การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ โดยกระบวนการทรานสมิชชันสเปกโตรสโคปี

นาย วิทยา กิจเสถียรกุล
นาย วีรเดช หลิ่วพิริยะวงศ์

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2548

Optical Property Study of Semiconductor Thin Film

By Transmission Spectroscopy

Mr.Wittaya Kitstienkun

Mr.Weradech Lewpiriyawong

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of

Bachelor of Science

Department of Applied Physics

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Academic Year 2005

โครงงานพิเศษเรื่อง การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ
โดยกระบวนการทรานสมิชชันสเปกโตรสโคปี

นักศึกษา นาย วิทยา กิจเสถียรกุล
นาย วีรเดช หลิ่วพิริยะวงศ์

ภาควิชา ฟิสิกส์ประยุกต์ **คณะวิทยาศาสตร์**
สาขาวิชา ฟิสิกส์ประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.วิษณุ เพชรภา
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รศ.ดร.จิติ หนูแก้ว

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ		ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ	อ.เบญจพล ตันฮู้	
กรรมการ	อ.ธนภรณ์ ลีลาวัฒนานนท์	
กรรมการ	อ.กาจปัญญา สุวรรณสุโข	
กรรมการที่ปรึกษา	รศ.วิษณุ เพชรภา	
กรรมการที่ปรึกษาร่วม	รศ.ดร.จิติ หนูแก้ว	

.....
(รองศาสตราจารย์วิชาญ เตชิดธีระ)
หัวหน้าภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์

หัวข้อโครงงานพิเศษ การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำโดยกระบวนการทราสมิชชันสเปกโตรสโคปี

นักศึกษา นายวิทยา กิจเสถียรกุล
นายวีรเดช หลิ่วพิริยะวงศ์

ภาควิชา ฟิสิกส์ประยุกต์ **คณะวิทยาศาสตร์**
สาขาวิชา ฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา 2548
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.วิษณุ เพชรภา
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รศ.ดร.จิติ หนูแก้ว

บทคัดย่อ

โครงงานพิเศษนี้เป็นการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำโดยกระบวนการทรานสมิชชันสเปกโตรสโคปี โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แบบลำแสงเดี่ยววัดค่าการทะลุผ่านและ ค่าการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm ตัวอย่างที่นำมาวัดคุณสมบัติทางแสงคือ Indium thin Oxide (ITO), Zinc Oxide (ZnO) และ Copper Phthalocyanine (CuPc) ค่าการทะลุผ่าน สามารถนำไปหาค่าดัชนีหักเหและ สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ค่าดัชนีหักเหที่ได้จาก ITO มีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 1.9-2.3 eV เมื่อความยาวคลื่นมากขึ้นค่าดัชนีหักเหจะมีค่าลดลง ค่าดัชนีหักเหที่ได้จาก ZnO มีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 1.88-1.98 eV เมื่อความยาวคลื่นมากขึ้นค่าดัชนีหักเหจะมีค่าลดลงและ ค่าการดูดกลืนสามารถนำไปหาค่าพลังงานต้องห้ามค่าพลังงานต้องห้ามที่ได้จาก ITO ค่าที่ได้คือ 3.8-3.85 eV มีการเปลี่ยนแปลงคือเมื่อความหนามากขึ้นพลังงานต้องห้ามจะมีค่าลดลง ค่าพลังงานต้องห้ามที่ได้จาก ZnO ค่าที่ได้คือ 2.97-3.1 eV มีการเปลี่ยนแปลงคือเมื่อความหนามากขึ้นพลังงานต้องห้ามจะมีค่าลดลง ค่าพลังงานต้องห้ามที่ได้จาก CuPc แสดงออกมา2 ค่า 3.2 eV กับ 1.6 eV ซึ่งเป็นของ B-Band และ Q-Band ตามลำดับ

Special Project Title	*Optical Property* Study of Semiconductor Thin Film By Transmission Spectroscopy
Name	Mr.Wittaya Kitsatienkun Mr.Weradech Lewpiriyawong
Department	Applied Physics **Faculty of Science**
Program	Applied Physics
Academic Year	2005
Special Project Advisor	Assoc. Prof. Wisanu Pecharapa Assoc. Prof. Dr. Jiti Nukaew

ABSTRACT

The special project is the study of optical properties of semiconductor thin films by transmission spectroscopy. The single beam UV-Vis Spectrophotometer with operated wavelength of 190-1100 nm is used to measure optical transmission and absorption from the samples. The measuring samples are Indium Tin Oxide (ITO), Zinc Oxide (ZnO) and Copper Phthalocyanine (CuPc). The transmission spectra of ITO and ZnO are characterized and lead to their refractive indices and absorption coefficients. From our analysis, the refractive index of ITO and ZnO range from 1.9-2.3 eV and 1.88-1.98 eV, respectively. Their index decrease with increasing wavelength. These features are in good agreement to other research works. Meanwhile, the absorption spectra are interpreted leading to their band gap. By this technique, ITO band gap is 3.8-3.85 eV and 2.97-3.1 eV for ZnO. Band gap of both materials is inversely proportional to the film thickness. For CuPc, one of attractive organic semiconductor, its absorption spectra exhibit two extinct band gap of 1.6 eV and 3.2 eV corresponding to Q-band and B-band, respectively.

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานนี้ประสบกับปัญหาและอุปสรรค์ต่างๆมากมาย และการแก้ไขปัญหาต่างๆเหล่านี้จะไม่สามารถแก้ไขปัญหาและอุปสรรค์ดังกล่าวได้ ถ้าหากขาดบุคคลเหล่านี้

บิดา มารดา	ที่ให้ความสนับสนุนด้านทุนการศึกษา และคอยเป็นกำลังใจให้ตลอดมา
รศ.วิษณุ เพชรภา	ผู้ให้ความรู้ คำแนะนำและแนวทางในการแก้ปัญหา
รศ.ดร.จิติ หนูแก้ว	ผู้ให้คำแนะนำและช่วยเหลือทางด้านวัสดุและอุปกรณ์
รุ่นพี่ที่QOS Lab	ผู้ช่วยเหลือทางด้านวัสดุและอุปกรณ์
เพื่อนๆน้องๆทุกคน	ที่เป็นกำลังใจให้ตลอดมา

นายวิทยา กิจเสถียรกุล

นายวีรเดช หลิ่วพิริยะวงศ์

สารบัญ

สารบัญรูปภาพ

หน้า

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงงานพิเศษ

ในปัจจุบันนี้มีการศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำเพื่อไปใช้ในงานอิเล็กทรอนิกส์ทางแสงโดยในที่นี้ทำศึกษาหาค่าการทะลุผ่าน (Transmission) และ ค่าการดูดกลืน (Absorption) ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำที่สนใจเพื่อทำให้ทราบถึงสมบัติต่างๆเช่น ค่าการทะลุผ่าน ความหนาของฟิล์ม และค่าแถบพลังงานต้องห้ามของสารกึ่งตัวนำได้จากทฤษฎี

ในทางทฤษฎีการหาค่าการทะลุผ่านของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำสามารถนำไปหาค่าดัชนีหักเห และความหนาของฟิล์มบางนั้นได้ และการหาค่าการดูดกลืนสามารถนำไปหาค่าพลังงานต้องห้าม ของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำได้

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาหาค่าการทะลุผ่าน แล้วนำไปประยุกต์หาค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ
2. เพื่อศึกษาหาค่าการดูดกลืน แล้วนำไปประยุกต์หาค่าพลังงานต้องห้ามของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ

1.3 ขอบเขตในการศึกษา

สำหรับขอบเขตในการศึกษาของโครงงานพิเศษนี้แบ่งออกได้ดังนี้

1.3.1 ส่วนทฤษฎี จะเป็นการศึกษาหาค่าการทะลุผ่านและค่าการดูดกลืนของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำเพื่อนำมาคำนวณหาคุณสมบัติของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ

1.3.2 ส่วนของเทคนิคการวัด การวัดทั้งค่าการทะลุผ่านและค่าการดูดกลืน เราจะวัดโดยใช้เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

1.3.3 ส่วนของผลและการสรุป เราทำการรวบรวมผลการทดลองจากตัวอย่างต่างๆและนำมาคำนวณหาค่าต่างๆที่เราต้องการได้

1.4 ระยะเวลาในการดำเนินการ

1. ศึกษาขอบเขตและข้อมูล มิถุนายน 2548

2. ทำการทดลองเก็บข้อมูล มิถุนายน 2548-ธันวาคม 2549

3. ตรวจสอบความถูกต้อง มกราคม 2549-กุมภาพันธ์ 2549

4. จัดทำเอกสารประกอบ มิถุนายน 2548-กุมภาพันธ์ 2549

5. ตรวจสอบความถูกต้องครั้งสุดท้าย มีนาคม 2549

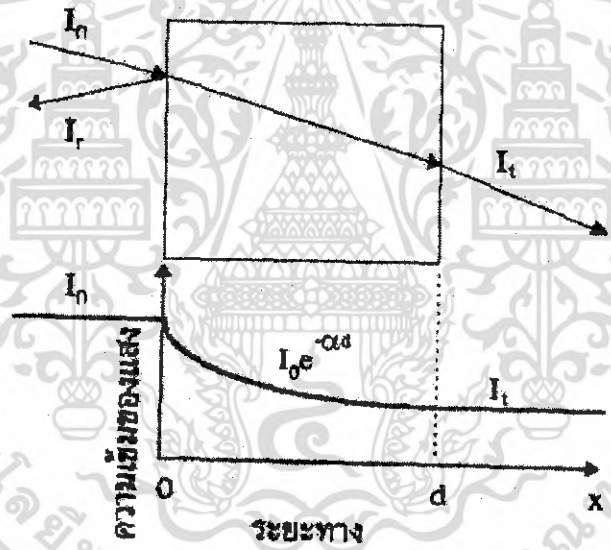
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงงานพิเศษ

1. สามารถใช้เครื่อง Spectrophotometer ได้อย่างถูกต้อง
2. เรียนรู้ทฤษฎีเกี่ยวกับการหาสมบัติต่างๆของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ
3. เราสามารถนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบกับค่าทางทฤษฎี
4. ฝึกความรับผิดชอบความรอบครอบของงานที่ใช้ระยะเวลานานๆ
5. ฝึกการทำงานกับผู้อื่นได้

บทที่2
ทฤษฎี

2.1 การวัดการทะลุผ่านทางแสง (Transmittance Spectroscopy)

การศึกษาวิธีการวัดสเปกตรัมการสะท้อนและการทะลุผ่านของแสงนี้จะกล่าวถึงสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง และองค์ประกอบของการวัดสเปกตรัมการทะลุผ่านของแสง เมื่อแสงเดินทางไปกระทบแผ่นฟิล์มบาง แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิวของแผ่นฟิล์มบาง แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิวของแผ่นฟิล์มบาง บางส่วนของแสงจะเดินทางเข้าไปในแผ่นฟิล์มบางและถูกดูดกลืน ดังรูปที่2.1



รูปที่2.1 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบลงบนแผ่นฟิล์มบาง

เมื่อ	I_o	คือ	ความเข้มแสงตกกระทบแผ่นฟิล์มบาง
	I_r	คือ	ความเข้มแสงสะท้อน
	I_t	คือ	ความเข้มแสงทะลุผ่าน
	I_i	คือ	ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบาง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสง (Reflectivity)
	T	คือ	สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง (Transmittance)
	α	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง(Absorption coefficient)
	d	คือ	ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

สัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสงมีค่า

$$R = \frac{I_r}{I_o} \tag{2.1}$$

$$I_r = RI_o \tag{2.2}$$

เพราะฉะนั้น ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางมีค่า

$$I_i = I_o - I_r \tag{2.3}$$

$$I_i = I_o - RI_0 \tag{2.4}$$

$$I_i = (1-R)I_o \tag{2.5}$$

เมื่อแสงนี้เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางจะถูกดูดกลืนทำให้ความเข้มแสงภายในแผ่นฟิล์มบางลดลงแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลตามระยะทาง ดังนั้นความเข้มแสงทะลุผ่านมีค่าดังสมการ

$$I_t = I_i e^{-\alpha d} \tag{2.6}$$

$$I_t = (1-R)I_o \times e^{-\alpha d} \tag{2.7}$$

ถ้าไม่มีการสะท้อนแสงที่ผิวด้านหลัง สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงจะมีค่าเท่ากับ

$$T = \frac{I_t}{I_o} = (1-R)e^{-\alpha d} \tag{2.8}$$

ในกรณีที่มีการสะท้อนแสงทั้งที่ผิวด้านหน้าฟิล์มบางและที่ผิวด้านหลังแผ่นฟิล์มบางจำนวน
ครั้งที่เป็นอนันต์ ดังรูปที่2.2 สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงมีค่า

$$T = \frac{(1-R)^2 + e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \tag{2.9}$$

โดยปกตินิยมแสดงค่าการทะลุผ่านในรูปของเปอร์เซ็นต์ค่าการทะลุผ่าน (transmittance percentage) ใช้สัญลักษณ์เป็น %T โดย

$$\%T = T \times 100 \tag{2.10}$$

2.2 การดูดกลืน (Absorption)

การดูดกลืนแสงของสารในความยาวคลื่นที่เฉพาะของสารแต่ละตัวจึงทำให้เกิดความเฉพาะในการจำแนกสาร การดูดกลืนแสงจะมีความสัมพันธ์กับค่าการทะลุผ่านดังตามกฎของเบียร์ดังสมการที่ (2.6) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทะลุผ่านกับค่าการดูดกลืนดังสมการที่ (2.11)

$$A = \log\left[\frac{1}{T}\right] \tag{2.11}$$

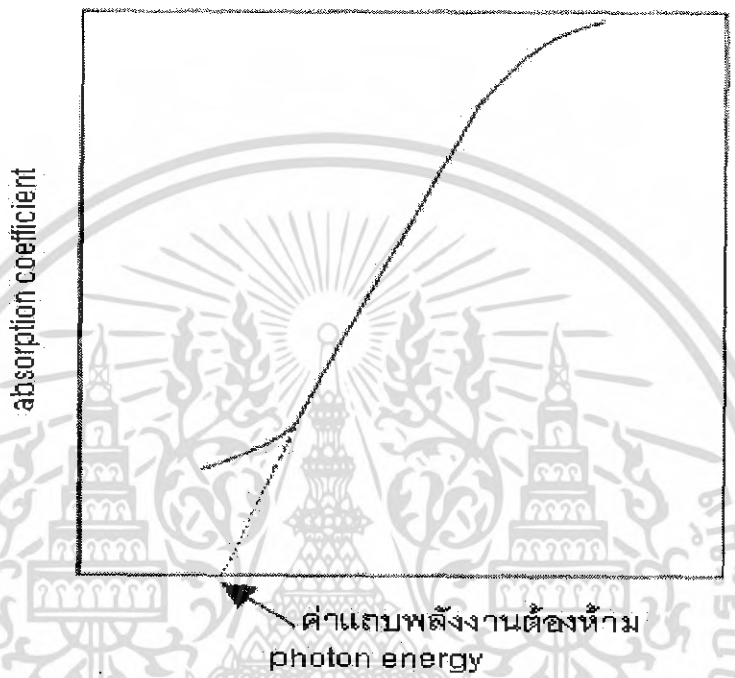
การดูดกลืนจะเกิดขึ้นได้โดยที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นไปยังสถานะที่ถูกกระตุ้นถ้าพลังงานกระตุ้นไม่เพียงพอก็จะยังไม่เกิดการดูดกลืนโดยแบ่งการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานออกเป็น2แบบคือ

1. การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานโดยขอบล่างสุดของแถบตัวนำตรงกับขอบบนสุดของแถบฉนวน เรียกการเปลี่ยนระดับพลังงานนี้ว่า *Direct Transition*
2. การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานโดยขอบล่างสุดของแถบตัวนำไม่ตรงกับขอบบนสุดของแถบฉนวน เรียกการเปลี่ยนระดับพลังงานนี้ว่า Indirect Transition

2.3 การหาแถบพลังงานต้องห้ามของสารกึ่งตัวนำโดยหลักการดูดกลืน

การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าแถบพลังงานต้องห้าม แล้วเปลี่ยนสถานะจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบคอนดักชัน สเปกตรัมการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงานโฟตอนมีค่าน้อยจะมีลักษณะเป็นขอบแสดงถึงการลดลงของการดูดกลืนแสงอย่างกะทันหัน ขอบลักษณะนี้เรียกว่า ขอบการดูดกลืนแสง (absorption edge) แสดงดังรูปที่ 2.2 พลังงานโฟตอน (Photon energy) ที่ขอบการดูดกลืนแสง มีค่าเท่ากับความต่างของจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันและจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ จุดที่เส้นตรงตัดกับ

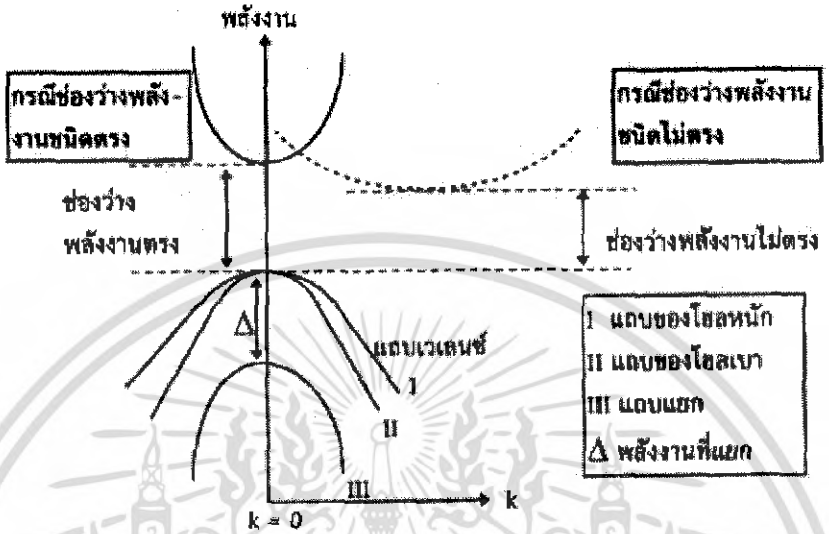
แกนในแนวนอนจะให้ค่าแถบพลังงานต้องห้าม (E_g) วิธีการนี้เป็นการกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำมากที่สุด ซึ่งการเขียนกราฟเช่นนี้เรียกว่า การเขียนกราฟแบบเทาซ์ (Tauc's plot)



รูปที่2.2 แสดงขอบการดูดกลืนแสง

การดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในผลึกสารกึ่งตัวนำเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์โมเมนตัม โดยให้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนเป็นฟังก์ชันของเลขคลื่นของอิเล็กตรอน (Wave number) แสดงด้วยเวกเตอร์ k ในแผนภาพแสดงลักษณะของแถบพลังงานแนวแกนนอนคือเลขคลื่น k และแนวแกนตั้งคือพลังงานของอิเล็กตรอน เนื่องจากโมเมนตัมของอิเล็กตรอนมีค่าเท่ากับ $p = \hbar k$ ดังนั้นแนวแกนนอนก็คือค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอน เมื่อเขียนแผนภาพของแถบพลังงานในรูปฟังก์ชันของ k จะได้แผนภาพดังรูปที่ 2.3 ถ้าการดูดกลืนแสงเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์และจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันที่มีค่า k เท่ากัน เรียกการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่า การดูดกลืนชนิดตรง (Direct absorption) แต่ถ้าจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ และจุดต่ำสุดของแถบคอนดักชันมีค่า k ไม่ตรงกัน ในการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอนเพื่อดูดกลืนแสงจะต้องอาศัยโฟนอนช่วย โดยอิเล็กตรอน

ต้องมีการดูดความร้อนจากโครงผลึกหรือคายความร้อนให้แก่โครงผลึก เรียกการดูดกลืนแสงชนิดนี้ว่า การดูดกลืนชนิดไม่ตรง (Indirect absorption)



รูปที่2.3 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน

การหาค่าของแถบพลังงานต้องห้ามพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง (α) ของสารกึ่งตัวนำจะสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง (T) จากรูปที่ 2.1 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบจากด้านซ้ายของฟิล์มบาง (I_o) ความเข้มแสงภายในฟิล์มบางจะลดลงแบบเอ็กซ์โปเนนเชียล และมีค่าสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง โดยทั่วไปการสะท้อน (R) มีค่าน้อยมากดังนั้น จะกลายเป็น

$$T = e^{-\alpha d} \tag{2.12}$$

ดังนั้น

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln T \tag{2.13}$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง (Absorption coefficient)

T คือ สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสง (Transmittance)

I_o คือ ความเข้มแสงตกกระทบแผ่นฟิล์มบาง

I_t คือ ความเข้มแสงทะลุผ่าน

d คือ ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

ที่กล่าวมาเป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงจากสัมประสิทธิ์การทะลุผ่านของแสงโดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสง สำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสงกับค่าพลังงานแถบต้องห้ามซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลาแถบพลังงานต้องห้าม ของแผ่นฟิล์มบางประมาณได้โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ของแสงซึ่งจะถูกดูดกลืนเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบางมีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้าม ที่ขอบของการดูดกลืนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่า

$$\alpha h\nu \sim \left(h\nu - E_g\right)^{\gamma} \qquad (2.14)$$

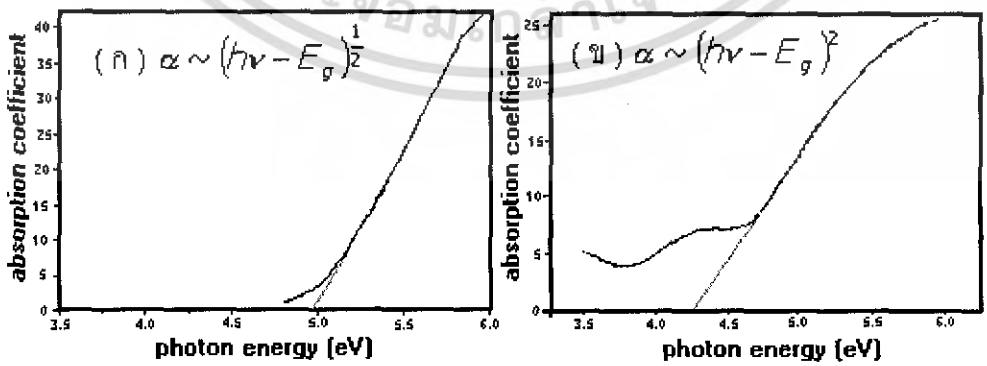
เมื่อ $\gamma = \frac{1}{2}$ สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง (Direct allowed transition)

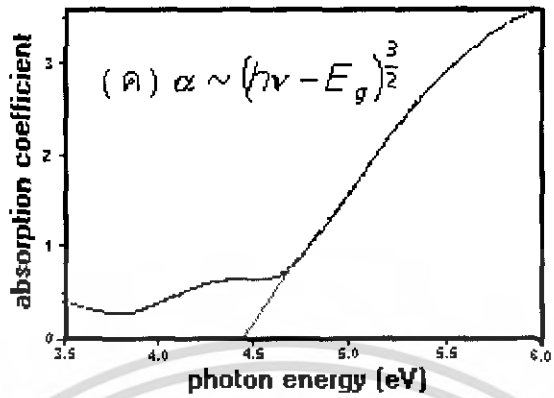
$= \frac{3}{2}$ สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบตรง (Direct forbidden transition)

$= 2$ สำหรับแถบยินยอมที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบอ้อม (Indirect allowed transition)

$= 3$ สำหรับแถบต้องห้ามที่มีการถ่ายทอดพลังงานแบบอ้อม (Indirect forbidden transition)

ตัวอย่างกราฟพลังงานโฟตอนและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ที่ค่า γ ต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.4



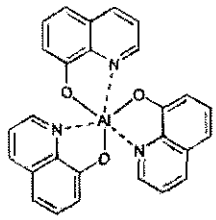


รูปที่2.4 แสดงกราฟพลังงานโฟตอนและสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ที่ค่า γ ต่างๆกัน

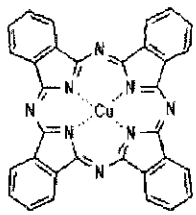
2.4 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor)

