

การพัฒนาฟิล์มบางตัวนำโปร่งแสงที่บุกออกไซด์ที่สร้างด้วยวิธีการจุ่ม

DEVELOPMENT OF TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE SnO_2
FILMS DEPOSITED BY A DIP-COATING TECHNIQUE

เรืองศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ

RUENGSAK PATTARAKUSOPHON

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2550

KMITL-2007-EN-M-043-123

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การพัฒนาฟิล์มบางตัวนำโปร่งแสงดีบุกออกไซด์ที่สร้างด้วยวิธีการจุ่ม

DEVELOPMENT OF TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE SnO_2
FILMS DEPOSITED BY A DIP-COATING TECHNIQUE



เรืองศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ

RUENGSAK PATTARAKIJSOPHON

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2550

KMITL-2007-EN-M-043-123

**DEVELOPMENT OF TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE SnO₂
FILMS DEPOSITED BY A DIP-COATING TECHNIQUE**

RUENGSAK PATTARAKIJSOPHON

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN MICROELECTRONICS ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2007

KMITL-2007-EN-M-043-123

COPYRIGHT 2007

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาฟิล์มบางตัวนำโปร่งแสงดีบุกออกไซด์ที่สร้างด้วยวิธีการจุ่ม
นักศึกษา	นายเรืองศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ
รหัสประจำตัว	47061251
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์
พ.ศ.	2550
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ. ดร.สุริชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้นำเสนอการเคลือบฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยวิธีการจุ่ม โดยมีจุดประสงค์คือการพัฒนาฟิล์มบางดีบุกออกไซด์เพื่อนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใส ซึ่ง $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4F และ SbCl_3 ได้ถูกนำมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดอะตอมของดีบุก, ฟลูออรีน และ แอนติโมนีตามลำดับ เงื่อนไขในการทดลองที่ได้ทำการศึกษาขึ้นประกอบด้วย (1) ระยะเวลาให้ความร้อน (1 วินาที ~ 10 นาที), (2) อุณหภูมิในการให้ความร้อน ($350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$), (3) ความหนาฟิล์ม (โดยการเปลี่ยนแปลงจำนวนครั้งของการจุ่ม), (4) ปริมาณสารเจือแอนติโมนี (0% ~ 1.5%) และ (5) ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (0% ~ 15%) และฐานรอง (กระจกธรรมดาและกระจกสไลด์) คุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงได้ถูกวัดด้วยวิธี van der Pauw และเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ความยาวคลื่นในช่วง 300 ถึง 1100 นาโนเมตรตามลำดับ ความหนา, สภาพพื้นผิวและความเป็นผลึกได้ถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง AFM, SEM และ XRD จากผลการทดลองพบว่า ระยะเวลาให้ความร้อนในระหว่างการจุ่มแต่ละครั้งที่อุณหภูมิต่ำนั้นต้องใช้เวลาที่นานเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความต้านทานที่ต่ำ ในขณะที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะใช้เวลาที่สั้นลง โดยไม่มีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับการส่งผ่านแสงที่ได้ ความหนาของฟิล์มมากขึ้นเมื่อจำนวนครั้งที่จุ่มเพิ่มมากขึ้น สภาพต้านทานไฟฟ้าและการส่งผ่านแสงมีแนวโน้มลดลงเมื่อความหนาฟิล์มเพิ่มขึ้น ฟิล์มที่ไม่เจือสารฟลูออรีนสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ได้มีค่าต่ำกว่าและส่งผ่านแสงมากกว่าฟิล์มที่ปริมาณสารเจือเพิ่มมากขึ้นตามลำดับ ซึ่งส่งผลแตกต่างกันตามชนิดของกระจกฐานรอง การเจือสารแอนติโมนีเพิ่มมากขึ้น ส่งผลต่อการส่งผ่านแสงน้อยมาก แต่ส่งผลมากต่อสภาพต้านทานไฟฟ้าที่มีค่าลดลง อย่างไรก็ตาม การเจือสารร่วมกันระหว่างฟลูออรีนและแอนติโมนีแสดงให้เห็นว่าสภาพต้านทานมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและส่งผลต่อค่าลดลงเมื่อสัดส่วนปริมาณแอนติโมนีมากขึ้น

Thesis Title	Development of transparent conducting oxide SnO ₂ films deposited by a dip-coating technique
Student	Mr. Ruengsak Pattarakijsophon
Student ID.	47061251
Degree	Master of Engineering
Program	Microelectronics Engineering
Year	2007
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr. Suthichai Chaisitsak

ABSTRACT

This thesis presents the deposition of SnO₂ thin films by using dip-coating technique. The main purpose of this study is to develop SnO₂ thin films as a transparent electrode. SnCl₂·2H₂O, NH₄F and SbCl₃ have been used as a tin, fluorine and antimony sources, respectively. The experimental conditions including (i) heating time (1 sec ~ 10 min.), (ii) heating temperature (350°C ~ 450°C), (iii) film thickness (by varying the number of dipping), (iv) amount of antimony doped (0% ~ 1.5%) and (v) amount of fluorine (0% ~ 15%) and substrate (soda-lime glass and glass slide substrate) have been investigated. The electrical and optical properties of the resulting films have been measured by van der Pauw method and by a spectrophotometer for the wavelength in the range from 300 nm to 1100 nm, respectively. The thickness, surface morphology and crystallinity of the films have been investigated by AFM, SEM and X-ray diffraction (XRD). The experimental results show that heating the films at a low temperature in each dip will use long heating time for getting the low resistance films whereas growing the films at a higher temperature will use shorter heating time without effecting to optical transmission. The film thickness increases with increasing the number of coating. When the film thickness increases, the resistivity and optical transmission tend to be decreased. It is shown that the undoped films have a lower resistivity and a higher optical transmission than F-doped films, depending on substrates used. The increasing of antimony has small effected to transmission, but more effected to decreasing in resistivity. The fluorine and antimony co-doping shows an increasing in resistivity and a decreasing in transmission when the amount of antimony increases.

กิตติกรรมประกาศ

ในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้เสร็จสมบูรณ์ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณอย่างยิ่ง ต่ออาจารย์ ผศ.ดร. สุริชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์ ผู้ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา ที่ได้กรุณาถ่ายทอดความรู้ พร้อมกับให้คำแนะนำและแนวทางในการดำเนินงานวิจัยต่างๆ คณะอาจารย์ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดความรู้ให้ เพื่อให้ผลของงานวิจัยที่ได้มีความสมบูรณ์ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้ที่ต้องการค้นคว้าต่อไป

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่สาวและน้องชายที่ได้ให้กำลังใจตลอดมา อาจารย์ วรากร ที่คอยช่วยตอนที่ข้าพเจ้าประสบอุบัติเหตุระหว่างทดลอง อาจารย์จิตติและอาจารย์เป้ ที่กรุณาให้ใช้เครื่องมือวัดผลการทดลอง คุณบัววรรณที่คอยช่วยเป็นแรงกระตุ้นและผลักดัน เป็นที่ปรึกษาต่างๆ พี่วิษณุชาติที่เป็นรุ่นพี่ที่ให้คำปรึกษาต่างๆ ได้อย่างดี น้องเอสที่ช่วยแก้ปัญหาในการทดลองตลอดมา พี่ๆเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ให้ความเอ็นดูและอำนวยความสะดวกต่างๆ ในการวัดผล และเพื่อนที่ข้าพเจ้าไม่อาจกล่าวถึงได้หมด แต่ได้คอยให้กำลังใจข้าพเจ้าอย่างต่อเนื่องเสมอมา ขอขอบคุณทุกท่านที่มีส่วนช่วยให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

เรืองศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
รายการคำย่อและสัญลักษณ์.....	XII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 फिल्मบางตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส.....	5
2.2 วิธีการเลือกวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส.....	8
2.3 วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสคีนุกออกไซด์.....	17
2.4 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่ม.....	22
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยและวิธีการทดลอง.....	27
3.1 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	27
3.2 วัสดุเครื่องมือ.....	27
3.3 การกำหนดสภาวะในการทดลองเคลือบฟิล์ม.....	32
3.4 ขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์ม.....	33
3.5 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม.....	38

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	40
4.1 การศึกษาผลกระทบของระยะเวลาในการให้ความร้อนและอุณหภูมิในการให้ความร้อนที่มีต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าของฟิล์ม.....	40
4.2 การศึกษาผลกระทบของความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปที่มีต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าของฟิล์ม.....	52
4.3 การศึกษาปริมาณของสารเจือฟลูออรีนและกระจกฐานรองที่เหมาะสมในด้านส่งผ่านแสงและค่าการนำไฟฟ้า.....	59
4.4 การศึกษาปริมาณของสารแอนติโมนีที่เหมาะสมในด้านส่งผ่านแสงและค่าการนำไฟฟ้า.....	71
4.5 การศึกษาปริมาณการเจือสารร่วมของฟลูออรีนและแอนติโมนีที่มีผลต่อแสงและค่าการนำไฟฟ้า.....	79
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	88
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	88
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	90
เอกสารอ้างอิง.....	91
ภาคผนวก.....	94
ภาคผนวก ก ทฤษฎีและปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect).....	94
ภาคผนวก ข เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธี van de Pauw...	106
ประวัติผู้เขียน.....	110

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 กระบวนการเตรียมฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสในอดีตที่ผ่านมา.....	10
2.2 ค่าประสิทธิภาพของวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสบางชนิด.....	12
2.3 ค่าต่ำสุดของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและความถี่พลาสมาของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส.....	13
2.4 ค่าความแข็งของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสบางชนิด.....	14
2.5 การเลือกวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส.....	15
4.1 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาการให้ความร้อนต่างๆ.....	48
4.2 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งที่จุ่ม.....	55
4.3 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงของปริมาณสารเจือฟลูออรีนปริมาณต่างๆ.....	66
4.4 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงของปริมาณสารเจือแอนติโมนีปริมาณต่างๆ.....	75
4.5 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงของปริมาณสารเจือแอนติโมนีปริมาณต่างๆ.....	84

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	ข้อมูลการขายของอุปกรณ์แสดงผลแบบจอแบน2
2.1	แถบพลังงานของวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสแบบสารประกอบ 2 ชนิด (O), 3 ชนิด (Δ) และแบบออกไซด์หลายชนิดผสมกัน (เส้นประ).....8
2.2	โครงสร้างอะตอมของดีบุกออกไซด์ (SnO_2).....18
2.3	โครงสร้างผลึกแบบ tetragonal rutile ของผลึกดีบุกออกไซด์.....18
2.4	แถบพลังงานสารกึ่งตัวชนิดอื่น.....19
2.5	ลำแสงตกลงบนวัสดุสารกึ่งตัวนำ.....20
2.6	การดูดกลืนแสง (Absorption) และการเปล่งแสงแบบเกิดขึ้นเอง (Spontaneous Emission) ระหว่างชั้นพลังงาน E_1 และ E_220
2.7	ความสัมพันธ์พลังงานโฟตอนและความยาวคลื่น.....21
2.8	การส่งผ่านแสงของวัสดุดีบุกออกไซด์.....22
2.9	แสดงขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบกะ.....23
2.10	(ก) การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่องและ(ข) ชั้นขอบเขตของของเหลวที่บริเวณที่ 3 ในรูป (ก)..24
2.11	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของฟิล์มและความหนืดของสารละลายที่ความเร็ว ในการดึงขึ้นงานต่างๆกันที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง (From Strawbridge and James).....25
2.12	ผลจากการทดลองของ Brinker และ Ashley ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) $\log h$ และ $\log U$ (ข) $\log (h \times \text{refractive index})$ และ $\log U$26
3.1	ขั้นตอนการเตรียมกระจกฐานรอง.....28
3.2	ขั้นตอนการเตรียมสารละลายที่เจือฟลูออรีนปริมาณต่างๆ.....28
3.3	ขั้นตอนการเตรียมสารละลายที่เจือแอนติโมนีปริมาณต่างๆ.....29
3.4	แผนภาพการทำงานของเครื่องจุ่มอัตโนมัติ.....29
3.5	โปรแกรมควบคุมการทำงาน.....30
3.6	วงจรเชื่อมต่อกันระหว่างคอมพิวเตอร์และสตีปมอเตอร์.....31
3.7	ภาคตัดขวางการทำงานของเครื่องจุ่มอัตโนมัติ.....31
3.8	แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 1.....33
3.9	แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 2.....34
3.10	แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 3.....35
3.11	แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 4.....36
3.12	แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 5.....37

