

การปลูกวัสดุใหม่มาโนซิงค์พทาโลไซยาไนน์เจือด้วยโลหะดีบุก
โดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

GROWTH OF Sn-DOPED ZnPc NOVEL NANOMATERIAL
BY THERMAL CO-EVAPORATION IN HIGH VACUUM SYSTEM



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2557

KMITL-2015-NT-D-001-002

การปลูกวัสดุใหม่นาโนซิงค์พทาโลไซยาไนน์เจือด้วยโลหะดีบุก
โดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

GROWTH OF Sn-DOPED ZnPc NOVEL NANOMATERIAL
BY THERMAL CO-EVAPORATION IN HIGH VACUUM SYSTEM

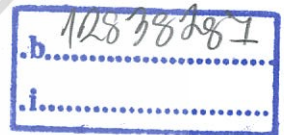


T146102



อดิเรก แรังกสิกรณ์
ADIREK RANGKASIKORN

เลขหมู่.....146102
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี..... 20 ต.ค. 2560



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2557

KMITL-2015-NT-D-001-002

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

GROWTH OF Sn-DOPED ZnPc NOVEL NANOMATERIAL
BY THERMAL CO-EVAPORATION IN HIGH VACUUM SYSTEM



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2014
KMITL-2015-NT-D-001-002

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2014

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การปลูกวัสดุใหม่มาโนซิงค์พทาโลไฮยาโนนเจือด้วยโลหะดีบุกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง
Thesis Title Growth of Sn-Doped ZnPc Novel Nanomaterial by Thermal Co-Evaporation in High Vacuum System
นักศึกษา นายอดิเรก แรงกลสิกรณ์
รหัสประจำตัว 53670101
ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ศ.ดร.จิติ หนูแก้ว
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.นวพันธ์ ชัยนิกิจ
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2015-NT-D-001-002

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.เบญจพล	ต้นสู	เบญจพล ต้นสู
ศ.ดร.จิติ	หนูแก้ว	จิติ หนูแก้ว
ดร.นวพันธ์	ชัยนิกิจ	นวพันธ์ ชัยนิกิจ
ผศ.ดร.ปิติพร	ถนอมงาม	ปิติพร ถนอมงาม
ผศ.ดร.ทุติยาภรณ์	ทิวาวงศ์	ทุติยาภรณ์ ทิวาวงศ์
ผศ.ดร.รัชภาคย์	จิตต์อารี	รัชภาคย์ จิตต์อารี

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันศุกร์ที่ 27 กุมภาพันธ์ 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 ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต่อ วันที่ 8 สิงหาคม พ.ศ. 2558

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การปลูกวัสดุใหม่มาโนซิงค์พทาโลไซยาไนน์เจือด้วยโลหะ
ดีบุกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบ
สุญญากาศสูง

นักศึกษา

นาย อติเรก แรงกสิกรรม

รหัสประจำตัว

53670101

ปริญญา

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2557

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ศาสตราจารย์ ดร.จิติ หนูแก้ว

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร. นวพันธ์ ชัยนิกิจ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการปลูกและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางวัสดุมาโนซิงค์พทาโลไซยาไนน์ (ZnPC) เจือด้วยโลหะดีบุก (Sn) โดยใช้เทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในสุญญากาศสูง โดยปริมาณของดีบุกที่ถูกเจือในฟิล์มบาง ZnPC จะถูกควบคุมด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกันระหว่าง ZnPC กับ Sn (0:0.7 ถึง 0.7:0.7 อังสตรอมต่อวินาที) โดยที่กำหนดความหนาของฟิล์มบางให้มีค่าคงที่ 100 นาโนเมตร หลังจากนั้นจะถูกนำมาศึกษาสมบัติเฉพาะของพื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สมบัติทางโครงสร้างด้วยรามานสเปกโทรสโคปี รวมทั้งสมบัติการส่งผ่านและดูดกลืนแสงโดยใช้ระบบยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี และสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางที่ใช้ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงอินเดียมทินออกไซด์ และโลหะอลูมิเนียม โดยการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า- แรงดันไฟฟ้า และความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ และระบบวัดโพโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี นอกจากนี้สมบัติทางเคมีจะถูกตรวจวัดโดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมและดูดกลืนแสงโดยใช้ระบบยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี แสดงถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบโครงสร้างบนพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริดจากรูปแบบวงกลมเปลี่ยนเป็นรูปแบบกึ่งแท่งไฟเบอร์และการเปลี่ยนแปลงการจัดโครงสร้างผลึกจากเฟสอัลฟาเป็นเฟสเบต้าเมื่อเจือโลหะดีบุกเพิ่มขึ้นได้ชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายเทพลังงานระหว่างกลุ่มของอะตอมโลหะกับกลุ่มของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ได้จากเทคนิคการระเหยสารจากการวิจัยนี้ ในส่วนผลของรามานสเปกโทรสโคปีและผลเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี แสดงถึงพลังยึดเหนี่ยวของพันธะเคมีภายในฟิล์มบางไฮบริดสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นของอนุพันธ์โลหะออกไซด์ ส่วนผลของสมบัติทางไฟฟ้าเมื่อทำเป็นอุปกรณ์ฟิล์มบางไฮบริดแสดงค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นมาจากค่าของความหนาแน่นพาหะและความคล่องตัวของพาหะที่เพิ่มขึ้น และผลของโพโตเคอร์เรนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สเปกโทรสโคปีบอกถึงการตอบสนองของแสงในย่านความยาวคลื่นระหว่างแสงยูวีกับแสงที่ตามองเห็น
ได้ดีขึ้นเมื่อเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนมากขึ้น โดยผลที่ได้จากการทดลองจะได้ถูกอธิบายและวิเคราะห์
รายละเอียดในงานวิจัยนี้

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง, สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไน์เจือด้วยโลหะดีบุก, ระบบระเหยสาร
ด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง, โฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี, สเปกโทรสโคปี
ของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Growth of Tin-doped Zinc Phthalocyanine Novel Nanomaterial by Thermal Co-Evaporation in High Vacuum System
Student	Mr. Adirek Rangkasikorn
Student ID	53670101
Degree	Doctor of Philosophy
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2014
Thesis Advisor	Prof. Dr. Jiti Nukeaw
Thesis Coadvisor	Dr. Navaphun Kayunkid

ABSTRACT

This research is related to growth and characterizations of tin-doped zinc-phthalocyanine (Sn-doped ZnPc) thin films as a novel hybrid material. The hybrid films were prepared by thermal co-evaporation under high vacuum. Concentration of tin in the hybrid films was varied by controlling the different deposition rate between the organic material and metal dopant (0:0.7 to 0.7:0.7 Å/s). Total thickness of all preparation conditions was fixed to 100 nm. The hybrid thin films were characterized by atomic force microscopy (AFM), Raman Spectroscopy and UV-Visible spectroscopy to reveal the physical and optical properties of the doped films. Moreover, the electrical properties of the ITO/Sn-doped ZnPc/Al devices i.e. charge carrier mobility, charge carrier concentration and photoresponse spectrum were determined by considering the relationship between current-voltage and capacitance-voltage characteristics as well as photocurrent spectroscopy. Furthermore, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to explore chemical interaction taken place inside the doped films. AFM and optical absorption results clearly indicate that doping concentration of tin in hybrid films has an effect on the formation of the films. The change of surface morphology from granular structure to pseudo-fiber-liked structure and the transition of crystalline packing from alpha-phase to beta-phase are observed in higher doping concentration samples. These transition behaviors are attributed to energy transfer between metal clusters and organic material in the hybrid films during evaporating process. Results of raman spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy indicated that tin dopants do not make a chemical bond with ZnPc and tend to form oxide-derivative compound

embedded in organic matrix. The electrical properties extracted from hybrid device illustrate the increasing conductivity due to the increment of both charge carrier concentration and charge carrier mobility. Furthermore, results of photocurrent spectroscopy show the evolution of low wavelength respond in the high doping concentration of tin in the films. Further results and discussions will be presented and discussed in the dissertation.

Keywords: thinfilm, metal-doped ZnPc, thermal co-evaporation method, atomic force microscopy, UV-Visible spectroscopy, photocurrent spectroscopy (PC), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยคุณบารมีและความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษาและอาจารย์ที่ปรึกษาพร้อมทั้งสองท่านนี้คือ ศาสตราจารย์ ดร.จิตติ หนูแก้ว ซึ่งท่านเป็นผู้ก่อตั้งวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และดร. นวพันธ์ ชัยนิกิจ ซึ่งได้มอบความรู้ต่างๆ ทั้งสองท่านที่เมตตาในด้านต่าง ๆ ข้าพเจ้ายกไว้เป็นพระคุณอันสูงสุดตลอดการศึกษาระดับปริญญาเอกของข้าพเจ้า รวมทั้งทุนจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ ซึ่งข้าพเจ้าต้องขอขอบคุณผู้บริหารศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ที่มอบโอกาสให้ได้รับทุนการศึกษาระดับปริญญาเอกนี้

สำหรับการเขียนเล่ม ต้องขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.จิตติ หนูแก้ว และ ดร.นวพันธ์ ชัยนิกิจ ที่คอยกระตุ้นและสนับสนุนพร้อมทั้งเปิดโอกาสให้มีโอกาสได้เขียนเล่มอย่างเต็มที่ โดยช่วงเวลาการเขียนเล่มนี้ตรงกับเหตุการณ์หลายๆ ซึ่งเป็นจุดเปลี่ยนแปลงของข้าพเจ้ากับวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง แต่เหนืออื่นใดข้าพเจ้ามีความภาคภูมิใจที่ได้เป็นหนึ่งในตำนานกลุ่มลูกศิษย์ที่มีนามว่า The Last Samurai ซึ่งคำๆนี้เป็นกรกล่าวถึงกลุ่มลูกศิษย์ในขณะที่ศาสตราจารย์ ดร.จิตติ หนูแก้ว ดำรงตำแหน่งคณบดีวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง และขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ในการตรวจทานและให้คำแนะนำอันมีคุณค่าในการปรับปรุงแก้ไขให้ผลงานในเล่มนี้มีคุณภาพประโชยชน์กับผู้อ่านต่อไป และที่ลืมไปไม่ได้เลยคือ สมาชิกห้องปฏิบัติการ QOS Lab. ทุกคน และพี่ ๆ น้อง ๆ วิทยาลัยนาโนฯ รวมถึงญาติพี่น้อง และครอบครัวของข้าพเจ้าทุกคนที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจเสมอมา

สำหรับคุณงามความดีที่เกิดขึ้นจากงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ข้าพเจ้าขอใช้บูชาคุณแก่บิดามารดาและครูบาอาจารย์ของข้าพเจ้า แต่หากงานวิทยานิพนธ์เล่มนี้ทำให้เกิดโทษอันตรายหรือภัยต่อผู้อื่น ข้าพเจ้าขอให้หยาบแล้ววางไว้เช่นเดิม

อดิเรก แรงกลสิกรณ์
The Last Samurai

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.4.3 เกจเพนนิง (Penning gauge).....	93
3.2 การทำความสะอาดฐานรองรับ.....	94
3.3 การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโน ZnPc ที่เจือด้วย Sn.....	94
3.3.1 การปลูกฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือด้วย Sn ที่อัตราการระเหยต่างๆกัน.....	95
3.3.2 การปลูกชั้นอลูมิเนียม (Al) เพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....	95
3.4 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง.....	96
3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี.....	96
3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	96
3.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบสเปกโทรสโคปีระบบยูวี-วิสิเบิล.....	98
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดันและ.....	99
ความจุไฟฟ้า-แรงดัน จากเครื่อง LCR Meter	
3.4.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัตโทเมตรเรนท์สเปกโตรสโคปี.....	99
3.4.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน.....	100
สเปกโทรสโคปี	
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลเบื้องต้น.....	101
4.1 การตรวจสอบหาความหนาของฟิล์มบางไฮบริด.....	102
4.2 การตรวจสอบสมบัติพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc.....	106
โดยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	
4.3 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี.....	112
(Raman Spectroscopy)	
4.4 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc.....	114
โดยใช้ UV-Visible Spectroscopy	
4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc.....	119
โดยความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้าและความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า	
4.5.1 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้า.....	119
(I-V Measurement)	
4.5.2 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า.....	123
(C-V Measurement)	
4.6 การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ฟิล์มบางไฮบริด.....	126
Sn-doped ZnPc โดย Photocurrent spectroscopy	
4.7 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี.....	129
(XPS Spectroscopy)	
4.7.1 การวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน (C 1s XPS Measurement).....	130
4.7.2 การวิเคราะห์ธาตุดีบุก (Sn 3d XPS Measurement).....	133
4.7.3 การวิเคราะห์ธาตุออกซิเจน (O1s XPS Measurement).....	135

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต่อ VIII จึงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.7.4 การวิเคราะห์ธาตุซิงค์ (Zn2p XPS Measurement).....	138
4.7.5 การวิเคราะห์ธาตุไนโตรเจน (N1s XPS Measurement).....	141
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย.....	144
บรรณานุกรม.....	148
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	154
ประวัติผู้เขียน.....	155



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การจับตัวของ Phthalocyanine กับ โลหะชนิดต่าง ๆ.....	20
ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์.....	25
ตารางที่ 2.3 เทคนิคการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี.....	31
ตารางที่ 2.4 สมบัติทั่วไปของโลหะดีบุก.....	60
ตารางที่ 2.5 แสดงค่าของความยาวคลื่น, พลังงาน และชนิดของการกระตุ้น.....	70
ตารางที่ 2.6 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กทรอนิกส์ในวงโคจรต่าง ๆ ในอะตอมทองแดง.....	75
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์ม ZnPc ที่ไม่เจือและเจือด้วย Sn.....	95
ตารางที่ 4.1 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง AFM ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ...	102
ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ความหนาที่อ่านได้จากระบบวัด QCM เป็น 100 นาโนเมตร	
ตารางที่ 4.2 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง Profilometer ของฟิล์มบาง.....	105
ไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ความหนาที่อ่านได้จากระบบวัด QCM ให้สอดคล้องกับผลของการชดเชยความหนาที่ได้จากการคำนวณ	
ตารางที่ 4.3 ค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระของพื้นผิว.....	110
ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ไม่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร	
ตารางที่ 4.4 ค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระของพื้นผิว.....	111
ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร	
ตารางที่ 4.5 ข้อมูลความเข้มของแต่ละยอดสเปกตรัม และ อัตราส่วนของความเข้ม.....	113
เมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสเปกตรัมที่ 1506 cm^{-1} ของฟิล์มบางไฮบริดที่เจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยไม่มีการแก้ไขความหนาของฟิล์มบาง	
ตารางที่ 4.6 ข้อมูลความเข้มของแต่ละยอดสเปกตรัม และ อัตราส่วนของความเข้ม.....	113
เมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสเปกตรัมที่ 1506 cm^{-1} ของฟิล์มบางไฮบริดที่เจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยมีการแก้ไขความหนาของฟิล์มบางให้ใกล้เคียง 100 นาโนเมตร	
ตารางที่ 4.7 การดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่ไม่มีการเจือโลหะ Sn	116
และเจือโลหะ Sn เพื่อบอกลักษณะโครงสร้างผลึก โดยความหนาของฟิล์มบางไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร	
ตารางที่ 4.8 ข้อมูลการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc	118
ที่มีการเจือโลหะ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยความหนาของฟิล์มบางจะถูกชดเชยให้มีค่าใกล้เคียง 100 นาโนเมตร	
ตารางที่ 4.9 สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc.....	121
ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4.10 สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc122 ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่างๆ โดยมีการชดเชยความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	122
ตารางที่ 4.11 ผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางไฮบริด124 Sn-doped ZnPc ด้วยอัตราระเหย 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 อังสตรอมต่อวินาที โดยไม่มีการปรับแก้ ความหนาของฟิล์มบางไฮบริด	124
ตารางที่ 4.12 ผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางไฮบริด125 Sn-doped ZnPc ด้วยอัตราระเหย 0.1 และ 0.7 อังสตรอมต่อวินาที โดยมีการปรับแก้ความหนา เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	125
ตารางที่ 4.13 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยววงค์ประกอบต่างๆของสเปกตรัม C 1s.....132 ที่ได้จากการทำ curve fitting	132
ตารางที่ 4.14 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยววงค์ประกอบต่าง ๆ ของสเปกตรัม Sn 3d...135 ที่ได้จากการทำ curve fitting	135
ตารางที่ 4.15 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยววงค์ประกอบต่างๆ ของสเปกตรัม O 1s.....138 ที่ได้จากการทำ curve fitting	138
ตารางที่ 4.16 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยววงค์ประกอบต่าง ๆ ของสเปกตรัม Zn 2p...139 ที่ได้จากการทำ curve fitting	139
ตารางที่ 4.17 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยววงค์ประกอบต่างๆ ของสเปกตรัม N 1s.....143 ที่ได้จากการทำ curve fitting	143

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ลักษณะของออร์บิทัล 1s ที่มีลักษณะเป็นแบบทรงกลม.....	5
รูปที่ 2.2 ออร์บิทัล 2p ที่ถูกแบ่งโดยระนาบขั้ว คล้ายกับลูกตุ้มโดยทั้งสองด้านจะมีเฟสต่างกัน.....	5
รูปที่ 2.3 ออร์บิทัล d ตามลักษณะของการกระจาย.....	6
รูปที่ 2.4 พันธะ H-H เกิดจากการซ้อนกันของ 1s ออร์บิทัลแต่ละอะตอมไฮโดรเจนอะตอม.....	6
รูปที่ 2.5 การเกิดพันธะโดยการซ้อนกันของ p ออร์บิทัล 2 ออร์บิทัล.....	7
รูปที่ 2.6 การสร้างออร์บิทัลโมเลกุลจาก 1s ออร์บิทัลอะตอมของไฮโดรเจนอะตอม.....	8
รูปที่ 2.7 แผนภาพระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลของ H ₂	8
รูปที่ 2.8 แผนภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงาน เมื่ออะตอมทั้งสองเข้ามาสร้างพันธะ.....	9
รูปที่ 2.9 sp ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	10
รูปที่ 2.10 sp ² ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	10
รูปที่ 2.11 sp ³ ออร์บิทัลแบบไฮบริด.....	11
รูปที่ 2.12 ตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์.....	12
รูปที่ 2.13 การกระจายของอิเล็กตรอน และการเกิด sp ² ออร์บิทัล ของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่.....	12
รูปที่ 2.14 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน.....	13
รูปที่ 2.15 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน.....	14
รูปที่ 2.16 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบโมเลกุลขนาดเล็ก.....	14
รูปที่ 2.17 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตพอลิเมอร์.....	15
รูปที่ 2.18 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....	16
รูปที่ 2.19 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง.....	17
รูปที่ 2.20 สถานะพลังงานของโมเลกุล (Molecular energy state) ทั้งสามระบบ.....	18
รูปที่ 2.21 โครงสร้างพันธะของ (ก) Phthalocyanine (ข) Porphyrin.....	20
รูปที่ 2.22 โครงสร้างของ (ก) Planar MPcs (ข) Non-planar MPcs และ (ค) Lanthanide sandwich complexes (MPc ₂).....	21
รูปที่ 2.23 โครงสร้างของ Pc แบบ (ก) - phase (ข) - phase.....	22
รูปที่ 2.24 การดูดกลืนแสงของสารตระกูล Pc.....	22
รูปที่ 2.25 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว.....	24
รูปที่ 2.26 โมเลกุลที่อยู่ใกล้กันสองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน.....	24
รูปที่ 2.27 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์.....	25
รูปที่ 2.28 แสดงช่วงการดูดกลืนพลังงานของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์.....	25
รูปที่ 2.29 ที่ความหนา 300 nm โดยให้อุณหภูมิค่าต่าง ๆ แก่ฐานรองรับ.....	26
รูปที่ 2.28 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์.....	26
รูปที่ 2.29 ที่ความหนาต่าง ๆ กัน ซึ่งเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิห้อง.....	27
รูปที่ 2.29 แสดงผลของความหนาที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม.....	27
รูปที่ 2.30 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnPc.....	27

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.31 การจัดแบบของโมเลกุลสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาโนบนฐานรองรับ.....	28
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ	
รูปที่ 2.32 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาโนในความหนา 300 nm.....	28
ขณะให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับด้วยค่าต่าง ๆ กัน	
รูปที่ 2.33 กระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลาย.....	29
รูปที่ 2.34 วิธีการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี (ก) วิธีจุ่ม (ข) วิธีสปิน และ (ค) วิธีสเปรย์.....	29
รูปที่ 2.35 การเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์ และอุปกรณ์โดยวิธี Langmuir-Blodgett.....	32
รูปที่ 2.36 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์.....	32
รูปที่ 2.37 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของ.....	35
ระบบแบบองค์ประกอบเดี่ยวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส	
รูปที่ 2.38 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดี่ยว.....	38
รูปที่ 2.39 การปลดปล่อยโมเลกุลของสารในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิด.....	42
รูปที่ 2.40 ลักษณะของการระเหยสารและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ.....	44
รูปที่ 2.41 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม (ข) ความหนาสัมพัทธ์.....	44
บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดการระเหยสาร	
รูปที่ 2.42 เมื่อ คือ ความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัส.....	46
รูปที่ 2.43 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island.....	47
(ข) Frank-Van der Merwe หรือ Layer และ (ค) Stranski-Krastanov	
รูปที่ 2.44 กราฟแสดงเงื่อนไขสมดุลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ.....	48
รูปที่ 2.45 ปริมาตรของผลึกที่มีขอบเขตเป็นระนาบของผลึกแต่ละหน้า.....	51
รูปที่ 2.46 การเกิดนิวเคลียสเอชบนฐานรองรับ.....	53
รูปที่ 2.47 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ.....	58
รูปที่ 2.48 แสดงการกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ ต่าง ๆ.....	59
รูปที่ 2.49 เส้นสเปกตรัมทางทฤษฎี Stokes, Anti-Stokes และ Rayleigh lines.....	62
รูปที่ 2.50 การเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว (Polarizability) เมื่อโมเลกุลเกิดการสั่น.....	63
รูปที่ 2.51 First order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน.....	64
รูปที่ 2.52 แสดง Second-order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน.....	65
รูปที่ 2.53 คานที่ใช้ในการวัด.....	65
รูปที่ 2.54 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน.....	66
รูปที่ 2.55 ระบบการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	66
รูปที่ 2.56 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง.....	67
รูปที่ 2.57 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง.....	69
รูปที่ 2.58 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	72
รูปที่ 2.59 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS.....	72

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.60 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels.....	73
รูปที่ 2.61 (ก) แสดงตำแหน่งพีดต่าง ๆ ของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของโพลีสไตรีน.....	74
รูปที่ 2.62 แสดงรอยต่อแบบขอตกัซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ.....	77
ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า	
รูปที่ 2.63 แสดงรอยต่อแบบขอตกัซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี.....	77
สัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่า	
รูปที่ 2.64 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน.....	78
รูปที่ 2.65 แสดงรอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก.....	79
รูปที่ 2.66 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc.....	81
เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่าง ๆ	
รูปที่ 2.67 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซิน.....	82
ขณะยังไม่ไบอัสแรงดัน	
รูปที่ 2.68 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไบอัสตรงและ.....	83
ไบอัสย้อนกลับในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป	
รูปที่ 2.69 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง กับ แรงดันไบอัสตรงและ.....	85
ย้อนกลับของฟิล์มบางเพนทาซิน	
รูปที่ 2.70 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ของฟิล์มบาง ZnPc.....	85
รูปที่ 2.71 การเกิดเอ็กซิตอนและดูดกลืนแสงด้วยเอ็กซิตอน.....	86
รูปที่ 3.1 แผนผังของระบบการเตรียมฟิล์มบางระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย.....	87
รูปที่ 3.2 เครื่องเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย.....	88
รูปที่ 3.3 ห้องสุญญากาศที่พร้อมนำไปใช้ในงานวิจัย.....	89
รูปที่ 3.4 ลักษณะภายในของห้องสุญญากาศ.....	89
รูปที่ 3.5 ด้านหน้าใช้ติดตั้งฐานรองรับและเตรียมสารเข้าห้องสุญญากาศสูง.....	90
รูปที่ 3.6 หม้อแปลงโวลต์ต่ำกระแสสูง ขนาด 10V 250 A.....	91
รูปที่ 3.7 ผลึกควอทซ์หรือคริสตอล.....	91
รูปที่ 3.8 ตัวควบคุมและแสดงผลของ INFICON xtc/2 Deposition Controller.....	92
รูปที่ 3.9 ลักษณะของปั๊มกลโรตารี.....	92
รูปที่ 3.10 ลักษณะของปั๊มเทอร์โบโมเลกุล่า.....	93
รูปที่ 3.11 ลักษณะของเครื่องอ่านความดันกับเกจเพนนิ่ง.....	93
รูปที่ 3.12 เครื่องอัลตราโซนิคส์ที่สามารถตั้งอุณหภูมิได้.....	94
รูปที่ 3.13 ภาพการปลูกชั้น Al บนฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะ Sn บนฐานรองรับ ITO.....	96
รูปที่ 3.14 เครื่อง Raman Spectrometer ของบริษัท Thermo Scientific.....	97
รุ่น Thermo Scientific DXR Smart Raman spectrometer	
รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของบริษัท SEIKO รุ่น SPA400.....	97
รูปที่ 3.16 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+.....	98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต่อ XIV จึงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.17 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A.....	99
รูปที่ 3.18 ระบบวัดโพโตเคอร์เรนท์.....	99
รูปที่ 3.19 ไดอะแกรมระบบวัดโพโตเคอร์เรนท์.....	100
รูปที่ 3.20 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD.....	100
รูปที่ 4.1 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง AFM และค่าคาดการณ์ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน	103
รูปที่ 4.2 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง FESEM ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped NiPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน	104
รูปที่ 4.3 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง Profilometer ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน	106
รูปที่ 4.4 สภาพพื้นผิว (ซ้าย) และ ความต่างเฟส (ขวา) ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ยังไม่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร	108
รูปที่ 4.5 สภาพพื้นผิว (ซ้าย) และ ความต่างเฟส (ขวา) ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร	109
รูปที่ 4.6 ภาพเปรียบเทียบความต่างเฟส(Phase-contrast image) ระหว่างฟิล์มบาง ZnPc (ก) ที่ไม่มีการเจือ Sn และ (ข) มีการเจือ Sn ด้วยอัตราการระเหยที่ 0.7 : 0.7 อังสตรอมต่อวินาที	109
รูปที่ 4.7 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนและค่าความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ไม่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร	110
รูปที่ 4.8 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนและค่าความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ได้รับการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร	111
รูปที่ 4.9 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ซึ่งเตรียมโดยไม่มีการชดเชยค่าความหนาให้ใกล้เคียง 100 นาโนเมตร	112
รูปที่ 4.10 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ซึ่งเตรียมโดยมีการชดเชยค่าความหนาให้ใกล้เคียง 100 นาโนเมตร	114
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกันเมื่อพิจารณา (ก) ความยาวคลื่น และ (ข) พลังงานโฟตอน โดยความหนาของฟิล์มบางไฮบริดไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร	115
รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน โดยความหนาของฟิล์มบางไฮบริดไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร	116

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.13 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ ZnPc ที่อยู่ในฟิล์มบางไฮบริด.....	117
เมื่อมีการเจือ Sn เพิ่มขึ้น โดยความหนาของฟิล์มบางไฮบริดไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร	
รูปที่ 4.14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริดที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน.....	118
กรณีชดเชยค่าความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนา 100 นาโนเมตร	
รูปที่ 4.15 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไฮบริด ZnPc ที่มีการเจือ Sn.....	119
เพิ่มขึ้น กรณีที่ชดเชยความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า.....	120
ที่ได้จากการไบอัสตรง(Forward bias) ให้กับอุปกรณ์ที่สร้างโดยฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่เงื่อนไขการปลูกที่แตกต่างกัน	
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า.....	120
ที่ได้จากการไบอัสตรง(Forward bias) ให้กับอุปกรณ์ที่สร้างโดยฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เงื่อนไขการปลูกที่แตกต่างกัน กรณีที่ชดเชยความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	
รูปที่ 4.18 (ก) ระดับพลังงานแต่ละชั้นของอุปกรณ์ไฮบริด (ข) แถบพลังงานของอุปกรณ์.....	121
ITO/Sn-doped ZnPc/Al เมื่อทำการไบอัสแบบตรง	
รูปที่ 4.19 ตัวอย่างลักษณะการจัดเรียงตัวของระนาบโมเลกุล ZnPc.....	122
ที่เปลี่ยนแปลงจากผลของอุณหภูมิ	
รูปที่ 4.20 กราฟตัวแทนความสัมพันธ์ระหว่าง C กับ V และ $\frac{1}{C^2}$ กับ V.....	123
รูปที่ 4.21 ค่าความหนาแน่นพาหะและค่าความคล่องตัวพาหะของฟิล์มบาง.....	124
Sn-doped ZnPc ที่อัตราระเหยต่างๆ โดยไม่มีการปรับแก้ความหนาของฟิล์มบางไฮบริด	
รูปที่ 4.22 กราฟตัวแทนความสัมพันธ์ระหว่าง C กับ V และ $\frac{1}{C^2}$ กับ V.....	124
ที่อัตราระเหยต่าง ๆ ที่ชดเชยความหนาของฟิล์มบางไฮบริดให้มีความหนาใกล้เคียง 100 นาโนเมตร	
รูปที่ 4.23 ค่าความหนาแน่นพาหะและค่าความคล่องตัวพาหะของฟิล์มบาง.....	125
Sn-doped ZnPc ที่อัตราระเหยต่าง ๆ โดยมีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	
รูปที่ 4.24 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด.....	126
Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยโครงสร้าง ITO/Sn-doped ZnPc/Al โดยใช้แสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตร โดยไม่มีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	
รูปที่ 4.25 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด.....	127
Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยโครงสร้าง ITO/Sn-doped ZnPc/Al โดยใช้แสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตร โดยมีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร	

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.26 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตรของอุปกรณ์ ITO/Sn/Al เทียบกับ ITO/ZnPc/Al	128
รูปที่ 4.27 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ ZnPc	129
รูปที่ 4.28 สเปกตรัม XPS ของพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s ของโมเลกุลสารอินทรีย์พทาโลไซยาโนนที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราการเจือต่าง ๆ	130
รูปที่ 4.29 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น C 1s ของอะตอมคาร์บอนในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราการเจือต่าง ๆ	131
รูปที่ 4.30 สเปกตรัม XPS ของพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม Sn ในชั้น 3d ของโมเลกุล ZnPc ที่มีการเจือโลหะ Sn ที่อัตราการเจือที่แตกต่างกัน	133
รูปที่ 4.31 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น Sn 3d ของอะตอมดีบุกในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราการเจือต่าง ๆ	134
รูปที่ 4.32 สเปกตรัม XPS ของ O 1S ของฟิล์มบางสารอินทรีย์พทาโลไซยาโนนที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราการเจือต่าง ๆ	136
รูปที่ 4.33 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น O 1s ของอะตอมออกซิเจนในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราการเจือต่าง ๆ	137
รูปที่ 4.34 สเปกตรัม XPS ของอิเล็กตรอน Zn 2p ของฟิล์มบางสารอินทรีย์พทาโลไซยาโนนที่มีการเจือโลหะดีบุกที่เงื่อนไขต่าง ๆ กัน	139
รูปที่ 4.35 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น Zn 2p ของอะตอมซิงค์ในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราการเจือต่าง ๆ	140
รูปที่ 4.36 สเปกตรัม XPS ของอิเล็กตรอนในชั้น N 1S ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือโลหะ Sn ที่เงื่อนไขที่แตกต่างกัน	141
รูปที่ 4.37 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น N 1s ของอะตอมไนโตรเจนในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราการเจือต่าง ๆ	142

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์บนฐานรองรับซิลิกอน (Si) มีความเฟื่องฟูมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ในการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่เข้ามาแทนที่ซิลิกอนนั้นได้มีการวิจัยกันมาอย่างต่อเนื่อง หนึ่งในเทคโนโลยีใหม่คือการพยายามใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ และในปัจจุบันได้นำสารกึ่งตัวนำอินทรีย์มาใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจากสมบัติเด่นหลายประการ เช่น สามารถเตรียมด้วยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากเป็นเหตุให้ต้นทุนในการผลิตต่ำ สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากจึงสามารถปลูกผลึกสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ลงบนฐานรองรับที่มีความยืดหยุ่น (Flexible Substrate) ได้ซึ่งเป็นการเปิดวิสัยทัศน์ในการสร้างและพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความยืดหยุ่นและราคาถูกจำพวกฐานรองรับที่เป็นพลาสติกได้ [1]

ในปัจจุบันสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานแล้วในด้านต่างๆ [2,3,4] รวมถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เช่น ไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (Organic Light Emitting Diode; OLEDs)[5,6], ทรานซิสเตอร์สารอินทรีย์ (Organic Field Effect Transistor; OFETs)[7,8], โฟโตโวลตาอิกเซลล์ (Photovoltaic Cells; OPVs)[9,10], ตัวตรวจจับก๊าซ (Gas Sensors)[11] และตัวตรวจวัดแสง (Optical sensors)[12] โดยอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ต่างๆ สามารถที่จะผลิตได้หลายวิธี เช่น Organic Evaporation, Screen Printing, Spin Coating เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามในการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จากสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ก็ยังมีข้อเสียอยู่มากโดยเฉพาะอย่างยิ่ง การขาดแคลนความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration) และความคล่องตัวของพาหะ (Mobility)[13-16] มีค่าน้อย ความไม่เสถียรต่อความร้อนและทางเคมี เนื่องจากโครงสร้างของสารอินทรีย์มีการให้หรือรับประจุผ่านโมเลกุลที่เชื่อมต่อกัน จึงเป็นเหตุโดยตรงต่อการลดลงของประสิทธิภาพอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ทำให้มีอายุการใช้งานต่ำ เหตุเหล่านี้เป็นความท้าทายอย่างมากสำหรับนักวิจัยทั่วโลก รวมถึงในงานวิจัยชิ้นนี้ เพื่อที่จะหาวิธีเพิ่มความหนาแน่นพาหะและความคล่องตัวของพาหะสารอินทรีย์โดยการเจือ (Doping)[17-20] สารที่ขอบให้ประจุเข้าไป และหาเงื่อนไขของการเตรียมที่เหมาะสมในการทำให้เกิดวัสดุผสมใหม่ที่มีความเสถียรและมีประสิทธิภาพของอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ดีขึ้น ดังตัวอย่างของงานวิจัยที่ได้ทำการเจือสารต่างๆ เป็นต้น

งานวิจัยนี้จะศึกษาสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ (Zinc Phthalocyanine; ZnPc)[3,21] เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type Semiconductor) ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำมาสร้างเป็นอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ต่างๆ ตามที่กล่าวมา เนื่องจากสมบัติของการดูดกลืนแสง และมีช่องว่างของแถบพลังงานต้องห้าม (Energy gap) ที่สอดคล้องกับความยาวคลื่นแสงย่านอินฟราเรด แต่ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์โดยมีหลักพื้นฐานที่สำคัญอย่างหนึ่งคือการเจือสารใด ๆ เข้าไปในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc มีความคล้ายคลึงกับการเจือสารเข้าไปในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ กล่าวคืออิเล็กตรอนจากสารเจือเคลื่อนที่เข้าไปที่ชั้น Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิดเอ็น ระดับพลังงานเฟอร์มิ (E_F) จะเลื่อนไปทางชั้น LUMO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือโฮลเคลื่อนที่เข้าไปที่ชั้น Highest occupied molecular orbital (HOMO) เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิดพี ระดับพลังงานเฟอร์มิจะเลื่อนไปทางชั้น HOMO ซึ่งจะทำให้ความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้น ความต้านทานภายในลดลง ปริมาณประจุที่ผ่านรอยต่อ (Charge Barrier) มีค่าลดลง ดังตัวอย่างงานวิจัยต่าง ๆ

งานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะพัฒนาวัสดุนาโนใหม่ ZnPc โดยการเจือด้วยโลหะดีบุก (Tin; Sn) โดยใช้ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง (Thermal Co-evaporation in High Vacuum System) โดยคาดหวังว่าการเจือ Sn ในฟิล์มบางโครงสร้างนาโน ZnPc จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นของพาหะและความคล่องตัวของพาหะ ซึ่งส่งผลให้อุปกรณ์ที่เตรียมโดยใช้ฟิล์มบางนาโนชนิดนี้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้พฤติกรรมต่าง ๆ ของวัสดุนาโนใหม่นี้จะถูกวิเคราะห์ เชิงไฟฟ้า เชิงแสง เชิงกายภาพและโครงสร้างเคมี เพื่ออธิบายการเข้าไปอยู่ของโลหะ Sn ภายในโครงสร้างนาโน ZnPc ซึ่งถือได้ว่าเป็นการนำเสนอความรู้ความเข้าใจในวัสดุใหม่จากการวิจัยนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย Sn โดยระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

1.2.2 ศึกษาสมบัติเฉพาะทางด้านโครงสร้างผลึก สมบัติทางพื้นผิว และสมบัติทางแสง ของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย Sn ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) ระบบวัดทางแสง (UV-Vis Spectrophotometer) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

1.2.3 ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า - แรงดันไฟฟ้า (I-V Measurement) ความจุไฟฟ้า- แรงดันไฟฟ้า (C-V Measurement) และการตอบสนองทางแสงด้วยโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโกปี (Photocurrent Spectroscopy)

1.2.4 สมบัติทางเคมีและองค์ประกอบทางพันธะเคมีของฟิล์มบางด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

1.3 ขอบเขตของการดำเนินงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์และระบบที่ใช้ในการวิจัย

1.3.2 ศึกษาเรียนรู้การใช้งานและการควบคุมอุปกรณ์ ในระบบระเหยสารทางกายภาพ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้ระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิดให้มีความชำนาญโดยคำนึงถึงความปลอดภัยของเครื่องและผู้ใช้งาน

1.3.3 ทำการปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย Sn โดยมีเงื่อนไขในการปลูกต่างกัน

1.3.4 ทำการศึกษาสมบัติเฉพาะทางโครงสร้างของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนที่เตรียมได้และนำผลการตรวจวัดมาวิเคราะห์เพื่อปรับปรุงเทคนิคกระบวนการปลูกฟิล์มบางเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพสูง

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 มีความรู้และสามารถใช้งานระบบระเหยสารทางกายภาพและสามารถพัฒนาเทคนิคการปลูกฟิล์มบางได้อย่างชำนาญและมีประสิทธิภาพ

1.4.2 มีความรู้ในการสร้างและปรับปรุงระบบควบคุมความร้อนของเครื่องระเหยสารด้วยความร้อนแบบหลายแหล่งกำเนิด

1.4.3 มีทักษะในการตรวจวัดสมบัติของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) ระบบวัดทางแสง (UV-Vis Spectrophotometer) เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) ระบบวัดกระแสไฟฟ้า – แรงดันไฟฟ้า (I-V Measurement) ระบบวัดความจุไฟฟ้า- แรงดันไฟฟ้า (C-V Measurement) ระบบวัดตอบสนองทางแสงด้วย (Photocurrent Spectroscopy) และเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

1.4.4 มีทักษะการวิเคราะห์ผลการทดลองจากการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางโครงสร้างเคมีของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย Sn

1.4.5 มีความรู้เกี่ยวกับสมบัติทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือด้วย Sn ที่เป็นวัสดุนาโนใหม่ที่ไม่เคยมีงานวิจัยที่ใดมาก่อน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยซึ่งประกอบด้วย สมบัติ และโครงสร้างพื้นฐานโมเลกุลของสารอินทรีย์ ทั้งสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และเครื่องมือตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางโครงสร้างนาโนซิงค์ฟทาโลไซยาไนด์ (ZnPc) ที่ได้ทำการปลูกด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง

2.1 สมบัติและโครงสร้างพื้นฐานของโมเลกุลสารอินทรีย์

2.1.1 สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล

ปี 1923 Louis de Broglie ได้เสนอแนวคิดที่ว่า แสงมีพฤติกรรมสองลักษณะคือ ประพฤติตนเป็นได้ทั้งอนุภาคและคลื่น ดังนั้นอนุภาคเช่น โปรตอน หรือ อิเล็กตรอนย่อมต้องมีสมบัติคลื่นเช่นกัน โดยมีลักษณะเป็นแบบคลื่นนิ่ง (Standing wave)

เมื่ออนุภาคแสดงสมบัติเป็นคลื่น จะมีค่าความยาวคลื่นของ เดอ บรอย เป็น

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

โดยที่ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant) มีค่าเท่ากับ 6.63×10^{-34} J-s
 p คือ โมเมนตัม
 k คือ เวกเตอร์คลื่น (Wave vector)

เมื่ออิเล็กตรอนประพฤติตนเป็นคลื่น สามารถอธิบายลักษณะของคลื่น ด้วยฟังก์ชันคลื่น (Wave function) ψ จากสมการของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ซึ่งในกรณีของอิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่บนแกน x จะได้ว่า

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

ความน่าจะเป็น (Probability) ที่จะพบอิเล็กตรอนในโคออร์ดิเนต r คือ

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

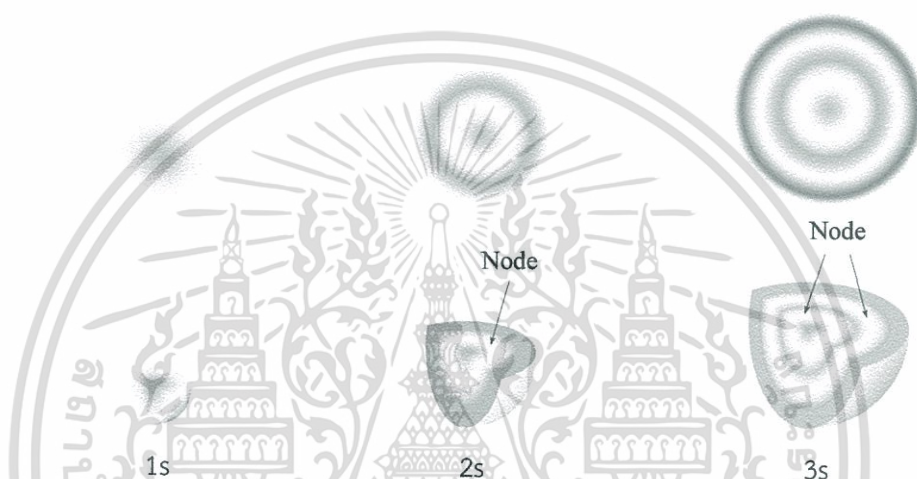
นั่นคือ ผลรวมของความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาค มีค่าเท่ากับ 1

2.1.2 ออร์บิทัลอะตอม (Atomic orbital)

ออร์บิทัลอะตอม คือ บริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุดรอบนิวเคลียส โดยมีลักษณะเป็นฟังก์ชันคลื่น

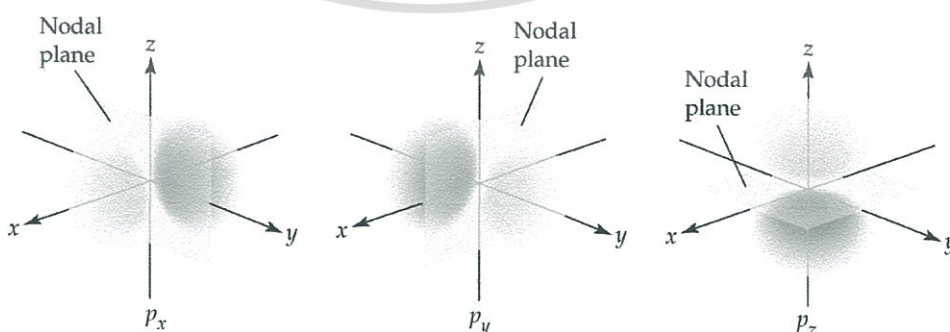
1. s-ออร์บิทัล เป็นออร์บิทัลที่แสดงถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสโดยมีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งการกระจายของอิเล็กตรอนจะไม่ขึ้นกับทิศทางเนื่องจากมีเลขควอนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number) เท่ากับ ศูนย์

ในอะตอมที่มี s-ออร์บิทัล มากกว่าหนึ่งออร์บิทัล เช่นมีทั้ง $1s$, $2s$, $3s$, ... ภายในทรงกลม บริเวณระหว่าง $1s$ กับ $2s$ หรือ $2s$ กับ $3s$ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนบริเวณนี้จะมีค่าเท่ากับศูนย์เรียกบริเวณนี้ว่า บัพ (node) แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ลักษณะของออร์บิทัล $1s$ ที่มีลักษณะเป็นแบบทรงกลม

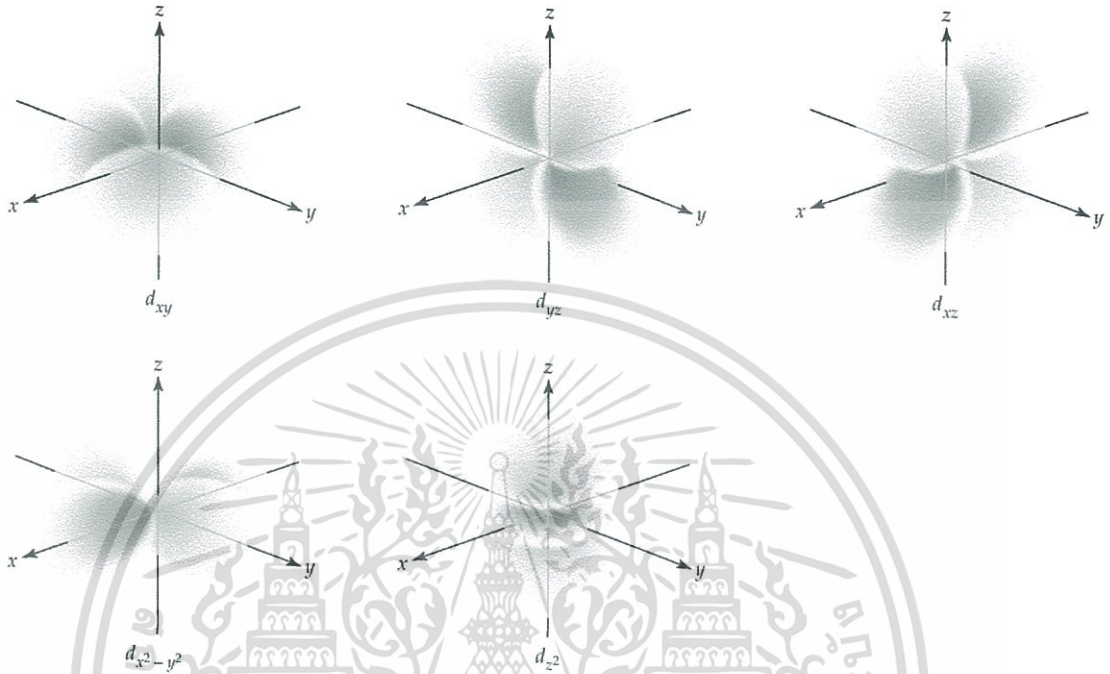
2. p-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม $l = 1$ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number) $m_l = +1, 0, -1$ โดย p-ออร์บิทัล มีลักษณะเป็นเหมือนห่วง (loop) 2 ห่วงต่อกัน และถูกแบ่งโดยระนาบบัพ (Nodal plane) โดยมีการกระจาย 3 ลักษณะ คือ p_x, p_y, p_z แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ออร์บิทัล $2p$ ที่ถูกแบ่งโดยระนาบบัพ คล้ายกับลูกตุ้มโดยทั้งสองด้านจะมีเฟสต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

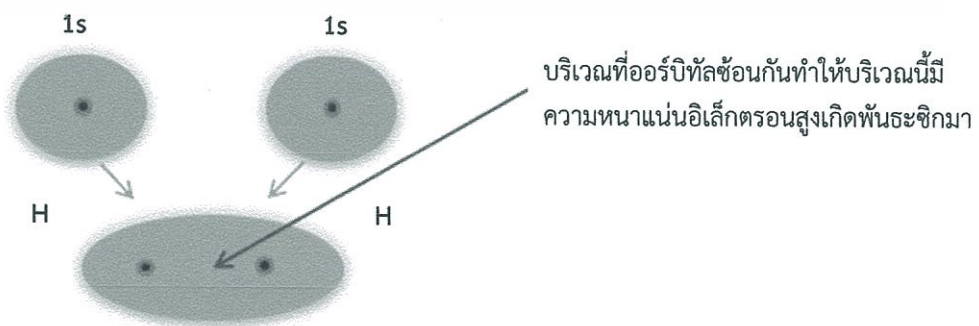
3. d-ออร์บิทัล มีเลขควอนตัมเชิงมุม $l = 2$ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล จะขึ้นกับระยะจากนิวเคลียสและทิศทาง มีค่าเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number) $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ โดย d-ออร์บิทัล มีการกระจาย 5 ลักษณะคือ $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ออร์บิทัล d ตามลักษณะของการกระจาย

2.1.3 ทฤษฎีพันธะเวเลนซ์ (Valence bond theory)

ใน ค.ศ. 1930 ไลนัส พอลิง (Linus Pauling) และ (J.C. Slater) ได้เสนอทฤษฎีที่ใช้อธิบายการเกิดพันธะโคเวเลนต์ขึ้น เรียกว่า พันธะเวเลนซ์ (Valence bond theory) ตามทฤษฎีนี้พันธะโคเวเลนต์เกิดขึ้นโดยออร์บิทัลอะตอมวงนอกสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพียงตัวเดียวซ้อนทับกับออร์บิทัลอะตอมวงนอกสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพียงตัวเดียวของอะตอมหนึ่ง และอิเล็กตรอนทั้งสองจะจัดตัวให้มีสปินตรงกันข้ามอยู่ในออร์บิทัลนี้ ตัวอย่างเช่น ในโมเลกุลไฮโดรเจน (H_2) มีพันธะ H-H เกิดจากการซ้อนทับกันของ 1s ออร์บิทัล แสดงดังรูปที่ 2.4

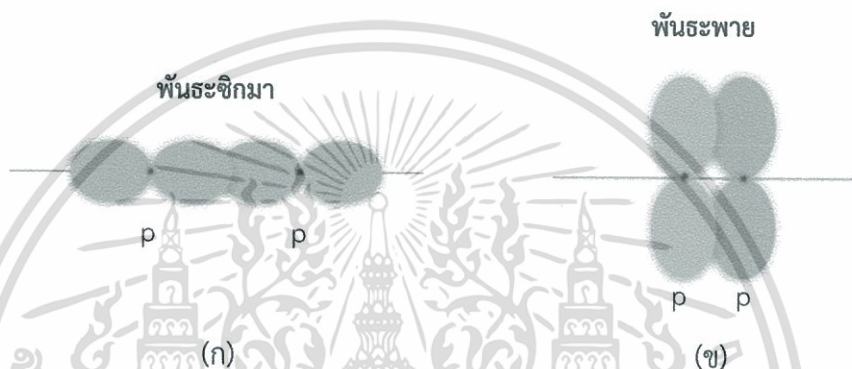


รูปที่ 2.4 พันธะ H-H เกิดจากการซ้อนทับกันของ 1s ออร์บิทัลแต่ละอะตอมไฮโดรเจนอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พันธะที่เกิดขึ้นจากการซ้อนกันของ s ออร์บิทัลกับ s ออร์บิทัล นี้เรียกว่า พันธะซิกมา (σ -bond) ซึ่งเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงในแนวแกนระหว่างนิวเคลียส อิเล็กตรอนเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็น “กาว” ยึดนิวเคลียสทั้งสองไว้ด้วยกัน

พันธะ p ออร์บิทัล 2 ออร์บิทัล อาจจะซ้อนกันได้ 2 แบบ เนื่องจาก p ออร์บิทัล ไม่เป็นทรงกลม ถ้า p ออร์บิทัลทั้งสองซ้อนกันตามแนวแกนระหว่างนิวเคลียส จะเกิดพันธะซิกมา แสดงดังรูปที่ 2.5 (ก) แต่ถ้า p ออร์บิทัลทั้งสองชนิดซ้อนกันทางด้านข้าง ดังรูปที่ 2.5 (ข) จะเกิดพันธะที่เรียกว่า พันธะพาย (π -bond) พันธะพายนี้เป็นพันธะโคเวเลนต์ซึ่งบริเวณที่ซ้อนกันอยู่เหนือและใต้แกนระหว่างนิวเคลียส การซ้อนกันของ p ออร์บิทัลในพันธะพาย เกิดขึ้นได้น้อยกว่าการซ้อนกันในพันธะซิกมา ดังนั้นพันธะพาย จึงแข็งแรงน้อยกว่าพันธะซิกมา



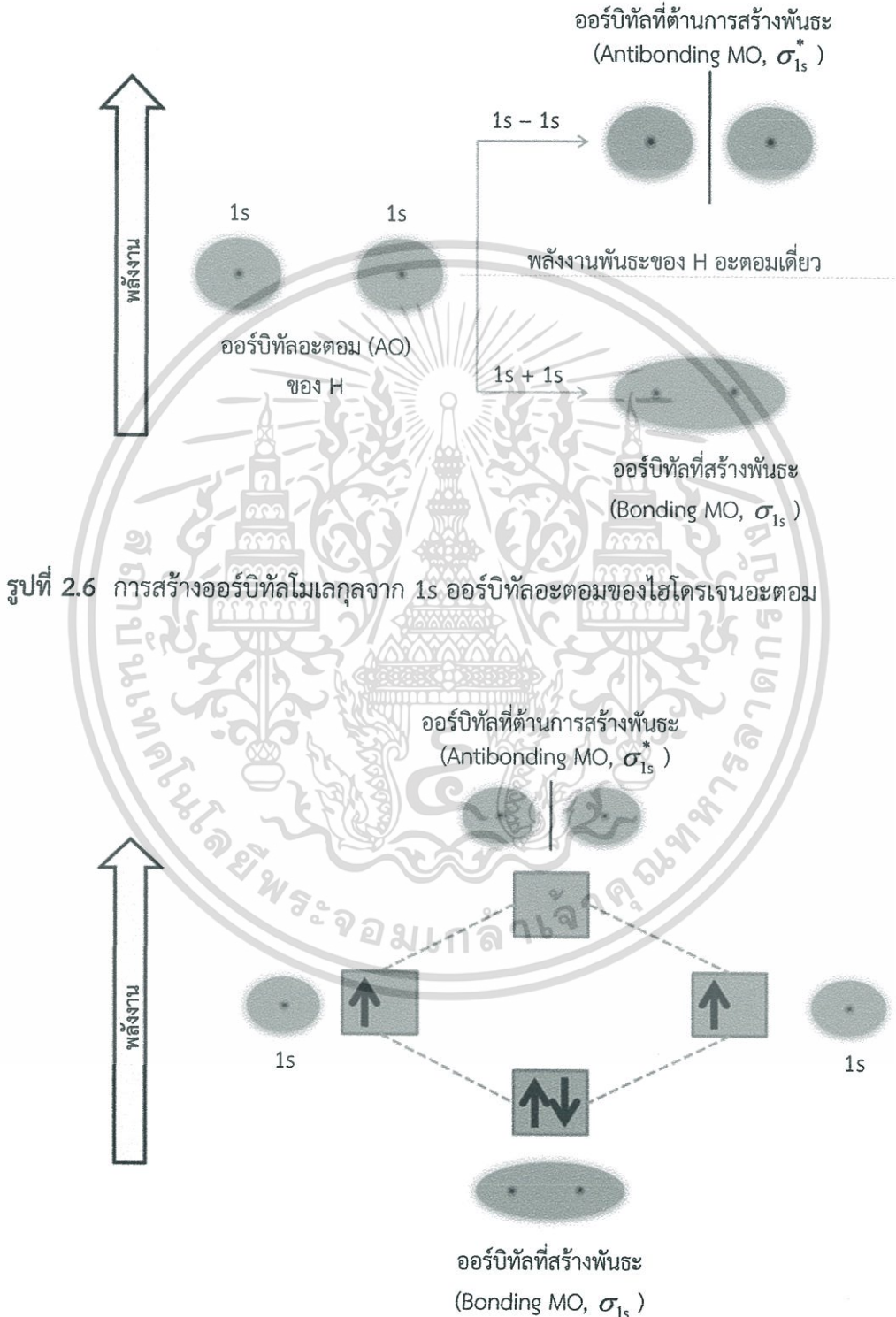
รูปที่ 2.5 การเกิดพันธะโดยการซ้อนกันของ p ออร์บิทัล 2 ออร์บิทัล (ก) พันธะซิกมา (ข) พันธะพาย

เมื่ออะตอมของออร์บิทัล 1s ของอะตอมรวมกันจะเกิดเป็นออร์บิทัลโมเลกุล 2 ออร์บิทัล แสดงดังรูปที่ 2.6 ออร์บิทัลโมเลกุลออร์บิทัลหนึ่งจะมีพลังงานต่ำกว่าออร์บิทัลอะตอม การบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลนี้ จะทำให้โมเลกุลเสถียรกว่าอะตอมที่แยกกันอยู่ ดังนั้นเราจึงเรียกออร์บิทัลโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำกว่าว่า ออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะ (bonding molecular orbital) ส่วนออร์บิทัลโมเลกุลอีกออร์บิทัลหนึ่งจะมีพลังงานสูงกว่าออร์บิทัลอะตอม การบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลนี้จึงทำให้โมเลกุลมีพลังงานเพิ่มขึ้นและไม่เสถียร จึงเรียกออร์บิทัลโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าว่า ออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านสร้างพันธะ (antibonding molecular orbital)

ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในออร์บิทัลโมเลกุลทั้งสองในรูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าในออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงในบริเวณที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง จึงทำให้ระดับพลังงานต่ำกว่าออร์บิทัลอะตอม ส่วนในออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในบริเวณที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสทั้งสองมีน้อย อิเล็กตรอนจะมีความหนาแน่นมากในบริเวณด้านนอกของโมเลกุล ออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะจึงมีพลังงานสูงกว่าออร์บิทัลอะตอม

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะและออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะจะสมมาตรรอบแกนระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง ซึ่งหมายความว่าออร์บิทัลทั้งสองเป็นออร์บิทัลโมเลกุลชนิดซิกมา (sigma molecular orbital) ซึ่งใช้สัญลักษณ์ σ เครื่องหมาย * ใช้แสดงว่าเป็นออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะ ส่วนตัวเลขและอักษรด้านล่างขวาแสดงออร์บิทัลอะตอมที่ทำให้เกิดออร์บิทัลโมเลกุลนั้น ๆ เช่น ออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะซึ่งเกิดจากการรวมกันของ 1s

ออร์บิทัลจะมีสัญลักษณ์เป็น σ_{1s} ออร์บิทัลโมเลกุลที่ด้านการสร้างพันธะจะมีสัญลักษณ์เป็น σ_{1s}^* โดยใน H_2 โมเลกุลจะมีอิเล็กตรอน 2 ตัวซึ่งอิเล็กตรอนทั้งสองจะบรรจุใน σ_{1s} ออร์บิทัลซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าก่อน

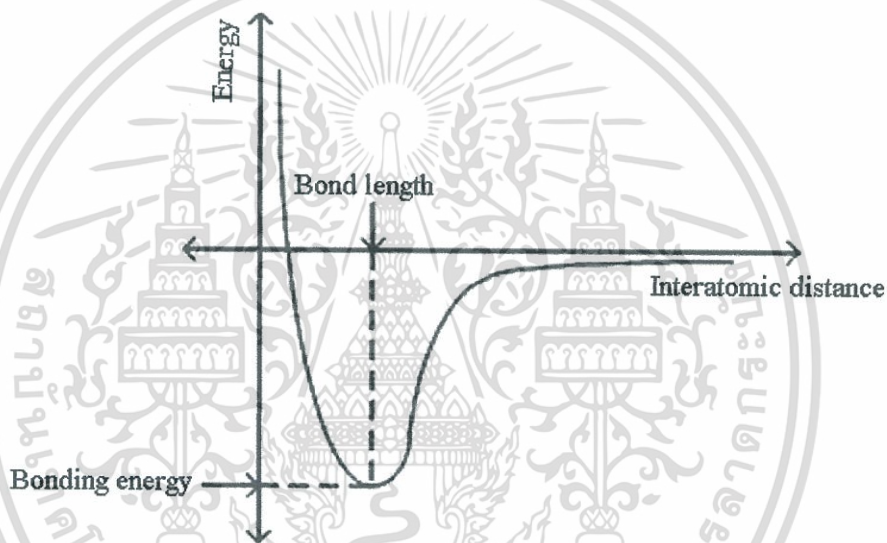


รูปที่ 2.7 แผนภาพระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลของ H_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.7 แสดงแผนภาพระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลในไฮโดรเจน (H_2) โมเลกุล เนื่องจากแต่ละ H อะตอมมีอิเล็กตรอน 1 ตัวใน $1s$ ออร์บิทัล H_2 จึงมีอิเล็กตรอนสองตัว อิเล็กตรอนทั้งสองจะถูกบรรจุอยู่ใน σ_{1s} ออร์บิทัล ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำกว่าออร์บิทัลอะตอมในอะตอมเดี่ยว H_2 โมเลกุลจึงเสถียรกว่า H สองอะตอมที่แยกจากกันอยู่

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



รูปที่ 2.8 แผนภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงาน เมื่ออะตอมทั้งสองเข้ามาสร้างพันธะ

2.1.4 ไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbital)

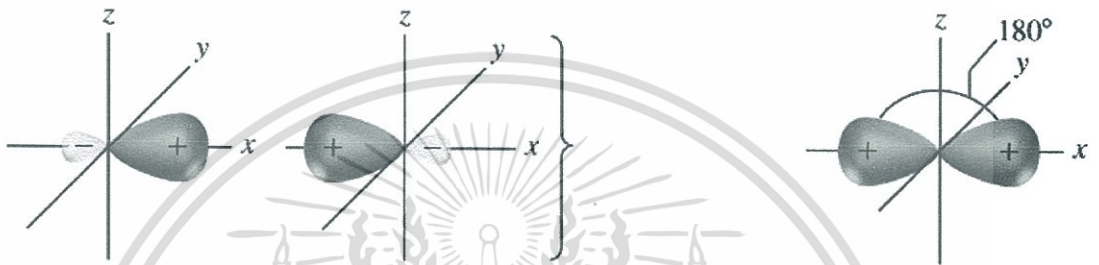
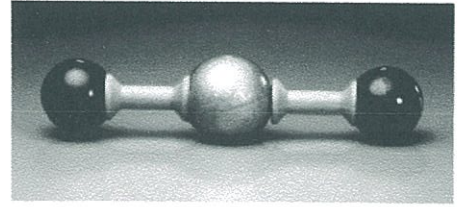
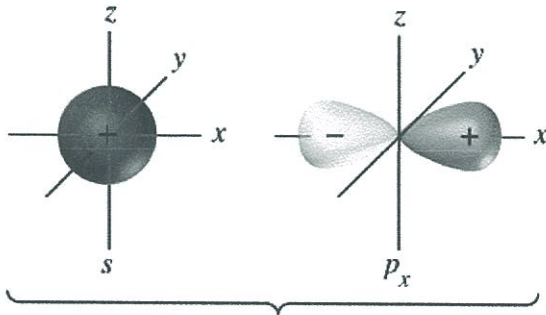
ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับกันระหว่างออร์บิทัลอะตอมต่างชนิดกันเช่น ออร์บิทัล s กับ ออร์บิทัล p

1. sp ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 1 ออร์บิทัล มีการจัดเรียงตัวเป็นแบบเชิงเส้น (Linear bonding arrangement) แสดงดังรูปที่ 2.9

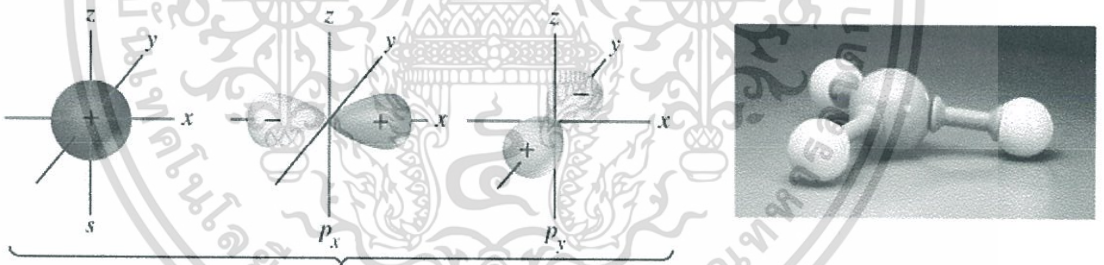
2. sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล เกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 2 ออร์บิทัลมีการจัดเรียงตัวแบบไตรโกนอล (Trigonal arrangement) แต่ละด้านจะทำมุมกัน 120° แสดงดังรูปที่ 2.10

3. sp^3 ไฮบริดออร์บิทัลเกิดจากการซ้อนทับระหว่างออร์บิทัล s 1 ออร์บิทัลกับออร์บิทัล p 3 ออร์บิทัลมีการจัดเรียงตัวแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral arrangement) โดยแต่ละด้านจะทำมุมกัน 109.5° แสดงดังรูปที่ 2.11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

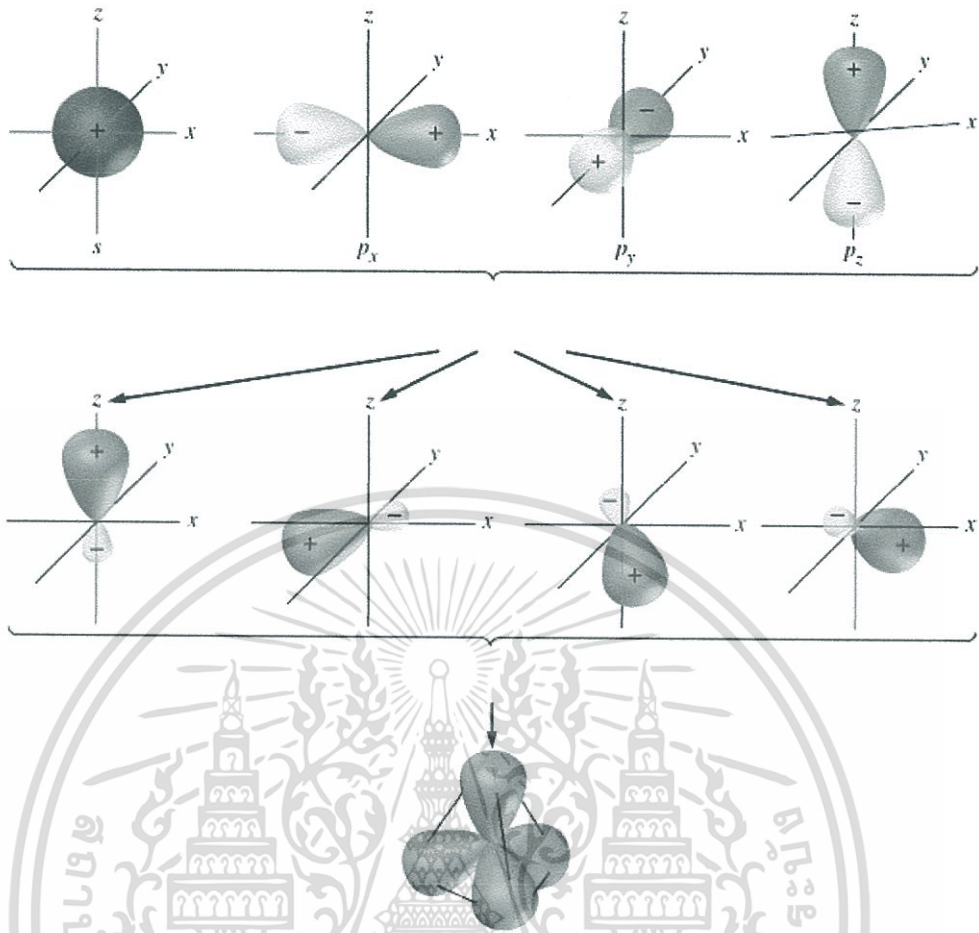


รูปที่ 2.9 sp ออร์บิทัลแบบไฮบริด



รูปที่ 2.10 sp² ออร์บิทัลแบบไฮบริด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 sp^3 ออร์บิทัลแบบไฮบริด