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์(organic semiconductor) แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือสารประกอบที่มีมวลโมเลกุลต่ำ(low molecular-weight compounds) เช่น Alq_3(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)) ซึ่งโมเลกุลไม่จับเป็นพันธะยาวๆแต่จะออกมาเป็นโมเลกุลเล็กๆ และอีกชนิดหนึ่งคือ polymers เช่น TPD(N-N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyphenyl)-1,1'- diphenyl-4,4'-diamine (TPD), CuPc(Copper Phthalocyanine) ซึ่งทั้งหมดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ Alq3จะทำหน้าที่เป็น electron transport ส่วน TPD จะทำหน้าที่เป็น hole transport โดยสามารถนำมาใช้ประยุกต์ในด้านต่างๆ ได้หลายด้านด้วยกัน เช่น LED(ซึ่งมีหน้าที่เปลี่ยนกระแสไฟฟ้าไปเป็นแสงสว่าง) สร้างจากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ GaAs ซึ่งสามารถเปล่งแสงออกมาได้และ OLEDที่ใช้ในจอ

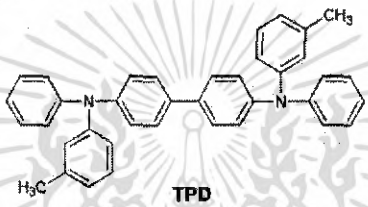
โทรทัศน์ยุกต์ใหม่ซึ่งดีกว่าจอโทรทัศน์ที่เป็นแบบCRT(cathode ray tube)ที่ใช้หลักการวิ่งยิงอิเล็กตรอนเนื่องจาก มีรูปร่างที่ไม่สะดวกต่อการเคลื่อนย้ายหรือพกพา ต่อมาคือ LCD(Liquid Cyrstal Display) ซึ่งมีลักษณะกะทัดรัดแต่มีข้อเสียคือความสว่างน้อยและถ้ามองในมุมที่ต่างกันจะมีความสว่างไม่เท่ากันแต่ถ้าเป็น LEDข้อดีของมันคือสามารถสร้างบนฟิล์มบางได้และไม่ต้องใช้อิเล็กตรอนคอยวิ่งยิงแต่ใช้หลักการเปล่งแสงจากตัวเซลล์เลยดังนั้นค่าความละเอียด(resolution) ก็จะมีค่าสูง(ซึ่งขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการปลูก)



โครงสร้างโมเลกุลของ Alq3



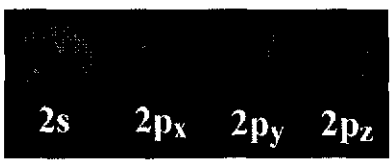
โครงสร้างโมเลกุลของ CuPc



โครงสร้างโมเลกุลของ TPD

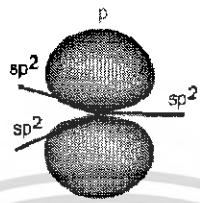
รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของ Alq3,CuPc ,และ TPD

การเกิดพันธะเคมีของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เหล่านี้จะเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันของออร์บิทัลอะตอมโดยเกิดการไฮบริไดเซชันกันขึ้นระหว่างอะตอมที่จะสร้างพันธะกันเพื่อให้เกิดเป็นโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์นั้น สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เหล่านี้จะมีไฮบริไดเซชันที่เป็นแบบ sp^2 ซึ่งเป็นการไฮบริไดเซชันกันระหว่าง 2s ออร์บิทัลกับ 2p ออร์บิทัลโดยการย้ายอิเล็กตรอนที่มีอยู่สองตัวในออร์บิทัล 2s มาไว้ที่ออร์บิทัล 2p ตามหลักของเพาว์ลี (Pauli Exclusion Principle)ซึ่งจะทำให้แต่ละออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวและสามารถเกิดไฮบริดกันได้ระหว่างออร์บิทัล 2s และออร์บิทัล 2p ตามจำนวนของอิเล็กตรอนเดี่ยวที่มีอยู่ทั้งหมดซึ่งในที่นี้นั้นเป็นการผสมกันระหว่าง 2s ออร์บิทัลกับ 2px และ 2py ออร์บิทัลดังรูปที่2.6



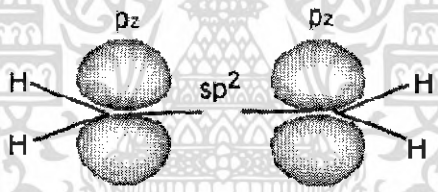
รูปที่ 2.6 รูปออร์บิทัลอะตอม s และ p

เมื่อผสมกันแล้วจะทำให้เกิดออร์บิทัลใหม่ 3 ออร์บิทัลและอีกหนึ่งออร์บิทัลที่ว่าง (หมายเหตุ: เมื่อออร์บิทัลอะตอมมารวมกันเป็นโมเลกุลเราจะเรียกมันใหม่ว่าเป็นออร์บิทัลโมเลกุลหรือ M0) ไฮบริไดเซชันกันแล้วจะได้ดังรูปที่ 2.7



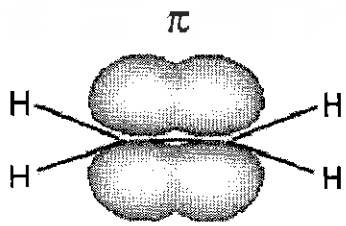
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของไฮบริไดเซชัน

ซึ่งจะได้มุมระหว่างพันธะของ sp^2ออร์บิทัลซึ่งมีอยู่ 3 ตัว (จากการรวมกันของ 2s ออร์บิทัลกับ 2px และ 2py) เป็น120 องศาดังรูปที่2.8



รูปที่ 2.8 มุมระหว่างพันธะของ sp^2ออร์บิทัลซึ่งมีอยู่ 3 ตัว

การเกิดพันธะในลักษณะนี้จะก่อให้เกิดพันธะที่เรียกว่า พันธะซิกมาและพันธะไพ(π -bond) โดยพันธะซิกมา (π -bond) ทั้งหมดจะเกิดมาจากการซ้อนเหลื่อมกันของพันธะ sp^2 ทั้งสามตัวซึ่งจะให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงที่บริเวณตรงกลางระหว่างนิวเคลียสทั้งสองของพันธะซิกมา (ในที่นี้พันธะซิกมาทั้งหมดคือพันธะของอะตอมคาร์บอนสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจน) ส่วนพันธะไพจะเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันทางด้านข้างของ $2p_z$ ดังรูปที่2.9

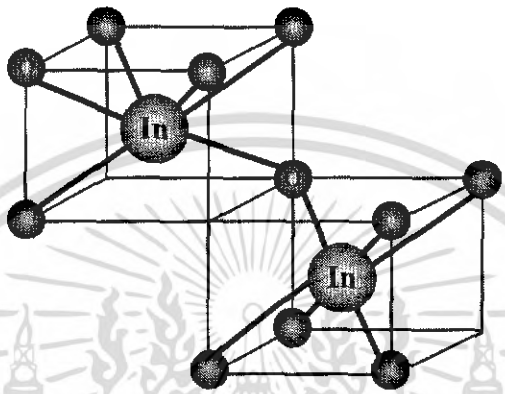


รูปที่ 2.9 พันธะไพจะเกิดจากการซ้อนเหลื่อมกันทางด้านข้างของ $2p_z$

พันธะที่เกิดขึ้นจะให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ที่บริเวณเหนือและใต้ระนาบของอะตอม ที่สร้างพันธะโดยมีหลักการว่าออร์บิทัลอะตอมสองตัวที่มาทำปฏิกิริยากันสร้างออร์บิทัลโมเลกุล (ซึ่งเป็นแบบ sp^2) เพื่อให้เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์นั้นจะเกิดเป็นทั้งแบบออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้างพันธะ (bonding molecular orbital) และออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้างต้านพันธะ (antibonding molecular orbital) ขึ้นโดย bonding molecular orbital จะมีพลังงานต่ำกว่า antibonding molecular molecular orbital ซึ่งหมายถึงว่า bonding molecular orbital สนับสนุนหรือก่อให้เกิดการสร้างสร้างพันธะขึ้นนั่นเอง ซึ่งกลับกันกับ antibonding molecular orbital ขนาดของโมเลกุลจะใหญ่ขึ้นและจำนวนออร์บิทัลโมเลกุล (MO) เพิ่มขึ้น

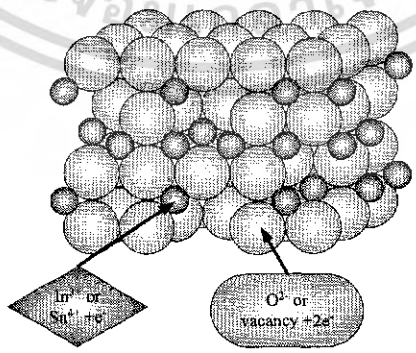
2.5 ฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide)

อินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide, ITO) คือ สารอินเดียม (In_2O_3) ที่ถูกเจือด้วยดีบุก (Sn) ซึ่งจะเข้าไปแทนที่ In^{3+} โดยที่โครงสร้างส่วนใหญ่จะเป็น In_2O_3 แต่อะตอมบางตัวของ In ถูกแทนที่ด้วย Sn ซึ่งจะมีโครงสร้างผลึกแบบ cubic bixbyite ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างผลึกแบบ Cubic bixbyite ของ ITO

เมื่อดีบุกเข้าไปสร้างพันธะระหว่างออกซิเจนจะทำให้เกิดการเป็นทินออกไซด์แบบ SnO หรือ SnO_2 โดยที่ดีบุกแต่ละตัวจะมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ +2 และ +4 ตามลำดับ ค่าเวเลนซ์อิเล็กตรอนดังกล่าวนี้มีผลโดยตรงกับสภาพความนำไฟฟ้าของอินเดียมทินออกไซด์ โดยที่อิเล็กตรอนที่ต่ำกว่า SnO ซึ่งมีเวเลนซ์เท่ากับ +2 จะทำให้ความหนาแน่นของพาหะลดลงเนื่องจากมีโฮลเกิดขึ้นซึ่งทำให้สภาพความนำไฟฟ้าลดลง และในทางกลับกันถ้าทินออกไซด์ของ SnO_2 ซึ่งมีเวเลนซ์เท่ากับ +4 ซึ่งทำหน้าที่เป็น สารเจือชนิดเอ็น (n-type) โดยที่ In^{+3} ถูกแทนที่ด้วย $Sn^{+4} + e^-$ ทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 2.11 ทำให้มีอิเล็กตรอนในแถบเวเลนซ์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีการเกิดช่องว่างของออกซิเจนซึ่งมีผลทำให้สภาพความนำไฟฟ้าดีขึ้นและมีสูตรเป็น In_2O_3:SnO_2

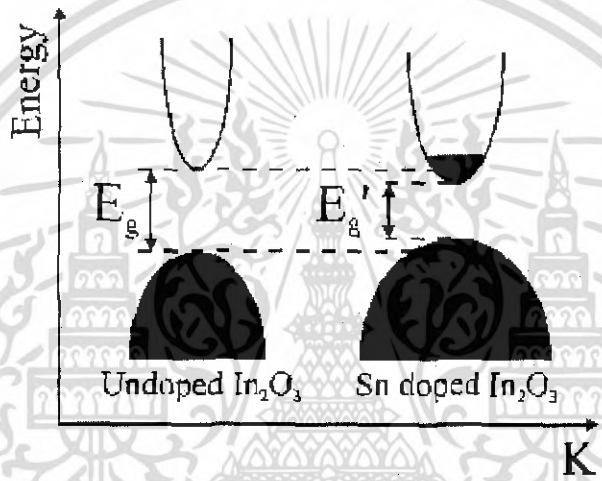


รูปที่ 2.11 แสดงโครงสร้างอะตอมของอินเดียม (In_2O_3) ถูกเจือด้วยดีบุก (Sn)

คุณสมบัติทางแสงของอินเดียมทินออกไซด์

อินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide, ITO) มีแถบพลังงานต้องห้าม (band gap) อยู่ระหว่าง 3.5 - 4.3 eV มีจุดหลอมเหลวประมาณ 1900°C มีความหนาแน่น 7.14 g/cm^3 โดยที่มีความสามารถในการส่งผ่านแสงที่สูงเนื่องมาจากการที่เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบต้องห้ามของพลังงานที่กว้าง (Wide band gap)

โครงสร้างแถบพลังงานของอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide, ITO) มีลักษณะเป็นพาราโบราดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างของแถบพลังงานที่มีลักษณะเป็นพาราโบราของ In_2O_3ที่ยังไม่ได้รับการเจือและผลกระทบของการเจือด้วย Sn

จากรูป(2.12)แถบความนำ (conduction band) คือเส้นโค้งที่อยู่ข้างบนส่วนแถบวาเลนส์ (valance band) คือเส้นโค้งที่อยู่ด้านล่าง ในกรณีที่ไม่มีการเจือ Sn ลงไประดับเฟอร์มิจะอยู่บริเวณตรงกลางของช่องว่างแถบพลังงาน เมื่อได้รับการเจือด้วย Sn จะเกิดการฟอร์มตัวของสถานะของผู้ให้ซึ่งอยู่ต่ำกว่าระดับเฟอร์มิและถ้ามีความหนาแน่นของการเจือเพิ่มขึ้นจะทำให้สถานะของผู้ให้อยู่ในระดับเดียวกันกับแถบความนำและเรียกความหนาแน่นของการเจือดังกล่าวว่าความหนาแน่นวิกฤติ (Critical density) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.3×10^{19} ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร คุณสมบัติของอิเล็กตรอนอิสระอธิบายได้โดยวัสดุเมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจากอะตอมของผู้ให้ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าของความหนาแน่นวิกฤติ (Critical density) จากตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าค่าของความหนาแน่นของพาหะทั้งหมดของเทคนิคต่างๆมีค่ามากกว่าความหนาแน่นวิกฤติ (Critical density) ด้วยเหตุนี้ฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide, ITO) ทั้งหมดถูกคาดหมายว่าเป็นสารกึ่งตัวนำแบบดีเจนเนอร์เรต (Degenerate Semiconductor) ในธรรมชาติ ซึ่งการที่วัสดุจะกลายเป็นสารกึ่งตัวนำแบบดีเจนเนอร์เรต (Degenerate Semiconductor) ได้นั้นจะต้องมีแรงระหว่างประจุซึ่ง

ทำให้แถบความนำเกิดการเลื่อนที่ลงต่ำกว่าเดิมส่วนในแถบวาเลนซ์จะมีการเลื่อนที่สูงกว่าเดิมทำให้แถบช่องว่างพลังงานแคบกว่าเดิมจาก Eg เป็น Eg' ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.12 โดยที่แถบช่องว่างพลังงานจะมีค่าเพิ่มขึ้นจะอธิบายได้โดย Burstein-Moss shift ซึ่งถูกทดแทนด้วยผลกระทบดังกล่าว

คุณสมบัติทางไฟฟ้าของอินเดียมทินออกไซด์

อินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide, ITO) มีความนำไฟฟ้า (Conductivity) สูงเนื่องมาจากการที่มีค่าความเข้มของพาหะที่สูงมากกว่าค่าฮอลล์โมบิลิตี (Hall mobility) และพบว่าความเป็นผลึกของฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide, ITO) จะส่งผลทำให้มีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นอีกด้วย โดยที่ในตารางที่ 2.1 จะแสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้จากการปลูกฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide, ITO) ด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งจะเห็นว่าจะให้ผลต่างกัน

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้จากการปลูกฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin Oxide, ITO) ด้วยเทคนิคต่า

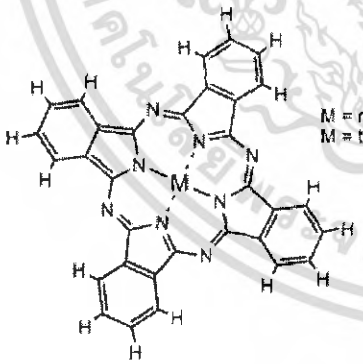
Deposition Technique	Thickness [$\mathring{A}$]	Hall Mobility μH [cm2V-1s-1]	Carriers N [cm-3]	Resistivity ρ [Wcm]	Transmittance Tr [%]
r.f. Sputtering	7000	35	6×10^{20}	3×10^{-4}	90
r.f. Sputtering	5000	12	12×10^{20}	4×10^{-4}	95
r.f. Sputtering	4000	25	3×10^{20}	8×10^{-4}	-
Magnetron Sputtering	800	26	6×10^{20}	4×10^{-4}	85
d.c. Sputtering	100	35	9×10^{20}	2×10^{-4}	85

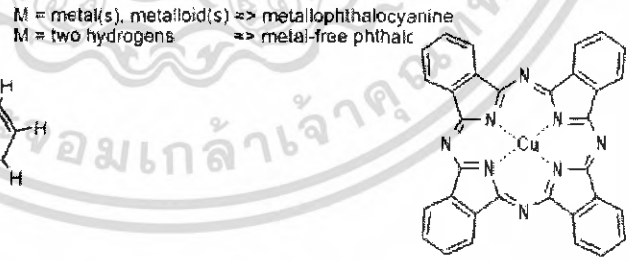
Reactive Evaporation	25002	30	5×10^{20}	4×10^{-4}	91
Ion Beam Sputtering	600	26	2×10^{20}	12×10^{-4}	-
Spray Pyrolysis	3000	45	5×10^{20}	3×10^{-4}	85

2.6 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์เพททาโลไซยาไนน์ (Copper Phthalocyanine)

CuPc มีสภาพความเป็นผลึก ทนต่อความร้อนและสารเคมีได้ดี นำไปสร้างทรานซิสเตอร์ สารอินทรีย์ตรวจจับก๊าซ สีของ CuPc จะมีสีน้ำเงินซึ่งเป็นสีของ Pc ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับสี CuPc มีโครงสร้าง และคุณสมบัติดังนี้

โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์เพททาโลไซยาไนน์





รูปที่2.13 (ก) ตรงกลางคือโลหะ รูปที่2.13 (ข) โครงสร้าง CuPc

สมบัติของ CuPc

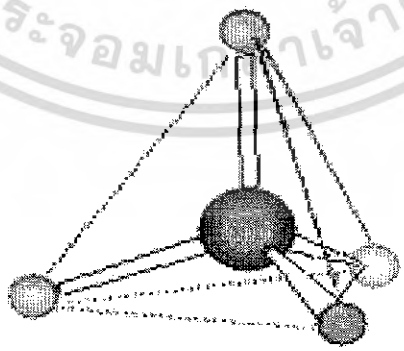
สูตรโมเลกุล	:	C32H16CuN8
น้ำหนักโมลเลกุล	:	576.08
จุดหลอมเหลว	:	600C, DCP

สถานะ	:	ของแข็ง
ความหนาแน่น	:	1.62 (.alpha. Form)*
ความดันไอ	:	375E-7kPa(295E-6mmHh) at 384C
การละลายน้ำ	:	ไม่ละลาย
อนุภาค	:	Microcrystals
สี	:	น้ำเงินกับม่วง

สารอินทรีย์ขนาดใหญ่ของสาร Pc ปกติจะมีประจุเป็น (Pc^{2-}) ทำให้เกิดการออกซิเดชั่นหรือรีดักชั่นกับอะตอมของโลหะ Cu^{2+} หรือ อาจจะจับกับอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม อาจเรียกสาร Pc ได้ 2แบบ คือแบบที่ตรงแกนกลางของวงรอบมีอะตอมของโลหะเข้ามาจับอยู่ซึ่งเรียกว่า Metal Phthalocyanine (MPc) และแบบที่ตรงแกนกลางถูกจับด้วยอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 2 อะตอม หรือ Hydrogen Free Phthalocyanine (H_2Pc)

2.7 สารกึ่งตัวนำซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide)

โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ จะมีรูปแบบอยู่ 2 ลักษณะ คือ โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (zincblende) ซึ่งจัดอยู่ในโครงผลึกแบบคิวบิกซิงค์ออกไซด์ (cubic zinc oxide) และโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ธไซท์ (wurtzite) ซึ่งจัดอยู่ในโครงผลึกแบบเฮ็กซะโกนอลซิงค์ออกไซด์ (hexagonal zinc oxide) โดยมีพันธะระหว่างอะตอมเป็นแบบพันธะเตตระฮีดรอน (tetrahedral bond) ดังรูปที่ 2.14

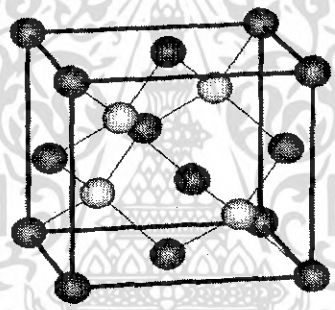


รูปที่ 2.14 แสดงการจับกันแบบพันธะเตตระฮีดรอน

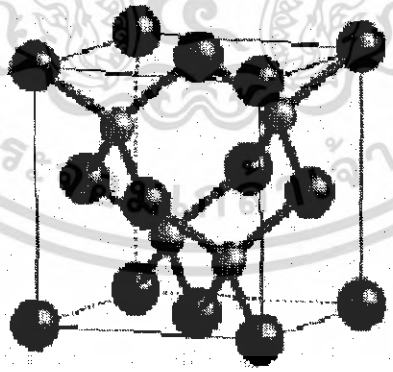
2.7.1 โครงสร้างผลึกในอุดมคติ

2.7.1.1 โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (zincblende) หรือโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (cubic)

โครงสร้างผลึกที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายเพชร เกิดจากการนำโครงสร้างผลึกแบบเฟสเซนเตอร์คิวบิก (face-centered cubic) สองโครงสร้างมาซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ $1/4$ ตามแนวเส้นทแยงมุมของลูกบาศก์ โดยมีพันธะระหว่างอะตอมเป็นแบบ พันธะเตตระฮีดครอน (tetrahedral bond) ซึ่งโครงสร้างแบบเพชรจะประกอบด้วยอะตอมของธาตุเพียงอะตอมเดียว โดยที่หนึ่งหน่วยเซลล์จะมี 8 อะตอม มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (coordination number) เท่ากับ 4 ซึ่งมีความแข็งแรงและมีจุดหลอมเหลวสูงมาก ส่วนโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ดังรูปที่ 2.16 จะมีความแตกต่างกับโครงสร้างผลึกแบบเพชร คือ เป็นโครงสร้างผลึกที่ประกอบด้วยอะตอมธาตุ 2 ชนิด



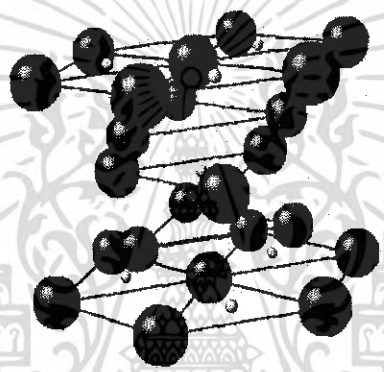
รูปที่ 2.15 แสดงโครงสร้างผลึกของเพชร



รูปที่ 2.16 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์หรือโครงสร้างคิวบิก

2.7.1.2 โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ธไซท์ (wurtzite) หรือโครงผลึกแบบเฮ็กซะโกนอล (hexagonal)

โครงสร้างผลึกแบบเวิร์ธไซท์ ดังรูปที่ 2.17 ซึ่งจัดอยู่ในระบบของโครงสร้างแบบเฮ็กซะโกนอล ซึ่งเกิดจากการนำโครงผลึกแบบเฮ็กซะโกนอลโคลสแพ็ค (hexagonal Closed-packed) ที่มีอะตอมชนิดต่างกันวางซ้อนเหลื่อมกันเป็นระยะ 5/8 ตามแนวแกนซี (c-axis) โดยที่หนึ่งหน่วยเซลจะมี 8 อะตอม มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เท่ากับ 4 มีพันธะเคมีของโมเลกุล ระหว่างอะตอม เป็นแบบพันธะเตตระฮีดรอน ดังนั้นจึงมีการเรียงระนาบของเตตระฮีดรอนของอะตอมคล้ายโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ แต่จะมีความแตกต่างกันคือ การจัดเรียงระนาบของพันธะเตตระฮีดรอนภายในโครงสร้างผลึกเวิร์ธไซท์



รูปที่ 2.17 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเวิร์ธไซท์ หรือโครงผลึกแบบเฮ็กซะโกนอล

บทที่3
วิธีดำเนินการวิจัย

ศึกษาสมบัติทางแสงของ ITO, ZnO, CuPc

3.1 ศึกษาทฤษฎีการดูดกลืนแสงของ ITO, ZnO, CuPc

3.2 ศึกษาทฤษฎีการทะลุผ่านของแสง ITO, ZnO, CuPc

3.3 ทำการทดลองวัดการดูดกลืน (absorption) ของแสงของฟิล์มบาง ITO, ZnO, CuPc โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