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1	(ก) फिल्मที่เคลือบบนกระจกก่อนการกัดชั้นออกซิเดชัน (ข) फिल्मที่กัดเสร็จแล้ว.....41
4.2	อัตราการเคลือบฟิล์มบางที่มีอัตราการเคลือบเป็นเชิงเส้นที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง profilometer.....41
4.3	การเปลี่ยนแปลงระหว่างระยะเวลาการให้ความร้อนกับสภาพต้านทานไฟฟ้าในแต่ละอุณหภูมิ.....42
4.4	ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างระยะเวลาการให้ความร้อนกับความหนาแน่นพาหะที่แต่ละอุณหภูมิ.....43
4.5	กราฟการเปลี่ยนแปลงระหว่างระยะเวลาการให้ความร้อนกับสภาพคล่องพาหะที่แต่ละอุณหภูมิ.....43
4.6	เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที.....44
4.7	เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 60 วินาที.....45
4.8	เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 240 วินาที.....45
4.9	เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 600 วินาที.....46
4.10	ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.6 ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที.....46
4.11	ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.7 ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 60 วินาที.....47
4.12	ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.8 ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 240 วินาที.....47
4.13	ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.9 ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 600 วินาที.....48
4.14	ภาพถ่ายจากเครื่อง AFM ที่ ก) 350 °C, ข) 400 °C, ค) 450 °C ที่ระยะเวลาการให้ความร้อนที่ 1 = 1 วินาที, 2 = 600 วินาที.....49
4.15	ภาพถ่ายจากเครื่อง AFM แสดงในรูปแบบ 2 มิติ ที่ ก) 350 °C, ข) 400 °C, ค) 450 °C ที่ระยะเวลาการให้ความร้อนที่ 1 = 1 วินาที, 2 = 600 วินาที.....50

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16	ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง SnO ₂ :F ที่ระยะเวลาให้ความร้อน (ก) 1 วินาที, (ข) 600 วินาทีความหนา 230 นาโนเมตร.....51
4.17	ความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อจำนวนครั้งที่จุ่มเพิ่มขึ้น.....52
4.18	สภาพต้านทานที่เปลี่ยนไปเมื่อความหนาเพิ่มขึ้น.....53
4.19	ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างความหนากับความหนาแน่นพาหะ.....53
4.20	ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างความหนากับสภาพคล่องพาหะ.....54
4.21	เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm. ของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงจำนวนครั้งที่จุ่ม ภายใต้สภาวะอุณหภูมิจให้ความร้อน 400°C ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที.....54
4.22	ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.21 ของการจุ่มทั้ง 5 จำนวน.....55
4.23	ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า ที่จำนวนจุ่ม (ก) 10 ครั้ง, (ข) 50 ครั้ง และ (ค) 100 ครั้ง.....56
4.24	ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง SnO ₂ :F ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที อุณหภูมิให้ความร้อน 400°C ที่จำนวนครั้งการจุ่ม (ก) 10 ครั้ง, (ข) 50 ครั้ง และ (ค) 100 ครั้ง.....58
4.25	ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่ปลูกบนกระจกธรรมดา ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%.....59
4.26	ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่ปลูกบนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%.....60
4.27	ข้อมูลความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีนบนกระจกฐานรองแบบธรรมดาและบนกระจกสไลด์.....61
4.28	การเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารเจือฟลูออรีนกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปของกระจกฐานรองสองชนิด.....62
4.29	ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่เปลี่ยนไปกับความหนาแน่นพาหะบนกระจกฐานรองสองชนิดที่ความหนาต่างๆ.....63
4.30	ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่เปลี่ยนไปกับสภาพคล่องพาหะบนกระจกฐานรองสองชนิดที่ความหนาต่างๆ.....64
4.31	เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-1100 nm. ของปริมาณสารเจือฟลูออรีนต่างๆบนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์.....65

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.32 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.31 ของปริมาณสารเจือต่างๆบนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์.....	66
4.33 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อไม่ได้ทำการเจือสารฟลูออรีนบนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์.....	67
4.34 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารฟลูออรีน 4.5% บนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์.....	67
4.35 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารฟลูออรีน 10% บนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์.....	68
4.36 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารฟลูออรีน 15% บนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์.....	68
4.37 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง SnO ₂ :F บนกระจกธรรมดาที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%.....	70
4.38 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง SnO ₂ :F บนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%.....	70
4.39 ข้อมูลความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารแอนติโมนี.....	71
4.40 การเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือแอนติโมนีกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป.....	72
4.41 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือแอนติโมนีกับความหนาแน่นพาหะที่เปลี่ยนไป.....	73
4.42 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารแอนติโมนีกับสภาพคล่องพาหะที่เปลี่ยนไป...73	
4.43 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของสารเจือแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ	74
4.44 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.43 ของสารเจือแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ.....	75
4.45 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อไม่เจือสารแอนติโมนี.....	76
4.46 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารแอนติโมนี 0.5%.....	76
4.47 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารแอนติโมนี 1%.....	77
4.48 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารแอนติโมนี 1.5%.....	77
4.49 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง SnO ₂ :F บนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือแอนติโมนี (ก) 0%, (ข) 0.5%, (ค) 1% และ (ง) 1.5%.....	78
4.50 ความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี.....	79
4.51 สภาพต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี.....	80

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.52	ความหนาแน่นพาหะที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี.....81
4.53	สภาพคล่องพาหะที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี.....82
4.54	เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของสารเจือร่วมแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ.....83
4.55	ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.54 ของสารเจือร่วมแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ.....83
4.56	ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อไม่เจือสารร่วมแอนติโมนี.....85
4.57	ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารร่วมแอนติโมนี 4.5%.....85
4.58	ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารร่วมแอนติโมนี 10%.....86
4.59	ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารร่วมแอนติโมนี 15%.....86
4.60	ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง SnO ₂ :F บนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน 10% ต่อปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%.....87
ก.1	ปรากฏการณ์ของฮอลล์ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี.....95
ก.2	ปรากฏการณ์ของฮอลล์.....98
ก.3	การวัดความต้านทานโดยเทคนิค van der Pauw.....99
ก.4	การวัดแรงดันฮอลล์โดยใช้เทคนิค van der Pauw.....100
ก.5	รูปทรงแบบต่างๆ ของเทคนิค van der Pauw.....101
ข.1	ฐานวางชิ้นงานและอุปกรณ์สลับทางเดินไฟฟ้า.....107
ข.2	ขั้วแม่เหล็กที่มีช่องว่างสำหรับใส่ชิ้นงาน.....108
ข.3	การเชื่อมต่ออุปกรณ์ทั้งหมดในการวัด.....108
ข.4	การวางชิ้นงานในแหล่งจ่ายสนามแม่เหล็ก.....109

รายการคำย่อและสัญลักษณ์

c	=	ความเร็วแสง
D	=	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
η	=	ค่าสัมประสิทธิ์ความหนืด
e	=	ประจุอิเล็กตรอน
k	=	ค่าคงที่โบลซ์มานซ์
q	=	ประจุ (charge)
n	=	ค่าความหนาแน่นพาหะอิสระ (free carriers concentration)
T	=	ค่าการส่งผ่าน (transmittance)
R	=	ค่าการสะท้อน (reflectance)
Z	=	เลขโคออร์ดิเนชัน (coordination number)
α	=	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)
χ	=	ค่า susceptibility
δ	=	ขนาดเกรนเฉลี่ย (average grain size)
ε	=	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
λ	=	ความยาวคลื่น
μ	=	ค่าโมบิลิตี (mobility) หรือ ค่าสภาพคล่อง
ν	=	ความถี่การสั่นของอะตอมสารเคลือบ (vibration frequency of adatom)
θ	=	มุมของแบรกก (bragg's angle)
ρ	=	ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity)
σ	=	ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity)
a_0	=	ขนาดอะตอม (atomic dimension)
E_s	=	พลังงานกระตุ้น (activation energy)
E_d	=	ระดับผู้ให้ (donor level)
E_g	=	ช่องว่างพลังงานทางแสง (optical energy gap)
E_i	=	สถานะพลังงานเริ่มต้น (initial state)
E_f	=	สถานะพลังงานสิ้นสุด (final state)
m^*	=	มวลประสิทธิผล (effective mass)
\tilde{n}	=	ค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม
R_s	=	ค่าความต้านทานเชิงแผ่น (sheet resistance)
ϕ_h	=	พลังงานที่ขอบเกรน (grain boundary potential barrier)

รายการคำย่อและสัญลักษณ์(ต่อ)

λ_c	=	ค่าความยาวคลื่น cut-off
ω_p	=	ค่าความถี่พลาสมา (plasma frequency)
mol	=	molarity
ml	=	milliliter
$^{\circ}\text{C}$	=	degree celcius
S	=	second
eV	=	electronvolt
nm	=	nanometer
um	=	micrometer
cm	=	centrimeter
ohm/sq	=	ohm per square
TCO	=	transparent conducting oxide
ITO	=	indium tin oxide
FPD	=	flat panel display
CVD	=	chemical vapour deposition
AFM	=	atomic force microscope
SEM	=	scanning electron microscope
XRD	=	x-ray diffraction

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

ในปัจจุบัน อุปกรณ์ทางแสง (optical devices) ต่างๆ ได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น ไม่ว่าจะเป็นอุปกรณ์แสดงผล (Flat-Panel Displays:FPD) อย่าง จอ LCD (liquid crystal display) หรือ โซลาร์เซลล์ (solar cell) ซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้ มีลักษณะบางอย่างที่ต้องการเหมือนกัน คือ ความต้องการของวัสดุตัวกลางที่มีลักษณะโปร่งใส เพื่อให้แสงที่ต้องการส่งออกหรือรับเข้านั้น ส่งผ่านไปยังตำแหน่งที่เราต้องการ และความต้องการสื่อที่มีลักษณะนำไฟฟ้าในตัวด้วยเช่นเดียวกัน เพื่อให้อุปกรณ์เหล่านั้นแสดงพฤติกรรมต่างๆทางไฟฟ้าและทางแสงที่ส่งออกหรือรับเข้ามานั้นเอง

ในการใช้งานรูปแบบอื่นที่มีความสำคัญไม่แพ้กันกับอุปกรณ์ทางแสงก็คือ กระจกที่ใช้งานตามโครงสร้างอาคาร ที่มีวัสดุโปร่งใสและนำไฟฟ้าเคลือบอยู่ เพื่อช่วยในการลดความร้อนจากภายนอกเข้าสู่ตัวอาคาร (low emissivity window) หรือการใช้งานคู่กันของกระจกสองแผ่นและมีสารอีกชนิดที่ควบคุมการส่งผ่านของแสงโดยการเรียงตัวของโมเลกุลสาร โดยใช้ไฟฟ้าควบคุมผ่านกระจกทั้งสองแผ่น (smart window) และอีกรูปแบบหนึ่งที่กำลังพัฒนากันในตอนนี้ก็คือ การนำวัสดุโปร่งใสและนำไฟฟ้าได้ มาทำการเจือสารให้มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type และ n-type แล้วนำมาสร้างเป็นรอยต่อ p-n Heterojunction เพื่อนำไปใช้งานในอุปกรณ์ทางแสงต่อไป

ดังที่กล่าวมาแล้วนั้น วัสดุที่ได้กล่าวถึงก็คือ Transparent Conducting Oxides (TCOs) ซึ่งก็คือวัสดุที่มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าและโปร่งใสในเวลาเดียวกัน นับว่าเป็นวัสดุที่มีประโยชน์มากต่อการนำไปใช้งานในอุปกรณ์ทางแสงต่างๆตามที่กล่าวมาตั้งแต่ตอนต้น รายงานเรื่องวัสดุ TCOs มีขึ้นครั้งแรกเมื่อปี 1907 เมื่อ Badeker รายงานว่า ฟิล์มบางโลหะแคดเมียม (Cd) ที่ปลูกในห้องทดลองมีการออกซิไดซ์เกิดขึ้น โดยส่งผลให้ฟิล์มบางแคดเมียมมีลักษณะโปร่งแสง ซึ่งในขณะเดียวกัน ก็มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าอยู่ด้วย จากรายงานดังกล่าว วัสดุ TCOs ก็เริ่มถูกผลิตออกมาในรูปแบบทางการค้ามากขึ้น และวัสดุต่างๆที่มีลักษณะเป็น TCOs ก็มีรายงานเพิ่มมากขึ้น อย่างเช่น Al-doped ZnO, GdInO₃, SnO₂, F-doped In₂O₃ และอื่นๆอีกมากมาย แต่ที่เป็นที่นิยมในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง (opto-electronic device) ส่วนใหญ่จะเป็น Tin-doped Indium Oxide (Sn-doped In₂O₃:ITO) เนื่องจาก ITO นี้ เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดในด้านการนำไฟฟ้าและการส่งผ่านของแสง รวมถึงการคงทนต่อสภาพแวดล้อมต่างๆ อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาผลิตใหม่ได้ และยังมีโครงสร้างพื้นผิวที่ดีแต่ก็ยังมีราคาที่สูงอีกด้วยเช่นกัน

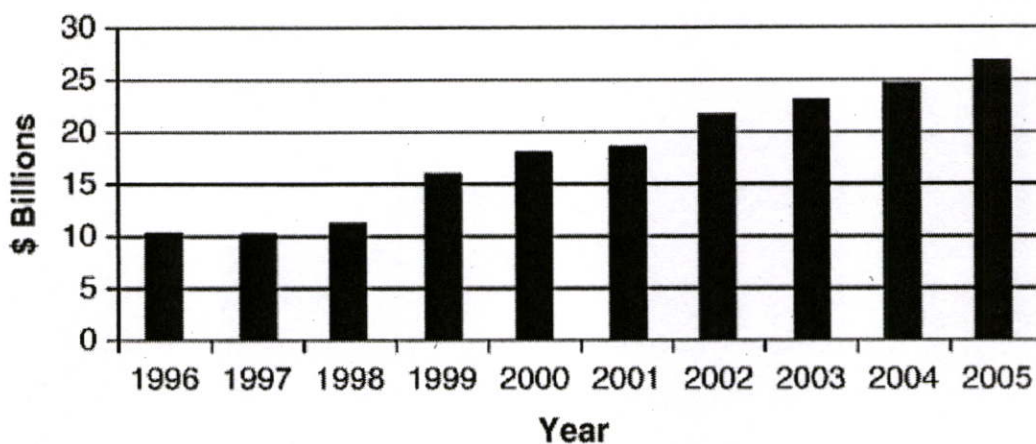


Figure 1. Market forecast for flat-panel display sales (data from DisplaySearch).