การเกิดไฮบริดเซชันในพันธะต่าง ๆ จะประกอบด้วยพันธะซิกมาและพันธะพายดังนี้

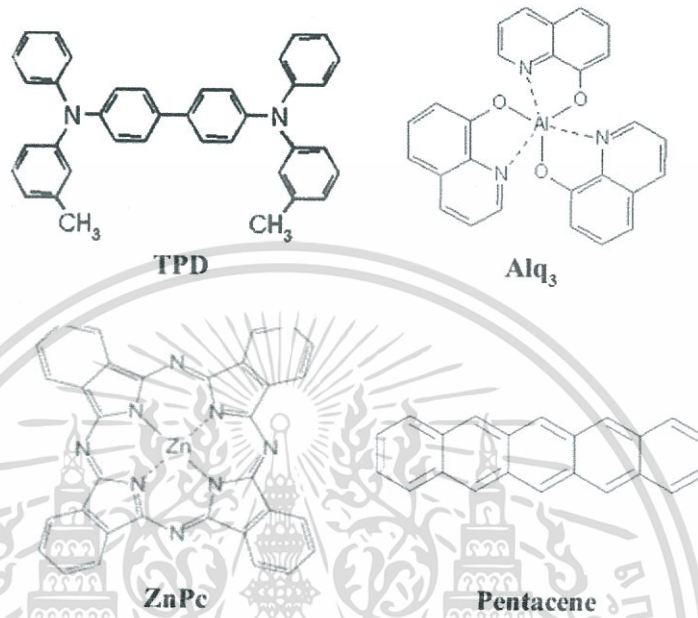
1. พันธะเดี่ยว (Single bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้ออร์บิทัลร่วมกัน 1 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา ดังนั้น พันธะเดี่ยวบางครั้งเรียกว่าพันธะซิกมา
2. พันธะคู่ (Double bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอม 2 อะตอมที่ใช้ออร์บิทัลร่วมกัน 2 คู่ โดยออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันแบบซิกมา 1 คู่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

2.2 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic semiconductor)

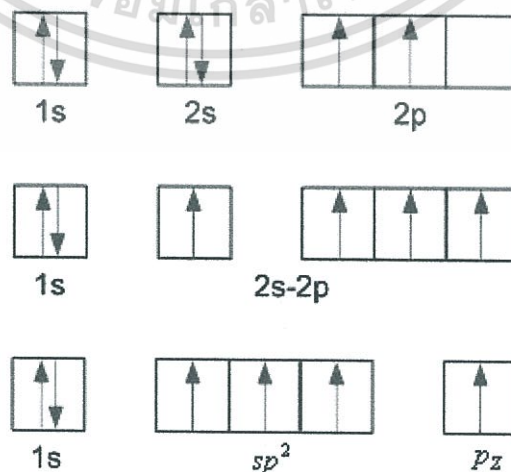
สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่จะประกอบด้วยอะตอมของธาตุพื้นฐาน คือ ไฮโดรเจน (H) คาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) และไนโตรเจน (N) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างหลายแบบ และมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งสารบางชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ สารกึ่งตัวนำอินทรีย์เป็นสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะ เมื่อนำมาทำการทดลองและวิเคราะห์ทางฟิสิกส์

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่า สารอินทรีย์ดังกล่าวมีแถบพลังงานต้องห้าม (Forbidden bandgap) จึงเรียกลักษณะดังกล่าวว่าเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยลักษณะโครงสร้างส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ จะมีลักษณะพันธะเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว เรียกโครงสร้างลักษณะนี้ว่า โครงสร้างแบบคอนจูเกต (Conjugate system) แสดงดังรูปที่ 2.12

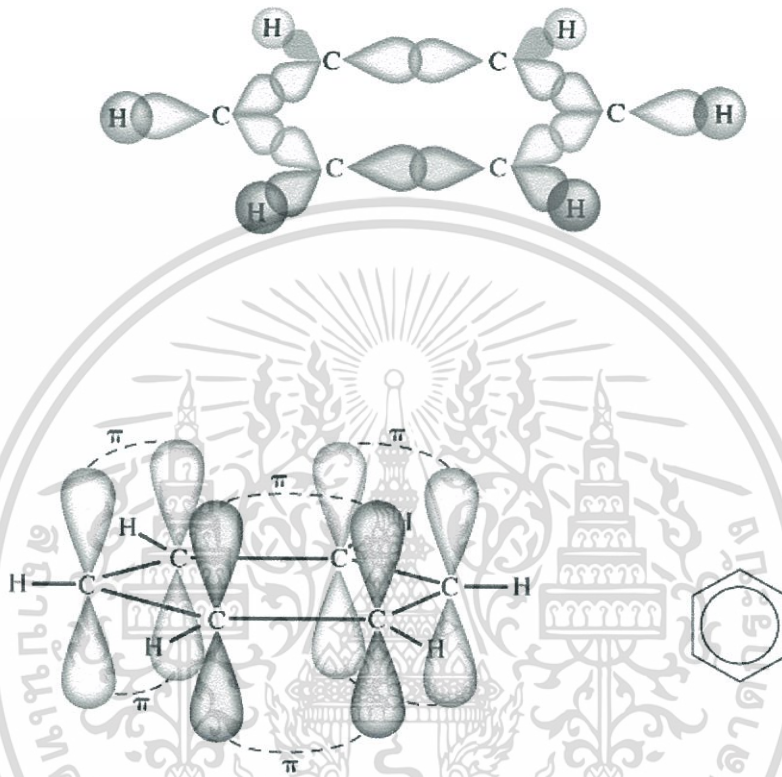


สารกึ่งตัวนำอินทรีย์จะมีโครงสร้างพื้นฐานของอะตอมคาร์บอนซึ่งเป็นแบบ sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล เมื่อพิจารณาพันธะของอะตอมคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ ภายในพันธะคู่จะประกอบด้วยพันธะซิกมา 1 คู่ พันธะพาย 1 คู่ ส่วนพันธะที่เหลือจะเป็นพันธะซิกมาทั้งหมดเนื่องจากเป็นพันธะเดี่ยว ดังรูปที่ 2.13



เอกสารนี้เป็นรูปที่ 2.13 การกระจายของอิเล็กตรอน และการเกิด sp^2 ออร์บิทัล ของคาร์บอนที่เป็นพันธะคู่ คำไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณาอะตอมของคาร์บอนที่ภายในวงของเบนซีน (Benzene: C_6H_6) อะตอมของคาร์บอนเป็นแบบ sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล มีพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยว ในแนวระนาบของวงเบนซีนจะมีระนาบของพันธะซิกมา ซึ่งเกิดจากการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคาร์บอน และอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน และภายในวงของเบนซีน ส่วนที่เป็น p_z ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพายที่เกิดจากพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน 3 คู่ ดังรูปที่ 2.14



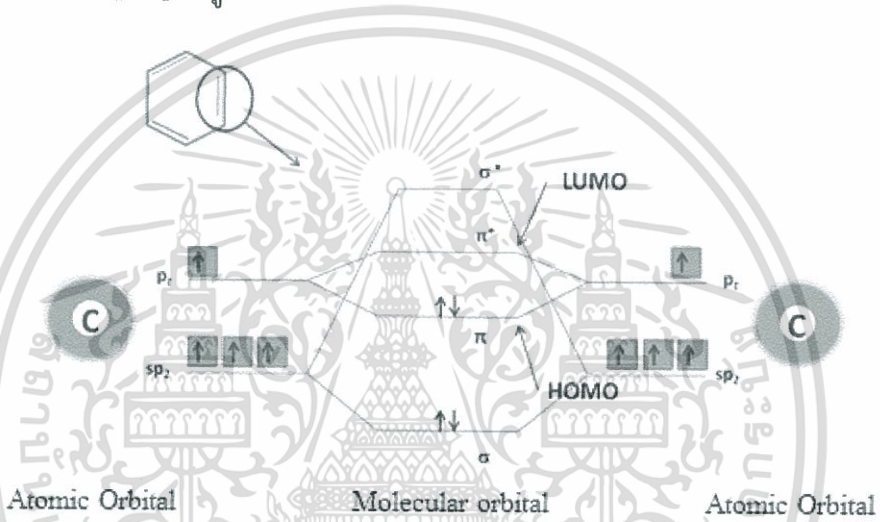
รูปที่ 2.14 พันธะซิกมาในวงของเบนซีน และพันธะพายในวงของเบนซีน

เมื่อพิจารณาถึงระดับพลังงานของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ในลักษณะของโมเลกุลออร์บิทัลแล้ว จะพบว่าลักษณะของการเกิดพันธะระหว่างพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนส่วนที่เป็น sp^2 จะเป็นพันธะซิกมาที่มีความเสถียร ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบสร้างมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับ ไฮบริดออร์บิทัล และระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านจะมีค่าสูงมาก เนื่องจากต้องใช้พลังงานที่มีค่ามากเพื่อที่จะทำลายพันธะซิกมา

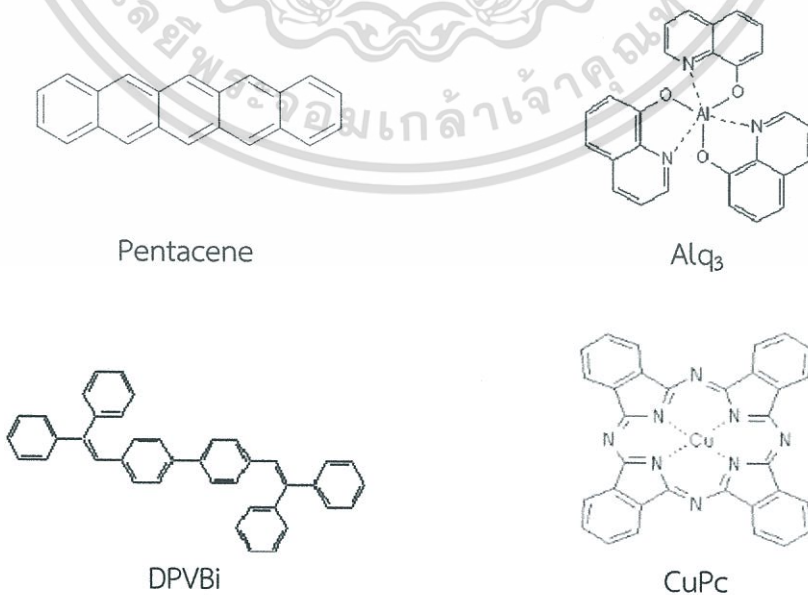
ส่วนที่เป็น p_z ออร์บิทัล จะเกิดเป็นพันธะพาย ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้าง มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ ออร์บิทัลอะตอม ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะจะมีค่าไม่มากนักเนื่องจากพันธะพาย เป็นพันธะที่เกิดจากการซ้อนทับด้านข้างของออร์บิทัล p ดังนั้น อิเล็กตรอนที่กระจายอยู่บริเวณนี้จะเป็นอิเล็กตรอนแบบไม่ประจำที่ (Delocalized electron) เนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนกระจายตัวอยู่นอกนิวเคลียส เมื่อมีพลังงานมากกระตุ้นทำให้ อิเล็กตรอนที่กระจายตัวอยู่สามารถเคลื่อนที่ไปตามพันธะพายได้ เสมือนเป็นการเคลื่อนประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular orbital theory) ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนใน p_z ออร์บิทัล ระดับพลังงานของออร์บิทัลโมเลกุลที่สร้างพันธะพาย (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[1-3] ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ระดับพลังงานพันธะของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมข้างเคียงภายในวงเบนซีน



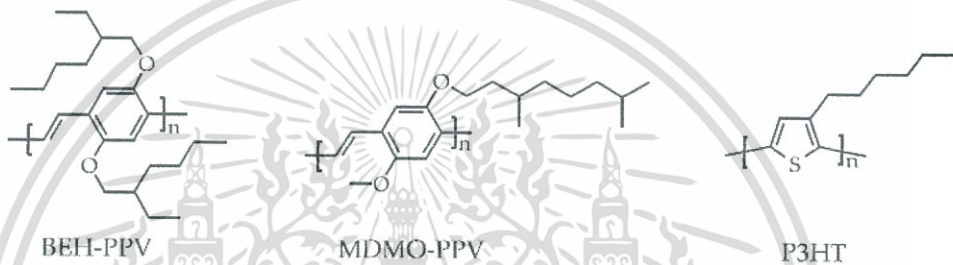
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 2.16 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบโมเลกุลขนาดเล็ก ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1 โมเลกุลขนาดเล็ก (small molecule)

โมเลกุลขนาดเล็กเป็นสารประกอบออร์แกนิกที่มีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยวเป็นโครงข่ายจับตัวกันเป็นโมเลกุลสารบางชนิดจะมีอะตอมของโลหะเจืออยู่ด้วย จับกันเป็นโครงข่ายที่จำกัด ดังรูปที่ 2.16

2.2.2 คอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer)

คอนจูเกตพอลิเมอร์ คือ สารที่มีหน่วยของมอนอเมอร์ (monomer) ซ้ำ ๆ กัน เรียงต่อกันไป โดยมีโครงสร้างพันธะเป็นแบบคู่สลับเดี่ยวเรียงต่อกันออกไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ (polymer) เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปตามสายโซ่ของพอลิเมอร์ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบคอนจูเกตพอลิเมอร์

2.3 ระดับพลังงานของโมเลกุล

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

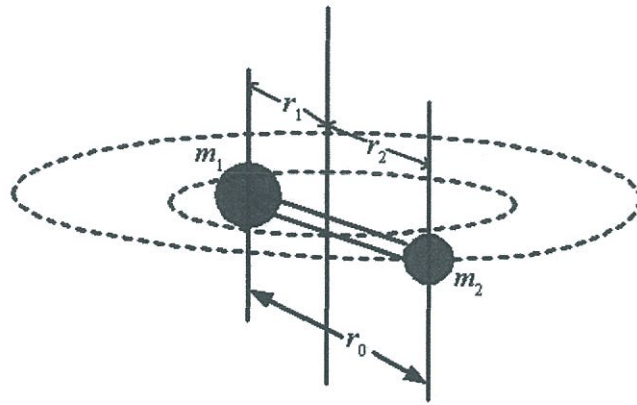
1. Electronic energy level เป็นผลจากการเกิดพันธะระหว่างอะตอม โดยมีพลังงานอยู่ในช่วงแสงที่ตามองเห็น
2. Vibrational energy level เป็นผลจากการสั่นของโมเลกุล มีพลังงานอยู่ในช่วงใกล้อินฟราเรด (Near infrared)
3. Rotational energy level เป็นผลจากการหมุนของโมเลกุลกับจุดศูนย์กลางมวล มีพลังงานอยู่ในย่านไมโครเวฟ

2.3.1 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการหมุน

พิจารณาแบบจำลองของโมเลกุลอะตอมคู่ ดังรูปที่ 2.18 ประกอบไปด้วยมวล m_1 และ มวล m_2 หมุนรอบจุดศูนย์กลางมวลของระบบ ในกลศาสตร์แผนเดิมค่าพลังงานในการหมุนจะมีค่าเป็น

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 แบบจำลองของการหมุนระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

เมื่อ I คือ โมเมนต์ความเฉื่อย และ ω คือ ความถี่เชิงมุม หากเขียนให้อยู่ในรูปของ โมเมนตัมเชิงมุมจะได้ว่า

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

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger's equation) สำหรับการหมุน นำไปสู่การทำให้เป็นควอนตัมของโมเมนตัมเชิงมุม ซึ่งค่าดังกล่าวถูกกำหนดโดย

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

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

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

พลังงานอันเนื่องมาจากการหมุนมีพลังงานน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอน พลังงานที่ได้จะอยู่ในรูปของโฟตอนในย่านไมโครเวฟ

2.3.2 ระดับพลังงานอันเนื่องมาจากการสั่น

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

$$\omega_0^2 = k / m \tag{2.8}$$

มีค่าพลังงานรวมเป็น

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{k}{2}x^2 \tag{2.9}$$

เมื่อโมเลกุลทั้งสองไม่มีการเคลื่อนที่

$$E = \frac{k}{2}x^2 \tag{2.10}$$

ผลเฉลยของสมการชโรดิงเงอร์ สำหรับการสั่นแบบซิมเปิลฮาร์โมนิก (Simple harmonic) จะได้พลังงานของการสั่นมีค่าเป็น

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

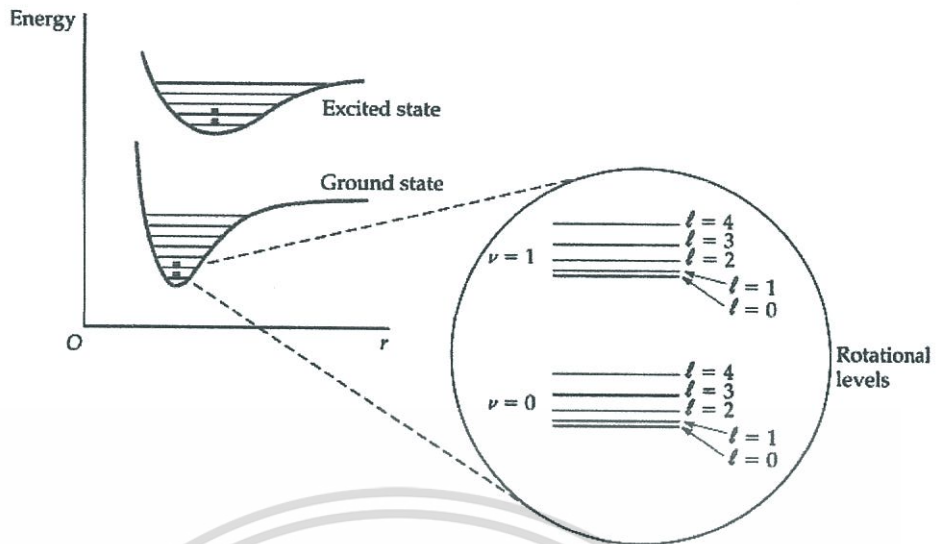
โดย ν คือเลขควอนตัมจากการสั่น

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



รูปที่ 2.19 แบบจำลองของการสั่นระหว่างอะตอมคู่หนึ่ง

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



รูปที่ 2.20 สถานะพลังงานของโมเลกุล (Molecular energy state) ทั้งสามระบบ

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

2.3.3 การทรานซิชั่นของสารอินทรีย์

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้เกิดการทรานซิชั่นของอิเล็กตรอน จากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น การทรานซิชั่นนั้นพิจารณาจากค่าของ m คือ Multiplicity ซึ่งแสดงถึง Orbital angular momentum โดยให้

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

โดย S คือ ผลรวมของ Spin quantum number ในโมเลกุล

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

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

$$= 1$$

การทรานซิชั่นของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะเดี่ยว (Singlet state) ที่สถานะพื้นจะเอกสารนี้เช่นเดียวกับ S_0 ถ้าเป็น S_1, S_2 จะหมายถึง สถานะเดี่ยวที่สภาวะกระตุ้นที่ 1 และ 2 ตามลำดับด้านการคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

$$= 3$$

การทรานซิชั่นของโมเลกุลจึงมีลักษณะเป็นสถานะสาม (Triplet state) และสถานะสามที่มีพลังงานต่ำสุดคือ T_1 เนื่องจากโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่จะไม่มีสถานะสามที่สถานะพื้น

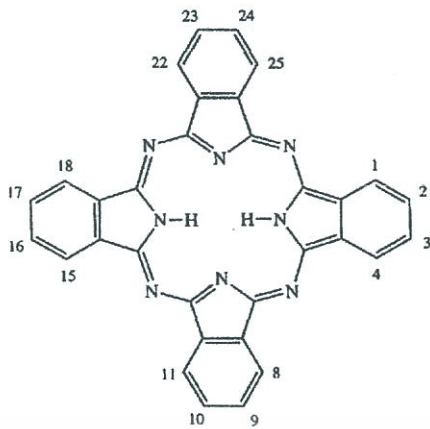
2.3.4 หลักการของแฟรงค์ คอนดอน

แฟรงค์ คอนดอน (Franck Condon) ได้เสนอหลักการไว้ว่า “ทรานซิชั่นของอิเล็กตรอนในโมเลกุลจะเกิดเร็วกว่าการเคลื่อนที่แบบสั่นของนิวเคลียสมาก จนกระทั่งโมเลกุลไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสในขณะที่เกิดการทรานซิชั่น”

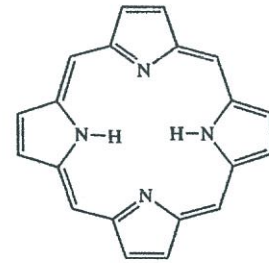
ดังนั้นการแสดงการเกิดทรานซิชั่น จะสามารถเขียนแทนได้ด้วยเส้นตรงในแนวตั้งที่ต่อระหว่างระดับพลังงานเริ่มต้นกับสุดท้าย ตรงระยะห่างระหว่างนิวเคลียสค่าหนึ่ง โดยการทรานซิชั่นของอิเล็กตรอนจะเกิดได้ดีที่ระยะพันธะที่ระดับ Vibrational energy level ; $v = 0$ เนื่องจากมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากที่สุดและถูกกระตุ้นขึ้นไปยังระดับ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

2.4 สารกึ่งตัวนำอินทรีย์กลุ่มเมทัล-พทาโลไซยาไนน์

สารในตระกูลกลุ่ม Phthalocyanines (Pc) เป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ [21] ซึ่งมีโครงสร้างของสารที่จะประกอบด้วยวงรอบของสารอินทรีย์ขนาดใหญ่ (Macrocyclic) ที่เกิดจาก Iminoisoindoline unit จำนวน 4 อัน ดังรูปที่ 2.21 (ก) โดยที่แกนกลางของวงรอบดังกล่าว อาจจะเป็นอะตอมของโลหะ ซึ่งโครงสร้างของสาร Pc นี้จะคล้ายกับสาร Porphyrin ring ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ดังรูปที่ 2.21 (ข) ซึ่งจะมีความแตกต่างกันที่ วงของ Benzo และการจับกันของไนโตรเจน อาจทำให้เกิดการออกซิเดชัน (Oxidation) หรือ รีดักชัน (Reduction) กับอะตอมของโลหะ เช่น Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} เป็นต้น หรืออาจจะจับกับอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอม อาจเรียกรวมสาร Pc ได้เป็น 2 แบบหลัก คือแบบที่ตรงแกนกลางของวงรอบมีอะตอมของโลหะเข้ามาจับอยู่ ซึ่งเราเรียกว่า Metal Phthalocyanine (MPC) และแบบที่ตรงแกนกลางถูกจับด้วยอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 2 อะตอม หรือ Hydrogen Free Phthalocyanine (H_2Pc) สำหรับ Metal Phthalocyanine จะสามารถมีอะตอมของโลหะหลายชนิดเข้ามาจับได้ดังตารางที่ 2.1



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.21 โครงสร้างพันธะของ (ก) Phthalocyanine (ข) Porphyrin

ตารางที่ 2.1 การจับตัวของ Phthalocyanine กับ โลหะชนิดต่าง ๆ

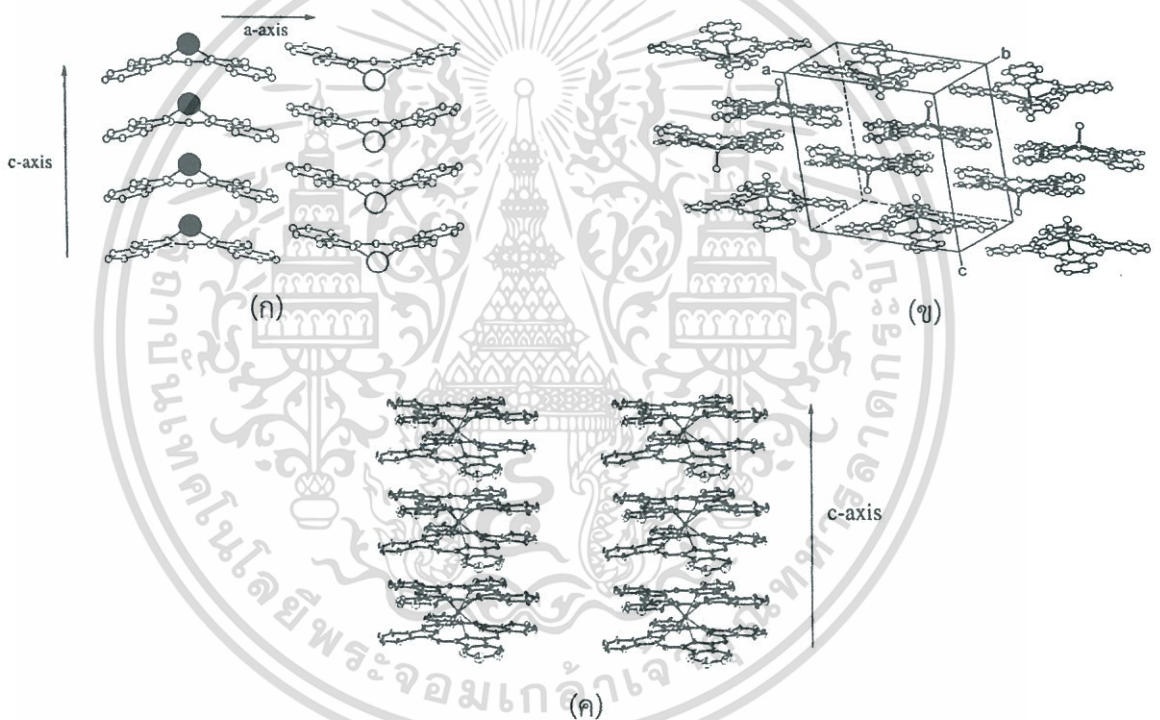
Atomic Number	Element(symbol)	Metal Oxidation State	Abbreviation
1	Hydrogen(H)	1+	H ₂ Pc
3	Lithium(Li)	1+	Li ₂ Pc
4	Beryllium(Be)	2+	BePc
5	Boron(B)	3+	B-sub-Pc
11	Sodium(Na)	1+	Na ₂ Pc
12	Magnesium(Mg)	2+	MgPc
13	Aluminium(Al)	3+	AlPc
14	Silicon(Si)	4+	SiPc
15	Phosphorus(P)	3+	PPc
19	Potassium(K)	1+	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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.1 สมบัติของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

2.4.1.1 สมบัติความเป็นผลึกของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

สำหรับการนำสารกึ่งตัวนำไปใช้งานต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นการนำไปใช้งานทางแสงหรือทางไฟฟ้า ปกติแล้วจะต้องทำให้อยู่ในรูปของผลึกเสียก่อน ซึ่งสารในตระกูล Pc ก็เช่นเดียวกัน ปกติแล้วในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Inorganic semiconductor) เช่น ผลึกเดี่ยวซิลิกอน (single-crystal silicon) จะยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent bonding) แต่สำหรับแรงในสารอินทรีย์ จะเป็นแรงที่เกิดจาก Van der Waals และ $\pi-\pi^*$ interaction ซึ่งจะมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่ำ จากเหตุผลดังกล่าว ในสารประกอบอินทรีย์ประเภทเดียวกัน จึงอาจจะมีการจัดรูปของสถานะทางผลึก (Crystalline state) ที่ต่างกัน สำหรับสารในตระกูล Pc จะสามารถแบ่งโครงสร้างทางผลึกออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ Planar MPcs , Non-planar MPcs และ Lanthanide sandwich complexes (MPc₂)



รูปที่ 2.22 โครงสร้างของ (ก) Planar MPcs (ข) Non-planar MPcs และ (ค) Lanthanide sandwich complexes (MPc₂)

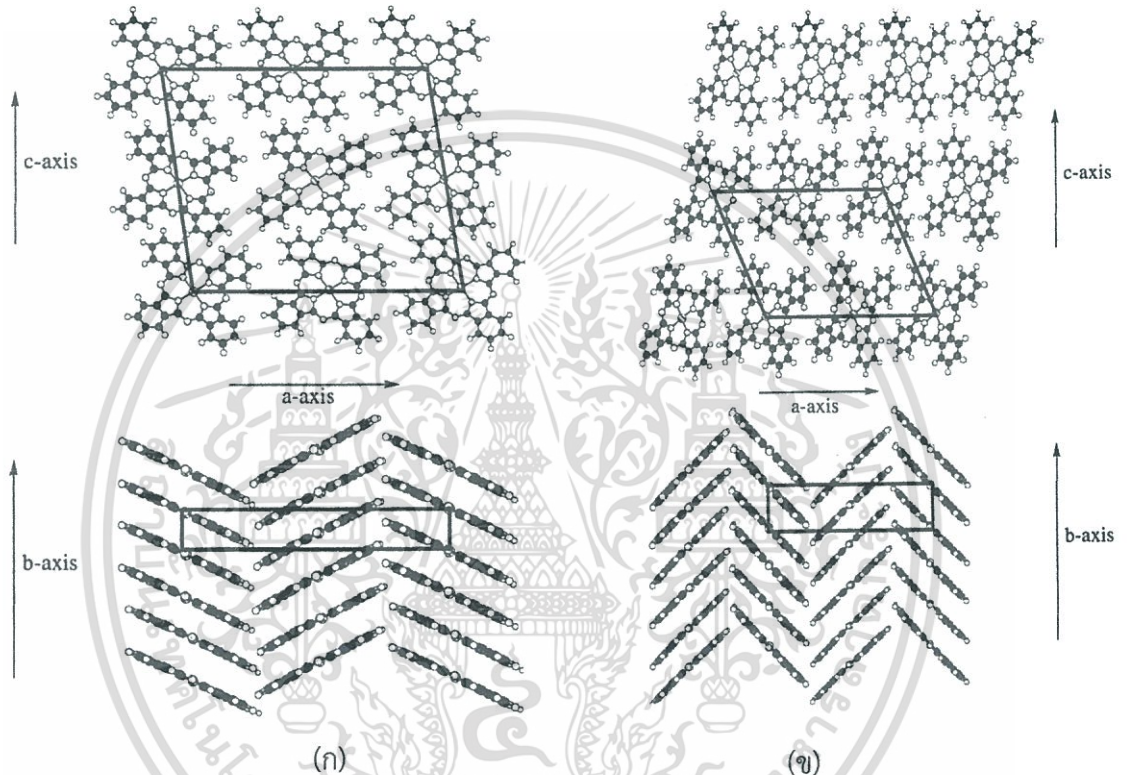
สำหรับสาร MPcs เช่น CuPc, FePc, NiPc, ZnPc จะมีโครงสร้างที่จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs ซึ่งจากการรายงานพบว่าจะมีโครงสร้างผลึก (Polymorphism) ที่แตกต่างกันจำนวน 9 รูปแบบ แต่มีเพียง 2 โครงสร้างที่ได้ศึกษาถึงรูปแบบของโครงสร้างผลึก และ Atomic coordinate คือแบบ α - phase กับแบบ β - phase

สำหรับโครงสร้างแบบ α - phase จะมีผลึกที่มีลักษณะแบบโมโนคลินิก (monoclinic) มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 4 โมเลกุล ในโครงสร้างมีขนาดของแกน $a = 25.9 \text{ \AA}$, $b = 3.8 \text{ \AA}$ และ $c = 23.9 \text{ \AA}$ มีมุม $\beta = 92^\circ$ โครงสร้างแบบ β - phase จะมีผลึกที่มีลักษณะ

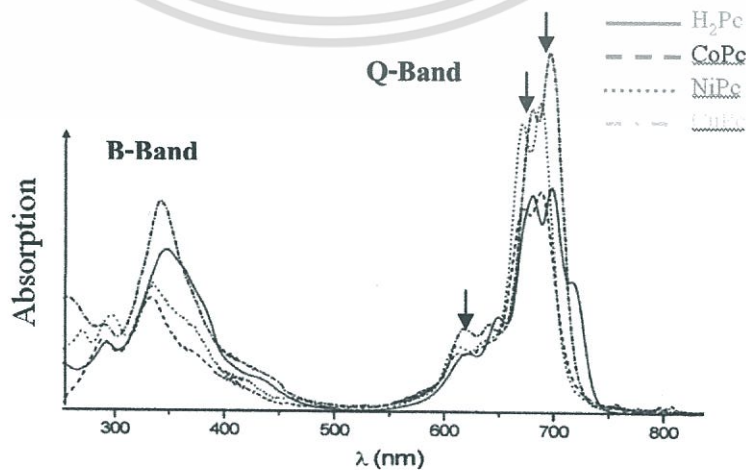
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้ซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบโมโนคลินิก มีจำนวนของโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยของยูนิตเซลล์คือ 2 โมเลกุล ในโครงสร้างมีขนาดของแกน $a = 19.4 \text{ \AA}$, $b = 4.8 \text{ \AA}$ และ $c = 14.6 \text{ \AA}$ มุม $\beta = 120^\circ$

โครงสร้างแบบ β -phase จะมีความเสถียรต่อความร้อนและทางเคมีมากกว่าโครงสร้างแบบ α -phase สำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก metastable α -phase ทำได้โดยการให้ความร้อนแก่ α -phase ที่มากกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยอาจจะเป็นการให้ความร้อนในขณะที่ทำการเตรียมฟิล์มบางหรืออาจจะเป็นการแอนนัล (Anneal) แก่ฟิล์มบางโครงสร้าง α -phase ก็จะทำให้ฟิล์มบางกลายเป็นโครงสร้างแบบ β -phase



รูปที่ 2.23 โครงสร้างของ Pc แบบ (ก) α -phase (ข) β -phase



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 2.24 การดูดกลืนแสงของสารตระกูล Pc นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.1.2 สมบัติทางแสงของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

โดยทั่วไปแล้วสารในกลุ่ม MPC จะมีการดูดกลืนแสงในช่วงสีน้ำเงินหรือสีเขียวแดง ซึ่งจากสมบัตินี้จะถูกนำไปใช้ในทางด้าน pigment และ dye นอกจากนี้สารในกลุ่มนี้ยังมีสมบัติเป็น Nonlinear optical properties อีกด้วย ซึ่งได้จากรายงานการวิจัยของ Nalwa และ shirk [22-23]

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

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

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

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

2.4.1.3 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนน์

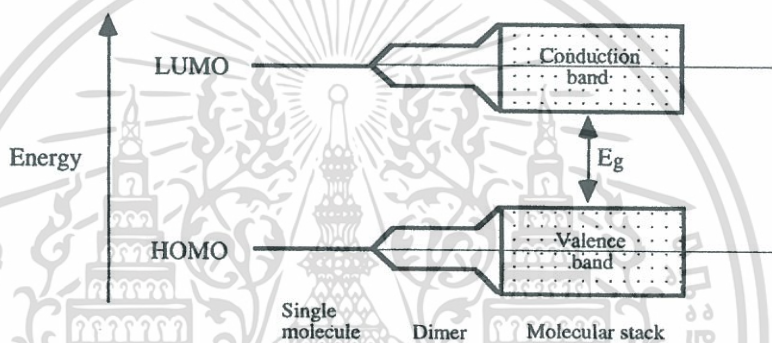
สมบัติทางไฟฟ้าของสารในกลุ่ม MPC จะพิจารณาจากปรากฏการณ์การนำไฟฟ้าของสารกลุ่ม Pc ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวได้ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรกโดย Eley (1948) และ Vartanian (1948) พิจารณาสภาพทางไฟฟ้าของสาร Intrinsic Pc การนำไฟฟ้า (Electronic conductivity) ของสารจะแสดงถึงการเคลื่อนที่ของประจุที่เคลื่อนผ่านหน้าตัดในหนึ่งหน่วยเวลาต่อการให้สนามไฟฟ้าภายนอก

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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



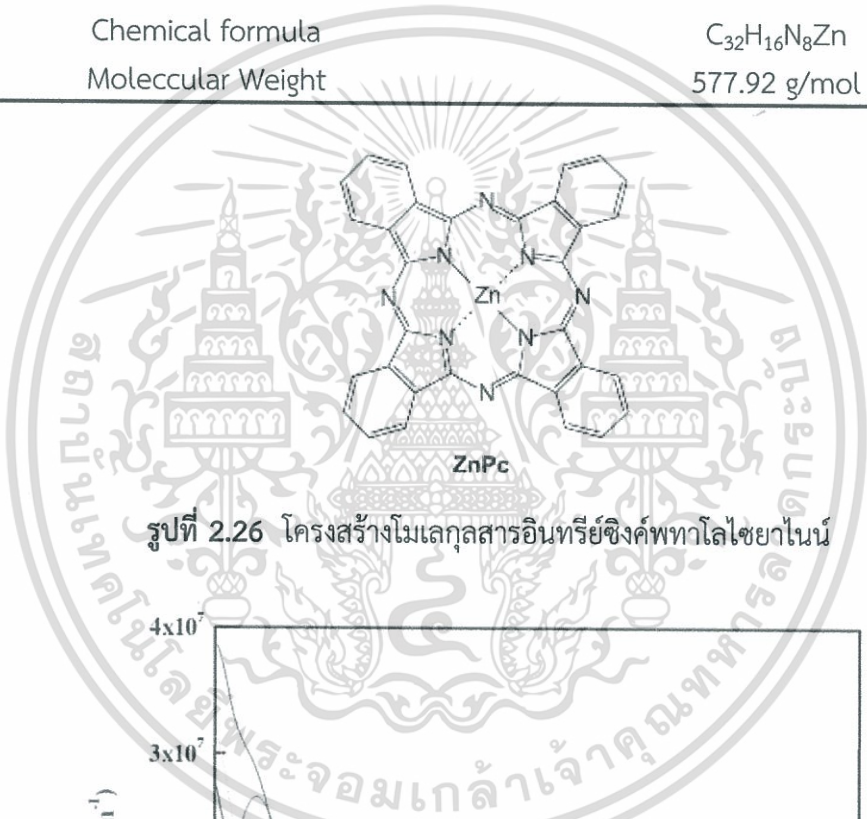
รูปที่ 2.25 โครงสร้างแถบพลังงานของสารอินทรีย์ที่มีลักษณะเป็น โมเลกุลเดี่ยว โมเลกุลที่อยู่ใกล้กัน สองโมเลกุล และ โมเลกุลที่ซ้อนทับกัน

2.4.2 สมบัติของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์

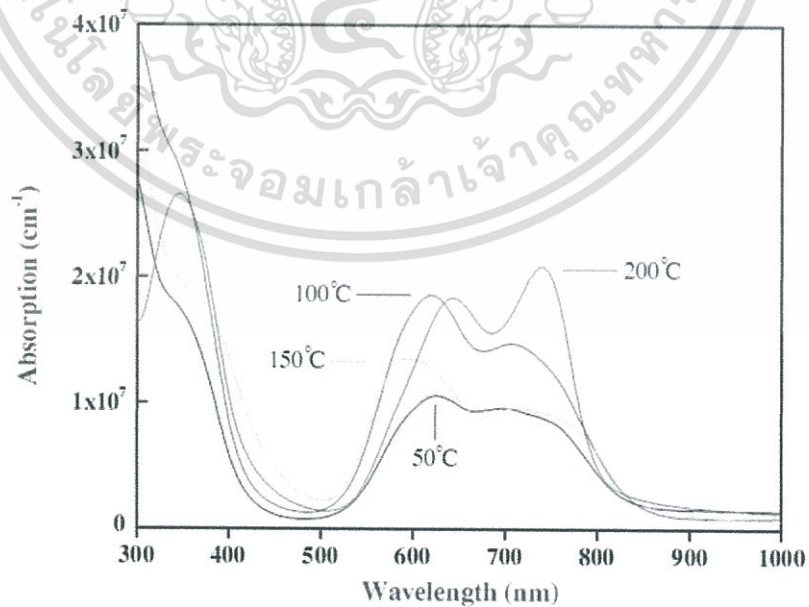
สารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์เป็นสารที่มีความสำคัญสารหนึ่งในจำพวกสารอินทรีย์ จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs และมีอะตอมของซิงค์เป็นธาตุโลหะในโครงสร้างโมเลกุล โดยสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์เป็นที่รู้จักกันมานานในฐานะสีย้อมที่ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอปัจจุบันสารชนิดนี้ได้กลายมาเป็นวัสดุที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น โฟโตโวลตาอิก, เซลล์แสงอาทิตย์, ตัวเก็บข้อมูลทางแสง, เซนเซอร์ทางเคมี, แก๊สเซนเซอร์ เป็นต้น และข้อดีของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ คือ มีการเตรียมเป็นฟิล์มบางได้ง่าย โดยมีลักษณะเป็นสีน้ำเงิน มวลโมเลกุลมีค่าเท่ากับ 577.92 กรัมต่อโมล มีสูตรโครงสร้างทางเคมี $C_{32}H_{16}N_8Zn$ (มีโลหะสังกะสีตรงกลาง) ดังแสดงในรูปที่ 2.26 จาก [24] ดูดกลืนพลังงานแสงได้มากที่สุดที่ความยาวคลื่น 674 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.27 จาก [25] และตารางที่ 2.2 จาก [26] แสดงสมบัติทางกายภาพของ ZnPc

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์

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



รูปที่ 2.26 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์

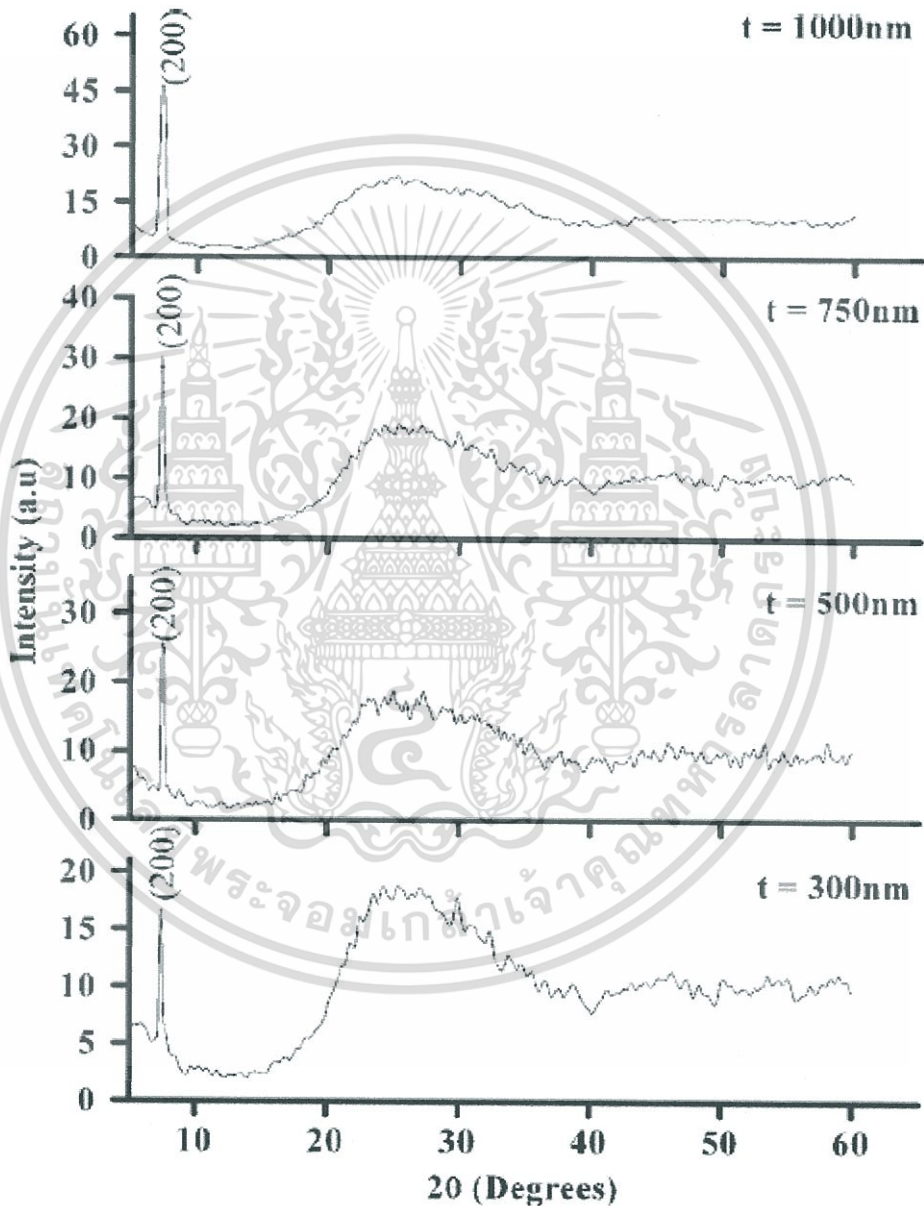


รูปที่ 2.27 แสดงช่วงการดูดกลืนพลังงานของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่ความหนา 300 nm โดยให้อุณหภูมิค่าต่าง ๆ แก่ฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

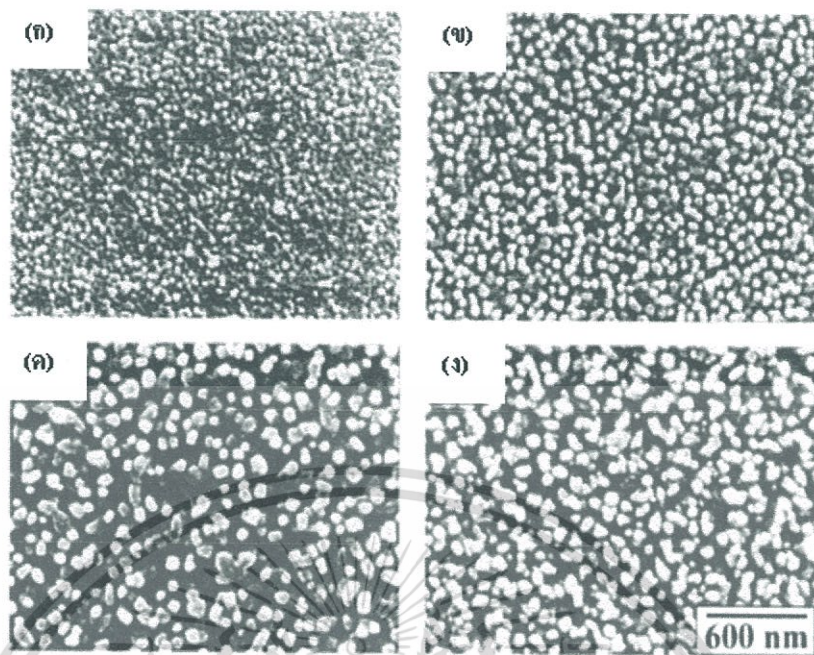
2.4.2.1 สมบัติทางโครงสร้างของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์

จากรายงานวิจัยต่าง ๆ เกี่ยวกับการปลูกฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ พบว่ามีโครงสร้างที่สำคัญอยู่ 2 โครงสร้าง คือแบบ α - phase กับ แบบ β - phase ซึ่ง S. Senthilarasu [26] และคณะได้ทำการวิจัยในเรื่องของการเตรียมฟิล์มบางโครงสร้างนาโนของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ ซึ่งทำการเตรียมฟิล์มสารอินทรีย์โดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนโดยฟิล์มบางที่ได้มีความหนา ตั้งแต่ 300, 500, 750 และ 1,000 นาโนเมตร



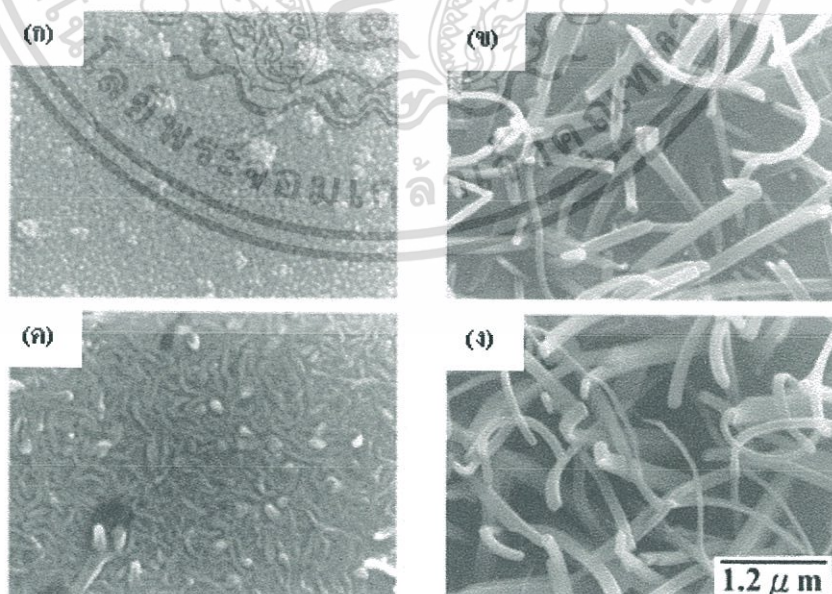
รูปที่ 2.28 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ที่ความหนาต่าง ๆ กัน ซึ่งเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิห้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.29 แสดงผลของความหนาที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม

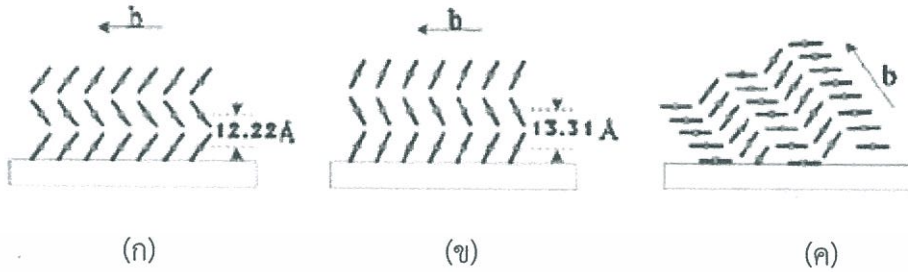
คณะวิจัยของ S.M.Bayliss [27] ได้ทำการวิจัยในเรื่องของอนุภาคที่มีผลต่อความเป็นผลึกของฟิล์มบาง พบว่าเมื่อมีการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับ (T_s) ภาพถ่ายพื้นผิวมีลักษณะเป็นแท่ง (rod) หรือหนวดแมว (whisker) ดังแสดงตามรูปที่ 2.30



รูปที่ 2.30 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อโครงสร้างและภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบาง ZnPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

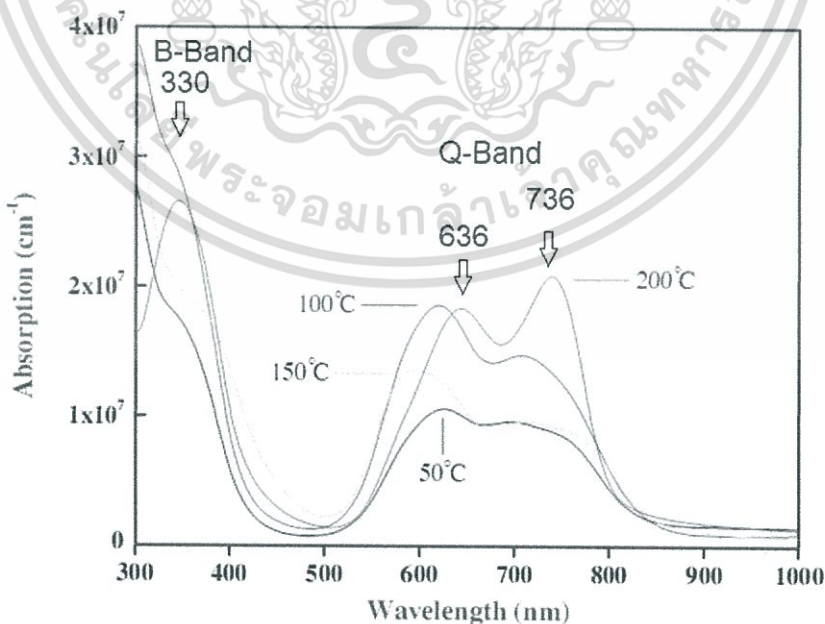
ซึ่งอธิบายได้โดยการที่ระนาบโมเลกุลสารอินทรีย์มีการจัดเรียงตัวที่ทำให้ระนาบในแกน b ของผลึกมีทิศทางไปในแนวที่จะตั้งฉากกับพื้นผิวของฐานรองรับดังแสดงแบบจำลองในรูปที่ 2.31 จาก[26]



รูปที่ 2.31 การจัดแบบของโมเลกุลสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์บนฐานรองรับเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ (ก) T_s = อุณหภูมิห้อง (ข) T_s เพิ่มจาก 373K เป็น 473K อย่างช้า ๆ (ค) T_s = 473K

2.4.2.2 สมบัติทางแสงของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์

คณะผู้วิจัย S. Senthilarasu [26] ได้วัดสเปกตรัมการดูดกลืนของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่ความหนาฟิล์ม 300 นาโนเมตร โดยเพิ่มอุณหภูมิให้ฐานรองรับ แสดงดังรูปที่ 2.32 ช่วงของการดูดกลืนสองช่วงคือในช่วง Q Band และ B Band และสามารถสรุปถึงยอดการดูดกลืนที่มีค่าสูงสุดเท่ากับ 690 นาโนเมตร และ 330 นาโนเมตร ตามลำดับ และยังพบว่าในขณะที่ฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์มีโครงสร้างแบบ α - phase จะได้รับการดูดกลืนสูงสุดอยู่ที่ 620 นาโนเมตร และ 696 นาโนเมตร เมื่อฐานรองรับมีอุณหภูมิสูงขึ้น โครงสร้างฟิล์มจะเปลี่ยนเป็น β - phase จะได้รับการดูดกลืนสูงสุดเป็น 636 นาโนเมตรและ 736 นาโนเมตร



รูปที่ 2.32 สเปกตรัมการดูดกลืนของสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ความหนา 300 nm ขณะให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับด้วยค่าต่าง ๆ กัน

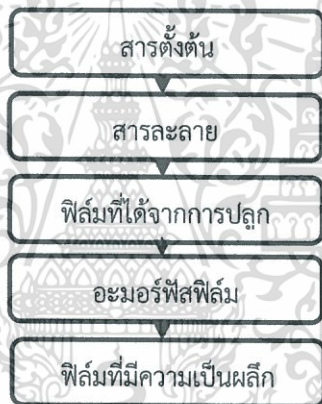
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาโนน

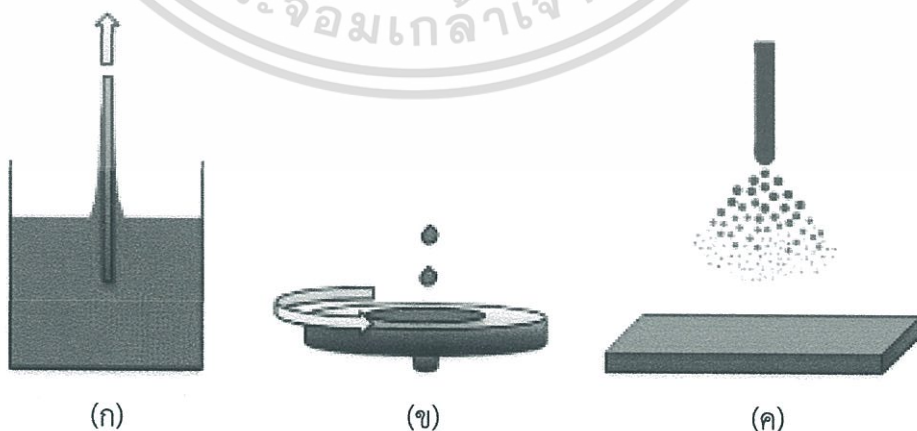
ในการเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาโนนสามารถเตรียมได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น การเคลือบไอสารอินทรีย์ (Organic vapor-phase deposition, OVPD), การระเหยสารโดยวิธีไฟฟ้า (Electrochemical deposition, ED), การระเหยสารด้วยวิธีสารละลายเคมี (Chemical solution deposition), การระเหยสารอินทรีย์ด้วยเลเซอร์ (Pulse laser Deposition, PLD) และการระเหยสารด้วยความร้อน (Thermal evaporation) เป็นต้น โดยจากรายงานนี้จะกล่าวถึงบางวิธีการสำหรับการปลูกสารซิงค์พทาโลไฮยาโนน

2.5.1 การเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี

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



รูปที่ 2.33 กระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลาย



รูปที่ 2.34 วิธีการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี (ก) วิธีจุ่ม (ข) วิธีสปิน และ (ค) วิธีสเปรย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.1.1 วิธีจุ่ม (dip coating)

ความหนาของฟิล์มที่ได้ขึ้นอยู่กับความหนืด (viscosity, η), ความหนาแน่น (ρ) ของสารละลาย และความเร็วในการจุ่ม (withdrawal speed, U) ดังแสดงในรูปที่ 2.34 (ก)

$$t = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.17)$$

โดย γ คือ แรงตึงผิว และ g คือ ความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วง

2.5.1.2 วิธีสปิน (spin coating)

วิธีสปินเป็นวิธีหนึ่งที่ย่างและรวดเร็วในการเตรียมฟิล์มบางโดยได้จากการเตรียมโดยวัสดุตั้งต้นเป็นวัสดุที่อยู่ในรูปของสารละลาย โดยจะทำการหยดสารละลายลงบนแท่นดังแสดงในรูปที่ 2.34 (ข) ที่วางแผ่นฐานรองรับ โดยจะทำการควบคุมความเร็วรอบในการหมุนแท่นดังกล่าว (ประมาณ 2,000-4,000 รอบต่อนาที) เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอ (uniformity) ความหนาของฟิล์มขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการปรับความเร็วรอบในการหมุนของแท่นวางแผ่นฐานรองรับ, จำนวนหยดของสารตั้งต้น และเวลาในการสปิน โดยความหนามีค่าแปรผกผันกับความเร็วในการหมุนของแท่นวาง

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

(2.18)

2.5.1.3 วิธีพ่น (spray coating)

วิธีพ่นเป็นวิธีหนึ่งในกระบวนการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมีซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.34 (ค) โดยสารตั้งต้นถูกทำให้อยู่ในรูปของสารละลาย โดยใช้หลักการพ่นลงไปบนฐานรองรับซึ่งอาจมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง หยดของสารละลายเกิดการแตกตัวเป็นละอองฝอยเดินทางไปยังฐานรองรับ สารละลายที่เดินทางไปยังฐานรองรับจะเกิดกระบวนการ Pyrolytic decomposition ซึ่งเป็นกระบวนการที่ดูดความร้อนจากฐานรองรับวิธีการพ่นนี้เองอาจจำแนกอีกได้เป็น การพ่นด้วยความร้อน (thermal spray) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้แก๊สร้อนพ่นขึ้นรูปด้วยความเร็วสูงลงบนผิวของฐานรองรับ โดยฟิล์มที่ได้จะเป็นฟิล์มที่มีความหนา

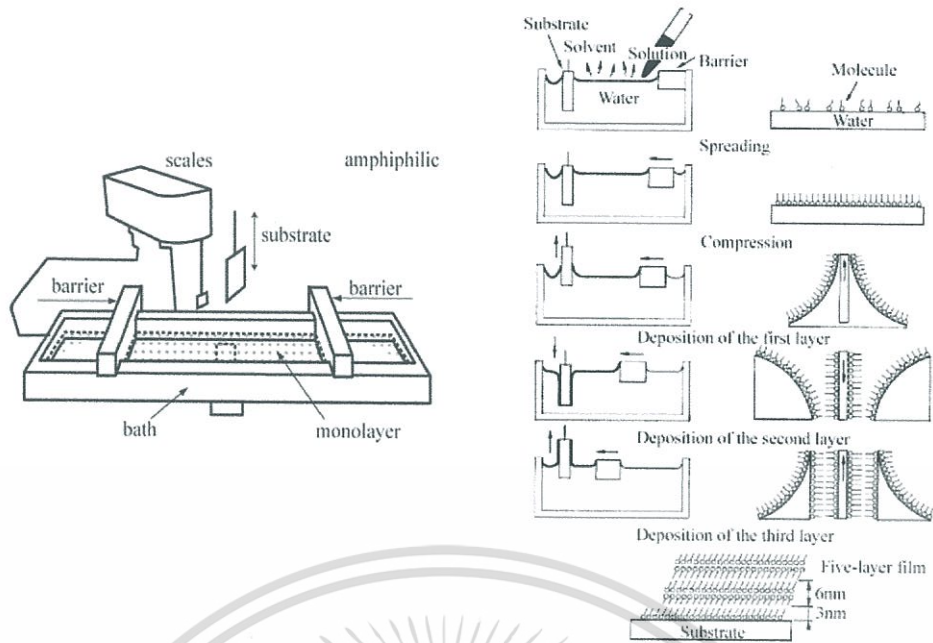
จากกระบวนการดังกล่าวสามารถสรุปได้ถึงข้อดี และขีดจำกัดในแต่ละกระบวนการดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 เทคนิคการเตรียมฟิล์มโดยสารละลายเคมี

เทคนิคการเตรียม	ความหนา	ข้อได้เปรียบ	ขีดจำกัด	การประยุกต์ใช้งาน
วิธีสปิน	10 nm – 5 μ m	ความสม่ำเสมอของฟิล์ม, ความสามารถในการทำซ้ำ, ควบคุมความหนาได้ดีมาก, ต้นทุนต่ำ	ฐานรองต้องมี ความเรียบสูง, มีการสูญเสียของวัสดุตั้งต้นสูง	โฟโตริซิส, 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

2.5.2 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการ Langmuir-Blodgett (LB)

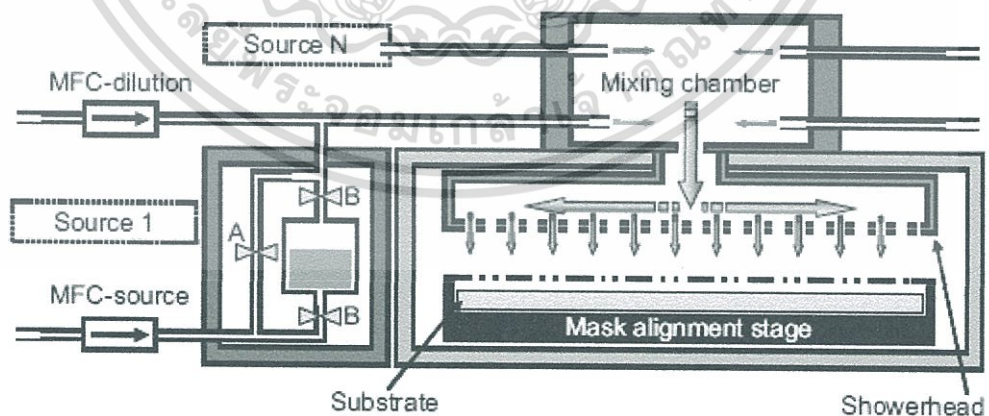
วิธีการเตรียมฟิล์มบางนอกเหนือจากนี้ ได้นำเสนอการเตรียมฟิล์มบางจากสารอินทรีย์เพนทาซีนโดยวิธีการ Langmuir-Blodgett [28,29] เป็นเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางที่เหมาะสมกับสารอินทรีย์อย่างยิ่ง ซึ่งสามารถเตรียมฟิล์มได้เป็นระดับ monolayer โดยระบบการเตรียมฟิล์มจะประกอบไปด้วย ฐานรองที่ไม่ละลายเพื่อให้โมเลกุลสารอินทรีย์ยึดติด น้ำบริสุทธิ์และภาชนะบรรจุ วิธีการเตรียมฟิล์มคือทำการหยดสารละลายลงบนผิวน้ำ โมเลกุลสารอินทรีย์จะอยู่บนผิวน้ำ จากนั้นเลื่อนฐานรองขึ้น ในขั้นตอนนี้โมเลกุลที่อยู่บนผิวน้ำจะเกาะบนฐานรองและเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบหนึ่งชั้น (monomolecular) เมื่อเคลื่อนฐานรองลงในน้ำอีกครั้งจะทำให้โมเลกุลยึดจับกันอีกหนึ่งชั้น ทำซ้ำเพื่อให้ได้ฟิล์มในความหนาที่ต้องการ ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.35



รูปที่ 2.35 การเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์ และอุปกรณ์โดยวิธี Langmuir-Blodgett

2.5.3 การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์

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



รูปที่ 2.36 ระบบเตรียมฟิล์มบางสารอินทรีย์โดยเทคนิคการระเหยไอสารอินทรีย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.4 การเตรียมฟิล์มโดยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน

เป็นระบบที่อาศัยหลักการการระเหยสารด้วยความร้อน (thermal evaporate) แต่ระบบที่ใช้ในการระเหยสารอินทรีย์ดังกล่าวเป็นระบบที่ใช้แหล่งให้ความร้อนในการระเหยสารที่มีลักษณะเฉพาะสำหรับการระเหยสารอินทรีย์ โดยเป็นหัวระเหยสารอินทรีย์โดยเฉพาะ (Knudsen vessel source) โดยที่พบทั่วไปได้จากการเตรียมฟิล์มจากวัสดุที่อยู่ในรูปผง (powder) ของสารซิงค์ททาโลไซยาไนน์

2.5.4.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของการระเหยสาร

วิธีการระเหยสารโดยการทำให้เป็นไอ เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางที่เก่าแก่ที่สุดวิธีหนึ่ง โดยได้ถูกนำเสนอโดย Faraday [30] ในปี ค.ศ. 1857 , Nahrwold [31] ในปี ค.ศ. 1887 และ Kundt [32] ในปี ค.ศ.1888 ซึ่งในการพิจารณากระบวนการระเหยสาร สารจะเริ่มจากการพิจารณาสมการของ Clausius-Clapeyron เพื่อทำการคำนวณหาสถานะสมดุลของความดันไอของสาร และเรายังต้องพิจารณาอันตรกิริยาทางเทอร์โมไดนามิกส์ระหว่างเข้าหลอมกับสารตั้งต้น ซึ่งจากการพิจารณาข้างต้นจะทำให้เราทราบสมดุลของสถานะไอของสารและอัตราส่วนการผสมของการเกิดเป็นฟิล์มบาง (Formation of stoichiometric film) นอกจากนี้อันตรกิริยาทางเคมีระหว่างสารที่สถานะก๊าซกับพื้นผิวของวัสดุก็จะมีส่วนสำคัญในการพิจารณาผลการระเหยของฟิล์มบาง