3.4 ทำการทดลองเหมือนข้อ3.3 แต่ทำการเปลี่ยนความหนาของฟิล์มแต่ละชนิด

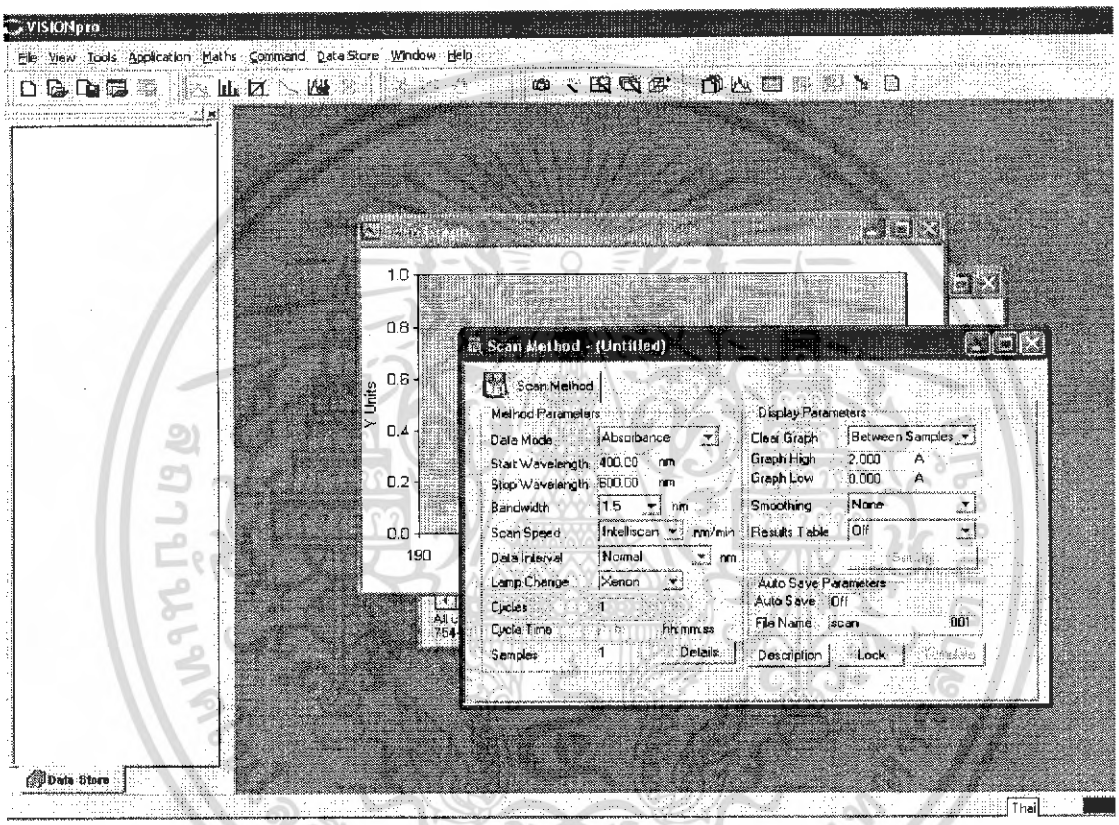
3.5 ทำการทดลองวัดการทะลุผ่าน(%T) ของแสงของฟิล์มบาง ITO, ZnO, CuPc โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

3.6 ทำการทดลองเหมือนข้อ3.5 แต่ทำการเปลี่ยนความหนาของฟิล์มแต่ละชนิด

รูปที่3.1 เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

3.7 นำค่าการดูดกลืน (absorption) ที่ได้จากข้อ3.3 มาพลอตกราฟระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนยกกำลังสอง (แกนy) กับ ค่าพลังงานต้องห้าม (แกนx) (สามารถหาได้จากการนำ 1240/ความยาวคลื่น) เพื่อนำไปวิเคราะห์หา ค่าพลังงานต้องห้าม ของฟิล์มบางที่เราทดลองวัดได้

3.8 นำค่าการทะลุผ่าน(%T) ที่ได้จากข้อ3.5มาพลอตกราฟระหว่างความหนา (d) กับค่า lnT (T คือ ค่าการทะลุผ่าน) เพื่อนำไปหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน



รูปที่3.2 แสดงโปรแกรมที่ใช้ในการวัดของเครื่อง

3.9 นำกราฟจากข้อ3.8มาหาริ้วการแทรกสอด(m)

3.10 หาค่าดัชนีหักเห(n) จากสมการ $2pdn = m\lambda$ (m = 1, 2, 3, ...)

บทที่ 4

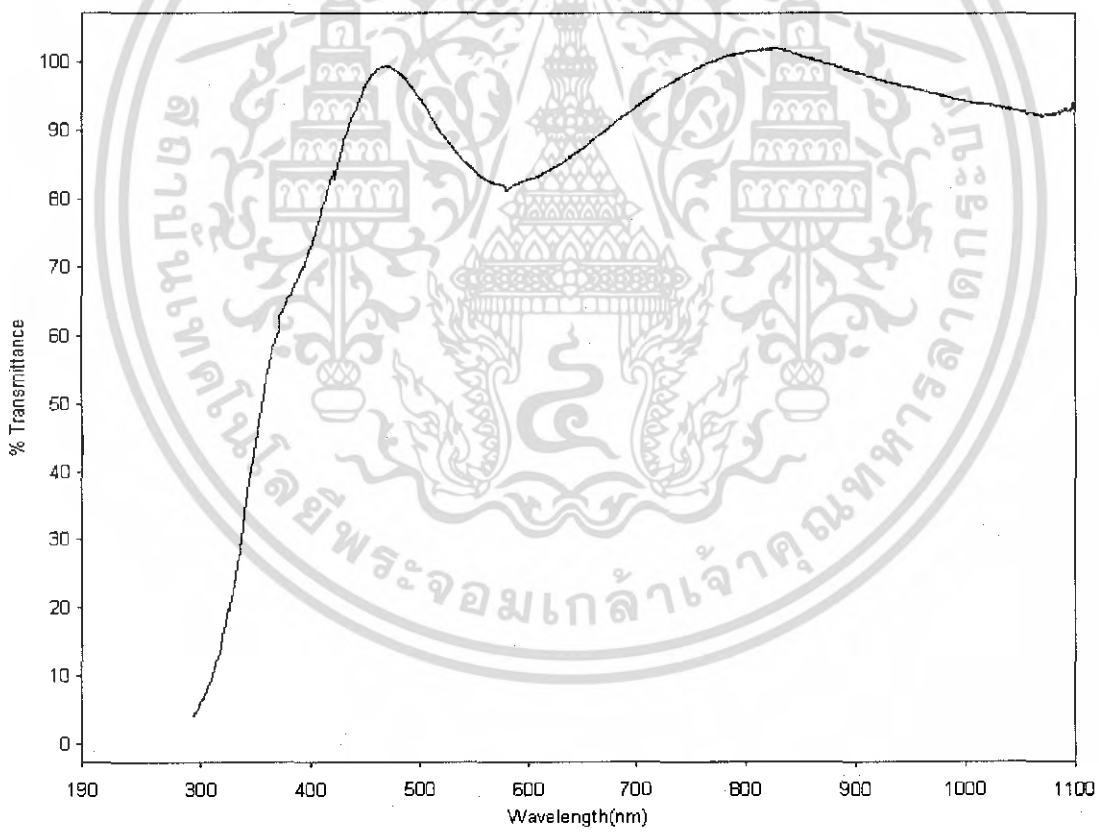
ผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางแสงของอินเดียมทินออกไซด์

จากการทดลองวัดสมบัติทางแสงของอินเดียมทินออกไซด์ ได้ทำการอธิบายและแสดงผลการทดลองที่ได้จากการวัดสมบัติทางแสงดังต่อไปนี้

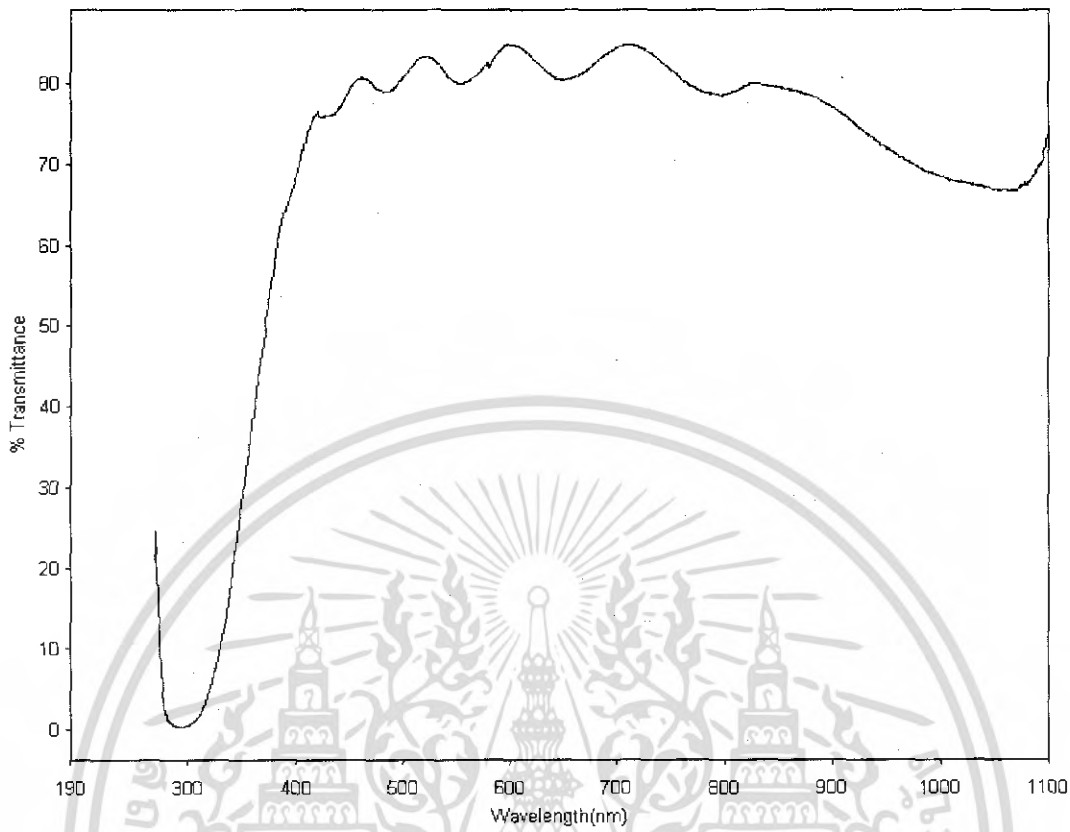
4.1.1 ค่าการทะลุผ่าน (Transmission)

การวัดค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ ความหนา 200 nm และ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm ได้กราฟดังนี้



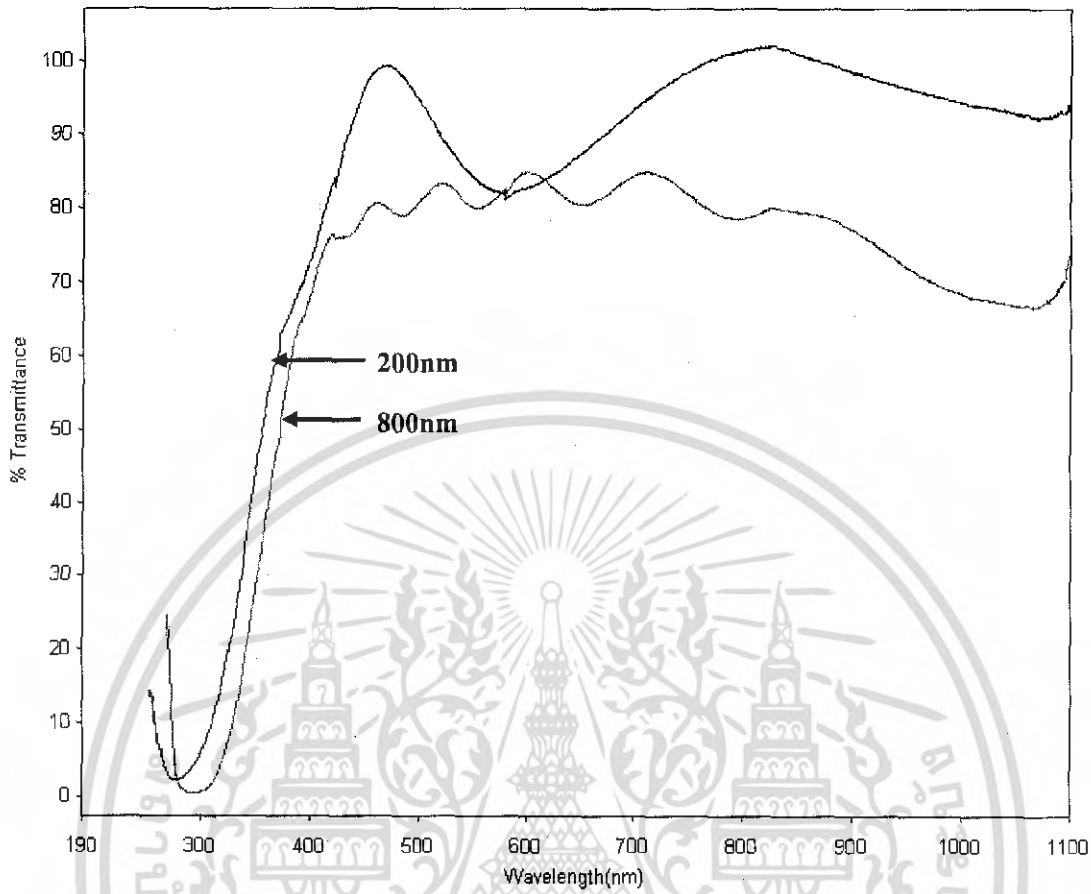
รูปที่ 4.1 ค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ ความหนา 200 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.1 ฟิล์มบางอิเดียมทินออกไซด์ดังกล่าวเริ่มให้แสงที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 nm ทะลุผ่าน ค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm อยู่ที่ช่วงใกล้เคียง 100%



รูปที่ 4.2 ค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.2 ฟิล์มบางอิเดียมทินออกไซด์ดังกล่าวเริ่มให้แสงที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 300 nm ทะลุผ่าน ค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm อยู่ที่ช่วง 80%



รูปที่ 4.3 การเปรียบเทียบค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ ความหนา 200 nm และ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

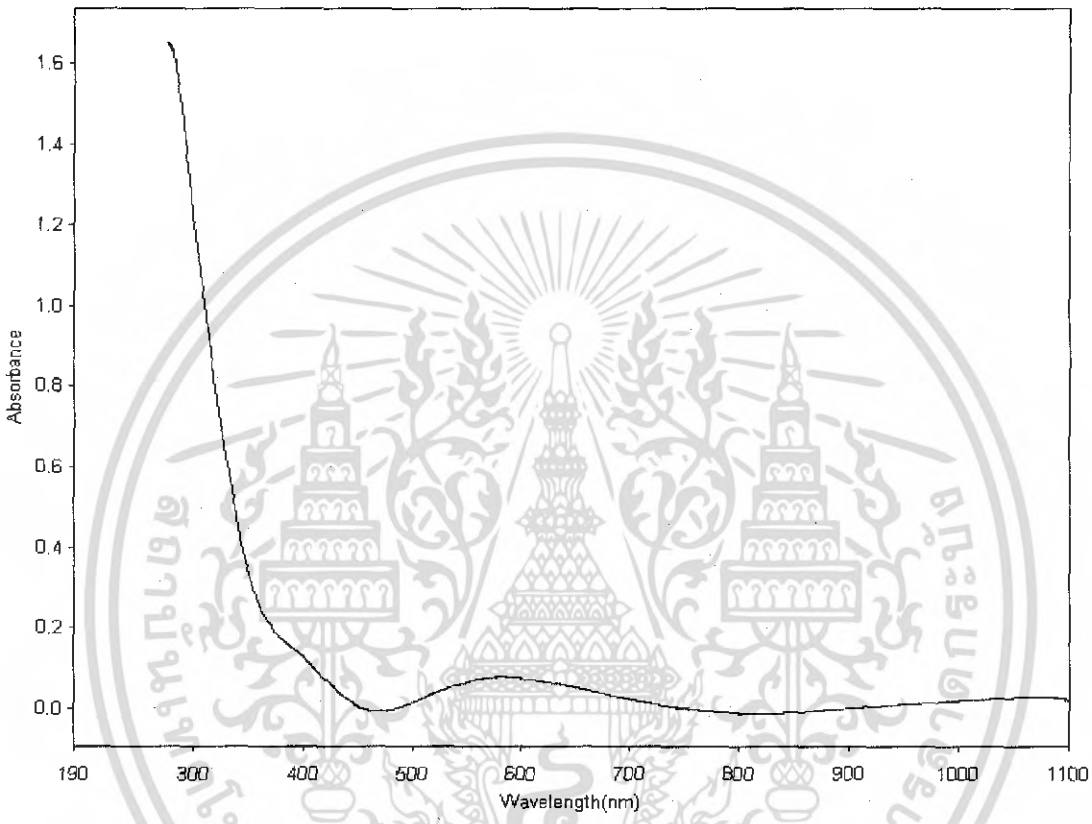
รูปที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm และ 800 nm ให้เห็นถึงความแตกต่างกันของริ้วการแทรกสอดของทั้งสองความหนา

1. ริ้วการแทรกสอด (fringe interference) ของอินเดียมทินออกไซด์ที่ความหนาต่างกัน ค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm เกิดริ้วการแทรกสอด มีจำนวนริ้วมากกว่าที่ความหนา 200 nm ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากระยะของ optical path length (d) มีค่าเพิ่มขึ้น เพราะฉะนั้นจำนวนริ้วการแทรกสอด (m) จึงเพิ่มขึ้นดังสมการ $2nd = m\lambda$

2. ค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ที่ความหนา 200 nm และอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm เริ่มให้แสงผ่านที่ความยาวคลื่นกว่า 300 nm เป็นผลมาจากขนาดของ grain ที่มีผลต่อค่าพลังงานต้องห้าม และความหนาที่มากขึ้นระยะทางที่แสงเดินทางภายในฟิล์มมีค่ามาก ความเข้มแสงที่เดินทางออกมามีค่าน้อยลงโดยลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียล

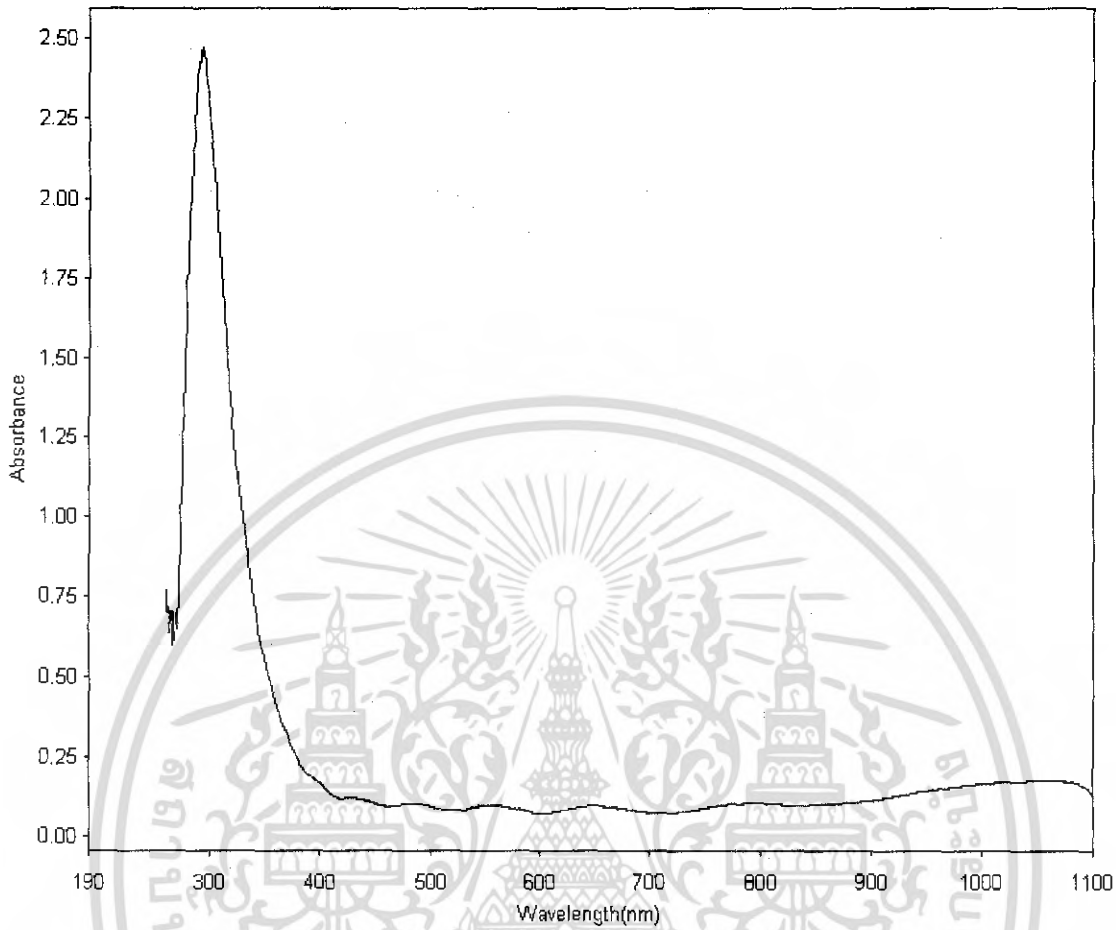
4.1.2 ค่าการดูดกลืน (Absorption)

การวัดค่าการดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm และ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm ได้กราฟดังนี้



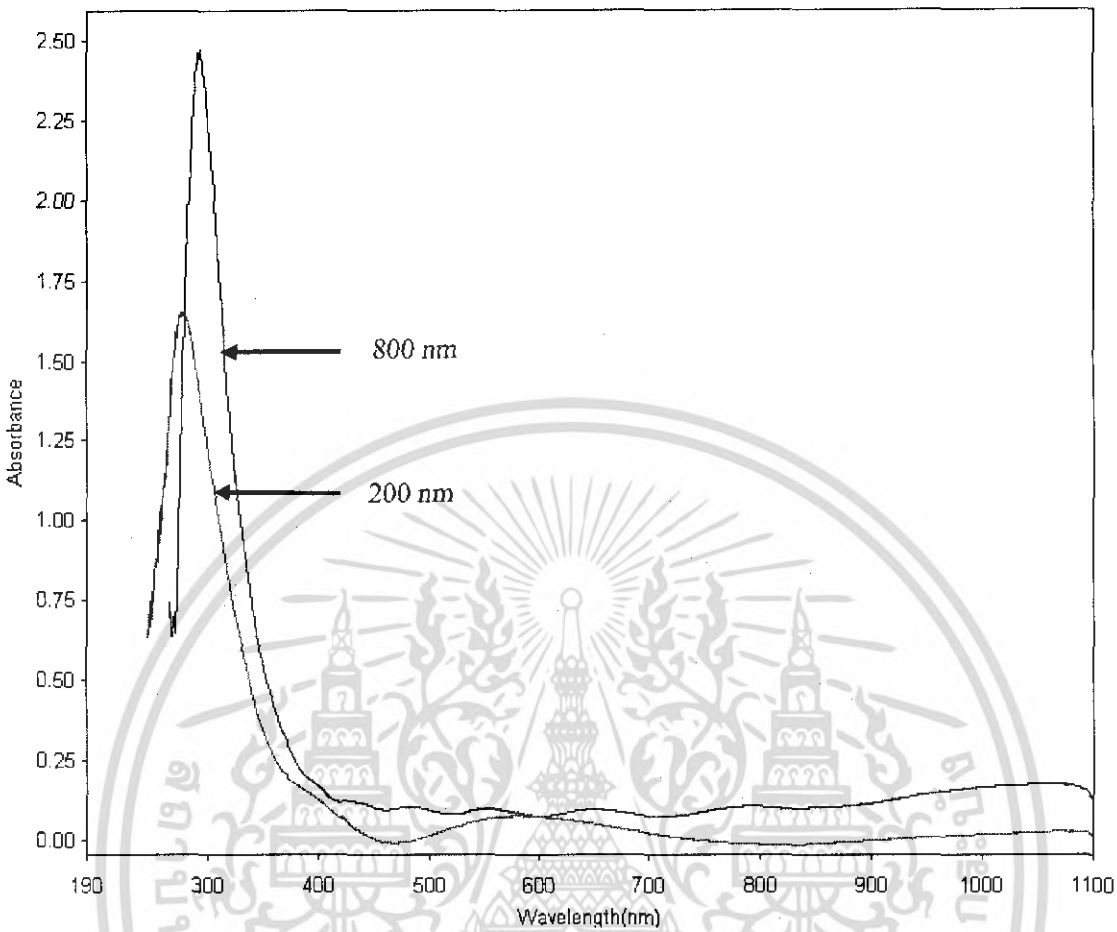
รูปที่ 4.4 ค่าการดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.4 ค่าการดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm มีการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นช่วง 250-320 nm เนื่องจากค่าความยาวคลื่นที่มากกว่า 320 nm มีพลังงานโฟตอนน้อยกว่าค่าพลังงานต้องห้าม จึงไม่มีการดูดกลืน



