

การปรับปรุงสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วย
ทองแดงสำหรับประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สชนิดโปร่งแสง

IMPROVEMENT OF OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF
Cu-DOPED SnO₂ THIN FILMS FOR TRANSPARENT GAS SENSOR
APPLICATION

ณัฐวิโรจน์ สมใจเจริญ

NATTHAWIROT SOMJAIJAROEN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-030-044

การปรับปรุงสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วย
ทองแดงสำหรับประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สชนิดโปร่งแสง

IMPROVEMENT OF OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF
Cu-DOPED SnO₂ THIN FILMS FOR TRANSPARENT GAS SENSOR
APPLICATION

ณัฐวิโรจน์ สมใจเจริญ

NATTHAWIROT SOMJAIJAROEN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-030-044

IMPROVEMENT OF OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF
Cu-DOPED SnO₂ THIN FILMS FOR TRANSPARENT GAS SENSOR
APPLICATION

NATTHAWIROT SOMJAIJAROEN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL-2019-SC-M-030-044

COPYRIGHT 2019

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปรับปรุงสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงสำหรับประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สชนิดโปร่งแสง
ชื่อนักศึกษา	ณัฐวิโรจน์ สมใจเจริญ
รหัสประจำตัว	60605067
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2562
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการปลูกฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงโดยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงในแต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % และทำการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางด้วยการทำออกซิเจนพลาสมาที่ 420 องศาเซลเซียส ตรวจสอบสถานะทางเคมีบริเวณภายในโครงสร้างและพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์และเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน ตามลำดับ ฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา พบว่าการขาดออกซิเจนและการมี Cu^+ หรือ Cu^{2+} ขึ้นอยู่กับความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนในการปลูกฟิล์ม หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาโครงสร้างผลึกเปลี่ยนจากออสทอนเป็นมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่าบางตำแหน่งของ Sn^{4+} ในโครงสร้าง SnO_2 ถูกแทนที่ด้วยอะตอมทองแดง (Cu^+ หรือ Cu^{2+}) และการทำออกซิเจนพลาสมาสามารถกำจัด Cu^{2+} และ O^{2-} ออกจากพื้นผิวของฟิล์ม โดยที่ข้อบกพร่องในการขาดออกซิเจน และ Cu^+ หรือ Cu^{2+} ไอออน ที่ปรากฏบนพื้นผิวเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมความต้านทานที่ผิวของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง สมบัติทางแสงดีขึ้นเห็นได้จากค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงเพิ่มขึ้นตามความดันย่อยของออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นและเพิ่มค่าช่องว่างแถบพลังงานจาก 3.08 ถึง 3.78 eV และหลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงเพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามสำหรับฟิล์มที่ถูกปลูกด้วยความดันย่อยของออกซิเจนที่ 10 เปอร์เซ็นต์ มีค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงที่ลดลงเล็กน้อยเนื่องจากมีค่าความขรุขระที่ผิวเพิ่มขึ้น ขนาดของผลึกที่เล็กระดับนาโน และมีการขาดออกซิเจนในโครงสร้างเตตระกอนอล ด้วยเหตุผลเหล่านี้ส่งผลให้มีค่าการตอบสนองแก๊สที่สูง ณ อุณหภูมิห้อง

คำสำคัญ : ออกซิเจนพลาสมา การขาดออกซิเจน สปัตเตอริง บางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

Thesis Title	Improvement of Optical and Electrical Properties of Cu-Doped SnO ₂ Thin Films for Transparent Gas Sensor Application
Student Name	Natthawirod Somjaijaroen
Student ID	60605067
Degree	Master of Science (Applied physics)
Department	Physics
Year	2019
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr. Aparporn Sakulkalavek

Abstract

This work, Cu-doped SnO₂ thin films were deposited on a glass substrate using radio frequency magnetron sputtering. The effects of varying the O₂ partial pressure during the deposition process and post-O₂ plasma treatment at 420 °C were investigated. Bulk and surface oxidation states were measured by, respectively, X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The as-deposited films exhibited oxygen deficient compositions and Cu⁺ or Cu²⁺ ions, which depend on the deposited O₂ partial pressure. After the post-plasma treatment, the films changed from an amorphous structure into a low crystalline film. X-ray diffraction results indicated substitutional doping wherein some Sn⁴⁺ ions were replaced with Cu⁺ or Cu²⁺ ions. The O₂ plasma treatment can remove Cu²⁺ and O²⁻ from the film surface. The oxygen deficiency defects and Cu⁺ or Cu²⁺ ions present at the surface are the key factors in controlling the sheet resistance of the Cu-doped SnO₂ film. Optical transmission spectra showed that the films deposited at higher O₂ partial pressures had higher transparency and increased band gaps from 3.08 to 3.78 eV. After O₂ plasma treatment, the films showed better than optical transmission. However, when the O₂ partial pressure increased to 10%, the optical transmission declined slightly because the film had higher surface roughness, smaller crystals and fewer oxygens in the parent rutile tetragonal cells, enhanced the sensor response at room temperature.

Keywords : Oxygen plasma treatment, Oxygen deficiency, Sputtering, Copper-doped tin dioxide

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีได้ด้วยความอนุเคราะห์และการช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ซึ่งไม่อาจจะนำมากล่าวได้ทั้งหมด ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้ ท่านแรก คือ ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก ภาควิชาฟิสิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการทำวิทยานิพนธ์ ถ่ายทอดวิชาความรู้ในด้านต่าง ๆ รวมถึงการดูแลเรื่องค่าใช้จ่ายในการทำงานวิจัย ท่านที่สอง คือ ผศ. ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ ภาควิชาเทคโนโลยีระบบการผลิต วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์เรื่องการใช้เครื่องมือในการทำวิจัย ให้คำปรึกษาและแนวทางในการแก้ไขปัญหา รวมทั้งความให้ความรู้ในด้านการทำงาน ข้าพเจ้าใคร่ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

นอกจากนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา ภาควิชาฟิสิกส์ และ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย รวมทั้งให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างเต็มที่มาโดยตลอด

สุดท้ายนี้สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดา อาจารย์ที่เคารพ และพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขออภัยมา ณ ที่นี้

ณัฐวิโรจน์ สมใจเจริญ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ (SnO ₂).....	4
2.2 ความหมายและสมบัติของวัสดุสารกึ่งตัวนำ.....	5
2.2.1 ความหมายของสารกึ่งตัวนำ.....	5
2.2.2 อนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำ.....	7
2.2.3 ข้อบกพร่องผลึก.....	8
2.2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง.....	10
2.2.5 สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ.....	12
2.3 คุณสมบัติของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดโลหะออกไซด์.....	15
2.3.1 กลไกการตรวจวัดแก๊ส.....	16
2.3.2 สภาพนำไฟฟ้าแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดโลหะออกไซด์.....	19
2.4 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการสปัตเตอริง	20
2.4.1 หลักการสปัตเตอริง.....	20
2.4.2 ยีลด์การสปัตเตอริง (Sputtering Yields).....	20
2.4.3 โกล์วดิสซาร์จ.....	22
2.4.4 ระบบดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering).....	24
2.4.5 ระบบอาร์เอฟสปัตเตอริง (RF Sputtering).....	24
2.4.6 แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Magnetron Sputtering).....	25

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 เครื่องมือและหลักการตรวจวัดสมบัติของวัสดุ.....	26
2.5.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)..	26
2.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	29
2.5.3 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy, AFM).....	33
2.5.4 การวิเคราะห์ด้วยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	35
2.5.5 การวิเคราะห์ด้วยสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS).....	39
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	44
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	49
3.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง.....	50
3.1.1 เตรียมวัสดุรองรับที่ใช้ในงานวิจัย.....	50
3.1.2 การปลูกฟิล์มบางด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริง.....	50
3.2 ขั้นตอนการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง.....	52
3.3 ขั้นตอนการตรวจวัดฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงด้วยเทคนิคต่าง ๆ.....	54
3.3.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้าง.....	54
3.3.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างในระดับพื้นผิว.....	56
3.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า.....	58
3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางแสง.....	58
3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติแก๊สเซ็นเซอร์.....	59
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	61
4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วย ทองแดง.....	61
4.1.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	61
4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วย ทองแดง.....	66
4.2.1 ผลการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	66
4.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติทางแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วย ทองแดง.....	67

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.1 ผลการวัดค่าการส่งผ่านแสง.....	67
4.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างในระดับพื้นผิวและเชิงปริมาตรของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง.....	74
4.4.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานและความหนาของฟิล์ม.....	74
4.4.2 การวิเคราะห์วัสดุเชิงปริมาตรด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	77
4.4.3 ผลการวิเคราะห์วัสดุเชิงพื้นผิวด้วยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี.....	79
4.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	86
4.5 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติการตรวจวัดแก๊สของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง.....	88
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	91
เอกสารอ้างอิง.....	93
ภาคผนวก.....	101
ภาคผนวก ก.....	102
ประวัติผู้เขียน.....	109

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติของสารประกอบ SnO ₂	5
2.2 ค่าพลังงานขีดเริ่มและค่าyieldของธาตุชนิดต่าง ๆ.....	21
3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม.....	51
3.2 เงื่อนไขสำหรับการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบาง.....	53
4.1 แสดงขนาดของผลึกของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อย ของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 และ 450 °C.....	65
4.2 แสดงค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำออกซิเจน พลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C.....	66
4.3 แสดงค่าความต้านทานเชิงแผ่นและค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วย ทองแดงของแต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำ ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C.....	73
4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงของแต่ละความดัน ย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	75
4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์ของ O _C , O _L , O _V , อัตราส่วนของ [O _V]/[O _L] และความต้านทานเชิงแผ่น (Sheet resistance) ของฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของ ก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	84

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์	4
2.2 แสดงการคงอยู่ของพาหะอิสระในแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ.....	6
2.3 แสดงลักษณะของขาดอนุภาคและแถบพลังงาน.....	7
2.4 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่าง ๆ.....	9
2.5 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู.....	9
2.6 แสดงเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน.....	10
2.7 แสดงแผนภาพเมื่อแสงตกกระทบลงบนแผ่นฟิล์มบาง.....	12
2.8 แสดงส่วนหางของแถบพลังงานซึ่งมีทั้งส่วนหางของแถบวาเลนซ์และส่วนหางของแถบนำ....	15
2.9 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ.....	18
2.10 การเกิดสปีดเตอร์ริงที่ผิวเข้า.....	20
2.11 โครงสร้างของการโกล์วดีสซาร์จ.....	23
2.12 ระบบดีซีสปีดเตอร์ริง.....	24
2.13 ระบบอาร์เอฟสปีดเตอร์ริง.....	25
2.14 ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง.....	26
2.15 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และหลักการการทำงานของเครื่อง.....	27
2.16 แสดงการตกกระทบและสะท้อนของคลื่นรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์.....	27
2.17 แสดงตัวอย่างผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	28
2.18 แสดงส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	30
2.19 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด Secondary Electron Image (SEI).....	31
2.20 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด Backscattered Electron Image (BEI).....	32
2.21 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด Transmission Electron Image (TEI).....	32
2.22 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด Energy Dispersive X-Ray Spectrometer.....	33
2.23 ส่วนประกอบของเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM).....	34
2.24 ลักษณะของการเกิดโฟโตอิเล็กตรอน.....	35
2.25 แสดงช่วงกว้างของสเปกตรัม (Wide spectrum) ของ SnO ₂	36
2.26 ตัวอย่างของพีคที่เกิดจาก X-ray Satellites จากซั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม.....	37

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.27 แสดงลักษณะ Shake-Up Lines ของ CuO และ Cu(OH) ₂	38
2.28 Spin-orbit splitting ที่พีค 3d ในสเปกตรัม XPS ของ Sn.....	39
2.29 กลไกของกระบวนการดูดกลืนรังสีเอกซ์.....	40
2.30 การวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบทะลุผ่าน.....	40
2.31 แผนภาพสเปกตรัมของ XAS ประกอบด้วย XANES และ EXAFS.....	41
2.32 แสดงการวิเคราะห์ XPS ของวิธีการ hydrogenation ที่ 0, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง.....	45
2.33 แสดง IR spectra ของการ hydrogenation ที่ 0,5,10 และ 15 ชั่วโมง.....	45
2.34 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกับค่าความไวในการตอบสนอง...	46
2.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้า(resistivity)กับอุณหภูมิในการอบ (Annealing temperature).....	47
2.36 แสดงค่าสภาพความต้านทานกับอุณหภูมิในแต่ละชนิดของการอบ.....	48
2.37 แสดงความสัมพันธ์ของการตอบสนองแก๊สเมื่อปริมาณของแก๊สเพิ่มขึ้นของฟิล์มแต่ละชนิด ของการอบ.....	48
3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย.....	49
3.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดวัสดุรองรับ.....	50
3.3 เครื่องเคลือบฟิล์มบางอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง.....	52
3.4 เครื่อง PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).....	53
3.5 เครื่องมือการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD).....	54
3.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมทองแดง (Cu metal).....	55
3.7 เครื่อง Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS).....	55
3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....	56
3.9 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขนาดนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโพโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์.....	57
3.10 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy : AFM).....	57
3.11 เครื่องมือวัดโพรบวัดสี่ขั้ว (Four point probe measurement).....	58
3.12 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer.....	59
3.13 ระบบวัดสมบัติแก๊สเซ็นเซอร์.....	60
4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางตีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนการทำออกซิเจน พลาสมา แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 %.....	62

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350 °C.....	62
4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	63
4.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 450 °C.....	64
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา.....	67
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C.....	69
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงกับ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน ในการปลูกฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	71
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานของเออร์บีคกับ ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในการปลูกฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	72
4.9 แสดงพื้นผิว SEM และสเปกตรัม EDS ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง.....	74
4.10 ภาพตัดขวางของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง : (a) ฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	76
4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น L ₃ -edge ของอะตอม Sn.....	78
4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K-edge ของอะตอม Cu เทียบกับสารมาตรฐานของ CuO กับ Cu ₂ O	78
4.13 สเปกตรัม XPS ของอะตอม Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน 3d : (a) ฟิล์มก่อนการออกซิเจนพลาสมา และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	80
4.14 สเปกตรัม XPS ของอะตอม Cu ที่ระดับชั้นพลังงาน 2p : (a) ฟิล์มก่อนการออกซิเจนพลาสมา และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	82
4.15 สเปกตรัม XPS ของอะตอม O ที่ระดับชั้นพลังงาน 1s : (a) ฟิล์มก่อนการออกซิเจนพลาสมา และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C.....	83

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 แผนผังแสดงกลไกสำหรับการกำจัดทั้ง Cu^{2+} และ O^{2-} ออกจากพื้นผิวฟิล์มในพลาสติก ออกซิเจนที่อุณหภูมิ 420 °C	85
4.17 ภาพพื้นผิว (AFM image) ใน 2 มิติ และ 3 มิติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง : (a) ฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสติก และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสติก.....	87
4.18 ค่าการตอบสนองของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง : (a) ฟิล์มก่อนการทำ ออกซิเจนพลาสติก และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสติก.....	90

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ดีบุกออกไซด์ (Tin Oxide:SnO₂) จัดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) มีช่องว่างแถบพลังงาน 3.6-4.0 eV สามารถยอมให้แสงในย่านตามองเห็น (Visible light) ผ่านได้สูงมากกว่า 70% มีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ ($\sim 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$) [1,2] สมบัติทางไฟฟ้าจะถูกควบคุมด้วยข้อบกพร่องของผลึก เช่น สัดส่วนทางเคมีของออกซิเจน สารเจือที่จะปรากฏในดีบุกออกไซด์ (SnO₂) และขนาดของอนุภาค [3,4] SnO₂ ถูกจัดเป็นวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent Conducting Oxides, TCOs) ที่มีศักยภาพสามารถนำมาประยุกต์ในหลายด้าน เช่น สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronic Devices) เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) อุปกรณ์แสดงผลหน้าจอ (Display devices) และเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊ส (Gas sensors) เป็นต้น [5-8]

ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง (Cu-doped SnO₂ thin film) เป็นวัสดุหนึ่งตัวที่มีความโดดเด่นในเรื่องของการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส ซึ่งสามารถตอบสนองต่อแก๊สรีดักชัน (Reduction gas) หรือ แก๊สออกซิเดชัน (Oxidation gas) ตัวอย่างเช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, CO) ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen Sulfide, H₂S) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide, NO₂) เอทานอล (Ethanol, C₂H₅OH) และแอมโมเนีย (Ammonia, NH₃) โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้า [9-12] ซึ่งสิ่งสำคัญสำหรับการตอบสนองของแก๊สไม่ใช่ปริมาณออกซิเจนในโครงผลึกแต่เป็นการดูดซับออกซิเจนและโมเลกุลอื่น ๆ ที่มีประจุไฟฟ้า โดยโมเลกุลเหล่านี้ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของสภาพการนำไฟฟ้าที่ผิวของวัสดุ [13] อย่างไรก็ตาม การเจือทองแดงจะทำให้ขนาดของเกรนลดลง [14,15] ซึ่งส่งผลทำให้การนำไฟฟ้าลดลง จึงต้องมีการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง จากหลายงานวิจัยมีวิธีการปรับปรุง เช่น การอบ (Annealing) และการพลาสมา (Plasma treatment) [16-19] ในงานวิจัยของเราสนใจวิธีการทำพลาสมาในบรรยากาศของออกซิเจน (Oxygen plasma treatment) เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าที่จำเป็นต่อตัวตรวจจับแก๊สและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงไปพร้อมกัน

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้ทำการปรับปรุงวัสดุฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง (Cu-doped SnO₂ thin film) เพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สแบบโปร่งแสง เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนแผ่นฐานรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนและการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิต่าง ๆ หลังจากการเตรียมฟิล์ม นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ที่สำคัญ ได้แก่ การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคและเชิงมหภาค

การศึกษาสมบัติทางแสง การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และการศึกษาอิทธิพลขององค์ประกอบทางเคมีที่ผิว

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ปรับปรุงสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง (Cu-doped SnO₂ thin film) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สแบบโปร่งแสง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงเตรียมโดยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงในแต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์ และการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางด้วยการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 องศาเซลเซียส
- 2) วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)
- 3) วิเคราะห์โครงสร้างและสถานะออกซิเดชันด้วยเทคนิค (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)
- 4) วิเคราะห์ขนาดของเกรนและความหนาของสารตัวอย่างด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)
- 5) วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ Energy Dispersive Spectrometry (EDS)
- 6) วิเคราะห์ทางเคมีที่ระดับผิวของด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- 7) วิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectrophotometer (PerkinElmer, LAMBDA 365)
- 8) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางด้วย กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy, Park System XE-100)
- 9) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค Four point probe measurement (JANDEL, Model RM3)
- 10) วิเคราะห์สมบัติแก๊สเซ็นเซอร์ด้วยระบบวัดสมบัติแก๊สเซ็นเซอร์ในบรรยากาศไอของอะซิโตน

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

- 1) ศึกษาทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงและการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

- 2) ใช้เครื่องอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงเพื่อหาเงื่อนไขของงานวิจัย
- 3) การเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงตามเงื่อนไข โดยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง คือ การเปลี่ยนความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์
- 4) นำฟิล์มที่เตรียมไปปรับปรุงสมบัติด้วยการทำพลาสมาในบรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 องศาเซลเซียส
- 5) นำฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง ไปตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคต่าง ๆ
- 6) นำฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงไปทดสอบสมบัติการตรวจจับแก๊สจากไอของอะซิโตน
- 7) อภิปรายและสรุปผลการวิจัย
- 8) เขียนรูปเล่มวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้เราทราบถึงหลักการและวิธีการเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงและเทคนิคการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบาง
- 2) ทำให้สามารถนำทฤษฎีทางฟิสิกส์มาใช้อธิบาย สมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง เช่น สมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้า รวมถึงการนำทฤษฎีในทางฟิสิกส์มาวิเคราะห์และอธิบายสิ่งที่เกิดขึ้น
- 3) ทำให้ได้ความรู้เพิ่มเติมในทางทฤษฎีและเทคนิคการเตรียมฟิล์มให้มีประสิทธิภาพสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการทำวิจัยในอนาคตต่อไป

บทที่ 2

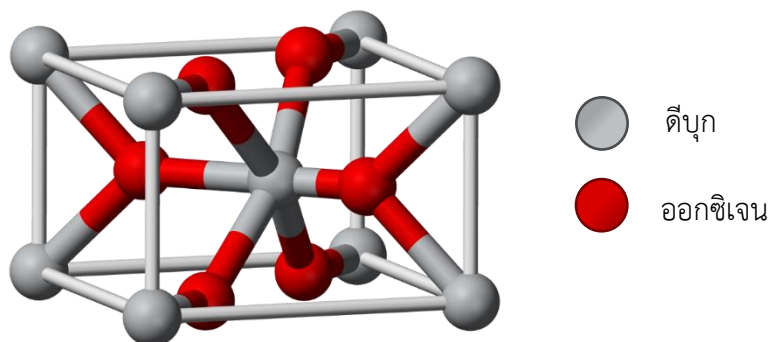
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ผู้วิจัยกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปลูกฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ที่เจือทองแดงสำหรับประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สชนิดโปร่งแสง รวมทั้งสมบัติของสารกึ่งตัวนำ และปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นกับวัสดุที่มีความสำคัญต่อการวิเคราะห์ผลจากการปลูกฟิล์ม ทั้งนี้ผู้วิจัยได้แบ่งหัวข้อเพื่อเรียบเรียงให้เกิดความเข้าใจดังหัวข้อต่อไปนี้

- 2.1 สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ (SnO_2)
- 2.2 ความหมายและสมบัติของวัสดุสารกึ่งตัวนำ
- 2.3 คุณสมบัติของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดโลหะออกไซด์
- 2.4 การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการสเปตเตอร์
- 2.5 เครื่องมือและหลักการตรวจวัดสมบัติของวัสดุ
- 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สมบัติพื้นฐานของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ (SnO_2)

ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงานตรงอยู่ในช่วง 3.6-4.0 eV มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบเตตระกอนอล โดยในหนึ่งยูนิตเซลล์ประกอบด้วยดีบุก 2 อะตอม และออกซิเจน 4 อะตอม ซึ่งดีบุกแต่ละอะตอมจะอยู่ตรงกลางของออกซิเจน 6 อะตอม ในลักษณะ ออกตะฮีดรอน (Octahedron) ขณะที่ออกซิเจนแต่ละอะตอมถูกล้อมรอบด้วยดีบุก 3 อะตอม มีลักษณะเป็นสามเหลี่ยมด้านเท่า (Equilateral triangle) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์ [14]

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของสารประกอบ SnO₂ [14]

สมบัติของสาร	SnO ₂
มวลโมเลกุล (g/mol)	150.71
โครงสร้าง	เตตระกอนอล
ความหนาแน่น ($\times 10^3$ kg/cm ³)	6.85
จุดหลอมเหลว (°C)	1,630
จุดเดือด (°C)	2,000
ค่าคงที่โครงสร้างผลึก	a = 4.737 อังสตรอม, c = 3.185 อังสตรอม $\alpha, \beta, \gamma = 90$ องศา
สภาพนำไฟฟ้า ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	$< 10^3$

2.2 ความหมายและสมบัติของวัสดุสารกึ่งตัวนำ

2.2.1 ความหมายของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) คือ วัสดุที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำไฟฟ้าและฉนวนไฟฟ้าทั้งนี้สมบัติดังกล่าวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วงระหว่าง 10^{-5} - 10^8 $\Omega \cdot \text{cm}$ ซึ่งโครงสร้างอะตอมยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำนั้นขึ้นอยู่กับ การสั่นของโครงผลึก (Lattice vibration) และพาหะ (Carrier) ภายในสารกึ่งตัวนำเอง

การสั่นของโครงผลึกของของแข็งเกิดจากการที่ของแข็งได้รับพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ ที่มีค่ามากพอจนเป็นเหตุให้อะตอมภายในของแข็งเกิดการสั่นและส่งผ่านการสั่นไปตามของแข็งในรูปแบบของคลื่น การสั่นนี้มีความซับซ้อนในการพิจารณาเนื่องจากขณะที่อะตอมตัวหนึ่งสั่นอยู่จะได้รับอิทธิพลการสั่นจากอะตอมตัวอื่น ๆ มากกระทำด้วย จึงทำให้อะตอมแต่ละตัวภายในโครงผลึกอาจสั่นด้วยความถี่ที่เท่ากันหรือแตกต่างกันก็ได้

ในส่วนของพาหะภายในสารกึ่งตัวนำมี 2 ชนิด ได้แก่ อิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) และโฮล (Hole) ทั้งนี้ ถ้าเริ่มต้นสารกึ่งตัวนำอยู่ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (Zero absolute temperature) จะมีพฤติกรรมเป็นฉนวนไฟฟ้าหรือไม่ก็มีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากแถบชั้นพลังงานวงนอกสุดของอะตอมหรือเรียกว่า แถบวาเลนซ์ (Valance band) ที่ยึดเหนี่ยวกันแบบพันธะโควาเลนต์มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอะตอมจะได้รับพลังงานเนื่องจากความร้อนเป็นเหตุให้อิเล็กตรอนบางตัวที่อยู่ในแถบวาเลนซ์หลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระในชั้นพลังงานแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) เคลื่อนที่ไปทั่วผลึก ในขณะที่

อิเล็กตรอนอิสระหลุดออกจากพันธะโควาเลนต์ จะทำให้เกิดช่องว่างในแถบวาเลนซ์เรียกว่า โฮล โดยโฮลจะแสดงอำนาจทางไฟฟ้าเป็นบวกและคอยดึงอิเล็กตรอนจากพันธะใกล้เคียงมาเติมเต็มช่องว่างนี้ จึงทำให้เกิดการเคลื่อนตัวของช่องว่างในพันธะใกล้เคียงต่อไปเรื่อย ๆ ดังนั้น โฮลจึงเป็นช่องว่างที่เปรียบเสมือนประจุบวกที่ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสารกึ่งตัวนำสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด

2.2.1.1 สารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor)

เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระเท่ากับจำนวนของโฮล

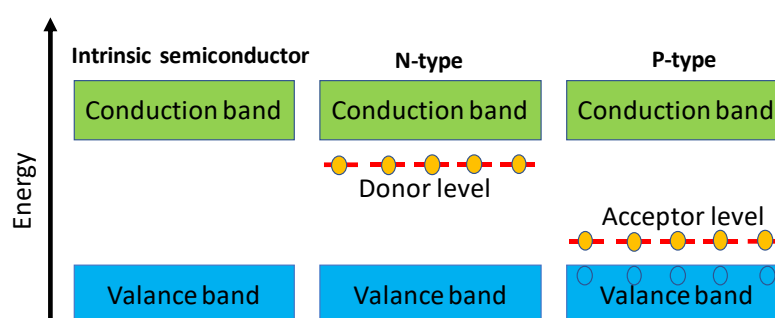
2.2.1.2 สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic semiconductor)

1. สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor)

เมื่อเราเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่มีจำนวนมากกว่าอะตอมของธาตุหลักในโครงสร้างเข้าไปแทนที่จะทำให้มีอิเล็กตรอนเกินในระบบและอิเล็กตรอนนั้นจะมีผลต่อการนำไฟฟ้า เราเรียกสารเจือชนิดนี้ว่า ผู้ให้ (Donor) ซึ่งจะเกิดกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นซึ่งมีพาหะอิสระส่วนใหญ่คืออิเล็กตรอน และเกิดระดับพลังงานขึ้นมาที่ต่ำกว่าแถบการนำกระแสไฟฟ้าเรียกว่า แถบพลังงานผู้ให้ (Donor level)

2. สารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor)

เมื่อเราเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่มีจำนวนน้อยกว่าอะตอมของธาตุหลักในโครงสร้างเข้าไปแทนที่จะทำให้มีโฮลเกิดขึ้นในระบบสามารถรับอิเล็กตรอนจากอะตอมข้างเคียงต่อเนื่องกันไปเสมือนว่าหลุมเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ เราเรียกสารเจือชนิดนี้ว่า ผู้รับ (Acceptor) ซึ่งจะเกิดกับสารกึ่งตัวนำชนิดพีซึ่งมีพาหะอิสระส่วนใหญ่คือโฮล และเกิดระดับพลังงานขึ้นมาที่สูงกว่าแถบวาเลนซ์เรียกว่า แถบพลังงานผู้รับ (Acceptor level)

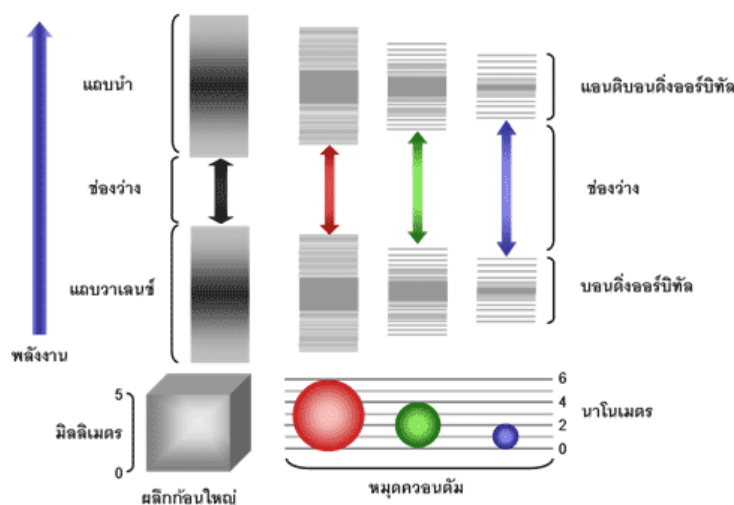


รูปที่ 2.2 แสดงการคงอยู่ของพาหะอิสระในแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ

2.2.2 อนุภาคนาโนของสารกึ่งตัวนำ

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารต่าง ๆ จะส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางแสง ของสารเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เช่น ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ของสารกึ่งตัวนำจะแตกต่างกันไปตามขนาดของอนุภาคในระดับนาโน นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ยังมีผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าของโลหะ โดยที่โลหะแบบก้อนใหญ่ (Bulk metal) จะมีแถบการนำ (Conduction band) ที่เกิดจากการจัดเรียงชั้นพลังงานของอะตอมอิสระที่มาประกอบกันต่อเนื่องกันไป แต่เมื่อโลหะมีขนาดอนุภาคเล็กลงไปจะทำให้ฟังก์ชันคลื่นของวาเลนซ์อิเล็กตรอนเริ่มถูกกักขังอยู่ในบริเวณที่จำกัด ซึ่งจะส่งผลให้ระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ ถูกแยกออกเป็นชั้นเดี่ยว ๆ อย่างชัดเจน คล้ายกับระดับชั้นพลังงานของอะตอมเดี่ยว จึงทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของโลหะมีการเปลี่ยนแปลง ระหว่างการเป็นโลหะกับฉนวน (Metal-insulator transition) ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค เช่น กลุ่มก้อนอะตอมโลหะที่ประกอบขึ้นโลหะ 13 อะตอม จะไม่มีสมบัติในการเป็นโลหะแต่ประการใด แต่เมื่อกลุ่มก้อนอะตอมมีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น มีอะตอมมากกว่า 309 อะตอมขึ้นไป จะมีสมบัติเหมือนกับโลหะแบบก้อนใหญ่ปกติ

โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structures) เป็นตัวกำหนดพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในวัสดุเมื่อวัสดุนั้นอยู่ในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก เช่น สมบัติในการเป็นตัวนำ เป็นสารกึ่งตัวนำ หรือเป็นฉนวน โดยที่โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุก็ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของอะตอมที่อยู่ภายในวัสดุ และลักษณะการจัดเรียงตัว โดยที่วัสดุนาโนทุกประเภทจะมีมิติทางกายภาพอย่างน้อยหนึ่งมิติที่ถูกจำกัดขนาดเอาไว้ภายในระดับนาโน จึงเป็นการบีบบังคับให้อิเล็กตรอนในวัสดุนาโนสามารถเคลื่อนที่ได้ในปริมาตรที่จำกัดเท่านั้น จึงทำให้ปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (Quantum confinement) ปรากฏออกให้เห็นอย่างชัดเจน โดยที่ปรากฏการณ์ดังกล่าวไม่เคยเกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นน้อยมากในวัสดุปกติ



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะของขนาดอนุภาคและแถบพลังงาน [15]

สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของวัสดุจะเปลี่ยนแปลงได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างเมื่อเกรนมีขนาดเล็กลง จะส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นของรอยต่อระหว่างเกรนหรือพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุโดยเฉพาะวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์หัววัดแก๊สพื้นที่ผิวจำเพาะจะมีความสำคัญมาก เนื่องจากเมื่อวัสดุมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจะทำให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการตรวจวัดแก๊สมีค่ามาก ซึ่งจะส่งผลให้หัววัดแก๊สมีความไวในการตอบสนองต่อแก๊สสูง ดังนั้นการสังเคราะห์วัสดุให้มีขนาดเกรนอยู่ในระดับนาโนเมตรจึงมีความสำคัญสำหรับการประดิษฐ์หัววัดแก๊ส เนื่องจากเกรนจะมีขนาดเทียบเท่าแลตทิซของผลึก[15]

2.2.3 ข้อบกพร่องผลึก

ความเป็นจริงในโครงสร้างไม่มีผลึกใดที่มีความสมบูรณ์แบบตามโครงสร้างผลึกในอุดมคติทั้งหมดโดยเฉพาะโครงสร้างผลึกในฟิล์มบาง นอกจากจะทำให้ผลึกขาดความสม่ำเสมอแล้ว ความไม่สมบูรณ์ของผลึกยังมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง ได้แก่ สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติในการทำปฏิกิริยาเคมี และพฤติกรรมในการเกิดกระบวนการต่าง ๆ ซึ่งตัวอย่างของข้อบกพร่องผลึกเหล่านี้คือ ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (Vacancy defect) ข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชัน (Dislocation) ตลอดจนเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน (Grain and Grain boundaries)

2.2.3.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (Point defect)

ข้อบกพร่องของผลึกแบบจุดจะเกี่ยวข้องกับการพิจารณาอะตอมที่ผิดเพี้ยนไปจากตำแหน่งเดิมในโครงสร้างผลึกในสามมิติซึ่งประมาณระยะเป็นสองสามเท่าตัวของระยะห่างอะตอม

1. ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (Vacancy defect)

ข้อบกพร่องผลึกที่เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนหลุดหายไปแบ่งออกเป็น ข้อบกพร่องโครงผลึกแบบชอตต์กี (Schottky defect) ที่เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนที่อยู่ในบริเวณแลตทิซภายในผลึกเคลื่อนย้ายออกไปยังผิวหน้าของผลึก และข้อบกพร่องผลึกแบบเฟรนเคิล (Frenkel defect) เป็นข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซีเช่นกัน เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนหลุดออกไปจากแลตทิซที่อยู่ในผลึกเคลื่อนย้ายไปยังบริเวณที่ควรจะเป็นที่ว่างระหว่างแลตทิซ

2. ข้อบกพร่องผลึกแบบอินเทอร์สติเชียล (Interstitial defect)

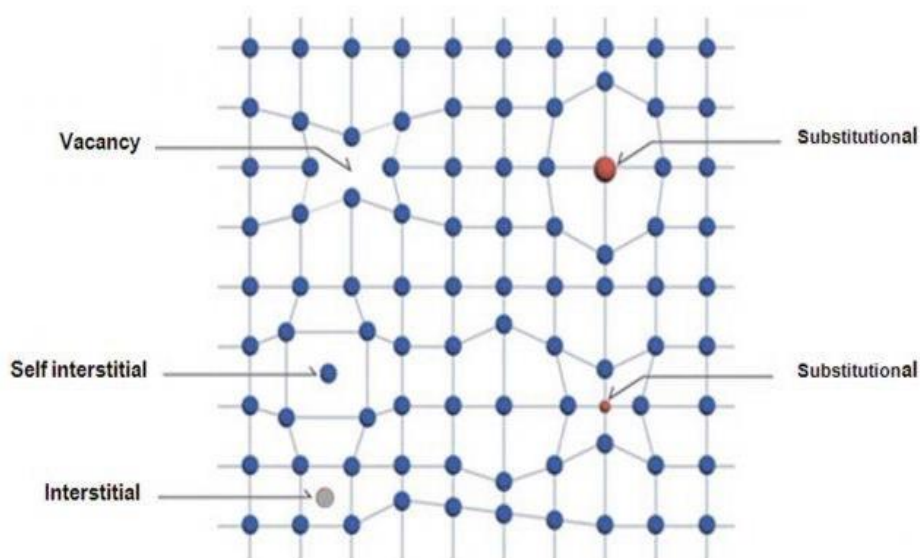
ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่เกิดจากอะตอมบางอะตอมหรือไอออนที่ไม่อยู่ที่ตำแหน่งของโครงผลึก แต่จะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างตำแหน่งที่ควรจะเป็นที่ว่างของโครงผลึกโดยทั่วไปแล้วรัศมีอะตอมที่เข้าไปแทรกอยู่จะเท่าหรือน้อยกว่ารัศมีของอะตอมหลัก

3. ข้อบกพร่องผลึกแบบซับสติติวชัน (Substitution defect)

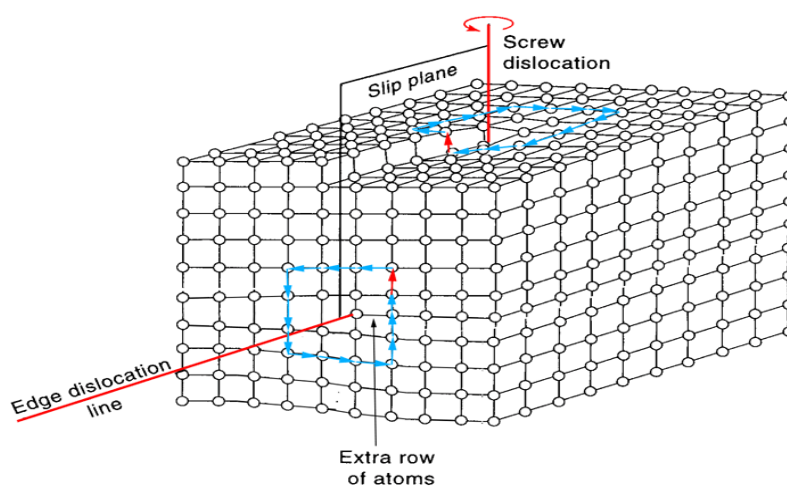
ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่เกิดจากการมีอะตอมหรือไอออนเข้าไปแทนที่อะตอมหรือไอออนของแลตทิซเจ้าของบ้าน (Host lattice) [16]

2.2.3.2 ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้น (Line defect)

ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้นอาจเรียกได้อีกอย่างว่า ดิสโลเคชัน เกิดจากความผิดปกติแบบจุดโครงผลึกตั้งแต่ 2 จุดขึ้นไป ซึ่งอาจขาดหายหรือเพิ่มขึ้นมาซึ่งมีผลทำให้เกิดการผิดปกติของโครงผลึกแบบเชิงเส้นการเกิดดิสโลเคชัน อาจแบ่งออกได้ตามลักษณะรูปร่างที่สังเกตเห็น คือ ดิสโลเคชันแบบขอบ(Edge dislocations) และ ดิสโลเคชันแบบสกรู (Screw dislocations) ดังรูปที่ 2.5



