรณีของอิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่บนแกน จะได้ว่าความน่าจะเป็นที่จะพบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

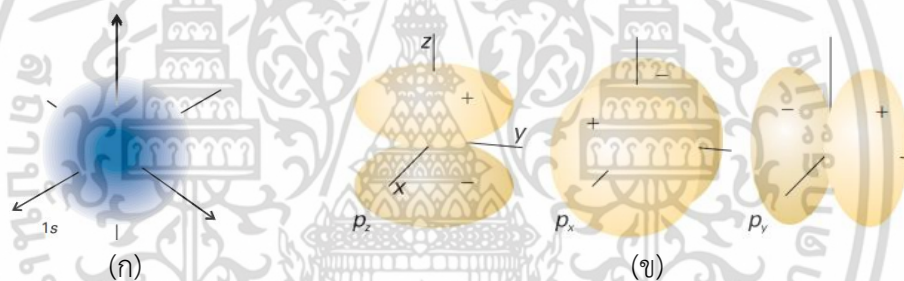
อิเล็กตรอนในโคออร์ดิเนต r คือผลรวมของความน่าจะเป็น (Probability) ที่จะพบอนุภาคมีค่าเท่ากับหนึ่ง

2.1.1.2 ออร์บิทัลอะตอม (Atomic orbital)

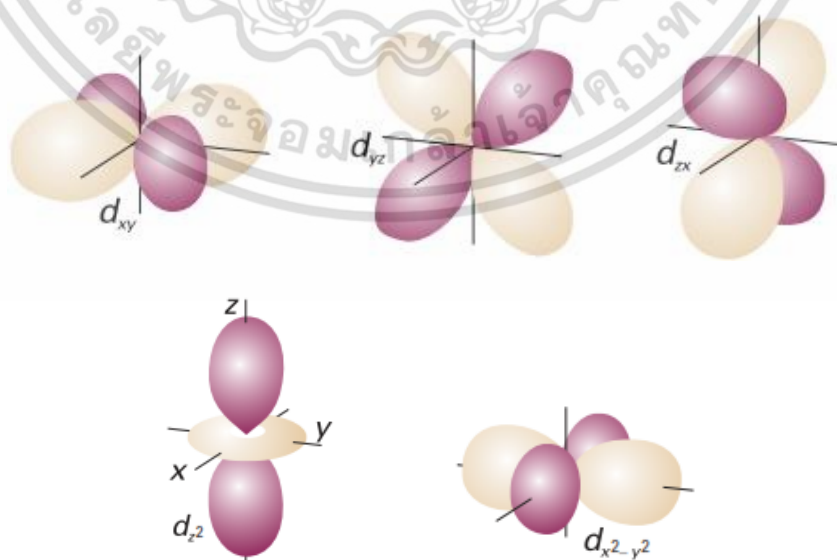
ออร์บิทัลอะตอม คือบริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดรอบนิวเคลียส โดยมีลักษณะเป็นฟังก์ชันคลื่น ซึ่งมีรูปร่างและสมบัติแตกต่างกันดังนี้

1. s-ออร์บิทัล เป็นออร์บิทัลที่แสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสโดยมีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งการกระจายของอิเล็กตรอนจะไม่ขึ้นกับทิศทาง เนื่องจากมีเลขควอนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number) เท่ากับศูนย์ ในอะตอมที่มี s-ออร์บิทัล มากกว่าหนึ่งออร์บิทัล เช่นมีทั้ง 1s, 2s, 3s เป็นต้น ภายในทรงกลมบริเวณระหว่าง 1s กับ 2s หรือ 2s กับ 3s โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนบริเวณนี้จะมีค่าเท่ากับศูนย์เรียกบริเวณนี้ว่าบัพ (node) ดังรูปที่ 2.1 (ก)

2. p-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม $l = 1$ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number) $m_l = +1, 0, -1$ โดย p-ออร์บิทัล มีลักษณะเป็นเหมือนห่วง (loop) 2 ห่วงต่อกันและมีการกระจาย 3 ลักษณะคือ p_x, p_y, p_z ดังรูปที่ 2.1(ข)



รูปที่ 2.1 ออร์บิทัลของอะตอม (ก) s-ออร์บิทัล (ข) p-ออร์บิทัล

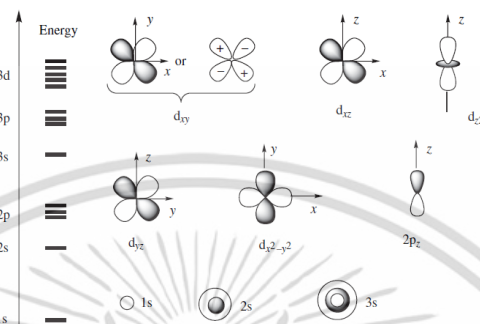


รูปที่ 2.2 ออร์บิทัลของอะตอม (d-ออร์บิทัล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ... (The text is partially obscured and difficult to read, but it appears to be a disclaimer or copyright notice.)

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 $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ดังรูปที่ 2.2

โดยที่ตัวอย่างระดับพลังงานของออร์บิทัล 1s ถึง 3d อะตอมสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอม

2.1.1.3 ออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular orbital)

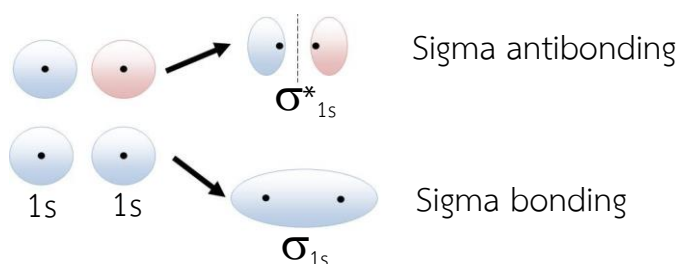
โมเลกุลเกิดจากอันตรกิริยา (Interaction) ของออร์บิทัลอะตอมทำให้เกิดการซ้อนทับ หรือการผลักกันระหว่างออร์บิทัลอะตอม ซึ่งลักษณะการเกิดอันตรกิริยา ของออร์บิทัลอะตอมจะมี 2 ลักษณะ

1. ออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะ (Bonding molecular orbital) เนื่องจากออร์บิทัลอะตอมมีสถานะที่ตรงกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีมากบริเวณนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง และทำให้เกิดเป็นพันธะระหว่างอะตอม

2. ออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (Antibonding molecular orbital) เนื่องจากออร์บิทัลอะตอมมีสถานะที่ตรงข้ามกัน ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะกระจายอยู่นอกบริเวณนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง

พันธะที่เกิดการซ้อนทับของออร์บิทัลโมเลกุลมี 2 ลักษณะคือ

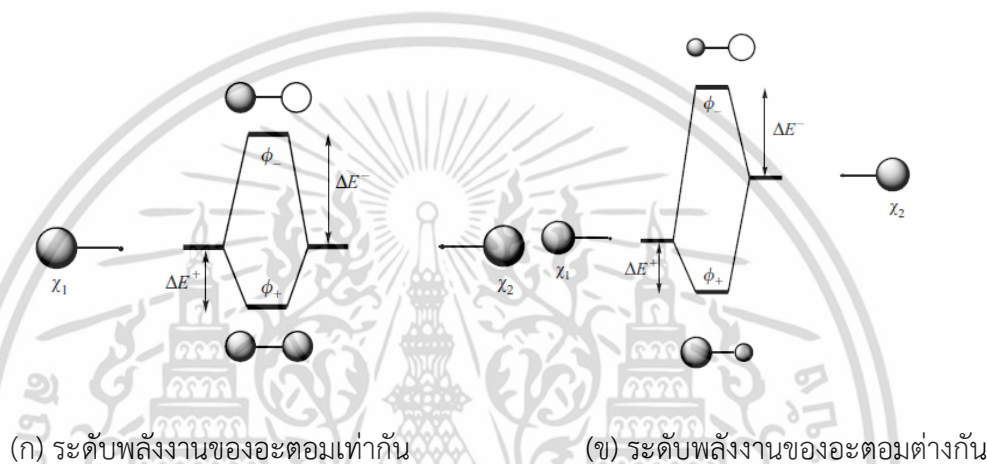
1. พันธะซิกมา (σ -bond) เกิดจากการซ้อนทับลักษณะปลายชนปลาย หรือ หัวชนหัว (Head to head) โดยมีลักษณะการซ้อนทับและการผลักกัน ดังรูปที่ 2.4



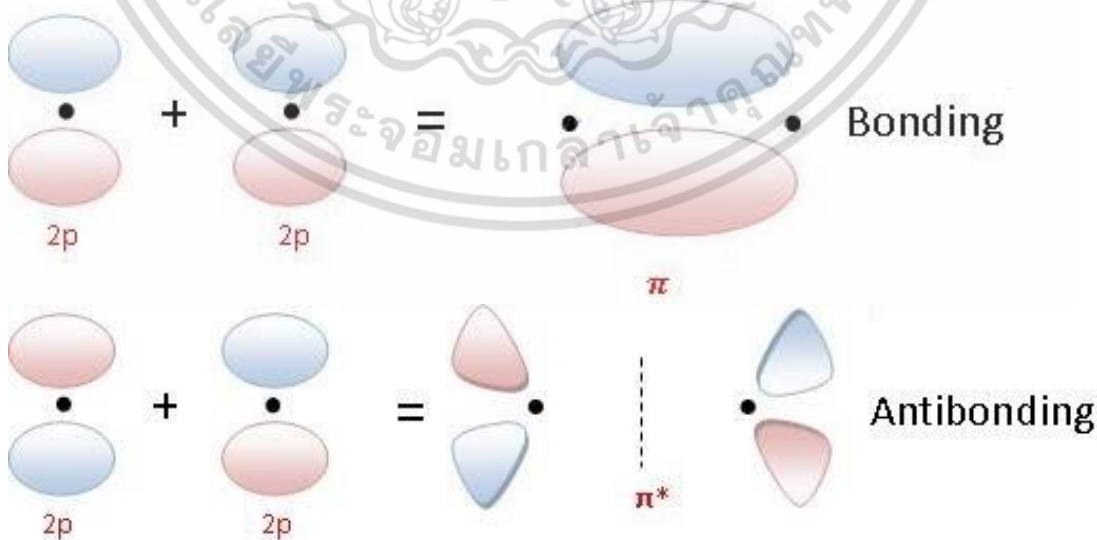
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 2.4 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะซิกมา นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การรวมกันของออร์บิทัล s จะได้ออร์บิทัลโมเลกุลแบบซิกมาเท่านั้น และระดับพลังงานของออร์บิทัลที่สร้างพันธะจะต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะและต่ำกว่าระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอมด้วย ในกรณีที่เป็นออร์บิทัลอะตอมต่างชนิด และระดับพลังงานไม่เท่ากัน ระดับตำแหน่งของระดับพลังงานจะไม่เท่ากันในแต่ละด้านของอะตอม ดังรูปที่ 2.5

การเกิดพันธะทำให้พลังงานศักย์ของอะตอมลดลงเมื่อเทียบกับอะตอมที่อยู่เดี่ยวๆและมีพลังงานศักย์ต่ำสุดที่ระยะหนึ่ง เรียกระยะนี้ว่าความยาวพันธะ (Bond length) ระหว่างอะตอมทั้งสอง และค่าพลังงานที่ระยะพันธะจะเรียกว่า พลังงานพันธะ (Bonding energy) หากอะตอมทั้งสองเข้าใกล้กัน มากกว่าความยาวพันธะจะเกิดการผลักรัน ระหว่างเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมทั้งสอง ทำให้ค่าพลังงานศักย์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.5 ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลเมื่อเกิดการซ้อนทับของพันธะซิกมา 2 พันธะพาย (π -bond) เกิดจากการซ้อนทับด้านข้าง (side to side) ซึ่งเป็นการซ้อนทับและการผลักรัน ระหว่างออร์บิทัล p_x กับ p_x หรือ p_z กับ p_z



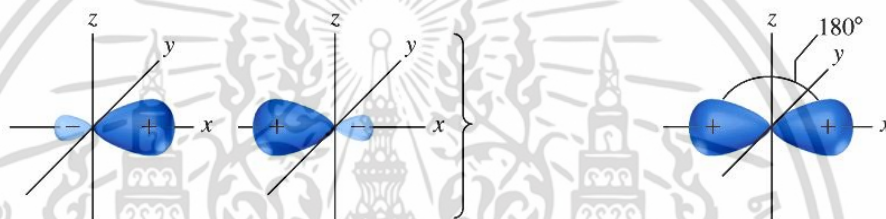
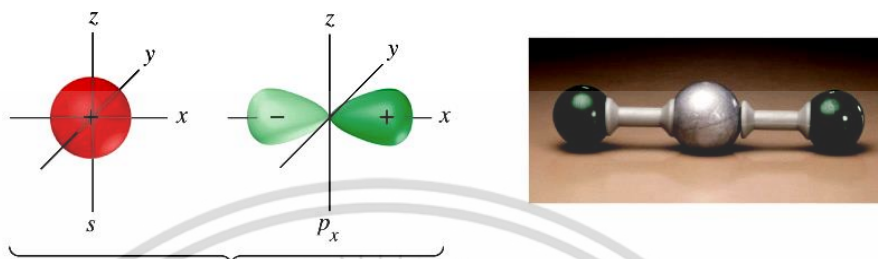
รูปที่ 2.6 ลักษณะการซ้อนทับของพันธะพาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ... ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital)

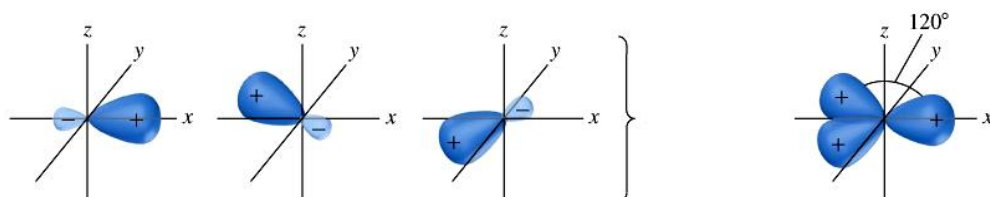
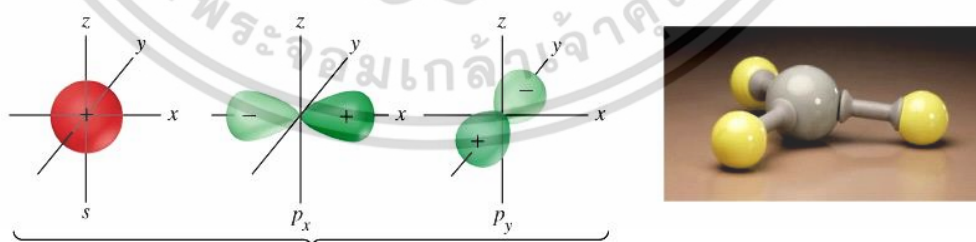
ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัลอะตอมต่างชนิดกันเช่นออร์บิทัล s กับ ออร์บิทัล p โดยสามารถพิจารณาได้เป็น

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



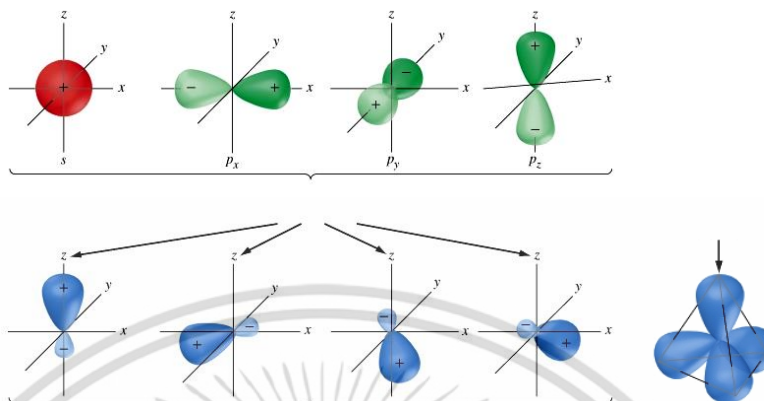
รูปที่ 2.7 sp ออร์บิทัลแบบไฮบริด

2. sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 2 ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวแบบไตรโกนอล (Trigonal arrangement) แต่ละด้านจะทำมุมกัน 120°



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการ **รูปที่ 2.8 sp^2 ออร์บิทัลแบบไฮบริด** วัตถุประสงค์ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. sp^3 ไฮบริดออร์บิทัลเกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 3 ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า (Tetrahedral arrangement) โดยแต่ละด้านทำมุมกัน 109.5°



รูปที่ 2.9 sp^3 ออร์บิทัลแบบไฮบริด

การเกิดไฮบริดไอเซนในพันธะต่างๆจะประกอบด้วยพันธะซิกมาและพันธะพายดังนี้

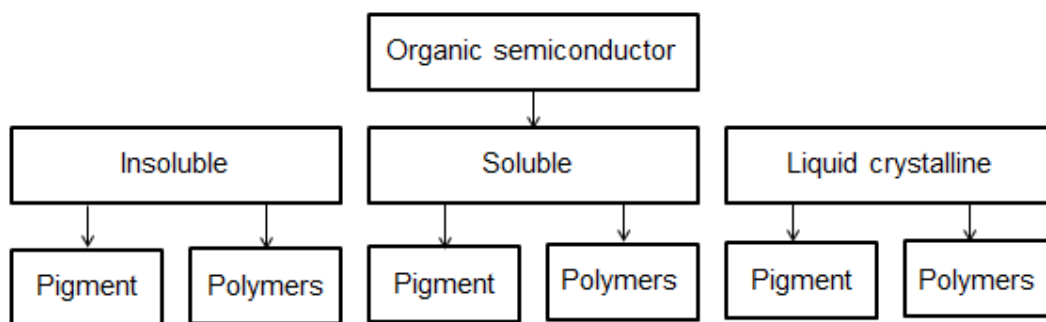
1. พันธะเดี่ยว (Single bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้ไอเล็กตรอนร่วมกัน 1 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา ดังนั้น พันธะเดี่ยวบางครั้งเรียกว่าพันธะซิกมา
2. พันธะคู่ (Double bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้ไอเล็กตรอนร่วมกัน 2 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่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

2.1.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor)

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะเมื่อนำมาทำการทดลองและวิเคราะห์ทางฟิสิกส์พบว่า สารอินทรีย์ดังกล่าวมีแถบพลังงานต้องห้าม จึงเรียกสารดังกล่าวว่าเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่ ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีลักษณะพันธะเป็นพันธะคู่ สลับพันธะเดี่ยว เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่าโครงสร้างแบบคอนจูเกต (Conjugate system) สารกึ่งตัวนำอินทรีย์มีด้วยกันหลายรูปแบบในการนำมาใช้งาน ทั้งในรูปของ พอลิเมอร์ หรือสารย้อมโดยได้มีการจำแนกตามชนิดของวัสดุสารอินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 [1]

ในปัจจุบันได้มีการนำสารกึ่งตัวนำอินทรีย์มาประยุกต์เป็นอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีข้อได้เปรียบมาก อันดับแรกเรื่องของการใช้เทคโนโลยีที่ไม่กระทบต่อสภาวะแวดล้อมมาก มีความยืดหยุ่น และในการใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์สามารถสังเคราะห์สารได้คราวละหลายๆ ซึ่งเป็นแนวทางที่ดีที่จะนำไปประยุกต์ใช้งาน นอกจากนี้สารอินทรีย์เองเป็นสารที่สามารถปล่อยแสงออกมาด้วยตัวเอง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์เปล่งแสงได้ และเนื่องจากสารอินทรีย์มีความยืดหยุ่นดังนั้นในการพัฒนาไปสู่การทำจอภาพจึงมีความได้เปรียบเนื่องจากจอภาพจะสามารถโค้งงอได้ โดยจะทำให้ได้จอภาพที่มีน้ำหนักเบา มีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงสูง ดังเช่น หน้าจอโทรศัพท์มือถือ จอทีวี จอคอมพิวเตอร์ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ได้จากการเตรียมหลายรูปแบบ

ส่วนปัญหาของอุปกรณ์ที่ประดิษฐ์จากสารอินทรีย์คือความมีเสถียรภาพ (Stability) เมื่อพาหะประจุถูกฉีดเข้าสู่วัสดุ ในบางครั้งโมเลกุลจะแยกจากกัน ซึ่งการเกิดการสูญเสียดังกล่าวจะทำให้เกิดการเสื่อม (Degrade) ของอุปกรณ์

มีการใช้วัสดุสารอินทรีย์เป็นชั้นไวงาน (Active layer) ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ โดยแบ่งได้เป็นสองประเภทคือ แบบโมเลกุลและแบบพอลิเมอร์ วัสดุอิเล็กทรอนิกส์โมเลกุลสารอินทรีย์เกี่ยวข้องกับโมเลกุลขนาดเล็ก (Small molecules) หรืออาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าโมโนเมอร์ (Monomer) กล่าวคือไม่มีการจัดเรียงทางโครงสร้างในลักษณะที่ซ้ำๆ กัน ส่วนวัสดุอิเล็กทรอนิกส์พอลิเมอร์สารอินทรีย์ จะเป็นรูปแบบของพอลิเมอร์คือมีการจัดเรียงกันแบบสายโซ่ โดยโมโนเมอร์ชนิดเดียวในลักษณะซ้ำๆ (Simple polymers) หรืออาจเป็นแบบโมโนเมอร์สองชนิดหรือมากกว่านั้น จัดเรียงตัวกัน (Copolymers) ไม่ว่าจะเป็นโมโนเมอร์หรือพอลิเมอร์ เมื่อรวมเข้าด้วยกันแล้วจะอยู่ในรูปของ “คอนจูเกต” (Conjugate) โครงสร้างนี้สำคัญต่อการนำไฟฟ้าของโมเลกุล โดยทั่วไปแล้วพอลิเมอร์สามารถละลายในตัวทำละลายได้ดีกว่าโมเลกุลขนาดเล็ก ดังนั้นพอลิเมอร์จึงถูกใช้ในการเตรียมฟิล์มโดยวิธีการสปิน ซึ่งเตรียมได้จากสารละลาย ในขณะที่โมเลกุลขนาดเล็กเตรียมได้โดยการระเหยสารในระบบสุญญากาศ

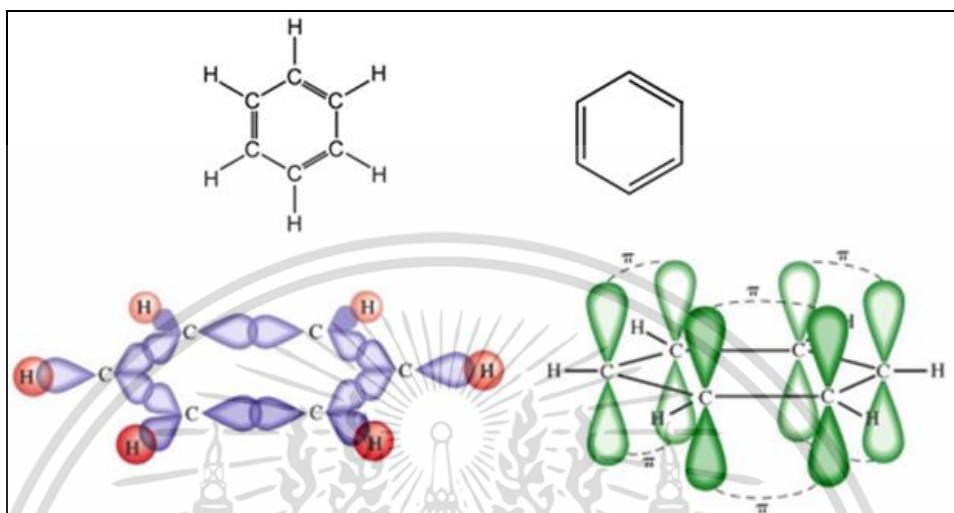
สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะ เมื่อนำมาทำการทดลองและวิเคราะห์ทางฟิสิกส์พบว่า สารอินทรีย์ดังกล่าวมีแถบพลังงานต้องห้าม (Forbidden bandgap) จึงเรียกสารดังกล่าวว่าเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีลักษณะพันธะเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่า โครงสร้างแบบคอนจูเกต อธิบายได้จาก อะตอมมิกออร์บิทัลโมเลกุล โดยที่ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเกิดการทับซ้อนกัน ทำให้สามารถประมาณการทับซ้อนกันของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนได้ด้วยวิธีการรวมเชิงเส้น ซึ่งวิธีการดังกล่าวจะเรียกว่า Tight-binding approximation หรือ Linear combination of atomic orbitals (LCAO) โดยวิธีการดังกล่าวตำแหน่งของอิเล็กตรอนใน Molecular orbitals จะถูกประมาณด้วยการรวมเชิงเส้นของอะตอมมิกออร์บิทัลในรูปของเมื่อ ψ และ ϕ คือ Molecular orbital wave function และ Atomic orbital wave function ตามลำดับ

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

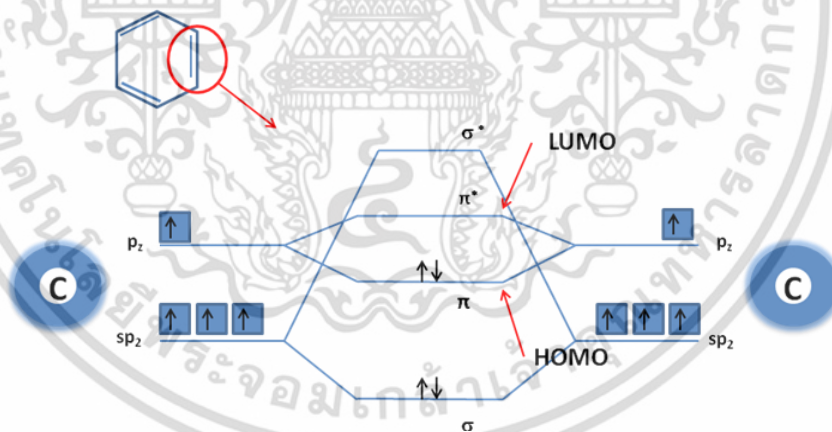
พิจารณาอะตอมของคาร์บอนที่ภายในวงของเบนซีน (Benzene, C_6H_6) อะตอมของคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นแบบ sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล มีพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยว ในแนวระนาบของวงเบนซีนจะมีระนาบของพันธะซิกมาซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของ คาร์บอนกับคาร์บอน และ อะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน และภายในวงของเบนซีนส่วนที่เป็น p_z ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพายที่เกิดจากพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน 3 คู่



รูปที่ 2.11 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน



รูปที่ 2.12 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน

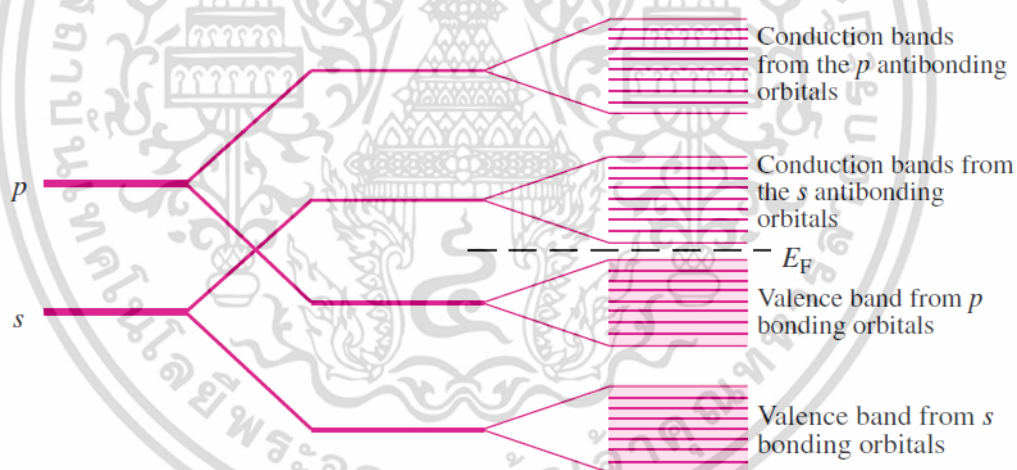
เมื่อพิจารณาถึงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ในลักษณะของโมเลกุลออร์บิทัลแล้ว จะพบว่าลักษณะของการเกิดพันธะระหว่างพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอน ส่วนที่เป็น sp^2 จะเป็นพันธะซิกมาที่มีความเสถียร ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้าง มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ไฮบริดออร์บิทัล และระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านจะมีค่าสูงมากเนื่องจากต้องใช้พลังงานที่มีค่ามากเพื่อที่จะทำลายพันธะซิกมา ส่วนที่เป็น p_z ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพาย ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับออร์บิทัลอะตอม ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะจะมีค่าไม่มากนัก เนื่องจากพันธะพายเป็นพันธะที่เกิดจากการซ้อนทับด้านข้างของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นต้นการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออร์บิทัล p ดังนั้นอิเล็กตรอนที่กระจายอยู่บริเวณนี้จะเป็นอิเล็กตรอนแบบไม่ประจำที่ (Delocalized electron) เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่นอกนิวเคลียส เมื่อมีพลังงานมากระตุ้นทำให้อิเล็กตรอนที่กระจายตัวอยู่สามารถเคลื่อนที่ไปตามพันธะพายได้ เสมือนเป็นการเคลื่อนประจุ

เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular orbital theory) ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน p_z ออร์บิทัล ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้าง (π Bonding Molecular orbital) จะเป็นระดับที่สูงที่สุดที่อิเล็กตรอนสามารถอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า Highest occupied molecular orbital (HOMO) และที่ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (π^* Antibonding Molecular orbital) จะเป็นระดับที่ต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ได้ จึงเรียกระดับพลังงานนี้ว่า Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) ระหว่างระดับ HOMO และ LUMO เสมือนเป็นช่องว่างแถบพลังงานที่มีค่าใกล้เคียงกับสารกึ่งตัวนำ ระดับพลังงานชั้น HOMO เปรียบเสมือนแถบวาเลนซ์ (Valence band) ส่วนระดับพลังงานชั้น LUMO เปรียบเสมือนแถบนำ (Conduction band) จึงเรียกสารที่มีสมบัติดังกล่าวว่า สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor)

การซ้อนกันของระดับพลังงานที่ชั้น s และ p เกิดลักษณะเป็นแถบขึ้น ซึ่งแถบนี้ก็คือแถบวาเลนซ์และแถบความนำในสารกึ่งตัวนำปกติ



รูปที่ 2.13 การซ้อนกันของระดับพลังงานในชั้น s และ p

2.1.2.1 โมเลกุลขนาดเล็ก (Small molecule)

เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยว เป็นโครงข่ายจับตัวกันเป็นโมเลกุล สารบางชนิดจะมีอะตอมของโลหะเจืออยู่ด้วย จับกันเป็นโครงข่ายที่จำกัดดังรูป 2.14 สารแต่ละชนิดจะมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไปตามหน้าที่ดังนี้

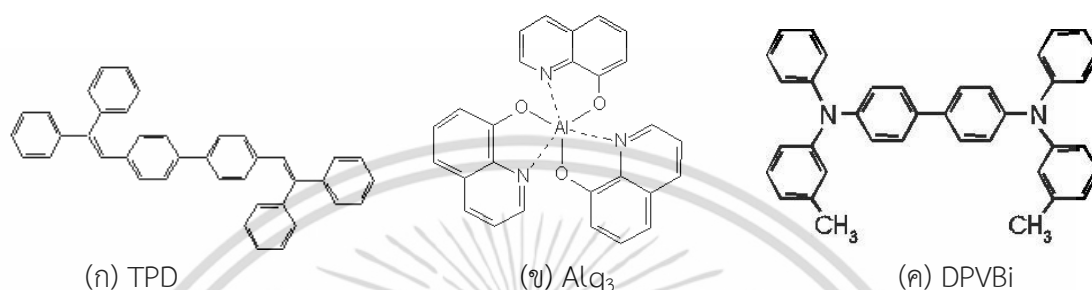
1. วัสดุนำพาอิเล็กตรอน (Electron transport material) มีความสามารถในการขนส่งอิเล็กตรอนได้ดีและมีสมบัติเหมือนกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น
2. วัสดุนำพาโฮล (Hole transport material) มีความสามารถในการขนส่งโฮลได้ดีและ

เอกสารนี้มีสมบัติเหมือนกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. วัสดุเปล่งแสง (Emission material) เป็นวัสดุที่เปล่งแสงในช่วงของแสงสีที่ตามองเห็นได้

4. วัสดุเจือ (Dopant material) เมื่อทำการเจือสารเหล่านี้ลงไปวัสดุเปล่งแสง ทำให้แสงสีที่ออกมาสามารถเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

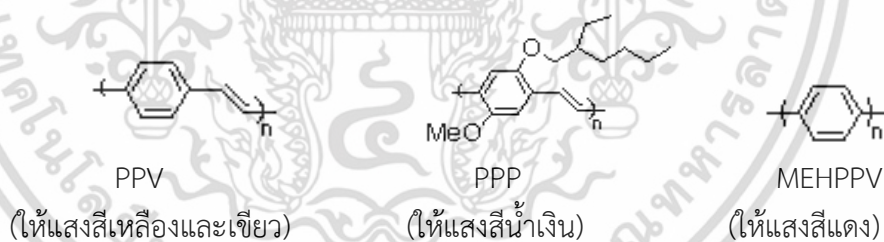
สารบางชนิดสามารถทำหน้าที่ได้หลายแบบ เช่น สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ Alq_3 มีสมบัติที่เป็นวัสดุนำพาอิเล็กตรอน และ วัสดุเปล่งแสง



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

2.1.2.2 คอนจูเกตพอลิเมอร์ (Conjugated polymer)

คอนจูเกตพอลิเมอร์ คือสารที่มีหน่วยของโมโนเมอร์ (Monomer) ซ้ำๆกัน เรียงต่อกันไปโดยมีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยวเรียงต่อกันออกไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตพอลิเมอร์

2.1.3 ระดับพลังงานของโมเลกุล (Molecule energy band)

เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุล เป็นผลทำให้เกิดการทรานซิชันระหว่างระดับพลังงานภายในโมเลกุล ซึ่งการทรานซิชันภายในโมเลกุล ขึ้นอยู่กับลักษณะของการเคลื่อนที่ของอะตอมในโมเลกุล พิจารณาในโมเลกุลอะตอมคู่ (Diatom) ลักษณะการเคลื่อนที่ที่จะมีอยู่ 3 ลักษณะ แบ่งตามระดับพลังงานของการทรานซิชัน ได้ดังนี้

1. ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน (Rotational energy level) เป็นผลจากการหมุนของโมเลกุลกับจุดศูนย์กลางมวล พลังงานอยู่ในย่านไมโครเวฟ
2. ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น (Vibrational energy level) เป็นผลจากการสั่นของโมเลกุล มีพลังงานอยู่ในช่วงใกล้อินฟราเรด (Near infrared)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic energy level) เป็นผลจากการเกิดพันธะระหว่างอะตอมโดยมีพลังงานอยู่ในช่วงแสงสีที่ตามองเห็น

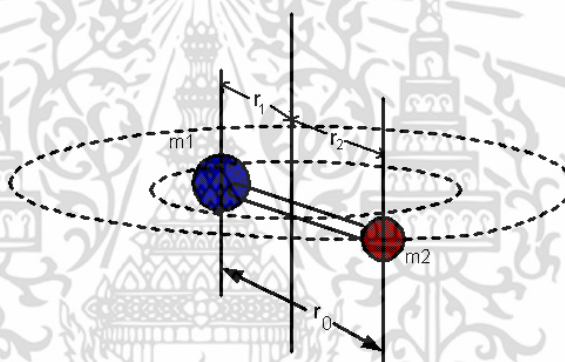
2.1.3.1 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน

พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูป 2.16 ประกอบไปด้วยมวล m_1 และ มวล m_2 หมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลของระบบ ในกลศาสตร์แผนเดิม ค่าพลังงานในการหมุนจะมีค่าเป็น

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

เมื่อ I คือ โมเมนต์ความเฉื่อย และ ω คือความถี่เชิงมุม หากเขียนให้อยู่ในรูปของโมเมนตัมเชิงมุมจะได้ว่า

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



รูปที่ 2.16 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger's equation) สำหรับการหมุนนำไปสู่การทำให้เป็นควอนตัมของโมเมนตัมเชิงมุม ซึ่งค่าดังกล่าวถูกกำหนดโดย

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

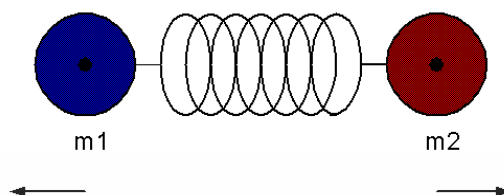
l คือ เลขควอนตัมของการหมุน (Rotational quantum number) เป็นเงื่อนไขเดียวกับโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัลของอิเล็กตรอนในอะตอม ดังนั้นค่าพลังงานในการหมุนของโมเลกุลทั้งโมเลกุลที่กำลังหมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลมีค่าเป็น

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานอันเนื่องมาจากการหมุนมีพลังงานน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอน พลังงานที่ได้จะอยู่ในรูปของโฟตอนในย่านไมโครเวฟ

2.1.3.2 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น



รูปที่ 2.17 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูปที่ 2.17 ประกอบไปด้วยมวล m_1 และ มวล m_2 ยึดติดกันเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นมวลทั้งสองข้างจะเกิดการสั่น ซึ่งประพฤติกรรมเหมือนสปริงที่สั่นด้วยความถี่ ω และมีความถี่ธรรมชาติ ω_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

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

โดย ν คือเลขควอนตัมจากการสั่น

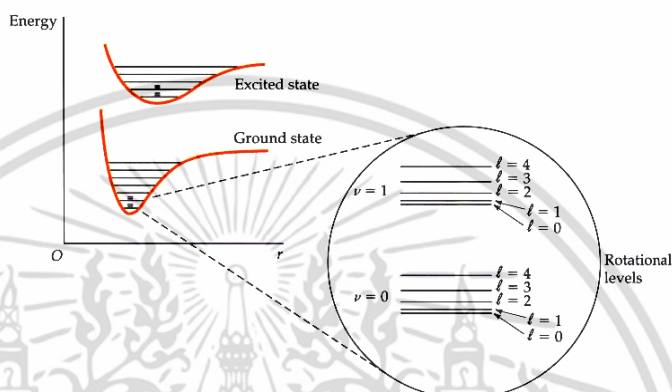
$$h\nu = E_{\nu'} - E_\nu = \hbar\omega_0\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำออกเผยแพร่ได้ (2.12)

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

2.1.3.3 การทรานซิชั่นของสารอินทรีย์

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิดการทรานซิชั่นของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น การทรานซิชั่นนั้นพิจารณาจากค่าของ m คือ Multiplicity ซึ่งแสดงถึง Orbital angular momentum โดยให้

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

โดย S คือ ผลรวมของ Spin quantum number ในโมเลกุล

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

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

การทรานซิชั่นของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะเดี่ยว (Singlet state) ที่สถานะพื้นจะแทนเป็น S_0 ถ้าเป็น S_1, S_2 จะหมายถึง สถานะเดี่ยวที่สภาวะกระตุ้น ที่ 1 และ 2 ตามลำดับ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสภาวะกระตุ้นนั้น อิเล็กตรอนมีโอกาสที่จะเปลี่ยน การสปินกลับทางได้ ทำให้ในขณะนั้นผลรวมของ Spin quantum number ในโมเลกุล มีค่าเป็น 1 ดังนั้น m มีค่าเป็น

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

การทรานซิชัน ของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะสาม (Triplet state) และ สถานะสามที่มีพลังงานต่ำสุดคือ T_1 เนื่องจากโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ จะไม่มีสถานะสามที่สถานะพื้น

2.1.3.4 หลักการของแฟรงค์ คอนดอน (Franck Condon Principle)

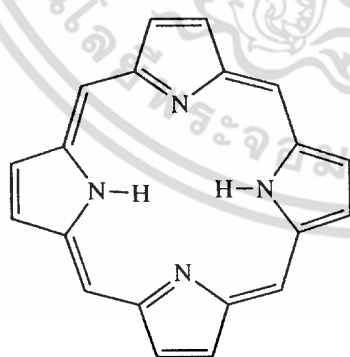
การทรานซิชันของอิเล็กตรอนในโมเลกุลจะเกิดเร็วกว่าการเคลื่อนที่แบบสั้นของนิวเคลียสมาก จนกระทั่งโมเลกุลไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสในขณะเกิดการทรานซิชัน

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

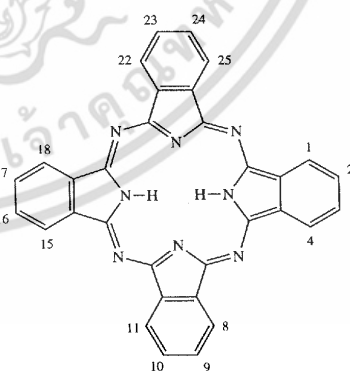
2.1.4 สารอินทรีย์กลุ่ม เมทัล-พทาโลไซยาไนน์ (Metal-Phthalocyanine)

สารในตระกูลกลุ่มพทาโลไซยาไนน์ (Pc) ประกอบด้วยวงรอบของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ (Macrocyclic) ที่เกิดจาก Iminoisindoline unit จำนวน 4 อัน ดังรูป 2.19 (ก)

โดยที่แกนกลางของวงรอบดังกล่าวอาจจะเป็นอะตอมของโลหะ ซึ่งโครงสร้างของสารพทาโลไซยาไนน์นี้ จะคล้ายกับสาร Porphyrin ring ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ดังรูป 2.19 ข ซึ่งจะมีความแตกต่างกันที่วงของ Benzo และการจับกันของไนโตรเจน



(ก) Phthalocyanine



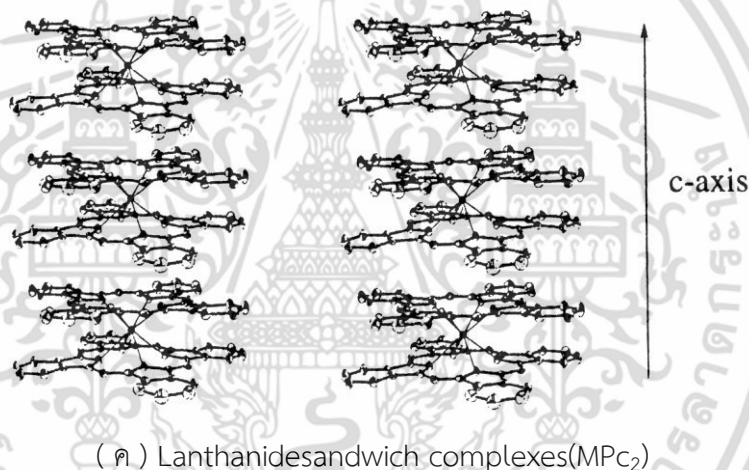
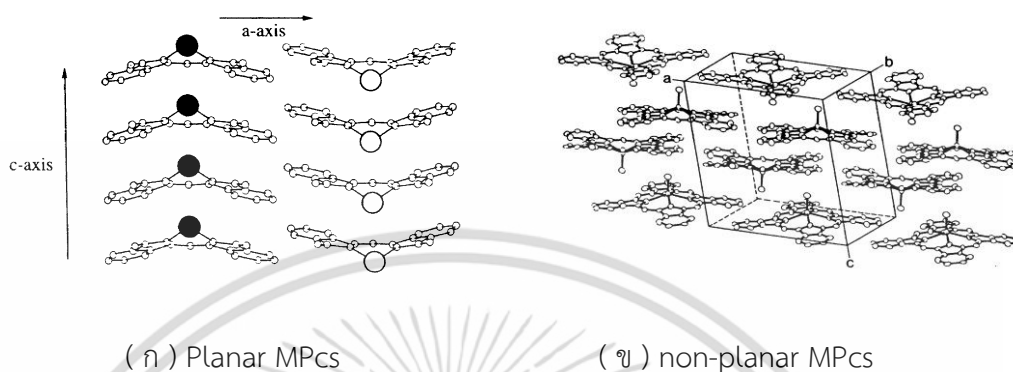
(ข) Porphyrin

รูปที่ 2.19 โครงสร้างของ (ก) Phthalocyanine (ข) Porphyrin

วงรอบของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ของสารพทาโลไซยาไนน์ ปกติแล้วจะมีประจุเป็น 2- (Pc^{2-})

ตั้งอาจจะทำให้เกิดการออกซิเดชัน (Oxidation) หรือ รีดักชัน (Reduction) กับอะตอมของโลหะเช่น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} เป็นต้น หรือ อาจจะจับกับอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม อาจเรียกรวมๆ ได้ เป็น 2 แบบหลัก คือแบบที่ตรงแกนกลางของวงรอบมีอะตอมของโลหะเข้ามาจับอยู่ซึ่งเราเรียกว่า Metal- Phthalocyanine (MPc) และแบบที่ตรงแกนกลางถูกจับด้วยอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 2 อะตอมหรือ Hydrogen free phthalocyanine (H_2Pc)



รูปที่ 2.20 โครงสร้างของ (ก) Planar MPcs (ข) Non-planar MPcs และ (ค) Lanthanidesandwich complexes (MPc_2)

การนำสารกึ่งตัวนำไปใช้ในงานต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการใช้งานทางแสงหรือทางไฟฟ้า ปกติแล้วจะต้องทำให้อยู่ในรูปของผลึกเสียก่อน ซึ่งสารในตระกูลพทาโลไซยาไนด์ก็เช่นเดียวกัน ปกติแล้วในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ เช่น ผลึกเดี่ยวซิลิกอน (Single-crystal silicon) จะยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent bonding) แต่สำหรับแรงในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ จะเป็นแรงแวนเดอวาลส์ (Van der waals forces) และ π - π^* interaction ซึ่งจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ จากเหตุผลดังกล่าวในสารประกอบอินทรีย์ประเภทเดียวกันจึงอาจจะมีการจัดรูปของสถานะทางผลึก (Crystalline state) ที่ต่างกัน สำหรับสารในตระกูลพทาโลไซยาไนด์ จะมีโครงสร้างที่จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs ซึ่งจากการรายงานพบว่าสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์มีโครงสร้างผลึก (Polymorphism) ที่แตกต่างกันจำนวน 9 รูปแบบ แต่มีเพียง 2 โครงสร้าง ที่ได้รับการศึกษาถึงรูปแบบของโครงสร้างผลึกและ Atomic coordinate คือแบบ α - phase กับ แบบ β - phase

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 การจับตัวของสารตระกูลพทาโลไซยาไนน์กับโลหะชนิดต่างๆ

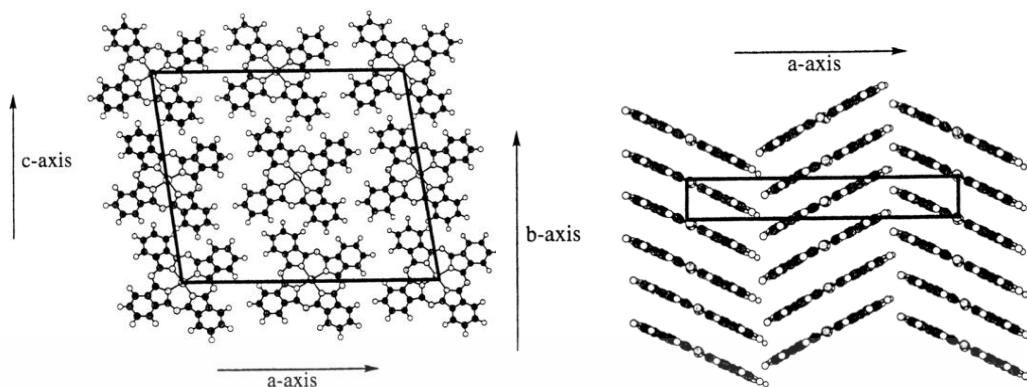
Atomic Number	Element(symbol)	Metal Oxidation State	Abbreviation
1	Hydrogen(H)	1+	H ₂ Pc
3	Lithium(Li)	1+	Li ₂ Pc
4	Beryllium(Be)	2+	BePc
5	Boron(B)	3+	B-sub-Pc
11	Sodium(Na)	1+	Na ₂ Pc
12	Magnesium(Mg)	2+	MgPc
13	Aluminium(Al)	3+	AlPc
14	Silicon(Si)	4+	SiPc
15	Phosphorus(P)	3+	PPc
19	Potassium(K)	1+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

สามารถแบ่งโครงสร้างทางผลึกออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่คือ Planar MPcs , Non-planar MPcs และ Lanthanide sandwich complexes (MPC2)

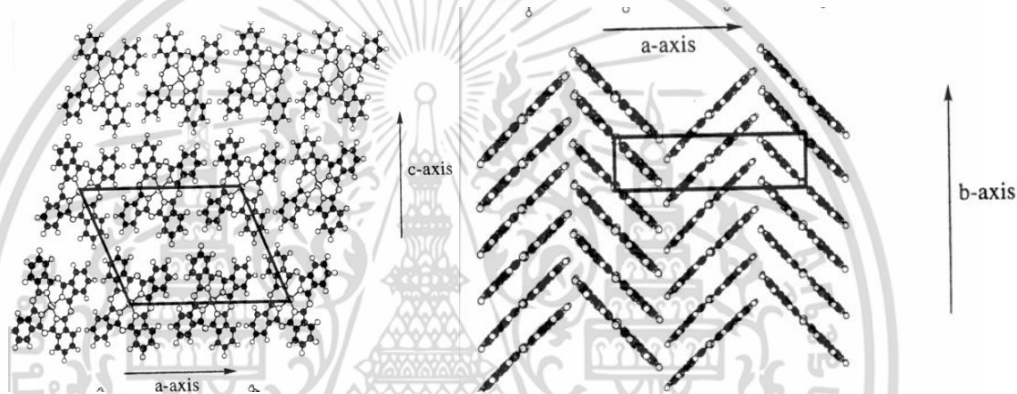
1. โครงสร้างผลึกสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์แบบ α - phase

สำหรับโครงสร้างแบบ α - phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 4 โมเลกุลในโครงสร้าง มีขนาดของแกน $a = 25.9 \text{ \AA}$, $b = 3.8 \text{ \AA}$ และ $c = 23.9 \text{ \AA}$ มีมุม $\beta = 92^\circ$ โครงสร้างแบบ β - phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบโมโนคลินิก มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 2 โมเลกุลในโครงสร้าง มีขนาดของแกน $a = 19.4 \text{ \AA}$, $b = 4.8 \text{ \AA}$ และ $c = 14.6 \text{ \AA}$ มีมุม $\beta = 120^\circ$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.21 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ แบบ α - phase



รูปที่ 2.22 โครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ แบบ β - phase

2. โครงสร้างผลึกสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์แบบ β - phase

โครงสร้าง สารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ แบบ β -phase มีความเสถียรต่อความร้อนและทางเคมีมากกว่าโครงสร้างแบบ α - phase สำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก metastable α - phase ทำได้โดยให้ความร้อนแก่ α - phase ที่มากกว่า 200 องศาเซลเซียส ก็จะทำให้มีการเปลี่ยนเฟสทางโครงสร้างเป็น β - phase

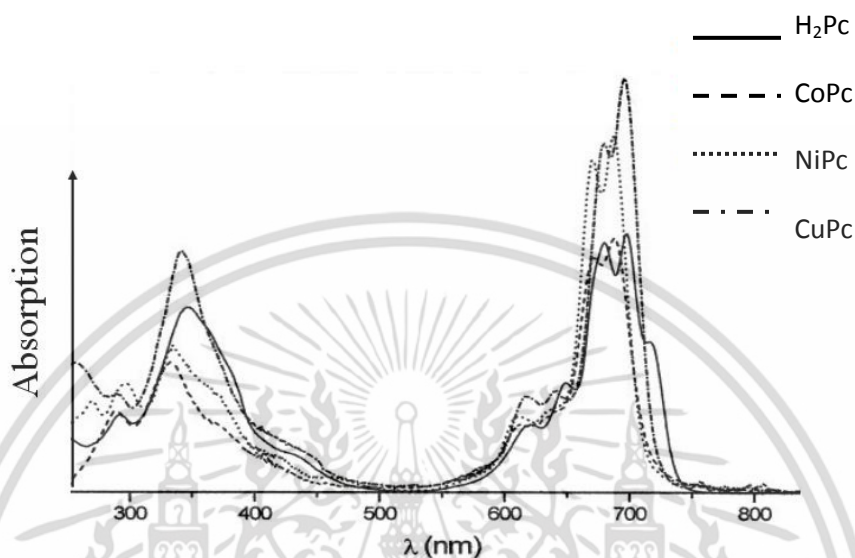
โดยทั่วไปแล้วสารพทาโลไซยาไนด์จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงสีน้ำเงินหรือสีเขียวแดง ซึ่งจากสมบัตินี้จะถูกนำไปใช้ในทางด้าน pigment และ dye นอกจากนี้สารพทาโลไซยาไนด์ยังมีสมบัติเป็น Nonlinear optical properties อีกด้วย

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

สำหรับช่วง Q-Band ซึ่งมีระดับพลังงานที่ต่ำ อธิบายโดย Schaffer [31] ว่าเป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากชั้น π ไปยังระดับ π^* ($\pi - \pi^*$ transition) ซึ่งจะเป็นการเปลี่ยนแปลงจากชั้น HOMO ไปยังชั้น LUMO ในบริเวณของมาโครไซเคิลของสารพทาโลไซยาไนด์ [32,33]

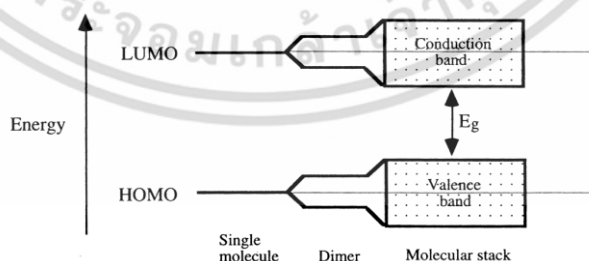
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับช่วง B-Band หรือ Soret Band ได้ถูกอธิบายโดย M. Gouterman [34] ว่าช่วงแสงที่เป็นช่วง ultraviolet จะเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงาน จากชั้นของ π ไปยังระดับของ d band (π - d transitions) ของอะตอมโลหะที่เป็นแกนกลางของสารพทาโลไซยาไนน์ โดยปกติแล้ว B-Band จะมีค่าอยู่ระหว่าง 4.5 ถึง 5.7 eV



รูปที่ 2.23 การดูดกลืนแสงของสารตระกูลพทาโลไซยาไนน์

สำหรับทฤษฎีของ Band theory ที่ปกติใช้อธิบายการนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการอธิบายการนำไฟฟ้าในสารอินทรีย์ [35, 36] ซึ่งผลึกของโมเลกุล ชั้น Valence band จะแทนโดยเป็น HOMO และ Conduction band จะแทนโดยเป็น LUMO ซึ่งสำหรับสารอินทรีย์โดยทั่วไปแล้ว ช่องว่างของระดับพลังงานจะมีค่าที่แคบอยู่ที่ประมาณ 0.01–0.1 eV เนื่องจากไม่มีการซ้อนทับของโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียงกันทำให้ค่าความคล่องตัวของพาหะมีค่าน้อย



รูปที่ 2.24 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว, โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน

สำหรับการพิจารณาพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารกลุ่มพทาโลไซยาไนน์ จากรายงานการวิจัยปี 1974 โดย Usov and Benderskii [37] ระบุว่าสารกลุ่มพทาโลไซยาไนน์มีแถบช่องว่างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานประมาณ 2 eV มี Room temperature conductivity อยู่ในช่วง $10^{-14} - 10^{-16} \text{ S.cm}^{-1}$ นอกจากนี้ในการทำนายพฤติกรรมทางอิเล็กทรอนิกส์ จะพบว่าสมบัติทางการนำไฟฟ้าจะขึ้นกับพลังงานความร้อนที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนย้ายระหว่างโมเลกุลของสารพทาโลไซยาไนน์ที่อยู่ใกล้เคียงกัน และยังขึ้นกับความยากง่ายของการเกิดออกซิเดชันและการเกิดรีดักชันของสารอีกด้วย ซึ่งอาจประมาณค่าแถบพลังงานของสารพทาโลไซยาไนน์โดยใช้ผลต่างของ Half-wave oxidation ($E_{1/2}^{ox}$) และ Half-wave reduction ($E_{1/2}^{red}$) ตามสมการที่ 2.16