รูปที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ ความหนา 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm มีค่าการดูดกลืนในช่วง 300-330 nm เนื่องจากค่าความยาวคลื่นที่มากกว่า 330 nm มีพลังงานโฟตอนน้อยกว่าค่าพลังงานต้องห้าม จึงไม่มีการดูดกลืน

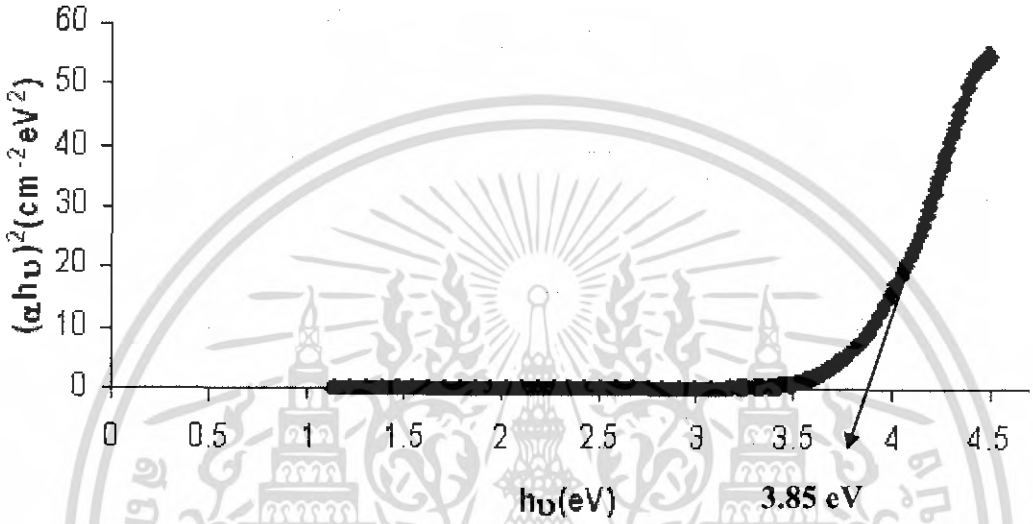


รูปที่ 4.6 ค่าการดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm และ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบค่าการดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm และ 800 nm เมื่อความหนามากขึ้นค่าการดูดกลืนมีค่ามากขึ้นเนื่องจากระยะทางที่แสงเดินทางภายในฟิล์มมากจึงมีโอกาสถูกฟิล์มดูดกลืนแสงมากกว่า

4.1.3 ค่าแถบพลังงานต้องห้ามจากสเปกตรัมการดูดกลืน

การหาค่าพลังงานต้องห้ามของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm และ 800 nm



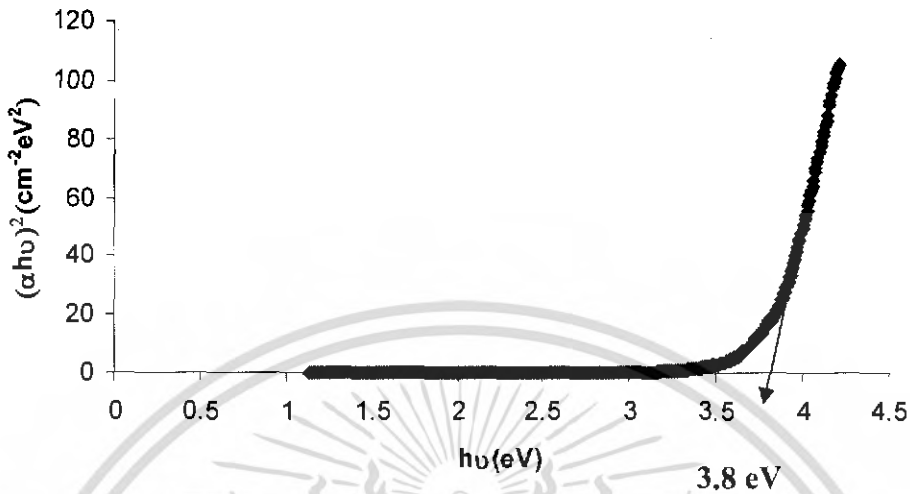
รูปที่ 4.7 ค่าพลังงานต้องห้ามของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm

รูปที่ 4.7 แสดงค่าพลังงานต้องห้ามของอินเดียมทินออกไซด์ ความหนา 200 nm มีค่า 3.85 eV วิธีการหาค่าพลังงานต้องห้ามของอินเดียมทินออกไซด์สามารถหาได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง $h\upsilon(eV)$ กับ $(\alpha h\upsilon)^2$ จากนั้นลากเส้นตรงตัดกับแกนX จุดตัดแกนX คือค่าพลังงานต้องห้ามที่ต้องการ

$h\upsilon(eV)$ หาได้จาก

$$h\upsilon(eV) = \frac{1240}{\lambda} \tag{4.1}$$

$(\alpha h\upsilon)^2$ หาได้จากการนำค่าการดูดกลืนคูณกับ $h\upsilon(eV)$ ทั้งหมดมายกกำลัง2



รูปที่ 4.8 ค่าพลังงานต้องห้ามของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm

รูปที่ 4.8 เป็นการแสดงค่าพลังงานต้องห้ามของอินเดียมทินออกไซด์ ความหนา 800 nm มีค่า 3.8 eV

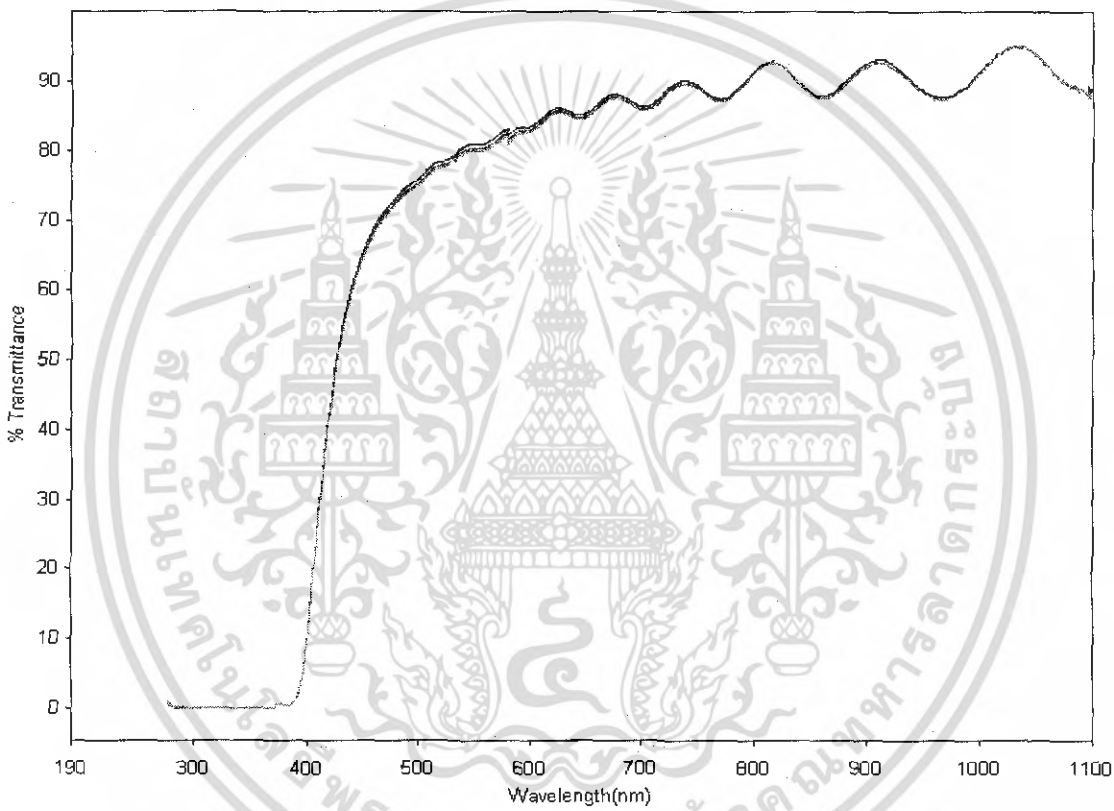
เปรียบเทียบค่าพลังงานต้องห้ามของอิเดียมทินออกไซด์ความหนา 200 nm กับ 800 nm พลังงานต้องห้ามมีค่า 3.8 eV และ 3.85 eV ตามลำดับ อินเดียมทินออกไซด์ความหนาน้อย(200 nm) มีค่าพลังงานต้องห้ามมากกว่าอินเดียมทิออกไซด์ความหนามาก(800 nm) เนื่องจากฟิล์มบางที่มีความหนามาก จะมี particle size มาก strain และ dislocation น้อย เป็นสาเหตุทำให้ค่าพลังงานต้องห้ามที่ใช้กระตุ้นอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนระดับพลังงานนั้นมีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานต้องห้ามของฟิล์มที่หนาน้อยกว่าซึ่งมี particle size น้อยกว่าและมี strain and dislocation มากกว่า

4.2 สมบัติทางแสงของซิงค์ออกไซด์

จากการวัดสมบัติทางแสงของซิงค์ออกไซด์ผลการทดลองที่ได้เป็นดังนี้

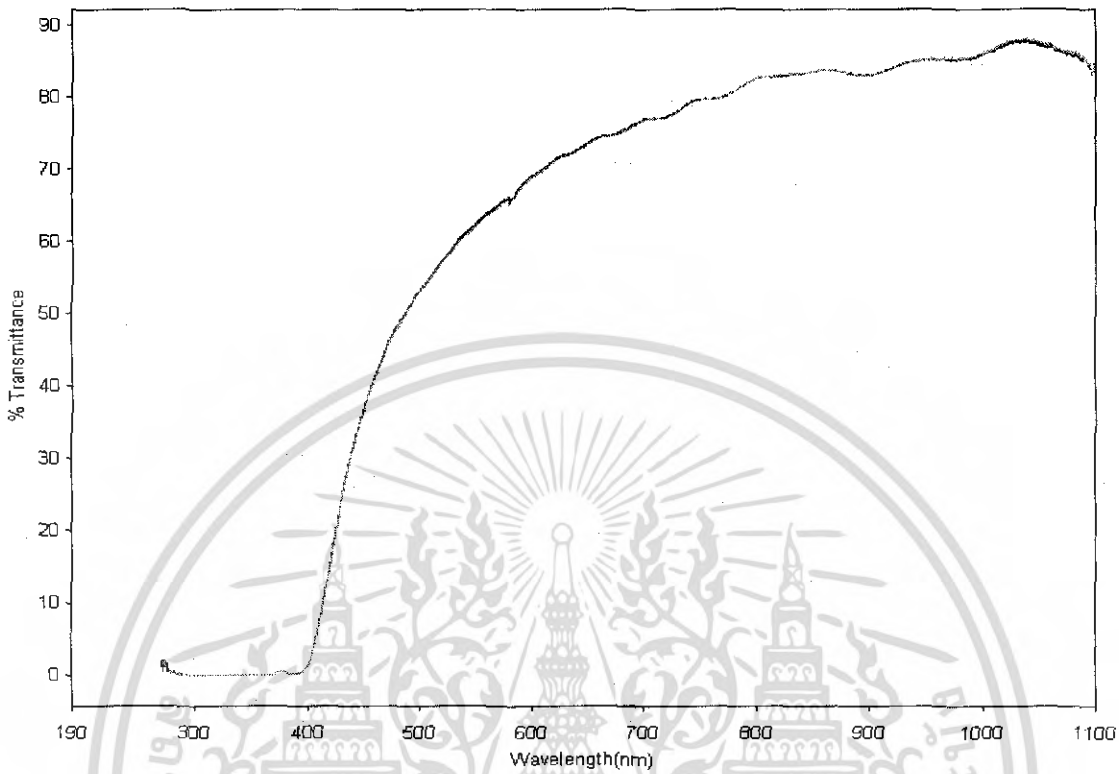
4.2.1 ค่าการทะลุผ่าน (Transmission)

ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 400 nm 600 nm และ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm ได้กราฟดังนี้



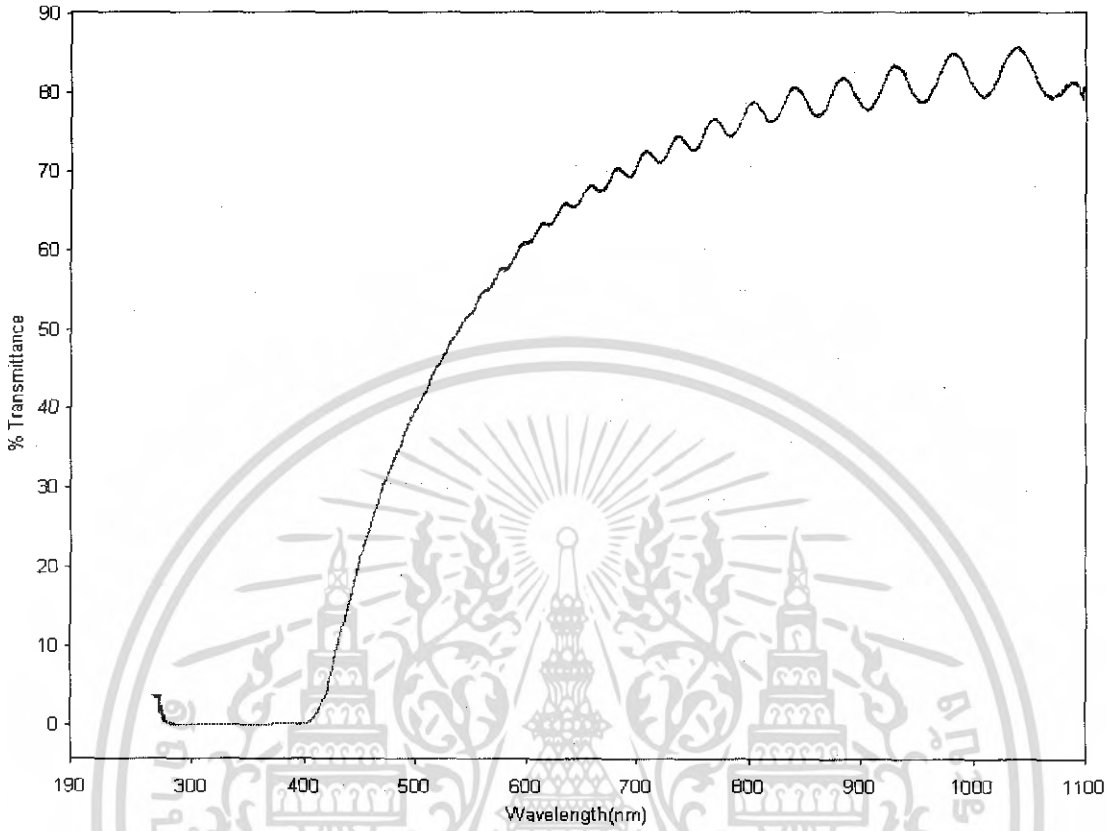
รูปที่ 4.9 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 400 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.9 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm ในช่วงความยาวคลื่น400-1100 nm และสังเกตได้ว่าเกิดริ้วการแทรกสอด



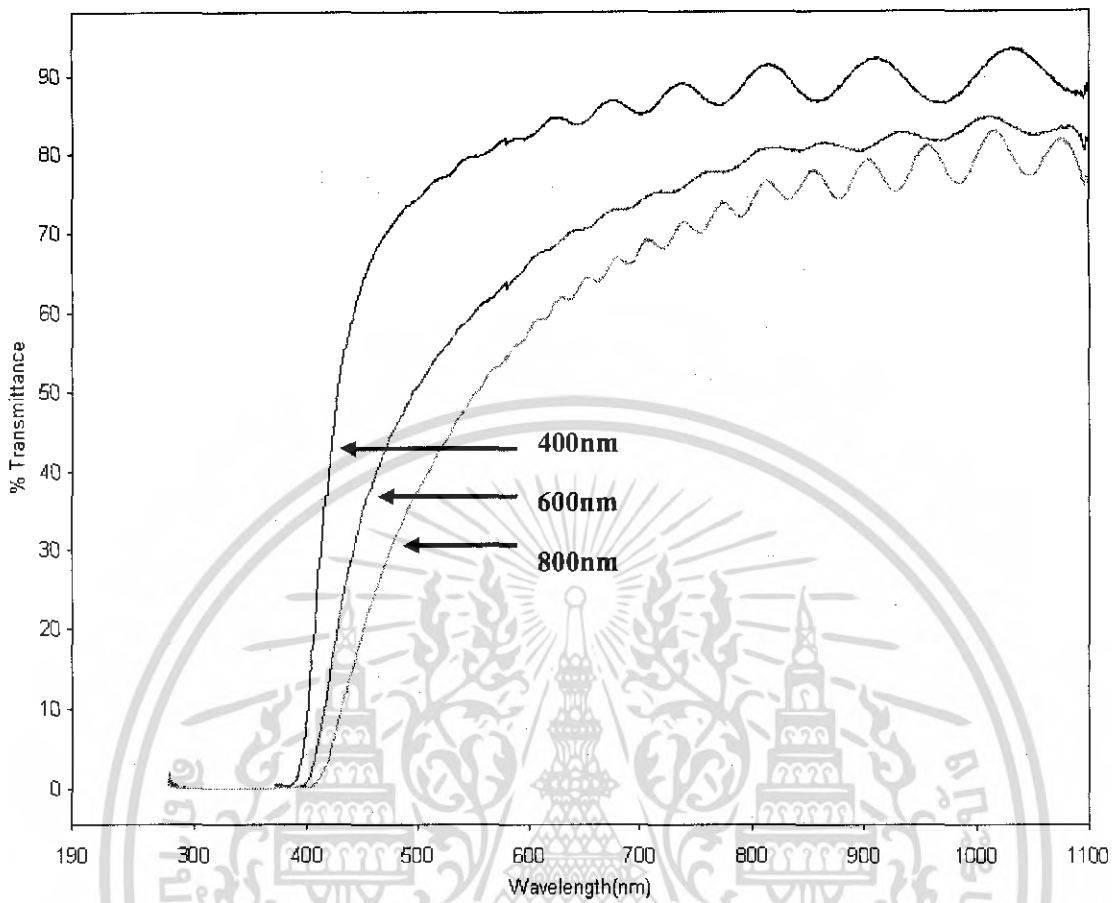
รูปที่4.10 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 600 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ *190-1100 nm*

รูปที่ 4.10 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ความหนา 600 nm ในช่วงความยาวคลื่น 400-1100 nm



รูปที่ 4.11 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.11 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 800 nm อยู่ในช่วง 400-1100 nm เช่นเดียวกับความหนาอื่นๆ และสังเกตเห็นริ้วการแทรกสอดที่มาก รูปนี้เราจะนำไปหาค่าดัชนีหักเห ได้โดยใช้วิธีเดียวกับการหาของอินเดียมทินออกไซด์

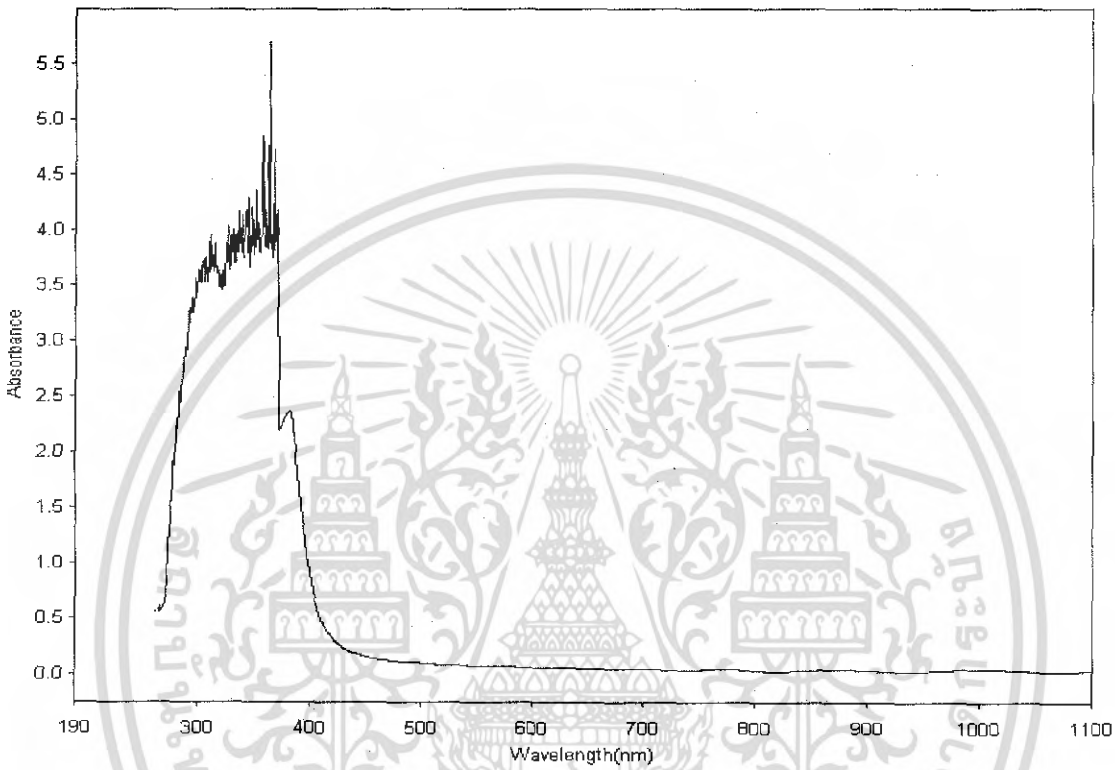


รูปที่ 4.12 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 400 nm 600 nmและ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm 600 nm และ 800 nm ความหนาที่มากขึ้นระยะทางการเดินทางของแสงภายในฟิล์มบางมากขึ้นค่าการทะลุผ่านน้อยลงแบบเอกซ์โพแนนเชียลตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต

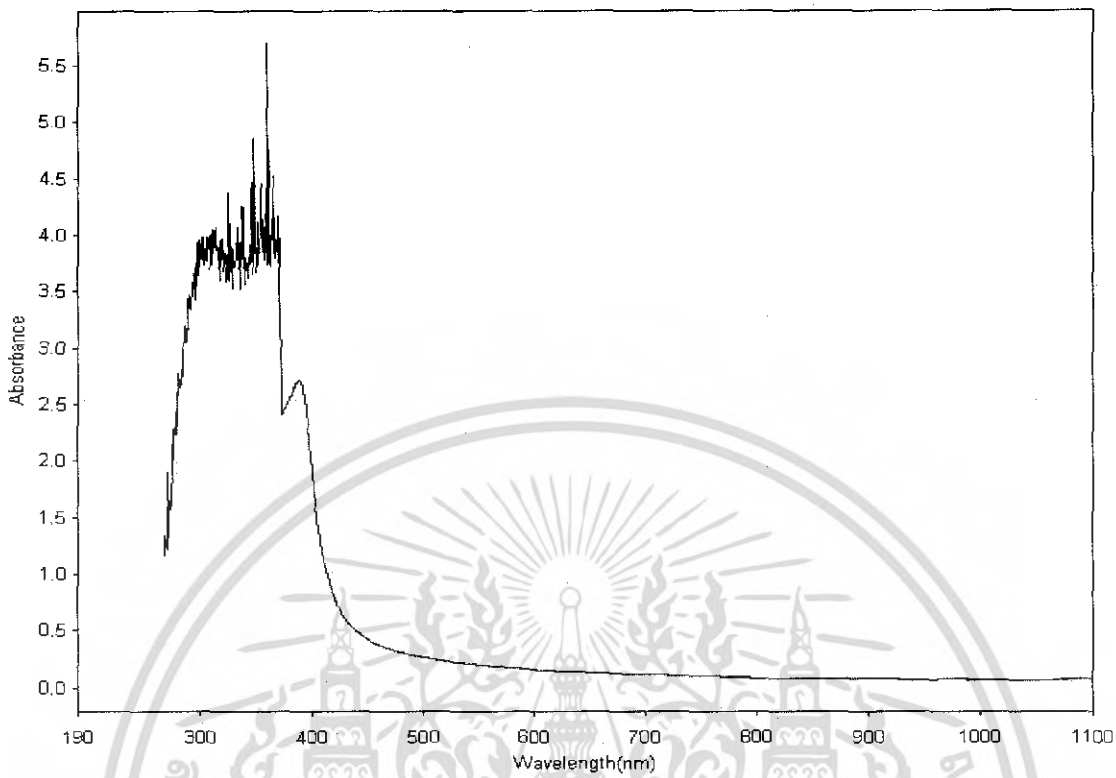
4.2.2 ค่าการดูดกลืน (*Absorption*)

ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm 600 nm และ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm ได้กราฟดังนี้



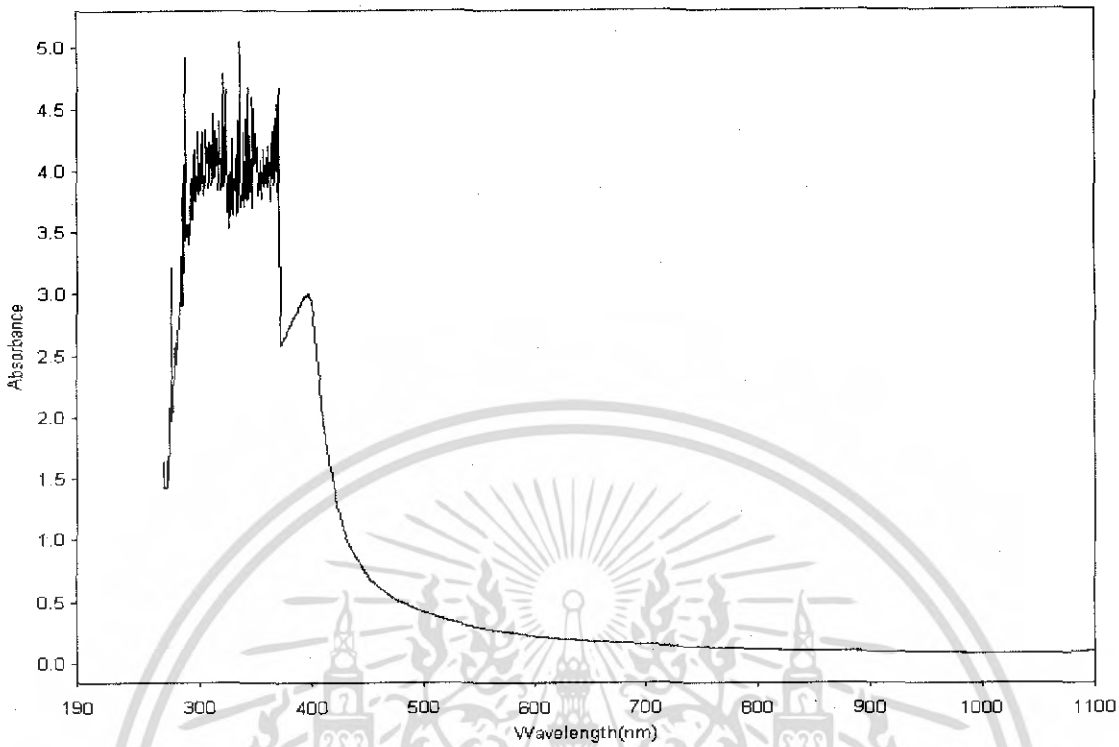
รูปที่ 4.13 ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.13 ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm แสดงในช่วงความยาวคลื่น 300-400 nm



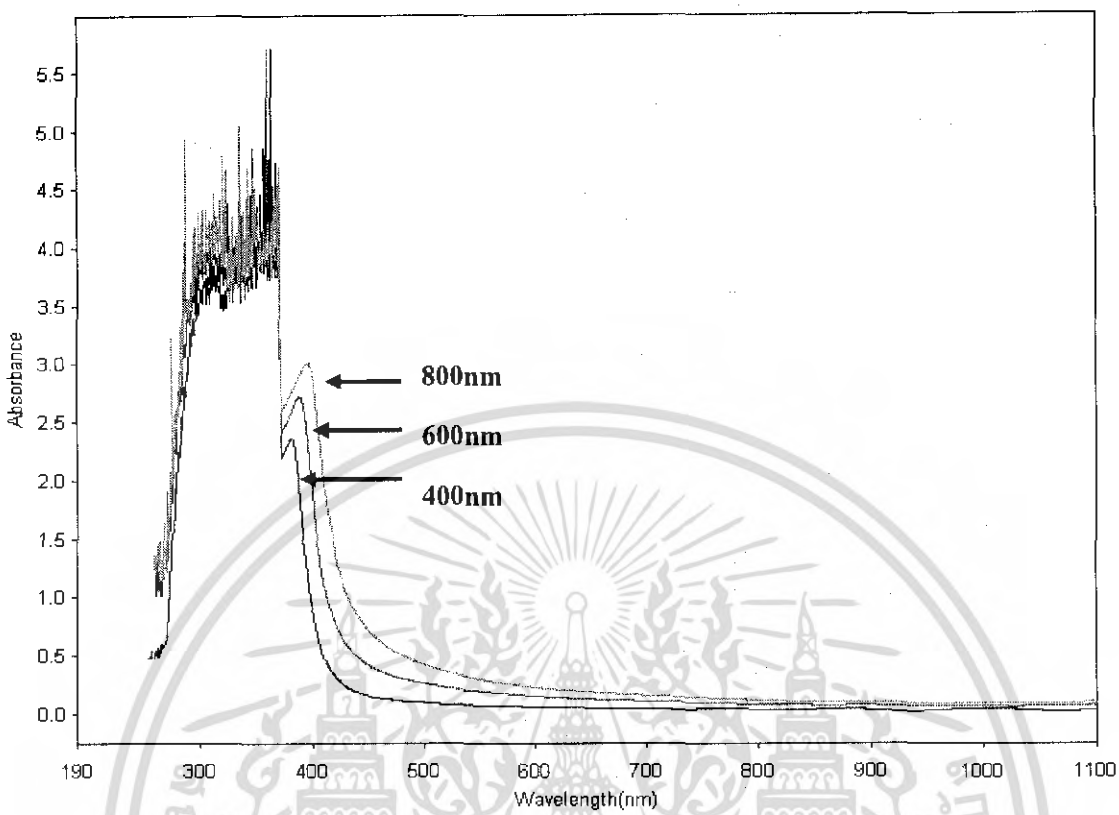
รูปที่ 4.14 ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 600 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.14 ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 600 nm แสดงในช่วงความยาวคลื่น 300-400 nm



รูปที่4.15 ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ความหนา 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.15 ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ความหนา 800 nm แสดงค่าในช่วง 300-400 nm

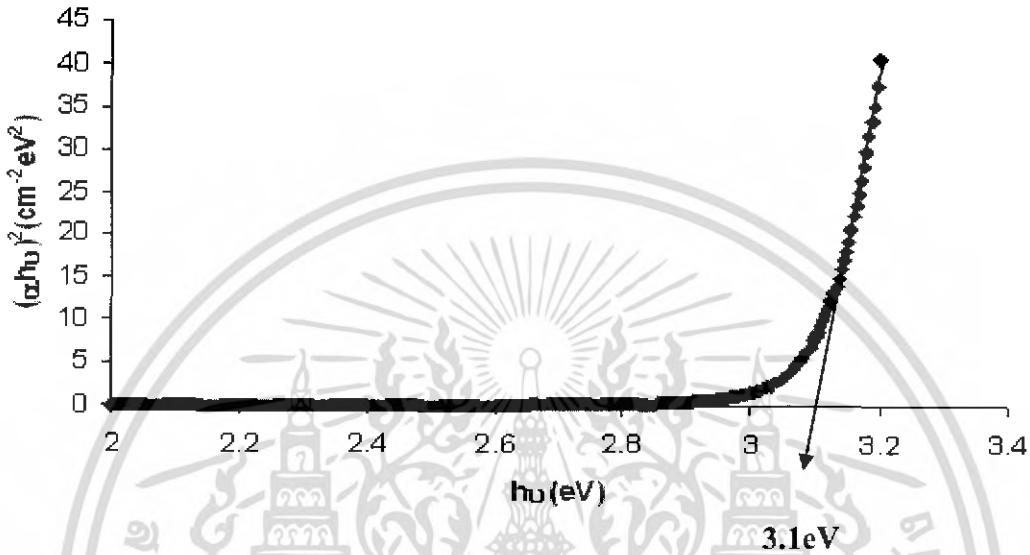


รูปที่ 4.16 ค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm 600 nm และ 800 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm

รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm 600 nm และ 800 nm ความหนาของซิงค์ออกไซด์มากขึ้นค่าการดูดกลืนจะมากตามเนื่องจากโอกาศที่แสงจะถูกดูดกลืนในฟิล์มมีมากขึ้น

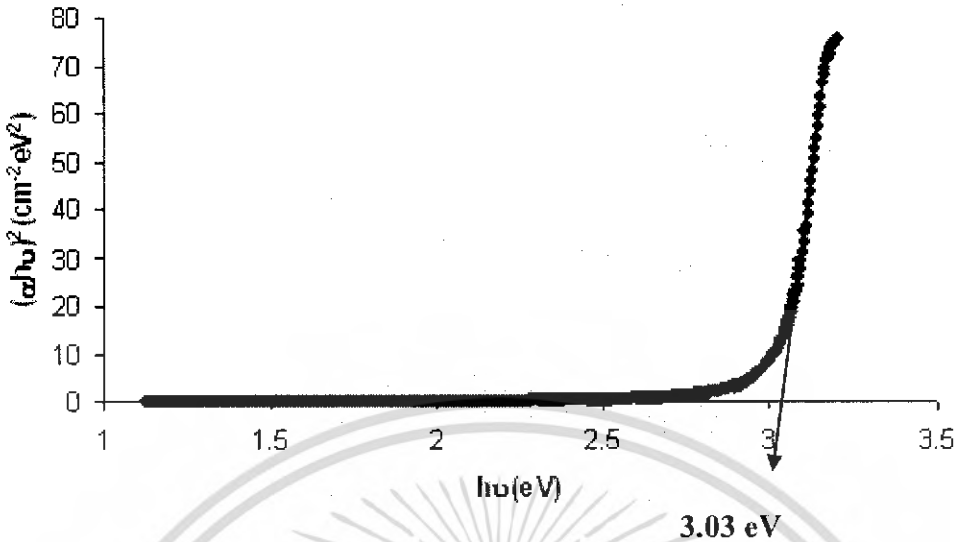
4.2.3 ค่าแถบพลังงานต้องห้ามจากสเปกตรัมการดูดกลืน

การหาพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 400 nm 600 nm และ 800 nm ได้ กราฟดังนี้



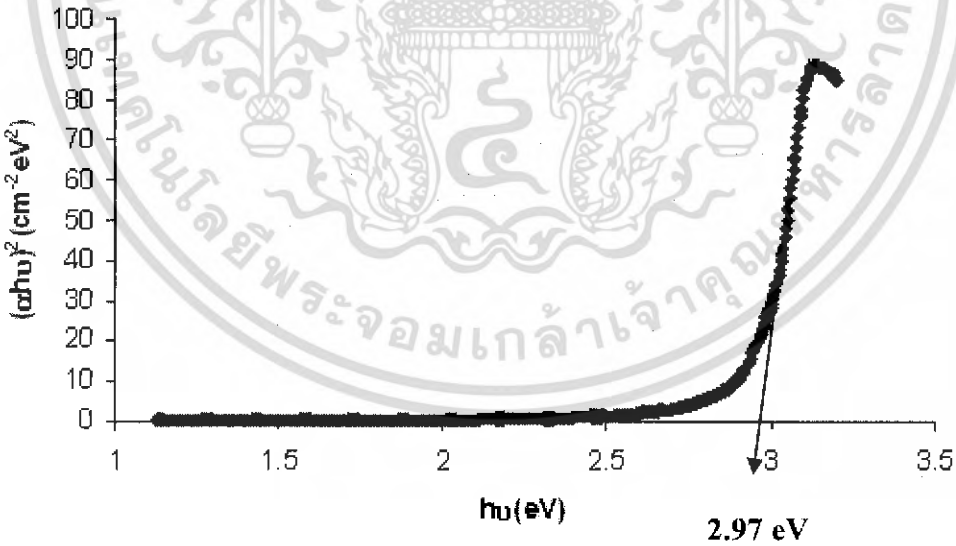
รูปที่ 4.17 แถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm

รูปที่ 4.17 ค่าพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ความหนา 400 nm มีค่าเท่ากับ 3.1eV



รูปที่ 4.18 แถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ความหนา 600 nm

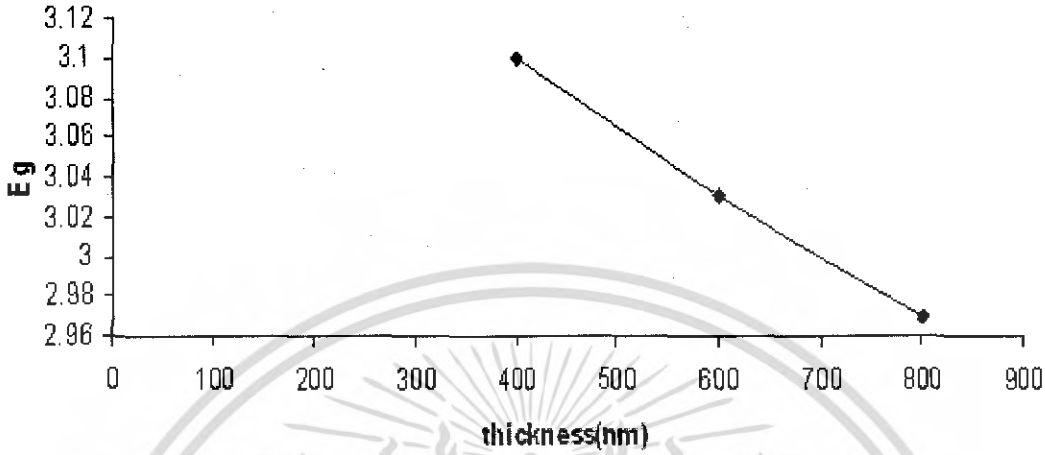
รูปที่ 4.18 แถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ความหนา 600 nm มีค่าเท่ากับ 3.03eV



รูปที่ 4.19 แถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ความหนา 800 nm

รูปที่ 4.19 แถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ความหนา 800 nm มีค่าเท่ากับ 2.97eV

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง Energy gap กับ Thickness ได้กราฟดังนี้



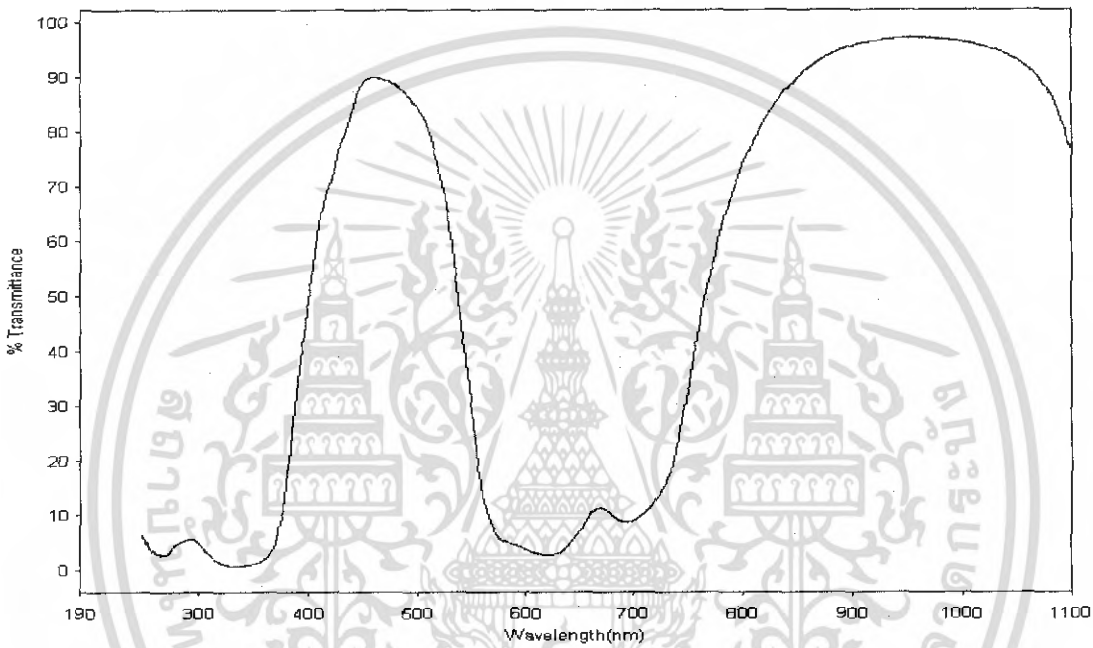
รูปที่ 4.20 แสดงค่าพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ ที่ความหนาต่างๆ

รูปที่ 4.20 เมื่อความหนามีค่ามากขึ้น พลังงานต้องห้ามจะมีค่าลดลงเนื่องจากฟิล์มบางที่มีความหนามาก จะมี particle size มาก และ strain and dislocation น้อย เป็นสาเหตุทำให้ค่าพลังงานต้องห้ามที่ใช้กระตุ้นอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนระดับพลังงานนั้นมีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานต้องห้ามของฟิล์มที่หนาน้อยกว่าซึ่งมี particle size น้อยกว่าและมี strain and dislocation มากกว่า[4]

4.3 สมบัติทางแสงของคอปเปอร์เพททาโลไซยาไนน์ (Copper Phthalocyanine)

4.3.1 การทะลุผ่าน (Transmission)

ค่าการทะลุผ่านของ CuPc ความหนา 200 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm ได้กราฟดังนี้

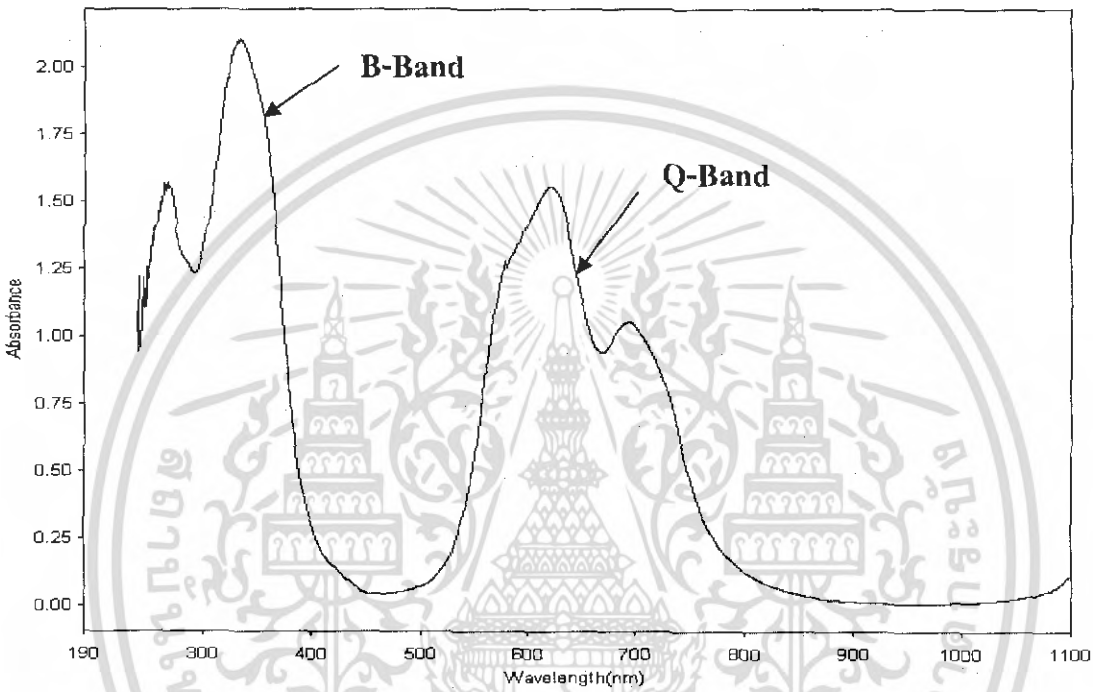


รูปที่ 4.21 ค่าการทะลุผ่านของ CuPc ความหนา 200 nm ตั้งแต่ความยาวคลื่น 190-1100 nm

รูปที่ 4.21 ค่าการทะลุผ่านในช่วง 400-570 nm และอีกช่วง 750-1100 nm ริ้วการแทรกสอดไม่ปรากฏเนื่องจากฟิล์มบางสารตัวอย่างคอปเปอร์เพททาโลไซยาไนน์ที่หาค่าสมบัติต่างๆทางแสงนั้นมีความหนาน้อยเกินกว่าที่จะเกิดริ้วการแทรกสอด

4.3.2 การดูดกลืน (Absorption)

ค่าการดูดกลืนของคอปเปอร์เพททาโลไซยาไนน์ความหนา 200 nm ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 190-1100 nm ได้กราฟดังนี้



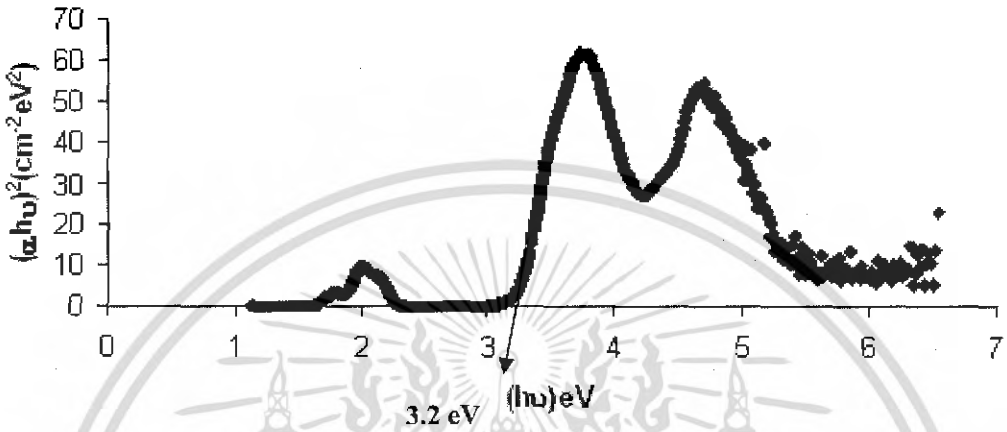
รูปที่4.22 ค่าการดูดกลืนของ CuPc ความหนา 200 nm ตั้งแต่ความยาวคลื่น 190-1100 nm

รูปที่4.22 CuPc ดูดกลืนแสงในช่วง 300-350 nm และช่วง 600-700 nm CuPc มีการดูดการกลืน 2 ช่วง คือ

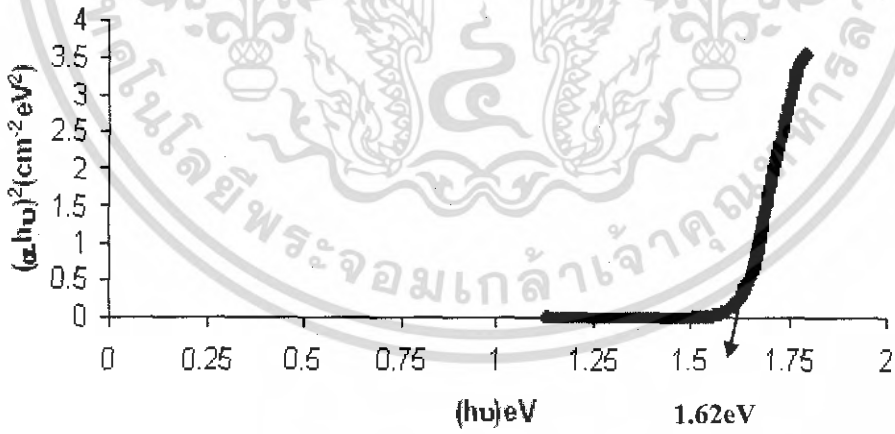
1) Q-Band 600-700 nm มี2 ยอด ยอดที่สูงเป็น 1st $\pi-\pi^*$ และยอดที่ต่ำกว่าเป็น 2nd $\pi-\pi^*$ เกิดจาก bonding และ anti bonding ของออร์บิทัลโมเลกุลในแนวแกน z พันธะนี้เรียกว่าพันธะไพร์ มีค่าพลังงานต้องห้ามเท่ากับ 1.62 eV

2) B-Band 300-350 nm เป็นพันธะระหว่าง $d-\pi^*$ d มาจากอะตอมโลหะคือ Cu พันธะเหลื่อมซ้อนกันในแนวแกน x, y เรียกว่าพันธะซิกม่าได้ค่าพลังงานต้องห้ามเท่ากับ 3.2 eV

4.3.3 การหาค่าแถบพลังงานต้องห้ามจากสเปกตรัมการดูดกลืน



รูปที่4.23 ค่าพลังงานต้องห้ามของ CuPc 200 nm มีค่า 3.2 eV



รูปที่4.24 ค่าพลังงานต้องห้ามของ CuPc ความหนา 200 nm

ค่าพลังงานต้องห้ามของ CuPc ความหนา 200 nm มีค่า 1.62 eV และ 3.2 eV ซึ่งเป็นของ Q-Band และ B-Band ตามลำดับ สารกึ่งตัวนำอินทรีย์คอปเปอร์เพททาโลไซยาไนน์มีส่วนที่เป็นธาตุ