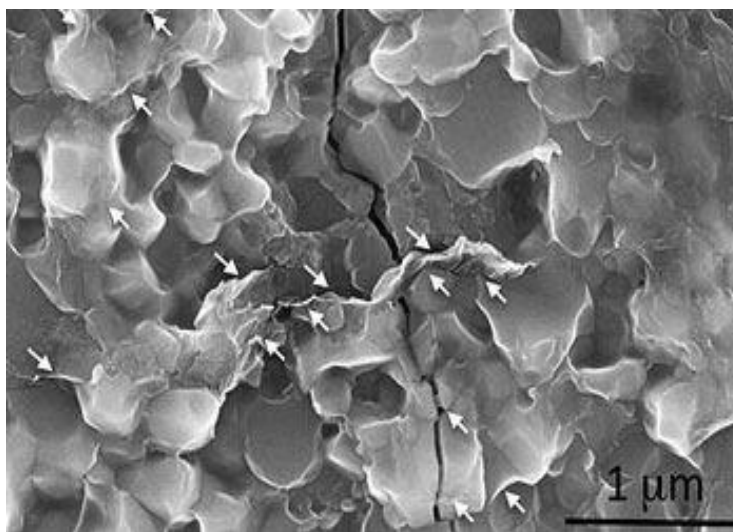
รูปที่ 2.4 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่าง ๆ [17]



รูปที่ 2.5 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู [18]

2.2.3.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (Planar defects)

เป็นลักษณะของความผิดปกติของผลึกแบบระนาบแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ การเรียงระนาบผิดพลาด (Stacking faults) ระนาบทวิน (twin planar) เกรนและขอบของเกรน (Grain and grain boundaries) ข้อบกพร่องผลึกชนิดนี้มักอาจเกิดขึ้นในผลึกพหุพันธ์ (Polycrystalline) ที่มีหลายเกรน ซึ่งในแต่ละเกรนจะมีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางเดียวกันและมีแนวแบ่งระหว่างแต่ละเกรนที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางต่างกัน ซึ่งเกรนและขอบเขตของเกรน จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่าง ๆ ไปจากผลึกในอุดมคติ



รูปที่ 2.6 แสดงเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน [19]

2.2.4 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง

2.2.4.1 สมบัติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

สมบัติการนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำขึ้นอยู่กับจำนวนพาหะอิสระมีทั้งอิเล็กตรอนและโฮล กล่าวคือ ถ้ามีจำนวนอิเล็กตรอนในแถบนำกระแสหรือมีจำนวนโฮลในแถบวาเลนซ์เพิ่มมากขึ้น สารกึ่งตัวนำนั้นจะนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น ปริมาณความหนาแน่นของพาหะอิสระในสารกึ่งตัวนำถูกกำหนดด้วยขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน, อุณหภูมิ และความหนาแน่นของอะตอมของสารเจือที่สภาวะสมดุลเชิงความร้อน โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนซึ่งมีการกระจายของพาหะอิสระตามระดับพลังงานของผลึกเป็นตามฟังก์ชันการกระจายแบบเฟอร์มี-ดิเรก (Fermi-Dirac distribution)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-E_F)/kT]+1} \quad (2.1)$$

เมื่อ $f(E)$ คือ ฟังก์ชันการกระจายแบบเฟอร์มิหรือความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนใน
ระดับพลังงาน E ที่อุณหภูมิ T ใด ๆ

E_F คือ ระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy level)

k คือ ค่าคงที่ของโบลตซ์มันน์ (Boltzmann's constant) = 1.38×10^{-23} จูลต่อเคลวิน

T คือ อุณหภูมิในหน่วยของเคลวิน

และการกระจายของสถานะพลังงานในแถบพลังงานถูกกำหนดโดย Density of state function, $Z(E)$ ซึ่งบอกถึงจำนวนของสถานะพลังงานคือระดับพลังงานที่พาหะสามารถครอบครองอยู่ได้ต่อหนึ่งหน่วยพลังงานต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร [20]

$$Z(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.2)$$

เมื่อ m_e^* คือ มวลยังผล (Effective mass) ของอิเล็กตรอนในแถบนำ

h คือ ค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck constant)

ดังนั้นความหนาแน่นของพาหะสามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตผลคูณระหว่างความหนาแน่นของพาหะในแถบพลังงานกับความน่าจะเป็นที่จะพบพาหะนั้น

$$n = \int f(E)Z(E)dE \quad (2.3)$$

สำหรับความหนาแน่นของพาหะของอิเล็กตรอนและโฮล

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

2.2.4.2 สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

พาหะอิสระหรืออิเล็กตรอนสารกึ่งตัวนำจะมีการเคลื่อนที่อยู่เสมอเนื่องจากได้รับพลังงานเนื่องจากความร้อนถ้าไม่มีสนามไฟฟ้าการเคลื่อนที่ของพาหะจะมีทิศทางแบบสุ่มเนื่องจากการกระเจิงจากการชนกับโครงผลึก สารเจือ และข้อบกพร่องผลึก จึงไม่เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำจะตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนกลายเป็นกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, σ) คือ อัตราส่วนของค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, J) ต่อ ค่าสนามไฟฟ้า (Electric field, E) ดังสมการ [21]

$$J = \sigma E = e(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (2.5)$$

เมื่อ μ_n, μ_p คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ

n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

p คือ ความหนาแน่นของโฮล

และค่าส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า เรียกว่า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity, ρ) ซึ่งสามารถเขียนได้เป็น

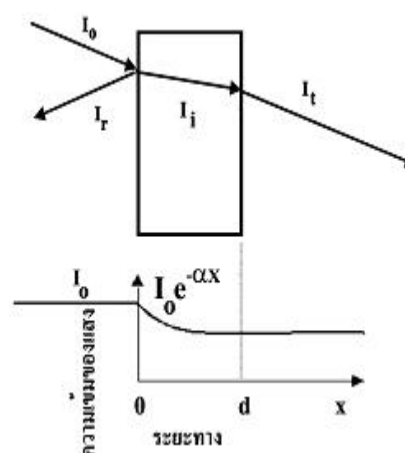
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (2.6)$$

2.2.5 สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ

เมื่อแสงตกกระทบกับฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำพฤติกรรมทางแสงที่สังเกตได้ก็คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง และค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง ทำให้สามารถนำมาหา ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน (Energy band) และหาขนาดค่าช่องว่างแถบ (Energy gap, E_g) ของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำได้

2.2.5.1 สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง

การศึกษาวีธีวัดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนและค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง เมื่อแสงเดินทางไปกระทบฟิล์มบาง แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิวของฟิล์มบาง บางส่วนของแสงจะเดินทางเข้าไปในแผ่นฟิล์มบางและถูกดูดกลืน ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงแผนภาพเมื่อแสงตกกระทบลงบนแผ่นฟิล์มบาง [21,22]

วิธีการหาช่องว่างแถบพลังงาน

สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง T มีนิยามดังนี้

$$T = \frac{I_i}{I_0} = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (2.7)$$

สัมประสิทธิ์การสะท้อน

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.8)$$

ถ้าแสงตกกระทบฟิล์มบางในแนวตั้งฉากกับฟิล์มบางจะประมาณว่า R มีค่าคงที่ และมีค่าน้อยมาก ดังนั้นสมการจะกลายเป็น

$$T \approx e^{-\alpha d} \quad (2.9)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.10)$$

สารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานยินยอมแบบตรง คือ

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g) \quad (2.11)$$

สารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานยินยอมแบบเฉียง คือ

$$(ahv)^{1/2} = B(hv - E_g) \quad (2.12)$$

ที่ผ่านมาเราพิจารณาโครงสร้างผลึกในอุดมคติมาโดยตลอด แต่ในความเป็นจริงแล้ว โครงสร้างผลึกจะมีลักษณะไม่สมบูรณ์แบบโครงสร้างผลึกในอุดมคติทั้งหมด ความไม่สมบูรณ์ของผลึกนั้นมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารและในบางกรณีตัวแปรทางไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความไม่สมบูรณ์ของผลึกด้วยซึ่งความไม่สมบูรณ์หรือข้อบกพร่องของโครงผลึกมีหลายชนิดด้วยกัน

เมื่อ	I_0	คือ	ความเข้มแสงตกกระทบแผ่นฟิล์มบาง
	I_r	คือ	ความเข้มแสงสะท้อนจากฟิล์มบาง
	I_t	คือ	ความเข้มแสงส่งผ่านออกมาจากฟิล์มบาง
	I_i	คือ	ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบาง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง
α	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
d	คือ	ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบางหรือความหนาของฟิล์มบาง

2.2.5.2 การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ

เมื่อแสงตกกระทบสารกึ่งตัวนำ ด้วยความเข้ม I_0 แสงบางส่วนจะส่งผ่านออกไปบางส่วนถูกดูดกลืนและส่วนที่เหลือจะสะท้อนกลับมา ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดย

$$T + A + R = 1 \quad (2.13)$$

เมื่อ	T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง
	A	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

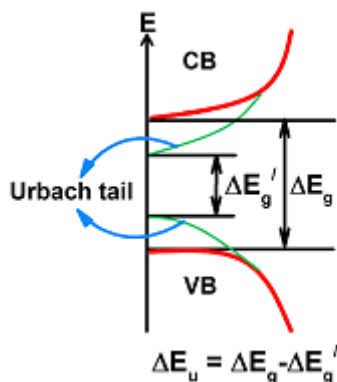
โดยที่
$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (2.14)$$

และค่าดัชนีหักเหของผลึก
$$n_c = n - iK \quad (2.15)$$

เมื่อ	n	คือ	จำนวนจริง
	K	คือ	จำนวนเชิงซ้อน เรียกว่า สัมประสิทธิ์การสูญเสียชีวิต (Extinction coefficient)
			โดยทั้ง n และ K เป็นฟังก์ชันของ λ

2.2.5.3 ส่วนหางของแถบพลังงาน

วัสดุประเภทฟิล์มบางมักมีข้อบกพร่องของผลึกจำนวนมากระดับพลังงานของข้อบกพร่องของผลึกเหล่านี้ จะมีอันตรกิริยาต่อกันส่งผลให้ระดับพลังงานเหล่านี้แผ่ขยายออก โดยจะไม่เป็นระดับพลังงานเฉพาะค่า (Discrete level) อีกต่อไป บางครั้งก็แผ่ออกไปจรดขอบบนสุดของแถบวาเลนซ์หรือขอบล่างสุดของแถบนำ ซึ่งเสมือนกับว่าแถบวาเลนซ์หรือแถบนำนี้ มีความหนาแน่นของสถานะทางพลังงาน (Energy density of state) ยื่นเข้าไปในช่องว่างแถบพลังงานซึ่งนิยมเรียกส่วนที่ยื่นเข้าไปในช่องว่างแถบพลังงานนี้ส่วนหางของแถบพลังงาน (Band tail หรือ Urbach's tail) ดังแสดงในรูป 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงส่วนหางของแถบพลังงานซึ่งมีทั้งส่วนหางของแถบวาเลนซ์และส่วนหางของแถบนำ[23]

ในเชิงการทดลองส่วนหางของแถบพลังงานสามารถตรวจสอบได้จากการวัดขอบการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางซึ่ง เออร์บัค (Urbach) ได้แสดงให้เห็นว่าขอบการดูดกลืนผลึกจะเพิ่มขึ้นแบบเอกซ์โพเนนเชียล ดังความสัมพันธ์

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{hv}{E_u} \right] \quad (2.16)$$

เมื่อ α สัมประสิทธิ์การดูดกลืน α_0 เป็นพารามิเตอร์ของผลึกแต่ละชนิด ส่วน hv คือพลังงานโฟตอนที่เกิดขึ้นและ E_u คือ พลังงานของเออร์บัค (Urbach energy) จากสมการที่ (2.16) สามารถนำมาเขียนกราฟของความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า $\ln \alpha$ กับ พลังงาน (E) จะเป็นเส้นตรงในช่วงพลังงานที่มีความต่ำกว่าขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (หรือพิจารณาที่พลังงานต่ำกว่าช่องว่างแถบพลังงานนั่นเอง) การลากส่วนต่อของบริเวณที่เป็นเส้นตรงที่วัดที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะเข้าสู่จุด (E_0, α_0)

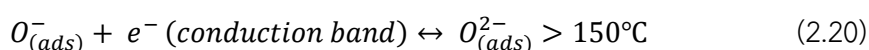
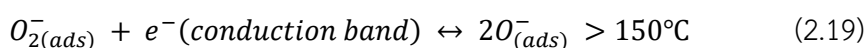
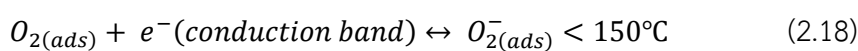
2.3 สมบัติของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดโลหะออกไซด์

เทคโนโลยีเซ็นเซอร์มีความนิยมและจำเป็นในหลากหลายด้านทั้ง ด้านฟิสิกส์ ด้านเคมี และด้านชีววิทยา โดยปกติแล้วแก๊สเซ็นเซอร์ใช้สำหรับเป็นเครื่องมือ ในการวัดปริมาณของแก๊สต่าง ๆ ในบรรยากาศ ซึ่งวัสดุโลหะออกไซด์เป็นวัสดุตัวสำคัญที่นำมาทำเป็นแก๊สเซ็นเซอร์ แต่อย่างไรก็ตามความเหมาะสมในการเลือกวัสดุก็มีความเฉพาะในแต่ละแก๊ส ซึ่งเป็นสิ่งที่สำคัญคือไม่ใช้วัสดุโลหะออกไซด์หนึ่งตัวจะสามารถตรวจจับแก๊สได้ในทุกชนิด มีการศึกษาในหลายสมบัติของตัวโลหะออกไซด์ซึ่งที่สำคัญคือ โครงสร้างนาโน ซึ่งการควบคุมลักษณะรูปร่างและขนาดของโครงสร้างนาโน สามารถทำให้ค่าความไวในการตรวจจับแก๊ส (Sensitivity) และการเลือกแก๊ส (Selectivity) ดีขึ้น และการที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสที่ผิวมากก็เป็นอีกสมบัติหนึ่งที่มีความจำเป็น [24]

2.3.1 กลไกการตรวจวัดแก๊ส

พื้นฐานของหลักการตรวจจับแก๊สคือ ตัวเซ็นเซอร์จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานกับการดูดซับแก๊สที่พื้นผิว ซึ่งการที่ความต้านทานเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากมีกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่ผิวเป็นผลให้มีการมีการปรับค่าแรงศักย์การนำไฟฟ้าระหว่างเกรน โดยลักษณะการนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำนั้น สามารถแบ่งออกได้ 2 ลักษณะคือ การเปลี่ยนแปลงค่าความนำไฟฟ้าที่ขอบเกรน และการเปลี่ยนแปลงค่าความนำไฟฟ้าภายในเกรน เนื่องจากแก๊สจะทำให้ค่าความนำไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้ (Reversible) หากมีการดูดซับและการคายของแก๊สบนพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าความนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับปริมาณของอิเล็กตรอนนำกระแส (Conduction electron) โดยปริมาณของอิเล็กตรอนนำกระแสจะแปรผันตรงกับค่าความนำไฟฟ้า

2.3.1.1 กลไกการตรวจวัดแก๊สจะเริ่มต้นจากกระบวนการดูดซับออกซิเจน (Oxygen adsorption) เมื่อทินออกไซด์สัมผัสกับอากาศอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นชั้นออกไซด์ที่ผิวหน้า (Depletion layer) ซึ่งจะเกิดออกซิเจนไอออนอยู่ 3 รูปแบบ (O_2^-, O^-, O^{2-})



ก่อตัวเป็นกำแพงศักย์ขอตตก็ ขัดขวางการเคลื่อนที่ผ่านระหว่างเกรนของอิเล็กตรอนอิสระไม่ให้เป็นไปอย่างอิสระทำให้สภาพความนำไฟฟ้าของทินออกไซด์ลดลง สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) ความหนาแน่นของประจุ (ρ) ที่สะสมอยู่บริเวณพื้นผิว (Depletion zone) จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าของกำแพงศักย์ขอตตก็ให้สูงขึ้น ซึ่งจะเป็นไปตามความสัมพันธ์โดยการแก้สมการปัวซองในสองมิติ (One-dimensional Poisson's equation)

$$\rho(z) = e[p(z) - n(z) + D^+(z) - A^-(z)] = \epsilon_r \epsilon_0 d^2 V / dz^2 \quad (2.21)$$

เมื่อ e คือ ประจุพื้นฐาน (Elementary charge)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

p คือ จำนวนโฮล

D^+ คือ จำนวนอะตอมผู้ให้

A^- คือ จำนวนอะตอมผู้รับ

ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

จากธรรมชาติของพาหะในระบบที่มีการรวมกันของค่า $\rho(z)$ ในปริมาตรทั้งหมดจะต้องเท่ากับค่าที่ผิวดูดซับไว้หรือจับไว้ โดยทั่วไปสมการปัวซองไม่สามารถแก้ปัญหาได้ง่าย แต่สำหรับกรณีที่ง่ายที่สุดกับตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) และความเข้มข้นของโฮล (สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น) และการทำให้เป็นไอออนไนซ์สมบูรณ์ของผู้บริจาคอิเล็กตรอน (Donor) และ $D^+(z) =$ ค่าคงที่ สามารถเขียนสมการปัวซองได้เป็น

$$e[-n(z) + D^+(z)] = \epsilon_r \epsilon_0 d^2 V / dz^2 \quad (2.22)$$

สันนิษฐานว่าการเปลี่ยนแปลงของพาหะ $n(z) = D^+$ ในเชิงปริมาตร (Bulk) และ $n(z) = 0$ ความสัมพันธ์เชิงเส้นของสนามไฟฟ้า E จะได้

$$E(z) = \frac{dv}{dz} = eD^+[z - D] / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.23)$$

เมื่อ D คือ ความยาวของเดอบายด์ ธรรมชาติของประจุพาหะของระบบคือบังคับให้พื้นที่ของประจุพาหะเท่ากับประจุพาหะที่ผิว

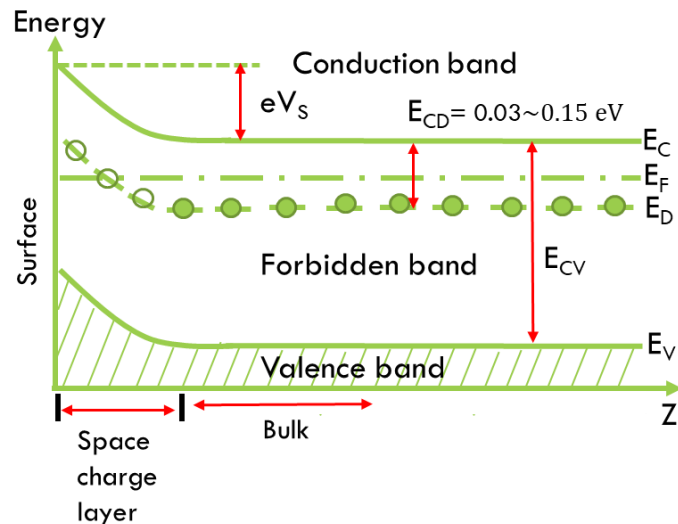
$$D^+ D = N_s \quad (2.24)$$

N_s คือ ความหนาแน่นของพื้นผิวช่องว่างการดูดซับสำหรับออกซิเจนเราสามารถหาค่าความสูงของกำแพงศักย์ขอตตักที่พื้นผิวจากสมการปัวซองได้

$$V = eD^+(z - D)^2 / 2\epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.25)$$

ถ้าเรากำหนดกำแพงศักย์เป็นศูนย์ภายใน bulk $V(z > D) = 0$ และโดยใช้ (2.24) จำกัด D ที่พื้นผิว ($z = 0$) กำแพงศักย์สามารถเขียนเป็น

$$V_s = \frac{eD^+ D^2}{2\epsilon_r \epsilon_0} = eN_s^2 / (2\epsilon_r \epsilon_0 D^+) \quad (2.26)$$



รูปที่ 2.9 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ

ผลที่ตามมาของเขตปลอดพาหะ (Depletion region) ซึ่งทำให้ค่าความนำไฟฟ้าเชิงแผ่นของพื้นผิวถูกเปลี่ยนไป (Sheet conductivity) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในค่าความนำไฟฟ้าโดยทั่วไปถูกใช้เป็นสัญญาณในอุปกรณ์แก๊สเซ็นเซอร์ และโดยทั่วไปการเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าเนื่องจาก $e\Delta V_s$ ที่พื้นผิวสามารถแสดงเป็น

$$\Delta\sigma = e[\mu_n \int \{n(z) - n_b\} dz + \mu_p \int \{p(z) - p_b\} dz] \quad (2.27)$$

เมื่อ μ_n และ μ_p คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล

n_b และ p_b คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลในเชิงปริมาตร (bulk)

เมื่อ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พื้นผิว ซึ่งถูกอธิบายด้วยฟังก์ชันการกระจายแบบเฟอร์มี-ดิเรก และการโค้งงอของแถบพลังงาน

$$n_s = N_c \exp\{-(eV_s + E_c - E_F)/kT\} \quad (2.28)$$

เมื่อ N_c คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำกระแส (Conduction band) V_s กำแพงศักย์ที่พื้นผิว และ E_c , E_F คือระดับพลังงานในชั้นนำกระแสและระดับเฟอร์มีตามลำดับ

2.3.1.2 เมื่ออิเล็กตรอนนำกระแสถูกตัดไว้โดยออกซิเจนที่บริเวณพื้นผิวของ SnO_2 และกลายเป็นเขตปลอดพาหะ (Depletion region) ที่บริเวณพื้นผิวและเมื่อนำไปทดสอบกับแก๊สรีดิวซ์ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ แอมโมเนีย เอทานอล เป็นต้น จะมีผลทำให้ออกซิเจนที่ดูดซับ

บริเวณพื้นผิวลดลง(Desorption) เนื่องจากแก๊สเหล่านี้เกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวด้วย ปฏิกริยาออกซิเดชัน (Oxidation) หมายถึงปฏิกริยาที่โมเลกุลหรืออะตอมมีการสูญเสียอิเล็กตรอนจากวงโคจรหรือเป็นการปล่อยอิเล็กตรอนที่ถูกดึงด้วยออกซิเจนกลับสู่อิเล็กตรอนของ SnO_2 จะถูกปลดปล่อยกลับคืนไปสู่แถบนำกระแส (Conduction band) ทำให้ความต้านทานลดลง ซึ่งปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้จะแสดงดังนี้ [7]



เมื่อ R คือ แก๊สรีดิวส์

2.3.2 สภาพนำไฟฟ้าแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดโลหะออกไซด์

แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดโลหะออกไซด์ทั่วไป ใช้อุณหภูมิระหว่าง 500 ถึง 800 K ในการใช้งานในบรรยากาศ ที่อุณหภูมิสูงจะมีการนำไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระ และ ไอออนผสมกัน ซึ่งการตรวจจับของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำ ไม่ต้องการที่จะให้มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานที่ช้า โดยการหลีกเลี่ยงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานที่ช้านี้ เซ็นเซอร์ควรใช้อุณหภูมิในการใช้งานที่ต่ำเพื่อที่จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงในบัล และเกิดการแพร่กระจายของตำแหน่งว่างของออกซิเจนที่สูงพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงได้และใช้เวลาตอบสนองที่เร็ว ความต้านทานโดยรวมของเซ็นเซอร์จะถูกกำหนดโดยการแลกเปลี่ยนปฏิกริยาที่พื้นผิวและโดยกลไกการเคลื่อนย้ายพาหะจากชั้นหนึ่งไปยังอีกชั้นหนึ่งผ่านชั้นตรวจจับ (Sensing layer) ดังนั้นโครงสร้างจุลภาคของชั้นตรวจจับมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ โดยค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าหาได้จาก

$$J = nqV \quad (2.30)$$

เมื่อ V คือ ค่าความเร็วในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน

n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

เมื่อพิจารณาว่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอน คือความเร็วของอิเล็กตรอนต่อสนามไฟฟ้าหนึ่งหน่วยสามารถเขียนได้เป็น

$$J = nquE \quad (2.31)$$

เมื่อ E คือ สนามไฟฟ้า และ เนื่องจากอิเล็กตรอนทุกตัวไม่สามารถที่จะมีพลังงานสูงเพียงพอที่จะข้ามกำแพงศักย์ขอต่ก็ได้ ซึ่งสอดคล้องกับหลักสถิติของ แมกเวลล์-โบลต์ซมานน์ (Maxwell-

Boltzmann) ที่มีสภาพการนำไฟฟ้าเนื่องจากอุณหภูมิดังนั้นค่าความหนาแน่นของกระแสเขียนได้เป็น [25]

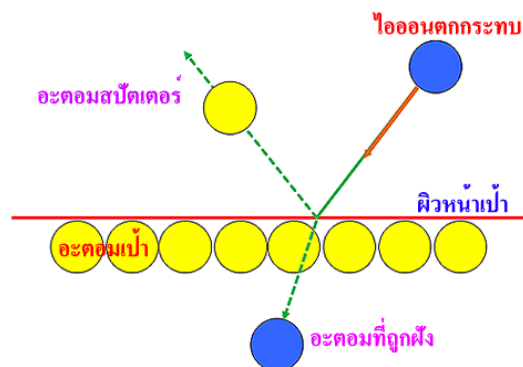
$$J = nq\mu_0 e^{\frac{-qV_s}{kT}} E \quad (2.32)$$

เมื่อ $\mu = \mu_0 e^{\frac{-qV_s}{kT}}$

2.4 การปลูกฟิล์มบางด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง

2.4.1 หลักการสปัตเตอร์ริง

สปัตเตอร์ริงเป็นปรากฏการณ์ที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งในการเกิดพลาสมาเย็นการที่อะตอมของเป้าถูกทำให้หลุดออกจากพื้นผิวและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิออกมาด้วยเนื่องจากถูกชนด้วยไอออนหรืออนุภาคที่มีพลังงานสูงเกิดขึ้นภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ โดยทั่วไปจะใช้ไอออนจากแก๊สเฉื่อย คือ แก๊สอาร์กอน อะตอมของเป้าจะตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับเกิดเป็นฟิล์ม ในขณะที่อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะมีส่วนช่วยให้สภาวะพลาสมาสามารถดำรงอยู่ได้อย่างมีเสถียรภาพ โดยถ้ามีการป้อนแก๊สนอกเหนือจากแก๊สเฉื่อยแล้ว โดยทั่วไปเป็น แก๊สออกซิเจน หรือ ไนโตรเจน เมื่อป้อนแก๊สดังกล่าวเข้าไปอะตอมของแก๊สนี้จะทำปฏิกิริยาทางเคมีกับอะตอมของสารเป้าที่หลุดออกมาเกิดเป็นฟิล์มของสารประกอบบนฐานรองรับ ซึ่งวิธีสร้างหรือเตรียมฟิล์มบางในลักษณะนี้เรียกว่า รีเอกทีฟสปัตเตอร์ริง (Reactive sputtering)



รูปที่ 2.10 การเกิดสปัตเตอร์ริงที่ผิวเป้า [26]

2.4.2 ยีลด์การสปัตเตอร์ริง (Sputtering Yields)

ยีลด์การสปัตเตอร์ริงนิยามด้วยปริมาณอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์ริงให้หลุดออกจากผิวเป้าต่อปริมาณไอออนที่เคลื่อนที่เข้าชน ดังแสดงในสมการที่ 2.33 ซึ่งขึ้นอยู่กับพลังงานของไอออนที่หลุดตกกระทบและอัตราส่วนระหว่างมวลของไอออนที่ตกกระทบกับอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์ริง

$$\text{ยิลด์ของการสputtering} = \text{อะตอมที่หลุดออกจากผิวเป้า} / \text{ไอออนที่ชนเป้า} \quad (2.33)$$

การสputtering แสดงถึงลักษณะเฉพาะโดยพลังงานขีดเริ่ม (Threshold energy) ซึ่งขึ้นอยู่กับไอออนที่เคลื่อนที่เข้าชนอะตอมที่ผิวเป้า ตารางที่ 2.2 แสดงให้เห็นถึงค่าพลังงานขีดเริ่มของธาตุชนิดต่าง ๆ และค่ายิลด์ของการสputtering ของธาตุ ที่ถูกระดมยิงด้วยไอออนของอาร์กอนที่มีพลังงานแตกต่างกัน โดยขีดเริ่มของการสputtering (Sputtering threshold) จะอยู่ในช่วง 10-40 eV และที่พลังงานไอออนของอาร์กอนสูงกว่าพลังงานขีดเริ่มยิลด์ของการสputtering จะเพิ่มขึ้นตามพลังงานของไอออนของอาร์กอน

ตารางที่ 2.2 ค่าพลังงานขีดเริ่มและค่ายิลด์ของธาตุชนิดต่าง ๆ [27]

	Threshold (eV)	Ar ⁺ energy (eV)				
		60	100	200	300	600
Ag	15	0.22	0.63	1.58	2.20	3.40
Al	13		0.11	0.35	0.65	1.24
Au	20		0.32	1.07	1.65	2.43
Be	15		0.074	0.18	0.28	0.80
Cr	22		0.30	0.67	0.87	1.30
Cu	17	0.10	0.48	1.10	1.59	2.30
Fe	20	0.064	0.20	0.53	0.76	1.26
Ge	25		0.22	0.50	0.74	1.22
Mo	24	0.027	0.13	0.40	0.58	0.93
Nb	25	0.017	0.068	0.25	0.40	0.65
Ni	21	0.067	0.28	0.66	0.95	1.52
Pd	20		0.42	1.00	1.41	2.39
Pt	25	0.032	0.20	0.63	0.95	1.56
Re	35		0.10	0.37	0.56	0.91
Si			0.07	0.18	0.31	0.53
Ta	26	0.01	0.10	0.28	0.41	0.62
Ti	20		0.081	0.22	0.33	0.58
V	23	0.03	0.11	0.31	0.41	0.70
W	33	0.008	0.068	0.29	0.40	0.62
Zr	22	0.027	0.12	0.28	0.41	0.75

2.4.3 โกล์วติสซาร์จ

สถานะพลาสมาเกิดขึ้นได้โดยการทำให้อะตอมของก๊าซที่อยู่ในสถานะที่เป็นกลางทางไฟฟ้าเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งสามารถทำได้โดยอาศัยการชนด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงโดยอะตอมที่ได้รับพลังงานที่เพียงพอจะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอม เรียกว่าการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งพลังงานที่มีค่าน้อยที่สุดที่ทำให้อิเล็กตรอนตัวนอกสุดหลุดออกมาได้ คือพลังงานการแตกตัวเป็นไอออน โดยการแตกตัวเป็นไอออนเป็นกระบวนการสำคัญในการสร้างพลาสมาของระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง สำหรับในกรณีของโลหะที่ได้รับพลังงานแล้วทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากผิวของโลหะ เรียกว่า การปลดปล่อยอิเล็กตรอน ซึ่งพลังงานที่มีค่าน้อยที่สุดที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาได้ คือ ค่าฟังก์ชันงาน

อะตอมใด ๆ เมื่อถูกชนด้วยอะตอมที่เป็นกลาง ไอออนหรืออิเล็กตรอนจะเกิดการแลกเปลี่ยนของพลังงานระหว่างกัน ในกรณีที่อนุภาคที่เคลื่อนที่ชนกับอิเล็กตรอนและทำให้อะตอมที่ถูกชนเกิดการแตกตัวเป็นไอออน เรียกว่า การแตกตัวเป็นไอออนเนื่องจากการชนด้วยอิเล็กตรอนโดยที่อิเล็กตรอนจะต้องมีพลังงานจลน์มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานการแตกตัวเป็นไอออนของอะตอมนั้น

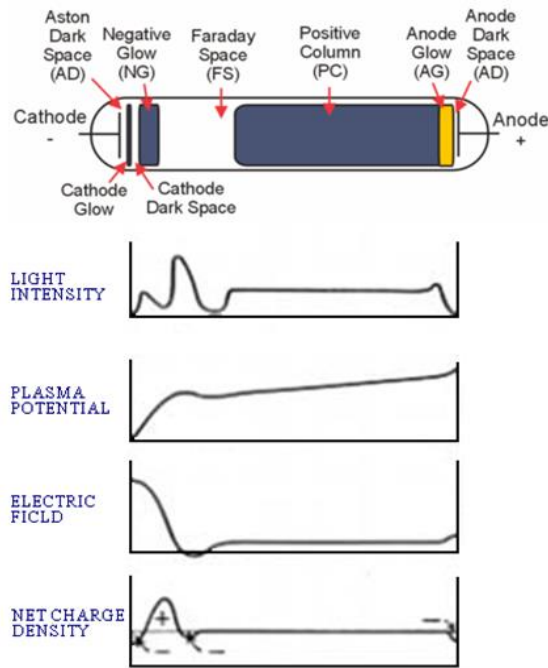
$$\frac{1}{2}mv^2 \geq W_i \quad (2.34)$$

โดย W_i คือ พลังงานการแตกตัวเป็นไอออน

m คือ มวลของอิเล็กตรอน

v คือ ความเร็วของอิเล็กตรอน

การโกล์วติสซาร์จ คือ การเรืองแสงของพลาสมา การโกล์วติสซาร์จทำให้เกิดขึ้นมาได้โดยการจ่ายความต่างศักย์ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดในสถานะความดันต่ำที่มีก๊าซกระจายอยู่ในภาชนะสุญญากาศ ศักย์ไฟฟ้าจะตกลงอย่างรวดเร็วในบริเวณใกล้ขั้วคาโทดและมีค่าเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ ในพลาสมา และเปลี่ยนแปลงอีกครั้งในบริเวณใกล้ขั้วอโนด ดังแสดงในรูปที่ 2.11

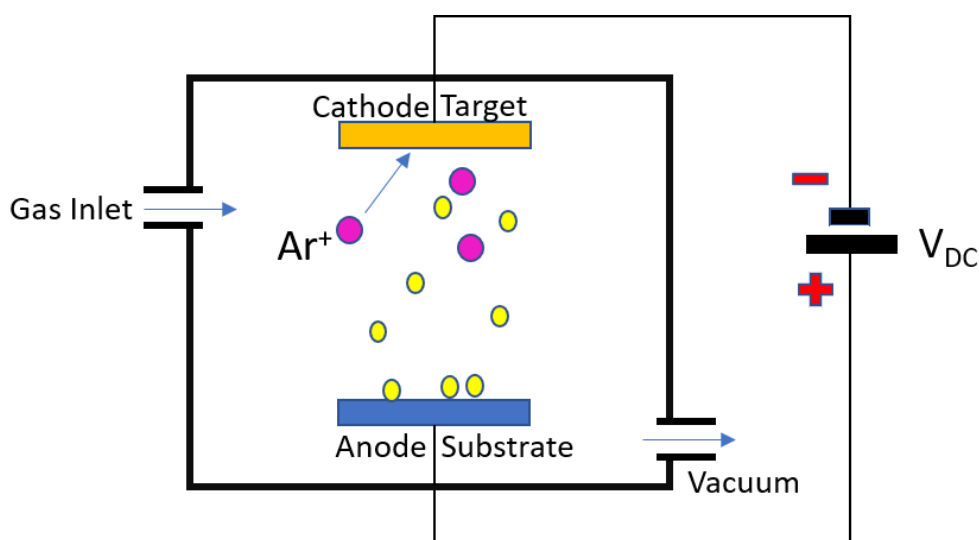


รูปที่ 2.11 โครงสร้างของการโกลว์ดิสชาร์จ [27]

สนามไฟฟ้าในระบบจะถูกความคุมไปจนถึงชีท (Sheath) ของแต่ละขั้วไฟฟ้า ซึ่งชีทก็คือความหนาแน่นของบริเวณที่แยกพลาสมาออกจากขั้วไฟฟ้า อาณาเขตของชีทจะผลักริเล็กตรอนที่พยายามเคลื่อนที่ไปยังแต่ละขั้วอิเล็กโทรด อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่ขั้วคาโทดจะถูกเร่งให้เกิดการเคลื่อนที่ตามทิศทางของสนามไฟฟ้าและเกิดการชนกับอนุภาคตัวอื่นและมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและจะหยุดลงเนื่องจากการแพร่กระจายและการรวมตัว การโกลว์ที่ทำให้การเรืองแสงเกิดขึ้นมาได้เนื่องจากอิเล็กตรอนมีพลังงานมากพอที่จะให้กำเนิดแสงที่สามารถมองเห็นได้ด้วยการชนแล้วทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน อิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าและมีการสะสมพลังงานและเกิดการชนกับอะตอมอื่นแล้วเกิดการแตกตัวเป็นไอออน โดยกระบวนการจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องอิเล็กตรอนจะมีจำนวนเพิ่มขึ้นจากการปลดปล่อยออกมาจากขั้วคาโทดซึ่งเป็นสิ่งที่สำคัญมากในการรักษาการดิสชาร์จให้สามารถมีอยู่ต่อไปได้ ลักษณะที่สำคัญหลาย ๆ อย่างของโกลว์ดิสชาร์จและให้เห็นในรูปที่ 2.11 (การเกิดสเปกตรัมที่ผิวเป้า) การเรืองแสงในสถานะสุญญากาศแสดงลักษณะการจัดเรียงบริเวณที่เกิดการเรืองแสงระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทรงกลมภายในสถานะสุญญากาศที่มีการเชื่อมต่อกับแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง พอลการดิสชาร์จด้วยไฟฟ้ากระแสตรงถูกทำให้เกิดขึ้นและถ้าการโกลว์ดิสชาร์จสามารถรักษาไว้ได้ก็จะปรากฏบริเวณการเรืองแสงและบริเวณมืดในตำแหน่งที่แตกต่างกัน [28]

2.4.4 ระบบดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering)

ระบบปลูกฟิล์มบางแบบดีซีสปัตเตอริง ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว วางขนานกัน ได้แก่ เป้าสารเคลือบ (Target) เป็นขั้วแคโทด (Cathode) และ ฐานรองรับ (Substrate) เป็นขั้วแอโนด (Anode) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ไฟฟ้ากระแสตรงแรงดันไฟฟ้าสูงมากกว่า 1 kV จะถูกป้อนระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ในห้องสุญญากาศ (Vacuum chamber) โดยทั่วไปก๊าซอาร์กอนจะถูกใช้เป็นก๊าซสำหรับการสปัตเตอริง โดยพลาสมาจะเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกจากผิวของขั้วแคโทด ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้ากระแสตรงเข้าชนกับอะตอมของก๊าซอาร์กอน ทำให้ก๊าซอาร์กอนแตกตัวเป็นพลาสมาด้วยความหนาแน่นของกระแสไอออนที่ขั้วแคโทด ประมาณ 1 mA/cm^2 ระบบนี้ไม่สามารถใช้กับเป้าสารเคลือบที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ เนื่องจากไฟฟ้ากระแสตรงไม่สามารถเดินทางผ่านฉนวนไฟฟ้าได้