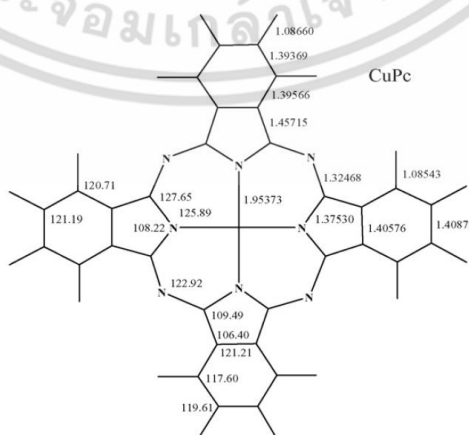
$$E_g = E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red} \quad (2.16)$$

2.1.5 สมบัติของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

สารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เป็นสารที่มีความสำคัญสารหนึ่งในจำพวกสารอินทรีย์จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPCs และมีอะตอมของคอปเปอร์เป็นธาตุโลหะในโครงสร้างโมเลกุล โดยสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์มีส่วนสำคัญในอุตสาหกรรมการย้อมสี และในการนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น โฟโตโวลตาอิก เซลล์แสงอาทิตย์ ตัวเก็บข้อมูลทางแสง เซนเซอร์ทางเคมี แก๊สเซนเซอร์ และข้อดีของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์คือ มีการเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ง่าย โดยมีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.25 [16] และสมบัติที่สำคัญแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

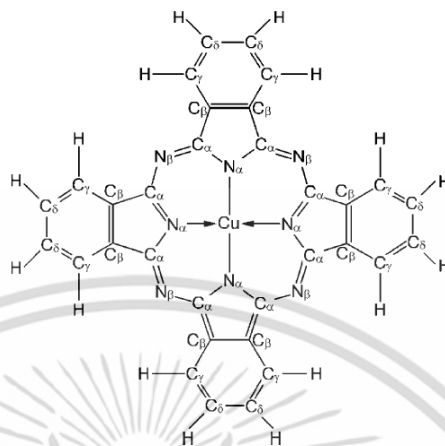
Technical name	3-[ethi[4-[(4-nitrophenyl)azo]amino]propanenitrile
Convention name	CuPc
Chemical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$
Molecular weight	576.08



รูปที่ 2.25 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Zhongqiang Liu และคณะ [38] ได้ทำการวิจัยโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density function theory, DFT) เพื่อหาความยาวและมุมระหว่างพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ดังแสดงในรูปที่ 2.26 และสรุปได้ตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.26 ความยาวและมุมระหว่างพันธะ โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

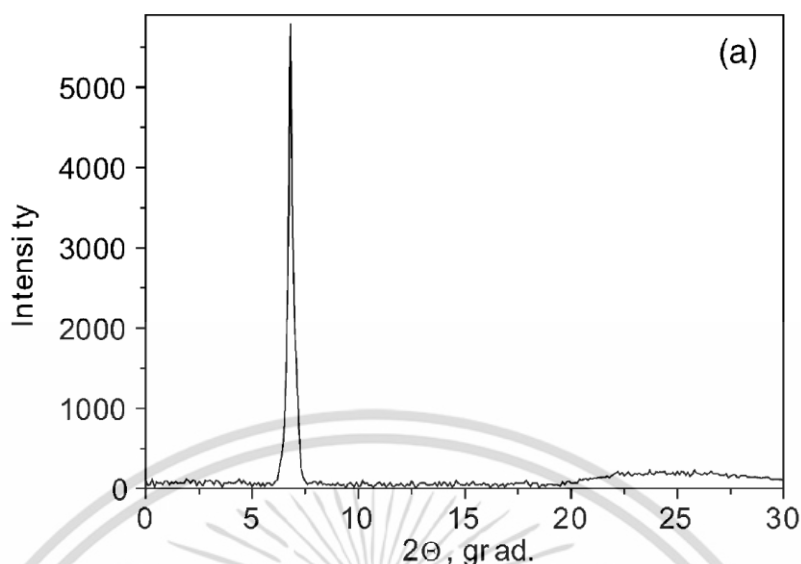
ตารางที่ 2.3 ความยาวพันธะของโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

พันธะ	ความยาว อังสตรอม
Cu - N α	1.95373
C α - N β	1.32468
C α - N α	1.37530
C α - C β	1.45715
C β - C β	1.40576
C β - C γ	1.39566
C γ - C δ	1.39369
C δ - C δ	1.40872

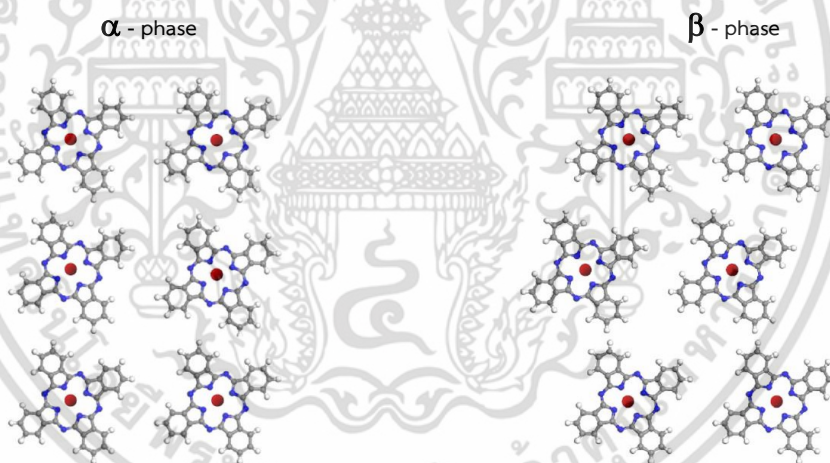
2.1.5.1 สมบัติทางโครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

จากรายงานวิจัยต่างๆ เกี่ยวกับการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ พบว่ามีโครงสร้างที่สำคัญอยู่ 2 โครงสร้าง คือแบบ α - phase กับ แบบ β - phase T.V. Basova [17] ได้ทำการวิจัยในเรื่องของการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจวัดโมเลกุลของไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ซึ่งทำการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนโดยฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างแบบ α - phase บนระนาบ (200) มียอดการเลี้ยวเบนที่มุม $2\theta = 6.89$ องศา ดังแสดงในรูปที่ 2.27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



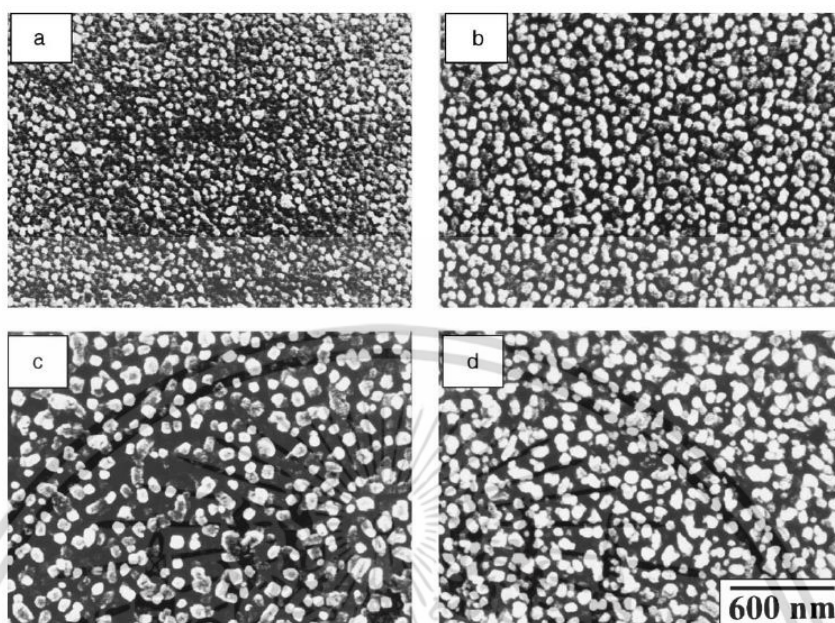
รูปที่ 2.27 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ซึ่งเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน



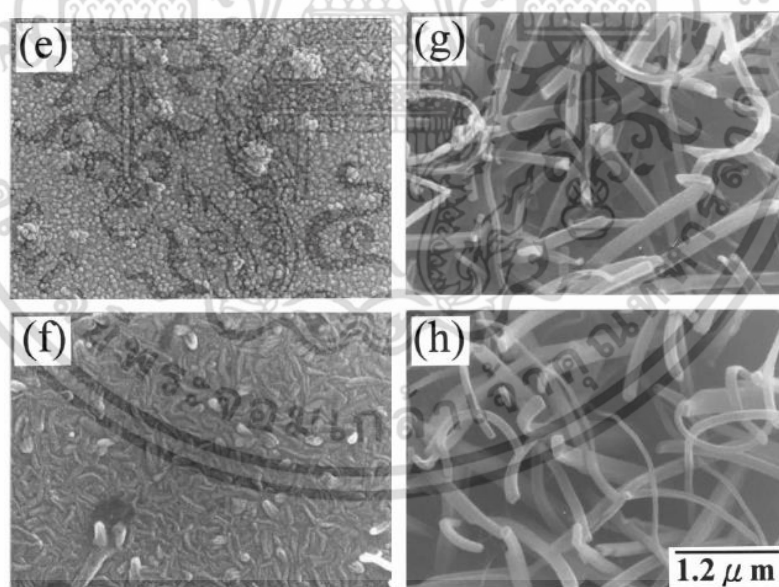
รูปที่ 2.28 โครงสร้างผลึกของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

Yuh-Lang Lee [39] และคณะได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ลงบนขั้วทองที่อยู่บนฐานรองรับกระจก โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน โดยฟิล์มที่เตรียมมีความหนา 50, 100, 200 และ 400 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกพบว่ามีการสร้างแบบ α - phase บนระนาบ (200) มียอดการเลี้ยวเบนที่มุม $2\theta = 6.95^\circ$ ปรากฏแสดงในรูปที่ 2.29 โดยฟิล์มที่ได้มีความเป็นผลึกสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มความหนาในการปลูกฟิล์ม และจากภาพถ่ายทางพื้นผิว ยังแสดงให้เห็นว่าขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์ม คณะวิจัยได้ทำการวิจัยเรื่องอุณหภูมิที่มีผลต่อความเป็นผลึกของฟิล์มบาง พบว่าเมื่อมีการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับ ภาพถ่ายพื้นผิวมีลักษณะเป็นแท่ง (Rod) หรือขนแมว (Whisker) แสดงดัง รูปที่ 2.30 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อธิบายได้โดยการที่ระนาบโมเลกุลสารอินทรีย์มีการจัดเรียงตัวที่ทำให้ระนาบในแกน b ของผลึกมีทิศทางไปในแนวที่จะตั้งฉากกับพื้นผิวของฐานรองรับดังแสดงรูปแบบจำลองในรูปที่ 2.31



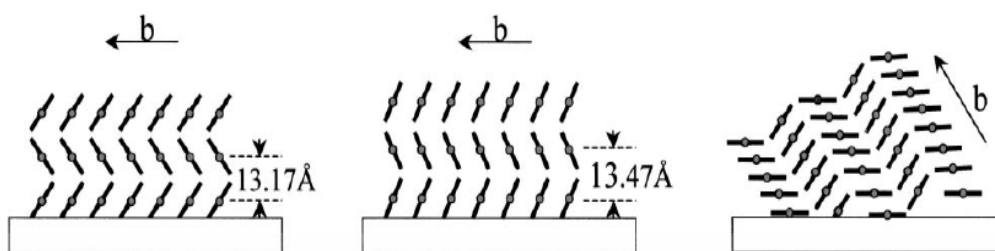
รูปที่ 2.29 ผลของความหนาที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม



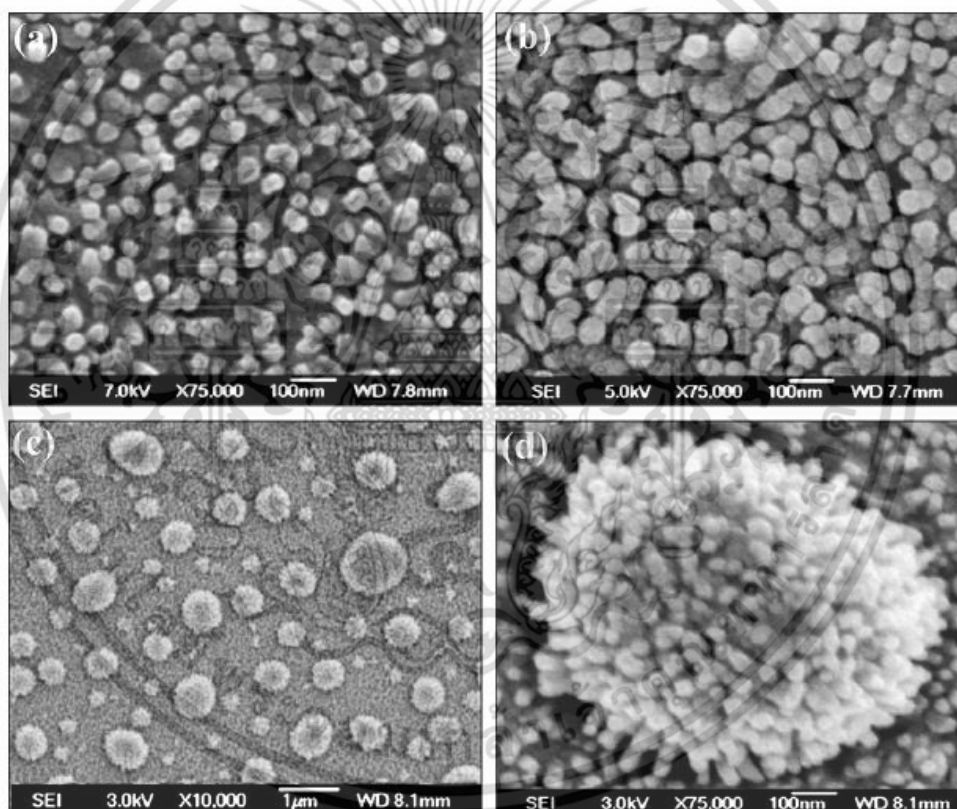
รูปที่ 2.30 ผลของอุณหภูมิของฐานรองรับที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม

S.Karan [38] ได้ศึกษารูปแบบของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ ที่ทำการปลูกฟิล์มลงบนพื้นผิวที่มีทองโดยก่อนที่จะปลูกฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ พื้นผิวทองจะถูกทำให้มีลักษณะที่เป็นเกาะ (Island) และหลุม (Porous) เมื่อปลูกฟิล์มลงบนพื้นผิวดังกล่าว จะได้ฟิล์มที่มีลักษณะพื้นผิวลักษณะคล้ายแท่งของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์อยู่บนทองที่เป็นเกาะ โดยมีการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เนาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรียงตัวของโมเลกุลสารอินทรีย์ในรูปแบบเดียวกันกับกรณีที่มีพื้นผิวของฐานรองรับแบบเรียงตั้งรูปที่ 2.32 และได้มีการเรียกการฟอร์มตัวแบบนี้ว่า Nanoflower



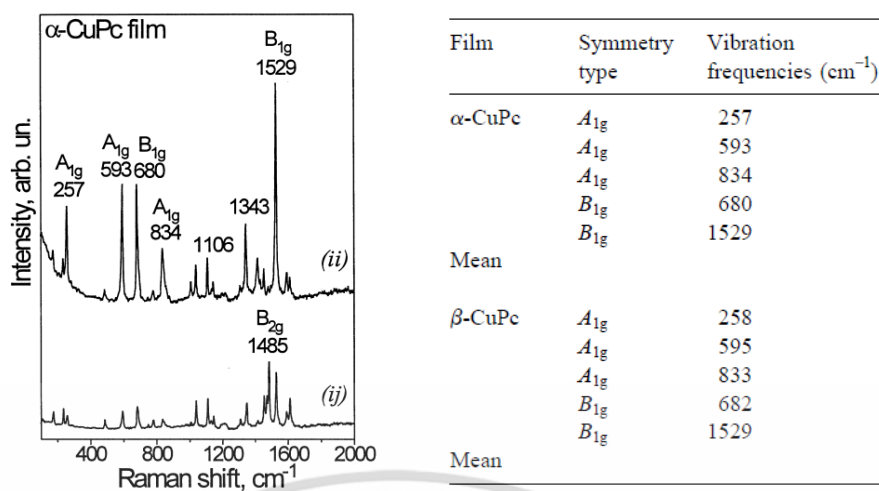
รูปที่ 2.31 การฟอร์มตัวของโมเลกุลสารอินทรีย์บนพื้นผิวที่มีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ



รูปที่ 2.32 พื้นผิวของสารอินทรีย์คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ที่ปลูกลงบนพื้นผิวที่เป็นทอง

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างที่สำคัญเกี่ยวกับพันธะของโมเลกุล คือวิธีการกระเจิงแบบรามานโดยพิจารณาจากการสั่นของโมเลกุล T.V. Basova และคณะ [39] ได้ทำการศึกษาถึงการสั่นของโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ โดยได้ทำการศึกษาถึงการโฟลาไรเซชันที่มีผลต่อการสั่นของโมเลกุลดังกล่าว จากข้อมูลดังกล่าว สามารถสรุปได้ถึงการสั่นของโมเลกุลสารอินทรีย์คอปเปอร์ฟทาโลไซยาไนน์ในโครงสร้างแบบ α -phase และ β -phase

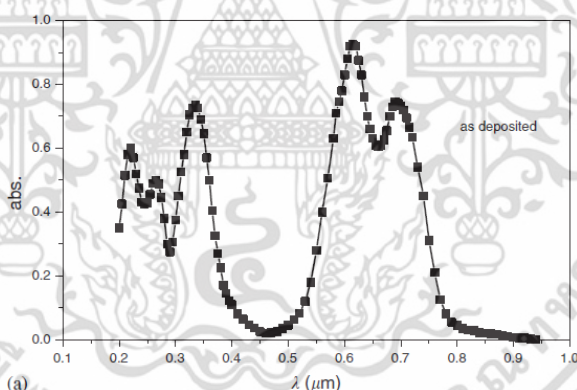
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.33 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

2.1.5.2 สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ แสดงดังรูปที่ 2.34 มีช่วงของการดูดกลืนแสงสองช่วงคือในช่วง Q Band และ B Band และสามารถสรุปถึงยอดการดูดกลืนที่มีค่าสูงสุดในแต่ละโครงสร้างของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ได้ตามตารางที่ 2.4



รูปที่ 2.34 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ความหนา 400 nm

ตารางที่ 2.4 ตำแหน่งความยาวคลื่นในย่าน Q-band ของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

Phthalocyanine	State	λ_{\max} (nm) (1=most intense)
CuPc	Solution	678(1)
CuPc	α -form(film)	625(1), 694(2)
CuPc	β -form(film)	720(1), 645(2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สมบัติของโลหะบิสมัท

บิสมัท (Bismuth, Bi) บิสมัทเป็นธาตุโลหะหนัก หมู่ที่ V เป็นผลึกสีขาวอมชมพู เป็นสีเงินมันวาว มีสมบัติทางเคมีคล้ายสารหนูและพลวง มีเลขอะตอม 83 มีจุดหลอมเหลว 271.4 องศาเซลเซียส และจุดเดือดที่ 1564 องศาเซลเซียส ซึ่งมีย่านระหว่างจุดหลอมเหลว และจุดเดือด ที่กว้างที่สุดในบรรดาโลหะทั้งหลาย ความร้อนและการนำความร้อนต่ำสุด มีความเป็นพิษน้อยที่สุด มีความเป็นไดอะแมกเนติก มากที่สุดในบรรดาโลหะ [25-26] ซึ่งมีคุณสมบัติดังตารางที่ 2.5

การประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากบิสมัทเป็นโลหะที่มีความเป็นพิษน้อยที่สุด ดังนั้นจึงมีการนำมาใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ เกษษกรรม โดยเป็นส่วนประกอบหลักในยารักษาเกี่ยวกับท้องรวมทั้งใช้เพื่อรักษาอาการที่เกิดจากไฟไหม้ ความผิดปกติของลำไส้ แผลในกระเพาะอาหาร นอกจากนี้ยังมีการนำมาใช้ทำเม็ดสีประกายมุกสำหรับเครื่องสำอาง และสีทาบ้าน รวมถึงการใช้บิสมัทอัลลอยด์เป็นส่วนผสมของฟิวส์ เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำถึง 20 องศาเซลเซียส รวมถึงการใช้บิสมัทอัลลอยด์ผสมกับ โลหะอื่น เพื่อประยุกต์ใช้เป็นปลั๊กเซพตีในถังเชื้อเพลิง ตัวยึดสำหรับที่ขัดเลนส์กระจก การบัดกรี โดยการใช้บิสมัทแทนตะกั่ว และจากสมบัติของโลหะบิสมัทซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้เกี่ยวกับสารอินทรีย์ไฮบริด และปรับปรุงสมบัติต่างๆให้ดีขึ้นได้

ตารางที่ 2.5 สมบัติทั่วไปของโลหะบิสมัท

สมบัติทั่วไป	
สัญลักษณ์ทางเคมี	Bi
เลขอะตอม	83
จุดหลอมละลาย	271.40 C
จุดเดือด	1564 C
Ionization energy	
- 1 st	7.2855 eV
- 2 nd	16.703 eV
- 3rd	25.5 eV
ความร้อนของการหลอมละลาย (Heat of fusion)	11.30 kJ/mol
ความร้อนของการกลายเป็นไอ (Vaporization)	151 kJ/mol
ความจุความร้อน (Heat capacity)	25.52 kJ/mol
โครงสร้าง โครงผลึก (Lattice structure)	Hexagonal close-pack (HCP)
ค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity)(298 K)	7.87 W/m K
การนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)	9.36*10 ⁵ /Ωm
โครงสร้างอะตอมในทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronics configuration)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
อิเล็กตรอนวงนอก (valence state)	+5, +3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

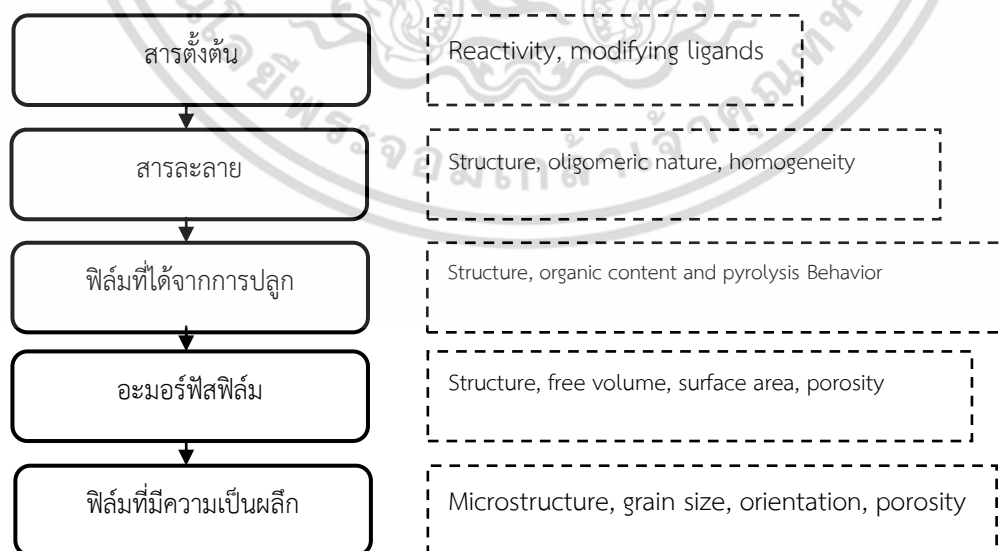
2.3 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

การเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์สามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ การเคลือบไอสารอินทรีย์ (Organic vapor-phase deposition, OVPD), การระเหยสารโดยวิธีไฟฟ้า (Electrochemical deposition, ED), การระเหยสารด้วยวิธีสารละลายเคมี (Chemical solution deposition), การระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์ (Pulse laser Deposition, PLD) และการระเหยสารด้วยความร้อน (Thermal evaporation) เป็นต้น อย่างไรก็ตามปัจจุบันได้มีการนำเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางอื่นๆมาใช้ในการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ซึ่งเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ต่างๆ ข้างต้น ดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 วิธีการเตรียมฟิล์มคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

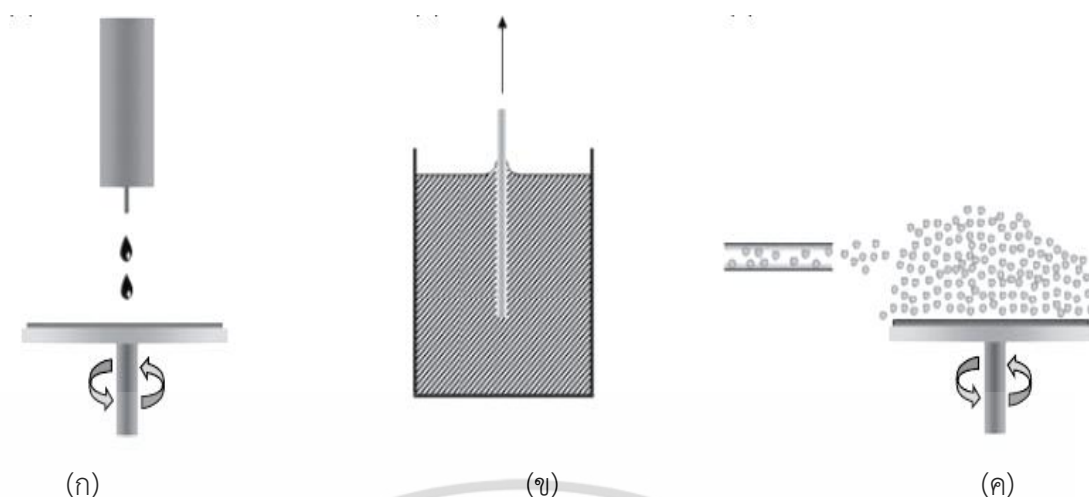
เทคนิคการเตรียมฟิล์ม	ความหนา (nm)	ชนิดของฐานรองรับ	Ref.
Langmuir-Blodgett(LB)	-	glass	[38,39]
Thermal evaporation	-	mild steel	[40]
Electrochemical deposition(ED)	50-1000	glass	[41,42]
Organic vapor-phase deposition(OVPD)	< 200	Si(200)	[43,44]
Pulse Laser Deposition(PLD)	300	Si(100)	[44]

2.3.1 การเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี



รูปที่ 2.35 กระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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

การเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี (Chemical solution deposition) มีหลักการคือนำสารตั้งต้น (Reagent) เตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลาย จากนั้นทำการปลูกฟิล์ม โดยฟิล์มที่ได้จากวิธีนี้น้อยอยู่ในรูปของวัสดุอสัณฐาน (Amorphous film) ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงฟิล์มที่ได้เพื่อให้ความเป็นผลึกโดยกระบวนการดังกล่าวทำได้โดยการให้ความร้อน (Anneal)

2.3.2 วิธีสปิน (spin coating)

วิธีสปินเป็นวิธีหนึ่งที่ย่างและรวดเร็วในการเตรียมฟิล์มบางโดยได้จากการเตรียมโดยวัสดุตั้งต้นเป็นวัสดุที่อยู่ในรูปของสารละลาย โดยจะทำการหยดสารละลายลงบนแท่นดังแสดงในรูปที่ 2.36 (ก) ที่วางแผ่นฐานรองรับ โดยจะทำการควบคุมความเร็วรอบในการหมุนแท่นดังกล่าว (ประมาณ 2,000-4,000 รอบต่อนาที) เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอ (uniformity) ความหนาของฟิล์มขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการปรับความเร็วรอบในการหมุนของแท่นวางแผ่นฐานรองรับ, จำนวนหยดของสารตั้งต้น และเวลาในการสปิน โดยความหนามีค่าแปรผกผันกับความเร็วในการหมุนของแท่นวาง

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2.17)$$

2.3.3 วิธีจุ่ม (dip coating)

ความหนาของฟิล์มที่ได้ขึ้นอยู่กับความหนืด (viscosity, η), ความหนาแน่น (ρ) ของสารละลาย และความเร็วในการจุ่ม (withdrawal speed, U)

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

โดย γ คือ แรงตึงผิว และ g ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.4 วิธีพ่น (spray coating)

วิธีพ่นเป็นวิธีหนึ่งในกระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมีซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.36 (ค) โดยสารตั้งต้นถูกทำให้อยู่ในรูปของสารละลาย โดยใช้หลักการพ่นลงไปในฐานรองรับซึ่งอาจมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง หยอดของสารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอยเดินทางไปยังฐานรองรับ สารละลายที่เดินทางไปยังฐานรองรับจะเกิดกระบวนการ Pyrolytic decomposition ซึ่งเป็นกระบวนการที่ดูดความร้อนจากฐานรองรับวิธีการพ่นนี้เองอาจจำแนกอีกได้เป็นการพ่นด้วยความร้อน (Thermal spray) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้แก๊สร้อนพ่นขึ้นรูปด้วยความเร็วสูงลงบนผิวของฐานรองรับ โดยฟิล์มที่ได้จะเป็นฟิล์มที่มีความหนา

จากกระบวนการดังกล่าวสามารถสรุปได้ถึงข้อดี และขีดจำกัดในแต่ละกระบวนการดังตารางที่ 2.7

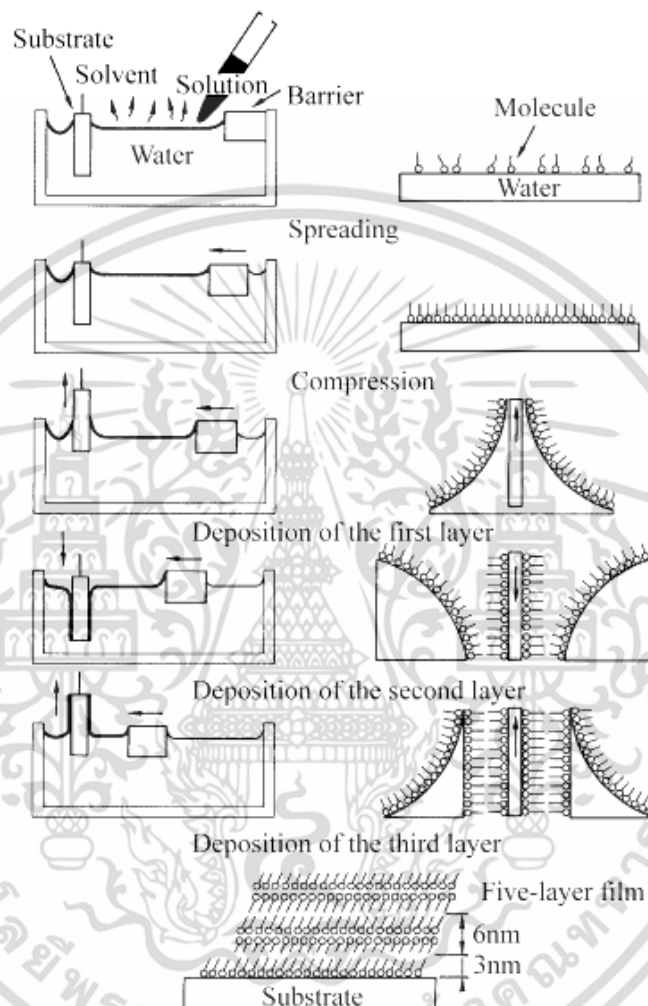
ตารางที่ 2.7 เทคนิคการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี

เทคนิคการเตรียม	ความหนา	ข้อได้เปรียบ	ขีดจำกัด	การประยุกต์ใช้งาน
วิธีสปีน	10 nm – 5 μ m	ความสม่ำเสมอของฟิล์ม, ความสามารถในการทำซ้ำ, ควบคุมความหนาได้ดีมาก, ต้นทุนต่ำ	ฐานรองต้องมี ความเรียบสูง, มีการสูญเสียของวัสดุตั้งต้นสูง	โพโตรีซิส, ชั้นวัสดุไดอิเล็กตริก, จอแสดงผลแบบบาง
วิธีจุ่ม	20 nm – 50 μ m	สามารถเตรียมบนวัสดุในรูปร่างที่ซับซ้อนได้, เป็นกระบวนการที่ง่ายและสามารถทำได้อย่างต่อเนื่อง	ความหนาไม่แน่นอน, เกิดช่องว่างและเกิดโพรงขึ้นได้	ชั้นวัสดุโพลีเมอร์ที่ทำเป็นฉนวน, ส่วนประกอบในงานอิเล็กทรอนิกส์
วิธีพ่น	2 nm – 20 μ m	รวดเร็วและสามารถเตรียมบนวัสดุในรูปร่างที่ซับซ้อนและมีขนาดใหญ่ได้, มีประสิทธิภาพสูง	สารตั้งต้นเป็นวัสดุที่มีความหนืดต่ำ, ราคาแพง	ฉนวนไฟฟ้า, circuit board housing

2.3.5 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการ Langmuir-Blodgett (LB)

การเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์คอปเปอร์พอร์พทาโลไซยาโนนโดยวิธีการ Langmuir-Blodgett [45,46] เป็นเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางที่เหมาะสมกับสารอินทรีย์อย่างยิ่ง ซึ่งสามารถเตรียมฟิล์มได้เป็นระดับ monolayer โดยระบบการเตรียมฟิล์มจะประกอบไปด้วย ฐานรองที่ไม่ละลายเพื่อให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สว่นไวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญูาตให้เนาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเลกุลสารอินทรีย์ยึดติด น้ำบริสุทธิ์และภาชนะบรรจุ วิธีการเตรียมฟิล์มคือทำการหยดสารละลายลงบนผิวน้ำ โมเลกุลสารอินทรีย์จะอยู่บนผิวน้ำ จากนั้นเลื่อนฐานรองรับขึ้น ในขั้นตอนนี้โมเลกุลที่อยู่บนผิวน้ำจะเกาะบนฐานรองรับและเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบหนึ่งชั้น (Monomolecular) เมื่อเคลื่อนฐานรองรับลงในน้ำอีกครั้งจะทำให้โมเลกุลยึดจับกันอีกหนึ่งชั้น ทำซ้ำเพื่อให้ได้ฟิล์มในความหนาที่ต้องการ ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.37

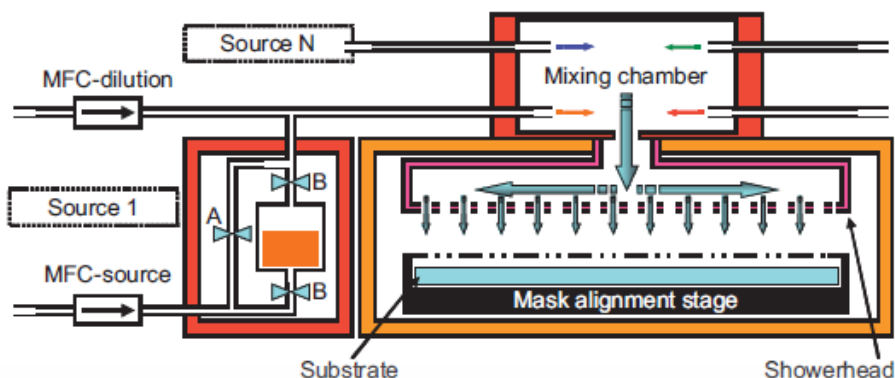


รูปที่ 2.37 การเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยวิธี Langmuir-Blodgett

2.3.6 การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์

การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์ระเหยไอสารอินทรีย์ (Organic vapor phase deposition, OVPD) เป็นระบบเตรียมฟิล์มโดยวิธีการของการระเหยไอสารอินทรีย์ภายใต้ความดันสุญญากาศสูง (base pressure, 10^{-7} mbar) ไอระเหยสารอินทรีย์จะถูกพาไปยังห้องสุญญากาศด้วยก๊าซไนโตรเจน ข้อดีของระบบนี้คือ แหล่งกำเนิดสารอินทรีย์มีได้หลายแหล่ง เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มขึ้นอยู่กับ อัตราการไหลของก๊าซในการพาไอระเหยสาร อุณหภูมิของภายในแหล่งกำเนิดสารอินทรีย์ อุณหภูมิฐานรองรับ

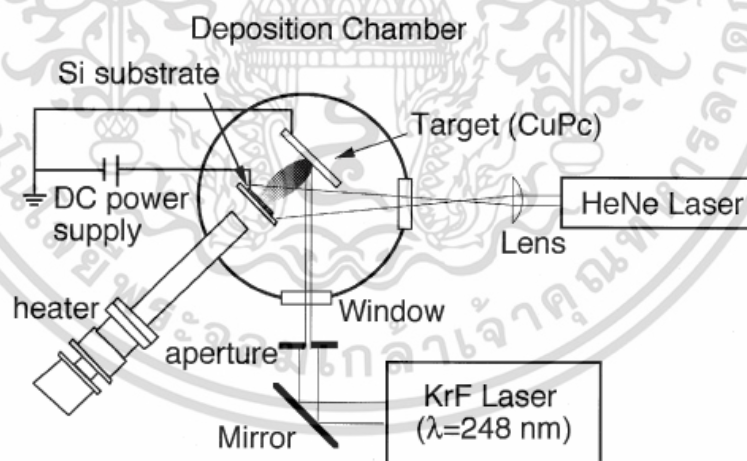
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.38 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์

2.3.7 การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์

เทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์ (Laser ablation) เป็นการระเหยสารด้วยเลเซอร์พลังงานสูง จากรายงานการวิจัยของ E. Ina [47] และคณะ ได้ทำการระเหยสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ด้วยเลเซอร์ชนิด KrF (ความยาวคลื่น 248 นาโนเมตร) โดยมี ฮีเลียม-นีออน เลเซอร์เป็นตัวแปรในการควบคุมความเป็นผลึกของฟิล์มเพิ่มเข้าไปส่วนหนึ่ง และมีการให้ความร้อนด้วยแหล่งกำเนิดความร้อนในย่าน IR เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มของระบบขึ้นอยู่กับ ความร้อนที่ให้แก่ฐานรองรับ กำลังของแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ การให้สนามไฟฟ้ากับฐานรอง ระบบระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์จากงานวิจัยดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.39



รูปที่ 2.39 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์

2.3.8 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน

เป็นระบบที่อาศัยหลักการการระเหยสารด้วยความร้อน (Thermal evaporate) แต่ระบบที่ใช้ในการระเหยสารอินทรีย์ดังกล่าวเป็นระบบที่ใช้แหล่งให้ความร้อนในการระเหยสารที่มีลักษณะเฉพาะสำหรับในการระเหยสารอินทรีย์ โดยเป็นหัวระเหยสารอินทรีย์โดยเฉพาะ (Knudsen

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

vessel source) โดยที่พบทั่วไปได้จากการเตรียมฟิล์มจากวัสดุที่อยู่ในรูปผง (Powder) ของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์

2.3.8.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของการระเหยสาร

วิธีการระเหยสารโดยการทำให้เป็นไอ เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางที่เก่าแก่ที่สุดวิธีหนึ่ง โดยได้ถูกนำเสนอโดย Faraday [48] ในปี ค.ศ. 1857 , Nahrwold [49] ในปี ค.ศ. 1887 และ Kundt [50] ในปี ค.ศ. 1888 ซึ่งในการพิจารณาระบบของการระเหยสาร สารจะเริ่มจากการพิจารณาสมการของ Clausius-Clapeyron เพื่อทำการคำนวณหาสถานะสมดุลของความดันไอของสาร และเรายังต้องพิจารณาอันตรกิริยาทางเทอร์โมไดนามิกส์ระหว่างเบ้าหลอมกับสารตั้งต้น ซึ่งจากการพิจารณาข้างต้น จะทำให้เราทราบสมดุลของสถานะไอของสารและอัตราส่วนการผสมของการเกิดเป็นฟิล์มบาง (Formation of stoichiometric film) นอกจากนี้อันตรกิริยาทางเคมีระหว่างสารที่สถานะก๊าซกับพื้นผิวของวัสดุก็จะมีส่วนสำคัญในการพิจารณาผลการระเหยของฟิล์มบาง

2.3.8.1.1 เงื่อนไขสมดุลของการเปลี่ยนเฟสในระบบที่มีองค์ประกอบเดียว

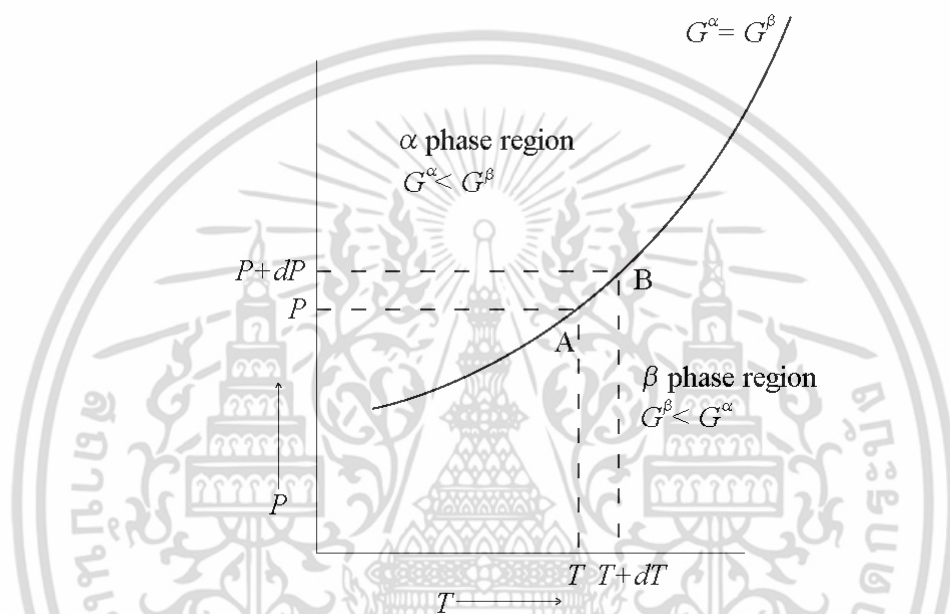
การเปลี่ยนเฟสคือการที่เกิดเป็นฟิล์มบางบนพื้นผิวของฐานรองรับที่เป็นของแข็ง โดยระบบที่มีองค์ประกอบเดียวคือระบบที่มีเฟสสองเฟส คือ α และ β อยู่ในสภาวะที่ระบบอยู่ในสถานะสมดุล ซึ่งจะมีอุณหภูมิของระบบที่ค่าอุณหภูมิค่าหนึ่ง ที่ให้ค่าความดันเป็นไปตามกฎเฟสของกิปส์ (Gibbs phase rule) ซึ่งในเงื่อนไขดังกล่าวสารที่อยู่ในสถานะเฟส α คือสารที่อยู่ในสถานะของแข็งหรือของเหลว และในสถานะเฟส β คือสารที่อยู่ในสถานะไอ ซึ่งในระบบจะอยู่สถานะสมดุลคือจะไม่มีผลความต่างระหว่างอุณหภูมิภายในระบบ และค่าความดันภายในระบบจะมีค่าไม่แตกต่างกัน เราจะสมมติให้อะตอมของสาร สามารถเปลี่ยนเฟสจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งได้ และทราบว่าพลังงานอิสระทั้งหมดของกิปส์ (Total Gibbs free energy) หรือ G โดยพลังงานอิสระของกิปส์จะมีค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขสมดุล $G^\alpha = G^\beta$ เมื่อ G^α และ G^β คือพลังงานอิสระของกิปส์ต่อโมล (Gibbs free energy per mole) ของเฟส α และ β ตามลำดับ และภายใต้เงื่อนไขสมดุล เมื่อเฟสทั้งสองอยู่ในสถานะสมดุล ค่าอุณหภูมิจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ค่าความดันค่าหนึ่ง โดยค่าอุณหภูมิของระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เมื่อเฟสใดเฟสหนึ่งในระบบหายไปอย่างสมบูรณ์ (The phase completely disappears) [51]

2.3.8.1.2 สมการของ Clausius-Clapeyron

ในระบบที่มีองค์ประกอบเดียวที่มีเฟสสอง จะมีค่า Degree of freedom เท่ากับหนึ่ง ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Gibbs phase ดังนั้นการที่ทำให้ระบบอยู่สถานะสมดุล จะต้องทำให้ค่าความดันและอุณหภูมิอยู่ในค่าที่เหมาะสม ซึ่งจะใช้สมการของ Clausius-Clapeyron สำหรับการหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง โดยยังทำให้ระบบยังอยู่ในสถานะสมดุลแบบสองเฟสในระบบที่มีองค์ประกอบเดียว ซึ่งพลังงานอิสระของ Gibbs ของระบบที่มีองค์ประกอบเดียวจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ซึ่งเราสามารถเขียนเงื่อนไขสมดุลได้ในรูปสมการ คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$G^\alpha(T, P) = G^\beta(T, P)$ ถ้าเราเขียนกราฟระหว่าง อุณหภูมิและความดันดังรูปที่ 2.40 จะได้ว่า สำหรับบริเวณที่เหนือกว่าเส้น $G^\alpha(T, P) < G^\beta(T, P)$ เฟส α จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบริเวณที่ต่ำกว่าเส้นดังกล่าว เฟส β จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบนเส้นกราฟนั้นจะเป็นจุดที่เฟสทั้งสองคือ α และ β จะเป็นเส้นที่แสดงว่าเฟสทั้งสองอยู่ในสภาวะสมดุลและมีค่าพลังงานอิสระของ Gibbs เท่ากัน ซึ่งจากรูปที่ 2.37 เราจะเรียก α ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำและเรียก β ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงโดยสามารถเขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิและความดันดังรูปที่ 2.40 [51]



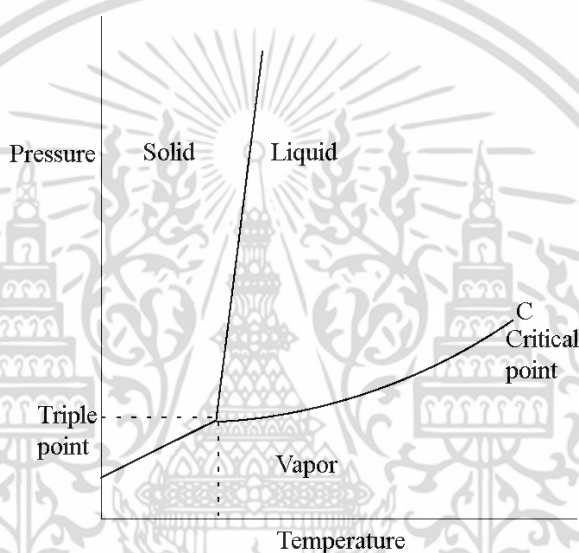
รูปที่ 2.40 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของระบบแบบองค์ประกอบเดียวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส

และจากการอ้างอิงสมการ Clausius-Clapeyron ซึ่งสมการดังกล่าวจะอธิบายการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่งภายใต้เงื่อนไขที่กำหนด โดยจะละทิ้งผลของความดันที่ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี $\Delta H^{\alpha/\beta}$ ที่สัมพันธ์กับความดันบรรยากาศ

ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับความดันในรูปที่ 2.41 แสดงว่าเฟสใดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว ในแกนนอนจะเป็นค่าอุณหภูมิและแกนตั้งเป็นค่าความดัน โดยค่าเอนทาลปี (Enthalpy) ของการระเหยของแข็งจะมีค่ามากกว่าค่าเอนทาลปีของการระเหยของของเหลว ดังนั้นความชันของเฟสไดอะแกรมระหว่างสถานะสมดุลระหว่างของแข็งจะมีค่ามากกว่าความชันของสถานะระหว่างของเหลวและไอ เนื่องด้วยผลต่างของปริมาตรของโมเลกุลระหว่างของแข็งและของเหลว จะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ทำให้ความชันของเส้นกราฟระหว่างความดันและอุณหภูมิจะมีค่าความชันมาก ดังนั้นเราสามารถแบ่งเฟสไดอะแกรมออกเป็นสามส่วนหลัก ๆ คือในบริเวณที่เป็นของแข็ง (Solid phase) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ในบริเวณที่เป็นของเหลว (Liquid phase) จะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรที่ความดันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และอุณหภูมิสูง และบริเวณที่เป็นสถานะไอ (Vapor phase) คือบริเวณที่มีความเสถียรที่ความดันต่ำ และอุณหภูมิสูง สำหรับบริเวณเส้นแต่ละเส้นในเฟสไดอะแกรม จะเป็นเส้นที่บ่งบอกว่า เป็นบริเวณสมดุลของเฟสทั้งสอง โดยเส้นระหว่างของเหลวและไอจะมีจุดสิ้นสุดที่จุด C เมื่อพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ของเส้นกั้นระหว่างสถานะของเหลวและไอมีค่าลดลงเป็นศูนย์ และทำให้เส้นกั้นระหว่างของเหลวและไอหายไป ทำให้เกิดจุดสมดุลของเฟสทั้งสามมาบรรจบกันที่จุดซึ่งเรียกว่าจุดสามสถานะหรือ Triple point ซึ่งจากเฟสไดอะแกรมจะพบว่าเมื่อความดันของระบบสุญญากาศมีค่าต่ำกว่าค่าความดันที่จุด Triple point แล้วจะทำให้ของแข็งเกิดการกลายเป็นไอ สำหรับของแข็งที่มีหลายรูป (Polymorphic) ในแต่ละเฟสของสารนั้นจะมีความเสถียรที่ค่าความดันและอุณหภูมิค่าหนึ่ง ดังนั้นเราจะสามารถควบคุมการเกิดเฟสของสารนั้นได้จากการควบคุมความดันและอุณหภูมิจากเฟสไดอะแกรมดังกล่าว



รูปที่ 2.41 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว

สำหรับการถ่ายเทความร้อนจากพลังงานความร้อนไปยังสาร เริ่มจากการให้ความร้อนแก่วัสดุจนกระทั่งที่บริเวณผิวเกิดสถานะไอ แล้วอะตอมหรือโมเลกุลของสารจะเริ่มกลายเป็นสถานะไอ ซึ่งในการที่โมเลกุลของสารกลายเป็นไอแล้วหลุดออกจากพื้นผิวของวัสดุที่เป็นของแข็งหรือของเหลวนั้น จะมีอันตรกิริยาระหว่างแรงระหว่างโมเลกุล โดยจะต้องมีพลังงานจลน์ที่สอดคล้องกับความเร็วในแนวตั้งฉากของพื้นที่ทำการระเหยมากกว่าค่า $\Delta H^{\alpha/\beta}$ ซึ่งค่าพลังงานจลน์นี้จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้จำนวนโมเลกุลที่หลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของการกลายเป็นไอมีค่าเพิ่มขึ้น โดยพลังงานความร้อนที่ใส่เข้าไปเพื่อทำให้สารเกิดการระเหยนั่น จะเป็นพลังงานที่ทำให้สารร้อนขึ้นจนถึงจุดที่สารเปลี่ยนรูป ซึ่งจะเป็นจุดที่สารเปลี่ยนรูปเป็นไอได้ โดยพลังงานความร้อนที่ป้อนให้กับสารเพื่อให้เกิดการระเหยจะใช้สำหรับกระบวนการต่างๆ เช่น ใช้สำหรับการทำให้ตัววัสดุมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่วัสดุเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นไอ หรือใช้สำหรับค่าความร้อนแฝงสำหรับการเปลี่ยนรูปจากของเหลวที่เกิดการการกลั่นตัวของวัสดุไปยังรูปที่เป็นไอ และเป็นพลังงานที่ใช้ในกระบวนการอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องในการทำให้อะตอมกลายเป็นไอ [51]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.8.2 การระเหยสาร (Evaporation)

คณะผู้วิจัยของ Harsha [52], Langmuir [53] และ Kundsen [54] ได้ประยุกต์ทฤษฎีจลน์ของก๊าซสำหรับการอธิบายผลของปรากฏการณ์ระเหยสาร (Evaporation phenomenon) โดยจะทำการพิจารณาการระเหยอย่างง่ายคือ $M(\text{Condensed phase}) = M(\text{gas})$

ในปี ค.ศ. 1915 Knudsen [55] ได้ทำการทดลองพบว่าความดันที่คำนวณได้จากการวัดน้ำหนักที่สูญเสียนั้นน้อยกว่าค่าความดันที่วัดภายใต้สภาวะสมดุล หลังจากนั้นจึงได้นำเสนอว่าค่า Vaporization coefficient (α_v) ซึ่งตัวแปรที่เกิดจากการที่โมเลกุลบางส่วนไปกระทบกับผนังหรือพื้นผิวของระบบแล้วเกิดการสะท้อนออกมา โดยค่า α_v จะเป็นอัตราส่วนระหว่างอัตราการระเหยที่วัดได้กับอัตราการระเหยมากที่สุดที่คำนวณได้จากทฤษฎีจลน์ของก๊าซ และสมดุลของค่าความดันไอของตัววัสดุ ดังนั้น ฟลักซ์ของการกลายเป็นไอ J_v จะมีค่าเป็น

$$J_v = \alpha_v (P_E - P) (2\pi m k_B T)^{-1/2} \quad (2.19)$$

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

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

สิ่งหนึ่งที่จะเป็นตัวที่ใช้ระบุในการระเหยสารคือค่าความไวของอัตราการระเหย ซึ่งเราสามารถเขียนสมการที่ (2.19) ให้อยู่ในรูปแบบใหม่ได้เป็น

$$\ln J_v = \ln \left(\frac{\alpha_v}{\sqrt{2\pi m k_B}} \right) + \ln(P_E - P) - \frac{1}{2} \ln T \quad (2.20)$$

ดังนั้นเราสามารถเขียนสมการ Clausius-Clapeyron ได้ในรูปแบบใหม่เป็น

$$\ln P_E = C - \frac{B}{T} \quad (2.21)$$

เมื่อ

$$B \equiv \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{R} \quad (2.22)$$

และ C คือค่าคงที่ ซึ่งเราจะได้สมการอนุพันธ์คือ

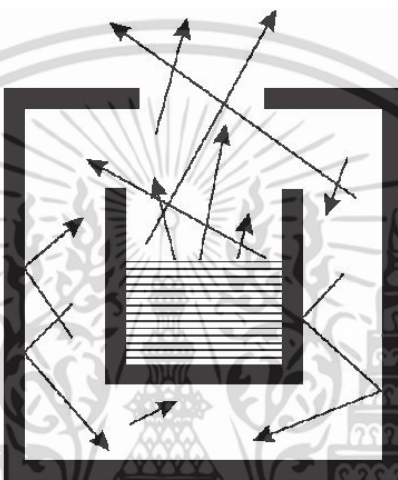
$$\frac{dJ_v}{J_v} = \frac{B}{T^2} dT - \frac{1}{2} \frac{dT}{T} = \frac{dT}{T} \left[\frac{B}{T} - \frac{1}{2} \right] \quad (2.23)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

2.3.8.2.1 การแพร่ซึม

การแพร่ซึมคือการปลดปล่อยโมเลกุลของสารนั้นๆ ในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิดโดยที่ไม่มี การรบกวนเงื่อนไขของสภาวะสมดุลของระบบที่สารนั้นบรรจุอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.42 โดยที่ฟลักซ์ของโมเลกุลจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับมุม θ [51]



รูปที่ 2.42 การปลดปล่อยโมเลกุลของสารในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิด

2.3.8.2.2 ลักษณะการกระจายของไอจากแหล่งระเหยสาร

ฟิล์มบางที่ถูกเตรียมโดยกระบวนการระเหยสารนั้น จะต้องมีการหาความหนาของฟิล์มที่เกิดขึ้นบนฐานรองรับ ซึ่งการที่จะทราบค่าดังกล่าวได้นั้น จำเป็นจะต้องทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างแหล่งระเหยสารกับรูปทรงของพื้นผิวที่จะทำการปลูกฟิล์ม ซึ่งค่าความหนาของฟิล์มที่ปลูกจะเป็นตัวบ่งบอกถึงค่ามุมที่ขึ้นกับค่าฟลักซ์ของระบบระเหยสารที่มากกระทบ สำหรับการระเหยที่เราพิจารณาว่าไม่มีการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซกันเองและไม่มีการชนกันระหว่างไอของโมเลกุลกับภาชนะบรรจุ เราจะได้ฟังก์ชันของการปลูกเป็นฟังก์ชัน Cosine ที่จะบอกถึงจำนวนที่สารที่ถูกระเหยไปตกกระทบกับฐานรองรับ