2.5.4.1.1 เงื่อนไขสมดุลของการเปลี่ยนเฟสในระบบที่มีองค์ประกอบเดียว

การเปลี่ยนเฟสคือการที่เกิดเป็นฟิล์มบางบนพื้นผิวของฐานรองรับที่เป็นของแข็ง[33] โดยระบบที่มีองค์ประกอบเดียวคือระบบที่มีเฟสสองเฟส คือ α และ β อยู่ในสถานะที่ระบบอยู่ในสถานะสมดุล ซึ่งจะมีอุณหภูมิของระบบที่ค่าอุณหภูมิค่าหนึ่ง ที่ให้ค่าความดันเป็นไปตามกฎเฟสของกิปป์ส์ (Gibbs phase rule) ซึ่งในเงื่อนไขดังกล่าวสารที่อยู่ในสถานะเฟส α คือสารที่อยู่ในสถานะของแข็งหรือของเหลวและในสถานะเฟส β คือสารที่อยู่ในสถานะไอ ซึ่งในระบบจะอยู่สถานะสมดุลคือจะไม่มีผลความต่างระหว่างอุณหภูมิภายในระบบ และค่าความดันภายในระบบจะมีค่าไม่แตกต่างกัน เราจะสมมติให้อะตอมของสาร สามารถเปลี่ยนเฟสจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งได้ ซึ่งเราจะพิจารณาเงื่อนไขของสถานะสมดุลของกระบวนการดังกล่าวได้เป็นขั้นตอนต่อไปนี้

พลังงานอิสระทั้งหมดของกิปป์ส์ (Total Gibbs free energy) หรือ G ของระบบคือ

$$G = n^\alpha G^\alpha + n^\beta G^\beta \quad (2.19)$$

เมื่อ G^α และ G^β คือพลังงานอิสระของกิปป์ส์ต่อโมล (Gibbs free energy per mole) ของเฟส α และ β ตามลำดับ สำหรับ n^α และ n^β คือ จำนวนโมลของเฟส α และ β เนื่องจากเรากำหนดให้ระบบที่พิจารณาว่าเป็นระบบปิด ทำให้ผลรวมจำนวนโมลดังกล่าว มีค่าคงที่

$$n^\alpha + n^\beta = \text{constant} \quad (2.20)$$

และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ซึ่งจากสมการ 2.21 จะแสดงว่าผลของการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของอะตอมในระบบดังกล่าว จะทำให้ผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเป็นศูนย์เสมอ ดังนั้นจะไม่มี การเพิ่มขึ้นหรือลดลงของจำนวนโมลในระบบ ซึ่งผลทั้งหมดของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปป์ส์ (G) จะเท่ากับการเปลี่ยนแปลงจากจำนวนเล็ก ๆ ของเฟส α และ β ที่ค่าอุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะหาได้จากการหาอนุพันธ์ของสมการ 2.19

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

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

$$0 = n^\alpha dG^\alpha + n^\beta dG^\beta \quad (2.23)$$

ดังนั้นโดยใช้สมการที่ 2.23 จะเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$dG = dn^\alpha G^\alpha + dn^\beta G^\beta = (G^\alpha - G^\beta) dn^\alpha \quad (2.24)$$

ดังนั้นจะพบว่าพลังงานอิสระของกิปป์ส์จะมีค่าคงที่ภายใต้เงื่อนไขสมดุล ทำให้ได้ว่า

$$dG = 0 \quad (2.25)$$

และ

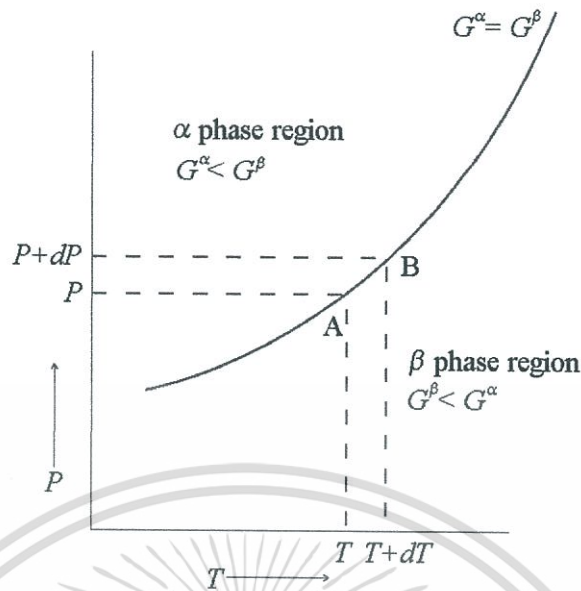
$$G^\alpha = G^\beta \quad (2.26)$$

ภายใต้เงื่อนไขสมดุล เมื่อเฟสทั้งสองอยู่ในสภาวะสมดุล ค่าอุณหภูมิจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงที่ค่าความดันค่าหนึ่ง โดยค่าอุณหภูมิของระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้เมื่อเฟสใดเฟสหนึ่งในระบบหายไปอย่างสมบูรณ์ (The phase completely disappears)

2.5.4.1.2 สมการของ Clausius-Clapeyron

ในระบบที่มีองศาอิสระที่ประกอบด้วยเฟสสอง จะมีค่า Degree of freedom เป็นหนึ่ง ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Gibbs phase ดังนั้นการที่ทำให้ระบบอยู่สภาวะสมดุล จะต้องทำให้ค่าความดันและอุณหภูมิอยู่ที่ค่าที่เหมาะสม ซึ่งสมการของ Clausius-Clapeyron จะใช้สำหรับการหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง โดยยังทำให้ระบบยังอยู่ในสภาวะสมดุลแบบสองเฟสในระบบที่มีองศาอิสระที่ประกอบด้วย [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.37 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของสถานะสมดุลของระบบแบบองค์ประกอบเดียวที่ประกอบด้วยเฟสสองเฟส

ดังนั้นพลังงานอิสระของ Gibbs ของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ซึ่งเราสามารถเขียนเงื่อนไขสมดุลได้ในรูปสมการคือ

$$G^\alpha(T, P) = G^\beta(T, P) \quad (2.27)$$

ถ้าเราเขียนกราฟระหว่าง อุณหภูมิและความดันดังรูปที่ 2.37 จะได้ว่าสำหรับบริเวณที่เหนือกว่าเส้น $G^\alpha(T, P) < G^\beta(T, P)$ เฟส α จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบริเวณที่ต่ำกว่าเส้นดังกล่าว เฟส β จะมีสถานะเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับบนเส้นกราฟนั้นจะเป็นจุดที่เฟสทั้งสองคือ α และ β จะเป็นเส้นที่แสดงว่าเฟสทั้งสองอยู่ในสภาวะสมดุลและมีค่าพลังงานอิสระของ Gibbs เท่ากัน ซึ่งจากรูปที่ 2.37 เราจะเรียก α ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำและเรียก β ว่าเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง

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

$$G^\alpha(T + dT, P + dP) = G^\beta(T + dT, P + dP) \quad (2.28)$$

เมื่อทำการลบสมการ (2.27) ด้วยสมการ (2.26) เราจะได้ว่า

$$dG^\alpha = dG^\beta \quad (2.29)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่จากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$dG^\alpha = V^\alpha dP - S^\alpha dT = dG^\beta = V^\beta dP - S^\beta dT \quad (2.30)$$

ซึ่งจะสามารถเขียนในรูปอย่างง่ายได้เป็น

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

สมการข้างต้นจะเรียกว่าสมการ Clapeyron โดยที่

$$T(S^\beta - S^\alpha) = H^{\alpha/\beta} \equiv H^\beta(T, P) - H^\alpha(T, P) \quad (2.32)$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{T \Delta V^{\alpha/\beta}} \quad (2.33)$$

ซึ่งจากสมการ 2.31 เมื่อ α คือเฟสที่สารเกิดการกลั่นตัวซึ่งจะได้ว่า

$$\begin{aligned} \Delta H^\alpha &= H^\alpha(T, P) - H^{0,\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}) \cong 0 \\ \Delta S^\beta &= S^\beta(T, P) - S^{0,\beta}(T, P = 1 \text{ atm}) \\ \Delta V^\alpha &= V^\alpha(T, P) - V^{0,\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}) \cong 0 \end{aligned} \quad (2.34)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยค่าด้านขวามือที่เป็นศูนย์ คือการที่ปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารในสถานะมาตรฐาน (Standard state) เช่น สารบริสุทธิ์ชนิดหนึ่งที่มีความดันหนึ่งบรรยากาศและที่อุณหภูมิที่สนใจค่าหนึ่ง สำหรับสถานะไอที่เป็นไปตามกฎของก๊าซอุดมคติ ค่าเอนทัลปีจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะเขียนได้เป็น

$$\Delta H^\beta = H^\beta(T, P) - H^{0,\beta}(T, P = 1 \text{ atm}) = 0 \quad (2.35)$$

สำหรับค่าเอนโทรปีของก๊าซอุดมคติจะเป็นค่าที่ขึ้นกับความดันซึ่งเขียนได้เป็น

$$\Delta S^\beta = S^\beta(T, P) - S^{0,\beta}(T, P = 1 \text{ atm}) \quad (2.36)$$

ในกรณีของก๊าซอุดมคติ ที่มีอุณหภูมิต่ำที่ค่าหนึ่ง จากการใช้ความสัมพันธ์ของ Maxwell จะเขียนได้เป็น

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = - \frac{R}{P} dP = -R d(\ln P) \quad (2.37)$$

ดังนั้น

$$\Delta S^\beta = \int_{T, P=1 \text{ atm}}^{T, P} dS = - \int_{P=1}^{P} R d(\ln P) = -R \ln(P/1) \quad (2.38)$$

เมื่อ $P = (P/1 \text{ atm})$ คือ ขนาดของความดันต่อหนึ่งความดันบรรยากาศ สำหรับการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร จะสามารถใช้ในการประมาณคือ

$$\begin{aligned} \Delta V^{\alpha\beta} &= V^\beta(T, P) - V^\alpha(T, P) \cong V^\beta(T, P) - V^{0,\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}) \\ &\cong V^\beta(T, P) \end{aligned} \quad (2.39)$$

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

เมื่อทำการแทนปริมาตรจากกฎของก๊าซอุดมคติ และการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีจากสมการ (2.38) และ (2.33) ดังนั้นจะได้สมการเป็น

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{RT^2} \quad (2.40)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

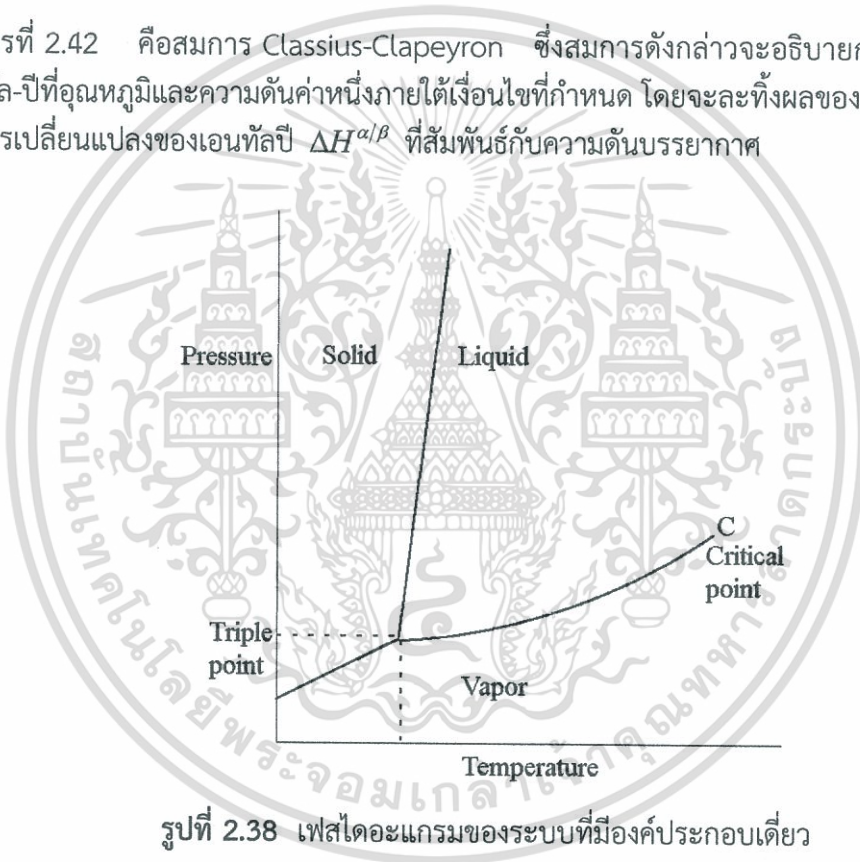
เพราะฉะนั้น

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{RT^2} \quad (2.41)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} \Delta H^{\alpha/\beta} &= H^\beta(T, P) - H^\alpha(T, P) \cong H^{0,\beta}(T, P = 1 \text{ atm}) - H^{0,\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}) \quad (2.42) \\ &= \Delta H^{0,\alpha/\beta} \end{aligned}$$

สมการที่ 2.42 คือสมการ Clausius-Clapeyron ซึ่งสมการดังกล่าวจะอธิบายการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่งภายใต้เงื่อนไขที่กำหนด โดยจะละทิ้งผลของความดันที่ขึ้นอยู่กับกับการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี $\Delta H^{\alpha/\beta}$ ที่สัมพันธ์กับความดันบรรยากาศ



รูปที่ 2.38 เฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว

รูปที่ 2.38 แสดงเฟสไดอะแกรมของระบบที่มีองค์ประกอบเดียว ในแกนนอนจะเป็นค่าอุณหภูมิและแกนตั้งเป็นค่าความดัน โดยค่าเอนทัลปี (Enthalpy) ของการระเหยของแข็งจะมีค่ามากกว่าค่าเอนทัลปีของการระเหยของของเหลว ดังนั้นความชันของเฟสไดอะแกรมระหว่างสถานะสมดุลระหว่างของแข็งจะมีค่ามากกว่าความชันของสถานะระหว่างของเหลวและไอ เนื่องด้วยผลต่างของปริมาตรของโมเลกุลระหว่างของแข็งและของเหลว จะมีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ทำให้ความชันของเส้นกราฟระหว่างความดันและอุณหภูมิจะมีค่าความชันมาก ดังนั้นเราสามารถแบ่งเฟสไดอะแกรมออกเป็นสามส่วนหลัก ๆ คือในบริเวณที่เป็นของแข็ง (Solid phase) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำ ในบริเวณที่เป็นของเหลว (Liquid phase) จะเป็นบริเวณที่มีความเสถียรที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง และบริเวณที่เป็นสถานะไอ (Vapor phase) คือบริเวณที่มีความเสถียรที่ความดันต่ำและอุณหภูมิสูง สำหรับบริเวณเส้นแต่ละเส้นไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในเฟสไดอะแกรม จะเป็นเส้นที่บ่งบอกว่าเป็นบริเวณสมดุลของเฟสทั้งสอง โดยเส้นระหว่างของเหลวและไอจะมีจุดสิ้นสุดที่จุด C เมื่อพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ของเส้นกั้นระหว่างสถานะของเหลวและไอมีค่าลดลงเป็นศูนย์ และทำให้เส้นกั้นระหว่างของเหลวและไอหายไป ทำให้เกิดจุดสมดุลของเฟสทั้งสามมาบรรจบกันที่จุดซึ่งเรียกว่าจุดสามสถานะหรือ Triple point ซึ่งจากเฟสไดอะแกรมจะพบว่าเมื่อความดันของระบบสูญญากาศมีค่าต่ำกว่าค่าความดันที่จุด Triple point แล้วจะทำให้ของแข็งเกิดการกลายเป็นไอ สำหรับของแข็งที่มีหลายรูป (Polymorphic) ในแต่ละเฟสของสารนั้นจะมีความเสถียรที่ค่าความดันและอุณหภูมิค่าหนึ่ง ดังนั้นเราจะสามารถควบคุมการเกิดเฟสของสารนั้นได้จากการควบคุมความดันและอุณหภูมิจากเฟสไดอะแกรมดังกล่าว

สำหรับการถ่ายเทความร้อนจากพลังงานความร้อนไปยังสาร เริ่มจากการให้ความร้อนแก่วัสดุจนกระทั่งที่บริเวณผิวเกิดสถานะไอ แล้วอะตอมหรือโมเลกุลของสารจะเริ่มกลายเป็นสถานะไอ ซึ่งในการที่โมเลกุลของสารกลายเป็นไอแล้วหลุดออกจากพื้นผิวของวัสดุที่เป็นของแข็งหรือของเหลว นั้น จะมีย้อนตรกิริยาระหว่างแรงระหว่างโมเลกุล โดยจะต้องมีพลังงานจลน์ที่สอดคล้องกับความเร็วในแนวตั้งฉากของพื้นที่ทำการระเหยมากกว่าค่า $\Delta H^{\alpha/\beta}$ ซึ่งค่าพลังงานจลน์นี้จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้จำนวนโมเลกุลที่หลุดจากแรงยึดเหนี่ยวของการกลายเป็นไอมีค่าเพิ่มขึ้น โดยพลังงานความร้อนที่ใส่เข้าไปเพื่อทำให้สารเกิดการระเหยนั่น จะเป็นพลังงานที่ทำให้สารร้อนขึ้นจนถึงจุดที่สารเปลี่ยนรูป ซึ่งจะเป็นจุดที่สารเปลี่ยนรูปเป็นไอได้ โดยพลังงานความร้อนที่ป้อนให้กับสารเพื่อให้เกิดการระเหยจะใช้สำหรับกระบวนการต่างๆ เช่น ใช้สำหรับการทำให้ตัววัสดุมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่วัสดุเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นไอ หรือใช้สำหรับค่าความร้อนแฝงสำหรับการเปลี่ยนรูปจากของเหลวที่เกิดการการกลั่นตัวของวัสดุไปยังรูปที่เป็นไอ และเป็นพลังงานที่ใช้ในกระบวนการอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องในการทำให้อะตอมกลายเป็นไอ[33]

2.5.4.2 การระเหยสาร (Evaporation)

คณะผู้วิจัยของ Harsha [34], Langmuir [35] และ Kundsen [36] ได้ประยุกต์ทฤษฎีจลน์ของก๊าซสำหรับการอธิบายผลของปรากฏการณ์ระเหยสาร (Evaporation phenomenon) โดยจะทำการพิจารณาการระเหยอย่างง่ายได้เป็น

$$M(\text{Condensed phase}) = M(\text{gas}) \quad (2.43)$$

โดยอัตราของการที่อะตอมกลายเป็นก๊าซจะเขียนได้เป็น

$$\frac{dN}{dt} = J_v A \quad (2.44)$$

เมื่อ J_v คือ ฟลักซ์ของโมเลกุลจากพื้นที่ของการระเหยขนาดหนึ่งหน่วยและ A คือ พื้นผิวของการระเหย โดยเราจะทำการสมมติว่าในการระเหยเป็นไอจะมีเฉพาะสถานะก๊าซเท่านั้น ซึ่งเราจะกำหนดว่า J_v^0 คือฟลักซ์ของไอที่มีอุณหภูมิมคงที่ในสูญญากาศหรืออาจสมมติว่าการระเหยดังกล่าวไม่มีไอของสารที่ระเหยย้อนกลับมาที่แหล่งระเหยสาร ถ้าการระเหยดังกล่าวกระทำในบริเวณสิ่งแวดล้อมปิดจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้บางส่วนของไอเกิดการกลั่นตัวบนผิวที่เกิดไอนั้น ในอัตราที่แปรผันกับความหนาแน่นของไอระเหย (N/V) และพื้นที่ ซึ่งจะเขียนเป็นสมการได้คือ

$$J_v = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = J_v^0 - k_c \left(\frac{N}{V} \right) \quad (2.45)$$

เมื่อ k_c คืออัตราการระเหยที่คงที่ สมมติว่า k_c และ J_v^0 เป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับความหนาแน่นไอ เราจะสามารถทำการอินทิเกรตสมการ (2.45) ได้เป็น

$$J_v = J_v^0 \exp\left(-\frac{k_c A t}{V}\right) \quad (2.46)$$

จะพบว่าในบริเวณที่ค่า J_v จะมีค่ามากกว่าศูนย์เมื่อค่า t เข้าใกล้ค่าอนันต์ ซึ่งบริเวณดังกล่าวจะเป็นจุดสมดุลนั่นเอง ดังนั้นในทางทฤษฎีเราจะต้องใช้เวลานาน ๆ เพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล แต่ในทางปฏิบัติการเข้าสู่สภาวะสมดุลจะทำได้โดยการอาศัยความสัมพันธ์อย่างรวดเร็ว ซึ่งจะเขียนเป็นสมการคือ

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

ถ้าเราสมมติว่า ฟลักซ์ของโมเลกุลที่ตกกระทบบนพื้นผิว คือ

$$k_c \left(\frac{N}{V} \right) = J_I \quad (2.48)$$

เมื่อ J_I คือ ฟลักซ์ของโมเลกุล ที่จะมีค่าขึ้นอยู่กับความดัน สำหรับในระบบสมดุลแล้วจะแทนค่าความดันด้วย P_E ซึ่งจะมีค่าเป็น

$$k_c \left(\frac{N}{V} \right)_{eq} = J_{eq} = J_v^0 \quad (2.49)$$

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

ระหว่างเงื่อนไขของการระเหยที่สุญญากาศและอยู่ในสภาวะสมดุลนั้น ถ้าเราสมมติว่าโมเลกุลที่มาตกกระทบบนเกิดการกลั่นตัว เราจะสามารถเขียนฟลักซ์ของการกลายเป็นไอได้เป็น

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$J_v(\max) = J_{eq} - J_I = (P_E - P)(2\pi mk_B T)^{-1/2} \quad (2.50)$$

จากความสัมพันธ์ข้างต้น จะแสดงให้เห็นถึงค่าอัตราการระเหยที่เป็นไปได้มากที่สุด (Maximum possible evaporation rate) ซึ่งจะเป็นค่ามากที่สุดที่โมเลกุลสามารถเกิดการกลั่นตัวที่บริเวณพื้นผิวที่ฟลักซ์ของการระเหยไปตกกระทบ โดยค่า P คือความดันไอที่ค่าอุณหภูมิบนพื้นผิว ซึ่งจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับกาลอวกาศ เพราะฉะนั้นการระเหยสารตั้งต้นที่ไม่ว่าจะเป็นของแข็งหรือของเหลวจะมีค่าเฉพาะในการระเหยได้ โดยจะมีค่าไม่เกินค่าอัตราการระเหยมากที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ ๆ โดยจะไม่คำนึงถึงจำนวนความร้อนจากแหล่งอื่น ๆ ในระบบ นอกจากนั้นความดัน Hydrostatic ของสารที่กำลังระเหยในสถานะก๊าซจะมีค่าน้อยมากในการระเหยในระบบสุญญากาศ ทำให้สามารถละทิ้งได้

ในปี ค.ศ. 1915 Knudsen [37] ได้ทำการทดลองพบว่าความดันที่คำนวณได้จากการวัดน้ำหนักที่สูญเสียมักมีค่าน้อยกว่าค่าความดันที่วัดภายใต้สภาวะสมดุล หลังจากนั้นจึงได้นำเสนอว่าค่า Vaporization coefficient (α_v) ซึ่งตัวแปรที่เกิดจากการที่โมเลกุลบางส่วนไปกระทบกับผนังหรือพื้นผิวของระบบแล้วเกิดการสะท้อนออกมา โดยค่า α_v จะเป็นอัตราส่วนระหว่างอัตราการระเหยที่วัดได้กับอัตราการระเหยมากที่สุดที่คำนวณได้จากทฤษฎีจลน์ของก๊าซ และสมดุลของค่าความดันไอของตัววัสดุ ดังนั้น ฟลักซ์ของการกลายเป็นไอ J_v จะมีค่าเป็น

$$J_v = \alpha_v (P_E - P)(2\pi mk_B T)^{-1/2} \quad (2.51)$$

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

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

สิ่งหนึ่งที่จะเป็นตัวที่ใช้ระบุในการระเหยสารคือค่าความไวของอัตราการระเหย ซึ่งเราสามารถเขียนสมการ 2.51 ให้อยู่ในรูปใหม่ได้เป็น

$$\ln J_v = \ln \left(\frac{\alpha_v}{\sqrt{2\pi mk_B}} \right) + \ln(P_E - P) - \frac{1}{2} \ln T \quad (2.52)$$

ดังนั้นเราสามารถเขียนสมการ Clausius-Clapeyron ได้ในรูปใหม่เป็น

$$\ln P_E = C - \frac{B}{T} \quad (2.53)$$

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ

$$B \equiv \frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{R} \quad (2.54)$$

และ C คือค่าคงที่ ซึ่งเราจะได้สมการอนุพันธ์คือ

$$\frac{dJ_v}{J_v} = \frac{B}{T^2} dT - \frac{1}{2} \frac{dT}{T} = \frac{dT}{T} \left[\frac{B}{T} - \frac{1}{2} \right] \quad (2.55)$$

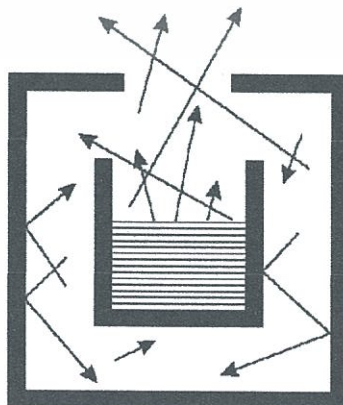
ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้อัตราการระเหยเปลี่ยนแปลงด้วย ตัวอย่างเช่นในการระเหยของลูมินัมที่มีค่า $\Delta H^{\alpha/\beta}$ เท่ากับ 3.586×10^4 J โดยทำการระเหยที่อุณหภูมิ 1830K แล้วค่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป 1% จะทำให้อัตราการระเหยเปลี่ยนไป 19% เป็นต้น

2.5.4.2.1 การแพร่ซึม

ถ้าเราพิจารณาปรากฏการณ์ที่โมเลกุลเกิดการไหลจากที่หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่ง โดยในภาชนะบรรจุที่มีก๊าซบรรจุอยู่โดยมีอุณหภูมิเป็น T ในสภาวะสมดุล ถ้ามีหลุมเล็ก ๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น d เป็นหลุมที่ยอมให้โมเลกุลของก๊าซบางส่วนหลุดออกไปจากภาชนะบรรจุ ซึ่งถ้าการที่โมเลกุลหลุดออกไปนั้นเป็นสภาวะที่สมดุลของก๊าซ ขนาด d จะต้องมีความเล็ก ๆ ทำให้เมื่อโมเลกุลระเหยแล้วหลุดออกจากภาชนะบรรจุไปสู่บรรยากาศที่เป็นสุญญากาศภายนอกแล้วจะไม่เกิดการชนกับโมเลกุลใด ๆ โดยโมเลกุลจะใช้เวลาเท่ากับ d/u เพื่อออกไปจากหลุมดังกล่าว และเวลาที่ใช้ในการชนแต่ละครั้งจะมีค่าในระดับ λ/u เมื่อ λ คือ mean free path ดังนั้นในการที่จะทำให้โมเลกุลในสถานะก๊าซออกจากภาชนะบรรจุในเงื่อนไขของสภาวะสมดุลเราต้องกำหนดว่า

$$\frac{d}{\bar{u}} \ll \frac{l}{\bar{u}} \quad (2.56)$$

เมื่อ $d \ll l$



เอกสารนี้รูปที่ 2.39 ที่การปลดปล่อยโมเลกุลของสารในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิดนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นการแพร่ซิม คือ การปลดปล่อยโมเลกุลของสารนั้น ๆ ในสถานะก๊าซผ่านภาชนะเปิด โดยที่ไม่มีการรบกวนเงื่อนไขของสภาวะสมดุลของระบบที่สารนั้นบรรจุอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.39 โดยที่ฟลักซ์ของโมเลกุลจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับมุม θ [33]

2.5.4.2.2 ลักษณะการกระจายของไอจากแหล่งระเหยสาร

ฟิล์มบางที่ถูกเตรียมโดยกระบวนการระเหยสารนั้น จะต้องมีการหาความหนาของฟิล์มที่เกิดขึ้นบนฐานรองรับ ซึ่งการที่จะทราบค่าดังกล่าวได้นั้น จำเป็นจะต้องทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างแหล่งระเหยสารกับรูปทรงของพื้นผิวที่จะทำการปลูกฟิล์ม ซึ่งค่าความหนาของฟิล์มที่ปลูกจะเป็นตัวบ่งบอกถึงค่ามุมที่ขึ้นกับค่าฟลักซ์ของระบบระเหยสารที่มากกระทบ สำหรับการระเหยที่เราพิจารณาว่าไม่มีการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซกันเองและไม่มีการชนกันระหว่างไอของโมเลกุลกับภาชนะบรรจุ เราจะได้ฟังก์ชันของการปลูกเป็นฟังก์ชัน Cosine ที่จะบอกถึงจำนวนที่สารที่ถูกระเหยไปตกกระทบกับฐานรองรับ

พิจารณาขนาดของช่องเปิดในแหล่งระเหยสารว่ามีขนาดเป็น dA_r ดังแสดงในรูปที่ 2.40 ซึ่งจะเป็นช่องทางเดียวที่โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ในการระเหยสาร จากกฎของ Knudsen cosine law ของการระเหยสาร มวลฟลักซ์ของโมเลกุลที่ทำการระเหยที่ระยะทาง r จากแหล่งระเหยสารจะมีค่า คือ $\cos\theta/r^2$ เมื่อ θ คือ มุมระหว่างแกนปกติของ dA_r กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย สำหรับพื้นที่ dA_r จะเป็น Projected area กับเส้นปกติของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย โดยมีค่ามุมต้นคือ $d\Omega = dA_r/r^2$ ถ้ากำหนดให้ ϕ คือ มุมที่เกิดจากเส้นปกติของ dA_r กับทิศทางของฟลักซ์ของสารที่ทำการระเหย จะทำให้สามารถหาค่าอัตราส่วนของพื้นที่ที่ Projected ต่อพื้นที่ที่ได้รับคือ $d\alpha$ โดยจะมีค่าเป็น

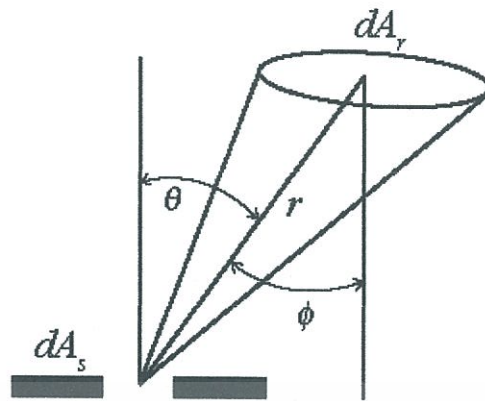
$$d\alpha = K \frac{\cos\theta \cos\phi}{r^2} dA_r \quad (2.57)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่ที่ขึ้นกับลักษณะของแหล่งระเหยสาร ตัวอย่างเช่นถ้าใช้แหล่งระเหยสารเป็นแบบจุด (Point source) จะทำให้มีค่า K คือ $1/4\pi$ โดยในการระเหยไอที่ระเหยออกมาจะมีทิศทางทุกแนวตลอดค่ามุมต้นที่ 4π สเตอเรเดียน แต่ในกรณีของแหล่งระเหยสารชนิดแผ่นหรือ Boat การระเหยสารจะมีค่า K คือ $1/\pi$ ดังนั้นในกระบวนการระเหยสาร ตัวแปรที่จะมีผลต่อการระเหยคือ ชนิดของวัสดุที่ต้องการจะระเหย ชนิดของแหล่งระเหยสาร และตำแหน่ง รวมไปถึงการวางฐานรองรับที่ต้องให้สารที่ระเหยแล้วไปตกกระทบ [33]

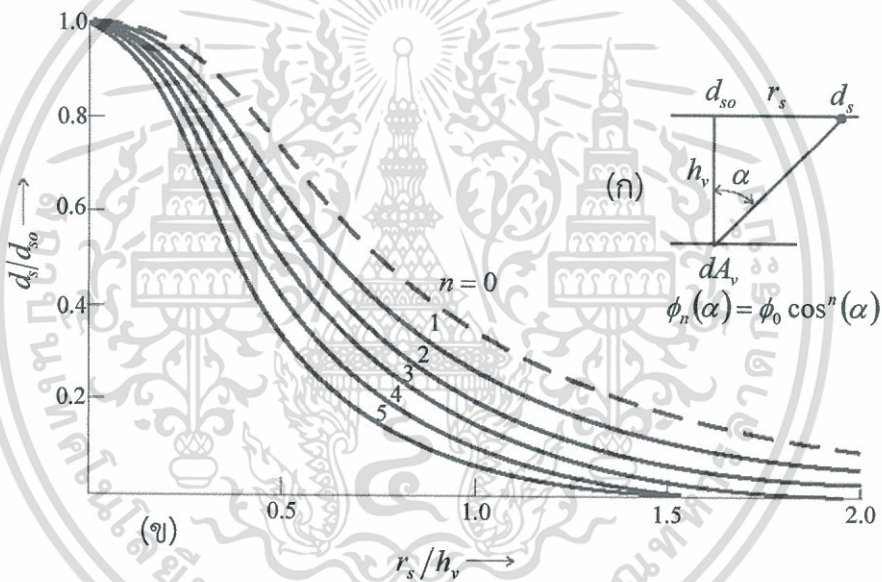
มวลของสารที่ทำการระเหยที่ไปตกลงบนฐานรองรับจะมีค่า คือ

$$dG = Gd\alpha \quad (2.58)$$

เมื่อ G คือมวลของฟลักซ์ของสารระเหยทั้งหมด



รูปที่ 2.40 ลักษณะของการระเหยสารและลักษณะพื้นผิวของฐานรองรับ



รูปที่ 2.41 (ก) ลักษณะพื้นผิวที่ได้รับการตกกระทบของฟิล์ม (ข) ความหนาสัมพันธ์ d_s/d_{so} บนฐานรองรับที่มีระนาบขนานกับแหล่งกำเนิดการระเหยสาร

ถ้าสมมติว่าพื้นที่ผิวของฐานรองรับ มีลักษณะเป็นแผ่นราบที่ขนานไปกับพื้นผิวของแหล่งระเหยสารที่ระยะทาง h ดังแสดงในรูปที่ 2.41 (ก) จะได้ว่า $\phi = 1$ และ $K = 1/\pi$ และถ้าพื้นที่ที่ได้รับสารที่ระเหยมาตกกระทบ คือ d_{so} เมื่อทิศทางของเส้นปกติของแหล่งกำเนิดมาบรรจบกับพื้นที่ดังกล่าว จะทำให้เราสามารถหาค่าฟลักซ์ของมวลที่เป็นฟังก์ชันของแกน x ได้ โดยถ้า $x = 0$ ($\phi = 1$) จะได้ว่า

$$dG = Gd\alpha \tag{2.59}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และที่ตำแหน่งใดตามแนวแกน x จะได้ว่า

$$dG = \frac{m \cos^2 \theta}{\pi r^2} dA_r = \frac{mh^2}{\pi(h^2 + x^2)} dA_r \quad (2.60)$$

ถ้าสมมติว่ามวลของฟลักซ์ของสารระเหยมีค่าสัมประสิทธิ์ Sticking เป็นหนึ่งแล้วจะทำให้ได้ว่า

$$dz = \frac{dG}{\rho dA_r} \quad (2.61)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของฟิล์ม และค่าความหนาของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงตามตำแหน่งในแนวแกน x จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.41 (ข) [33]

รูปทรงของการระเหยที่แตกต่างกัน จะทำให้ได้ฟลักซ์ของการระเหยที่แตกต่างกันด้วยและนอกจากนั้นแหล่งระเหยและฐานรองรับวางอยู่ในลักษณะที่เป็นวงจรร จะทำให้ค่าฟลักซ์ของการระเหยมีค่าที่ไม่ขึ้นกับมุมในการระเหย สำหรับในบางระบบอาจจะเกิดปัญหาเรื่องของความเรียบของฟิล์มบางที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจจะแก้ปัญหาก็ได้ด้วยการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่สูงขึ้น

2.5.4.2.3 การเคลื่อนของอะตอมที่ถูกดูดซับที่บริเวณผิวของฐานรองรับ

กระบวนการทางจลน์ศาสตร์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของฐานรองรับ เมื่อมีฟลักซ์ของสารระเหยมาตกกระทบ จะขึ้นอยู่กับอัตราที่เกิดการถ่ายเทมวลจากไอของสารระเหยไปยังฐานรองรับ ซึ่งกระบวนการถ่ายเทดังกล่าวจะกระทำโดยการแพร่ของอะตอมที่บริเวณพื้นผิวของฐานรองรับ โดยเราจะเรียกอะตอมที่แพร่ดังกล่าวว่า Adatoms โดยการแพร่ดังกล่าวจะทำให้เกิดลักษณะของฟิล์มบางเกิดขึ้น

อะตอมที่ไปตกกระทบพื้นผิวของฐานรองรับจะถูกดูดซับด้วยฐานรองรับ ซึ่งค่าเวลาเฉลี่ยที่ Adatom จะไปตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับคือ τ_s ซึ่งจะมีค่าที่ขึ้นอยู่กับการดูดกลืนพลังงานอิสระ

$$\tau_s = \frac{1}{v_{s\perp}} \exp\left(\frac{\Delta G_{des}}{k_B T}\right) \quad (2.62)$$

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

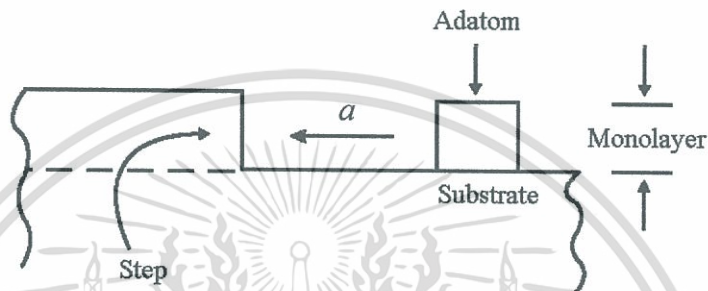
$$v_{diff} = v_{s\parallel} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (2.63)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$D_s = a^2 v_{diff} = a^2 v_{s\parallel} \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{k_B T}\right) \quad (2.64)$$

เมื่อ a คือ ระยะทางที่ใช้ในการเดินทางจากบริเวณใกล้เคียง ดังแสดงในรูปที่ 2.42 จาก[33]



รูปที่ 2.42 เมื่อ $v_{s\parallel}$ คือ ความถี่ของการสั่นในแนวเส้นสัมผัส

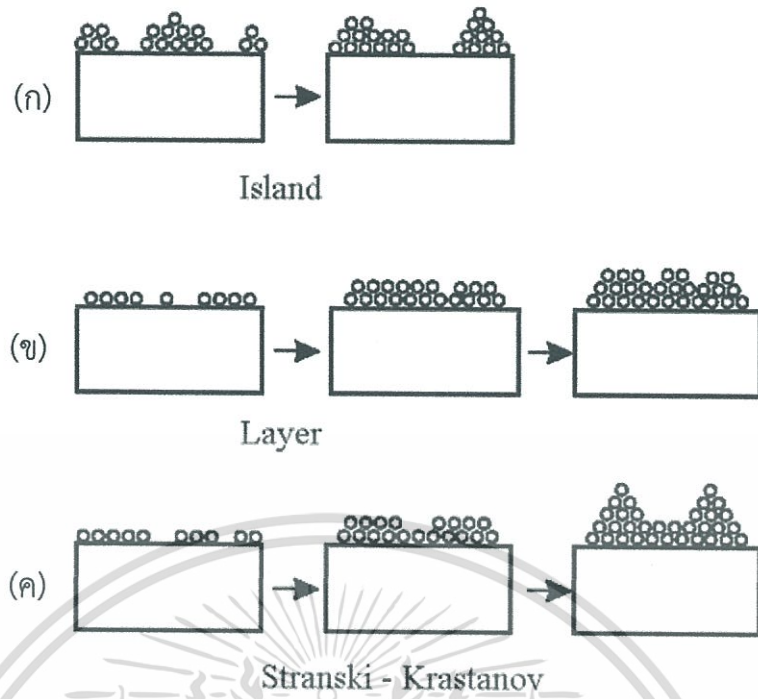
2.5.4.3 กลไกของการเกิดฟิล์มบาง

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

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

โดยรูปแบบการปลูกฟิล์มบางทั้งสามแบบจะแสดงในรูปที่ 2.43 [38-39]

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



รูปที่ 2.43 รูปแบบการปลูกฟิล์มบางแบบ (ก) Volmer-Weber หรือ Island (ข) Frank-Van der Merwe หรือ Layer และ (ค) Stranski-Krastanov

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Frank และ Van der Merwe ในนิวคลีเอชันแบบนี้จะเริ่มเกิดขึ้นเกาะแบบโมนิเลเยอร์ (Monolayer island) ของสารที่ทำการปลูก โดยทำยที่สุดชั้นโมนิเลเยอร์ดังกล่าวก็จะต่อเนื่องกันไปตลอด ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะทำซ้ำกันไปแบบขั้นต่อขั้นไปเรื่อย ๆ โดยการปลูกฟิล์มแบบนี้ แรงอันตรกิริยาระหว่างฐานรองรับกับอะตอมในแต่ละชั้นจะมีค่าแรงกว่าแรงระหว่างอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน การปลูกแบบขั้นต่อขั้นนี้อาจจะมีข้อจำกัดเนื่องจากแรงยึดหยุ่นระหว่างรอยต่อของของแข็งกับของแข็ง

สำหรับการปลูกฟิล์มบางแบบ Stransky และ Krastanov จะเป็นรูปแบบการปลูกฟิล์มที่รวมการปลูกฟิล์มแบบขั้นต่อขั้นและการปลูกฟิล์มแบบการเกิดนิวคลีเอชันแบบสามมิติ ในการปลูกฟิล์มแบบนี้จะเกิดการนิวคลีเอชันและการปลูกฟิล์มแบบขั้นต่อขั้นพร้อมกัน ดังนั้นจะทำให้มีจำนวนของโมนิเลเยอร์สามารถปลูกขึ้นมาได้ก่อนและตามด้วยการเกิดนิวคลีเอชันต่อมา ซึ่งในการปลูกชนิดนี้จะต้องพิจารณาค่าการไม่เข้ากันของโครงผลึก (Lattice mismatch) ระหว่างฐานรองรับและฟิล์มที่ทำการปลูก นอกจากนั้นความสมดุลหรือการหมุนของผลึกก็เป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาด้วย

สำหรับเงื่อนไขที่สภาวะสมดุล เมื่อโมเลกุลในเฟสก๊าซไปตกกระทบฐานรองรับเกิดเป็นฟิล์ม จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิปป์เป็นไปตามสมการคือ

$$\Delta G = n\Delta\mu = nk_bT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.65)$$

เมื่อ p_0 คือความดันที่สถานะสมดุล

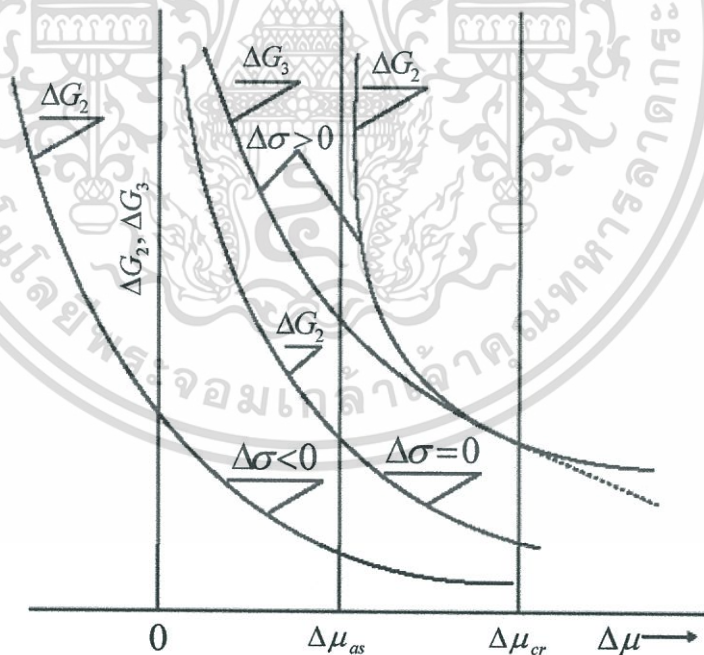
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับอัตราส่วน $\xi = p/p_0$ จะเรียกว่า Degree of supersaturation ถ้าพิจารณาพลังงานพื้นผิวเมื่อทำการปลูกฟิล์มลงบนฐานรองรับดังแสดงในรูปที่ 2.44 สามารถหาเงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มในแต่ละแบบได้เป็น

$$\text{layer growth:} \quad \gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{S/F} + Ck_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.66)$$

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

สิ่งหนึ่งที่พบ คือ รูปแบบการปลูกฟิล์มสามารถเปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการอิมตัวยิ่งยวดหรือ Supersaturation นั้น โดยสำหรับการปลูกแบบขั้นต่อขั้นนั้นจะทำได้โดยการเพิ่มลักษณะ Supersaturation ให้มากขึ้น ในปี ค.ศ. 2003 Freund และ Suresh [38] ได้นำเสนอรายละเอียดการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับรูปแบบการปลูกฟิล์มทั้งสามแบบ โดยลักษณะของฟิล์มบางที่ปลูกในทางปฏิบัตินั้นจะขึ้นกับลักษณะของตัวสารที่ปลูกเอง รวมทั้งอุณหภูมิของฐานรองรับและค่า Degree of supersaturation ของไอของสารระเหย [33]



รูปที่ 2.44 กราฟแสดงเงื่อนไขสมดุลของพลังงานพื้นผิวของนิวเคลียสบนฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.4.4 การปลูกผลึกของของแข็ง

โดยทั่วไปแล้ว ผลึกที่ได้จากการปลูกฟิล์มบาง จะขึ้นอยู่กับพลังงานจลน์ในขณะที่ทำการเตรียม 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 นอกจากนี้การเรียงตัวของผลึกรวมไปถึงพันธะในผลึก ก็จะเป็นตัวกำหนดลักษณะของผลึกอีกด้วย สำหรับในกรณีของผลึกของสารชนิดเดียวกันนั้น อาจจะมีการจัดเรียงผลึกในหลายๆ รูปแบบได้ เมื่อเงื่อนไขในการเตรียมแตกต่างกันออกไป ดังนั้นการกำหนดเงื่อนไขสมดุลจะช่วยให้ในการกำหนดค่าพลังงานอิสระของ Helmholtz (A) ที่ค่าอุณหภูมิคงที่ (T) และค่าปริมาตร (V) ซึ่งจากเงื่อนไขสมดุลจะได้ว่า

$$dA = 0 \quad \text{and} \quad dV = 0 \quad (2.67)$$

พิจารณากการเปลี่ยนแปลงในพลังงานอิสระของ Helmholtz เราจะได้เงื่อนไขสมดุลคือ

$$dA = 0 = -P_v dV_v - P_c dV_c + \sum_n \gamma_n d \sum_n \quad (2.68)$$

- เมื่อ P_v คือ ความดันไอ
 P_c คือ ความดันภายในของผลึก
 V_v คือ ปริมาตรของสถานะไอ
 V_c คือ ปริมาตรของผลึก

ถ้าผลึกมีลักษณะเป็น Polyhedron ที่มีหน้าผลึก (Crystal face) แตกต่างกันมีขนาดเป็น \sum_n ที่มีค่าพลังงานเฉพาะ คือ γ_n เราจะได้ว่า

$$V = V_c + V_v = \text{constant} \quad (2.69)$$

ดังนั้น

$$dV_v = -dV_c \quad (2.70)$$

ทำให้ได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-(P_c - P_v)dV_c + \sum_n \gamma_n d\sum_n = 0 \quad (2.71)$$

ซึ่งผลึกอาจพิจารณาได้ว่าประกอบด้วยผลึกรูปทรงปิรามิดขนาดเล็กในแต่ละหน้าของผลึก ดังนั้นขนาดของผลึกตามรูปที่ 2.45 จะสามารถเขียนได้เป็น [33]

$$V_c = \frac{1}{3} \sum_n h_n \sum_n \quad (2.72)$$

เมื่อ h_n คือจุดสูงสุดของปิรามิด ทำให้ได้ว่า

$$dV_c = \frac{1}{3} \sum_n (h_n d\sum_n + \sum_n dh_n) \quad (2.73)$$

ในการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจะมีค่าความแม่นยำในระดับกำลังสอง ซึ่งจะเท่ากับการเลื่อนไปของพื้นผิว \sum_n ดังนั้น

$$dV_c = \sum_n \sum_n dh_n \quad (2.74)$$

ดังนั้น

$$dV_c = \frac{1}{2} \sum_n h_n d\sum_n \quad (2.75)$$

สำหรับเงื่อนไขสมดุลคือ

$$\sum_n \left[\gamma_n - \frac{1}{2} (P_c - P_v) h_n \right] d\sum_n = 0 \quad (2.76)$$

โดยที่การเปลี่ยนแปลงของ $d\sum_n$ จะเป็นค่าเป็นอิสระไม่ขึ้นกับค่าใด ทำให้ได้ว่า

$$\gamma_n - \frac{1}{2} (P_c - P_v) h_n = 0 \quad (2.77)$$

หรือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$(P_c - P_v) = \frac{2\gamma_n}{h_n} \quad (2.78)$$

สำหรับพจน์ด้านซ้ายมือของสมการข้างต้นนั้นจะเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับการเรียงตัวของผลึก ดังนั้นที่สภาวะสมดุลจะได้ว่า

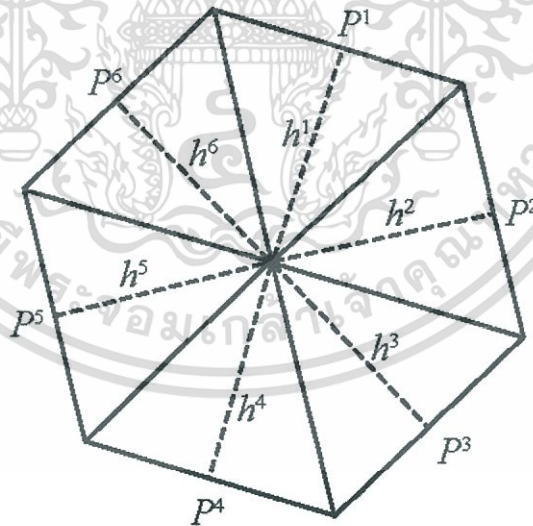
$$\frac{\gamma_n}{h_n} = \text{constant} \quad (2.79)$$

จะพบว่า รูปทรงของผลึกภายใต้สภาวะสมดุลนั้น จะมีระยะทางจากหน้าผลึกไปจนถึงจุดภายในผลึกที่แปรผันกับพลังงานพื้นผิวเฉพาะของหน้าผลึก ซึ่งจะเรียกว่ากฎของ Wulff และกฎดังกล่าวจะสอดคล้องกับทฤษฎี Gibbs-Curie-Wulff ดังความสัมพันธ์คือ

$$(P_c - P_v)v_c = (P_c - P_v) \frac{V_c}{n_c} \quad (2.80)$$

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

เมื่อ V_c คือปริมาตรโมลของผลึก



รูปที่ 2.45 ปริมาตรของผลึกที่มีขอบเขตเป็นระนาบของผลึกแต่ละหน้า

ขั้นตอนแรกสำหรับการเปลี่ยนรูปนั้น ไอลจากสถานะอิมิตัวยิ่งยวดไปสู่สถานะที่เสถียรบนฐานรองรับ ในระบบเทอร์โมไดนามิกส์ทุกระบบสามารถเกิดการเบี่ยงเบนภายในสภาวะปกติได้หรือเรียกว่า Fluctuations โดยจะสามารถแบ่งออกได้เป็น Homophase fluctuation หรือ Heterophase fluctuation สำหรับกรณีของ Homophase fluctuation จะทำให้โมเลกุลเล็กที่เกิดเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวมนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บนฐานรองรับจะไม่แตกต่างกับโมเลกุลของไอ แต่สำหรับ Heterophase fluctuation นั้นการเบี่ยงเบนจะเกิดการเปลี่ยนเฟสของไอ เมื่อระบบอยู่ในสถานะเสถียรแล้ว Heterophase fluctuation จะมีค่าน้อยและลดลง ที่เงื่อนไขของค่าอุณหภูมิและความดัน ที่ทำให้เกิดการควบแน่นจากไอไปเป็นของแข็ง ก็จะมี Heterophase fluctuation เกิดขึ้น ซึ่งในบางครั้งเราจะเรียก Fluctuation เหล่านี้ว่าคลัสเตอร์ (Cluster)

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

พิจารณากรณีที่ไอเกิดการควบแน่นกลายเป็นของแข็ง ค่าศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสถานะเริ่มต้นที่อุณหภูมิกึ่งที่ T และความดัน P คือ

$$G_1 = n_v \mu_v \quad (2.81)$$

ซึ่งคลัสเตอร์ของของแข็งจะมีค่าศักย์เคมี μ_v จะถูกสร้างจากโมเลกุลจำนวน n ของไอของสารระเหย และค่าศักย์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบไอของแข็งจะเขียนได้เป็น

$$G_2 = (n_v - n_1) \mu_v + n_1 \mu_s + a_1 r^2 \gamma_{v-c} + a_2 r^2 \gamma_{s-c} - a_2 r^2 \gamma_{s-v} \quad (2.82)$$

เมื่อ γ_{v-c} คือ พลังงานอิสระที่เป็นบวกที่ใช้ประกอบกับการก่อรูปของพื้นผิวใหม่ระหว่างสถานะกลั่นตัวกับสถานะไอ, γ_{s-c} คือ พลังงานอิสระที่อาจจะเป็นบวกหรือลบ โดยจะเป็นพลังงานอิสระพื้นผิวของสถานะกลั่นตัวกับฐานรองรับ และ γ_{s-v} คือ พลังงานอิสระของพื้นผิวฐานรองรับที่ไม่ปรากฏออกมาโดยจะเป็นพลังงานระหว่างสถานะไอกับฐานรองรับ ดังแสดงในรูปที่ 2.46 สำหรับพลังงานอิสระรวมของกิปปี้จะมีการเปลี่ยนแปลง เมื่อโมเลกุล n_1 ของสถานะไอเปลี่ยนเป็นโมเลกุล n_1 ในสถานะของแข็งโดยจะมีค่าคือ $G_2 - G_1 = \Delta G$ และ

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{v-c} + a_2 r^2 \gamma_{s-c} - a_2 r^2 \gamma_{s-v} \quad (2.83)$$

เมื่อ

$$-n_1 (\mu_v - \mu_s) \equiv -\frac{1}{\Omega} \Delta G_v \quad (2.84)$$

และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln\left(\frac{P}{P_e}\right) \quad (2.85)$$

โดยที่ Ω คือ ปริมาตรโมเลกุล

P_e คือ ความดันที่สถานะสมดุล

P คือ ความดันอิมิตัวยิ่งยวด

γ คือ พลังงานพื้นผิวที่มีค่าเป็นอิสระต่อรูปทรงความโค้งของคลัสเตอร์

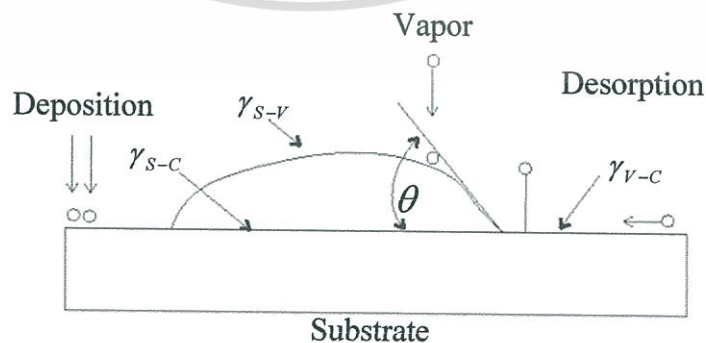
เมื่อพื้นที่ที่ถูกโอดกกระทบ คือ $a_1 r^2$ และพื้นที่รวมทั้งหมด คือ $a_2 r^2$ ค่าพลังงานอิสระของกิปป์ที่จะถูกใช้สำหรับสร้างฟิล์มนั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของนิวเคลียสและค่ามากที่สุดของ ΔG_C ที่ค่าขนาดวิกฤต r_c ซึ่งเราจะสามารถหาขนาดวิกฤตได้จากสมการ

$$r_c = -\frac{2a_1\gamma_{V-C} + a_2\gamma_{S-C} - a_2\gamma_{S-V}}{3a_3\Delta G_V} \quad (2.86)$$

และเมื่อทำการแทน สมการ 2.86 ลงในสมการ 2.83 จะได้ว่า

$$\Delta G_C = \frac{4(a_1\gamma_{V-C} + a_2\gamma_{S-C} - a_2\gamma_{S-V})^3}{27a_3^2\Delta G_V^2} = \frac{1}{3}4\pi r_c^2\gamma_{S-V} \quad (2.87)$$

โดย ΔG_C คือ ค่าวิกฤตของพลังงานอิสระของกิปป์ โดยจะเป็นความสูงของกำแพงพลังงานที่มีการควบแน่นปรากฏอยู่ ซึ่งกิปป์ได้บอกไว้ว่าค่าวิกฤตของพลังงานอิสระของกิปป์ที่ใช้ในการก่อตัวของนิวเคลียสจะเท่ากับหนึ่งส่วนสามเท่าของพลังงานพื้นผิวของเฟสใหม่ที่เกิดขึ้น ซึ่งค่า ΔG_C จะมีค่าแปรผกผันกับกำลังสองของค่าการอิมิตัวยิ่งยวด ΔG_V โดยค่า ΔG_V จะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ที่จุดใกล้เงื่อนไขสมดุลสำหรับเฟสสองเฟส ดังนั้นค่า ΔG_C จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใดที่จุดเงื่อนไขสมดุล [33]



รูปที่ 2.46 การเกิดนิวเคลียสบนฐานรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.4.5 ทฤษฎีพื้นฐานของผลึกที่ใช้เป็นตัววัดความหนาของฟิล์มบาง

ผลึก (Crystal) เป็นสารประกอบซิลิกอนไดออกไซด์ มีรูปผลึกเป็นแบบ Hexagonal เมื่อนำไปใช้งานจะต้องตัดผลึกเป็นแผ่นบาง ๆ มีโลหะบางอยู่ทั้งสองด้านเชื่อมต่อกันยังขั้วต่อภายนอกทั้งสองขั้ว การทำงานของผลึกอาศัยคุณสมบัติพิเศษที่ว่า เมื่อใส่แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วต่อทั้งสอง สนามไฟฟ้าอันเนื่องมาจากแรงดันไฟฟ้านี้ จะทำให้เกิดแรงต่อประจุในโครงสร้างของผลึก ทำให้ผลึกมีการเปลี่ยนรูป ในทางตรงกันข้ามถ้ามีแรงกลทำให้ผลึกเปลี่ยนรูป จะทำให้ประจุมีการกระจายไม่สม่ำเสมอ ทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสอง

ในการใช้งานนั้น จะป้อนแรงดันไฟฟ้าที่เป็นรูปคลื่นไปที่ขั้วทั้งสองของผลึกซึ่งจะทำให้ผลึกนี้สั่น จึงเกิดแรงดันไฟฟ้าขึ้นที่ขั้วทั้งสองของผลึก ออกมาต้านกับแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้ตัวมัน แต่จะมีความถี่ค่าหนึ่งของแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่ผลึก ไปทำให้ผลึกสั่นด้วยความถี่เท่ากัน ทำให้รูปคลื่นไฟฟ้าที่ได้มีแรงดันไฟฟ้าเสริมกันพอดี ความถี่จุดนี้เรียกว่า ความถี่เรโซแนนซ์ (Resonance frequency) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพื้นที่หน้าตัดและความหนาของผลึก [39-42]

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

L.I. Maissel [39] ได้ทำการศึกษาโดยตัดผลึกควอทซ์ (Quartz crystal) ให้เป็นแผ่นบางๆ แล้วใส่สนามไฟฟ้าเข้าไป ผลึกจะออสซิลเลต (Oscillate) ด้วยความถี่เรโซแนนซ์ค่าหนึ่ง ซึ่งจะแปรผกผันกับความหนาของแผ่นผลึก d_q ตามสมการ

$$f = \frac{C_t}{2d_q} \quad (2.88)$$

เมื่อ f คือ ความถี่เรโซแนนซ์

C_t คือ การแพร่กระจายความเร็วของคลื่นยืดหยุ่นในทิศทางของความหนา

ซึ่ง

$$C_t = \sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \quad (2.89)$$

โดยที่ C คือ ค่าคงที่ของการยืดหยุ่นของ Shear

ρ_q คือ ความหนาแน่นของผลึก

จากสมการ 2.88 และ 2.89 จะได้

$$f = \frac{1}{2d_q} \sqrt{\frac{C}{\rho_q}} \quad (2.90)$$

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

ดังนั้นค่าความถี่โซแนนซ์จะมีรูปสมการเป็น

$$f = \frac{N}{d_q} \quad (2.91)$$

ถ้ามีมวลมาเกาะบนผลึก Δm ความถี่ผลึกจะเปลี่ยนไปเป็น

$$\Delta f = -\frac{N}{d_q^2} (\Delta d_q) \quad (2.92)$$

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

$$\Delta d_q = \frac{\Delta m}{\rho_q \cdot A} \quad (2.93)$$

แทนค่า (2.91) และ (2.93) ลงในสมการ (2.90) จะได้

$$\Delta f = -\frac{Kf^2 \Delta m}{N\rho_q A} \quad (2.94)$$

โดยที่ K ขึ้นอยู่กับการกระจายของสารที่ระเหย โดยปกติมีค่าเท่ากับ 1
 A เป็นพื้นที่ผิวทั้งหมดของแผ่นผลึก

ถ้ากำหนดค่า

$$C_f = \frac{f^2}{N \cdot \rho_q} = \frac{N}{\rho_q d_q^2} \quad (2.95)$$

โดยที่ C_f เรียกว่า ความไวของ Mass-determination ของผลึก

แทนค่าสมการ 2.95 ลงใน 2.94 จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Delta f = -\frac{KC_f \Delta m}{A} \quad (2.96)$$

สมการนี้บ่งบอกให้ทราบว่า Δf แปรตาม Δm เครื่องหมายลบหมายถึง ความถี่ลดลงเมื่อมวลเพิ่มขึ้น ซึ่งมวลที่เพิ่มขึ้นมากหรือน้อยขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้เผาสารให้ระเหยขึ้นไปเกาะบนผลึก

2.5.4.6 หลักการวัดความหนาฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัววัดความหนา

ความหนาของแผ่นฟิล์มพิจารณาได้จากอัตราการระเหย (Evaporation Rate) หรืออัตราการเกาะติดบนแผ่นรองรับ (Substrate) ซึ่งเป็นไปตามสมการของ เฮิร์ตซ์-ครูดเซน (Hertz-Krudszen equation)[34-37] ซึ่งใช้ทฤษฎีจลน์ของก๊าซ (Kinetic gas theory) มาอธิบาย โดยที่อัตราของจำนวนโมเลกุลที่เกาะติดพื้นผิวของแผ่นรองรับเป็นไปตามสมการที่ 2.97

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} = \frac{P^* - P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.97)$$

เมื่อ dN_∞ คือ จำนวนโมเลกุลที่ระเหยออกจากพื้นที่ผิว A_∞ ในช่วงเวลา dt

m คือ มวลของโมเลกุล

k คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant)

T คือ อุณหภูมิองศาเคลวิน

P คือ ความดัน

P^* คือ ความดันสมดุล (Equilibrium pressure)

สมการที่ 2.97 นี้เป็นอัตราการเกาะติดในกรณีอุดมคติ แต่ในทางปฏิบัติการเกาะติดไม่ได้เกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของสารทุกตัว จะมีเพียงส่วนหนึ่งเท่านั้น ถ้าให้สัมประสิทธิ์ของจำนวนโมเลกุลของสารที่เกาะติดจริงต่อจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของสารที่ระเหยเป็น ∞_V จะได้ตามสมการที่ 2.98 ดังนี้

$$\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} = \frac{\infty_V}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot (P^*) \quad (2.98)$$

จากสมการที่ 2.98 ได้ประยุกต์ใช้ในการหาอัตราการระเหยของการระเหยสารจากจุดใด ๆ พบว่าถ้า Γ เป็นค่าอัตราการระเหยของมวล จะได้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.99

$$\Gamma = m \left(\frac{dN_\infty}{A_\infty dt} \right) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot (P^*) \quad (2.99)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ 2.99 สามารถเขียนใหม่เป็น

$$\Gamma = 5.834 \times 10^{-2} \left(\sqrt{\frac{m}{T}} \right) \cdot P^* \quad (2.100)$$

ถ้าให้ m_i เป็นมวลทั้งหมดในการระเหยสาร จะพบว่า

$$m_i = \iint \Gamma dA_{\infty} dt \quad (2.101)$$

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

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

$$d^4 N(\varphi) = \left(\frac{N}{V} \right) c \phi(c^2) dc dA_{\infty} dt \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{4\pi} \right) \quad (2.102)$$

เมื่อ N คือ จำนวนโมเลกุล

V คือ ปริมาตรของแหล่งกำเนิด

c คือ ความเร็วของโมเลกุล

dA_{∞} คือ พื้นที่เล็ก ๆ ของแหล่งกำเนิด

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

ทำการอินทิเกรตความเร็ว c ทั้งหมด จะได้ว่า

$$c \phi(c^2) dc = \bar{c} \quad (2.103)$$

และ

$$d^3 N(\varphi) = \frac{1}{4} \frac{N}{V} c dA_{\infty} dt \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{\pi} \right) \quad (2.104)$$

มวลทั้งหมดของสารที่ใช้ในการระเหยเป็น m_i จากสมการที่ 2.101 และ 2.104 จะได้เป็น

$$dm(\varphi) = m_i \cos \varphi \left(\frac{d\omega}{\pi} \right) \quad (2.105)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ 2.105 พบว่าทิศทางที่ตั้งฉากกับพื้นผิวที่ปลดปล่อยสาร ค่า $\cos\varphi$ จะมีค่าสูงสุดได้ค่า dm มากที่สุด แต่มวลของสารที่ระเหยเกาะติดบนแผ่นรองรับขึ้นอยู่กับตำแหน่งของพื้นผิวรองรับ (Receiving surface) ดังรูปที่ 2.47

ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ที่เล็ก ๆ dA กับมุมตัน $d\omega$ ขึ้นอยู่กับระยะทางของแหล่งกำเนิดและมุมตกกระทบ θ จะเป็นไปตามสมการที่ 2.106

$$dA = \frac{r^2 d\omega}{\cos\theta} \quad (2.106)$$

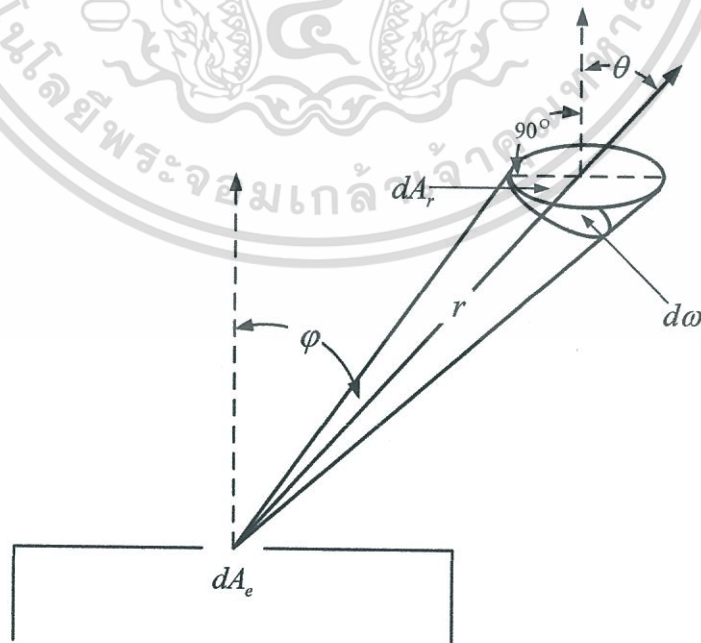
เพราะฉะนั้นมวลที่เกาะติดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ จะเป็นไปตามสมการที่ 2.107