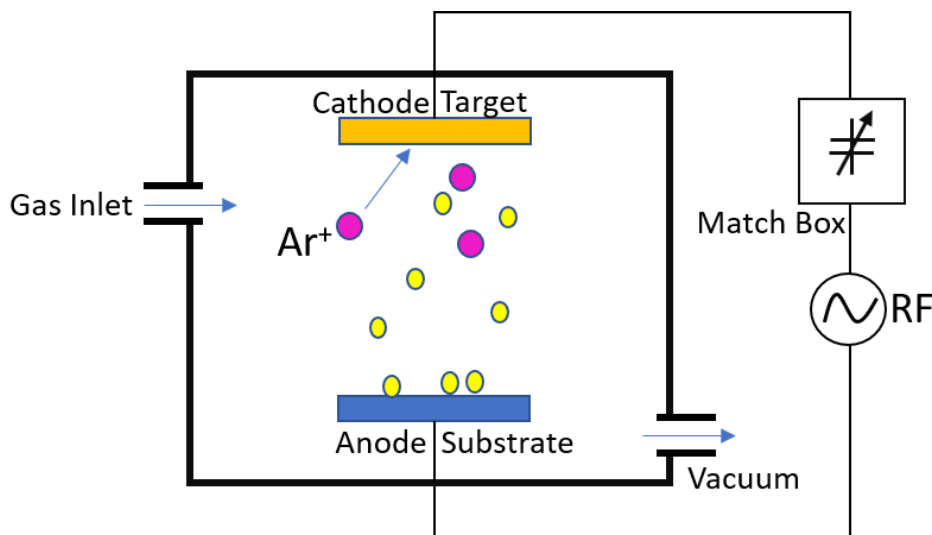


รูปที่ 2.12 ระบบดีซีสปัตเตอริง

2.4.5 ระบบอาร์เอฟสปัตเตอริง (RF Sputtering)

ระบบปลูกฟิล์มบางแบบอาร์เอฟสปัตเตอริง ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว วางขนานกัน เช่นเดียวกับแบบดีซีสปัตเตอริงแต่ใช้แหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าเป็นความถี่คลื่นวิทยุกำลังสูง ปกติใช้ความถี่ 13.56 MHz การใช้สนามไฟฟ้าความถี่สูงทำให้เพิ่มโอกาสในการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิกับอะตอมของก๊าซเพื่อแตกตัวเป็นพลาสมาให้สูงขึ้น ดังนั้นระบบปลูกฟิล์มบางแบบอาร์เอฟสปัตเตอริงจึงสามารถทำงานได้ที่ความดันต่ำกว่ากรณีของดีซีสปัตเตอริง คลื่นวิทยุความถี่สูงเข้าสู่ระบบอาร์เอฟสปัตเตอริง จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ปรับอิมพีแดนซ์ (impedance-matching network) เนื่องจากโดยทั่วไปแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับ (Rf power supply) จะมีค่าอิมพีแดนซ์ 50 Ω ในขณะที่พลาสมามีอิมพีแดนซ์ระหว่าง 1 – 10 k Ω ระบบปรับอิมพีแดนซ์โดยทั่วไปจะประกอบด้วยวงจร LC

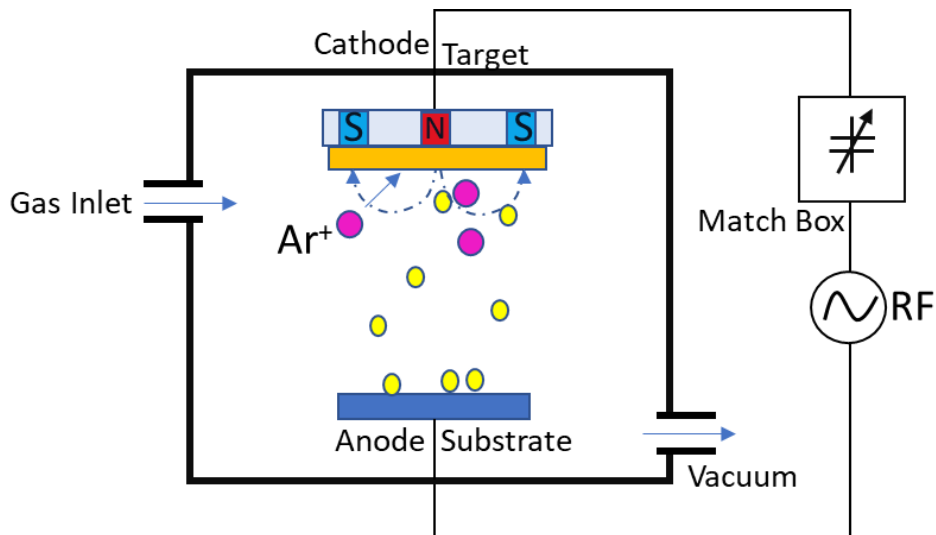
เพื่อการออกแบบอิมพีแดนซ์ด้านขาเข้า (input impedance) ของโหลดไฟฟ้าเพื่อเพิ่มการถ่ายโอนพลังงานจากแหล่งกำเนิดสัญญาณให้ได้มากที่สุด (Output impedance) ของแหล่งกำเนิดสัญญาณเพื่อลดการสะท้อนสัญญาณจากโหลดไฟฟ้าให้ต่ำสุด [29]



รูปที่ 2.13 ระบบอาร์เอฟสปีตเตอร์ริง

2.4.6 แมกนีตรอนสปีตเตอร์ริง (Magnetron Sputtering)

ระบบปลูกฟิล์มบางแบบแมกนีตรอนสปีตเตอร์ริงเป็นระบบที่มีอัตราการปลูกฟิล์มสูงในสภาวะสุญญากาศความดันต่ำ จึงทำให้สามารถลดปัญหาการปนเปื้อนลงไปได้มาก ระบบแมกนีตรอนสปีตเตอร์ริงจะมีการใช้สนามแม่เหล็กร่วมกับสนามไฟฟ้าทั้งแบบกระแสตรงหรือสนามไฟฟ้าความถี่คลื่นวิทยุ ทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นพลาสมาได้ง่ายขึ้น โดยสนามไฟฟ้าในทิศทางตั้งฉากกับเป้าสารเคลือบร่วมกับสนามแม่เหล็กในทิศทางตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าและขนานกับพื้นผิวของเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกกักกัน (Trapping) โดยสนามแม่เหล็กทำให้เคลื่อนที่อยู่เหนือพื้นผิวของเป้าสารเคลือบ ขึ้นไปเล็กน้อย ผลของการกักกันอิเล็กตรอนเหล่านี้จะทำให้เกิดพลาสมาที่มีความหนาแน่นสูงบริเวณพื้นผิวของ เป้าสารเคลือบ ดังนั้น การใช้สนามแม่เหล็กร่วมกับระบบปลูกฟิล์มบางแบบดีซีสปีตเตอร์ริง และอาร์เอฟสปีตเตอร์ริงจะช่วยให้ทั้งสองระบบมีประสิทธิภาพสูงขึ้น [29] ด้วยเหตุผลที่กล่าวมานี้ทำให้นักวิจัยนี้ได้เลือกระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีตเตอร์ริงในการเตรียมฟิล์ม และระบบนี้เหมาะกับเป้าของสารเคลือบที่เป็นเซรามิกหรือโลหะออกไซด์ เนื่องจากการนำไฟฟ้าที่ผิวเป้าของสารเคลือบไม่ดี และสามารถที่ลดการอาร์คที่ผิวสารเคลือบขณะเคลือบ



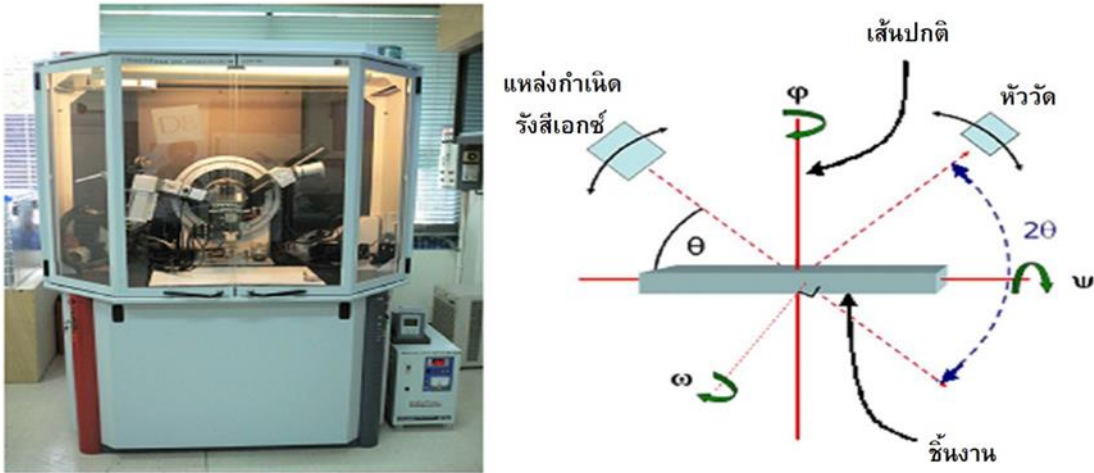
รูปที่ 2.14 ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง

2.5 เครื่องมือและหลักการตรวจวัดสมบัติของวัสดุ

2.5.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือการแทรกสอดของคลื่นรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์ธาตุหรือสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยเทคนิคนี้อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงานในค่ามุมตกกระทบต่าง ๆ จากนั้นใช้หัววัดเป็นตัวรับข้อมูลรังสีเอกซ์ที่สะท้อนกลับออกมาดังรูปที่ 2.15 เนื่องจากมุมในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ด้วยเหตุนี้ข้อมูลที่ได้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุได้หลากหลาย อาทิเช่น ชนิดของธาตุหรือสารประกอบ ระบบผลึก และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ เป็นต้น

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ารูปแบบหนึ่งที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร จึงมีสมบัติของคลื่นกล่าวคือสามารถเกิดปรากฏการณ์แทรกสอดได้ การพิจารณาเทคนิคนี้จะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 2.35

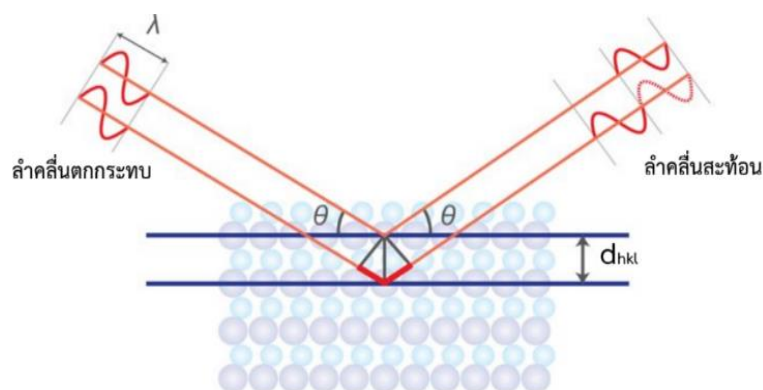


รูปที่ 2.15 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และหลักการทำงานของเครื่อง [30]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.35)$$

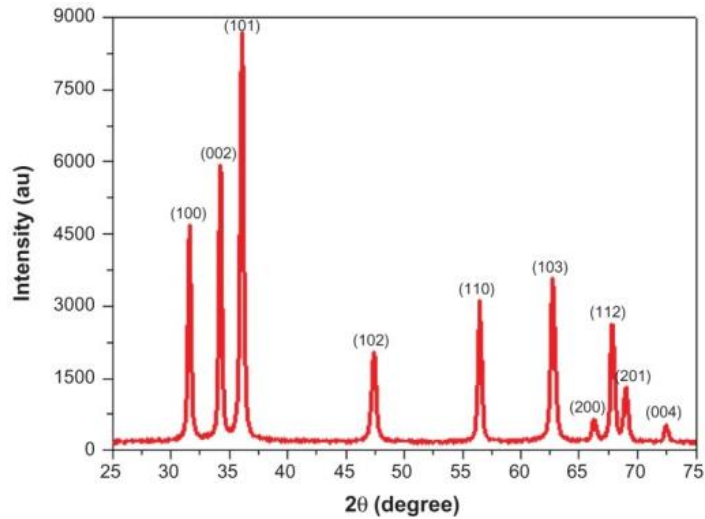
- เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก หรือ d-spacing
 n คือ ตำแหน่งของการแทรกสอดซึ่งเป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...
 λ คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์
 θ คือ ค่ามุมตกกระทบหรือมุมสะท้อนจากระนาบที่กำลังพิจารณา

กฎของแบรกก์จะพิจารณาโครงสร้างผลึกประกอบไปด้วยระนาบของอะตอมที่สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบตามกฎการสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่ถูกสะท้อนออกมาจากระนาบต่าง ๆ จะมีความเข้มสูง (เนื่องจากเกิดการแทรกสอดแบบเสริมระหว่างระนาบ) ก็ต่อเมื่อระยะระหว่างระนาบของผลึกของคลื่นที่ถูกสะท้อนจากระนาบใด ๆ กับระนาบข้างเคียงมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แสดงการตกกระทบและสะท้อนของคลื่นรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์

เมื่อคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์เชิงตรีโกณมิติทำให้ทราบว่าเส้นสีแดงในรูปที่ 2.16 มีค่าเท่ากับ $d_{hkl} \sin \theta$ ดังนั้นความแตกต่างระหว่างระยะทางเดินของคลื่นทั้งสองจึงมีค่าเท่ากับ $2d_{hkl} \sin \theta$ ด้วยเหตุนี้ จากแนวคิดของแบรกก์และการคำนวณจึงเป็นตามสมการ (2.35) ทั้งนี้ ลักษณะสัญญาณที่วัดได้จากสารตัวอย่างจะเป็นไปดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 แสดงตัวอย่างผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ตัวเลขที่แสดงอยู่เหนือจุดสูงสุดของสัญญาณหรือพีค (Peak) ในรูปที่ 2.17 คือ ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ซึ่งสามารถหาได้จากการใช้ส่วนกลับของจุดตัดของระนาบผลึกบนแกน X Y Z ในหน่วยเซลล์ (Unit cell) และทำให้เป็นเลขจำนวนเต็ม โดยค่า $h k l$ มีความสัมพันธ์กับจุดตัดบนแกน X Y Z ตามลำดับ ในการทดลองหากเราทราบความยาวคลื่นและมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เราสามารถคำนวณหาระยะระหว่างระนาบของผลึกได้จากสมการ (2.35) หากสารตัวอย่างที่นำไปทดสอบมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลจะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของผลึกได้ดังสมการ [31]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.36)$$

ทั้งนี้ เรายังสามารถคำนวณหาค่าขนาดของเกรน (Grain size) ได้จากสูตรของเชอร์เรอร์ (Scherrer's formula)

$$D_G = \frac{\xi \lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (2.37)$$

เมื่อ D_G คือ ขนาดของเกรน และ $\beta_{2\theta}$ คือ ระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด (FWHM) และ ξ คือ ค่าปัจจัยรูปร่างโดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.8 ถึง 1.0 ทั้งนี้

ขึ้นกับลักษณะโครงสร้างที่ปรากฏ ซึ่งการตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์รังสีเอกซ์ยังสามารถหาค่าความเครียดของสารตัวอย่างได้จากความสัมพันธ์ระหว่างระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุดกับค่าความเครียด, ε_s ดังสมการ

$$\varepsilon_s = \frac{\beta_{2\theta}}{4 \tan \theta} \quad (2.38)$$

จากสมการ (2.37) และ (2.38) แสดงให้เห็นว่าระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุดขึ้นอยู่กับทั้งขนาดของเกรนและความเครียด ด้วยเหตุนี้ จึงจัดรูปสมการใหม่และนำทั้งสองปัจจัยนี้มารวมกันจะเรียกว่าสมการวิลเลียมสัน-ฮอลล์ (Williamson-Hall equation) ดังสมการ

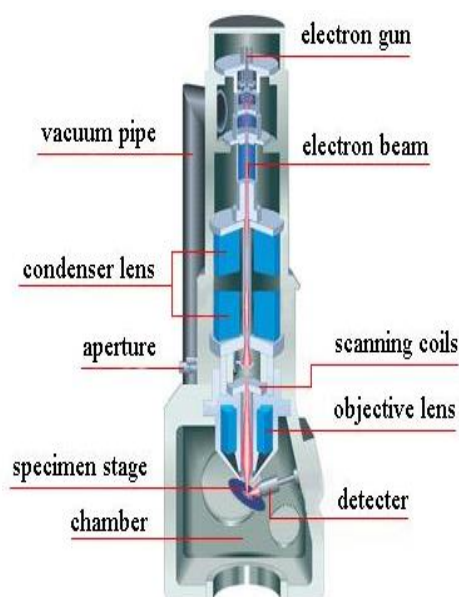
$$\beta_{2\theta} \cos \theta = \frac{\xi \lambda}{D_G} + 4\varepsilon_s \sin \theta \quad (2.39)$$

สมการ (2.39) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ถ้ากำหนดให้ $\beta_{2\theta} \cos \theta$ เป็นตัวแปรตาม $4 \sin \theta$ เป็นตัวแปรต้น โดยจะมีค่า ε_s และ $\frac{\xi \lambda}{D_G}$ เป็นความชันและจุดตัดแกน y ตามลำดับ

2.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดนี้เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของธาตุในตำแหน่งต่าง ๆ ของสารตัวอย่างด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีกำลังไม่สูงมาก ทั้งนี้ กำลังขยายมากกว่า 3,000 ถึง 100,000 เท่า สามารถทำการศึกษาสารตัวอย่างได้หลายรูปแบบ อาทิเช่นของแข็ง ผง ฟิล์มตัวอย่างทางชีวภาพ เป็นต้น การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถกระทำได้ 2 ระบบ ได้แก่ โหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูง (high vacuum mode) และโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศต่ำ (low vacuum mode) โดยโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงจะให้ทั้งรายละเอียดและกำลังขยายของภาพสูง ภาพที่ได้จึงมีความคมชัด สำหรับสารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ด้วยโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงต้องนำไฟฟ้าและไม่มี ความชื้น หากสารตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าจะต้องสามารถเคลือบทองหรือคาร์บอนได้โดยไม่ทำลายลักษณะผิวสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ทดสอบ ในส่วนของโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศต่ำจะให้รายละเอียดและกำลังขยายต่ำ สำหรับสารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ด้วยโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศต่ำต้องไม่มี ความชื้น อาจจะไม่นำไฟฟ้าก็ได้ จึงไม่ต้องมีการเคลือบผิวตัวอย่างด้วยทองหรือคาร์บอน งานวิจัยนี้เลือกใช้โหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงเนื่องจากต้องการภาพที่มีความคมชัด และสารตัวอย่าง

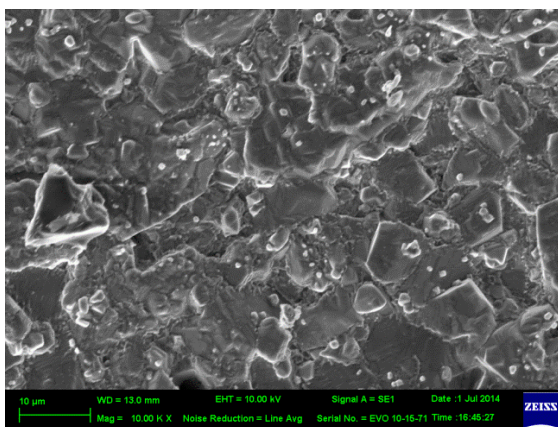
สามารถนำไฟฟ้าได้ ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงอธิบายหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงเท่านั้น



รูปที่ 2.18 แสดงส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [32]

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะใช้ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) เป็นแหล่งกำเนิด โดยแหล่งกำเนิดนี้ถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงให้ขดลวดทั้งสแตนท์ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา จากนั้นจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามลำกล้องซึ่งภายในลำกล้องต้องเป็นสภาพสุญญากาศเพื่อที่จะให้อิเล็กตรอนเคลื่อนโดยไม่สูญเสียพลังงาน ทั้งนี้ ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) อย่างน้อย 2 ชุดและปริมาณอิเล็กตรอนถูกควบคุมโดยแอฟเพอเจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิดที่มีขนาดต่าง ๆ กันตามลักษณะการใช้งาน เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกที่เรียกว่า เลนคอนเดนเซอร์ (Condenser lean) เป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์ของอิเล็กตรอน (Electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกกระทบบนผิวตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กราดอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็ก ๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่าง บริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนจะเกิดสัญญาณต่าง ๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน จากนั้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณและส่งไปประมวลเป็นภาพแสดงบนจอภาพ โดยสัญญาณภาพที่ได้แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน

2.5.2.1 โหมดภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image หรือ SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จากอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบนำไฟฟ้าหรือแถบพลังงานเวเลนซ์ของสารตัวอย่าง ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานจะถูกประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจ พลังงานค้ำยที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนสามารถปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5 ถึง 30 กิโลโวลต์ ตามประเภทของชิ้นงาน ทั้งนี้ สามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้กำลังขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า

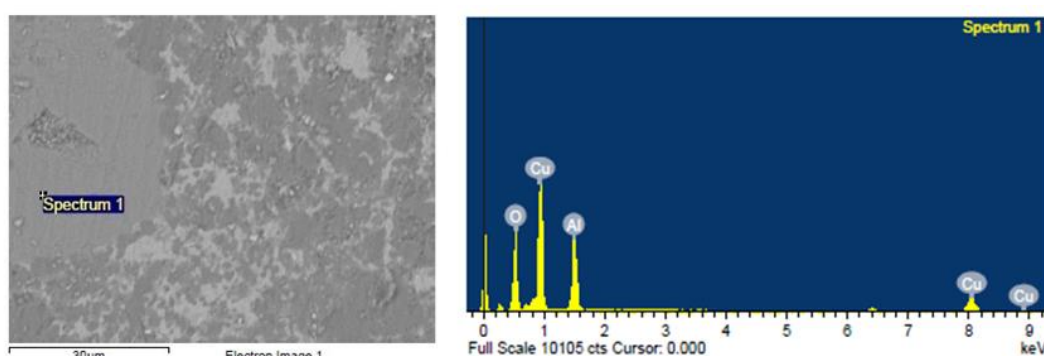


รูปที่ 2.19 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด Secondary Electron Image (SEI)

2.5.2.2 โหมดภาพการกระเจิงอิเล็กตรอน (Backscattered Electron Image, BEI)

ภาพที่เกิดจากอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับซึ่งเกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มาจากปืนอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมของธาตุในชิ้นงานเพียงบางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกจากชิ้นงานค่าพลังงานต่าง ๆ ที่กระเจิงกลับจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงานสัญญาณภาพที่ได้จากตัวรับสัญญาณที่รับเอาพลังงานจากการสะท้อนที่พื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (Atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้น ๆ ภาพที่ได้จึงมีความสว่าง เข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (Atomic contrast) ด้วยเหตุนี้ BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้

พลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจนทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอม จากนั้นอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ด้วยการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานจะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดสามารถทำการวิเคราะห์ธาตุโดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่าง ๆ พร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง



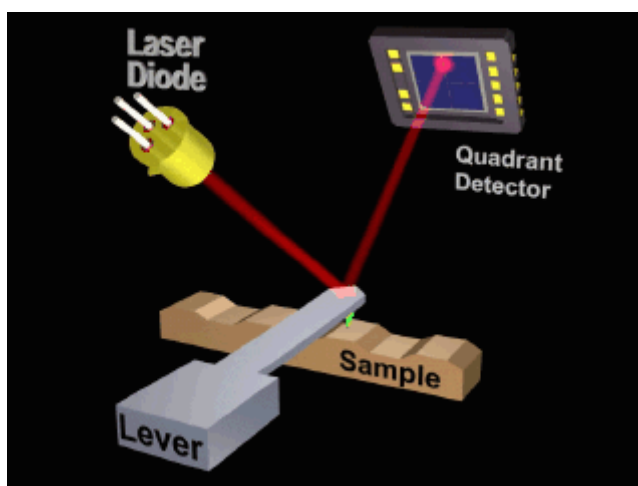
รูปที่ 2.22 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในโหมด Energy Dispersive X-Ray Spectrometer

โดยงานวิจัยนี้จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดวัดในโหมดของ Secondary Electron Image เพื่อดูลักษณะพื้นผิวและวิเคราะห์สัดส่วนของธาตุโดยการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้าง

2.5.3 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy, AFM)

เป็นเครื่องมือที่สำคัญสำหรับศึกษาลักษณะพื้นผิวในระดับนาโนของฟิล์มบางโดยเครื่อง AFM จะสร้างภาพของพื้นผิววัสดุจากแรงกระทำระหว่างผิวกับอุปกรณ์ตรวจหรือโพรบขนาดเล็ก (Probe tip) ที่มีปลายแหลมเล็กซึ่งติดอยู่กับคานยื่น (Cantilever) ทำจากซิลิกอนไนไตรด์ (Silicon Nitride, Si_3N_4) ที่สามารถโก่งงอตัวได้เคลื่อนที่สัมผัสไปบนพื้นผิวของวัตถุ ซึ่งสามารถที่จะวัดแรงกระทำที่ปลายแหลมของโพรบได้แม้ว่าจะมีขนาดน้อยมากในระดับนาโนก็ตาม และประโยชน์ของเครื่อง AFM ยังสามารถที่จะตรวจวัดพื้นผิวที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ เช่น พื้นผิวโพลีเมอร์ เซรามิก คอมโพสิต กระจกหรือแก้ว หรือแม้แต่โมเลกุลทางชีวภาพต่าง ๆ ก็สามารถที่จะวัดได้

หลักการทำงานของเครื่อง AFM คือ ยิงแสงเลเซอร์ไปที่ส่วนปลายแหลม (Tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระตักในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุโดยมีตัวเพียโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุมและเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโนแรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัว (Bending) ปริมาณการโก่งงอนี้สามารถตรวจวัดโดยใช้ โฟโตดีเทคเตอร์ (Photo Detector) ทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ (ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้) ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอม ที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอนิเตอร์



รูปที่ 2.23 ส่วนประกอบของเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM) [33]

2.5.4 การวิเคราะห์ด้วยเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

เป็นเทคนิคหนึ่งทางสเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) ที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) สถานะทางเคมี (Chemical state) และ Electronic state ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง โดยพลังงานของโฟตอนของรังสีเอกซ์สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$E = hv \quad (2.40)$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-23} J.s)

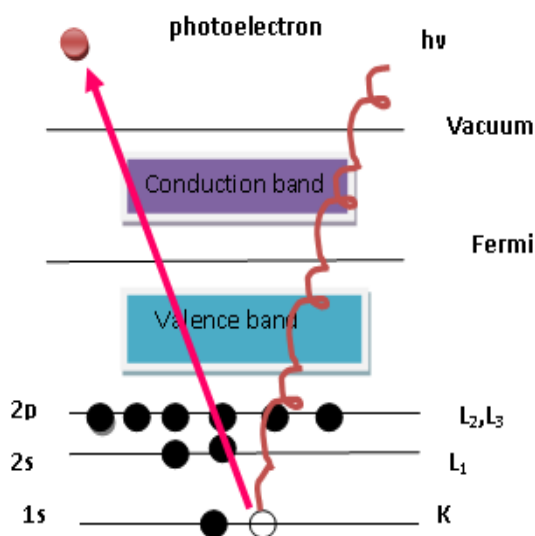
ν คือ ความถี่ของรังสีเอกซ์ (Hz)

เมื่อสายรังสีเอกซ์ให้กับสารตัวอย่างจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ โดยอิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานเพียงพอก็สามารถหลุดออกมาจากอะตอมหรือถูกไอออไนซ์ (Ionized) กลายเป็น Free electron เรียกอิเล็กตรอนนี้ว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) เคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์ค่า (Kinetic energy, E_K) ซึ่งพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนคือ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกไอออไนซ์ (Ionized atom) และอะตอมที่มีอยู่ในสภาวะปกติ (Neutral atom) ซึ่งเรียกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, E_B) ของอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือพลังงานที่ต้องใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปเป็นโฟโตอิเล็กตรอนนั่นเอง

$$E_K = h\nu - E_B \quad (2.41)$$

เมื่อ E_B บอกถึงแรงอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส โดยขึ้นอยู่กับสถานะแวดล้อมและชนิดของอะตอม สำหรับสารตัวอย่างที่มีสถานะเป็นแก๊สสามารถใช้สมการนี้ได้เลย แต่ถ้าสารตัวอย่างอยู่ในสถานะของแข็งจะต้องเพิ่มพจน์ฟังก์ชันงาน work function (ϕ) เข้าไปเนื่องจากคิดที่ระดับ vacuum level โดยค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน ดังสมการ

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.42)$$

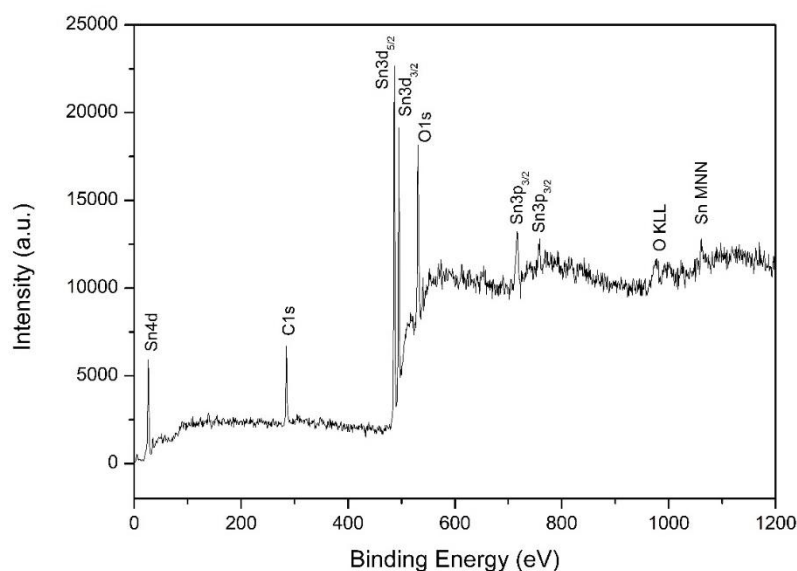


รูปที่ 2.24 ลักษณะของการเกิดโฟโตอิเล็กตรอน [34]

เนื่องจากค่าพลังงานจลน์ดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ [35]

2.5.4.1 สเปกตรัม XPS และการวิเคราะห์

เทคนิค XPS เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้น ที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกในแต่ละออร์บิทัลจะมีลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ และแสดงออกมาในลักษณะของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค (Peak) โดยการปรากฏพีคที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวต่าง ๆ เป็นตัวที่บอกถึงธาตุที่มีในตัวอย่าง ส่วนความเข้มของพีคจะบอกถึงปริมาณของธาตุนั้น ๆ ที่พบในตัวอย่างดังรูปที่ 2.25



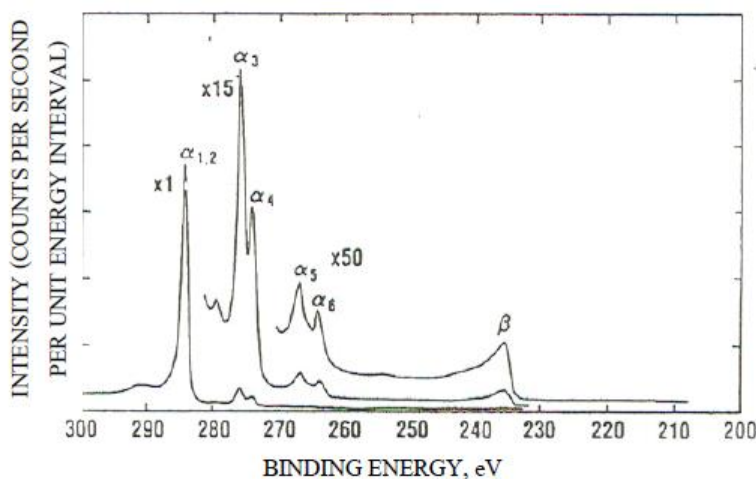
รูปที่ 2.25 แสดงช่วงกว้างของสเปกตรัม (Wide spectrum) ของ SnO_2

โดยลักษณะของสเปกตรัมที่สำคัญต่อการวิเคราะห์มีดังนี้

1. Photoelectron lines เป็นพีคหลักที่มีลักษณะเด่นชัดมากที่สุด ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นพีคที่มีความสมมาตรและมีลักษณะแคบในสเปกตรัม XPS ตัวอย่างเช่น พีค 4d, พีค 3d และพีค 3p
2. Auger lines เป็นกลุ่มของพีคที่มีรูปแบบเฉพาะ แบบที่มักจะพบได้บ่อยมี 4 แบบ คือ KLL, LMM, MNN และ NOO ซึ่งเป็นสัญลักษณ์ที่บ่งบอกถึงสถานะว่างเริ่มต้น (Initial vacancy) และสถานะว่างสุดท้าย (Final vacancy) ในการเกิด Auger process หรือที่เรียกอีกชื่อ

หนึ่งว่า 2-electron process ซึ่ง Auger lines แบบที่เกิดในชั้นพลังงานระดับลึกที่มีสถานะสุดท้ายอยู่ต่ำกว่าชั้น วาเลนซ์ โดยปกติจะมีอย่างน้อยหนึ่งพีคที่มีความสูงและความกว้างใกล้เคียงกับ Photoelectron lines เช่น MNN คือมาจากเกิด hole ตัวแรกในชั้น M และถูกย้ายไปที่ชั้น N (เนื่องจากอิเล็กตรอนในชั้น M กระโดดมาแทนที่) และสุดท้ายเกิด hole ในชั้น N เนื่องจากปล่อยอิเล็กตรอนออกมาเป็น Auger electron ด้วยพลังงานจลน์ของ Auger electron

3. X-ray Satellites รังสีเอกซ์ที่ใช้เป็นพลังงานโฟตอน ในการกระตุ้นอะตอมในวัสดุนั้น ไม่ได้เป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเฉพาะเพียงค่าเดียวเท่านั้น แต่ยังคงมีรังสีเอกซ์บางส่วนที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่านั้น ทำให้พีคของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดจากการกระตุ้นอะตอมด้วยพลังงานโฟตอนจากรังสีเอกซ์มีกลุ่มของพีคย่อยเกิดขึ้นในช่วงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ ซึ่งความสูงและตำแหน่งของพีคขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอกซ์ ตัวอย่างและลักษณะของพีคที่เป็น X-ray Satellites ที่เกิดจากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม (Mg) แสดงในรูปที่ 2.26

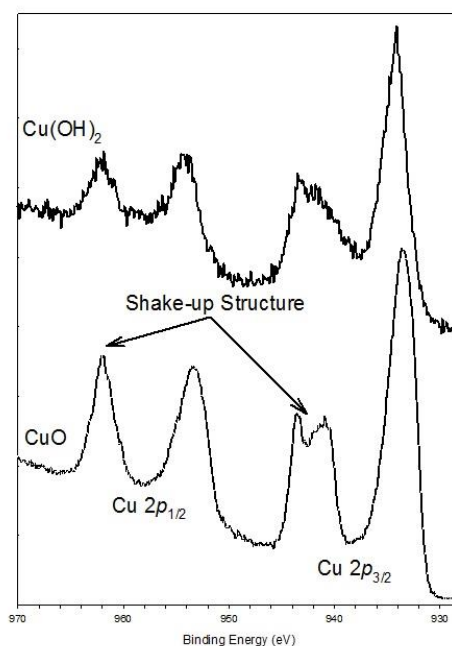


รูปที่ 2.26 ตัวอย่างของพีคที่เกิดจาก X-ray Satellites จากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม [36]

4. X-ray Ghosts ในบางครั้งรังสีเอกซ์ที่เกิดจากธาตุอื่นซึ่งไม่ใช่ธาตุที่เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอกซ์สามารถทำให้เกิดการกระตุ้นอะตอมในวัสดุได้ จึงเป็นผลทำให้เกิดพีคขนาดเล็กขึ้นในสเปกตรัมได้ ซึ่งพีคเหล่านี้อาจจะเกิดเนื่องมาจากแมกนีเซียมที่เป็นสารปนเปื้อนในขั้วแอโนดอะลูมิเนียม หรือทองแดงที่เป็นฐานของขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอกซ์ เป็นต้น

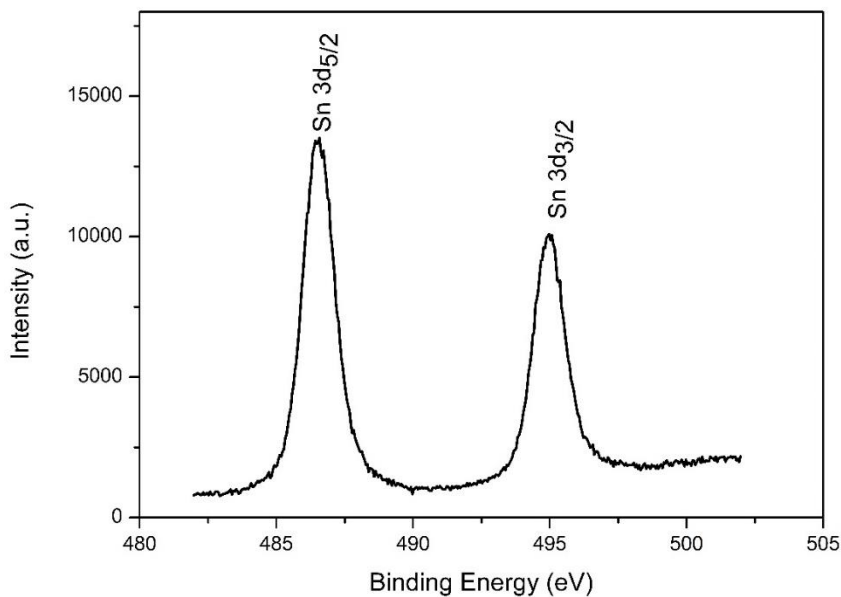
5. Shake-Up Lines กระบวนการ Photoelectric ไม่ได้ทำให้เกิดไอออนขึ้นเฉพาะใน Ground state เท่านั้น แต่ไอออนนั้นอาจจะยังคงอยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าสถานะพื้น (Ground state) เล็กน้อย ซึ่งในกรณีนี้จะทำให้ โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นมีพลังงานจลน์ลดลง โดยพลังงานที่ลดลงนี้มีความสัมพันธ์กับความแตกต่างของพลังงานระหว่างสถานะพื้น และ สถานะกระตุ้น และเป็นผลทำให้เกิด Satellite peak ที่พลังงานจลน์ต่ำลง (หรือพลังงานยึดเหนี่ยวสูงขึ้น) เล็กน้อยเมื่อเทียบกับพีคหลักที่เกิดขึ้น ในกรณีของสารประกอบของ

ธาตุทรานซิชันและแรเอิร์ทที่มีสมบัติเป็น Paramagnetic ส่วนใหญ่จะมี Shake-Up Lines เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยอาจจะมีค่าสูงใกล้เคียงกับความสูงของพีคหลัก และสามารถเกิดได้มากกว่าหนึ่งพีค ซึ่งตำแหน่ง (ระยะห่างจากพีคหลัก) และความสูงของ Shake-Up Lines ยังสามารถใช้เพื่อศึกษาสถานะทางเคมี (Chemical state) ของธาตุได้อีกด้วย ในขณะที่สารประกอบที่มีสมบัติเป็น Diamagnetic โดยทั่วไปจะไม่เกิด Shake-Up Lines



รูปที่ 2.27 แสดงลักษณะ Shake-Up Lines ของ CuO และ Cu(OH)₂ [37]

6. Multiplet Splitting การที่อิเล็กตรอนหลุดออกไปจากชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอมที่มี Spin คือมีอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired electron) อยู่ในชั้นวาเลนซ์ (Valence level) จะทำให้เกิดสถานะว่าง (Vacancy) ขึ้น ซึ่งการเกิด Coupling ระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เกิดขึ้นใหม่ หลังจากการเกิด Photoemission ในชั้น s กับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในอะตอม จะทำให้เกิดไอออนที่มี Configuration 2 แบบ และมีพลังงานเป็น 2 ค่า จึงเป็นผลทำให้ Photoelectron line เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย การแยกเป็นพีคย่อยนี้สามารถเกิดขึ้นได้จากการไอออไนซ์ในชั้นอื่น เช่น p, d และ f ด้วยเช่นกัน ซึ่งมีการเกิดที่ซับซ้อนมากกว่าการเกิดในชั้น s ดังที่เห็นได้จากรูปที่ 2.28 ว่าพีค 3p และ 3d เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย แสดงสเปกตรัมของ 3d เนื่องจากการเกิด Spin-orbit coupling ซึ่งเกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนที่อยู่ใน Orbital ที่มี Orbital angular momentum ($l \neq 0$) โดยเป็นการเกิด Coupling ระหว่าง Magnetic field of spin (s) กับ Angular momentum (l) [38]