พิจารณาขนาดของช่องเปิดในแหล่งระเหยสารว่ามีขนาดเป็น dA , ดังแสดงในรูปที่ 2.43 ซึ่งจะเป็นช่องทางเดียวที่โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ในการระเหยสาร จากกฎของ Knudsen cosine law ของการระเหยสาร มวลฟลักซ์ของโมเลกุลที่ทำการระเหยที่ระยะทาง r จากแหล่งระเหยสารจะมีค่า คือ $\cos \theta / r^2$ เมื่อ θ คือ มุมระหว่างแกนปกติของ dA กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย สำหรับพื้นที่ dA จะเป็น Projected area กับเส้นปกติของฟลักซ์ของสารที่

ทำการระเหย โดยมีค่ามุมตันคือ $d\Omega = dA_s / r^2$ ถ้ากำหนดให้ ϕ คือ มุมที่เกิดจากเส้นปกติของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

dA_r กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย จะทำให้สามารถหาค่าอัตราส่วนของพื้นที่ที่ Projected ต่อพื้นที่ที่ได้รับคือ $d\alpha$ โดยจะมีค่าเป็น

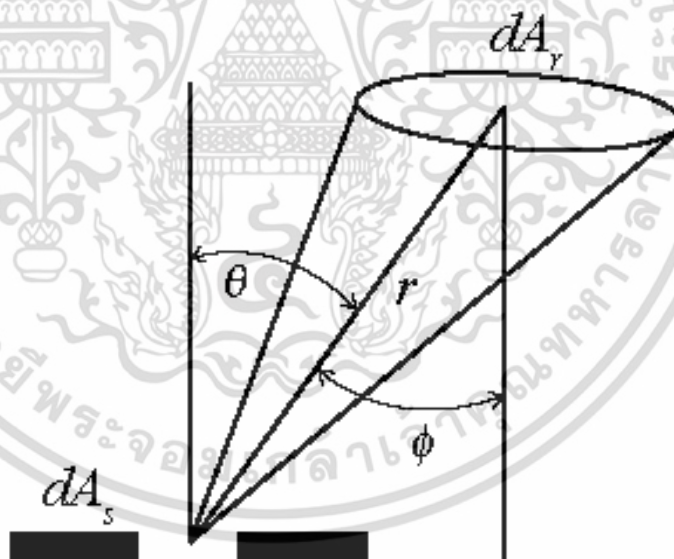
$$d\alpha = K \frac{\cos \theta \cos \phi}{r^2} dA_r \quad (2.24)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่ที่ขึ้นกับลักษณะของแหล่งระเหยสาร ตัวอย่างเช่นถ้าใช้แหล่งระเหยสารเป็นแบบ จุด (Point source) จะทำให้มีค่า K คือ $1/4\pi$ โดยในการระเหยไอที่ระเหยออกมาจะมีทิศทางทุก แนวตลอดค่ามุมตันที่ 4π สเตอเรเดียน แต่ในกรณีของแหล่งระเหยสารชนิดแผ่นหรือ Boat การ ระเหยสารจะมีค่า K คือ $1/\pi$ ดังนั้นในกระบวนการระเหยสาร ตัวแปรที่จะมีผลต่อการระเหยคือ ชนิดของวัสดุที่ต้องการจะระเหย ชนิดของแหล่งระเหยสาร และตำแหน่ง รวมไปถึงการวาง ฐานรองรับที่ต้องให้สารที่ระเหยแล้วไปตกกระทบบ [51]

มวลของสารที่ทำการระเหยที่ไปตกลงบนฐานรองรับจะมีค่า คือ

$$dG = G d\alpha \quad (2.25)$$

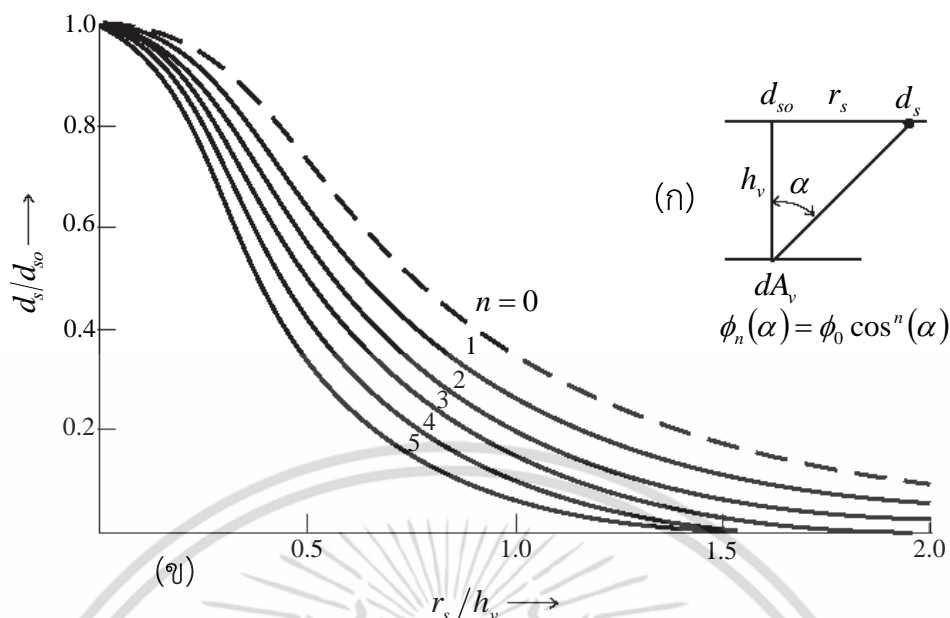
เมื่อ G คือมวลของฟลักซ์ของสารระเหยทั้งหมด



รูปที่ 2.43 ลักษณะของการระเหยสารและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ

ถ้าสมมติว่าพื้นที่ผิวของฐานรองรับ มีลักษณะเป็นแผ่นราบที่ขนานไปกับพื้นผิวของแหล่งระเหยสารที่ ระยะทาง h ดังแสดงในรูปที่ 2.44 (ก) จะได้ว่า $\phi = 1$ และ $K = 1/\pi$ และถ้าพื้นที่ที่ได้รับสารที่ ระเหยมาตกกระทบบ คือ d_s เมื่อทิศทางของเส้นปกติของแหล่งกำเนิดมาบรรจบกับพื้นที่ดังกล่าว จะ ทำให้เราสามารถหาค่าฟลักซ์ของมวลที่เป็นฟังก์ชันของแกน x ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.44 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม
(ข) ความหนาสัมพันธ์ d_s/d_{s0} บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดระเหยสาร

โดยถ้า $x=0$ ($\phi=1$) จะได้ว่า

$$dG = Gd\alpha \quad (2.26)$$

และที่ตำแหน่งใดตามแนวแกน x จะได้ว่า

$$dG = \frac{m \cos^2 \theta}{\pi r^2} dA_r = \frac{mh^2}{\pi(h^2 + x^2)} dA_r \quad (2.27)$$

ถ้าสมมติว่ามวลของฟลักซ์ของสารระเหยมีค่าสัมประสิทธิ์ Sticking เป็นหนึ่งแล้วจะทำให้ได้ว่า

$$dz = \frac{dG}{\rho dA_r} \quad (2.28)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของฟิล์ม และค่าความหนาของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงตามตำแหน่งในแนวแกน x จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.44 (ข) [51]

รูปทรงของการระเหยที่แตกต่างกัน จะทำให้ได้ฟลักซ์ของการระเหยที่แตกต่างกันด้วยและนอกจากนั้นแหล่งระเหยและฐานรองรับวางอยู่ในลักษณะที่เป็นวงจรร จะทำให้ค่าฟลักซ์ของการระเหยมีค่าที่ไม่ขึ้นกับมุมในการระเหย สำหรับในบางระบบอาจจะเกิดปัญหาเรื่องของความเรียบของฟิล์มบางที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจจะแก้ปัญหาได้ด้วยการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่สูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.8.2.3 การเคลื่อนของอะตอมที่ถูกดูดซับที่บริเวณผิวของฐานรองรับ

กระบวนการทางจลนศาสตร์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของฐานรองรับ เมื่อมีฟลักซ์ของสารระเหยมาตกกระทบ จะขึ้นอยู่กับอัตราที่เกิดการถ่ายเทมวลจากไอของสารระเหยไปยังฐานรองรับ ซึ่งกระบวนการถ่ายเทดังกล่าวจะกระทำโดยการแพร่ของอะตอมที่บริเวณพื้นผิวของฐานรองรับ โดยเราจะเรียกอะตอมที่แพร่ดังกล่าวว่า Adatom โดยการแพร่ดังกล่าวจะทำให้เกิดลักษณะของฟิล์มบางเกิดขึ้น

อะตอมที่ไปตกกระทบพื้นผิวของฐานรองรับจะถูกดูดซับด้วยฐานรองรับ ซึ่งค่าเวลาเฉลี่ยที่ Adatom จะไปตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับคือ τ_s ซึ่งจะมีค่าที่ขึ้นอยู่กับการดูดกลืนพลังงานอิสระ

$$\tau_s = \frac{1}{v_{s\perp}} \exp\left(\frac{\Delta G_{des}}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

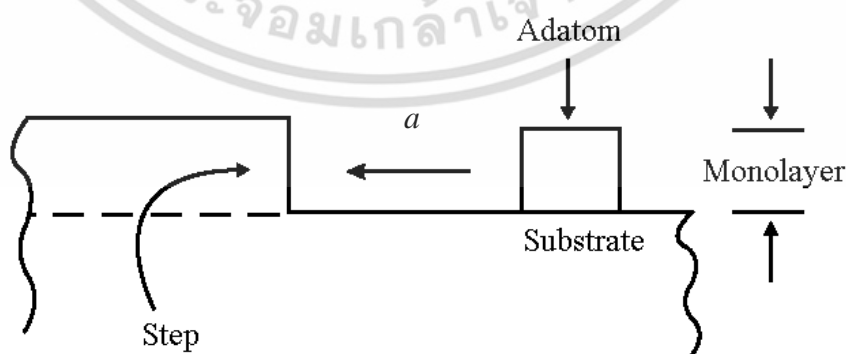
เมื่อ v_s คือความถี่ของการสั่นของ Adatom ที่ตั้งฉากกับพื้นผิว ซึ่งโดยปกติจะมีค่าในระดับ 10^{13} s^{-1} กระบวนการดูดกลืนอะตอมดังกล่าวจะเป็นกระบวนการ Exothermic โดยความร้อนจะถูกปลดปล่อยออกมาสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก ในระหว่างเวลา τ_s อะตอม Adatom จะเคลื่อนที่จากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่งโดยการแพร่ ความถี่ที่อะตอมเกิดการแพร่นั้นคือ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

$$v_{diff} = v_{s\parallel} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

เมื่อ $v_{s\parallel}$ คือความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัสกับพื้นผิวของฐานรองรับ ΔG_s คือ พลังงานกระตุ้นสำหรับการแพร่ที่พื้นผิว และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของพื้นผิว (Surface diffusion coefficient) คือ

$$D_s = a^2 v_{diff} = a^2 v_{s\parallel} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (2.31)$$

เมื่อ a คือ ระยะทางที่ใช้ในการเดินทางจากบริเวณใกล้เคียง ดังแสดงในรูปที่ 2.45 จาก[33]



รูปที่ 2.45 เมื่อ $v_{s\parallel}$ คือ ความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัส

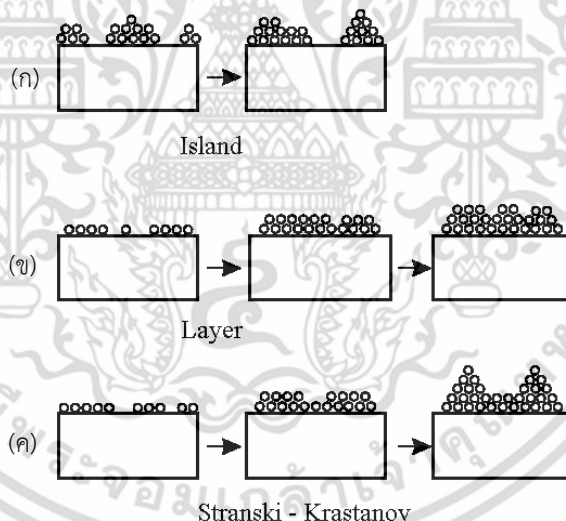
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.8.3 กลไกของการเกิดฟิล์มบาง

เดิมการศึกษากลไกการเกิดของฟิล์มบางนั้น สามารถทำได้โดยการศึกษาสมบัติทางแสงและการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ แต่ก็จะมีข้อจำกัดบางประการในการศึกษา แต่ในปี ค.ศ. 1927 ได้มีการคิดค้นเครื่องมือที่ใช้หลักการแทรกสอดของอิเล็กตรอน ที่ทำให้เราสามารถศึกษาลักษณะของพื้นผิว ซึ่งจากการทดลองและการคำนวณทางทฤษฎีในการปลูกฟิล์มบางแบบต่าง ๆ จะพบว่าจะสามารถแบ่งการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการปลูกฟิล์มบางได้เป็น 3 แบบ แสดงในรูปที่ 2.46 [56-57] คือ

1. แบบ Volmer-Weber
2. แบบ Frank-Van der Merwe
3. แบบ Stranski-Krastanov

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Volmer-Weber นั้นจะทำให้ได้ลักษณะของผลึกบนฐานรองรับแบบสามมิติ โดยที่บนฐานรองรับนั้นจะไม่มีการเกิดเฟสที่เกิดการกลั่นตัว (Condensed phase) ขึ้นเลย การนิวเคลียสของฟิล์มจะปรากฏในรูปของนิวเคลียสหลายตัวบนผิวของฐานรองรับ การเกิดลักษณะเช่นนี้จะเกิดจนกระทั่งมีการนิวเคลียสอื่น ๆ ของฟิล์มบางมาทับถมจนกลายเป็นฟิล์มบางที่มีความต่อเนื่องกันไป (Continuous film)



รูปที่ 2.46 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island
(ข) Frank-Van der Merwe หรือ Layer และ (ค) Stranski-Krastanov

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Frank และ Van der Merwe ในนิวเคลียสแบบนี้จะเริ่มเกิดขึ้นเกาะแบบโมนอเลเยอร์ (Monolayer island) ของสารที่ทำการปลูก โดยท้ายที่สุดชั้นโมนอเลเยอร์ดังกล่าวจะต่อเนื่องกันไปตลอด ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะทำให้ซ้ำกันไปแบบขั้นต่อขั้นไปเรื่อย ๆ โดยการปลูกฟิล์มแบบนี้ แรงอันตรกิริยาระหว่างฐานรองรับกับอะตอมในแต่ละชั้นจะมีค่าแรงมากกว่าแรงระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน การปลูกแบบขั้นต่อขั้นนี้อาจจะมีข้อจำกัดเนื่องจากแรงยึดหยุ่นระหว่างรอยต่อของแข็งกับของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการเรียนการสอนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Stransky และ Krastanov เป็นรูปแบบการปลูกฟิล์มที่รวมการปลูกฟิล์มแบบชั้นต่อชั้นและการปลูกฟิล์มแบบการเกิดนิวเคลียสไอเซนแบบสามมิติ ในการปลูกฟิล์มแบบนี้จะเกิดการนิวเคลียสไอเซนและการปลูกฟิล์มแบบชั้นต่อชั้นพร้อมกัน ดังนั้นจะทำให้มีจำนวนของโมโนเลเยอร์สามารถปลูกขึ้นมาได้ก่อนและตามด้วยการเกิดนิวเคลียสไอเซนต่อมา ซึ่งในการปลูกชนิดนี้จะต้องพิจารณาค่าการไม่เข้ากันของโครงผลึก (Lattice mismatch) ระหว่างฐานรองรับและฟิล์มที่ทำการปลูก นอกจากนั้นความสมดุลหรือการหมุนของผลึกก็เป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาด้วย

สำหรับเงื่อนไขที่สถานะสมดุล เมื่อโมเลกุลในเฟสก๊าซไปตกกระทบฐานรองรับเกิดเป็นฟิล์ม จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปปี้เป็นไปตามสมการคือ

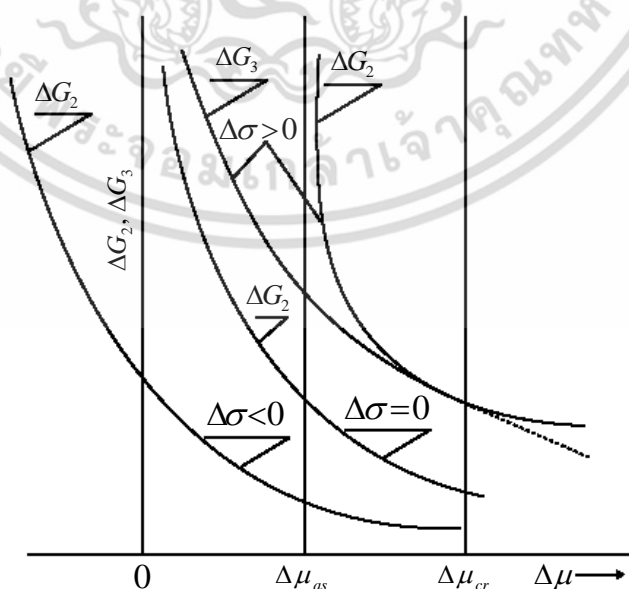
$$\Delta G = n\Delta\mu = nk_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.32)$$

เมื่อ p_0 คือความดันที่สถานะสมดุล

สำหรับอัตราส่วน $\zeta = p/p_0$ จะเรียกว่า Degree of supersaturation ถ้าพิจารณาพลังงานพื้นผิวเมื่อทำการปลูกฟิล์มลงบนฐานรองรับดังแสดงในรูปที่ 2.47 สามารถหาเงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มในแต่ละแบบได้เป็น

$$\text{layer growth:} \quad \gamma_s \geq \gamma_F + \gamma_{S/F} + Ck_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.33)$$

$$\text{island growth:} \quad \gamma_s \leq \gamma_F + \gamma_{S/F} + Ck_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.34)$$



รูปที่ 2.47 กราฟแสดงเงื่อนไขสมดุลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ส่วนตัวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่จะขึ้นตามการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งพบว่ารูปแบบการปลูกฟิล์มสามารถเปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการอิ่มตัวยิ่งยวดหรือ Supersaturation นั้น โดยการปลูกแบบขั้นต่อขั้นนั้นจะทำได้โดยการเพิ่มลักษณะ Supersaturation ให้มากขึ้น ในปี ค.ศ. 2003 Freund และ Suresh [56] ได้นำเสนอรายละเอียดการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับรูปแบบการปลูกฟิล์มทั้งสามแบบ โดยลักษณะของฟิล์มบางที่ปลูกในทางปฏิบัติ นั้นจะขึ้นกับลักษณะของตัวสารที่ปลูกเอง รวมทั้งอุณหภูมิของฐานรองรับและค่า Degree of supersaturation ของไอของสารระเหย [51]

2.3.8.4 การปลูกผลึกของของแข็ง

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

2.3.8.5 ทฤษฎีพื้นฐานของผลึกที่ใช้เป็นตัววัดความหนาของฟิล์มบาง

ผลึก (Crystal) เป็นสารประกอบชิลิกอนไดออกไซด์ มีรูปผลึกเป็นแบบ Hexagonal เมื่อนำไปใช้งานจะต้องตัดผลึกเป็นแผ่นบาง ๆ มีโลหะฉากอยู่ทั้งสองด้านเชื่อมต่อกันมายังขั้วต่อภายนอกทั้งสองขั้ว การทำงานของผลึกอาศัยคุณสมบัติพิเศษที่ว่า เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วต่อทั้งสอง สนามไฟฟ้าอันเนื่องมาจากแรงดันไฟฟ้านี้ จะทำให้เกิดแรงต่อประจุในโครงสร้างของผลึก ทำให้ผลึกมีการเปลี่ยนรูป ในทางตรงกันข้ามถ้ามีแรงกลทำให้ผลึกเปลี่ยนรูป จะทำให้ประจุมีการกระจายไม่สม่ำเสมอ ทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสอง

ในการใช้งานนั้น จะป้อนรูปคลื่นแรงดันไฟฟ้าที่ขั้วทั้งสองของผลึกซึ่งจะทำให้ผลึกนี้สั่น จึงเกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสองและต้านกับแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้ตัวมัน แต่จะมีความถี่ค่าหนึ่งของแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่ผลึก ไปทำให้ผลึกสั่นด้วยความถี่เท่ากัน ทำให้รูปคลื่นไฟฟ้าที่ได้มีแรงดันไฟฟ้าเสริมกันพอดี ความถี่จุดนี้เรียกว่า ความถี่เรโซแนนซ์ (Resonance frequency) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพื้นที่หน้าตัดและความหนาของผลึก [57-60]

โดยทั่วไปความถี่จากการสั่นของผลึกจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิ โดยสัมประสิทธิ์อุณหภูมิของความถี่ (Temperature coefficient of frequency: TCF) เกี่ยวข้องกับค่าความยืดหยุ่น และทิศทางการสั่น จากการทดลองตัดผลึกแบบ AT cut พบว่าค่า TCF ต่ำ มีผลทำให้ความถี่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเล็กน้อยในช่วง 30 ถึง -30 องศาเซลเซียส L.I. Maissel [57] ได้ทำการศึกษาโดยตัดผลึก

ควอทซ์ (Quartz crystal) ให้เป็นแผ่นบางๆ แล้วใส่สนามไฟฟ้าเข้าไป ผลึกจะออสซิลเลต (Oscillate) ด้วยความถี่เรโซแนนซ์ค่าหนึ่ง ซึ่งจะแปรผกผันกับความหนาของแผ่นผลึก d_q ตามสมการ

$$f = \frac{C_t}{2d_q} \quad (2.35)$$

เมื่อ f คือ ความถี่เรโซแนนซ์

C_t คือ การแพร่กระจายความเร็วของคลื่นยืดหยุ่นในทิศทางของความหนา

ซึ่ง

$$C_t = \sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \quad (2.36)$$

โดยที่ C คือ ค่าคงที่ของการยืดหยุ่นของ Shear

ρ_q คือ ความหนาแน่นของผลึก

จากสมการ (2.35) และ (2.36) จะได้

$$f = \frac{1}{2d_q} \sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \quad (2.37)$$

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

ดังนั้นค่าความถี่เรโซแนนซ์จะมีรูปสมการเป็น

$$f = \frac{N}{d_q} \quad (2.38)$$

ถ้ามีมวลมาเกาะบนผลึก Δm ความถี่ผลึกจะเปลี่ยนไปเป็น

$$\Delta f = -\frac{N}{d_q^2} (\Delta d_q) \quad (2.39)$$

จากความสัมพันธ์ $\rho = \frac{m}{V}$ และ $V = d_q \cdot A$ พบว่า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta d_q = \frac{\Delta m}{\rho_q \cdot A} \quad (2.40)$$

แทนค่า (2.38) และ (2.40) ลงในสมการ (2.37) จะได้

$$\Delta f = -\frac{Kf^2 \Delta m}{N\rho_q A} \quad (2.41)$$

โดยที่ K ขึ้นอยู่กับการกระจายของสารที่ระเหย โดยปกติมีค่าเท่ากับ 1

A เป็นพื้นที่ผิวทั้งหมดของแผ่นผลึก

ถ้ากำหนดค่า

$$C_f = \frac{f^2}{N \cdot \rho_q} = \frac{N}{\rho_q d_q^2} \quad (2.42)$$

โดยที่ C_f เรียกว่า ความไวของ Mass-determination ของผลึก

แทนค่าสมการ (2.42) ลงใน (2.41) จะได้

$$\Delta f = -\frac{KC_f \Delta m}{A} \quad (2.43)$$

สมการนี้บ่งบอกให้ทราบว่า Δf แปรตาม Δm เครื่องหมายลบหมายถึง ความถี่ลดลงเมื่อมวลเพิ่มขึ้น ซึ่งมวลที่เพิ่มขึ้นมากหรือน้อยขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้เผาสารให้ระเหยขึ้นไปเกาะบนผลึก

2.3.8.6 หลักการวัดความหนาฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัววัดความหนา

ความหนาของแผ่นฟิล์มพิจารณาได้จากอัตราการระเหย (Evaporation Rate) หรืออัตราการเกาะติดบนแผ่นรองรับ ซึ่งเป็นไปตามสมการของ เฮิร์ตซ์-ครูดเซน (Hertz-Krudsen equation)[52-55] ซึ่งใช้ทฤษฎีจลน์ของก๊าซ (Kinetic gas theory) มาอธิบาย โดยที่อัตราของจำนวนโมเลกุลที่เกาะติดพื้นผิวของแผ่นรองรับเป็นไปตามสมการที่ (2.44)

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty \cdot dt} = \frac{P^* - P}{\sqrt{2mkT}} \quad (2.44)$$

เมื่อ dN_∞ คือ จำนวนโมเลกุลที่ระเหยออกจากพื้นที่ผิว A_q ในช่วงเวลา dt

m คือ มวลของโมเลกุล

k คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant)

T คือ อุณหภูมิองศาเคลวิน

P คือ ความดัน

P^* คือ ความดันสมดุล (Equilibrium pressure)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ (2.44) นี้เป็นอัตราการเกาะติดในกรณีอุดมคติ แต่ในทางปฏิบัติการเกาะติดไม่ได้เกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของสารทุกตัว จะมีเพียงส่วนหนึ่งเท่านั้น ถ้าให้สัมประสิทธิ์ของจำนวนโมเลกุลของสารที่เกาะติดจริงต่อจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของสารที่ระเหยเป็น ∞_v จะได้สมการที่ (2.45) ดังนี้

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} = \frac{\infty_v}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot (P^*) \quad (2.45)$$

จากสมการที่ (2.45) ได้ประยุกต์ใช้ในการหาอัตราการกระทบของการระเหยสารจากจุดใด ๆ พบว่า ถ้า Γ เป็นค่าอัตราการระเหยของมวล จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\Gamma = m \left(\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} \right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot (P^*) \quad (2.46)$$

จากสมการที่ (2.46) สามารถเขียนใหม่เป็น

$$\Gamma = 5.834 \times 10^{-2} \left(\sqrt{\frac{m}{T}} \right) \cdot P^* \quad (2.47)$$

ถ้าให้ m_t เป็นมวลทั้งหมดในการระเหยสารจะพบว่า

$$m_t = \iint \Gamma dA_\infty dt \quad (2.48)$$

จากผลการทดลองพบว่า แหล่งกำเนิดในการระเหยสารของระบบสอดคล้องกับแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ (Small area source) ฉะนั้นการกระจายความหนาของฟิล์ม (Film thickness distribution) สามารถอาศัยสมมติฐานแหล่งกำเนิดดังกล่าวได้

พิจารณาการระเหยสารที่พื้นที่จุดระเหยเป็นจุดเล็ก ๆ จำนวนโมเลกุลที่ขึ้นไปเกาะบนแผ่นรองรับ จะเป็นไปตามกฎของ Cosine law of emission โดยที่การกระจายตัวของโมเลกุลเป็นแบบ Maxwellian speed distribution คือ

$$d^4 N(\varphi) = \left(\frac{N}{V} \right) c \phi(c^2) dc dA_\infty dt \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{4\pi} \right) \quad (2.49)$$

เมื่อ N คือ จำนวนโมเลกุล

V คือ ปริมาตรของแหล่งกำเนิด

c คือ ความเร็วของโมเลกุล

dA_∞ คือ พื้นที่เล็ก ๆ ของแหล่งกำเนิด

$\phi(c^2)$ คือ ฟังก์ชันการกระจายของความเร็วซึ่งขึ้นอยู่กับค่า c^2

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อินทิเกรตความเร็ว c ทั้งหมด จะได้ว่า

$$c\phi(c^2)dc = \bar{c} \quad (2.50)$$

และ

$$d^3N(\varphi) = \frac{1}{4} \frac{N^-}{V} cdA_\infty dt \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{\pi} \right) \quad (2.51)$$

มวลทั้งหมดของสารที่ใช้ในการระเหยเป็น m_t จากสมการที่ (2.48) และ (2.51) จะได้เป็น

$$dm(\varphi) = m_t \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{\pi} \right) \quad (2.52)$$

สมการที่ (2.52) พบว่าทิศทางที่ตั้งฉากกับพื้นผิวที่ปลดปล่อยสาร ค่า $\cos \varphi$ จะมีค่าสูงสุด ได้ค่า dm มากที่สุด แต่มวลของสารที่ระเหยเกาะติดบนแผ่นรองรับขึ้นอยู่กับตำแหน่งของพื้นผิวรองรับ (Receiving surface) ดังรูปที่ (2.45)

ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่เล็ก ๆ dA กับมุมตัน $d\omega$ ขึ้นอยู่กับระยะทางของแหล่งกำเนิด และมุมตกกระทบ θ จะเป็นไปตามสมการที่ (2.53)

$$dA = \frac{r^2 d\omega}{\cos \theta} \quad (2.53)$$

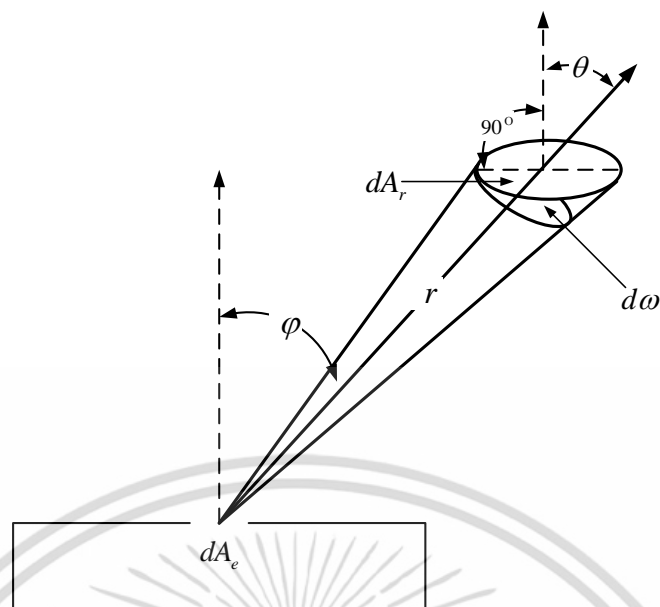
เพราะฉะนั้นมวลที่เกาะติดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ จะเป็นไปตามสมการที่ (2.54)

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m_t}{\pi r^2} \cos \varphi \cos \theta \quad (2.54)$$

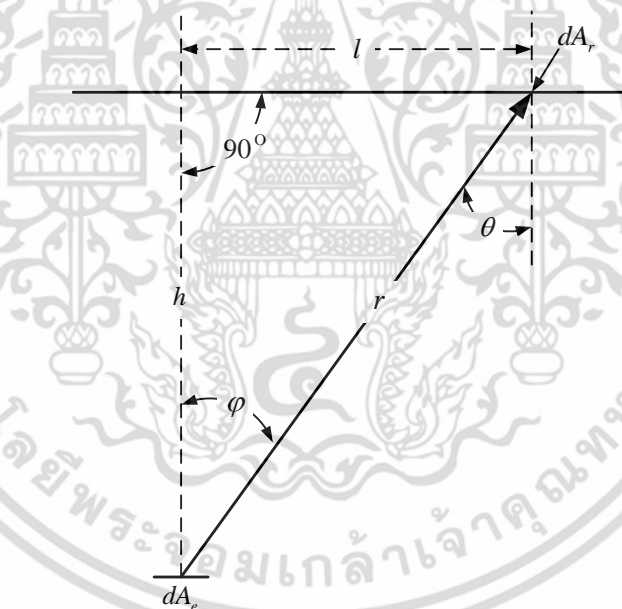
พิจารณารูปที่ 2.49 กำหนดให้ h เป็นระยะความสูงจากแหล่งกำเนิดถึงแผ่นรองรับ และให้ l เป็นระยะห่างจากจุดกึ่งกลางของแหล่งกำเนิดถึงพื้นที่เล็ก ๆ dA ที่มวลระเหยขึ้นไปเกาะติด ถ้าให้ความหนาแน่นของสารที่เกาะเป็นฟิล์มบางมีค่า ρ จะได้ว่า

$$t = \frac{1}{\rho} \left(\frac{dm}{dA} \right) \quad (2.55)$$

เมื่อ t เป็นความหนาของฟิล์มบาง



รูปที่ 2.48 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ



รูปที่ 2.49 แสดงการกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ l ต่าง ๆ

แทนค่า $\frac{dm}{dA}$ จากสมการที่ (2.54) ลงในสมการที่ (2.55) เมื่อ $\cos \theta = \cos \phi$ และ $r^2 = l^2 + h^2$ จะได้

$$t = \frac{m_i}{\pi \rho} \left(\frac{h^2}{(l^2 + h^2)^2} \right) \quad (2.56)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$m_t = \pi \left(\frac{\Delta f}{kA_q} \right) \frac{(l_1^2 + h_1^2)^2}{h_1^2} \quad (2.57)$$

แทนค่า m_t ในสมการ (2.57) ลงในสมการ (2.54) จะได้

$$t = \left(\frac{\Delta f}{\rho k A_q} \right) \frac{(l_1^2 + h_1^2)^2}{(l^2 + h^2)^2} \left(\frac{h^2}{h_1^2} \right) \quad (2.58)$$

สมการที่ (2.58) เป็นการวัดความหนาของฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัวตรวจวัด

2.4 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

2.4.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง

2.4.1.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี

เมื่อปี ค.ศ. 1928 นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย ชื่อ Sir Chantarasika Vakata Raman ได้ค้นพบปรากฏการณ์ที่เกิดการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของตัวกลางโปร่งใส (Transparent medium) ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเปลี่ยนเฟส ซึ่งเรียกว่า Raman scattering หรือ Raman effect ซึ่งการกระเจิงแสงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารและได้นำมาใช้ประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสาร ทำให้รามานได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ เมื่อปี ค.ศ. 1931 ลักษณะของรามานสเปกตรัมคล้าย ๆ กับอินฟราเรดสเปกตรัม แต่มีบางอย่างที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะสารตัวอย่างที่เป็นน้ำ จะไม่มีการรบกวน ถ้าใช้เทคนิคทางรามานสเปกโตรสโกปี ซึ่งอินฟราเรดสเปกตรัมได้จากการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ในขณะที่รามานสเปกตรัมได้จากการกระจัดกระจายของคลื่นแสงหลังจากการพุ่งชนโมเลกุลที่กำลังหมุนและสั่นสะเทือน โมเลกุลที่ไม่ดูดกลืนคลื่นแสงอินฟราเรด เช่น โมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอมเหมือนกัน (Homonuclear diatomic molecules) เช่น โมเลกุลของออกซิเจน (O_2), โมเลกุลของไฮโดรเจน (H_2) และโมเลกุลของไนโตรเจน (N_2) ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้จะไม่มี Permanent dipole moment จึงไม่สามารถเปล่งแสงแบบสั่นและหมุนได้ รวมถึงโหมดการสั่นของโมเลกุลจำพวก Polyatomic molecule ด้วย

การเกิด Raman scattering อาจอธิบายง่าย ๆ โดยใช้ quantum theory of radiation เมื่อพิจารณาการชนระหว่างคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียวกับโมเลกุลอาจชนได้ 2 แบบ คือ การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) เป็นการชนที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานคลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังจากการชนจะมีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า “การกระจัดกระจายแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering)” และการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เป็นการชนที่มีการสูญเสียพลังงาน มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งคลื่นแสงที่มีการกระจัดกระจาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

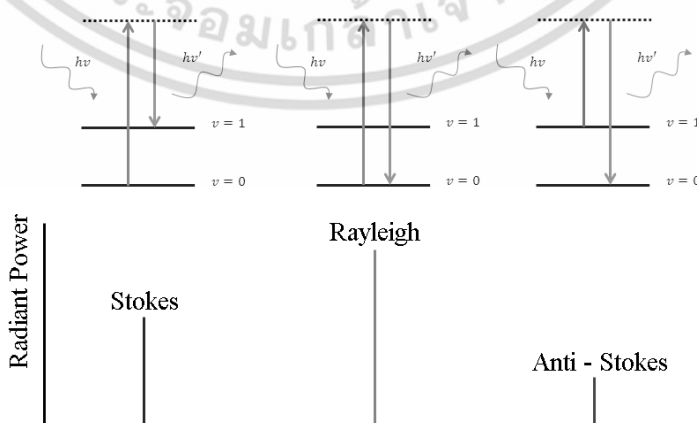
หลังการชนอาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า “การกระจัดกระจายแบบรามาน (Raman scattering)”

โดยคลื่นแสงที่กระจัดกระจายมีพลังงานสูงหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบนั้น เนื่องจากปฏิกิริยาร่วมระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล เส้นสเปกตรัมของพลังงานที่ได้ออกมานั้นจะเรียกชื่อต่างกันตามพลังงานที่ต่างกัน ดังนี้

- ถ้าโฟตอนให้พลังงานแก่มอเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถี่ลดลง และได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่คลื่นของแสงตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนี้ว่า “เส้นสโตกส์ (Stokes lines)”
- ถ้าโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลจะทำให้คลื่นแสงมีความถี่เพิ่มขึ้น จะได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นที่ตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนี้ว่า “เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-Stokes lines)”
- เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ของคลื่นแสงเท่ากับความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบเรียกเส้นสเปกตรัมนี้ว่า “เส้นเรย์ลี (Rayleigh lines)”

จากรูปที่ 2.50 จะเห็นว่าเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นจากสถานะพื้น (Ground state) ขึ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนที่สูงขึ้นไปอีกระดับหนึ่งด้วยคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียว และกลับมายังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนอีกระดับหนึ่ง (ระดับใดก็ได้ที่ไม่ใช่สถานะพื้น) จะได้เส้นสโตกส์ แต่ถ้ากลับมายังสถานะพื้นเหมือนเดิมจะได้เส้นเรย์ลี ส่วนเส้นแอนติสโตกส์ เกิดได้โดยตอนแรกโมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนระดับที่ 1 ก่อน ต่อจากนั้นถูกกระตุ้นต่อไปยังระดับที่สูงกว่าแล้วจึงกลับมายังสถานะพื้น

โดยทั่วไปความเข้มของคลื่นแสงที่กระจัดกระจายจะมีค่าประมาณ $10^{-3} - 10^{-5}$ เท่าของความเข้มของแสงที่ตกกระทบเท่านั้น และคลื่นแสงที่กระจัดกระจายนี้ส่วนใหญ่จะมีความถี่เท่ากับความถี่ของแสงที่ตกกระทบ ดังนั้นเราจะพบว่าเส้นเรย์ลี จะมีความเข้มสูงกว่าเส้นสโตกส์มาก และสโตกส์จะมีความเข้มมากกว่าเส้นแอนติสโตกส์มาก โดยเส้นแอนติสโตกส์ จะเกิดตรงตำแหน่งที่มีความถี่หรือจำนวนคลื่นค่าเดียวกันของเส้นสโตกส์ แต่ความเข้มของเส้นจะต่ำกว่ามาก ดังนั้นรามานสเปกตรัมโดยทั่วไปจะแสดงเฉพาะเส้นสโตกส์ ส่วน Exciting line ที่อยู่ตรงกลางสเปกตรัมแสดงถึงการกระจัดกระจายแบบเรย์ลี



รูปที่ 2.50 เส้นสเปกตรัมทางทฤษฎี Stokes, Anti-Stokes และ Rayleigh lines

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาพขั้วของโมเลกุล (Molecular Polarizability)

จากที่กล่าวข้างต้นว่า Polarizability นั้นเป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของอันตรกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในโมเลกุลที่ถูกกระทบโดยแสงที่เข้ามาตกกระทบบ้างง่ายเพียงใด รามานสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเป็นผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลง สภาพขั้วหรือค่า Polarizability ของโมเลกุลเมื่อถูกแสงตกกระทบบ โดยแสงที่เข้ามาตกกระทบบเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าแสดง ด้วยสมการได้ดังนี้

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (2.59)$$

และไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ของโมเลกุลมีค่าดังนี้

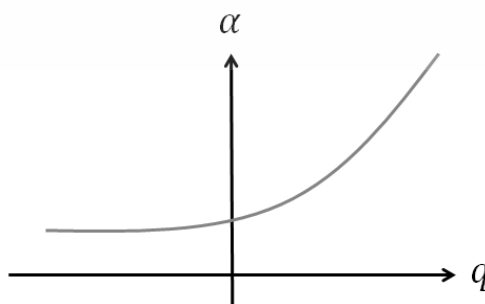
$$p = \mu_0 + \alpha E \quad (2.60)$$

โดยที่ μ_0 คือ Permanent dipole moment ขณะที่ αE คือ Induced dipole moment และค่า Polarizability ขึ้นอยู่กับรูปร่างของโมเลกุล

ถ้าในการสั่นของโมเลกุลมีพิกัดเป็น $q_n(t) = q_{n0} \cos(\omega_n t)$ โดยที่ $q_n(t)$ คือ แอมพลิจูดของการสั่น และ ω_n เป็นความถี่ของการสั่น ดังนั้นไดโพลโมเมนต์รวมกลายเป็น

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} E_0 \cos(\omega t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right) q_{n0} \cos(\omega_n t) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right) q_{n0} [\cos(\omega + \omega_n)t + \cos(\omega - \omega_n)t] \quad (2.61)$$

เทอมที่สองเป็นการกระจายแบบเรย์ลีในส่วนของเทอมที่สามเกี่ยวกับอินฟราเรดสเปกตรัมและ เทอมสุดท้ายเกี่ยวกับโหมดการสั่นของโมเลกุลโดยเฉพาะ ซึ่งเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า “Raman active mode” ถ้าโมเลกุลแอกทีฟกับรามานสเปกโตรสโกปี จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว ดังแสดง ในรูปที่ 2.51



รูปที่ 2.51 การเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว (Polarizability) เมื่อโมเลกุลเกิดการสั่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อแสงตกกระทบกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น พลังงานในการสั่นจะถูกแสดงออกมาในรูปของโฟนอน (Phonon) โดยโฟนอนไม่ทำอันตรกิริยากับแลตทิซโดยตรง แต่จะทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนก่อนที่เรียกว่า Electron-radiation ดังรูปที่ 2.52 ทำให้เกิด Electron hole pair จากนั้นมีการทำอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและแลตทิซที่เรียกว่า Electron-lattice interaction ทำให้เกิดโฟนอนขึ้นในกระบวนการนี้ ถ้าโฟนอนมี Wave vector เท่ากับ k (มีความถี่ ω) หลังจากนั้นเมื่อเกิดการกระจัดกระจายของแสง อิเล็กตรอนจะรวมกับโฮลอีกครั้งหนึ่งทำให้เกิด Electron-radiation มีความถี่เป็น ω' และจากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะได้

$$\omega_i = \omega' \pm \omega \quad (2.62)$$

$$k_i = k' \pm k \quad (2.63)$$



รูปที่ 2.52 First order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน

ถ้า ω' มีความถี่มากกว่า ω_i เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบแอนติสโตกส์ และถ้า ω' มีความถี่น้อยกว่า ω_i เรียกว่า การกระจัดกระจายแสงรามานแบบสโตกส์ โดยที่ ω เรียกว่า Raman shift

โดยปกติความเข้มของการกระจัดกระจายแสงจะวัดจากเส้นสโตกส์เสมอ เนื่องจากมีความเข้มที่สูงกว่าดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งมีค่า

$$I = C v_s^4 \left[\frac{n_p + 1}{v_p} \right] (e_\rho^i \alpha'_{\rho\sigma} e_\sigma^s)^2 \quad (2.64)$$

เมื่อ C คือ ค่าคงที่

v_s คือ Stokes-shift ของความถี่รามาน

v_p คือ ความถี่ในการสั่น

n_p คือ Occupation number ของสถานะเริ่มต้น

e_ρ^i คือ Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่ตกกระทบ

e_σ^s คือ Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่กระจัดกระจาย

$\alpha'_{\rho\sigma}$ คือ การเปลี่ยนแปลงค่า Polarizability ในระหว่างการสั่น

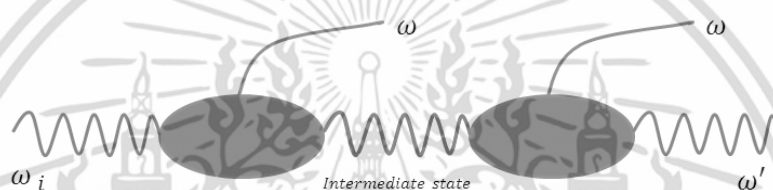
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\alpha'_{\rho\sigma} = \partial\alpha_{\rho\sigma} / \partial q \quad (2.65)$$

$\alpha'_{\rho\sigma}$ อาจจะเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Raman tensor หรือ Polarizability tensor

Second -order Raman Effect

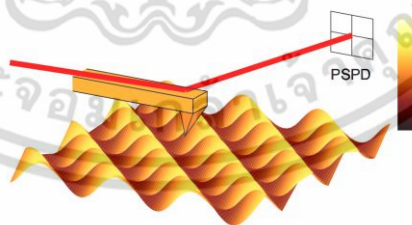
ในกรณีของ First order นั้นในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย Single phonon ก็ได้แต่ใน Second-order กระบวนการจะแตกต่างกันตรงที่ในกระบวนการสั่นจะเกิดหรือสูญเสีย Two phonon เส้นสเปกตรัมจะต่อเนื่องหรือเป็นเส้นก็ได้ โดยที่ Second-order เป็นกระบวนการที่แสงมีประสิทธิภาพพอที่จะทำให้เกิดโฟนอนขึ้นอีกครั้งหนึ่ง พลังงานอาจจะไม่อนุรักษ์ตรงกึ่งกลางระหว่างกระบวนการ ดังแสดงในรูปที่ 2.53 อย่างไรก็ตาม ผ่านจากกระบวนการนี้ไปจะเกิดโฟนอนอีกครั้งหนึ่งและเกิดการอนุรักษ์พลังงาน โดยส่วนใหญ่ในผลึกทั่ว ๆ ไป Second-order จะมีความเข้มที่มากกว่าเสมอ



รูปที่ 2.53 Second-order ของการกระเจิงแสงแบบรามาน

2.4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) ได้สร้างขึ้นในปี 1986 โดย Binnig, Quate และ Gerber ซึ่งใช้หัวโพรบปลายแหลมเคลื่อนที่กวาดไปทั่วทั้งผิวนำของชิ้นงาน

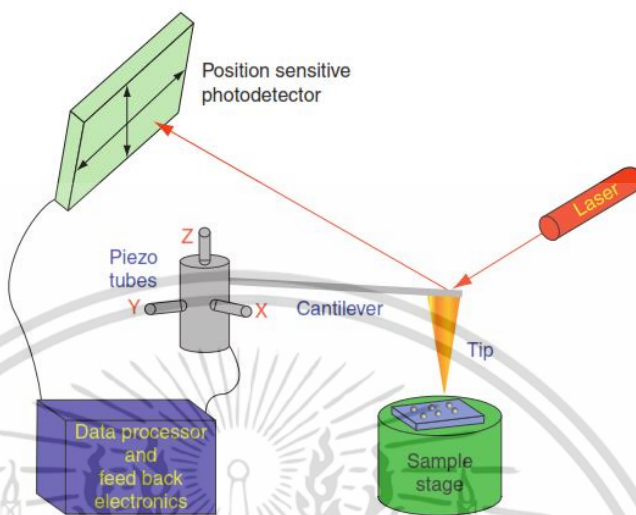


รูปที่ 2.54 ระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน

โดยที่โพรบก็คือเข็มปลายแหลมเล็กๆที่ติดอยู่บริเวณปลายของคาน (Cantilever) ที่สามารถโค้งงอได้ตามแรงที่เกิดขึ้นระหว่างปลายเข็มกับชิ้นงาน [61]

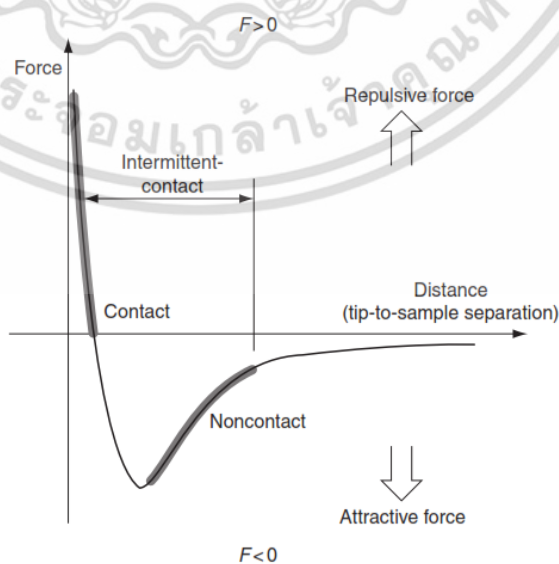
การเคลื่อนที่ของเข็มหรือชิ้นงานที่มีความแม่นยำสูงนั้นใช้อุปกรณ์ที่สร้างจากสารเซรามิก piezoelectric เป็นส่วนของการเคลื่อนที่ของฐานดูได้จากรูปที่ 2.54 [62-64] โดยการเคลื่อนที่ของวัสดุ piezoelectric นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงก็เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าที่เข้าไปกระตุ้น ซึ่งส่วนมากมีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะเป็นทรงกระบอก ตัวควบคุมการเคลื่อนที่สามารถควบคุมได้แม่นยำในระดับอังสตรอมในแนวแกน x, y และ z โดยที่แกน z คือแนวตั้งฉากกับชิ้นงาน โดยระบบการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมแสดงในรูปที่ 2.55



รูปที่ 2.55 ระบบการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

การทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม สามารถทำงานได้ในสองโหมดหลัก คือ การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับ และ การทำงานแบบไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ โดยการ ทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับนั้นจะกำหนดให้ปิเอโซเป็นตัวควบคุมการเคลื่อนที่ของชิ้นงาน (หรือ เข็ม) สามารถเคลื่อนที่ขึ้นและลงได้โดย รักษาระยะห่างระหว่างเข็มกับชิ้นงานมีค่าคงที่ส่งผลให้ แรงระหว่างเข็มกับชิ้นงานมีค่าคงที่ด้วย ซึ่งโหมดนี้เรียกว่า โหมดแรงคงที่ (Constant force) ทำให้ สามารถแสดงให้เห็นภาพลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่น่าเชื่อถือได้ [64]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
รูปที่ 2.56 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนการทำงานแบบที่สองไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ เป็นโหมดที่ควบคุมให้การเคลื่อนที่ในตำแหน่งแนวแกน z คงที่ และวัดการโค้งงอของคาน ซึ่งโหมดนี้มีประโยชน์สำหรับชิ้นงานที่มีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบมากที่ความละเอียดสูง การวัดเพื่อให้ได้ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมนั้น สามารถทำได้หลายวิธีด้วยการใช้อันตรกิริยาที่แตกที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับชิ้นงานต่าง แสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 2.56 ซึ่งอันตรกิริยาที่ใช้วัดโดยทั่วไปมีสามวิธี คือ โหมดสัมผัส (contact mode), โหมดสัมผัสแบบสั้น (tapping mode) และ โหมดไม่สัมผัส (non-contact mode)

โหมดสัมผัส คือ เป็นวิธีการวัดพื้นฐานที่ใช้กันทั่วไปของ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ซึ่งเข็มและชิ้นงานมีระยะใกล้กันมากขณะที่ลากเข็มผ่านชิ้นงาน โดยการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้น ใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่างโมเลกุลเกิดขึ้น บริเวณที่เกิดแรงผลักรวมคือบริเวณที่เส้นกราฟอยู่เหนือแกน x ปัญหาที่สำคัญของโหมดสัมผัส นั่นคือมีแรงซึ่งมีค่ามากเกิดในแนวตามพื้นผิวขณะที่ลากเข็มผ่านชิ้นงาน

โหมดสัมผัสแบบสั้นเป็นโหมดการทำงานพื้นฐานอีกชนิดหนึ่งที่ใช้กับกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ทั่วไป ขณะทำงานคานจะเกิดการสั่นด้วยความถี่ที่เหมาะสมและมีตำแหน่งอยู่เหนือพื้นผิวของชิ้นงาน ด้วยการสัมผัสพื้นผิวชิ้นแบบสั้นนี้ทำให้แรงเสียดทานมีค่าน้อยมาก แต่การสัมผัสระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นยังอยู่ในช่วงที่เกิดการผลักรวมเหมือนเดิม เนื่องจากว่าการสัมผัสระหว่างเข็มกับชิ้นงานเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาสั้นๆ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้แรงตามแนวพื้นผิวลดลงขณะที่เข็มลากผ่านพื้นผิวชิ้นงาน เมื่อชิ้นงานมีความอ่อนนุ่ม การวัดด้วยโหมดสัมผัสแบบสั้นจึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่าการวัดด้วยโหมดสัมผัส

โหมดไม่สัมผัส เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการสร้างภาพของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ได้ ซึ่งคานต้องอยู่เหนือพื้นผิวของชิ้นงานโดยที่ระยะห่างระหว่างเข็มกับชิ้นงานต้องไม่ห่างเกินกว่าขอบเขตของแรงผลักระหว่างโมเลกุล โหมดการทำงานนี้สร้างขึ้นได้ยากภายใต้สภาวะปกติ ซึ่งสามารถใช้วัดสิ่งเจือปนที่อยู่บนพื้นผิวได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของผิวหน้า

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

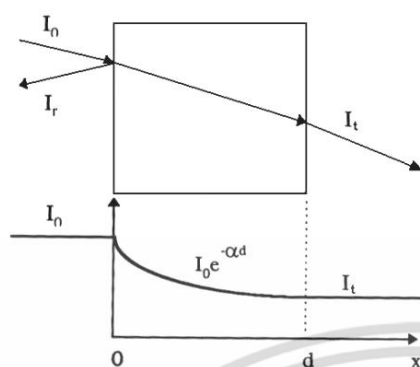
$$R_{rms} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_1^N (h_i - \bar{h})\right)^2} \quad (2.66)$$

เมื่อ N คือจำนวนจุด h_i คือค่าข้อมูลความสูงของแต่ละจุดและ \bar{h} คือค่าความสูงเฉลี่ย

2.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ด้วยระบบยูวี-วิสซีเบิล สเปกโตรสโกปี

การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสซีเบิล (UV-Vis) สเปกโตรสโกปี มาใช้ในการวิเคราะห์สารเริ่มเมื่อประมาณปี ค.ศ. 1930 ซึ่งนับเป็นสเปกโตรสโกปีแบบดูดซับชนิดแรก ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ในช่วงของยูวีอยู่ระหว่าง 190 -400 นาโนเมตร และขยายไปถึงช่วงของวิสซีเบิล (VIS) จะอยู่ระหว่าง 380-800 นาโนเมตร โดยหลักการการทะลุผ่านของแสงก็คือเมื่อแสงเดินทางไปตกกระทบเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุ แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิววัสดุและจะมีแสงบางส่วนเดินทางเข้าไปข้างในวัสดุ แสงบางส่วนดังกล่าวจะถูกดูดกลืนและจะมีบางส่วนที่ทะลุออกมา ดังรูปที่ 2.57



เมื่อ I_0 คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบผิววัสดุ

I_r คือ ความเข้มแสงที่สะท้อนจากผิววัสดุ

I_t คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านผิววัสดุ

รูปที่ 2.57 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง

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

สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.67)$$

โดยความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่ตัวกลาง

$$I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0 \quad (2.68)$$

และเมื่อแสงเดินทางเข้าไปในวัสดุแสงจะถูกดูดกลืน จากรูปจะเห็นว่าแสงจะมีค่าความเข้มแสงลดลงแบบเอกซ์โปเนนเชียลตามระยะทาง d