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m_t}{\pi r^2} \cos\varphi \cos\theta \quad (2.107)$$

พิจารณารูปที่ 2.48 กำหนดให้ h เป็นระยะความสูงจากแหล่งกำเนิดถึงแผ่นรองรับ และให้ l เป็นระยะห่างจากจุดกึ่งกลางของแหล่งกำเนิดถึงพื้นที่เล็ก ๆ dA ที่มวลระเหยขึ้นไปเกาะติด ถ้าให้ความหนาแน่นของสารที่เกาะเป็นฟิล์มบางมีค่า ρ จะได้ว่า

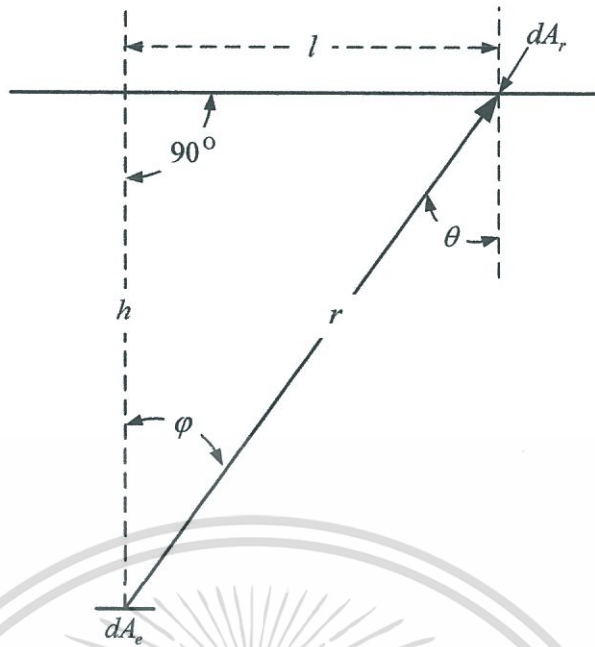
$$t = \frac{1}{\rho} \left(\frac{dm}{dA} \right) \quad (2.108)$$

เมื่อ t เป็นความหนาของฟิล์มบาง



รูปที่ 2.47 แสดงการระเหยจากแหล่งกำเนิดที่เป็นพื้นที่เล็ก ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.48 แสดงการกระจายความหนาของฟิล์มในระยะ l ต่าง ๆ

แทนค่า $\frac{dm}{dA}$ จากสมการที่ 2.107 ลงในสมการที่ 2.108 เมื่อ $\cos\theta = \cos\phi$ และ $r^2 = l^2 + h^2$ จะได้

$$t = \frac{m_t}{\pi\rho} \left(\frac{h^2}{(l^2 + h^2)^2} \right) \quad (2.109)$$

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

$$m_t = \pi \left(\frac{\Delta f}{kA_q} \right) \frac{(l_1^2 + h_1^2)^2}{h_1^2} \quad (2.110)$$

แทนค่า m_t ในสมการ 2.110 ลงในสมการ 2.107 จะได้

$$t = \left(\frac{\Delta f}{\rho k A_q} \right) \frac{(l_1^2 + h_1^2)^2}{(l^2 + h^2)^2} \left(\frac{h^2}{h_1^2} \right) \quad (2.111)$$

สมการที่ (2.111) เป็นการวัดความหนาของฟิล์มบางโดยใช้ผลึกเป็นตัวตรวจวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 สมบัติของโลหะดีบุก

ดีบุก (อังกฤษ: Tin) คือธาตุเคมีที่มีหมายเลขอะตอม 50 และสัญลักษณ์คือ Sn (มาจากคำในภาษาลาตินว่า Stannum) ดีบุกเป็นโลหะที่ไม่ดี หลอมเหลวได้ง่าย ทนต่อการกัดกร่อน และถูกออกซิไดซ์ในอากาศได้ดี พบในโลหะผสมหลายชนิด ใช้ประโยชน์ในการเคลือบโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อน ดีบุกส่วนใหญ่สกัดได้จากแร่แคสสิเทอไรต์ (cassiterite) สถานที่และเวลาของการค้นพบดีบุกไม่ปรากฏเด่นชัด แต่มีหลักฐานค่อนข้าง แน่ใจว่าดีบุกเป็นโลหะที่มนุษย์รู้จักมาตั้งแต่สมัยโบราณโลหะหนึ่ง วัตถุโบราณ เช่น อาวุธและเครื่องใช้สอยจำพวก bronze มีดีบุก 10 - 15 % เป็นองค์ประกอบและได้พบการนำดีบุกมาใช้ประโยชน์ในทุกยุคทุกสมัย ดีบุกเป็นโลหะที่ใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางโลหะหนึ่ง ตัวอย่างการใช้ประโยชน์ที่สำคัญมีดังนี้ [43]


การใช้ประโยชน์

1. ใช้ทำแผ่นดีบุก (tinplate) ซึ่งเป็นแผ่นเหล็กกล้าบาง มีปริมาณคาร์บอนต่ำ เคลือบด้วยดีบุกโดย กระบวนการ electrodeposition ประมาณกึ่งหนึ่งของดีบุกที่ผลิตได้นำไปใช้ประโยชน์ในการผลิตแผ่นดีบุกนี้ แผ่นดีบุกใช้ทำกระป๋องและภาชนะต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งกระป๋องและภาชนะบรรจุอาหาร
2. ใช้ทำโลหะเชื่อมกับโลหะอื่น เช่น กับตะกั่วเกิดโลหะเชื่อมที่นิยมเรียกว่า soft solders กับทองแดงเรียกว่า tin-bronzes กับพลวงและทองแดงใช้ทำ pewter ware เป็นต้น
3. ใช้เคลือบผิวโลหะอื่น ๆ
4. ใช้เตรียมสารประกอบต่าง ๆ ของดีบุก

ความเป็นพิษ

โลหะดีบุกในปริมาณเล็กน้อยไม่ปรากฏเป็นพิษต่อร่างกาย อาหารที่บรรจุด้วยกระป๋องดีบุกถือว่าปลอดภัยจากความเป็นพิษจากดีบุก

ตารางที่ 2.4 สมบัติทั่วไปของโลหะดีบุก

สมบัติทั่วไป	
ชื่อ, สัญลักษณ์, เลขอะตอม	ดีบุก, Sn, 50
อนุกรมเคมี	โลหะหลังทรานซิชัน
หมู่, คาบ, บล็อก	14, 5, p
ลักษณะ	สีเทาเงินเป็นประกาย 
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
อิเล็กตรอนต่อระดับพลังงาน	2, 8, 18, 18, 4
จุดหลอมเหลว	(231.93 °C)
โครงสร้างผลึก	tetragonal
สถานะออกซิเดชัน	4,2 (amphoteric oxide)
เลขทะเบียน CAS	7440-31-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้เฉพาะในหน่วยงานเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้วยประการใด
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

2.7.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง

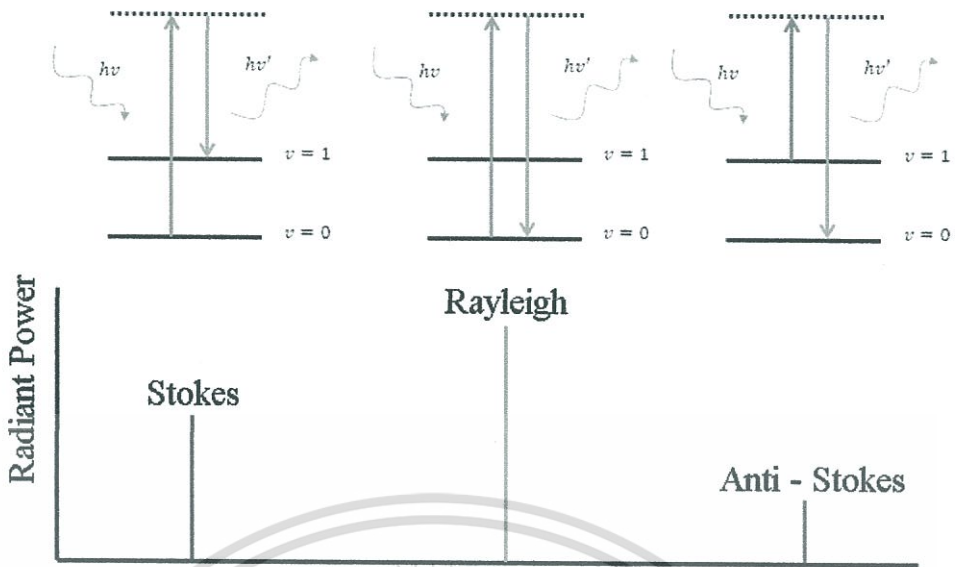
2.7.1.1 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

เมื่อปี ค.ศ. 1928 นักฟิสิกส์ชาวอินเดีย ชื่อ Sir Chantarasika Vakata Raman ได้ค้นพบปรากฏการณ์ที่เกิดการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของตัวกลางโปร่งใส (Transparent medium) ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเปลี่ยนเฟส ซึ่งเรียกว่า Raman scattering หรือ Raman effect ซึ่งการกระเจิงแสงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารและได้ นำมาใช้ประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารทำให้รามานได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ เมื่อปี ค.ศ. 1931 ลักษณะของรามานสเปกตรัมคล้าย ๆ กับอินฟราเรดสเปกตรัมแต่มีบางอย่างที่แตกต่างกัน โดยเฉพาะสารตัวอย่างที่เป็นน้ำจะไม่มีกรอบวงเลยถ้าใช้เทคนิคทางรามานสเปกโทรสโกปี ซึ่งอินฟราเรดสเปกตรัมได้จากการดูดกลืนแสงอินฟราเรดแต่ Raman spectrum ได้จากการกระจัดกระจายของคลื่นแสงหลังจากการพุ่งชนโมเลกุลที่กำลังหมุนและสั่นสะเทือน 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 อาจจะอธิบายง่าย ๆ โดยใช้ quantum theory of radiation เมื่อพิจารณาการชนระหว่างคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียวกับโมเลกุลอาจชนได้ 2 แบบ คือ การชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) เป็นการชนที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานคลื่นแสงที่กระจัดกระจายหลังจากการชนจะมีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า “การกระจัดกระจายแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering)” และการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เป็นการชนที่มีการสูญเสียพลังงาน มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น ซึ่งคลื่นแสงที่มีการกระจัดกระจายหลังการชนอาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบ การกระจัดกระจายแบบนี้เรียกว่า “การกระจัดกระจายแบบรามาน (Raman scattering)”

การที่คลื่นแสงที่กระจัดกระจายมีพลังงานสูงหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบนั้น เนื่องจากปฏิกริยาร่วมระหว่างโฟตอนกับโมเลกุล เส้นสเปกตรัมของพลังงานที่ได้ออกมาจะเรียกชื่อต่างกันตามพลังงานที่ต่างกัน ดังนี้

- ถ้าโฟตอนให้พลังงานแก่โมเลกุลทำให้คลื่นแสงมีความถี่ลดลง และได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของแสงตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า “เส้นสโตกส์ (Stokes lines)”
- ถ้าโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลจะทำให้คลื่นแสงมีความถี่เพิ่มขึ้น จะได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นที่ตกกระทบ เรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า “เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-Stokes lines)”
- เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ของคลื่นแสงเท่ากับความถี่ของคลื่นแสงที่ตกกระทบเรียกเส้นสเปกตรัมนั้นว่า “เส้นเรย์ลี (Rayleigh lines)”



รูปที่ 2.49 เส้นสเปกตรัมทางทฤษฎี Stokes, Anti-Stokes และ Rayleigh lines

จากรูปที่ 2.49 จะเห็นว่าเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นจาก Ground state ($v = 0$) ขึ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนที่สูงขึ้นไปอีกระดับหนึ่งด้วยคลื่นแสงความยาวคลื่นเดียว และกลับมายังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนอีกระดับหนึ่ง (ระดับใดก็ได้ที่ไม่ใช่ ground state) จะได้ Stokes lines แต่ถ้ากลับมายังสถานะพื้นเหมือนเดิมจะได้ Rayleigh lines ส่วนเส้น Anti-stokes lines เกิดได้โดยตอนแรกโมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานของการสั่นสะเทือนระดับที่ 1 ($v = 1$) ก่อนต่อจากนั้นถูกกระตุ้นต่อไปยังระดับที่สูงกว่าแล้วจึงกลับมายัง ground state

โดยทั่วไปความเข้มของคลื่นแสงที่กระจัดกระจายจะมีค่าประมาณ $10^{-3} - 10^{-5}$ เท่าของความเข้มของแสงที่ตกกระทบบนนั้น และคลื่นแสงที่กระจัดกระจายนี้ส่วนใหญ่จะมีความถี่เท่ากับความถี่ของแสงที่ตกกระทบบน ดังนั้นเราจะพบว่าเส้น Rayleigh จะมีความเข้มสูงกว่าเส้น Stokes มากและเส้น Stokes จะมีความเข้มมากกว่า Anti-stokes มาก และเส้น Anti-stokes จะเกิดตรงตำแหน่งที่มีความถี่หรือจำนวนคลื่นค่าเดียวกันของเส้น Stokes แต่ความเข้มของเส้นจะต่ำกว่ามาก ดังนั้น Raman spectrum โดยทั่วไปจะแสดงเฉพาะเส้น Stokes ส่วน Exciting line ที่อยู่ตรงกลาง Spectrum แสดงถึงการกระจัดกระจายแบบ Rayleigh

สภาพขั้วของโมเลกุล (Molecular Polarizability)

จากที่กล่าวข้างต้นว่า polarizability นั้นเป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของอันตรกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในโมเลกุลที่ถูกกระทบโดยแสงที่เข้ามาตกกระทบบนง่ายเพียงใด รามานสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเป็นผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลง สภาพขั้วหรือค่า Polarizability ของโมเลกุลเมื่อถูกแสงตกกระทบบน โดยแสงที่เข้ามาตกกระทบบนเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงสมการที่ 2.117 ดังนี้

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (2.112)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ของโมเลกุลมีค่าดังนี้

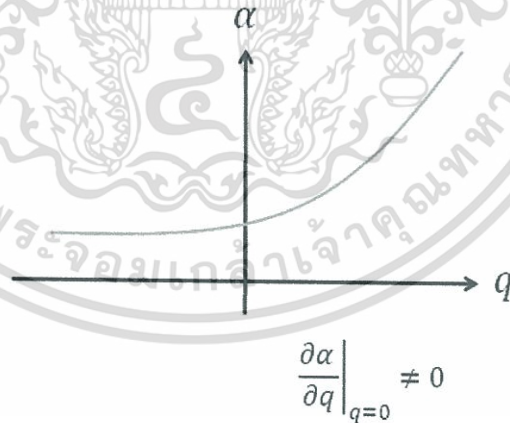
$$p = \mu_0 + \alpha E \quad (2.113)$$

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

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} E_0 \cos(\omega t) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right) q_{n0} \cos(\omega_n t) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right) q_{n0} [\cos(\omega + \omega_n)t + \cos(\omega - \omega_n)t] \quad (2.114)$$

เทอมที่สองเป็นการกระจายแบบเรย์ลี (Rayleigh) ในส่วนของเทอมที่สามเกี่ยวกับอินฟราเรดสเปกตรัมและเทอมสุดท้ายเกี่ยวกับโหมดการสั่นของโมเลกุลโดยเฉพาะ ซึ่งเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า "Raman active mode" ถ้าโมเลกุลแอกทีฟกับรามานสเปกโทรสโคปี จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว ดังแสดงในรูปที่ 2.50



รูปที่ 2.50 การเปลี่ยนแปลงสภาพขั้ว (Polarizability) เมื่อโมเลกุลเกิดการสั่น

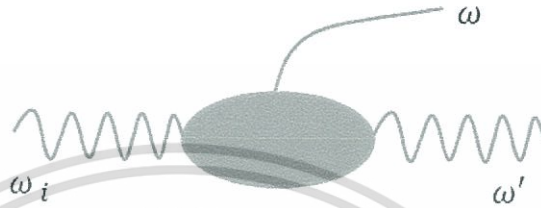
เมื่อแสงตกกระทบกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลเกิดการสั่น พลังงานในการสั่นจะถูกแสดงออกมาในรูปของโฟนอน (phonon) โดยโฟตอนไม่ทำอันตรกิริยากับแลตทิซโดยตรง แต่จะทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนก่อนที่เรียกว่า Electron-radiation ดังรูปที่ 2.51 ทำให้เกิด Electron hole pair จากนั้นมีการทำอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนและแลตทิซที่เรียกว่า Electron-lattice interaction ทำให้เกิดโฟนอนขึ้นในกระบวนการนี้ ถ้าโฟนอนมี wave vector เท่ากับ k (มีความถี่ ω) หลังจากนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับนักเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์อื่นใด
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเกิดการกระจัดกระจายของแสง อิเล็กตรอนจะรวมกับโซลอีกครั้งหนึ่งทำให้เกิด Electron-radiation มีความถี่เป็น ω' และจากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะได้

$$\omega_i = \omega' \pm \omega \quad (2.115)$$

$$k_i = k' \pm k \quad (2.116)$$



รูปที่ 2.51 First order ของการกระจัดกระจายแสงแบบรามาน

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

โดยปกติความเข้มของการกระจัดกระจายแสงจะวัดจากเส้นสโตกส์เสมอ เนื่องจากมีความเข้มที่สูงกว่าดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งมีค่า

$$I = C v_s^4 \left[\frac{n_p + 1}{v_p} \right] (e'_\rho \alpha'_{\rho\sigma} e_\sigma^s)^2 \quad (2.117)$$

เมื่อ C คือ ค่าคงที่

v_s คือ Stokes-shift ของความถี่รามาน

v_p คือ ความถี่ในการสั่น

n_p คือ Occupation number ของสถานะเริ่มต้น

e'_ρ คือ Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่ตกกระทบ

e_σ^s คือ Unit vector ของโพลาไรเซชันของแสงที่กระจัดกระจาย

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

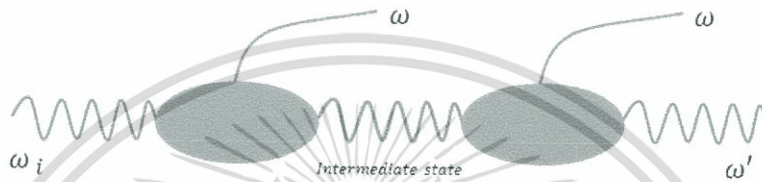
$$\alpha'_{\rho\sigma} = \partial \alpha_{\rho\sigma} / \partial q \quad (2.118)$$

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Second -order Raman Effect

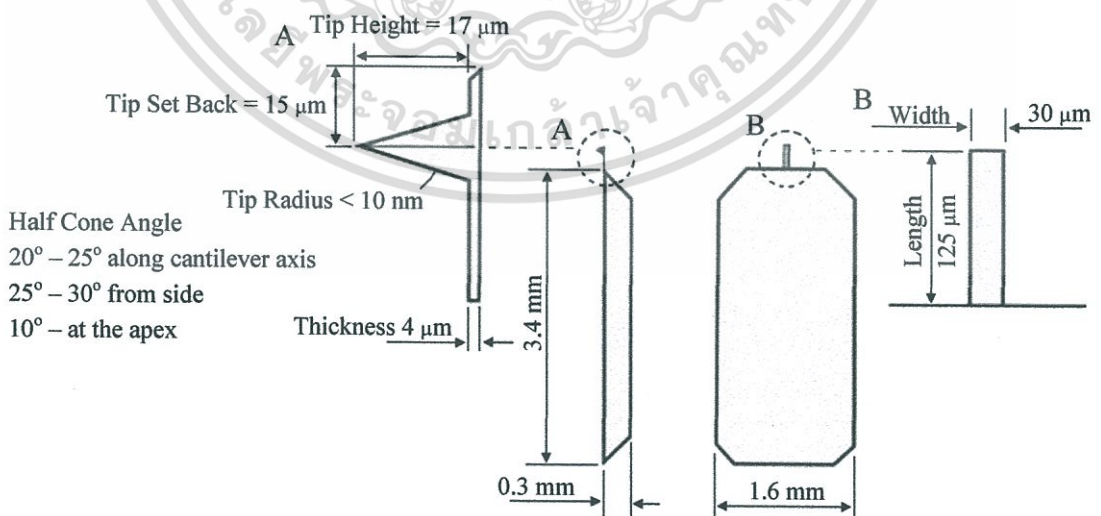
ในกรณีของ first order นั้นในกระบวนการสั้นจะเกิดหรือสูญเสีย Single phonon ก็ได้แต่ใน Second-order กระบวนการจะแตกต่างกันตรงที่ในกระบวนการสั้นจะเกิดหรือสูญเสีย Two phonon เส้นสเปกตรัมจะต่อเนื่องหรือเป็นเส้นก็ได้ โดยที่ Second-order เป็นกระบวนการที่แสงมีประสิทธิภาพพอที่จะทำให้เกิดโฟนอนขึ้นอีกครั้งหนึ่ง พลังงานอาจจะไม่อนุรักษ์ตรงกึ่งกลางระหว่างกระบวนการ ดังแสดงในรูปที่ 2.52 อย่างไรก็ตาม ผ่านจากกระบวนการนี้ไปจะเกิดโฟนอนอีกครั้งหนึ่งและเกิดการอนุรักษ์พลังงาน โดยส่วนใหญ่ในผลึกทั่ว ๆ ไป Second-order จะมีความเข้มที่มากกว่าเสมอ



รูปที่ 2.52 แสดง Second-order ของการจัดกระจายแสงแบบรามาน

2.7.1.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

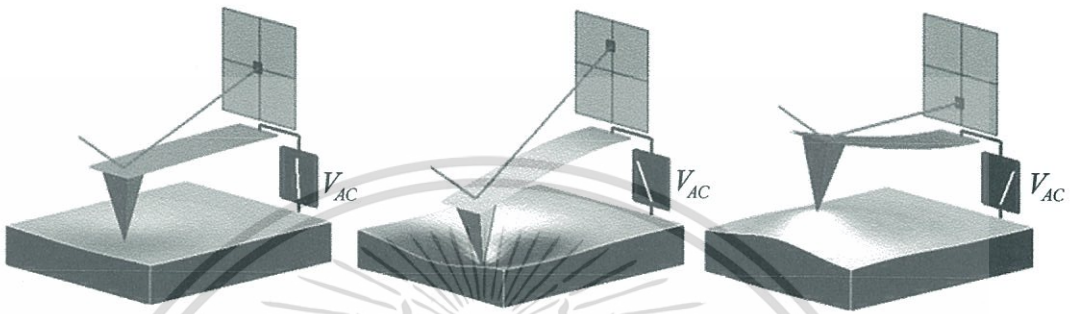
กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) ได้สร้างขึ้นในปี 1986 โดย Binnig, Quate และ Gerber ซึ่งใช้หัวโพรบปลายแหลมเคลื่อนที่กวาดไปทั่วทั้งผิวหน้าของชิ้นงาน โดยที่โพรบก็คือเข็มปลายแหลมเล็ก ๆ ที่ติดอยู่บริเวณปลายของคาน (Cantilever) ที่สามารถโค้งงอได้ตามแรงที่เกิดขึ้นระหว่างปลายเข็มกับชิ้นงาน แสดงดังรูปที่ 2.53 [46]



รูปที่ 2.53 คานที่ใช้ในการวัด

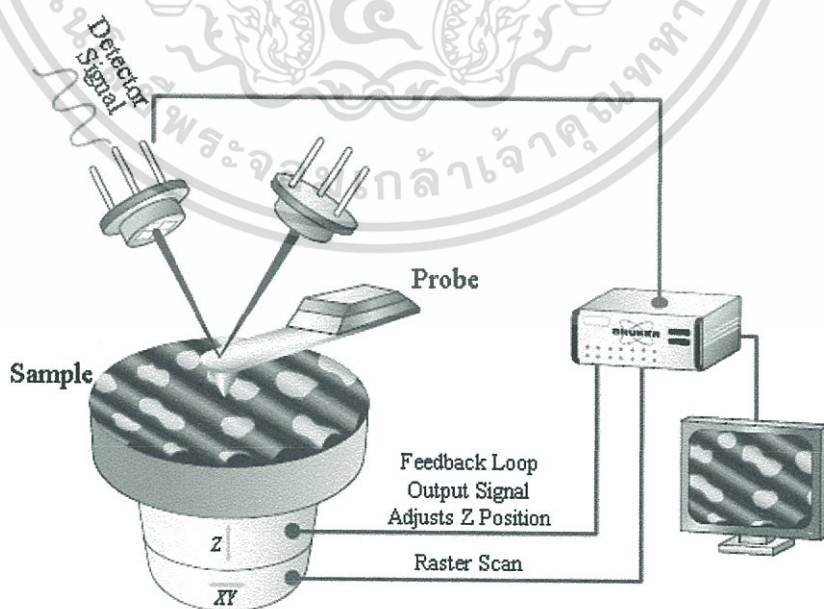
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วงเริ่มแรก กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมใช้การทะลุผ่านกำแพงศักย์ของอิเล็กตรอนที่ปลายคานเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคาน แต่ในปัจจุบัน กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมใช้เทคนิคทางแสงเพื่อตรวจสอบการโค้งงอของคานแทนดังรูปที่ 2.54 [47] ได้แสดงให้เห็นการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ซึ่งคานสามารถโค้งงอได้ โดยแสงเลเซอร์เดินทางตกกระทบลงบนคานแล้วสะท้อนออกมาตกกระทบลงบนตัวตรวจจับทางแสงสองตัวที่อยู่ติดกัน จากนั้นทำการวัดผลต่างของสัญญาณที่ได้จากตัวตรวจจับทางแสงจึงทำให้สามารถวัดการโค้งงอของคานได้



รูปที่ 2.54 แผนภาพระบบแสงที่ใช้วัดการโค้งงอของคาน

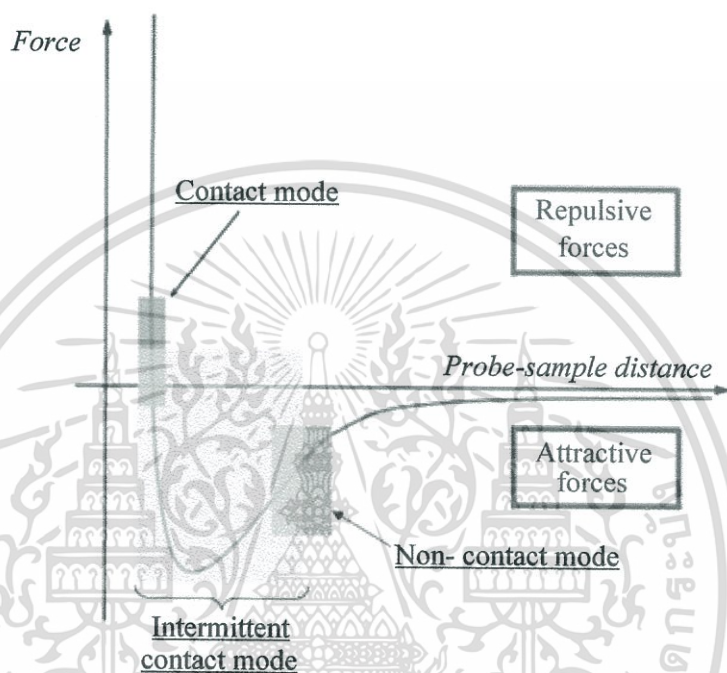
การเคลื่อนที่ของเข็มหรือชิ้นงานที่มีความแม่นยำสูงนั้นใช้อุปกรณ์ที่สร้างจากสารเซรามิกเปียโซอิเล็กทริกเป็นส่วนของการเคลื่อนที่ของฐานดูได้จากรูปที่ 2.55 [48] โดยการเคลื่อนที่ของวัสดุเปียโซอิเล็กทริกนั้น จะมีการเปลี่ยนแปลงก็เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าที่เข้าไปกระตุ้น ซึ่งส่วนมากมีลักษณะเป็นทรงกระบอก ตัวควบคุมการเคลื่อนที่ที่สามารถควบคุมได้แม่นยำในระดับอังสตรอมในแนวแกน x , y และ z โดยที่แกน z คือแนวตั้งฉากกับชิ้นงาน



รูปที่ 2.55 ระบบการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม สามารถทำงานได้ในสองโหมดหลัก คือ การทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับ และ การทำงานแบบไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ โดยการทำงานแบบมีการควบคุมแบบย้อนกลับนั้นจะกำหนดให้เปียโซเป็นตัวควบคุมการเคลื่อนที่ของชิ้นงาน (หรือ เข็ม) สามารถเคลื่อนที่ขึ้นและลงได้โดย รักษาระยะห่างระหว่างเข็มกับชิ้นงานมีค่าคงที่ส่งผลให้แรงระหว่างเข็มกับชิ้นงานมีค่าคงที่ด้วย ซึ่งโหมดนี้เรียกว่า โหมดแรงคงที่ (Constant force) ทำให้สามารถแสดงให้เห็นภาพลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่น่าเชื่อถือได้ [49]



รูปที่ 2.56 กราฟแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ขึ้นอยู่กับระยะห่าง

ส่วนการทำงานแบบที่สองไม่มีการควบคุมแบบย้อนกลับ เป็นโหมดที่ควบคุมให้การเคลื่อนที่ในตำแหน่งแนวแกน z คงที่ และวัดการโค้งงอของคาน ซึ่งโหมดนี้มีประโยชน์สำหรับชิ้นงานที่มีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบมากที่มีความละเอียดสูง

การวัดเพื่อให้ได้ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมนั้น สามารถทำได้หลายวิธีด้วยการใช้อันตรกิริยาที่แตกที่เคลื่อนที่ขึ้นระหว่างเข็มกับชิ้นงานต่าง ซึ่งอันตรกิริยาที่ใช้วัดหลัก ๆ มีอยู่ด้วยกันสามวิธีคือ โหมดสัมผัส (contact mode), โหมดสัมผัสแบบสั้น (tapping mode) และ โหมดไม่สัมผัส (non-contact mode)

โหมดสัมผัส คือ เป็นวิธีการวัดพื้นฐานที่ใช้กันทั่วไปของ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ซึ่งเข็มและชิ้นงานมีระยะใกล้กันมากขณะที่ลากเข็มผ่านชิ้นงาน โดยการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นใกล้กันในระดับที่มีแรงผลักระหว่างโมเลกุลเกิดขึ้น บริเวณที่เกิดแรงผลักระหว่างโมเลกุลคือบริเวณที่เส้นกราฟอยู่นเหนือแกน x ปัญหาที่สำคัญของโหมดสัมผัส นั้นคือมีแรงซึ่งมีค่ามากเกิดในแนวตามพื้นผิวขณะที่ลากเข็มผ่านชิ้นงาน

โหมตสัมผัสแบบสัมผัสเป็นโหมตการทำงานพื้นฐานอีกชนิดหนึ่งที่ใช้กับกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ทั่วไป ขณะทำงานคานจะเกิดการสั่นด้วยความถี่ที่เหมาะสมและมีตำแหน่งอยู่เหนือพื้นผิวของชิ้นงาน ด้วยการสัมผัสพื้นผิวชิ้นแบบสัมผัสนี้ทำให้แรงเสียดทานมีค่าน้อยมาก แต่การสัมผัสระหว่างเข็มกับชิ้นงานนั้นยังอยู่ในช่วงที่เกิดการผลึกเหมือนเดิม เนื่องจากว่าการสัมผัสระหว่างเข็มกับชิ้นงานเกิดขึ้นในช่วงระยะเวลาสั้น ๆ จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้แรงตามแนวพื้นผิวลดลงขณะที่เข็มลากผ่านพื้นผิวชิ้นงาน เมื่อชิ้นงานมีความอ่อนมาก การวัดด้วยโหมตสัมผัสแบบสัมผัสจึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่าการวัดด้วยโหมตสัมผัส

โหมตไม่สัมผัส เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการสร้างภาพของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ได้ ซึ่งคานต้องอยู่เหนือพื้นผิวของชิ้นงานโดยที่ระยะห่างระหว่างเข็มกับชิ้นงานต้องไม่ห่างเกินกว่าขอบเขตของแรงผลักระหว่างโมเลกุล โหมตการทำงานนี้สร้างขึ้นได้ยากภายใต้สภาวะปกติ ซึ่งสามารถใช้วัดสิ่งเจือปนที่อยู่บนพื้นผิวได้โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิว

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

$$R_{rms} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_1^N (h_i - \bar{h})\right)^2} \quad (2.119)$$

เมื่อ N คือ จำนวนจุด

h_i คือ ค่าข้อมูลความสูงของแต่ละจุด

\bar{h} คือ ค่าความสูงเฉลี่ย

2.7.2 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

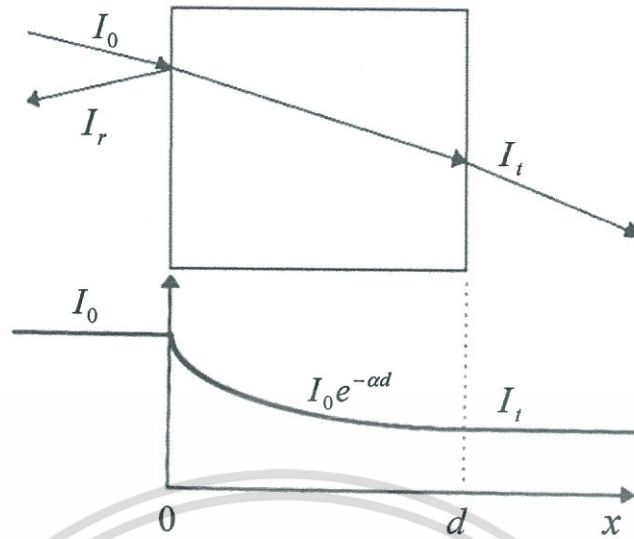
การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยระบบยูวี-วิสิเบิล (UV-Vis) สเปกโทรสโกปี มาใช้ในการวิเคราะห์สารเริ่มเมื่อประมาณปี ค.ศ. 1930 ซึ่งนับเป็นสเปกโทรสโกปีแบบดูดซับชนิดแรก ช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ในช่วงของยูวีอยู่ระหว่าง 190 -400 นาโนเมตร และขยายไปถึงช่วงของวิสิเบิล (VIS) จะอยู่ระหว่าง 380-800 นาโนเมตร โดยหลักการการทะลุผ่านของแสงก็คือเมื่อแสงเดินทางไปตามกระทบวัสดุ แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิววัสดุและจะมีแสงบางส่วนเดินทางเข้าไปข้างในวัสดุ แสงบางส่วนดังกล่าวจะถูกดูดกลืนและจะมีบางส่วนที่ทะลุออกมา ดังรูปที่ 2.57

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

สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (2.120)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.57 ลักษณะการเดินทางของแสงทะลุผ่านตัวกลาง เมื่อ I_0 คือ ความเข้มแสงที่ตกกระทบผิววัสดุ, I_r คือ ความเข้มแสงที่สะท้อนจากผิววัสดุ และ I_t คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านผิววัสดุ

ดังนั้นความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่ตัวกลางมีค่า

$$I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0 \quad (2.121)$$

จากนั้นเมื่อแสงเดินทางเข้าไปในวัสดุแสงจะถูกดูดกลืน จากรูปจะเห็นว่าแสงจะมีค่าความเข้มแสงลดลงแบบเอกซ์โปเนนเชียลตามระยะทาง d

ในกรณีที่มีการสะท้อนที่ผิวด้านหลัง ความเข้มของแสงที่ทะลุผ่านออกด้านหลังของวัสดุ คือ

$$I_t = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.122)$$

สัมประสิทธิ์การทะลุผ่านแสง

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.123)$$

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{T}{(1 - R)} \right] \quad (2.124)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} (-\ln T) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.125)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการศึกษาสมบัติทางแสงของสารอินทรีย์นั้น โดยระดับพลังงานในแต่ละช่วง มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงภายในของโมเลกุลที่มีสภาวะการเร้าต่าง ๆ กันของการวัด โดยที่ช่วงของรังสีแกมมา (γ -ray) และรังสีเอ็กซ์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการแตกของพันธะซึ่งนำไปสู่รายละเอียดของการวิเคราะห์โครงสร้างของสารได้ช่วงของ รังสีไกลอินฟราเรด (far infrared) คาบเกี่ยวกับไมโครเวฟมีผลต่อการเร้าให้เกิดการหมุนหรือการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

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

ในการดูดกลืนแสงช่วงยูวี ปริมาณแสงที่พอเหมาะทำให้เกิดการเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation) จากสภาวะพื้น (ground state) ไปสู่สภาวะเร้า (excited state) กล่าวคืออิเล็กตรอนจากระดับที่มีพลังงานต่ำจะถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานที่สูงกว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลหรืออะตอมนั้นจะมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงาน (ΔE) ระหว่างสภาวะเร้ากับสภาวะพื้น

ในการเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมา จะใช้พลังงานสูงกว่า (ความยาวคลื่นสั้นกว่า) ในพันธะพาย เนื่องจากช่วงพลังงานระหว่างออร์บิทัลที่ไม่ก่อพันธะ (nonbonding) กับออร์บิทัลก่อพันธะ (bonding) ของพันธะซิกมากว่าในพันธะพาย

โมเลกุลที่ดูดกลืนแสงยูวี ช่วงความยาวคลื่นต่ำประมาณ 150 นาโนเมตร ลงมามักจะประกอบด้วยพันธะซิกมาเนื่องมาจากเป็นพลังงานที่สามารถเร้าอิเล็กตรอนของพันธะซิกมาได้ แต่เนื่องจากช่วงของความยาวคลื่นที่ใช้มักอยู่ที่ประมาณ 200 -400 นาโนเมตร สำหรับยูวี และช่วง 200 -800 nm สำหรับยูวี-วิสซิเบิล ดังนั้นโมเลกุลส่วนใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับยูวีสเปกโทรโฟโตมิเตอร์มักจะมีสารประกอบที่มีพันธะพาย

ตารางที่ 2.5 แสดงค่าของความยาวคลื่น, 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

2.7.3 การศึกษาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี

เอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) ดังแสดงในรูปที่ 2.58 ซึ่งอิเล็กตรอนที่ได้รับอิสระด้วยวิธีการแบบนี้เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ไม่ว่าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นจะเป็นแสงที่มองเห็น รังสียูวีหรือรังสีเอ็กซ์ก็ตาม

XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมีและสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปเมื่อได้รับพลังงานความร้อน สารเคมี ลำ-ไอออน พลาสมา หรือรังสียูวี เป็นต้น

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

การที่ XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์สมบัติทางเคมี จึงเป็นอีกตัวอย่างที่ชัดเจนที่แสดงถึงคุณูปการของวิชาฟิสิกส์และนักฟิสิกส์ที่มีต่อวงการอื่น ๆ เพราะการถือกำเนิดขึ้นของเครื่องมือวิเคราะห์นี้ เป็นผลมาจากองค์ความรู้ที่ช่วยสะสมขึ้นมาจากนักฟิสิกส์หลายรุ่น ซึ่งลำดับโดยย่อได้ดังต่อไปนี้ Hertz พบปรากฏการณ์ที่ต่อมาเรียกว่า Photoelectric effect เป็นครั้งแรกจากการทดลองในปีค.ศ. 1887 ต่อมา J.J. Thomson ค้นพบอนุภาคอิเล็กตรอนในปี ค.ศ.1897 ปีค.ศ. 1900 เป็นปีกำเนิดของทฤษฎีควอนตัมโดย Planck เป็นคนต้นคิด นับจากปีค.ศ.1900 ทฤษฎีอะตอมสมัยใหม่ได้รับการพัฒนาขึ้นอย่างมากมาโดยมันสมองของนักฟิสิกส์หลายคน ในปีค.ศ.1905 Einstein สามารถอธิบายปรากฏการณ์ Photoelectric effect ได้ ในปีค.ศ.1914 Robinson กับ Rawlinson ทดลองใช้รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากทอง แต่ในที่สุดไม่ได้พัฒนาต่อเพราะติดปัญหาเรื่องวิธีวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนให้แม่นยำ

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

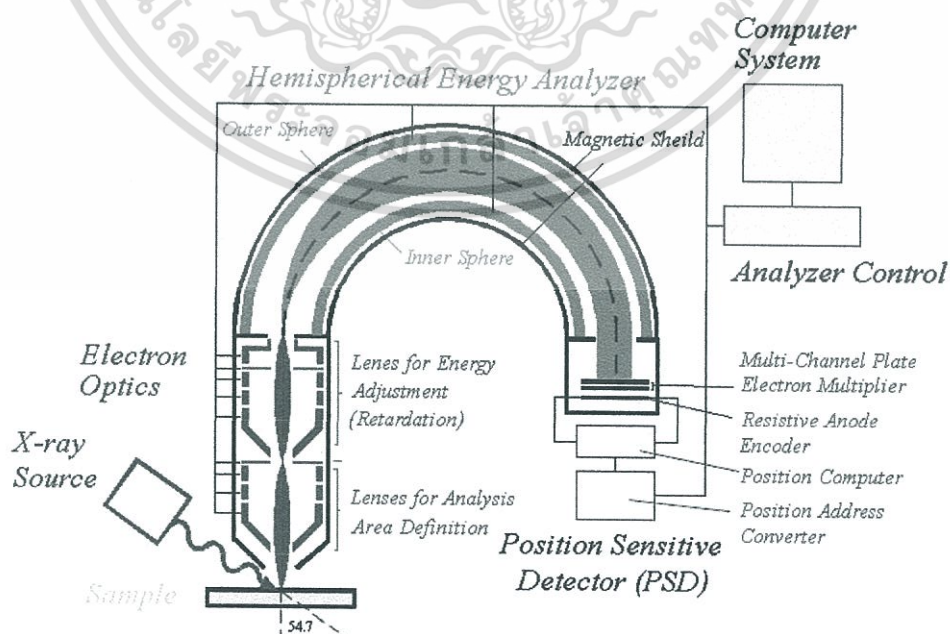
แผนภาพสรุปการทำงานของเครื่อง XPS แสดงดังรูปที่ 2.59 จุดเริ่มต้นคือการยิงรังสีเอ็กซ์ไปยังวัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ รังสีเอ็กซ์นี้จะทราบค่าพลังงานที่แน่นอน เพราะผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะเบา เช่น ถ้าเป็นอลูมิเนียมจะให้รังสีเอ็กซ์ที่พลังงาน 1,486.6 eV แต่ถ้าเป็นแมกนีเซียมจะให้พลังงาน 1,253.6 eV รังสีเอ็กซ์กลุ่มนี้จัดอยู่ในประเภทที่เรียกว่า Soft X-ray (โฟตอนมีพลังงานในย่าน 200-2,000 eV) ส่วนรังสีเอ็กซ์ที่ใช้กันในโรงพยาบาลต่างๆ เรียกว่า Hard

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

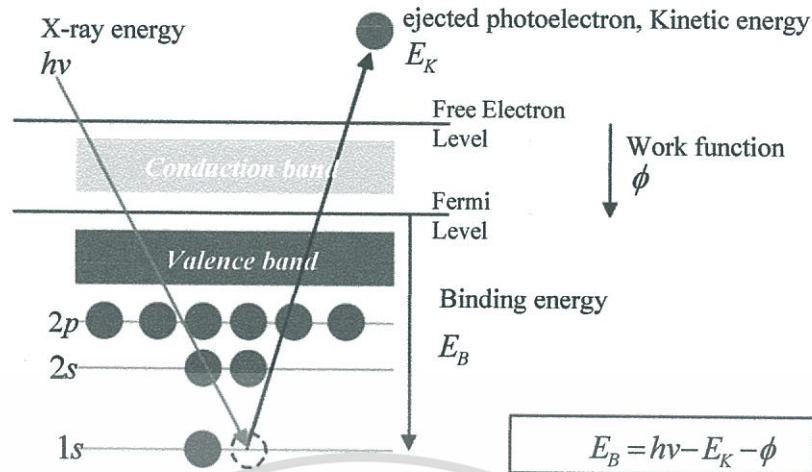
X-ray ซึ่งมีพลังงาน 10,000 eV ผลิตจากหลอดที่เป่าแอโนดทำด้วยโลหะหนักจำพวกทังสเตน ดังนั้นรังสีเอ็กซ์จึงมีพลังงานสูง ไม่เหมาะในการนำมาใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.58 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 2.59 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่อง XPS
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



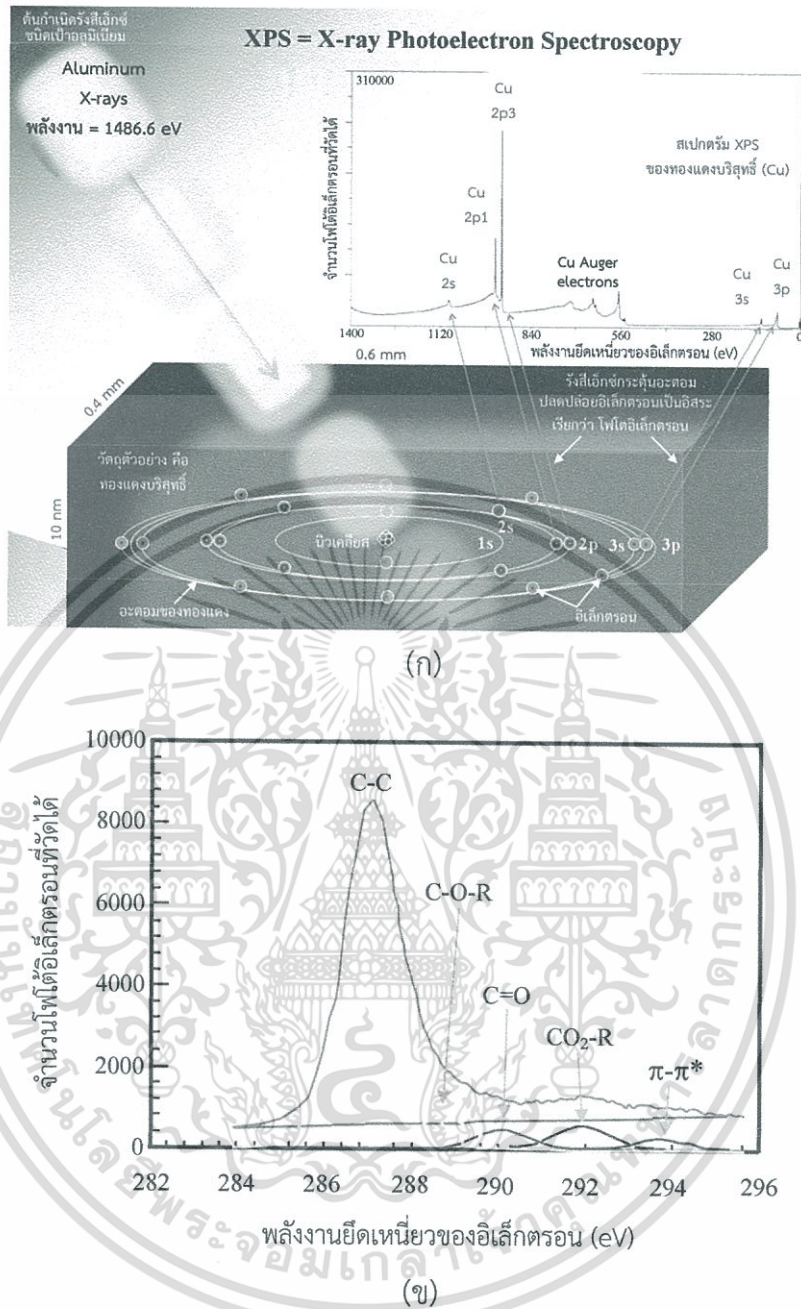
รูปที่ 2.60 แสดงโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดจาก Core levels

รังสีเอ็กซ์ปลดปล่อยให้อิเล็กตรอนในอะตอมที่อยู่ใกล้นิวเคลียส (Core level) หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 2.60 [50] ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการดังนี้

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.126)$$

โดยที่ E_K = พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน
 $h\nu$ = พลังงานของรังสีเอ็กซ์
 E_B = พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจร
 ϕ = ค่า Work function

จากรูปที่ 2.60 [51] โฟโตอิเล็กตรอนจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูเปิดเล็ก ๆ ตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอน ด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า ความยาวของชุดเลนส์นี้ ประมาณ 50 เซนติเมตร ระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอน ประกอบด้วยแผ่นโลหะคู่ขนานรูปครึ่งวงกลมต่อกับศักย์ไฟฟ้าคงที่ ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งโค้งด้วยรัศมีเฉลี่ย 16.5 เซนติเมตร จนถึงแผงหัววัด วิธีการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนแบบนี้ สามารถอ่านค่าพลังงานค่าน้อยๆที่มากกระทบหัววัดและสามารถจำแนกค่าของพลังงานที่เกิดขึ้นได้ ค่าพลังงานอยู่ในช่วง 0.25-0.5 eV ดังนั้นจากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าแน่นอน รวมทั้งพิจารณาจากสมการที่ 2.123 ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่น ๆ โดยใช้ฐานข้อมูลของทุกธาตุที่มีผู้ทำการศึกษาไว้ก่อนแล้ว นำมาช่วยในการวิเคราะห์สิ่งต่าง ๆ ได้ ดังรูปที่ 2.61 (ก) [52]



รูปที่ 2.61 (ก) แสดงตำแหน่งพีคต่าง ๆ ของทองแดงบริสุทธิ์ (ข) สเปกตรัม XPS ของโพลีสไตรีน

รูปที่ 2.61 (ก) เป็นตัวอย่างของการวิเคราะห์ผิวของทองแดงบริสุทธิ์ ตำแหน่งของพีค (Peak) ต่าง ๆ ในสเปกตรัม XPS เกิดมาจากการที่อนุภาคอิเล็กตรอนทั้ง 29 ตัว จัดเรียงตัวในแต่ละอะตอมของทองแดงดังนี้ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$ โดยมีค่าของพลังงานยึดเหนี่ยวที่นักฟิสิกส์หาไว้แล้วดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่าง 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

ในรูปที่ 2.61 (ก) จะเห็นว่ามีพีคของโอเจอิเล็กตรอน (Auger electron) ปะปนอยู่ด้วย โอเจอิเล็กตรอนจะเกิดออกมาจากอะตอมเช่นเดียวกับโฟโตอิเล็กตรอน แต่ที่แตกต่างกันก็คือกลไกของการถือกำเนิดดังจะเห็นได้จากรูปปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Auger effect เพื่อเป็นเกียรติแก่นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสที่ชื่อว่า Pierre Auger ที่ค้นพบปรากฏการณ์นี้ในปีค.ศ.1923 โดยได้รับการพัฒนาไปเป็นเทคนิควิเคราะห์ผิววัสดุเช่นกัน เรียกว่า Auger Electron Spectroscopy (AES) เทคนิค XPS และ AES มีความคล้ายคลึงกันมาก ในปัจจุบันจึงสามารถหาได้ในเครื่องเดียวกัน โดยเพียงแค่เพิ่มอุปกรณ์เฉพาะอีกบางอย่าง เช่น เทคนิค XPS ใช้รังสีเอกซ์เป็นตัวกระตุ้นดังกล่าวมาแล้ว แต่เทคนิค AES นิยมใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นตัวกระตุ้น

อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมหนึ่งไปมีพันธะกับอะตอมแปลกปลอมชนิดอื่น ตำแหน่งและลักษณะของพีคในสเปกตรัม XPS จะเปลี่ยนไปจากเดิม อาจกล่าวได้ว่าเพราะสภาวะแวดล้อมของอะตอมดังกล่าวเปลี่ยนไป เมื่อวิเคราะห์ตรงนี้ให้ละเอียด ทำให้รู้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลหรือชนิดพันธะทางเคมีใหม่ได้ ดังตัวอย่างในรูปที่ 2.61 (ข) ซึ่งเป็นสเปกตรัม XPS ของโพลิสไตรีน (C_8H_8)_n ที่ถูกกระตุ้นมาก่อนด้วยพลาสมาของก๊าซออกซิเจน โพลิสไตรีนก่อนการกระตุ้นด้วยพลาสมาดังกล่าว นั้น จะประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนเพียงสองชนิดเท่านั้น แต่หลังจากการกระตุ้นด้วยพลาสมาพบว่าสารประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างที่เปลี่ยนไป โดยสามารถพิจารณาได้จากพีค C 1s ซึ่งพบว่ามีลักษณะเปลี่ยนไป เนื่องจากมีพันธะเคมีระหว่างคาร์บอนกับอะตอมอื่นๆ เกิดขึ้นหลายแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.61 (ข) เทคนิค XPS ไม่เหมาะที่จะใช้วิเคราะห์วัสดุที่ระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร (โดยไม่ทำลายวัสดุที่นำมาวิเคราะห์) เพราะไม่อย่างนั้นโฟโตอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานจลน์ในระหว่างทางมากเกินไปที่จะหลุดออกมาจากผิวของวัสดุได้ ถ้าต้องการวิเคราะห์ที่ระดับลึกกว่านี้คือสนใจข้อมูลเชิงลึกด้วย (Depth profiling) ก็จำเป็นต้องใช้วิธีลอกผิวออกเป็นชั้น ๆ ด้วยลำไอออนอาร์กอน เรียกว่าเทคนิค Ion sputtering อีกประการหนึ่งเทคนิค XPS ไม่อาจใช้วิเคราะห์อะตอมไฮโดรเจนและฮีเลียมได้ เพราะวงโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสลึกมากเกินไป (รัศมีเท่ากับ 0.79 และ 0.54 อังสตรอม สำหรับอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมฮีเลียมตามลำดับ)

2.7.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

2.7.4.1 รอยต่อของโลหะและสารกึ่งตัวนำ

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

2.7.4.2 รอยต่อแบบชอตต์กี

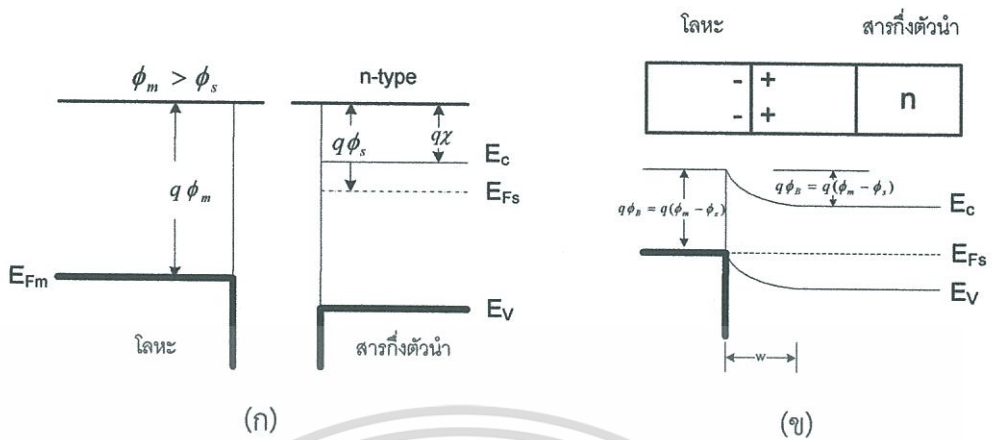
ถ้าหากว่าประจุลบถูกนำมาใกล้ผิวของโลหะ ซึ่งในโลหะจะเกิดประจุบวกซึ่งถูกเหนี่ยวนำขึ้น เมื่อแรงนี้รวมเข้ากับสนามไฟฟ้าซึ่งถูกใส่เข้ามา จะทำให้ค่าประสิทธิผลของฟังก์ชันงาน (Work function) ลดต่ำลง การที่กำแพงศักย์ลดต่ำลงเช่นนี้เราเรียกว่า ปรากฏการณ์ชอตต์กี (Schottky effect) แต่ผิวสัมผัสแบบเรียงกระแสมีถูกเรียกว่า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

เมื่อโลหะซึ่งมีฟังก์ชันงานเท่ากับ ϕ_m ถูกนำมาสัมผัสกับสารกึ่งตัวนำซึ่งมีฟังก์ชันงาน ϕ_s การเคลื่อนย้ายประจุจะเกิดขึ้น จนกระทั่งระดับเฟอร์มิในสารทั้งสองเรียงตัวกันเป็นเส้นตรงที่สภาวะสมดุล ตามรูปที่ 2.62 (ก) ตัวอย่างเช่น เมื่อ $\phi_m > \phi_s$ ในขณะที่เริ่มแรกระดับเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำจะอยู่สูงกว่าในโลหะ เพื่อให้ระดับเฟอร์มิทั้งสองอยู่ในแนวเดียวกัน ศักย์ไฟฟ้าสถิตในสารกึ่งตัวนำต้องถูกยกขึ้น ทำให้พลังงานอิเล็กตรอนลดลงเมื่อเทียบกับของโลหะในสารกึ่งตัวนำแบบเอ็น (n-type) แสดงดังรูปที่ 2.62 (ข) จะเกิดยานปลดพาหะ W ขึ้นใกล้ ๆ กับรอยต่อ ประจุบวกซึ่งเกิดจากอ็อนแบบผู้ให้ภายใน W จะเท่ากับประจุลบภายในโลหะ สนามไฟฟ้าและการโค้งงอของแถบพลังงานภายใน W จะคล้าย ๆ กับในรอยต่อพี-เอ็น (pn - junction)

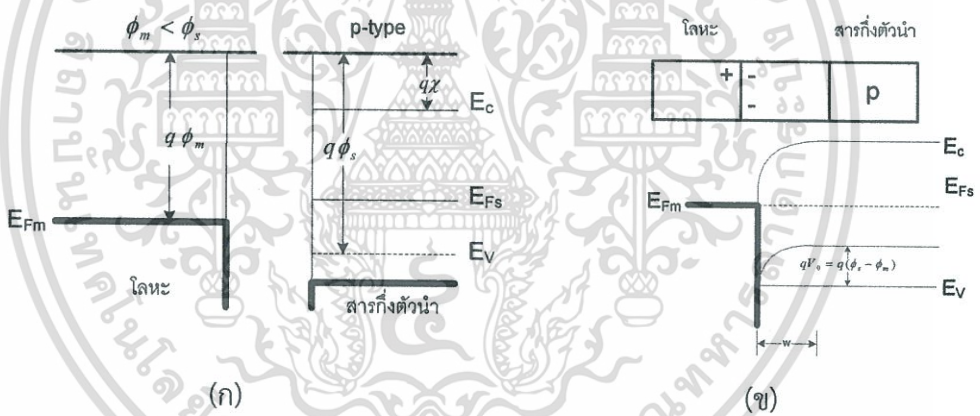
ศักย์ไฟฟ้า V_0 บริเวณผิวสัมผัสที่สภาวะสมดุล จะมีค่าเท่ากับผลต่างของฟังก์ชันงานของโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะทำหน้าที่หยุดการแพร่ของอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ในสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ความสูงของกำแพงศักย์ ϕ_B ซึ่งกั้นการฉีดอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังแถบการนำในสารกึ่งตัวนำมีค่าเท่ากับ $\phi_m - \chi$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

รูปที่ 2.63 (ก) แสดงรอยต่อชอตต์กีแบบเรียงบนสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ซึ่งมี $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีนี้เพื่อให้เกิดการเรียงตัวของระดับเฟอร์มิ จะต้องมีการประจุบวกในด้านโลหะและประจุลบในด้านสารกึ่งตัวนำที่บริเวณรอยต่อ ประจุลบจะเกิดจากอ็อนแบบผู้รับในสารกึ่งตัวนำชนิดพี กำแพงศักย์ไฟฟ้า V_0 ที่ต้านทานการแพร่ซึมของโฮลจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะมีค่าเท่ากับ $\phi_s - \phi_m$ ค่า V_0 นี้จะลดลงหรือเพิ่มขึ้นก็ได้เนื่องจากการไบอัส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับนักเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.62 แสดงรอยต่อแบบขอตึกซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบเอ็นสัมผัสกับโลหะ ซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานสูงกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

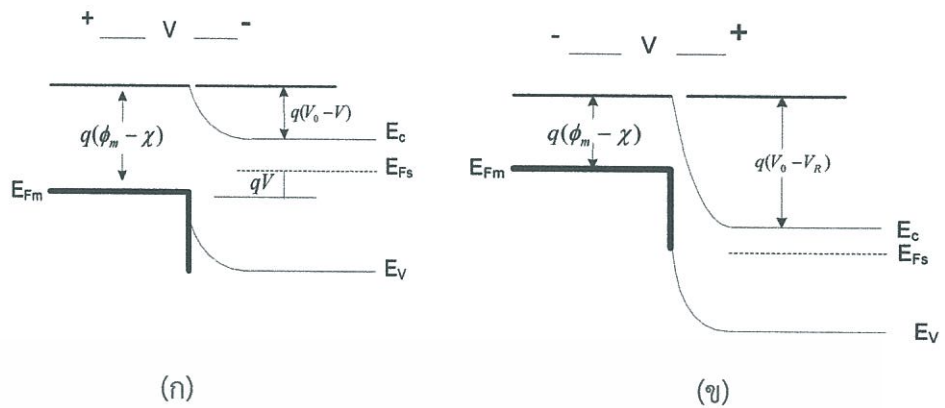


รูปที่ 2.63 แสดงรอยต่อแบบขอตึกซึ่งเกิดจากการที่สารกึ่งตัวนำแบบพี สัมผัสกับโลหะซึ่งมีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่า (ก) แผนภาพพลังงานของโลหะและสารกึ่งตัวนำก่อนการต่อกัน (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล

เมื่อไบอัสตามถูกใช้กับผิวสัมผัสแบบขอตึก ศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณผิวสัมผัสจะมีค่าลดลงจาก V_0 เป็น $V_0 - V$ ดังรูปที่ 2.63 (ข) ผลลัพธ์ก็คือ อิเล็กตรอนในแถบนำของสารกึ่งตัวนำสามารถแพร่ซึมข้ามย่านปลอดพาหะเข้าไปในโลหะได้ ซึ่งทำให้เกิดกระแสไบอัสตาม (จากโลหะสู่สารกึ่งตัวนำ) ข้ามรอยต่อ ในทางตรงกันข้ามไบอัสย้อนจะเพิ่มขนาดของกำแพงศักย์เป็น $V_0 + V_R$ และอิเล็กตรอนที่ข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะจะมีปริมาณน้อยจนตัดทิ้งไปได้

ในทั้งสองกรณีการไหลของอิเล็กตรอนข้ามโลหะไปสู่สารกึ่งตัวนำจะถูกต้านด้วยกำแพงศักย์มีค่าเท่ากับ $\phi_m - \chi$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.64 ผลของการไบอัสผิวสัมผัส (ก) ไบอัสตาม (ข) ไบอัสย้อน

ในกรณีรอยต่อแบบขอตักี้ ตามรูปที่ 2.64 การไบอัสตามก็คือ การให้สารกึ่งตัวนำเป็นบวกเมื่อเทียบกับโลหะ กระแสไบอัสตามเพิ่มขึ้นเมื่อแรงดันที่ใส่เข้ามา ลดค่ากำแพงศักย์ลงเป็น $V_0 - V$ และโฮลจะไหลจากสารกึ่งตัวนำเข้าสู่โลหะ ส่วนแรงดันไบอัสย้อนจะเพิ่มค่ากำแพงศักย์สำหรับกั้นการไหลของโฮลทำให้กระแสมีค่าน้อยมาก

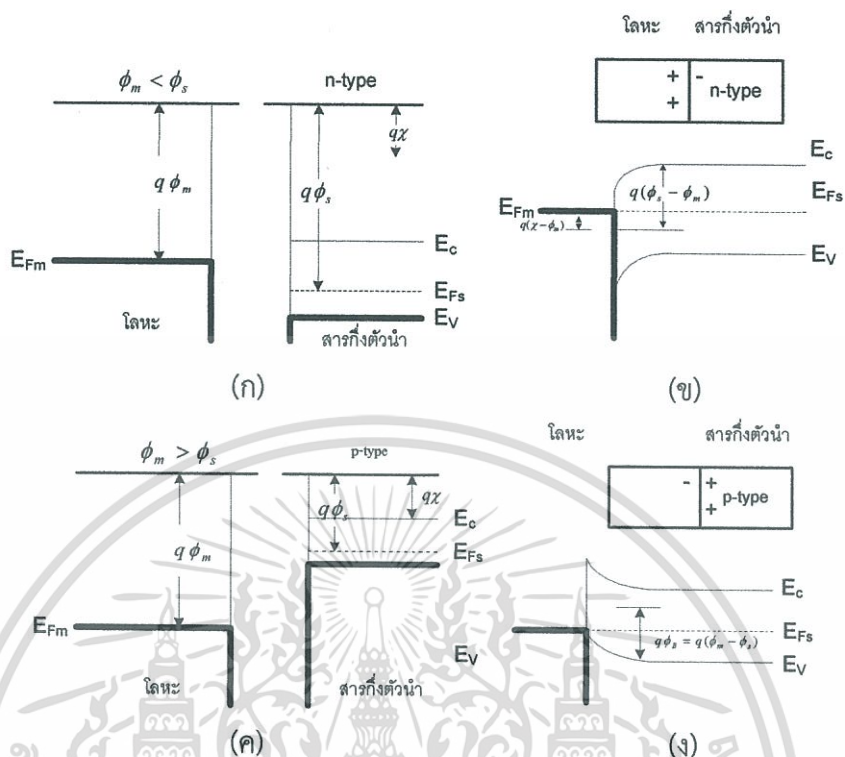
ในทั้งสองกรณี รอยต่อแบบขอตักี้ไดโอด จะเรียงกระแสได้ เราจะสังเกตได้ว่าในแต่ละกรณี กระแสไบอัสตามจะเกิดเนื่องจากการฉีดพาหะข้างมากข้ามจากสารกึ่งตัวนำไปสู่โลหะ การที่ไม่มีการฉีดพาหะข้างน้อยและการที่มีค่าเวลากักเก็บหน่วง (Storage delay time) ต่ำ ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของขอตักี้ไดโอดตั้งนั้นจึงมีคุณสมบัติที่ความถี่สูงและมีความเร็วในการสวิตช์ที่ดี

2.7.4.3 รอยต่อโอห์มมิก

ในงานหลายประเภทต้องการผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำที่เป็นแบบโอห์มมิก นั่นคือมีลักษณะสมบัติของกระแสและแรงดันเป็นแบบเส้นตรงทั้งสองทิศทางของการไบอัส ตัวอย่างเช่น ในวงจรไอซีซึ่งมีทั้งย่านพีและเอ็น ต้องการเชื่อมวงจรเหล่านี้เข้าด้วยกัน ดังนั้นผิวสัมผัสเพื่อการเชื่อมต่อนี้ จึงต้องเป็นโอห์มมิกซึ่งมีความต้านทานน้อยที่สุด และไม่มีแนวโน้มที่จะเรียงกระแส