รูปที่ 1.1 ข้อมูลการขายของอุปกรณ์แสดงผลแบบจอแบน[16]

ในปัจจุบัน การใช้งาน TCOs มีแนวโน้มการใช้งานมากขึ้นทุกปี จากกราฟตัวอย่าง เป็นกราฟมูลค่าของอุปกรณ์ FPDs ที่ผลิตขึ้นซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณ TCOs ที่ถูกผลิตขึ้นเช่นกัน กราฟมีลักษณะเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องและมีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นอีกในอนาคตต่อไป สิ่งนี้เองเป็นสาเหตุส่วนหนึ่งที่ทำให้วัสดุ TCOs นั้น เป็นวัสดุที่มีบุคคลส่วนใหญ่สนใจที่จะศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้วัสดุเหล่านี้มีราคาถูกลงและประสิทธิภาพดีขึ้น นำไปสู่การพัฒนาอุปกรณ์ใหม่ต่างๆ ที่สามารถนำ TCOs ไปใช้งานได้เหมาะสมต่อไป

ปัจจุบันวัสดุที่ถูกพัฒนาเป็น TCOs มีอยู่หลายชนิด เช่น ZnO [2], In_2O_3 [3], SnO_2 [4] ซึ่งวัสดุแต่ละชนิดจะมีลักษณะข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป[1] สำหรับรายงานฉบับนี้ได้เลือกเคลือบฟิล์ม SnO_2 เนื่องจากเป็นวัสดุที่หาได้ง่าย มีราคาถูก ทนต่อสารเคมีได้ดี ทนต่อความร้อนสูง[5] และยังมีคุณสมบัตินำไฟฟ้ารวมถึงการส่องผ่านแสงที่มีประสิทธิภาพอีกด้วย

การเคลือบฟิล์ม SnO_2 สามารถกระทำได้หลายวิธี เช่น วิธีสปัตเตอร์ริง (sputtering)[7] วิธีสเปรย์ไพโรไลซิส(spray pyrolysis)[4] วิธีโซลเจลล์ (sol-gel)[8] วิธีไพโรซอล(pyrosol)[6] และวิธีจุ่ม(dip-coating)[9] วิธีหลังสุดนี้เป็นวิธีที่มีกระบวนการทำค่อนข้างง่าย ไม่ต้องใช้ปั๊มสุญญากาศที่มีราคาสูง แต่สามารถผลิตฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอได้ดีโดยไม่สิ้นเปลืองสารตั้งต้นและยังสามารถนำเคลือบบนฐานรองที่มีขนาดใหญ่ได้อีกด้วย ทำให้ต้นทุนในการผลิตต่ำ จึงทำให้เหมาะกับการผลิตในเชิงพาณิชย์ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เลือกเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่มในรายงานฉบับนี้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อพัฒนากระบวนการและวิธีการสร้างฟิล์มดีบุกออกไซด์เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสในอุปกรณ์ทางแสงด้วยวิธีการเคลือบแบบจุ่ม
2. เพื่อศึกษาผลกระทบของเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง $\text{SnO}_2:\text{F}$ ด้วยกระบวนการจุ่ม ที่มีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์ม
3. เพื่อศึกษาผลกระทบของการเคลือบฟิล์มบาง $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ด้วยกระบวนการจุ่ม ที่มีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์ม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ทำการสร้างฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ด้วยกระบวนการจุ่ม
2. ทดลองหาความสัมพันธ์ของตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์จากการกระบวนการจุ่ม โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษามีดังนี้
 - ก. ระยะเวลาในการให้ความร้อนระหว่างการเคลือบ
 - ข. อุณหภูมิในการให้ความร้อนระหว่างการเคลือบ
 - ค. จำนวนครั้งของการเคลือบ (ความหนา)
 - ง. ปริมาณสารเจือฟลูออรีนบนกระจกฐานรองสองชนิด
 - จ. ปริมาณสารเจือแอนติโมนี
 - ฉ. ความเป็นไปได้ของการเจือสารร่วมแอนติโมนีกับฟลูออรีน

1.4 แผนการดำเนินงานวิจัย

1. รวบรวมข้อมูลการวิจัยและการพัฒนาฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีการศึกษาในปัจจุบันและอดีตที่ผ่านมา
2. ศึกษาข้อมูลทางทฤษฎีและงานวิจัยของการเตรียมฟิล์มบางดีบุกออกไซด์
3. ออกแบบกระบวนการและขั้นตอนการทดลองอย่างมีประสิทธิภาพ พร้อมกับขั้นตอนการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม
4. ทดลองเคลือบฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ตามกระบวนการทดลองที่ได้ออกแบบไว้ที่สถานะต่างๆ
5. วิเคราะห์การส่งผ่านแสงของฟิล์มด้วยเครื่อง UV-spectroscopy
6. วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มด้วยวิธี van der Pauw
7. วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของอะตอมของฟิล์มด้วยวิธี X-ray Diffraction
8. วิเคราะห์สภาพพื้นผิวจากภาพถ่ายด้วยเครื่อง AFM และ SEM

9. วิเคราะห์ความหนาของฟิล์มจากเครื่อง profilometer และภาพถ่ายด้านข้างจาก SEM
10. วิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากสภาวะที่กำหนดในการทดลอง
11. สรุปความเชื่อมโยงของอิทธิพลและความสัมพันธ์ของตัวแปรที่มีผลต่อคุณสมบัติฟิล์มที่ได้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้รับความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบางชนิด ออกไซด์เจือสารฟลูออรีนและแอนติโมนี
2. สามารถนำฟิล์มบางในสภาวะที่ดีที่สุดมาใช้ในอุปกรณ์ทางแสง
3. สามารถนำข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยไปใช้เป็นแนวทางในการนำไปศึกษาต่อหรือพัฒนาเพิ่มเติม

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง

2.1 พิล์มบางตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส [17]

งานวิจัยส่วนใหญ่มีการพัฒนาฟิล์มบางให้มีความโปร่งใสและการนำไฟฟ้าที่สูง โดยมีการให้ความสนใจไปที่สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) ที่ประกอบด้วยโลหะออกไซด์ ในอดีตฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ (TCO, transparent conducting oxide) ประกอบไปด้วยสารประกอบ 2 ชนิด (binary compound) เช่น SnO_2 และ In_2O_3 โดยถูกพัฒนาด้วยกระบวนการเคลือบทางเคมีและทางฟิสิกส์ ต่อมาก็มีการเจือสารเจือปน (impurity-dope) เข้าไปเพื่อนำไปใช้งาน เช่น คินุกออกไซด์ (SnO_2) มีการเจือ Sb หรือ F เข้าไปในคินุกออกไซด์กลายเป็น $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ หรือ $\text{SnO}_2:\text{F}$ และสำหรับสารอินเดียมออกไซด์มีการเจือคินุกกลายเป็น $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (indium tin oxide, ITO) นอกจากนี้สารประกอบ 2 ชนิดพบว่าสารประกอบ 3 ชนิด (ternary compound) เช่น Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 และ CdIn_2O_4 มีการพัฒนาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 เป็นต้นมา แต่ฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสชนิดนี้ยังไม่ได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง จุดประสงค์หนึ่งของการศึกษาฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์คือต้องการที่จะได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ที่ต่ำนั้นให้มีค่าต่ำกว่าที่มีอยู่ในปัจจุบันเช่นพวกอินเดียมทินออกไซด์และสารทินออกไซด์ที่เจือสารเจือปน สารตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสชนิดอื่นๆ ได้ถูกพัฒนาเปลี่ยนไปเรื่อยๆ ในปี ค.ศ. 1990 วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสที่ประกอบไปด้วยสารประกอบหลายชนิด (multicomponent oxide) ได้ถูกพัฒนาขึ้นมา ยกตัวอย่างเช่นการรวมของสารประกอบ 2 ชนิดจำพวก ZnO , CdO , In_2O_3 และ SnO_2 ส่วนในระบบของวัสดุพวกสารประกอบ 3 ชนิดจำพวก Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , $\text{CdSb}_2\text{O}_6:\text{Y}$, ZnSnO_3 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ และ $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ สารเหล่านี้ถูกนำมาใช้เป็นสารประกอบออกไซด์หลายชนิด ซึ่งได้รับการพัฒนาการออกแบบสารประกอบออกไซด์หลายชนิดให้เหมาะสมกับงานนั้นๆ เพราะว่าสมบัติทางไฟฟ้า, แสง, เคมีและฟิสิกส์ สามารถควบคุมได้จากการเปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมี หัวข้อต่อไปจะเป็นการอธิบายชนิดของวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ที่มีใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

2.1.1 วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ชนิดสารประกอบ 2 ชนิด

ประโยชน์อันหนึ่งของการใช้สารประกอบ 2 ชนิดเพราะเนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสสามารถควบคุมได้ง่ายกว่าวัสดุจำพวกสารประกอบ 3 ชนิดและสารประกอบออกไซด์หลายชนิด พบว่าจนกระทั่งปัจจุบันนี้สารประกอบ SnO_2 , In_2O_3 , ZnO และ CdO มีการพัฒนาให้กลายเป็นวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสที่เป็นแบบสารประกอบ 2 ชนิด โดยสารประกอบเหล่านี้เป็นวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสของโลหะออกไซด์ที่สามารถเตรียมได้จากการเจือ

สารเจือปน วัสดุเหล่านี้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีปริมาณอิเล็กตรอนอิสระ (free electron concentration) อยู่ในระดับ 10^{20} cm^{-3} ซึ่งเกิดจากอะตอมผู้ให้ในตัวสาร (native donor) เช่น การเกิดช่องว่างตำแหน่งของออกซิเจน (oxygen vacancy) และ/หรือ การแทรกตัวของอะตอมโลหะ (interstitial metal atom) อย่างไรก็ตาม สารประกอบ 2 ชนิดที่ไม่เจือสารไม่ค่อยเป็นที่นิยมใช้เพราะวัสดุที่ทำการเจือสารอื่นนั้นสามารถเกิดได้ทั้งการเจือจากตัวสาร (native dope) และการเจือจากสารเจือ (impurity dope) ในกรณีของวัสดุนำไฟฟ้าแบบสารประกอบ 2 ชนิดที่มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดในขณะนี้ เป็นฟิล์มแคดเมียมออกไซด์เจืออินเดียม (CdO:In) เตรียมได้ระดับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่า $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ สำหรับอุปกรณ์แสดงผลแบบแบน (flat panel display) และเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) แต่วัสดุนี้นี้ไม่เป็นที่นิยมใช้ เพราะวัสดุที่ใช้มาจากแคดเมียม (Cd) ที่เป็นพิษ ในทางปฏิบัติฟิล์มของตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำประมาณ $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ โดยสามารถเตรียมได้จากฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์ด้วยกระบวนการเคลือบหลายวิธี

2.1.2 วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ชนิดสารประกอบ 2 ชนิดผสมกัน

จุดประสงค์ในการพัฒนาฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสให้เหมาะสมกับอุปกรณ์พิเศษต่าง ๆ นั้น ได้มีการค้นพบสารประกอบแบบใหม่ในปี ค.ศ. 1994 ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์หลายชนิดของ ZnO-SnO_2 โดยสารประกอบแบบนี้ไม่มีแค่ข้อดีจากซิงค์ออกไซด์ แต่ยังได้รวมสมบัติข้อดีของดีบุกออกไซด์ไว้ด้วย วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสที่วานี้ซึ่งใช้วัสดุที่ประกอบไปด้วยการรวมกันของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสแบบ 2 ชนิดรวมเข้าไว้ด้วยกันเป็นอีกทางเลือกหนึ่งเช่นการรวมกันของสารเหล่านี้ มี ZnO , In_2O_3 และ SnO_2 ร่วมอยู่ได้มีการพัฒนาขึ้นมา