ในกรณีที่มีการสะท้อนที่ผิวด้านหลัง ความเข้มของแสงที่ทะลุผ่านออกด้านหลังของวัสดุ คือ

$$I_t = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.69)$$

สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.70)$$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{T}{(1 - R)^2} \right] \quad (2.71)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} (-\ln T) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.72)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์นั้น ระดับพลังงานในแต่ละช่วง มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงภายในของโมเลกุลที่มีสภาวะการเร้าต่างๆ กันของการวัด โดยที่ช่วงของรังสีแกมมา (γ -ray) และรังสีเอกซ์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการแตกของพันธะซึ่งนำไปสู่รายละเอียดของการวิเคราะห์โครงสร้างของสารได้ช่วงของ รังสีไกลอินฟราเรด (Far infrared) คาบเกี่ยวกับไมโครเวฟมีผลต่อการกระตุ้นให้เกิดการหมุนหรือการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

ระดับพลังงานในช่วงของอัลตราไวโอเล็ตจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนที่กระตุ้นให้เกิดสภาวะกระตุ้นสู่ระดับออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงขึ้น ซึ่งจะสามารถบอกลักษณะของโมเลกุล ของสารประกอบอินทรีย์ บางอย่างได้เช่น มีพันธะคู่ที่คอนจูเกต (Conjugated double bond) เนื่องจากผลจากการเคลื่อนที่ ย้ายของอิเล็กตรอน (Electron delocalization) เป็นผลให้ช่องว่างของระดับพลังงานระหว่าง HOMO และ LUMO ลดลง ซึ่งหมายถึงพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นอิเล็กตรอนก็จะน้อยลงด้วย การดูดซับพลังงานของโมเลกุลประเภทนี้จึงอยู่ที่ความถี่ต่ำลง

ในการดูดกลืนแสงช่วงยูวี ปริมาณแสงที่พอเหมาะทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอน (Electronic excitation) จากสภาวะพื้น (Ground state) ไปสู่สภาวะกระตุ้น (Excited state) กล่าวคืออิเล็กตรอนจากระดับที่มีพลังงานต่ำจะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงาน (ΔE) ระหว่างสภาวะกระตุ้นกับ สภาวะพื้น

ในการเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมา (σ -bond) จะใช้พลังงานสูงกว่า (ความยาวคลื่นสั้นกว่า) ในพันธะไพ (π -Bond) เนื่องจากช่วงพลังงานระหว่างออร์บิทัลที่ไม่ก่อพันธะ (Nonbonding) กับ ออร์บิทัลก่อพันธะ (Bonding) ของพันธะซิกมากว่าในพันธะพาย

โมเลกุลที่ดูดกลืนแสงยูวี ช่วงความยาวคลื่นต่ำประมาณ 150 นาโนเมตรลงมา จะประกอบด้วยพันธะซิกมา เนื่องจากเป็นพลังงานที่สามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาได้ แต่เนื่องจากช่วงของความยาวคลื่นที่ใช้มักอยู่ที่ประมาณ 200 -400 นาโนเมตร สำหรับยูวี และช่วง 200 -800 nm สำหรับยูวี-วีลิสเปิล ดังนั้นโมเลกุลส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับยูวีสเปกโตรโฟโตมิเตอร์มักจะมี สารประกอบที่มีพันธะพาย

ตารางที่ 2.8 ค่าของความยาวคลื่น, พลังงาน และชนิดของการกระตุ้น

Spectral Region	Wavelength Length(nm)	Energy Range(cm^{-1})	Energy Range(eV)	Type of Excitation
Vacuum-UV	10-180	1×10^6 -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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดได้เห็นไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

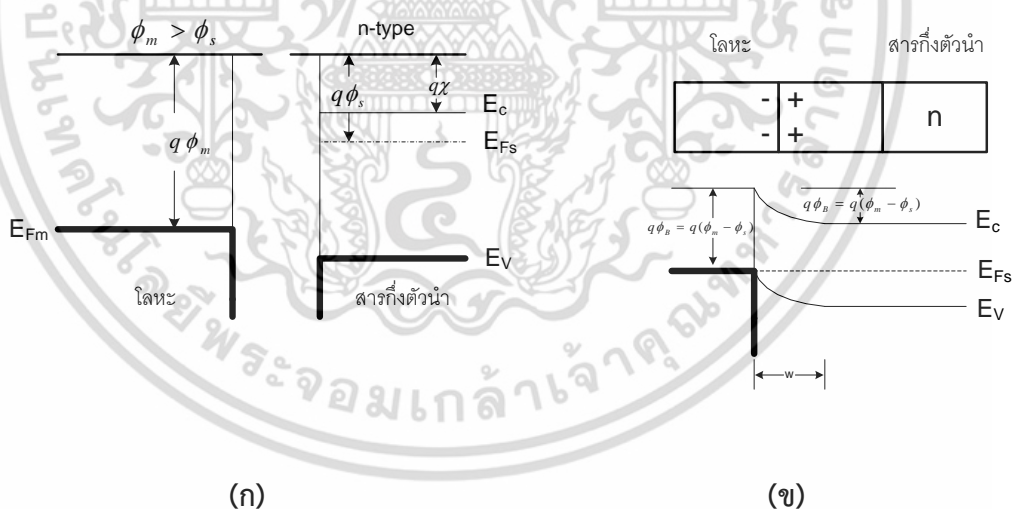
2.4.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

2.4.4.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ

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

2.4.4.2 รอยต่อแบบชอตต์กี

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



รูปที่ 2.58 รอยต่อแบบชอตต์กีซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ
ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า

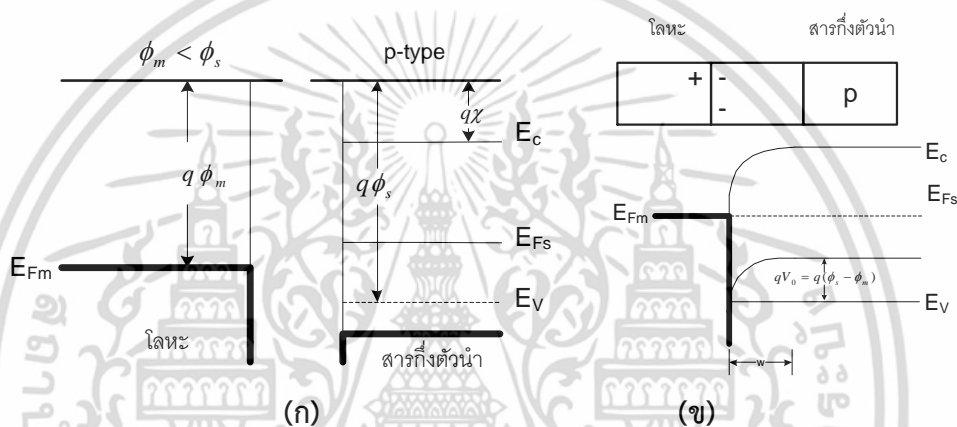
(ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน

(ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

เมื่อโลหะซึ่งมีฟังก์ชันงานเท่ากับ $q\phi_m$ ถูกนำมาสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำซึ่งมีฟังก์ชันงาน $q\phi_s$ การเคลื่อนย้ายประจุจะเกิดขึ้น จนกระทั่งระดับเฟอร์มิในสารทั้งสองเรียงตัวกันเป็นเส้นตรงที่สถานะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมดุล ดังรูปที่ 2.58 ตัวอย่างเช่น เมื่อ $\phi_m > \phi_s$ ในขณะเริ่มแรกระดับเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำจะอยู่สูงกว่าในโลหะ เพื่อให้ระดับเฟอร์มิทั้งสองอยู่ในแนวเดียวกัน ศักย์ไฟฟ้าสถิตในสารกึ่งตัวนำต้องถูกยกขึ้น ทำให้พลังงานอิเล็กตรอนลดลงเมื่อเทียบกับโลหะในสารกึ่งตัวนำแบบเอ็น (n-type) แสดงดังรูปที่ 2.58 จะเกิดย่านปลอดพาหะ W ขึ้นใกล้ๆกับรอยต่อ ประจุบวกซึ่งเกิดจากอ็อนแบบผู้ให้ภายใน W จะเท่ากับประจุลบภายในโลหะ สนามไฟฟ้าและการโค้งงอของแถบพลังงานภายใน W จะคล้ายๆ กับในรอยต่อพี-เอ็น (pn - junction)

ศักย์ไฟฟ้า V_0 บริเวณผิวสัมผัสที่สภาวะสมดุล จะมีค่าเท่ากับผลต่างของฟังก์ชันงานของโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะทำหน้าที่หยุดการแพร่ของอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ในสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ความสูงของกำแพงศักย์ ϕ_b ซึ่งกั้นการหนีอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังแถบ



รูปที่ 2.59 รอยต่อแบบชอตต์กีซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี สัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่า

(ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน

(ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

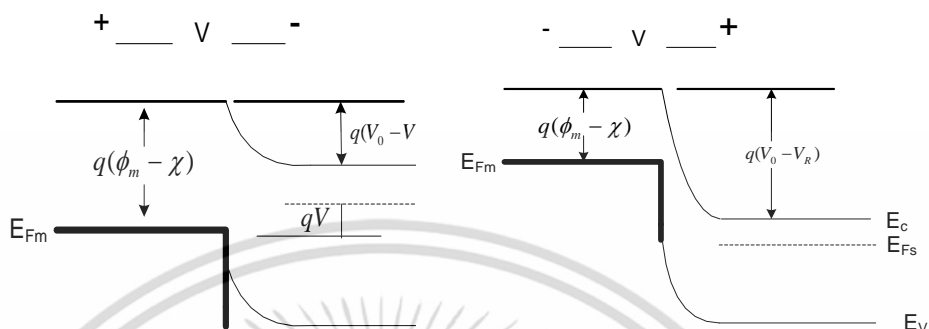
การนำในสารกึ่งตัวนำมีค่าเท่ากับ $\phi_m - \chi$ เมื่อ χ เรียกว่าอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี (Electron affinity) หมายถึงระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนใช้ในการย้ายอิเล็กตรอนจากบริเวณขอบล่างของแถบการนำไปยังระดับสุญญากาศ ค่า v_0 อาจถูกเพิ่มหรือลดได้โดยการไบอัสย้อนหรือไบอัสตาม

รอยต่อชอตต์กีแบบเรียร์บนสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ในรูปที่ 2.59 ซึ่งมี $f_m < f_s$ ในกรณีนี้เพื่อให้เกิดการเรียงตัวของระดับเฟอร์มิ จะต้องมีประจุบวกในด้านโลหะและประจุลบในด้านสารกึ่งตัวนำที่บริเวณรอยต่อ ประจุลบจะเกิดจากอ็อนแบบผู้รับในสารกึ่งตัวนำชนิดพี กำแพงศักย์ไฟฟ้า V_0 ที่ต้านทานการแพร่ซึมของโฮลจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะมีค่าเท่ากับ $f_s - f_m$ ค่า V_0 นี้จะลดลงหรือเพิ่มขึ้นก็ได้เนื่องจากการไบอัส

เมื่อไบอัสตรงถูกใช้กับผิวสัมผัสแบบชอตต์กีศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณผิวสัมผัสจะมีค่าลดลงจาก V_0 เป็น $V_0 - V$ ดังรูปที่ 2.59 ผลลัพธ์ก็คือ อิเล็กตรอนในแถบนำของสารกึ่งตัวนำสามารถแพร่ซึมข้ามย่านปลอดพาหะเข้าไปในโลหะได้ ซึ่งทำให้เกิดกระแสไบอัสตรง (จากโลหะสู่สารกึ่งตัวนำ) ข้ามรอยต่อ

ในทางตรงกันข้ามไบอัสกลับจะเพิ่มขนาดของกำแพงศักย์เป็น $V_0 + V_R$ และอิเล็กตรอนที่ข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะจะมีปริมาณน้อยจนละทิ้งไปได้

ในทั้งสองกรณีการไหลของอิเล็กตรอนข้ามโลหะไปสู่สารกึ่งตัวนำจะถูกต้านด้วยกำแพงศักย์มีค่าเท่ากับ $\phi_m - \chi$



รูปที่ 2.60 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตรง (ข) ไบอัสกลับ

ในกรณีรอยต่อแบบขอตต์กี ดังรูปที่ 2.60 การไบอัสตรงก็คือ การให้สารกึ่งตัวนำเป็นบวกเมื่อเทียบกับโลหะ กระแสไบอัสตามเพิ่มขึ้นเมื่อแรงดันที่ใส่เข้ามา ลดค่ากำแพงศักย์ลงเป็น $V_0 - V$ และโฮลจะไหลจากสารกึ่งตัวนำเข้าสู่โลหะ ส่วนแรงดันไบอัสกลับจะเพิ่มค่ากำแพงศักย์สำหรับการไหลของโฮลทำให้กระแสมีค่าน้อยมาก

ในทั้งสองกรณี รอยต่อแบบขอตต์กีไดโอดจะเรียงกระแสได้ เราจะสังเกตได้ว่าในแต่ละกรณี กระแสไบอัสตรงจะเกิดเนื่องจากการฉีดพาหะข้างมากข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะ การที่ไม่มีการฉีดพาหะข้างน้อยและการที่มีค่าหน่วงเวลาการเก็บ (Storage delay time) ต่ำ ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของขอตต์กี ไดโอดดังนั้นจึงมีคุณสมบัติที่ความถี่สูงและมีความเร็วในการสวิตซ์ที่ดี

2.4.4.3 รอยต่อโอห์มมิก

ในงานหลายประเภทต้องการผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำที่เป็นแบบโอห์มมิก นั่นคือมีลักษณะสมบัติของกระแสและแรงดันเป็นแบบเส้นตรงทั้งสองทิศทางของการไบอัส ตัวอย่างเช่น ในวงจรไอซีซึ่งมีทั้งย่านพีและเอ็น ต้องการเชื่อมวงจรเหล่านี้เข้าด้วยกัน ดังนั้นผิวสัมผัสเพื่อการเชื่อมต่อนี้ จึงต้องเป็นโอห์มมิกซึ่งมีความต้านทานน้อยที่สุด และไม่มีแนวโน้มที่จะเรียงกระแส

ผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำในอุดมคตินั้น จะเป็นโอห์มมิกได้ก็ต่อเมื่อประจุที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นเพื่อทำให้ระดับเฟอร์มีอยู่ในแนวเดียวกันเป็นผลมาจากพาหะข้างมากดังรูปที่ 2.61 กรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มี $\phi_m < \phi_s$ ดังรูปที่ 2.61(ก) การเรียงกระแสเป็นเส้นตรงของระดับเฟอร์มีที่สถานะสมดุลจะเกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะเป็นการทำให้พลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงขึ้น เมื่อเทียบกับโลหะที่สถานะสมดุลดังรูปที่ 2.61 (ข) กำแพงศักย์ที่กั้นการไหลของอิเล็กตรอนจะต่ำ ทำให้เกิดการไหลข้ามกำแพงศักย์ได้ง่าย แม้ว่าแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนเข้ามาจะมีค่าต่ำ ทำนองเดียวกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี $\phi_m > \phi_s$ รูปที่ 2.61 (ค) จะทำให้โฮลไหลข้ามรอยต่อได้ง่าย รอยต่อโอห์มมิกจะต่างกับรอยต่อแบบขอตต์กี คือจะไม่มีย่านปลอดพาหะ

โลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ) ซึ่งกระแสดังกล่าวจะเป็นสัดส่วนกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อ ที่รอยต่อทางด้านสารกึ่งตัวนำจะมีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากับ

$$\begin{aligned} n_s &= N_D \exp\left[\frac{-qV_{bi}}{kT}\right] = N_D \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_n)}{kT}\right] \\ &= N_C \exp\left[\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}\right] \end{aligned} \quad (2.73)$$

เมื่อ N_C คือความหนาแน่นสถานะ (Density of state) ในแถบนำ ที่สภาวะสมดุลจะได้

$$|J_{M \rightarrow S}| = |J_{S \rightarrow M}| \quad (2.74)$$

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

เมื่อมีการป้อนแรงดันไบอัสตรง (V_F) ค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อจะมีค่าลดลง และค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อจะเพิ่มขึ้นเป็น

$$\begin{aligned} n_s &\approx N_D \exp\left[\frac{-q(V_{bi} - V_F)}{kT}\right] \\ &= N_C \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_F)}{kT}\right] \end{aligned} \quad (2.75)$$

กระแสสุทธิภายใต้การป้อนแรงดันไบอัสตรงจะมีค่า

$$J = C N_C e^{-q\phi_{Bn}/kT} (e^{qV_F/kT} - 1) \quad (2.76)$$

กรณีป้อนแรงดันไบอัสกลับ ($-V_R$) ค่ากระแสสุทธิจะมีดังสมการที่ (2.36) แต่จะมีค่าแรงดันไบอัสเป็นลบ

สัมประสิทธิ์ CN_C จะมีค่าเท่ากับ A^*T^2 เมื่อ A^* เรียกว่า ค่าคงที่ประสิทธิผลริชาร์ดสัน (Effective Richardson Constant) มีหน่วยเป็น $A/K^2\text{-cm}^2$ และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) ค่า A^* จะขึ้นกับค่ามวลประสิทธิผลของสารกึ่งตัวนำ (A^* มีค่าเท่ากับ 110 และ 32 สำหรับสารกึ่งตัวนำซิลิกอนชนิดเอ็นและชนิดพีตามลำดับ) สำหรับสารกึ่งตัวนำแกลเลียมอาร์เซไนด์ชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีค่าเท่ากับ 8 และ 74 ตามลำดับ [65]) สมบัติของกระแส-แรงดันของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำภายใต้การเทอร์มิโอนิกอิมมิสชันจะมีค่า

$$J = J_S (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.77)$$

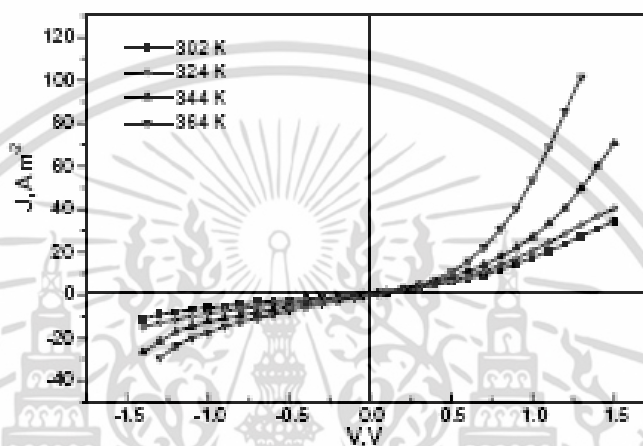
และ

$$J_S = A^*T^2 e^{-q\phi_{Bn}/kT} \quad (2.78)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ J_s คือค่าความหนาแน่นกระแสอิ่มตัว (Saturation current density) และแรงดันไบอัส มีค่าบวกสำหรับกรณีไบอัสตรง และมีค่าลบสำหรับกรณีไบอัสกลับ

สมการที่ (2.78) สอดคล้องกับที่ M.M. El-Nahass และคณะ [66] ได้ระเหยสาร ZnPc ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-ZnPc) ขึ้นไปเกาะบนฐานรองรับ ซิลิกอนชนิดพี (p-Si) ทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยอลูมิเนียม (Al) จากนั้นให้ความร้อนแก่ฐานรองรับจาก 302K จนถึง 364K นำแผ่นฟิล์มบาง ZnPc ไปป้อนแรงดันไบอัสตรงและไบอัสกลับ นำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่างกระแสกับแรงดันได้ดังรูป 2.62 [66]



รูปที่ 2.62 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่างๆ

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

ในการหาค่าของความต้านทานบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ R_s จากสมการที่ (2.76) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.79)$$

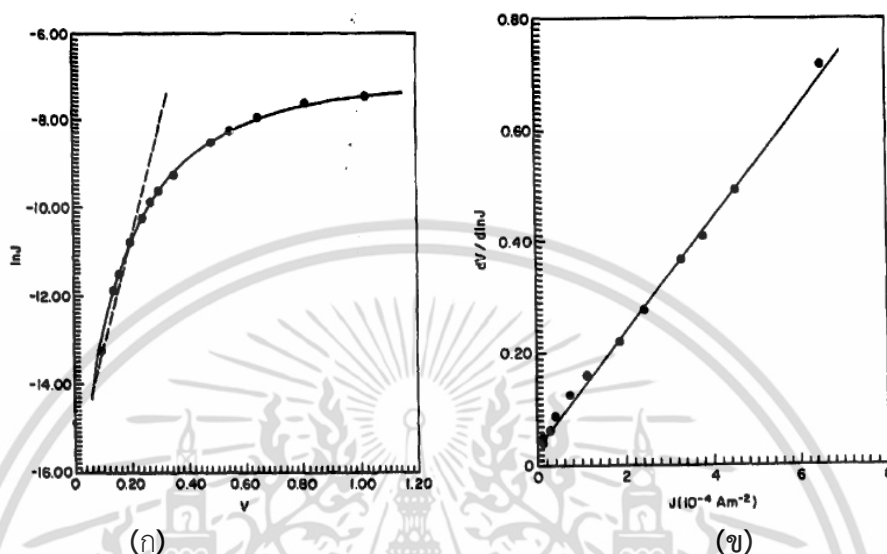
เมื่อแก้สมการให้อยู่ในรูปของ R_s สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{dV}{d(\ln J)} = JR_s + \frac{nkT}{q} \quad (2.80)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (2.78) สามารถนำมาหาค่า ϕ_b ซึ่งเป็นค่าของกำแพงศักย์ที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์ จะมีสมการเป็น

$$\phi_b(J - V) = \left(\frac{kT}{q} \ln \frac{A^* T^2}{J_s} \right) \quad (2.81)$$



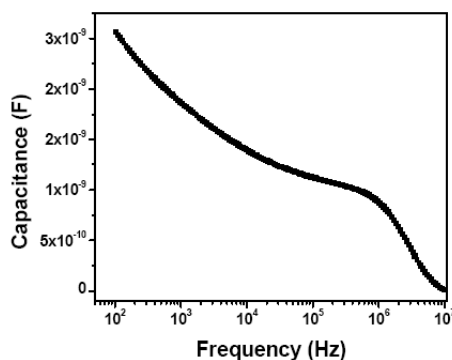
รูปที่ 2.63 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln J$ กับ V ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสกลับ
(ข) ความสัมพันธ์ระหว่าง $dV/d(\ln J)$ กับ J ของฟิล์มบาง CoPc เมื่อไบอัสตรง

สมการที่ (2.80) และ สมการที่ (2.81) สอดคล้องกับที่ T.G.Abdel-Malik และคณะ [67] ได้ทดลองปลูกสาร CoPc บนฐานรองรับที่เป็นอลูมิเนียม (Al) แล้วทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยทอง (Au) ซึ่งสามารถเขียนเป็นโครงสร้างแซนวิช (Sandwich structure) ได้เป็น Al/p-CoPc/Au นำตัวอย่างที่ได้ไปบดไบอัสตรงและไบอัสกลับ นำผลการวัดเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 2.63 โดยที่กราฟรูป 2.63 (ก) จะทราบค่า J_s นำไปสู่การหาค่ากำแพงศักย์ (ϕ_b) โดยใช้สมการที่ 2.81 ส่วนกราฟในรูปที่ 2.63 (ข) ได้กราฟเป็นเส้นตรง จึงหาค่าความชัน (Slope) และ ค่าของ y-intercept ทำให้เราหาค่า Ideality factor (n) และ Series resistance (R_s) ได้โดยใช้สมการที่ (2.80)

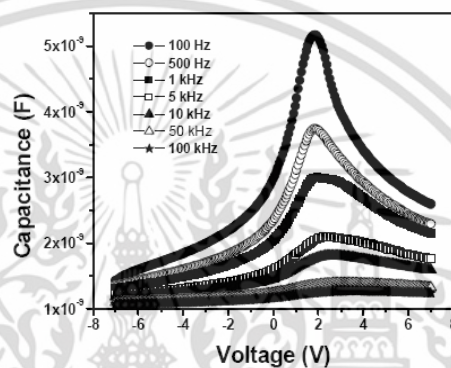
2.4.4.5 ค่าความจุของชั้นปลอดพาหะ

V. Sivaji Reddy และคณะ [69] ได้ปลูกสารเพนทาซีนความหนา 500 นาโนเมตร ลงบนฐานรองรับ ITO ด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นอลูมิเนียม (Al) นำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้ากับความถี่ ได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.64 จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เพนทาซีนขณะไม่มีการไบอัส ความจุไฟฟ้าของฟิล์มบางมีค่ามากขึ้นเมื่อลดค่าของความถี่ลง ต่อมาได้ทดลองหาความสัมพันธ์ ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่กับแรงดันทั้งไบอัสตรง และไบอัสกลับ ที่ความถี่ค่าหนึ่งๆ ได้กราฟเป็นดังรูปที่ 2.65 ซึ่งจะเห็นว่า การไบอัสตรงด้วยค่าแรงดันที่เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจากค่ามากที่สุดค่อยๆลดลง ในทางกลับกันถ้าลดแรงดันไบอัสกลับลงเรื่อยๆ ก็พบว่าความจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงจุดสูงสุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.64 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน



รูปที่ 2.65 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไบอัสตรงและไบอัสย้อนกลับ ในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป

M.M. El-Nahass และคณะ [66] ได้ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าเมื่อป้อนแรงดันไบอัสย้อนกลับให้กับฟิล์มบาง ZnPc โดยปลูกสารลงบน p-Si แล้วทำขั้วทอง กำหนดให้ฟิล์มบางอยู่ในที่มีด ผน อุดหนุมิห้อง ป้อนแรงดันโดยเพิ่มค่าแรงดันขึ้นทีละน้อย โดยกำหนดความถี่ของการวัดไว้ที่ 1MHz สามารถพูดได้ว่าช่วงเวลาตอบสนอง (Dielectric relaxation time: τ) ต่อซิลิกอนมีค่า 10^{-11} วินาที ส่วน ZnPc มีค่าเวลาตอบสนองที่ 10^{-6} วินาที ตั้งข้อสังเกตว่าการกระจายประจุพาหะ (Free carrier) ด้านซิลิกอนสามารถตอบสนองต่อความถี่ 1MHz ขณะที่ด้าน ZnPc ไม่ตอบสนอง ทำให้เกิดเป็นชั้นปลอดพาหะ ถ้าให้ค่าความจุไฟฟ้าของ ZnPc เป็น C_{geo} และความจุไฟฟ้าที่รอยต่อ (Junction) เป็น C_j โดยค่าประจุทั้งสองต่ออนุกรมกัน จึงหาความจุไฟฟ้ารวม (Total capacitance) ได้ดังนี้

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_j} + \frac{1}{C_{geo}} = \frac{1}{A} \left[\frac{W}{\epsilon_{Si}} + \frac{d}{\epsilon_{ZnPc}} \right] \quad (2.82)$$

กำหนดให้	W	คือ	ความกว้างของเขตปลอดพาหะ
	ϵ_{Si}	คือ	ค่าคงที่ได้ไอเลคตริกของฐานรองรับซิลิกอน
	ϵ_{ZnPc}	คือ	ค่าคงที่ได้ไอเลคตริกของสารตัวอย่าง
	A	คือ	พื้นที่สารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เขียนความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้าของรอยต่อกับแรงดันไบอัสกลับโดยอาศัยสมการ Schottky [68] จะได้เป็น

$$C_j^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V_j - kT/q)}{e\epsilon NA^2} \quad (2.83)$$

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

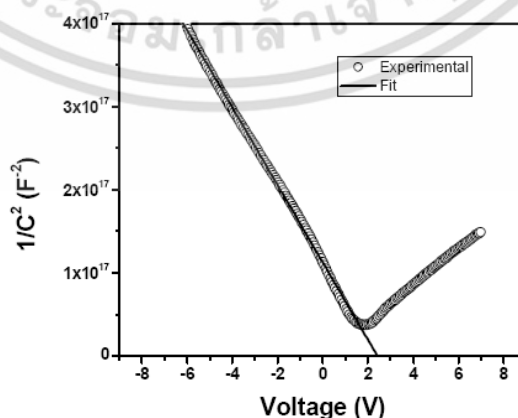
ถ้าให้ N_A เป็น Acceptor concentration , V_D เป็น Diffusion potential และ W คือความกว้างของชั้นปลอดพาหะ (Width of the depletion) พิจารณาที่ความถี่ต่ำๆ [65] จะได้

$$C = A \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_r N_A}{2(V_D - V)}} \quad (2.84)$$

จากสมการที่ (2.84) หาความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง เมื่อกำหนดช่วงการไบอัสแรงดันเป็น $V < V_D$ จะได้เป็น

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - V)}{A^2 q \epsilon_0 \epsilon_r N_A} \quad (2.85)$$

V.Sivaji Reddy และคณะ [69] ใช้ความถี่ต่ำๆ (100Hz) เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{C^2} - V$ ของฟิล์มบาง ITO/Pentacene/Al ได้ดังรูปที่ 2.66



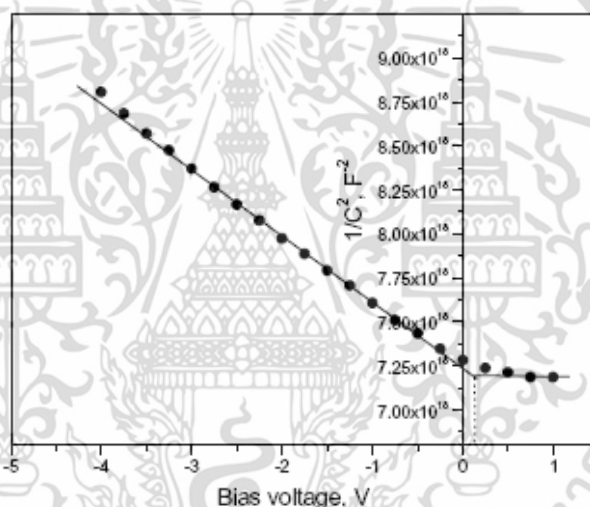
รูปที่ 2.66 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับของฟิล์มบางเพนทาซีน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำค่าความชันจากกราฟรูปที่ 2.66 แทนค่าในสมการที่ (2.43) สามารถหาค่า N_A ได้ $4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ซึ่งสอดคล้องกับที่ปรากฏในรายงานวิจัยต่างๆ นอกจากนั้นยังนำกราฟในรูปที่ 2.66 ไปหาค่า V_D ได้เท่ากับ 2.4 V และยังสามารถนำไปหาค่า W ได้โดยสมการที่ (2.86)

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(V_D - V)}{qN_A}} \quad (2.86)$$

จากสมการที่ 2.46 คณะผู้วิจัย [71] ทำการหาค่าได้ W ได้เท่ากับ 45 nm ในขณะที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์

ในการหาค่า Built-in potential (V_{bi}) หาได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 2.67 โดยการลากเส้นกราฟตัดแกน Y ไปบรรจบกับเส้นที่ลากผ่านจุดที่ขนานกับแกน X ซึ่งค่าที่อ่านจากกราฟรูปที่ 2.67 มีค่าเป็น 0.15 eV [70]



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

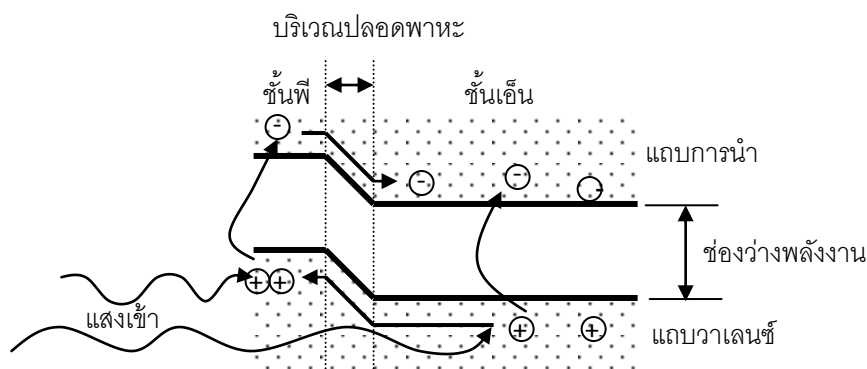
2.4.5 การวัดโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโตรสโกปี

โฟโตเคอร์เรนต์สเปกโตรสโกปี (Photocurrent Spectroscopy) [72] เป็นวิธีการหนึ่ง ที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นการวัดกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ รูปที่ 2.68 แสดงกลไกของขบวนการโฟโตเคอร์เรนต์

จากรูปที่ 2.68 เมื่อแสงตกกระทบบนสารกึ่งตัวนำ คู่อิเล็กตรอน-โฮลจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า และเมื่อป้อนสนามไฟฟ้า จะส่งผลให้อิเล็กตรอน และโฮลต่างเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้าม เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น ในการวิเคราะห์กระแสโฟโตเคอร์เรนต์ที่เกิดขึ้นจะเริ่มต้นจากอัตราการ Recombination (R) ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$R = \frac{\Delta n}{t} \quad (2.87)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.68 โฟโตไดโอดในสารกึ่งตัวนำ

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

$$\sigma_0 = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (2.88)$$

เมื่อ n_0 และ p_0 คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและโฮลขณะที่ยังไม่ได้รับแสง และ μ_n และ μ_p คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ และถ้ามีแสงตกกระทบ ความหนาแน่นของพาหะส่วนเกินจะเท่ากันนั่นคือ $\Delta n = \Delta p$ และสมการที่ (2.48) จะเปลี่ยนเป็น

$$\sigma = q[\mu_n (n_0 + \Delta n) + \mu_p (p_0 + \Delta p)] \quad (2.89)$$

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

$$\Delta\sigma = q\Delta p(\mu_n + \mu_p) \quad (2.90)$$

ความหนาแน่นกระแสจะกำหนดโดย

$$J = J_d + J_L = (\sigma_0 + \Delta\sigma)F_{el} \quad (2.91)$$

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

$$I_{ph} = J_L A$$

$$I_{ph} = q\Delta p(\mu_n + \mu_p)AF_{el} \quad (2.92)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$t_{tr} = \frac{L}{\mu_n F_{el}} \quad (2.93)$$

เมื่อ L คือ ความหนาของชั้น แทนสมการที่ (2.92) ลงในสมการที่ (2.93) กระแสโฟโตเคอร์เรนท์จะเป็น

$$I_{ph} = qG \left(\frac{\tau}{t_{tr}} \right) \left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_n} \right) AL \quad (2.94)$$

2.4.6 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

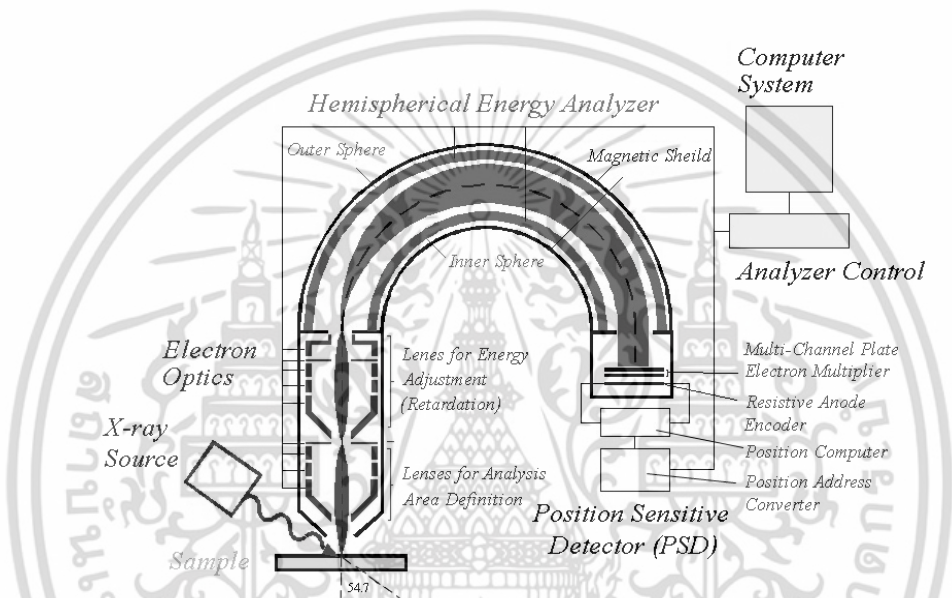
เอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่ให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ หลายๆด้าน ทั้งชนิด จำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอมเป็นต้น รวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปเมื่อได้รับพลังงานความร้อน



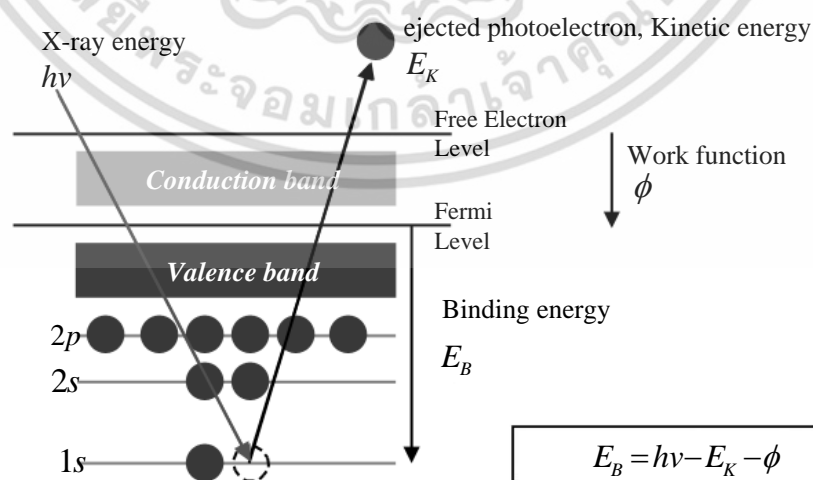
รูปที่ 2.69 โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

สารเคมี ลำอออน พลาสมา หรือรังสียูวี เป็นต้น ซึ่งเทคนิค XPS นี้สามารถใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม เซมิคอนดักเตอร์ พอลิเมอร์ แก้ว เซรามิก สี สารเคลือบ กระดาษ หมึก ไม้ เครื่องสำอาง ฟัน กระดุก ฯลฯ จึงมีอุตสาหกรรมหลายประเภทที่ต้องอาศัยเครื่อง XPS เช่น อุตสาหกรรมรถยนต์ แบตเตอรี่ สารเคมี คอมพิวเตอร์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องสำอาง ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ สิ่งทอ อาหาร แก้ว กาว น้ำมันหล่อลื่น หลอดไฟฟ้า บรรจุภัณฑ์ กระดาษ ไม้ พอลิเมอร์ พลาสติก สิ่งพิมพ์ โลหะ ฯลฯ รูปที่ 2.69 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ และ รูปที่ 2.70 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS โดยเริ่มจากการยิงรังสีเอกซ์ไปยังวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งรังสีเอกซ์นี้จะทราบค่าพลังงานที่แน่นอน เพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอกซ์ที่พลังงาน 1,486.6 eV แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1,253.6 eV รังสีเอกซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในประเภทที่เรียกว่า Soft X-ray โฟตอนมีพลังงานในย่าน 200-2,000 eV ส่วนรังสีเอกซ์ที่ใช้กันในโรงพยาบาลต่าง ๆ เรียกว่า Hard X-ray ซึ่งมีพลังงาน 10,000 eV ผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะหนักจำพวกทังสเตน ดังนั้นรังสีเอกซ์จึงมีพลังงานสูง ไม่เหมาะในการนำมาใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.70 การทำงานของเครื่อง XPS



รูปที่ 2.71 โฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รังสีเอกซ์เรียก ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ใกล้นิวเคลียส (Core level) หลุดเป็นอิเล็กตรอนอิสระเรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 2.71 ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการดังนี้

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.95)$$

โดยที่ E_K = พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน

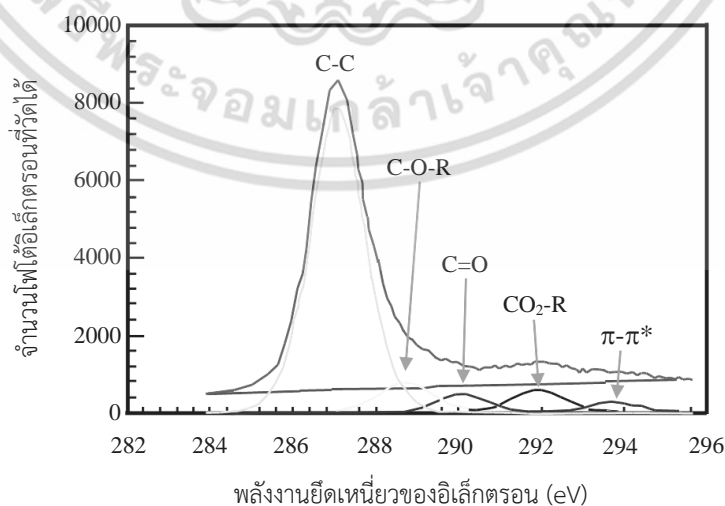
$h\nu$ = พลังงานของรังสีเอกซ์

E_B = พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร

ϕ = ค่า Work function



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.72 (ก) ตำแหน่งยอดต่าง ๆ ของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของโพลีเอทิลีน

จากรูปที่ 2.70 โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็ก ๆ บริเวณทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอน ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้าความยาวประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนานรูปครึ่งวงกลมต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตรจนถึงแผงหัววัด วิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้ สามารถอ่านค่าพลังงานค่าน้อยๆที่มากกระทบหัววัดและสามารถจำแนกค่าของพลังงานที่เกิดขึ้นได้ ค่าพลังงานอยู่ในช่วง 0.25-0.5 eV ดังนั้นจากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ และพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ทราบค่าแน่นอน รวมทั้งพิจารณาจากสมการที่ (2.55) ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุใด รวมถึงข้อมูลอื่น ๆ โดยใช้ฐานข้อมูลของทุกธาตุที่มีผู้ทำการศึกษาไว้ก่อนแล้ว นำมาช่วยในการวิเคราะห์ ดังรูปที่ 2.72 (ก)

รูปที่ 2.72 (ก) เป็นตัวอย่างการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ โดยตำแหน่งยอด (Peak) ต่าง ๆ ในสเปกตรัม XPS เกิดจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัว จัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดงดังนี้ $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 3d^{10}, 4S^1$ โดยมีค่าของพลังงานยึดเหนี่ยว ดังตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่าง ๆ ในอะตอมทองแดง

ชื่อวงโคจรต่าง ๆ ในอะตอมทองแดง	พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร (eV)
ระดับ K	$1s_{1/2}$ 8981
	$2s_{1/2}$ 1099
ระดับ L	$2p_{1/2}$ 953
	$2p_{3/2}$ 933
	$3s_{1/2}$ 122
ระดับ M	$3p_{1/2}$ 77
	$3p_{3/2}$ 75

รูปที่ 2.72 (ก) จะพบว่ามียอดของโอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) ปะปนอยู่ด้วย โอเจอิเล็กตรอนจะเกิดจากอะตอมเช่นเดียวกับโฟโตอิเล็กตรอน แต่ที่แตกต่างกันคือกลไกการถือกำเนิด ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Auger effect เพื่อเป็นเกียรติแก่นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสที่ชื่อว่า Pierre Auger ที่ค้นพบปรากฏการณ์นี้ในปีค.ศ.1923 โดยได้รับการพัฒนาไปเป็นเทคนิควิเคราะห์ผิววัสดุเรียกว่า Auger Electron Spectroscopy (AES) ซึ่งเทคนิค XPS และ AES มีความคล้ายคลึงกันมาก ปัจจุบันจึงสามารถหาได้ในเครื่องเดียวกัน โดยเพิ่มอุปกรณ์เฉพาะอีกบางอย่าง เช่น เทคนิค XPS ใช้รังสีเอกซ์เป็นตัวกระตุ้น แต่เทคนิค AES นิยมใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นตัวกระตุ้น

อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมหนึ่งมีพันธะกับอะตอมแปลกปลอมชนิดอื่น ตำแหน่งและลักษณะของยอดในสเปกตรัม XPS จะเปลี่ยนไปจากเดิม อาจกล่าวได้ว่าเพราะสภาวะแวดล้อมของอะตอมดังกล่าวเปลี่ยนไป เมื่อวิเคราะห์อย่างละเอียดจะทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลหรือชนิดพันธะทางเคมีใหม่ได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.72 (ข) ซึ่งเป็นสเปกตรัม XPS ของโพลิสไตรีน (C_8H_8)_n ที่ถูกกระตุ้นมาก่อนด้วยพลาสมาของก๊าซออกซิเจน โพลิสไตรีนก่อนการกระตุ้นด้วยพลาสมาดังกล่าวนี้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนเพียงสองชนิดเท่านั้น แต่หลังจากการกระตุ้นด้วยพลาสมา พบว่าสารประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไป โดยสามารถพิจารณาได้จากยอด C 1s ซึ่งพบว่ามีลักษณะเปลี่ยนไป เนื่องจากมีพันธะเคมีระหว่างคาร์บอนกับอะตอมอื่นๆเกิดขึ้นหลายแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.72 (ข) เทคนิค XPS ไม่เหมาะที่จะใช้วิเคราะห์วัสดุที่ระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร เพราะไอเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจลน์ในระหว่างทางมากเกินไปที่จะหลุดออกมาจากผิวของวัสดุได้ ถ้าต้องการวิเคราะห์ที่ระดับลึกกว่านี้ คือสนใจข้อมูลเชิงลึกด้วย (Depth profiling) จำเป็นต้องใช้วิธีลอกผิวออกเป็นชั้น ๆ ด้วยลำไอออนอาร์กอน เรียกว่าเทคนิค Ion sputtering



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

การศึกษาดุษฎี หลักการและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องสำหรับการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ พทาโลไซยาไนด์ ได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 2 สำหรับบทนี้เกี่ยวข้องกับขั้นตอนการดำเนินการวิจัย โดยกล่าวถึงการเตรียมฟิล์มบาง และขั้นตอนการวัดสมบัติต่าง ๆ เพื่อนำผลไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ในบทต่อไป โดยแนวทางการดำเนินการวิจัยสามารถแสดงรายละเอียดด้วยแผนภาพขั้นตอน ดังรูปที่ 3.1 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้



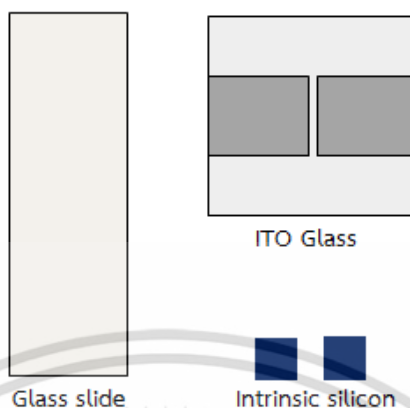
รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1 การเตรียมฐานรองรับ (การตัดและการกัด)

จากกรอบแนวความคิดของการวิจัยได้กำหนดวัสดุและระบบการปลูกฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขต่างๆ อย่างชัดเจน ดังนั้นในขั้นตอนนี้จึงเริ่มด้วยการเตรียมฐานรองรับ โดยในงานวิจัยนี้ใช้ฐานรองรับแตกต่างกัน ได้แก่ กระจก (Glass slide) ขนาด 76x26 มิลลิเมตร กระจกไอทีโอ (ITO Glass) และแผ่นซิลิกอนบริสุทธิ์ (Intrinsic silicon) ขนาด 5 x 5 มิลลิเมตร โดยกระจกไอทีโอ เป็นกระจกที่มีการเคลือบฟิล์มบางชั้นโปร่งใสอินเดียมทินออกไซด์ ซึ่งตัดตามขนาดที่กำหนด (ขนาด 25 x 25 มิลลิเมตร)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และสร้างแบบลวดลายด้วยหน้ากากที่กำหนดและนำมากัดด้วยกรด ดังรูปที่ 3.2 เพื่อให้ได้แบบตามต้องการ



รูปที่ 3.2 ฐานรองรับสามชนิดที่ใช้ในการวิจัย

3.2 การทำความสะอาดฐานรองรับ

การทำความสะอาดฐานรองรับเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญ ซึ่งฐานรองรับ (substrate) ที่มีความสะอาดทำให้เนื้อฟิล์มเกาะยึดบนฐานรองรับได้ดี โดยการทำทำความสะอาดฐานรองรับเพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรก เช่นฝุ่นหรือคราบไขมันที่ติดค้างก่อนนำไปปลูกฟิล์มบาง ดังนั้นทุกฐานรองรับใช้กระบวนการทำความสะอาดที่เรียกว่ากระบวนการแอลกอฮอล์ (Alcohol process) โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุในเครื่องล้างอัลตราโซนิก (Ultrasonic Cleaner) โดยเครื่องล้างอัลตราโซนิก ดังรูปที่ 3.3 เป็นเวลา 15 นาที
2. ล้างด้วยอะซิโตน (Acetone: CH_3COCH_3) ในเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที
3. ล้างด้วยเมทานอล (Methanol: CH_3OH) ในเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที
4. ล้างด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanol: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) ในเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที
5. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

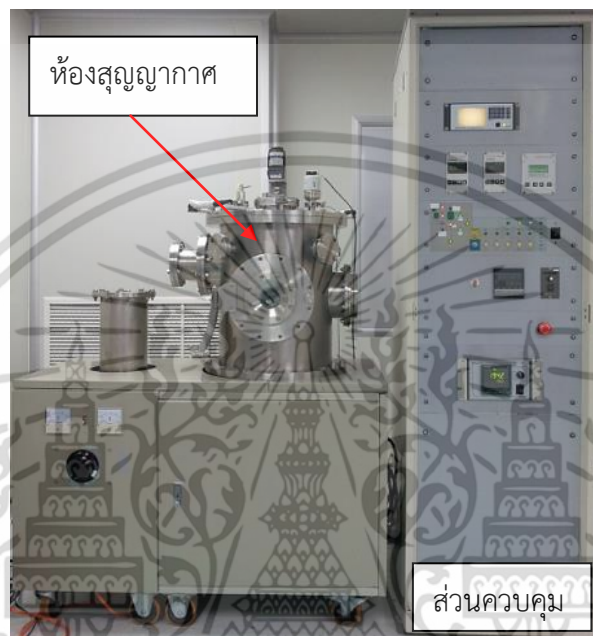


รูปที่ 3.3 เครื่องล้างอัลตราโซนิก

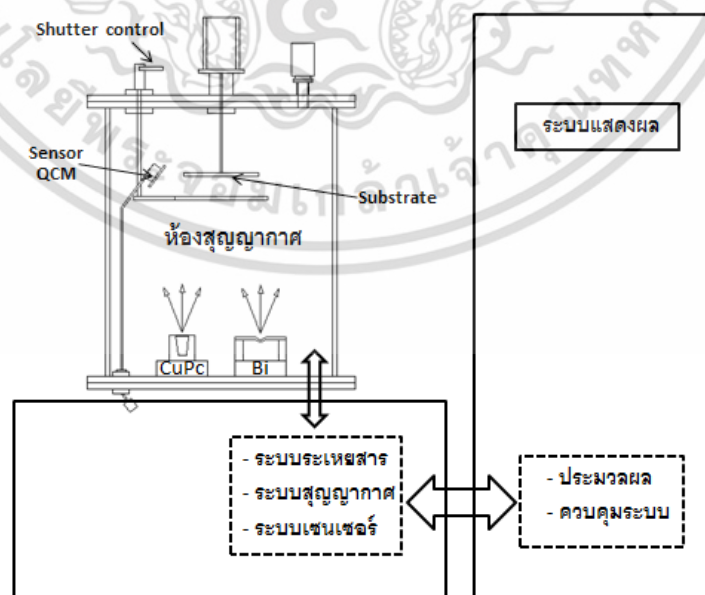
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การปลูกฟิล์มบางด้วยระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง

การปลูกฟิล์มบางในการวิจัยครั้งนี้ใช้ระบบระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่งในห้องสะอาด (Clean room) ระดับคลาส (Class) 10000 ตามมาตรฐานสากล ISO 14644-1, 1999 ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่ง



รูปที่ 3.5 ระบบปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย

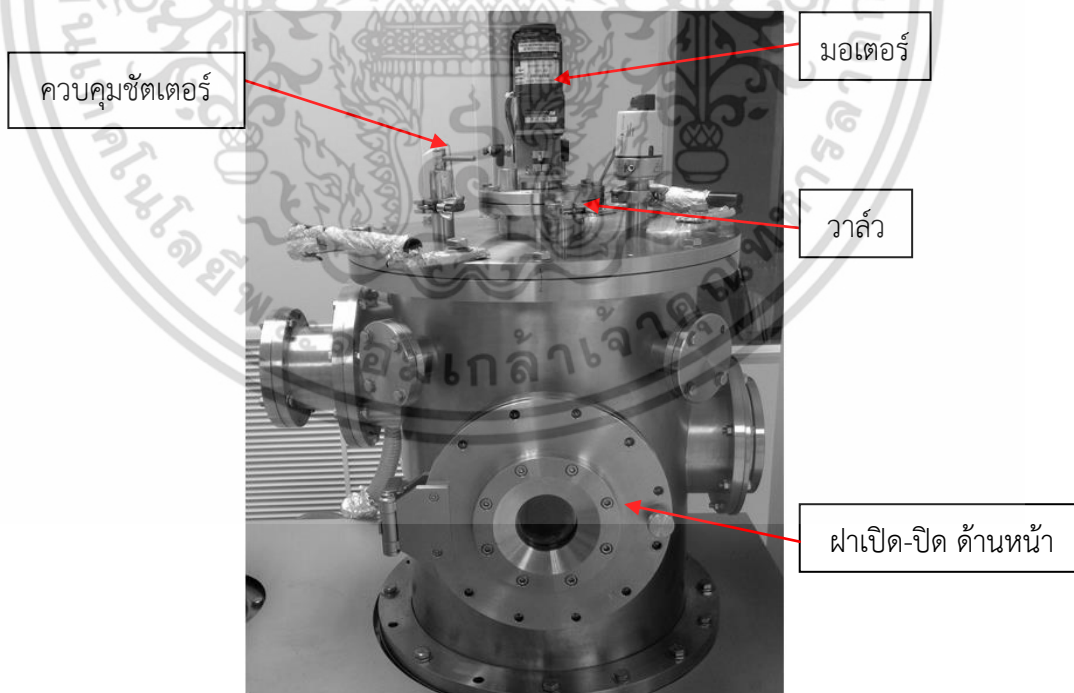
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้ใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.5 แสดงระบบปลูกฟิล์มบาง ภายใต้ระบบสุญญากาศความดันในระดับ 10^{-6} มิลลิบาร์ ที่ใช้ในการวิจัยนี้ โดยใช้ระบบของปั๊มโรตารี (Rotary pump) ทำงานร่วมกับปั๊มกังหันโมเลกุล (Turbo molecular pump) ระบบนี้สามารถระเหยสารได้หลายแหล่งโดยใช้เบ้า (Crucible) ทั้งหมด 4 ตัว โดยแหล่งระเหยสารโดยใช้ทั้งสแตนรูบเรือ (Tungsten boat) สำหรับการระเหยสารอินทรีย์และโลหะตามลำดับ โดยมีชัตเตอร์ (Shutter) เป็นอุปกรณ์เปิด-ปิดไอระเหยของสาร ที่ใส่ไว้ในแหล่งระเหยสาร สำหรับการวิจัยนี้ใช้วิธีการปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้แหล่งระเหยสารเพียงสองแหล่งเท่านั้น

3.3.1 องค์ประกอบของระบบการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย

3.3.1.1 ห้องสุญญากาศ (Vacuum chamber)