ผิวสัมผัสโลหะ-สารกึ่งตัวนำในอุดมคติ นั้นจะเป็นโอห์มมิกได้ก็ต่อเมื่อประจุที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นเพื่อทำให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในแนวเดียวกัน เป็นผลมาจากพาหะข้างมาก ตามรูปที่ 2.64 ในกรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่มี $\phi_m < \phi_s$ ดังแสดงในรูปที่ 2.65 (ก) การเรียงกระแสเป็นเส้นตรงของระดับเฟอร์มิ ที่สภาวะสมดุล จะเกิดจากการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะเป็นการทำให้พลังงานของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำมีค่าสูงขึ้น (ศักย์ไฟฟ้าสถิตมีค่าลดลง) เมื่อเทียบกับโลหะที่สภาวะสมดุลดังรูปที่ 2.65 (ข) ในกรณีนี้กำแพงศักย์ที่กั้นการไหลของอิเล็กตรอนจะต่ำ ทำให้เกิดการไหลข้ามกำแพงศักย์ได้ง่าย แม้ว่าแรงดันไฟฟ้าที่ใส่เข้ามาจะมีค่าต่ำ ในทำนองเดียวกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี $\phi_m > \phi_s$ รูปที่ 2.65 (ค) จะทำให้โฮลไหลข้ามรอยต่อได้ง่าย รอยต่อโอห์มมิกจะต่างกับรอยต่อแบบขอตักี้ คือจะไม่มีย่านปลอดพาหะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากการจัดระดับเฟอร์มิให้เป็นเส้นตรงที่สภาวะสมดุลเกิดจากพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.65 แสดงรอยต่อโลหะ-สารกึ่งตัวนำแบบโอห์มมิก (ก) $\phi_m < \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ข) แผนภาพพลังงานของรอยต่อที่สภาวะสมดุล (ค) $\phi_m > \phi_s$ ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (ง) รอยต่อที่สภาวะสมดุล

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

2.7.4.4 สมบัติของกระแส-แรงดัน

การไหลของกระแส ที่รอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ ส่วนใหญ่จะเกิดจากการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมาก (Majority carriers) สารกึ่งตัวนำที่มีการเจือมาก ๆ และภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำ การไหลของกระแสจะแสดงในรูปของขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสชัน (Thermionic emission)[53] ของพาหะข้างมากเคลื่อนที่ผ่านกำแพงศักย์ตรงรอยต่อจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ ที่สภาวะสมดุล จะมีค่ากระแสสุทธิ (Net current) เท่ากับศูนย์ เนื่องจากการไหลของพาหะทั้งสองด้านมีค่าเท่ากัน (อิเล็กตรอนจากทางด้านสารกึ่งตัวนำจะไหลไปทางด้านโลหะและมีประจุตรงข้ามไหลจากทางด้านโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำ) ซึ่งกระแสดังกล่าวจะเป็นสัดส่วนกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่บริเวณรอยต่อ ที่รอยต่อทางด้านสารกึ่งตัวนำจะมีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากับ

$$n_s = N_D \exp\left[\frac{-qV_{bi}}{kT}\right] = N_D \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_n)}{kT}\right] \quad (2.127)$$

$$= N_C \exp\left[\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}\right]$$

เมื่อ N_C คือความหนาแน่นสถานะ (Density of state) ในแถบนำ ที่สภาวะสมดุลจะได้

$$|J_{M \rightarrow S}| = |J_{S \rightarrow M}| \alpha n_s \quad (2.128)$$

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

$J_{S \rightarrow M}$ คือ ความหนาแน่นของกระแสจากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ

เมื่อมีการป้อนแรงดันไบแอสตรง (V_F) ค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าตรงรอยต่อจะมีค่าลดลง และค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่รอยต่อจะเพิ่มขึ้นเป็น

$$n_s \approx N_D \exp\left[\frac{-q(V_{bi} - V_F)}{kT}\right] \quad (2.129)$$

$$= N_C \exp\left[\frac{-q(\phi_{Bn} - V_F)}{kT}\right]$$

กระแสสุทธิภายใต้การป้อนแรงดันไบแอสตรงจะมีค่า

$$J = C N_C e^{-q\phi_{Bn}/kT} (e^{qV_F/kT} - 1) \quad (2.130)$$

สำหรับในกรณีป้อนแรงดันไบแอสย้อนกลับ ($-V_R$) ค่ากระแสสุทธิจะมีค่าเหมือนกับสมการที่ 2.127 แต่จะมีค่าแรงดันไบแอสเป็นลบ

สัมประสิทธิ์ $C N_C$ จะมีค่าเท่ากับ $A^* T^2$ เมื่อ A^* เรียกว่า ค่าคงที่ประสิทธิผลริชาร์ดสัน (Effective Richardson Constant) มีหน่วยเป็น $A/K^2\text{-cm}^2$ และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) ค่า A^* จะขึ้นกับค่ามวลประสิทธิผลของสารกึ่งตัวนำ (A^* มีค่าเท่ากับ 110 และ 32 สำหรับสารกึ่งตัวนำซิลิกอนชนิดเอ็นและชนิดพีตามลำดับ สำหรับสารกึ่งตัวนำแกลเลียมอาร์เซไนด์ชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีค่าเท่ากับ 8 และ 74 ตามลำดับ [54]) สมบัติของกระแส-แรงดันของรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำภายใต้ขบวนการเทอร์มิโอนิกอิมิสชันจะมีค่า

$$J = J_s (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.131)$$

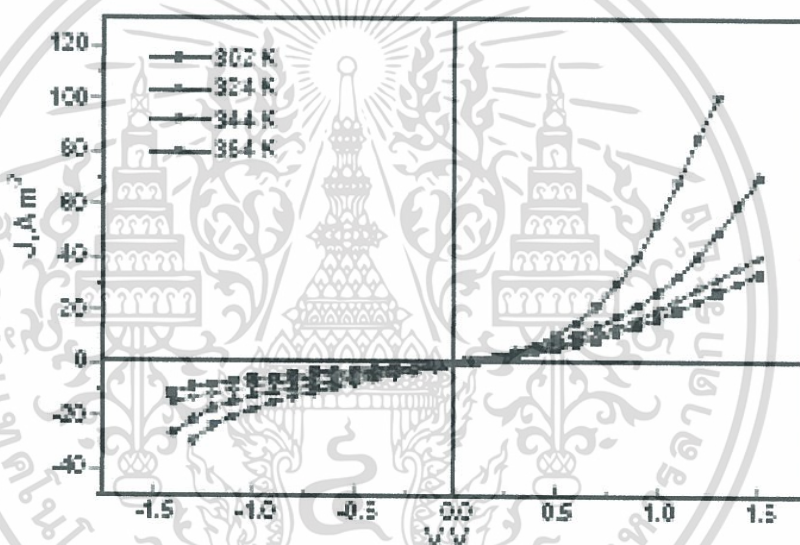
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ

$$J_s = A^* T^2 e^{-q\phi_{Bn}/kT} \quad (2.132)$$

เมื่อ J_s คือค่าความหนาแน่นกระแสอิ่มตัว (Saturation current density) และแรงดันไบแอสมีค่าบวกสำหรับกรณีไบแอสตรง และมีค่าลบสำหรับกรณีไบแอสย้อนกลับ

สมการ 2.136 สอดคล้องกับที่ M.M. El-Nahass และคณะ [55] ได้ระเหยสาร ZnPc ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-ZnPc) ขึ้นไปเกาะบนฐานรองรับ ซิลิกอนชนิดพี (p-Si) ทำขั้วอิเล็กโทรดด้วยอลูมิเนียม (Al) จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่ฐานรองรับจาก 302K จนถึง 364K นำแผ่นฟิล์มบาง ZnPc ไปทำการป้อนแรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับ นำข้อมูลไปเขียนกราฟระหว่างกระแสกับแรงดันได้ดังรูปที่ 2.66 [56]



รูปที่ 2.66 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง ZnPc เมื่อให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับที่ค่าต่าง ๆ

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

ในการหาค่าของความต้านทานบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ R_s โดยที่จากสมการที่ 2.136 สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.133)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการแก้สมการให้อยู่ในรูปของ R_s สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$\frac{dV}{d(\ln J)} = JR_s + \frac{nkT}{q} \quad (2.134)$$

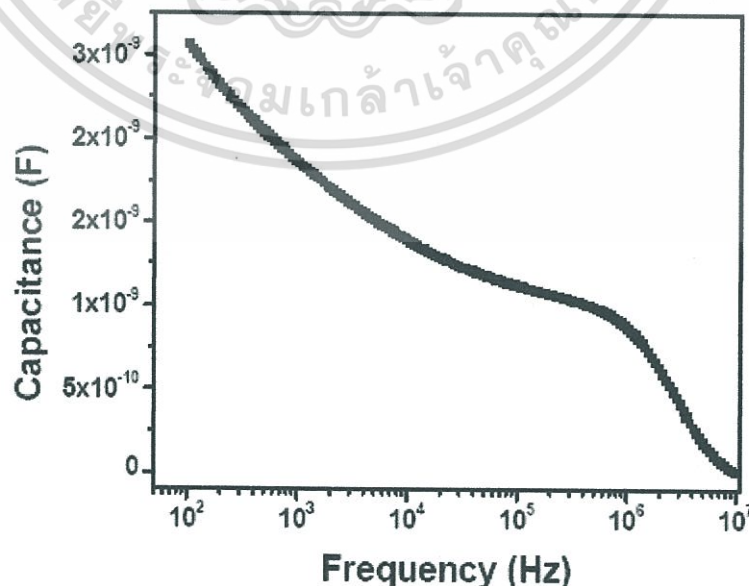
จากสมการที่ 2.138 สามารถนำมาหาค่า ϕ_b ซึ่งเป็นค่าของกำแพงศักย์ที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์ จะมีสมการเป็น

$$\phi_b(J - V) = \left(\frac{kT}{q} \ln \frac{A^* T^2}{J_s} \right) \quad (2.135)$$

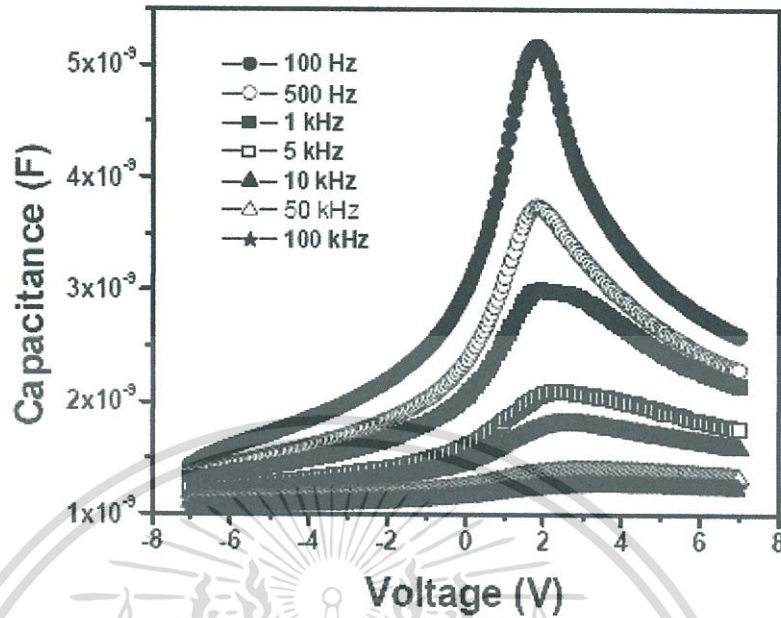
2.7.4.5 ค่าความจุของชั้นเปลือย

V. Sivaji Reddy และคณะ [57] จากรายงานได้ปลูกสารเพนทาซีนความหนา 500 นาโนเมตร ลงบนฐานรองรับ ITO ด้วยเครื่องระเหยสารด้วยความร้อน ใช้ขั้วอิเล็กโทรดเป็นอลูมิเนียม (Al) นำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้ากับความถี่ได้ผลการทดลองดังกราฟรูปที่ 2.67 จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำอินทรีย์เพนทาซีนขณะไม่มีการไบอัส ความจุไฟฟ้าของฟิล์มบางมีค่ามากขึ้นเมื่อลดค่าของความถี่ลง

ต่อมาได้ทดลองหาความสัมพันธ์ ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันทั้งไบอัสตรง และไบอัสกลับ ที่ความถี่ค่าหนึ่ง ๆ ได้กราฟเป็นดังรูปที่ 2.68 ซึ่งจะเห็นว่า การไบอัสตรงด้วยค่าแรงดันที่เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจากค่ามากที่สุดค่อย ๆ ลดลง ในทางกลับกันถ้าลดแรงดันไบอัสกลับลงเรื่อย ๆ ก็พบว่าความจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงจุดสูงสุด



รูปที่ 2.67 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับความถี่ของเพนทาซีนขณะยังไม่ไบอัสแรงดันค่า เอกสารนี้ขึ้นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อประโยชน์ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.68 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้ากับแรงดันไบอัสตรงและไบอัสย้อนกลับในแต่ละความถี่ที่เปลี่ยนไป

M.M. El-Nahass และคณะ[55] ได้ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าเมื่อป้อนแรงดันไบอัสย้อนกลับให้กับฟิล์มบาง ZnPc โดยปลูกสารลงบน p-Si แล้วทำขั้วทอง กำหนดให้ฟิล์มบางอยู่ในที่มีด อนุกรมที่มีขั้วไบอัสตรงโดยเพิ่มค่าแรงดันขึ้นทีละน้อย 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

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_j} + \frac{1}{C_{geo}} = \frac{1}{A} \left[\frac{W}{\epsilon_{Si}} + \frac{d}{\epsilon_{ZnPc}} \right] \quad (2.136)$$

- กำหนดให้ W คือ ความกว้างของเขตปลอดพาหะ
 ϵ_{Si} คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของฐานรองรับซิลิกอน
 ϵ_{ZnPc} คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่าง
 A คือ พื้นที่สารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เขียนความสัมพันธ์ระหว่าง ความจุไฟฟ้าของรอยต่อกับแรงดันไบอัสย้อนกลับโดยอาศัยสมการ Schottky [58] จะได้เป็น

$$C_j^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V_j - kT/q)}{e\epsilon NA^2} \quad (2.137)$$

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 คือ ความกว้างของชั้นปลอดพาหะ (Width of the depletion) พิจารณาที่ความถี่ต่ำ ๆ [58] จะได้

$$C = A \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_r N_A}{2(V_D - V)}} \quad (2.138)$$

จากสมการที่ (2.142) หาความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง เมื่อกำหนดช่วงการไบอัสแรงดันเป็น $V < V_D$ จะได้เป็น

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D - V)}{A^2 q \epsilon_0 \epsilon_r N_A} \quad (2.139)$$

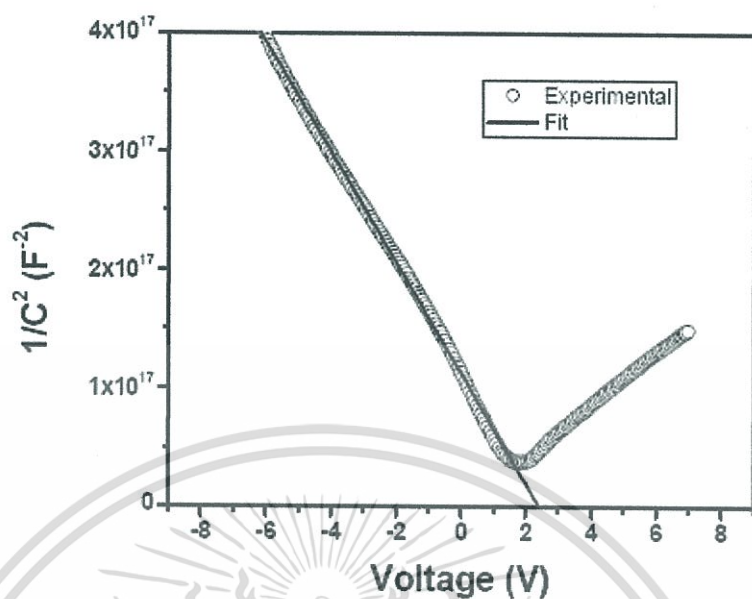
V.Sivaji Reddy และคณะ [57] ใช้ความถี่ต่ำ ๆ (100Hz) เขียนกราฟระหว่าง $1/C^2 - V$ ของฟิล์มบาง ITO/Pentacene/Al ได้ดังรูปที่ 2.69 และเมื่อนำค่าความชันจากกราฟรูปที่ 2.69 แทนค่าในสมการที่ (2.143) สามารถหาค่า $N_A = 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ซึ่งสอดคล้องกับที่ปรากฏในรายงานวิจัยต่าง ๆ [57-59] นอกจากนั้นยังนำกราฟในรูปที่ 2.72 ไปหาค่า V_D ได้เท่ากับ 2.4 V และยังสามารถนำไปหาค่า W ได้จากสมการที่ 2.133

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(V_D - V)}{qN_A}} \quad (2.140)$$

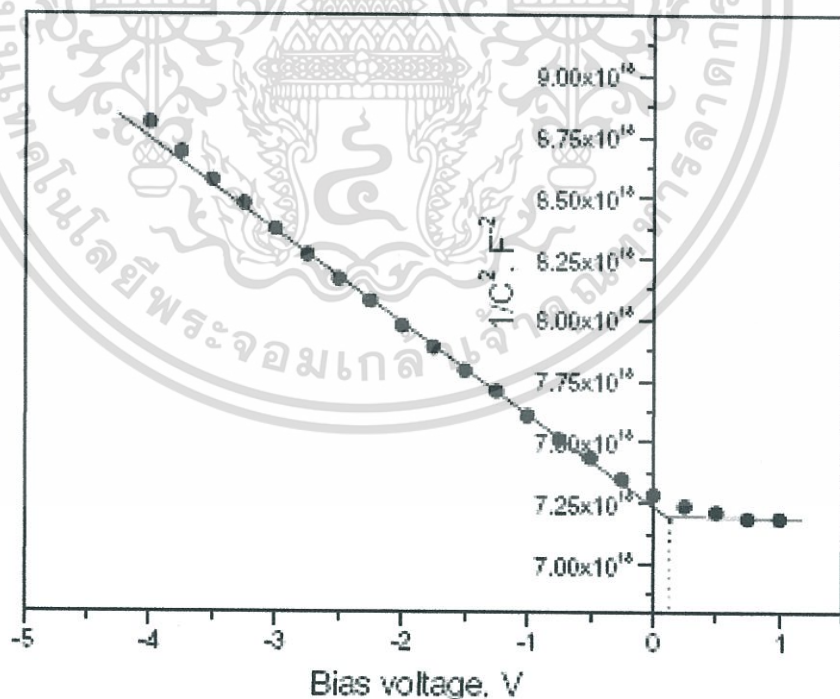
จากสมการที่ 2.144 คณะผู้วิจัย [57-59] ทำการหาค่าได้ W ได้เท่ากับ 45 nm ในขณะที่แรงดันไบอัสเป็นศูนย์

ในการหาค่า Built-in potential (V_{bi}) หาได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ โดยการลากเส้นกราฟตัดแกน Y ไปบรรจบกับเส้นที่ลากผ่านจุดที่ขนานกับแกน x ซึ่งค่าที่อ่านจากกราฟรูปที่ 2.69 มีค่าเป็น 0.15 eV [59]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.69 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $1/C^2$ กับ แรงดันไบอัสตรงและย้อนกลับของฟิล์มบางเพนทาศีน

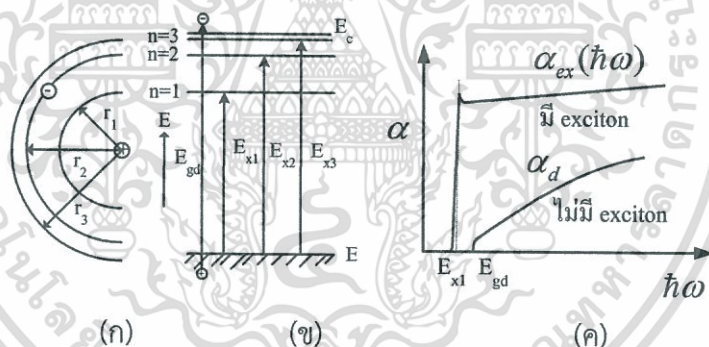


รูปที่ 2.70 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}-V$ ของฟิล์มบาง ZnPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.4.6 การดูดกลืนแสงของเอ็กซิตอน (Exciton)

ในการเปลี่ยนสถานะระหว่างแถบพลังงาน (interband transition) อิเล็กตรอนจะกระโดดขึ้นไปสู่แถบพลังงานนำไฟฟ้าและกลายเป็นพาหะอิสระ ส่วนโฮลที่เหลืออยู่ในชั้นแถบพลังงานวาเลนซ์ก็จะกลายเป็นพาหะอิสระเช่นกัน พาหะอิสระเหล่านี้จะช่วยให้สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเรียกว่าเป็นปรากฏการณ์นำไฟฟ้าด้วยแสง (photo-conductive effect) นอกจากนี้ปรากฏการณ์เช่นนี้แล้ว บางครั้งอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงไม่สามารถกระโดดขึ้นไปถึงแถบพลังงานนำไฟฟ้า เพราะ ถูกแรงคูลอมบ์จากโฮลดึงดูดตัวไว้ ทำให้อิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปได้แค่ระดับพลังงานใกล้เคียงกับแถบพลังงานนำไฟฟ้า กล่าวคือ ถูกตรึงอยู่ในแถบพลังงานต้องห้ามนั่นเอง คู่อิเล็กตรอน และโฮลที่ดึงดูดกันด้วยแรงคูลอมบ์นี้ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อิสระ ทำให้ไม่มีผลต่อการนำไฟฟ้า เราเรียกสภาวะคู่อิเล็กตรอนและโฮลลักษณะนี้ว่า “เอ็กซิตอน” การดึงดูดซึ่งกันและกันระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลด้วยแรงคูลอมบ์นี้เปรียบเสมือนเป็นอะตอมของไฮโดรเจนซึ่งพลังงานดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียสถูกการ QUANTIZATION เป็นระดับพลังงานต่าง ๆ ตามรูปที่ 2.71 (ข) แสดงตัวอย่างระดับพลังงานของเอ็กซิตอน จากรูปที่ 2.72 (ค) แสดงตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสงอันเนื่องมาจากเอ็กซิตอน ที่ซึ่งถูกแบ่งเป็น 2 ชนิด ตามระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนและ โฮล ถ้าระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนมีค่าใกล้เคียง ค่าคงที่โครงผลึก (lattice constant) เรียกว่าเป็นแบบ Frenkel ถ้าระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนและโฮลมีค่ามากกว่าค่าคงที่โครงผลึกหลายเท่าถึงหลายสิบบเท่า เรียกว่าเป็นแบบ Wannier



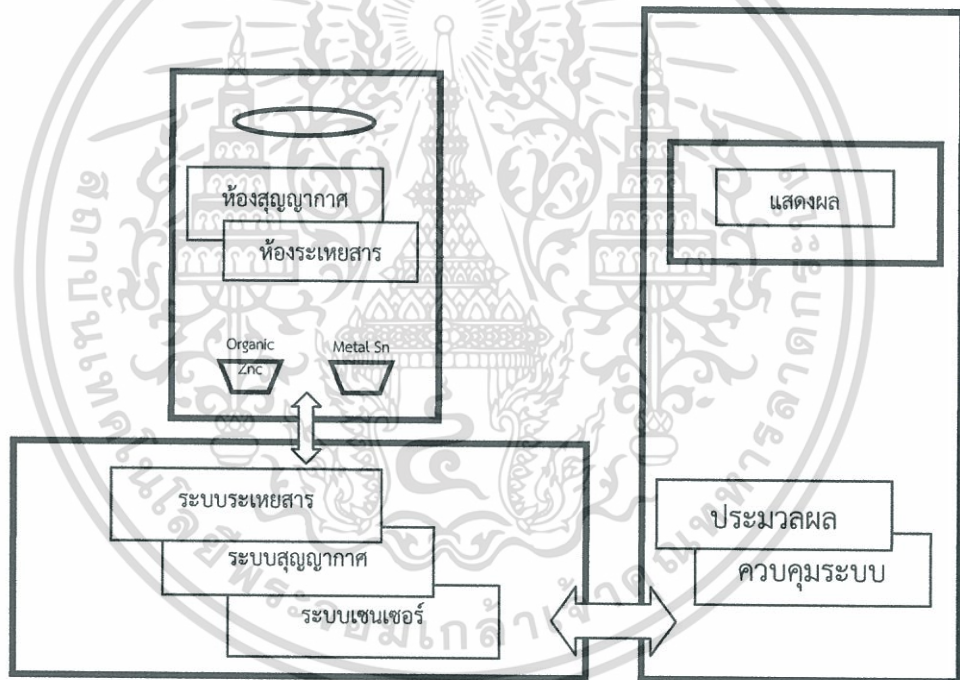
รูปที่ 2.71 การเกิดเอ็กซิตอนและดูดกลืนแสงด้วยเอ็กซิตอน (ก) โมเดลการกระตุ้นคู่อิเล็กตรอน - โฮล โดยใช้ตัวอย่างอะตอมไฮโดรเจน (ข) โมเดลแถบพลังงานแสงเอ็กซิตอน (ค) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงแบบตรงและแบบมีเอ็กซิตอน

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

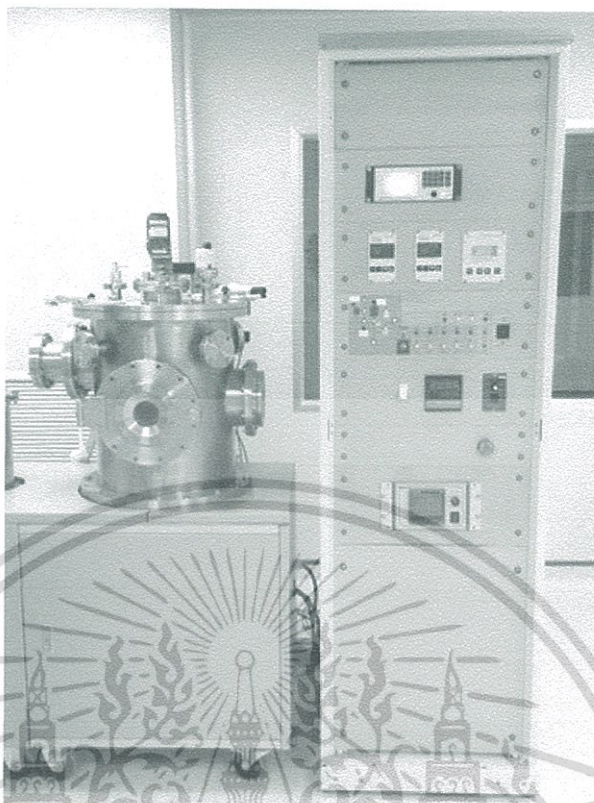
3.1 ระบบระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย

ระบบระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย (Thermal Co-evaporation System) ที่ใช้ใน งานวิจัยนี้เป็นระบบที่ออกแบบมาเพื่อให้สามารถระเหยสารพร้อม ๆ กันได้หลายแหล่งกำเนิด แต่มี ระบบตรวจวัดอัตราการระเหยสารเพียงอันเดียว จึงต้องมีการทดสอบ และชดเชยข้อผิดพลาดในการอ่าน ค่าอัตราการระเหยของแต่ละสาร เนื่องจากสารอินทรีย์มีอุณหภูมิในการระเหยต่ำไม่เท่ากัน เมื่อเทียบ กับสารอนินทรีย์โดยทั่วไป เพื่อให้สามารถควบคุมอัตราการระเหยของสารได้อย่างถูกต้องที่สุดและมี ความสม่ำเสมอ แสดงแผนผังดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังของระบบการเตรียมฟิล์มบางระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย

ระบบระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย มีหลักการการทำงานอย่างง่าย ๆ คือเมื่อระเหยสารด้วยความร้อนในห้องสุญญากาศ พบว่า ไอของสารทั้งสองแหล่งกำเนิดจะขึ้นไปเกาะบนฐานรองรับด้วย อัตราการระเหยที่ไม่เท่ากันและเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่จุดระเหยสาร ดังนั้นวิธีควบคุมการระเหย สารให้คงที่ จะต้องหาวิธีควบคุมอุณหภูมิที่จุดระเหยไม่ให้เปลี่ยนแปลง โดยระบบระเหยสารที่ใช้ใน งานวิจัยนี้ แสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย

ระบบระเหยสารด้วยความร้อนที่ใช้ในงานวิจัย เลือกใช้ผลึกเป็นตัวตรวจวัดเพื่อช่วยในการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่จุดระเหย โดยจัดวางผลึกไว้เหนือจุดระเหย ห่างจากแนวกึ่งกลางจุดระเหยเป็นระยะคงที่ค่าหนึ่ง ทำการระเหยสารให้เป็นไอขึ้นไปเกาะที่ฐานรองรับและผลึก ทำให้ความถี่ผลึกลดลงตามปริมาณมวลสารที่ขึ้นไปเกาะ เป็นไปตามสมการที่ 3.1 คือ

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

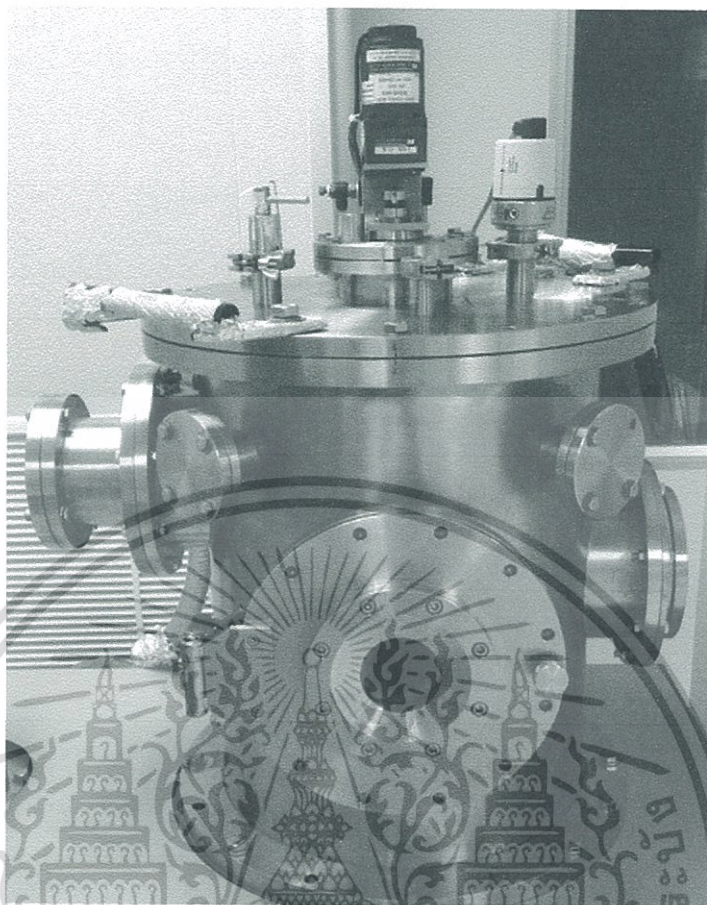
ความถี่ที่เปลี่ยนแปลงสามารถเชื่อมต่อไปที่คอมพิวเตอร์และแสดงผลออกมาเป็นอัตราการระเหยต่อเวลา และคำนวณหาความหนาของฟิล์มบางได้

ระบบระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหย ประกอบด้วย

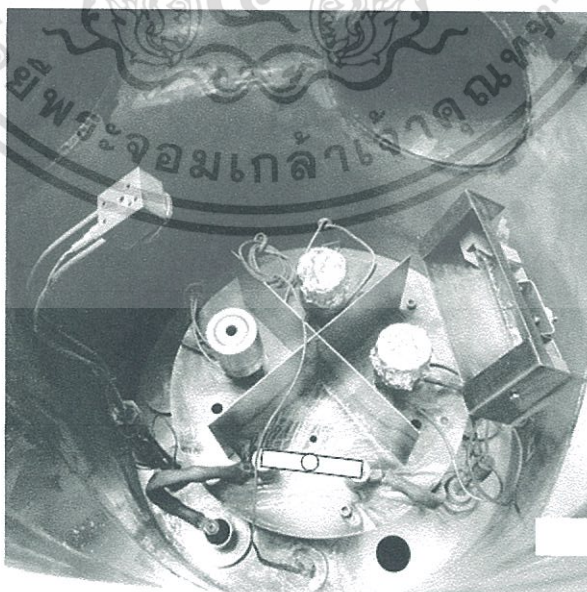
3.1.1 ห้องสุญญากาศ (Vacuum chamber)

ห้องสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีลักษณะดังรูปที่ 3.3 โดยทำด้วยโลหะสแตนเลส ภายในประกอบด้วยชิ้นส่วนต่าง ๆ เช่น แหล่งระเหยสารที่เป็นสารอินทรีย์และแหล่งระเหยโลหะ เซนเซอร์วัดความหนา ขั้วไฟฟ้าให้ความร้อน หัวอ่านอุณหภูมิขั้วเตอร์ ระบบให้ความร้อนแก่ฐานรองรับ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 ห้องสุญญากาศที่พร้อมนำไปใช้ในงานวิจัย



รูปที่ 3.4 ลักษณะภายในของห้องสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ข้อมูลจำเพาะของห้องสุญญากาศที่ออกแบบและสร้างขึ้นเพื่อใช้ในงานวิจัยเป็นดังนี้
1. เส้นผ่านศูนย์กลางของ chamber มีขนาด 38 เซนติเมตร ความสูง 50 เซนติเมตร
 2. ด้านบน เจาะรูที่ฝาใส่อุปกรณ์ตรวจวัดความดันและมอเตอร์หมุนชิ้นงาน
 3. ด้านหน้ามีฝาปิดบานสวิงขนาด 25 เซนติเมตร พร้อมช่องมองเพื่อให้สะดวกและง่ายต่อการเปิดปิดห้องสุญญากาศ ดึงผิวดพลาสติก ไม่พบแหล่งการอ้างอิง
 4. ด้านหลังเชื่อมต่อกับปั๊มเทอร์โบ
 5. ภายในห้องสุญญากาศเชื่อมต่อกับอุปกรณ์ภายนอกผ่าน Feedthrough และมีแผ่นกันกันไอระเหย
 6. ฐานด้านล่างเชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้าที่ให้ความร้อนแก่สาร และอุปกรณ์ที่ใช้ในการแสดงผล



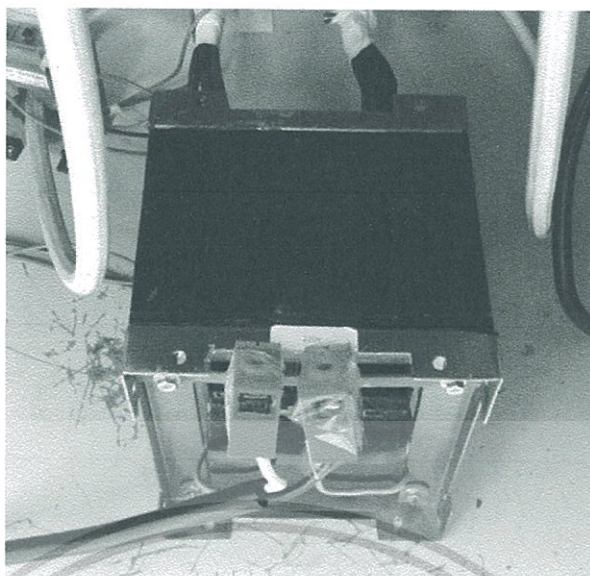
รูปที่ 3.5 ด้านหน้าใช้ติดตั้งฐานรองรับและเตรียมสารเข้าห้องสุญญากาศสูง

สำหรับอุปกรณ์ภายในห้องสุญญากาศได้ออกแบบติดตั้งแหล่งระเหยสาร (Evaporation source) ซึ่งเป็นอุปกรณ์สำหรับให้ความร้อนแก่สารที่เราต้องการระเหย ทำให้สารที่อยู่ในเบ้าหลอมสาร (Crucible) ของแหล่งระเหยเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอ ขึ้นไปเคลือบติดบนฐานรองรับ จากโครงสร้างแหล่งระเหยเราเลือกใช้เบ้าใส่สารที่ทำจากแกรไฟท์ (Graphite) เนื่องจากสารอินทรีย์ที่ใช้เป็น ซิงค์พทาโลไซยาไนด์ (ZnPC) เป็นสารที่สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย ส่วนระบบระเหยสารอนินทรีย์ เช่น โลหะดีบุก (Sn) ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการระเหยมากกว่าสารอินทรีย์ จึงเลือกใช้เบ้าหลอมโลหะ (Boat) ที่ทำจาก โมลิบดีนัม (Molybdenum) โดยทั้งสองแหล่งกำเนิดจะต่อกับขั้วไฟฟ้าไปยังอุปกรณ์ที่มีหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการระเหยสารอินทรีย์และโลหะให้ ระเหยเป็นไอขึ้นไปยังฐานรองรับ

3.1.2 หม้อแปลงโวลต์ต่ำกระแสสูง (Low volt-high current transformer)

หม้อแปลงโวลต์ต่ำกระแสสูง คือ อุปกรณ์ที่ถูกควบคุมให้ที่จ่ายกระแสไฟฟ้าไปที่ขั้วไฟฟ้า เพื่อให้มีอุณหภูมิความร้อนที่พอเหมาะแก่เบ้าหลอมแต่ละแหล่งระเหยสารสามารถระเหยสารเป็นไอได้และควบคุมอัตราการระเหยให้คงที่ตามต้องการ ดังแสดงในรูปที่ 3.6 มีแรงดันเอาต์พุต 10 โวลต์จ่ายกระแสสูงสุด 250 แอมแปร์

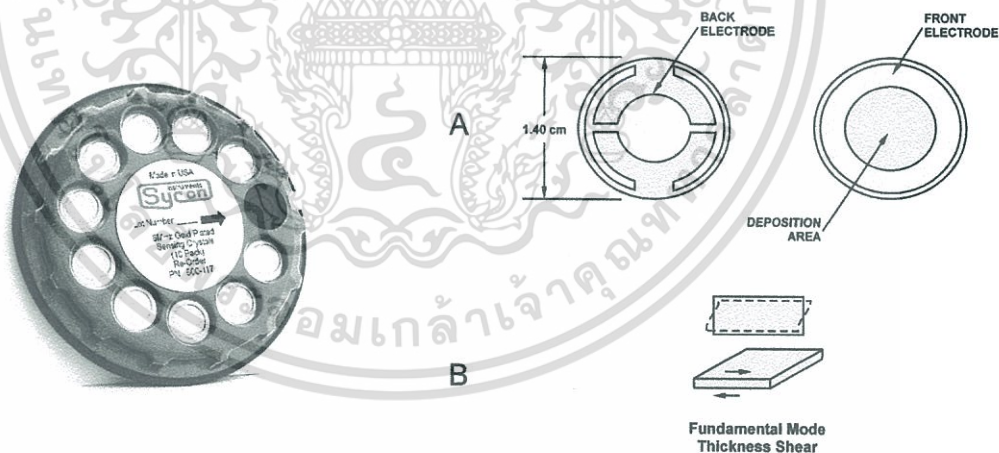
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.6 หม้อแปลงโวลต์ต่ำกระแสสูง ขนาด 10V 250 A

3.1.3 ฟลิกควอทซ์หรือคริสตอล

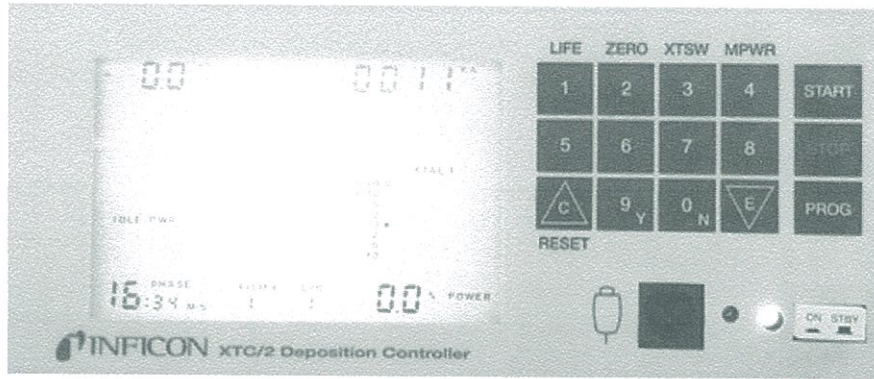
ฟลิกควอทซ์หรือคริสตอล ทำหน้าที่ตรวจวัดอัตราการระเหยสารในงานวิจัยเลือกใช้คริสตอล มีค่าความถี่ 6 เมกะเฮิร์ตซ์ ทำจากฟลิกควอทซ์ (LI008-010-G10 Gold coated Crystal, 6 MHz 10/Pkg) แสดงดังผิวด้านล่าง ไม่พบแหล่งอ้างอิง



รูปที่ 3.7 ฟลิกควอทซ์หรือคริสตอล

ฟลิกควอทซ์จะทำหน้าที่ตรวจวัด อัตราการระเหยของสารที่กำลังระเหยโดยจะทำการวัดจากค่าความถี่การสั่นของผลึกที่มีค่าลดลงเมื่อมีสารมาเคลือบเกาะที่ผิวของผลึกมากขึ้น โดยความถี่ที่ได้จะถูกนำไปคำนวณหาอัตราการระเหยสารได้ ในงานวิจัยนี้จะมีตัวควบคุมและแสดงผลอัตราการระเหยของสารโดยเครื่อง INFICON xtc/2 Deposition Controller ดังแสดงรูปที่ 3.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



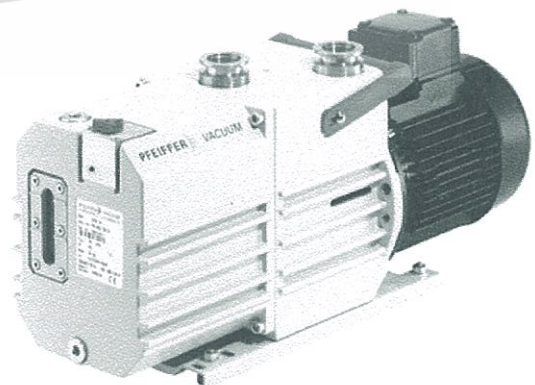
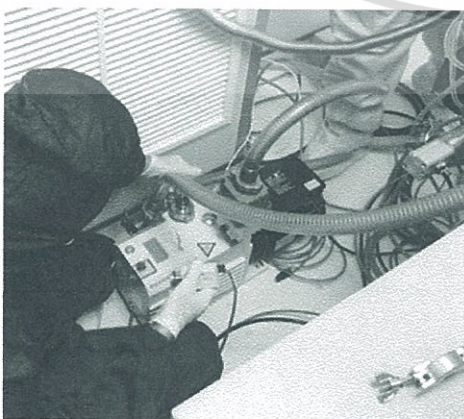
รูปที่ 3.8 ตัวควบคุมและแสดงผลของ INFICON xtc/2 Deposition Controller

3.1.4 ระบบปั๊มสุญญากาศและอุปกรณ์วัดความดันสุญญากาศ (Vacuum system)

3.1.4.1 ปั๊มกลโรตารี (Mechanical rotary pump)

ปั๊มกลโรตารีใช้ในการสร้างสุญญากาศขั้นต้น สามารถสร้างสุญญากาศตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 10^{-3} มิลลิบาร์ หลักการทำงาน คือ แก๊สหรืออากาศในภาชนะสุญญากาศจะถูกขับออกโดยการเคลื่อนไหวของลูกสูบ ทำให้แก๊สในห้องสุบมีความดันเพิ่มมากขึ้นจนมากกว่าความดันบรรยากาศภายนอกและแก๊สจะถูกขับออกมา ประสิทธิภาพของปั๊มขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้

1. ผิวของสเตเตอร์ (Stator) และโรเตอร์ (Rotor) จะต้องสะอาด ไขมันเรียบและที่กำบัง (Shield) ด้านบนจะต้องไม่สึกกร่อนง่าย
2. การกำบังระหว่างสเตเตอร์และโรเตอร์ อาศัยน้ำมันเป็นตัวหล่อลื่นและระบายความร้อนไปในตัว
3. แก๊สที่อัดเพื่อขับออกจากปั๊มอาจมีไอน้ำปะปนอยู่ ไอน้ำหรือไอของของเหลวนี้อาจละลายในน้ำมันที่ความดันสูง จึงไม่ถูกขับออกโดยง่าย แต่จะถูกนำกลับ เข้าไปในห้องสเตเตอร์ได้อีก ทำให้ประสิทธิภาพการปั๊มลดลง วิธีแก้ไขให้ใช้ แก๊สบัลลัสต์ (Gasballast) ลักษณะของปั๊มกลโรตารีแสดงดังรูปที่ 3.9

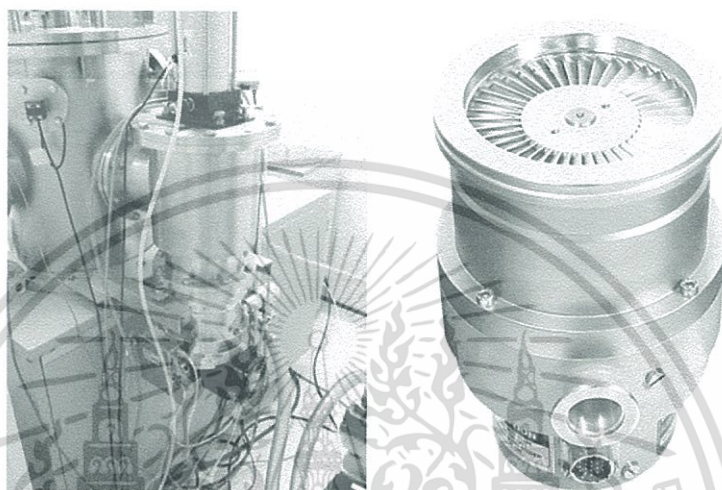


รูปที่ 3.9 ลักษณะของปั๊มกลโรตารี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4.2 ปัมพ์เทอร์โบโมเลกุล่า (Turbomolecular pump)

ปัมพ์สุญญากาศแบบเทอร์โบโมเลกุล่า ที่ใช้ในงานสุญญากาศระดับ UHV สามารถทำความดันได้ถึง 10^{-10} mbar ลักษณะเป็นใบพัดวางซ้อนกันโดยมีความเร็วในการดูดตั้งแต่ 50 L/Sec. จนถึง 2,200 L/Sec. โดยจะต้องทำการต่ออนุกรมกันกับ Backing Pump ซึ่งก็คือปั๊มกลโรตารี จนเป็นที่ยอมรับจากผู้ผลิต SEM และ TEM อย่างกว้างขวาง เหมาะสำหรับการทำสุญญากาศแก่ระบบปิดในงานประเภทที่ต้องใช้ความดันสุญญากาศสูง แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ลักษณะของปั๊มเทอร์โบโมเลกุล่า

3.1.4.3 เกจเพนนิง (Panning gauge)

เรียกอีกอย่างว่า เกจไอออไนเซชัน (Ionization gauge) หรือ เกจแบบขั้วแคโทดเย็น (Cold cathode ionisation gauge) ใช้วัดความดันบรรยากาศในช่วง 10^{-3} - 10^{-10} มิลลิบาร์ หลักการทำงานคือใช้สนามไฟฟ้าระหว่างขั้วแคโทดเย็น ทำให้เกิดการแตกตัวของแก๊ส เกิดอิเล็กตรอนและไอออนบวก อิเล็กตรอนที่เกิดจากการแตกตัวจะถูกเร่งไปยังขั้วแอโนด และจะถูกบังคับให้วิ่งกลับไปมาระหว่างขั้วแคโทดกับขั้วแอโนดโดยสนามแม่เหล็ก จนกระทั่งถูกจับไว้โดยขั้วแอโนด ส่วนไอออนบวกจะวิ่งไปปะทะขั้วแคโทดแล้วปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับที่สอง และอะตอมที่เป็นกลาง ซึ่งกระแสไฟฟ้าในการแตกตัวของแก๊สจะเปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงของความดัน ลักษณะของเกจเพนนิงแสดงดังรูปที่ 3.11 Pfeiffer Vacuum D-35614 Asstarl PKR 251



รูปที่ 3.11 ลักษณะของเครื่องอ่านความดันกับเกจเพนนิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในของหน่วยงานนี้ ไม่ควรเผยแพร่ไปนอกหน่วยงานนี้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากผู้อนุมัติ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การทำความสะอาดฐานรองรับ

ในการทำความสะอาดฐานรองรับหรือแผ่นตัวอย่างที่ต้องนำไปใช้งานในระบบฟิล์มบางที่ต้องให้สารอินทรีย์หรือโลหะใด ๆ ที่เป็นไอระเหยจากความร้อนในห้องความดันสุญญากาศสูงที่มีความหนาประมาณ 100 นาโนเมตร ความสะอาดจึงมีความสำคัญมากกับการเกาะยึดบนฐานรองรับตั้งนั้น กระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับ เพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรกที่ติดค้างอยู่ให้หมดไปเสียก่อน สำหรับฐานรองรับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นกระจกสไลด์ของบริษัท W. Germay รุ่น SUPEORIOUR ขนาด 76x26 มิลลิเมตร และฐานรองรับอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) ที่ถูกปลูกลงบนกระจกเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสที่นำไฟฟ้าและยอมให้แสงผ่านได้พร้อมกัน โดยฐานรองรับทั้งสองจะใช้กระบวนการทำความสะอาดฐานรองรับที่เรียกว่า Alcohol process โดยมีกระบวนการในการทำ ความสะอาดดังต่อไปนี้

1. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ (De-ionized water) ในเครื่องอัลตราโซนิก ดังรูปที่ 3.12 เป็นเวลา 15 นาที
2. ล้างด้วยอะซิโตน (Acetone: CH_3COCH_3) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
3. ล้างด้วยเมทานอล (Methanol: CH_3OH) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
4. ล้างด้วยน้ำไร้ประจุ (Isopropanol: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที
5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3.12 เครื่องอัลตราโซนิกที่สามารถตั้งอุณหภูมิได้

3.3 การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโน ZnPc ที่เจือด้วย Sn

การปลูกฟิล์มบางโครงสร้างนาโน ZnPc ด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อนคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง เพื่อนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ จะต้องมีเงื่อนไขและข้อกำหนดที่ได้กำหนด โดยการปลูกฟิล์มบางจะมีปริมาณการเจือ Sn เพิ่มขึ้นตามอัตราการระเหยในแต่ละเงื่อนไข

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1 การปลูกฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือด้วย Sn ที่มีอัตราการระเหยต่างๆกัน

ในการทดลองใช้สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เป็นผงจากบริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 97 % ใส่ในเบ้าหลอมครุซิบิลโดยไม่ต้องทำการอัดให้แน่น จากนั้นนำไปใส่ในแหล่งกำเนิดความร้อนที่ใช้ระเหยสารอินทรีย์ พร้อมกันนั้นใส่สารเจือ Sn ที่ตัดเป็นเม็ดเล็ก ๆ ใส่ลงในเบ้าหลอมสารที่ทำด้วยโมลิบดีนัม ที่เป็นแหล่งกำเนิดความร้อนที่ใช้ระเหยโลหะ หลักจากนั้นติดตั้งฐานรองรับที่เป็นกระจก (Glass) แผ่นซิลิกอน (Si) และ ITO ตามตำแหน่ง แล้วเปิดระบบปั๊มไปที่ความดันภายในห้องสุญญากาศให้ได้ 9×10^{-6} mbar เมื่อได้แล้วจึงทำการปลูกฟิล์มบางโดยควบคุมให้ความร้อนที่แหล่งระเหยสารอินทรีย์ ZnPc ที่มีอัตราการระเหยคงที่ 0.7 อังสตรอม หลังจากนั้นควบคุมความร้อนที่แหล่งระเหยโลหะ Sn จนมีอัตราการระเหยตามเงื่อนไขที่กำหนด ความหนาของฟิล์มที่ทำการปลูกคือ 100 นาโนเมตรทุกครั้ง แต่ทำการปลูกฟิล์มให้มีอัตราการระเหยต่างๆกัน คือ อัตราการระเหยของ Sn ต่อ ZnPc เป็น 0.0:0.7, 0.1:0.7, 0.3:0.7, 0.5:0.7 และ 0.7:0.7 ในหน่วยอังสตรอมต่อวินาที ซึ่งฟิล์มที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบลักษณะด้วยการวัดการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ การวัดการทะลุผ่านของแสง ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบอเล็กโตรสเฟลกแทนซ์สเปกโทรสโคปี ตรวจสอบโครงสร้างฟิล์มบางด้วยระบบเอกซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี ตรวจสอบคุณสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโทรสโคปี และตรวจวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยการวัดกระแส-แรงดัน และความจุไฟฟ้า-แรงดัน ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ จากขั้นตอนและเงื่อนไขต่าง ๆ สรุปได้ดังตารางที่ 3.1

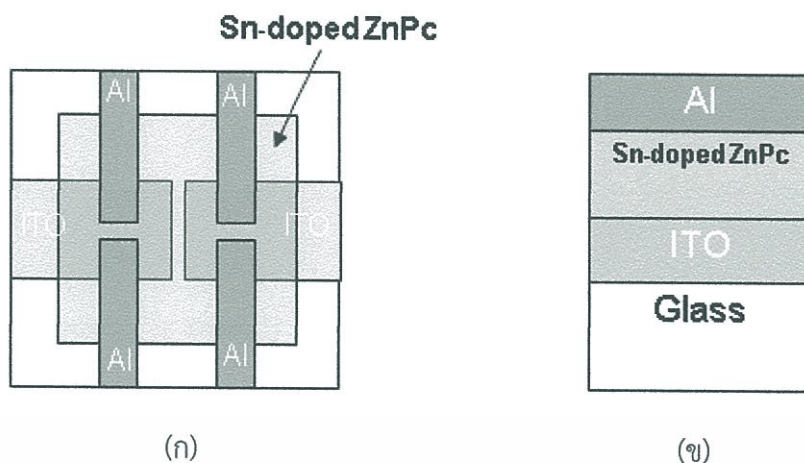
ตารางที่ 3. 1 เงื่อนไขการปลูกฟิล์ม ZnPc ที่ไม่เจือและเจือด้วย Sn

พารามิเตอร์การเตรียมฟิล์ม	เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์ม
ความดัน(base pressure)	9×10^{-6} มิลลิบาร์
ความหนาของฟิล์มบาง	100 นาโนเมตร
อัตราปลูกฟิล์ม Sn:ZnPc	0.0:0.7, 0.1:0.7, 0.3:0.7, 0.5:0.7, 0.7:0.7 อังสตรอมต่อวินาที
อุณหภูมิฐานรองรับ	อุณหภูมิห้อง
ฐานรองรับ	กระจก, ซิลิกอน, ITO

3.3.2 การปลูกชั้นอลูมิเนียม (Al) เพื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

หลังจากที่ได้ฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะ Sn เฉพาะฐานรองรับ ITO จากนั้นทำการปลูกชั้น Al ที่ความหนา 100 นาโนเมตร โดยใช้แหล่งระเหยสารโลหะเป็น Al จะได้ฟิล์มบางดังแสดงตามรูปที่ 3.13 พร้อมทั้งจะนำฟิล์มบางไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

ฟิล์มที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบโฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโทรสโคปี และตรวจวัดค่าทางไฟฟ้าด้วยการวัดกระแส-แรงดัน และความจุไฟฟ้า-แรงดัน ด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์



รูปที่ 3.13 ภาพการปลูกขั้ว Al บนฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะ Sn บนฐานรองรับ ITO (ก) ภาคตัดขวางด้านบน (ข) ภาคตัดขวางด้านข้าง

3.4 ขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบาง

3.4.1 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี

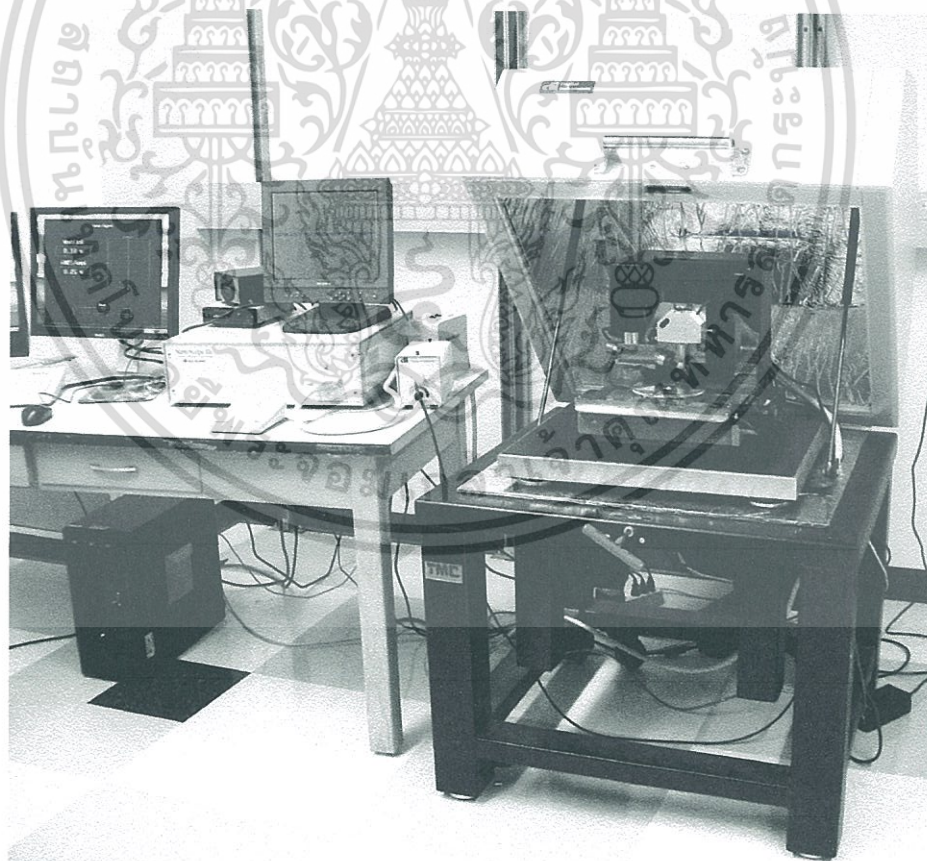
การตรวจสอบโครงสร้างเคมีด้วยรามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์วัสดุโดยอาศัยหลักการกระเจิง แบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ของแสงโดยผลึกหรือโมเลกุลที่ย่านความถี่ตั้งแต่ UV (ultraviolet) ถึง NIR (near infrared) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความถี่อันเนื่องมาจากการที่ผลึกหรือโมเลกุลได้รับหรือสูญเสียพลังงานอย่างใดอย่างหนึ่งจากการทรานสิชัน (transition) ระหว่างชั้นพลังงานของการสั่นหรือการหมุน (phonon-phonon scattering) ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับ Raman mapping, microscopy และ spectroscopy โดยบอกรายละเอียดต่าง ๆ ของวัสดุได้แก่ องค์ประกอบ (composition), พันธะเคมี (bonding), โครงสร้าง (structure), เฟส (phase), การบอกตำแหน่ง (localization), ขนาด (size) ความเครียดเหนี่ยวนำ (induced stress) และกลไกของปฏิกิริยา (reaction mechanism) เป็นต้น เครื่องรามานดังแสดงในรูป 3.14 ใช้แสงเลเซอร์จากอาร์กอนเลเซอร์ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น 532 nm โฟกัสลงบนพื้นที่ที่ต้องการวิเคราะห์โดยใช้ Microscope เป็นตัวปรับโฟกัส และใช้โปรแกรม Lab spec เป็นตัวสั่งงานและแสดงพีครามาน (Raman peaks) โดยเป็นกราฟระหว่างเลขคลื่น (wave number: cm^{-1}) กับความเข้ม (intensity-a.u.)