2.1.3 วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ชนิดสารประกอบ 3 ชนิด

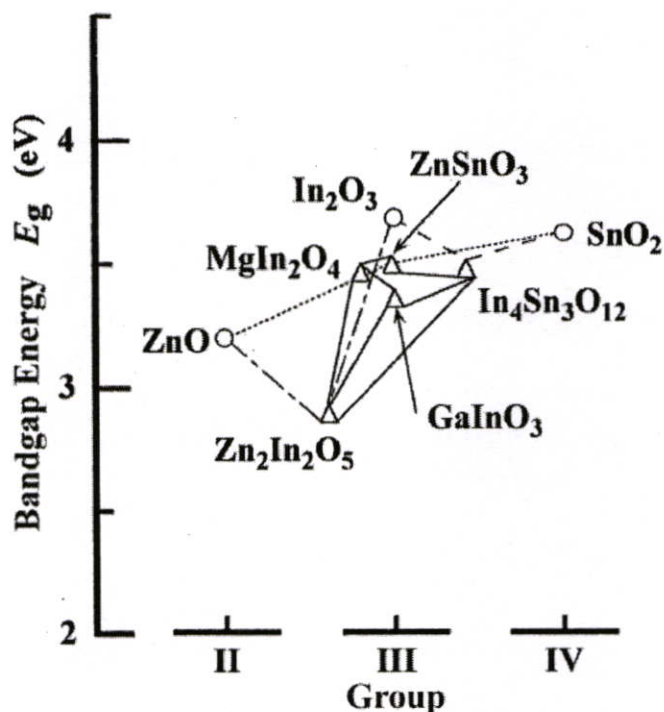
หัวข้อก่อนหน้านี้ได้มีการพูดถึงฟิล์มบางตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสแบบสารประกอบ 2 ชนิดผสมกัน โดยวัสดุที่เตรียมได้มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ ในวัสดุนี้มีหลายองค์ประกอบอยู่รวมกัน เช่น $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{O}_{3+m}$ เมื่อ $m = 2-7$ มีอยู่ในวัสดุ $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ นี้ ฟิล์มบางของสารประกอบหลายชนิดนั้น ประกอบไปด้วยการรวมกันของสารประกอบ 2 ชนิด เช่น ZnO , MgO , In_2O_3 , Ga_2O_3 และ SnO_2 เตรียมได้ด้วยการใช้การเคลือบฟิล์มโดยแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง โดยใช้ผงสารประกอบหลายชนิดรวมเข้าไว้ด้วยกัน มีการรวมกันของ ZnO- , MgO- และ Ga_2O_3 หรือ $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ และ $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}$ หรือ $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ ยกตัวอย่างเช่นฟิล์ม $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ สามารถระบุได้ว่ามีสารประกอบใหม่เกิดขึ้นในกระบวนการเตรียมคือมี $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ เกิดขึ้นซึ่งให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ แล้วยังคงมีความเสถียรในสารละลายกรดและการเกิดออกซิเดชันในบรรยากาศที่อุณหภูมิสูง จากผลที่เกิดขึ้นทำให้เกิดฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสแบบสารประกอบ 3 ชนิดขึ้นมา ตัวอย่างของสารประกอบประเภทนี้ เช่น $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ ที่เตรียมจาก $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ หรือ MgIn_2O_4 ที่เตรียมจาก $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

2.1.4 วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ชนิดสารประกอบ 3 ชนิดผสมกัน

ในการพัฒนาฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ให้เหมาะสมสำหรับอุปกรณ์ต่างๆพบว่าเมื่อนำสารประกอบ 3 ชนิดมารวมกันจะได้ออกไซด์หลายชนิดเช่น $Zn_2In_2O_5$ - $MgIn_2O_4$ ซึ่งจะเป็นวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสชนิดใหม่ ในปี ค.ศ. 1995 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสสามารถเตรียมได้จากสารประกอบออกไซด์หลายชนิดแบบนำสารประกอบ 3 ชนิดมาผสมกัน โดยประกอบด้วยอัตราส่วนของสารประกอบ 3 ชนิดเช่น $Zn_2In_2O_5$ - $MgIn_2O_4$, $GaInO_3$ - $Zn_2In_2O_5$, $Zn_2In_2O_5$ - $In_4Sn_3O_{12}$, $ZnSnO_3$ - $In_4Sn_3O_{12}$, $ZnSnO_3$ - $Zn_2In_2O_5$ และ $GaInO_3$ - $In_4Sn_3O_{12}$

2.1.5 แนวทางการออกแบบวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์

แม้ว่าวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ชนิดอื่นได้มีการค้นคว้ามามากกว่า 40 ปี แต่วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ที่ถูกนำมาใช้จริงมีเพียง SnO_2 , In_2O_3 , ZnO สารประกอบ 3 ชนิดและสารประกอบออกไซด์หลายชนิดบางตัว ซึ่งวัสดุส่วนใหญ่ที่ถูกนำมาใช้และช่วงของแถบพลังงานที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 2.1 ส่วนใหญ่ที่นำมาใช้งานจริงของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสนอกจากผลึกเดี่ยว (single crystal) ก็คือสารประกอบ 2 ชนิด เช่น สารอินเดียมออกไซด์ที่มีสารเจือและซิงค์ออกไซด์โดยอินเดียมออกไซด์ (ITO) เป็นวัสดุที่ดีที่สุดในขณะนี้และเป็นที่ยอมรับ แต่อย่างไรก็ตามสารหลักในอินเดียมทินออกไซด์เป็นอินเดียม ซึ่งมีราคาแพงและหายาก นอกจากนี้การพัฒนาในอุปกรณ์ประเภทออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronic device) มีการใช้งานมากขึ้นเรื่อยๆพร้อมกับพัฒนาสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ของฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสให้มีมากขึ้นในอุปกรณ์ ในทางที่พัฒนาฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับอุปกรณ์พิเศษต่างๆ การออกแบบวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสจึงมีการใช้สารประกอบออกไซด์หลายชนิด แต่จะมีผลต่อสมบัติที่เกิดขึ้นทั้งสมบัติทางไฟฟ้า, แสง, เคมี ส่วนสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น แถบพลังงานและค่าฟังก์ชันงาน (work function) นั้นสามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมี ดังนั้นการพัฒนาวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสชนิดอื่นมีความจำเป็นที่ต้องตระหนักว่าฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสจะต้องมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำและมีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานเฉพาะอย่าง แม้ว่าวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสใหม่ๆที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ แต่ยังไม่ปรากฏว่ามีวัสดุตัวไหนที่มีค่าต่ำกว่าอินเดียมทินออกไซด์แม้กระทั่งสารประกอบออกไซด์หลายชนิด นอกเหนือจากค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ มีความสำคัญสำหรับตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสแล้ว จะต้องมีการหาวัสดุที่ไม่แพงและไม่เป็นพิษก็เป็นอีกปัจจัยที่สำคัญ ดังนั้นการพัฒนาทางเลือกอื่นที่จะมาแทนที่อินเดียมออกไซด์ก็ยังคงเป็นที่ต้องการเนื่องจากราคาที่แพงและเป็นสารที่หายากของวัสดุชนิดนี้



รูปที่ 2.1 แถบพลังงานของวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสแบบสารประกอบ 2 ชนิด (○), 3 ชนิด (△) และแบบออกไซด์หลายชนิดผสมกัน (เส้นประ)

2.2 วิธีการเลือกวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส [5]

ฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งใสถูกเตรียมได้จากวัสดุหลายชนิด รวมทั้งสารออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor oxide) และของตะกั่ว, สังกะสีและแคดเมียม อีกทั้งโลหะเช่น เงิน, ทอง และไททาเนียมไนเตรท ในหัวข้อนี้สมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุเหล่านี้ได้อธิบายและนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่นำมาวิเคราะห์หามี ค่าประสิทธิภาพ (Figure of merit) สำหรับตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสนิยามได้ว่าเป็นอัตราส่วนของค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ต่อค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนทางแสง (optical absorption coefficient) ของฟิล์ม สำหรับวัสดุที่มีค่าประสิทธิภาพที่สูงคือซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีนและแคดเมียมแอสแตนเนท ส่วนสมบัติทางฟิสิกส์, เคมี และความคงทนต่อความร้อนพร้อมกับค่าการนำไฟฟ้า (conductivity), ค่าความยาวคลื่นพลาสมา (plasma wavelength), อุณหภูมิในการเคลือบ, ค่าความเป็นพิษและราคา ซึ่งเป็นปัจจัยอื่นๆที่คาดว่าอาจมีอิทธิพลในการเลือกของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับวัสดุอุปกรณ์ใดๆก็ตาม

2.2.1 อุปกรณ์ที่มีการใช้วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส

วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสมีการใช้กันอย่างหลากหลาย โดยความสามารถการสะท้อนความร้อนที่มาจากแผ่รังสีอินฟราเรด (infrared) ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหน้าต่างแบบ “energy conserving windows” ที่เป็นหน้าต่าง low emissivity (“low-e”) ได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในปัจจุบัน อีกประเภทหนึ่งสำหรับวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสคือหน้าต่างเตาอบ (oven window) ที่จะทำหน้าที่ที่อนุรักษ์

พลังงานและรักษาความแตกต่างของอุณหภูมิภายในกับภายนอก ส่วนความสามารถทางด้าน การนำไฟฟ้าของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสได้มีการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่ผิวหน้า สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ และอุปกรณ์แสดงผลแบบแบน (flat panel display) หรือ FPD รวมทั้งใช้เป็นกระจกที่ปรับความสว่างอัตโนมัติสำหรับยานพาหนะและใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าในการควบคุมหน้าต่างอัจฉริยะ (smart windows) โดยจะใช้ร่วมกันเป็นคู่ตัวนำไฟฟ้ากับสารอิเล็กโตรโครมิก (electrochromic) ที่อยู่ระหว่างคู่ตัวนำไฟฟ้า การนำมาใช้อีกประเภทของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสโดยการให้กระแสไฟผ่านตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส เพื่อใช้เป็นหน้าต่างดีฟรอสต์ (defrost windows) ในรถยนต์หรือนำมาใช้ในกระจกแบบสัมผัส (touch panel) ได้จากกัดผิว (etched) ของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส ยังคงมีอุปกรณ์อีกหลายประเภทที่มีการนำวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสไปใช้งาน ทำให้มีคำถามเกิดขึ้นมาว่า วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสตัวไหนที่ดีที่สุดอย่างไรก็ตามคำถามนี้ไม่มีคำตอบที่ชัดเจนเนื่องจากความแตกต่างของวัสดุนำไฟฟ้าแต่ละชนิดเหมาะสมสำหรับอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน แม้ว่าอุปกรณ์ที่ให้แต่ละชนิดอาจมีความแตกต่างของวิธีการเตรียมและการเลือกวัสดุ จากสิ่งต่างๆเหล่านี้สรุปเป็นอันดับแรกได้ว่าวิธีสำหรับการเตรียมวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสจะพิจารณาสมบัติที่หลากหลายเป็นตัวเลือกที่สำคัญในการเลือก สุดท้ายนี้แสดงว่าวิธีเหล่านี้และสมบัติของวัสดุนำไปสู่การเลือกตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้วัสดุที่ดีที่สุดสำหรับอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน

2.2.2 กระบวนการผลิตวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับการใช้งาน

สมบัติของชั้นฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งใสไม่ได้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของสารแต่ละชนิดเท่านั้น แต่ยังขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้สำหรับเตรียมฟิล์มด้วย วิธีการเตรียมเหล่านี้มีทั้งวิธีการเคลือบทางฟิสิกส์ได้แก่วิธีสปัตเตอริง, การระเหยสาร (evaporation), การเคลือบแบบพัลส์เลเซอร์ (pulsed laser deposition) และวิธีการเคลือบทางเคมีได้แก่ โซล-เจล (sol-gel), การเคลือบด้วยไฟฟ้า (electroplating) บางส่วนของกรรมวิธีในการเตรียม แสดงในตารางที่ 2.1 วิธีการเคลือบพ่นความร้อน (spray pyrolysis) เป็นวิธีการแรกที่ถูกนำมาใช้ในทางการค้าเป็นเวลามากกว่า 50 ปีมาแล้ว จากการเคลือบฟิล์มตัวนำไฟฟ้าคิบุกออกไซด์บนแผ่นกระจกที่ได้รับความร้อนในกระบวนการผลิตแบบทีละชิ้น (batch process) ต่อมาตั้งแต่ปี 1980 กระบวนการเคลือบฟิล์มทางเคมี (CVD) มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตทีละชิ้นของแผ่นกระจกกับสารคิบุกออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยหลักๆฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสส่วนใหญ่จะผลิตด้วยกระบวนการนี้ แม้ว่าความจริงแล้วสารอินเดียมทินออกไซด์ ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, ITO) เป็นสารชนิดแรกที่ผลิตด้วยวิธีพ่นเคลือบด้วยความร้อน แต่ต่อมาวิธีการสปัตเตอริงกลับกลายเป็นกระบวนการหลักที่ใช้ในการเคลือบสารชนิดนี้ สารอินเดียมทินออกไซด์หลักๆแล้วจะถูกใช้ใน FPD

ตารางที่ 2.1 กระบวนการเตรียมฟิล์มตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสในอดีตที่ผ่านมา

Materials and Process	Reference
Ag by chemical-bath deposition	Unknow Venetian
SnO ₂ :Sb by spray pyrolysis	J.M. Mochel (Corning), 1947
SnO ₂ :Cl by spray pyrolysis	H.A. McMaster (Libbey-Owens-Ford), 1947
SnO ₂ :F by spray pyrolysis	W.O. Lytle and A.E. Junge (PPG), 1951
In ₂ O ₃ :Sn by spray pyrolysis	J.M. Mochel (Corning), 1951
In ₂ O ₃ :Sn by sputtering	L. Holland and G. Siddall, 1955
SnO ₂ :Sb by CVD	H.F. Dates and J.K. Davis (Corning), 1967
Cd ₂ SnO ₄ by sputtering	A.J. Nozik (American Cyanamid), 1974
Cd ₂ SnO ₄ by spray pyrolysis	A.J. Nozik and G. Haacke (American Cyanamid), 1967
SnO ₂ :F by CVD	R.G. Gordon (Harvard), 1979
TiN by CVD	S.R. Kurtz and R.G. Gordon (Harvard), 1986
ZnO:In by spray pyrolysis	s. Major et al. (Kanazawa), 1984
ZnO:Al by sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa), 1984
ZnO:In by sputtering	S.N. Qlu et al. (McGill), 1987
ZnO:B by CVD	P.S. Vijayakumar et al. (Arco Solar), 1988
ZnO:Ga by sputtering	B.H. Choi et al. (KAIST), 1990
ZnO:F by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1991
ZnO:Al by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
ZnO:Ga by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
ZnO:In by CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
Zn ₂ SnO ₄ by sputtering	H. Enoki et al. (Tohoku), 1992
ZnSnO ₃ by sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa), 1994
Cd ₂ SnO ₄ by pulsed laser deposition	J.M. McGraw et al. (Colorado School of Mines and NREL), 1995