โลหะคือทองแดงกับส่วนที่เป็นสารอิทรีย์คือเพททาโล ดังนั้นค่าพลังงานต้องห้ามจึงมี 2 ค่า โดยค่าพลังงานต้องห้ามของส่วนที่โลหะมีค่ามากกว่าส่วนที่เป็นสารอินทรีย์

4.4 การประยุกต์หาค่าดัชนีหักเหจากสเปกตรัมการทะลุผ่าน

จากริ้วการแทรกสอดในสเปกตรัมการทะลุผ่านสามารถนำไปหาดัชนีหักเหของฟิล์มบางจากเทคนิคการแทรกสอดได้ดังสมการที่ (4.3)

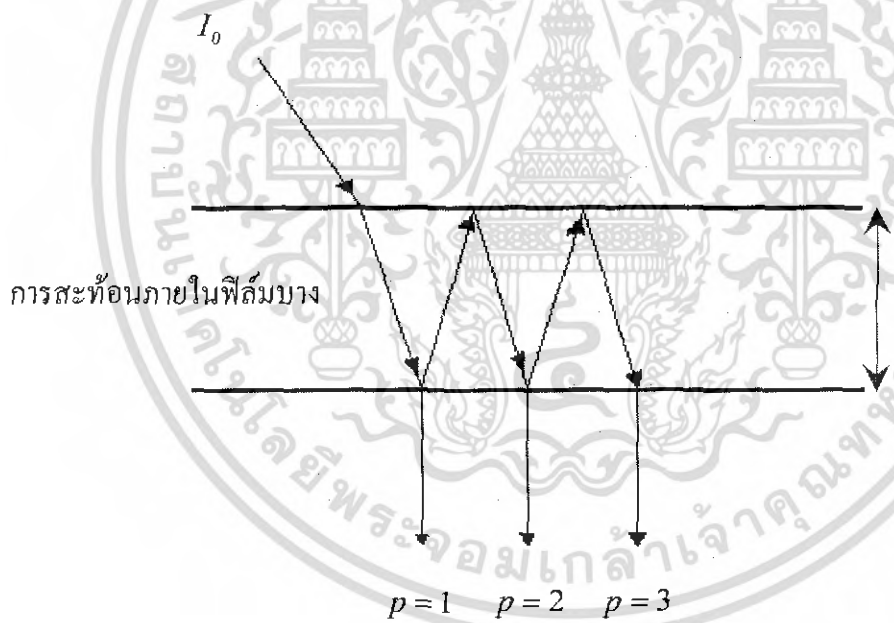
$$2dn = m\lambda \tag{4.3}$$

เมื่อ d คือ ความหนาของฟิล์มบาง (thickness)

n คือ ดัชนีหักเห (refractive index)

m คือ ริ้วการแทรกสอด (fringe interference)

λ คือ ความยาวคลื่น (wavelength)



รูปที่ 4.25 การสะท้อนภายในฟิล์มบาง

รูปที่ 4.34 การสะท้อนภายในฟิล์มบางเกิดขึ้นเมื่อแสงที่จะทะลุผ่านฟิล์มบางจะต้องมีการสะท้อนอย่างน้อย 1 ครั้งก่อนที่จะทะลุผ่านฟิล์มบางออกมาได้ โดยกำหนดตัวแปรขึ้นมาว่า p คือ จำนวนครั้งการสะท้อนภายในฟิล์มบาง

จากสมการที่ (4.3) เมื่อนำจำนวนครั้งการสะท้อนภายในฟิล์มบางมาพิจารณาสามารถเขียนเป็นสมการที่ (4.4)

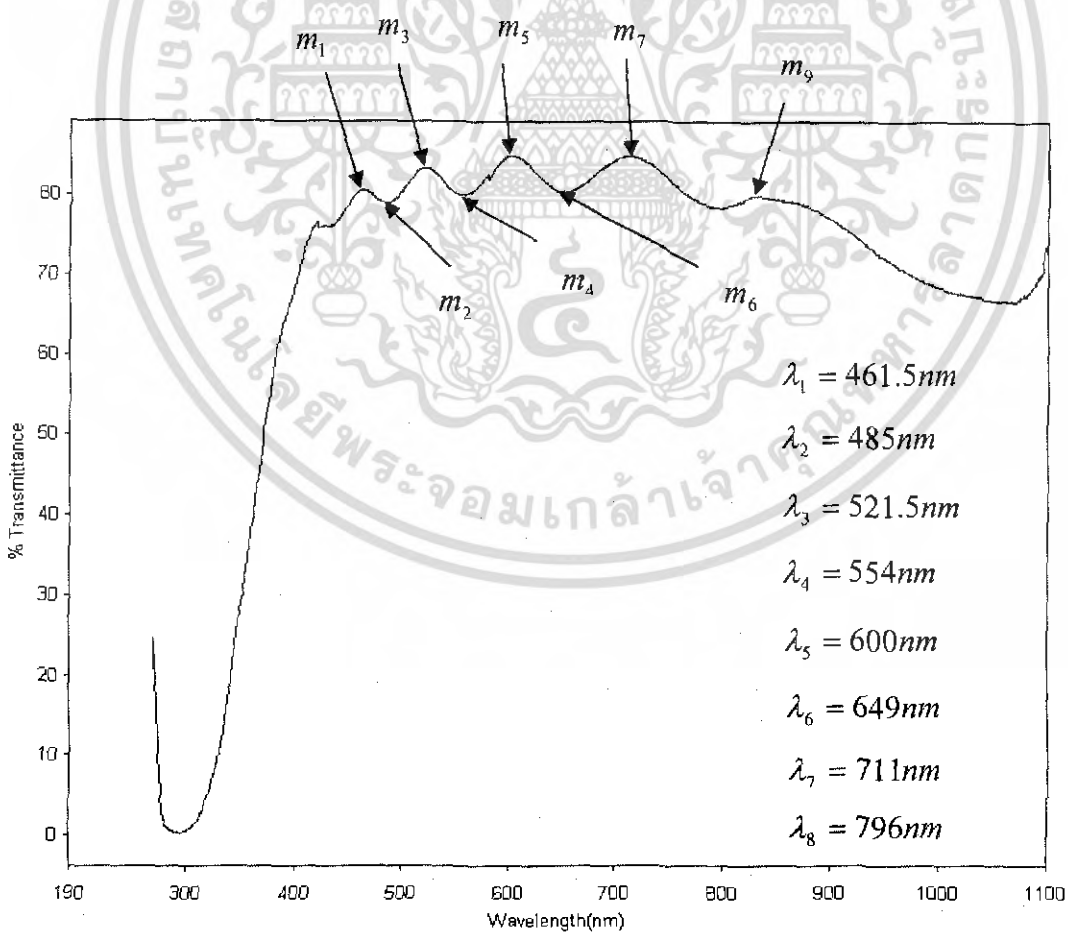
$$2pdn = m\lambda \tag{4.4}$$

p คือ จำนวนครั้งการสะท้อนภายในฟิล์มบาง

4.4.1 ค่าดัชนีหักเหของอินเดียมทินออกไซด์

4.4.1.1 การหาลำดับการแทรกสอด (m)

การประยุกต์หาค่าดัชนีหักเหใช้สมการที่ (4.4) ในการหาค่าดัชนีหักเห ตัวแปรที่ยังไม่ทราบค่าคือจำนวนครั้งในการสะท้อนภายในฟิล์มบาง (p) และลำดับของริ้วการแทรกสอด (m) จากสมการที่ (4.4) ทำการหาค่า m_x เมื่อ x คือจำนวนเต็ม



รูปที่ 4.26 ค่าการทะลุผ่านของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 *nm* จุดที่สนใจบนริ้วการแทรกสอด

สมการของริ้วการแทรกสอดแบบเสริมกันลำดับที่ x

$$2pn_x d = m_x \lambda_x \tag{4.5}$$

สมการของริ้วการแทรกสอดแบบเสริมกันถัดไปลำดับที่ $x+2$

$$2pn_{x+2} d = m_{x+2} \lambda_{x+2} \tag{4.6}$$

สมการที่ (4.5) หารสมการที่ (4.6)

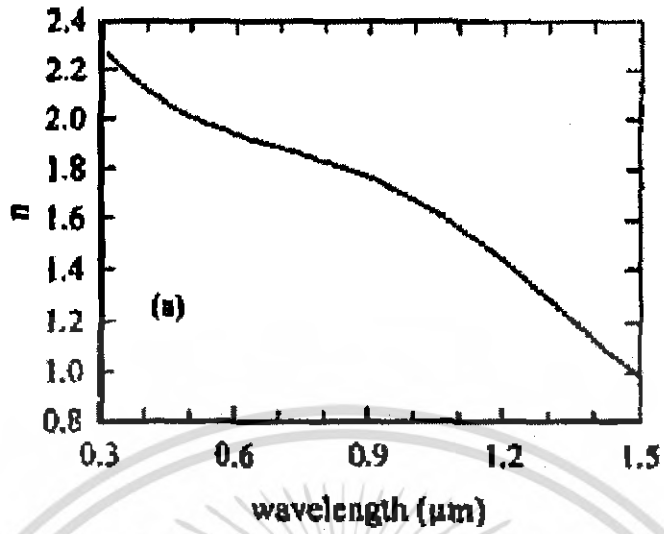
$$\frac{m_x \lambda_x}{n_x} = \frac{m_{x+2} \lambda_{x+2}}{n_{x+2}} \tag{4.7}$$

ริ้วการแทรกสอดจะลดลงทีละ1 แสดงว่า $m_{x+2} = (m_x - 1)$

เพราะฉะนั้นสมการที่ใช้หาค่า m_x คือ

$$\frac{m_x \lambda_x}{n_x} = \frac{(m_x - 1)\lambda_{x+2}}{n_{x+2}} \tag{4.8}$$

โดยประมาณค่าดัชนีหักเหจากเอกสารอ้างอิง เมื่อสามารถหาลำดับริ้วการแทรกสอดแต่ละตำแหน่งออกมาได้ เมื่อทราบ m_x ทุกจุดบนริ้วการแทรกสอด



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหกับความยาวคลื่น 300-1500 nm จากเอกสารอ้างอิง[3]

จากรูปที่ 4.36 หาลำดับการแทรกสอด m_1 ถึง m_9 ดังนี้

ค่า m_1 หาจากสมการ

$$\frac{m_1\lambda_1}{n_1} = \frac{(m_1 - 1)\lambda_3}{n_3} \tag{4.9}$$

ค่า m_2 หาจากสมการ

$$\frac{m_2\lambda_2}{n_2} = \frac{(m_2 - 1)\lambda_4}{n_4} \tag{4.10}$$

ค่า m_3 หาจากสมการ

$$\frac{m_3\lambda_3}{n_3} = \frac{(m_3 - 1)\lambda_5}{n_5} \tag{4.11}$$

ค่า m_5 หาจากสมการ

$$\frac{m_5\lambda_5}{n_5} = \frac{(m_5 - 1)\lambda_7}{n_7} \tag{4.12}$$

หรือสมการ
$$\frac{m_5\lambda_5}{n_5} = \frac{(m_5 - 2)\lambda_9}{n_9} \tag{4.13}$$

ค่า m_9 หาจากสมการ

$$\frac{m_9\lambda_9}{n_9} = \frac{(m_9 + 1)\lambda_7}{n_7} \tag{4.14}$$

ลำดับการแทรกสอดของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm เป็นดังนี้

$m_1 = 7$, $m_3 = 6$, $m_5 = 5$, $m_7 = 4$, $m_9 = 3$ เป็นแถบสว่าง

$m_2 = 6.5$, $m_4 = 5.5$, $m_6 = 4.5$, $m_8 = 3.5$ เป็นแถบมืด

4.4.1.2 การหาจำนวนครั้งการสะท้อนภายในฟิล์มบาง

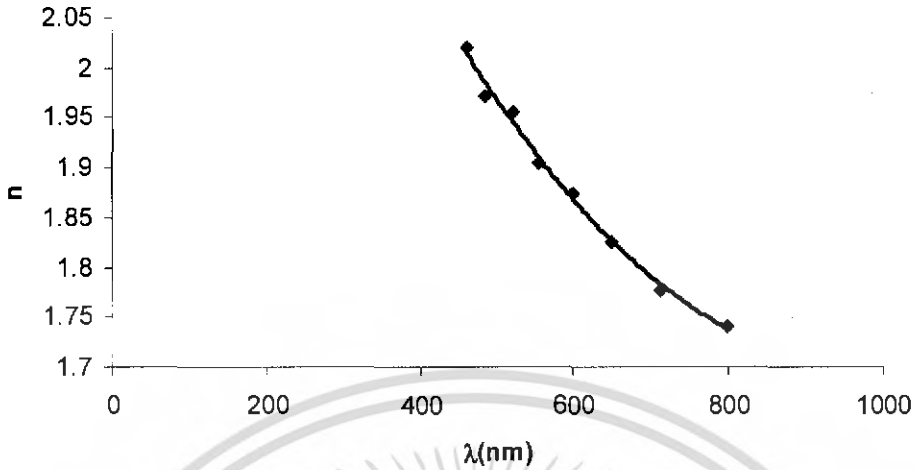
จากการคำนวนหาลำดับการแทรกสอดมาได้สามารถนำมาหาจำนวนครั้งการสะท้อนภายในฟิล์มบางได้โดยพิจารณาสมการที่ (4.4) ซึ่งตัวแปรที่ยังไม่ทราบค่าคือจำนวนครั้งการสะท้อนภายในฟิล์มบางแค่ค่าเดียว จำนวนครั้งการสะท้อนของอินเดียมทินออกไซด์ประมาณค่าเป็น 1

4.4.1.3 หลักการหาค่าดัชนีหักเห

จากการคำนวรหาค่าลำดับการแทรกสอด และ จำนวนครั้งการสะท้อนภายในฟิล์มบางแล้วก็จะสามารถทราบค่าดัชนีหักเหได้

จากสมการที่ (4.5)
$$2\underset{\substack{\uparrow \\ 1}}{p}n_x\underset{\substack{\uparrow \\ 800\text{ nm}}}{d} = m_x\lambda_x$$

เมื่อจำนวนครั้งการสะท้อนเท่ากับ 1 และฟิล์มมีความหนา 800 nm แทนค่าลำดับการแทรกสอดและความยาวคลื่นจะได้ค่าดัชนีหักเห



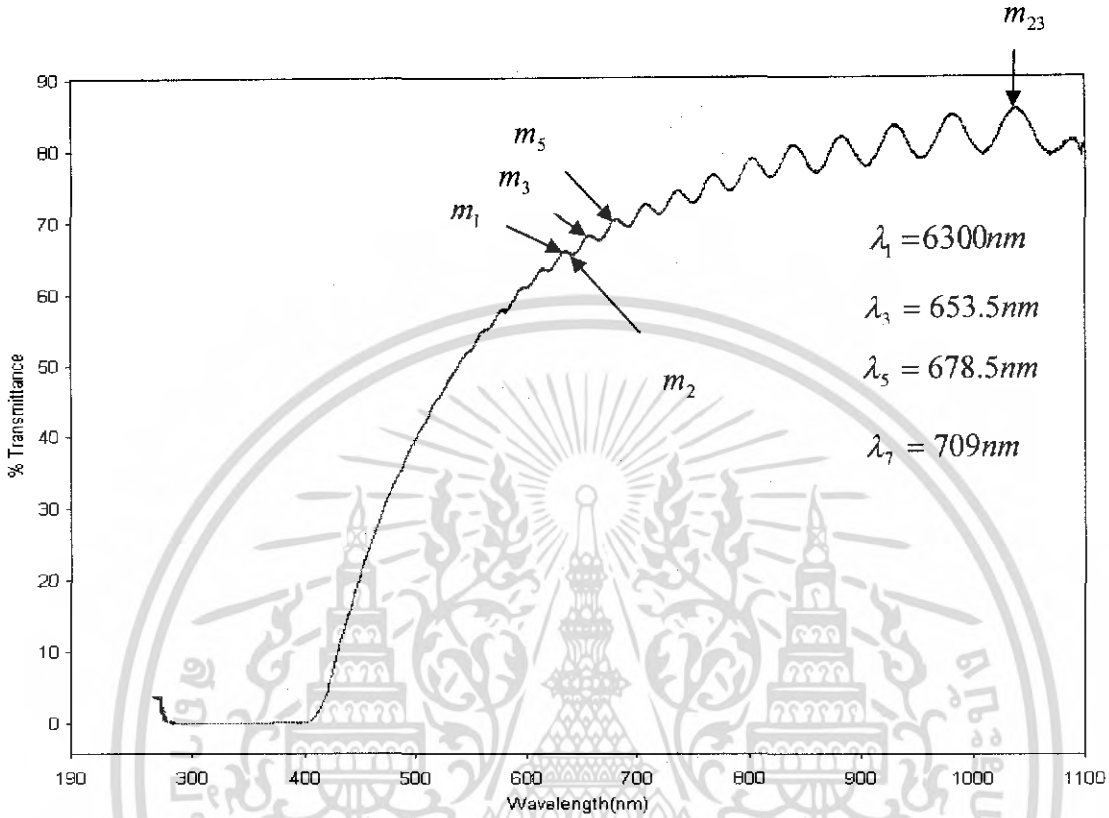
รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเหกับความยาวคลื่นของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 800 nm

จากกราฟเห็นได้ว่าค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วง 2-2.4 ได้จากการ Fit กราฟ และเขียนออกมาในรูปของ Cauchy form คือ $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$ ค่าที่ได้ออกมาคือ

A = 1.53268 , B = 0.2756 $(nm)^2$, C = -0.101701 $(nm)^4$

4.4.2 การหาค่าดัชนีหักเหของซิงค์ออกไซด์

4.4.2.1 การหาลำดับการแทรกสอด (*m*)



รูปที่ 4.29 ค่าการทะลุผ่านของซิงค์ออกไซด์ความหนา 800 nm จุดที่สนใจบนริ้วการแทรกสอด

หาค่า m_1 โดยใช้ $m_3 = (m_1 - 1)$ สมการคือ

$$\frac{m_1\lambda_1}{n_1} = \frac{(m_1 - 1)\lambda_3}{n_3} \tag{4.12}$$

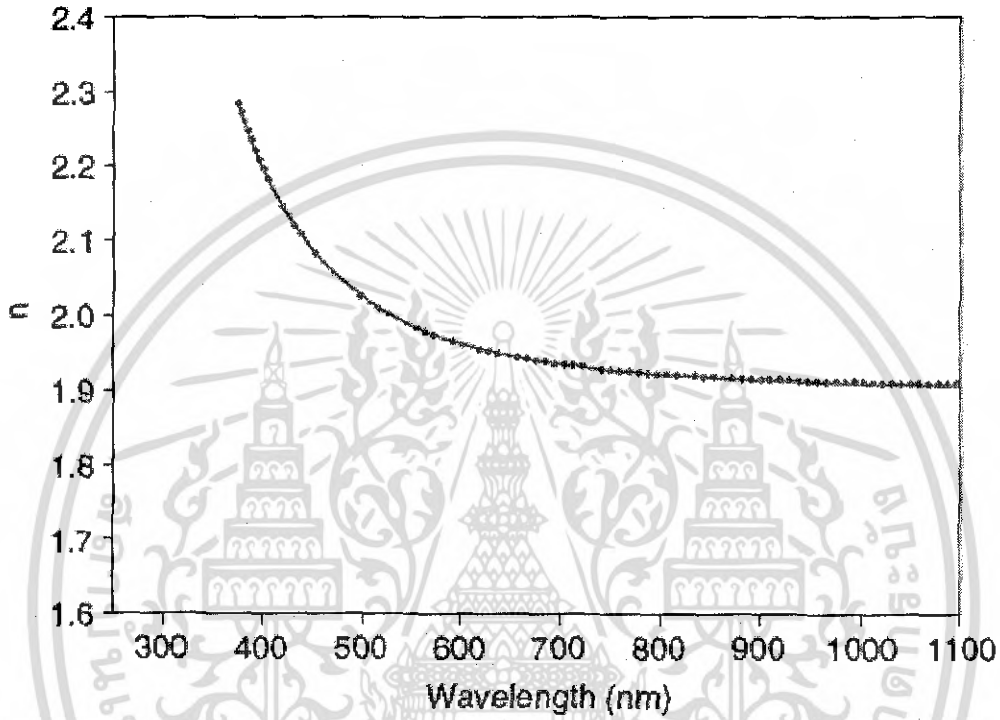
หาค่า m_2 โดยใช้ $m_4 = (m_2 - 1)$ สมการคือ

$$\frac{m_2\lambda_2}{n_2} = \frac{(m_2 - 1)\lambda_4}{n_4} \tag{4.13}$$

หาค่า m_{23} โดยใช้ $m_{21} = (m_{23} + 1)$ สมการคือ

$$\frac{m_{23}\lambda_{23}}{n_{23}} = \frac{(m_{23}+1)\lambda_{21}}{n_{21}} \tag{4.14}$$

ค่าลำดับการแทรกสอดที่ได้ 23 ค่าโดยใช้ค่าดัชนีหักเหจากเอกสารอ้างอิงที่เชื่อถือได้



รูปที่ 4.30 ความสัมพันธ์ค่าดัชนีหักเหกับความยาวคลื่นจากเอกสารอ้างอิง[1]

ลำดับการแทรกสอดที่ได้จากสมการเป็นดังนี้

การแทรกสอดแบบแถบสว่าง $m_1 = 25$, $m_3 = 24$, $m_5 = 23$, $m_7 = 22$, $m_9 = 21$, $m_{11} = 20$, $m_{13} = 19$, $m_{15} = 18$, $m_{17} = 17$, $m_{19} = 16$, $m_{21} = 15$, $m_{23} = 14$

การแทรกสอดแบบแถบมืด $m_2 = 24.5$, $m_4 = 23.5$, $m_6 = 22.5$, $m_8 = 21.5$, $m_{10} = 20.5$, $m_{12} = 19.5$, $m_{14} = 18.5$, $m_{16} = 17.5$, $m_{18} = 16.5$, $m_{20} = 15.5$, $m_{22} = 14.5$

4.4.2.2 หาค่าจำนวนครั้งการสะท้อนในฟิล์มบาง

แทนลำดับการแทรกสอดในสมการที่ (4.4) จำนวนครั้งการสะท้อนของซิงค์ออกไซด์หาได้จากการประมาณค่าดัชนีหักเหที่ได้จากเอกสารอ้างอิง

จากสมการที่ (4.4)

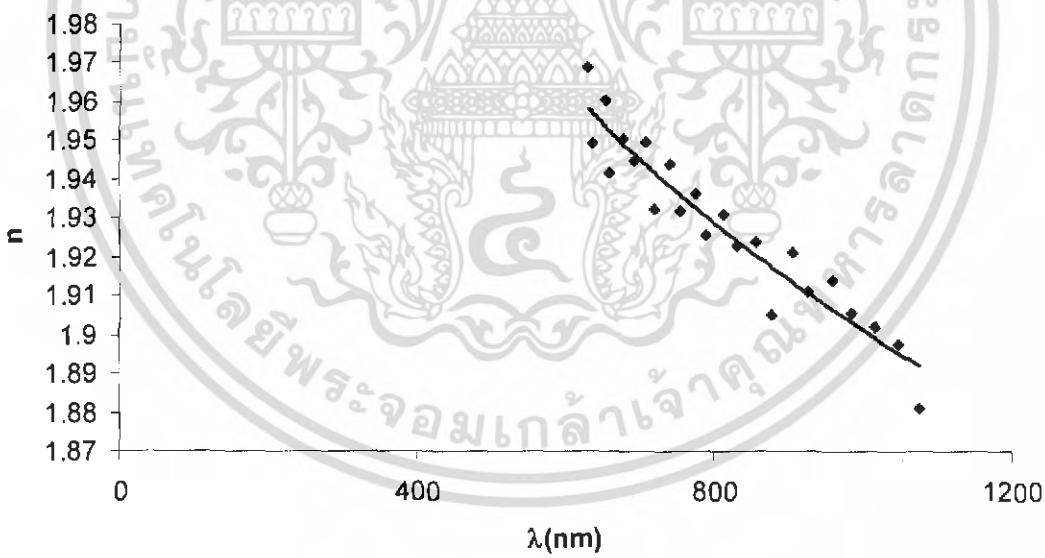
$$2pnd = m\lambda$$

จากการคำนวณจำนวนครั้งการสะท้อนของซิงค์ออกไซด์มีค่าเท่ากับ 5

4.4.2.3 หาค่าดัชนีหักเห

หลังจากนั้นนำค่า m_1 และ p ไปหาค่า n จากสมการที่ (4.4)