รูปที่ 2.28 Spin-orbit splitting ที่พีค 3d ในสเปกตรัม XPS ของ Sn

2.5.5 การวิเคราะห์ด้วยสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)

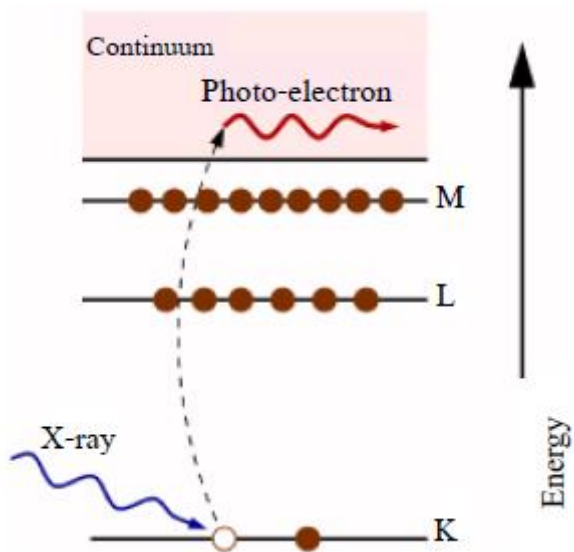
เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เป็นการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมในช่วงพลังงานใกล้เคียงหรือสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม โดยวัสดุสามารถดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้โดยเกิดปรากฏการณ์ โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) ซึ่งรังสีเอกซ์หรือโฟตอนจะถูกดูดกลืนโดยอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.29 ในการเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์นั้น พลังงานของรังสีเอกซ์จะต้องมีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวในชั้นพลังงานระดับลึกและโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ที่หลุดออกมาจะมีพลังงานเท่ากับพลังงานส่วนเกินของรังสีเอกซ์ที่มีค่ามากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวในชั้นพลังงานระดับลึกสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Absorption coefficient, μ) ที่บ่งบอกถึงความน่าจะเป็นที่รังสีเอกซ์จะถูกดูดกลืนอธิบายได้ด้วยกฎของเบียร์ (Beer's Law) [39] ดังสมการที่ 2.43

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.43)$$

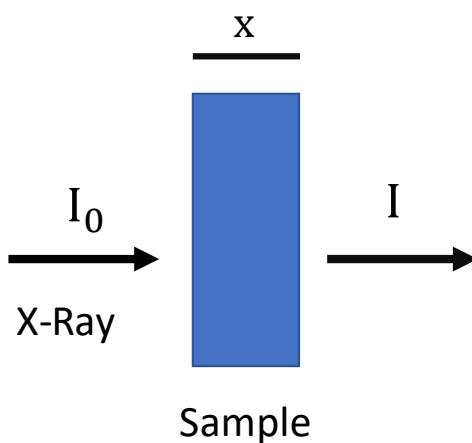
เมื่อ I_0 คือ ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนตัวอย่าง

x คือ ความหนาของตัวอย่าง

I คือ ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านออกมาจากตัวอย่าง

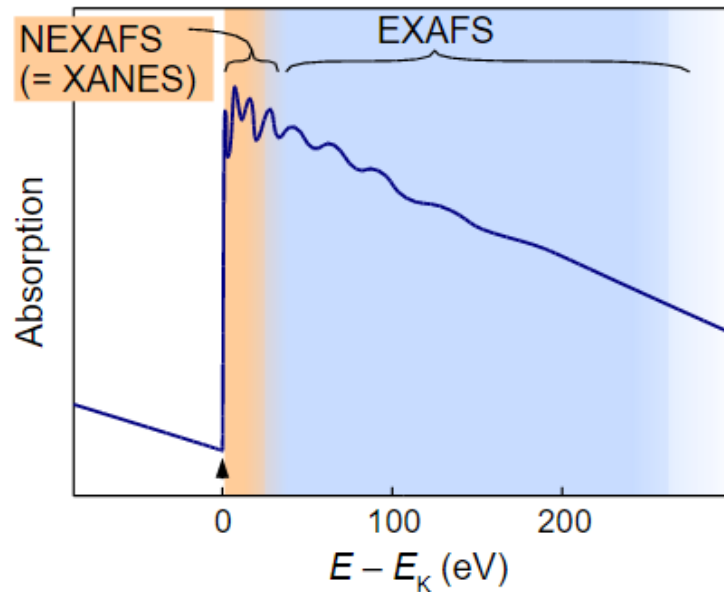


รูปที่ 2.29 กลไกของกระบวนการดูดกลืนรังสีเอกซ์ [40]



รูปที่ 2.30 การวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบทะลุผ่าน

การศึกษาด้วยเทคนิค XAS เป็นการวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน $\mu(E)$ ที่เป็นฟังก์ชันกับพลังงานโฟตอนสเปกตรัม XAS ประกอบด้วยโครงสร้างหลัก 2 ชนิด คือ โครงสร้าง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) และโครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)



รูปที่ 2.31 แผนภาพสเปกตรัมของ XAS ประกอบด้วย XANES และ EXAFS [41]

2.5.5.1 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

ช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ปรากฏในสเปกตรัมของสัญญาณ XAS ตั้งแต่บริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมจนถึงกระทั่งบริเวณช่วงพลังงานโฟตอน ประมาณ 50 eV เหนือขอบการดูดกลืน โครงสร้าง XANES ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึก (Core electron) แล้วย้ายสถานะพลังงานไปยังสถานะที่ว่างอยู่ภายในอะตอม จากโครงสร้าง XANES เราสามารถนำมาวิเคราะห์ได้หลายอย่าง เช่น วิเคราะห์สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของตัวอย่าง ชนิดเคมีของอะตอม และแยกแยะองค์ประกอบทางเคมีที่มีในสารตัวอย่าง เป็นต้น

นอกจากนี้เนื่องด้วยโครงสร้าง XANES ยังมีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้นระดับพลังงานลึก และค่าพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์หากกำหนดให้ k คือ เลขคลื่นของรังสีเอกซ์ เราจะพบว่าคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนจะมีเลขคลื่นเปลี่ยนแปลงไปตามค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ เป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน สามารถหาค่าของเลขคลื่นจากสมการที่ 2.44

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (2.44)$$

เมื่อ E คือ พลังงานโฟตอน
 E_0 คือ ค่าพลังงานขีดเริ่ม

2.5.5.2 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

ช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ปรากฏในสเปกตรัมของสัญญาณ XAS ตั้งแต่บริเวณต่อจากโครงสร้าง XANES เนื้อขอบการดูดกลืน ไปจนกระทั่งถึงบริเวณช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 500 eV ถึง 1,000 eV โครงสร้าง EXAFS เกิดขึ้นจากโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยมาจากอะตอมในระหว่างการดูดกลืนนั้น ประพฤติตัวเป็นคลื่นไปชนกับอะตอมรอบข้างทำให้เกิดการกระเจิงและสะท้อนกลับมาแทรกสอดกับคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนของตัวเอง สัญญาณ EXAFS คือได้จากการแทรกสอดกันระหว่างคลื่นโฟโตอิเล็กตรอนโดยขนาดของการกระเจิงจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตามค่าพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมและหักล้างสลับกันไปปรากฏเป็นสัญญาณ EXAFS นิยามดังสมการที่ 2.45

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.45)$$

เมื่อ $\mu(E)$ คือสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง และ $\mu_0(E)$ คือสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์พื้นฐานของอะตอมอิสระ (Atomic background absorption) โดยโครงสร้าง EXAFS สามารถเขียนให้อยู่ในรูปฟังก์ชัน sine ของตัวแปร k และตัวแปร R ได้ว่า

$$x(k) = \sum_j |A_j(k)| \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (2.46)$$

โดยที่ตัวแปร k คือ เลขคลื่น (Wave number) ของโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานของรังสีเอกซ์ตามสมการที่ (2.44) และ R คือ ระยะทางระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ถึงอะตอมข้างเคียงหรือความยาวพันธะระหว่างอะตอม

เมื่อ $x(k)$ เขียนให้อยู่ในรูปของผลรวมของหลายพจน์แต่ละพจน์เป็นสัญญาณที่เกิดจากโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกกระเจิงกับอะตอมรอบข้างชนิดที่ j และอะตอมชนิดที่ j นี้หมายถึงอะตอมอยู่ห่างจากอะตอมกลาง (หรืออะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์) ในระยะรัศมี R_j ดังนั้นเราจึงสามารถพิจารณาการกระเจิงออกเป็นชั้น ๆ ตามชนิดของอะตอมโดยที่แต่ละพจน์ของสมการที่ (2.46) หรือแต่ละชั้นของการกระเจิงกับอะตอมชนิดเดียวกันประกอบด้วยปริมาณที่บอกถึงขนาด (แอมพลิจูด) และเฟสของการกระเจิง (ตัวแปรในฟังก์ชัน sine) แอมพลิจูดของโครงสร้าง EXAFS ถูกกำหนดดังสมการที่ 2.45

$$A_j(k) = S_0^2 \frac{N_j S_j(k, R_j) F_j(k, R_j)}{k R_j^2} \exp\left[\frac{-2R_j}{\lambda(k, R_j)}\right] \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \quad (2.47)$$

เมื่อตัวแปรแต่ละตัวมีความหมายดังนี้

1. S_0 คือ ค่า scale factor เป็นค่าคงที่ใช้เป็นตัวลดขนาดของแอมพลิจูดโดยรวม มีที่มาจาก shake-up และ shake-off ของอะตอมกลางที่ส่งผลกระทบต่อผลการกระเจิง

2. N_j คือ ค่า coordination number หรือจำนวนอะตอมชนิดที่ j
3. S_j คือ ค่า Total loss factor ของอะตอมกลาง
4. F_j คือ ค่ายังผลของขนาดของการกระเจิง (Effective EXAFS scattering amplitude)
5. R_j คือ ระยะห่างระหว่างอะตอมรอบข้างกับอะตอมกลาง
6. λ_j คือ ค่าเฉลี่ยของระยะเคลื่อนที่แบบปราศจากการชนของโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron mean free path)
7. σ_j คือ ค่าคงที่ของ Debye-Waller (Debye -Waller factor) เป็นค่าที่แสดง Mean square deviation ของตัวแปร R_j

เฟสของการกระเจิงที่เป็นตัวแปรของฟังก์ชัน sine ในสมการที่ (2.46) เป็นเฟสรวมของอะตอม

$$\delta_j(k) = \phi_j(k, R_j) + \phi_c(k) \quad (2.48)$$

โดยที่ ϕ_j และ ϕ_c คือเฟสของอะตอมรอบข้างที่เป็นตัวกระเจิงและอะตอมกลางตามลำดับ

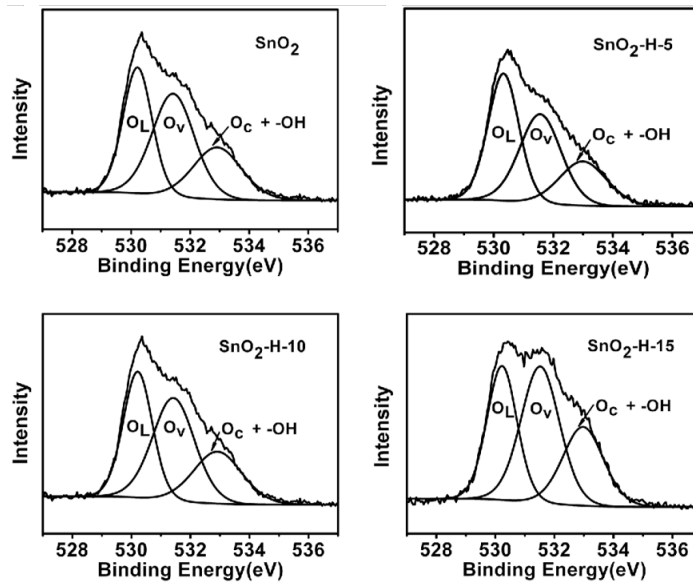
สัญญาณ EXAFS เป็นสัญญาณของคลื่นความถี่รวม ดังนั้นในการวิเคราะห์สัญญาณ จึงต้องแยกสัญญาณความถี่เหล่านี้โดยวิธีการแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transform) ซึ่งก็การแปลงสัญญาณ EXAFS ที่อยู่ในฟังก์ชันของตัวแปร k ให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันตัวแปร R ซึ่งจะช่วยให้เราแบ่งวิเคราะห์สัญญาณ EXAFS ได้ออกมาเป็นลำดับชั้น พิจารณาจากค่า $j = 1, 2, 3, \dots$ นอกจากการแปลงเป็นฟูเรียร์แล้วการวิเคราะห์ยังต้องอาศัยกระบวนการประมาณค่ากำลังสองน้อยที่สุด (Least square) เพื่อใช้ประมาณค่าตัวแปรหลักได้แก่ N , R และ σ ที่สอดคล้องกับสเปกตรัม EXAFS ที่ได้จากการทดลอง

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

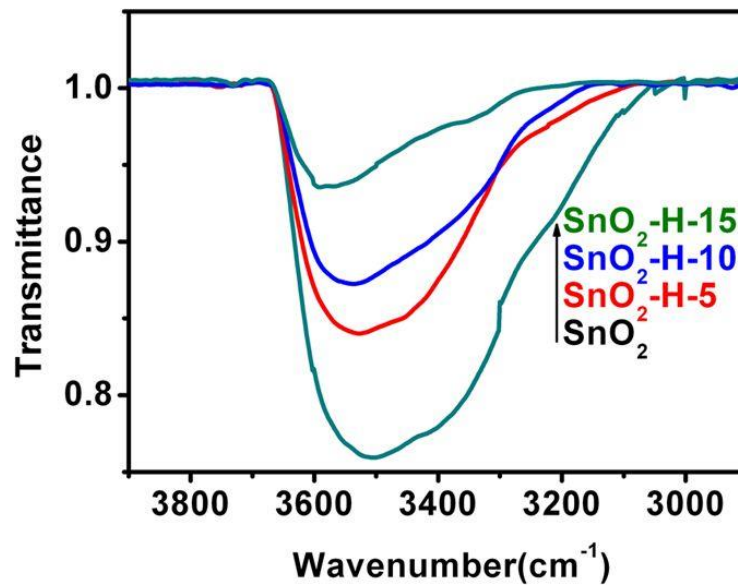
จากการทบทวนวรรณกรรมวัสดุสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ซึ่งเป็นโลหะออกไซด์หนึ่งตัวที่มีการนำไปประยุกต์หรือไปสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลาย เช่น ปฏิริยาสังเคราะห์แสง (Photocatalysis), ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง, เซลล์แสงอาทิตย์ ก๊าซเซ็นเซอร์ ตัวเร่งปฏิริยาออกซิเดชัน หน้าจอแสดงผล เป็นต้น [1-4] เนื่องจากวัสดุสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ (SnO_2) จัดเป็นวัสดุที่มีความโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี (Transparent conductive oxide) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงานในช่วง 3.6-4.0 eV มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบเตตระกอนอล ดังนั้นนักวิจัยจึงได้มีความสนใจที่จะศึกษาคุณสมบัติของดีบุกออกไซด์และการนำไปประยุกต์ใช้

Po-Ming Lee และคณะ [42] เราได้รายงานกลไกการสร้างกระแสฟลิวออเรสในชั้นผิวฟิล์มบางของดีบุกออกไซด์ โดยมีการดูดกลืนทางเคมี (Chemisorption) ของออกซิเจนบนพื้นผิวของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ ที่เกิดจากการอบในบรรยากาศของออกซิเจน (O_2 -annealing) เกิดการสร้างสนามไฟฟ้าในชั้นผิวของดีบุกออกไซด์ เป็นผลมาจากประจุของออกซิเจนไอออนบนพื้นผิวดีบุกออกไซด์ จะยึดอายุ (Lifetime) และลดความน่าจะเป็นในการรวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอนโฮลที่เกิดจากการฉายรังสี UV-laser (266 นาโนเมตร) ในชั้นผิวดีบุกออกไซด์ ซึ่งเป็นพลังงานกระตุ้นสำหรับการเกิดกระแสฟลิวออเรสเซนในชั้นผิวของฟิล์มซึ่ง lifetime จะคำนวณได้ 8.3 ms

Y. Yuan และคณะ [43] ได้ศึกษากลไกการตรวจจับแก๊ส เป็นสิ่งสำคัญสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับของเซ็นเซอร์ชนิดเซมิคอนดักเตอร์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการรับรู้ของอนุภาคระดับนาโนของดีบุกออกไซด์ โดยการเพิ่มความหนาแน่นของอะตอมทิน (Sn) ขนขาด (Dangling bond) ที่ยังไม่คู่อะตอมมาจับพันธะด้วยที่ผิวของ ดีบุกออกไซด์ ด้วยการอบในบรรยากาศไฮโดรเจน (hydrogenation) แนวคิดของอะตอมทินที่ไม่อิ่มตัวของพื้นผิว โดยเสนอกลไกการตรวจจับสมบัติของเซ็นเซอร์โลหะออกไซด์และตัวเร่งปฏิริยาอื่น ๆ และได้รับการปรับปรุงโดยใช้การเติมไฮโดรเจน แนวความคิดของผิวอะตอมของโลหะที่ไม่อิ่มตัว ซึ่งทำหน้าที่เป็นพื้นที่ใช้งาน (Active site) สำหรับตรวจจับแก๊ส ความสัมพันธ์ของการวิเคราะห์ออกซิเจนที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว $\text{O}1s$ เกี่ยวกับเปอร์เซ็นต์ การขาดออกซิเจน (O_v) และดูดกลืนทางเคมี (O_c) ตลอดจนกลุ่มไฮดรอกไซด์ ($-\text{OH}$) ที่เป็นส่วนประกอบของอนุภาคนาโน SnO_2 ซึ่งเพิ่มขึ้นหลังจากกระบวนการ Hydrogenation จากการใช้เทคนิคการวิเคราะห์หวิเคราะห์ (X-ray photoelectron spectroscopy) ดังรูปที่ 2.32 และจากการวิเคราะห์ด้วย (IR spectra) ซึ่งแสดงการลดลงของกลุ่มไฮดรอกไซด์ ($-\text{OH}$) เห็นได้จากในช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) ประมาณ 3500 cm^{-1} สัมพันธ์กับพันธะระหว่างอะตอมยึดออกหรือหดตามแกนแบบไม่สมมาตรของกลุ่ม ไฮดรอกไซด์ ($-\text{OH}$) แสดงการลดลงของกลุ่มไฮดรอกไซด์ เมื่อทำการอบในบรรยากาศไฮโดรเจนที่เวลาเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 2.33 ผลทำให้เพิ่มประสิทธิภาพของสมบัติการตรวจจับแก๊สของอุปกรณ์



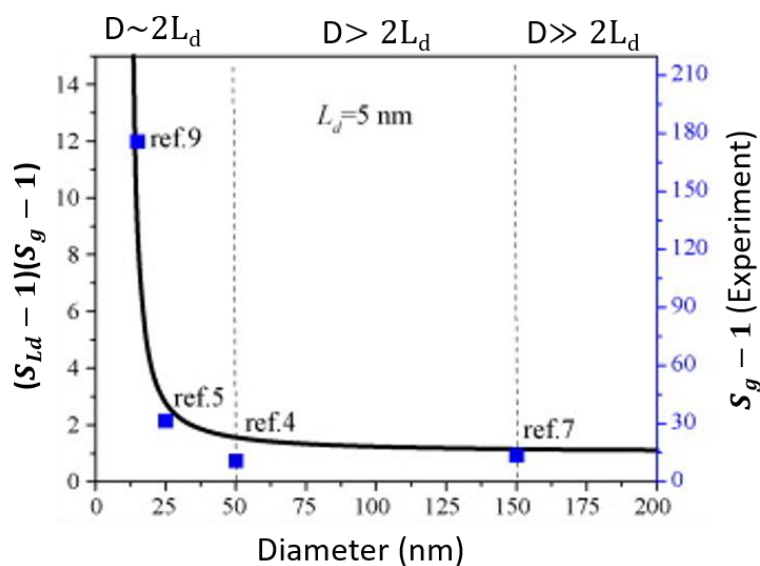
รูปที่ 2.32 แสดงการวิเคราะห์ XPS ของวิธีการ hydrogenation ที่ 0, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง [43]



รูปที่ 2.33 แสดง IR spectra ของการ hydrogenation ที่ 0, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง [43]

N. Hongsith และคณะ [44] ได้ทำการศึกษาออกไซด์ของโลหะเพื่อทำเป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส โดยการที่จะเพิ่มสมบัติการเป็นตัวตรวจจับแก๊สที่ดี จะขึ้นอยู่กับค่าความไว (Sensitivity) ในการตรวจจับแก๊ส โดยจะขึ้นอยู่กับ การดูดซับออกซิเจนที่พื้นผิว เป็นเขตปลอดพาพะในระดับพื้นผิว (Depletion layer, L_d) สัมพันธ์กับความยาวเดอบายด์ (Debye Length) คือ ระยะความลึกของเขตปลอดพาพะที่แผ่จากพื้นผิว และขนาดของอนุภาคหรือขนาดของเกรน ดังรูปที่ 2.34 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าขนาดของเกรนเห็นได้จากเส้นผ่านศูนย์กลาง (Diameter, D) จะแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง คือ $D \gg 2L_d$, $D > 2L_d$ และ $D \sim 2L_d$ จากกราฟมีความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรนกับ

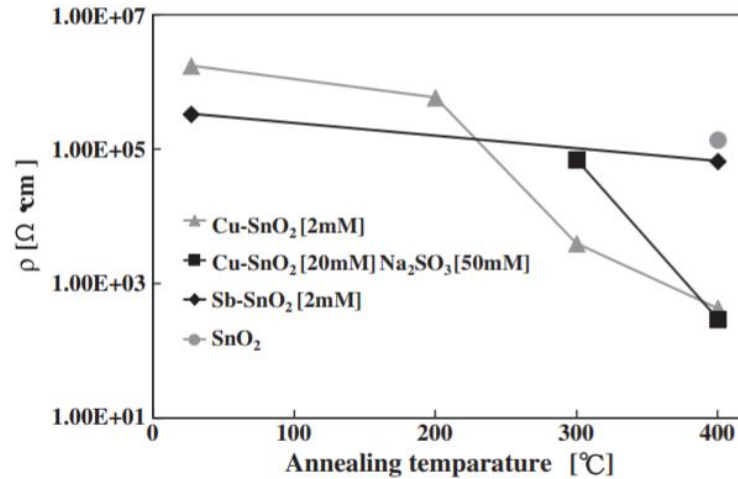
ค่าความไวในการตอบสนองแก๊ส (Response) เห็นได้ว่าเมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเข้าใกล้ $D \sim 2L_d$ จะทำให้ประสิทธิภาพในการตอบสนองแก๊สเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2.34 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกับค่าความไวในการตอบสนอง [44]

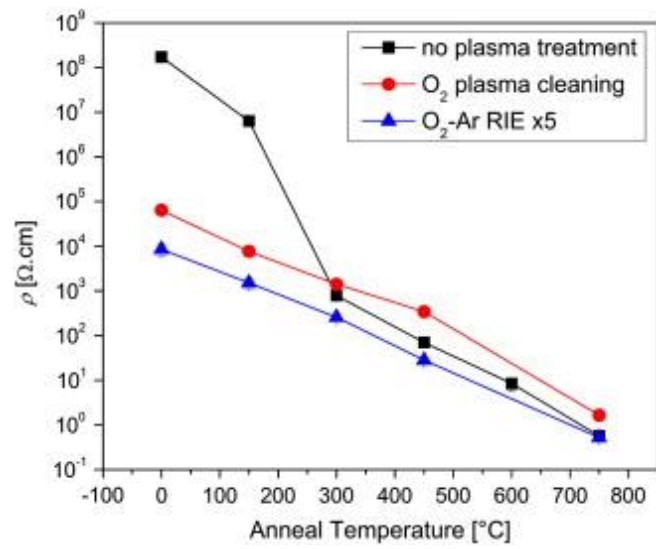
Neha Bhardwaj และคณะ [5] รายงานการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนติบुकออกไซด์ที่ผ่านการเจือด้วยทองแดง (Cu) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยวิธีทางเคมีแบบเปียก (Facile wet chemical method) ผลของการเจือทองแดงต่อโครงสร้างและสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโนติบुकออกไซด์ จากเทคนิค (field emission scanning electron microscopy, FESEM) พบว่าโครงสร้างของติบुकออกไซด์มีลักษณะเป็นแผ่นนาโน ซึ่งการเจือทองแดงลงไปในการสร้างติบुकออกไซด์ มีผลทำให้ขนาดของจุลผลึก (Crystallite size) ลดลง และการตอบสนองต่อแก๊สพบว่าเซ็นเซอร์ที่เตรียมโดยใช้โครงสร้างนาโนติบुकออกไซด์ ที่เจือด้วยสารเคมี 1% Cu จะมีการตรวจจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับโครงสร้างนาโนติบुकออกไซด์ที่ไม่ได้เจือทองแดง และเป็น การเพิ่ม การขาดออกซิเจน (Oxygen vacancies) ในติบुकออกไซด์

Dengbaoleer Ao และ Masaya Ichimura [45] พิล์มบางติบुकออกไซด์ที่เจือด้วย Sb และ Cu เตรียมด้วยวิธีการทางแสง (Photochemical method) โดยใช้สารละลาย ที่ประกอบด้วย SnSO_4 และสารละลายที่ใช้เจือ SbCl_3 หรือ CuSO_4 ปลูกฟิล์มลงบนกระจกและฉายด้วยรังสียูวี การวัดสเปกโตรสโกปีของอิเล็กตรอนพบว่า มี Sb หรือ Cu อยู่ในฟิล์มบาง ซึ่งมีการศึกษาการอุณหภูมิการอบฟิล์มติบुकออกไซด์ ที่ผ่านการเจือทองแดง พบว่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นหลังจากอบโดยใช้อุณหภูมิ 400°C ในบรรยากาศของไนโตรเจน ดังรูปที่ 2.35

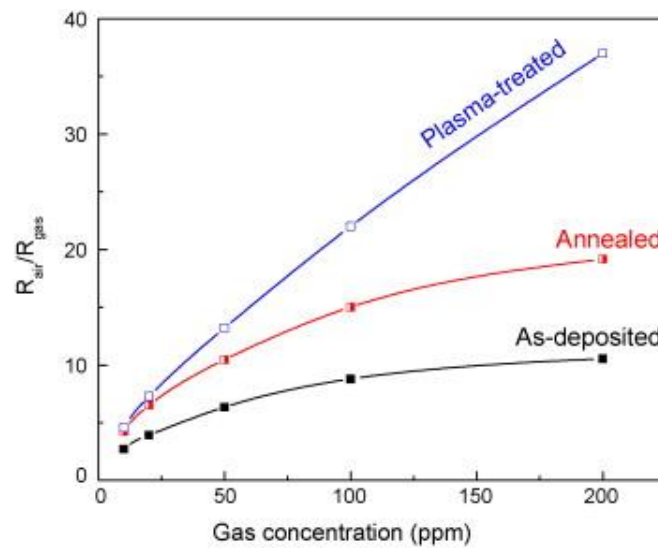


รูปที่ 2.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้า(resistivity)กับอุณหภูมิในการอบ (Annealing temperature) [45]

นอกจากการอบ (Annealing) อีกหนึ่งวิธีที่สามารถปรับปรุงสมบัติของวัสดุหรือฟิล์มบางได้ คือ การทำพลาสมา (Plasma treatment) Salil M. Joshi และคณะ [46] ฟิล์ม Indium Tin Oxide (ITO) ถูกปลูกขึ้นโดย RF sputtering และการเคลือบด้วยการกระจายตัว (Spin coating) ของ คอลลอยด์ ลงบนกระจกและควอตซ์และอบในบรรยากาศอากาศ และอาร์กอน สมบัติทางไฟฟ้าของ ฟิล์มซึ่งผลทำให้ค่าความต้านทานลดลงถึง 8 ระดับ ผลการทดลองพบว่าการพลาสมามีประสิทธิภาพในการ ลดความต้านทานของฟิล์มดังรูปที่ 2.36 และการพลาสมาด้วยแก๊สออกซิเจนเป็นการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน ของออกซิเจนบนพื้นผิว (Oxygen surface functional groups) ขณะเดียวกันก็สามารถลดพวก คาร์บอนได้ [47] Hui Huang และคณะ [48] ได้รายงานว่าทำพลาสมาออกซิเจนเป็นการเพิ่มกลุ่มของ ออกซิเจน ซึ่งเกิดการดูดซับของออกซิเจนที่พื้นผิวส่งผลให้เกิดการปรับปรุงสมบัติของเซ็นเซอร์ให้มี ประสิทธิภาพในการตอบสนองของแก๊สเพิ่มขึ้นเห็นได้ดังรูปที่ 2.37



รูปที่ 2.36 แสดงค่าสภาพความต้านทานกับอุณหภูมิในแต่ละชนิดของการอบ [46]



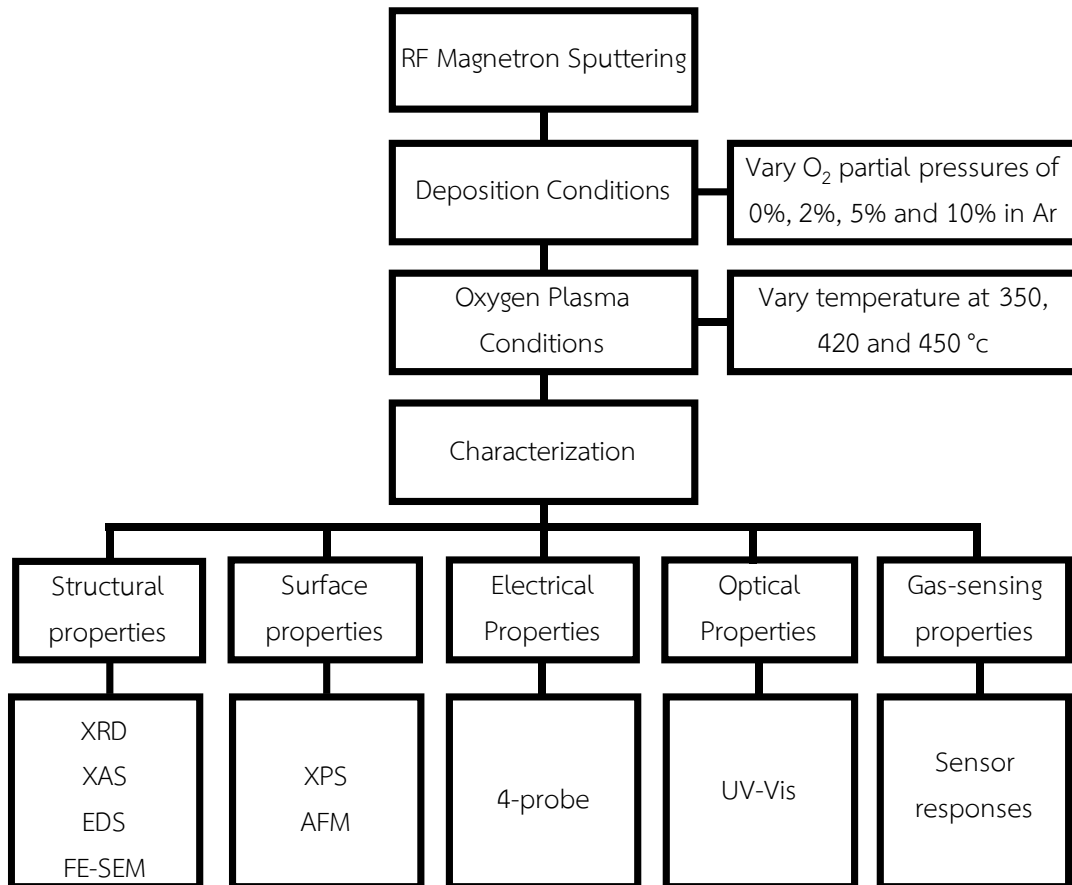
รูปที่ 2.37 แสดงความสัมพันธ์ของการตอบสนองแก๊สเมื่อปริมาณของแก๊สเพิ่มขึ้นของฟิล์มแต่ละชนิดของการอบ [48]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

บทนี้เป็นการนำเสนอขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย วัสดุอุปกรณ์ และเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงเตรียมโดยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % และการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางด้วยเทคนิคออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420, และ 450 °C

- 3.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง
- 3.2 ขั้นตอนการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง
- 3.3 ขั้นตอนการตรวจวัดฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงด้วยเทคนิคต่าง ๆ

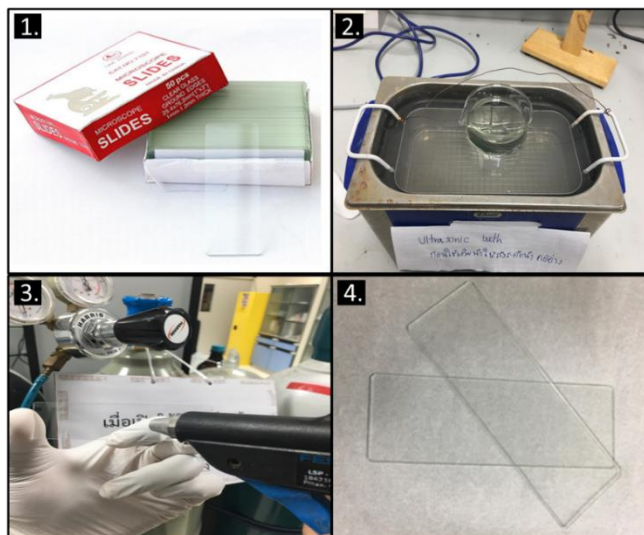


รูปที่ 3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย

3.1 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

3.1.1 เตรียมวัสดุรองรับที่ใช้ในงานวิจัย

ในงานวิจัยใช้วัสดุรองรับเป็น กระจกสไลด์ (Microscope slide) นำไปทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิค (Ultrasonic Cleaner) ในอะซิโตน (Acetone) เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen)



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดวัสดุรองรับ

3.1.2 การปลูกฟิล์มบางด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ในงานวิจัยทำการเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง โดยจะทำสปัตเตอริงที่ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน (O_2) 0, 2, 5 และ 10 % ของบรรยากาศแก๊สอาร์กอน (Ar)

1. นำเป่าดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง (Cu-doped SnO_2 target) มีลักษณะเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7.62 cm หนา 1 cm มีความบริสุทธิ์ 99.9 % เข้าไปติดในเครื่องสปัตเตอริง

2. นำวัสดุรองรับกระจกสไลด์ที่ผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วเข้าห้องเคลือบสุญญากาศ (Chamber) ของเครื่องสปัตเตอริง ใช้ระยะห่างระหว่างเป้ากับวัสดุรองรับที่ระยะ 6 cm

3. เปิดระบบเครื่องสุบสุญญากาศทำหน้าที่สูบอากาศออกจากห้องเคลือบสุญญากาศ ประกอบด้วยเครื่องสุบสุญญากาศโรตารี (Rotary pump) มีหน้าที่ในการสร้างสุญญากาศขั้นต้นให้กับห้องเคลือบสุญญากาศ จากระดับความดันบรรยากาศทำให้ความดันต่ำกว่าบรรยากาศประมาณ 10^{-2} mbar ต่อมาจะใช้เครื่องสูบแบบแพร่ไอน้ำมัน (Diffusion pump) เพื่อลดความดันในห้องเคลือบ

สุญญากาศให้ต่ำลงถึงระดับความดัน 10^{-5} - 10^{-6} mbar พร้อมกับเปิดระบบหล่อเย็นด้วยน้ำ ที่อุณหภูมิ ต่ำกว่า 15°C ทำ หน้าที่ระบายความร้อนให้กับเครื่องสูบลมแบบแปรไอน้ำมัน หัวแมกนีตรอน และ เป้าสารเคลือบ

4. ได้ความดันพื้นที่ระดับ 2×10^{-6} mbar ก่อนการปลูกฟิล์ม (Base pressure) เปิด ระบบการจ่ายก๊าซอาร์กอนเข้าสู่ห้องเคลือบสุญญากาศ โดยมีส่วนของเครื่องควบคุมอัตราการไหล (Mass flow controller) ที่ควบคุมการทำงานโดยผ่านส่วนควบคุม (Control Unit) ทำหน้าที่เป็นตัว ควบคุมปริมาณของแก๊สที่ปล่อยเข้าสู่ห้องเคลือบสุญญากาศ ให้มีความดันขณะทำงาน (Working pressure) ที่ 5×10^{-3} mbar เพื่อที่จะเตรียมทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ

5. เปิดแหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้ากระแสสลับ ความถี่ 13.56 MHz พร้อมกับเครื่อง RF matching box คือ เครื่องเพื่อเพิ่มการถ่ายโอนพลังงานจากแหล่งกำเนิดสัญญาณให้ได้มากที่สุด และลดการสะท้อนสัญญาณจากโหลดไฟฟ้าให้ต่ำสุด และทำการสปัตเตอร์ (Pre-sputter) เป็น ระยะเวลา 15 นาที ที่กำลังไฟฟ้า 100 W

6. ทำการเปิดชัตเตอร์หน้าเป้า (Shutter) เพื่อที่จะเริ่มกระบวนการปลูกฟิล์มโดยใช้ เวลา 120 นาที ต่อหนึ่งเงื่อนไข

7. ทำการปลูกฟิล์มที่เงื่อนไข ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0 % ของบรรยากาศ ก๊าซอาร์กอน หลังจากปลูกฟิล์มเสร็จแล้วก็จะปิดการจ่ายก๊าซในห้องเคลือบสุญญากาศและแหล่งจ่าย กำลังไฟฟ้ากระแสสลับ รอจนระบบต่าง ๆ เย็นตัวลงแล้วเปิดห้องเคลือบสุญญากาศนำชิ้นงานออกมา

8. ทำเช่นเดียวกันทั้งหมดทุกขั้นตอนกับเงื่อนไขความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 2, 5 และ 10 % ของบรรยากาศแก๊สอาร์กอน

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม

ตัวแปรสำหรับการปลูกฟิล์ม	เงื่อนไขที่กำหนด
เป้าสารเคลือบ (Target)	Cu-doped SnO_2
ความดันพื้นที่ก่อนการปลูกฟิล์ม (Base pressure)	2×10^{-6} mbar
ความดันขณะปลูกฟิล์ม (Working pressure)	5×10^{-3} mbar
กำลังไฟฟ้าในการปลูกฟิล์ม (Power)	100 Watt
เวลาในการปลูกฟิล์ม(Time)	120 min
ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน (Oxygen partial pressure)	0, 2, 5 and 10 %



รูปที่ 3.3 เครื่องเคลือบฟิล์มบางอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริง

3.2 ขั้นตอนการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

ในงานวิจัยจะใช้เทคนิคการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C ด้วยเครื่อง PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. นำฟิล์มที่ปลูกทั้ง 4 เงื่อนไขความดันย่อยก๊าซของออกซิเจนที่ 0, 2, 5 และ 10 % มาตัดแบ่งที่ขนาด 1x3 cm
2. นำฟิล์มทั้ง 4 เงื่อนไข ใส่เข้าไปในท่อควอตซ์ของเครื่อง PECVD
3. เปิดระบบก๊าซออกซิเจนที่อัตราการไหล 15 sccm
4. เปิดโรตารีปั๊มและรอจนได้ความดันพื้น 2 Pa
5. เปิดระบบให้อุณหภูมิที่ 350 °C โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 °C/min
6. เมื่ออุณหภูมิถึง 350 °C ทำการจุดพลาสมาที่กำลังไฟฟ้า 50 W ใช้เวลา 30 min ในการทำพลาสมา
7. ปิดเครื่องแหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้ากระแสสลับ เพื่อดับพลาสมาและรออุณหภูมิลง
8. เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง (~25 °C) แล้วปิดก๊าซออกซิเจนและโรตารีปั๊ม
9. นำฟิล์มออกจากท่อควอตซ์ของเครื่อง PECVD
10. ทำซ้ำที่เงื่อนไขของอุณหภูมิที่ 420 และ 450 °C ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขสำหรับการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบาง

ตัวแปรสำหรับการปลูกฟิล์ม	เงื่อนไขที่กำหนด
ความดันพื้น (Base pressure)	2 Pa
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน (Flow rate)	15 sccm
อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ	2 °C/min
กำลังไฟฟ้า (Power)	50 Watt
เวลาในการพลาสมา (Time)	30 min
อุณหภูมิในการพลาสมา (Plasma temperature)	350, 420 and 450 °C



รูปที่ 3.4 เครื่อง PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

3.3 ขั้นตอนการตรวจวัดฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงด้วยเทคนิคต่าง ๆ

3.3.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้าง

1. การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

รุ่น : PANalytical, EMPYREAN

สถานที่ : ศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระบุชนิดสารประกอบของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง (Cu-doped SnO₂ thin film) โดยอาศัยการยิงของรังสีเอ็กซ์ไปกระทบกับตัวอย่างทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กัน ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบรูปร่าง และลักษณะผลึก เป็นไปตามกฎของแบรกก์ $n\lambda = d\sin\theta$

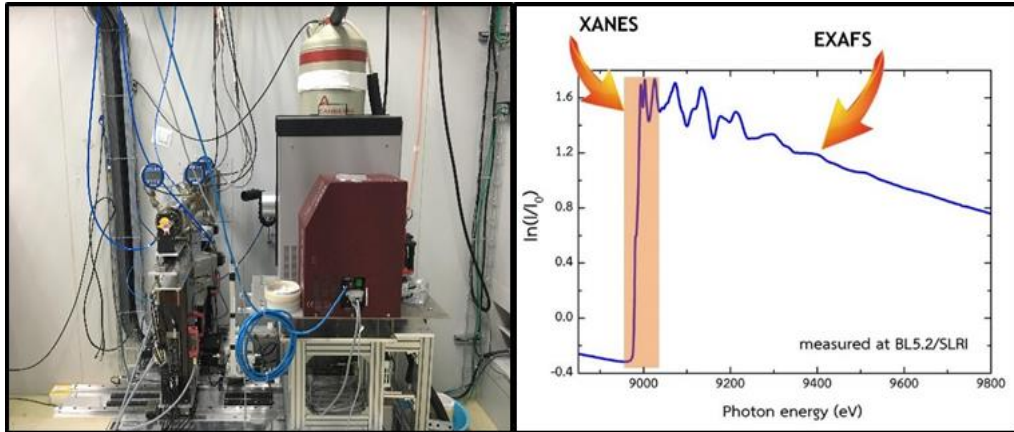


รูปที่ 3.5 เครื่องมือการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

2. การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS)

สถานที่ : สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน

ในงานวิจัยจะทำการวิเคราะห์โครงสร้าง XANES จะบอกถึงสถานะทางเคมีของอะตอม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสถานะออกซิเดชัน นอกจากนี้ยังมีรูปแบบของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เป็นเอกลักษณ์ตามองค์ประกอบทางเคมี จึงสามารถใช้จำแนกชนิดของโมเลกุลหรือสารประกอบได้



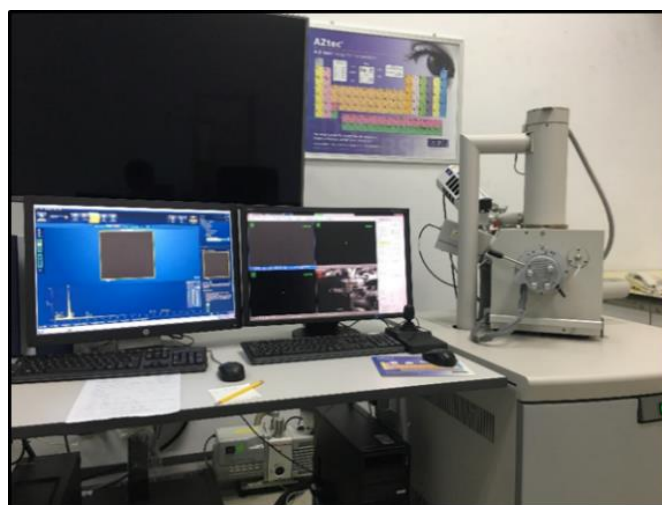
รูปที่ 3.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมทองแดง (Cu metal)

3. การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)

รุ่น : OXFORD instruments

สถานที่ : ศูนย์เครื่องมือวิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ในงานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง ซึ่งจะบอกถึงปริมาณของธาตุที่มีในตัวอย่างในสัดส่วนของปริมาณน้ำหนัก (weight%) และอะตอม (Atom%) ซึ่งสามารถนำมาหาสัดส่วนทางเคมีของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง สเปกตรัม EDS จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนสัญญาณเอกซ์เรย์ที่ตรวจจับได้ (X-ray counts) ทางแกน Y กับ พลังงาน (Energy) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในหน่วยกิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (keV) ทางแกน X พิกซ์ที่เกิดขึ้นในสเปกตรัมจะสอดคล้องกับธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์ม



รูปที่ 3.7 เครื่อง Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

รุ่น: JEOL, JSM-7001F

สถานที่ : มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์

เป็นเครื่องมือที่สามารถใช้ในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว รูปร่างของอนุภาค ความหนาของตัวอย่าง และลักษณะการกระจายของเฟสในโครงสร้างจุลภาค ใช้หัววัดหลักสำหรับการวิเคราะห์ Secondary Electron Detector สัญญาณภาพที่ได้คือ Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผล ภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology)



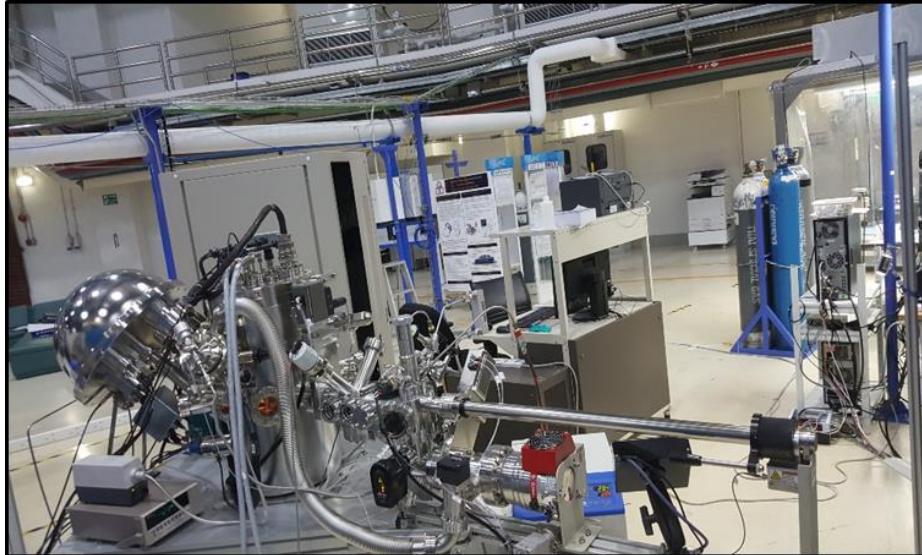
รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

3.3.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างในระดับพื้นผิว

1. การวิเคราะห์วัสดุเชิงพื้นผิวด้วยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

สถานที่ : สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน

ในงานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์วัสดุเชิงพื้นผิวของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงด้วยเทคนิค XPS โดยทำการตรวจจับและวัดค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้หลุดออกมาเนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก (Photoelectric Effect) ค่าพลังงานจลน์ที่วัดได้นี้สามารถนำมาคำนวณกลับหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) ของอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นค่าเฉพาะเจาะจง ทำให้สามารถระบุธาตุ (ตั้งแต่ Li ถึง U) และสถานะทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุได้



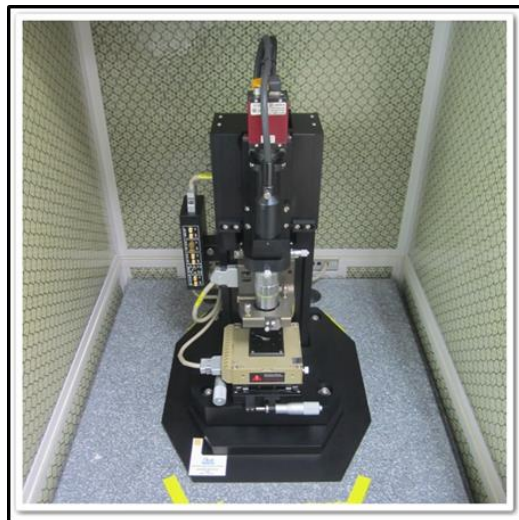
รูปที่ 3.9 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์

2. การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางด้วย กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy: AFM)

รุ่น : Park System XE-100

สถานที่ : วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ในงานวิจัยต้องการนี้จะใช้เทคนิค AFM เพื่อมาศึกษาลักษณะของพื้นผิวเพื่อที่จะให้เห็นถึงความแตกต่างในแต่ละเงื่อนไขโดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอมกับหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสารโดยจะมีการทำภาพสามมิติเพื่อดูลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางดิบๆ ออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง และศึกษาค่าความขรุขระ (Roughness) ของแต่ละเงื่อนไข



รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy : AFM)

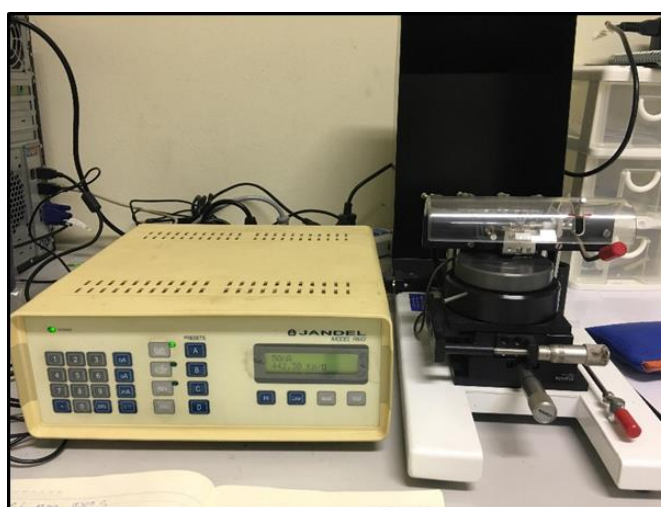
3.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

1. ตรวจสอบสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วย เครื่องมือวัดโพรบวัดสี่ขั้ว (Four-point probe measurement)

รุ่น : Model RM3

สถานที่ : ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

วัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเชิงแผ่น (Sheet resistance) ของฟิล์มบางเพื่อที่ไปคำนวณถึงค่า สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ของฟิล์ม



รูปที่ 3.11 เครื่องมือวัดโพรบวัดสี่ขั้ว (Four point probe measurement)

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางแสง

1. วัดสมบัติทางแสงด้วย (UV-Vis spectrophotometer)

รุ่น : PerkinElmer, LAMBDA 365

สถานที่ : วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่าง โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิคนี้ เพื่อดูค่าการส่งผ่านแสงในย่านตามองเห็น (Visible light) และสามารถนำไปคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap) ของฟิล์มบางที่บุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงได้



รูปที่ 3.12 เครื่อง UV-Vis spectrophotometer

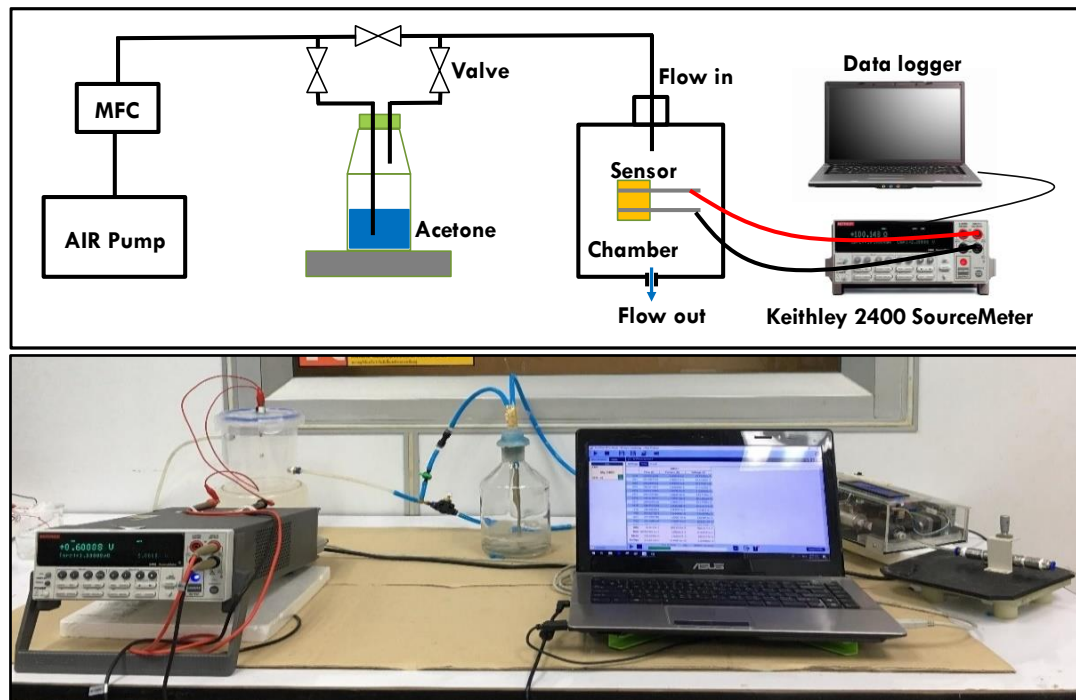
3.3.5 การวิเคราะห์สมบัติแก๊สเซ็นเซอร์

1. วัดสมบัติแก๊สเซ็นเซอร์ ด้วยระบบวัดสมบัติแก๊สเซ็นเซอร์

สถานที่ : คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ระบบวัดสมบัติแก๊สเซ็นเซอร์ เป็นระบบที่สร้างขึ้นมาเพื่อวัดการตอบสนองของฟิล์มที่มีต่อแก๊สโดยทำการวัดค่าความต้านทานของฟิล์มสถานะที่เป็นบรรยากาศและในสถานะที่เป็นแก๊สที่เราสนใจซึ่งความแตกต่างของค่าความต้านทานนี้เองสามารถทำให้เห็นถึงสมบัติของพื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงและสามารถบอกได้ว่าตัวอย่างขึ้นไหนดตอบสนองต่อแก๊สได้ดี ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ได้ดีเช่นกัน โดยระบบมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

1. ปั๊มลม (Air pump) เป็นอากาศที่ทำหน้าที่เป็นตัวพาบรรยากาศของแก๊สที่เราต้องการจะวัดและขณะเดียวกันก็ทำหน้าที่เป็นบรรยากาศปกติที่ใช้เพื่อวัดเทียบกับบรรยากาศแก๊สเช่นกัน
2. เครื่องมือวัดอัตราการไหล (Mass Flow Controller, MFC) ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของบรรยากาศในระบบการวัดแก๊สเซ็นเซอร์
3. วาล์ว ทำหน้าที่เพื่อเปิดปิดแต่ละบรรยากาศในระบบ
4. ห้องทดลอง (Chamber) เป็นภาชนะที่ใช้เป็นห้องทดสอบการวัดแก๊สเซ็นเซอร์
5. มิเตอร์ (Keithley 2400 SourceMeter) ทำหน้าที่วัดสมบัติทางไฟฟ้าในระบบวัดแก๊สเซ็นเซอร์
6. คอมพิวเตอร์ ทำหน้าที่ เก็บข้อมูล (Data logger) และประมวลผลการวัด



รูปที่ 3.13 ระบบวัดสมบัติแก๊สเซ็นเซอร์

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

บทนี้เป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงเตรียมโดยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % และนำฟิล์มบางไปทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420, และ 450 °C เพื่อปรับปรุงสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์ม โดยผลการวิเคราะห์จะแบ่งตามหัวข้อดังต่อไปนี้

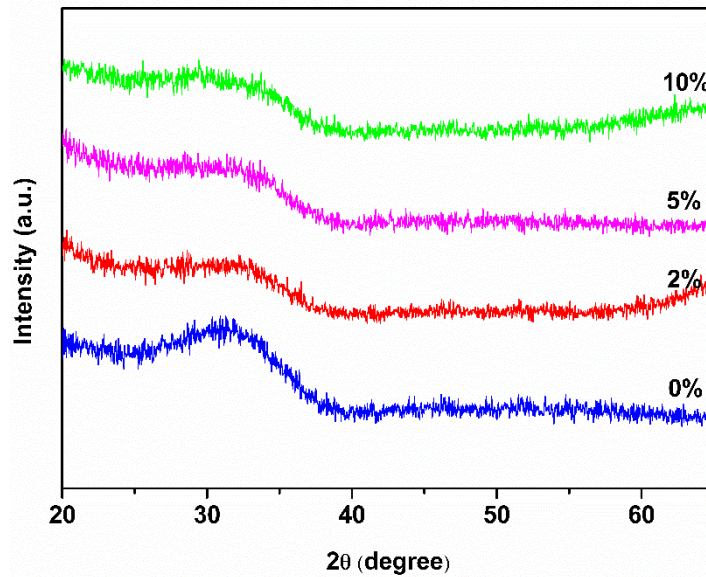
- 4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง
- 4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง
- 4.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติทางแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง
- 4.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างในระดับพื้นผิวและเชิงปริมาตรของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง
- 4.5 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติการตรวจวัดแก๊สของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

4.1.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

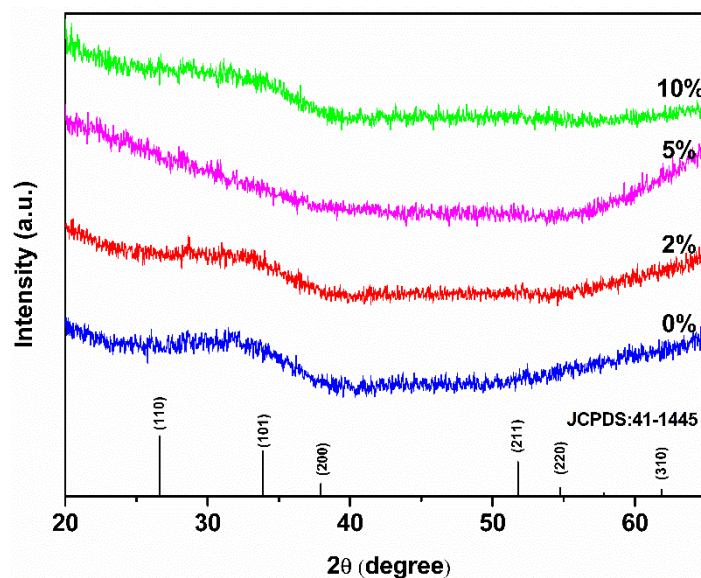
จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง ซึ่งทำการวัดตั้งแต่มุม 2 θ เท่ากับ 20 องศา ถึง 65 องศา อัตราการเพิ่มขึ้นของมุม 0.02 องศาต่อวินาที เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและยืนยันชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในฟิล์ม

รูปที่ 4.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา (As-deposited) แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % พบว่าผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ปรากฏระนาบใด ๆ หรือ เป็นอสัณฐาน (Amorphous) มีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบในโครงสร้าง ไม่สามารถที่จะยืนยันโครงสร้างและสารประกอบที่อยู่ในฟิล์ม



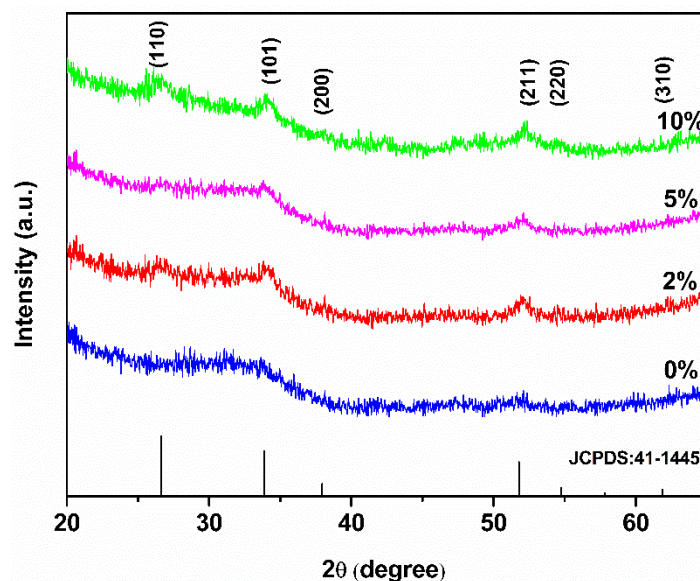
รูปที่ 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา แต่ละความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 %

รูปที่ 4.2 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350 °C พบว่าผลการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ปรากฏระนาบใด ๆ หรือ เป็นอสัณฐาน ยังไม่สามารถที่จะยืนยันโครงสร้างและสารประกอบที่อยู่ในฟิล์มหลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350 °C ในทุกความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจน



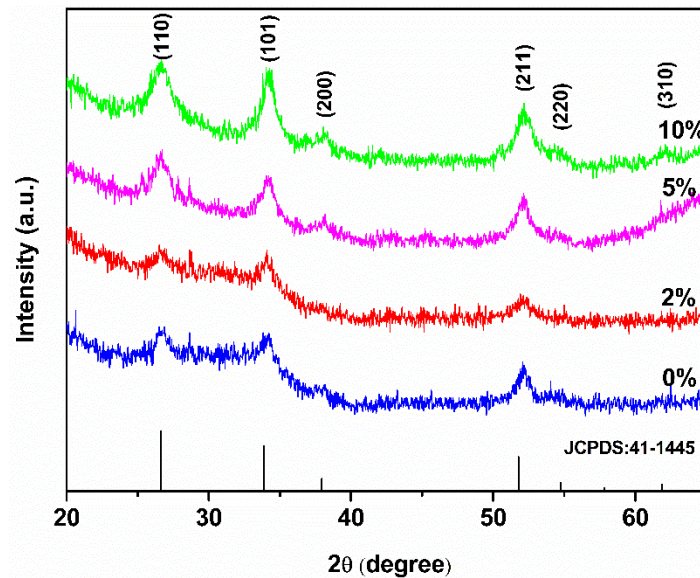
รูปที่ 4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350 °C

รูปที่ 4.3 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C พบว่าฟิล์มที่ปลูกที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนตั้งแต่ 2 % ขึ้นไป ปรากฏระนาบซึ่งแสดงถึงมีความเป็นผลึก (Crystallinity) เพิ่มขึ้น และสามารถที่จะยืนยันสารประกอบในฟิล์ม จากการพบระนาบที่มุม 2θ เท่ากับ 26.67, 33.94 และ 52.16 องศา สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS no. 41-1445 ของดีบุกออกไซด์ (SnO_2) ตรงกับระนาบ (110), (101) และ (211) ที่ปรากฏขึ้นชัดเจน มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบเตตระกอนอล (Tetragonal) และจากระนาบที่ปรากฏสามารถยืนยันการเจือของทองแดงในโครงสร้าง สังเกตจากการเลื่อนไปทางขวาหรือมุม 2θ เพิ่มขึ้น ของระนาบดีบุกออกไซด์ เกิดจากการที่ระยะห่างระหว่างระนาบ (D-spacing) ของผลึกลดลง ตามกฎของแบร็ก (Bragg's Law) ซึ่งสาเหตุมาจากการที่มีการเจือทองแดงลงไปในดีบุกออกไซด์ โดยพิจารณาจากรัศมีของอะตอม (Atomic radius) ของทองแดง (Cu^+ เท่ากับ 0.077 nm, Cu^{2+} เท่ากับ 0.073 nm) ซึ่งมีขนาดเล็กกว่ารัศมีของดีบุก (Sn^{4+} เท่ากับ 0.083 nm) จากการที่อะตอมของทองแดงไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของดีบุกนี้เองทำให้ระนาบของดีบุกออกไซด์ถูกเลื่อนไปทิศทางที่มุม 2θ เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่ามีอะตอมของทองแดงเข้าไปเจือในโครงสร้างของดีบุกออกไซด์



รูปที่ 4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

รูปที่ 4.4 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 450 °C ผลการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ปรากฏระนาบดีบุกออกไซด์ สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS no. 41-1445 และมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 450 °C

จากการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C พบว่ามีความเป็นผลึก (Crystallinity) มากขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทำออกซิเจนพลาสมาสูงขึ้น ส่งผลให้มีพลังงานมากพอสำหรับการจัดเรียงตัวของอะตอมให้มีความเป็นระเบียบในสามมิติในระยษอนันต์มากขึ้น จากระนาบที่ปรากฏสามารถนำไปคำนวณขนาดของผลึก (Crystallite size) จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) แสดงดังสมการที่ 4.1

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (4.1)$$

- เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก (นาโนเมตร, nm)
 κ คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.94
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ Cu-K α มีค่าเท่ากับ 0.15418 nm
 β คือ ความกว้างของยอด ณ ความสูงกึ่งกลาง (Full width at half maximum, FWHM)
 θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน

จากขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้เฉพาะเงื่อนไขที่ปรากฏระนาบหรือมีความเป็นผลึกเท่านั้น ซึ่งสามารถคำนวณได้ที่เงื่อนไขหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 และ 450 °C ดังตารางที่ 4.1 พบว่าขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 5.24 ถึง 7.26 nm และขนาดของผลึกมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามเงื่อนไขการปลูกฟิล์มที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีปริมาณของออกซิเจนในฟิล์มเพิ่มขึ้น ตามความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ตามลำดับ ส่งผลให้อัตราส่วนทางเคมี (Chemical composition) ของ Sn ต่อ O เป็น 1:2 ที่มีความสมบูรณ์ขึ้น และเมื่อนำฟิล์มไปทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 และ 450 °C พบว่ามีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น จากการที่มีพลังงานมากพอสำหรับอะตอมของดีบุกและออกซิเจน ในการรวมตัวกันเป็นโครงสร้างผลึกดีบุกออกไซด์ใหม่อีกครั้ง สอดคล้องกับการเกิดระนาบที่มีความกว้างของยอดลดลงและความสูงของยอดเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น [49]

ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดของผลึกของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 และ 450 °C

อุณหภูมิการพลาสมา (°C)	ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน (%)	2θ	FHWM (red)	ขนาดของผลึก (nm)
420	0	-	-	-
	2	33.96053	1.65652	5.24
	5	34.03076	1.18752	7.31
	10	33.96053	1.18217	7.35
450	0	34.04422	1.33230	6.52
	2	34.10917	1.29342	6.71
	5	34.14747	1.22044	7.12
	10	34.20225	1.19728	7.26

4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

4.2.1 ผลการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำ ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C

เงื่อนไขการพลาสมา	ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน (%)	ความต้านทานเชิงแผ่น (K Ω /sq)
ฟิล์มก่อนการทำพลาสมา As-deposited films	0	1.81 \times 10 ³
	2	898.86
	5	-
	10	-
ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350 °C	0	-
	2	3.586
	5	6.237
	10	7.261
ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C	0	-
	2	205.76
	5	467.29
	10	613.82
ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 450 °C	0	-
	2	554.49
	5	1.252
	10	1.742

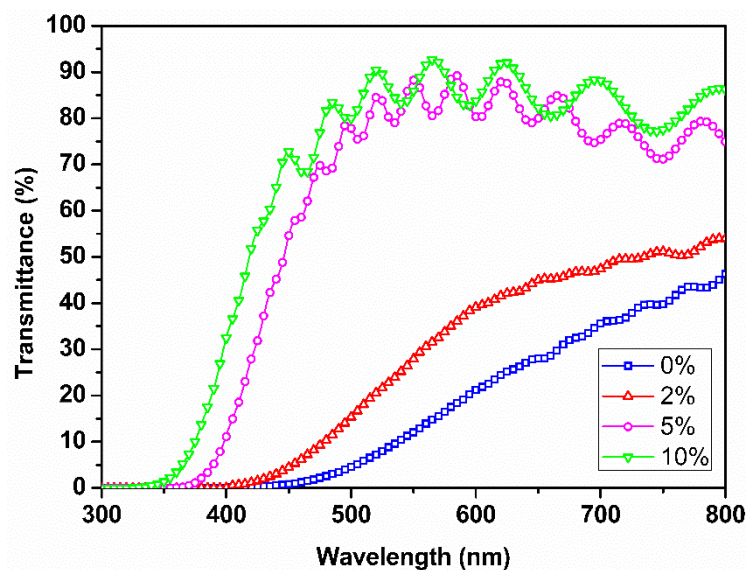
จากผลการวัดความต้านทานเชิงแผ่น (Sheet Resistance) พบว่าหลังจากการทำ ออกซิเจนพลาสมาทำให้ฟิล์มมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นโดยสังเกตจากค่าความต้านทานเชิงแผ่นที่ลดลง และอุณหภูมิการทำออกซิเจนพลาสมาที่สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มได้ดี คือ อุณหภูมิที่ 420 และ 450 °C

4.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติทางแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

4.3.1 ผลการวัดค่าการส่งผ่านแสง

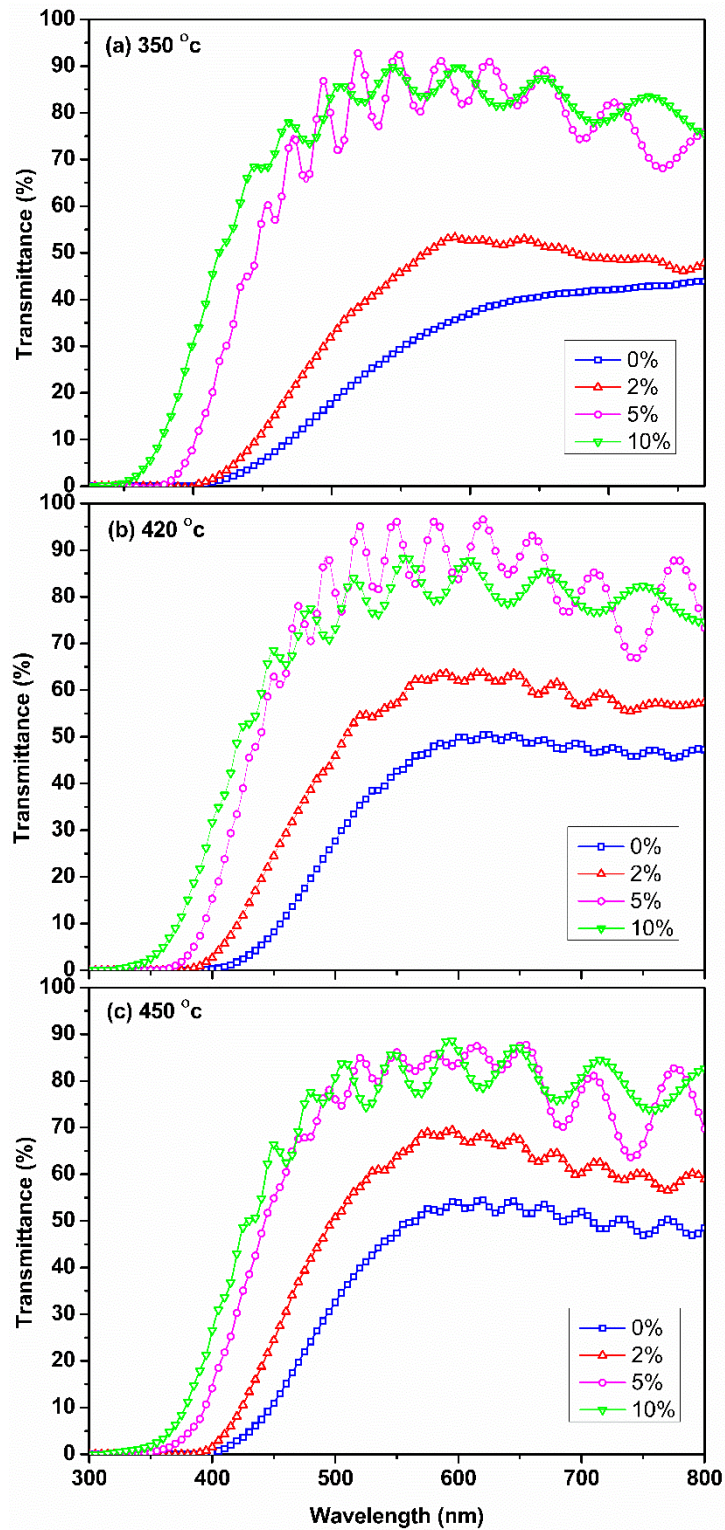
ผลการวัดค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C ซึ่งวัดด้วยเครื่องวัดค่าการส่งผ่านแสง (UV-visible spectrometer) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible Light) ประมาณ 300-800 nm

รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา เห็นได้ว่าค่าการส่งผ่านแสงมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยมีค่าเพิ่มขึ้นในฟิล์มที่มีการปลูกที่ความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจนสูงขึ้น ซึ่งค่าการส่งผ่านแสงที่เปลี่ยนแปลงมีความสอดคล้องกับการลดของการขาดออกซิเจน (Oxygen vacancy) ในโครงสร้างของดีบุกออกไซด์ เพราะการเพิ่มปริมาณของออกซิเจนในฟิล์มจะส่งผลต่อกระบวนการเกิดออกซิเดชันของทินดีขึ้นก่อนเกิดเป็นทินออกไซด์ (SnO_2) ที่มีความโปร่งแสง จึงยินยอมให้แสงทะลุผ่านได้ดีค่าการส่งผ่านแสงจึงสูง [50]



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของกำมะถันออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา

หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C ดังรูปที่ 4.6 พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองที่ปลูกฟิล์มด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนที่ 0, 2 และ 5 % เห็นได้จากการที่มีค่าการส่งผ่านแสงในช่วงตามองเห็นเพิ่มขึ้น และฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนสูง ๆ ที่ 5 และ 10 % พบว่าหลังทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 และ 450 °C มีผลทำให้ค่าการส่งผ่านแสงลดลงเล็กน้อยประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการขาดออกซิเจนเพิ่มขึ้นในโครงสร้าง และอาจมีอีกหลายสาเหตุ เช่น การกระเจิงของแสงเนื่องจากขอบเกรน [51] และมีความขรุขระของฟิล์มที่ผิวเพิ่มขึ้น [52]



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % หลังการทำออกซิเจน พลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C

จากผลการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางตีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนการทำพลาสมาเมื่อมีการปรับความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนในกระบวนการปลูกฟิล์มเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อค่าการส่งผ่านแสงในช่วงตามมองเห็นของฟิล์มให้มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 50-80 % เมื่อเพิ่มความดันย่อย 0, 2, 5 และ 10 % ตามลำดับ ซึ่งสมบัติทางแสงถูกปรับปรุงให้มีค่าการส่งผ่านแสงที่เพิ่มขึ้นกับความยาวคลื่นในการดูดกลืนที่สั้นลง ดังนั้นค่าช่องว่างแถบพลังงานจึงเพิ่มขึ้น สามารถคำนวณโดยการนำค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางตีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าของช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (E_g) โดยพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) แสดงความสัมพันธ์ ดังสมการ

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.2)$$

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g) \quad (4.3)$$

เมื่อ	α	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
	d	คือ	ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบางหรือความหนาของฟิล์มบาง
	T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง
	E_g	คือ	ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง

ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มก่อนการทำพลาสมาถูกเพิ่มขึ้นจาก 3.08 ถึง 3.78 eV เมื่อความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้น 0, 2, 5, และ 10 % ตามลำดับ และค่าช่องว่างแถบพลังงานแคบกว่าหลังการทำออกซิเจนพลาสมาในทุก ๆ ความดันย่อยของการปลูกฟิล์ม เนื่องจากส่วนหางของแถบพลังงาน (Band tail) อ่างถึงการผิดรูปของการจัดเรียงตัวในแลตทิซ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงสถานะจากส่วนหางของแถบพลังงานเกิดได้ต่ำกว่าฟิล์มที่มีความเป็นผลึก โดยที่ส่วนหางของแถบพลังงานยื่นเข้าไปในแถบพลังงาน ดังนั้นฟิล์มที่มีการจัดเรียงตัวแบบออสถฐานจึงมีค่าช่องว่างแถบพลังงานที่แคบกว่าฟิล์มที่มีการจัดเรียงตัวที่มีความเป็นผลึก แสดงตัวอย่างการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานก่อนการทำออกซิเจนพลาสมาและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C ดังรูปที่ 4.7

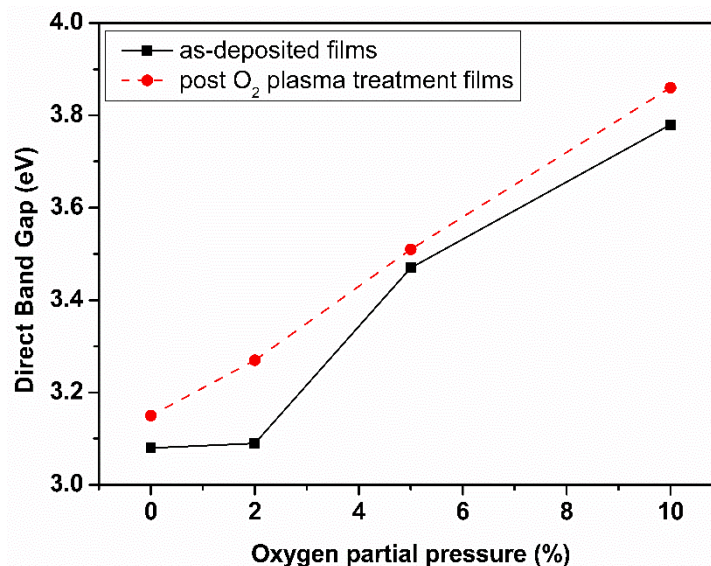
ส่วนหางของแถบพลังงาน (Band tail หรือ Urbach's tail) ซึ่งอ้างอิงข้อบกพร่องผลึกที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำ เช่น ช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) อะตอมแขวนขาดที่ผิว (Dangling bond) ความสมบูรณ์ของผลึก (Crystallite quality) [53] สามารถใช้ประเมินความเข้มข้นของข้อบกพร่องที่เกิดในแลตทิซดังสมการ

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{hv}{E_u} \right] \quad (4.4)$$