2.2.3 สมบัติที่มีผลในการเลือกวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส

หัวข้อเหล่านี้เป็นสมบัติจำนวนหนึ่งของสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสที่จะนำมาใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ

2.2.3.1 ค่าประสิทธิภาพทางแสงและทางไฟฟ้าของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส

ประสิทธิภาพของวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสควรมีค่าการนำไฟฟ้าสูงรวมกับมีค่าการดูดกลืนต่ำ (low absorption) สำหรับแสงในช่วงที่ตามองเห็น ดังนั้นปริมาณที่เหมาะสมในการวัดประสิทธิภาพของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสคืออัตราส่วนของค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity, σ) ต่อค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงช่วงตามองเห็น (α)

$$\frac{\sigma}{\alpha} = -\{R_s \ln(T + R)\}^{-1} \quad (2.1)$$

ซึ่ง R_s คือค่าความต้านทานเชิงแผ่น (sheet resistance) ในหน่วยโอห์ม (ohm) ต่อพื้นที่, T คือการส่งผ่านรวมในช่วงแสงที่ตามองเห็น (total visible transmission) และ R คือค่าการสะท้อนรวมในช่วงแสงที่ตามองเห็น (total visible reflectance) ดังนั้นค่า σ/α คือ ค่าประสิทธิภาพ (figure of merit) สำหรับใช้ในการบอกคุณภาพของตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส โดยค่าที่มากของ σ/α จะชี้ให้เห็นว่าวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสนั้นมีประสิทธิภาพที่ดี ค่าประสิทธิภาพสำหรับตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสของสารบางตัวได้ให้ไว้ในตารางที่ 2.2 ค่าเหล่านี้ในตารางคือค่าที่ดีที่สุดซึ่งเตรียมได้จากห้องทดลองด้วยกระบวนการเคลือบฟิล์มแบบไอทางเคมี (CVD) ถ้าสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสเป็นอิสระกับความหนาของฟิล์ม ดังนั้นค่าประสิทธิภาพไม่ควรที่จะขึ้นกับความหนาฟิล์ม ในความเป็นจริงสมบัติของเนื้อวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสเช่น σ และ α ขึ้นกับความหนาฟิล์ม ทำให้ค่าประสิทธิภาพโดยทั่วไปเพิ่มขึ้นกับความหนาฟิล์ม จากทฤษฎีของค่าประสิทธิภาพอาจประมาณค่าจากทฤษฎีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโลหะ ซึ่งเขียนได้โดย

$$\frac{\sigma}{\alpha} = 4\pi^2 \epsilon_0 c^3 n (m^* \mu)^2 \lambda^{-2} e^{-2} \quad (2.2)$$

เมื่อ ϵ_0 คือค่าสภาพการยอม (permittivity) ของสุญญากาศ, c คือค่าความเร็วแสงในสุญญากาศ, n คือค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม, m^* คือมวลประสิทธิผล (effective mass) ของอิเล็กตรอน, μ คือค่าโมบิลิตี (mobility), λ คือความยาวคลื่นของแสงในช่วงที่ตามองเห็นและ e คือประจุอิเล็กตรอน จากค่าที่ได้ของประสิทธิภาพวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสจะสามารถใช้เป็นแนวทางในการเลือกวัสดุให้เหมาะสมกับอุปกรณ์ที่ต้องการ

ตารางที่ 2.2 ค่าประสิทธิภาพของวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสบางชนิด

Material	Sheet Resistance	Visible Absorption	Figure of Merit
	(Ω / \square)	Coefficient	(Ω^{-1})
ZnO:F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO:Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ :Sn	6	0.04	4
SnO ₂ :F	8	0.04	3
ZnO:Ga	3	0.12	3
ZnO:B	8	0.06	2
SnO ₂ :Sb	20	0.12	0.4
ZnO:In	20	0.20	0.2

2.2.3.2 ค่าการนำไฟฟ้า

ในบางอุปกรณ์ของวัสดุนำไฟฟ้าจะต้องมีขนาดบางเท่าที่เป็นไปได้ ยกตัวอย่างเช่นในอุปกรณ์แสดงผลที่มีความละเอียดสูง (high resolution display) ในกรณีนี้ตัวแปรของวัสดุที่มีความสำคัญคือค่าการนำไฟฟ้า โดยค่าการนำไฟฟ้านั้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระและค่าโมบิลิตี สำหรับโลหะเช่นเงินขึ้นอยู่กับโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าวัสดุ แต่สำหรับพวกสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานกว้าง (wide band gap semiconductor) นั้นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระจะถูกทำให้มีจำนวนมากโดยการใส่สารเจือเข้าไปแทนที่ในแลตทิซ ซึ่งความพยายามที่เจืออะตอมจำนวนมากในแลตทิซจะส่งผลกระทบต่อเกิดการเกิดความบกพร่องในโครงสร้าง (neutral defect) ที่จะทำให้ลดค่าโมบิลิตี ดังนั้นค่ามากที่สุดที่ได้ของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและค่าการนำไฟฟ้าในวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสโดยทั่วไปพบว่าการเรียงลำดับการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไฟฟ้าได้ดังนี้ ZnO:F < SnO₂:F < ZnO:Al < In₂O₃:Sn < TiN < Ag

2.2.3.3 ความถี่พลาสมา

ค่าความถี่พลาสมา สำหรับอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสสามารถแบ่งตามสมบัติทางแสงโดยที่ความถี่สูงมากกว่าความถี่พลาสมา อิเล็กตรอนนั้นไม่สามารถตอบสนองและจะทำให้วัสดุมีลักษณะคล้ายวัสดุฉนวนไฟฟ้าโปร่งใส (transparent dielectric) แล้วที่ความถี่ต่ำกว่าความถี่พลาสมาวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสจะมีการสะท้อนและดูดกลืนรังสีตกกระทบ สำหรับวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสส่วนใหญ่จะมีค่าความถี่พลาสมาตกอยู่ในช่วงบริเวณของความยาวคลื่นอินฟราเรด ค่าความถี่พลาสมานั้นเพิ่มขึ้นกับค่ารากที่สองของความหนาแน่นของ

อิเล็กทรอนิกส์ พบว่าค่ามากที่สุดที่ได้ของอิเล็กทรอนิกส์และความถี่พลาสมาของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสโดยทั่วไปเพิ่มขึ้นในระดับเดียวกัน ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ค่าต่ำสุดของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและความถี่พลาสมาของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส

Material	Resistivity ($\mu\Omega cm$)	Plasma Wavelength (μm)
Ag	1.6	0.4
TiN	20	0.7
In ₂ O ₃ :Sn	100	>1.0
Cd ₂ SnO ₄	130	>1.3
ZnO:Al	150	>1.3
SnO ₂ :F	200	>1.6
SnO:F	400	>2.0

2.2.3.4 อุณหภูมิในการเคลือบ

เมื่อวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสถูกนำมาเคลือบบนแผ่นรองรับนั้น อุณหภูมิแผ่นรองรับโดยทั่วไปจะต้องคงไว้ที่อุณหภูมิสูงเพียงพอในทางที่จะพัฒนาให้ได้สมบัติที่ต้องการ อุณหภูมิที่วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสต้องการจะเพิ่มขึ้นตามลำดับคือ Ag หรือ ITO < ZnO < SnO₂ < Cd₂SnO₄ ดังนั้นเงินหรืออินเดียมทินออกไซด์อาจเคลือบบนแผ่นรองรับที่ใช้อุณหภูมิต่ำได้ เช่น พลาสติก ขณะที่แกลดเมียมแสดนเนทมีความต้องการใช้วัสดุของแผ่นรองรับที่ทนความร้อนสูงนำมาเคลือบเพื่อให้ได้สมบัติที่ดี

2.2.3.5 ค่าความแข็งทางกล

ค่าความทนทานทางกลของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสมีความสัมพันธ์กับค่าความแข็ง (hardness) ของผลึก ค่าความแข็งเหล่านี้อาจอยู่ในหน่วยมอร์ (Moh) ซึ่งเป็นค่าที่สูงในการแสดงค่าความแข็งของวัสดุในตารางที่ 2.4 จากตาราง แสดงให้เห็นว่าสมบัติทางกลมีความสำคัญในการเลือกใช้วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส

ตารางที่ 2.4 ค่าความแข็งของวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสบางชนิด

Material	Mohs Hardness
TiN	9
SnO ₂	6.5
Soda-lime glass	6
In ₂ O ₃	~5
ZnO	4
Ag	low

2.2.3.6 ราคาของผลิตภัณฑ์

ราคาผลิตภัณฑ์จากวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสขึ้นอยู่กับราคาของวัสดุที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบและขั้นตอนกระบวนการผลิตให้เป็นฟิล์ม สำหรับราคาของวัตถุดิบโดยทั่วไปเพิ่มขึ้นในอันดับราคา ดังนี้ $Cd < Zn < Ti < Sn < Ag < In$ โดยที่สารอินเดียมเป็นธาตุหายากและมีราคาแพง เนื่องจากเป็นผลพลอยได้จากการทำเหมืองที่มีสารอื่นเจือปนอยู่ เช่น สังกะสีและตะกั่ว แต่จะไม่มีเหมืองอินเดียม เพราะว่ามีปริมาณของอินเดียมมีอยู่น้อยเกินกว่าความคุ้มค่าที่จะทำเหมืองเพื่อถลุงอินเดียมเพียงอย่างเดียว ดังนั้นทำให้ปริมาณของอินเดียมที่มีในการนำมาใช้ไม่เพียงพอ จึงส่งผลต่อราคาของอินเดียม สิ่งนี้ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อราคาผลิตภัณฑ์จากวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส อีกส่วนหนึ่งคือราคาของวิธีการเคลือบ ซึ่งโดยทั่วไปราคาเพิ่มขึ้นตามลำดับความยากง่ายในการเคลือบดังนี้ การเคลือบฟิล์มทางเคมีภายใต้ความดันปกติ < การระเหยสาร < แมกนีตรอนสปัตเตอริง < การเคลือบฟิล์มทางเคมีที่ความดันต่ำ < โซล-เจล < การเคลือบด้วยพัลส์เลเซอร์ อันดับตามนี้ถูกประมาณโดยการพิจารณาจากราคาต่ำที่สุดของผลิตภัณฑ์ ในการทำแต่ละกระบวนการความเร็วของกระบวนการเป็นส่วนสำคัญ จึงทำให้มีการนำมาพิจารณาราคา พบว่ากระบวนการเคลือบฟิล์มเหล่านี้ การเคลือบฟิล์มทางเคมีภายใต้ความดันปกติ, การระเหยสารและการเคลือบแบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงมีอัตราการเคลือบที่สูงและมีขนาดเล็กเพิ่มไปจนถึงขนาดใหญ่ สำหรับการจัดอันดับทั้งหมดนี้ สามารถให้แค่การเปรียบเทียบอย่างหยาบสำหรับราคาการผลิต เพราะว่ามีอีกหลายปัจจัยเข้ามามีส่วนในการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์รวมทั้งปริมาณการผลิตและค่าความผิดพลาดจากการผลิต โดยจะแยกตามความแปรผันแต่ละกรณี

2.2.3.7 ความเป็นพิษ

สำหรับบางธาตุที่ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสมีความเป็นพิษ จึงเป็นการเพิ่มขึ้นของราคาในกระบวนการผลิตของสารเหล่านี้ เนื่องจากมีความจำเป็นในการรักษาป้องกันอันตรายให้คนงานและป้องกันการหลุดลอกของสารพิษไปกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การกำจัดสารคงเหลือระหว่างการผลิตมีความจำเป็น และอีกกรณีหนึ่งคือการรีไซเคิลผลิตภัณฑ์สุดท้ายของการ

ผลิตที่ ต้องมีการป้องกันตลอดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ ความเป็นพิษของธาตุ โดยทั่วไปเพิ่มขึ้นตามลำดับต่อไปนี้ $Zn < Sn < In < Ag < Cd$

2.2.4 การเลือกใช้วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์

การเลือกใช้คือสิ่งที่สะท้อนจากตัวอุปกรณ์ที่จะนำไปใช้ สำหรับการเลือกใช้วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสจะพบว่าไม่มีวัสดุใดเหมาะสมสำหรับทุกอุปกรณ์ แต่จะขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้ที่แตกต่างกันโดยสมบัติของวัสดุเป็นส่วนสำคัญในการเลือกใช้ จากตารางที่ 2.5 เป็นการสรุปสมบัติบางอย่างที่สำคัญแล้วมีอิทธิพลในการเลือกใช้วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส

ตารางที่ 2.5 การเลือกวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใส

Property	Material
Highest transparency	ZnO:F, Cd ₂ SnO ₄
Highest conductivity	In ₂ O ₃ :Sn
Lowest plasma frequency	SnO ₂ :F, ZnO:F
Highest plasma frequency	Ag, TiN, In ₂ O ₃ :Sn
Highest work function, best contact to <i>p</i> -Si	SnO ₂ :F, ZnSnO ₃
Lowest work function, best contact to <i>n</i> -Si	ZnO:F
Best thermal stability	SnO ₂ :F, TiN, Cd ₂ SnO ₄
Best mechanical durability	TiN, SnO ₂ :F
Best chemical durability	SnO ₂ :F
Easiest to etch	ZnO:F, TiN
Lowest deposition temperature	In ₂ O ₃ :Sn, ZnO:B, Ag
Least toxic	ZnO:F, SnO ₂ :F
Lowest cost	SnO ₂ :F

2.2.4.1 การเลือกวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสบางชนิดไปใช้งานต่างๆ

ในการเลือกใช้วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสจะเห็นว่า มีอุปกรณ์มากมายที่ใช้วัสดุเหล่านี้ การเลือกใช้วัสดุมีความแตกต่างกันตามลักษณะการใช้งาน โดยอุปกรณ์บางส่วนได้แสดงให้เห็นดังนี้

(ก) หน้าต่างแบบการปลดปล่อยต่ำ (Low Emissivity windows)

วัสดุหน้าต่างไฟฟ้าโปร่งใสที่อยู่บนหน้าต่างเพื่อให้เกิดการพัฒนาการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพของหน้าต่าง โดยหน้าต่างแบบนี้จะมีการสะท้อนการแผ่รังสีความร้อนจากอิเล็กทรอนิกส์สำหรับในช่วงความยาวคลื่นมากกว่าความยาวคลื่นพลาสมา ผลที่ได้นี้มีลักษณะคล้ายกับการเคลือบด้วยเงิน

(ข) เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar Cell)

ผิวหน้าของเซลล์แสงอาทิตย์ถูกปกคลุมด้วยชั้นไฟฟ้าโปร่งใส กระจกที่เป็นเซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบาง จะใช้วัสดุหน้าต่างไฟฟ้าโปร่งใสเป็นชั้นอิเล็กโทรดที่ผิวหน้า ดังนั้น ITO จึงถูกเลือกสำหรับจุดประสงค์นี้เพราะว่าสามารถเคลือบได้อย่างมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิต่ำ

(ค) แผงแสดงผล (Flat panel display)

รูปแบบของแผงแสดงผลมีหลายชนิด ซึ่งทั้งหมดทุกชนิดใช้วัสดุหน้าต่างไฟฟ้าโปร่งใสเป็นชั้นอิเล็กโทรดในการขึ้นแบบ (pattern) นั้นชั้นไฟฟ้าโปร่งใสที่มีความสามารถในการถูกกัดง่ายเป็นส่วนสำคัญ พบว่าอินเดียมทินออกไซด์เป็นที่นิยมใช้ การเคลือบสารอินเดียมทินออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำมีความจำเป็นสำหรับอุปกรณ์แสดงสีที่ซึ่งวัสดุหน้าต่างไฟฟ้าโปร่งใสเคลือบอยู่บนชั้นสารอินทรีย์ (organic) ที่มีความไวต่อความร้อน

(ง) หน้าต่างและกระจกแบบอิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic windows)

กระจกที่ปรับความสว่างได้อัตโนมัติในปัจจุบันได้ถูกติดตั้งในยานพาหนะหลายล้านคัน การพิจารณาการเลือกใช้วัสดุหลักๆคือความไวในการเปลี่ยนแปลงทางเคมี, ความโปร่งใสที่สูงและราคาต่ำ หน้าต่างที่ปรับความสว่างได้หรือเรียกว่าหน้าต่างอัจฉริยะนั้นเริ่มที่จะมีการใช้งานมากขึ้นในตลาดการค้า สำหรับสารที่นิยมใช้มีดีบุกออกไซด์หรืออินเดียมทินออกไซด์

(จ) หน้าต่างดีฟรอส (Defrosting windows)

ตู้แช่เย็นในซูเปอร์มาร์เก็ตมีการผ่านกระแสไฟฟ้าบนวัสดุหน้าต่างไฟฟ้าโปร่งใสบนหน้าต่างที่ใช้แสดงสินค้า เพื่อที่ป้องกันความชื้นในอากาศซึ่งมาจากการควบแน่นแล้วเกาะลงบนกระจก จะบดบังทัศนวิสัยในการมอง

วัสดุหน้าต่างไฟฟ้าโปร่งใสมีการนำมาใช้ในหลายอุปกรณ์ โดยจะพบว่าไม่มีวัสดุหน้าต่างไฟฟ้าโปร่งใสที่ดีที่สุดสำหรับทุกอุปกรณ์ ถ้าสารดีบุกออกไซด์เจือฟลูออรีนมีการถูกนำมาใช้มากที่สุด แต่ขณะที่สารอินเดียมทินออกไซด์ก็ยังคงเหมาะกับการนำมาใช้กับอุปกรณ์แสดงผลมากกว่าทุกอุปกรณ์ที่ใช้งาน

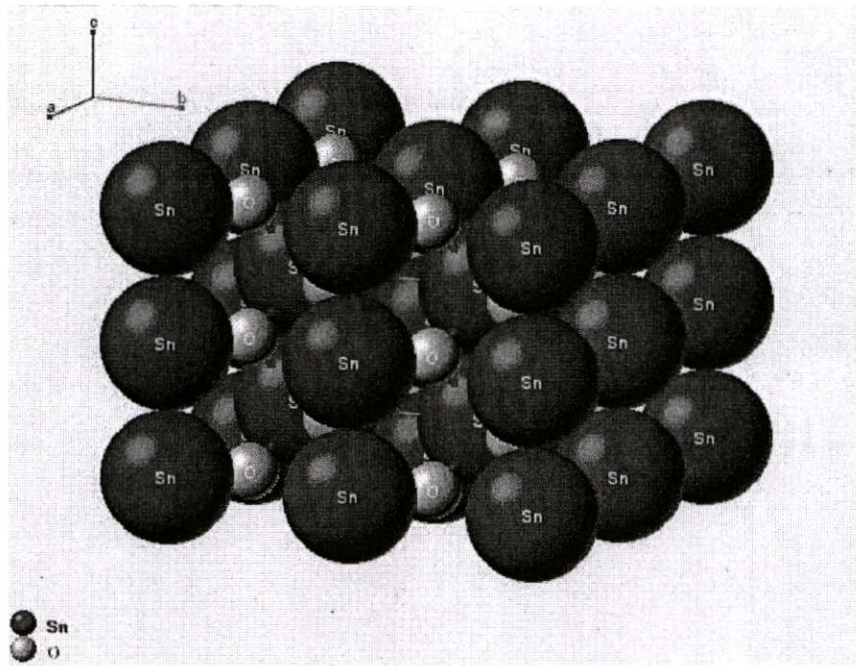
โดยทั่วไป การใช้วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสจะต้องทราบว่าแต่ละชนิดที่นำมาใช้มีวิธีการผลิตที่ต่างกั น มีข้อดีข้อด้อยที่ต่างกั น ซึ่งจะต้องชั่งน้ำหนักสำหรับแต่ละอุปกรณ์ว่าวัสดุชนิดไหนเหมาะสมที่สุด

2.3 วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสดีบุกออกไซด์

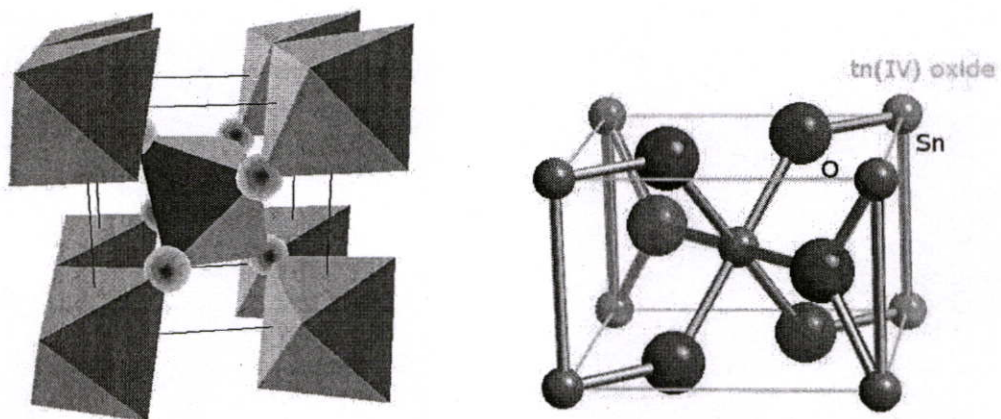
ดีบุกออกไซด์ (SnO_2) เป็นวัสดุหนึ่งในหลายวัสดุในประเภทโลหะออกไซด์ที่ถูกเลือกใช้เป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีราคาถูก ทนต่อสารเคมี มีความแข็งแรง เมื่อทำการเจือสารเพื่อเพิ่มพาหะจะสามารถนำไฟฟ้าได้ดีอีกทั้งยังคงสภาพการส่งผ่านแสงที่สูงต่อการนำไปใช้งานในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ด้วยดีบุกออกไซด์ไม่ได้ถูกนำมาใช้แค่ในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่ยังคงมีการนำมาใช้เป็นตัวอุปกรณ์ตรวจจับก๊าซ (gas sensor) ที่ดี เนื่องจากตัววัสดุเองนั้นมีเสถียรภาพทางเคมีและโครงสร้างที่สูง ทำให้มีความคงทนในระยะยาวและไม่เกิดปฏิกิริยาต่อก๊าซที่ทำการตรวจวัด โดยก๊าซที่เข้ามาในระบบที่ทำการตรวจจับนั้นจะมีการแตกตัวและแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่พื้นผิวของดีบุกออกไซด์ ซึ่งจะมีผลทำให้ค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มเปลี่ยนไป

2.3.1 โครงสร้างของดีบุกออกไซด์

ดีบุกออกไซด์มีชื่อเรียกว่า คาสติเทอไรท์ (Cassiterite) โครงสร้างผลึกของดีบุกออกไซด์อยู่ในกลุ่มโครงสร้างแบบรูไทล์ (rutile) เช่นเดียวกับโลหะออกไซด์อย่างอื่น เช่น TiO_2 , RuO_2 , GeO_2 , MnO_2 , VO_2 , IrO_2 และ CrO_2 โครงสร้างรูไทล์นั้นมีหน่วยเซลล์ (unit cell) เป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal unit) ที่อยู่ใน space group แบบสมมาตรของ $P4_2/mnm$ มีค่าคงที่ผลึก (lattice constants) คือ $a = b = 4.7374 \text{ \AA}$ และ $c = 3.1864 \text{ \AA}$ เมื่อมีการเรียงตัวกัน อะตอมของดีบุก (Sn) จะมีการเชื่อมต่อกันแบบ sixfold อะตอมของออกซิเจน (O) จะมีการเชื่อมต่อกันแบบ threefold



รูปที่ 2.2 โครงสร้างอะตอมของดีบุกออกไซด์ (SnO_2) [20]



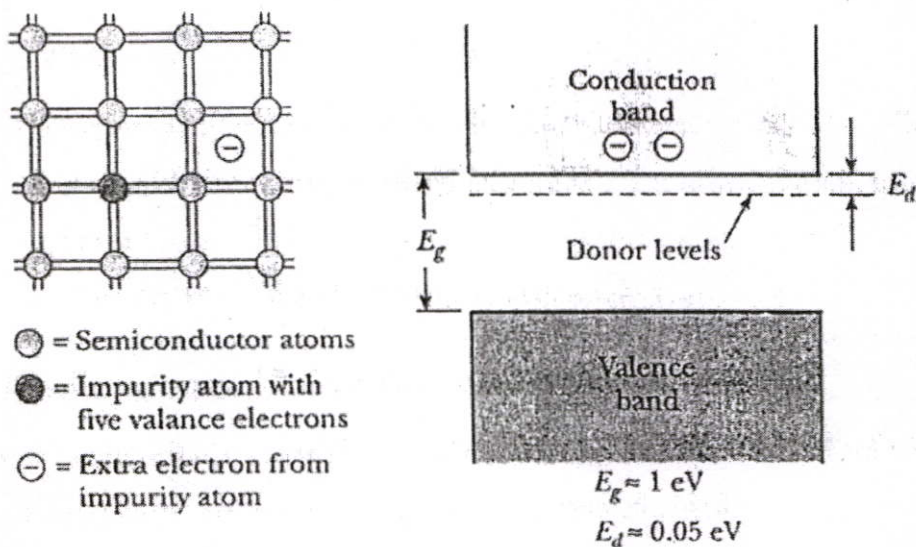
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกแบบ tetragonal rutile ของผลึกดีบุกออกไซด์ [21, 22]