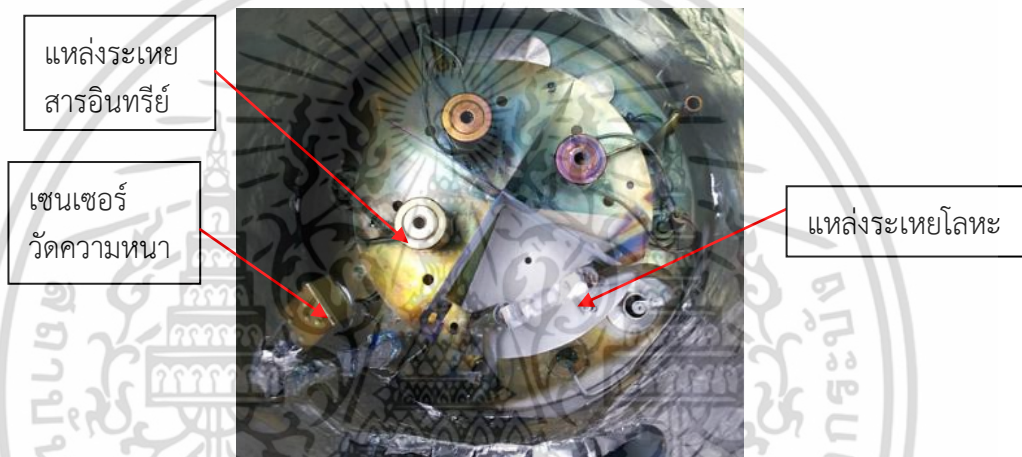
ห้องสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีโครงสร้างทำด้วยโลหะสแตนเลส ดังแสดงในรูปที่ 3.6 มีลักษณะภายนอกที่สำคัญประกอบด้วย ตัวควบคุมชัตเตอร์ (Shutter) มอเตอร์สำหรับหมุนโฮลเดอร์ (Holder) ฝาเปิด-ปิดด้านหน้า และวาล์ว (Valve) สำหรับลดความดัน ส่วนภายในมีลักษณะดังรูปที่ 3.7 ซึ่งประกอบด้วยชิ้นส่วนต่าง ๆ ได้แก่ แหล่งระเหยสารอินทรีย์และแหล่งระเหยโลหะ เซนเซอร์วัดความหนา ชั่วไฟฟ้าให้ความร้อน หัวอ่านอุณหภูมิ และระบบให้ความร้อนแก่ฐานรองรับ โดยห้องสุญญากาศที่ออกแบบและสร้างขึ้นเพื่อใช้ในงานวิจัยมีข้อมูลจำเพาะดังนี้



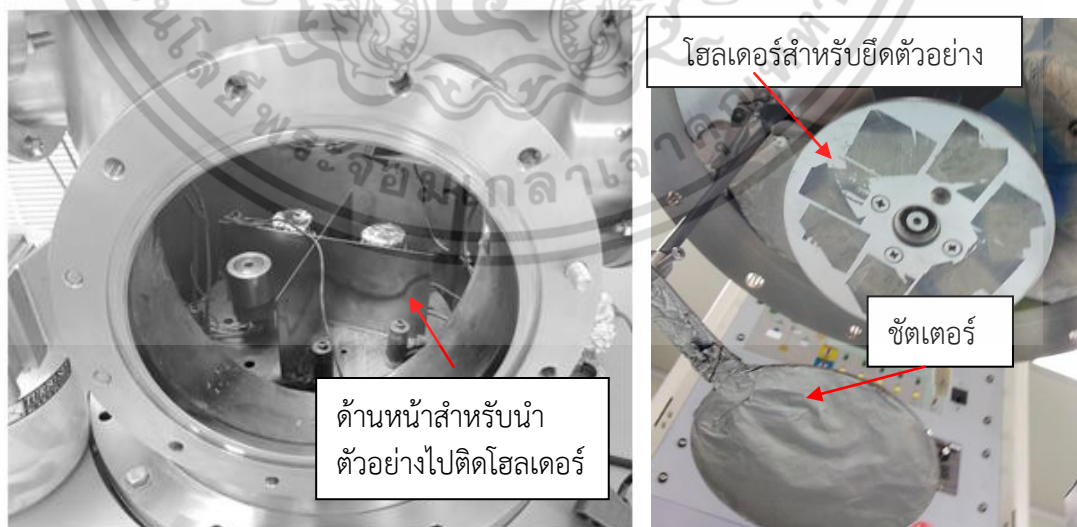
รูปที่ 3.6 ห้องสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ห้องสุญญากาศมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 38 เซนติเมตร และความสูง 50 เซนติเมตร
2. ฝาด้านบนมีการเจาะรูที่ฝาเพื่อใส่อุปกรณ์ตรวจวัดความดันและแก๊สเชื่อมต่อกับมอเตอร์เพื่อหมุนชิ้นงาน
3. ฝาปิดบานสวิงด้านหน้ามีขนาด 25 เซนติเมตร พร้อมช่องกระจกสำหรับสังเกตชิ้นงาน เพื่อให้สะดวกและง่ายต่อการเปิดปิดห้องสุญญากาศ
4. เชื่อมต่อกับเทอร์โบปั๊มได้
5. มีช่องสำหรับเชื่อมต่ออุปกรณ์เซนเซอร์ภายในห้องสุญญากาศกับอุปกรณ์ภายนอกผ่านฟีดทูธ (Feed through) นอกจากนี้ภายในมีแผ่นกันไอระเหย
6. ฐานด้านล่างสามารถเชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้าสำหรับให้ความร้อนกับสารและสำหรับอุปกรณ์ที่ใช้ในการแสดงผล



รูปที่ 3.7 ลักษณะภายในของห้องสุญญากาศ



รูปที่ 3.8 ด้านหน้าห้องสุญญากาศ และโฮลเตอร์ติดตั้งฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศถูกออกแบบให้สามารถติดตั้งแหล่งระเหยสาร (Evaporation source) สำหรับให้ความร้อนแก่สารที่ต้องการระเหย ทำให้สารที่อยู่ในเบ้าหลอมเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอและขึ้นไปเคลือบติดบนฐานรองรับ ในการวิจัยนี้เลือกใช้โครงสร้างแหล่งระเหยสารที่ทำจากแกรไฟท์ (Graphite) เนื่องจากสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ (CuPc) ซึ่งเป็นสารที่สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย ส่วนระบบระเหยสารอินทรีย์ซึ่งใช้โลหะบิสมัท (Bi) เป็นโลหะที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ จึงเลือกใช้เบ้าหลอมโลหะ (Boat) ที่ทำจากโมลิบดีนัม (Molybdenum) โดยทั้งสองแหล่งกำเนิดจะต่อกับขั้วไฟฟ้าไปยังอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิเพื่อควบคุมอัตราการระเหยสารได้ตามต้องการ

3.3.1.2 หม้อแปลงชนิดแรงดันต่ำ-กระแสสูง

หม้อแปลงชนิดแรงดันต่ำ-กระแสสูง (Low voltage - high current transformer) คือ อุปกรณ์จ่ายกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วไฟฟ้า เพื่อเปลี่ยนกำลังไฟฟ้าเป็นความร้อน โดยมีระบบควบคุมอุณหภูมิให้เหมาะสมกับเบ้าหลอมแต่ละแหล่งระเหยสาร เพื่อสร้างอุณหภูมิที่สามารถระเหยสารเป็นไอได้ นอกจากนี้ระบบนี้สามารถควบคุมอัตราการระเหยให้คงที่ตามต้องการได้ โดยหม้อแปลงชนิดแรงดันต่ำ-กระแสสูง แสดงในรูปที่ 3.9 ซึ่งมีแรงดันไฟฟ้าเอาต์พุต 10 โวลต์ และสามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าได้สูงสุด 250 แอมแปร์



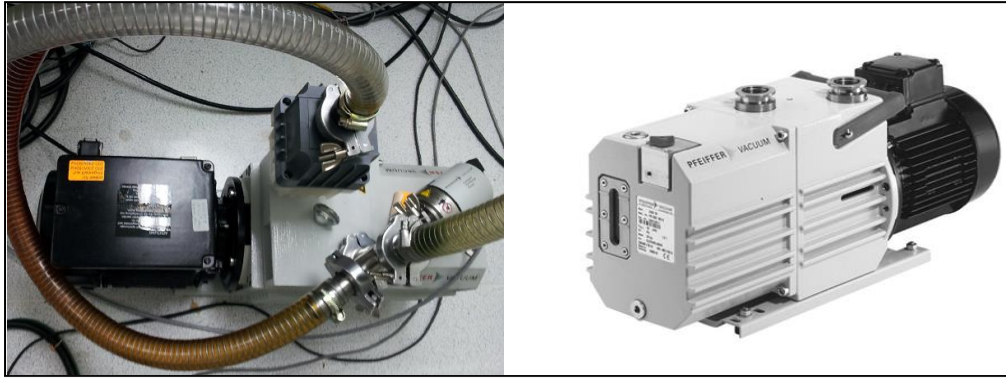
รูปที่ 3.9 หม้อแปลงแรงดันต่ำ-กระแสสูง ขนาด 10 V-250 A [63]

3.3.1.3 ระบบปั๊มสุญญากาศและอุปกรณ์วัดความดันสุญญากาศ

3.3.1.3.1 ปั๊มเชิงกลโรตารี

ปั๊มเชิงกลโรตารี (Mechanical rotary pump) เป็นอุปกรณ์สำคัญ ใช้ในระบบสร้างสุญญากาศขั้นต้นในห้องสุญญากาศ แสดงดังรูปที่ 3.10 โดยสามารถสร้างสุญญากาศได้ตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 10^{-3} มิลลิบาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.10 ปั๊มเชิงกลโรตารี

3.3.1.3.2 ปั๊มสุญญากาศแบบเทอร์โบโมเลกุลาร์

ปั๊มสุญญากาศแบบเทอร์โบโมเลกุลาร์ (Turbo Molecular Vacuum Pump) ใช้เพื่อสร้างสุญญากาศระดับ UHV ในห้องสุญญากาศดังรูปที่ 3.11 โดยสามารถทำความดันได้ถึง 10^{-10} mbar



รูปที่ 3.11 ปั๊มเทอร์โบโมเลกุลาร์ [73]

3.3.1.4 เกจเพ็นนิง (Penning gauge)

เกจเพ็นนิง หรือ เกจไอออไนเซชัน (Ionization gauge) หรือ เกจแบบขั้วแคโทดเย็น (Cold cathode ionisation gauge) ใช้วัดความดันบรรยากาศในช่วง 10^{-3} – 10^{-10} มิลลิบาร์ ลักษณะของเกจเพ็นนิง แสดงดังรูปที่ 3.12 Pfeiffer Vacuum D-35614 Asslar PKR 251 ซึ่งติดตั้งในระบบการปลูก

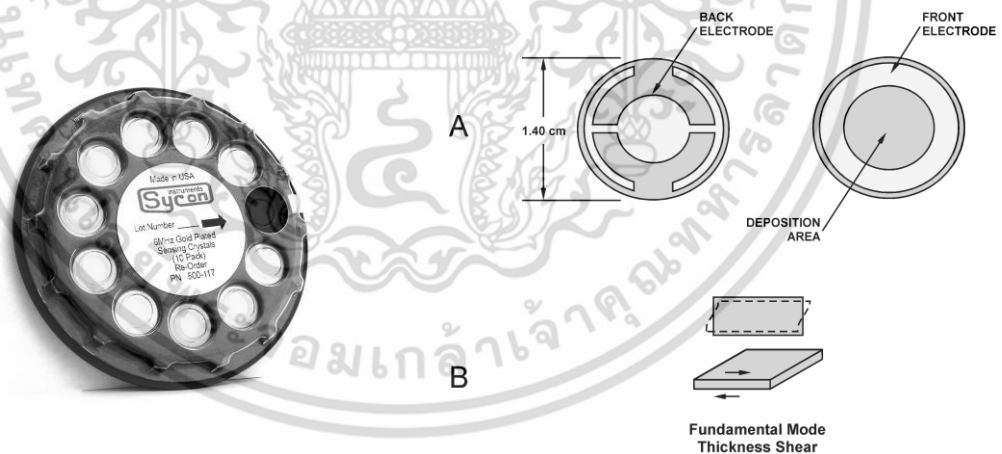
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.12 ลักษณะของเครื่องอ่านความดันกับเกจเพินนิ่ง [73]

3.3.1.5 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล

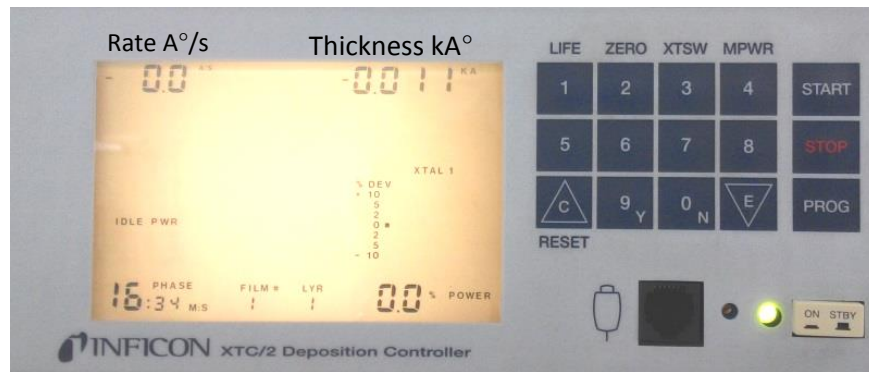
ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล ทำหน้าที่ตรวจวัดอัตราการระเหยสาร ซึ่งติดตั้งในหัววัดความหนาภายในห้องสุญญากาศ โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้คริสตอล มีค่าความถี่ 6 เมกะเฮิรตซ์ ทำจากผลึกควอทซ์ (LI008-010-G10 Gold coated Crystal, 6 MHz 10/Pkg) ดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล

ในระบบนี้ผลึกควอทซ์จะทำหน้าที่ตรวจวัด อัตราการระเหยของสารที่เกิดขึ้นภายในห้องสุญญากาศ ซึ่งติดตั้งไว้ในแนวระดับความสูงจากแหล่งระเหยสารที่ใกล้เคียงกับฐานรองรับ เพื่อวัดความหนาจากค่าความถี่การสั่นของผลึกที่มีค่าลดลงเมื่อมีสารมาเคลือบเกาะที่ผิวของผลึกมากขึ้น โดยความถี่ที่ได้จะถูกนำไปคำนวณหาอัตราการระเหยสารได้ ในงานวิจัยนี้จะมีตัวควบคุมและแสดงผลอัตราการระเหยของสารโดยเครื่อง INFICON xtc/2 Deposition Controller ดังรูปที่ 3.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 ตัวควบคุมและแสดงผลของบริษัท INFICON XTC/2 Deposition Controller

3.3.2. เงื่อนไขและผลลัพธ์การปลูกฟิล์มบาง

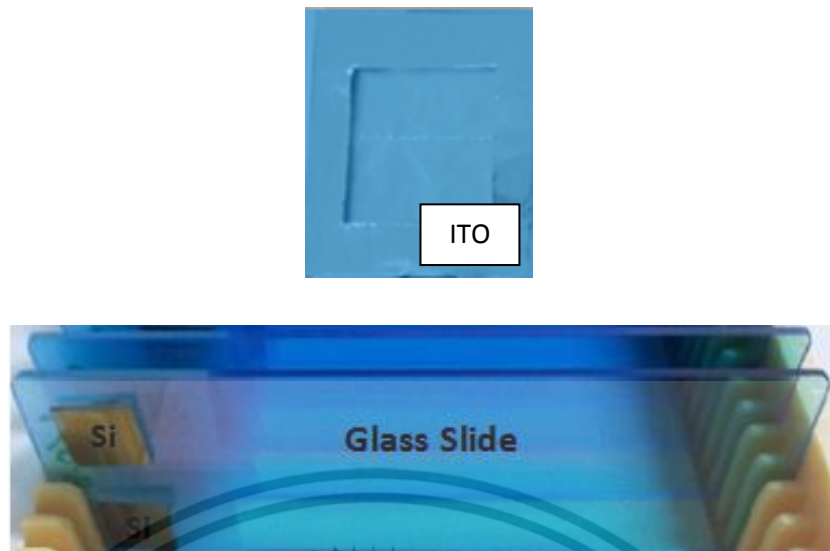
การปลูกฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ใช้เงื่อนไขการปลูก ซึ่งสรุปเงื่อนไขดังแสดงในตารางที่ 3.1 และการเตรียมฟิล์มบางเพื่อปลูกด้วยเงื่อนไข Bi:CuPc บนฐานรองรับ ITO Silicon (Si) และ Glass Slide แสดงในรูปที่ 3.15 ผลการปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยบนฐานรองรับต่างๆแสดงในรูปที่ 3.16

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ททาโลไซด์ไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยบิสมัท

พารามิเตอร์การเตรียมฟิล์ม	เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม
ความดัน(base pressure)	5×10^{-6} มิลลิบาร์
ความหนาของฟิล์มบาง	100 นาโนเมตร
อัตราปลูกฟิล์ม Bi:CuPc	0.0/0.8, 0.1/0.8, 0.3/0.8, 0.5/0.8, 0.8/0.8 A°/s
อุณหภูมิฐานรองรับ	อุณหภูมิห้อง
ฐานรองรับ	Glass, silicon, ITO



รูปที่ 3.15 ฐานรองรับและการเตรียมเพื่อปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.16 ผลการปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยบนฐานรองรับต่างๆ

3.3.3 เงื่อนไขและผลการปลูกชั้นฟิล์มบาง

การปลูกชั้นฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ใช้เงื่อนไขการปลูก ดังแสดงในตารางที่ 3.2 และการเตรียมฟิล์มบางโครงสร้าง Bi:CuPc บนฐานรองรับ ITO นำมาทำหน้ากักเพื่อเตรียมปลูกชั้น แสดงในรูปที่ 3.17 ซึ่งผลการปลูกชั้นฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยบนฐานรองรับโครงสร้าง Bi:CuPc บนฐานรองรับ ITO ได้โครงสร้างใหม่ดังรูปที่ 3.18

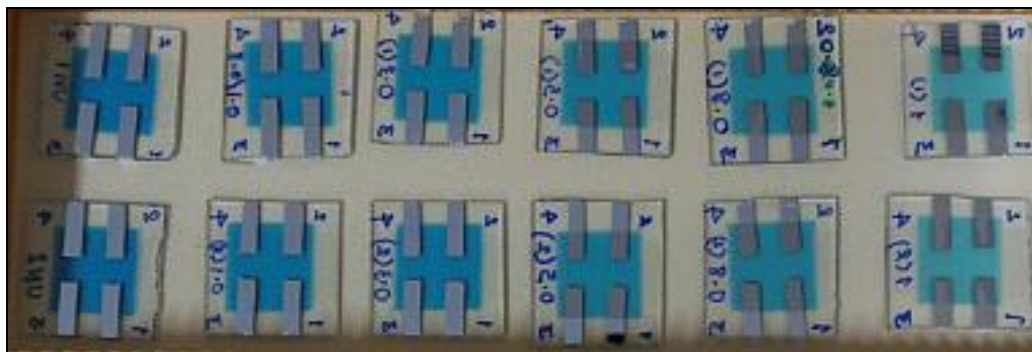


รูปที่ 3.17 การเตรียมฐานรองรับเพื่อปลูกฟิล์มบางโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขการปลูกชั้นฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยบิสมีท

พารามิเตอร์การเตรียมฟิล์ม	เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม
ความดัน(base pressure)	9×10^{-6} มิลลิบาร์
ความหนาของฟิล์มบาง	100 นาโนเมตร
อัตราปลูกฟิล์ม Al	$30-50 \text{ \AA}^{\circ}/\text{s}$
อุณหภูมิฐานรองรับ	อุณหภูมิห้อง
ฐานรองรับ	ITO/Bi:CuPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.18 ผลการปลูกชั้นได้ฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi:CuPc/Al

3.4 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางโลหะพทาโลไซยาไนน์และคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วย비스มีท

3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี

3.4.1.1 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง

การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยรามานสเปกโตรสโกปี ดังแสดงในรูปที่ 3.19 เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์วัสดุโดยอาศัยหลักการกระเจิง แบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering) ของแสง โดยผลึกหรือโมเลกุลที่ย่านความถี่ตั้งแต่ UV (Ultraviolet) ถึง NIR (Near infrared) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความถี่ซึ่งเกิดจากการที่ผลึกหรือโมเลกุลได้รับหรือสูญเสียพลังงานอย่างใดอย่างหนึ่งจากการทรานซิชันระหว่างชั้นพลังงานของการสั่นหรือการหมุน (Photon-phonon scattering) ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับ รามานแมปปิง (Raman Mapping) ไมโครสโกปี และ สเปกโตรสโกปี โดยสามารถบอกรายละเอียดต่างๆ ของวัสดุได้แก่ องค์ประกอบ พันธะเคมี โครงสร้าง เฟส การตำแหน่ง ขนาด



รูปที่ 3.19 ระบบรามานสเปกโตรสโกปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเครียดเหนี่ยวนำ (Induced stress) และกลไกของปฏิกิริยา (Reaction mechanism) เป็นต้น ซึ่งงานวิจัยนี้ เครื่องรามานใช้แสงเลเซอร์จากอาร์กอนเลเซอร์ซึ่งมีความยาวคลื่น 532 nm โฟกัสลงบนพื้นที่ของฟิล์มบางซึ่งปลูกบนฐานรองรับชนิดซิลิกอน โดยใช้ Microscope เป็นตัวปรับโฟกัส และใช้โปรแกรม lab spec เป็นตัวสั่งงาน และแสดงยอดรามาน (Raman peak) ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wave number: cm^{-1}) กับความเข้ม (Intensity-a.u.) ซึ่งเรียกวารามานสเปกตรัม

3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมซึ่งมีองค์ประกอบหลัก คือการวัดแรงโดยใช้คานยี่น (Cantilever) ซึ่งเป็นแผ่นวัสดุแข็งที่มีวัสดุปลายแหลม หรือ “ ทิป ” (Tip) ติดอยู่ที่ปลายคานยี่นทำจากวัสดุที่มีความแข็งสูงเช่น Silicon nitride (Si_3N_4) ยาว 100 –500 ไมโครเมตร



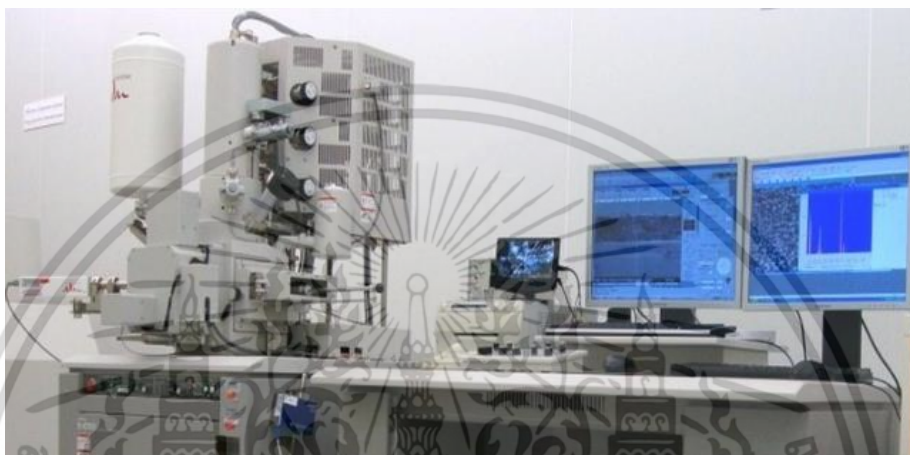
รูปที่ 3.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม (AFM), Seiko SPA-400

และความหนา 0.5- 5 ไมโครเมตร ภาพแสดงองค์ประกอบของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม แสดงได้ดังรูปที่ 3.20 ทำงานโดยอาศัยทิปที่ติดปลายคานยี่นทำหน้าที่วัดแรงกระทำระหว่างตัวอย่างกับทิป โดยทิปจะสัมผัสกับตัวอย่างด้วยแรงในระดับนาโนนิวตัน และเคลื่อนที่ไปและกลับบนพื้นผิวฟิล์มบาง ซึ่งวางอยู่บนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกส์ (Piezoelectric scanners) โดยสามารถควบคุมการเคลื่อนที่ได้ในสามทิศทางคือ แกน x , y และ z ทิปจะเคลื่อนที่ขึ้น หรือลง ตามความสูงหรือต่ำของพื้นผิวฟิล์มบาง ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ระบบวัดอะตอมมิกฟอร์ซไมโครสโคปจะวัดการตำแหน่งของทิปได้จากการใช้ลำแสงเลเซอร์ส่องไปที่คานยี่น แล้วสะท้อนกลับไปส่วนรับสัญญาณแบบโฟโตไดโอด (Photodiode detector) ทำให้ทราบข้อมูลการเคลื่อนที่ขึ้นลงของคานยี่นหรือความสูงต่ำของพื้นผิวฟิล์มบางได้ จากข้อมูลความสูงต่ำของแต่ละจุดเทียบกับตำแหน่งของทิป (โคออร์ดิเนต x,y,z) ทำให้ ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถสร้างภาพของพื้นผิวฟิล์มบางได้ทั้ง สอง มิติ และ สาม มิติ หลังจากทำการตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มบางที่ได้จะทำการวิเคราะห์ค่าความขรุขระในแต่ละเงื่อนไขของฟิล์มบางและงานวิจัยนี้วัดโดยใช้ฐานรองรับชนิดซิลิกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)) เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค ดังแสดงในรูปที่ 3.21 และเป็นเครื่องมือที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิต ภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 500,000 เท่า และความสามารถแจกแจงรายละเอียด (Resolution) ที่ 1.5 นาโนเมตร ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรได้ และงานวิจัยนี้ใช้ฟิล์มบางปลูกบนฐานรองรับซิลิกอนในการวัด FESEM



รูปที่ 3.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [74]

3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี

การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่ตามองเห็น 190-1000 นาโนเมตร ของสารเคมีต่างๆ ได้แก่ สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน (Complex compound)



รูปที่ 3.22 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือสารอนินทรีย์ (Inorganic compound) ซึ่งเครื่องยูวี-วิสซีเปิลสเปกโตรสโกปีที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ รุ่น T90+ ของบริษัท PG Instrument ดังแสดงในรูปที่ 3.22 โดยงานวิจัยนี้วัดโดยใช้ฐานรองรับชนิดกระจก (Glass slide) ซึ่งวิธีการตรวจสอบสมบัติ ทำได้โดยนำฟิล์มบางใสในตัวยึดตัวอย่าง (Sample Holder) แล้ววางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนรังสี หรือแสงบางส่วนไว้ แสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังตัวตรวจวัดแสงที่เป็นโฟโตมัลติพลีเออร์ (Photomultiplier tube, PMT) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นเส้นสเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น

3.4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า และ ความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า ด้วยเครื่อง LCR Meter

การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า และ ความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า ด้วยเครื่อง LCR Meter โดยงานวิจัยนี้ใช้รุ่น E4980A ของบริษัท Agilent ดังรูปที่ 3.23 ซึ่งใช้เครื่อง LCR Meter จ่ายค่าแรงดันไฟฟ้าให้แก่ฟิล์มบางทั้งแรงดันไบอัสตรงและแรงดันไบอัสกลับตามขั้นตอนที่ผู้วิจัยได้กำหนดค่าความละเอียดไว้ก่อนล่วงหน้าค่าของกระแสไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าเทียบกับแรงดันไฟฟ้า ส่งผ่านสายสัญญาณ GPIB โดยใช้โปรแกรม LabVIEW เพื่อเก็บข้อมูลการวัดในหน่วยความจำของคอมพิวเตอร์ และนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง I-V และ C-V ต่อไป โดยงานวิจัยนี้ใช้ฐานรองรับชนิดกระจก ITO ซึ่งปลูกฟิล์มบางด้วยโครงสร้าง ITO/Bi:CuPc/Al

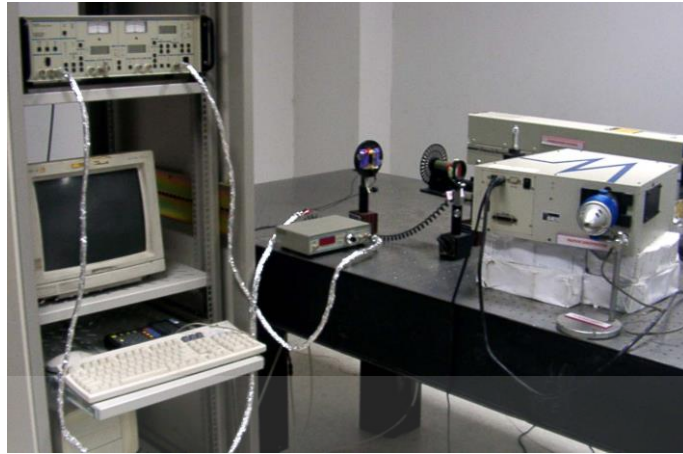


รูปที่ 3.23 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A

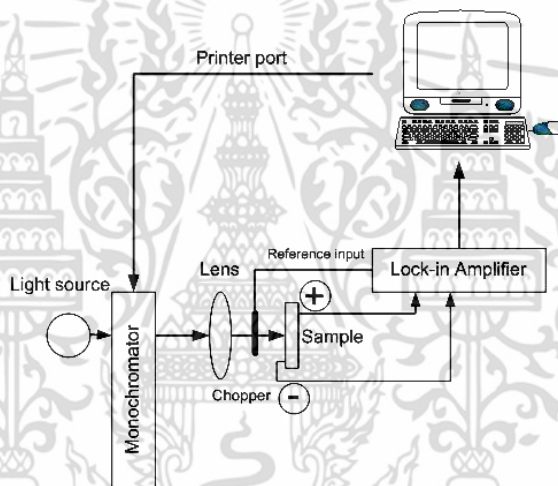
3.4.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโกปี

การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโกปีเป็นเทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โครงสร้างนาโน โดยงานวิจัยนี้ได้จัดอุปกรณ์และเครื่องมือของระบบโฟโตเคอร์เรนท์ดังแสดงในรูปที่ 3.24 และสามารถแทนด้วยไดอะแกรมได้ดังรูปที่ 3.25 โดยใช้แสงจากหลอดทั้งสแตนด์บายไปยังโมโนโครเมเตอร์ ด้วยความยาวคลื่นที่กำหนดโดยการควบคุมของคอมพิวเตอร์ แสงที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์และผ่านชอปเปอร์ไปตกกระทบอุปกรณ์ฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi:CuPc/Al โดยเมื่อแสงตกกระทบในบริเวณไวงานของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ เมื่อผู้ใดเห็นเป็นประโยชน์ในการนำมาใช้ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.24 ระบบวัดโฟโตเคอเรนท์สเปกโตรสโกปี



รูปที่ 3.25 ไดอะแกรมระบบวัดโฟโตเคอเรนท์สเปกโตรสโกปี [1]

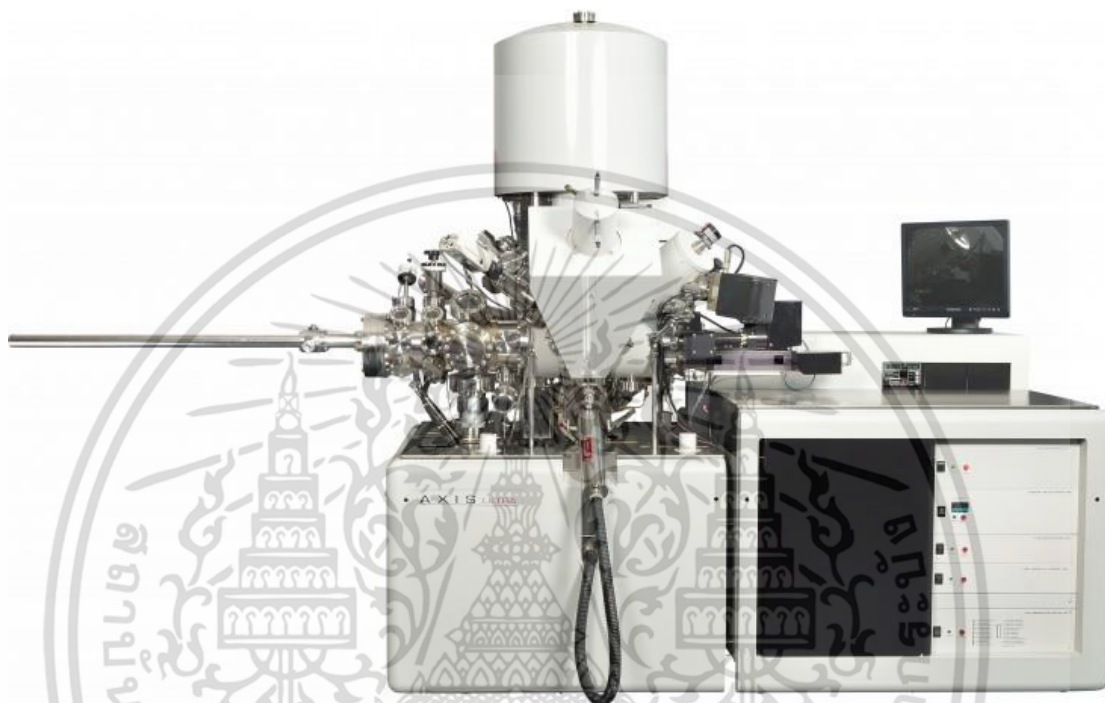
อุปกรณ์ดังกล่าว ส่งผลให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้น และเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า เมื่อป้อนสนามไฟฟ้าทำให้อิเล็กตรอนและโฮลเคลื่อนที่ในทิศทางตรงข้ามกันจึงเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น เรียกว่ากระแสโฟโตเคอเรนท์ ซึ่งเป็นกระแสที่เกิดขึ้นจากการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ ถูกวัดและขยายสัญญาณโดยเครื่องขยายสัญญาณแบบลือคอิน และบันทึกค่าลงในคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์ผลต่อไป

3.4.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วย เอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี

การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วย เอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี โดยเทคนิคการวิเคราะห์นี้สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุได้ เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยให้รังสีเอกซ์ที่ทราบค่าพลังงานที่คงที่เป็นแหล่งกำเนิด เพื่อไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในอะตอมให้หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เฉพาะตัวค่าหนึ่ง ๆ โดยค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ บอกให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์สงวนไว้สําหรับการชั่งนําเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานไต และทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุใด รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยศึกษาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานหรือรายงานการวิจัยต่างๆ ซึ่งเครื่อง XPS ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น AXIS Ultra DLD ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. ประเทศอังกฤษ ดังรูปที่ 3.25 ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้ฟิล์มบางบนฐานรองรับชนิดซิลิกอนในการวัด XPS เพื่อนำไปวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของธาตุ และพันธะเคมีที่เกิดขึ้นในฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือด้วยบิสมัทต่อไป



รูปที่ 3.26 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD [75]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

บทนี้กล่าวถึงการเตรียมหรือการปลูก และการตรวจสอบสมบัติเฉพาะของฟิล์มบาง สารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ และฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์-พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัท โดยใช้วิธีการระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย

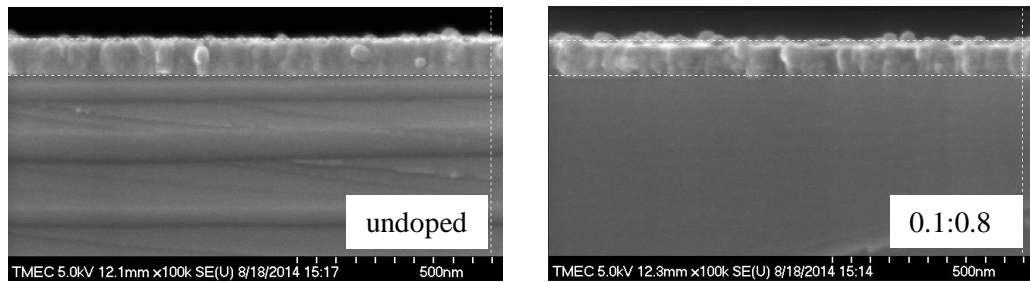
การปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ ใช้อัตราการระเหยสาร 0.8 Å/s ที่ความหนา 100nm ส่วนฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัท ใช้อัตราการระเหยสารที่อัตราส่วนของโลหะบิสมัทต่อสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์-พทาโลไซยาไนน์ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ได้แก่ 0.1:0.8, 0.3:0.8, 0.5:0.8, และ 0.8:0.8 Å/s โดยฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมทุกเงื่อนไขถูกนำมาตรวจสอบสมบัติเฉพาะทางด้านต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. การตรวจสอบความหนาของฟิล์มบาง โดยพิจารณาจากความหนาของฟิล์มบาง
2. การตรวจวัดสมบัติทางกายภาพของพื้นผิวฟิล์มบาง โดยพิจารณาลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเม็ดผลึก และค่าความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มบาง
3. การตรวจวัดสมบัติทางโครงสร้างผลึกหรือโมเลกุลของฟิล์มบาง โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการสั่นของโมเลกุล ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนแสงในผลึกหรือโมเลกุลในฟิล์มบาง
4. การตรวจวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง โดยพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible (300-800 นาโนเมตร) ของฟิล์มบาง
5. การตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้า โดยพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้า-ความต่างศักย์ไฟฟ้า และ ความจุไฟฟ้า-ความต่างศักย์ ของฟิล์มบาง
6. การตรวจสอบสมบัติทางพันธะเคมีด้วยระบบเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี โดยพิจารณาความสัมพันธ์จากการสร้างพันธะทางเคมีระหว่างอะตอมภายในฟิล์มบาง

ซึ่งผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองของการตรวจสอบสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ และ ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทในเงื่อนไขต่างๆ จะได้นำเสนอเป็นลำดับต่อไป

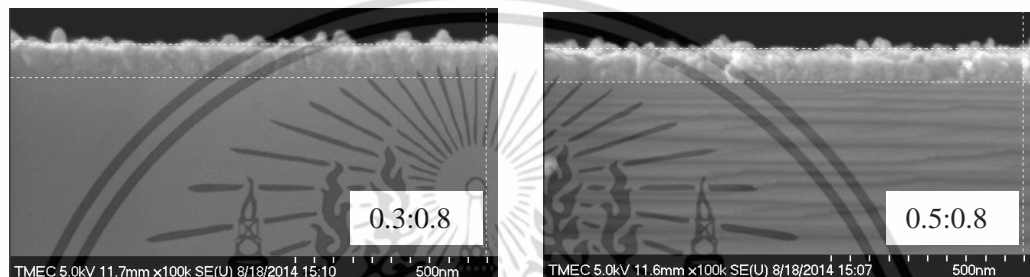
4.1 การตรวจสอบความหนาของฟิล์มบาง

การปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ และฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัท ด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ ซึ่งระบบนี้แสดงค่าอัตราการระเหยและความหนาจากการคำนวณการเปลี่ยนแปลงของความถี่ในการสั่นของผลึกควอทซ์ (Quartz Crystal Microbalance; QCM) โดยทุกเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบางอ่านค่าความหนาได้ 100 นาโนเมตร การตรวจสอบความหนาของฟิล์มบางในการทดลองนี้ใช้ฟิล์มบาง CuPc และ Bi:CuPc ที่ปลูกบนฐานรองรับซิลิกอน ซึ่งตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด ซึ่งผลการวัดความหนาของฟิล์มบางแสดงได้ดังรูปที่ 4.1



(ก) CuPc หนา 93 nm

(ข) CuPc หนา 91 nm



(ค) CuPc หนา 87 nm

(ง) CuPc หนา 87 nm



(จ) CuPc หนา 79 nm

รูปที่ 4.1 ภาพตัดขวางลักษณะพื้นผิววัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของฟิล์มบางที่มีความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสาร (ก) 0.0:0.8 (ไม่เจือโลหะบิสมีท) (ข) 0.1:0.8 (ค) 0.3:0.8 (ง) 0.5:0.8 และ (จ) 0.8:0.8

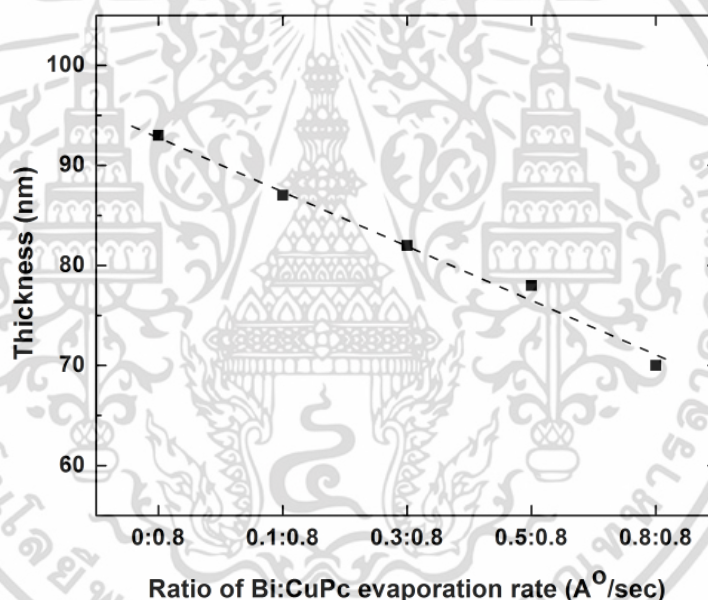
จากการตรวจสอบความหนาของฟิล์มบางที่เตรียมในเงื่อนไขที่แตกต่างจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดดังรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ไม่มีการเจือโลหะบิสมีทมีความหนาใกล้เคียงกับค่าความหนาที่อ่านได้ในระบบการปลูก (QCM) ส่วนฟิล์มบางที่เจือโลหะบิสมีทด้วยอัตราที่เพิ่มขึ้นมีแนวโน้มของความหนาลดลงตามลำดับ โดยได้เปรียบเทียบความหนาฟิล์มบางที่ได้จากการวัดของระบบ QCM ในระบบการปลูกกับการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดในตารางที่ 4.1 และแสดงความสัมพันธ์

ด้วยกราฟดังรูปที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบความหนาฟิล์มบางที่ได้จากการวัดของระบบ QCM และการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

Bi:CuPc	Condition Thickness (nm) (QCM)	Real Thickness (nm) (FE-SEM)	Error (%)
undoped	100	93	-7
0.1:0.8	100	87	-13
0.3:0.8	100	82	-18
0.5:0.8	100	78	-22
0.8:0.8	100	70	-30



รูปที่ 4.2 เปรียบเทียบความหนาฟิล์มบางที่ได้จากการวัดของระบบ QCM และการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ที่อัตราการระเหยโลหะ Bi แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าความหนาของฟิล์มบางมีแนวโน้มลดลงอย่างมีนัยสำคัญ จากการตรวจสอบพบว่าสาเหตุของความหนาที่ลดลงเมื่อมีการเจือโลหะบิสเมทเพิ่มขึ้น เกิดจากความผิดพลาดของการคำนวณค่าความหนาของระบบ QCM ซึ่งเป็นระบบวัดความหนาในระหว่างการปลูกฟิล์มบาง โดยระบบวัดความหนาแบบ QCM จะคำนวณค่าความหนาจากการเปลี่ยนแปลงความถี่ของการสั่นในผลึกควอตซ์ซึ่งแปรผันตามมวลของสารที่ระเหยหรือระเหิดขึ้นมายึดติดบริเวณบนพื้นผิวผลึกควอตซ์ในตัวเซนเซอร์วัดความหนา โดยปริมาณการสั่นต่อวินาทีถูกนำมาคำนวณร่วมกับค่าความหนาแน่นของสารที่ใช้ในการเตรียมซึ่งจะต้องกำหนดให้กับระบบ QCM ก่อนเริ่มต้นใช้งาน เมื่อพิจารณาระบบ

ระเหยสารแบบคู่ระเหยที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ พบว่าระบบการวัดความหนา QCM เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นต้นการพิมพ์ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถกำหนดค่าความหนาแน่นของสารที่ใช้ระเหยได้เพียงค่าเดียว โดยการเตรียมฟิล์มบางที่ใช้ในการทดลองนี้เลือกใช้ค่าความหนาแน่นของ CuPc ซึ่งมีค่าประมาณ 1.38 g/cm^3 เนื่องจากการเตรียมฟิล์มบางในการทดลองนี้ใช้เทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย ทำให้ทั้ง CuPc และ Bi ถูกระเหยขึ้นไปติดที่บริเวณพื้นผิวเซนเซอร์ตัววัดของระบบ QCM พร้อมกัน โดยที่ Bi มีค่าความหนาแน่นประมาณ 9.75 g/cm^3 แต่ในระบบนี้คำนวณค่าความหนาแน่นโดยใช้ค่าความหนาแน่นของ CuPc ($\approx 1.38 \text{ g/cm}^3$) ดังนั้นระบบ QCM จึงคำนวณความหนาแน่นของ Bi ได้ค่ามากกว่าความเป็นจริง ส่วนความหนาแน่นของ CuPc ที่คำนวณได้จากระบบ QCM นั้นมีค่าใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นที่อ่านได้ จึงทำให้ผลการวัดความหนาแน่นของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดแตกต่างจากความหนาแน่นฟิล์มบางที่เตรียมด้วยระบบปลูกด้วยเทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยที่ใช้ระบบ QCM วัดความหนาแน่น ส่งผลให้ความหนาแน่นจริงของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc มีแนวโน้มลดลง และแนวโน้มการลดลงของความหนาแน่นฟิล์มบางมีความสัมพันธ์อย่างเชิงเส้นกับความหนาแน่นของบิสมีทที่เจือเพิ่มขึ้นในฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งมีความสอดคล้องกับ นรินทร์ ธรรมรักษ์วัฒนะ [76] ผลการวัดความหนาแน่นของฟิล์มบางที่เตรียมจากระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย ที่ใช้ระบบการอ่านค่าความหนาแน่นด้วย QCM เครื่องเดียวกัน ได้รายงานผลการตรวจวัดความหนาแน่นของฟิล์มบาง สารอินทรีย์นิเกิลพทาโลไซยาไนด์ (NiPc) ที่มีการเจือด้วยโลหะ Sn (Sn-doped NiPc) ด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ความหนาแน่นของฟิล์มบาง Sn-doped NiPc ที่อ่านได้จากระบบ QCM มีค่าคงที่ 200 นาโนเมตร ผลการวัดความหนาแน่นของฟิล์มบาง Sn-doped NiPc ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) มีแนวโน้มของความหนาแน่นลดลง และแนวโน้มการลดลงของความหนาแน่นฟิล์มบางมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความหนาแน่นของโลหะดีบุกที่เจือเพิ่มขึ้นในฟิล์มบาง และสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของอดิเรก แรงกสิกรณ์ [73] ซึ่งรายงานการตรวจวัดความหนาแน่นของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์ (ZnPc) ที่เจือด้วยโลหะดีบุก(Sn) ซึ่งฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ได้กำหนดให้ความหนาแน่นของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่อ่านได้จากระบบ QCM มีค่าคงที่ 100 นาโนเมตร ผลการวัดความหนาแน่นฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม(AFM) มีแนวโน้มความหนาแน่นลดลง และแนวโน้มการลดลงของความหนาแน่นฟิล์มบางมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความหนาแน่นของโลหะดีบุกที่เจือเพิ่มขึ้นในฟิล์มบางเช่นเดียวกัน

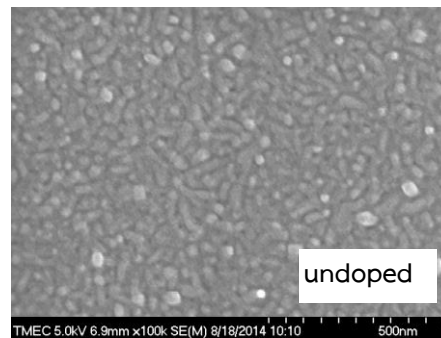
4.2 การตรวจสอบสมบัติพื้นผิวของฟิล์มบาง

4.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

4.2.1.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ไม่มีการเจือโลหะบิสมีท

การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบนฐานรองรับซิลิกอนพบว่าฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่ถูกเตรียมโดยไม่เจือโลหะบิสมีท มีลักษณะการพอร์มตัวเป็นก้อนทรงกลม (Granular structure) โดยมีการยกตัวขึ้นเล็กน้อย และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นที่ผิวของฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และเมื่อพิจารณาจากภาพตัดขวางในรูปที่ 4.1 (ก) พบว่าพื้นผิวมีความขรุขระเล็กน้อย ซึ่งลักษณะพื้นผิวฟิล์มบางสอดคล้องกับผลการตรวจวัดพื้นผิวฟิล์มบาง CuPc บนฐานรองรับกระจกด้วยความหนาแน่นแตกต่างกันที่อุณหภูมิห้องด้วยระบบ SEM ในงานวิจัยของ Sawanta S. [71] โดยพบว่าในพื้นที่ผิวของฟิล์มบางมีการพอร์มตัวแบบทรงกลมที่ยกตัวสูงขึ้นเล็กน้อยสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นที่ผิว

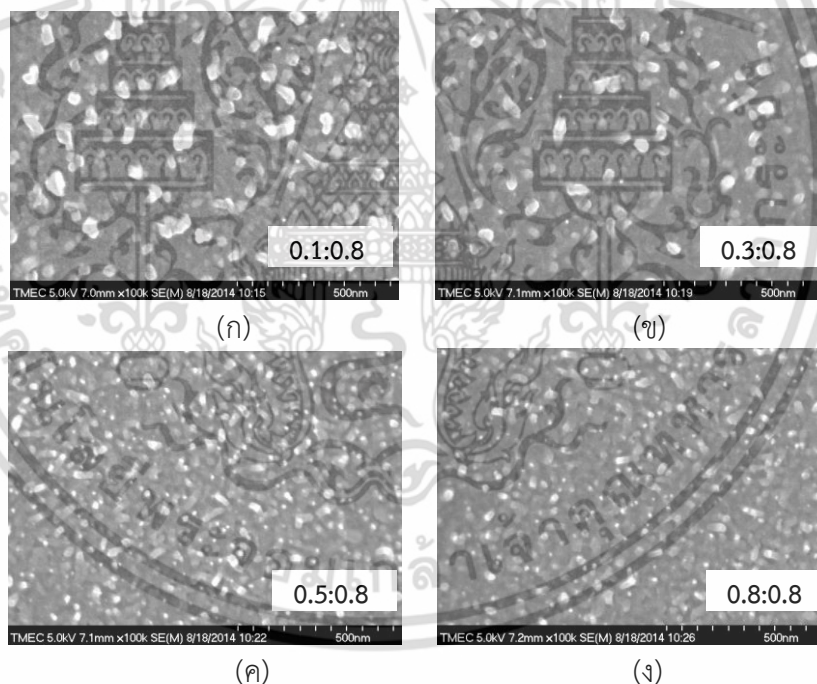
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ความหนา 100 นาโนเมตร

4.2.1.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือโลหะบิสมีท

ลักษณะของพื้นผิวและสมบัติเชิงพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่มีการเจือโลหะบิสมีทบนฐานรองรับซิลิกอนได้ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดซึ่งผลการตรวจสอบเชิงพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่มีการเจือโลหะบิสมีทด้วยอัตราส่วน Bi:CuPc ที่ 0.1:0.8 0.3:0.8 0.5:0.8 และ 0.8:0.8 ดังรูปที่ 4.4 พบว่าการพอร์มตัวของ



รูปที่ 4.4 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือโลหะบิสมีทที่ความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสาร (ก) 0.1:0.8 (ข) 0.3:0.8 (ค) 0.5:0.8 และ (ง) 0.8:0.8

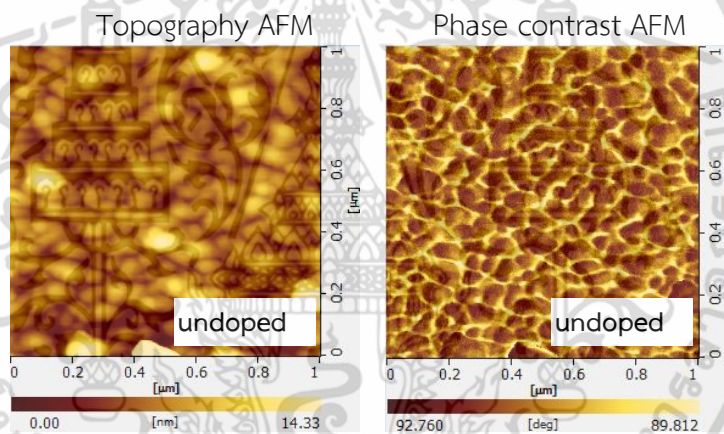
ฟิล์มบางมีลักษณะพื้นผิวแบบกึ่งไฟเบอร์ที่มีความยาวและมีการยกตัวเพิ่มขึ้น ตามการเจือบิสมีทในอัตราส่วนการระเหยสารที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามจากลักษณะพื้นผิวดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าการเจืออะตอมของโลหะบิสมีทที่เงื่อนไขต่างๆ ด้วยอุณหภูมิฐานรองรับเท่ากับอุณหภูมิห้องนั้นไม่ส่งผลต่อการพอร์มตัวของพื้นผิวของฟิล์มบาง โดยแสดงให้เห็นว่าการพอร์มตัวของฟิล์มบางแบบกึ่งไฟเบอร์จะมีความยาวเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มากขึ้นกว่าฟิล์มบาง CuPc ที่ไม่เจือ Bi และฟิล์มบางที่เจือ Bi ในอัตราส่วนเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้พื้นผิวฟิล์มบางมีการฟอร์มตัวแบบกิ่งไฟเบอร์ที่มีความยาวและยกตัวสูงมากขึ้น และสังเกตว่าที่อัตราการเจือ 0.1:0.8 และ 0.3:0.8 และ 0.5: 0.8 พื้นผิวฟิล์มบางมีลักษณะกิ่งไฟเบอร์ที่ยกตัวสูงมากกว่าพื้นผิวฟิล์มบางที่เจือ Bi ด้วยอัตราการเจือ 0.8:0.8 ซึ่งสอดคล้องกับภาพตัดขวางของฟิล์มบางในรูปที่ 4.1

4.2.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM)

4.2.2.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์ที่ไม่มีการเจือโลหะ비스มัท

การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 4.5 โดยภาพทางซ้ายมือแสดงลักษณะของพื้นผิวส่วนภาพทางขวามือแสดงความต่างเฟส ซึ่งสภาพพื้นผิวฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์ที่ถูกเตรียมโดยไม่มีการเจือโลหะ비스มัท มีการฟอร์มตัวแบบทรงกลม (Granular) และมีการยกตัวขึ้นเล็กน้อยมีการกระจายตัวอย่างเป็นระเบียบ ทว่าทั้งพื้นที่ผิวของฟิล์มบาง ซึ่งมีสมบัติเช่นเดียวกับลักษณะพื้นที่ผิวของฟิล์มบางที่ได้จาก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยเกรนของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 24 นาโนเมตร

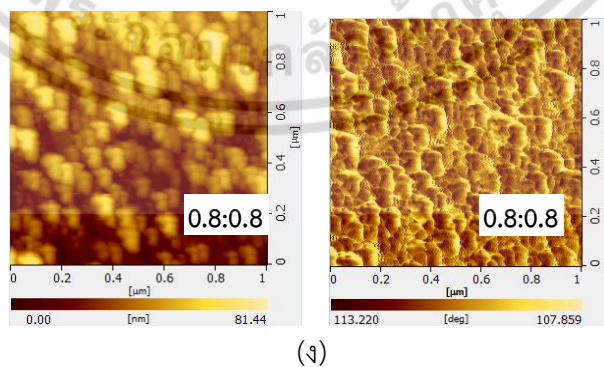
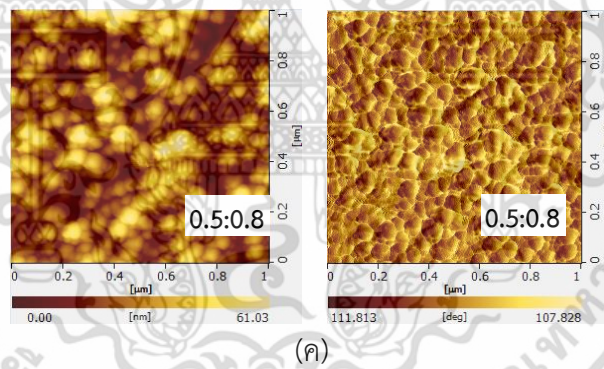
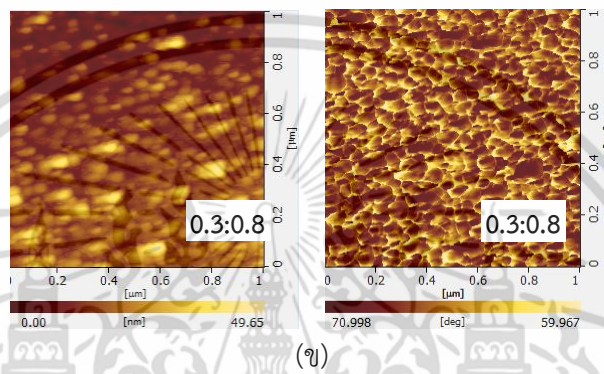
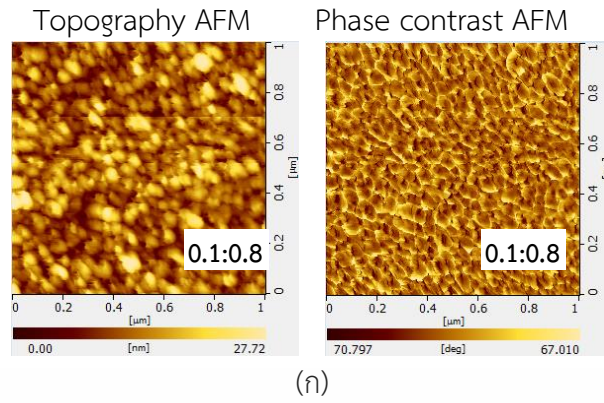