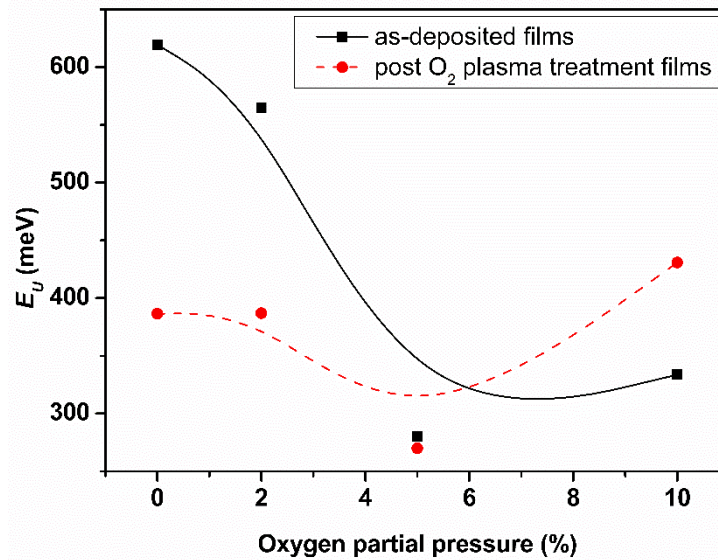
- เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน
 α_0 คือ พารามิเตอร์ของผลึกแต่ละชนิด
 $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอนที่เกิดขึ้น
 E_u คือ พลังงานของเออร์บัค (Urbach energy)

จากรูปที่ 4.8 แสดงค่า E_u ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C พบว่าก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา มีค่าลดลงจาก 619.5 meV ถึง 333.7 meV ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มออกซิเจนในแต่ละความดันย่อยส่งผลให้ฟิล์มมีอัตราส่วนทางเคมีของออกซิเจนเพิ่มขึ้นและไปลดข้อบกพร่องผลึกของการขาดออกซิเจน

แต่หลังจากการทำพลาสมา ค่า E_u ถูกลดลงมาเนื่องจากมีความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้น และอีกหนึ่งประเด็นจะเห็นถึงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของ E_u จาก 386.5 meV ถึง 430.9 meV ซึ่งสามารถนำมาอธิบายร่วมกับการที่มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง ซึ่งการนำไฟฟ้าที่เกิดจากข้อบกพร่องผลึกที่ผิว เช่น ช่องว่างของออกซิเจน [54,55] ส่งผลให้เพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าและสอดคล้องกับค่า E_u ที่อ้างถึงข้อบกพร่องที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวหลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C และเห็นข้อบกพร่องเนื่องจากการขาดออกซิเจนที่ชัดเจนของฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนที่ 10 % กับค่า E_u ที่สูง เท่ากับ 430.9 meV สอดคล้องกับการลดการการส่งผ่านแสงของฟิล์มเนื่องจากเกิดการขาดออกซิเจน และการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น [56]



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงกับความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน ในการปลูกฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานของเออร์บีคกับความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนในการปลูกฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง หลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

จากผลของการวัดความต้านทานเชิงแผ่นและค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางสามารถนำมาสรุปรวมกันได้ดังตารางที่ 4.3 พบว่าจากการทำออกซิเจนพลาสมา สามารถปรับปรุงสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ให้มีแนวโน้มที่ดีขึ้น และเงื่อนไขการทำออกซิเจนพลาสมาที่ดีที่สุดคือ การทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C ซึ่งฟิล์มมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีและการส่งผ่านแสงในย่านตามองเห็นสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่นในการทำออกซิเจนพลาสมา ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกฟิล์มที่ทำการพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C มาวิเคราะห์เทียบกับฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความต้านทานเชิงแผ่นและค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงของแต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำ ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 °C

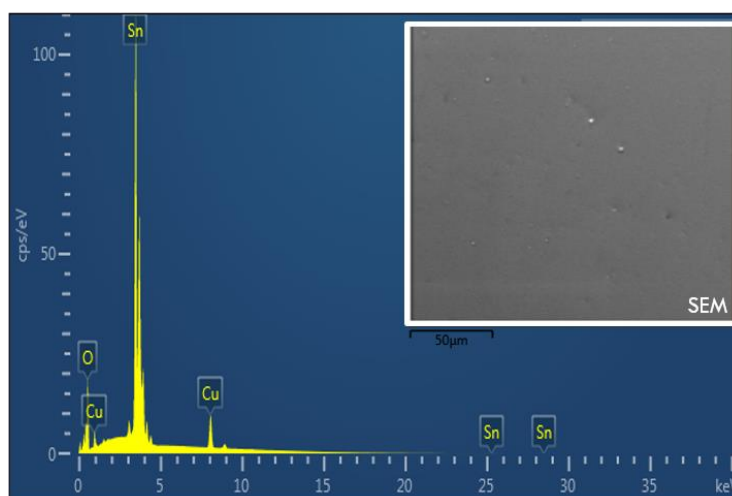
เงื่อนไขการพลาสมา	ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน (%)	ความต้านทานเชิงแผ่น (K Ω /sq)	การส่งผ่านแสง (%)
ฟิล์มก่อนการทำพลาสมา As-deposited films	0	1.81 \times 10 ³	30
	2	898.86	45
	5	-	80
	10	-	85
ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350 °C	0	-	40
	2	3.586	50
	5	6.237	85
	10	7.261	85
ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C	0	-	52
	2	205.76	65
	5	467.29	92
	10	613.82	82
ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 450 °C	0	-	55
	2	554.49	65
	5	1.252	82
	10	1.742	80

4.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างในระดับพื้นผิวและเชิงปริมาตรของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

4.4.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานและความหนาของฟิล์ม

จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดวัดในโหมดภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image) เพื่อดูลักษณะพื้นผิวและวัดองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มโดยวิธีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ถ้าอิเล็กตรอน 20 kV สามารถวัดได้ความลึก 1.5 μm จากผิวของฟิล์ม รูปที่ 4.9 จะเห็นถึงลักษณะของพื้นผิวฟิล์มที่มีความสมบูรณ์และมีสเปกตรัม EDS แสดงธาตุ Cu, Sn, และ O ซึ่งแสดงถึงธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักในฟิล์มทุกเงื่อนไข

ตารางที่ 4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของ O, Sn และ Cu ทั้งหมดของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนและหลังทำออกซิเจนพลาสมา โดยปกติอัตราส่วนของ [Sn]:[O] เท่ากับ 1:2 ดังนั้นสัดส่วนของ $([\text{Cu}]+[\text{Sn}]):([\text{O}]$) เท่า 1:2 หรือ $([\text{O}] = 66.7\%$ และ $([\text{Cu}]+[\text{Sn}]) = 33.3\%$) จะสังเกตได้ว่าปริมาณของออกซิเจนนั้นมีอัตราส่วนที่ต่ำกว่า 2 % จากที่มีการเพิ่มความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % จำนวนเปอร์เซ็นต์อะตอมของออกซิเจนมีการเพิ่มขึ้นจาก 64.57% ถึง 64.69% ซึ่งความละเอียดที่เชื่อถือได้ของ EDS ($\sim 0.1\%$) และสำหรับองค์ประกอบของแสงเช่น N และ O จะมีความผิดพลาดในระดับสูง [57] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้นำเทคนิคการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS) และการวิเคราะห์วัสดุเชิงพื้นผิวด้วยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) เข้ามาช่วยในการวิเคราะห์ในส่วนต่อไป หลังจากทำออกซิเจนพลาสมาพบว่าอัตราส่วนของ $[\text{O}]/([\text{Cu}]+[\text{Sn}]$ ไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณอะตอมขององค์ประกอบในฟิล์ม ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการทำออกซิเจนพลาสมาจะส่งผลในระดับพื้นผิวฟิล์ม

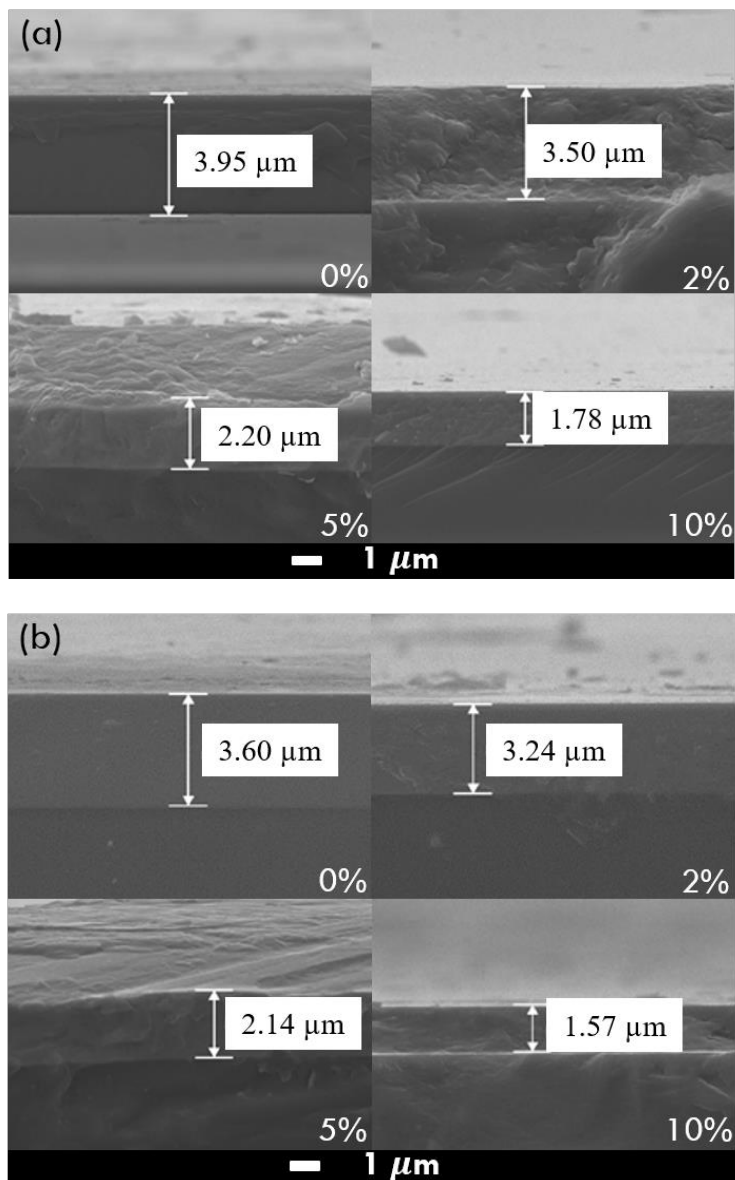


รูปที่ 4.9 แสดงพื้นผิว SEM และสเปกตรัม EDS ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

ตารางที่ 4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงของแต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

เงื่อนไขการพลาสมา	ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน (%)	Cu (at. %)	Sn (at. %)	O (at. %)	[O]/[Cu]+[Sn]
ฟิล์มก่อนการทำพลาสมา	0	6.28	29.14	64.57	1.82
	2	6.22	29.19	64.59	1.82
	5	5.96	29.36	64.68	1.83
	10	5.93	29.38	64.69	1.83
ออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C	0	6.14	29.24	64.62	1.83
	2	6.18	29.22	64.61	1.82
	5	5.95	29.37	64.68	1.83
	10	5.83	29.45	64.72	1.83

การวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FE-SEM) รุ่น JSM-7001F ถูกเคลือบที่แต่ละความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา ความหนาถูกแสดงดังรูปที่ 4.10(a) ความหนาของฟิล์มอยู่ในช่วง 1.78-3.95 μm ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนสังเกตได้ว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นส่งผลต่อความหนาของการเคลือบฟิล์มที่มีขนาดลดลง เนื่องจากอัตราส่วนของก๊าซอาร์กอนในการสปัตเตอร์เป่าสารเคลือบลดลง [58,59] ทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มลดลงแบบเชิงเส้นกับความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามความหนาของฟิล์มบางหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C มีขนาดที่ลดลงเช่นกัน แสดงดังรูปที่ 4.10(b) ซึ่งการทำออกซิเจนพลาสมาทำให้เกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวของฟิล์มส่งผลให้เกิดการกัดกร่อน และมีการหลุดออกของสารเคลือบที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์ม [60]



รูปที่ 4.10 ภาพตัดขวางของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง : (a) ฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

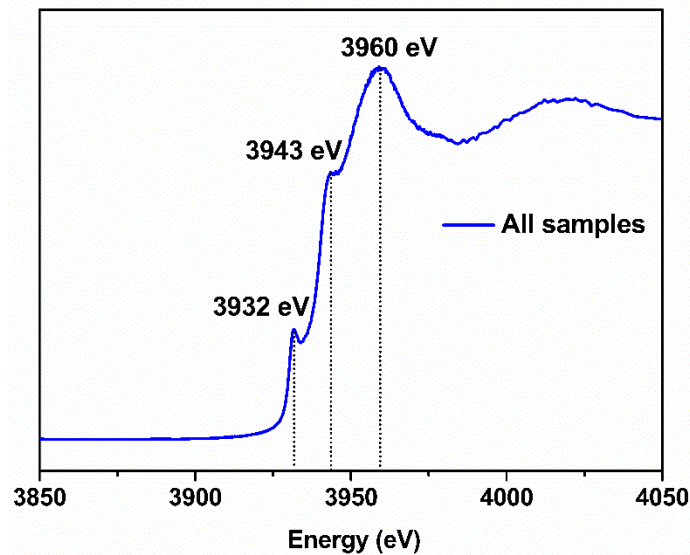
4.4.2 การวิเคราะห์วัสดุเชิงปริมาตรด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์วัสดุในเชิงลึกเพื่อตรวจสอบคุณสมบัติของสาร ซึ่งสเปกตรัมของสัญญาณ XAS ประกอบด้วยสัญญาณ 2 ช่วง คือ 1. ช่วง X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) สามารถนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง 2. ช่วง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) สามารถนำมาวิเคราะห์หาโครงสร้างของอะตอม ความยาวพันธะ รูปแบบการจับตัวของโมเลกุลของสารที่สนใจ เป็นต้น เนื่องจากใช้รังสีเอกซ์ในการศึกษาซึ่งมีพลังงานสูงมีอำนาจที่จะแทรกซึมสารเข้าไปในระดับอะตอม สามารถที่จะใช้ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างเชิงปริมาตร (Bulk properties) หรือทั้งก้อน โดยในงานวิจัยนี้ทำการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงของ XANES เท่านั้น จุดประสงค์เพื่อที่จะหาสถานะทางเคมี (Chemical state) ขององค์ประกอบในโครงสร้างทั้งก้อน

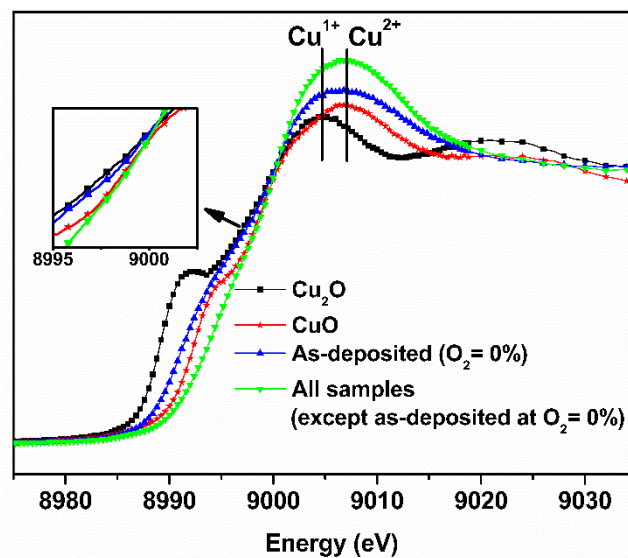
รูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) สถานะพลังงานชั้น L_3 -edge ของอะตอม Sn ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง ซึ่งวัดในช่วง -120 ถึง $+170$ eV รอบ ๆ สถานะพลังงานชั้น L_3 -edge ละเอียดในการวัดครั้งละ 0.2 eV จากงานวิจัยของคุณ T. Tangcharoen และคณะ ได้รายงานไว้ว่า Sn สถานะพลังงานชั้น L_3 -edge ประกอบไปด้วยการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (electronic transition) ที่พลังงาน $3932, 3941, 3951, 3956$ eV และตำแหน่งการดูดกลืนดูดกลืนสูงสุดที่พลังงาน 3962 eV [61] การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนเป็นไปตามกฎการเลือก (Selection Rule) ของสถานะพลังงานชั้น L_3 -edge ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากชั้น $2p_{3/2}$ ไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอม คือ $5s, 5p, 6s, 4f$ และ $5d$ [61,62] ดังนั้นลักษณะของสเปกตรัม XANES (Fingerprint) มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างพลังงานของอะตอมซึ่งสอดคล้องกับทินออกไซด์ซึ่งตรงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [61–64] สเปกตรัม XANES ของอะตอม Sn ก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาของฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ลดความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน $0, 2, 5$ และ 10 % แสดงลักษณะของสเปกตรัม XANES และตำแหน่งของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ตรงกันทั้งหมด ซึ่งมีตำแหน่งการดูดกลืนสูงสุดที่พลังงาน 3960 eV ดังนั้นสเปกตรัม XANES ของอะตอม Sn สถานะพลังงานชั้น L_3 -edge แสดงถึงโครงสร้างของทินออกไซด์ (SnO_2) มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ $+4$ ในฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

รูปที่ 4.12 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์สถานะพลังงานชั้น K-edge ของอะตอม Cu ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาทุกความดันย่อย ยกเว้นฟิล์มก่อนทำออกซิเจนพลาสมาที่ความดันย่อย 0 % แสดงสเปกตรัม XANES ชั้น K-edge ตรงกับสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของโครงสร้าง คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เมื่อทำการวัดสเปกตรัม XANES เทียบกับโครงสร้างคอปเปอร์ออกไซด์มาตรฐาน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าฟิล์มเหล่านี้มีองค์ประกอบของทองแดงและมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ $+2$

ฟิล์มก่อนทำออกซิเจนพลาสมาที่ความดันย่อย 0 % สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์เลื่อนไปในทิศทางพลังงานต่ำลง ซึ่งจะเห็นได้จากขอบการดูดกลืนซึ่งสอดคล้องกับการที่มีเลขออกซิเดชันลดลง และมีตำแหน่งการดูดกลืนรังสีเอกซ์สูงสุดปรากฏขึ้นมาตรงกับสเปกตรัม XANES ของ Cu_2O ด้วยเหตุผลเหล่านี้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าฟิล์มยังพบทองแดงในรูปของ Cu_2O ผสมกับทองแดงในรูปของ CuO ซึ่งมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +1 และ +2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น L_3 -edge ของอะตอม Sn

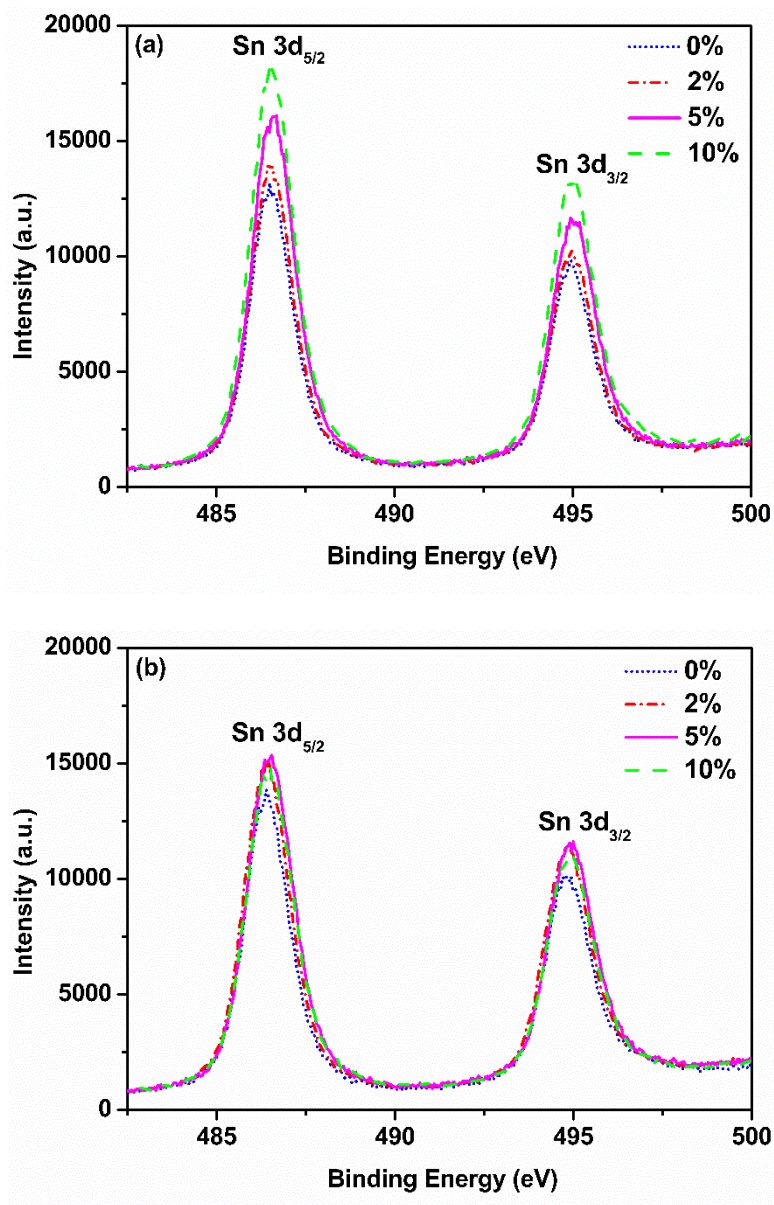


รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K-edge ของอะตอม Cu เทียบกับสารมาตรฐานของ CuO กับ Cu_2O

4.4.3 ผลการวิเคราะห์วัสดุเชิงพื้นผิวด้วยเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

ฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนและหลังทำออกซิเจนพลาสมาทุกความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนถูกวิเคราะห์องค์ประกอบและสถานะทางเคมีที่พื้นผิว ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) จากรูปที่ 4.13 แสดงสเปกตรัมของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากระดับชั้นพลังงาน 3d ของอะตอมทิน ทำการตรวจจับและวัดค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้หลุดออกมาเนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric Effect) ค่าพลังงานจลน์ที่วัดได้นี้สามารถนำมาคำนวณกลับหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding Energy) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะเจาะจง ทำให้สามารถระบุองค์ประกอบของธาตุและสถานะทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุได้

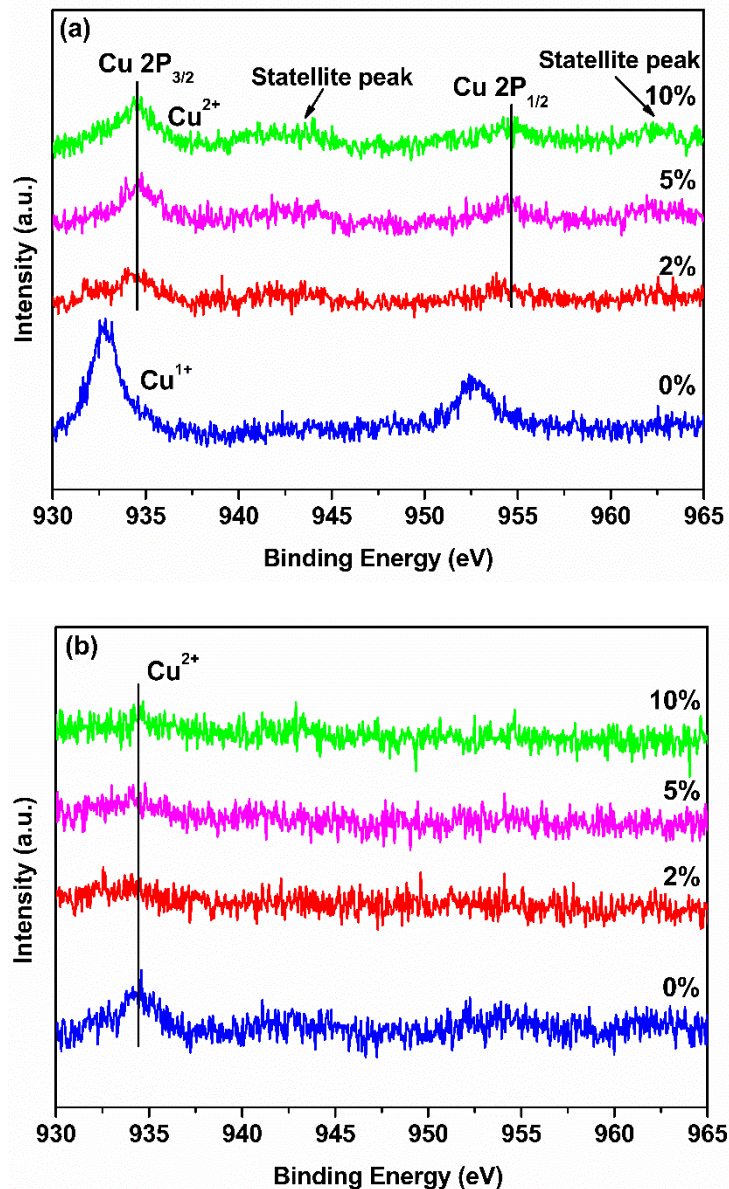
จากรูปที่ 4.13(a) แสดงสเปกตรัม XPS ของอะตอม Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน 3d พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (ตรงกับตำแหน่งกึ่งกลางยอด) ของฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนพลาสมา ที่ยอดของ Sn 3d_{5/2} และ Sn 3d_{3/2} เลื่อนไปในทิศทางที่เพิ่มพลังงานยึดเหนี่ยวจาก 486.51 ถึง 486.57 eV และ 494.93 ถึง 495.00 eV ตามลำดับ กับการเพิ่มขึ้นของความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0 -10 % แสดงว่าเมื่อปริมาณออกซิเจนที่พื้นผิวเพิ่มขึ้นอะตอมของทินที่มีการออกซิเดชันเป็น Sn⁴⁺ (SnO₂) เพิ่มมากขึ้น แต่หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาพลังงานยึดเหนี่ยวแสดงดังรูปที่ 4.13(b) ที่ยอดของ Sn 3d_{5/2} และ Sn 3d_{3/2} เลื่อนไปในทิศทางที่ลดพลังงานยึดเหนี่ยวจาก 486.48 ถึง 486.38 eV สำหรับยอดของ Sn 3d_{5/2} และ 494.87 ถึง 494.82 eV สำหรับยอดของ Sn 3d_{3/2} ซึ่งแสดงถึงการเกิดรีดักชันของ Sn⁴⁺ (SnO₂) ไปเป็น Sn²⁺ (SnO) ในระดับพื้นผิวของฟิล์มสอดคล้องกับการเกิดช่องว่างของออกซิเจน [65]



รูปที่ 4.13 สเปกตรัม XPS ของอะตอม Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน 3d : (a) फिल्मก่อนการออกซิเจนทำพลาสมา และ (b) फिल्मหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

จากรูปที่ 4.14(a) แสดงสเปกตรัม XPS ของอะตอม Cu ที่ระดับชั้นพลังงาน 2p ของฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมาที่ความดันย่อยต่าง ๆ พบลักษณะของสเปกตรัม XPS ที่ระดับชั้นพลังงาน Cu $2p_{3/2}$ และ Cu $2p_{1/2}$ ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 933.0 และ 952.7 eV ตามลำดับ สอดคล้องกับ Cu^+ (Cu_2O) และ ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 934.3 และ 954.3 eV สอดคล้องกับ Cu^{2+} (CuO) ตรงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [26–28] ดังนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ว่าที่พื้นผิวของฟิล์มก่อนการพลาสมาที่ความดันย่อย 0 % พบ Cu^+ (Cu_2O) เมื่อความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 2-10 % พบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวเลื่อนไปในทิศทางที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของ Cu^{2+} (CuO) นอกจากนี้การที่ปรากฏยอดของ shake-up satellite ที่พลังงานจลน์ต่ำลง (หรือพลังงานยึดเหนี่ยวสูงขึ้น) เล็กน้อยเมื่อเทียบกับยอดหลักที่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะของยอดที่เกิดใน CuO เป็นสิ่งที่ยืนยันการมีอยู่ของ Cu^{2+} (CuO) ที่พื้นผิว [66–68]

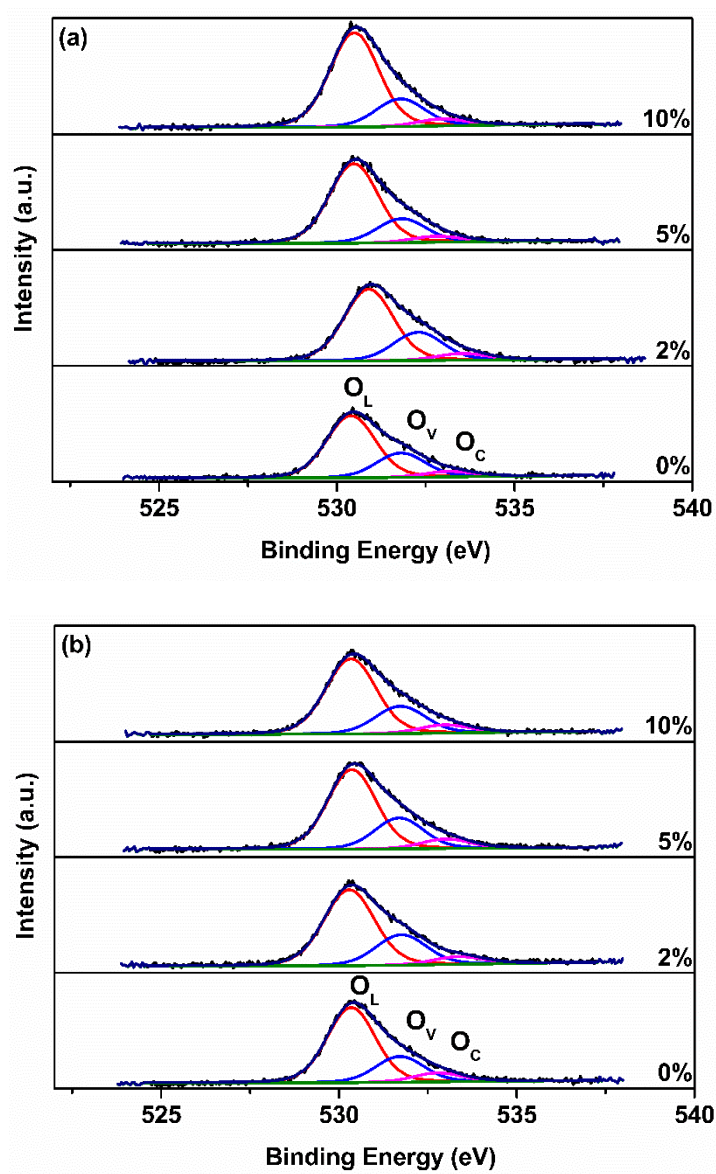
จากรูปที่ 4.14(b) หลังการทำออกซิเจนพลาสมาฟิล์มที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0 % มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของทองแดงที่ระดับชั้นพลังงาน Cu $2p_{3/2}$ เพิ่มขึ้นจาก 933.0 eV เป็น 934.3 eV สังเกตได้ว่าการที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวน้อยสามารถดูดซับออกซิเจนบนพื้นผิวได้ดี แต่ฟิล์มที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 2-10 % พบว่าความเข้มของยอดหรือสัญญาณของโฟโตอิเล็กตรอนลดลงบ่งบอกถึงปริมาณหรือความเข้มข้นของทองแดงที่พื้นผิวนั้นลดลง ด้วยเหตุผลเหล่านี้สามารถสรุปได้ว่าการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C สามารถเพิ่ม Cu^{2+} (CuO) หรือออกซิเดชันจาก Cu^+ (Cu_2O) เป็น Cu^{2+} (CuO) บนพื้นผิวของฟิล์ม เมื่อฟิล์มนั้นถูกปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนที่ 0 % และนอกจากนี้ฟิล์มปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 2-10 % ปริมาณของ Cu^{2+} (CuO) ถูกเอาออกจากพื้นผิวของฟิล์ม



รูปที่ 4.14 สเปกตรัม XPS ของอะตอม Cu ที่ระดับชั้นพลังงาน 2p : (a) फिल्मก่อนการออกซิเจนทำพลาสมา และ (b) फिल्मหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

จากรูป 4.15 แสดงสเปกตรัม XPS ของอะตอม O ที่ระดับชั้นพลังงาน 1s ของฟิล์มก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมา โดยปกติแล้วสเปกตรัม XPS ของอะตอม O ที่ระดับชั้นพลังงาน 1s จะประกอบไปด้วย 3 ยอด อันที่หนึ่งที่พลังงานยึดเหนี่ยว 530.5 eV อ้างถึงออกซิเจนแลตทิซ (Lattice oxygen) ในรูปของ O^{2-} ใช้ตัวอักษรย่อเป็น O_L อันที่สองที่พลังงานยึดเหนี่ยว 531.7 eV อ้างถึงการขาดออกซิเจน (Oxygen deficiency defects) หรือช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) ใช้ตัวอักษรย่อเป็น O_V และสุดท้ายที่พลังงานยึดเหนี่ยว 533.3 eV อ้างถึงการดูดซับออกซิเจนที่พื้นผิว (Chemisorbed oxygen) และกลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ใช้ตัวอักษรย่อเป็น O_C [69–71] โดยที่เปอร์เซ็นต์ O_C , O_L และ O_V ของฟิล์มก่อนและหลังการทำพลาสมาออกซิเจนจะถูกคำนวณจาก

พื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม XPS ของอะตอม O ที่ระดับชั้นพลังงาน 1s ของแต่ละยอด แสดงดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.15 สเปกตรัม XPS ของอะตอม O ที่ระดับชั้นพลังงาน 1s : (a) फिल्मก่อนการออกซิเจนทำพลาสมา และ (b) फिल्मหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

ตารางที่ 4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์ของ O_C , O_L , O_V , อัตราส่วนของ $[O_V]/[O_L]$ และความต้านทานเชิงแผ่น (Sheet resistance) ของฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง แต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % ก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C

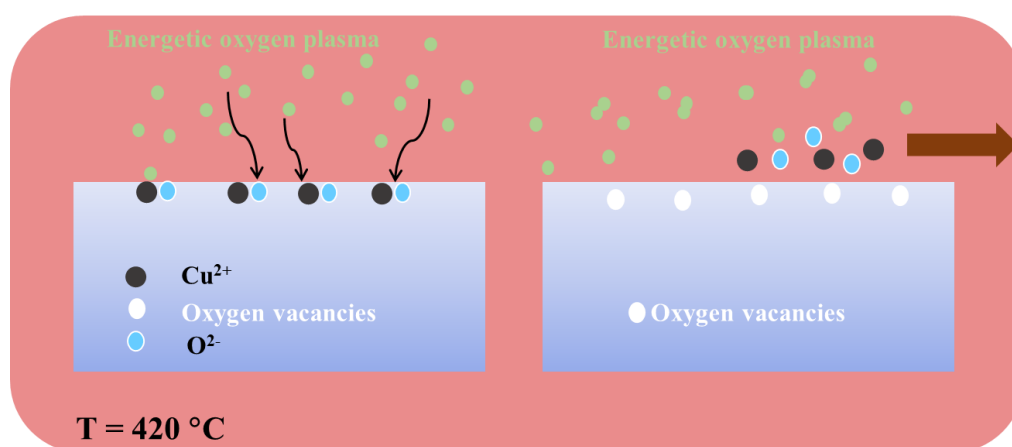
เงื่อนไขการพลาสมา	ความดันย่อยของ ก๊าซออกซิเจน (%)	$[O_C]$ (%)	$[O_L]$ (%)	$[O_V]$ (%)	$[O_V]/[O_L]$	ความ ต้านทานเชิง แผ่น ($K\Omega/sq$)
ฟิล์มก่อนการทำ พลาสมา	0	6.02	67.43	26.55	0.39	1.81×10^3
	2	6.38	67.12	26.50	0.39	892.86
	5	6.29	72.46	21.25	0.29	N/A
	10	4.64	73.55	21.82	0.30	N/A
ออกซิเจนพลาสมา ที่อุณหภูมิ 420 °C	0	8.56	69.65	21.79	0.31	N/A
	2	6.84	66.60	26.57	0.40	205.76
	5	7.85	66.46	25.69	0.39	467.29
	10	7.98	67.35	24.67	0.37	613.82

สำหรับฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา ซึ่งความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนเป็นตัวแปรสำคัญต่อการขาดออกซิเจน (O_V) และ ออกซิเจนแลตทิซ (O_L) สอดคล้องกับ Sn-O โดยที่ การขาดออกซิเจน คือกึ่งกลางของพลังงานยึดเหนี่ยวในสเปกตรัม XPS ของอะตอม O ที่ระดับชั้นพลังงาน 1s ซึ่งสัมพันธ์กับความไม่สมบูรณ์ทางสัดส่วนเคมี (Non-stoichiometric composition) ข้อบกพร่องของออกซิเจนที่สัมพันธ์กับ O_V เช่น V_O^0 , V_O^+ , และ V_O^{++} เมื่อความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นส่งผลให้ฟิล์มมีการขาดของออกซิเจนลดลง และออกซิเจนแลตทิซเพิ่มขึ้นเห็นได้ในอัตราส่วนของ $[O_V]/[O_L]$ ที่มีค่าลดลงกับการเพิ่มเปอร์เซ็นต์ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าออกซิเจนนั้นเข้าชดเชยการขาดออกซิเจน

ฟิล์มที่ความดันย่อย 0 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมา นั้นมีผลในการรวมตัวกันของออกซิเจนเพื่อเพิ่มออกซิเจนแลตทิซและลดข้อบกพร่องการขาดออกซิเจน แสดงในตารางที่ 4.5 ฟิล์มที่ความดันย่อย 2 % หลังการทำออกซิเจนพลาสมาส่งผลในการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของออกซิเจนบนพื้นผิวเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามสำหรับฟิล์มที่ความดันย่อย 5 และ 10 % ปริมาณของข้อบกพร่องการขาดออกซิเจนในฟิล์มเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญหลังจากการทำพลาสมา

โดยพื้นฐานขององค์ประกอบทางเคมีและสถานะทางเคมีในฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงจะเป็นตัวสร้างความไม่สมบูรณ์ทางสัดส่วนเคมี กับความแตกต่างของความข้อบกพร่องการขาดออกซิเจนและออกซิเจนแลตทิซ ในส่วนนี้เราจะมีการอภิปรายและเสนอกฎไก หลังจากการทำ

ออกซิเจนพลาสมาสำหรับสถานะทางเคมีและองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม จากผลของสเปกตรัม XPS และ XANES ซึ่งมีสองกลไกของการพลาสมา หนึ่งในกรณีของฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0 % ฟิล์มที่ปลูกประกอบด้วย Cu^+ และ Cu^{2+} เจือในทินออกไซด์ แต่หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมา Cu^+ ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและเปลี่ยนสถานะเป็น Cu^{2+} สองในกรณีของฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 2, 5 และ 10 % ฟิล์มที่ถูกปลูกประกอบด้วย Cu^{2+} เจือในโครงสร้างของทินออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ การทำพลาสมาออกซิเจนที่อุณหภูมิ 420°C เป็นแรงผลักดันในการกำจัด Cu^{2+} และ O^{2-} ออกจากพื้นผิวฟิล์มและแผนผังของกระบวนการนี้แสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แผนผังแสดงกลไกสำหรับการกำจัดทั้ง Cu^{2+} และ O^{2-} ออกจากพื้นผิวฟิล์มในพลาสมาออกซิเจนที่อุณหภูมิ 420°C