เมื่อได้ค่า n ออกมานำมาเขียนกราฟระหว่าง ค่าดัชนีหักเหกับความยาวคลื่น (wavelength) ได้กราฟดังนี้



รูปที่ 4.31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าดัชนีหักเห กับ ความยาวคลื่นของซิงค์ออกไซด์ ความหนา 800nm

จากกราฟเห็นได้ว่าค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วง 1.89-1.97 ได้จากการ Fit กราฟ และเขียนออกมาในรูปของCauchy form คือ $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$ ค่าที่ได้ออกมาคือ

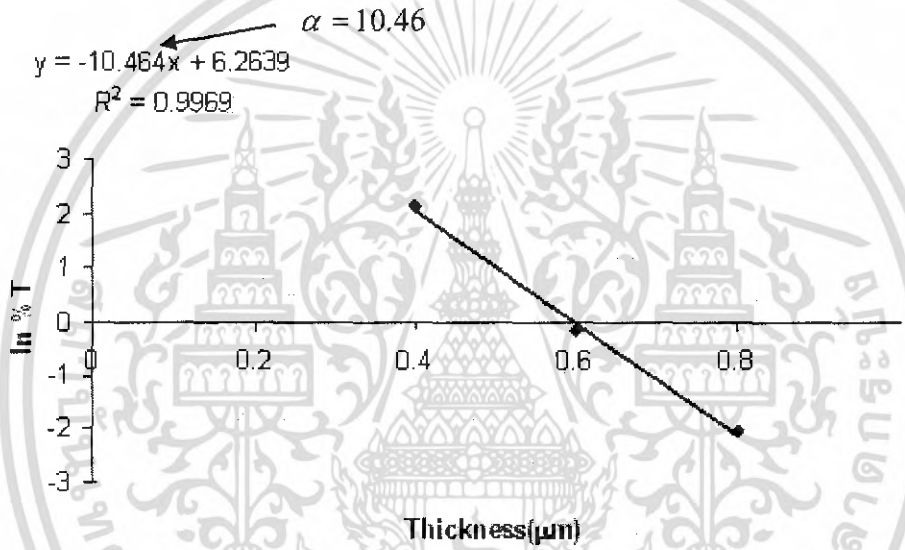
$$A = 2.088 \text{ , } B = -0.064\ (\text{nm})^2 \text{ , } C = 0.0014\ (\text{nm})^4$$

4.5 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

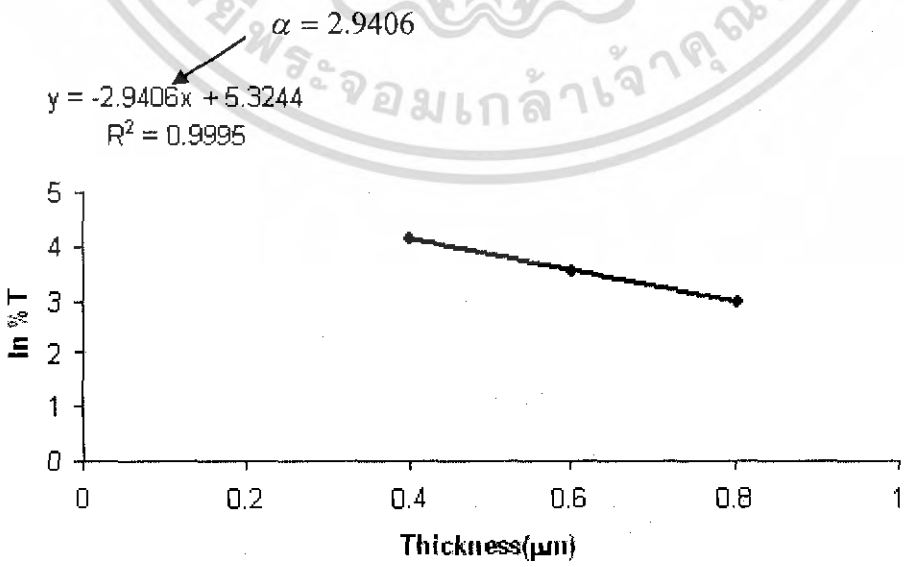
การหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของอินเดียมทินออกไซด์ความหนา 400 nm 600 nm และ 800 nm ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับค่าการทะลุผ่านเป็นดังนี้

$$\ln T = -\alpha d \tag{4.2}$$

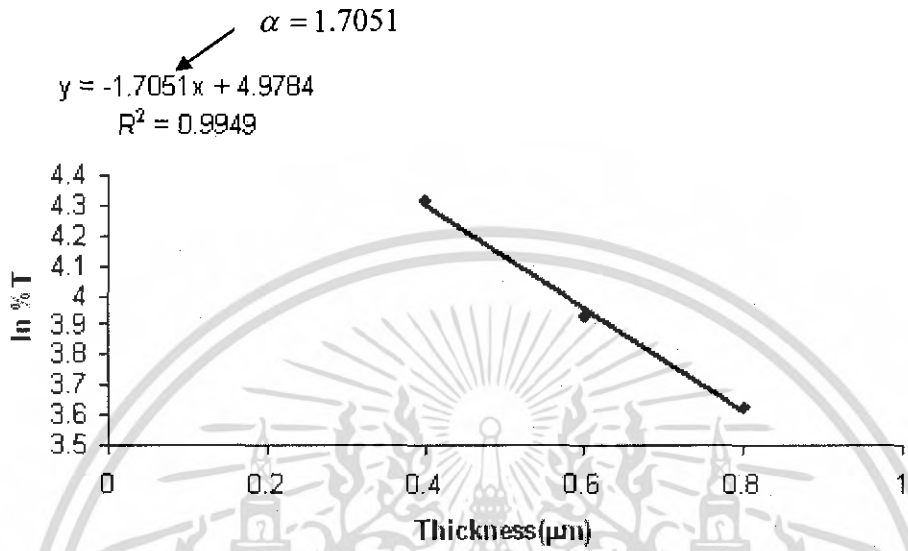
เมื่อทำการ fit ความยาวคลื่นค่าเดียวแล้วนำค่าการทะลุผ่านมาเขียนกราฟกับความหนา (d) ต่างๆได้ดังนี้



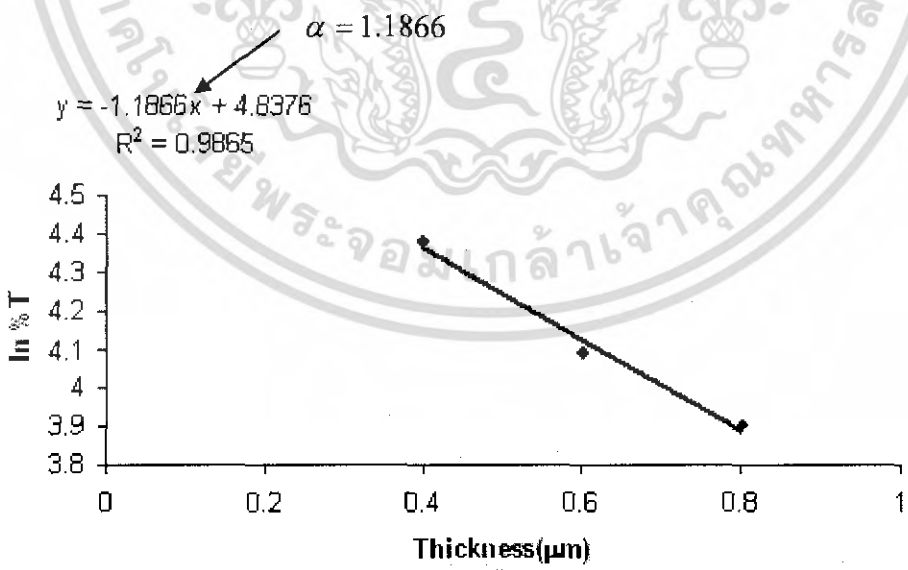
รูปที่4.32 กราฟแสดงการหาค่าα ที่ λ=400 nm



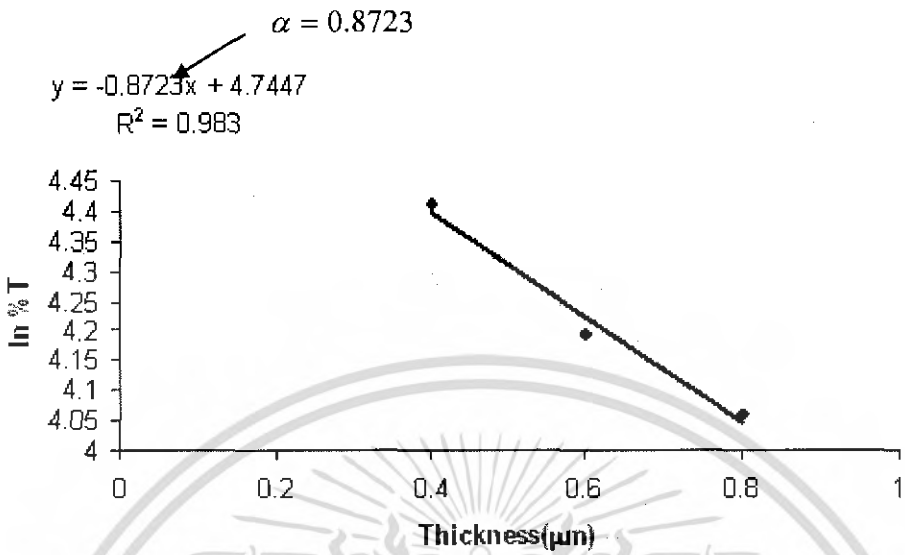
รูปที่4.33 กราฟแสดงการหาค่าα ที่ λ=450 nm



รูปที่ 4.34 กราฟแสดงการหาค่าα ที่ λ=500nm



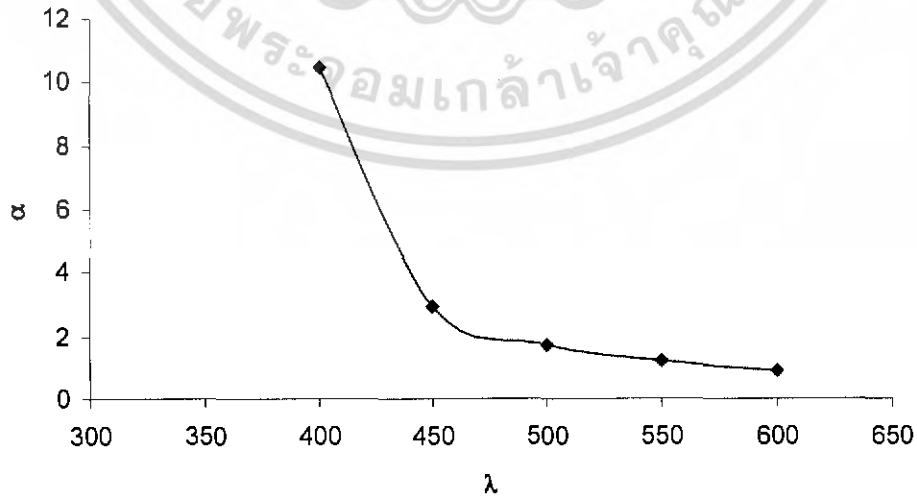
รูปที่ 4.35 กราฟแสดงการหาค่าα ที่ λ=550nm



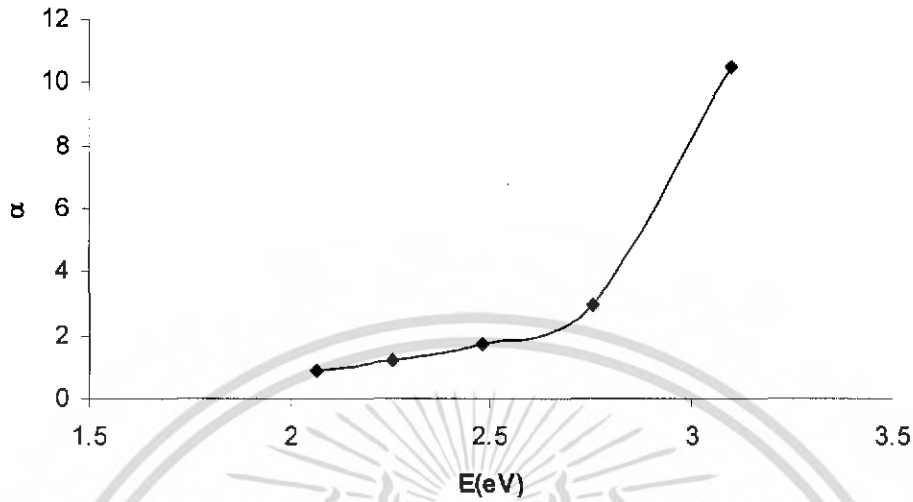
รูปที่ 4.36 กราฟแสดงการหาค่าα ที่ λ=600nm

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับความยาวคลื่น

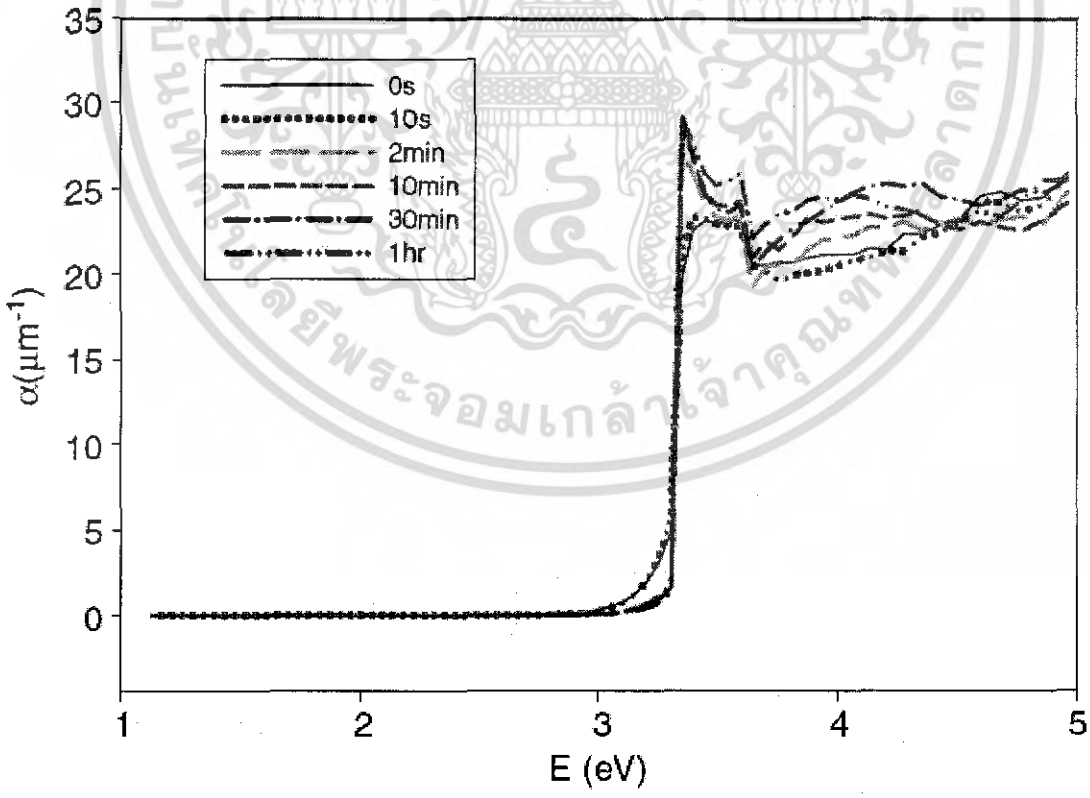
จากการหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่ได้จากหัวข้อ 4.2.4 สามารถนำมาเขียนกราฟระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับ ความยาวคลื่นได้ดังนี้



รูปที่ 4.37 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับความยาวคลื่น



รูปที่ 4.38 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับพลังงานโฟตอน



รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนกับพลังงานโฟตอนจากเอกสารอ้างอิง[1]

บทที่ 5
สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

5.1 บทสรุป

จากการวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบางด้วยวิธีการทรานสมิชชันสเปกโตรสโคปีสามารถนำค่าการทะลุผ่านมาประยุกต์หาค่าดัชนีหักเห เมื่อความยาวคลื่นมีค่ามากขึ้นทำให้ค่าดัชนีหักเหมีค่าลดลง ค่าดัชนีหักเหที่ได้จาก ITO มีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 1.9-2.3 และ ค่าดัชนีหักเหที่ได้จาก ZnO มีการเปลี่ยนแปลงในช่วง 1.88-1.98 จากนั้นสามารถนำค่าการดูดกลืนมาประยุกต์หาค่าพลังงานต้องห้าม เมื่อความยาวคลื่นมีค่ามากขึ้นทำให้ค่าพลังงานต้องห้ามมีค่าลดลง ค่าพลังงานต้องห้ามที่ได้จาก ITO ค่าที่ได้คือ 3.8-3.85 eV และ ค่าพลังงานต้องห้ามที่ได้จาก ZnO ค่าที่ได้คือ 2.97-3.1 eV ค่าพลังงานต้องห้ามที่ได้จาก CuPc แสดงออกมา2ค่า 3.2 กับ 1.6 eV ซึ่งเป็นของ B-Band และ Q-Band ตามลำดับ

5.2 แนวทางในการพัฒนา

5.2.1 สามารถนำวิธีคำนวณหาค่าดัชนีหักเหและ ค่าพลังงานต้องห้ามไปประยุกต์ใช้กับฟิล์มบางชนิดอื่นๆได้

5.2.2 สามารถประยุกต์ใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในการวัดค่าพารามิเตอร์อื่นๆทางแสงได้ โดยประดิษฐ์อุปกรณ์ใส่เพิ่มเข้าไปในตัวเครื่อง

เอกสารอ้างอิง

Y.C. Lui and S.K. Tung, Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films, Singapore Institute of Manufacturing Technology

F.S. Bahabri and S.R. Al-Harbi, Optical Properties of Copper Phthalocyanine(CuPc)Thin Films,Faculty of girls, Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia

C.Coutal, A.Azema, J.C. Roustan, Fabrication and characterization of ITO thin film deposited by ecimer laser evaporation, Laboratoire de Physique de la Matiere Condensee U.A.R.C.N.R.S 190 Parc Valrose 06108 Nice Cedex2, France

A G Vedeshwar and Pankaj Tyagi, Grain size dependent optical band gap of CdI_2 films, Department of Physics and Astrophysics, University of Delhi, Delhi 110 007, India

ภาคผนวก

where A, B, C, the extinction coefficient amplitude σ, the exponent factor β, and the band edge γ are fitting parameters used in the best fit. λ is the wavelength of light. To fit the ellipsometric data above the band gap, point-by-point fit based on three-phase model is used. Fig. 1 shows the best-fit results. The thickness obtained from the fitting agreed well with the measurement obtained by AFM, suggesting that it is a reliable fitting procedure.

The real and imaginary parts of dielectric function $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ can be obtained from the following:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \tag{3}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \tag{4}$$

The normal-incidence reflectance (R) and the absorption coefficient (α) can be calculated with Eqs. (5) and (6), respectively.

$$R = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2], \tag{5}$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda. \tag{6}$$

The surface structure was characterized with an atomic force microscope. Tapping mode was used during the scanning. A single crystal silicon tip was attached to the end of a cantilever oscillating at or near its resonance frequency with amplitude ranging from 20 to 100 nm. The tip lightly "taps" on the sample surface during scanning, contacting the surface at the bottom of its swing. A laser light emitted from a solid-state diode was aligned on and reflected off the back of cantilever and detected by a position-sensitive detector consisting of two closely photodiodes whose output signal was collected by a differential amplifier. A feedback loop maintained a constant oscillation amplitude of cantilever by maintaining a constant root-mean-square amplitude of the oscillation signal acquired by the split photodiode detector. The vertical position of the scanner at each (x, y) data point in order to maintain a constant "set point" amplitude was stored by the computer to form the topographic image of the sample surface. The scan area was set to 1 μm × 1 μm and the scan rate was 1 Hz. A topographic/phase image consisted of 512 lines. The set point was set at 1–2 V and the integral gain and proportional gain were within the range of 0.3–0.8 to ensure that the tip tracked the sample surface properly but without feedback oscillation introduced in the scan. Height image and phase image were captured for studying surface morphology and surface structure of ZnO thin films.

3. Results and discussion

3.1. Effects of annealing on the optical properties of ZnO thin films

Figs. 2–4 show the changes of refractive index, extinction coefficient and reflectance of the effective ZnO thin films in the wavelength range of 250–1100 nm under various annealing conditions. Figs. 5–7 show the variation of the real and imaginary parts of the complex dielectric function and the absorption coefficient of the effective ZnO thin films during the annealing treatment. For the as-deposited and annealed samples, with increasing wavelength the

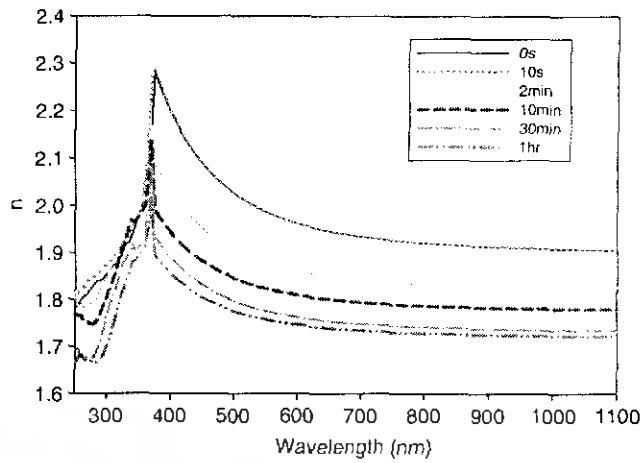


Fig. 2. Annealing effects on refractive index of ZnO thin films.

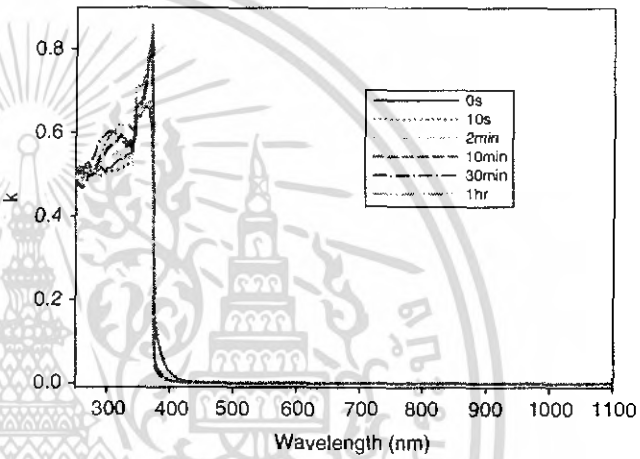


Fig. 3. Annealing effects on extinction coefficient of ZnO thin films.

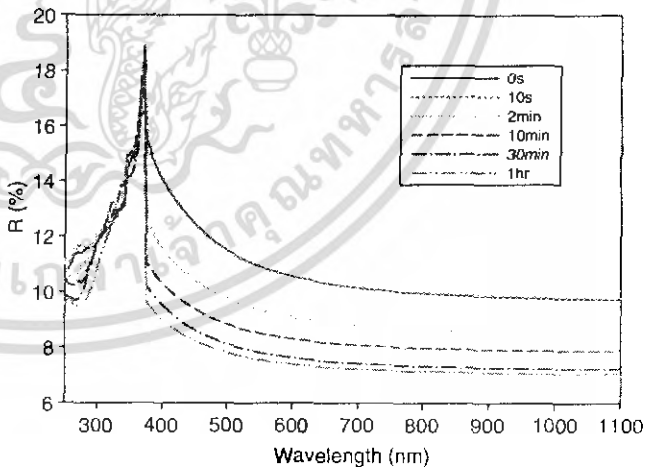
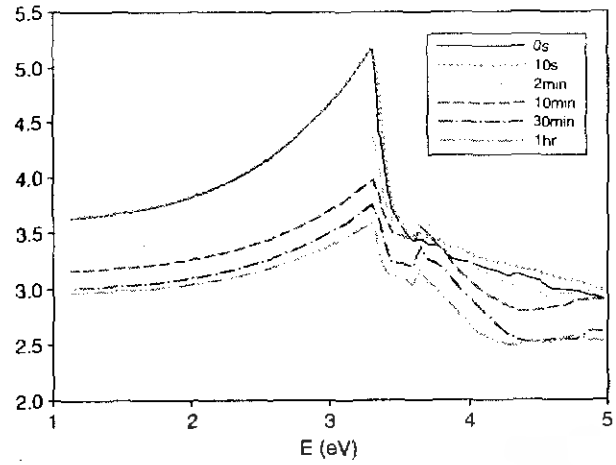
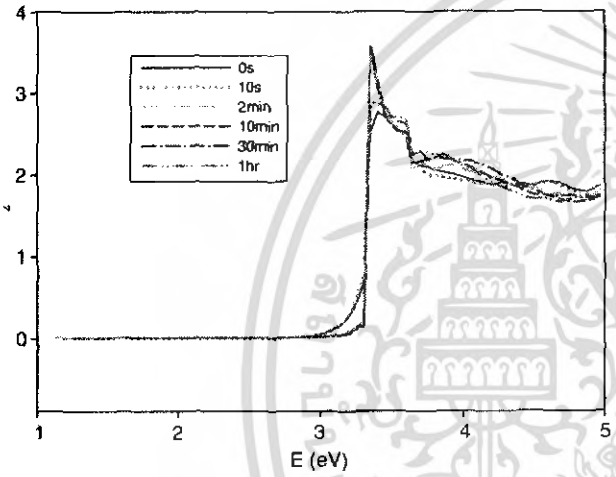


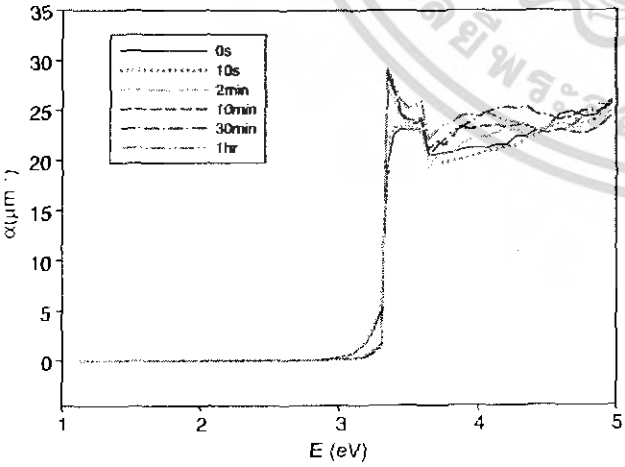
Fig. 4. Annealing effects on reflectance of ZnO thin films.