รูปที่ 4.5 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์ที่ความหนา 100 นาโนเมตร

4.2.2.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์ที่มีการเจือโลหะ비스มัท

การตรวจสอบลักษณะของพื้นผิวและสมบัติเชิงพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์ที่มีการเจือโลหะ비스มัทด้วยอัตราการระเหยสารที่แตกต่างกันสี่เงื่อนไข โดยทุกเงื่อนไขมีความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) แสดงในรูปที่ 4.6 โดยภาพทางซ้ายมือแสดงลักษณะของพื้นผิวส่วนภาพทางขวามือแสดงความต่างเฟส ซึ่งสภาพพื้นผิวของฟิล์มบางมีลักษณะการฟอร์มตัวแบบกิ่งไฟเบอร์ (Pseudo fiber) ที่มีความยาวมากขึ้นกระจายทั่วทั้งพื้นผิวในทุกเงื่อนไขของการเจือด้วยอะตอมโลหะ비스มัท โดยจากภาพพื้นผิวเหล่านี้แสดงให้เห็นว่า การเจืออะตอมของโลหะ비스มัทส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะการฟอร์มตัวของพื้นผิวฟิล์มบาง โดยเมื่อพิจารณาลักษณะการฟอร์มตัวของพื้นผิวฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ด้วยปริมาณที่ต่างกัน พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบางมีแนวโน้มการเปลี่ยนรูปร่างจากทรงกลมที่มีการยกตัวขึ้นเล็กน้อยไปเป็นรูปร่างแบบกิ่งไฟเบอร์ซึ่งมีความยาวเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจืออะตอมของโลหะ비스มัท

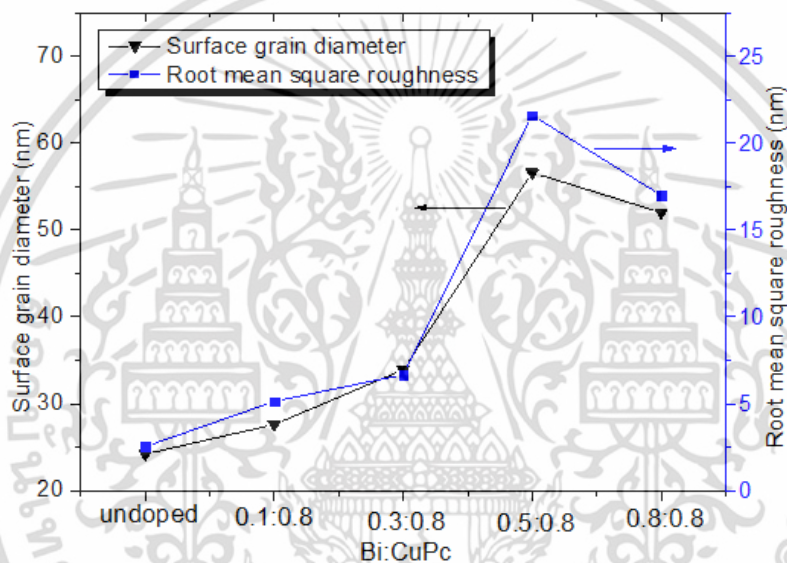
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการเรียนการสอนเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลโซยาไนน์ที่เจือโลหะบิสมาท์ที่ความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสาร (ก) 0.1:0.8 (ข) 0.3:0.8 (ค) 0.5:0.8 และ (ง) 0.8:0.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การแยกตัวของเฟส (Phase Separations) สามารถตรวจสอบได้โดยการใช้ AFM ในโหมดความต่างเฟส (Phase Contrast AFM) ซึ่งแสดงโปรไฟล์ของอันตรกิริยาระหว่างปลายเข็มที่เกิดขึ้นกับวัสดุในแต่ละตำแหน่งของการวัด ถ้าทำการตรวจสอบวัสดุที่แตกต่างกัน เฟสที่แสดงจะมีความแตกต่างกันด้วย จากการตรวจสอบฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ในปริมาณต่างๆ ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าทุกเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ไม่มีการแยกตัวระหว่างเฟสของ CuPc และ เฟสของ Bi ในระดับจุลภาค (Micro-phase separation) กล่าวคือ ไม่ปรากฏการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของ CuPc และ Bi อยู่ในพื้นที่ขนาด 1000×1000 ตารางนาโนเมตร ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า CuPc และ Bi ที่เจือเข้าไปมีการฟอร์มตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นผิว และ ไม่มีการจับตัวกันเอง (Self-aggregation) ของ Bi จนเกิดเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ [77]



รูปที่ 4.7 ค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ของ ฟิล์มบางคอปเปอร์ทาทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือโลหะบิสมัทที่มีความหนา 100 nm ด้วยอัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกัน

สมบัติเฉพาะของพื้นผิว เช่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนบนพื้นผิว (Surface grain diameter; D) และค่าเฉลี่ยความขรุขระของพื้นผิว (Root mean square roughness; R_{rms}) ที่วัดได้จากฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เตรียมโดยการใช้อัตราส่วนการระเหยของ Bi ที่แตกต่างกัน แสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งข้อมูลที่ได้จาก AFM ของฟิล์มบาง พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือโลหะบิสมัทในปริมาณมากขึ้น โดยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนบิสมัทจาก 0.1 ถึง 0.5 ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเกรนเพิ่มขึ้น จาก 27 นาโนเมตรเป็น 56 นาโนเมตร และ ความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก 5.21 นาโนเมตร เป็น 21.00 นาโนเมตร ตามลำดับ ในทางกลับกันเมื่อเพิ่มอัตราส่วนบิสมัทเป็น 0.8 ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนลดลง และความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวฟิล์มบางลดลง ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระของฟิล์มบางที่อัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกันได้

เอกสารนี้ ดังรูปที่ 4.7 ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์สามารถอธิบายได้จากงานวิจัยของ Yuh-Lang Lee และคณะ [78] ซึ่งอธิบายการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนของคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของพลังงานอะตอมของคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการฟอร์มตัวของคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ มีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น เมื่อพิจารณาถึงผลของการเพิ่มขึ้นของเกรนของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์เมื่อมีการเจือโลหะบิสมีทในปริมาณมากขึ้น สามารถอธิบายได้จากการพิจารณาอะตอมของบิสมีทที่ปลูกด้วยอัตราการระเหยสูงจะมีพลังงานเพิ่มขึ้น เมื่อมีการก่อตัวเป็นฟิล์มและมีพลังงานสะสมมากขึ้นจึงสามารถถ่ายเทพลังงานจากอะตอมโลหะบิสมีทไปยังอะตอมของคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ทำให้สามารถฟอร์มเกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ของ ฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือโลหะบิสมีทที่มีความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกัน 5 เจือไน

เงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง	ค่าความขรุขระและขนาดของเกรน	
อัตราระเหยสาร Bi: CuPc (Å/s)	RMS (nm)	Grain size (Mean Diameter) (nm)
0.0:0.8	2.53	24.20
0.1:0.8	5.13	27.60
0.3:0.8	6.67	33.90
0.5:0.8	21.60	56.60
0.8:0.8	17.00	52.00

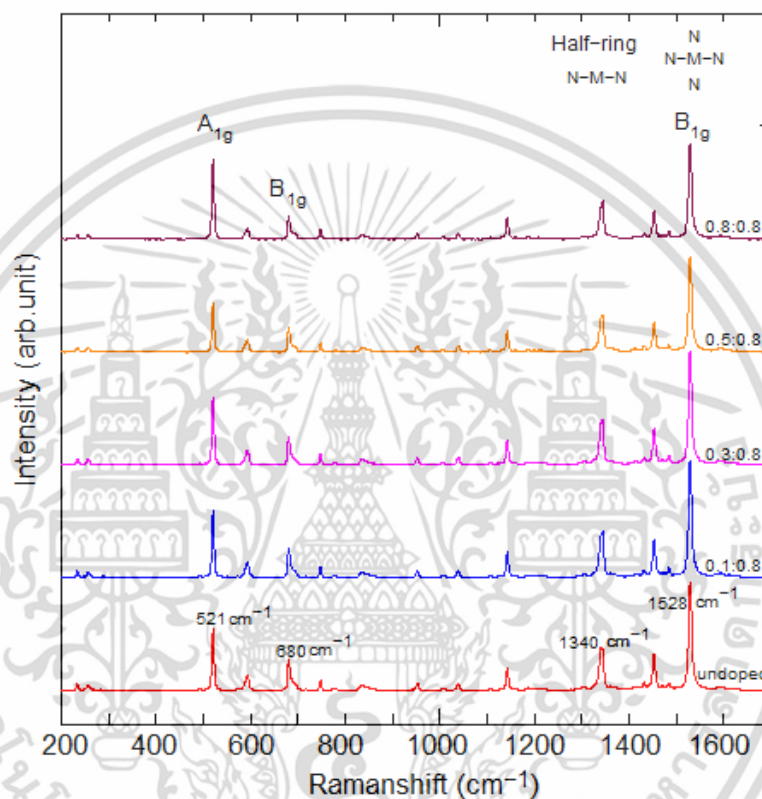
4.3 การตรวจสอบสมบัติโครงสร้างผลึกและโมเลกุลของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่มีการเจือและเจือด้วยโลหะบิสมีทโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี

จากผลการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่มีการเจือและเจือด้วยโลหะบิสมีทด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกันได้นำมาตรวจสอบสมบัติโครงสร้างผลึกและโมเลกุลโดยใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี ซึ่งสามารถให้ข้อมูลในแนวแกนนอนคือ Raman Shift (cm^{-1}) และให้ข้อมูลในแนวแกนตั้งคือ Intensity (arb. unit) โดยตำแหน่งยอดสเปกตรัมจะให้ข้อมูลและรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่มีการเจือและเจือด้วยโลหะบิสมีท และความสูงของยอดสเปกตรัมจะให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับปริมาณการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุล

ผลการตรวจสอบสมบัติโครงสร้างผลึก และโมเลกุลของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ไม่มีการเจือ และเจือด้วยโลหะบิสมีทโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น (excitation wavelength) 532 nm ดังรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เมื่อผู้เขียนได้ยื่นใบขอรับประโยชน์ทางวิชาการ ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ไม่เจือและเจือโลหะบิสมีทที่มีความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกัน ทั้ง 5 เจือในชั้นมีรามานสเปกตรัมอยู่ในช่วง $200-1600\text{ cm}^{-1}$ โดยพบยอดเด่นอยู่ที่เลขคลื่น 521 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} และ 1528 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของทีมิวิจัยต่างๆ เช่น ทีมิวิจัยซึ่งนำโดย S. Harbeck [79] ซึ่งได้ศึกษาผลกระทบของฟิล์มบาง CuPc กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยพิจารณาจาก Raman shift และทีมิวิจัยซึ่งนำโดย Medhat A. [80] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการจำแนกพหุสัณฐานของสารกึ่งตัวนำสีย้อมคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ และ XueYan W. [81] ซึ่งศึกษาโครงสร้างและรามานสเปกตรัมของฟิล์มบาง Ni-doped CuPc



รูปที่ 4.8 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่ไม่เจือและเจือโลหะบิสมีทที่มีความหนา 100 นาโนเมตร ด้วยอัตราส่วนการระเหยสารที่แตกต่างกัน ที่ความยาวคลื่นกระตุ้น 532 nm

จากการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโมเลกุลโดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี ซึ่งพิจารณาข้อมูลในส่วนความเข้มของยอดรามานสเปกตรัมในช่วงของข้อมูล $200-1600\text{ cm}^{-1}$ ของแต่ละเจือไนซการเจือโลหะ Bi เข้าไปในฟิล์มบาง CuPc ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าความเข้มของยอดสเปกตรัมรามานมีค่าลดลงตามเมื่อสัดส่วนการเจือโลหะ Bi เข้าไปในฟิล์มบางเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากปริมาณ CuPc ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรมีค่าลดลงเนื่องจากถูกแทนที่ด้วยกลุ่มอะตอมของ Bi ซึ่งถูกเจือเข้ามาในฟิล์มบาง นอกจากนี้ยอดของสเปกตรัมทั้ง 4 ยอด ที่พบในสเปกตรัมรามาน ได้แก่ 521 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} และ 1528 cm^{-1} เกี่ยวข้องกับ Benzene ring deformation, Macrocycle breathing, Half-Pyrrole stretch และ Pyrrole stretch ตามลำดับ

[81] จึงสามารถนำข้อมูลมาเปรียบเทียบกับสัดส่วนเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล CuPc ในฟิล์มไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บางเมื่อทำการเจือ Bi ในปริมาณที่ต่างกัน จากข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าสัดส่วนของ Macrocycle breathing (680 cm^{-1}) เทียบกับ Pyrrole stretch (1528 cm^{-1}) มีค่าลดลงจาก 29% เป็น 24% เมื่อมีการเจือ Bi เข้าไปในฟิล์มบางและไม่เพิ่มขึ้นอีกแม้ว่ามีการเจือ Bi เพิ่มขึ้น ซึ่งจากข้อมูลการเปลี่ยนแปลงในลักษณะดังกล่าวนี้ สามารถบอกได้ว่าไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ CuPc ในฟิล์มบาง ยังคงมีการฟอร์มตัวแบบเฟสแอลฟา (α -phase) และเมื่อพิจารณาตำแหน่งของยอดสเปกตรัมแต่ละเงื่อนไขการเจือบิสมีทพบว่าไม่มีการเลื่อนตำแหน่งของยอดสเปกตรัมข้อมูลดังกล่าวแสดงว่าเมื่อเจือ Bi เข้าไปในฟิล์มบาง โลหะบิสมีทไม่ได้เข้าไปแทนที่ทองแดง (Cu) ซึ่งเป็นโลหะที่อยู่ตำแหน่งแกนกลางของ CuPc ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ M. Szybowicz และคณะ [77]

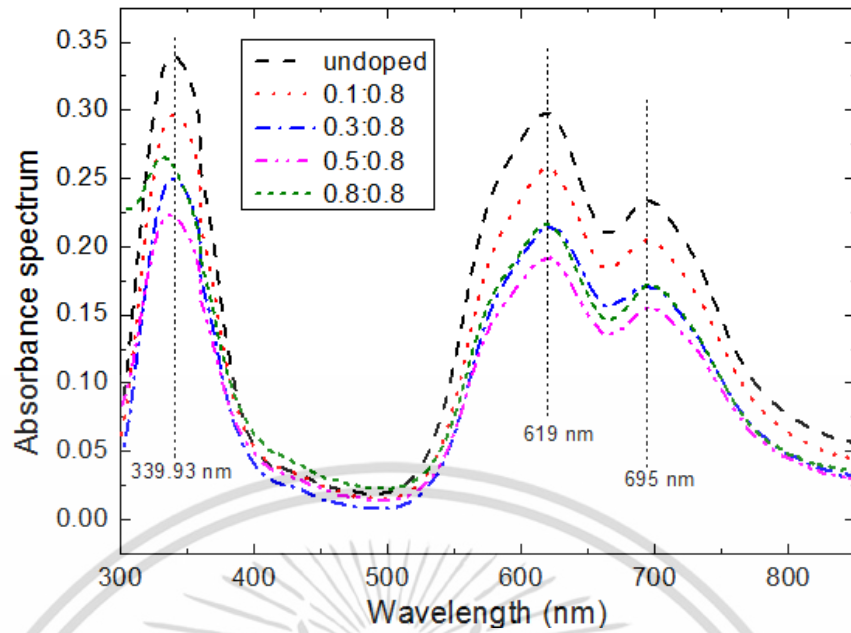
ตารางที่ 4.3 ความเข้มของแต่ละยอดสเปกตรัม และ อัตราส่วนของความเข้มเมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสเปกตรัมที่ 1528 cm^{-1} ของฟิล์มบางที่เจือ Bi ในปริมาณที่ต่างกัน โดยไม่มีการแก้ไขความหนาของฟิล์มบาง

Raman Shift (cm^{-1})	Undoped CuPc (0.0:0.8)(%)	Bi-doped CuPc (0.1:0.8)(%)	Bi-doped CuPc (0.3:0.8)(%)	Bi-doped CuPc (0.5:0.8)(%)	Bi-doped CuPc (0.8:0.8)(%)	Assignment
521	264 (53)	287 (56)	290 (57)	209 (50)	343 (81)	Benzene ring deformation
680	134 (29)	125 (24)	122 (24)	105 (25)	99 (24)	Macrocycle breathing
1340	189 (41)	200 (38)	200 (40)	162 (39)	166 (39)	Half-Pyrrole stretch
1528	476 (100)	517(100)	502(100)	419(100)	421 (100)	Pyrrole stretch

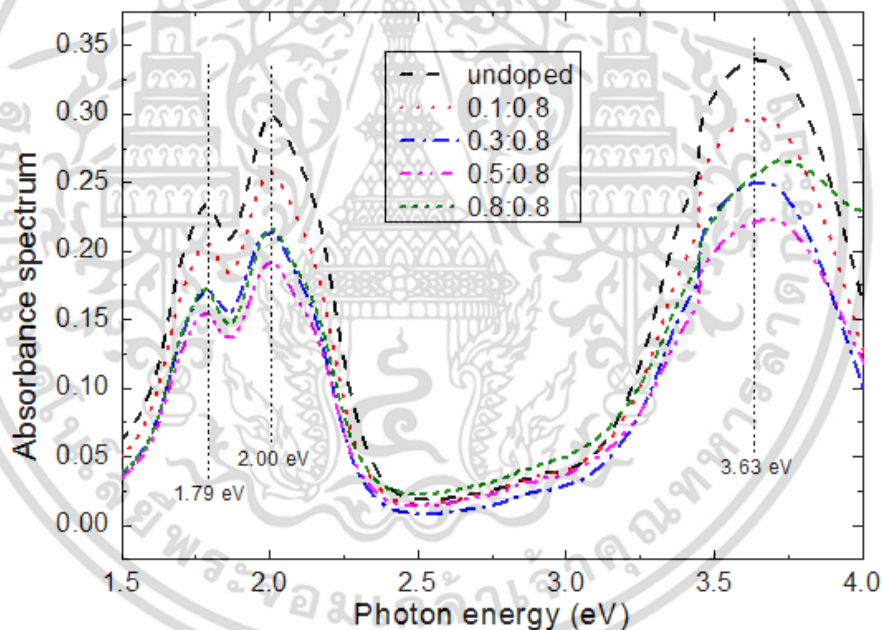
4.4 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางโดยใช้ระบบสเปกโตรสโกปียูวี-วิสิเบิล

การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นใน 2 ช่วง คือ ช่วงความยาวคลื่น 315 ถึง 353 นาโนเมตรใกล้บริเวณยูวี(UV) เรียกว่า แถบบีหรือแถบโซเรท (B-band or Soret-band) ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนพลังงานที่เกิดจากการทรานสิชัน จากชั้นพลังงานของโลหะแกนกลาง(metal core) ไปยังพทาโลไฮยาโนน ซึ่งแทนด้วยการทรานสิชันจาก $\pi \rightarrow \pi^*$ และ ช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 780 นาโนเมตร ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนบริเวณที่ตามองเห็น (Visible region) เรียกว่า แถบคิว (Q-band) เกิดจากการดูดกลืนพลังงานจากการทรานสิชันในวงเบนซินในอะตอมพทาโลไฮยาโนน แทนด้วยการทรานสิชันจาก $\pi \rightarrow \pi^*$ โดยแยกเป็นสองยอดตามหลักการของ Davydov splitting

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.9 การดูดกลืนแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซด์นาโนที่ความหนา 100 นาโนเมตรที่เงื่อนไขการปลูกแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาเป็นฟังก์ชันของ (ก) ความยาวคลื่น และ (ข) พลังงานโฟตอน

ซึ่งมีค่าพลังงานที่ต่างกันระหว่างสองยอดประมาณ 0.21 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่รายงานไว้ในรายงานวิจัย[82] ส่วนช่วงการดูดกลืนทั้งสองย่านสอดคล้องกับงานวิจัยของ S. Senthilarasu และคณะ [83] ซึ่งรายงานผลของการดูดกลืนทั้งสองย่านของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซด์นาโนที่อุณหภูมิห้อง และยังสอดคล้องกับคณะที่วิจัยอื่นๆ ที่ได้ศึกษาสมบัติเชิงแสงของผลึกนาโนฟิล์มบาง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ [84-86] โดยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกันแสดงได้ดังรูปที่ 4.9

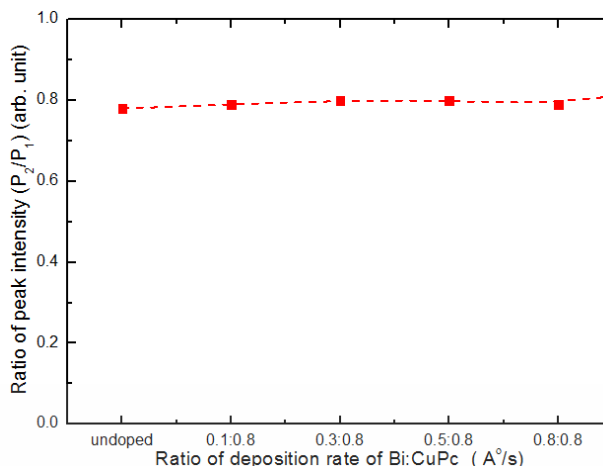
เพื่อพิจารณารูปแบบการฟอร์มตัวของฟิล์มบาง โดยการกำหนดยอดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในแถบควิที่ตำแหน่ง 619 nm เป็น P_1 และที่ตำแหน่ง 695 nm เป็น P_2 โดยหาอัตราส่วนของ P_2/P_1 ได้แสดงรายละเอียดในตารางที่ 4.4 โดยสามารถแสดงกราฟความสัมพันธ์ของอัตราส่วนยอดสเปกตรัม P_2/P_1 กับอัตราการระเหยสาร Bi:CuPc ที่แตกต่างกัน ได้ดังรูปที่ 4.10

ตารางที่ 4.4 การดูดกลืนแสงของยอดสเปกตรัม P_1, P_2 และ อัตราส่วนของยอดสเปกตรัม P_2/P_1 ของฟิล์มบางที่เจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน

Condition (Å/s)	Peak 1 (P_1)		Peak 2 (P_2)		Ratio of Peak	phase
	Wavelength (nm)	Absorbance (%)	Wavelength (nm)	Absorbance (%)	P_2/P_1	
undoped	619	29.90	695	23.40	0.78	α
0.1:0.8	619	25.70	695	20.50	0.79	α
0.3:0.8	619	21.40	695	17.20	0.80	α
0.5:0.8	619	19.20	695	15.50	0.80	α
0.8:0.8	619	21.70	695	17.20	0.79	α

จากรูปที่ 4.9 (ข) เมื่อเจือบิสมีทเพิ่มขึ้นพบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางลดลงเกิดจากหลายสาเหตุดังนี้ ประการแรกเนื่องจากผลการเจือบิสมีทเพิ่มขึ้นจึงทำให้ปริมาณ CuPc ลดลงส่งผลต่อการดูดกลืนแสงจึงทำให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงลดลง ประการที่สองเกิดจากความหนาของฟิล์มลดลงเมื่อเจือบิสมีทเพื่อขึ้นเนื่องจากผลของระบบ QCM จึงทำให้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงลดลงตามฟิล์มที่บางลงเป็นไปตามกฎของเบียร์แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law) และซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ S. Rajaputra และคณะ [87] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงตามความหนาช่วงความยาวคลื่นในย่านยูวีและย่านที่ตามมองเห็น

จากการพิจารณาตารางที่ 4.4 พบว่าในทุกเงื่อนไขของการเจือบิสมีทการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่ตำแหน่งยอดสเปกตรัม P_1, P_2 และมีอัตราส่วนของยอดสเปกตรัม P_2/P_1 น้อยกว่าหนึ่ง แสดงได้ว่าการฟอร์มตัวของฟิล์มบางเป็นแบบ α - phase และเมื่อพิจารณาแนวโน้มการเปลี่ยนเฟสจากกราฟในรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่อมีการเจือ Bi เพิ่มขึ้น ทำให้อัตราส่วนของ P_2/P_1 มีค่าเพิ่มขึ้น แต่เป็นการเพิ่มอย่างไม่เป็นนัยสำคัญ ข้อมูลดังกล่าวแสดงว่าไม่มีแนวโน้มการฟอร์มตัวของฟิล์มบางแบบ β - phase ดังนั้นแสดงว่าฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วยโลหะบิสมีททุกอัตราการระเหยสารที่แตกต่างกันมีการฟอร์มตัวแบบ α - phase ซึ่งสอดคล้องกับผลของรามานสเปกโทสโกปี



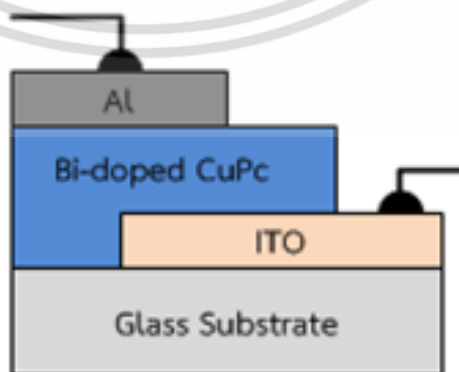
รูปที่ 4.10 อัตราส่วนยอดสเปกตรัมการดูดกลืนแสง P_2/P_1 ของฟิล์มบางสารคอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทที่อัตราการระเหยสารแตกต่างกัน

4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ฟิล์มบาง Bi-doped CuPc โดยความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า และความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ถูกตรวจสอบโดยการวัดความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า และความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

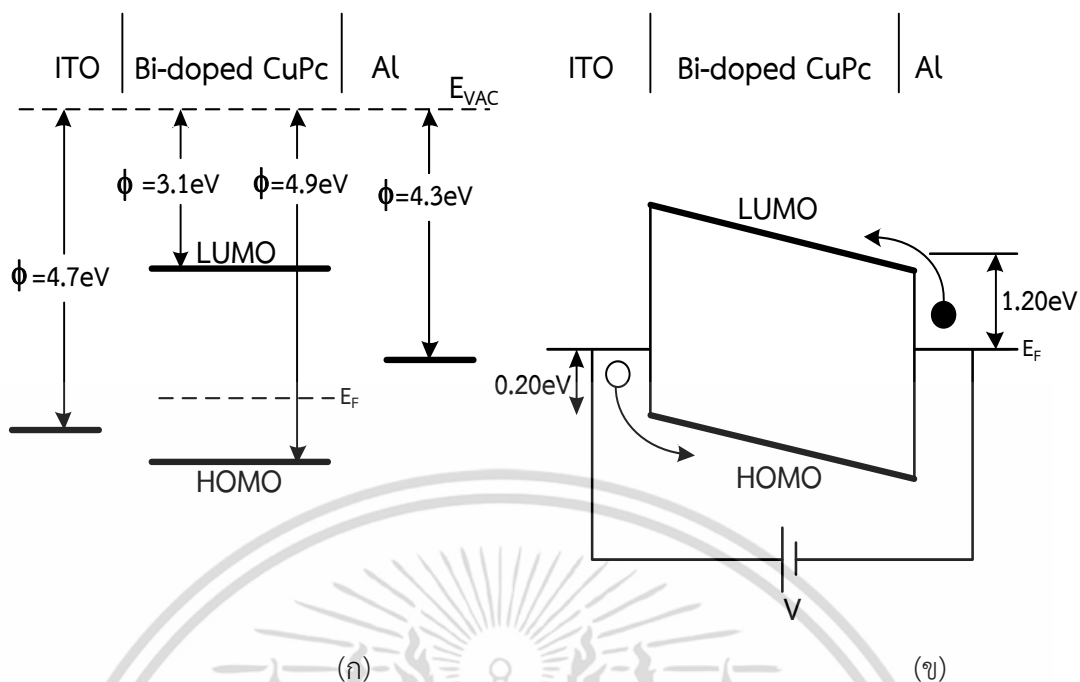
4.5.1 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc สามารถตรวจสอบโดยการวัดความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า ของฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi -doped CuPc/Al ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยขั้วไฟฟ้าที่ใช้สร้างฟิล์มบาง ได้แก่ อินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide; ITO) และโลหะอลูมิเนียม (Al) มีความหนาประมาณ 300 นาโนเมตรและ 100 นาโนเมตร และมีฟังก์ชันงาน (Work Function) เท่ากับ 4.7 eV และ 4.3 eV ตามลำดับ โดยชั้นของฟิล์มบาง Bi -doped CuPc ซึ่งปลูกด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แทรกอยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง



รูปที่ 4.11 ฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi -doped CuPc/Al

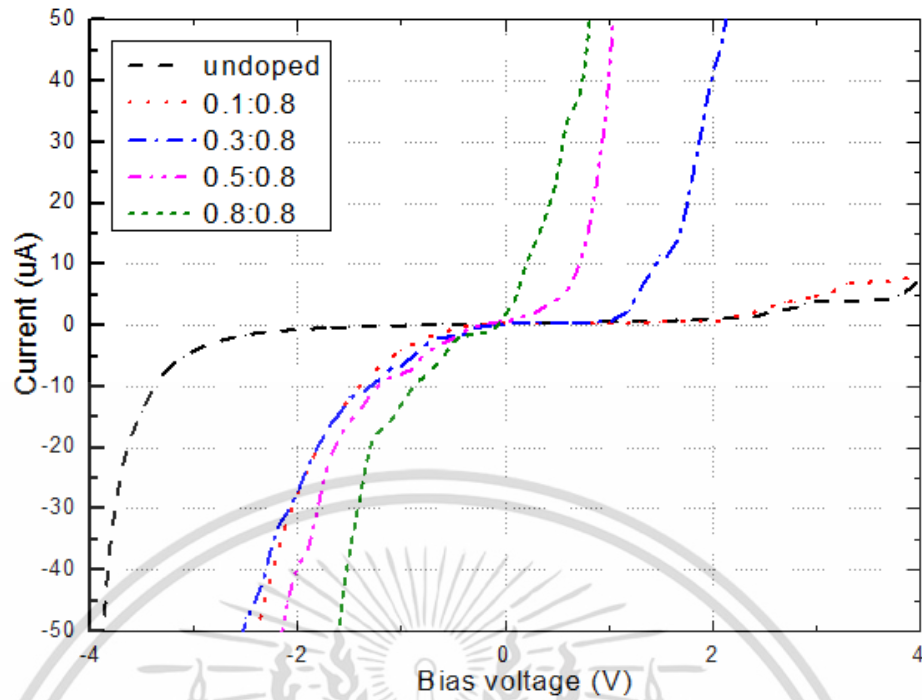
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



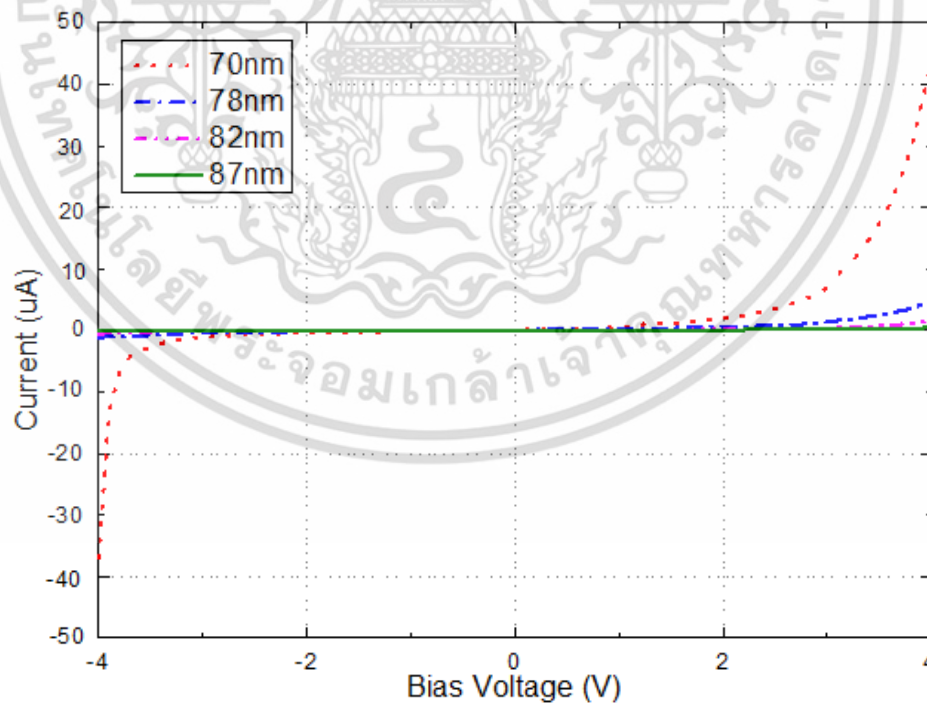
รูปที่ 4.12 (ก) ระดับพลังงานแต่ละชั้นของอุปกรณ์ ITO, Bi-doped CuPc และ Al และ (ข) แถบพลังงานของอุปกรณ์ ITO/Bi-doped CuPc/Al เมื่อมีการไบอัสแบบตรง

ฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al เกิดจากสารต่างชนิดมาประกบกัน โดยสารแต่ละชั้นมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน จึงมีการปรับพลังงานเข้าหาสมดุลไปที่ระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi energy; E_F) ส่งผลให้มีกำแพงศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อและขวางทางการไหลของกระแสไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าเข้าสู่ชั้นของฟิล์มบาง โดยรอยต่อระหว่างอินเดียมทินออกไซด์กับคอปเปอร์ทาโลไซยานินและรอยต่อระหว่างอลูมินัมกับคอปเปอร์ทาโลไซยานินซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์จึงถูกพิจารณาเป็นรอยต่อแบบขอตติ์ ทั้งสองด้าน และเมื่อพิจารณาระดับพลังงานของอุปกรณ์ฟิล์มบางดังกล่าวก่อนการเชื่อมต่อและขณะมีการไบอัสให้อุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (ก) และ (ข) ตามลำดับ โดยขณะได้รับไบอัสทำให้ระดับพลังงานเปลี่ยนแปลงเนื่องจากสนามไฟฟ้า [88-89] การไบอัสดังรูปที่ 4.12 (ข) อิเล็กตรอนถูกฉีดเข้าไปที่ขั้ว Al และเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้น LUMO ในขณะที่โฮลจะถูกฉีดเข้าไปจากขั้ว ITO และเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้น HOMO การไบอัสเช่นนี้ อิเล็กตรอนและโฮลจะข้ามกำแพงศักย์ที่บริเวณรอยต่อ มีค่าประมาณ 1.20 eV และ 0.20 eV ตามลำดับ

ผลการวัดความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า ของฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าเมื่อเจือ Bi เข้าไปในฟิล์มบาง CuPc ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อุปกรณ์มีการนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามทราบว่าการเตรียมฟิล์มบางด้วยโครงสร้าง ITO/Bi:CuPc/Al ที่เงื่อนไขการปลูกแตกต่างกัน ได้แก่ undoped 0.1:0.8 0.3:0.8 0.5:0.8 และ 0.8:0.8 $\text{\AA}^{\circ}/\text{s}$ มีความหนา 93 87 82 78 และ 70 nm ตามลำดับ จากผลความหนาที่แตกต่างกันดังกล่าว ทำให้เกิดสมมติฐานใหม่ว่ากระแสที่เพิ่มขึ้นเกิดจากความหนา หรือเกิดจากการเจืออะตอมโลหะ Bi เพิ่มขึ้น ซึ่งต้องตรวจสอบต่อไป



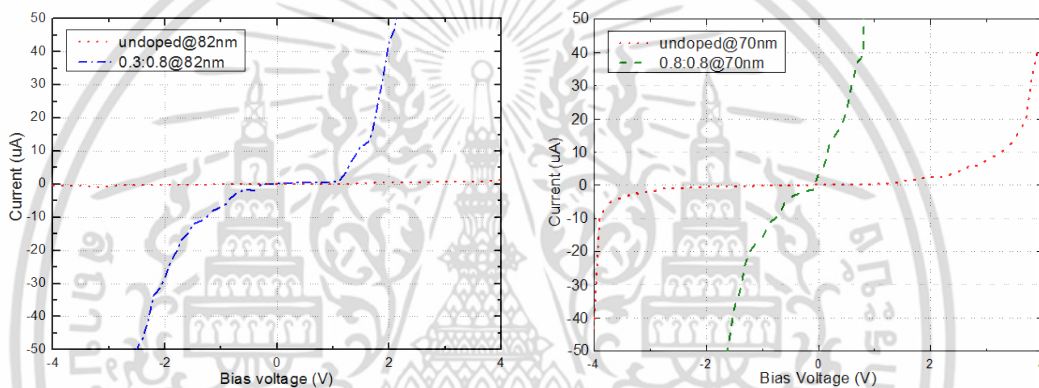
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ที่ได้จากการไบอัสให้กับ อุปกรณ์ที่สร้างโดยฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เงื่อนไขการปลูกที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ที่ได้จากการไบอัสอุปกรณ์ที่สร้างโดย ฟิล์มบาง CuPc (อัตราการระเหย 0.0:0.8 $\text{Å}^{\circ}/\text{s}$) ที่เงื่อนไขความหนาแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อตรวจสอบว่าการนำกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น เกิดจากการเจืออะตอมโลหะ Bi ไม่ได้เกิดจากผลของฟิล์มที่บางลงเนื่องจากความผิดพลาดที่เกิดจากระบบวัด QCM ผู้วิจัยได้เตรียมฟิล์มบางด้วยโครงสร้าง ITO/CuPc/Al ที่เงื่อนไขการปลูก undoped ที่ความหนา 87 82 78 และ 70 nm มาตรวจสอบสมบัติโดยการวัดความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงว่าเมื่อฟิล์มบางลงส่งผลให้ความต้านทานลดลงทำให้การนำไฟฟ้าดีขึ้น อย่างไรก็ตามเพื่อตรวจสอบว่าการนำกระแสที่เพิ่มขึ้น นอกจากเกิดจากฟิล์มที่บางลงยังเกิดจากการเจืออะตอมโลหะ Bi จึงนำผลของความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้าที่ความหนาเดียวกันเพื่อต้องการให้เห็นความแตกต่างอย่างชัดเจนจึงเลือกตัวอย่างฟิล์มบางที่มีความหนาเท่ากัน 70 nm และ 82 nm ซึ่งเป็นฟิล์มบางที่ปลูกโดยไม่เจือบิสมีท ($0.0:0.8 \text{ A}^\circ/\text{s}$) และฟิล์มบางที่ปลูกโดยเจือบิสมีทด้วยอัตราระเหยสาร $0.8:0.8$ และ $0.3:0.8 \text{ A}^\circ/\text{s}$ ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 4.15 พบว่าฟิล์มบางที่เจือด้วยอะตอมโลหะบิสมีทมีการนำกระแสได้ดีกว่าฟิล์มบางที่ไม่เจือด้วยอะตอมโลหะบิสมีท



รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่ปลูกด้วยอัตราการระเหย $0.3:0.8$ และ $0.8:0.8 \text{ A}^\circ/\text{s}$ กับ ฟิล์มบาง CuPc ที่ปลูกด้วยอัตราการระเหย $0.0:0.8 \text{ A}^\circ/\text{s}$ ที่ความหนา 82 nm และ 70 nm

การนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือโลหะบิสมีทเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเกิดจากการเพิ่มสภาพคล่องของพาหะ (Carrier mobility; μ) และสามารถตรวจสอบได้จากผลการคำนวณของสมการ Space charge limited current (SCLC) [88-89] ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าสภาพคล่องของพาหะในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก $0.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ เป็น $28.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ตามความหนาที่วัดด้วย QCM และ $0.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ เป็น $48.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ จากความหนาที่วัดได้จาก FESEM เมื่อมีการเจือ Bi ด้วยอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยนี้ พบว่าเมื่อทำการไบอัสแรงดันไฟฟ้าให้แก่อุปกรณ์ จะเกิดสนามไฟฟ้าในทิศที่ตั้งฉากกับฐานรองรับ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ เป็นการนำไฟฟ้าของอุปกรณ์ในทิศที่ตั้งฉากกับฐานรองรับ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าเมื่อทำการเจือ Bi ในฟิล์มบาง CuPc สามารถอธิบายได้จากการจัดเรียงโมเลกุลของ CuPc ในแนวใหม่ซึ่งบางส่วนขนานกับฐานรองรับทำให้เกิดโดเมนที่นำไฟฟ้าที่มีทิศตั้งฉากกับฐานรองรับมากขึ้น นอกจากนี้การเจือ Bi เข้าไปในฟิล์มบางจะทำให้เกิด โดเมนของ Bi ที่ช่วยในการนำไฟฟ้าระหว่างโดเมนของ CuPc ในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับดีขึ้นด้วย

ตารางที่ 4.5 สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ

Condition Bi : CuPc	μ ($10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V.S}$)	μ ($10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V.S}$)
	d=100nm	d=real
Undoped	0.03	0.02
0.1:0.8	0.22	0.16
0.3:0.8	0.39	0.26
0.5:0.8	1.92	1.27
0.8:0.8	28.10	48.3

ผลึกของ CuPc โดยปกติ มีการจัดเรียงตัวทำมุมซ้อนกันเป็นระนาบของโมเลกุล CuPc และระนาบของโมเลกุลยังวางตัวทำมุมกับฐานรองรับ ทำให้นำไฟฟ้าได้ดีในแนวขนานกับฐานรองรับ เนื่องจากมีการส่งผ่านประจุระหว่างโมเลกุลที่อยู่ติดกันได้ดังรูปที่ 4.16 (ก) ซึ่งรายงานไว้ในงานวิจัยของ Y-L. Lee [45] ในทางตรงข้ามการนำไฟฟ้าในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับจะทำได้ยากเนื่องจากพาหะจะต้องผ่านช่องว่างระหว่างชั้นของโมเลกุล CuPc ซึ่งยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ของไฮโดรเจนที่ปลายของโมเลกุล CuPc



รูปที่ 4.16 การจัดเรียงตัวของระนาบโมเลกุล CuPc ที่เปลี่ยนแปลงจากผลของอุณหภูมิ (ก) ระนาบโมเลกุลทำมุมกับฐานรองรับ (ข) แบบจำลองระนาบโมเลกุลเมื่อเจือ Bi

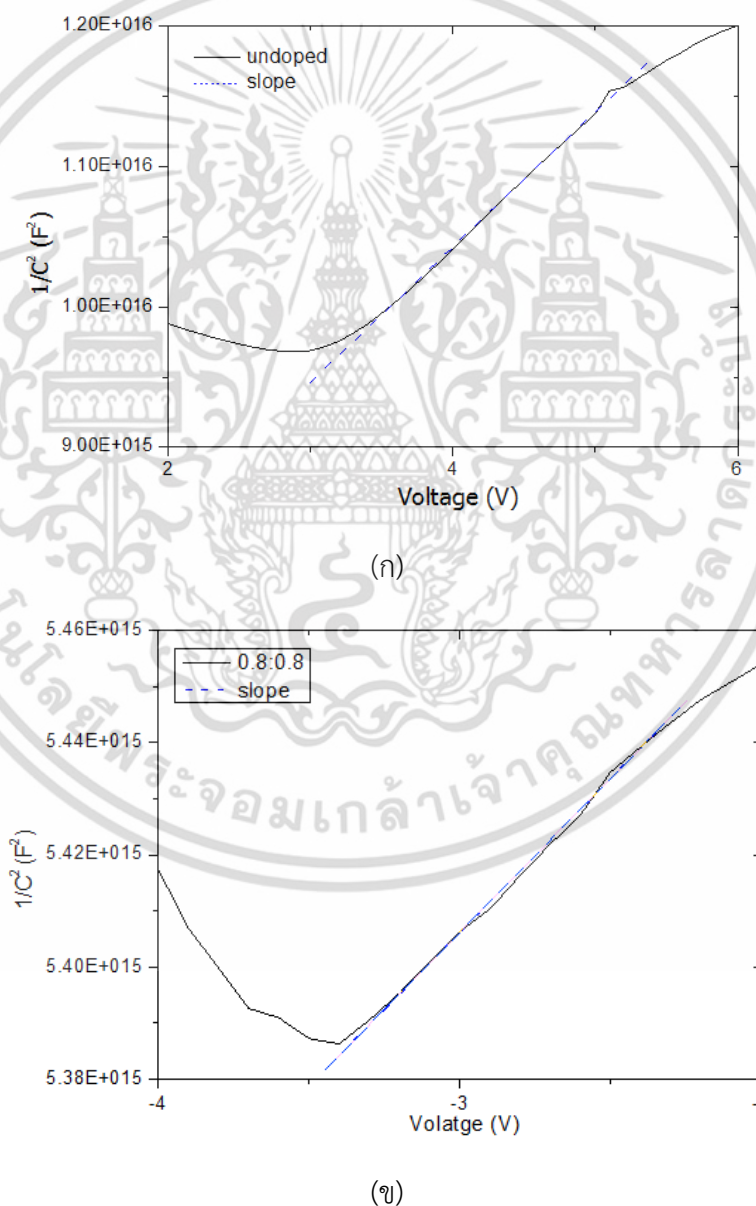
การจำลองรูปแบบการจัดเรียงตัวของระนาบโมเลกุลที่เป็นไปได้เมื่อมีการเจือ Bi ลงในฟิล์มบาง CuPc แสดงได้ในรูปที่ 4.16 (ข) โดยโครงสร้างการจัดเรียงตัวของผลึก CuPc เป็นผลึกขนาดเล็ก ดังนั้นจึงมีโอกาสเปลี่ยนทิศทางการวางตัวของโดเมนผลึกได้ และส่งผลให้เกิดโดเมนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ในทิศทางอื่นนอกเหนือจากทิศขนานกับฐานรองรับดังแสดงการเปลี่ยนแปลงทิศทางการนำไฟฟ้าในรูป ดังนั้นการเจือโลหะบิสมีทจึงส่งผลให้เกิดโดเมนผลึกของ CuPc ที่สามารถส่งผ่านพาหะในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับได้ดีขึ้นจึงทำให้การนำไฟฟ้าในฟิล์มบางดีขึ้น นอกจากการเพิ่มขึ้นของโดเมนผลึกที่สามารถนำไฟฟ้าในทิศตั้งฉากกับฐานรองรับแล้ว การเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าสามารถอธิบายได้จากกลุ่มอะตอมของโลหะบิสมีทที่เข้าไปอยู่ระหว่างโดเมนของ CuPc อาจทำหน้าที่เป็นตัวช่วยส่งผ่านประจุระหว่างโดเมนต่างๆ ซึ่งช่วยให้การเคลื่อนที่ของพาหะจากโดเมนหนึ่งไปยังโดเมนข้างเคียงดียิ่งขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุใดๆ ขึ้นอยู่กับสภาพคล่องของพาหะในวัสดุและความหนาแน่นของพาหะในวัสดุ ดังนั้นจึงได้ตรวจสอบความหนาแน่นพาหะว่ามีผลต่อการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าในฟิล์มบางหรือไม่ โดยการวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้าของพาหะเพื่อตรวจวัดค่าความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน ดังนี้

4.5.2 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า

ความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบางเป็นสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ซึ่งตรวจสอบได้โดยการวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า โดยการวัดและบันทึกผลจากนั้นแสดงด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C กับ V และคำนวณกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C^2$ กับ V



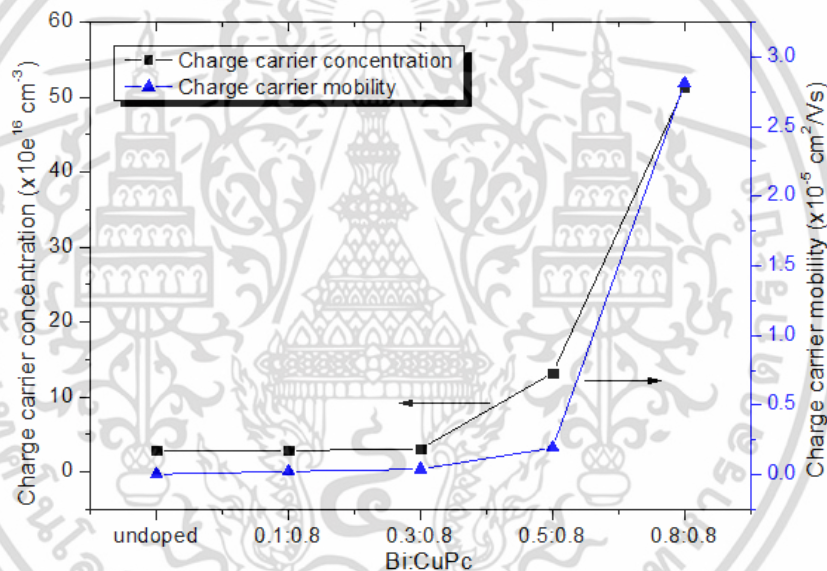
รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C^2$ กับ V (ก) กรณีฟิล์มบาง CuPc ที่ไม่เจือบิสมัท และ

(ข) กรณีฟิล์มบาง CuPc ที่เจือบิสมัทด้วยอัตราการระเหย 0.8:0.8 A^o/s

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อประโยชน์ด้านวิชาการเท่านั้น เมื่อผู้ยื่นคำขอใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน

Condition	Slope	Carrier Concentration; N_A (cm^{-3})
undoped	9.70×10^{14}	2.91×10^{16}
0.1 : 0.8	9.93×10^{14}	2.84×10^{16}
0.3 : 0.8	9.92×10^{14}	3.07×10^{16}
0.5 : 0.8	2.14×10^{14}	1.32×10^{17}
0.8 : 0.8	5.50×10^{13}	5.13×10^{17}



รูปที่ 4.18 ค่าความหนาแน่นพาหะและค่าความคล่องตัวพาหะของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่อัตราการระเหยแตกต่างกัน

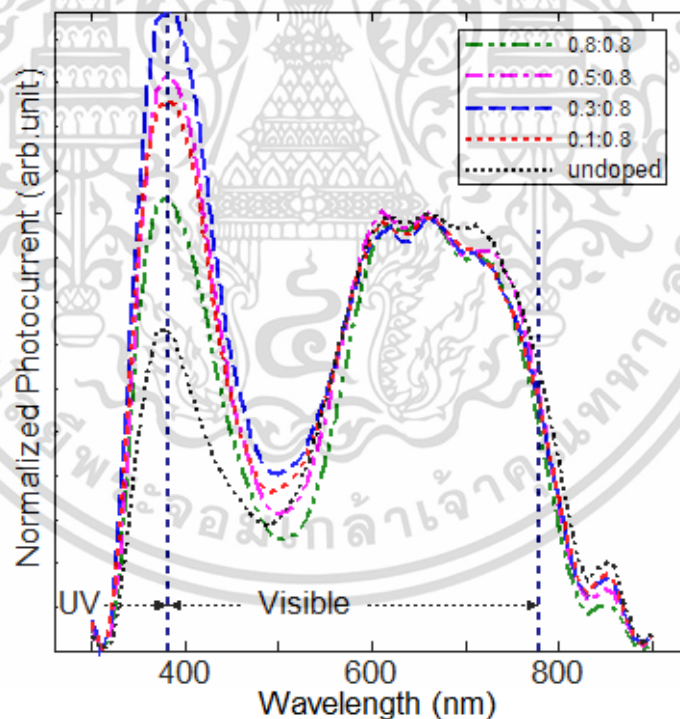
เพื่อหาความชันของกราฟ ดังแสดงในรูปที่ 4.17 โดยรูป (ก) กรณีฟิล์มบาง CuPc ที่ไม่เจือบิสมีท และรูป (ข) กรณีฟิล์มบาง CuPc ที่เจือบิสมีทด้วยอัตราระเหย 0.8:0.8 $\text{Å}^{\circ}/\text{s}$ และนำมาคำนวณด้วยสมการค่าความหนาแน่นของพาหะโดยประยุกต์จากความสัมพันธ์ของ ม็อต-ชอตต์กี (Mott-Schottky relationship) [88-89] ซึ่งผลการคำนวณแสดงได้ดังตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Bi เข้าไปในฟิล์มบางด้วยอัตราการระเหยตั้งแต่ 0.0:0.8 ถึง 0.8:0.8 $\text{Å}^{\circ}/\text{s}$ ค่าความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จาก $2.91 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ เป็น $5.13 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ตามลำดับ โลหะบิสมีทที่เจือเข้าไปในสารอินทรีย์คอปเปอร์ทาทาโลไซยาไนน์ ส่งผลทำให้ค่าของความหนาแน่นพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ และสามารถแสดงความสัมพันธ์ของ ความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางและความ

คล่องตัวของอิเล็กตรอนที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราการเจือได้ดังรูปที่ 4.18 ซึ่งการปรับปรุงฟิล์มบาง Bi-
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

doped CuPc โดยการเจือบิสมัทสามารถนำกระแสเพิ่มขึ้นซึ่งหมายถึงมี ความหนาแน่นและความคล่องตัวพาหะของฟิล์มบางเพิ่มขึ้น แสดงว่าการเจือบิสมัทในสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนด์สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีขึ้น

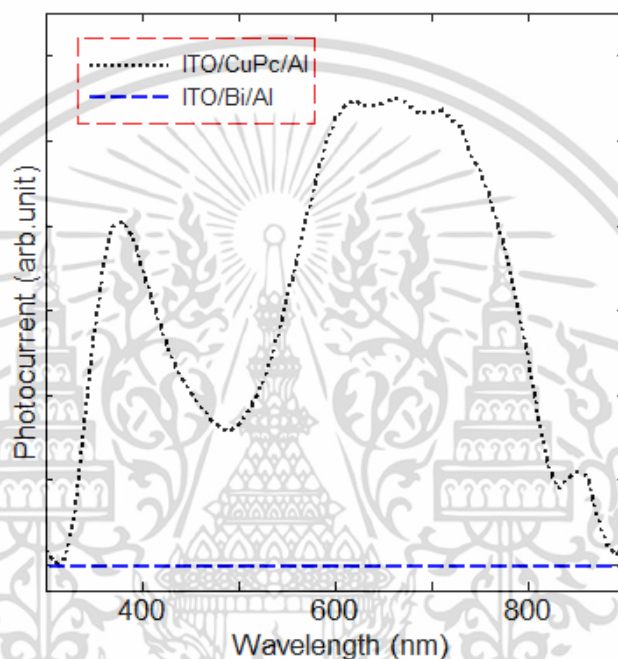
4.6 การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบาง Bi-doped CuPc โดยเทคนิคโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโกปี

การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยใช้อินเดียมทินออกไซด์ และ อลูมินัมเป็นขั้วไฟฟ้า โดยใช้โครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al ซึ่งผลตอบสนองทางแสงสามารถแสดงด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสโฟโต (Photocurrent) ที่เกิดขึ้นกับความยาวคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้นอุปกรณ์ฟิล์มบาง เมื่อทำบรรทัดฐานแล้ว แสดงได้ดังรูปที่ 4.19 โดยเมื่อเจือ Bi เข้าไปในอัตราการระเหยเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.1 ถึง 0.8 อังสตรอมต่อวินาที ทั้ง 5 เงื่อนไข พบว่าเมื่อทำบรรทัดฐานให้สเปกตรัมในช่วง 500 ถึง 800 nm อยู่ในระดับเดียวกันแล้ว พบว่าเมื่อเจือบิสมัทเพิ่มขึ้น สเปกตรัมโฟโตเคอร์เรนต์ของการตอบสนองทางแสงเพิ่มขึ้นในแถบความยาวคลื่น 320 ถึง 470 นาโนเมตร



รูปที่ 4.19 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยโครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al โดยใช้แสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตร โดยมีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ฟิล์มบางมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร

เพื่อตรวจสอบผลการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางในช่วงความยาวคลื่น 320 ถึง 470 นาโนเมตร และในช่วงความยาวคลื่น 525 ถึง 780 นาโนเมตร ว่าไม่ใช่ผลการตอบสนองทางแสงของโลหะบิสมีทที่เจือเข้าไป จึงปลูกฟิล์มบางโครงสร้าง ITO/Bi/Al ความหนา 100 นาโนเมตร และตรวจวัดการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์โครงสร้าง ITO/Bi/Al เทียบกับโครงสร้าง ITO/CuPc/Al ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.20 ซึ่งพบว่าอุปกรณ์โครงสร้าง ITO/Bi/Al ไม่มีผลการตอบสนองทางแสง ส่วนอุปกรณ์โครงสร้าง ITO/CuPc/Al มีแถบการตอบสนองทางแสงใกล้เคียงกับอุปกรณ์โครงสร้างเดียวกันที่มีการเจือด้วยโลหะบิสมีท (ITO/ Bi-doped CuPc/Al) แสดงว่า ผลตอบสนองทางแสงเกิดขึ้นจากผลของอุปกรณ์โครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al

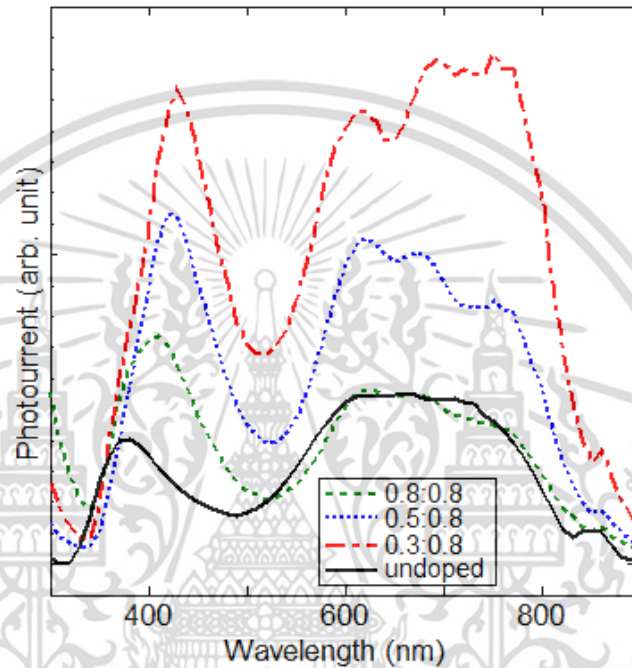


รูปที่ 4.20 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตรของอุปกรณ์ ITO/Bi/Al เทียบกับ ITO/CuPc/Al

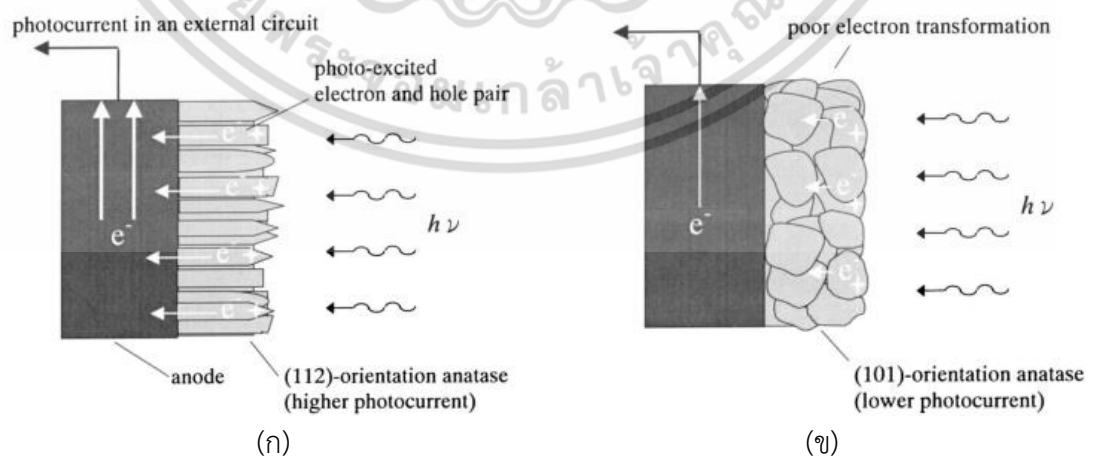
เพื่อตรวจสอบการตอบสนองทางแสงที่สัมพันธ์กับพื้นผิวและความหนาของฟิล์มบาง อย่างละเอียดอีกครั้ง ผู้วิจัยได้เตรียมฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกันด้วยโครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al จำนวน 4 เงื่อนไข ได้แก่ 0.0:0.8 0.3:0.8 0.5:0.8 และ 0.8:0.8 $\text{\AA}/\text{s}$ ด้วยสภาพแวดล้อมการเตรียมเหมือนเดิม โดยการเตรียมฟิล์มบางและวัดผลตอบสนองทางแสงด้วยเทคนิคโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี ซึ่งผลการวัดการตอบสนองทางแสง แสดงดังรูปที่ 4.21 เมื่อเจือบิสมีทเพิ่มขึ้นด้วยอัตรา 0.3 และ 0.5 พบว่ามีการตอบสนองทางแสงสูงกว่าผลของฟิล์มบางที่ไม่เจือบิสมีท โดยเมื่อเจือบิสมีทเพิ่มขึ้นด้วยอัตรา 0.3 ผลการตอบสนองทางแสงมีค่าสูงสุด และเมื่อเจือบิสมีทเพิ่มขึ้นด้วยอัตรา 0.8 พบว่ามีการตอบสนองทางแสงลดลงมาเท่ากับผลตอบสนองของฟิล์มบางที่ไม่เจือบิสมีท ส่วนสาเหตุของการตอบสนองทางแสงมีค่าลดลงเมื่อเจือด้วยบิสมีทเพิ่มขึ้น อาจมาจากหลายปัจจัย ได้แก่ ความหนาที่แตกต่างกัน ลักษณะความสม่ำเสมอในการฟอร์มตัวของโครงสร้างผลึกภายในเนื้อฟิล์ม ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Yuh-Fan Su และ คณะ [90] ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศึกษาประสิทธิภาพโฟโตแคโทดและวิเคราะห์โครงสร้างนาโน โดยได้แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพของโฟโตแคโทดเพิ่มขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ การปลูกฟิล์ม เอร์เซ็นต์โมล ออกซิเจน (Oxygen mole percentage) ความหนาของฟิล์ม (Film thickness) ลักษณะการฟอร์ม ตัวเป็นผลึกของฟิล์มบาง เป็นต้น โดยในรายงานได้อธิบายว่ากระแสโฟโตแคโทดเพิ่มขึ้นตามความ หนาของฟิล์ม แต่ถ้าฟิล์มมีความหนามากเกินไปทำให้เกิดความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นซึ่งอาจทำให้ กระแสโฟโตแคโทดลดลงได้เช่นเดียวกันซึ่งสามารถแก้ปัญหา นี้ได้โดยอาศัยการป้อนไบอัสเพื่อ แก้ปัญหาอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกระงับด้วยแสงและการรวมตัวของโฮล (Hole recombination)



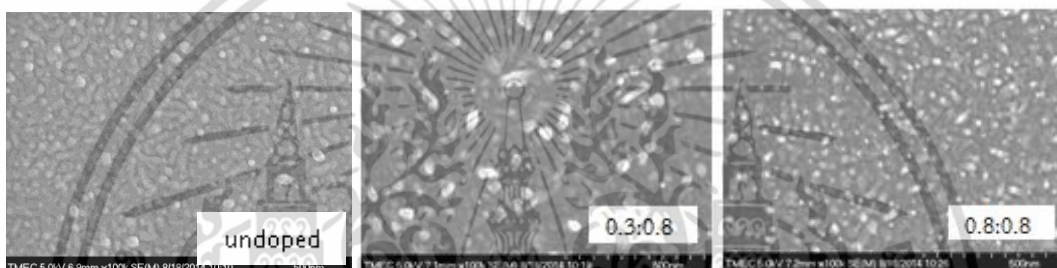
รูปที่ 4.21 ผลการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ ITO/Bi-doped CuPc/Al ที่เตรียมขึ้นใหม่ ซึ่ง วัดด้วยเทคนิคโฟโตแคโทดสเปกโตรสโกปี



รูปที่ 4.22 การแทนโครงสร้างนาโนของฟิล์ม TiO_2 บนขั้วแอโนด (ก) ลักษณะโครงสร้างมีความเป็น รูปทรงสูงสม่ำเสมอ (ข) ลักษณะโครงสร้างที่ไม่มีความเป็นรูปทรงและไม่สม่ำเสมอ [90]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นตามการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนั้นกระแสโฟโตเคอร์เรนที่ยังขึ้นอยู่กับการฟอร์มตัวที่มีลักษณะความเป็นรูปทรงสูง (Regular columnar structure) ของผลึกที่ตั้งฉากกับระนาบของฟิล์ม ซึ่งมีผลต่อการโอนย้ายอิเล็กตรอน (Electron transformation) ภายในเนื้อฟิล์ม และความสม่ำเสมอของความเป็นผลึกในเนื้อฟิล์มบาง ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยแทนหลักการดังกล่าวด้วยไดอะแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.22 โดยรูป (ก) แทนลักษณะโครงสร้างมีความเป็นรูปทรงสูงสม่ำเสมอเมื่อมีแสงตกกระทบที่พื้นผิวทำให้เกิดอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านพื้นผิวรูปทรงสูงไปยังขั้วแอโนดได้สะดวกจึงทำให้จำนวนอิเล็กตรอนรวมที่ขั้วแอโนดมีจำนวนมากจึงรวมตัวเป็นกระแสได้มาก ส่วนรูป (ข) ลักษณะโครงสร้างที่ไม่มีความเป็นรูปทรงสูงและไม่สม่ำเสมอ เมื่อมีแสงตกกระทบที่พื้นผิวจะเกิดอิเล็กตรอนขึ้นแต่เนื่องจากพื้นผิวที่มีลักษณะรูปทรงสูงน้อยและไม่สม่ำเสมอส่งผลให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไม่สะดวกและเกิดการรวมตัวกับโฮลส่งผลให้จำนวนอิเล็กตรอนเดินทางไปยังขั้วแอโนดได้น้อยจึงทำให้กระแสที่ขั้วแอโนดมีจำนวนลดลง



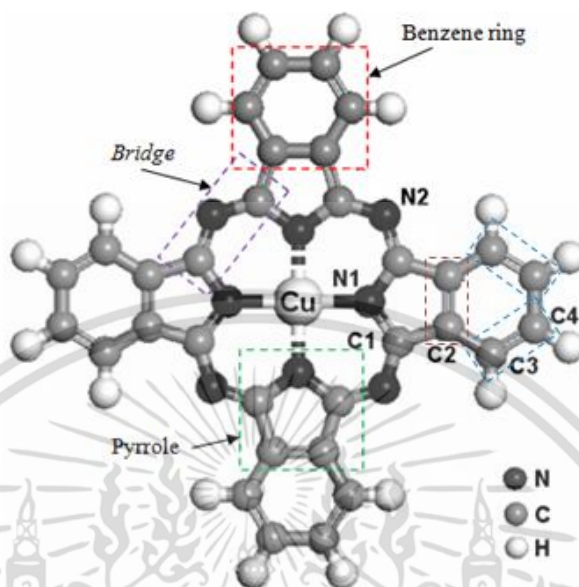
รูปที่ 4.23 พื้นผิวฟิล์มบาง โครงสร้าง ITO/Bi-dopedCuPc/Al 0.0:0.8 0.3:0.8 และ 0.8:0.8 A°/s

เมื่อพิจารณาพื้นผิวฟิล์มบาง โครงสร้าง ITO/Bi-doped CuPc/Al ที่อัตราการเจือจำนวน 3 เจือไนซ์ ได้แก่ 0.0:0.8 0.3:0.8 และ 0.8:0.8 A°/s ดังแสดงในรูปที่ 4.23 พบว่าพื้นผิวของเจือไนซ์ 0.8:0.8 มีความเป็นทรงสูงมากกว่าเจือไนซ์ 0.0:0.8 A°/s เล็กน้อย จึงมีนัยสำคัญของสาเหตุให้การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง เจือไนซ์ 0.8:0.8 A°/s มีการตอบสนองทางแสงสูงกว่าฟิล์มบาง เจือไนซ์ 0.0:0.8 A°/s เพียงเล็กน้อย ซึ่งต่างจากฟิล์มบาง เจือไนซ์ 0.3:0.8 A°/s พื้นผิวมีลักษณะความเป็นทรงสูงเด่นชัดกว่าจึงสามารถตอบสนองทางแสงได้ดี ส่งผลให้สเปกตรัมโฟโตเคอร์เรนที่สูงกว่าเจือไนซ์อื่น ๆ

4.7 การตรวจสอบสมบัติทางพันธะเคมีของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี

สารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ (CuPc) จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs และมีอะตอมของ Cu เป็นธาตุโลหะในแกนกลางของโครงสร้างโมเลกุล มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ $C_{32}H_{16}N_8Cu$ โดยเรียกอะตอมของ Cu ว่า Transition metal ion มีเลขออกซิเดชัน (Metal oxidation state) เป็น 2^+ และมีอะตอมของธาตุต่างๆ ล้อมเป็นวงโดยรอบเป็นชั้นๆ ซึ่งมีแรงปฏิกริยาระหว่างอะตอมของธาตุนิโตรเจน 4 อะตอม (Four pyrrole nitrogen: N1) และอะตอมธาตุนิโตรเจน 4 อะตอมที่ไกลออกมา (Four bridging aza nitrogen: N2) ส่วนอะตอมคาร์บอนที่ชั้นใน 8 อะตอม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(8 pyrrole carbon: C1) ที่เหลือเป็นอะตอมคาร์บอน 24 ตัว มีโครงสร้างในรูปของวงเบนซีน (The outer benzene rings: C2, C3, C4) และอะตอมไฮโดรเจนอยู่รอบๆ จำนวน 16 อะตอม แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์ CuPc ที่มีการสร้างพันธะร่วมกันแสดงได้ดังรูปที่ 4.24

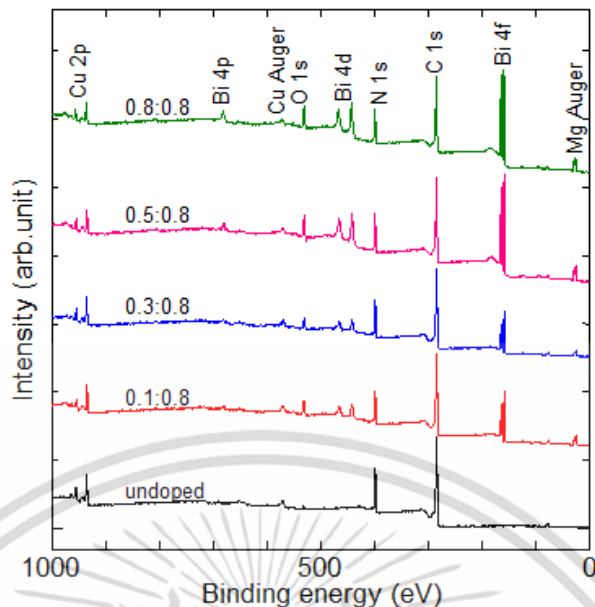


รูปที่ 4.24 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ CuPc

โครงสร้างของโมเลกุลของสารอินทรีย์ CuPc ในรูปที่ 4.24 มีการสร้างพันธะต่างๆ ได้แก่ การสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C) การสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H) การสร้างของพันธะระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจน (C-N) และการสร้างพันธะระหว่างไนโตรเจนและโลหะ (N-M) ซึ่งการตรวจหาปริมาณธาตุต่างๆ ที่ประกอบอยู่ในเนื้อฟิล์มและการเกิดพันธะต่างๆ สามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์ด้วยระบบการวัดเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนเปกโทรสโคปี (XPS) ซึ่งระบบนี้สามารถตรวจวัดอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากชั้นของ Core level ของธาตุต่างๆ ได้ โดยแสดงด้วยกราฟสเปกตรัมซึ่งสามารถบอกความสัมพันธ์หรืออันตรกิริยาของธาตุหลังจากการถูกกระตุ้นแล้วปลดปล่อยพลังงานออกมา โดยอิเล็กตรอนเหล่านี้เรียกว่าอิเล็กตรอนโฟโตอิมิสชัน (Photoemission electron)

การวัด XPS เป็นเทคนิคการวัดเชิงพื้นผิว กล่าวคือ อันตรกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นตัวอย่างด้วยรังสีเอ็กซ์จะสามารถเกิดขึ้นได้เฉพาะที่ของบริเวณพื้นผิวของตัวอย่างเท่านั้น (ประมาณ 10 นาโนเมตร) ส่งผลให้การกระจายตัวขององค์ประกอบในพื้นที่ผิว (homogeneity of surface composition) ของตัวอย่างมีความสำคัญมากกว่าความหนาของตัวอย่าง ซึ่งในการวิจัยครั้งนี้ได้เตรียมตัวอย่างฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่ความหนา 100 นาโนเมตร และผลที่ได้เกิดความคลาดเคลื่อนด้านความหนาของฟิล์ม ซึ่งเกิดจากเนื่องจากระบบการวัดความหนา QCM ในการระเหยสารแบบคู่ระเหย ของระบบปลูกฟิล์มบาง ทำให้ความหนาของฟิล์มแต่ละตัวอย่างไม่เท่ากัน แต่จะไม่ส่งผลต่อผลลัพธ์ของ XPS และการวิเคราะห์ผล XPS ซึ่งในการวิจัยนี้ใช้การวัด XPS เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc และการเปลี่ยนแปลงของพลังงานยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นในอะตอมของธาตุแต่ละชนิด ได้แก่ C 1s, Bi 4d, Bi 4f, Bi 4d, O 1s, Cu 2p และ N 1s ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.25 สเปกตรัม XPS องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc

4.7.1 การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc

ผลการวัดด้วยระบบ XPS บริเวณพื้นผิวของ ฟิล์มบาง Bi-doped CuPc บนฐานรองรับซิลิกอน ซึ่งมีอัตราการเจือที่แตกต่างกัน สามารถบันทึก สเปกตรัม องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ได้ดังรูปที่ 4.25 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อไม่มีการเจือบิสมัทมียอดสเปกตรัมเด่นที่สัมพันธ์กัน 4 ยอด ได้แก่ Cu 2p, O 1s, N 1s และ C 1s โดยสังเกตว่ายอด O 1s มีค่าเพียงเล็กน้อยเท่านั้นซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยของ Daishun Z. และคณะ [80] และเมื่อมีการเจือด้วยบิสมัทที่อัตราการเจือแตกต่างกัน พบว่ามียอดสเปกตรัมเด่นที่สัมพันธ์กัน 7 ยอด คือ Cu 2p, Bi 4p, O 1s, Bi 4d, N 1s, C 1s และ Bi 4f โดยสามยอดที่เพิ่มขึ้นเป็นยอดที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวตรงกับยอดสเปกตรัมขององค์ประกอบบิสมัทสามยอด และยังพบว่าเมื่อมีการเจือบิสมัทเพิ่มขึ้นทำให้ยอด C 1s และ Cu 2p ลดลงเล็กน้อย กลับกันพบว่ายอดสเปกตรัมในกลุ่มของบิสมัทและ O 1s มีความขนาดเพิ่มขึ้น ดังนั้นจากการวัด XPS ในรูปที่ 4.25 แสดงให้เห็นว่าที่พื้นผิวของฟิล์มบางได้มีบิสมัทเข้าไปผสมในเนื้อฟิล์มบางและมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นตามการเจือบิสมัทที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์รายละเอียดของสเปกตรัมแต่ละตำแหน่งเพื่อทราบสถานะอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ด้วยอัตราการเจือบิสมัทที่แตกต่างกัน โดยใช้ผล XPS ของ Cu 2p, Bi 4p, O 1s, Bi 4d, N 1s, C 1s และ Bi 4f ซึ่งรายละเอียดในหัวข้อต่อไป

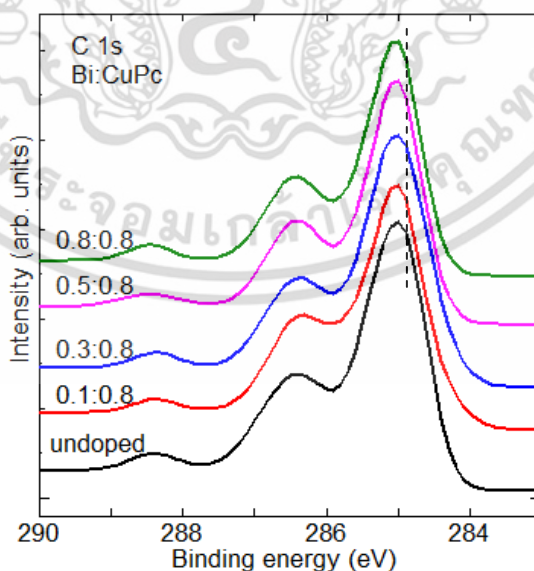
4.7.2 การวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน (C 1s Analysis)

การวัด XPS ของธาตุคาร์บอน ได้มีรายงานวิจัยไว้หลายฉบับซึ่งสอดคล้องกัน ได้แก่ รายงานการวิจัยของ J. Marsh และคณะ [80] และ ของ M. Grobosch และคณะ ซึ่งได้อธิบายว่าการเกิดยอดความเข้มสูงสุดของ C 1s ให้ยอดสเปกตรัมจำนวน 4 ตำแหน่ง คือ Aromatic C-C (C₂, C₃, C₄) ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 285.00 eV, Pyrrole C-N (C₁) ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 286.30 eV, Satellite (S_{CC}) และ Satellite (S_{CN}) ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 286.50 และ 288.30 eV โดยยอดสเปกตรัม Satellite ทั้งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในทางอื่นไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สองยอดมาจากการสั่น (Shake-up) ในโครงสร้างโมเลกุลของ CuPc ($\pi \rightarrow \pi^*$ satellites) ซึ่งคิดอัตราส่วนของยอดหลักทั้งสองจะได้ค่าประมาณ 3 เท่าและมีระยะห่างระหว่างยอดทั้งสองประมาณ 1.28 eV ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้าง CuPc ในรูปที่ 4.22

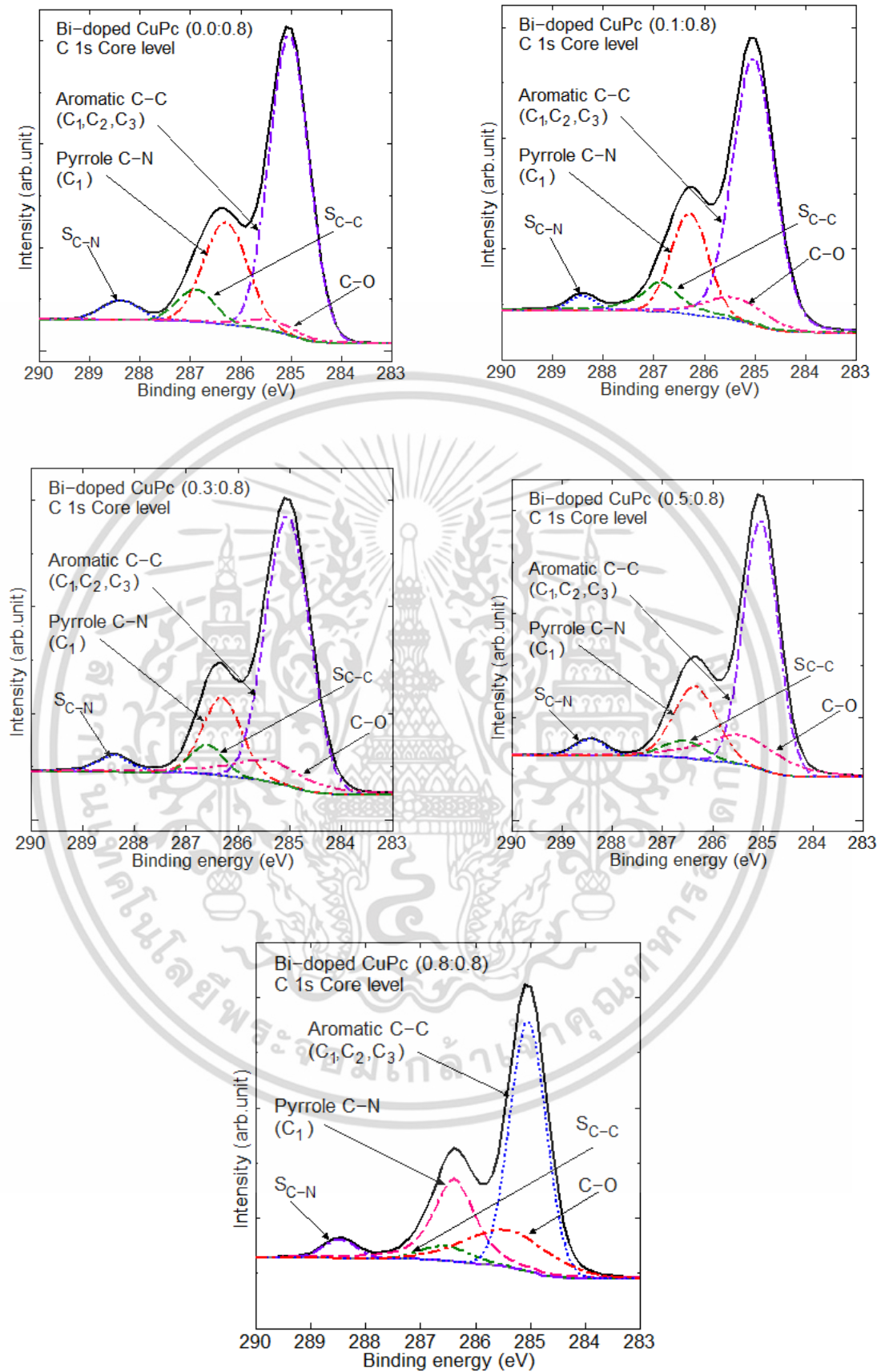
ผลการวัดด้วยระบบ XPS ในฟิล์มบาง Core level ของ C 1s เมื่อปลดปล่อยพลังงานออกมาและเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบางสารอินทรีย์ CuPc ที่เจือ Bi ด้วยอัตราส่วนแตกต่างกันแสดงได้ดังรูปที่ 4.26 ซึ่งพบว่า มียอดความสูงเกิดขึ้นสามยอด ปริมาณพื้นที่ใต้กราฟของยอดความเข้มสูงสุดมีความแตกต่างกันน้อยมาก อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพื้นที่ในยอดที่ความสูงรองลงมาพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ตามอัตราส่วนของการเจือบิสมีทที่เข้ามาผสมกับสารที่สารอินทรีย์ CuPc และนำข้อมูลผลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวที่วัดได้จากการวัดด้วยระบบ XPS มาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Curve Fitting การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของแต่ละองค์ประกอบที่แปรตามพลังงานยึดเหนี่ยวแสดงได้ดังรูปที่ 4.23

จากรูปที่ 4.26 แสดงให้เห็นว่ายอดความเข้มสูงสุดของ C 1s มีพลังงานยึดเหนี่ยว 285.04 eV ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนอะโรมาติก (Aromatic carbon atom) นั่นคืออะตอมคาร์บอนที่มีพันธะกับคาร์บอนและอะตอมไฮโดรเจน, ยอดความเข้มรองลงมา มีพลังงานยึดเหนี่ยว 286.39 eV ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนไพโรล (Pyrolic carbon atom) นั่นคืออะตอมคาร์บอนที่มีพันธะกับไนโตรเจน และยอดความเข้มต่ำสุดมีพลังงานยึดเหนี่ยว 288.40 eV ซึ่งเกิดจากการสั่น (Shake-up) ในโครงสร้างโมเลกุลของ CuPc ($\pi - \pi^*$ satellites) โดยพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนมีผลมาจากอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ของการจับพันธะของอะตอม ถ้าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมที่สัมพันธ์กันมีค่ามาก ส่งผลให้พลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนมีค่ามากขึ้น ซึ่งอิเล็กโตรเนกาติวิตีของพันธะคาร์บอนและไฮโดรเจนมีน้อยกว่าของพันธะคาร์บอนและไนโตรเจน ดังนั้นพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนอะโรมาติกจึงน้อยกว่าอะตอมคาร์บอนไพโรล



รูปที่ 4.26 สเปกตรัม XPS ของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s ของฟิล์มบาง CuPc ที่เจือด้วยโลหะ Bi ด้วยอัตราส่วนการเจือแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.27 Curve fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ C 1s ของฟิล์มบาง CuPc ซึ่งเจือด้วยโลหะ Bi ที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากผลการวัด XPS ในฟิล์มบางที่ Core level ของ C 1s โดยใช้เทคนิค Curve Fitting สามารถทราบรายละเอียดของการเกิดยอดสเปกตรัมที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวต่างๆ ซึ่งช่วยให้ทราบว่าเกิดจากการออกซิเดชันหรือการสร้างพันธะของอะตอมของธาตุใดในสถานะแวดล้อมทางเคมีที่พื้นผิวของตัวอย่างได้ ซึ่งผลการใช้เทคนิค Curve Fitting ของ C 1s แสดงได้ดังรูปที่ 4.27

ตารางที่ 4.7 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของค้ประกอบต่างๆ ของสเปกตรัม C 1s ที่ได้จากการทำ Curve fitting

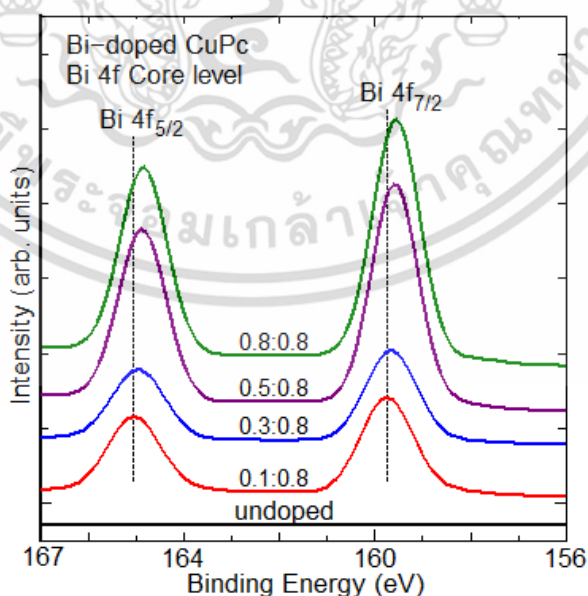
	Peak	BE (eV)	Area (%)
Undoped CuPc	Aromatic C-C	285.04	28458.80(62.31)
	C-O	285.40	1615.83(3.51)
	Pyrrole C-N	286.30	10823.41(23.70)
	Satellite C-C	286.89	2956.75(6.47)
	Satellite C-N	288.39	1820.74(3.99)
Bi-doped CuPc (0.1:0.8)	Aromatic C-C	285.03	26489.88(62.03)
	C-O	285.40	3161.79(7.40)
	Pyrrole C-N	286.30	8425.65(19.73)
	Satellite C-C	286.86	3707.91(8.68)
	Satellite C-N	288.41	921.82(2.16)
Bi-doped CuPc (0.3:0.8)	Aromatic C-C	285.04	26880.66(62.62)
	C-O	285.40	4974.29(11.59)
	Pyrrole C-N	286.31	7205.46(16.79)
	Satellite C-C	286.59	2251.44(5.24)
	Satellite C-N	288.40	1614.04(3.76)
Bi-doped CuPc (0.5:0.8)	Aromatic C-C	285.04	20854.75(54.98)
	C-O	285.40	6552.03(17.27)
	Pyrrole C-N	286.35	7508.83(19.80)
	Satellite C-C	286.56	1785.40(4.71)
	Satellite C-N	288.43	1227.52(3.24)
Bi-doped CuPc (0.8:0.8)	Aromatic C-C	285.04	18768.06(50.78)
	C-O	285.42	6476.65(17.52)
	Pyrrole C-N	286.39	8855.53(23.96)
	Satellite C-C	286.53	1560.89(4.22)
	Satellite C-N	288.47	1299.63(3.52)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเข้าถึงเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทำ Curve fitting สังเกตว่าสเปกตรัมของแต่ละเงื่อนไขการเจือปริมาณโลหะบิสมัทที่เพิ่มขึ้น พบว่ามียอดสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ C-C , C-N , satellite ต่าง ๆ และพันธะเคมีใหม่ C-O ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 285.40 eV [91] โดยในแต่ละอัตราการเจือโลหะบิสมัท ไม่พบว่ามี การเลื่อนตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างพลังงานยึดเหนี่ยว ซึ่งสามารถพิจารณารายละเอียดได้จากผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละองค์ประกอบพลังงานยึดเหนี่ยว ดังแสดงในตารางที่ 4.7 โดยพบว่าพันธะเคมีใหม่ C-O มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอัตราการเจือบิสมัท ทั้งนี้อาจเกิดจากออกซิเจนที่เกิดขึ้นในระบบการเตรียมฟิล์ม และการแพร่ของออกซิเจนระหว่างการเก็บรักษาเคลื่อนย้ายตัวอย่างก่อนการวัด XPS

4.7.3 การวิเคราะห์ธาตุบิสมัท (Bi 4f Analysis)

จากการวิจัยของ Z. Quan และคณะ [92] ได้รายงานสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยวของ Bi 4f ซึ่งมียอดแรกอยู่ที่ 158.56 eV และยอดสองอยู่ที่ 163.90 eV เป็นตำแหน่งยอดของ $\text{Bi}(4f_{7/2})$ และ $\text{Bi}(4f_{5/2})$ ตามลำดับ เนื่องจากการเกิด Spin-orbital splitting energy จาก Bi 4f โดยผลต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวของทั้งสองยอดเท่ากับ 5.34 eV ส่วนผลการวัดสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยวของ Bi 4f ที่ได้จากฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไซยาไนต์ซึ่งเจือด้วยโลหะบิสมัทในเงื่อนไขต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 4.28 ซึ่งมีสองยอดคือ ยอดที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 159.70 eV และ 165.04 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของ $\text{Bi}(4f_{7/2})$ และ $\text{Bi}(4f_{5/2})$ ตามลำดับ โดยผลต่างของพลังงานยึดเหนี่ยวของทั้งสองยอดเท่ากับ 5.34 eV และเมื่ออัตราการเจือบิสมัทเพิ่มขึ้นพบว่ายอดทั้งสองมีแนวโน้ม ความสูงเพิ่มขึ้น และเลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ โดยที่อัตราการเจือ 0.1:0.8 ถึง 0.8:0.8 A°/s ทำให้พลังงานยึดเหนี่ยวของยอด $\text{Bi}(4f_{7/2})$ และ $\text{Bi}(4f_{5/2})$ เลื่อนไปจาก 159.70 eV ไปยังตำแหน่ง 159.40 eV และ 165.04 eV ไปยังตำแหน่ง 164.74 eV ตามลำดับ ซึ่งการเลื่อนไปของยอดทั้งสองนี้ สามารถพิจารณารายละเอียดได้จากการใช้เทคนิค Curve fitting



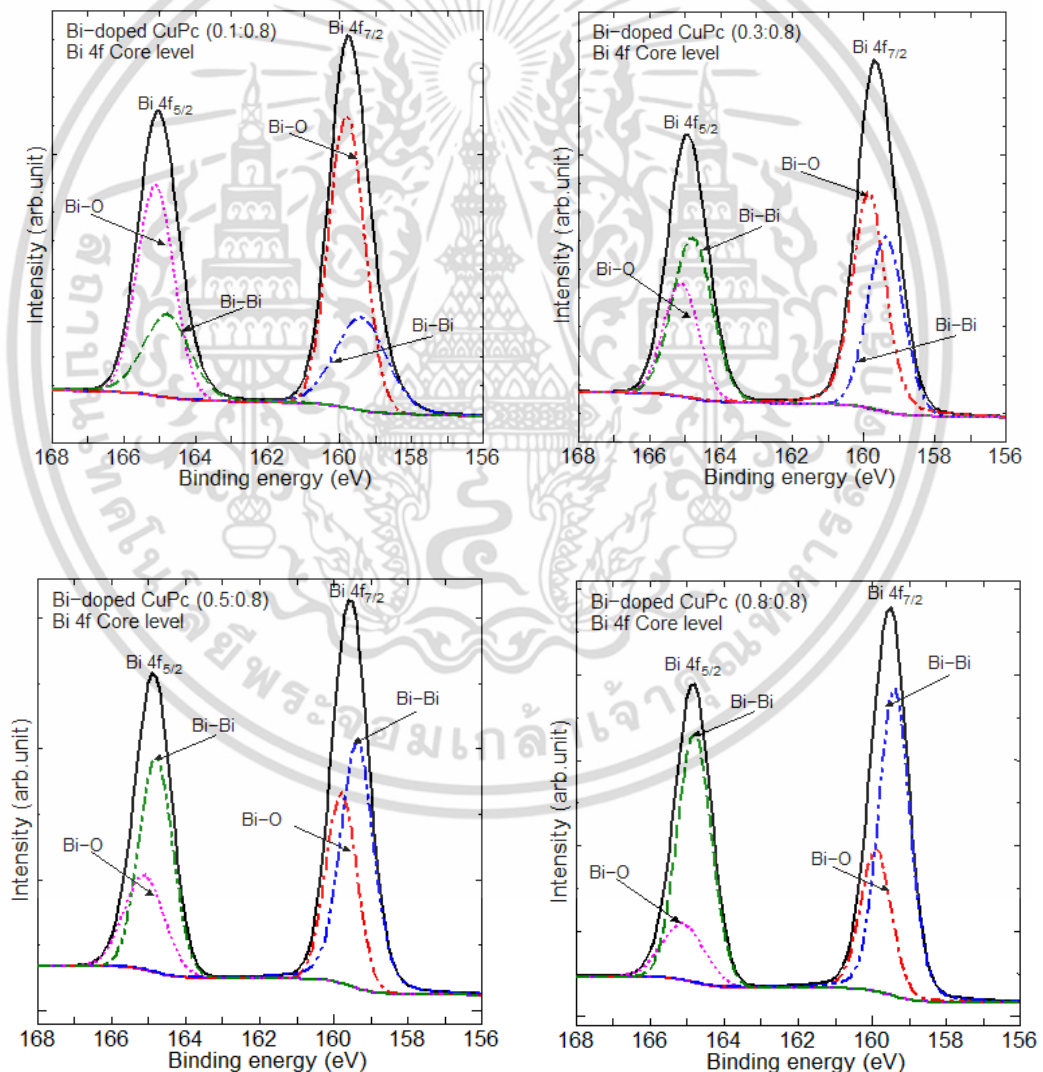
รูปที่ 4.28 สเปกตรัม XPS ของ Bi 4f ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่

แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

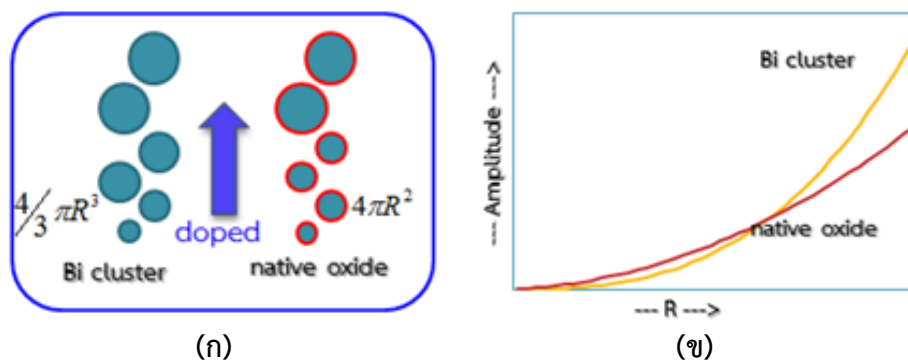
เมื่อนำผลการวัดสเปกตรัม XPS ของ Bi 4f ของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน มาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Curve Fitting โดยผลลัพธ์แสดงดังรูปที่ 4.29 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแต่ละยอดของสเปกตรัมที่เจือโลหะบิสมีทเพิ่มขึ้นมีการเลื่อนไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำนั้นเนื่องจากมีหมู่พันธะเคมีใหม่เกิดขึ้นซึ่งสามารถอนุมานได้ว่า Bi ที่เจือเข้าไปได้กระจายตัวอยู่ในฟิล์มบางและมีการฟอร์มตัวมากกว่าหนึ่งรูปแบบ คือมีการฟอร์มตัวกันเองของ Bi-Bi (มีลักษณะเป็นกลุ่มอะตอมของ Bi ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน) และมีอันตรกิริยาชนิดอื่นเกิดขึ้นกับอะตอมของ Bi อีกด้วย

จากรูปที่ 4.29 เมื่อเจือบิสมีทในปริมาณที่เพิ่มขึ้นพบว่า มีหมู่พันธะเคมีใหม่เกิดขึ้นดังนั้นที่ตำแหน่งยอด Bi(4f_{5/2}) สามารถแยกสเปกตรัมได้เป็น Bi(4f_{5/2})-O ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 165.11 eV และ Bi-Bi ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 164.80 eV ส่วนตำแหน่งยอด Bi(4f_{7/2}) สามารถแยกสเปกตรัมได้เป็น Bi(4f_{7/2})-O ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 159.80 eV และ Bi-Bi



รูปที่ 4.29 Curve Fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ Bi 4f ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ที่อัตราการเจือที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.30 (ก) ลักษณะการฟอร์มตัวของกลุ่มบิสมัท (Bi Cluster) และเนทีฟออกไซด์
(ข) กราฟความสัมพันธ์ของกลุ่มบิสมัทและเนทีฟออกไซด์กับรัศมีของการฟอร์มตัว

ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 159.40 eV ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ [93-94] จากข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัม XPS ในแต่ละเงื่อนไขของอัตราการเจือโลหะบิสมัท พบว่าเมื่อมีการเจือโลหะ Bi เพิ่มขึ้นทำ

ตารางที่ 4.8 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนต์ต่าง ๆ ของสเปกตรัม Bi 4f ที่ได้จากการทำ curve fitting

	Peak	BE(eV)	Area(%)
Undoped CuPc	Bi(4f _{7/2})-O, Bi-Bi	-	-
	Bi(4f _{5/2})-O, Bi-Bi	-	-
Bi-doped CuPc 0.1:0.8	Bi(4f _{7/2})-O	159.80	12660.9(67.11)
	Bi-Bi	159.40	6206.34(32.89)
	Bi(4f _{5/2})-O	165.11	9408.23(64.94)
	Bi-Bi	164.80	5078.76(35.06)
Bi-doped CuPc 0.3:0.8	Bi(4f _{7/2})-O	159.84	9921.75(56.13)
	Bi-Bi	159.38	7753.74(43.87)
	Bi(4f _{5/2})-O	165.11	4916.30(38.00)
	Bi-Bi	164.80	8021.35(62.00)
Bi-doped CuPc 0.5:0.8	Bi(4f _{7/2})-O	159.79	15285.00(39.56)
	Bi-Bi	159.37	23356.21(60.44)
	Bi(4f _{5/2})-O	165.11	9812.40(34.47)
	Bi-Bi	164.80	18656.88(65.53)
Bi-doped CuPc 0.8:0.8	Bi(4f _{7/2})-O	159.90	18430.81(31.03)
	Bi-Bi	159.40	40965.57(68.97)
	Bi(4f _{5/2})-O	165.11	9566.15(22.08)
	Bi-Bi	164.80	33752.06(77.92)

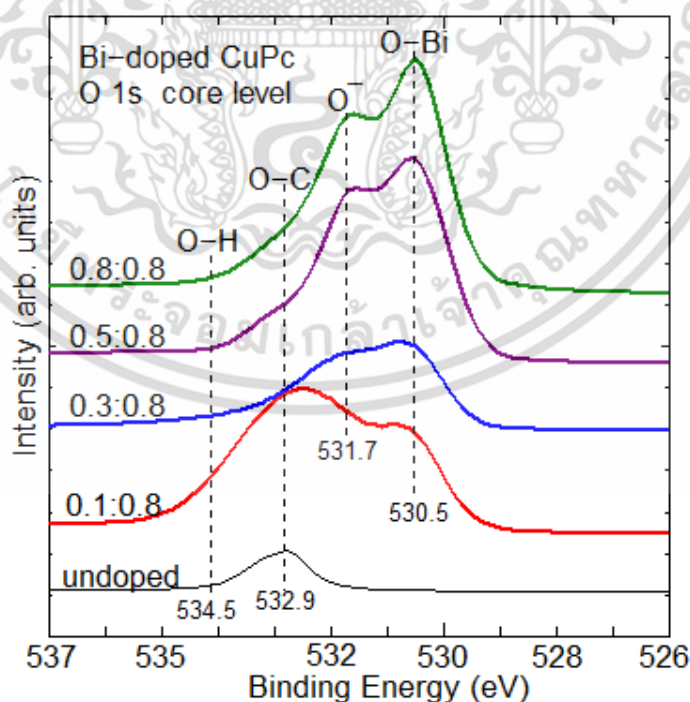
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใด

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้สเปกตรัมของพันธะใหม่ทั้งสองเปลี่ยนแปลง โดยพบว่าเมื่อมีการเจือโลหะ Bi เพิ่มขึ้นยอดสเปกตรัมของ Bi(4f_{5/2})-O และ Bi(4f_{7/2})-O ลดลง ส่วนยอดสเปกตรัมของ Bi-Bi ภายในสเปกตรัม Bi(4f_{5/2}) และ Bi(4f_{7/2}) เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยพิจารณาจากรูปที่ 4.30 โดยอนุมานได้ว่าเมื่อมีการฟอร์มตัวของพันธะใหม่สองพันธะคือ Bi-Bi และ Bi-O ซึ่งการฟอร์มตัวของ Bi-Bi มีโอกาสเพิ่มขึ้นตามอัตราการเจือบิสมีท์จึงเกิดเป็นกลุ่มเชิงปริมาตรมีรัศมี R ในขณะที่ Bi-O เป็นการฟอร์มที่พื้นผิวเชิงพื้นที่และมีรัศมี R เช่นเดียวกัน ดังนั้นเมื่อมีการเจือบิสมีท์เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการฟอร์มตัวมากขึ้นจึงทำให้รัศมี R เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ Bi-Bi มีปริมาณเพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน Bi-O มีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับ Bi-Bi ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.30 (ข) ดังนั้นเมื่ออัตราการเจือ Bi เพิ่มขึ้น ปริมาณของ Bi-O ลดลง ในขณะที่ปริมาณของ Bi-Bi เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตำแหน่งของยอด Bi 4f เลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ และข้อมูลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวที่วัดได้จากระบบ XPS แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของแต่ละองค์ประกอบสามารถพิจารณาผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ได้กราฟของแต่ละองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 4.14

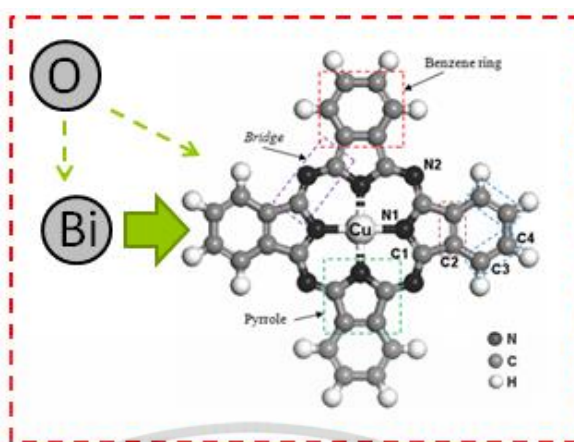
4.7.4 การวิเคราะห์ธาตุออกซิเจน (O 1s Analysis)

สเปกตรัม O 1s ที่ได้จากการวัด XPS ของฟิล์มบาง CuPc มียอดอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 532.9 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง O-C ซึ่งรายงานจากงานวิจัยของ Y. Gu Keng และคณะ (ประมาณ 533 eV) [95] โดยการเกิดพันธะระหว่าง O-C นี้ สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในระหว่างการเตรียมฟิล์ม (มีโมเลกุลของออกซิเจนหลงเหลือในระบบปลูก) หรือ เกิดจากการแพร์ซิมของออกซิเจนเข้าไปในเนื้อฟิล์มในระหว่างการเก็บรักษา เมื่อมีการเจือโลหะ Bi เข้าไปในระบบมากขึ้น พบว่ายอดสเปกตรัมของ O 1s มีการขยายไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 4.31



รูปที่ 4.31 สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการเจือที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

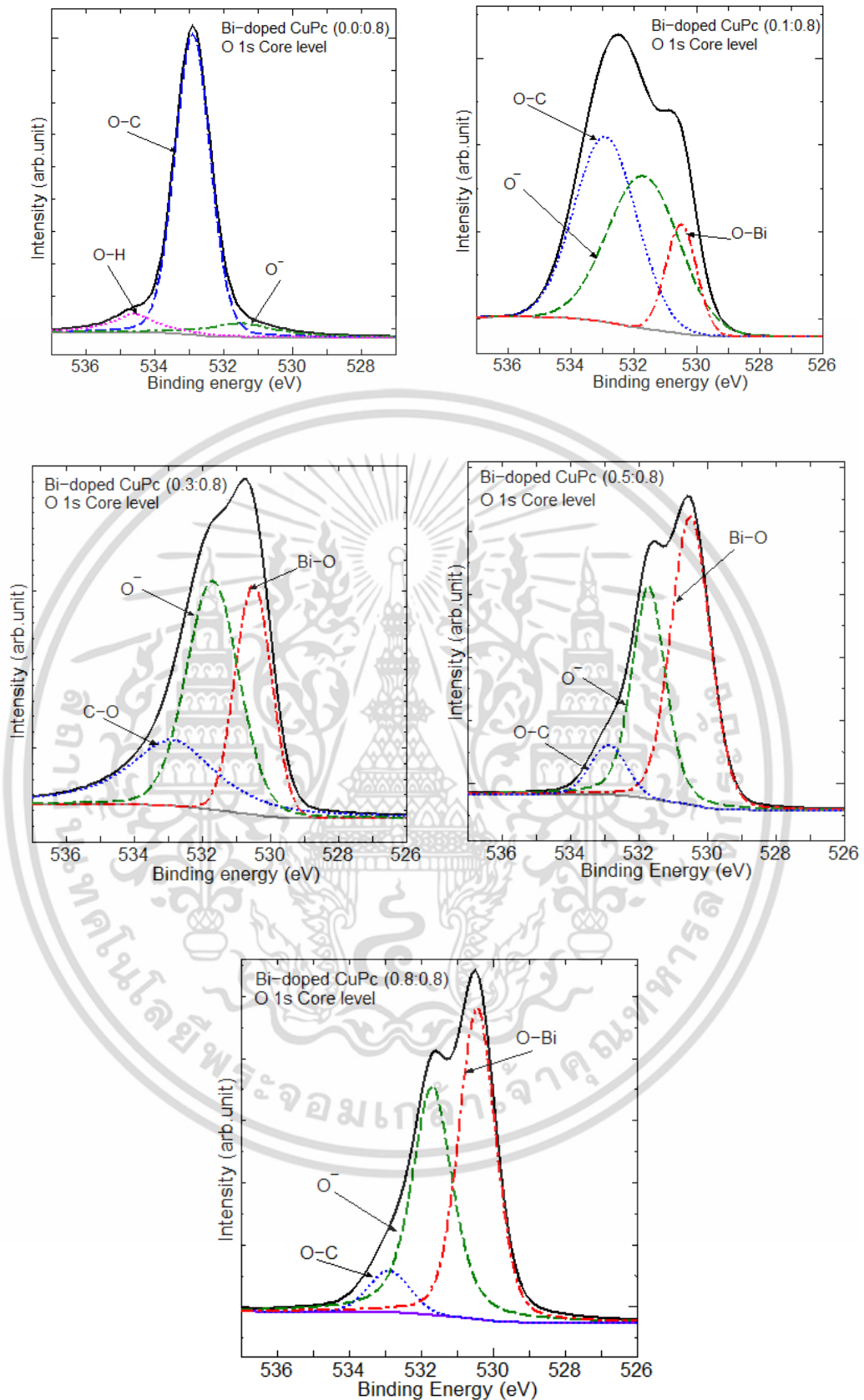


รูปที่ 4.32 จำลองกายภาพของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ในระบบการปลูกด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย

อย่างไรก็ตามก่อนพิจารณารายละเอียดด้วยเทคนิค Curve fitting สามารถพิจารณาความเป็นไปได้ของของอัตราส่วนต่างๆ จากกายภาพของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ในระบบการปลูกด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย ซึ่งแทนด้วยภาพจำลองดังรูปที่ 4.32 ซึ่งสันนิษฐานว่าการเกิดพันธะใหม่เพิ่มขึ้นอาจเกิดจาก พันธะของ (O-) โดยพันธะที่เกิดขึ้นกับ O- อาจเกิดได้ทั้ง การฟอร์มตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) รวมทั้งสามารถเกิดได้จากการฟอร์มตัวของอนุพันธ์โลหะออกไซด์ (metal oxide derivatives) (M-Ox) ซึ่งในระบบนี้สามารถเกิดได้ทั้งจากโลหะ Bi ที่เจือเข้าไป หรืออาจจะเกิดจาก โลหะ Cu ซึ่งเป็นแกนกลางของสารอินทรีย์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการถูกออกซิไดซ์โลหะ Bi มีโอกาสที่ถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า Cu ซึ่งเป็นโลหะแกนกลางของโมเลกุล CuPc ด้วยเหตุนี้อนุพันธ์ของโลหะออกไซด์ที่ฟอร์มตัวขึ้นในฟิล์มบางควรจะมาจากโลหะ Bi (O-Bi) เป็นส่วนใหญ่ เมื่อพิจารณาจากพลังงานยึดเหนี่ยวพบว่าสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของ O-C O-H O- และ O-Bi มีตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 532.9 [95] 534.5[97] 531.7[92] และ 530.5 eV [96] ตามลำดับสามารถพิจารณาจากแบบจำลอง

เมื่อใช้เทคนิค Curve fitting เพื่อพิจารณารายละเอียดของสเปกตรัมในแต่ละเงื่อนไขการเจือบิสมีท์โดยยึดตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ได้จากการวิเคราะห์ ซึ่งได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.33 ที่เงื่อนไขการเจือ 0.0:0.8 พบว่ามียอดของ O-H เนื่องจากความชื้นที่อาจเกิดจากการเตรียมฟิล์มหรือเกิดในระบบการปลูก และเมื่อมีการเจือบิสมีท์เพิ่มขึ้นพบว่า O-C ลดลง ในขณะที่ O⁻ เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย กลับกันพบว่า O-Bi เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนการเจือที่เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้สเปกตรัมของ O 1s ในรูปที่ 4.31 มีแนวโน้มลดลงที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของ O-C และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของ O⁻ ในขณะที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของ O-Bi มีสเปกตรัมเพิ่มขึ้น จากข้อมูลดังกล่าวจึงส่งผลให้สเปกตรัมของ O 1s มีแนวโน้มขยายออกและเลื่อนไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวด้านต่ำ เมื่อเจือบิสมีท์เพิ่มขึ้น

นอกจากนั้นผลของ Curve fitting ของ O 1s ในตารางที่ 4.9 และผลของ Curve fitting ของ C 1s ในตารางที่ 4.7 เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของพันธะ O-C และ C-O พบว่าค่า



รูปที่ 4.33 Curve Fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ

Bi ด้วยอัตราการใช้ที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของ O-C มีค่าลดลง ในขณะที่ C-O มีค่าเพิ่มขึ้น ตามอัตราการเจือที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกัน แสดงว่าเมื่อมีการเจือ Bi เข้าไปในระบบเพิ่มขึ้นโอกาสเกิดพันธะ O-Bi มีมากขึ้น จึงทำให้การเกิดพันธะของ O-C ลดลงเมื่อเทียบกับ C-O ใน C 1s

ตารางที่ 4.9 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวขององค์ประกอบต่างๆ ของสเปกตรัม O 1s ที่ได้จากการทำ curve fitting