เมื่อพื้นผิวของฟิล์ม Cu^{2+} เจือทินออกไซด์ (Cu^{2+} -doped SnO_2) สัมผัสกับพลังงานของออกซิเจนพลาสมา (Energetic oxygen plasma) ทำให้ Cu^{2+} และ O^{2-} ที่ผิวชนกับพลังงานของออกซิเจนและถูกกำจัดออกจากพื้นผิว ในระหว่างที่ทำออกซิเจนพลาสมาพลังงานจลน์ของพลาสมา ยังไม่เพียงพอที่จะกำจัด Cu^{2+} และ O^{2-} ออกจากฟิล์ม ดังนั้นอุณหภูมิ (420°C) เป็นสิ่งที่มีความจำเป็นอย่างมากในการที่จะกระตุ้นให้พันธะของ Cu^{2+} กับ O^{2-} ในฟิล์มนั้นอ่อนลง ซึ่งการระดมยิงด้วยออกซิเจนพลาสมาตัวเองจึงสามารถกำจัด Cu^{2+} และ O^{2-} ออกจากพื้นผิว ดังนั้นทำให้เกิดเป็นช่องว่างของออกซิเจนเกิดขึ้น

การขาดออกซิเจนอาจเกิดได้ทั้ง ช่องว่างของออกซิเจน O_v หรือ ทินอินเตอร์สติเชียล Sn_i ซึ่งส่งผลกระทบต่อสภาพการนำไฟฟ้าของทินออกไซด์ จากคุณ Kilic และ Zunger ได้เสนอว่า Sn_i เป็นกลไกสำหรับความไม่สมบูรณ์ทางสัดส่วนเคมี [2] ซึ่งได้ข้อสรุปว่า O_v และ Sn_i เป็นสาเหตุสำหรับการขาดออกซิเจนในทินออกไซด์ เนื่องจากมีพลังงานที่ดึงดูดสูงระหว่าง O_v และ Sn_i ในทางตรงกันข้ามจากงานวิจัยของคุณ Godinho และคณะ พบว่าพลังงานการก่อตัว (Formation energy) ที่ต่ำสุดนั้นเป็นของ O_v ไม่ใช่ Sn_i และทั้งที่ O_v และ Sn_i นั้นเป็นข้อบกพร่องที่เสถียร ถึงแม้ว่าการที่เกิดเป็น

Sn_i โดยรวมแล้วอาจมีส่วนทำให้เกิดความไม่สมบูรณ์ทางสัดส่วนเคมี แต่ถึงอย่างไรก็ตามกลไกการขาดออกซิเจนเกิดจากช่องว่างของออกซิเจนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่า [72]

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาค่าความต้านทานเชิงแผ่นถึงความสัมพันธ์โดยตรงกับอัตราส่วนของ $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ และการที่มีอยู่ของ Cu^+ และ Cu^{2+} เจือในทินออกไซด์ที่พื้นผิว เนื่องจาก Cu มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่น้อยกว่า Sn^{4+} ไม่ว่าจะเป็น Cu^+ หรือ Cu^{2+} ที่เข้าไปแทนที่ใน Sn^{4+} ก็จะประพฤติตัวเป็นผู้รับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) และลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron concentration) ทำให้มีการนำไฟฟ้าที่ลดลง ความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มก่อนและหลังการทำออกซิเจนพลาสมาแสดงในตารางที่ 4.4 ฟิล์มก่อนการพลาสมามีค่าความต้านทานเชิงแผ่นที่สูงมากกว่า $1.81 \times 10^3 \text{ K}\Omega/\text{sq}$ กับอัตราส่วนของ $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ เท่ากับ 0.39 ซึ่งความต้านทานเชิงแผ่นสามารถวัดได้เฉพาะฟิล์มที่ปลูกที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0 และ 2 % ฟิล์มถูกปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนที่ 5-10 % มีความต้านทานเชิงแผ่นที่สูงเพราะอัตราส่วนของ $[\text{O}_V] / [\text{O}_L]$ ต่ำ

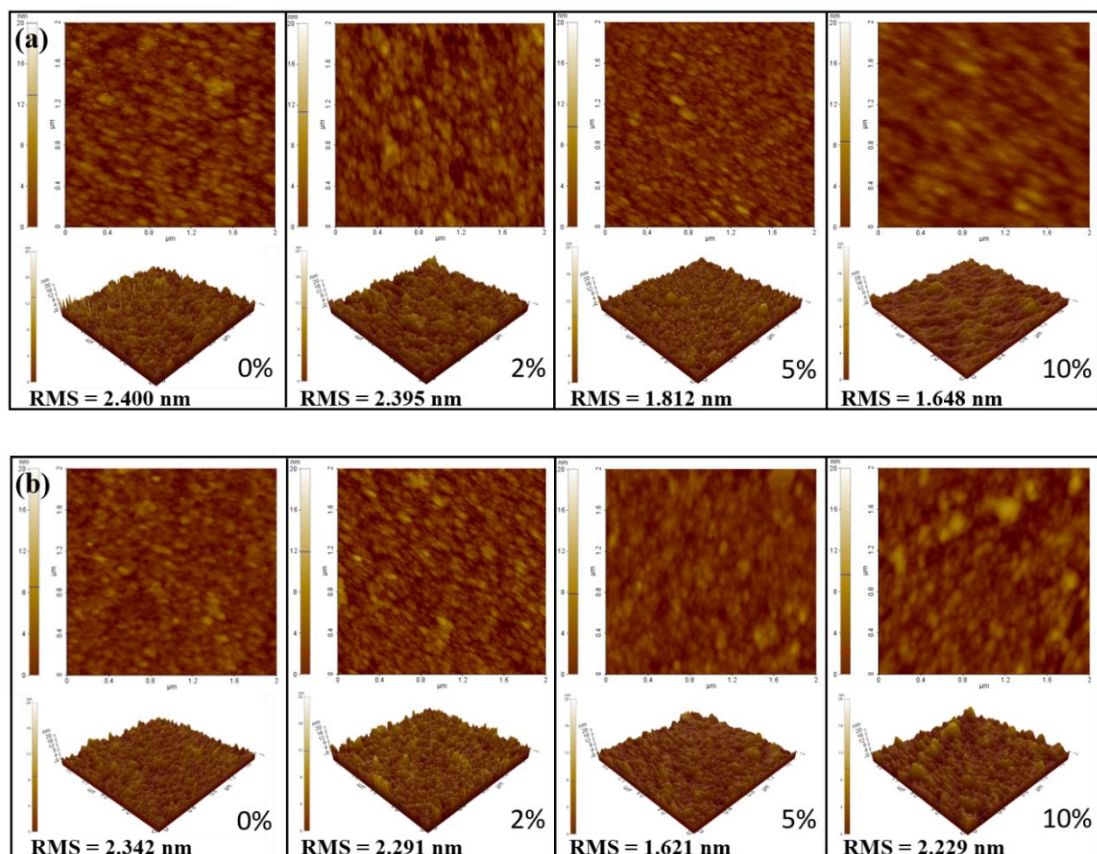
หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมา ค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มมีค่าลดลงอย่างมาก ยกเว้นฟิล์มที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0 % หนึ่งเหตุผลที่อธิบายการเพิ่มขึ้นของค่าความต้านทานเชิงแผ่นของฟิล์มนั้นก็คือ อัตราส่วน $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ ลดลงจาก 0.39 ถึง 0.31 หลังจากออกซิเจนพลาสมา สำหรับฟิล์มที่ความดันย่อย 2-10 % ค่าความต้านทานเชิงแผ่นลดลงเนื่องจากการที่มีปริมาณข้อบกพร่องของออกซิเจนเพิ่มขึ้นและการขาดหายไป Cu^{2+} ที่พื้นผิว ผลของการทำออกซิเจนพลาสมาบนพื้นผิวของฟิล์มทำให้มีค่าความต้านทานเชิงแผ่นที่ลดลงและมีค่าความต้านทานที่น้อยกว่า $6.67 \times 10^3 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [45]

4.4.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

พื้นผิวของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมจากการวัดค่าความขรุขระที่พื้นผิวในพื้นที่ 2 ตารางไมโครเมตร โดยให้ค่าเฉลี่ยกำลังสองของความขรุขระ (The root-mean-square (RMS) roughness) จากรูปที่ 4.17(a) แสดงภาพพื้นผิว (AFM image) ในแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา ซึ่งพบว่าเมื่อความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนในการปลูกฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 0 % ถึง 10 % ส่งผลให้ค่าความขรุขระของฟิล์มลดลงจาก 2.400 nm ถึง 1.648 nm ตามความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น สัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค (Particle size) ที่ลดลงในกระบวนการปลูกฟิล์ม (Growth process) [58] เมื่อในระบบปลูกฟิล์มมีปริมาณก๊าซออกซิเจนหรือความดันเพิ่มขึ้น ทำให้อะตอมของออกซิเจนเหล่านี้ไปชนกับอะตอมของอาร์กอน ส่งผลทำให้พลังงานจลน์ของอาร์กอนลดลงเมื่อไปชนกับอะตอมของเป่าทำให้อะตอมของเป่า เกิดการถ่ายเทพลังงานให้อะตอมของเป่าในประมาณที่ลดลงซึ่งจะส่งผลต่อขบวนการก่อเกิดฟิล์มโดยเริ่มเป็นนิวเคลียส (Nucleation) แล้วเริ่มเติบโตขึ้นจนกลายเป็นกลุ่มก้อน (Islands growth) และโตขึ้นเรื่อย ๆ ชนกับ

กลุ่มรอบข้างแล้วรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของกลุ่มอะตอมที่ใหญ่ขึ้น (Coalescence) นั้นลดลง ทำให้พื้นผิวของฟิล์มนั้นมีความขรุขระและความหนาของฟิล์มลดลง สอดคล้องกับผลความหนาของฟิล์มจาก FE-SEM เมื่อความดันย่อยของออกซิเจนเพิ่มขึ้น อัตราการปลูกฟิล์มลดลงและมีเวลาในการจัดเรียงอนุภาคที่มากขึ้นทำให้พื้นผิวของฟิล์มนั้นเรียบ

หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาส่งผลทำให้การจับเรียงตัวของอนุภาคมีลักษณะเป็นระเบียบมากขึ้นเนื่องจากมีความเป็นผลึก เห็นได้จากผลของการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ปรากฏระนาบ ส่งผลทำให้ค่าความขรุขระที่พื้นผิวลดลง [73] แสดงดังรูปที่ 4.17(b) แต่ฟิล์มที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 10% มีค่าความขรุขระสูงขึ้นเท่ากับ 2.229 nm เพราะพลังงานของการพลาสมา มีอันตรกิริยากับพื้นผิว ส่งผลให้มีพลังงานพื้นผิวดำทำให้เกิดความขรุขระมากขึ้น และจะเกิดได้ง่ายเมื่อมีความเค้นสูงในฟิล์มที่มีความหนาที่ต่ำ [74,75]



รูปที่ 4.17 ภาพพื้นผิว (AFM image) ใน 2 มิติ และ 3 มิติของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง : (a) ฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสมา

4.5 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลสมบัติการตรวจวัดแก๊สของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง

สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สจำเป็นต้องมีการวัดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าที่ผิว ซึ่งเกิดจากการที่พื้นผิวของวัสดุเกิดการดูดซับหรือคายการดูดซับแก๊สทำให้ค่าความต้านทานหรือค่าความนำไฟฟ้าที่ผิวเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าที่ผิวเปลี่ยนแปลงนี้จะบอกถึงความสามารถของวัสดุในการตรวจจับแก๊ส และวัดออกมาในรูปแบบของค่าการตอบสนอง (Response) ดังสมการ [76]

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100\% \quad (4.5)$$

เมื่อ R_g คือ ค่าความต้านทานในสถานะที่มีแก๊ส

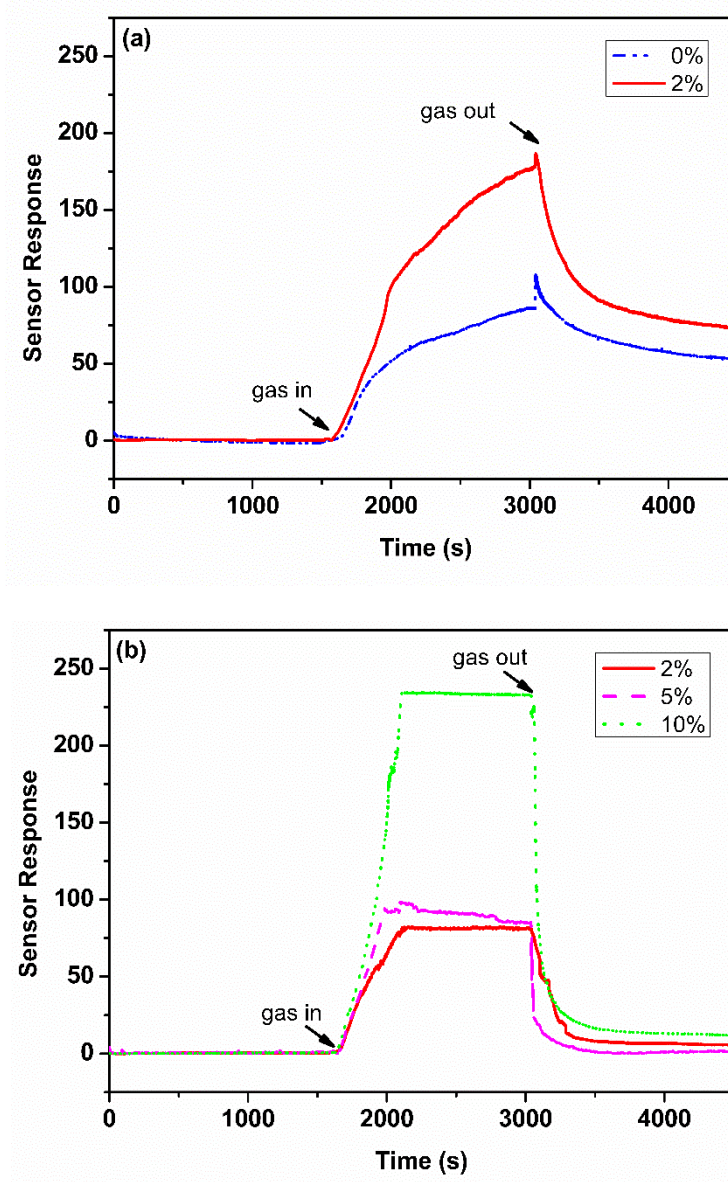
R_a คือ ค่าความต้านทานในบรรยากาศ

S คือ ค่าการตอบสนอง

จากรูปที่ 4.18 แสดงค่าการตอบสนองของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองกับแก๊สจากไอของอะซิโตน (Acetone) ที่อุณหภูมิห้อง ($\sim 25^\circ\text{C}$) รูปที่ 4.18(a) แสดงค่าการตอบสนองของฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา พบว่าแสดงการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าที่พื้นผิวที่เงื่อนไขฟิล์มที่ปลูกที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0 และ 2 % เท่านั้นเนื่องจากฟิล์มนั้นมีความต้านทานที่สามารถวัดได้ในบรรยากาศ ซึ่งฟิล์มที่ความปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 5 และ 10 % มีความต้านทานที่สูงมากเกินกว่าเครื่องมือที่จะสามารถวัดได้ ($> 10^8 \Omega/\text{sq}$) ซึ่งมีความต้านทานเชิงแผ่นที่สูงเกินไปสำหรับการนำไปใช้งานเป็นตัวตรวจจับแก๊ส

หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊ส ดังรูปที่ 4.18(b) ฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงสามารถวัดการตอบสนองได้กับฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 2, 5 และ 10 % เนื่องจากผลของการนำไฟฟ้าที่ผิวซึ่งสามารถวัดความต้านทานเชิงแผ่นได้ จะเห็นได้ฟิล์มหลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาแสดงการตอบสนองที่ดี ซึ่งพิจารณาจากการเปิดและปิดแก๊สของระบบวัด ช่วงปล่อยแก๊สเข้าระบบวัดจะเห็นได้ว่าใช้เวลาในขอบขาขึ้น (~ 7 นาที) ที่เร็วกว่าฟิล์มก่อนการทำพลาสมา หลังจากนั้นค่าการตอบสนองเริ่มอึมตัวซึ่งชี้ให้เห็นว่าสามารถตรวจจับแก๊สได้ดีและค่อนข้างคงที่ และช่วงปิดระบบปล่อยแก๊ส พบว่าขอบขาลงของการตอบสนองใช้เวลาที่เร็ว (~ 5 นาที) และค่าความต้านทานลดลงได้ใกล้เคียงกับก่อนการปล่อยแก๊สเข้าระบบวัด ซึ่งพร้อมในการตรวจจับแก๊สในครั้งต่อ ๆ ไปได้อย่างรวดเร็ว สำหรับการวัดแก๊สในระบบไอที่ระดับความเข้มข้นในบรรยากาศ 300 (หนึ่งส่วนในพันส่วน, ppt) ชี้ให้เห็นว่าการทำออกซิเจนพลาสมาสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สที่พื้นผิวของฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง เนื่องจากมี

การขาดออกซิเจนที่พื้นผิวสูงกว่าก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา ซึ่งเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำ (Conduction band) ดังนั้นอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกจับด้วยออกซิเจน (การดูดซับออกซิเจน) กลายเป็นออกซิเจนไอออน ทำให้ความต้านทานที่ผิวสูงขึ้นในบรรยากาศ และในขณะเดียวกันเมื่อมีการตรวจจับแก๊สในบรรยากาศไอของอะซิโตน ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) กับออกซิเจนที่ผิว (การคายออกซิเจน) คือนิเล็กตรอนกลับไปแถบนำ [5,43] ทำให้ค่าความต้านทานที่ผิวลดลง ดังนั้นการขาดออกซิเจนจึงเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญสำหรับการเป็นตัวตรวจจับแก๊สที่ดี และฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 10 % มีค่าการตอบสนองที่สูง เพราะว่ามีค่าความต้านทานที่บรรยากาศสูงกว่าฟิล์มตัวอื่น ๆ ทำให้เกิดความแตกต่างของค่าความต้านทานที่ผิวในขณะมีแก๊สและไม่มีแก๊สที่มาก ทำให้มีค่าการตอบสนองสูง และอีกหนึ่งเหตุผลที่สำคัญคือลักษณะพื้นผิวที่มีความขรุขระสูงส่งผลให้เพิ่มพื้นที่ผิวทำให้มีความไวในการในการตรวจจับแก๊ส ซึ่งเป็นสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สที่ดี



รูปที่ 4.18 ค่าการตอบสนองของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง : (a) ฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา และ (b) ฟิล์มหลังการทำออกซิเจนพลาสมา

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการปลูกฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงในแต่ละความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์ และทำการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางด้วยการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 350, 420 และ 450 องศาเซลเซียส มีจุดประสงค์เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติของฟิล์มสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สแบบโปร่งแสง นอกจากนี้ได้ทำการวิเคราะห์สมบัติทางฟิสิกส์ที่สำคัญ ได้แก่ การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคและเชิงมหภาค การศึกษาสมบัติทางแสง การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และการศึกษาอิทธิพลขององค์ประกอบทางเคมีที่พื้นผิวและภายในโครงสร้าง สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1) ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าฟิล์มก่อนการทำออกซิเจนพลาสมาที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 0, 2, 5 และ 10 % มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออสันฐานทั้งหมด แต่หลังจากทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 420 °C ขึ้นไป สามารถที่จะปรับปรุงโครงสร้างผลึก และปรากฏระนาบตรงกับสารกึ่งตัวนำดีบุกออกไซด์ มีการจัดเรียงโครงสร้างผลึกแบบเตตระกอนอล นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันการเจือทองแดงในโครงสร้างของดีบุกออกไซด์ จากการเลื่อนของระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS no. 41-1445 ของดีบุกออกไซด์

2) จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าและแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง พบว่าฟิล์มหลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C มีค่าการส่งผ่านแสงที่สูงมากกว่า 60 % ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนในการปลูกฟิล์มที่เพิ่มขึ้นและมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น

3) ผลเชิงโครงสร้างในระดับพื้นผิวและเชิงปริมาตรของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงเมื่อฟิล์มปลูกที่ความดันย่อยของก๊าซออกซิเจนตั้งแต่ 2 % ขึ้นไป จะทำให้ Cu^+ ถูกออกซิเดชันเป็น Cu^{2+} แต่หลังจากการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C ฟิล์มทุกความดันย่อยแสดงเป็น Cu^{2+} เจือใน SnO_2 ทั้งหมด เมื่อทำการวิเคราะห์ห้วงสคูเซิงพื้นผิวด้วยเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (XPS) ทำให้ทราบว่าอะตอมของ Cu^{2+} หายไปจากพื้นผิว และนอกจากนี้ยังแสดงข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเนื่องจากการขาดออกซิเจนที่ผิว สามารถดูได้จากอัตราส่วน $[\text{OV}]/[\text{OL}]$ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลทำให้การนำไฟฟ้าที่ผิวสูงขึ้น หรือสรุปได้ว่า อัตราส่วน $[\text{OV}]/[\text{OL}]$ และ ทองแดง (Cu^{1+} , Cu^{2+}) ที่ผิว นั้นเป็นตัวแปรสำคัญสำหรับการนำไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม

4) สำหรับการวัดสมบัติการตรวจวัดแก๊สโดยการวัดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าที่ผิวชี้ให้เห็นว่าการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สที่พื้นผิวของฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดง เนื่องจากการขาดของออกซิเจนที่พื้นผิวสูงกว่าก่อนการทำออกซิเจนพลาสมา ดังนั้นการขาดของออกซิเจนจึงเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีความสำคัญ

สำหรับการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส และฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน 10 % มีค่าการตอบสนองที่สูง ณ อุณหภูมิห้อง

ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มด้วยการทำออกซิเจนพลาสมาที่อุณหภูมิ 420 °C สามารถที่จะปรับปรุงสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่เจือด้วยทองแดงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สแบบโปร่งแสงได้ดี ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการทำออกซิเจนพลาสมาสามารถที่จะปรับปรุงโครงสร้างผลึก สมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส

เอกสารอ้างอิง

- [1] Yang, W.H. Yu, S.H. Zhang, Y. Zhang, W.F. 2013. "Properties of Sb-doped SnO₂ transparent conductive thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering." *Thin Solid Films*. 542 : 285-288.
- [2] Kilic, C. Zunger, A. 2002. "Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂." *Phys. Rev. Lett.* 88 : 95501.
- [3] Singh, R. Kumar, M. Shankar, S. Singh, R. Ghosh, A.K. Thakur, O.P. Das, B. 2015. "Effects of Sb, Zn doping on structural, electrical and optical properties of SnO₂ thin films." *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31() : 310–314.
- [4] Barquinha, P. Fortunato, E. Martins, R. Pereira, L. 2012. **Transparent oxide electronics; from materials to devices.** New York : John Wiley & Sons.
- [5] Bhardwaj, N. Pandey, A. Satpati, B. Tomar, M. Guptae, V. Mohapatra, S. 2016. "Enhanced CO gas sensing properties of Cu doped SnO₂ nanostructures prepared by a facile wet chemical method." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 : 18846-54.
- [6] Ma, J.Liu, Y. Zhang, H. Ai, P. Gong, N. Wu, Y. Yu, D. 2015. "Room temperature ppb level H₂S detection of a single Sb-doped SnO₂ nanoribbon device." *Sens. Actuators, B.* 216 : 72-79.
- [7] Batzill, M. and Diebold, U. 2005. "The surface and materials science of tin oxide." *Progress in Surface Science.* 79 (2-4) : 47–154.
- [8] Kumara, V. Singh, K. Jaina, M. Manju. Kumar, A. Sharma, J. Vij, A. Thakur, A. 2018. "Role of Cu in engineering the optical properties of SnO₂ nanostructures : Structural, morphological and spectroscopic studies." *Applied Surface Science.* 444 : 552-558.
- [9] Niranjana, R.S. Patil, K.R. Sainkar S.R. Mulla, I.S. 2003. "High H₂S-sensitive copper-doped tin oxide thin film." *Materials Chemistry and Physics.* 80 : 250–256.
- [10] Joshi, S.M. Book, G.W. Gerhardt, R.A. 2012. "A comparative study of the effect of annealing and plasma treatments on the microstructure and properties of colloidal indium tin oxide films and cold-sputtered indium tin oxide films." *Thin Solid Films.* 520 : 2723-2730.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [11] Huang, H. Tan, O.K. Lee, Y.C. Tse, M.S. Guo, J. White, T. 2006. “Effects of plasma treatment on the growth of SnO₂ nanorods from SnO₂ thin films.” *Nanotechnology*. 17 (3) : 743-746.
- [12] Huang, H. Lee, Y.C. Chow, C.L. Tan, O.K. Tse, M.S. Guo, J. 2009. “Plasma Treatment of SnO₂ Nanocolumn Arrays Deposited by Liquid Injection Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Gas Sensors.” *Sens. Actuators, B*. 138 (1) : 201-206.
- [13] Gracin, D. Juraic, K. Gajovic, A. Dubcek, P. Djerdj, I. Tomasic, N. Krajinovic, S. Milun, M. Bernstorff, S. 2008. “The influence of post deposition plasma treatment on SnO_x structural properties.” *Vacuum*. 82 (2) : 266-269
- [14] Wikipedia. 2018. **Tin(IV) Oxide**. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org>
- [15] อนุรักษ์พันธุ์ ศุภกา. 2018. **ไซบริคนา...นาโนเทคโนโลยี**. [Online]. Available : <http://www.neutron.rmutphysics.com>.
- [16] Kittel, C. 2004. **Introduction to Solid State Physics**. 8th ed. New York : John Wiley & Sons.
- [17] อรณิข เพ็ญกคัง. 2017. **ของแข็ง(Solid)**. [Online]. Available : <http://www.scimath.org.html>.
- [18] Murri, R. 20013. “Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique.” Bentham Science Publishers 81-107.
- [19] Tutorvista. 2018. **Crystal Defects**. [Online]. Available : <https://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/crystal-defects.html>.
- [20] ดุสิต เครื่องงาม. 1978. **โซลิตสเททฟิสิกส์ Solid State Physics**. กรุงเทพฯ : ซีเอ็ดดูเคชั่น.
- [21] Kasap, S. Capper, P. 2007. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**. Springer Handbooks.
- [22] Hassanien, A.S. and Akl, A.A. 2015. “Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermallyevaporated non-crystalline Cd₅₀ S_{50-x}Sex thin films.” *Journal of Alloys and Compounds*. 648 (2015) : 280-290.
- [23] Loan, T. T. Long, N. N. 2014. “Optical Properties of Anatase and Rutile TiO₂:Cr³⁺ Powders.” *Journal of Science: Mathematics – Physics*. 30(2) : 59-67.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [24] Das, S. Jayaraman, V. 2014. “SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors.” Progress in Materials Science. 66 (2014) : 112–255.
- [25] Hossain, F.M. Nishii, J. Takagi, S. Ohtomo, A. and Fukumura, T. 2003. “Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors.” J. Appl. Phys. 94(12) : 7768.
- [26] วีทีซัน. 2018. กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง (Thin film process). [Online]. Available : <http://www.vt-sun.com>.
- [27] Plasma Universe. 2015. Electric glow discharge. [Online]. Available : <https://www.plasma-universe.com>.
- [28] จำนงค์ ฉายเชิด. 2549. ทัศนศาสตร์ฟิล์มบาง Thin Film Optics. นครปฐม : มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [29] IFN Trento. 2018. Sputtering principles. [Online]. Available : <http://www.tn.ifn.cnr.it>
- [30] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2534. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- [31] Mote, V.D. Purushotham, Y. and Dole, B.N. 2012. “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particle.” Journal of theoretical and applied Physics. 6(6)
- [32] Jim Schweitzer. 1950. Scanning Electron Microscope. [Online]. Available : <https://www.purdue.edu>.
- [33] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้มหาวิทยาลัยมหิดล. 2018. เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน. [Online]. Available : <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-3.html>.
- [34] Carmen, R. 2011. X- Ray Photoelectron Spectroscopy. [Online]. Available : <https://wiki.utep.edu/display/~crrocha2/XPS>.
- [35] ละอองนวล ศรีสมบัติ. 2555. “การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิค XPS.” วารสารฟิสิกส์ไทย. 29(2) : 3-9.
- [36] Wagner, C.D. Riggs, W.M. and Davis, L.E. 1979. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie : Perkin Elmer.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [37] Thermo Fisher Scientific. 2018. **XPS Interpretation of Element**. [Online]. Available : <https://xpssimplified.com>.
- [38] Moulder, J.F. Stickle, W.F. Sobol, P.E. and Bomben, K.D. 1995. "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy." Physical Electronics Division. Perkin-Elmer Corp.
- [39] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน. 2018. **หลักการของเทคนิค XAS**. [Online]. Available : <https://www.slri.or.th>.
- [40] Lehigh University. 2018. **Xray Absorption Spectroscopy (XAS)**. [Online]. Available : www.lehigh.edu.
- [41] Chemistry LibreTexts. 2016. **XANES: Theory2**. [Online]. Available : <https://chem.libretexts.org>.
- [42] Lee, P.M. Liao, C.H. Lin, C.H. and Liu, C.Y. 2018. "Photocurrent generation in SnO₂ thin film by surface charged chemisorption O ions." Applied Surface Science. 442 : 398–402.
- [43] Yuan, Y. Wang, Y. Wang, M. Liu, J. Pei, C. Liu, B. Zhao, H. Liu, S. Yang, H. 2014. Effect of Unsaturated Sn Atoms on Gas-Sensing Property in Hydrogenated SnO₂ Nanocrystals and Sensing Mechanism, Sci. Rep. 7(1) : 1231.
- [44] Hongstith, N. Wongrat, E. Kerdcharoen, T. Choopun, S. 2010. "Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures." Sensors and Actuators B: Chemical. 144(1) : 67-72.
- [45] Ao, D. Ichimura, M. 2012. "Deposition and characterization of Sb and Cu doped nanocrystalline SnO₂ thin films fabricated by the photochemical method." J. Non-Cryst. Solids 358(17) : 2470-2473.
- [46] Joshi, S.M. Book, G.W. and Gerhardt, R.A. 2012. "A comparative study of the effect of annealing and plasma treatments on the microstructure and properties of colloidal indium tin oxide films and cold-sputtered indium tin oxide films." Thin Solid Films. 520 (7) : 2723-2730.
- [47] Kim, A.Y. Park, J.H. Byun, D. and Lee, J.K. 2013. "Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical properties of Prussian blue electrodes for transparent electrochromic devices" Thin Solid Films. 546 : 58-62.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [48] Huang, H. Lee, Y.C. Chow, C.L. Tan, O.K. Tse, M.S. Guo, J. and White, T. 2009. "Plasma treatment of SnO₂ nanocolumn arrays deposited by liquid injection plasma-enhanced chemical vapor deposition for gas sensors." *Sens. Actuators, B.* 138(1) : 201-206.
- [49] Zheng, M. Ni, J. Liang, F. Wang, M.C. and Zhao, X. 2016. "Effect of annealing temperature on the crystalline structure, growth behaviour and properties of SnO₂:Sb thin films prepared by radio frequency (RF)-magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds.* 663 : 371–378.
- [50] กัททิรา หอมหวล จิราภรณ์ พงษ์โสภา และกัญจน์ชญา หงส์เลิศคงสกุล. 2017. "ผลของความดันย่อยของออกซิเจนและอุณหภูมิการอบต่อสมบัติของฟิล์มทินออกไซด์." *วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา.* 22(2) : 260-273.
- [51] Yang, W. Yu, S. Zhang, Y. and Zhang, W. 2013. "Properties of Sb-doped SnO₂ transparent conductive thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering." *Thin solid films.* 542 : 285-288.
- [52] Bouhdjer, A. Attaf, A. Saidi, H. Bendjedidi, H. Benkhetta, Y. and Boohaf, I. 2015. "Correlation between the structural, morphological, optical and electrical properties of In₂O₃ thin film obtained by an ultrasonic spray CVD process." *Journal of semiconductors.* 36(8) : 1-6.
- [53] Xu, B. Ren, X.G. Gu, G.R. Lan, L.L. and Wu, B.J. 2016. "Structural and optical properties of Zn-doped SnO₂ films prepared by DC and RF magnetron co-sputtering." *Superlattices and Microstructures.* 89 : 34-42.
- [54] Lin, S.S. Tsai, Y.S. and Bai, K.R. 2016. "Structural and physical properties of tin oxide thin films for optoelectronic applications." *Applied Surface Science.* 380 : 203–209.
- [55] Choudhury, B. and Choudhury, A. 2014. "Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase–rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles." *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures.* 56 : 364–371.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [56] Lee, J. 2008. “Effects of oxygen concentration on the properties of sputtered SnO₂:Sb films deposited at low temperature.” *Thin Solid Films*. 516(7) : 1386–1390.
- [57] Goodhew, P.J. Humphreys, J. Beanland, R. 2001. **Electron Microscopy and Analysis**. New York : Taylor & Francis
- [58] Leng, D. Wu, L. Jiang, H. Zhao, Y. Zhang, J. Li, W. and Feng, L. 2012. “Preparation and Properties of SnO₂ Film Deposited by Magnetron Sputtering.” *International Journal of Photoenergy*. 2 : 1–6.
- [59] Zhu, H. Wang, H. Wan, W. Yu, S. and Feng, X. 2014. “Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering.” *Thin Solid Films*. 566 : 32–37.
- [60] Park, Y.S. Kim, E. Hong, B. and Lee, J. 2013. “Characteristics of ITO films with oxygen plasma treatment for thin film solar cell applications.” *Materials Research Bulletin*. 48(12) : 5115–5120.
- [61] Tangcharoen, T. Kongmark, C. and Pecharapa, W. 2015. “Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of the local atomic structures and cation ordering in perovskite- and spinel-type zinc stannate synthesized by co-precipitation method.” *Journal of Molecular Structure*. 1102 : 95–100.
- [63] Wang, D. Li, X. Yang, J. Wang, J. Geng, D. Li, R. Cai, M. Sham, T.K. and Sun, X. 2013. “Hierarchical nanostructured core-shell Sn@C nanoparticles embedded in graphene nanosheets: spectroscopic view and their application in lithium ion batteries.” *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15(10) : 3535-3542.
- [64] Hulme, H. Baxter, F. Babu, R. P. Denecke, M. A. Gass, M. Steuwer, A. Noren, K. Carlson, S. Preuss, M. 2016. “An X-ray absorption near-edge structure (XANES) study of the Sn L₃ edge in zirconium alloy oxide films formed during autoclave corrosion.” *Corrosion Science*. 105 : 202–208.
- [65] Thomas, B. and Skariah, B. 2015. “Spray deposited Mg-doped SnO₂ thin film LPG sensor: XPS and EDX analysis in relation to deposition temperature and doping.” *Journal of Alloys and Compounds*. 625 : 231–240.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

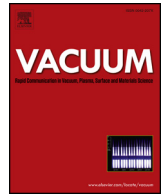
- [66] Gurav, K. V. Patil, U. M. Shin, S. W. Agawane, G. L. Suryawanshi, M. P. Pawar, S. M. Patil, P.S. Lokhande, C.D. Kim, J. H. 2013. "Room temperature chemical synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ thin films for supercapacitor application." *Journal of Alloys and Compounds*. 573 : 27–31.
- [67] Yu, J. and Ran, J. 2011. "Facile preparation and enhanced photocatalytic H_2 -production activity of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cluster modified TiO_2 ." *Energy & Environmental Science*. 4(4) : 1364–1371.
- [68] Zhao, M. Shang, F. Song, Y. Wang, F. Zhou, Z. Lv, J. Zi, Z. Wei, Y. Chen, X. He, G. Zhang, M. Song, X. Sun, Z. 2014. "Surface morphology, composition and wettability $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ composite thin films prepared by a facile hydrothermal method." *Applied Physics A*. 118(3) : 901–906.
- [69] Zhang, X. Qin, J. Xue, Y. Yu, P. Zhang, B. Wang, L. and Liu, R. 2014. "Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods." *Scientific Reports*. 4(1) : 4596.
- [70] Yuan, Y, Wang, Y. Wang, M. Liu, J. Pei, C. Liu, B. Zhao, H. Liu, S. Yang, H. 2017. "Effect of Unsaturated Sn Atoms on Gas-Sensing Property in Hydrogenated SnO_2 Nanocrystals and Sensing Mechanism." *Scientific Reports*. 7(1) : 1231.
- [66] Gurav, K. V. Patil, U. M. Shin, S. W. Agawane, G. L. Suryawanshi, M. P. Pawar, S. M. Patil, P.S. Lokhande, C.D. Kim, J. H. 2013. "Room temperature chemical synthesis of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ thin films for supercapacitor application." *Journal of Alloys and Compounds*. 573 : 27–31.
- [67] Yu, J. and Ran, J. 2011. "Facile preparation and enhanced photocatalytic H_2 -production activity of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cluster modified TiO_2 ." *Energy & Environmental Science*. 4(4) : 1364–1371.
- [68] Zhao, M. Shang, F. Song, Y. Wang, F. Zhou, Z. Lv, J. Zi, Z. Wei, Y. Chen, X. He, G. Zhang, M. Song, X. Sun, Z. 2014. "Surface morphology, composition and wettability $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ composite thin films prepared by a facile hydrothermal method." *Applied Physics A*. 118(3) : 901–906.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [69] Zhang, X. Qin, J. Xue, Y. Yu, P. Zhang, B. Wang, L. and Liu, R. 2014. “Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods.” *Scientific Reports*. 4(1) : 4596.
- [70] Yuan, Y, Wang, Y. Wang, M. Liu, J. Pei, C. Liu, B. Zhao, H. Liu, S. Yang, H. 2017. “Effect of Unsaturated Sn Atoms on Gas-Sensing Property in Hydrogenated SnO₂ Nanocrystals and Sensing Mechanism.” *Scientific Reports*. 7(1) : 1231.
- [71] Shi, S. Gao, D. Xu, Q. Yang, Z. and Xue, D. 2014. “Singly-charged oxygen vacancy-induced ferromagnetism in mechanically milled SnO₂ powders.” *RSC Adv.* 4(85) : 45467–45472.
- [72] Godinho, K. G. Walsh, A. and Watson, G. W. 2008. “Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂.” *The Journal of Physical Chemistry C*. 113(1) : 439–448.
- [73] Lin, S.S. Tsai, Y.S. and Bai, K.-R. 2016. “Structural and physical properties of tin oxide thin films for optoelectronic applications.” *Applied Surface Science*. 380 : 203–209.
- [74] Afzal, N. Devarajan, M. and Ibrahim, K. 2015. “Post-deposition annealing of magnetron sputtered InAlN film at different temperatures.” *Journal of Alloys and Compounds*. 640 : 260–266.
- [75] Zhu, H. Wang, H. Wan, W. Yu, S. and Feng, X. 2014. “Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering.” *Thin Solid Films*. 566 : 32–37.
- [76] Prajapati, C.S. and Bhat, N. 2018. “ppb level detection of NO₂ using a WO₃ thin film-based sensor: material optimization, device fabrication and packaging.” *RSC Advances*. 8(12) : 6590–6599.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก



Simultaneous O₂ plasma and thermal treatment for improved surface conductivity of Cu-Doped SnO₂ films

Natthawirod Somjaijaroen^a, Rachsak Sakdanuphab^b, Narong Chanlek^c, Prae Chirawatkul^c, Aparporn Sakulalavek^{a,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^b College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^c Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Copper-doped tin dioxide
Tin dioxide
Oxygen plasma treatment
Oxygen deficiency
Sputtering

ABSTRACT

Cu-doped SnO₂ thin films were deposited on a glass substrate using radio frequency magnetron sputtering. The effects of varying the O₂ partial pressure during the deposition process and post-O₂ plasma treatment at 420 °C were investigated. Bulk and surface oxidation states were measured by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The as-deposited films exhibited oxygen deficient compositions and Cu⁺ or Cu²⁺ ions, which depend on the deposited O₂ partial pressure. After the post-plasma treatment, the films changed from an amorphous structure into a low crystalline film. X-ray diffraction results indicated substitutional doping, wherein some Sn⁴⁺ ions were replaced with Cu⁺ or Cu²⁺ ions. The O₂ plasma treatment can remove Cu²⁺ and O²⁻ from the film surface. The oxygen deficiency defects and Cu⁺- or Cu²⁺-doped present at the surface are the key factors in controlling the sheet resistance of the Cu-doped SnO₂ film. The minimum sheet resistance was obtained after the plasma treatment of the films deposited at a 2% O₂ partial pressure.