3.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

องค์ประกอบหลักของระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม คือการวัดแรงโดยใช้คานยี่น (Cantilever) ซึ่งเป็นแผ่นวัสดุแข็งที่มีวัสดุปลายแหลม หรือ “ทิป” (Tip) ติดอยู่ที่ปลาย คานยี่นทำจากวัสดุที่มีความแข็งสูงเช่น Silicon nitride (Si_3N_4) ยาว 100 –500 μm ทน 0.5- 5 μm แผนภาพแสดงหลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ทิปที่ติดปลายคานยี่นจะทำหน้าที่วัดแรงกระทำระหว่างพื้นผิวฟิล์มบางกับทิป โดยทิปจะสัมผัสกับตัวอย่างด้วยแรงในระดับนาโนนิวตัน และเคลื่อนที่ไป กลับบนพื้นผิวของฟิล์มบาง ซึ่งวางอยู่บนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกส์ (Piezoelectric scanners) โดยสามารถควบคุมการเคลื่อนที่ได้ในสามทิศทางคือ แกน x , y และ z เครื่องมือวัดที่เอกสารนี้กล่าวถึงแสดงดังรูปที่ 3.15 การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 เครื่อง Raman Spectrometer ของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Thermo Scientific DXR Smart Raman spectrometer



รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของบริษัท SEIKO รุ่น SPA400

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทิปเคลื่อนที่ขึ้น-ลง ตามความสูง-ต่ำของพื้นผิวตัวอย่าง ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ระบบวัดอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโคปจะวัดตำแหน่งของทิปได้จากการใช้ลำแสงเลเซอร์ส่องไปที่คานยื่น แล้วสะท้อนกลับไปส่วนรับสัญญาณแบบโฟโตไดโอด (Photodiode detector) ทำให้ทราบข้อมูลการเคลื่อนที่ขึ้นลงของคานยื่น หรือความสูงต่ำของพื้นผิวฟิล์มบางได้ จากข้อมูลความสูงต่ำของแต่ละจุดเทียบกับตำแหน่งของทิป (โคออร์ดิเนต x , y และ z) ทำให้ ระบบกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม สามารถสร้างภาพของพื้นผิวตัวอย่างได้ทั้ง สองมิติ และ สามมิติ เครื่องมือวัดที่กล่าวถึงแสดงดังรูปที่ 3.15 หลังจากทำการตรวจสอบพื้นผิวของฟิล์มบางที่ปลูกแล้ว จากนั้นทำการวิเคราะห์ค่าความขรุขระในแต่ละเงื่อนไขของฟิล์มบาง

3.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบสเปกโทรสโคปีระบบยูวี-วิสิเบิล

UV-VIS Spectrophotometer เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารโดยใช้หลักการดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงที่ตามองเห็น นั่นก็คือช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 - 900 นาโนเมตร ของสารเคมีต่าง ๆ ได้แก่ สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ โดยนำสารตัวอย่างใส่ในที่ใส่ตัวอย่าง (Sample Holder) แล้ววางในบริเวณใกล้แหล่งกำเนิดแสง สารตัวอย่างจะดูดกลืนแสงบางส่วนไว้ โดยส่วนของแสงที่ไม่ดูดกลืนจะผ่านออกมายังตัวตรวจวัดแสงที่เป็น Photomultiplier tube (PMT) เครื่องวัดแสงจะทำการวัดปริมาณแสงที่ออกมา โดยการหักล้างกับปริมาณของแสงก่อนดูดกลืน จากนั้นจะทำการประมวลผลเป็นเส้นสเปกตรัม ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) และค่าความยาวคลื่น เครื่องวัดแสดงดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 เครื่อง UV-VIS Spectrophotometer ของบริษัท PG Instrument รุ่น T90+

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีวัดกระแส-แรงดันและความจุไฟฟ้า-แรงดัน จากเครื่อง LCR Meter

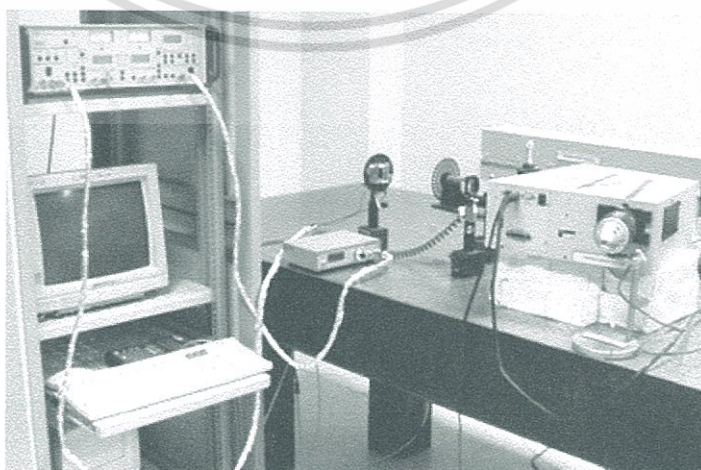
หลักการของระบบวัด I-V และ C-V ใช้หลักการให้เครื่อง LCR Meter จ่ายค่าแรงดันให้แก่สารตัวอย่างทั้งแรงดันไบอัสตรงและแรงดันไบอัสย้อนกลับ ตาม Step ที่ผู้วัดกำหนดค่าความละเอียดไว้ก่อนล่วงหน้า ค่าของกระแสไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าเทียบกับแรงดัน จะถูกส่งผ่านสายสัญญาณ GPIB โดยโปรแกรม LabVIEW ไปเก็บในหน่วยความจำของคอมพิวเตอร์ เพื่อนำข้อมูลที่ได้ทั้งหมดไปเขียนกราฟระหว่าง I-V และ C-V ต่อไป โดยเครื่องที่ใช้ในงานวิจัยเป็นดังรูปที่ 3.17



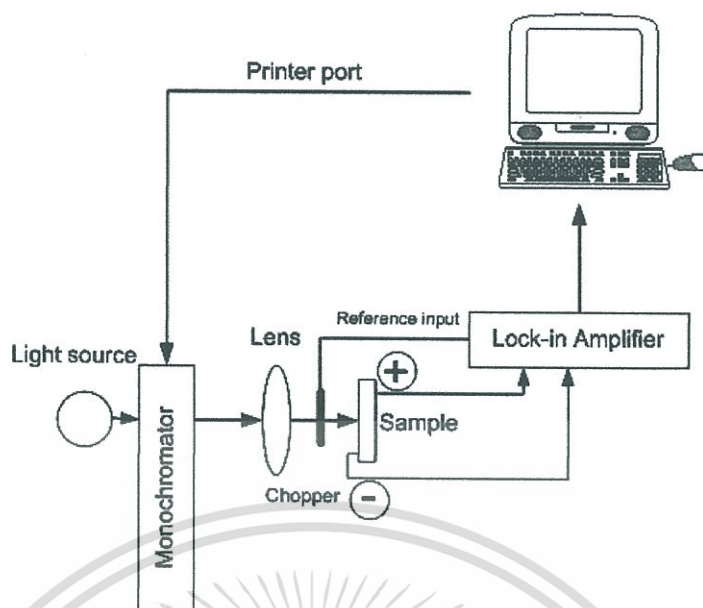
รูปที่ 3.17 เครื่อง LCR Meter ของบริษัท Agilent รุ่น E4980A

3.4.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์สเปกโตรสโคปี

โฟโตเคอร์เรนท์ สเปกโตรสโคปี เป็นเทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โครงสร้างนาโน โดยใช้หลักการวัดกระแสที่เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc ที่เจือและไม่เจือโลหะ Sn โดยทันทีที่แสงตกกระทบลงบนฟิล์มบางดังกล่าว ส่งผลให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮลขึ้น เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า เมื่อเราป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป มีผลทำให้อิเล็กตรอนและโฮลต่างเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น เรียกว่ากระแสโฟโตเคอร์เรนท์ การจัดอุปกรณ์และเครื่องมือของระบบโฟโตเคอร์เรนท์ แสดงดังรูปที่ 3.18 โดยจะใช้แสงจากหลอดทั้งสแตนด์ ส่องไปยังโมโนโครเมเตอร์ ความยาวคลื่นจะถูกเลือกโดยการควบคุมผ่านคอมพิวเตอร์ แสงที่ผ่านโมโนโครเมเตอร์และผ่านชอปเปอร์ หลังจากนั้นจะตกกระทบอุปกรณ์ที่ต้องการวัดกระแสโฟโตเคอร์เรนท์ที่เกิดขึ้นจากภายในอุปกรณ์ จะถูกวัดและขยายสัญญาณโดยเครื่องขยายสัญญาณแบบลือคอินก่อนถูกบันทึกค่าลงในคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์ผลต่อไปไดอะแกรมระบบแสดงไว้ในรูปที่ 3.19



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการ **รูปที่ 3.18** ระบบวัดโฟโตเคอร์เรนท์ ที่นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.19 โคออร์ดิเนตระบบวัดโฟโตอิเล็กตรอน

3.4.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโคปี

เทคนิควิเคราะห์ที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในทุกแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยให้รังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าพลังงานที่คงที่เป็นแหล่งกำเนิด เพื่อไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในอะตอมให้หลุดเป็นอิสระ เรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เฉพาะตัวค่าหนึ่ง ๆ ซึ่งค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่า อะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงข้อมูลอื่นๆ โดยใช้ฐานข้อมูลที่มีผู้ทำไว้แล้ว สำหรับเครื่อง XPS ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเครื่องรุ่น AXIS Ultra DLD ผลิตจากโรงงานของบริษัท Kratos Analytical Ltd. ที่เมือง Manchester ประเทศอังกฤษ ซึ่งเป็นบริษัทในเครือของ Shimadzu Group Company ดังแสดงในรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 เครื่อง XPS ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. รุ่น AXIS Ultra DLD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

เนื้อหาในบทนี้เกี่ยวข้องกับการตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไฮยาไนน์ (ZnPc) ที่เจือด้วยโลหะดีบุก (Sn) หรือเรียกว่าฟิล์มบางไฮบริด (Hybrid film) สารกึ่งตัวนำ Sn-doped ZnPc ซึ่งถูกเตรียมโดยใช้วิธีการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย (Thermal co-evaporation) ในระบบสุญญากาศสูง โดยปริมาณ Sn ที่ถูกเจือลงใน ZnPc จะถูกควบคุมผ่านทางการเปลี่ยนแปลงอัตราการระเหยระหว่างโลหะ Sn และ สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ZnPc โดยมีสมมุติฐานเกี่ยวกับสมบัติที่เปลี่ยนไปของฟิล์มบางไฮบริดดังนี้ (1) กลุ่มอะตอมของ Sn มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่ในเนื้อฟิล์มบางไฮบริด (2) การเจือโลหะหมู่ 4 ซึ่งสามารถเกิดเลเซอร์ออกซิเดชันได้หลายค่าลงใน ZnPc จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของ Sn และโมเลกุล ZnPc ซึ่งมีผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration; N_A) และสภาพคล่องของพาหะ (Carrier mobility; μ) ทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้า (Conductivity) ของฟิล์มบางไฮบริดมีค่าเพิ่มขึ้น การตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณการเจือ Sn ที่แตกต่างกันนอกจากจะช่วยให้เข้าใจพฤติกรรมของฟิล์มบางไฮบริดของ Sn-doped ZnPc แล้ว ยังสามารถใช้เป็นหลักฐานเพื่อใช้ประกอบสมมุติฐานข้างต้นได้อีกด้วย

ฟิล์มบางไฮบริดที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการระเหยระหว่าง Sn:ZnPc เป็น 0.0:0.7 (undoped), 0.1:0.7, 0.3:0.7, 0.5:0.7 และ 0.7:0.7 อังสตรอมต่อวินาที โดยฟิล์มบางไฮบริดที่ได้จากการเตรียมด้วยเงื่อนไขข้างต้นจะถูกนำไปตรวจสอบสมบัติเฉพาะดังต่อไปนี้

1. การตรวจสอบความหนาของฟิล์มบางไฮบริด โดยพิจารณาจากความหนา (Film thickness) ของฟิล์มบางไฮบริดที่ถูกเตรียมในแต่ละเงื่อนไข

2. การตรวจวัดสมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด โดยพิจารณาจากลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเม็ดผลึก (Surface grain diameter) และค่าเฉลี่ยความขรุขระของพื้นผิว (Root mean square roughness; R_{rms}) ที่พื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมในเงื่อนไขที่แตกต่างกัน

3. การตรวจวัดสมบัติทางโครงสร้างผลึกหรือโมเลกุลของฟิล์มบาง โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการสั่นของโมเลกุล ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนแสงในผลึกหรือโมเลกุลในฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมในเงื่อนไขต่างๆ

4. การตรวจวัดสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง โดยพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible (350-800 นาโนเมตร) ของฟิล์มบางไฮบริดที่มีการเจือโลหะ Sn เข้าไปในปริมาณที่แตกต่างกัน

5. การตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด โดยพิจารณาความสัมพันธ์ ระหว่างกระแส-ความต่างศักย์ ความจุไฟฟ้า-ความต่างศักย์ และการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ซึ่งเตรียมจากฟิล์มบางไฮบริดที่มีวัสดุโปร่งแสงอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) และอลูมิเนียม (Al) เป็นขั้วไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. การตรวจสอบสมบัติทางพันธะเคมีด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี โดยพิจารณาความสัมพันธ์จากการจับยึดพันธะทางเคมีระหว่างอะตอมภายในฟิล์มบางไฮบริดโดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองจะได้นำเสนอเป็นลำดับต่อไป

4.1 การตรวจสอบหาความหนาของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc

ในงานวิจัยนี้การปลูกวัสดุใหม่ Sn-doped ZnPc โดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง ซึ่งการอ่านค่าความหนาของฟิล์มบางที่เตรียมในระบบนี้จะได้จากการคำนวณการเปลี่ยนแปลงของความถี่ในการสั่นของผลึกควอทซ์ (Quartz Crystal Microbalance; QCM) โดยฟิล์มบางไฮบริดในทุกเงื่อนไขการเตรียมถูกอ่านความหนาได้ 100 นาโนเมตร

จากการตรวจสอบหาความหนาของฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมในเงื่อนไขที่แตกต่างกันจากการประยุกต์ใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่มีการเจือโลหะ Sn (undoped sample) จะมีความหนาใกล้เคียงกับความหนาที่กำหนดมากที่สุด ในขณะที่ฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการใช้โลหะ Sn ที่สูงขึ้น จะมีแนวโน้มของความหนาของฟิล์มบางลดลงตามลำดับ ซึ่งสาเหตุหลักของการลดลงอย่างมีนัยสำคัญของความหนาของฟิล์มบางไฮบริดนี้สามารถอธิบายได้จากความผิดพลาดจากการคำนวณค่าความหนาของระบบ QCM ซึ่งใช้เป็นตัวตรวจวัดความหนาในระหว่างการเตรียมฟิล์มบางไฮบริด

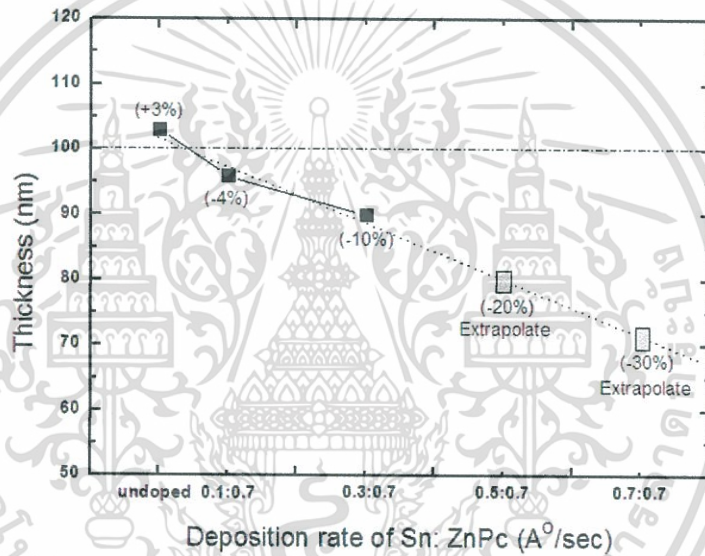
ตารางที่ 4.1 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง AFM ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการใช้โลหะ Sn ที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ความหนาที่อ่านได้จากระบบวัด QCM เป็น 100 นาโนเมตร

Sn : ZnPc	Condition Thickness (nm) (QCM)	Real Thickness (nm) (AFM)	Error (%)
undoped	100	103	+3
0.1 : 0.7	100	96	-4
0.3 : 0.7	100	90	-10
0.5 : 0.7	100	80 (Extrapolate)	-20
0.7 : 0.7	100	70 (Extrapolate)	-30

ความผิดพลาดดังกล่าวเกิดจากการที่ระบบวัดความหนาแบบ QCM จะทำการคำนวณค่าความหนาจากการเปลี่ยนแปลงความถี่ในการสั่นของผลึกควอทซ์อันเป็นผลมาจากการที่มีมวลของสารระเหย/ระเหิด ขึ้นมาเกาะติดอยู่บนหัววัด โดยความถูกต้องของการคำนวณปริมาณมวลที่เกาะบนหัววัดให้กลายเป็นปริมาตร/ความหนาของฟิล์มบางนั้น จะขึ้นกับค่าของความหนาแน่นของสารที่กำหนดให้กับระบบ QCM เพื่อใช้ในการคำนวณเป็นสำคัญ จากการพิจารณากระบวนการระเหยสารแบบคู่ระเหยที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางไฮบริดในงานวิจัยนี้ พบว่า ระบบวัดความหนา QCM สามารถใส่ค่าความหนาแน่นของสารที่ใช้ระเหยได้เพียงค่าเดียว โดยในการทำการเตรียมฟิล์มบางที่ใช้ในการทดลองนี้ ค่าความหนาแน่นที่เลือกใช้ คือ ค่าความหนาแน่นของ ZnPc ซึ่งมีค่าประมาณ 1.4 g/cm^3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัย และอนุญาตให้สามารถนำข้อมูลไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากการเตรียมฟิล์มบางไฮบริดในการทดลองนี้ใช้เทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย กล่าวคือ ทั้ง ZnPc และ Sn จะถูกระเหยขึ้นไปติดที่หัววัดของระบบ QCM พร้อมกัน ด้วยเหตุนี้ค่าของความหนาของ Sn ที่ขึ้นไปเกาะที่หัววัดจะถูกคำนวณจากค่าความหนาแน่นของ ZnPc (1.4 g/cm^3) แทนที่จะใช้ความหนาแน่นของ Sn ซึ่งมีค่าประมาณ 7.3 g/cm^3 ดังนั้นจะพบว่าระบบ QCM จะคำนวณความหนาของ Sn ที่มาเกาะบนหัววัดได้ค่ามากกว่าความเป็นจริง ในขณะที่ความหนาของ ZnPc ที่คำนวณออกมาจากระบบ QCM นั้นถูกต้อง (จะเห็นได้จากค่าความหนาที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่อ่านได้จากระบบ QCM) จากการคำนวณค่าที่ผิดพลาดของระบบ QCM ทำให้ความหนาจริงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc มีแนวโน้มลดลง และแนวโน้มการลดลงของความหนาฟิล์มบางไฮบริดมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความหนาแน่นของดีบุกที่เจือเพิ่มขึ้นในฟิล์มบาง จึงสามารถคาดการณ์ (Extrapolate) ความหนาฟิล์มบางไฮบริดได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขที่มีอัตราการระเหย Sn ที่เพิ่มขึ้น

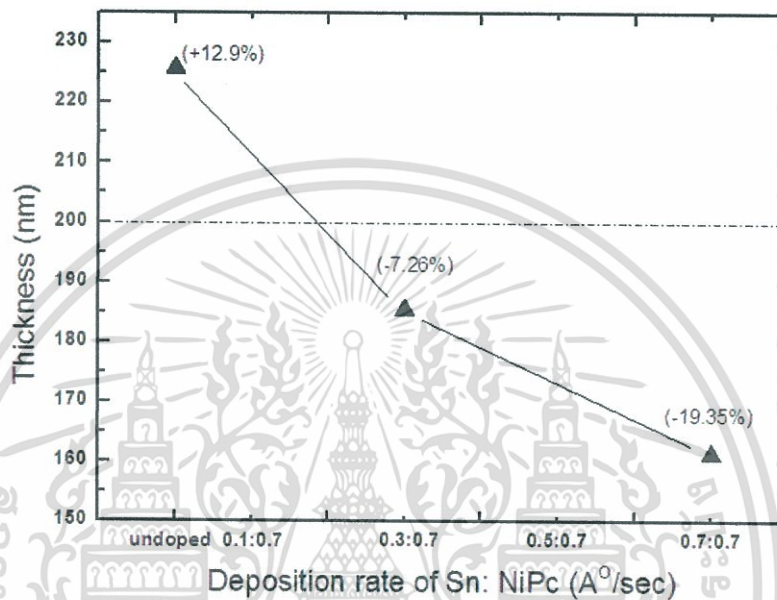


รูปที่ 4.1 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง AFM และค่าคาดการณ์ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน

เพื่อยืนยันว่าผลการลดลงของความหนาของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมในการทดลองนี้เป็นผลมาจากความผิดพลาดของการคำนวณค่าความหนาของระบบ QCM ซึ่งใช้ค่าความหนาแน่นของสารเพียงชนิดเดียวในการคำนวณหาความหนาของฟิล์มบาง ทางผู้วิจัยจึงได้ตรวจสอบความหนาของฟิล์มบางไฮบริดชนิดอื่นที่เตรียมจากระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหย และ ระบบการอ่านค่าความหนาด้วย QCM เครื่องเดียวกัน จากการตรวจวัดความหนาของฟิล์มบางสารอินทรีย์นิกเกิลททาลไฮยาโนน (NiPc) ที่มีการเจือด้วยโลหะ Sn (Sn-doped NiPc) ด้วยอัตราการระเหยที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ความหนาของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped NiPc ที่อ่านได้จากระบบ QCM มีค่าคงที่ 200 นาโนเมตร ผลการวัดความหนาของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped NiPc ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field-Emission Scanning Electron Microscope; FESEM) (อ้างอิงจากรายงานผลการทดลองของ อาจารย์นรินทร์ ธรรมรักษ์วัฒน์ นักศึกษาปริญญาเอกในหองปฏิบัติการวิจัยควอนตัมและสารกึ่งตัวนำทางแสง วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าค่าความหนาจริงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped NiPc มีแนวโน้มลดลง เมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขที่มีอัตราการระเหย Sn ที่เพิ่มขึ้น โดยที่เงื่อนไข Undoped NiPc (0:0.7) วัดความหนาได้ 225.80 นาโนเมตร (+12.9%) ในขณะที่ Sn-doped NiPc (0.3:0.7) และ Sn-doped NiPc (0.7:0.7) วัดความหนาได้ 185.48 นาโนเมตร (-7.26%) และ 161.29 นาโนเมตร (-19.35%) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 เมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางด้วยเงื่อนไขที่มีอัตราการระเหย Sn ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.2 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง FESEM ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped NiPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน

ซึ่งพฤติกรรมการลดลงของความหนาของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped NiPc ที่วัดจาก FESEM มีแนวโน้มเช่นเดียวกับที่พบในฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ด้วยเหตุนี้ข้อมูลนี้จึงสามารถยืนยันได้ว่าค่าความหนาที่ลดลงของฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมในการทดลองนี้เป็นผลมาจากความผิดพลาดของการคำนวณค่าความหนาของระบบ QCM ซึ่งใช้ค่าความหนาแน่นของสารเพียงชนิดเดียวในการคำนวณหาความหนาของฟิล์มบาง เมื่อพิจารณาถึงอัตราการลดลงของความหนาที่พบในฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc และ Sn-doped NiPc พบว่ามีอัตราการลดลงที่ต่างกันเล็กน้อย ความคลาดเคลื่อนนี้สามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากความหนาแน่นที่แตกต่างกันเล็กน้อยระหว่าง ZnPc และ NiPc รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงอัตราการระเหยระหว่างสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ และโลหะ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ในกระบวนการเตรียมฟิล์มบางไฮบริด

เพื่อปรับปรุงความหนาของฟิล์มบางไฮบริดให้ได้ตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้ที่ 100 นาโนเมตร จึงต้องมีการชดเชยความหนาที่หายไปในแต่ละอัตราการระเหยโลหะที่ระบบ QCM อ่านได้ โดยวิธีคิดความหนาฟิล์มบางกรณีที่เกิดการพอร์มตัวกันของสารสองชนิดได้แก่ Sn ที่มีความหนาแน่น 7.3 g/cm³ และ ZnPc ซึ่งมีความหนาแน่น 1.4 g/cm³ เริ่มจากทำการหาสัมประสิทธิ์ความหนาแน่นของสารทั้งสอง (ρ_{Sn}/ρ_{ZnPc}) ได้เท่ากับ 5.3 ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ความหนาแน่นระหว่างสารสองชนิดจะสามารถนำไปใช้คำนวณหาอัตราการระเหยที่แท้จริงของ Sn ในการเตรียมฟิล์มแต่ละเงื่อนไขได้ โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใช้อัตราการระเหยที่แท้จริงของ Sn จะสามารถคำนวณหาเงื่อนไขใหม่ที่ต้องใช้เพื่อให้ได้ความหนาของฟิล์มบางไฮบริดตามที่ต้องการได้

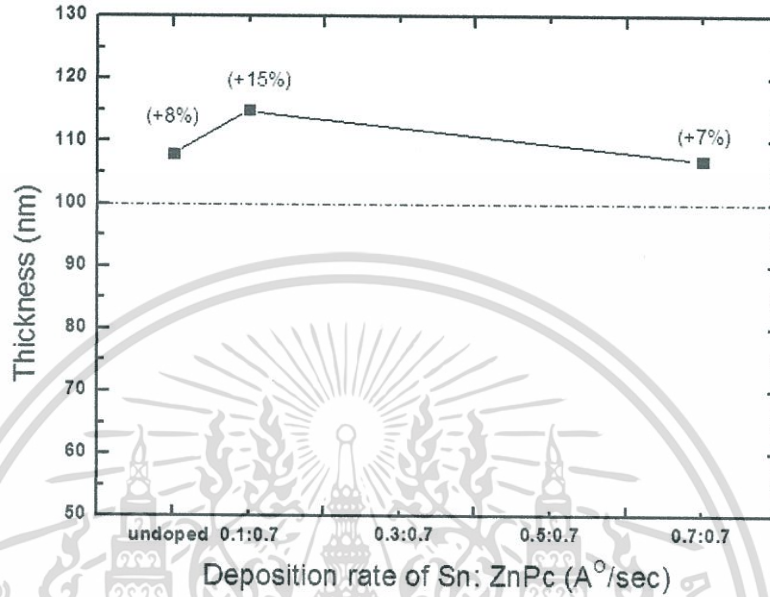
ตัวอย่างเช่น ในกรณีที่ปลูกฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่มีการเจือโลหะดีบุก ด้วยอัตราการระเหยที่ 0.7 อังสตรอมต่อวินาที ซึ่ง QCM แสดงความหนาจากการแปลงมวลของสาร ZnPc ได้ 100 นาโนเมตร เมื่อใช้เวลาในการปลูกเป็น 1429 วินาที แต่ในกรณีที่ปลูกฟิล์มบาง ZnPc ด้วยอัตราการระเหย 0.7 อังสตรอมต่อวินาที บวกมีการเจือ Sn ด้วยอัตราการระเหย 0.1 อังสตรอมต่อวินาที ด้วยเงื่อนไขนี้ QCM จะอ่านค่าอัตราการระเหยของ ZnPc และ Sn รวมเป็น 0.8 อังสตรอมต่อวินาที ฉะนั้นเวลาที่ใช้ในการปลูกคือ 1250 วินาที เพื่อให้ได้ฟิล์มบางหนา 100 นาโนเมตร แต่ในความเป็นจริงแล้วอัตราการระเหยรวมจะมีค่าเป็น อัตราการระเหยของ ZnPc ที่ 0.7 อังสตรอมต่อวินาที บวกด้วยอัตราการระเหย Sn ที่แท้จริง คือ $0.1/(\rho_{\text{Sn}}/\rho_{\text{ZnPc}}) = 0.1/5.3$ อังสตรอมต่อวินาที ได้เป็น 0.72 อังสตรอมต่อวินาทีเท่านั้น ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์มต้องใช้เวลา 1389 วินาที เพื่อให้ได้ความหนา 100 นาโนเมตร หากทำการเทียบเวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางจากการทดลองจะพบว่าความหนาของฟิล์มบางจะมีค่าลดลง (คำนวณจากอัตราการระเหยรวมที่แท้จริงฟิล์มบางที่เตรียมได้ในการทดลองจะมีความหนาเพียง 0.72×1250 ซึ่งเท่ากับ 900 อังสตรอมเท่านั้น) ถ้าต้องการแก้ไขให้ฟิล์มบางมีความหนาใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร ตามที่กำหนดต้องใช้อัตราการระเหยที่ตั้งไว้ 0.8×1389 เท่ากับ 1111.2 อังสตรอม ซึ่งค่านี้จะเป็นความหนาสุดท้ายที่ QCM จะต้องอ่านได้เพื่อการชดเชยผลของการลดลงของความหนาซึ่งเป็นผลมาจากการคำนวณความหนาแน่นของ Sn ต่ำกว่าความเป็นจริง (จาก 7.3 g/cm^3 เป็น 1.4 g/cm^3)

หลังจากนั้นทำการปลูกฟิล์มบาง ZnPc ที่เจือด้วย Sn โดยปริมาณอัตราการระเหยระหว่าง Sn:ZnPc เป็น 0.0:0.7 (undoped), 0.1:0.7 และ 0.7:0.7 อังสตรอมต่อวินาที โดยชดเชยผลของความหนาแน่นของ Sn ซึ่ง QCM จะต้องอ่านค่าความหนาได้เป็น 100, 111 และ 169 นาโนเมตร ตามลำดับ จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้มาตรวจสอบความหนาที่ได้อีกครั้งโดยใช้เครื่องโปรไฟล์มิเตอร์ (Profilometer) โดยผลการตรวจวัดความหนาของฟิล์มบางที่ทำการชดเชยความหนาถูกแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง Profilometer ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ความหนาที่อ่านได้จากระบบวัด QCM ให้สอดคล้องกับผลของการชดเชยความหนาที่ได้จากการคำนวณ

Sn : ZnPc	Condition Thickness (nm)	Real Thickness (nm)	Error (%)
undoped	100	108	8
0.1 : 0.7	100	115	15
0.7 : 0.7	100	107	7

จากการทดลองพบว่าผลที่ได้จากการเตรียมฟิล์มบางไฮบริด Sn doped ZnPc เมื่อทำการชดเชยความหนา มีค่าความหนาใกล้เคียงเงื่อนไขการปลูกที่กำหนดไว้มากขึ้น พิจารณาจากค่าความหนาในทุกเงื่อนไขการเตรียมจะให้ค่าที่ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.3 เมื่อทำการชดเชยความหนาด้วยเงื่อนไขที่มีอัตราการระเหยตึกที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.3 ความหนาที่วัดได้จากการใช้เครื่อง Profilometer ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยโลหะ Sn ที่แตกต่างกัน

เนื่องจากพบข้อผิดพลาดในการเตรียมฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ดังที่ได้นำเสนอไปในหัวข้อนี้ การนำเสนอผลการตรวจสอบสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางไฮบริดในงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็นสองส่วนในแต่ละหัวข้อ คือ (1) สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางไฮบริดที่ไม่มีการปรับแก้ค่าความหนา และ (2) สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางไฮบริดที่มีการปรับแก้ค่าความหนาให้มีค่าใกล้เคียง 100 นาโนเมตร

4.2 การตรวจสอบสมบัติพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc โดยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM)

สภาพพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่ทำการตรวจวัดโดยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy; AFM) ถูกแสดงในรูปที่ 4.4 เป็นกรณีที่ยังไม่มีการชดเชยความหนา และในรูปที่ 4.5 เป็นกรณีที่มีการชดเชยความหนาแล้ว โดยภาพทางขวามือแสดงภาพพื้นผิว (topography images) และภาพทางซ้ายมือแสดงภาพความต่างเฟส (phase-contrast images)

เมื่อพิจารณาฟิล์มบางไฮบริดที่ยังไม่มีการปรับแก้ความหนาในรูปที่ 4.4 พบว่าสภาพพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่ไม่มีการเจือ Sn มีการฟอร์มตัวของฟิล์มบางเป็นแบบเม็ดกลม (granular structure) ในขณะที่พื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่อัตราการระเหย 0.1 ถึง 0.7 อังสตรอมต่อวินาที มีการฟอร์มตัวที่ของฟิล์มบางเป็นแบบไฟเบอร์ที่ไม่สมบูรณ์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

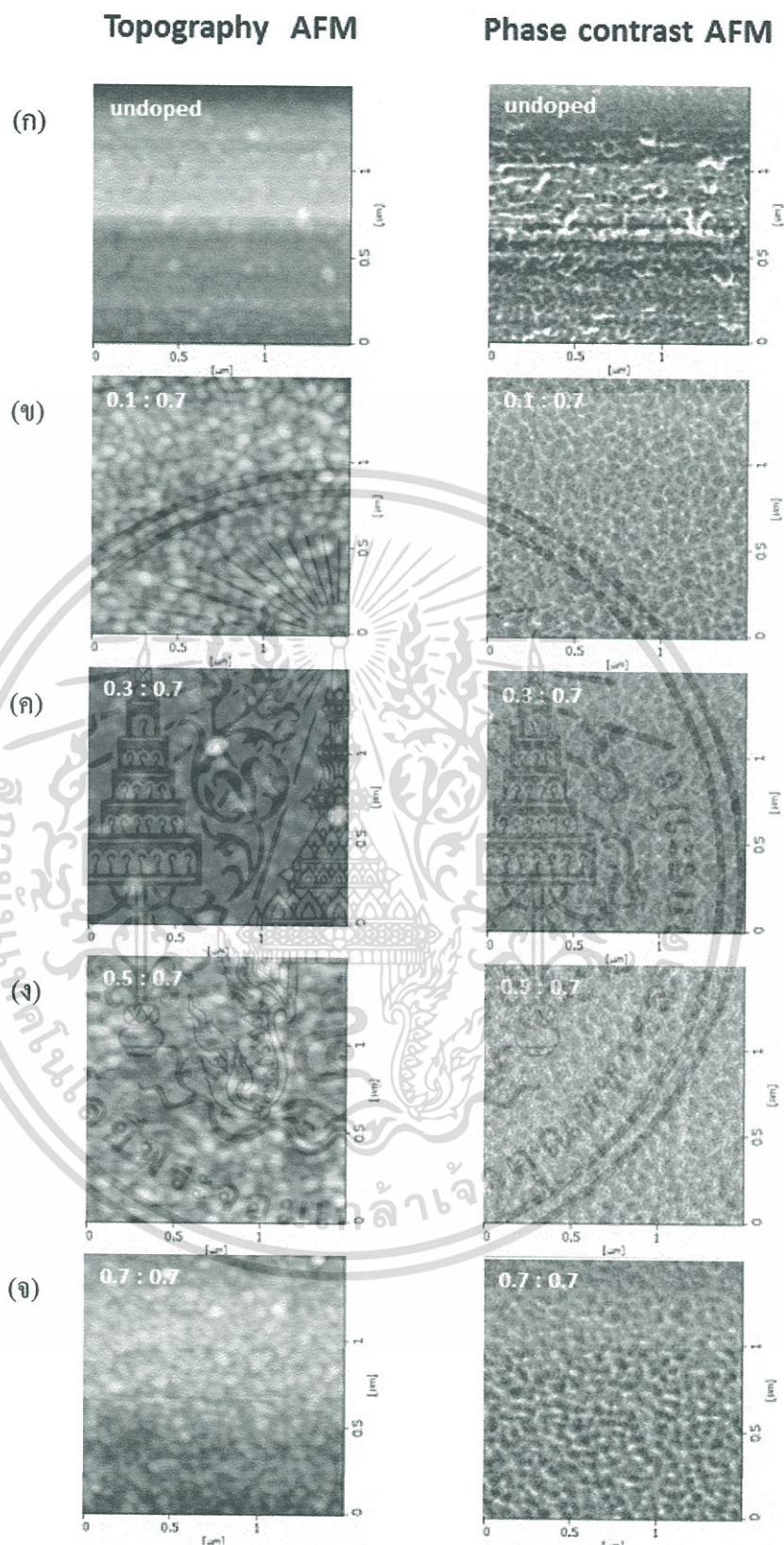
(pseudo fiber structure) โดยจะเห็นได้ว่ามีการหลอมรวมของโครงสร้างแบบเม็ดผลึกที่อยู่ใกล้เคียงกันจนกลายเป็นโครงสร้างแบบกิ่งไฟเบอร์ที่มีความยาวมากขึ้น ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc มีผลต่อการฟอร์มตัวของพื้นผิวของฟิล์มที่ถูกเจือ โดยเมื่อพิจารณาลักษณะการฟอร์มตัวของพื้นผิวฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ด้วยปริมาณที่ต่างกัน และมีการปรับแก้ความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.5 จะพบแนวโน้มการฟอร์มตัวของสภาพพื้นผิวฟิล์มบางไฮบริดในลักษณะเดียวกัน คือ เปลี่ยนจากรูปร่างที่เป็นเม็ดกลม ไปเป็นแบบกิ่งไฟเบอร์ เมื่อมีการเจือเข้าไปของปริมาณ Sn ที่มากขึ้น จากข้อมูลนี้ทำให้สามารถสรุปได้ว่า อัตราการเจือของ Sn ในฟิล์มบาง ZnPc จะเป็นตัวแปรที่สำคัญในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างการฟอร์มตัวที่พื้นผิว และในส่วนของความหนาของฟิล์มบางไฮบริดที่หนาน้อยลงจะไม่ส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงรูปร่างการฟอร์มตัวที่พื้นผิว

เนื่องจากลักษณะการฟอร์มตัวของพื้นผิวฟิล์มบางไฮบริด สามารถบอกได้ถึงลักษณะการฟอร์มตัวของโมเลกุล ZnPc ในผลึกว่ามีการจัดเรียงตัวแบบใด โดยถ้าฟิล์มบางมีการฟอร์มตัวของพื้นผิวเป็นแบบเม็ดกลมของ ZnPc จะมีการฟอร์มตัวแบบเฟสอัลฟา (alpha-phase; α -phase) ในขณะที่ถ้าฟิล์มบางไฮบริด มีการฟอร์มตัวของพื้นผิวเป็นแบบไฟเบอร์แล้ว ผลึกของ ZnPc จะมีการฟอร์มตัวแบบเฟสเบต้า (beta-phase; β -phase) [62,63-65] เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้ในงานวิจัยนี้ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงการฟอร์มตัวจากเม็ดกลม เป็น แบบกิ่งไฟเบอร์ทำให้สามารถสันนิษฐานได้ว่าเมื่อทำการเจือ Sn เข้าไปในผลึกของ ZnPc จะทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปแบบการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในผลึกของ ZnPc จาก เฟสอัลฟา เป็น เฟสผสมระหว่าง อัลฟาและ เบต้า โดยการเปลี่ยนเฟสของการจัดเรียงตัวโมเลกุลผลึกของ ZnPc จากผลการดูกลืนแสงจะถูกนำเสนอต่อไปในหัวข้อที่ 4.4

การแยกตัวของเฟส (Phase Separations) สามารถตรวจสอบได้โดยการใช้ AFM ในโหมดความต่างเฟส (Phase Contrast AFM) ซึ่งจะแสดงโปรไฟล์ของอันตรกิริยาระหว่างปลายเข็มที่เกิดขึ้นกับวัสดุในแต่ละตำแหน่งของการวัด ถ้าทำการตรวจสอบวัสดุที่แตกต่างกัน เฟสที่แสดงจะมีความแตกต่างกันด้วย จากการตรวจสอบฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ไม่มีการปรับแก้ค่าความหนาของฟิล์มบาง) และดังแสดงในรูปที่ 4.5 (มีการปรับแก้ค่าความหนาของฟิล์มบาง) ซึ่งรวมทั้งภาพเปรียบเทียบฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่มีการเจือ Sn และ มีการเจือ Sn ที่อัตราการระเหยสูงสุด 0.7:0.7 อังสตรอมต่อวินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าในทุกเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ไม่มีการแยกตัวระหว่างเฟสของ ZnPc และ เฟสของ Sn ในระดับจุลภาค (micro-phase separation) กล่าวคือ ไม่มีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของ ZnPc และ Sn ปรากฏอยู่ในขนาดพื้นที่ 1000 x1000 ตารางนาโนเมตร ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า ZnPc และ Sn ที่เจือเข้าไปมีการฟอร์มตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นผิว และไม่มีการจับตัวกันเอง (Self-aggregation) ของ Sn จนเกิดเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ [66-67]

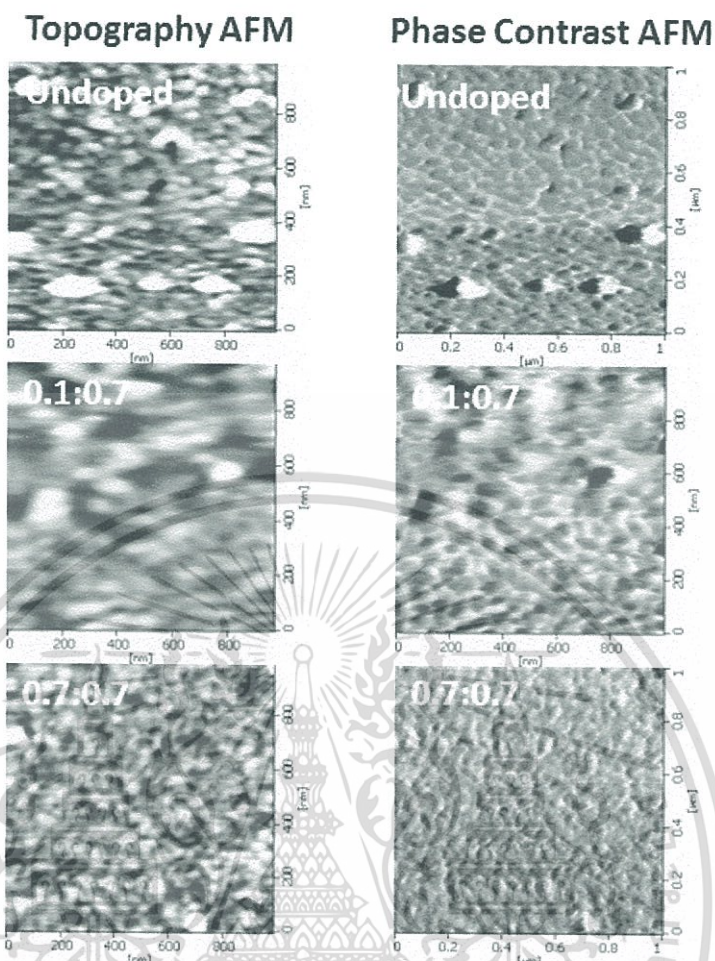
สมบัติเฉพาะของพื้นผิว เช่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนบนพื้นผิว (surface grain diameter; D) และค่าเฉลี่ยความขรุขระของพื้นผิว (root mean square roughness; R_{rms}) ที่วัดได้จากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมโดยการใช้อัตราการระเหยของ Sn ที่แตกต่างกัน ทั้งที่ไม่มีการชดเชยความหนา และ มีการชดเชยความหนาของฟิล์มบางไฮบริด ถูกแสดงในตารางที่ 4.3

และตารางที่ 4.4 ตามลำดับ

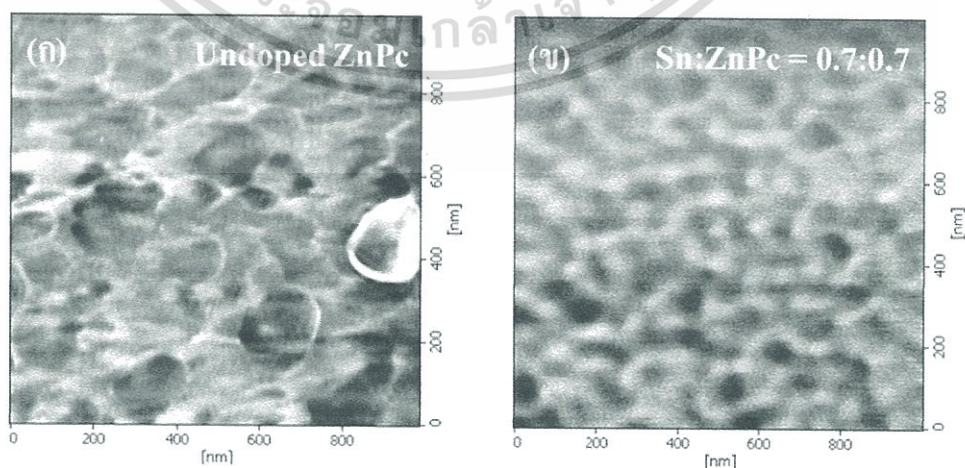


รูปที่ 4.4 สภาพพื้นผิว (ซ้าย) และ ความต่างเฟส (ขวา) ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ยังไม่มีการขดเคียวความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 สภาพพื้นผิว (ซ้าย) และ ความต่างเฟส (ขวา) ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร

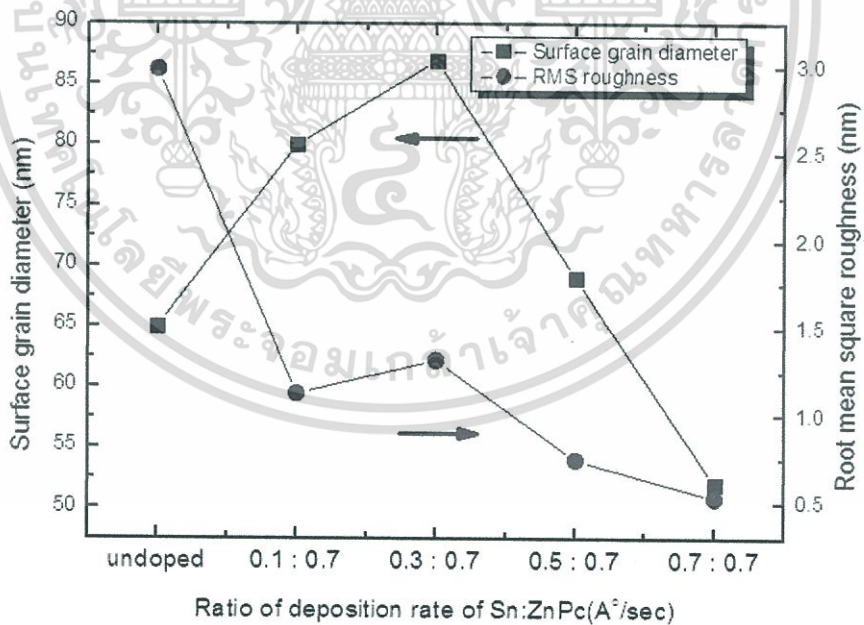


รูปที่ 4.6 ภาพเปรียบเทียบความต่างเฟส (Phase-contrast AFM images) ระหว่างฟิล์มบาง ZnPc (ก) ที่ไม่มีการเจือ Sn และ (ข) มีการเจือ Sn ด้วยอัตราค่าร้อยละ 0.7:0.7 อังสตรอมต่อวินาที เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นภายใต้เงื่อนไขการใช้งานเฉพาะของโครงการวิจัยที่ได้รับทุนการวิจัย ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลที่ได้จาก AFM ในกรณีฟิล์มบางไฮบริดที่ไม่ได้รับการขัดเซยความหนา พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนของฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่มีการเจือ มีขนาดประมาณ 65 นาโนเมตร และมีแนวโน้มลดลงเป็น 52 นาโนเมตรเมื่อทำการเพิ่มปริมาณการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc ตามลำดับ ในขณะที่ค่าความขรุขระเฉลี่ยของฟิล์มบางไฮบริดมีแนวโน้มลดลงจาก 2.99 นาโนเมตร เป็น 0.53 นาโนเมตร เมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc มากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.3 ค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ไม่มีการขัดเซยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร

Conditions	Surface Grain Diameter (nm)	RMS roughness (nm)	R _a roughness (nm)
undoped	65	2.99	2.11
0.1 : 0.7	80	1.13	0.94
0.3 : 0.7	87	1.32	1.04
0.5 : 0.7	69	0.75	0.58
0.7 : 0.7	52	0.53	0.41

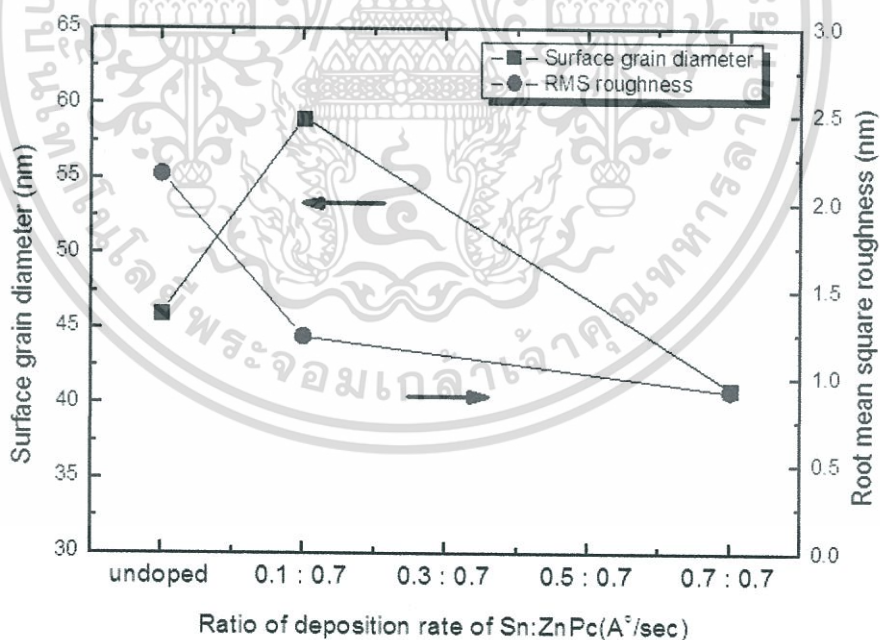


รูปที่ 4.7 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ไม่มีการขัดเซยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร

สมบัติเฉพาะทางพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมโดยมีการชดเชยความหนาจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนบนพื้นผิว และค่าเฉลี่ยความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มบางดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนของฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่มีการเจือ Sn มีขนาดประมาณ 43.6 นาโนเมตร และมีแนวโน้มลดลงเป็น 40.9 นาโนเมตรเมื่อทำการเพิ่มปริมาณการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc ตามลำดับ ในขณะที่ค่าความขรุขระเฉลี่ยของฟิล์มบางไฮบริดมีแนวโน้มลดลงจาก 2.17 นาโนเมตร เป็น 0.93 นาโนเมตร เมื่อทำการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc มากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.8

ตารางที่ 4.4 ค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนและค่าความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร

Conditions	Surface Grain Diameter	RMS roughness	R _a roughness
	(nm)	(nm)	(nm)
undoped	43.6	2.17	1.04
0.1 : 0.7	58.9	1.24	0.94
0.7 : 0.7	40.9	0.93	0.69

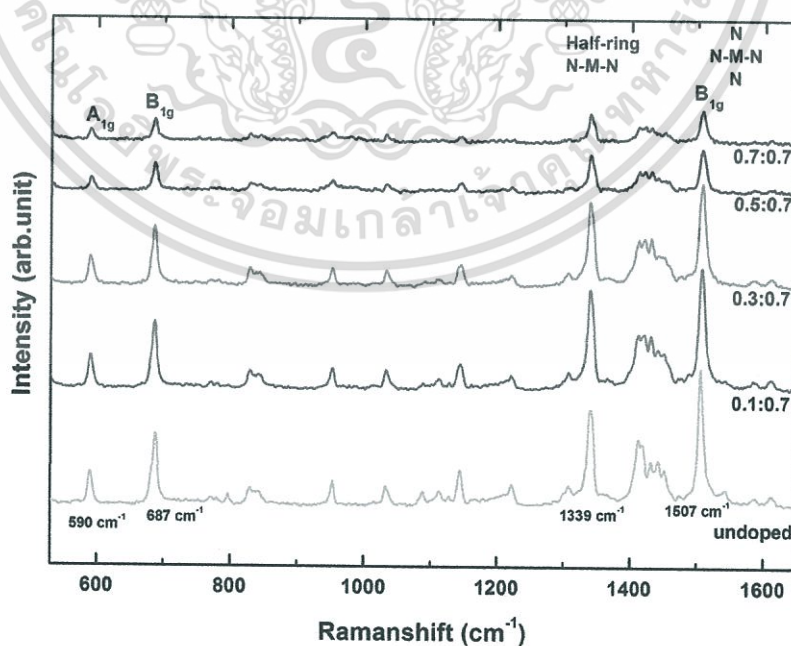


รูปที่ 4.8 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนและค่าความขรุขระเฉลี่ยของพื้นผิวฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือด้วย Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) โดยฟิล์มบางไฮบริดถูกเตรียมในเงื่อนไขที่ได้รับการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร

4.3 การตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างผลึกและโมเลกุลของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc โดยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy)

ในหัวข้อนี้จะได้ทำการตรวจสอบสมบัติโครงสร้างผลึกและโมเลกุลโดยใช้เทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) ซึ่งจะให้ข้อมูลในแนวแกนนอนคือ Raman Shift (cm^{-1}) และในแนวแกนตั้งคือ Intensity (arb.unit) โดยตำแหน่งของยอดสเปกตรัมจะให้ข้อมูลและรายละเอียดซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลของสารที่อยู่ในตัวอย่างที่ใช้วัด ในขณะที่ความสูงของยอดสเปกตรัมจะบอกถึงปริมาณความมากน้อยที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลนั้นๆ

สเปกตรัมของรามานที่ได้จากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมโดยใช้เงื่อนไขในการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน ในกรณีที่ยังไม่มีการชดเชยค่าความหนาของฟิล์มบางให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร ถูกแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งพบว่าฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ในทุกเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางจะมีสเปกตรัมของรามานอยู่ในช่วง $550 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ โดยจะพบยอดอยู่ที่เลขคลื่น $590, 687, 1339$ และ 1507 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยที่ทำการศึกษาศสมบัติเฉพาะของ ZnPc ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี อาทิเช่น ทีมวิจัยของ M. Szybowicz [66] ได้ศึกษาผลที่กระทบของฟิล์มบาง ZnPc กับการเป็นแปลงอุณหภูมิโดยดูจาก Raman shift และทีมงานของ B.J.Palys [67] ได้ศึกษาผลที่กระทบของฟิล์มบางหลายๆของ ZnPc บนฐานรองรับที่แตกต่างกัน โดยที่จะพิจารณาช่วงค่า Raman shift $1250 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ รวมทั้งงานวิจัยของ L.Gaffo [60] ที่พิจารณาการตอบสนองของ Raman shift ช่วง $550-1600 \text{ cm}^{-1}$ จากข้อมูลนี้ทำให้สามารถอนุมานได้ว่า การเจือ Sn เข้าไปใน ZnPc ไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางด้านโครงสร้างเคมีของ ZnPc ดังจะเห็นได้จากการไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งยอดของรามานสเปกตรัม



รูปที่ 4.9 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ซึ่งเอกสารนี้เตรียมโดยไม่มีการชดเชยค่าความหนาให้ใกล้เคียง 100 นาโนเมตร ญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

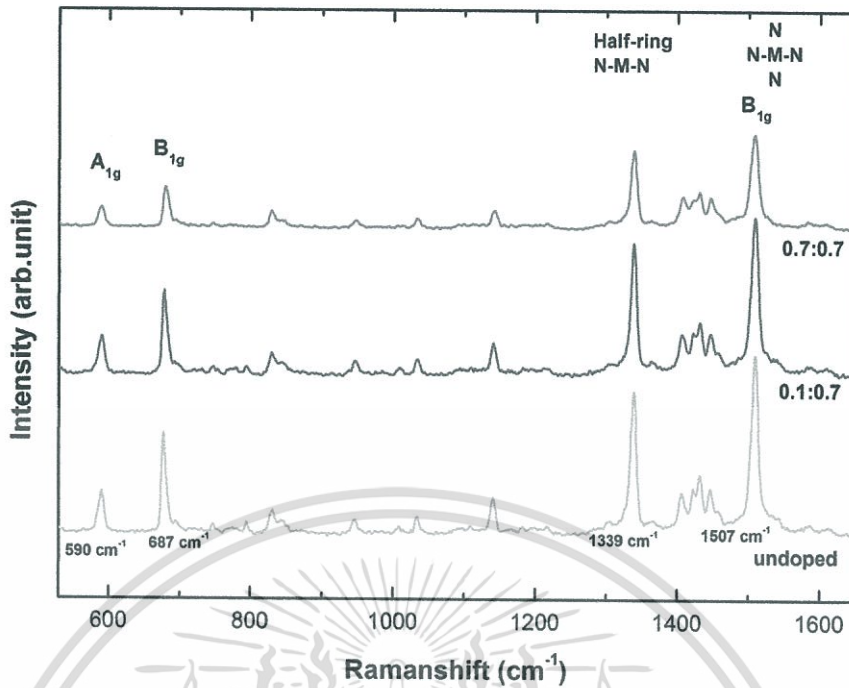
จากการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างโมเลกุลโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี ซึ่งพิจารณาข้อมูลในส่วนความเข้มของยอดรามานสเปกตรัมในช่วงของข้อมูล 550 -1550 cm^{-1} ของแต่ละเงื่อนไขการเจือโลหะ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าความเข้มของยอดสเปกตรัมรามานมีค่าลดลงตามสัดส่วนเมื่อมีการเจือโลหะ Sn เข้าไปในฟิล์มบางไฮบริดมากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากปริมาณ ZnPc ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรมีค่าลดลงเนื่องจากถูกแทนที่ด้วยกลุ่มอะตอมของ Sn ซึ่งถูกเจือเข้ามาในฟิล์มบางไฮบริด นอกจากนี้ยอดของสเปกตรัมทั้ง 4 ยอด ที่พบในสเปกตรัมรามาน ได้แก่ 590, 687, 1339 และ 1507 cm^{-1} เกี่ยวข้องกับ Benzene ring deformation, Macrocycle breathing, Half-Pyrrole stretch และ Pyrrole stretch ตามลำดับ [60] จึงสามารถนำข้อมูลมาเปรียบเทียบสัดส่วนเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ZnPc ในฟิล์มบางไฮบริดเมื่อทำการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน จากข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 4.5 พบว่าสัดส่วนของ Macrocycle breathing (687 cm^{-1}) เทียบกับ Pyrrole stretch (1507 cm^{-1}) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 51.5% เป็น 64.2% เมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบางไฮบริดมากขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถบอกได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ ZnPc จาก เฟสอัลฟา เป็น เฟสเบต้า ได้เช่นกัน [66]

ตารางที่ 4.5 ข้อมูลความเข้มของแต่ละยอดสเปกตรัม และ อัตราส่วนของความเข้มเมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสเปกตรัมที่ 1506 cm^{-1} ของฟิล์มบางไฮบริดที่เจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยไม่มีการแก้ไขความหนาของฟิล์มบาง

Raman Shift (cm^{-1})	Undoped ZnPc (0.0:0.7) (%)	Sn-doped ZnPc (0.1:0.7) (%)	Sn-doped ZnPc (0.3:0.7) (%)	Sn-doped ZnPc (0.5:0.7) (%)	Sn-doped ZnPc (0.7:0.7) (%)	Assignment
590	53 (23.3)	53 (26.4)	45 (26.5)	20 (28.2)	16 (30.2)	Benzene ring deformation
687	117 (51.5)	109 (54.2)	96 (56.5)	44 (62.0)	34 (64.2)	Macrocycle breathing
1339	159 (70.0)	164 (81.5)	139 (81.8)	61 (85.9)	46 (86.8)	Half-Pyrrole stretch
1506	227 (100)	201 (100)	170 (100)	71 (100)	53 (100)	Pyrrole stretch

ตารางที่ 4.6 ข้อมูลความเข้มของแต่ละยอดสเปกตรัม และ อัตราส่วนของความเข้มเมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสเปกตรัมที่ 1506 cm^{-1} ของฟิล์มบางไฮบริดที่เจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยมีการแก้ไขความหนาของฟิล์มบางให้ใกล้เคียง 100 นาโนเมตร

Raman Shift (cm^{-1})	Undoped ZnPc (0.0:0.7) (%)	Sn-doped ZnPc (0.1:0.7) (%)	Sn-doped ZnPc (0.7:0.7) (%)	Assignment
590	63 (23.0)	57 (23.6)	30 (20.8)	Benzene ring deformation
687	152 (55.5)	128 (52.9)	61 (42.4)	Macrocycle breathing
1339	218 (79.6)	202 (83.5)	120 (83.3)	Half-Pyrrole stretch
1506	274 (100)	242 (100)	144 (100)	Pyrrole stretch



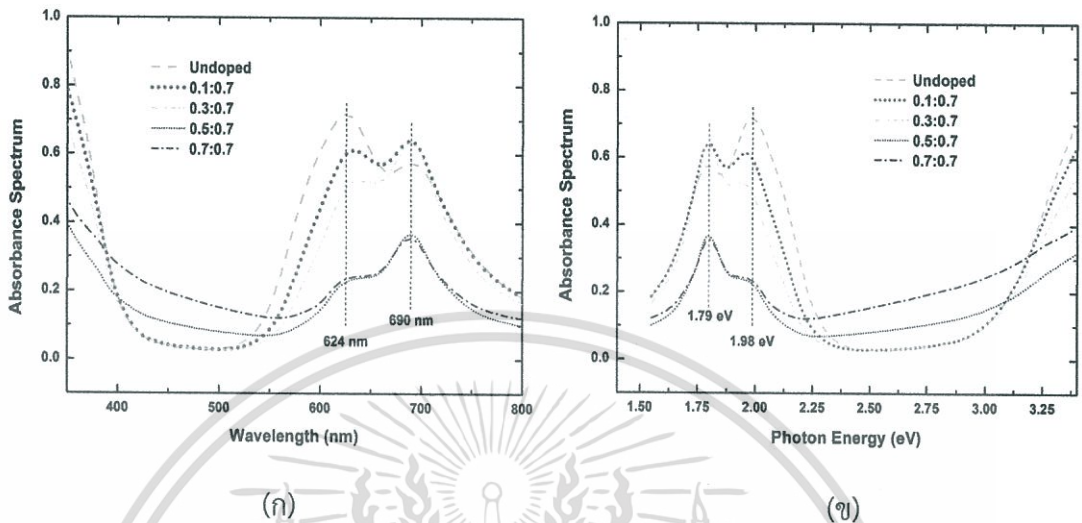
รูปที่ 4.10 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน ซึ่งเตรียมโดยมีการชดเชยค่าความหนาให้ใกล้เคียง 100 นาโนเมตร

กราฟรามานสเปกตรัมในกรณีนี้ที่ฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการชดเชยค่าความหนาแน่นของ Sn เพื่อให้ความหนาของฟิล์มบางใกล้เคียง 100 นาโนเมตร ถูกแสดงในรูปที่ 4.10 ในขณะที่ความเข้มของยอดสเปกตรัมที่พบในช่วงเลขคลื่น 550 -1600 cm^{-1} ถูกแสดงในตารางที่ 4.6 จากการพิจารณาความเข้มของรามานสเปกตรัมโดยรวมในรูปที่ 4.10 พบการลดลงอย่างเป็นลำดับของความเข้มของยอดสเปกตรัม เช่นเดียวกับที่พบในกรณีของฟิล์มบางไฮบริดซึ่งไม่มีการปรับแก้ความหนา (แสดงในรูปที่ 4.9) นอกจากนี้ เมื่อทำการตรวจสอบข้อมูลในตารางที่ 4.6 พบว่าสัดส่วนของ Macrocycle breathing เทียบกับ Pyrrole stretch มีค่าลดลงจาก 55.5% เป็น 42.4% ซึ่งแตกต่างจากผลที่ได้ในตารางที่ 4.5 ด้วยเหตุนี้จึงไม่สามารถใช้ผลของรามานสเปกโทรสโคปีเพื่อใช้ยืนยันว่ามีการเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของ ZnPc จาก เฟสอัลฟา เป็น เฟสเบต้า ในฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมโดยมีการปรับแก้ความหนาหรือไม่

4.4 การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc โดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี (UV-Visible Spectroscopy)

การตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc กรณีนี้ยังไม่มีการชดเชยค่าความหนาแน่นของ Sn พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นใน 2 ย่าน คือ ช่วงความยาวคลื่น 315 ถึง 352 นาโนเมตร (B-band หรือ Soret-band) ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนพลังงานที่เกิดจากการทรานซิชันจากชั้นพลังงานของ metal core ไปยัง phthalocyanine และ ช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร (Q-band) ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดกลืนพลังงานจากการทรานซิชันในวงเบนซินใน phthalocyanine atom ซึ่งย่านการดูดกลืนทั้งสองย่านสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.Senthilarasu [61-63] ในงานวิจัยนี้จะได้ทำการศึกษาเฉพาะการดูดกลืนในย่าน Q-band เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะในรูปแบบใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากข้อจำกัดจากการดูดกลืนแสงของฐานรองรับกระจกสไลด์ (<350 นาโนเมตร) โดยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการระเหยต่างๆ จะถูกแสดงในรูปที่ 4.11



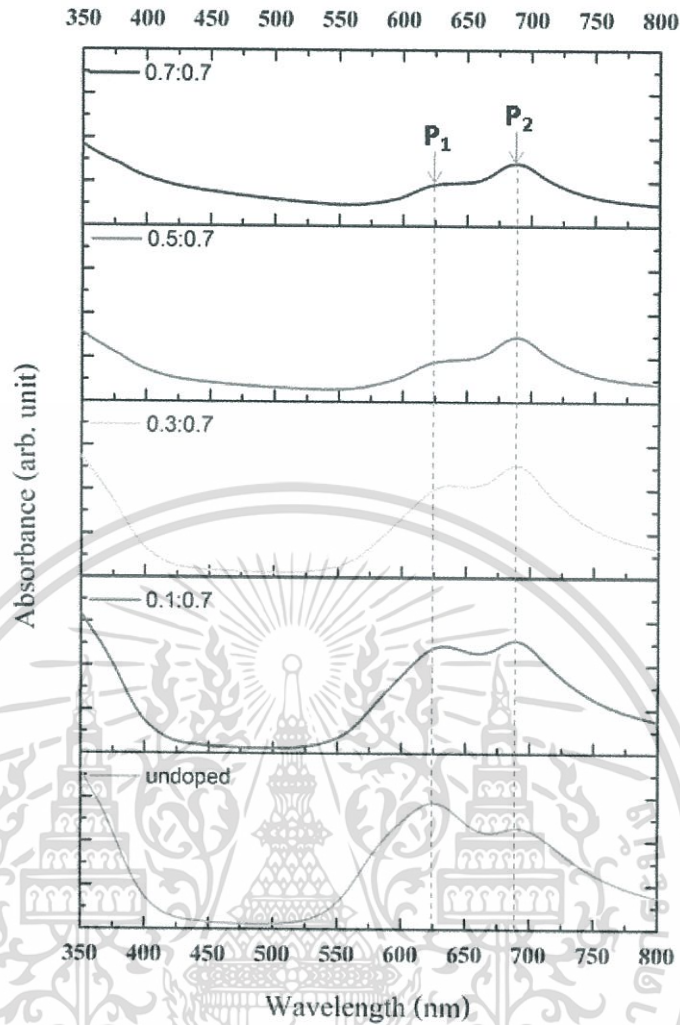
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกันเมื่อพิจารณา (ก) ความยาวคลื่น และ (ข) พลังงานโฟตอน โดยความหนาของฟิล์มบางไฮบริดไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร

จากการพิจารณารูปที่ 4.11 พบว่าในทุกเงื่อนไขของการเจือ พบว่าการดูดกลืนของฟิล์มบางไฮบริดมียอดการดูดกลืนในช่วง Q-band สองยอด ที่ความยาวคลื่นประมาณ 624 และ 690 นาโนเมตร (1.96 และ 1.79 eV ตามลำดับ) ซึ่งยอดการดูดกลืนทั้งสองสอดคล้องกับงานวิจัยของ R. Seoudi [69] ซึ่งทำการศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล ของฟิล์มบางพทาโลไซยาไนด์ และสารประกอบเชิงซ้อนของพทาโลไซยาไนด์ ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารในสุญญากาศ

ข้อมูลจากการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริดสามารถบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงการฟอร์มตัวของผลึก จากเฟสอัลฟาเป็น เฟสเบต้าได้จากการพิจารณาอัตราส่วนของความเข้มการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นตำแหน่ง 628 นาโนเมตร(P1) ส่วนด้วยตำแหน่ง 688 นาโนเมตร(P2) ซึ่งถ้าอัตราส่วนความเข้มการดูดกลืนแสง P1/P2 มีค่ามากกว่าหนึ่ง (>1) แสดงว่าฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc มีการฟอร์มตัวแบบเฟสอัลฟา ในขณะที่อัตราส่วนความเข้มการดูดกลืนแสง P1/P2 มีค่าน้อยกว่าหนึ่ง (<1) แสดงว่าฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc มีการฟอร์มตัวแบบ เฟสเบต้า [70-73] ข้อมูลนี้จึงสามารถใช้พิจารณาถึงการฟอร์มตัวของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ในเงื่อนไขต่าง ๆ ว่ามีการฟอร์มตัวแบบใดได้ด้วย

การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ในแต่ละเงื่อนไข จะพบว่าเมื่อมีการเจือ Sn มากขึ้น ยอดการดูดกลืนที่ 624 นาโนเมตร จะลดลงในขณะที่ยอดการดูดกลืนที่ 690 นาโนเมตร มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาถึงอัตราส่วนของความเข้มระหว่างยอดการดูดกลืนที่ 624 กับ 690 นาโนเมตร ในเงื่อนไขต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และแสดงในรูปที่ 4.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



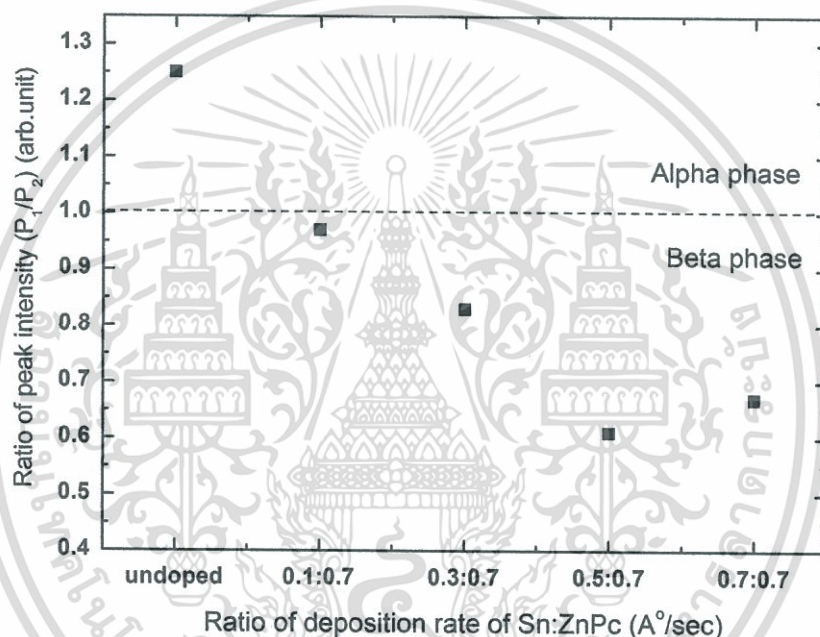
รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน โดยความหนาของฟิล์มบางไฮบริดไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.7 ข้อมูลการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่ไม่มีการเจือโลหะ Sn และเจือโลหะ Sn เพื่อบอกลักษณะโครงสร้างผลึก โดยความหนาของฟิล์มบางไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร

Condition	Peak 1		Peak 2		Ratio of Peak P1 / P2	Phase
	Wavelength (nm)	Absorbance (%)	Wavelength (nm)	Absorbance (%)		
undoped	624	71	690	57	1.25	α
0.1 : 0.7	626	62	690	64	0.97	β
0.3 : 0.7	628	53	690	64	0.83	β
0.5 : 0.7	628	23	690	38	0.61	β
0.7 : 0.7	630	24	690	36	0.67	β

พบว่าเมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc มากขึ้น ค่าอัตราส่วนความเข้มการดูดกลืนแสงของยอดการดูดกลืนในช่วง Q-band มีค่าลดลงจาก 1.25 เป็น 0.67 ดังแสดงในรูปที่ 4.13 การเปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงการฟอร์มตัวของฟิล์มบาง ZnPc จาก เฟสอัลฟาเป็น เฟสเบต้า เมื่อมีการเจือ Sn เข้าไป ซึ่งผลการเปลี่ยนเฟสนี้สอดคล้องกับข้อสรุปที่ได้จากการเพิ่มขึ้นของความเข้มที่ 687 cm^{-1} (Macrocycle breathing) เมื่อเทียบกับความเข้มที่ 1507 cm^{-1} (Pyrrole stretch) [66] ที่พบในการวัดรามานสเปกโทรสโคปีในหัวข้อ 4.3

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสเปกตรัมการดูดกลืนของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc พบว่าหางของการดูดกลืน (Absorption tail) ในย่านความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 นาโนเมตร มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเจือ Sn เข้าไปมากขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นนี้สามารถอธิบายได้ด้วยข้อมูลที่ได้จากการวัดการเปลี่ยนแปลงเชิงพื้นที่ซึ่งจะนำเสนอต่อไปในหัวข้อที่ 4.7

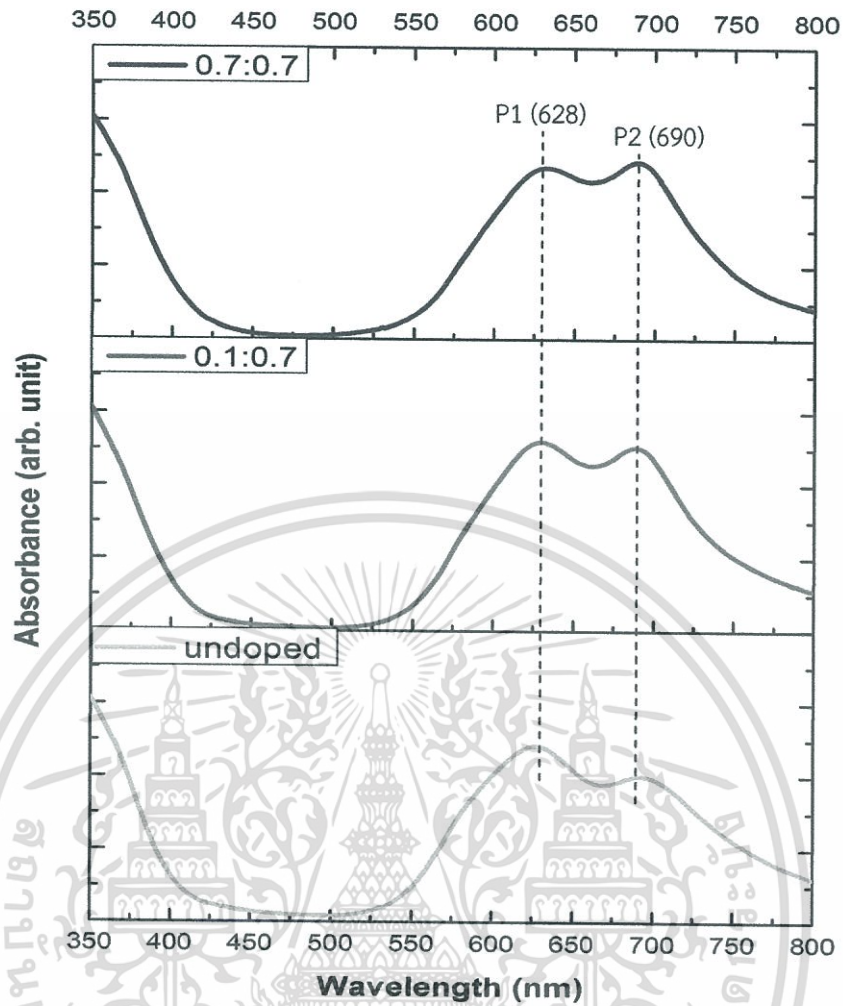


รูปที่ 4.13 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ ZnPc ที่อยู่ในฟิล์มบางไฮบริด เมื่อมีการเจือ Sn เพิ่มขึ้น โดยความหนาของฟิล์มบางไฮบริดไม่ได้ถูกแก้ไขให้มีความหนา 100 นาโนเมตร

ผลการตรวจสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc กรณีที่มีการขูดเซยค่าความหนาแน่นดีบุก ถูกแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นใน 2 ย่านเช่นเดียวกัน ซึ่งการดูดกลืนของฟิล์มบางในช่วง Q-band มีสองยอดคลื่นที่ประมาณ 628 และ 690 นาโนเมตร เมื่อทำการตรวจวัดความเข้มของยอดการดูดกลืนของสเปกตรัมในย่าน Q-band ดังแสดงในตารางที่ 4.8 ตรวจสอบเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟสของฟิล์มบางไฮบริดจากเฟสอัลฟา เป็น เฟสเบต้า พบว่าเมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc มากขึ้น ส่งผลให้อัตราส่วนความเข้มการดูดกลืนแสงมีค่าลดลงจาก 1.22 เป็น 0.97 ดังแสดงในรูปที่ 4.15 การเปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นถึงการฟอร์มตัวของฟิล์มบาง ZnPc จาก เฟสอัลฟา เป็นเฟสเบต้า เป็นไปในทำนองเดียวกันการทดลองกรณีที่ยังไม่ได้ขูดเซยความหนาแน่นของโลหะดีบุก แต่การจะเปลี่ยนเฟสนั้นทำได้ยากขึ้นและไม่ชัดเจน ซึ่งเป็นอาจเป็นสาเหตุทำให้ไม่สามารถพบการเพิ่มขึ้นของอัตราความเข้มระหว่าง 687 cm^{-1} (Macrocycle breathing) และที่ 1507 cm^{-1} (Pyrrole stretch) [66] ในการวัดรามานสเปกโทรสโคปีในหัวข้อ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

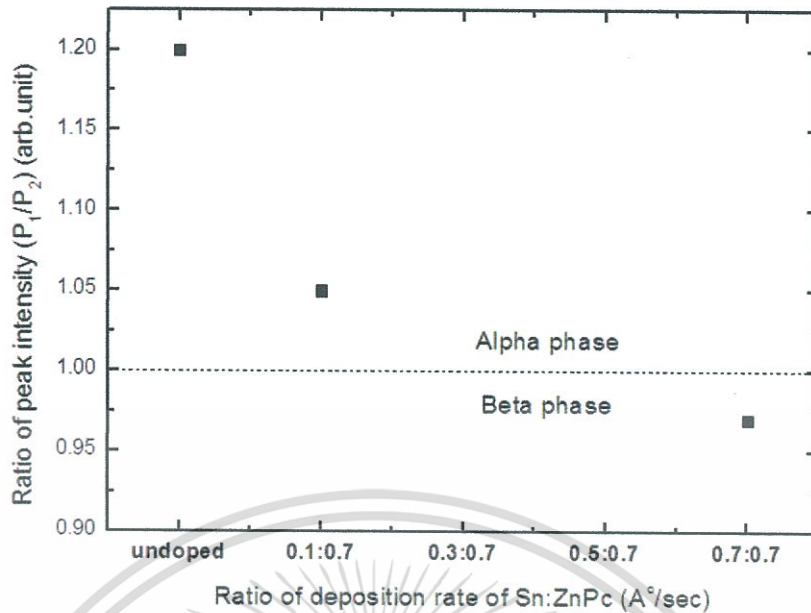


รูปที่ 4.14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริดที่เจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกัน กรณีขดเซยค่าความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนา 100 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.8 ข้อมูลการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnO ที่มีการเจือโลหะ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยความหนาของฟิล์มบางจะถูกขดเซยให้มีค่าใกล้เคียง 100 นาโนเมตร

Condition	Peak 1		Peak 2		Ratio of Peak P1 / P2	Phase
	Wavelength (nm)	Absorbance (%)	Wavelength (nm)	Absorbance (%)		
undoped	628	60	695	49	1.22	α
0.1 : 0.7	629	65	689	62	1.05	α
0.7 : 0.7	631	59	690	61	0.97	β

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไฮบริด ZnPc ที่มีการเจือ Sn เพิ่มขึ้น กรณีที่ชัดเจนความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสเปกตรัมการดูดกลืนของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ในกรณีที่มีการชัดเจนความหนาแน่นโลหะ Sn จะไม่พบการขยายออกของหางของการดูดกลืน (Absorption tail) ในย่านความยาวคลื่นน้อยกว่า 450 นาโนเมตร เหมือนกับที่พบในกรณีของฟิล์มบางไฮบริดที่ไม่ได้ชัดเจนความหนา

4.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc โดยความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้าและความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า

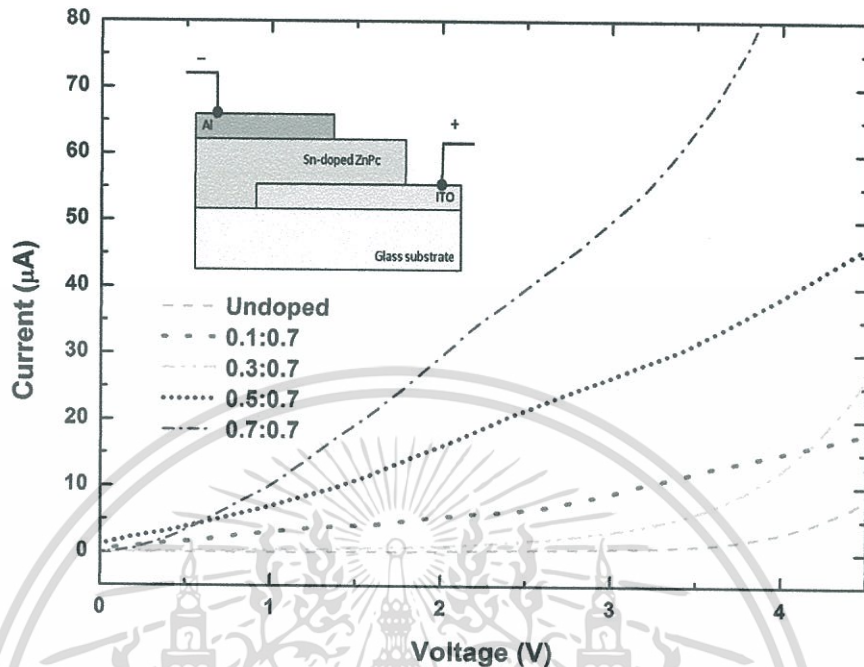
4.5.1 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V Measurement)

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ถูกตรวจสอบโดยการวัดความสัมพันธ์ของกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V Measurement) และความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า (C-V Measurement) โดยขั้วไฟฟ้าที่ใช้สร้างฟิล์มบางไฮบริด 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 โดยมีชั้นของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่ถูกปลูกด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน แทรกอยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง โดยโครงสร้างอุปกรณ์และความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดันของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด กรณียังไม่มี การชัดเจนค่าความหนาแน่นดีบุก ถูกแสดงในรูปที่ 4.16 และอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด กรณีที่มีการชัดเจนค่าความหนาแน่นดีบุก ถูกแสดงในรูปที่ 4.17 จากงานวิจัยของ S.Senthilarasu [74-75]

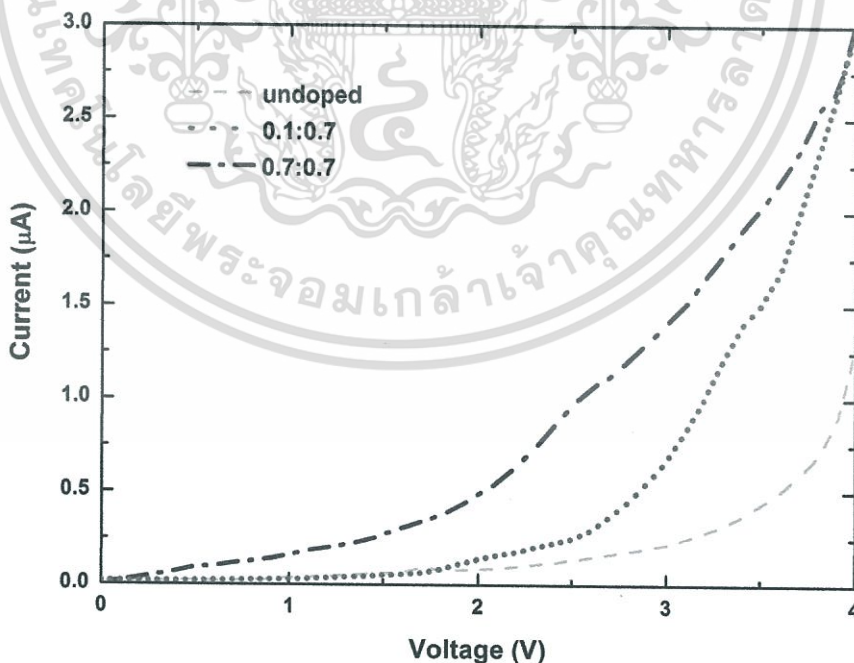
เมื่อนำสารต่างชนิดมาประกบกันสารแต่ละชั้นซึ่งมีระดับพลังงานไม่เท่ากันจะมีการปรับพลังงานเข้าหาสมดุลไปที่ระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy; E_F) ส่งผลทำให้มีกำแพงศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อและขวางทางการไหลของกระแสไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าเข้าสู่ชั้นของฟิล์มบางไฮบริด โดยรอยต่อระหว่างอินเดียมทินออกไซด์กับซิงค์ททาลไฮยาไนด์และรอยต่อระหว่างอลูมิเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับซิงค์พทาโลไซยาไนน์ จะถูกพิจารณาเป็นรอยต่อแบบช็อคกี้ (Schottky contact) ทั้งสองด้าน และเมื่อพิจารณาระดับพลังงานของอุปกรณ์ฟิล์มบางไฮบริดที่แสดงในรูปที่ 4.16

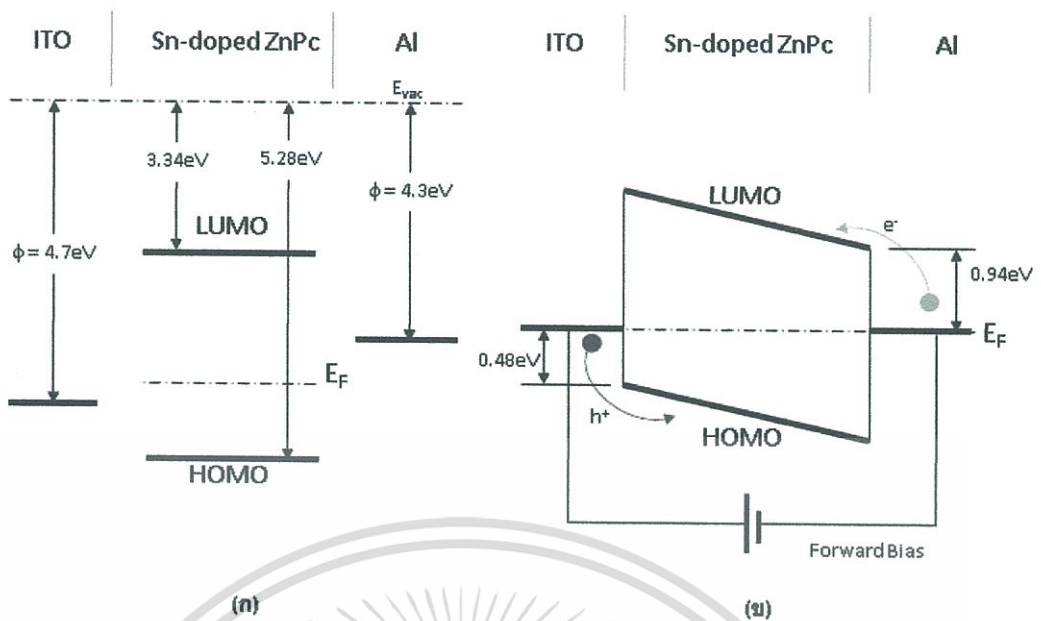


รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ที่ได้จากการไบอัสตรง(Forward bias) ให้กับอุปกรณ์ที่สร้างโดยฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่เงื่อนไขการปลูกที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับแรงดันไฟฟ้า ที่ได้จากการไบอัสตรง(Forward bias) ให้กับอุปกรณ์ที่สร้างโดยฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เงื่อนไขการปลูกที่แตกต่างกัน กรณีที่ขดเซยความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 (ก) ระดับพลังงานแต่ละชั้นของอุปกรณ์ไฮบริด และ (ข) แถบพลังงานของอุปกรณ์ ITO/Sn-doped ZnPc/Al เมื่อทำการไบอัสแบบตรง

จากรูปที่ 4.18 พบว่าอิเล็กตรอนจะถูกฉีดเข้าไปที่ขั้ว Al และเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้น LUMO ในขณะที่โฮลจะถูกฉีดเข้าไปจากขั้ว ITO และเคลื่อนที่เข้าสู่ชั้น HOMO การไบอัสเช่นนี้อิเล็กตรอนและโฮลจะพบความสูงของกำแพงศักย์ที่บริเวณรอยต่อเท่ากับ 0.96 eV และ 0.48 eV ตามลำดับ

จากการตรวจสอบกราฟความสัมพันธ์กระแสกับแรงดันไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริดโดยการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้อุปกรณ์มีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นดังจะเห็นได้จากที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เท่ากันให้ค่ากระแสในอุปกรณ์ที่มีปริมาณการเจือ Sn มากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ รูปที่ 4.17

การเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าสามารถตรวจสอบได้จากการเพิ่มขึ้นของสภาพคล่องของพาหะ (Carrier mobility; μ) เมื่อมีการเจือโลหะดีบุกเข้าไปมากขึ้น โดยสภาพคล่องของพาหะสามารถคำนวณจากสมการของ Space charge limit current ดังแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าสภาพคล่องของพาหะในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก $6.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.S}$ เป็น $22.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.S}$ เมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปมากขึ้น

ตารางที่ 4.9 สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ

Condition Sn : ZnPc	μ ($10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V.S}$)
Undoped	6.43
0.1 :0.7	1.56
0.3 :0.7	3.30
0.5 :0.7	20.10
0.7 :0.7	22.50

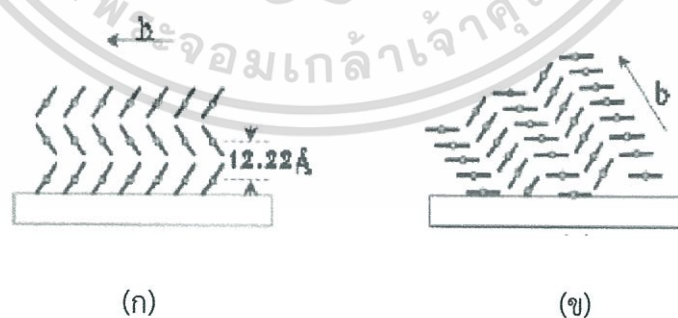
ในกรณีที่ได้ชัดเจนความหนาโดยดั่งแสดงในตารางที่ 4.10 ที่สภาพคล่องของพาหะสามารถคำนวณจากสมการของ Space charge limit current พบว่าสภาพคล่องของพาหะในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก $3.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.S}$ เป็น $6.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.S}$ เมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปมากขึ้น

ตารางที่ 4.10 สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขต่างๆ โดยมีการชัดเจนความหนาแน่น Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร

Condition Sn : ZnPc	μ ($10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V.S}$)
Undoped	0.32
0.1 : 0.7	0.87
0.7 : 0.7	0.61

เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างของอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยนี้ พบว่าเมื่อทำการไบอัสความดันไฟฟ้าให้แก่อุปกรณ์จะเกิดสนามไฟฟ้าในทิศที่ตั้งฉากกับฐานรองรับ ดังนั้นจึงสามารถพิจารณาได้ว่าเป็นการวัดการนำไฟฟ้าที่วัดได้ เป็น การนำไฟฟ้าของอุปกรณ์ในทิศที่ตั้งฉากกับฐานรองรับ ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าเมื่อทำการเจือ Sn ในฟิล์มบาง ZnPc สามารถอธิบายได้จากการจัดเรียงโมเลกุลของ ZnPc ในแนวใหม่ซึ่งบางส่วนขนานกับฐานรองรับทำให้เกิดโดเมนที่นำไฟฟ้าที่มีทิศตั้งฉากกับฐานรองรับมากขึ้น นอกจากนี้การเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบางไฮบริดจะทำให้เกิด โดเมนของ Sn ที่ช่วยในการนำไฟฟ้าระหว่างโดเมนของ ZnPc ในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับดีขึ้นด้วย

ผลึกของ ZnPc โดยปกติ มีการจัดเรียงตัวทำมุมซ้อนกันเป็นระนาบของโมเลกุล ZnPc และระนาบของโมเลกุลยังวางตัวทำมุมกับฐานรองรับ ทำให้นำไฟฟ้าได้ดีในแนวขนานกับฐานรองรับ เนื่องจากการส่งผ่านประจุระหว่างโมเลกุลที่อยู่ติดกันได้แสดงในรูปที่ 4.19 (ก) ดังงานวิจัยของ R. Senthilarasu [74] ในทางตรงข้ามการนำไฟฟ้าในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับจะทำได้ยากเนื่องจากพาหะจะต้องผ่านช่องว่างระหว่างชั้นของโมเลกุล ZnPc ซึ่งยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงวาลเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) ของไฮโดรเจนที่ปลายของโมเลกุล ZnPc



รูปที่ 4.19 ตัวอย่างลักษณะการจัดเรียงตัวของระนาบโมเลกุล ZnPc ที่เปลี่ยนแปลงจากผลของอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.19 (ข) จะเทียบได้กับการเจือ Sn ลงในฟิล์มบาง ZnPc แต่โครงสร้างการจัดเรียงตัวของผลึก ZnPc จะเป็นแบบผลึกขนาดเล็ก ซึ่งการเปลี่ยนทิศทางการวางตัวของโดเมนผลึกนี้ส่งผลให้เกิดโดเมนซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้ในทิศทางอื่นนอกเหนือจากทิศขนานกับฐานรองรับ ดังแสดงการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

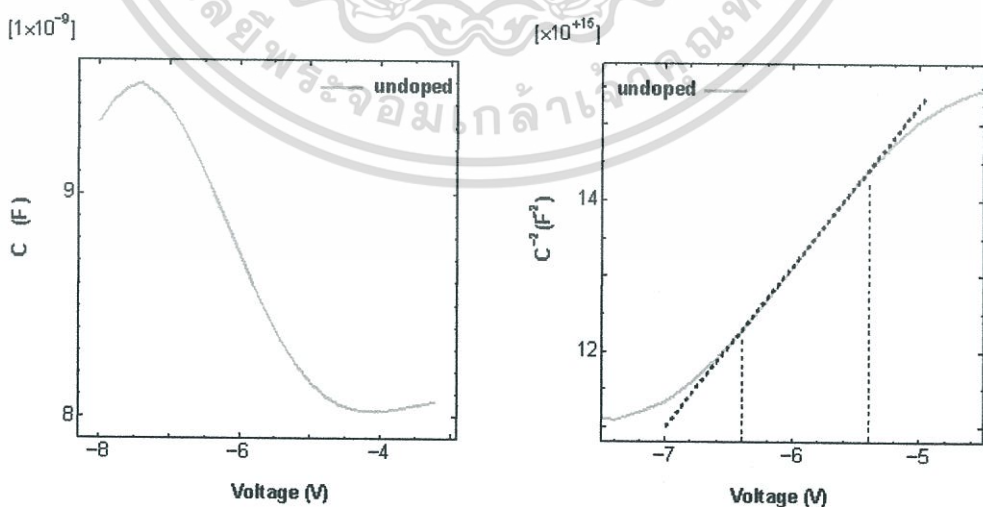
เปลี่ยนแปลงทิศทางการนำไฟฟ้าใน ดังนั้นการเจือโลหะดีบุกจึงส่งผลให้เกิดโดเมนผลึกของ ZnPc ที่สามารถส่งผ่านพาหะในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับได้ดีขึ้นจึงทำให้การนำไฟฟ้าในฟิล์มบางไฮบริดดีขึ้น

นอกเหนือจากการเพิ่มขึ้นของโดเมนผลึกที่สามารถนำไฟฟ้าในทิศตั้งฉากกับฐานรองรับแล้ว การเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าสามารถอธิบายได้จากกลุ่มอะตอมของโลหะดีบุกที่เข้าไปอยู่ระหว่างโดเมนของ ZnPc ทำหน้าที่เป็นช่วยส่งผ่านประจุระหว่างโดเมน ทำให้การเคลื่อนที่ของพาหะจากโดเมนหนึ่งไปยังโดเมนข้างเคียงดีขึ้น

การนำไฟฟ้าของวัสดุจะขึ้นอยู่กับ 2 ตัวแปรหลัก คือ (1) สภาพคล่องของพาหะในวัสดุและ (2) ความหนาแน่นของพาหะในวัสดุ เพื่อที่จะตรวจสอบว่าการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าในฟิล์มบางไฮบริดมีผลมาจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะด้วยหรือไม่ การวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้าของพาหะจึงถูกใช้เพื่อตรวจวัดค่าความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่เตรียมด้วยอัตราการผลิตต่าง ๆ

4.5.2 สมบัติทางไฟฟ้าการวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า (C-V Measurements)

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ถูกตรวจสอบโดยการวัดความสัมพันธ์ของความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า (C-V Measurement) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง C กับ V ที่ได้จากการทดลองสามารถใช้คำนวณหาค่าความหนาแน่นของพาหะได้โดยพิจารณาความชันที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{C^2}$ กับ V โดยใช้ความถี่ 900 Hz ดังแสดงรูปที่ 4.20 ซึ่งค่าความหนาแน่นพาหะในแต่ละเงื่อนไขแสดงในตารางที่ 4.11 และรูปที่ 4.21 ซึ่งเป็นกรณีที่ยังไม่ได้มีการชดเชยความหนาแน่นของโลหะดีบุก พบว่าเมื่อการเพิ่มปริมาณการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบางไฮบริด ค่าความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางไฮบริดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จาก $1.70 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ เป็น $2.71 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

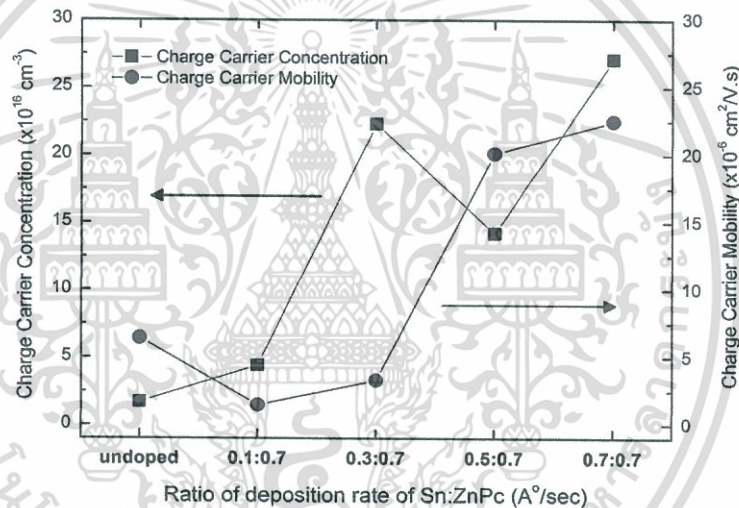


รูปที่ 4.20 กราฟตัวแทนความสัมพันธ์ระหว่าง C กับ V และ $\frac{1}{C^2}$ กับ V

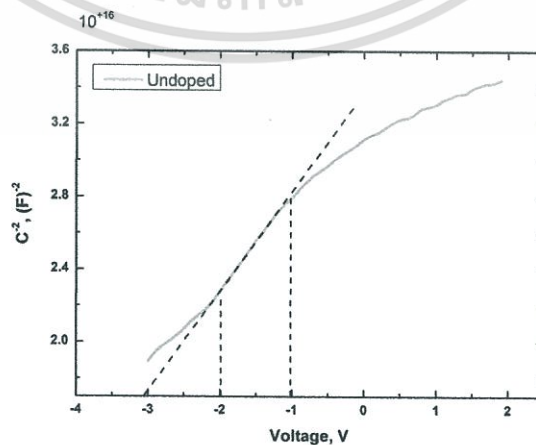
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.11 ผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ด้วย อัตราส่วน 0.1, 0.3, 0.5 และ 0.7 อังstromต่อวินาที โดยไม่มีการปรับแก้ความหนาของฟิล์มบางไฮบริด

Condition	Slope	Carrier Concentration; N_A (cm^{-3})
undoped	2.10×10^{15}	1.70×10^{16}
0.1 : 0.7	8.10×10^{14}	4.41×10^{16}
0.3 : 0.7	1.60×10^{14}	2.23×10^{17}
0.5 : 0.7	2.51×10^{14}	1.42×10^{17}
0.7 : 0.7	1.32×10^{14}	2.71×10^{17}



รูปที่ 4.21 ค่าความหนาแน่นพาหะและค่าความคล่องตัวพาหะของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่ อัตราส่วนต่าง ๆ โดยไม่มีการปรับแก้ความหนาของฟิล์มบางไฮบริด



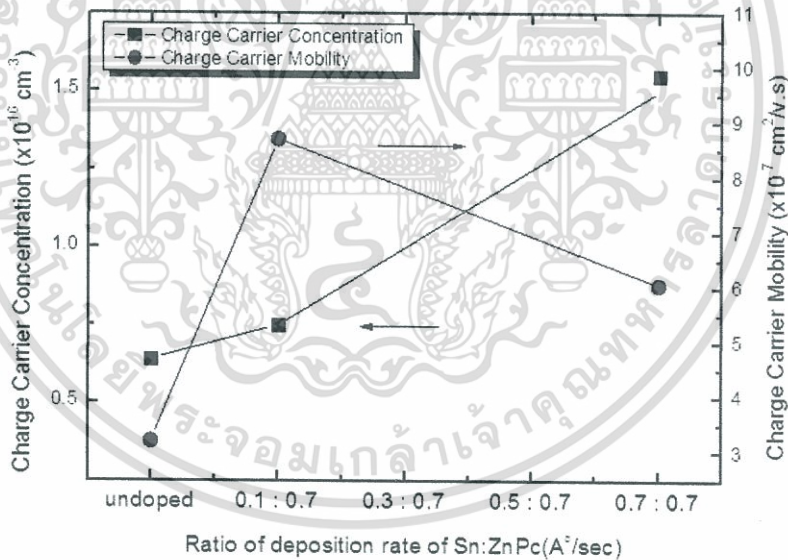
รูปที่ 4.22 กราฟตัวแทนความสัมพันธ์ระหว่าง C กับ V และ $\frac{1}{C^2}$ กับ V ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่มีการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ร่วมกับโครงการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ขัดเซกความหนาของฟิล์มบางไฮบริดให้มีความหนาใกล้เคียง 100 นาโนเมตร
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.12 ผลการคำนวณหาความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ด้วยอัตรา
 ระบาย 0.1 และ 0.7 อังสตรอมต่อวินาที โดยมีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความ
 หนาที่ 100 นาโนเมตร

Condition	Slope	Carrier Concentration; N_A (cm^{-3})
undoped	5.60×10^{15}	6.39×10^{15}
0.1 : 0.7	4.80×10^{15}	7.45×10^{15}
0.7 : 0.7	2.30×10^{15}	1.55×10^{16}

กรณีที่มีการลดเซยความหนาแน่นของโลหะ Sn เพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาใกล้เคียง
 100 นาโนเมตรตามที่ต้องการ กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้า-ความต่างศักย์ของฟิล์ม
 บางไฮบริด Sn-doped ZnPc แสดงดังรูปที่ 4.22 โดยค่าความหนาแน่นพาหะในแต่ละเงื่อนไขการ
 เตรียมฟิล์มบางจะถูกคำนวณและแสดงผลในตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.23 พบว่าเมื่อมีการเพิ่ม
 ปริมาณการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบางไฮบริด ค่าความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบางไฮบริดมีแนวโน้ม
 เพิ่มขึ้น จาก $6.39 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ เป็น $1.55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$



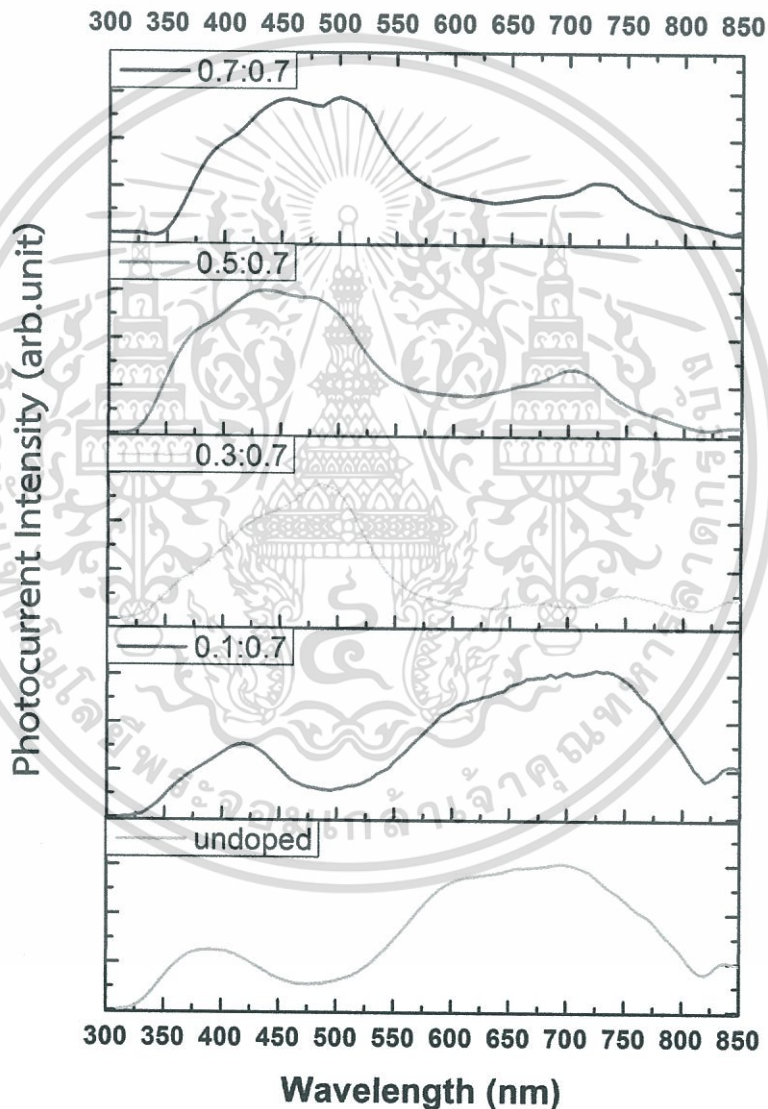
รูปที่ 4.23 ค่าความหนาแน่นพาหะและค่าความคล่องตัวพาหะของฟิล์มบาง Sn-doped ZnPc ที่
 อัตราระบายต่าง ๆ โดยมีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร

จากข้อมูลผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped
 ZnPc พบว่า เมื่อทำการเพิ่มปริมาณการเจือ Sn เพิ่มขึ้น ค่าสภาพคล่องของพาหะ และ ค่าความ
 หนาแน่นพาหะ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.21 และดังแสดงในรูปที่ 4.23 ทำให้สามารถสรุป
 ได้ว่าการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางไฮบริดเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของทั้งสภาพคล่องของ
 พาหะในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว และ การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะอันเป็นผลมาจากการเจือ
 Sn เข้าไปใน ZnPc

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc โดยเทคนิคโฟโตเคอร์เรนต์สเปกโทรสโคปี (Photocurrent spectroscopy)

การตรวจสอบสมบัติการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยใช้อินเดียมทินออกไซด์ และ อลูมิเนียมเป็นขั้วไฟฟ้า โดยใช้โครงสร้าง ITO/Sn-doped ZnPc/Al โดยความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่เกิดขึ้นกับความยาวคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้นอุปกรณ์ฟิล์มบางไฮบริด ถูกแสดงในรูปที่ 4.24 โดยฟิล์มบางไฮบริดที่ถูกใช้เป็นชั้น active layer ถูกเตรียมโดยไม่มีการชดเชยความหนาแน่นของโลหะ Sn



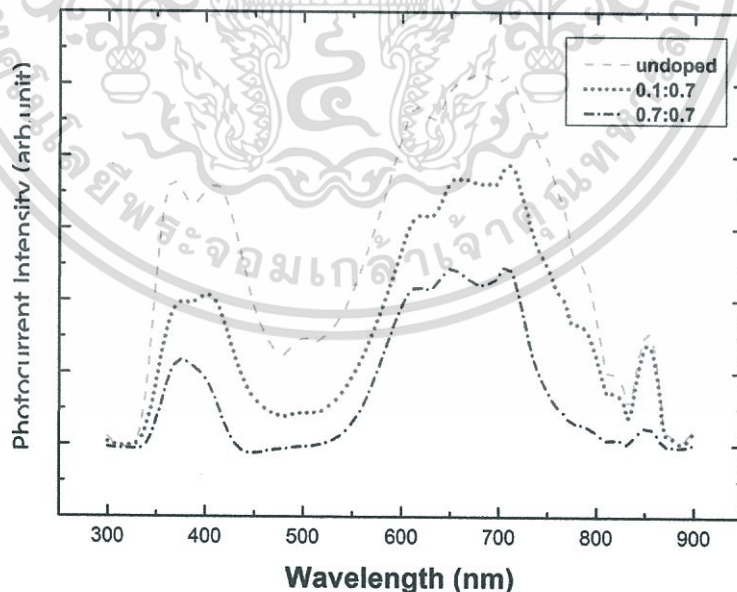
รูปที่ 4.24 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยโครงสร้าง ITO/Sn-doped ZnPc/Al โดยใช้แสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตร โดยไม่มีการปรับแก้ความหนาแน่นเพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่ถูกเจือ Sn มีการตอบสนองแสงในช่วงความยาวคลื่นสองช่วงได้แก่ 300 ถึง 470 นาโนเมตร และ 500 ถึง 800 นาโนเมตร โดยการตอบสนองแสงในช่วงความยาวคลื่น (300-470 นาโนเมตร) มีค่ามากกว่าในช่วงความยาวคลื่น (500-800 นาโนเมตร) ซึ่งสเปกตรัมการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริดสอดคล้องกับรายงานของทีมีวิจัย Debducta Ray ที่ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยใช้เทคนิค photocurrent spectroscopy จากโครงสร้าง ITO/ZnPc/Al ที่มีการเปลี่ยนแปลงความหนาของชั้น ZnPc โดย Debducta รายงานว่าการตอบสนองทางแสงทั้งสองช่วงความยาวคลื่นแสงเกิดจากการดูดกลืนแสงในชั้น Q-band และช่วง B-band ของ ZnPc [76-77]

เมื่อเจือ Sn เข้าไปในอัตราการระเหยที่ 0.1 อังสตรอมต่อวินาที พบการเปลี่ยนแปลงของกระแสในช่วง 500 ถึง 800 มีค่าลดลง และเมื่อปริมาณการเจือ Sn เพิ่มขึ้น จะสังเกตพบการเพิ่มของกระแสของการตอบสนองแสงอย่างชัดในช่วง 300 ถึง 470 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนของอัตราการระเหยมีค่า 0.7:0.7 อังสตรอมต่อวินาที พบว่ากระแสในช่วงความยาวคลื่นน้อยมีค่าเพิ่มขึ้นและมีสเปกตรัมการตอบสนองแสงขยายออกไปถึง 600 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงความยาวคลื่นที่ครอบคลุมทั้งย่านยูวีและย่านตามองเห็น โดยพฤติกรรมของการตอบสนองแสงที่เกิดขึ้นนี้มีความเป็นไปได้ว่าเกิดจากสมบัติทางแสงที่เพิ่มขึ้นของวัสดุไฮบริดเมื่อมีการเจือ Sn เข้าไป ดังจะเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของทาง การดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 500 นาโนเมตร ซึ่งพบในผลการทดลองที่ได้จาก UV-Vis spectroscopy

สมบัติการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริดที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยมีการชดเชยความหนาแน่นของโลหะ Sn แสดงในรูปที่ 4.25

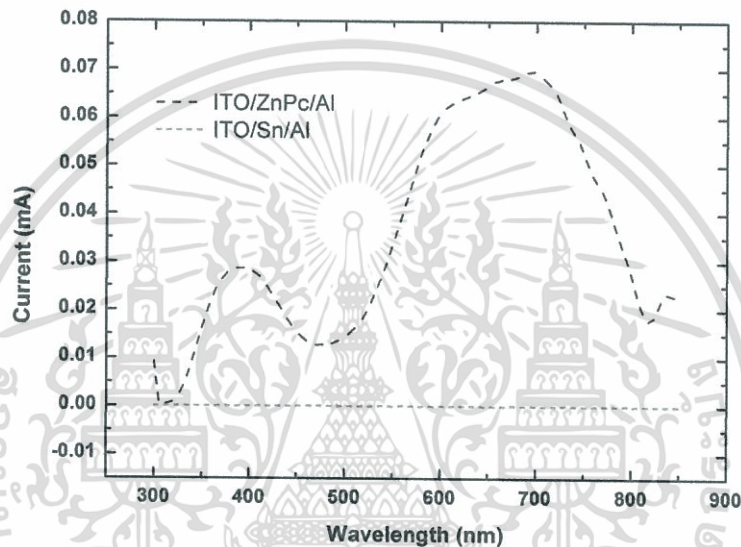


รูปที่ 4.25 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยโครงสร้าง ITO/Sn-doped ZnPc/Al โดยใช้แสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตร โดยมีการปรับแก้ความหนาเพื่อให้ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาที่ 100 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการขดเชยความหนาของโลหะดีบุกไม่พบการเพิ่มขึ้นของการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ไฮบริดในช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 550 นาโนเมตร รวมทั้งการขยายออกของหางของการดูดกลืนในช่วงดังกล่าวเช่นดังที่พบในกรณีที่ไม่มีการขดเชยความหนาของฟิล์มบางไฮบริด

เพื่อทำการยืนยันว่าการเพิ่มขึ้นของการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริดในช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 550 นาโนเมตร ไม่ได้เป็นผลมาจากการตอบสนองทางแสงของโลหะดีบุกที่ถูกเจือเข้าไป โดยทำการตรวจวัดการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์โครงสร้าง ITO/Sn/Al เทียบกับโครงสร้าง ITO/ZnPc/Al ดังผลที่แสดงในรูปที่ 4.26 ซึ่งพบว่าทั้งสองโครงสร้างไม่มีการตอบสนองในย่านความยาวคลื่นดังกล่าวแต่อย่างใด



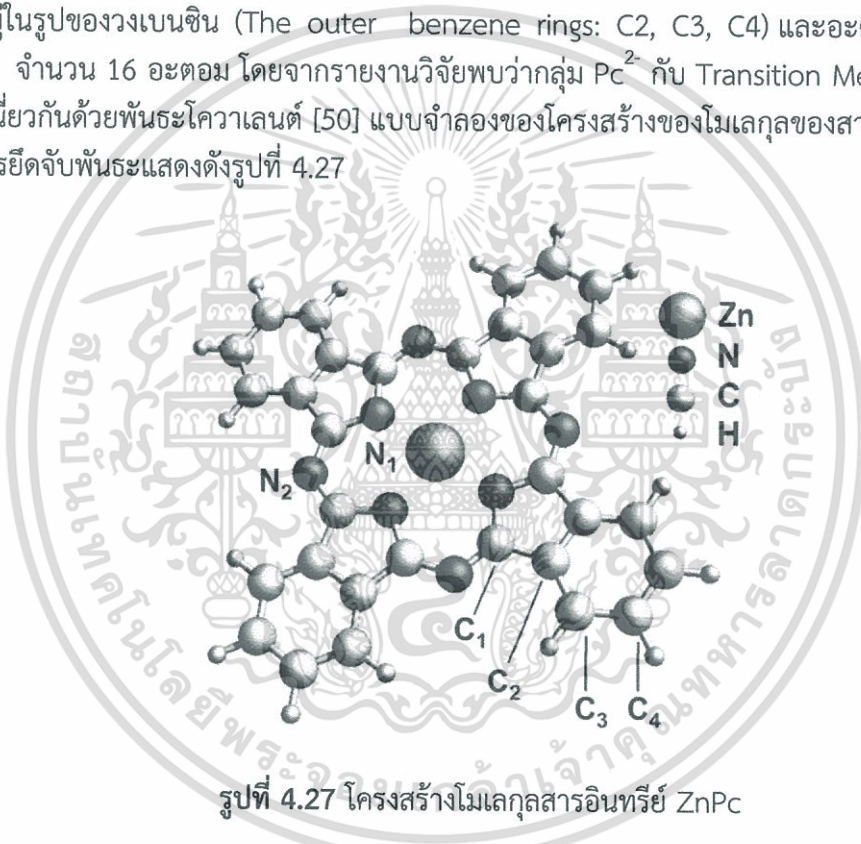
รูปที่ 4.26 กระแสที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 850 นาโนเมตรของอุปกรณ์ ITO/Sn/Al เทียบกับ ITO/ZnPc/Al

การเพิ่มขึ้นของสเปกตรัมการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริดจะถูกอธิบายจากข้อมูลที่ได้ในหัวข้อที่ 4.7

สิ่งที่น่าสนใจอีกหนึ่งประการในงานวิจัยนี้คือ การเพิ่มขึ้นของการตอบสนองทางแสงในช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 550 นาโนเมตร ซึ่งถูกพบเฉพาะในตัวอย่างที่มีการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมด้วยอัตราค่าระเหยมากกว่า 0.5:0.7 อังสตรอมต่อวินาที และไม่มีการปรับแก้ความหนาให้มีค่าใกล้เคียง 100 นาโนเมตร (ฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาต่ำกว่า 80 นาโนเมตร) ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงการแสดงสมบัติในระดับนาโน (Nano scale properties) ของฟิล์มบางไฮบริด ซึ่งไม่สามารถพบสมบัติการตอบสนองในย่านความยาวคลื่น 350-550 นาโนเมตรได้ เมื่อฟิล์มบางไฮบริดมีความหนาเพิ่มขึ้น หากพฤติกรรมการตอบสนองแสงของวัสดุไฮบริด Sn-doped ZnPc ในกรณีที่ไม่มีการขดเชยความหนา ส่งผลให้มีช่วงการตอบสนองแสงในช่วงความยาวคลื่นย่านยูวีและย่านที่ตามองเห็นได้ จะทำให้เกิดสมบัติเด่นที่สามารถนำวัสดุใหม่นี้ไปประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดทางแสงที่สามารถตรวจวัดแสงในย่านยูวีและย่านที่ตามองเห็นด้วยหัววัดเพียงตัวเดียว

4.7 การตรวจสอบสมบัติทางพันธะเคมีของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS Spectroscopy)

สารอินทรีย์ ZnPc เป็นสารที่มีความสำคัญสารหนึ่งในจำพวกสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ จัดอยู่ในกลุ่ม Planar MPcs และมีอะตอมของ Zn เป็นธาตุโลหะในแกนกลางของโครงสร้างโมเลกุล มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ $C_{32}H_{16}N_8Zn$ โดยอะตอมของ Zn ที่เข้ามาอยู่จะถูกเรียกว่า Transition metal ion มีเลขออกซิเดชัน (Metal oxidation state) เป็น 2+ และมีอะตอมของธาตุต่างๆ ล้อมอยู่เป็นวง โดยรอบเป็นชั้นๆ ซึ่งมีแรงปฏิกริยาระหว่างอะตอมของธาตุนิโตรเจน 4 อะตอม (Four pyrrole nitrogen: N1) และอะตอมธาตุนิโตรเจน 4 อะตอม ที่ไกลออกมา (Four bridging aza nitrogen: N2) ส่วนอะตอมคาร์บอนที่ชั้นใน 8 อะตอม (8 pyrrole carbon: C1) ที่เหลืออะตอมคาร์บอน 24 ตัว อยู่ในรูปของวงเบนซิน (The outer benzene rings: C2, C3, C4) และอะตอมไฮโดรเจนอยู่รอบๆ จำนวน 16 อะตอม โดยจากรายงานวิจัยพบว่ากลุ่ม Pc^{2-} กับ Transition Metal Ion (Zn^{2+}) ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ [50] แบบจำลองของโครงสร้างของโมเลกุลของสารอินทรีย์ ZnPc ที่มีการยึดจับพันธะแสดงดังรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.27 โครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ ZnPc

การจับพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C) การจับพันธะระหว่างคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H) การจับของพันธะระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจน (C-N) และการจับของพันธะระหว่างไนโตรเจนและโลหะ (N-M) สามารถพิจารณาได้จากการวิเคราะห์ด้วยระบบการวัดเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS) โดยมีจุดประสงค์เพื่อทำการตรวจหาปริมาณธาตุต่างๆ ที่ประกอบอยู่ในเนื้อฟิล์ม ซึ่งสเปกตรัมที่ได้เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในชั้นของ Core level ของธาตุต่างๆ หลุดออกมาทำให้สามารถตรวจวัดได้และช่วยบอกถึงความสัมพันธ์หรืออันตรกิริยาที่ธาตุนั้นๆ เหล่านี้ที่กระทำต่อกันได้หลังจากการถูกกระตุ้นแล้วปลดปล่อยพลังงานออกมา โดยอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเรียกว่า Photoemission electron

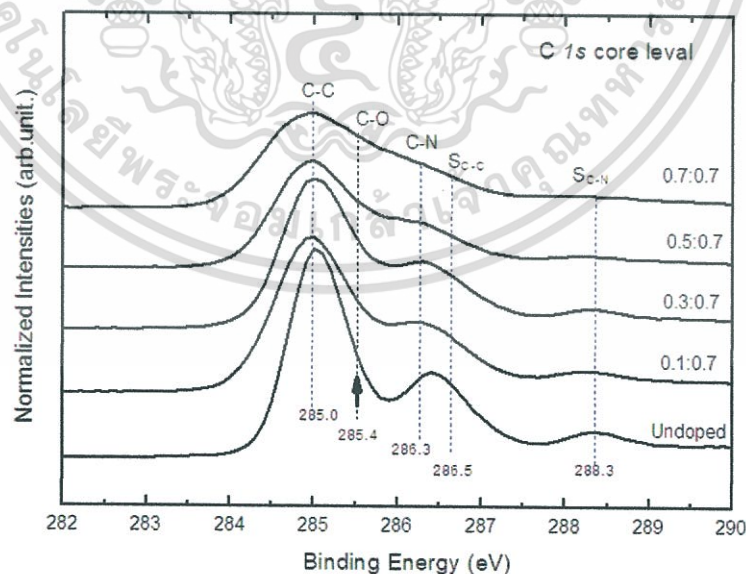
เนื่องจากการวัด XPS จัดเป็นเทคนิคการวัดเชิงพื้นผิว กล่าวคือ อันตรกิริยาที่เกิดจากการกระตุ้นตัวอย่างด้วยรังสีเอ็กซ์จะสามารถเกิดขึ้นได้เฉพาะที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างเท่านั้น (ประมาณ 10 นาโนเมตร) ส่งผลให้การกระจายตัวขององค์ประกอบในพื้นผิว (homogeneity of surface) ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

composition) ตัวอย่างจึงมีความสำคัญมากกว่าความหนาของตัวอย่าง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ตัวอย่างฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่เตรียมโดยมีการชดเชย และ ไม่มีการชดเชยความหนาให้ใกล้เคียงกับ 100 นาโนเมตร แต่ยังคงรักษาความแตกต่างของอัตราการระเหยระหว่าง ZnPc และ Sn ให้คงที่ จึงให้ผลลัพธ์ของ XPS ที่ได้ไม่แตกต่างกัน ด้วยเหตุนี้การตรวจสอบสมบัติทางพันธะเคมีของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยใช้ เทคนิค XPS จึงสามารถทำการวิเคราะห์ผลได้จากฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมโดยไม่มีการชดเชยความหนาได้เช่นเดียวกัน การวิเคราะห์ผล XPS ในงานวิจัยนี้จะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นในอะตอมของธาตุแต่ละชนิด ได้แก่ C1s, Sn3d, O1s, Zn2p และ N1s ตามลำดับ

4.7.1 การวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน (C 1s XPS Measurements)

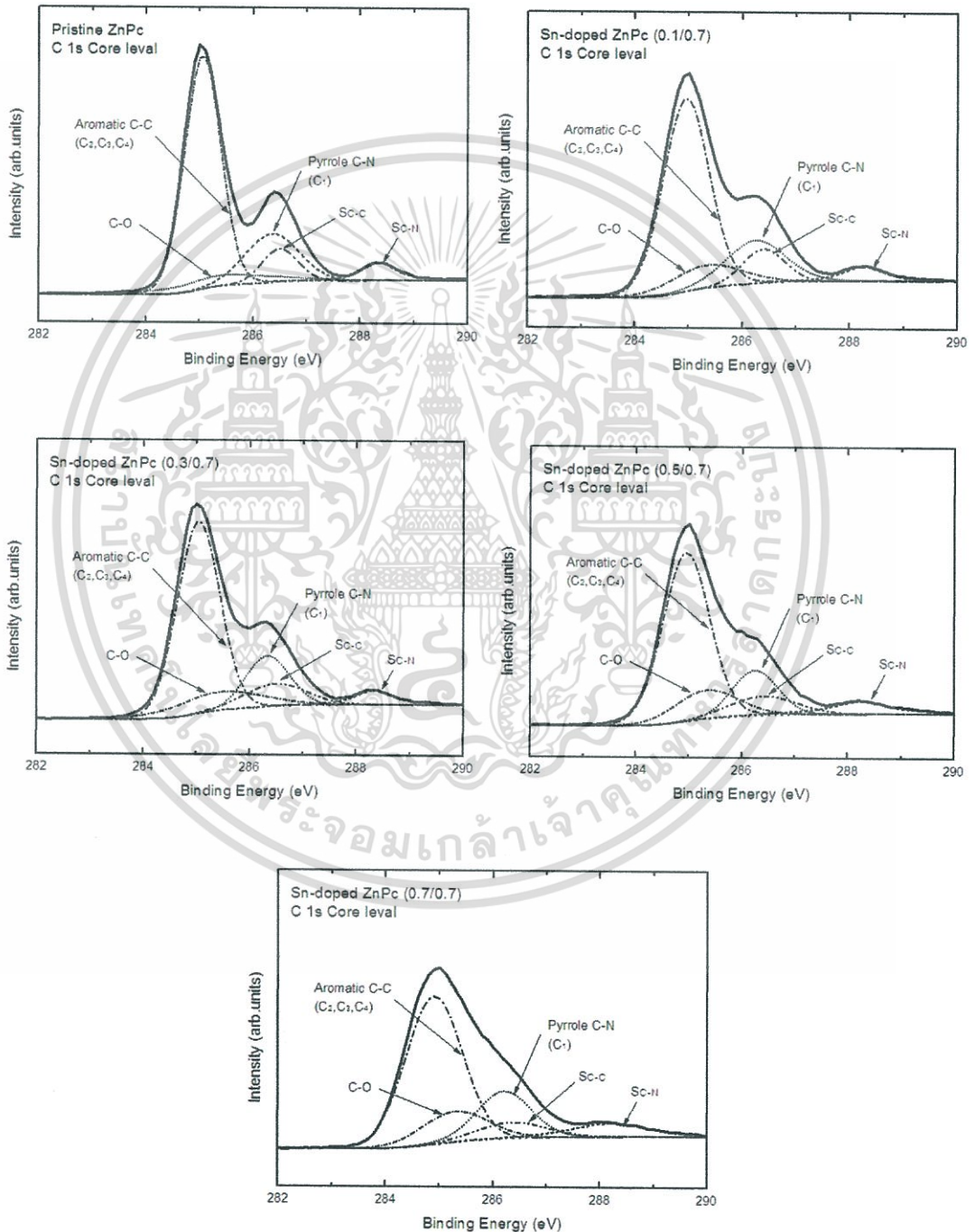
จากรายงานวิจัยของ M.Grobosch และคณะ [38] ได้อธิบายการเกิดยอดความเข้มสูงสุด ให้ยอดสเปกตรัมจำนวน 4 ตำแหน่ง คือ Aromatic C-C (C₂, C₃, C₄) ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 285.0 eV, Pyrrole C-N (C₁) ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 286.3 eV, Satellite (S_{C-C}) และ Satellite (S_{C-N}) ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 286.5 และ 288.3 eV โดยยอดสเปกตรัม Satellite ทั้งสองยอดมาจากการสั่น (Shake-up) ในโครงสร้างโมเลกุลของ ZnPc ($\pi - \pi^*$ satellites) ซึ่งคิดอัตราส่วนของยอดพีคหลักทั้งสองจะได้ค่าประมาณ 3 เท่าและมีระยะห่างระหว่างยอดพีคประมาณ 1.3 eV.

เมื่อพิจารณาในส่วนยอดสเปกตรัมที่ 5 จะไปสัมพันธ์กับข้อมูลพันธะเคมีที่หัวข้อ 4.7.3 การวิเคราะห์ธาตุออกซิเจน ซึ่งจะเป็นพันธะเคมีใหม่ C-O เกิดเพิ่มมากขึ้นจากการเจือปริมาณโลหะดีบุกที่เพิ่มขึ้นลงในฟิล์มบางไฮบริด โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยวที่ตำแหน่ง 285.4 eV จากข้อมูล XPS International, Inc. Handbook of The Elements and Native Oxides จึงมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของแต่ละอัตราการเจือต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 สเปกตรัม XPS ของพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมคาร์บอนชั้น C 1s ของโมเลกุลสารอินทรีย์พทาโลไซยาโนนที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ

ผลการวิเคราะห์ด้วยระบบการวัด XPS ในฟิล์มบาง Core level ของ C 1s เมื่อปลดปล่อยพลังงานออกมาและเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบางสารอินทรีย์ ZnPc ที่เจือ Sn ด้วยอัตราส่วนที่มากขึ้น ปริมาณพื้นที่ใต้กราฟมีแนวโน้มลดลงตามอัตราส่วนของโลหะดีบุกที่มาแทนที่สารอินทรีย์ ZnPc และข้อมูลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่วัดได้จากระบบ XPS เมื่อนำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Curve Fitting การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของแต่ละองค์ประกอบพลังงานยึดเหนี่ยวดังแสดงในรูปที่ 4.29



รูปที่ 4.29 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังจากกระตุ้นที่ Core level ชั้น C 1s ของอะตอมคาร์บอนในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนต่างๆไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการค้าเท่านั้น มิใช่ข้อมูลที่จะนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทำ curve fitting สังเกตว่าสเปกตรัมของแต่ละเงื่อนไขการเจือปริมาณโลหะดีบุกที่เพิ่มขึ้น พบว่ายอดสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยว C-C , C-N , satellite ต่าง ๆ และพันธะเคมีใหม่ C-O ในแต่ละอัตราส่วนการเจือโลหะดีบุก ไม่พบว่ามี การเลื่อนตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างพลังงานยึดเหนี่ยวพิจารณาได้จากผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละองค์ประกอบพลังงานยึดเหนี่ยว ดังแสดงในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวขององค์ประกอบต่างๆของสเปกตรัม C 1s ที่ได้จากการทำ curve fitting

	Peak	BE (eV)	Area (%)
Undoped ZnPc	Aromatic C-C	285.1	41669 (60.3)
	C-O	285.5	5400 (7.8)
	Pyrrole C-N	286.4	12614 (18.3)
	Satellite C-C	286.5	5729 (8.3)
	Satellite C-N	288.4	3681 (5.3)
Sn-doped ZnPc (0.1:0.7)	Aromatic C-C	285.0	36543 (58.0)
	C-O	285.4	6510 (10.3)
	Pyrrole C-N	286.3	11080 (17.6)
	Satellite C-C	286.4	5729 (9.1)
	Satellite C-N	288.3	3127 (5.0)
Sn-doped ZnPc (0.3:0.7)	Aromatic C-C	285.0	33367 (58.3)
	C-O	285.4	6450 (11.3)
	Pyrrole C-N	286.3	8983 (15.7)
	Satellite C-C	286.5	5554 (9.7)
	Satellite C-N	288.3	2913 (5.1)
Sn-doped ZnPc (0.5:0.7)	Aromatic C-C	284.9	25519 (56.8)
	C-O	285.3	5686 (12.6)
	Pyrrole C-N	286.2	6434 (14.3)
	Satellite C-C	286.4	3983 (8.9)
	Satellite C-N	288.2	3334 (7.4)
Sn-doped ZnPc (0.7:0.7)	Aromatic C-C	285.0	25190 (54.3)
	C-O	285.4	6109 (13.2)
	Pyrrole C-N	286.3	8149 (17.6)
	Satellite C-C	286.5	3299 (7.1)
	Satellite C-N	288.3	3664 (7.9)

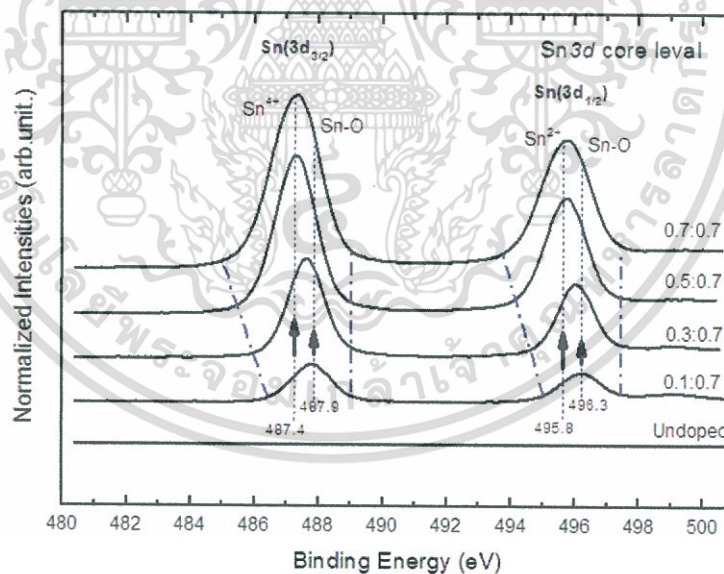
ผลการทำ curve fitting พบปริมาณพื้นที่ใต้กราฟมีแนวโน้มลดลงตามอัตราส่วนของโลหะดีบุกที่มาแทนที่สารอินทรีย์ ZnPc เมื่อพิจารณาจากผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละองค์ประกอบพันธะเคมี C-C , C-N , satellite ต่าง ๆ และพันธะเคมีใหม่ C-O สังเกตพบว่าพันธะเคมีไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

C-O มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นแตกต่างจากองค์ประกอบพันธะเคมีอื่นๆ ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของพลังงานยึดเหนี่ยว

4.7.2 การวิเคราะห์ธาตุดีบุก (Sn 3d XPS Measurements)

จากการวิจัยของ Yung-Chiun Her และคณะ [78] ได้รายงานสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยวซึ่งมียอดแรกอยู่ที่ ~ 486.6 eV และยอดสองอยู่ที่ ~ 495 eV เป็นตำแหน่งยอดของ $\text{Sn}(3d_{5/2})$ และ $\text{Sn}(3d_{3/2})$ ตามลำดับ ที่ได้จากฟิล์มบางไฮบริดมีค่าคลาดเคลื่อนประมาณ 1.2 eV ซึ่งการเลื่อนไปของยอดทั้งสองนี้สามารถอนุมานได้ว่า Sn ที่กระจายตัวอยู่ในฟิล์มบางไฮบริดมีการฟอร์มตัวมากกว่า 1 รูปแบบ คือ นอกจากจะมีการฟอร์มตัวกันเองของ Sn-Sn (มีลักษณะเป็นกลุ่มอะตอมของ Sn ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสารด้วยความร้อน) ยังมีอันตรกิริยาชนิดอื่นเกิดขึ้นกับอะตอมของ Sn อีกด้วย ซึ่งการเกิดอันตรกิริยาที่เพิ่มเข้ามานี้มีผลทำให้เกิดการขยายไปของตำแหน่งของยอดพลังงานยึดเหนี่ยวในชั้น Sn 3d

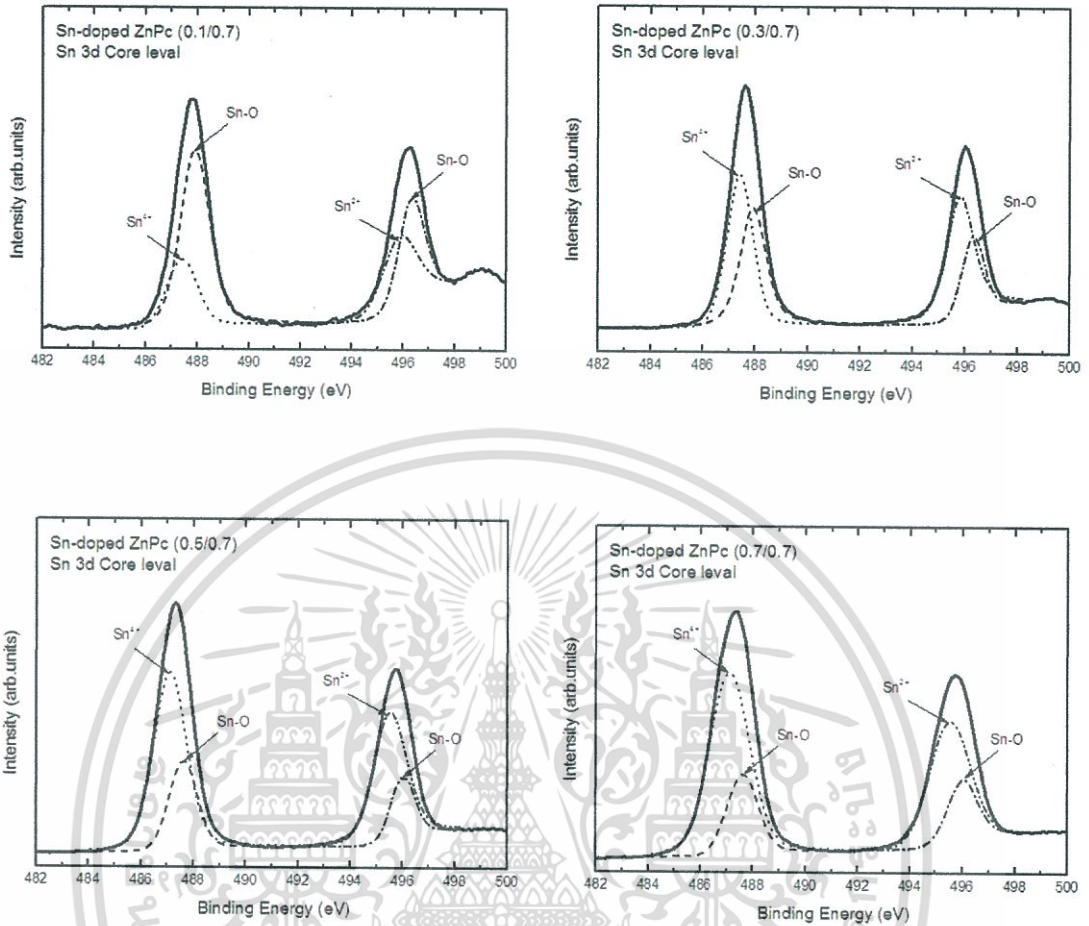
เมื่อพิจารณาค่าตำแหน่งยอด $\text{Sn}(3d_{5/2})$ สามารถแยกสเปกตรัมได้เป็น Sn^{4+} ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 487.4 eV และ Sn-O ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 487.9 eV ส่วนตำแหน่งยอด $\text{Sn}(3d_{3/2})$ สามารถแยกสเปกตรัมได้เป็น Sn^{2+} ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 495.8 eV และ Sn-O ที่พลังงานยึดเหนี่ยวตำแหน่ง 496.3 eV จากข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัม XPS ของเงื่อนไขอัตราการใช้โลหะดีบุกต่างๆ พบว่าเมื่อมีการเจือโลหะ Sn เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณของความเข้มสเปกตรัมของยอดทั้งสองเพิ่มขึ้น ตามปริมาณการเจือโลหะ Sn ดังแสดงในรูปที่ 4.30



รูปที่ 4.30 สเปกตรัม XPS ของพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม Sn ในชั้น 3d ของโมเลกุล ZnPc ที่มีการเจือโลหะ Sn ที่อัตราการใช้ที่แตกต่างกัน

ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่ต่างกันได้ ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่วัดได้จากระบบ XPS เมื่อนำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Curve Fitting การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของแต่ละองค์ประกอบพลังงานยึดเหนี่ยวดังแสดงในรูปที่ 4.31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.31 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังจากกระตุ้นที่ Core level ชั้น Sn 3d ของอะตอมดีบุกในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ

ผลการทำ Curve fitting เมื่อพิจารณาค่าสูงสุดของสเปกตรัม Sn^{4+} เทียบกับ Sn-O และ Sn^{2+} เทียบกับ Sn-O มีลักษณะการเพิ่มขึ้นของพันธะเคมีต่างๆ ไม่เท่ากัน โดยสเปกตรัม Sn^{4+} และ Sn^{2+} จะเกิดหมู่พันธะใหม่ได้เพิ่มขึ้นชัดเจนและสอดคล้องกับการเจือโลหะ Sn ที่เพิ่มขึ้น ส่วน Sn-O ก็มีการเพิ่มขึ้นเช่นกันแต่ไม่เท่ากับสเปกตรัม Sn^{4+} และ Sn^{2+} จึงดูเหมือนมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสเปกตรัมพลังงานยึดเหนี่ยวไปทางด้านพลังงานที่ลดลง และเมื่อพิจารณาผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละองค์ประกอบที่ได้แสดงในตารางที่ 4.14

โดยผลที่ได้จากพลังงานยึดเหนี่ยวสเปกตรัม Sn 3d เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟในแต่ละคอมโพเนนต์พบว่า พื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม Sn^{4+} เทียบกับ Sn-O ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 487.4 และ 487.9 eV มีค่าเพิ่มขึ้น และพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม Sn^{2+} เทียบกับ Sn-O ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 495.8 และ 496.3 eV มีค่าเพิ่มขึ้น โดยค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟสอดคล้องกันกับค่าความสูงที่สุดของแต่ละองค์ประกอบเมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในระบบไฮบริดเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.14 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวคอมโพเนนท์ต่าง ๆ ของสเปกตรัม Sn 3d ที่ได้จากการทำ curve fitting