. 5. Annealing effects on the real part of the complex dielectric ction of ZnO thin films.



g. 6. Annealing effects on the imaginary part of the complex dielectric nction of ZnO thin films.



ig. 7. Annealing effects on the absorption coefficient of ZnO thin films.

refractive index and extinction coefficient increase in the wavelength range from 250 to 375 nm, but decrease in the wavelength range from 375 to 1100 nm. In particular, the extinction coefficient reduces to zero in the wavelengths larger than 410 nm. ZnO film exhibits a poor reflectivity with the reflectance less than 10% for wavelengths longer than 700 nm (i.e., photon energy smaller than 1.77 eV), and there is no absorption in this wavelength range (Fig. 7), suggesting that ZnO film is transparent in this wavelength region. The optical properties of the film annealed for 10 s are very similar to those of the as-deposited film. However, after annealing for 2 min or longer time, the optical properties, such as the refractive index, the reflectance and the real part of the complex dielectric function, exhibit significant changes as compared to those of the un-annealed sample. Particularly, in the wavelength range from 375 to 1100 nm or the photon energy ranging from 1.1 to 3.3 eV, the values of the refractive index, the reflectance and the real part of the complex dielectric function decrease with increasing annealing time. However, there are only small changes in the extinction coefficient, the imaginary part of the complex dielectric function and the absorption coefficient after annealing. The changes in the refractive index, the reflectance and the real part of the complex dielectric function may be due to the changes in both the surface structure of ZnO films and the interface layer between ZnO and Si substrate after annealing. For example, the surface roughness of films will increase with annealing, which is confirmed from AFM studies as discussed in the next section. The surface roughness of ZnO thin film can be considered as an inhomogeneous layer comprising ZnO and "voids" ($n = 1$ and $k = 0$) as shown in Fig. 8 [17]. The volume fraction of the "voids" on the surface will increase with annealing. The increase in the volume fraction of the "voids" can effectively reduce the refractive index and the real part of dielectric function. This explains the reductions of refractive index, reflectance and real part of dielectric function with increasing annealing time. In addition, the thickness of the interface layer may increase with annealing time. If the interface layer is thin enough, its influence on the reflection of the polarized light is negligible [18]. However, if the thickness of the interface layer is comparable with that of ZnO film,

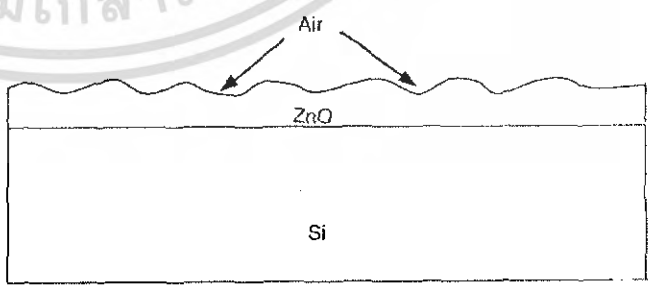


Fig. 8. A schematic diagram of ZnO thin film deposited on silicon substrate. ZnO film could be treated as an effective layer composed of ZnO, a very thin interface layer between ZnO and Si substrate and voids.

Fig. (2) shows the dispersion of the refractive index n (λ), in the wavelength range 200-2100 nm for as-deposited CuPc films and after annealing. The observed values represent the mean values determined from films of different thicknesses.

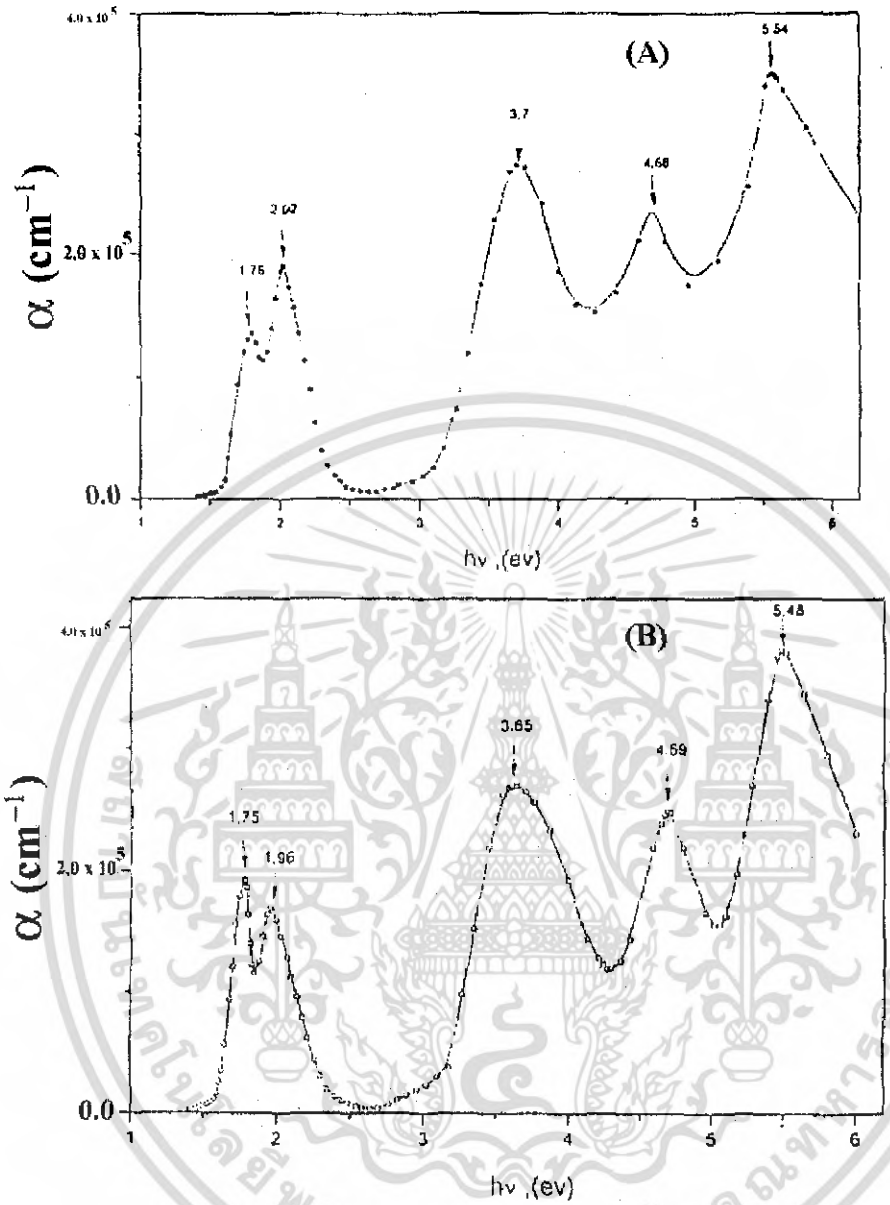


Fig. (3) The spectral behavior of the absorption coefficient a for
A – As deposited CuPc thin films **B** - Annealed CuPc thin films

The spectral distribution of the absorption coefficient $\alpha = 4\pi k/\lambda$ for the investigated CuPc films either as deposited or after being annealed is shown in Fig. (3). The distinct characterized peaks in the visible region have generally been interpreted in terms of π-π^* excitation between bonding and antibonding molecular orbitals [10].

The high energy peak of the Q-band hand has been assigned assigned to the first π-π^* transition on the phthalocyanine macrocycle [11]. The low energy peak of the Q-band has been variously explained as a second π-π^* transition [11]. The present observation of similar structure of CuPc before and after annealing on the visible and Soret bands is taken as supporting evidence for explanation of structure in terms of a molecular vibrations [11]. The N peak of the Soret band indicates the presence of d band associated with the central metal atom. It is thought that π-d transitions are involved CuPc has partially occupied d band. Support in this explanation by Edwards and Gouterman [12] pointed out that transitions involving d electrons of the central metal atom are provided. The absorption bands in the region of 4.5 to 5.7 eV are due to d - π^* transitions [11], which implies a broader d band. Similar behavior of the absorption spectra are obtained by some workers [11, 13] for metal-derivative phthalocyanines.

To obtain information about direct or indirect inter-band transitions, the fundamental absorption edge data could be analyzed within the frame work of one electron theory of Bardeen et al. [14]. This theory has been used to analyze the absorption edge data of molecular solids such as phthalocyanine derivatives [15]. The absorption ($\alpha \geq 10^4$ cm^{-1}) is related to direct band transitions [16]. The variation in absorption coefficient with photon energy for direct band-to-band transitions is of the form

$$\alpha = \alpha_o (h\nu - E)^r \qquad (5)$$

where E is the energy gap. The value of r is 1/2 for allowed direct transitions and 3/2 for forbidden direct transitions. The direct allowed band gap was determined by plotting α^2 as function of photon energy $h\nu$ as shown in Fig.4 and a satisfactory fit was obtained, showing the existence of a direct allowed gap at 2.74 $\pm$ 0.01 eV for films before and after annealing. These values of the energy gap result in the intense band called the Soret band and can be interpreted as a maximum in refractive index because the absorption index at that photon energy is quite small [16]. This energy gap can be attributed to the intense absorption in the red region as mentioned before [16] for CuPc, PtPc, and PbPc. The photon energy dependence of α^2 for CuPc films before and after annealing is shown in Fig. (4), which found to be 1.64$\pm$0.02 eV.

beyond 0.9 μm in wavelength), we have to consider the free electron contribution to ITO optical properties and we have calculated the values of ϵ_∞, the dielectric constant extrapolated towards high energy, ω_p, the plasma-frequency correlated with the density of free electrons and τ, the relaxation time of these carriers. In order to find these constants, we have used the Drude theory describing the free electrons contribution to dielectric function by the relationships:

$$\begin{cases} \epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2} = n^2 - k^2 \\ \epsilon_2(\omega) = \dfrac{\gamma}{\omega}\cdot\dfrac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2} = 2nk \end{cases} \quad (3)$$

where the ITO complex refractive index is $N = n\text{-}jk$ and $\gamma = 1/\tau$. The experimental results are reported in Table 1.

The effective mass of the free electrons in the conduction band m_e^* is then calculated from $\omega_p^2 = n_e e^2/\epsilon_0 m_e^*$ where n_e is the electron density given by Hall effect measurements, ϵ_0 is the permittivity of the free space, and e is the electronic charge [15]. We have obtained $m_e^* \approx 0.3 m_e$ (m_e is the mass of electrons in vacuum). Moreover, the cut-off frequency (ω_c) corresponds to the frequency value where $\epsilon_1 = 0$, i.e where the material switches from a metal-type behaviour (and reflects the IR radiation) to a dielectric-type behaviour (and it transmits the visible radiation). The corresponding plasma wavelength is given by:

$$\lambda_c = 2\pi c\left(\frac{\omega_p^2}{\epsilon_\infty} - \gamma^2\right)^{1/2} = 2\pi c\left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_e^*} - \gamma^2\right)^{1/2} \quad (4)$$

As λ_c is dependent on the electron concentration, its value can change for different samples. The transition of visible transmission to infrared reflection occurs at the shortest wavelength for films with the highest electron density.

In order to establish the complex refractive index variation (Fig. 8) on the 0.3–1.5 μm wavelength range, we have associated the analyses of reflectivity in parallel-polarization spectra to the analyses of the transmittance spectra. These measurements give two independent relations between the optical index and the film thickness for each value of the wavelength. These relationships remove the ambiguity of the optical refractive index value and, then, we can calculate the variation of the complex refractive index for the spectral region of the spectrophotometric measurements. We have neglected the imaginary part of the ITO refractive index below 0.9 μm but we have taken it into account beyond this wavelength value. We have obtained results depicted on Fig. 8, which show differences with the results previously published [10]. We suggest that these discrepancies result from a crystallinity and a stoichiometry difference which influences the optical properties.

Table 1
Characteristic parameters of ITO: the plasma frequency ω_p and the relaxation time τ of the free electrons, the dielectric constant extrapolated towards high energy ϵ_∞ and the cut-off wavelength λ_c.

ω_p	τ	ϵ_∞	λ_c
2.29×10^{15} rad s^{-1}	9.65×10^{-15} s rad^{-1}	4.18	1.68 μm

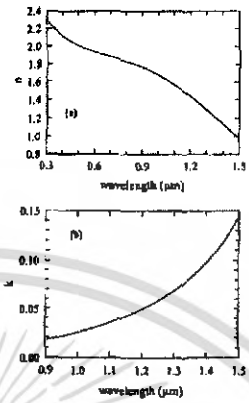


Fig. 8. Variation of the ITO complex refractive index. (a) the real part n in the 0.3–1.5 μm spectral region and (b) the imaginary part k in the 0.9–1.5 μm spectral region (from 0.3–0.9 μm we have neglected the free electrons contribution to dielectric function).

3.4. Auger measurements

We have performed Auger profilometry on a sample constituting an ITO film deposited by pulsed excimer laser onto the surface of an InP solar cell. The results of our measurements are depicted on the Fig. 9. It appears that the ITO/InP interface is extremely abrupt: the transition zone between the ITO and InP regions is in the order of resolution of the Auger profilometer which has been used for measurements. It means that there is neither interdiffusion of P in the ITO side, nor interdiffusion of O in the InP side. This very important result shows that the process of ITO deposition by an excimer laser does not damage the cell surface and, hence, does not modify the photocarriers behaviour at this surface. This method at least preserves the cell performance. Other electrical studies

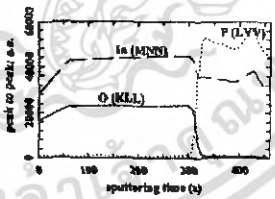


Fig. 9. Results of Auger profilometry on a sample constituting an ITO film deposited by pulsed laser ablation onto the surface of an InP solar cell.

on (at room temperature) has been identified in the lectivity spectra at 3·8 eV (Greenaway and Nitsche 55) and at 4·3 eV (at 30 K) (Pollini *et al* 1986). The ergy band structure calculations (McCanny *et al* 1977; rdas *et al* 1978; Robertson 1979; Bringans and Liang 81; Coehoorn *et al* 1985; Pollini *et al* 1986) clearly ow the existence of both direct and indirect band gaps similar magnitudes, the difference between the two is out 0·3–0·6 eV. However, the band structure (Coehoorn al 1985) and band gaps (Slater 1956) of CdI_2 are shown be insensitive to its polytypes. Therefore, we can alize that both indirect and direct band gaps exist in dI_2 and they are separated by just 0·3–0·6 eV. Since direct gap is just less than direct gap, it lies near the set of direct gap and can hardly be noticed in $(\alpha h\nu)^2$ $h\nu$ plot of much dominated direct transition. Therefore, e part of the optical absorption data near the knee tail of the direct absorption edge have to be plotted as $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ to determine indirect gap as own in the inset B of figure 3. However, we still believe at the optical absorption data reveals clearly a direct and gap showing the best fit to $n = 1/2$. Thus determined alue of E_g (indirect) agrees well with earlier experimen- l results as well as band structure calculations. Our alue of E_g (direct) of 3·6 eV determined for thicknesses 250 nm agrees well with the predicted value of 3·8 eV om band structure calculations.

However, both types of band gaps showed thickness ependence as shown in figure 4. In general, thickness ependence of band gap can arise due to one or combined fect of the following causes: (i) a large density of dis- cations, (ii) quantum size effect and (iii) the change in arrier height due to change in grain size in polycrystal- ne films. However, first one looks reasonable cause in e present case with small contributions from dislocation ensity as well. As the thickness of the films in the pre- ent study is quite large, the quantum size effect can com- letely be ruled out. The decreasing band gap with grain size as shown in figure 5 is exactly similar to its thickness dependence and indicates the decreasing barrier height with increasing grain size. The variation of grain boundary barrier height with grain size is given by (Slater 1956)

$$E_b = E_{bo} + C(X - fd)^2, \tag{4}$$

where E_{bo} is the original barrier height, C is a constant depending on the density of charge carriers and dielectric constant of the material, X the barrier width (20–30 nm), d the grain size and f is a fraction of the order of 1/15 to 1/50 depending on the charge accumulation and carrier concentration. We can estimate the change in barrier height as a function of grain size in CdI_2. We take $X = 20$ nm as the average barrier width, $f = 1/15$ considering the low carrier concentration of CdI_2 and the grain size as a function of thickness from figure 1. Thus, the calculated variation factor $(X - fd)^2$ as a function of grain size is compared qualitatively with the experimentally observed band gap variation with grain size in figure 5. The striking agreement indicates the dominance of barrier height contribution to the observed band gap variation with thickness. The band gap variation with either thickness or grain size is nominal for film thickness < 250 nm. This could be due to the better c-axis alignment of the grains as observed in XRD for these thicknesses. As film thickness becomes larger, the misalignment among the grains starts leading to grain boundary structure. Therefore, the data for higher thickness agree better with the behaviour of grain boundary barrier height with grain sizes. It can be noted that the only earlier study focussed on the structure of films was carried out in the range 5–100 nm and showed good c-axis alignment with which our results agree very well. Therefore, we can clearly realize that the thickness dependence of optical band gap is dominated by the grain size dependence of grain boundary barrier height for film thicknesses > 200 nm.

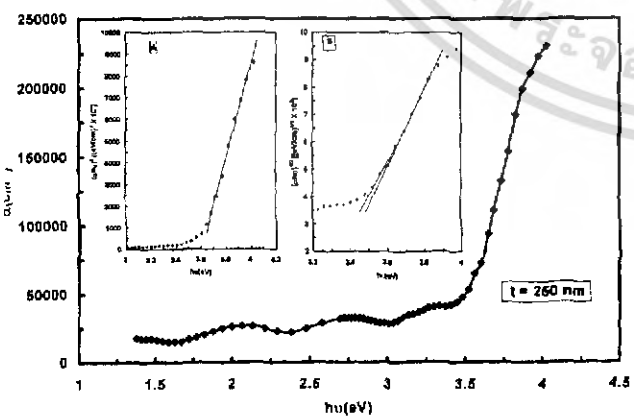


Figure 3. The absorption coefficient α as a function of $h\nu$. The inset A shows $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ plot for the determination of E_g (direct) while inset B shows $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ plot for the determination of E_g (indirect).

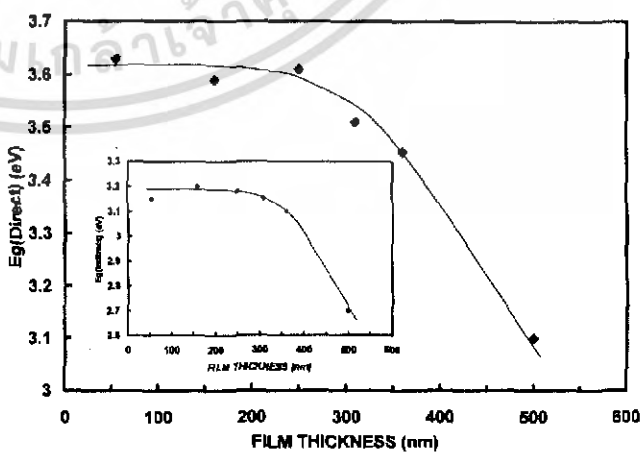
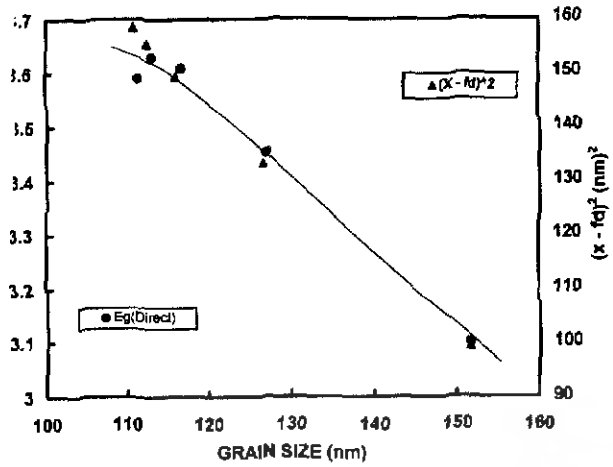


Figure 4. Thickness dependence of E_g (direct). Inset shows similar dependence of E_g (indirect).



ure 5. The grain size dependence of band gap along with estimated grain boundary barrier height variation factor $(X -)^2$ with grain size.

Conclusions

e cadmium iodide films show good c-axis alignment rmal to substrate plane for film thicknesses up to about 0 nm and a slight misalignment sets in for higher thicksses as observed by XRD. The optical absorption data best to direct band to band type transition indicating a rect band gap in conformity with band structure calculaons. However, a smaller indirect band gap can also be termined from part of absorption data near the band lge for the purpose of comparison with earlier analyses absorption data as well as the band structure calculaons. The decreasing band gap with film thickness can be tributed to the grain size dependent grain boundary arrier height, at least for film thickness > 200 nm, onsistent with XRD analysis.

cknowledgements

e would like to thank Dr P Arun, Vinod Kumar Paliwal nd Hina for their helpful discussions. Also, we would like to thank Mr P C Padmakshan, Department of Geology, University of Delhi, Delhi, for carrying out X-ray diffraction measurements.

References

Bordas J, Robertson J and Jakobsson A 1978 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** 2607

Brahms S 1965 *Phys. Lett.* **19** 272

Bringans R D and Liang W Y 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** 1065

Coehoorn R, Sawatzky G A, Haas C and deGroot R A 1985 *Phys. Rev.* **B31** 6739

Cullity B D 1978 *Elements of X-ray diffraction* (California, USA: Addison-Wesley) 2nd Ed. p. 102

Greenaway D L and Nitsche R 1965 *J. Phys. Chem. Solids* **26** 1445

Hulliger F, Levy F and Reidel D 1976 in *Structural chemistry of layer-type phases* (Dordrecht, Holland: Ed. publishing company) pp 31–34 and 275

Kondo S, Matsuoka S and Saito T 1994 *Phys. Status Solidi (b)* **186** K77

Kondo S, Matsuoka S and Saito T 1998a *Phys. Status Solidi (a)* **165** 271

Kondo S, Suzuki T and Saito T 1998b *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 2733

Lee P A, Said G, Davis R and Lim T H 1969 *J. Phys. Chem. Solids* **30** 2719

McCanny J V, Williams R H, Murray R B and Kemeny P C 1977 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** 4255

Mott N F and Davis E A 1979 *Electronic processes in non-crystalline materials* (Oxford: Clarendon Press) pp. 273–274

Nakagawa H, Yamada T, Matsumoto H and Hayashi T 1987 *J. Phys. Soc. Jap.* **56** 1185

Pollini I, Thomas J, Coehoorn R and Hass C 1986 *Phys. Rev.* **B33** 5747

Robertson J 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 4753

Slater J C 1956 *Phys. Rev.* **103** 1631

Takemura Y, Komatsu T and Kaifu Y 1975 *Phys. Status Solidi (b)* **72** K87

Trigunayat G C 1991 *Solid State Ionics* **48** 3

Yu R M 1967 *Philos. Mag.* **16** 1167