1. Introduction

Transparent conducting oxide materials, such as ZnO, SnO₂, In₂O₃, Cd₂SnO₄, are used in several gas sensing applications. These materials enable the monitoring of specific gases in real time to better protect the environment and for human safety. Among these materials, SnO₂ is one of the most promising candidates because of its small grains, which can respond to reducing or oxidizing gases through changes in its electrical resistance. SnO₂ can also detect some toxic gases, such as H₂S, CO, NO, and NO₂ [1,2]. In addition, this material has a wide band gap (3.6–4.0 eV) with high optical transmittance (> 70%) in the visible region and shows n-type conductivity with low resistivity (10⁻² Ω cm) [3]. To develop the gas sensing properties of SnO₂, modifications with different doping elements, namely Sb [3–5], Cu [1,6], and Pt [7], have been studied for their high sensitivity and stability, fast response times, and good selectivity. Various methods to deposit SnO₂ films have been investigated, including spray pyrolysis, sol-gel, sputtering, and photochemical depositions [8–11]. Cu-doped SnO₂ films are of interest because of their enhanced sensor performance and compatibility with hetero-junction devices between n-type SnO₂ and p-type CuO. The introduction of Cu in SnO₂ has the purpose of decreasing the grain sizes in

the nanostructures [1,12]. The performance of gas sensors critically depends on the electrical properties that are controlled by defects, such as oxygen vacancies (V_O) and dopants present in the SnO₂, as well as any present nanostructures [8,13].

There are several methods that can be employed to modify the surface and oxygen content of metal oxide films, such as annealing under O₂ gas and oxygen plasma treatment [14–17]. Oxygen plasma treatment, an efficient technique in the field of surface modification, is used to control the oxygen functional groups on the film surface. In this work, vacuum deposition and plasma treatment processes were used for Cu-doped SnO₂ deposition. The effect of the O₂ partial pressure in the sputtering and post-O₂ plasma treatment at 420 °C on the local atomic structure, chemical state, and sheet resistance of the Cu-doped SnO₂ thin films were investigated.

2. Experimental

2.1. Thin film deposition

A glass slide substrate was cleaned in an ultrasonic cleaner with an acetone solution for 30 min. The Cu-doped SnO₂ (99.9%, 76.2 mm

* Corresponding author.

E-mail address: aparporn.sa@kmitl.ac.th (A. Sakulalavek).

diameter) target was used for radio frequency (RF) magnetron sputtering deposition on the glass slide substrate: the target power density was $\sim 2.2 \text{ W/cm}^2$. The substrate target distance was maintained at 60 mm and the temperature during deposition was in the range 25–45 °C. The vacuum chamber was evacuated to a base pressure of $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. Before deposition, the target was pre-sputtered for 15 min in an Ar atmosphere to remove any contamination from the target surface. The sputtering power, working pressure, and deposition time were kept at 100 W, $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, and 120 min, respectively. The O_2 partial pressures of 0%, 2%, 5%, and 10% in Ar were studied to determine the O_2 content in the films. The as-deposited films were further used for plasma treatment using a plasma-enhanced chemical vapor deposition system. The O_2 plasma treatment was applied using an RF power of 50 W at 420 °C for 30 min.

2.2. Characterization

The crystal structures of the films were studied using X-ray diffraction (XRD, PANalytical Empyrean). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy was employed to investigate the local atomic structure, as well as the oxidation state of the elements of interest, using the Synchrotron Radiation Lightsources at Beamline 1.1 (BL1.1w) of the Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Nakhon Ratchasima, Thailand. The storage ring was operated at an electron energy of 1.2 GeV with the electron beam current in the range of 140–80 mA. The XANES spectra near the Cu K-edges (8979 eV) and Sn L_3 -edges (3929 eV) were recorded in the fluorescence mode at room temperature using a 19-element Ge detector and compared with Cu foil, CuO, and Cu_2O as references. The chemical state and chemical composition of the resultant crystal at the surface were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; ULVAC-PHI, PHI5000 VersaProbe II) at the SUT-NANOTEC-SLRI joint research facility, SLRI. Monochromatized Al K α radiation at 1486.6 eV was used as an excitation source. A dual beam charge neutralization using low-energy electron beam and ion beam was used during the measurement to minimize charging effect. All binding energies were calibrated with the C1s peak of adventitious carbon at 284.8 eV. This calibration method may provides the error in binding energy interpretation of approximately 1.44 eV due to variation in work function of the samples [18,19]. The XPS spectra were fitted with PHI MultiPak XPS software using a combination of Gaussian–Lorentzian lines. The elemental compositions of the films were analyzed with energy dispersive spectrometry (EDS; OXFORD instruments, X-Max 20 mm² equipped in SEM). The calibration was performed by X-ray calibration by using manganese element (Mn). The system is performed automatically measure energy and finding the centre of Mn peak by adjusting discriminator threshold from fast, medium and slow. The surface and cross-section images were measured by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM; JEOL, JSM-7001F). The electrical properties were measured using four-point probe measurements (JANDEL, Model RM3).

3. Results and discussion

3.1. Structural properties of as-deposited and post-plasma treatment films

Fig. 1 shows the XRD patterns of the as-deposited and post- O_2 plasma treatment Cu-doped SnO_2 thin films using different O_2 partial pressures. All of the as-deposited films show similar XRD patterns with an amorphous structure. After O_2 plasma treatment at 420 °C, low crystalline peaks at (101) and (211) of SnO_2 (JCPDS no. 41–1445) can be observed. This indicates that the increase in grain size is not significant, even after the O_2 plasma treatment at 420 °C. It was observed that after O_2 plasma treatment, the reflection peaks, in the Cu-doped SnO_2 film, shifted from their standard positions. XRD spectra indicate that substitutional doping of some Sn^{4+} ions occurred - replaced with Cu^+ or Cu^{2+} ions. The incorporation of Cu ($\text{Cu}^+ = 0.077 \text{ nm}$,

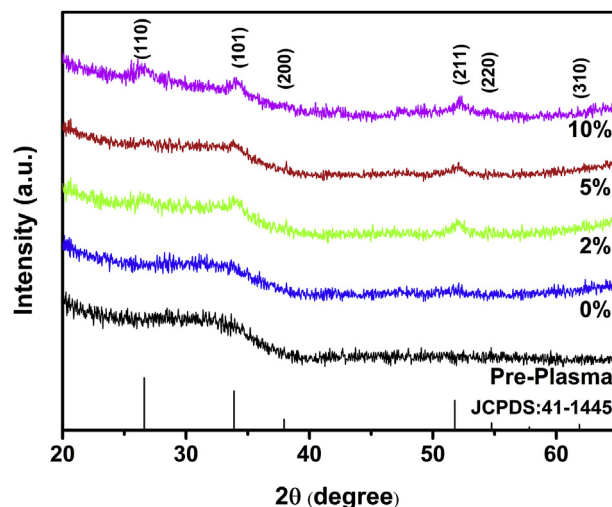


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Cu-doped SnO_2 thin films of as-deposited and post- O_2 plasma treated films under different oxygen partial pressure percentages.

$\text{Cu}^{2+} = 0.073 \text{ nm}$) leads to distortion of the lattice and shift of the reflection peaks, due to substitution for larger Sn ions ($\text{Sn}^{4+} = 0.083 \text{ nm}$) [6].

3.2. Compositional analysis of the Cu-doped SnO_2 films

FE-SEM was used to measure the surface morphology and film thickness, as shown in Fig. 2, and the estimated thicknesses of the films are shown in Table 1. The thickness of the as-deposited Cu-doped SnO_2 films was in the range 1.78–3.95 μm and is dependent on the O_2 partial pressure. It was observed that the film thickness decreased as the oxygen partial pressure increased because a decrease in the Ar gas ratio reduces bombardment on the sputtering target [20,21]. The deposition rate decreased linearly with the oxygen partial pressure. However, the film thickness, after the O_2 plasma treatment, was slightly less than for the as-deposited films. This decrease caused the plasma to interact with the film surface, resulting in etching and the subsequent removal of the surface material [22]. The FE-SEM image reveals the porosity of the film surface after the O_2 plasma treatment, which is important for gas sensor applications. The plasma interaction with the film surface has both mechanical and chemical effects. The ion collision on film surface

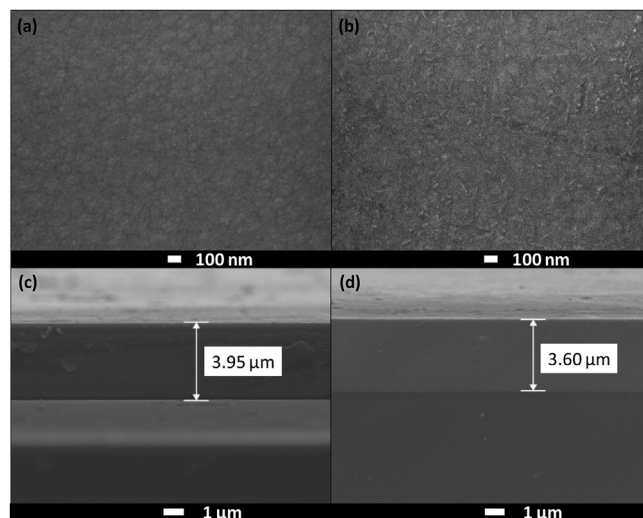


Fig. 2. Surface and cross-section images of the Cu-doped SnO_2 ; (a) and (c) are the as-deposited film, while (b) and (d) are the post- O_2 plasma treatment film.

Table 1

Atomic percentage of Cu, Sn, and O, and thickness and ratio of [O]/[Cu] + [Sn] of the Cu-doped SnO₂ thin films under different oxygen partial pressure percentages before and after O₂ plasma treatment.

Plasma condition	O ₂ partial pressure (%)	Cu (at. %)	Sn (at. %)	O (at. %)	[O]/[Cu] + [Sn]	Thickness (μm)
As-deposited films	0	6.28	29.14	64.57	1.82	3.95
	2	6.22	29.19	64.59	1.82	3.50
	5	5.96	29.36	64.68	1.83	2.20
	10	5.93	29.38	64.69	1.83	1.78
Post-O ₂ plasma treatment	0	6.14	29.24	64.62	1.83	3.60
	2	6.18	29.22	64.61	1.82	3.24
	5	5.95	29.37	64.68	1.83	2.14
	10	5.83	29.45	64.72	1.83	1.57

mechanically etches, whereas chemical reactions, between the ions and neutral oxygen on the film surface, changes the film composition. For the EDS measurements, the penetration depth of the electron beam interaction was approximately 1.5 μm, as estimated by Monte Carlo simulations. The EDS results indicate the average film composition, showing that only O, Sn, and Cu was present in all of the deposited films studied.

Table 1 shows the atomic concentrations of O, Sn, and Cu in the as-deposited and post-plasma treated films. Commonly, the ratio of [O] to ([Cu] + [Sn]) is 2.0 ([O] = 66.7% and ([Cu] + [Sn]) = 33.3%), the stoichiometric composition. It was observed that the oxygen content is lower than the stoichiometric ratio by ~2%. As the O₂ partial pressure increased, the O atomic % only increased from 64.57% to 64.69%, which is less than the reliable resolution of EDS (~0.1%) and for light elements like N and O, there will be a high level of errors [23], therefore we used additional techniques, XPS and XAS, to determine the atomic concentration in the films. For the post-plasma treated films, the ratio of [O]/[Cu] + [Sn] does not change the average film composition. This indicates that the O₂ plasma only affected the surface of the Cu-doped SnO₂ films.

3.3. Chemical state and chemical compositions

X-Ray absorption spectroscopy (XAS) is a powerful tool for element-specific characterization of local structure and chemistry. The XAS spectrum is typically divided into two regimes: XANES and extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy (EXAFS). Because X-rays penetrate matter, the bulk properties of the material will be obtained from XAS. XANES was used to identify the bulk chemical state of the films. Fig. 3 shows the Sn L₃-edge XANES spectra of the Cu-doped SnO₂ film and reference absorption peaks of SnO₂. The Sn L₃-edge XANES spectra were collected at energies from -120 to +170 eV around the

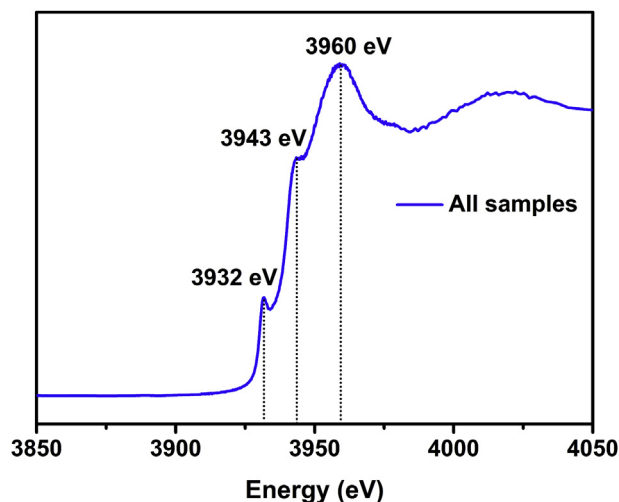


Fig. 3. Sn L₃-edge XANES spectra of Cu-doped SnO₂ thin films.

Sn L₃-edge using a step size of 0.2 eV. Tangcharoen et al. reported that the Sn L₃-edge spectrum of the Cu-doped SnO₂ has five electronic transitions at 3932, 3941, 3951, and 3956 eV, and a strong absorption at 3962 eV [24]. The electronic transitions must follow the dipole selection rule of the L₃-edge absorption, which corresponds to transitions from the 2p_{3/2} to higher unoccupied levels (5s, 5p, 6s, and 4f) to reach the final 5d level [24,25]. Thus Fig. 3 indicates that the films show the XANES fingerprint for SnO₂, in good agreement with the literature [24–27]. The XANES spectra of the as-deposited and post-plasma treated films with different O₂ partial pressures have similar characteristics in their absorption peaks. A strong absorption peak of the films was found at 3960 eV. The Sn L₃-edge XANES spectra revealed that the local structure was SnO₂, with Sn⁴⁺ states ions, existing in the Cu-doped SnO₂.

Fig. 4 shows the XANES spectra of the Cu K-edge of the as-deposited and after O₂ plasma treatment Cu-doped SnO₂ films. All of the films (except as-deposited at O₂ = 0%) exhibit similar XANES spectra compared with the CuO standard, indicating that the copper species in these films mainly exist in the form of Cu²⁺, except for the Cu-doped SnO₂ (as-deposited at O₂ = 0%). Careful evaluation of the XANES region suggests that the absorption edges shift to lower energies, indicating that the copper may exist in the form of Cu⁺. Thus, this species mixes between the Cu²⁺- and Cu⁺-doped in the as-deposited Cu-doped SnO₂ at 0% oxygen partial pressure.

3.4. Surface chemical compositions

The surface chemical compositions were determined using XPS analysis for the as-deposited and post-plasma treated films at different

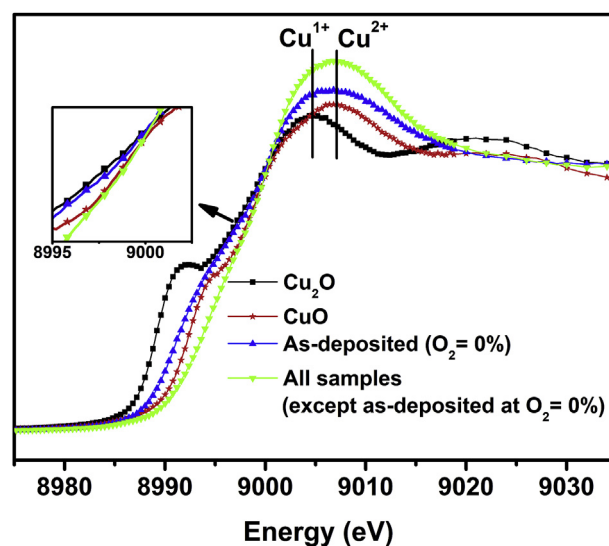


Fig. 4. Cu K-edge XANES spectra of the as-deposited and after O₂ plasma treatment Cu-doped SnO₂ films with CuO and Cu₂O as references.

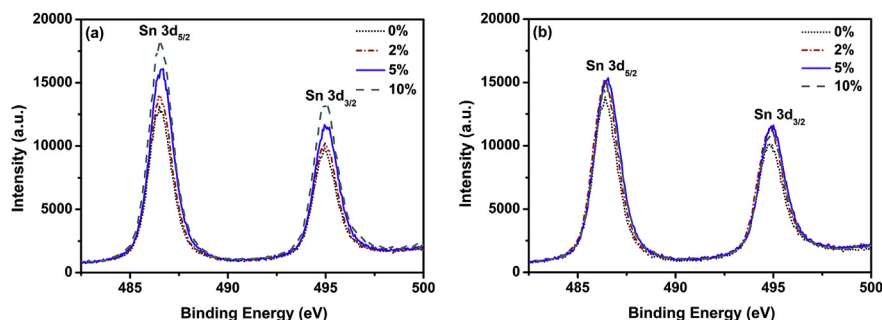


Fig. 5. XPS spectra of the Sn 3d core level for the Cu-doped SnO₂ thin films: (a) as-deposited and (b) post-plasma treated films.

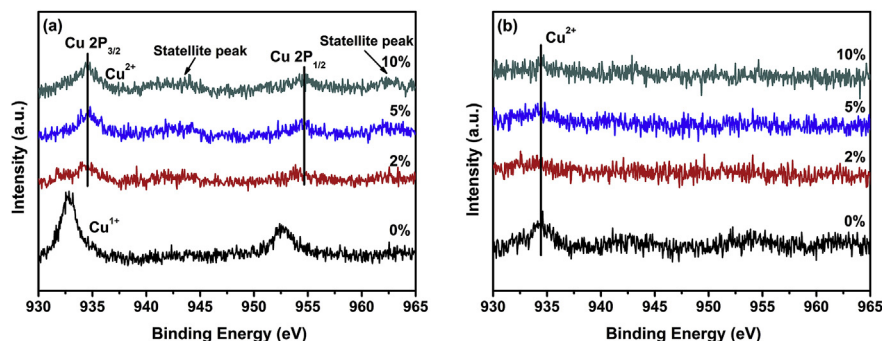


Fig. 6. XPS spectra of the Cu 2p core level for the Cu-doped SnO₂ thin films: (a) as-deposited films and (b) post-O₂ plasma treated films.

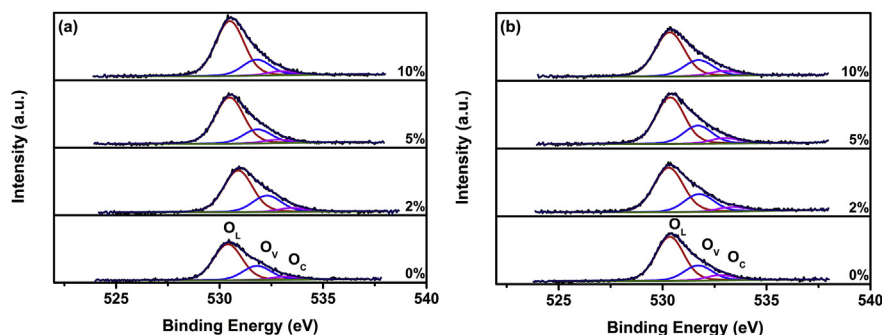


Fig. 7. XPS O 1s spectra of the (a) as-deposited and (b) post-plasma treatment Cu-doped SnO₂ thin films for partial pressures of 0%, 2%, 5%, and 10%.

Table 2

Percentages of O_C, O_L, O_V, and sheet resistance of the Cu-doped SnO₂ thin films before and after O₂ plasma treatment.

Plasma conditions	O ₂ partial pressure (%)	[O _C] (%)	[O _L] (%)	[O _V] (%)	[O _V]/[O _L]	Sheet resistance KΩ/sq
As-deposited films	0	6.02	67.43	26.55	0.39	1.81 × 10 ³
	2	6.38	67.12	26.50	0.39	892.86
	5	6.29	72.46	21.25	0.29	N/A
	10	4.64	73.55	21.82	0.30	N/A
Post-O ₂ plasma treatment	0	8.56	69.65	21.79	0.31	N/A
	2	6.84	66.60	26.57	0.40	205.76
	5	7.85	66.46	25.69	0.39	467.29
	10	7.98	67.35	24.67	0.37	613.82

O₂ partial pressures. The Sn 3d peaks in the XPS spectra are shown in Fig. 5. All of the peaks of the Sn 3d_{5/2} in the Cu-doped SnO₂ thin films are within 486.5–486.6 eV and the peaks of the Sn 3d_{3/2} are located within 494.9–495.0 eV. These results indicate that both as-deposited and post-plasma treated films possess Sn⁴⁺.

The Cu 2p spectra of the as-deposited Cu-doped SnO₂ thin films with different deposition O₂ partial pressures are shown in Fig. 6(a). Two types of Cu 2p peaks were observed at 933.0 and 952.7 eV, and at 934.3 and 954.3 eV. Both types correspond to the binding energies of Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2}, which represent the Cu⁺ and Cu²⁺ chemical states

[28–30]. It was found that the Cu⁺ state was present at the surface of the as-deposited film for an O₂ partial pressure of 0%. As the O₂ partial pressures increases from 2% to 10%, the binding energy of the Cu 2p_{3/2} peak shifts to higher energies due to the presence of the Cu²⁺ state. In addition, the presence of shake-up satellite peaks of the Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} centered at 943.4 and 963.1 eV, respectively, confirm the formation of Cu²⁺ on the surface [28–30].

After the plasma treatment, a reduction in the binding energy is observed and ascribed to the contribution of oxygen adsorbed on the surface. The binding energy of Cu 2p_{3/2} shifts from 933.0 to 934.3 eV

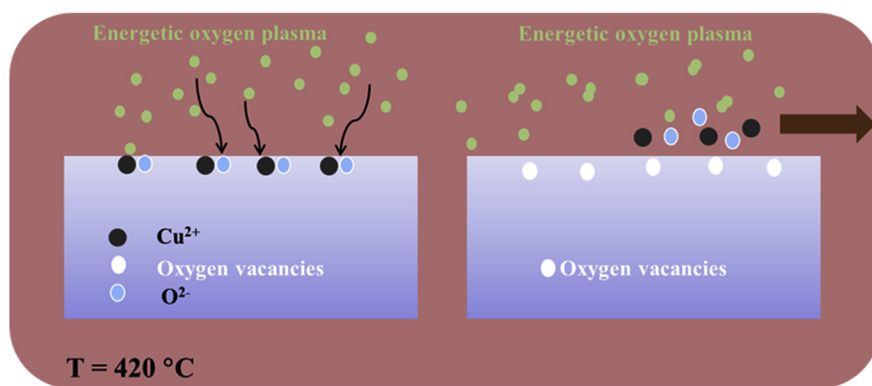


Fig. 8. Schematic showing mechanisms for removal of both Cu^{2+} and O^{2-} ions in O_2 plasma treatments at 420°C .

for the film deposited with an O_2 partial pressure of 0%. As the O_2 partial pressure was increased from 2% to 10%, the binding energy of the $\text{Cu } 2p_{3/2}$ peak decreased, see Fig. 6(b). These results indicate that O_2 plasma treatment at 420°C enhances the Cu^{2+} state present on the surface of the film when deposited with an O_2 partial pressure of 0%. Furthermore, Cu^{2+} ions may be removed from the surface of the film deposited with an O_2 partial pressure of 2–10%.

The O 1s spectra of Cu-doped SnO_2 with different oxygen partial pressures before and after O_2 plasma treatment are shown in Fig. 7(a) and (b), respectively. In general, there are three O 1s peaks that appear, which can be attributed to the lattice oxygen (O_L , 530.5 eV) from the SnO_2 , oxygen deficiency defects (O_V , 531.7 eV), OH^- groups, and chemisorbed oxygen or dissociated oxygen (O_C , 533.3 eV) [31–33]. The percentages of O_C , O_L , and O_V of the as-deposited and post-plasma treatment of the Cu-doped SnO_2 thin films results were calculated from the peak areas of each XPS spectra and the results are provided in Table 2.

For the as-deposited films, the O_2 partial pressures mainly affect the oxygen deficiency defect (O_V) and lattice oxygen (O_L). The O_L peak corresponds to Sn-O and the O_V is in the middle region of the binding energy and related to the non-stoichiometric composition. There are multiple oxygen defects (V_o^0 , V_o^+ , and V_o^{++}) around O_V . As the O_2 partial pressure is increased, the amount of oxygen deficiency defects is decreased, while the lattice oxygen is increased. Notably, the ratio of O_V/O_L decreases with the increase in O_2 partial pressure percentage, indicating that the oxygen compensates for the oxygen deficiency defects.

For the films deposited at O_2 partial pressures of 0%, the plasma treatment results in oxygen incorporation to increase the lattice oxygen and decrease the oxygen deficiency defects, as shown in Table 2. For the films deposited at O_2 partial pressures of 2%, the plasma-treatment film slightly changes the oxygen surface chemical composition. However, for the films deposited at O_2 partial pressures of 5% and 10%, the concentration of oxygen deficiency defects in the Cu-doped SnO_2 significantly increases after the O_2 plasma treatment.

Based on the chemical composition and chemical state, the Cu-doped SnO_2 films exhibit nonstoichiometry with the different oxygen deficient defects (O_V) and lattice oxygen (O_L). In this section, we discuss and propose a mechanism for the O_2 plasma treatment at 420°C for the chemical state and composition of the Cu-doped SnO_2 film. From the XPS and XANES spectra, there are two mechanisms of O_2 plasma treatment at 420°C : First, in the case of the film deposited at $\text{O}_2 = 0\%$, the as-deposited film is composed of Cu^+ and Cu^{2+} -doped SnO_2 . After O_2 plasma treatment, the Cu^+ state can react with oxygen and transform into the Cu^{2+} state. Second, in the case of the films deposited at $\text{O}_2 = 2\%$, 5%, and 10%, the as-deposited films are composed mainly of Cu^{2+} -doped SnO_2 . The O_2 plasma treatment at 420°C is the driving force for creating Cu^{2+} and O^{2-} from the film and the schematic of this process is shown in Fig. 8.

Film surfaces of Cu^{2+} -doped SnO_2 are exposed to the energetic

oxygen plasma. Cu^{2+} and O^{2-} collide with energetic oxygen ions and are then removed from the surface. During the O_2 plasma treatment, the kinetic energy of the plasma may be insufficient to remove Cu^{2+} from the film. Thermally, 420°C is necessary to activate the Cu^{2+} that is weakly bound to O^{2-} in the SnO_2 film. Bombardment of oxygen plasma removes both Cu^{2+} and O^{2-} ions, thus producing oxygen vacancies.

Oxygen deficiency may be caused either by oxygen vacancies (O_V) or tin interstitials (Sn_i), which affect the electrical conductivity of SnO_2 . Kilic and Zunger suggested that an Sn_i dominated mechanism of non-stoichiometry [13]. They concluded that O_V and Sn_i was responsible for the oxygen deficiency in SnO_2 , due to a high energy of attraction between O_V and Sn_i . In contrast, Godinho et al. found that the lowest formation energy was related to the O_V , and not the Sn_i , and both O_V and Sn_i are stable defects: although Sn_i formation may contribute to the overall nonstoichiometry, the dominant mechanism of oxygen deficiency will be O_V formation [34]. In this work, the sheet resistance of the films was directly related to the ratio of $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ and the present Cu^+ or Cu^{2+} -doped SnO_2 at the surface, because Cu has fewer valence electrons than Sn, Cu^+ or Cu^{2+} ions at interstitial sites will act as electron acceptors and decrease the electron concentration. The sheet resistances of the as-deposited and post-plasma treated films are shown in Table 2. The as-deposited films had a sheet resistance greater than $1.81 \times 10^3 \text{ K}\Omega/\text{sq}$ with a $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ of 0.39. The sheet resistance was only measured for the as-deposited film at O_2 partial pressures of 0 and 2%. The as-deposited films, deposited at O_2 partial pressure of 5–10%, had a high sheet resistance, because the ratio of $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ was low.

After plasma treatment, the sheet resistance of the films dramatically decreased, except for the film at an O_2 partial pressure of 0%. One possible explanation for the increased sheet resistance of the film is that the ratio $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ of the Cu-doped SnO_2 thin film at 0% decreased from 0.39 to 0.31 after the O_2 plasma treatment. For the post-plasma treated films deposited at O_2 partial pressure of 2–10%, the sheet resistance clearly decreased because of the increased number of oxygen defects and the lack of Cu^{2+} doped at the surface. The effect of the plasma on the surface of our films was responsible for the lower sheet resistance of our films compared to those of Ao and Ichimura who reported a higher resistance at $\sim 6.67 \times 10^3 \text{ K}\Omega/\text{sq}$ [11].

4. Conclusions

The effects of the O_2 partial pressure employed during the deposition process and of a post- O_2 plasma treatment at 420°C on the microstructure, atomic structure, chemical state, and sheet resistance of Cu-doped SnO_2 films were investigated. The O_2 partial pressure is a primary contributor to the concentration of oxygen and the formation of Cu^+ or Cu^{2+} -doped in the as-deposited films. The ratios of $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ and the presence of Cu^+ or Cu^{2+} -doped at the surface are key factors in controlling the sheet resistance. Post-plasma treatment at 420°C is a process to control the ratio of $[\text{O}_V]/[\text{O}_L]$ and the amount of

Cu⁺ or Cu²⁺ ions on the surface of Cu-doped SnO₂ films. The influence of O₂ plasma treatment at 420 °C on the crystal structure of the Cu-doped SnO₂ thin film is found to not be significant. The minimum sheet resistance was obtained after plasma treatment of the films deposited at a 2% O₂ partial pressure.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their financial support. John Morris, KRIS, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang edited this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.05.017>.

References

- [1] N. Bhardwaj, A. Pandey, B. Satpati, M. Tomar, V. Gupta, S. Mohapatra, Enhanced CO gas sensing properties of Cu doped SnO₂ nanostructures prepared by a facile wet chemical method, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 18846–18854.
- [2] J. Ma, Y. Liu, H. Zhang, P. Ai, N. Gong, Y. Wu, D. Yu, Room temperature ppb level H₂S detection of a single Sb-doped SnO₂ nanoribbon device, *Sensor. Actuator. B Chem.* 216 (2015) 72–79.
- [3] W.H. Yang, S.H. Yu, Y. Zhang, W.F. Zhang, Properties of Sb-doped SnO₂ transparent conductive thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 542 (2013) 285–288.
- [4] A. Heiras-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, L. Corral-Bustamante, W. Antúnez-Flores, P. Pizá Ruiz, M. Miki-Yoshida, Structural, morphological, optical and electrical properties of Sb-doped SnO₂ thin films obtained by aerosol assisted chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 638 (2017) 22–27.
- [5] A. Zima, A. Köck, T. Maier, In- and Sb-doped tin oxide nanocrystalline films for selective gas sensing, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 1467–1470.
- [6] A. Chen, S. Xia, Z. Ji, J. Xi, H. Qin, Q. Mao, Effects of Cu doping on the structure, electronic and optical properties of SnO₂ thin films by spray pyrolysis: an experimental and density functional study, *Surf. Coating. Technol.* 322 (2017) 120–126.
- [7] J.-G. Kang, J.-S. Park, H.-J. Lee, Pt-doped SnO₂ thin film based micro gas sensors with high selectivity to toluene and HCHO, *Sensor. Actuator. B Chem.* 248 (2017) 1011–1016.
- [8] R. Singh, M. Kumar, S. Shankar, R. Singh, A.K. Ghosh, O.P. Thakur, B. Das, Effects of Sb, Zn doping on structural, electrical and optical properties of SnO₂ thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 310–314.
- [9] J. Liu, X. Liu, Z. Zhai, G. Jin, Q. Jiang, Y. Zhao, C. Luo, L. Quan, Evaluation of depletion layer width and gas-sensing properties of antimony-doped tin oxide thin film sensors, *Sensor. Actuator. B Chem.* 220 (2015) 1354–1360.
- [10] M. Ferreira, J. Loureiro, A. Nogueira, A. Rodrigues, R. Martins, I. Ferreira, SnO₂ thin film oxides produced by rf sputtering for transparent thermoelectric devices, *Mater. Today-Proc.* 2 (2015) 647–653.
- [11] D. Ao, M. Ichimura, Deposition and characterization of Sb and Cu doped nanocrystalline SnO₂ thin films fabricated by the photochemical method, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 2470–2473.
- [12] R.S. Niranjana, K.R. Patil, S.R. Sainkar, I.S. Mulla, High H₂S-sensitive copper-doped tin oxide thin film, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 250–256.
- [13] Ç. Kılıç, A. Zunger, Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 095501.
- [14] S.M. Joshi, G.W. Book, R.A. Gerhardt, A comparative study of the effect of annealing and plasma treatments on the microstructure and properties of colloidal indium tin oxide films and cold-sputtered indium tin oxide films, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2723–2730.
- [15] H. Huang, O.K. Tan, Y.C. Lee, M.S. Tse, J. Guo, T. White, Effects of plasma treatment on the growth of SnO₂ nanorods from SnO₂ thin films, *Nanotechnology* 17 (2006) 743–746.
- [16] H. Huang, Y.C. Lee, C.L. Chow, O.K. Tan, M.S. Tse, J. Guo, T. White, Plasma treatment of SnO₂ nanocolumn arrays deposited by liquid injection plasma-enhanced chemical vapor deposition for gas sensors, *Sensor. Actuator. B Chem.* 138 (2009) 201–206.
- [17] D. Gracin, K. Juraić, A. Gajović, P. Dubček, I. Djerdj, N. Tomašić, S. Krajnović, M. Milun, S. Bernstorff, The influence of post deposition plasma treatment on SnO₂ structural properties, *Vacuum* 82 (2008) 266–269.
- [18] G. Greczynski, L. Hultman, C 1s peak of adventitious carbon aligns to the vacuum level: dire consequences for material's bonding assignment by photoelectron spectroscopy, *ChemPhysChem* 18 (2017) 1507–1512.
- [19] G. Greczynski, L. Hultman, Reliable determination of chemical state in x-ray photoelectron spectroscopy based on sample-work-function referencing to adventitious carbon: resolving the myth of apparent constant binding energy of the C 1s peak, *Appl. Surf. Sci.* 451 (2018) 99–103.
- [20] D. Leng, L. Wu, H. Jiang, Y. Zhao, J. Zhang, W. Li, L. Feng, Preparation and properties of SnO₂ film deposited by magnetron sputtering, *Int. J. Photoenergy* 2 (2012) 235971.
- [21] H. Zhu, H. Wang, W. Wan, S. Yu, X.W. Feng, Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 566 (2014) 32–37.
- [22] Y.S. Park, E. Kim, B. Hong, J. Lee, Characteristics of ITO films with oxygen plasma treatment for thin film solar cell applications, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 5115–5120.
- [23] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, New York, NY, 2001.
- [24] T. Tangcharoen, C. Kongmark, W. Pecharapa, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of the local atomic structures and cation ordering in perovskite- and spinel-type zinc stannate synthesized by co-precipitation method, *J. Mol. Struct.* 1102 (2015) 95–100.
- [25] Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai, Comparison of the Sn L edge X-ray absorption spectra and the corresponding electronic structure in Sn, SnO, and SnO₂, *J. Electron. Spectrosc.* 135 (2004) 155–158.
- [26] D. Wang, X. Li, J. Yang, J. Wang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.K. Sham, X. Sun, Hierarchical nanostructured core-shell Sn@C nanoparticles embedded in graphene nanosheets: spectroscopic view and their application in lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3535–3542.
- [27] H. Hulme, F. Baxter, R.P. Babu, M.A. Denecke, M. Gass, A. Steuwer, K. Norén, S. Carlson, M. Preuss, An X-ray absorption near-edge structure (XANES) study of the Sn L₃ edge in zirconium alloy oxide films formed during autoclave corrosion, *Corros. Sci.* 105 (2016) 202–208.
- [28] K.V. Gurav, U.M. Patil, S.W. Shin, G.L. Agawane, M.P. Suryawanshi, S.M. Pawar, P.S. Patil, C.D. Lokhande, J.H. Kim, Room temperature chemical synthesis of Cu(OH)₂ thin films for supercapacitor application, *J. Alloy. Comp.* 573 (2013) 27–31.
- [29] J. Yu, J. Ran, Facile preparation and enhanced photocatalytic H₂-production activity of Cu(OH)₂ cluster modified TiO₂, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1364–1371.
- [30] M. Zhao, F. Shang, Y. Song, F. Wang, Z. Zhou, J. Lv, Z. Zi, Y. Wei, X. Chen, G. He, M. Zhang, X. Song, Z. Sun, Surface morphology, composition and wettability Cu₂O/CuO composite thin films prepared by a facile hydrothermal method, *Appl. Phys. A-Mater.* 118 (2015) 901–906.
- [31] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, R. Liu, Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods, *Sci. Rep.-UK* 4 (2014) 4596.
- [32] Y. Yuan, Y. Wang, M. Wang, J. Liu, C. Pei, B. Liu, H. Zhao, S. Liu, H. Yang, Effect of unsaturated Sn atoms on gas-sensing property in hydrogenated SnO₂ nanocrystals and sensing mechanism, *Sci. Rep.-UK* 7 (2017) 1231.
- [33] S. Shi, D. Gao, Q. Xu, Z. Yang, D. Xue, Singly-charged oxygen vacancy-induced ferromagnetism in mechanically milled SnO₂ powders, *RSC Adv.* 4 (2014) 45467–45472.
- [34] K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson, Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 439–448.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	ณัฐวิโรจน์ สมใจเจริญ
วัน เดือน ปีเกิด	19 มีนาคม 2538
ที่อยู่ปัจจุบัน	51/1 หมู่ 4 ต.ลาดใหญ่ อ.เมือง จ.สมุทรสงคราม 75000
ประวัติการศึกษา	ปี พ.ศ. 2559 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกียรตินิยม 3.51 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1. ตีพิมพ์บทความวิจัยในวารสาร ระดับนานาชาติ ชื่อบทความวิจัย Simultaneous O ₂ Plasma and Thermal Treatment for Improved Surface Conductivity of Cu-Doped SnO ₂ Films ชื่อวารสาร Vacuum เล่มที่ 166 เดือน สิงหาคม ปี 2562 หน้า 212-217 ค่าImpact Factor เท่ากับ 2.067 ปรากฏในฐานข้อมูล ISI 2. ตีพิมพ์บทความวิจัยในวารสาร ระดับนานาชาติ ชื่อบทความวิจัย Improved Transparent Gas Sensor Properties of Cu-Doped SnO ₂ Films using O ₂ Plasma Treatment ชื่อวารสาร Journal of Physics Conference Series (JPCS) สืบเนื่องจากการประชุมวิชาการ The Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT2018) ชื่อวารสาร Journal of Physics Conference Series (JPCS) ครั้งที่ 5 วันที่ 14 – 17 ธันวาคม 2561 สถานที่ Empress Angkor Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia ปรากฏในฐานข้อมูล SCOPUS