	Peak	BE(eV)	Area (%)
Undoped CuPc	O-H	534.15	85.00 (5.65)
	O ⁻	531.70	145.47(9.68)
	C-O	532.90	1272.92 (84.67)
Bi-doped CuPc (0.1:0.8)	O-C	532.90	5283.66 (44.57)
	O ⁻	531.70	5017.37 (42.33)
	O-Bi	530.50	1553.30(13.10)
Bi-doped CuPc (0.3:0.8)	O-C	532.90	1918.05 (27.79)
	O ⁻	531.70	3010.99(43.63)
	O-Bi	530.50	1971.88(28.57)
Bi-doped CuPc (0.5:0.8)	O-C	532.90	1061.21(8.29)
	O ⁻	531.70	4767.60(37.25)
	O-Bi	530.50	6970.44(54.46)
Bi-doped CuPc (0.8:0.8)	O-C	532.90	979.62(6.64)
	O ⁻	531.70	6509.95(44.11)
	O-Bi	530.50	7269.02(49.25)

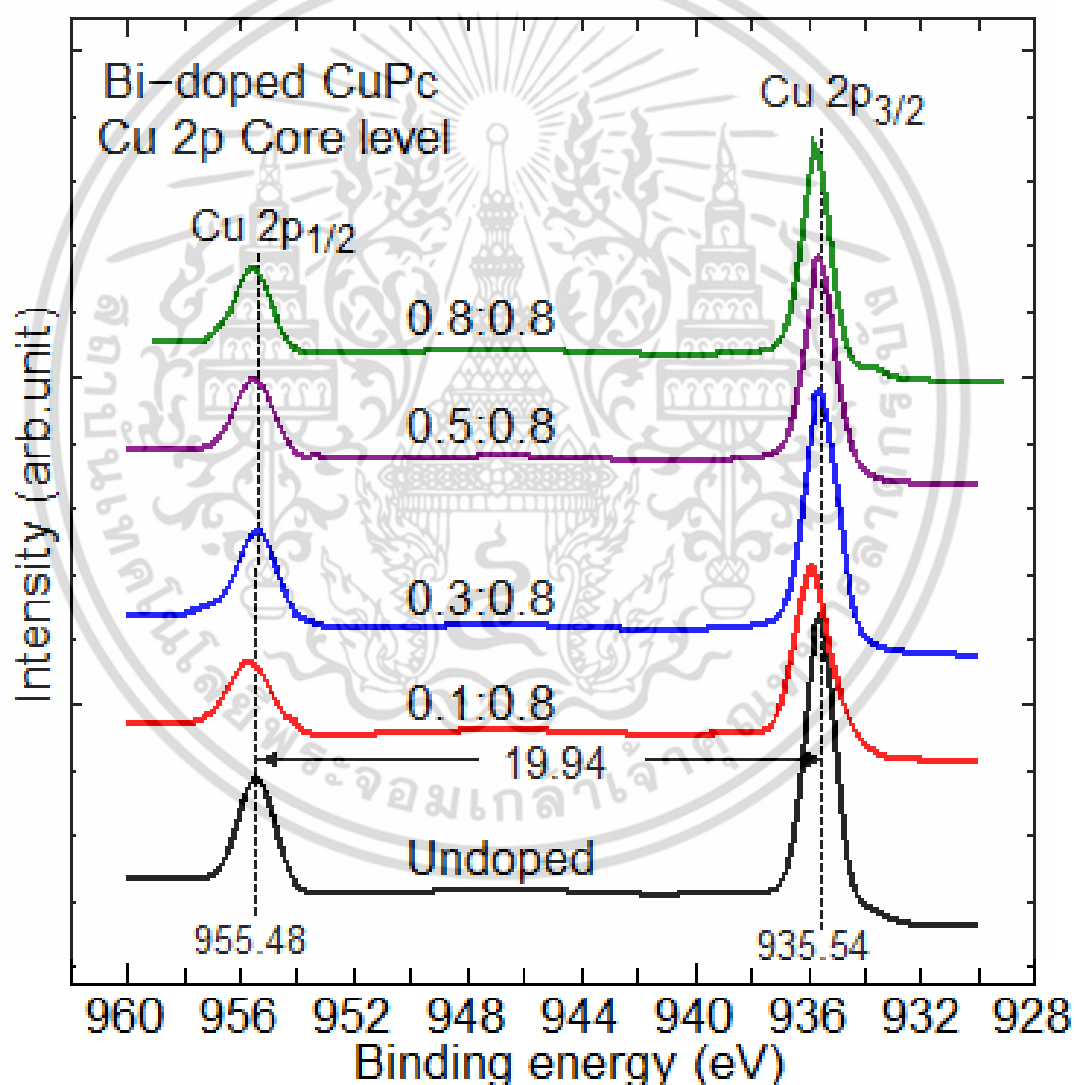
4.7.5 การวิเคราะห์ธาตุทองแดง (Cu 2p Analysis)

ผลการวัด XPS ได้สเปกตรัมของอะตอม Cu ในฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือโลหะบิสมีทที่อัตราการเจือต่างๆ มีตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของยอดสเปกตรัมสองตำแหน่งซึ่งเกิดจาก Spin-orbit splitting energy ของ Cu 2p ได้แก่ Cu (2p_{1/2}) และ Cu (2p_{3/2}) โดยมีตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 935.40 eV และ 955.50 eV ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.34 และพบว่าเมื่อมีการเจือบิสมีทเพิ่มขึ้นความเข้มสเปกตรัมของยอดทั้งสองมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนแต่ไม่พบการเลื่อนตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของยอดสเปกตรัม ซึ่งการลดลงของความเข้มสเปกตรัมของยอดทั้งสองอย่างเป็นลำดับนี้เนื่องจากเมื่อเจือโลหะ Bi เข้าไปในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณโดยรวมถูกแทนที่ด้วยโลหะ Bi เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของความหนาแน่นอะตอม (Atomic Concentration) ของทองแดง (Cu) ซึ่งอยู่ในแกนกลางของ CuPc ในฟิล์มบางมีค่าลดลง จึงทำให้สเปกตรัมของ Cu ลดลง ส่วนการไม่พบการเลื่อนตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของทั้งสองยอดสเปกตรัมแสดงว่าโลหะ

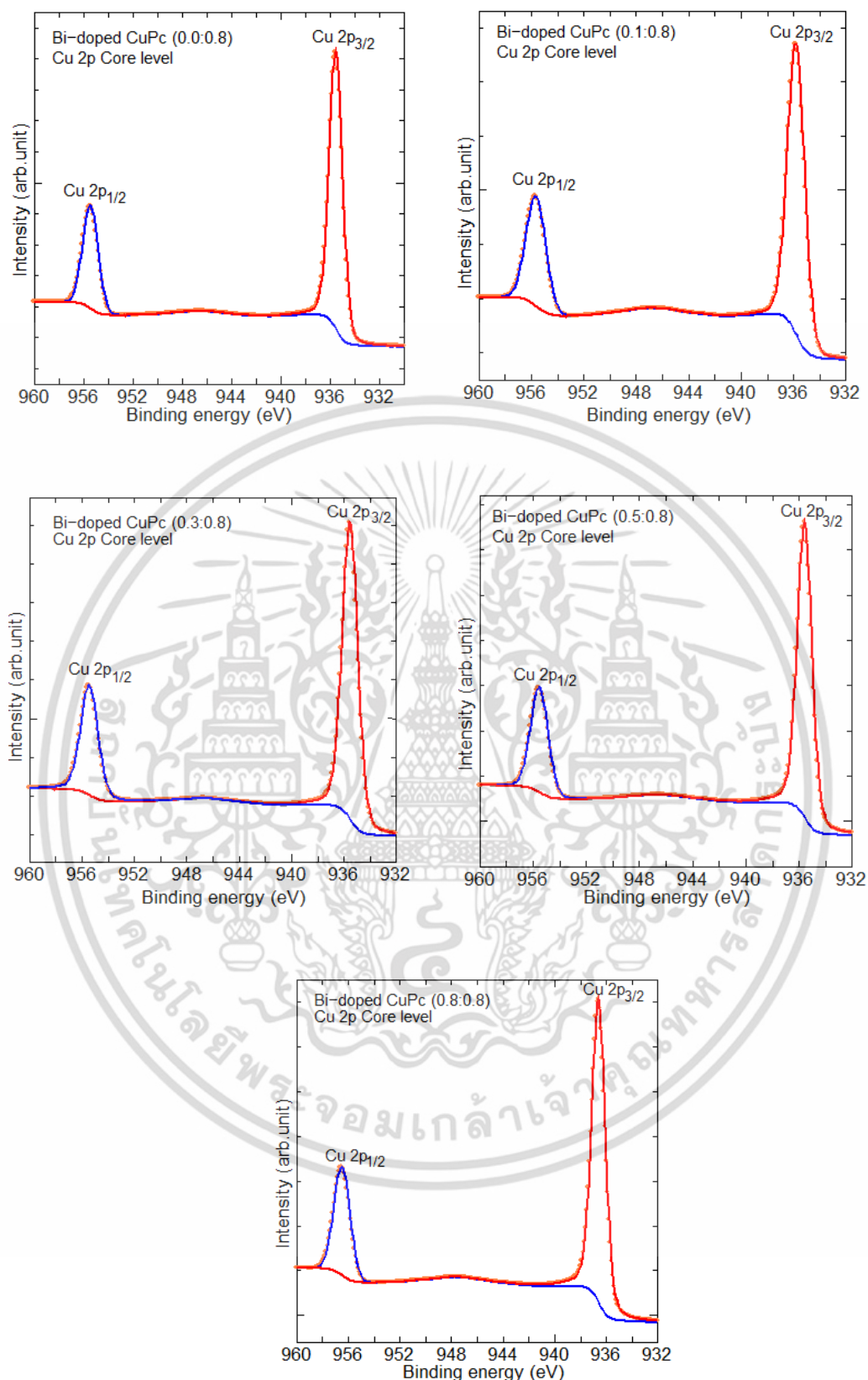
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเข้าถึงเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อคุณได้เห็นเป็นฉบับนี้หรือเห็นการนำ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บิสมัทที่เจือเข้าไปในฟิล์มบางไม่ได้เข้าไปแทนที่ Cu และไม่มีการสร้างพันธะกับอะตอมของ Cu ซึ่งผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลของรามานสเปกโทรสโกปี

ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของ Cu 2p ฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่มีการเจือ Bi ในปริมาณที่แตกต่างกัน ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวที่วัดได้นำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Curve Fitting ได้ผลดังรูปที่ 4.35 เมื่อพิจารณาค่าความเข้มสูงสุดของยอดสเปกตรัม Cu(2p_{1/2}) เทียบกับ Cu(2p_{3/2}) พบว่ามีแนวโน้มการลดลงของพันธะเคมีเท่า ๆ กัน โดยสเปกตรัมทั้งสองไม่เกิดหมู่พันธะใหม่ชัดเจนและสอดคล้องกับการเจือโลหะ Bi ซึ่งสอดคล้องกับการพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม Cu(2p_{1/2}) เทียบกับ Cu(2p_{3/2}) ในตารางที่ 4.10 ซึ่งพบว่ามีแนวโน้มการลดลงเท่า ๆ กันเช่นเดียวกัน



รูปที่ 4.34 สเปกตรัม XPS ของ Cu 2p ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราส่วนที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.35 Curve Fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ Cu 2p ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ บิสมัทด้วยอัตราส่วนที่ต่างกัน

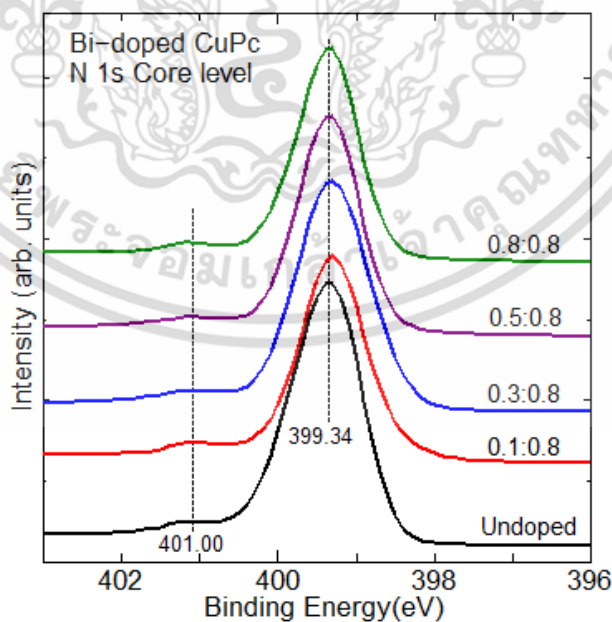
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.10 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวขององค์ประกอบต่าง ๆ ของสเปกตรัม Cu 2p ที่ได้จากการทำ curve fitting

	Peak	BE(eV)	Area (%)
Undoped CuPc	Cu 2p _{1/2}	955.44	5260.54(28.42)
	Cu 2p _{3/2}	935.57	13247.46(71.58)
Bi-doped CuPc 0.1:0.8	Cu 2p _{1/2}	955.64	3826.10(28.93)
	Cu 2p _{3/2}	935.81	9397.44(71.07)
Bi-doped CuPc 0.3:0.8	Cu 2p _{1/2}	955.43	5289.84(29.14)
	Cu 2p _{3/2}	935.53	12862.99(70.86)
Bi-doped CuPc 0.5:0.8	Cu 2p _{1/2}	955.52	4008.57(28.01)
	Cu 2p _{3/2}	935.58	10302.65(71.99)
Bi-doped CuPc 0.8:0.8	Cu 2p _{1/2}	955.48	3857.66(27.63)
	Cu 2p _{3/2}	935.63	10101.67(72.37)

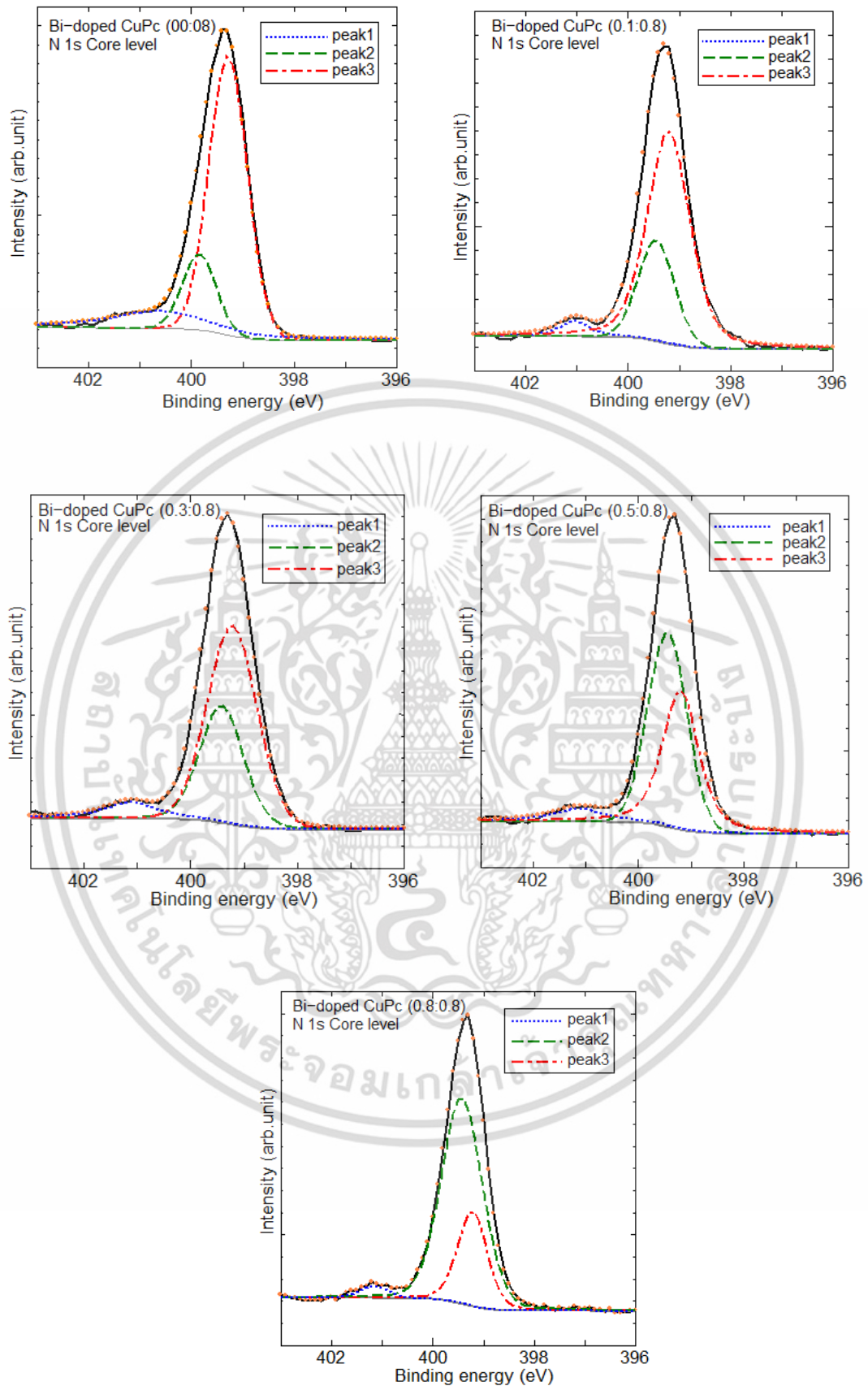
4.7.6 การวิเคราะห์ธาตุไนโตรเจน (N 1s Analysis)

ผลการวัดด้วยระบบ XPS ในฟิล์มบาง Core level ของ N 1s เมื่อปลดปล่อยพลังงานออกมาแสดงได้ดังรูปที่ 4.36 ซึ่งพบว่ามียอดสเปกตรัมเกิดขึ้นสองยอดที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 401.00 eV และ 399.34 eV โดยไม่พบการเลื่อนตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของสเปกตรัม



รูปที่ 4.36 สเปกตรัม XPS ของ N 1s ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราการใช้ที่

แตกต่างกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.37 Curve Fitting ของ สเปกตรัม XPS ของ N 1s ของฟิล์มบาง CuPc ที่มีการเจือโลหะ Bi ด้วยอัตราส่วนที่แตกต่างกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเจือโลหะ Bi เพิ่มขึ้น ในทางกลับกันพบว่าเมื่อเปรียบเทียบลักษณะของกราฟความเข้มสเปกตรัมของ N 1s มีแนวโน้มลดลงเจือโลหะ Bi เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาความเป็นไปได้ของการเกิดพันธะใหม่จากความหมายทางกายภาพดังแสดงในรูปที่ 4.32 ความเป็นไปได้ที่ N จะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของธาตุอื่นโดยอาจจะสร้างพันธะใหม่ขึ้น ได้แก่ N-Cu หรือ N-C หรือ N-Bi หรือ N-O อย่างไรก็ตามที่ผ่านมาไม่พบการสร้างพันธะของ Bi-N Cu-N และ O-N แต่มีการสร้างพันธะของ C-N ดังนั้นมีความเป็นไปได้ที่จะพบการสร้างพันธะของ N-C ซึ่งโดยสามารถพิจารณารายละเอียดได้โดยใช้เทคนิค Curve fitting

ผลของเทคนิค Curve fitting แสดงดังรูปที่ 4.37 มีสเปกตรัมย่อยเกิดขึ้นสามยอดคือ peak1 peak2 และ Peak3 เมื่อพิจารณาพลังงานยึดเหนี่ยวพบว่าสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของ Satellite N-Mx และ N-C ตามลำดับ โดยมีตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 401.00 eV [97] 399.45 eV [98] และ 399.3 eV [98] ตามลำดับ จากการพิจารณารายละเอียดของผลสเปกตรัมที่ได้จาก Curve fitting พบว่าเมื่อเจือโลหะ Bi เพิ่มขึ้นสเปกตรัมของพันธะ N-C มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่สเปกตรัมของพันธะ N-Mx มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แสดงว่าอาจเป็นไปได้ว่า N อาจสร้างพันธะกับโลหะหรือออกไซด์ของโลหะของ Cu หรือ Bi ได้ ซึ่งยังไม่มีข้อมูลสนับสนุนที่ชัดเจน โดยรายละเอียดพลังงานยึดเหนี่ยวและพื้นที่ใต้กราฟแสดงในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ตำแหน่งระดับพลังงานยึดเหนี่ยวขององค์ประกอบต่างๆ ของสเปกตรัม N 1s ที่ได้จากการทำ Curve fitting

	Peak	BE(eV)	Area (%)
Undoped CuPc	Peak1	400.62	3203.88(15.85)
	Peak2	399.85	3262.76(16.14)
	Peak3	399.28	13750.45(68.01)
Bi-doped CuPc (0.1:0.8)	Peak1	401.04	645.83(4.26)
	Peak2	399.45	3804.09(25.07)
	Peak3	399.21	10720.97(70.67)
Bi-doped CuPc (0.3:0.8)	Peak1	399.22	10907.96(60.10)
	Peak1	399.42	5873.87(32.36)
	Peak3	401.11	1369.31(7.54)
Bi-doped CuPc (0.5:0.8)	Peak1	401.12	1021.86(6.71)
	Peak2	399.45	7820.93(51.38)
	Peak3	399.20	6379.65(41.91)
Bi-doped CuPc (0.8:0.8)	Peak1	401.16	381.40(2.73)
	Peak2	399.43	10125.54(72.45)
	Peak3	399.22	3468.28(24.82)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทสามารถเตรียมได้โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในสุญญากาศสูง ปริมาณโลหะบิสมัทที่เจือในฟิล์มบางสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์จะถูกควบคุมโดยการเปลี่ยนแปลงอัตราการระเหยสารของสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ และ โลหะบิสมัทที่ใช้ในการเจือ โดยจุดเด่นที่น่าสนใจของงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วย 2 ส่วนคือ

1. การใช้เทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย ซึ่งสามารถระเหยสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ไปพร้อมกับโลหะที่มีจุดหลอมเหลวต่ำในเวลาเดียวกัน โดยวิธีนี้สามารถควบคุมปริมาณโลหะที่ใช้เจือได้อย่างแม่นยำและมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้การเจือด้วยวิธีนี้ยังเปิดโอกาสให้สารทั้งสองชนิดเกิดการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางอย่างเป็นอิสระโดยไม่ถูกรบกวนการฟอร์มตัวจากโครงสร้างของสารที่ถูkJเจือ

2. การศึกษา วิเคราะห์และอธิบายสมบัติเฉพาะที่เปลี่ยนแปลงไปของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่ถูกเจือด้วยโลหะบิสมัท ได้แก่ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางผลึก สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติทางแสง รวมถึงสมบัติทางไฟฟ้า ได้แก่ ความสามารถในการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางเมื่อเจือด้วยโลหะบิสมัท ซึ่งขึ้นอยู่กับสภาพคล่องของพาหะ และ ความหนาแน่นของพาหะในเนื้อฟิล์มบาง

งานวิจัยนี้ได้ควบคุมปริมาณการเจือโลหะบิสมัทด้วยอัตราการเจือตั้งแต่ 0.1 - 0.8 โดยควบคุมความหนาของฟิล์มบางทุกเงื่อนไขการเจือให้อยู่ที่ 100 นาโนเมตร

จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะบิสมัทด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) พบว่าโดยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนบิสมัทจาก 0.1 ถึง 0.5 ส่งผลให้ขนาดเฉลี่ยของเกรนเพิ่มขึ้น จาก 27 นาโนเมตรเป็น 56 นาโนเมตร และ ความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก 5.21 นาโนเมตรเป็น 21.00 นาโนเมตร ซึ่งการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนเป็นผลมาจากการถ่ายเทพลังงานจากกลุ่มอะตอมของบิสมัทไปสู่โมเลกุลของคอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์ในระหว่างกระบวนการฟอร์มตัวของฟิล์มบางบนฐานรองรับ นอกจากนี้ผลจากการวัดสมบัติพื้นผิวด้วยโหมดความต่างเฟส (Phase-contrast AFM) พบว่าอะตอมของบิสมัทไม่มีการจับตัวกันเองในระดับจุลภาค

ผลการตรวจสอบสมบัติโครงสร้างโดยรามานสเปกโตรสโกปี พบว่าพื้นที่ใต้กราฟมีค่าลดลงเนื่องจากปริมาณสารอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไฮยาไนน์น้อยลงลดจากถูกแทนด้วยปริมาณโลหะบิสมัทซึ่งเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเจือที่มากขึ้น และเมื่อพิจารณาเลขคลื่นของยอดสเปกตรัมทั้ง 4 ตำแหน่งของรามานสเปกตรัม พบว่าไม่มีการเลื่อนตำแหน่งแสดงว่าโครงสร้างพันธะของสารอินทรีย์ CuPc ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือไม่ได้ถูกทำลายหรือสูญเสียพันธะ หรือแสดงว่า Bi ไม่ได้เข้าไปแทนที่ Cu ในโมเลกุลของ CuPc อย่างไรก็ตามอาจจะมีการปรับเรียงตัวใหม่ของโครงผลึกสารอินทรีย์ CuPc กับระนาบฐานรองรับ

การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง Bi-doped CuPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นใน 2 แถบความยาวคลื่น คือ ช่วงความยาว

คลื่น 315 ถึง 353 นาโนเมตร (B-band หรือ Soret-band) ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนพลังงานที่เกิดจากการทรานซิชันจากชั้นพลังงานของ metal core ไปยัง Phthalocyanine และ ช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 780 นาโนเมตร (Q-band) ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนพลังงานจากการทรานซิชันในวงเบนซีนใน Phthalocyanine atom และพบว่าในทุกเงื่อนไขของการเจือปนการดูดกลืนของฟิล์มบางมียอดการดูดกลืนใน Q-band สองยอด มีความยาวคลื่นประมาณ 619 และ 695 นาโนเมตร (2.00 และ 1.79 eV ตามลำดับ) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีการฟอร์มตัวเป็นผลึก และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนของยอดทั้งสองแสดงว่ามีการฟอร์มตัวแบบเฟสอัลฟาทุกเงื่อนไขของการเจือ ซึ่งแสดงว่าในการเจือ Bi ไม่ได้เข้าไปแทนที่ Cu ในโมเลกุลของ CuPc ซึ่งสอดคล้องกับผลของรามานสเปกโตรสโกปี

การตรวจสอบสมบัติสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งได้จากผลของการวัดความสัมพันธ์ระหว่าง กระแส-แรงดัน (I-V) และ ความจุไฟฟ้า-แรงดัน (C-V) แสดงให้เห็นถึงสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นอันเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของค่าสภาพคล่องโดยพบว่าเมื่อทำการไบอัสแรงดันไฟฟ้าให้แก่อุปกรณ์จะเกิดสนามไฟฟ้าในทิศที่ตั้งฉากกับฐานรองรับ ซึ่งสามารถพิจารณาได้ว่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ เป็นการนำไฟฟ้าของอุปกรณ์ในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับ ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าเมื่อมีการเจือ Bi ในฟิล์มบาง CuPc สามารถอธิบายได้จากการจัดเรียงโมเลกุลของ CuPc ในแนวใหม่เนื่องจากการฟอร์มตัวอย่างอิสระทำให้บางส่วนขนานกับฐานรองรับทำให้เกิดโดเมนที่นำไฟฟ้าที่มีทิศตั้งฉากกับฐานรองรับมากขึ้น นอกจากนี้การเจือ Bi เข้าไปในฟิล์มบางจะทำให้เกิดโดเมนของ Bi ที่แทรกอยู่ในเนื้อฟิล์มซึ่งช่วยในการนำไฟฟ้าระหว่างโดเมนของ CuPc ในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับได้ดีขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน

การตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิค โฟโตเคอร์เรนท์สเปกโตรสโกปี พบว่าอุปกรณ์มีการตอบสนองทางแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 800 นาโนเมตร โดยเมื่อปริมาณ Bi ในฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้น จะทำให้การตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์เปลี่ยนแปลงโดยพบว่าการตอบสนองทางแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 450 นาโนเมตรมีการตอบสนองมากขึ้นแต่ในช่วงความยาวคลื่นที่สูงขึ้นพบว่าการเพิ่มความเข้มของสเปกตรัมตามอัตราการเจือบิสมัทไม่ชัดเจน จึงได้ปลูกฟิล์มบางใหม่ในสภาพแวดล้อมและเงื่อนไขเดิมเมื่อตรวจสอบการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์พบว่าอุปกรณ์ที่เจือบิสมัทสามารถตอบสนองทางแสงได้เพิ่มขึ้นมากกว่าอุปกรณ์ที่ไม่มีเจือบิสมัทและยังพบว่าความเข้มของสเปกตรัมเพิ่มขึ้นสูงสุด (สูงกว่าเงื่อนไข undoped) ที่อัตราการเจือ 0.3:0.8 A/s และความเข้มของสเปกตรัมลดลง เมื่อเพิ่มอัตราการเจือมากขึ้น ซึ่งมีผลมาจากความหนาของฟิล์มบางลดลง และลักษณะการฟอร์มตัวที่อาจจะมีเกรนและความขรุขระลดลง หรือแสดงว่ารูปร่างความเป็นรูปทรงสูงของพื้นผิวลดลงทำให้การตอบสนองทางแสงลดลง ซึ่งลักษณะผิวดังกล่าวสอดคล้องกับผลของ FESEM และ AFM ดังนั้นหากมีการควบคุมอัตราการเจือและความหนาที่แม่นยำแล้วสามารถนำวิธีการนี้ไปประยุกต์ใช้ในการสร้างอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ได้ต่อไป

การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี เป็นการตรวจสอบสมบัติทางเคมีและองค์ประกอบทางพันธะเคมี โดยการพิจารณาจากพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้น C 1s, Bi 4f, O1s, Cu 2p และ N 1s ซึ่งเมื่ออัตราการเจือบิสมัทเพิ่มขึ้นพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มของสเปกตรัมและพลังงานยึดเหนี่ยวโดยความเข้มสเปกตรัมมีค่าลดลงเนื่องจากปริมาณของ CuPc ในฟิล์มบางลดลง และยังพบว่า Bi ที่เจือเข้าไปใน CuPc ของฟิล์มบางไม่ได้เข้าไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แทนที่ Cu ในโมเลกุลของ CuPc เนื่องจากไม่พบการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวของ Cu 2p ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับซึ่งสอดคล้องกับผลของรามานสเปกโทสโกปีและการตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสง นอกจากนี้พบว่าโลหะบิสมีทที่เข้าไปอยู่ในฟิล์มบาง CuPc จะเกิดการฟอร์มตัวเป็นออกไซด์ของบิสมีท ซึ่งสันนิษฐานว่าการเกิดออกไซด์ชนิดนี้สามารถเกิดได้ทั้งระหว่างการเตรียมฟิล์มบางหรือเกิดภายหลังจากการเจือ ก่อนการนำฟิล์มบางไปวัด XPS และเกิดเฉพาะที่พื้นผิวของกลุ่มอะตอมของโลหะบิสมีทที่เจือเข้าไปในฟิล์มบางเท่านั้น

งานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นพื้นฐานในการทำความเข้าใจและอธิบาย รวมทั้งคาดเดาพฤติกรรมที่จะเกิดขึ้นจากการเจือโลหะบิสมีทเข้าไปในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และโลหะคอปเปอร์หรือทองแดง ซึ่งเตรียมโดยใช้วิธีการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในสุญญากาศสูงได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้พบว่าการเจือด้วยอัตราที่เหมาะสมและการระบบการปลูกที่กำหนดความหนาได้แม่นยำสามารถทำให้การตอบสนองทางแสงในย่าน UV-Visible ได้ดี ซึ่งสามารถใช้วิธีการนี้ไปประยุกต์ใช้ในการสร้างอุปกรณ์ด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ หรืออุปกรณ์ที่มีสมบัติเกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ได้ต่อไป

ข้อเสนอแนะและแนวทางการพัฒนางานวิจัยในอนาคต

- เพิ่มตำแหน่งของตัวตรวจวัดความหนาจะเป็นการเพิ่มความแม่นยำให้กับระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบ Thermal Co-evaporation
- ศึกษาและทดลองการนำไฟฟ้าในทิศทางในแนวขนานกับฐานรองรับของอุปกรณ์ฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์เพื่อเปรียบเทียบการนำไฟฟ้าในแนวปกติซึ่งตั้งฉากกับฐานรองรับ
- เพิ่มตำแหน่งของตัวตรวจวัดความหนาจะเป็นการเพิ่มความแม่นยำให้กับระบบระเหยสารด้วยความร้อน
- จากข้อมูลงานวิจัยที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาวัสดุนาโนเพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์
- การบอกถึงชนิดของประจุที่เกิดขึ้นหลังจากที่มีการเจืออะตอมโลหะบิสมีทเข้าไป โดยทำการทดลองเพิ่มเติมจากปรากฏการณ์ของ Hall Effect ซึ่งอยู่ระหว่างการสร้างระบบ โดย รศ.ประภาช อุกคิมาพันธ์
- ตรวจสอบการฟอร์มตัวของ บิสมีท และ CuPc ในฟิล์มบางว่ามีการจัดเรียงตัวตามที่ได้ตั้งสมมุติฐานไว้หรือไม่ โดยข้อมูลเหล่านี้สามารถได้จากการวัด HR-TEM และการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน (Electron Diffraction) ซึ่ง ดร.นวพันธ์ ขยันกิจ ได้รับทุนวิจัยรัฐบาลฝรั่งเศส เพื่อทำการวิจัยในหัวข้อดังกล่าว ณ สถาบันวิจัย Charles Sadron เมือง Strasbourg ประเทศฝรั่งเศส

บรรณานุกรม

- [1] จิติ หนูแก้ว. 2553. **นาโนอิเล็กทรอนิกส์ : ฟิสิกส์และเทคโนโลยี**. กรุงเทพฯ : วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [2] L.I. Maissel. 1970. **Handbook of Thin Film Technology**. New York : McGraw-Hill Book Company.
- [3] C.C. Leznoff. A.B.P. Lever. 1993. **Phthalocyanines: Properties and Applications**. New York: VCH Publishers.
- [4] K.M. Kadish. K.M. Smith and R. Guilard. 2003. **The Porphyrin Handbook: Applications of phthalocyanine**. Vol.19. Academic Press.
- [5] S.A. Van Slyke. C.H. Chen. C.W. Tang. 1996. **“Organic electroluminescent devices with improved stability”**. Applied physics letter. Vol.69: 2160.
- [6] N.R. Armstrong. D.M. Wang. W. Alloway. D. Placencia. E. Ratcliff. M.Brumbach. 2009. **“Organic/Organic’ Heterojunctions: Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Devices”**. Macromolecular Rapid Communications. Vol.30: 717.
- [7] Z. Bao. A.J. Lovinger. A. Dodabalapur. 1996. **“Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine”**. Applied physics letter. Vol.69: 3066.
- [8] M.-M. Ling. Z. Ba. 2006. **“Copper hexafluorophthalocyanine field-effect transistors with enhanced mobility by soft contact lamination”**. Organic Electronics. Vol.7: 568.
- [9] E. Takada, K.Fujii, H. Imai, H. Okada,Y. Namito and T. Nakamura, 2014. **“Response of organic photodiode fabricated directly on plastic scintillator to X-rays”**. Vol.52(1):104-108.
- [10] P. Peumans. S.R. Forrest. 2001. **“Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells”**. Applied physics letter. Vol.79: 126.
- [11] B.P. Rand. J. Genoe. P. Heremans. J. Poortmans. 2007. **Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors”**. Progress in Photovoltaics. Vol.15: 659.
- [12] S.Erten and S. Icli. 2008. **“Bilayer heterojunction solar cell based on naphthalene bisbenzimidazole”**. Inorganica Chimica Acta. Vol.361: 595-600
- [13] P.S. Vukusic. J.R. Sambles. 1992. **Thin Solid Films**. Vol.221 : 31
- [14] M. F. Craciun, S. Rogge, M. J. L. den Boer, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa, A. F. Morpurgo, 2006. **“Electronic transport through electron-doped Metal-Phthalocyanine Materials”**. Advanced Materials. Vol. 18: 320-324.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] S. Riad. 2000. "Dark and photoelectric conversion properties of p-MgPc/n-si (Organic/Inorganic) heterojunction cells". Thin Solid Films. Vol.370: 253-257
- [16] O. Berger. W.J. Fischer. B. Adolphi. and S. Tierbach. 2000. "Studies on Phase Transformations of Cu-Phthalocyanine Thin Films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol. 11: 331-346.
- [17] T.V. Basova. E.K. Kol'tsov. and I.K. Igumenov. 2007. "Spectral Investigation of Interaction of Copper Phthalocyanine with Nitrogen Dioxide". Sensors and Actuators B. Vol 105: 259-265.
- [18] P.W.M. Blom. M.J.M. de Jong. J.J.M. Vleggaar. 1996. "Electron and hole transport in poly (p-Phenylene vinylene) devices". Applied physics letter. Vol.68.
- [19] M. Pfeiffer. K. Leo. X. Zhou. J.S. Huang. M. Hofmann. A. Wemer. And J. Blochwitz-Nimoth. 2003. "Doped organic semiconductor Physics and application in light emitting diodes." Organic Electronics. Vol4.: 89-103
- [20] M.Pfeiffer. A. Beyer. T. Fritz. And K. Leo. 1998. "Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study." Applied physics letter. Vol.73: 3202-3204
- [21] J. Blochwitz. T. Fritz. M. Pfeiffer. K. Leo. D.M. Alloway. P.A. Lee. N.R. Armstrong. 2001. "Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels." Organic Electronics. Vol.2.: 97-104
- [22] W. Gao. A. Kahn. 2001. "Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study". Applied Physics Letters. vol.79.
- [23] B.Nell Mckeown. 1998. "Phthalocyanine Materials: Synthesis. Structure and Function". United Kingdom : Cambridge.
- [24] เบญจพล ต้นอู๋. 2548. "การปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ CuPc โดยเทคนิคการระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน". วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์. คณะวิทยาศาสตร์. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [25] ทูติยาภรณ์ ทิววงศ์. 2551. "การปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำไฮบริดแบบหลายชั้นสารอินทรีย์ CuPc และสารอินทรีย์ซิงค์ซีลีไนน์โดยระบบระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน". ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์. คณะวิทยาศาสตร์. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [26] เฉลิมพล สาริบุตร. 2556. "การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุใหม่คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์เจือด้วยตีบุกและโครงสร้างของวัสดุผสมระดับนาโนของคอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ / ไททานเนียมไดออกไซด์". ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี. วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [27] Ph. Hofmann. 2006. **“The surfaces of bismuth: Structural and electronics properties”**. vol. 81.
- [28] A.Bahari and M.Zokai. 2009. **“Nano structural properties of Bismuth”**. vol. 7.
- [29] P.J.Koealczyk. O. Mahapatra. S.A. Brown. G. Bian. X. Wang and T.C Chiag. 2013. **“Electronic Size Effects in Three-Dimensional Nanostructures**. vol.13.
- [30] M. Debora. G. Denis. V. Yuri. J. Sigal. L.Yossi. C. Ori and S. Yoram. 2012. **“Large Anisotropic Conductance and Band Gap Fluctuations in Nearly Round-Shape Bismuth Nanoparticles**. vol.12.
- [31] M.A. Schaffer. M. Gourtaman. and E.R. Davidson. 1973. **“Extened Huckel Calculations of Metal Phthalocyanines and Tetraazaporphyrins”**. Theoretical Chemica Acta. vol. 30: 9-30.
- [32] A.A. El-Shazly. M.A. Kenawy. H.T. El-shair. M.M. El-Nahass. and H.S. Soliman. 1983. **“Anomalous Photovoltaic Effect in Thin Films of ZnSe Obliquely Deposited in Vacuum.”** Journal of Physics D: Applied. Physics. vol. 16.
- [33] H.S. Nalwa. J.S. Shirk. 1996. **“Nonlinear Optical Properties of Metallophthalocyanines”**. Phthalocyanines: Properties and Applications. Volume 4. New York: VCH Publishers .83-181.
- [34] M. Gourterman. 1978. **“Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings”**. The Porphyrins. Volume 3. New York :Academic Press
- [35] J.D. Wright. 1995. **“Molecular Crystals”**. University of Cambridge: Cambridge University Press.
- [36] J. Simon. C. Sirlin. 1989. **“Mesomorphic Molecular Materials for Electronics”**. Pure and Applied Chemistry. vol. 61: 1625-1629.
- [37] N.N. Usov. V.A. Benderskii. 1970. **“Photoeffect in Metal-Free Phthalocyanines Crystals”**. Physica Status Solidi B. vol. 37: 535-537.
- [38] L.Zhongqiang .Z.Xianxi. Z.Yuexing, and J.Jianzhuang. 2007. **“Theoretical Investigation of the Molecular. Electronic Structures and Vibrational Spectra of a Series of First Transition Metal Phthalocyanines”**. Spectrochimica Acta Part A. Vol 67: 1232–1246.
- [39] L.Yuh-Lang. S.Chuan-Yi. and H.Rung-Hwa. 2004. **“Gas Sensing Characteristics of Copper Phthalocyanine Films: Effects of Film Thickness and Sensing Temperature”**. Sensors and Actuators B. Vol 99: 281–287.
- [40] S. Karan. D. Basak. and B. Mallik. 2007. **“Copper Phthalocyanine Nanoparticles and Nanoflowers”**. Chemical Physics Letters. Vol 434: 265–270.
- [41] T.V. Basova. B.A. Kolesov. 1998. **“Raman Polarization Studies of the Orientation of Molecular Thin Films”**. Thin Solid Films. Vol 325: 140–144.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [42] A.A.M. Farag. 2007. "Optical Absorption Studies of Copper Phthalocyanine Thin Films". Optics & Laser Technology. Vol 39: 728–732.
- [43] M.J. Stillman. T. Nyokong. 1989. "Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines". Phthalocyanines: Properties and Applications. Vol. 1. New York: VCH Publishers. 133-257.
- [44] J.H.Sharp. M. Abkowitz. 1973. "Dimeric Structure of a Copper Phthalocyanine Polymorph".The Journal of Physical Chemistry. Vol 77: 477-481.
- [45] Yuh-Lang Lee. Yung-Chang Chen. Chien-Hsiang Chang. Yu-Min Yang. and Jer-Ru Maa. 2000. "Surface Characterization of the Monolayer and Langmuir-Blodgett Films of tetra-tert-butyl-Copper Phthalocyanine". Thin Solid Films. Vol. 370: 278-284.
- [46] Hanming Ding. Manoj Kumar Ram. and Claudio Nicolinic. 2001. "Fabrication and Characterization of Composite Langmuir-Schaefer Films of Poly(ortho-anisidine) Conducting Polymer and tri-(2,4-di-t-amylphenoxy)-(8-quinolinoly) Copper Phthalocyanine".Synthetic Metals. Vol. 118: 81-88.
- [47] E. Ina. N. Matsumoto. E. Shikada. and F. Kannari. 1998. "Laser Ablation Deposition of Crystalline Copper-Phthalocyanine Thin Films". Applied Surface Science. Vol.127: 574–578.
- [48] M. Faraday.1857.Philosophical Transactions. Vol. 147: 145.
- [49] R. Nahrwood.1887.Annals Phys. Vol. 32: 467.
- [50] A. Kundt.1888. Annals Physics. Vol. 34: 473.
- [51] K. S. Sree Harsha.2006. Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films. UK: Elsevier Ltd.
- [52] H. Hertz.1882. Annals Physics. Vol. 17: 177.
- [53] I. Langmuir.1913. Phys. Z. Vol. 14: 1273.
- [54] M. Knudsen. 1927. The Kinetic Theory of Gases. London: Methuen and Co. Ltd.
- [55] M. Knudsen. 1915. Annals Physics. Vol. 17: 177.
- [56] L. B. Freund and S. Suresh. 2003. Thin Film Materials. Cambridge: Cambridge University Press,
- [57] L.I. Maissel. 1970. Handbook of Thin Film Technology, New York:McGraw-Hill Book Company.
- [58] H.S. Soliman, A.M.A. El-Barry, N.M.Khosifan and M.M. El Nahass. 2006. "Structural and electrical properties of thermally evaporated cobalt phthalocyanine (CoPc) thin films". The European Journal Physical Applied Physics. Vol.37: 1-9.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [59] M.Kraus. S. Richler. A.s Opitz. W. Brütting.S. Haas. T. Hasegawa. A.Hinderhofer and F. Schreiber. 2010. **“High-mobility copper-phthalocyanine field-effect transistors with tetratetracontane passivation layer and organic metal contacts”** Journal of Applied Physics. Vol. 094503-1-094503-6.
- [60] J. C. Vickerman.1997. **Surface analysis – the principal techniques**. John Wiley & Sons.
- [61] Tedpella. 2015. **Cantilever**. [Online]. available: http://www.tedpella.com/probes_html/budgetsensors-1.htm
- [62] Asylumresearch. 2015. **“AFM”**. [Online]. available: <http://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFMAppNote.shtml>
- [63] Brukerafmprobes. 2015. **“AFM”**. [Online]. available: <http://blog.brukerafmprobes.com/guide-to-spm-and-afm-modes/spm-operation-2>
- [64] Univ-lemans.2015. **“AFM”**. [Online]. available: <http://perso.univ-lemans.fr/~bardeau/IMMM-PEC/afm/afmintroduction.html>
- [65] M.K. Lam. K.L. Kwok. S.C. Tse. S.K. So. J.B. Yuan. Louis M. Leung. and M.L. Gong. 2006. **“Heterojunction OLEDs fabricated by Eu ternary complexes with conducting secondary ligands”**. Optical Materials. vol. 28: 709–713.
- [66] M.M. El-Nahass. H.M. Zeyada. M.S. Aziz and N.A. El-Ghamaz. 2005. **“Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/p-Si solar cell”**. Solid-State Electronics. Vol 49: 1314-1319.
- [67] T.G. Abdel-Malik and R.M. Abdel-Latif. 1996. **“Transport properties in oxygen-doped cobalt phthaloyanine thin film devices”**. Thin Solid Films.
- [68] J. Simon and J.J. Andre. 1985. **“Molecular Semiconductors”**. Springer. Verlag.
- [69] V. Sivaji Reddy. S. Das. S. K. Ray and A. Dhar. 2010. **“Electrical Characteristics of Pentacene”** Thin Film Junction.
- [70] Peter Y. Yu Manuel Cardona (2005). **“Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties”**. 3rd . New York: Springer Berlin Heidelberg.
- [71] Sawanta S. Mali. D.S. Dalavi. P.N Bhosale. C.A Betty. A.K. Chauhan and P.S. Tatil. 2012. **“Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films”**. The Royal society of Chemistry. 2100-2104.
- [72] B.Nell Mckeown. 1998. **“Phthalocyanine Materials: Synthesis. Structure and Function”**. United Kingdom: Cambridge.
- [73] อติเรก แรงกสิกรณ์. 2558 **“การปลูกวัสดุใหม่บนนาโนซิงค์ฟทาโลไซยาไนน์เจือด้วยโลหะดีบุก โดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง”**. ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี. วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [74] TMEC.2015.“FESEM”. [Online]. available:
<https://www.scienceexchange.com/labs/thai-microelectronics-center>
- [75] Kratos Analytical Ltd. 2015.“ AXIS Ultra DLD”. [Online]. available:
<http://www.kratos.com/products/axis-ultra-dld>
- [76] นรินทร์ ธรรมรักษ์วัฒน์. 2558. “การปลูกวัสดุนาโนใหม่คอปเปอร์พทาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะดีบุกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง”. รายงานผลการวิจัย. วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [77] M.Szybowicz. W.Bata. K.Fabisiak. K.Paprocki and M.Drozdowski. 2011. “The molecular structure ordering and orientation of the metallophthalocyanine CoPc. ZnPc. CuPc. and MgPc thin layers deposited on silicon substrate, as studied by micro-Raman spectroscopy”. Journal of material sciences. Vol.46: 6589 – 6595.
- [78] Yuh-Lang Lee. Wen-Ching Tsai and Jer-Ru Maa. 2001. “Effect of substrate temperature on the thin film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanines films”. Applied surface science. vol.173: 352-361.
- [79] H. Serpil and M. Hans-Georg. 1998. “Raman polarization studies of the orientation of molecular thin films”. Thin solid films. vol.325:140-144.
- [80] S.A Medhat. C.B Leah. S.Y. Diana. M.J. Adam and I.Yoshitaka. 2010. “Distinguishing polymorphs of the semiconducting pigment copper phthalocyanines by solid-state NMR and Raman spectroscopy”. Journal of Physic Chem.B. vol.114: 4400-4406.
- [81] W. Xueyan. Z.JianBang. Q.Kai. Q. JunRong and C. Chongde . 2014. “Studies on structure and Raman spectroscopy of Ni-doped copper phthalocyanines thin film”. Applied Surface Science. vol.297: 188-194.
- [82] S.M. Critchley, M.R. Willis, M. J. Cook, J. McMurdo and Y. Maruyama. 1992. “Deposition of ordered phthalocyanine films by spin coating.” Journal of Material Chemistry. Vol.2:157-159
- [83] S.Sentilarasu. R.Sathyamoorthy. S.K. Kulkarni .2005. “ Substrate temperature effects on structural orientations and optical properties ZincPthalocyanine (ZnPc) thin films”. Material Sciences and Engineering B. 100-105.
- [84] J.Su. M.Xue. N.Ma. Q.Sheng. Q.Zhang and Y.liu. 2009. “Dissolution of copper phthalocyanine and Fabrication of its nano-structure film” .Science in China Series B: Chemistry. Vol.52: 911-915.
- [85] C.Avijit. B.Bipul. B.N. Raghu and M.Biswanath. 2013. “Observation of electrical switching. reverse rectification and hysteresis in nanostructured organic-organic heterojunction”. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. vol.13:315-324.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [86] M.E.Azim-Araghi, S.Haji Mirza Mohamadi and Z.Basadi. 2014. **“Morphology, optical and AC electrical properties of copper phthalocyanines thin film”**. ACTA Physica polonica A. vol.125: 87-91.
- [87] S. Rajaputra, S.Vallurupalli,Vijay P. Singh. 2007. **“Copper phthalocyanine based Schottky diode solar cells”** ,Journal Material Sciences.
- [88] L. Zhong-Liang, W. Zhao-Xin, J. Bo, M. Gui-Lin and H. Xun. 2010. **“Capacitance of Organic Schottky Diodes Based on Copper Phthalocyanine (CuPc).”** Chinese Physics Letters. Vol. 27:067204-1-067204-4.
- [89] M. M. El-Nahass, A. M. Farid, A. A. Attia, H. A. M., Ali. 2006. **“Electrical Transport Properties of Thermally Evaporated Phthalocyanine (H2Pc) Thin Films.”** Applied Surface Sciences. Vol. 252: 7553-7561.
- [90] Y.F Su, T Chou, T.Ling and C.Sun. 2004. **“Photocurrent performance and Nanostructure analysis of TiO₂/ITO Electrodes prepared Using Reactive Sputtering”**. Journal of the Electrochemical Society. vol.151: A1375-1382.
- [91] L. Ren, F. Yang, C. Wang, Y. Li, H. Liu, Z. Tu, L. Zhang, Z. Liu, J. Gao and C. Xu. 2014. **“Plasma synthesis of oxidized graphene foam supporting Pd nanoparticles as a new catalyst for one-pot synthesis of dibenzyls”**. RSC Advance.Vol. 4:63048-63054
- [92] Z. Quan, H. Hu, S. Xu, W. Liu, G. Fang, M. Li, X. Zhao. 2008. **“Surface chemical bonding states and ferroelectricity of Ce-doped BiFeO₃ thin films prepared by sol-gel process”**. Journal of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 48: 261-266.
- [93] Oprea, B;Radu, T;Simon,S Simon. 2013. **“XPS investigation of atomic environment changes on surface of B₂O₃-Bi₂O₃ glasses”**. Journal of non-crystalline solids. Vol.379: 35-39.
- [94] C. Kunz, E.E. Koch, G.K. Wertheim, H,Hochst,b L. Ley, M. Campagna, M. Cardona, P. Steiner, R.A. Pollak, S.Hufner, W.D. Grobman and Y. 1979. **“Baer In Photoemission in solid II:Case Studies;Topic in Applied Physic”** Vol. 27. New-York: Berlin Heidelberg. Springer-Verlag.
- [95] Y.Gu Kang, HGyu Park, H.Jun Kim. 2010. **“Superior optical properties of homogeneous liquid crystal alignment on a tin (IV) oxide surface sequentially modulated via ion beam irradiation”**. Optics Express. Vol.18. :21594-21602
- [96] Z. Li, Y. Shen, C. Yang, Y. Lei, Y. Guan,a Y. Lin,D. Liub and Ce-Wen Nana. 2013. **“Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of BiFeO₃-graphene nanohybrids”**. Journal of Materials Chemistry A. 823-829.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [97] V.I. Vashchenko, P.L. Scrynskyy, A.I. Kuzmichev, L.A. Ivashchenko, O.Yu. Khyzhun, I.I. Timofejeva, O.O. Butenko, V.M. Granko. 2013. “**Characterization of Ti-B-C-N Nanocomposite Coatings**”. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. Vol. 2: 01NTF02-1- 01NTF02-3
- [98] x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) reference pages. 2015. “**Oxygen 1s for Organic Compounds**”. [Online]. available:
<http://www.xpsfitting.com/search/label/Oxygen>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัยที่ได้รับการเผยแพร่

งานวิจัยที่ได้ดำเนินงานตามวิทยานิพนธ์นี้ ได้มีการเผยแพร่ในระดับวารสารและที่ประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ และสิทธิบัตร ดังต่อไปนี้

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

1. Kitipong Mano,Narin Tammarugwattana, Chaloempol Saributr,Navaphun Kayunkid, Pitiporn Thanomngam and Jiti Nukeaw “**Study of Optical and Electrical Properties of Bismuth-Doped Copper Phthalocyanine Thin Films Grown by Thermal Co-Evaporation**”, Advanced Materials Research (2015) [online]
2. Narin Tammarugwattana, Kitipong Mano,Chaloempol Saributr,Adirek Rangkasikorn, Navaphun Kayunkid, Pitiporn Thanomngam and Jiti Nukeaw “**Growth and Characterizations of Tin-doped on Nickel-Phthalocyanine as a novel nanomaterial**”, Advanced Materials Research (2015) [online]
3. Adirek Rangkasikorn, Chaloempol Sributr, Sunit Rojanasuwan, 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.

สิทธิบัตร

จิติ หนูแก้ว , ศุภนิจ พรธีระภัทร , ปิติพร ถนอมงาม, เบญจพล ตันฮู, ทศยาภรณ์ ทิวา, สุนิตย์ โจรนสุวรรณ, นรินทร์ ธรรมารักษ์วัฒน์, กิติพงศ์ มะโน, เฉลิมพล สารีบุตร และ อติเรก แรงกสิกรณ์ “**อุปกรณ์ตรวจจับแสงย่านยูวีและย่านที่ตามองเห็นจากฟิล์มบางโครงสร้างนาโนโลหะ-พทาโลไซยาไนน์ เจือด้วยโลหะดีบุกและวิธีในการผลิตอุปกรณ์ดังกล่าว (Tin-doped Metal-Phthalocyanine Nano Structure Thin Film of UV-VIS Photodetector) และวิธีในการผลิตอุปกรณ์ดังกล่าว**”, เลขที่ยื่นจด 1301006059, 22 ต.ค. 2556.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นายกิติพงศ์ มะโน

วัน/เดือน/ปีเกิด 21 มกราคม 2509

สถานที่เกิด ตำบลบ่อทราย อำเภอเมือง จังหวัดสงขลา

สถานที่อยู่ปัจจุบัน เลขที่ 81/107 หมู่ 9 หมู่บ้านลีลาวดี แขวงลำผักชี เขตหนองจอก จังหวัด กรุงเทพมหานคร 10530

ปี พ.ศ. 2532 สำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ครุศาสตร์อุตสาหกรรมบัณฑิต (ค.อ.บ.)

สาขาวิชาวิศวกรรมโทรคมนาคม เกียรตินิยม จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร

ปี พ.ศ. 2536 สำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาโท วิศวกรรมศาสตร์ มหาบัณฑิต (วศ.ม.) สาขาวิชา วิศวกรรมไฟฟ้า จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร

ปี พ.ศ. 2558 สำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาเอก ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) สาขาวิชานาโนวิทยา และนาโนเทคโนโลยี จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้