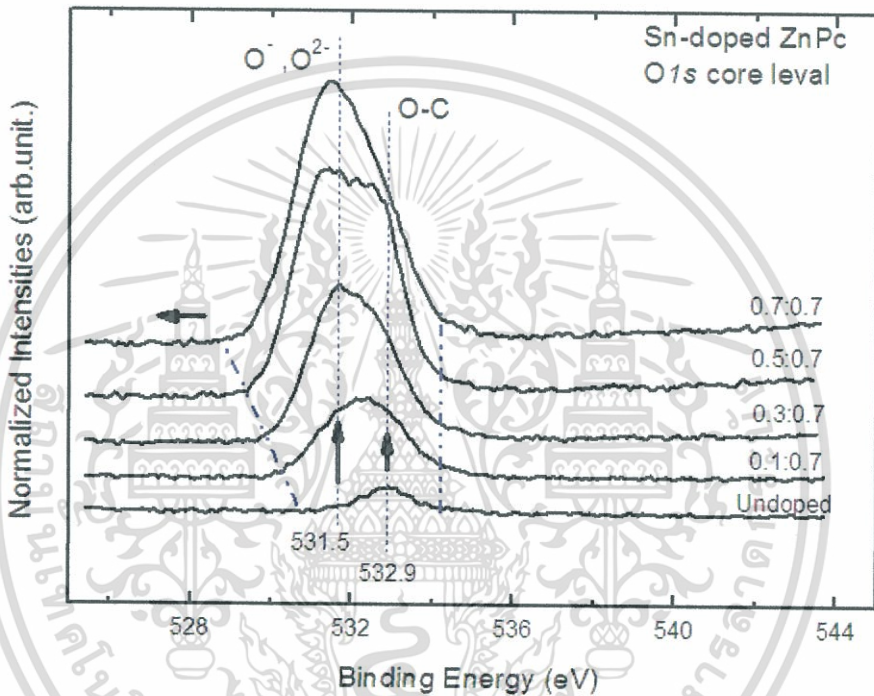
	Peak	BE(eV)	Area(%)
Undoped ZnPc	Sn ⁴⁺ , Sn-O	-	-
	Sn ²⁺ , Sn-O	-	-
Sn-doped ZnPc	Sn ⁴⁺	487.4	7262 (25.8)
	Sn-O	487.9	20857 (74.2)
0.1:0.7	Sn ²⁺	495.8	9063 (48.1)
	Sn-O	496.3	9766 (51.9)
Sn-doped ZnPc	Sn ⁴⁺	487.4	36783 (52.9)
	Sn-O	487.9	32677 (47.1)
0.3:0.7	Sn ²⁺	495.8	33252 (71.5)
	Sn-O	496.3	13255 (28.5)
Sn-doped ZnPc	Sn ⁴⁺	487.1	85282 (71.8)
	Sn-O	487.6	33487 (28.2)
0.5:0.7	Sn ²⁺	495.5	61714 (77.6)
	Sn-O	496.0	17790 (22.4)
Sn-doped ZnPc	Sn ⁴⁺	487.1	113723 (76.1)
	Sn-O	487.6	35638 (23.9)
0.7:0.7	Sn ²⁺	495.5	73895 (73.2)
	Sn-O	496.0	27093 (26.8)

4.7.3 การวิเคราะห์ธาตุออกซิเจน (O 1s XPS Measurement)

สเปกตรัม O 1s ที่ได้จากของฟิล์มบาง ZnPc มียอดอยู่ที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 532.9 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง O-C ซึ่งรายงานจากงานวิจัยของ Y. Gu Keng และคณะ (ประมาณ 533 eV) [79] โดยการเกิดพันธะระหว่าง O-C นี้ สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในระหว่างการเตรียมฟิล์ม (มีโมเลกุลของออกซิเจนหลงเหลือในระบบปลูก) หรือ เกิดจากการแพร่ซึมของออกซิเจนเข้าไปในเนื้อฟิล์มไฮบริดในระหว่างการเก็บรักษา เมื่อมีการเจือโลหะ Sn เข้าไปในระบบมากขึ้นพบว่า ยอดสเปกตรัมของ O 1s มีการขยายไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำลง ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นผลมาจากการเกิดพันธะชนิดอื่นเพิ่มขึ้นมาได้แก่ พันธะของ (O⁻) และ (O²⁻) ซึ่งเกิดยอดที่พลังงานยึดเหนี่ยว 531 และ 533 eV ตามลำดับ [79] โดยพันธะที่เกิดขึ้นกับ O⁻ อาจเกิดได้ทั้ง การฟอร์มตัวของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) รวมทั้งสามารถเกิดได้จากการฟอร์มตัวของอนุพันธ์โลหะออกไซด์ (metal oxide derivatives) (M-O_x) ซึ่งในระบบนี้สามารถเกิดได้ทั้งจากโลหะ Sn ที่เจือเข้าไป หรืออาจจะเกิดจากโลหะ Zn ซึ่งเป็นแกนของสารอินทรีย์ก็ได้ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการถูกออกซิไดซ์ซึ่ง Sn เป็นโลหะที่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า Zn ด้วยเหตุนี้อนุพันธ์ของโลหะออกไซด์ที่ฟอร์มตัวขึ้นมาในฟิล์มบางไฮบริดควรจะมาจากโลหะ Sn (O-Sn) เป็นส่วนใหญ่ ในทางตรงกันข้ามเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

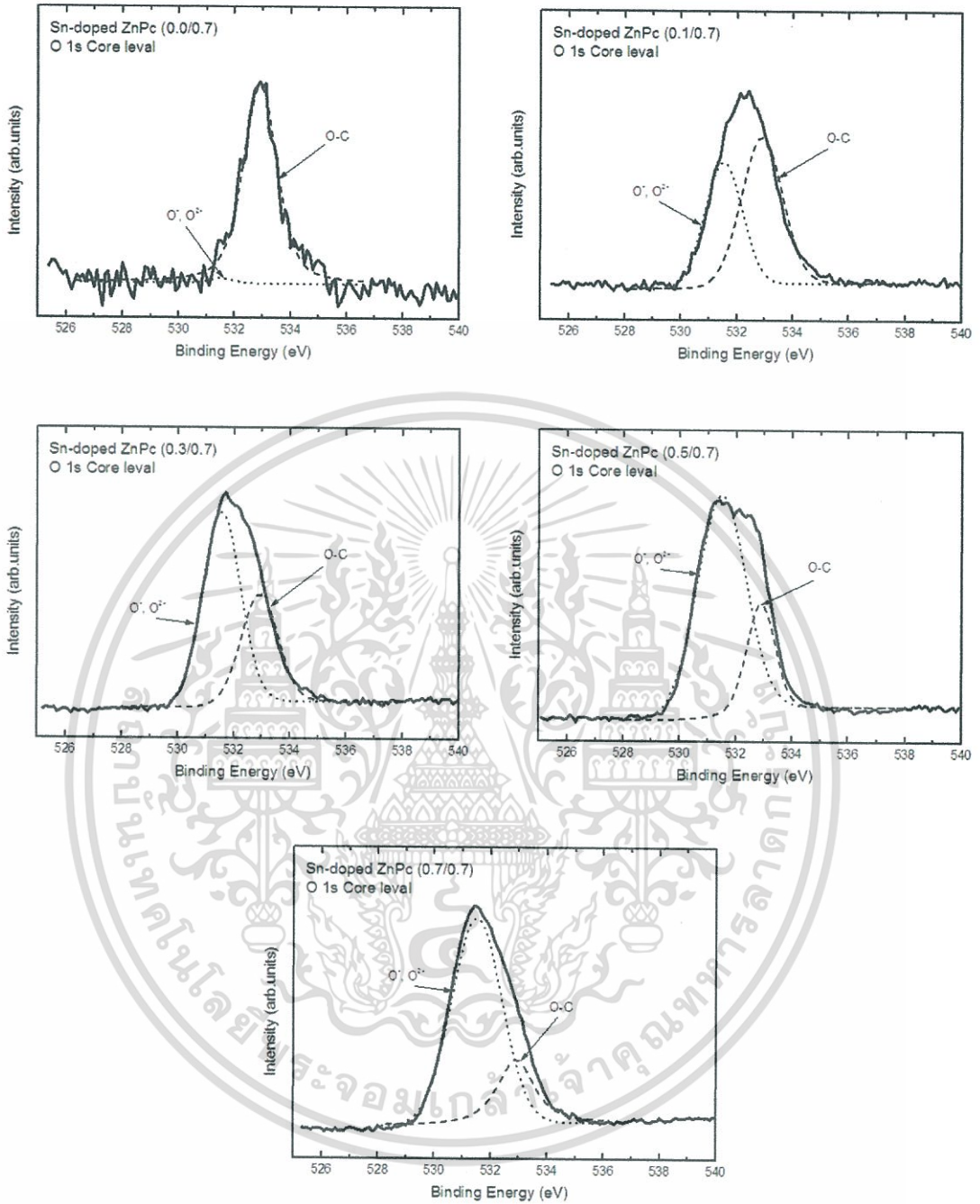
พันธะที่เกิดขึ้นกับ O^{2-} สามารถเกิดได้จากทั้ง การเกิดอนุพันธ์ของโลหะออกไซด์ รวมทั้งสามารถพบได้จากการเกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ในเนื้อฟิล์มเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงระบบไฮบริด Sn-doped ZnPc จะพบว่าไม่สามารถเกิดช่องว่างของออกซิเจนได้จากระบบนี้ ดังนั้นการเกิดพันธะที่เกิดขึ้นกับ O^{2-} จึงน่าจะเกิดจากอนุพันธ์ของโลหะออกไซด์

ในการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบที่เกิดขึ้นจากการเจือโลหะ Sn ที่องค์ประกอบ O 1s แสดงดังรูปที่ 4.32 สังเกตได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นชัดเจนตามการเจือที่เพิ่มขึ้นของโลหะ Sn ในฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPC นอกจากนี้ยังพบว่ามี การขยายออกไปของยอดสเปกตรัมจากตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 532.9 eV ไปยัง 531.5 eV



รูปที่ 4.32 สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของฟิล์มบางสารอินทรีย์สารอินทรีย์เชิงคัพทาโลไซยาไนน์ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนต่าง ๆ

ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่วัดได้จากระบบ XPS เมื่อนำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Curve Fitting นอกจากสังเกตได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นชัดเจนตามการเจือที่เพิ่มขึ้นของโลหะ Sn ในฟิล์มบางไฮบริดแล้ว ยังพบว่าการขยายออกไปของยอดสเปกตรัมจากพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 532.9 eV ไปยัง 531.5 eV โดยการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ใต้กราฟ รวมถึงการขยายไปของยอดสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยวสามารถอธิบายได้จากการเพิ่มขึ้นของการจับพันธะออกซิเจนกับองค์ประกอบอื่นๆ ภายในฟิล์มบางไฮบริด เช่น โลหะ (metal-O) หรือ ความชื้นในอากาศ (O-H) การพิจารณาเพื่อห้วงค์ประกอบต่างๆ จากสเปกตรัมของ XPS พลังงานยึดเหนี่ยวที่วัดได้จาก O 1s สามารถให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับชนิดของพันธะของออกซิเจน ที่เกิดขึ้นในระบบไฮบริด Sn-doped ZnPc ได้ ในการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบที่เกิดขึ้นจากการเจือโลหะ Sn ที่องค์ประกอบ O 1s แสดงดังรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น O 1s ของอะตอมออกซิเจนในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ

เมื่อนำสเปกตรัม O 1s มาทำ curve fitting โดยพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟสเปกตรัมที่พลังงานยึดเหนี่ยว 532.9 และ 531.5 eV ซึ่งพิจารณาให้เป็นตัวแทนของพันธะระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอน (O-C) และ พันธะระหว่างออกซิเจนกับโลหะ (O-Metal) ตามลำดับ ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.15 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของสเปกตรัม O 1s ที่ได้จากการทำ curve fitting

	Peak	BE(eV)	Area (%)
Undoped ZnPc	O ⁻ , O ²⁻	531.5	46 (1.4)
	C-O	532.9	3169 (98.6)
Sn-doped ZnPc (0.1:0.7)	O ⁻ , O ²⁻	531.5	6173 (43.1)
	C-O	532.9	8155 (56.9)
Sn-doped ZnPc (0.3:0.7)	O ⁻ , O ²⁻	531.5	17113 (64.8)
	C-O	532.9	9311 (35.2)
Sn-doped ZnPc (0.5:0.7)	O ⁻ , O ²⁻	531.5	35166 (78.3)
	C-O	532.9	9734 (21.7)
Sn-doped ZnPc (0.7:0.7)	O ⁻ , O ²⁻	531.5	38359 (76.8)
	C-O	532.9	11594 (23.2)

ผลการทำ Curve fitting เมื่อพิจารณาค่าสูงสุดของสเปกตรัม O⁻ หรือ O²⁻ เทียบกับ O-C มีลักษณะการเพิ่มขึ้นของพันธะเคมีต่างๆ ไม่เท่ากัน โดยสเปกตรัม O⁻ หรือ O²⁻ จะเกิดหมู่พันธะใหม่ได้เพิ่มขึ้นชัดเจนและสอดคล้องกับการเจือโลหะ Sn ที่เพิ่มขึ้น ส่วน O-C ก็มีการเพิ่มขึ้นเช่นกันแต่ไม่เท่ากับสเปกตรัม O⁻ หรือ O²⁻ จึงดูเหมือนมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสเปกตรัมพลังงานยึดเหนี่ยวไปทางด้านพลังงานที่ลดลง นั้นเกิดจากพันธะเคมีใหม่ซึ่งไปจับกับหมู่ไฮดรอกซิลและอนุพันธ์โลหะออกไซด์ และเมื่อพิจารณาผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละองค์ประกอบ

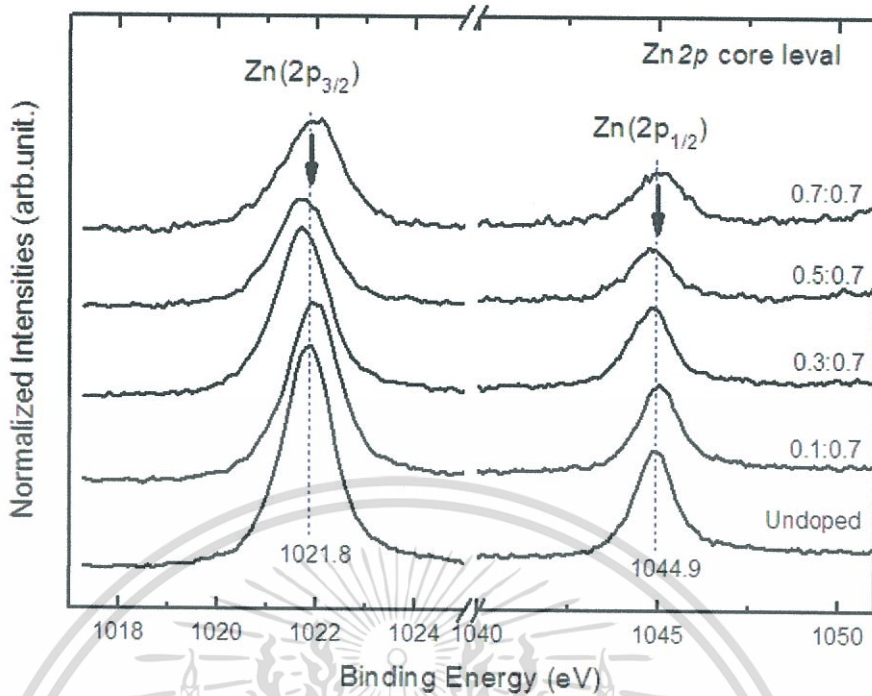
โดยผลที่ได้จากพลังงานยึดเหนี่ยวสเปกตรัม O 1s เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟในแต่ละสเปกตรัมพบว่า พื้นที่ใต้กราฟของพันธะ O-metal ของสเปกตรัมพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 531.5 eV มีเพิ่มขึ้น และพื้นที่ใต้กราฟของพันธะ O-C ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 532.9 eV มีค่าเพิ่มขึ้น โดยค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟสอดคล้องกับยอดสเปกตรัมเมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในระบบไฮบริดเพิ่มขึ้น

4.7.4 การวิเคราะห์ธาตุซิงค์ (Zn 2p XPS Measurements)

จากข้อมูลงานวิจัยของ D. Roy ซึ่งทำการวัดสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยวจากชั้น Zn 2p จากฟิล์มบาง ZnPc เตรียมโดยใช้เทคนิค Langmuir-Blodgett [80] พบว่าสเปกตรัมของ Zn 2p ที่ได้จากฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่มีการเจือมียอดของพลังงานยึดเหนี่ยว 2 ค่า ได้แก่ 1022.5 eV และ 1045.5 eV ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของ Zn(2p_{3/2}) และ Zn(2p_{1/2}) ตามลำดับ

ผลของการ Curve fitting เปรียบเทียบลักษณะของกราฟความเข้มทั้ง 2 ยอดสเปกตรัมได้ว่า มีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัดตามการเจือ Sn ที่เพิ่มขึ้น การลดลงอย่างเป็นลำดับนี้สามารถอธิบายได้จากปริมาณของความหนาแน่นอะตอม (Atomic Concentration) ของซิงค์ (ซึ่งอยู่ใน ZnPc) ในฟิล์มบางไฮบริดมีค่าลดลง เนื่องจาก ZnPc ถูกแทนที่ด้วยโลหะ Sn ที่ถูกเจือเข้าไปในฟิล์มบางไฮบริด โดยค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่พบในสเปกตรัมของพลังงานยึดเหนี่ยวที่วัดจากชั้น Zn 2p ซึ่งได้จากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



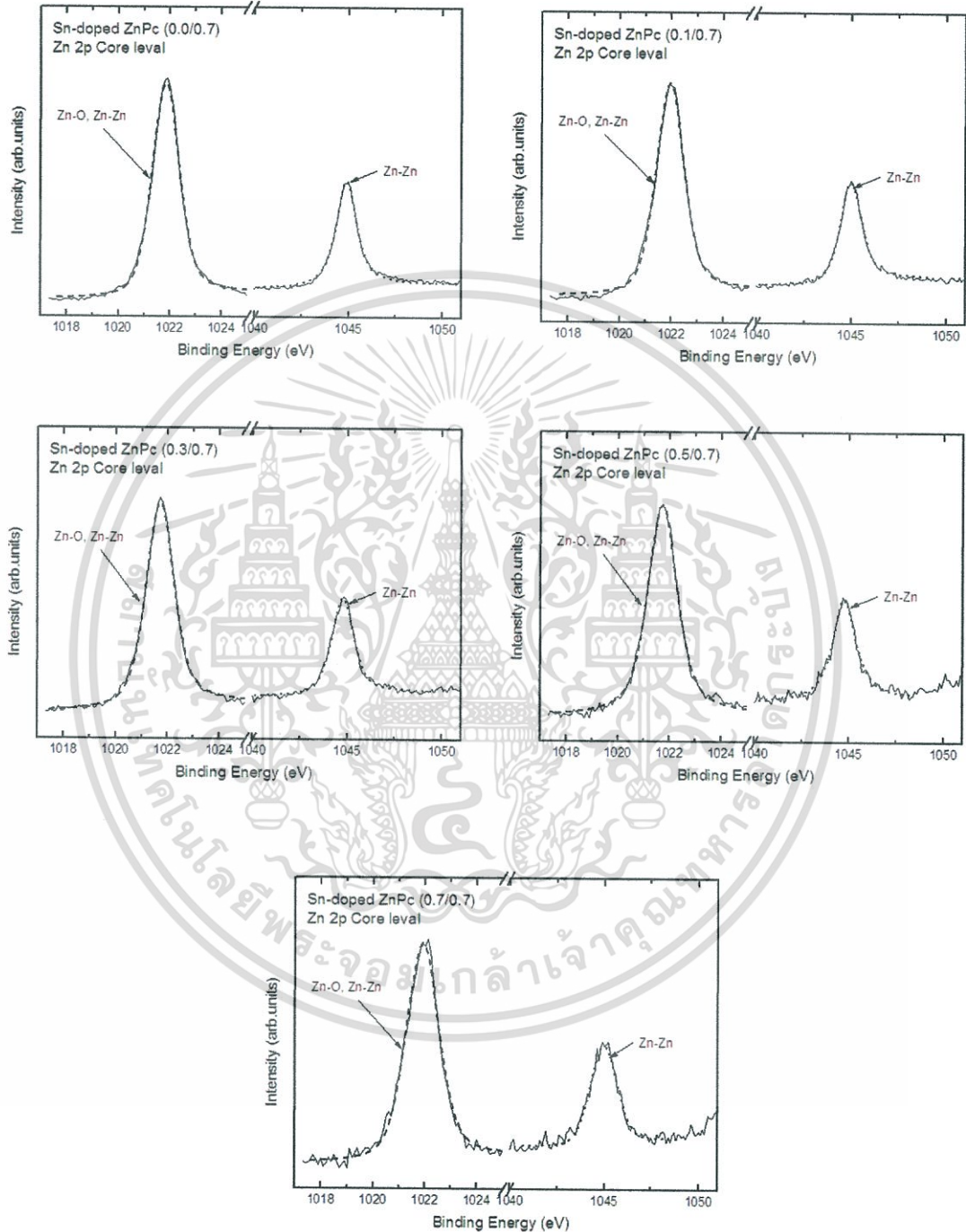
รูปที่ 4.34 สเปกตรัม XPS ของอิเล็กตรอน Zn 2p ของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนน์ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่เงื่อนไขต่าง ๆ กัน

จากผลการวัดสเปกตรัมของอะตอม Zn ในฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPcที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ พบการขยับตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว และเปอร์เซ็นต์สัดส่วนของพื้นที่ใต้กราฟเพียงเล็กน้อย โดยตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุด Zn($2p_{3/2}$) และ Zn($2p_{1/2}$) พิจารณาการเกิดพันธะของ Zn-Zn หรือ Zn-O ที่พลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุด 1021.8 eV และพันธะของ Zn-Zn ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 1044.9 eV ดังแสดงในตารางที่ 4.16 ซึ่งสามารถอนุมานได้ว่าโลหะ Sn ที่เจือเข้าไปไม่มีผลกับการฟอร์มพันธะของอะตอมของ Zn

ตารางที่ 4.16 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวองค์ประกอบต่าง ๆ ของสเปกตรัม Zn 2p ที่ได้จากการทำ curve fitting

	Peak	BE(eV)	Area(%)
Undoped ZnPc	Zn-Zn, Zn-O	1021.8	32263 (62.4)
	Zn-Zn	1044.9	19477 (37.6)
Sn-doped ZnPc 0.1:0.7	Zn-Zn, Zn-O	1021.9	27329 (65.7)
	Zn-Zn	1045.0	14285 (34.3)
Sn-doped ZnPc 0.3:0.7	Zn-Zn, Zn-O	1021.7	26752 (65.7)
	Zn-Zn	1044.8	13960 (34.3)
Sn-doped ZnPc 0.5:0.7	Zn-Zn, Zn-O	1021.7	19644 (63.5)
	Zn-Zn	1044.7	11291 (36.5)
Sn-doped ZnPc 0.7:0.7	Zn-Zn, Zn-O	1021.9	19761 (68.5)
	Zn-Zn	1044.9	9069 (31.5)

ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของ Zn 2p फिल्मบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกัน ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่วัดได้นำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค Curve Fitting ดังแสดงในรูปที่ 4.35



รูปที่ 4.35 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น Zn 2p ของอะตอมซิงค์ในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนการเจือต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

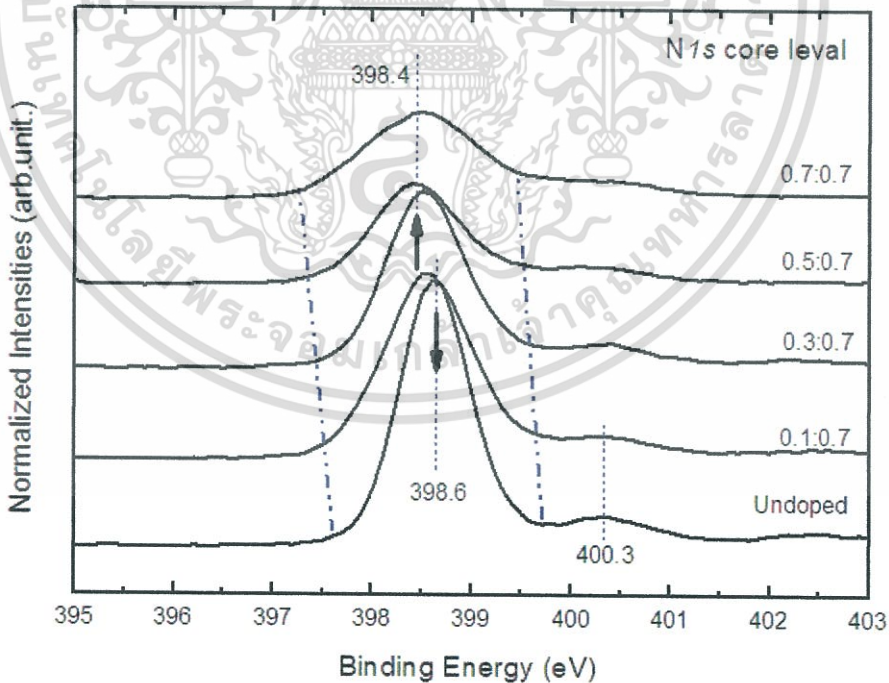
ผลการทำ Curve fitting เมื่อพิจารณาค่าสูงสุดของสเปกตรัม Zn-Zn หรือ Zn-O เทียบกับ Zn-Zn มีลักษณะการลดลงของพันธะเคมีเท่าๆกัน โดยสเปกตรัมทั้งสองไม่เกิดหมู่พันธะใหม่ชัดเจน และสอดคล้องกับการเจือโลหะ Sn ที่เพิ่มขึ้น ดูเหมือนไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสเปกตรัมและเมื่อพิจารณาผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละองค์ประกอบ

โดยผลที่ได้จากพลังงานยึดเหนี่ยวสเปกตรัม Zn 2p เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟในแต่ละสเปกตรัมพบว่า พื้นที่ใต้กราฟของพันธะ Zn-Zn หรือ Zn-O ของสเปกตรัมที่พลังงานยึดเหนี่ยวสูงสุด 1021.8 eV มีค่าลดลง และพื้นที่ใต้กราฟของพันธะ Zn-Zn ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 1044.9eV มีค่าลดลง โดยค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟสอดคล้องกันกับค่าความที่ลดลงของแต่ละองค์ประกอบเมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในระบบไฮบริดมากขึ้น

4.7.5 การวิเคราะห์ธาตุไนโตรเจน (N1s XPS Measurements)

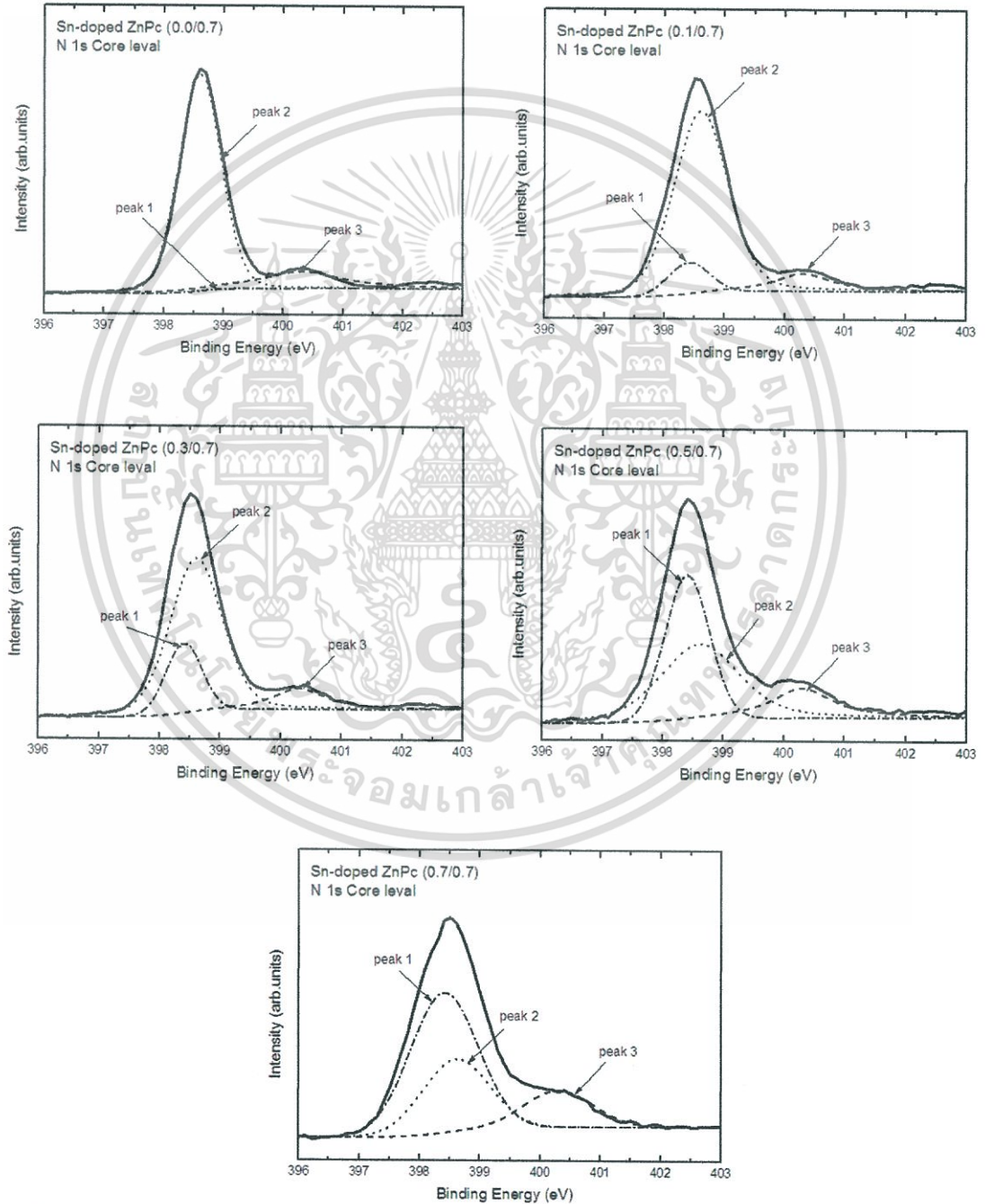
จากรายงานการวิจัยของ V. Yu. Aristov และคณะ แสดงให้เห็นว่า ยอดพลังงานยึดเหนี่ยวที่ประมาณ 399 eV เกี่ยวข้องกับการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง แกนโลหะ (N-Zn) และ คาร์บอน (N-C) ที่ส่งผลต่อ ไนโตรเจน ในวง pyrrole ในขณะที่ยอดที่ 401 eV เป็น satellite ที่เกิดจากยอดพลังงานหลัก [81]

ในการวิเคราะห์ผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการเจือโลหะ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc การเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมพลังงานยึดเหนี่ยวที่ชั้น Core level ของ N 1s พบว่าเมื่อเปรียบเทียบลักษณะของกราฟความเข้มสเปกตรัมของ N 1s มีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.36



รูปที่ 4.36 สเปกตรัม XPS ของอิเล็กตรอนในชั้น N 1s ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ซึ่งมีการเจือโลหะ Sn ที่เงื่อนไขที่แตกต่างกัน

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างกราฟพลังงานยึดเหนี่ยวจะเห็นได้ชัดเจนว่ามีการเลื่อนตำแหน่ง โดยต้องมีการปรับระดับเพิ่มและลดลงขององค์ประกอบพันธะเคมี ซึ่งไม่ได้เกิดจากการเกิดพันธะเคมีใหม่ ซึ่งน่าจะเกิดจากพันธะเคมีระหว่าง N-Zn หรือ N-C (ซึ่งข้อมูลของทั้งสองพันธะนี้ ยังไม่มีการนำเสนอมาก่อน) เมื่อพิจารณาค่าตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 398.4 eV (peak 1) ที่พลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 398.6 eV (peak 2) และที่ Sattellite ที่ 400.3 eV (peak 3) เพื่อให้ได้ผลของการ Curve fitting ของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวที่วัดได้จากระบบ XPS ดังแสดงในรูปที่ 4.37



รูปที่ 4.37 สเปกตรัมของพลังงานที่ปลดปล่อยภายหลังถูกกระตุ้นที่ Core level ชั้น N 1s ของอะตอมไนโตรเจนในฟิล์มบาง ZnPc ที่มีการเจือโลหะดีบุกที่อัตราส่วนที่ต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทำ Curve fitting เมื่อพิจารณาตำแหน่งสเปกตรัม peak 1 มีลักษณะเพิ่มขึ้นของพันธะเคมี ตำแหน่งสเปกตรัม peak 2 มีลักษณะลดลงของพันธะเคมี ตำแหน่งสเปกตรัม peak 3 มีแนวโน้มคงที่ จึงทำให้ดูเหมือนมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของกราฟพลังงานยึดเหนี่ยวโดยการเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านพลังงานที่ลดลง และเมื่อพิจารณาผลของเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟของแต่ละองค์ประกอบที่ได้แสดงในตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 ตำแหน่งตามระดับพลังงานยึดเหนี่ยวขององค์ประกอบต่างๆ ของสเปกตรัม N 1s ที่ได้จากการทำ curve fitting

	Peak	BE(eV)	Area (%)
Undoped ZnPc	P1	398.4	-
	P2	398.6	24217 (82.4)
	P3	400.3	5157 (17.6)
Sn-doped ZnPc (0.1:0.7)	P1	398.4	2436 (9.8)
	P2	398.6	19847 (79.4)
	P3	400.3	2686 (10.8)
Sn-doped ZnPc (0.3:0.7)	P1	398.4	4427 (20.1)
	P2	398.6	14980 (67.9)
	P3	400.3	2653 (12)
Sn-doped ZnPc (0.5:0.7)	P1	398.4	6236 (39.8)
	P2	398.6	6852 (43.7)
	P3	400.3	2591 (16.5)
Sn-doped ZnPc (0.7:0.7)	P1	398.4	7912 (56.1)
	P2	398.6	4061 (28.8)
	P3	400.3	2131 (15.1)

โดยผลที่ได้จากพลังงานยึดเหนี่ยวสเปกตรัม N 1s เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟในแต่ละคอมโพเนนต์พบว่า พื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนต์ peak 1 ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 398.4 eV มีค่าเพิ่มขึ้น และพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนต์ peak 2 ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 398.6 eV มีค่าลดลง และพื้นที่ใต้กราฟของคอมโพเนนต์ peak 3 ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 400.8 eV มีค่าคงที่ โดยค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้กราฟสอดคล้องกันกับค่าความสูงสุดของแต่ละองค์ประกอบเมื่อมีการเจือ Sn เข้าไปในระบบไฮบริดเพิ่มขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการปลูกฟิล์มบางไฮบริดซิงค์ทาลอไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะดีบุก (Sn-doped ZnPc) โดยใช้เทคนิคการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในสุญญากาศสูง (Thermal Co-evaporation) เมื่อทำการเจือ Sn ในปริมาณที่แตกต่างกันโดยในการทดลองนี้อัตราการเจือ Sn เข้าไปในสารอินทรีย์ ZnPc จะถูกควบคุมด้วยความแตกต่างของอัตราการระเหยของสารทั้งสองชนิด ซึ่งอัตราการระเหยของ Sn : ZnPc จะถูกเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 0.0 : 0.7 ไปจนถึง 0.7 : 0.7 อังสตรอมต่อวินาที ซึ่งถือได้ว่าเป็นการนำเสนอความรู้และความเข้าใจในวัสดุใหม่

สมบัติเฉพาะของฟิล์มบางไฮบริดที่เปลี่ยนไปจะถูกวิเคราะห์ เชิงไฟฟ้า เชิงแสง เชิงกายภาพ และโครงสร้างเคมี พบผลการตรวจสอบที่แสดงสมบัติที่เปลี่ยนไปและเป็นที่น่าสนใจเกิดขึ้นกับฟิล์มบางไฮบริดหลายประการ เช่น การเจือโลหะดีบุกช่วยเพิ่มความหนาแน่นของพาหะและความคล่องตัวของพาหะ ซึ่งส่งผลให้อุปกรณ์ที่เตรียมโดยใช้ฟิล์มบางนาโนชนิดนี้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น และพบว่าความหนาที่บางลงของอุปกรณ์ที่เตรียมได้ส่งผลต่อพฤติกรรมการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นในช่วงรอยต่อของการตอบสนองทางแสงในช่วงยูวีกับช่วงย่านแสงที่ตามองเห็น ซึ่งสามารถนำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแสงที่มีการตอบสนองแสงที่มีช่วงกว้างครอบคลุมตลอดย่านแสงยูวีและย่านแสงที่ตามองเห็น จึงนำมาสู่การขอจดสิทธิบัตร ตามหมายเลขที่ยื่นจด 1301000383, 24 ม.ค. 56. ซึ่งเป็นการใช้โครงสร้างและเทคนิคการปลูกฟิล์มบางสร้างอุปกรณ์ตรวจรับแสงจากโครงสร้างฟิล์มบางนาโนนี้ โดยรายละเอียดข้อมูลสรุปผลการตรวจสอบสมบัติอื่นๆ มีดังต่อไปนี้

ผลการตรวจสอบความหนาของฟิล์มบางสารอินทรีย์ซิงค์ทาลอไฮยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะดีบุก พบว่าความหนาของฟิล์มบางลดลงตามอัตราการเจือโลหะดีบุกที่เพิ่มขึ้น การลดลงของความหนาของฟิล์มเกิดจากระบบ QCM แสดงผลของความหนาที่มากกว่าปกติ เนื่องจากใช้ค่าความหนาแน่นเพียงค่าเดียวในการคำนวณ การแก้ไขความหนาของฟิล์มบางสามารถทำได้ โดยการคำนวณหาตัวคูณเพื่อชดเชยในส่วนของค่าความหนาที่ระบบ QCM แสดงผิดพลาดไป การชดเชยความหนาทำโดยจากการปิดชุดเตอรีให้ช้าลงเท่านั้น ยังใช้อัตราการระเหยเท่าเดิม ดังนั้นการชดเชยนี้จะไม่ส่งผลต่ออัตราส่วนของ Sn และ ZnPc ในฟิล์มบางไฮบริด ซึ่งใช้ในการทดลองในเรื่องนี้ที่ฟิล์มหนาคงที่

ผลการศึกษาสมบัติพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc โดยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) พบว่าการเจือโลหะ Sn ใน ZnPc ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการพอร์มตัวบนพื้นผิว จาก granular เป็น pseudo fiber ซึ่งเป็นผลมาจากการถ่ายเทพลังงานจากกลุ่มอะตอมของ Sn ไปยังโมเลกุลของ ZnPc การเจือ Sn ใน ZnPc ในปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้ความขรุขระลดลง และ ขนาดเกรนบนพื้นผิว ของฟิล์มบางไฮบริด มีขนาดโตขึ้นและมีพลังงานมากพอจะมีแนวโน้มลดลง ฟิล์มบางไฮบริดที่เตรียมโดยวิธี co-evaporation มีการพอร์มตัวระหว่าง Sn และ ZnPc อย่างสม่ำเสมอและไม่เกิดการแยกตัวระหว่างเฟสของ Sn และ ZnPc (no phase separation) จากการเปลี่ยนแปลงสภาพการพอร์มของเกรนบนพื้นผิวของฟิล์มบางไฮบริดสามารถทำ

ให้อนุมานได้ว่า การเจือ Sn เข้าไปใน ZnPc จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสการพอร์มตัวของผลึก
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ZnPc จาก เฟสอัลฟา (alpha phase) เป็น เฟสเบต้า (beta phase) ซึ่งโดยปกติความแตกต่างของเฟสทั้งสองสามารถตรวจสอบได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่ดูจากมุม 2-theta โดย ZnPc ที่ไม่มีการเจือ Sn มียอดการเลี้ยวเบนเท่ากับ 6.98 ที่ระนาบ (200) แต่เมื่อทำการเจือ Sn เข้าไป พบว่ายอดการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางไฮบริดหายไปจึงทำให้ไม่สามารถยืนยันการเปลี่ยนการฟอร์มตัวผลึก ZnPc จาก เฟสอัลฟา เป็น เฟสเบต้าได้

ผลการตรวจสอบสมบัติโครงสร้างโดยรามานสเปกโทรสโคปี พบว่าพื้นที่ใต้กราฟมีค่าลดลงเนื่องจากสารอินทรีย์ซิงค์พทาโลไซยาไนด์น้อยลงตามสัดส่วนที่โลหะดีบุกเจือมากขึ้น และพิจารณาของยอดพีคความถี่ทั้ง 4 ตำแหน่งของรามานสเปกตรัม พบว่าโครงสร้างพันธะของสารอินทรีย์ ZnPc มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งไม่ได้ถูกทำลายหรือสูญเสียพันธะ แต่มีการปรับเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างผลึกสารอินทรีย์ ZnPc กับระนาบฐานรองรับนั่นเอง และผลการตรวจสอบสมบัติโครงสร้างโดยรามานสเปกโทรสโคปี จากข้อมูลพบว่าสัดส่วนของ Macrocycle breathing เทียบกับ Pyrrole stretching มีค่าเปลี่ยนแปลงจาก 51.5% เป็น 64.2% บอกได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก อัลฟาเฟสเป็น เบต้าเฟส ได้เช่นกัน และอีกจุดหนึ่งที่น่าสนใจคือ เมื่อฟิล์มบางไฮบริดบางลงทำให้โครงสร้างโมเลกุลมีการสั่นได้มากขึ้น ทำให้โครงสร้างเปลี่ยนเฟสได้ง่ายขึ้นด้วย

ผลการศึกษาการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด ZnPc ที่มีการเจือ Sn ในปริมาณต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค UV-Visible spectroscopy ในช่วงความยาวคลื่น 350 ถึง 800 นาโนเมตร พบว่าฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ทุกเงื่อนไขการปลูก มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการดูดกลืนในช่วง Q-band ซึ่งเป็นผลมาจากการทรานซิชันในวงเบนซินของ ZnPc โดยในกรณีที่ยังไม่มีการชดเชยความหนา มียอดการดูดกลืนอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 624 และ 690 นาโนเมตร ในกรณีของฟิล์มบาง ZnPc ที่ไม่มีการเจือ Sn พบว่าความเข้มของยอดการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 624 นาโนเมตร มีค่าสูงกว่าที่ 690 นาโนเมตร สามารถบ่งชี้ได้ว่าฟิล์มบาง ZnPc มีการฟอร์มตัวผลึกแบบอัลฟา ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ของฟิล์มบางไฮบริดเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยค่าความเข้มของยอดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 624 นาโนเมตร มีค่าต่ำกว่าที่ 690 นาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงนี้ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเจือ Sn เข้าไปในฟิล์มบาง ZnPc จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการฟอร์มตัวเป็นผลึกจาก เฟสอัลฟา เป็น เฟสเบต้า ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงรูปร่างการฟอร์มตัวของพื้นผิวจากเม็ดกลมเป็นแบบกึ่งเส้นใย ที่ตรวจพบในการวัดสมบัติทางพื้นผิวด้วย AFM และพิจารณาในกรณีที่มีการชดเชยความหนา พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริดเกิดการเปลี่ยนแปลงการฟอร์มตัวเป็นผลึกจาก เฟสอัลฟา เป็น เฟสเบต้า มีการเปลี่ยนไม่มากนักเมื่อเทียบกับกรณีที่ยังไม่ได้ชดเชยความหนา

นอกจากนี้การพิจารณาถึงการแยกออกของยอดการดูดกลืน (splitting peak) ของสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc ในช่วง Q-band สามารถให้ข้อมูลเพิ่มเติมเพื่อเกี่ยวกับการฟอร์มตัวของฟิล์มบางไฮบริดว่าเป็นแบบ สัณฐาน โดยพบว่าทุกเงื่อนไขของการปลูกฟิล์มบางไฮบริดมีการแยกตัวของยอดการดูดกลืนใน Q-band ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ “Davydov splitting” ที่เกิดขึ้นเมื่อวัสดุมีการฟอร์มตัวเป็นผลึกเท่านั้นที่มีแกนสมมาตรการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (translational axis) ในหน่วยเซลล์ (unit cell) หรืออาจกล่าวได้ว่า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ว่าฟิล์มบางที่เกิดปรากฏการณ์นี้จะต้องมีการฟอร์มตัวเป็นผลึกอย่างแน่นอน ข้อมูลนี้เป็นสิ่งช่วยยืนยันว่าฟิล์มบางไฮบริดที่เจือด้วย Sn ยังคงมีการฟอร์มตัว แบบกึ่งผลึก (semicrystalline material)

การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด Sn-doped ZnPc โดยใช้โครงสร้าง ITO/Sn-doped ZnPc/Al ถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ (1) การวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดันไฟฟ้า (I-V measurement) (2) การวัดความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า (C-V measurement) และ (3) การวัดการตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริด (Measurement of photoresponse) จากการศึกษาพบว่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางไฮบริดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ Sn มากขึ้น โดยการคำนวณค่าสภาพคล่องของพาหะในทิศตั้งฉากกับฐานรองรับจากความสัมพันธ์ระหว่างกระแส-แรงดัน พบว่าค่าสภาพคล่องของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นนี้สันนิษฐานว่าผลมาจากการเพิ่มขึ้นของโดเมนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ในแนวตั้งฉากกับฐานรองรับ นอกจากนี้การที่อะตอมของ Sn เข้าไปในฟิล์มบางไฮบริดยังช่วยเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าระหว่างโดเมน ZnPc อีกด้วย การคำนวณค่าความหนาแน่นของพาหะจากความสัมพันธ์ความจุไฟฟ้า-แรงดัน พบว่า เมื่อมีการเจือ Sn มากขึ้นจะทำให้ค่าความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางเป็นผลมาจากทั้งการเพิ่มขึ้นของสภาพคล่องพาหะในทิศตั้งฉากกับฐานรองรับ และการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะในฟิล์มบางไฮบริด

การตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์ที่สร้างจากฟิล์มบางไฮบริดถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิค photocurrent spectroscopy ในกรณีที่ยังไม่ได้ชดเชยความหนา พบว่าอุปกรณ์ไฮบริดมีการตอบสนองทางแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 800 นาโนเมตร โดยเมื่อปริมาณ Sn ในฟิล์มบางไฮบริดมีค่าเพิ่มขึ้น จะทำให้การตอบสนองทางแสงของอุปกรณ์เปลี่ยนแปลงโดยพบว่าการตอบสนองทางแสงในช่วง 300 ถึง 450 นาโนเมตรมีการตอบสนองมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบช่วงการตอบสนองต่อแสงที่กว้างขึ้นจนถึง 500 นาโนเมตร จากการเปลี่ยนแปลงการตอบสนองทางแสงเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางไฮบริดทำให้สามารถนำวัสดุไฮบริดชนิดใหม่ไปประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดทางแสงที่ตรวจวัดได้ในย่านแสงช่วง UV-Visible ได้ แต่กรณีที่ชดเชยความหนาแล้ว พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในช่วงการตอบสนองต่อแสงในช่วงดังกล่าว แสดงให้เห็นถึงสมบัติในระดับนาโนของฟิล์มบางไฮบริด

การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มบางด้วยระบบเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี เป็นการตรวจสอบสมบัติทางเคมีและองค์ประกอบทางพันธะเคมีเมื่อพิจารณาถึง พลังงานยึดเหนี่ยวของชั้น $C1s$, $Sn3d$, $O1s$, $Zn2p$ และ $N1s$ พบว่า Zn อะตอม ไม่มีการเปลี่ยนแปลงคือ ยังคงเป็นแกนกลางของสาร ZnPc อยู่เช่นเดิมไม่เกิดการทำปฏิกิริยากับ Sn ที่เจือเข้าไป ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลของรามานสเปกโทรสโคปีที่ยืนยันว่า ZnPc ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเคมี และนอกจากนั้นพบว่าโลหะดีบุกที่เข้าไปอยู่ในฟิล์มบาง ZnPc จะเกิดการฟอร์มตัวเป็นออกไซด์ของดีบุก ซึ่งสันนิษฐานว่าการเกิดออกไซด์ชนิดนี้สามารถเกิดได้ทั้งระหว่างการเตรียมฟิล์มบางไฮบริด หรือ เกิดภายหลังจากการเจือ และเกิดเฉพาะที่พื้นผิวของกลุ่มอะตอมของโลหะดีบุกที่เจือเข้าไปในฟิล์มบางเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นพื้นฐานในการทำความเข้าใจและอธิบายรวมทั้งคาดเดาพฤติกรรมที่จะเกิดขึ้นจากการเจือโลหะดีบุกเข้าไปในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ซิงค์พทาโลไธยาไนน์ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และโลหะซิงค์ ซึ่งเตรียมโดยใช้วิธีการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในสุญญากาศสูงได้เป็นอย่างดี

ข้อเสนอแนะ

- การเพิ่มตำแหน่งของตัวตรวจวัดความหนาจะเป็นการเพิ่มความแม่นยำให้กับระบบระเหยสารด้วยความร้อนแบบ Thermal Co-evaporation
- การวิจัยสามารถทดลองการนำไฟฟ้าในทิศทางในแนวขนานกับฐานรองรับของอุปกรณ์ฟิล์มบางพทาโลไธยาไนน์เพิ่มขึ้นเพื่อเปรียบเทียบการนำไฟฟ้าในแนวปกติซึ่งตั้งฉากกับฐานรองรับ
- จากข้อมูลงานวิจัยที่ได้จะเป็นประโยชน์ในส่วนที่จะพัฒนาทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างเช่น โฟโตดีเทคเตอร์ย่าน UV ถึง Visible light, ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้าสารอินทรีย์ หรือโฟโตโวลตาอิกเซลล์
- การบอกถึงชนิดของประจุที่เกิดขึ้นหลังจากที่มีการเจืออะตอมโลหะดีบุกเข้าไปอาจทำการทดลองเพิ่มเติมจากปรากฏการณ์ของ Hall Effect และ Seebeck Effect



บรรณานุกรม

- [1] จิติ หนูแก้ว,ศ.ดร, “นาโนอิเล็กทรอนิกส์:ฟิล์มและเทคโนโลยี” วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2553
- [2] L.I. Maissel, “Handbook of Thin Film Technology”, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970
- [3] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, “Phthalocyanines: Properties and Applications”, VCH, 1993.
- [4] K.M. Kadish, “The Porphyrin Handbook”, Vol.19, Academic Press, San
- [5] S.A. Van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett.69 (1996) pp.2160.
- [6] N.R. Armstrong, D.M. Wang, W. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M.Brumbach, Macromol. Rapid Commun. Vol.30 (2009) pp.717.
- [7] Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, Appl. Phys. Lett.69 (1996)pp.3066.
- [8] M.-M. Ling, Z. Bao, Org. Electron. Vol.7 (2006)pp.568.
- [9] P. Peumans, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett.79 (2001) pp.126.
- [10] B.P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J. Poortmans, Prog. Photovolt. Vol.15(2007) pp.659.
- [11] R.D. Yang, J. Park, C.N. Colesniuc, I.K. Schuller, J.E. Royer, W.C. Trogler, A.C. Kummel, J. Chem. Phys. Vol.130 (2009) pp.164703.
- [12] P.S. Vukusic, J.R. Sambles, Thin Solid Films, Vol.221 (1992) pp. 311
- [13] S. Riad, “Dark and photoelectric conversion properties of p-MgPc/n-si (Organic/Inorganic) heterojunction cells”, Thin Solid Films, Vol.370 (2000) pp. 253-257
- [14] O. Berger, W.J. Fischer, B. Adolphi, and S. Tierbach, “Studies on Phase Transformations of Cu-Phthalocyanine Thin Films”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 11, 2000, pp. 331-346.
- [15] T.V. Basova, E.K. Kol'tsov, and I.K. Igumenov, “Spectral Investigation of Interaction of Copper Phthalocyanine with Nitrogen Dioxide”, Sensors and Actuators B, Vol 105, 2007, pp. 259–265.
- [16] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, J.J.M. Vleggaar, “Electron and hole transport in poly(p-Phenylene vinylene) devices”, Appl. Phys. Lett. Vol.68 (1996)
- [17] M. Pfeiffer. K. Leo. X. Zhou. J.S. Huang. M. Hofmann. A. Wemer. And J. Blochwitz-Nimoth. “Doped organic semiconductor Physics and application in light emitting diodes.” Organic Electronics , 4. 89-103 (2003)
- [18] M.Pfeiffer. A. Beyer. T. Fritz. And K. Leo. “ Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study.” Appl. Phys. Lett. Vo.73. (1998)pp.3202-3204

- [19] J. Blochwitz. T. Fritz. M. Pfeiffer. K. Leo. D.M. Alloway. P.A. Lee. N.R. Armstrong. "Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels." *Organic Electronics*. Vol.2. (2001) pp.97-104
- [20] W. Gao, A. Kahn, "Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study", *Applied Physics Letters*, vol.79 (2001)
- [21] B.Nell Mckeown, "Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function", United Kingdom:Cambridge, 1998.
- [22] H. S. Nalwa *et al.*, "Third-order nonlinear optical properties of polymorphs of oxotitanium phthalocyanine", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97(1993) pp. 10515
- [23] H. S. Nalwa and J. S. Shirk, "Nonlinear optical properties of metallophthalocyanines. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*", vol. 4(1996)
- [24] S.Prahl, "Zn-phthalocyanine", [Online]., Available <http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/Zn-phthalocyanine.html>
- [25] S.Erten and S. Icli, "Bilayer heterojunction solar cell based on naphthalene bisbenzimidazole", *Inorganica Chimica Acta* 361,595-600(2008).
- [26] S. Senthilarasu, Y.B. Hahn, Soo-Hyoung Lee, "Structural analysis of Zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study", *Journal of Applied Physics*, Vol.21, 2007,pp.8979.
- [27] S.M.Bayliss, S. heutz, G. Rumbles, T.S. Jones, "Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.1 (1999) pp.3673
- [28] Yuh-Lang Lee, Yung-Chang Chen, Chien-Hsiang Chang, Yu-Min Yang, and Jer-Ru Maa, "Surface Characterization of the Monolayer and Langmuir-Blodgett Films of tetra-tert-butyl-Copper Phthalocyanine", *Thin Solid Films*, Vol 370, 2000, pp. 278-284.
- [29] Hanming Ding, Manoj Kumar Ram, and Claudio Nicolinic, "Fabrication and Characterization of Composite Langmuir-Schaefer Films of Poly(ortho-anisidine) Conducting Polymer and tri-(2,4-di-t-amylphenoxy)-(8-quinolinolyl) Copper Phthalocyanine", *Synthetic Metals*, Vol 118, 2001, pp. 81-88.
- [30] M. Faraday, *Philosophical Transactions*. vol. 147, 1857, pp. 145.
- [31] R. Nahrwood, *Annals Phys.*, vol. 32, 1887, pp. 467.
- [32] A. Kundt, *Annals Physics*, vol. 34, 1888, pp. 473.
- [33] K. S. Sree Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, UK: Elsevier Ltd., 2006.

- [34] H. Hertz, *Annals Physics*, vol. 17, 1882, pp. 177.
- [35] I. Langmuir, *Phys. Z.*, vol. 14, 1913, pp. 1273.
- [36] M. Knudsen, *The Kinetic Theory of Gases*, London: Methuen and Co. Ltd, 1927.
- [37] M. Knudsen, *Annals Physics*, vol. 17, 1915, pp. 177.
- [38] L. B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials*, Cambridge: Cambridge University Press, 2003
- [39] L.I. Maissel, *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970
- [40] H.A. Ashworth and L.W.Shacklette, *Sci. Instrum.*, 49, 12(1978)
- [41] Crossley MS. Burn PL. Langford SJ. Prashar JK(1995) *J.Chem. Soc Chem Commun* 1921
- [42] J. C. Vickerman, *Surface analysis – the principal techniques*, John Wiley & Sons (1997)
- [43] Wikipedia, “Tin”, [Online], <http://th.wikipedia.org/wiki.html>.
- [44] Nau, “FET”, [Online],<http://www4.nau.edu/microanalysis/microprobe-sem/history.html>
- [45] Scienceinschool, “FET”, [Online],<http://www.scienceinschool.org/print/3380>
- [46] Tedpella, “Cantilever”, [Online],http://www.tedpella.com/probes_html/budgetsensors-1.htm
- [47] Asylumresearch, “AFM”, [Online],<http://www.asylumresearch.com/Applications/PFMAppNote/PFMAppNote.shtml>
- [48] Brukerafmprobes, “AFM”, [Online],<http://blog.brukerafmprobes.com/guide-to-spm-and-afm-modes/spm-operation-2/>
- [49] Univ-lemans, “AFM”, [Online],<http://perso.univ-lemans.fr/~bardeau/IMMM-PEC/afm/afmintroduction.html>
- [50] Blogspot, “XPS”, [Online],<http://subato.blogspot.com/2011/05/material-surface-analysis-with-x-ray.html>
- [51] Ifw-dresden, “XPS”, [Online],<https://www.ifw-dresden.de/id=346>
- [52] Wikipedia, “XPS”, [Online],http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy
- [53] S.M. Sze, “*Physics of semiconductor devices, 2nd edition*”, John Wiley&Sons, Singapore, (1981)
- [54] T.G. Abdel-Malik , R.M. Abdel-Latif, “*Transport properties in oxygen-doped cobalt phthaloyanine thin film devices*”, *Thin Solid Films*, 1996, pp. 277-281.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [55] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz and N.A. El-Ghamaz, "Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/p-Si solar cell", *Solid-State Electronics*. Vol 49, 2005, pp. 1314-1319.
- [56] J. Simon and J.J. Andre, "Molecular Semiconductors", Springer, Verlag, (1985).
- [57] V. Sivaji Reddy, S. Das, S. K. Ray and A. Dhar, "Electrical Characteristics of Pentacene Thin Film Junction", *IEEE Xlore*, 2010.
- [58] Y. S. Lee et al, "Electrical characteristics of pentacene-based Schottky diodes", *Optical Materials*, V.21,P. 433,2002.
- [59] Wan-Xi Chen,Zhu-De Xu and Wen-Zhu Li, "Photoconductivity of C₆₀-doped Phthalocyaninecomposites",*JournalofPhotochemistry and Photobiology*,1995. pp.179-182.
- [60] L.Gaffo, M.R. Cordeiro, A.R. Freitas, W.C. Moreira, E.M. Giroto, V. Zucolotto, "The effects of temperature on the molecular orientation of zinc Phthalocyanine film", *J Mater Sci*, vol.45 (2010) pp.1366-1370
- [61] S. Senthilarasu, R.Sathyamoorthy, S.K.Kulkarni, "Substrate temperature effects on structural orientations and optical properties of ZincPhthalocynine (ZnPc) thin films", *Materials Science and Engineering B*, vol.(2005) pp.100-105
- [62] S. Senthilarasu, S. Velumani, R.Sathyamoorthy, A. Subbarayan, J.A.Ascencio, G.Canizal, P.J. Sebastian, J.A. Chavez, R.Perez, "Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc)for photovoltaic applications",*Appl.Phys.A*, vol.77(2003)pp.383-389
- [63] S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, S. Lalitha, A. Subbarayan, K. Natarajan, "Thermally evaporated ZnPc thin files-band gap dependence on thickness", *Solar Energy Materials& Solar Cells*, Vol.82, 2004,pp.179-186
- [64] Y.Zhou, T.Taima, T.Miyadera, T.Yamanari, M.Kitamura, k. Nakatsu, Y.Yoshida, "Phase separation of co-evaporated ZnPc:C60 blend film for highly efficient organic photovoltaics", *Applied Physics Letters*,vol.100 (2012) pp.2333302
- [65] A.Chowdhury, B. Biswaas, M. Majumder, MK. Sanyal, B. Mallik "Studies on phase transformation and molecular orientation in nanostructured zinc phthalocyanine thin films annealed at different temperatures", *Thin Solid Films*, vol.520 (2012) pp.6695-6704
- [66] M.Szybowicz, W.Bata, K.Fabisiak, K.Paprocki and M.Drozdowski "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" *J Mater Sci*, vol.46 (2011) pp.6589 – 6595

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [67] B.J.Palys, G.J.Puppels, D. van den Ham and D.Feil “Raman spectra of zinc phthalocyanine monolayers adsorbed on glassy carbon and gold electrodes by application of confocal Raman microspectrometer” *J.Electronanal. Chem*, (1992) pp. 105-112.
- [68] S.M.Bayliss, S. heutz, G. Rumbles, T.S. Jones, “Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.1 (1999) pp.3673-3676
- [69] R. Seoudi, G.S.El-Bahy, Z.A. El Sayed, “Ultraviolet and visible spectroscopic studies of phthalocyanine and its complexes thin films”, *Optical Materials*, vol. 29 (2006) pp.304-312
- [70] N.N. Usov, V.A. Benderskii, “Photoeffect in Metal-Free Phthalocyanines Crystals”, *Physica Status Solidi B*, vol. 37, 1970, pp. 535-537.
- [71] M. Wojdyla, B. Derkowska, Z. Lukasiak, W. Bala, “Absorption and photoreflectance spectroscopy of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films grown by thermal evaporation”, *Materials letters*, vol.60 (2006) pp.3441-3446
- [72] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz and N.A. El-Ghamaz, “Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/p-Si solar cell”, *Solid-State Electronics*. Vol 49, 2005, pp. 1314-1319.
- [73] สุนิตย์ โรจนสุวรรณ, “การปลูกและวิเคราะห์สมบัติของวัสดุนาโนใหม่ซึ่งคัพพาโลไซยาไนน์ที่เจือด้วยโลหะอินเดียมปลูกโดยการระเหยสารด้วยความร้อนแบบคู่ระเหยในระบบสุญญากาศสูง” วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2556
- [74] S. Senthilarasu, R.Sathyamoorthy, S. Lalitha, A. Subbarayan, “Spec charge limited current conduction in ZincPhthalocynine (ZnPc) thin films”, *Solid-State Electronics*, vol.49 (2005) pp.813-817
- [75] G.D. Sharma, D. Saxena, “Characterization of ITO/ZnPc/CHR/In p-n junction photovoltaic device using J-V,C-V and photoaction measurement”, *Journal of Materials Science*, vol.10 (1999) pp.539-544
- [76] Debdutta Ray, Mauro Furno, Ellen Siebert-Henze, Karl Leo, and Moritz Riede, “Quantitative estimation of electronic quality of zinc phthalocyanine thin films”, *Phys. Rev. B*, vol.84, (2011) 075214
- [77] S. Senthilarasu, R.Sathyamoorthy, Soo-Hyoung Lee S. Velumani, “Characterization of Zinc-phthalocyanine-CdS composite thin films for photovoltaic applications”, *Vacuum*, vol.84 (2010) pp.1212-1215
- [78] Yung-Chin Her and Jer-Yau Wu, Yan-Ru Lin and Song-Yeu Tsai “Low-Temperature growth and blue luminescence of SnO₂ nanoblades” *Applied Physics Letters*, vol.89(2006) pp.0431151-0431153

- [79] Y.Gu Kang, H.Gyu Park, H.Jun Kim, “Superior optical properties of homogeneous liquid crystal alignment on a tin (IV) oxide surface sequentially modulated via ion beam irradiation”, *Optics Express*, 18,2010, pp.21594-21602
- [80] Dhrubojyoti Roy, Nayan Mani Das, Nanda Shakti and P. S. Gupta, “Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin film on annealing”, *RSC Adv.*, 2014,4, pp.42514-42522
- [81] V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, and M. Knupfer, “Chemistry and electronic properties of a metal-organic semiconductor interface: In on CuPc”, *Phys. Rev. B* 72, 2005, pp.165318



ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

งานวิจัยที่ได้ดำเนินงานตามวิทยานิพนธ์นี้ ได้มีการเผยแพร่ในระดับวารสารและที่ประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ และยื่นจดสิทธิบัตร ดังต่อไปนี้

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

1. 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.
2. Sunit Rojanasuwan , Pakorn Prajuabwan , Annop Chanhom , Anuchit Jaruvanawat , Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw, “**Evidence of Phase Transition of Indium doped Zinc Phthalocyanine** ”, Applied Mechanics and Materials. 313-314 , 2013, pp.121-125.
3. Annop Chanhom, Pakorn Prajuabwan, Sunit Rojanasuwan, Anuchit Jaruvanawat, Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw “**XPS Investigation of An Increasing C-H Vibration of Pentacene Doped with Indium**”, Applied Mechanics and Materials, Vol. 802, pp 279-283 (2013)
4. Pakorn Prajuabwan, Sunit Rojanasuwan, Annop Chanhom, Anuchit Jaruvanawat , Adirek Rangkasikorn and Jiti Nukeaw “**Hole Doping Through Indium Intercalation Into Nickel Phthalocyanine**”, Applied Mechanics and Materials, Vols. 313-314 , pp 148-156 (2013)

สิทธิบัตร

- จิติ หนูแก้ว , ศุภนิจ พรธีระภัทร , อนุชิต จารุวนาวัดน์ , สุนิตย์ โรจนสุวรรณ , ปกรณ์ ประจวบวัน , อดิเรก แรังกสิกรณ์ และ อรรณพ จันทร์หอม , “ อุปกรณ์ตรวจจับแสงจากโครงสร้างฟิล์มบางนาโนเพนทาซีนที่เจือด้วยโลหะอินเดียมและวิธีการสร้างอุปกรณ์ดังกล่าว (Indium-doped Metal-Pentacene NanoStructure Thin Film Photodetector) และวิธีในการผลิตอุปกรณ์ดังกล่าว ” , เลขที่ยื่นจด 1301000383, 24 ม.ค. 56.

ประวัติผู้เขียน

ข้าพเจ้านาย อติเรก แรงกลสิกรณ์ เกิดวันที่ 17 เมษายน พ.ศ. 2520 ที่จังหวัดอุทัยธานี แต่ได้ย้ายมาอยู่ที่จังหวัดกาญจนบุรีตั้งแต่เด็ก ได้ศึกษาตามหลักสูตรเกณฑ์การศึกษาสายสามัญ จนจบมัธยมศึกษาตอนต้น จากนั้นมาศึกษาสายวิชาชีพและสำเร็จการศึกษาในระดับประกาศนียบัตรวิชาชีพ ต่อมาได้มาศึกษาต่อที่กรุงเทพมหานคร จนสำเร็จการศึกษาในระดับประกาศนียบัตรวิชาชีพชั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2542 หลังจากนั้นมาศึกษาต่อจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาสื่อสารโทรคมนาคม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2545 และเรียนต่อในระดับปริญญาโทวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์จากคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2550 หลังจากนั้นได้มีโอกาสเข้าศึกษาระดับปริญญาเอกหลักสูตร ปรัชญาดุสิตบัณฑิต สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี ณ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ตั้งแต่ปีพ.ศ. 2553 จนกระทั่งจบการศึกษาในระดับปรัชญาดุสิตบัณฑิต ซึ่งเป็นที่สุดของความภูมิใจของตัวเอง และบุคคลสำคัญหลายๆ ท่านที่มีส่วนในความสำเร็จนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้