2.3.2 สมบัติทางไฟฟ้าของดีบุกออกไซด์

การนำไฟฟ้าของดีบุกออกไซด์นั้นเกิดขึ้นได้จาก 2 กรณี คือ เกิดจากการเกิดตำแหน่งว่างของอะตอมออกซิเจนในโครงสร้าง (oxygen vacancy) ซึ่งจะส่งผลให้อะตอมของดีบุกมีอิเล็กตรอนเหลือจากการจับพันธะกับอะตอมออกซิเจน จึงทำให้มีอิเล็กตรอนเหลือเกิดเป็นพาหะนำไฟฟ้าได้อีกกรณีหนึ่งคือการเติมสารเจือ (impurity element) เพื่อเพิ่มพาหะนำไฟฟ้า โดยทั่วไปวัสดุดีบุกออกไซด์จะมีการเจือด้วยอะตอมธาตุหลักอยู่ 2 ธาตุคือฟลูออรีน(F) และ แอนติโมนี (Sb) โดยที่อะตอมของฟลูออรีน($\text{F}^-:0.136 \text{ nm}$) ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมออกซิเจน($\text{O}^{2-}:0.140 \text{ nm}$) จะเข้า

ไปแทนที่อะตอมของออกซิเจน เมื่ออะตอมดีบุกจับพันธะกับอะตอมของฟลูออรีนแทนออกซิเจนแล้วจะเหลืออิเล็กตรอนอยู่ 1 ตัวซึ่งจะเป็นพาหะหลักในการนำไฟฟ้าแทน ในขณะที่อะตอมของแอนติโมนี (Sb^{+5} : 0.062 nm) ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับอะตอมของดีบุก (Sn^{+4} : 0.071 nm) จะเข้าแทนที่อะตอมของดีบุก เมื่อจับพันธะกับอะตอมของออกซิเจนแทนดีบุกแล้วจะเหลืออิเล็กตรอนอยู่ 1 ตัวซึ่งจะเป็นพาหะหลักในการนำไฟฟ้าต่อไป

เมื่ออธิบายในรูปแบบของแถบพลังงานซึ่งดีบุกออกไซด์มีช่องว่างพลังงาน (energy gap) ประมาณ 3.6 eV จากการนำไฟฟ้าได้ของทั้งสองกรณีนั้นไม่ว่าจะเป็นการนำไฟฟ้าด้วยการเกิดตำแหน่งว่างของอะตอมหรือการเติมสารเจือ ก็จะมีอิเล็กตรอนเป็นพาหะหลักในการนำไฟฟ้า ดังนั้นวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส นั้นจะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีผลเหมือนเป็นการเติมสารเจือในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งจะทำให้ระดับชั้นต่ำสุดของแถบนำลดลงมาเป็นระยะ E_d จะเรียกระดับนี้ว่าระดับผู้ให้ (donor level) แสดงในรูปที่ 2.4 โดยอิเล็กตรอนที่เป็นพาหะหลักที่ใส่เข้าไปให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นของการนำไฟฟ้าทั้งสองกรณีเรียกว่าธาตุผู้ให้ (donor) ในกรณีนี้ค่าการนำไฟฟ้ามาจากประจุลบเคลื่อนที่จึงเรียกวัดคุณสมบัติเป็น “สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น” (N-type semiconductor)



รูปที่ 2.4 แถบพลังงานสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น[23]

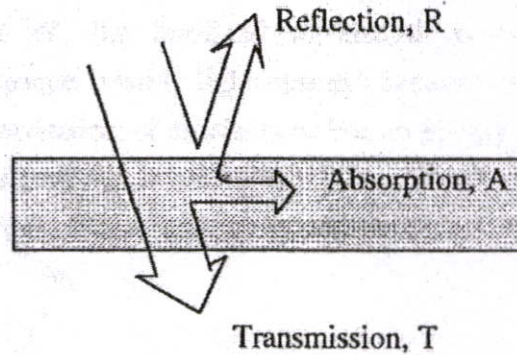
2.3.3 สมบัติทางแสงของดีบุกออกไซด์

วัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส มีคุณสมบัติทางแสงที่จำเป็นต้องศึกษาอย่าง การดูดกลืน (absorption), การส่งผ่าน (transmission), การสะท้อน (reflection) โดยคุณสมบัติทางแสงที่กล่าวมานั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลักอยู่ 2 อย่างคือ

1. ช่องว่างพลังงาน (energy gap, E_g)
2. การเจือสารในวัสดุ (impurity doping)

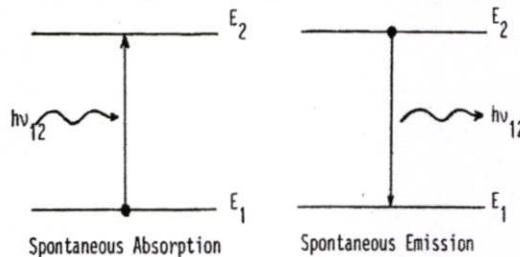
2.3.3.1 ผลของแสงที่มีต่อสารกึ่งตัวนำ

ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติทางแสงในวัสดุและแสงตกลงบนวัสดุแสดงได้ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลำแสงตกลงบนวัสดุสารกึ่งตัวนำ[18]

ในทางควอนตัมแมคานิกส์ ระบบของโมเลกุลหรืออะตอมจะประกอบไปด้วยชั้นพลังงานต่างๆตามโครงสร้างของโมเลกุลและอะตอมนั้นๆ ขอยกตัวอย่างกรณีชั้นพลังงานของอะตอม เช่น E_1 และ E_2 ในรูปที่ 2.6 อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจาก E_1 ขึ้นไปสู่ E_2 ก็ต้องมีการดูดกลืนพลังงาน และถ้าอิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจาก E_2 ลงไปสู่ E_1 ก็ต้องมีการคายพลังงาน พลังงานที่อิเล็กตรอน



รูปที่ 2.6 การดูดกลืนแสง (Absorption) และการเปล่งแสงแบบเกิดขึ้นเอง (Spontaneous Emission) ระหว่างชั้นพลังงาน E_1 และ E_2

ต้องดูดกลืนหรือคายออกนี้จะมีขนาดตามผลต่างระหว่าง E_1 และ E_2 หากพลังงานที่ต้องดูดกลืนหรือคายออกนี้เป็นพลังงานแสง ก็จะเกิดการดูดกลืนแสง (Light Absorption) หรือการเปล่งแสง (Light Emission) ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ก) และ (ข) พลังงานแสงหรือโฟตอน (photon) จึงมีค่า

$$h\nu_{12} = E_2 - E_1 \quad (2.3)$$

ช่องว่างพลังงานแสงของสารกึ่งตัวนำจึงเป็นตัวแปรที่สำคัญของการดูดกลืนและการส่งผ่านแสง เนื่องจากช่องว่างพลังงานแสงในสารกึ่งตัวนำก็คือผลต่างของพลังงานแถบนำและแถบวาเลนซ์ การเปลี่ยนแปลงจากการสารกึ่งตัวนำโปร่งใสไปเป็นสารกึ่งตัวนำโปร่งแสงนั้นก็เกิดจากการดูดกลืนของพลังงานโฟตอนที่ทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำและได้ทั้งโฮล

(hole) ใว้ยังแถบวาเลนซ์ ในการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำช่องแถบตรง (direct band gap semiconductor) จะมีการเปลี่ยนแปลงของสถานะพลังงานอยู่สองสถานะคือสถานะพลังงานเริ่มต้น (initial state : E_i) และสถานะพลังงานสิ้นสุด (final state : E_f) ซึ่งความผลต่างของสองสถานะพลังงานนี้ก็คือพลังงาน โฟตอนที่มีสมการเหมือนกับสมการที่ 2.3

$$E_f - E_i = hf \quad , E = E_f - E_i$$

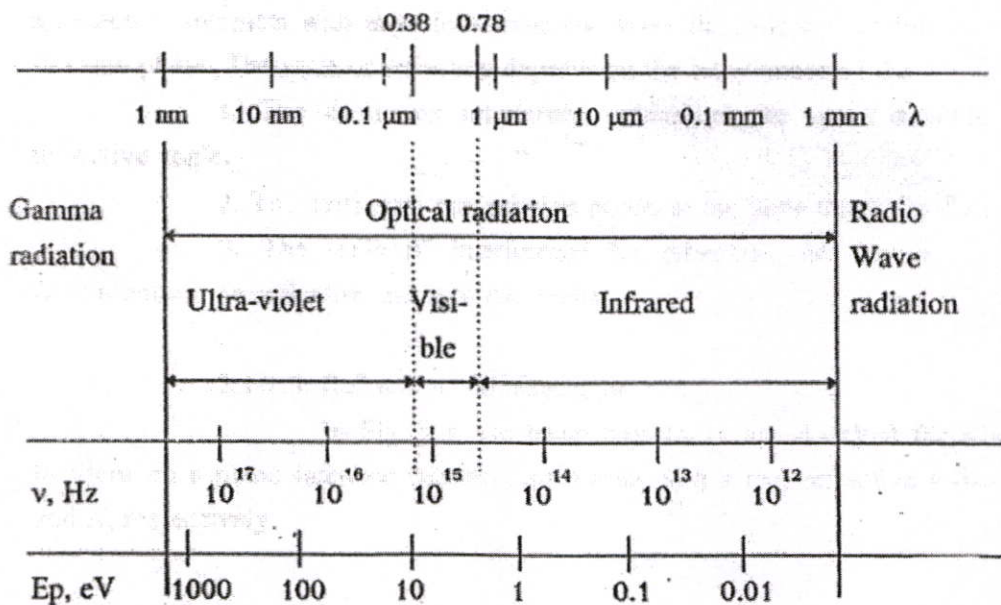
$$E = hf \tag{2.4}$$

โดยที่ h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant), $f = 1/\lambda$

พลังงานโฟตอน (E_p) ที่ความยาวคลื่นต่างๆแสดงในรูปที่ 2.7 และความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นกับช่องว่างพลังงานนั้นแสดงได้ในสมการที่ 2.5

$$\lambda_g (\mu m) = \frac{1.23}{E_g} \text{ (eV)} \tag{2.5}$$

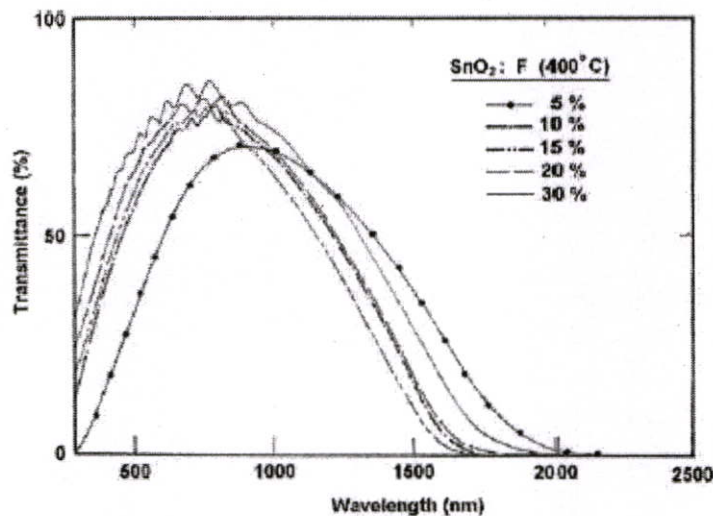
พลังงานโฟตอนที่มากกว่าช่องว่างพลังงานอิเล็กทรอนิกส์จะเกิดการดูดกลืนพลังงานและถูกกระตุ้นจากสถานะพลังงานเริ่มต้นที่แถบวาเลนซ์ไปยังสถานะพลังงานสิ้นสุดที่แถบนำ ในขณะที่พลังงานโฟตอนที่น้อยกว่าช่องว่างพลังงานนั้นอิเล็กทรอนิกส์จะไม่สามารถดูดกลืนพลังงานโฟตอนได้ แสงจึงสามารถผ่านวัสดุสารกึ่งตัวนำไป ดังนั้นที่ความยาวคลื่นสั้นกว่าความยาวความยาวคลื่นขีดเริ่ม (threshold wavelength, λ_g) พลังงานโฟตอนก็จะมีมากกว่าช่องว่างพลังงานและถูกดูดกลืน อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้น ไปยังแถบนำและทิ้งโฮลใว้ยังแถบวาเลนซ์ ส่วนความถี่ที่ความยาวคลื่นมากกว่าความยาวคลื่นขีดเริ่ม ก็จะทะลุผ่านสารกึ่งตัวนำไปได้ ซึ่งเงื่อนไขเหล่านี้เป็นสิ่งสำคัญของการดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์พลังงานโฟตอนและความยาวคลื่น[18]

สำหรับช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่มีค่าน้อยกว่า 1.6 eV นั้นจะมีความยาวคลื่นขีดเริ่มที่ 0.76 μm . สารกึ่งตัวนำจะมีสถานะเป็นสารกึ่งตัวนำทึบแสง เพราะที่พลังงานน้อยกว่า 1.6 eV ความยาวคลื่นที่สั้นกว่า 0.76 μm . จะถูกดูดกลืนไว้หมด (รวมถึงแสงช่วงที่ตามองเห็น) สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงานมากกว่า 3 eV จะมีความยาวคลื่นขีดเริ่มที่ 0.4 μm . ความยาวคลื่นที่สั้นกว่า 0.4 μm . เท่านั้นที่ถูกดูดกลืน ดังนั้นแสงในช่วงที่ตามองเห็นจะไม่ถูกดูดกลืนไปด้วย สารกึ่งตัวนำจึงแสดงสถานะเป็นสารกึ่งตัวนำโปร่งใสนั่นเอง

สารกึ่งตัวนำโปร่งใสโดยทั่วไปจะมีรูปแบบการส่งผ่านแสงดังรูปที่ 2.8 ซึ่งจะมีการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นในช่วงรังสีเหนือม่วง (ultra-violet) และรังสีใต้แดง (infrared) ดังนั้นความร้อนที่เกิดขึ้นจากความยาวคลื่นในช่วงอินฟราเรดจะถูกดูดกลืนไว้ในตัววัสดุ ทำให้ความร้อนที่เกิดจากความยาวคลื่นในช่วงนี้ไม่สามารถผ่านไปได้ จึงมีการนำเอาปรากฏการณ์นี้ไปใช้ประโยชน์ในกระจกป้องกันความร้อนเข้าสู่อาคารได้



รูปที่ 2.8 การส่งผ่านแสงของวัสดุคิบุออกไซด์[15]

2.4 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่ม[19]

กระบวนการจุ่มเคลือบนั้นมี 2 แบบคือ

- การจุ่มเคลือบแบบกะ (Batch dip coating)
- การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (Continuous dip coating)

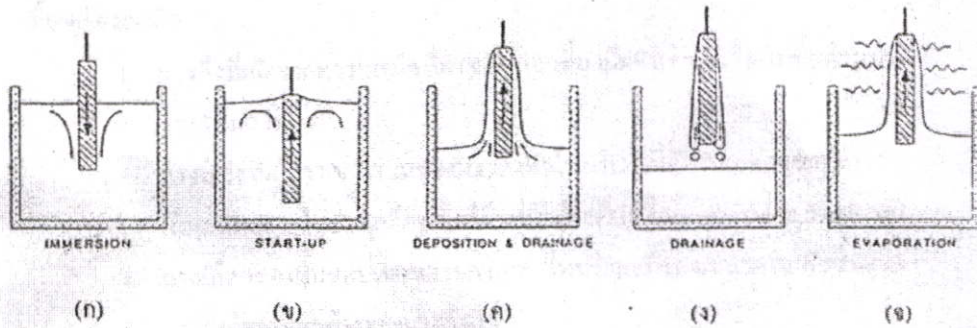
2.4.1 การจุ่มเคลือบแบบกะ (Batch dip coating)

ในการจุ่มเคลือบแบบกะนั้นสามารถแบ่งขั้นตอนในขณะเคลือบได้ 5 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.9 (ก) ถึง (จ) ดังนี้

- (ก) ขั้นตอนการจุ่มชิ้นงาน (Immersion)
- (ข) ขั้นตอนการเริ่มต้นดึงชิ้นงานขึ้น (Start up)

- (ค) ขั้นตอนที่สารละลายเกาะที่ผิวชิ้นงานและเริ่มไหลย้อนกลับ (Deposition & Drainage)
 (ง) ขั้นตอนที่สารละลายไหลแยกออกจากชิ้นงาน (Drainage)
 (จ) ขั้นตอนที่สารละลายระเหย (Evaporation)

สำหรับตัวทำละลายที่ระเหยง่าย เช่น แอลกอฮอล์ ขั้นตอนระเหยมักจะเกิดขึ้นพร้อมกับขั้นที่ (ข), (ค) และ (ง)

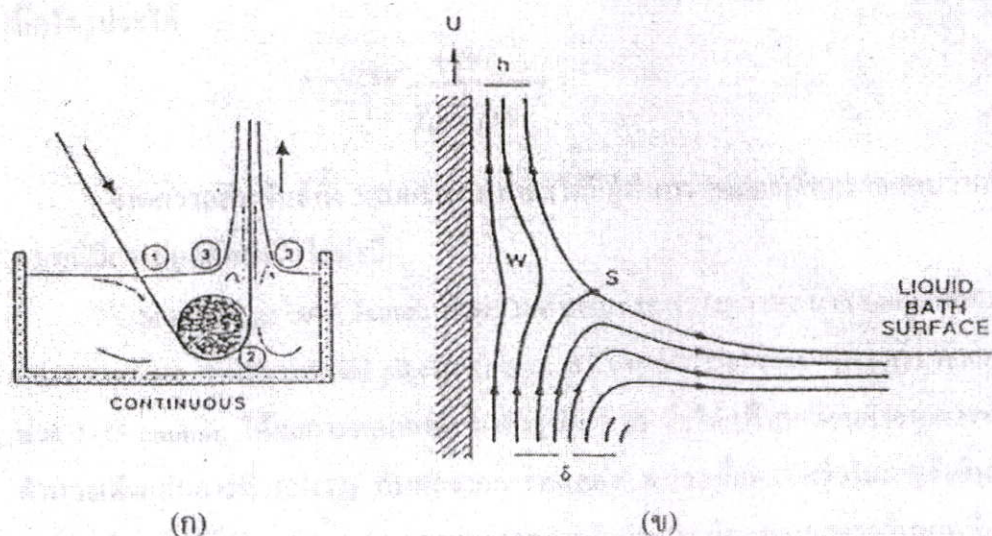


รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการจุ่มเคลือบแบบกะ[19]

2.4.2 การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง (Continuous dip coating)

การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่องแตกต่างกับการจุ่มเคลือบแบบกะตรงที่จะไม่มีการแยกขั้นตอนที่ (ข) และ (จ) ของการจุ่มเคลือบแบบกะออกจากกัน แต่จะแยกขั้นตอนการจุ่มชิ้นงานลงในสารละลายออกจากขั้นตอนอื่น โดยชิ้นงานจะถูกดึงผ่านสารละลาย และทำให้เกิดชั้นขอบเขตของเหลว ที่บริเวณระหว่างฟิล์มของสารละลายที่เกาะชิ้นงานกับผิวหน้าของสารละลายในอ่างเคลือบ (บริเวณที่ 3 ในรูป 2.10 (ก)) ซึ่งชั้นขอบเขตนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนคือ ชั้นขอบเขตด้านในและชั้นขอบเขตด้านนอก ชั้นขอบเขตด้านในจะเกาะติดอยู่กับชิ้นงานและเคลื่อนที่ขึ้นไปพร้อมชิ้นงาน ส่วนขอบเขตชั้นนอกจะเคลื่อนที่กลับลงมา ความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่บนชิ้นงานนั้นจะมีความสัมพันธ์กับตำแหน่งของจุดที่แบ่งระหว่างชั้นขอบเขตด้านนอกและชั้นขอบเขตด้านใน โดยที่บริเวณเหล่านี้จะมีแรงกระทำเกิดขึ้นอยู่ 6 แรงคือ

1. แรงดึงที่เกิดจากความหนืดที่ดึงของเหลวขึ้น เมื่อชิ้นงานเคลื่อนที่ขึ้นด้านบน
2. แรงโน้มถ่วง
3. แรงลัพท์ที่เกิดจากผลรวมของแรงดึงผิวในบริเวณที่เป็นรอยต่อของฟิล์มที่เกาะกับชิ้นงานกับสารละลายในอ่างเคลือบซึ่งมีผิวหน้าเว้าเข้า (Concavely curve meniscus)
4. แรงเฉื่อยของชั้นขอบเขตของของเหลวในบริเวณที่ของเหลวเกาะกับชิ้นงาน
5. แรงที่เกิดจากผลต่างของแรงดึงผิว
6. แรงที่เกิดจากความดันที่ไม่สม่ำเสมอ (สำหรับฟิล์มที่มีความหนาดำกว่า $1 \mu\text{m}$)



รูปที่ 2.10 (ก) การจุ่มเคลือบแบบต่อเนื่อง และ (ข) ชั้นขอบเขตของของเหลวที่บริเวณที่ 3 ในรูป (ก)
[19]

เมื่อความหนืดของของเหลว (η) และความเร็วของชิ้นงาน (U) มีค่ามากพอ จะทำให้ความเว้าของ Concavely curve meniscus ลดลง และสามารถหาความหนาของฟิล์ม (h) ได้จากการทำสมดุลของแรงดึงจากความหนืดและแรงโน้มถ่วงดังนี้

$$h = C_1 (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (2.6)$$

สำหรับ Newtonian liquid ค่า $C_1 \approx 0.8$

และเมื่อความหนืดของของเหลวและความเร็วของชิ้นงานไม่มากพอ (ในกรณีของกระบวนการ Sol-gel) จะต้องปรับปรุงสมดุลแรง ด้วยอัตราส่วนของแรงดึงจากความหนืดต่อแรงตึงผิวของของเหลว (γ_{LV}) ดังนี้

$$h = 0.94 (\eta U / \gamma_{LV})^{1/6} (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (2.7)$$

เมื่อจัดรูปจะได้

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.8)$$

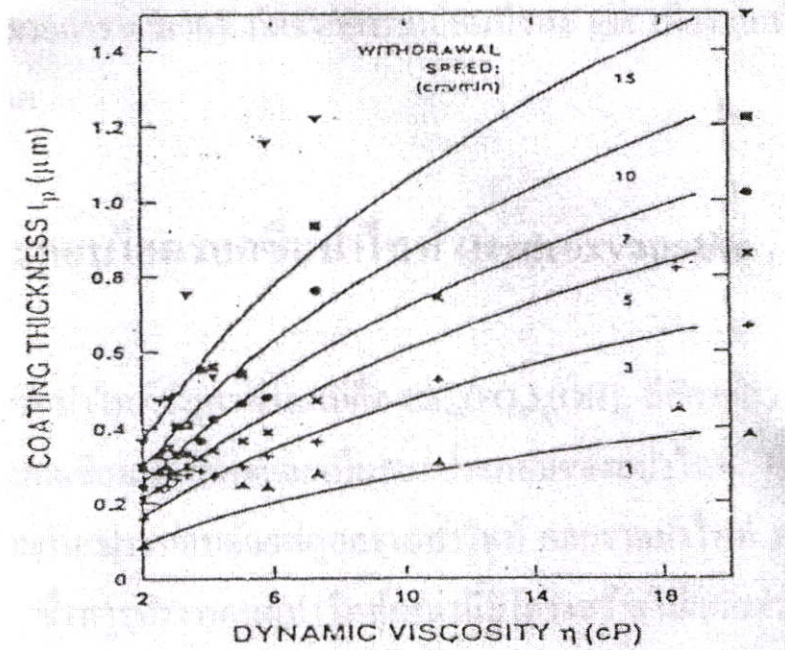
จากความสัมพันธ์ทั้ง 3 สมการที่ผ่านมาได้มีผู้ทำการทดลองเพื่อตรวจสอบว่าความสัมพันธ์ทั้งหมดนี้มีความถูกต้องหรือไม่ดังนี้

- Strawbridge and James หาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของผิวเคลือบและความหนืดของสารละลาย Acid catalyzed silicate ($r = 1.74$) โดยทำการเคลือบบนผิวแก้ว ด้วยความเร็ว (U) ในช่วง 1-15 cm/min ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งได้เปรียบเทียบกับค่าจากการทำนาย (จากการคำนวณด้วยสมการที่ (2.6) กับผลจากการทดลอง พบว่าเมื่อความเร็วในการดึง

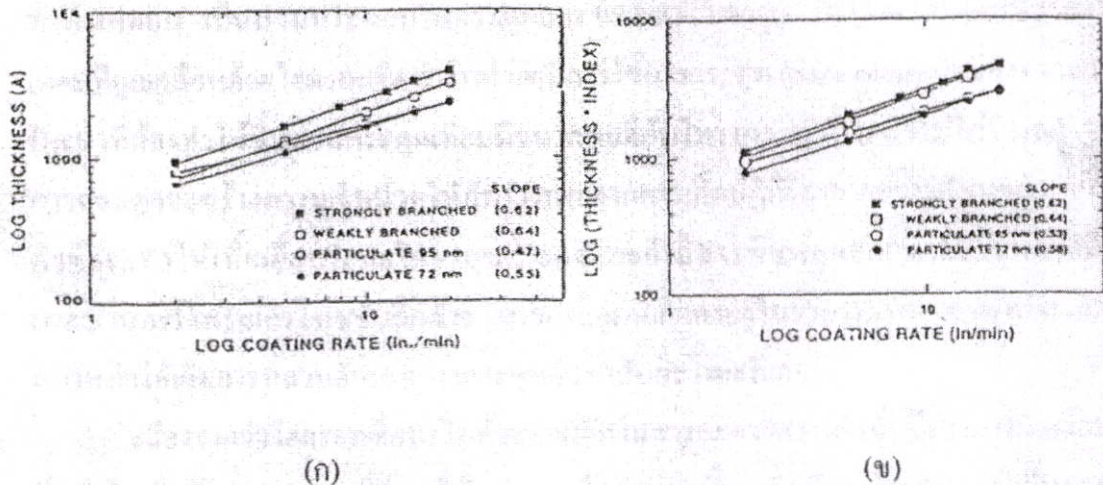
ชั้นงานเพิ่มมากขึ้นความหนาของฟิล์มจากผลการทดลองและจากการคำนวณจะมีความแตกต่างกันมากขึ้น

- Brinker และ Ashley ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์มและความเร็วในการดึงชั้นงาน โดยปรับเปลี่ยนสารตั้งต้นของสารละลายซิลิเกตจากที่มีโครงสร้างเป็นโพลิเมอร์แบบโซ่กิ่งหลวมๆ ไปจนกระทั่งเป็นอนุภาคที่มีความหนาแน่นสูงๆ ได้ผลดังที่แสดงในรูปที่ 2.12 (ก) ซึ่งจะเห็นว่าในระบบที่มีสารตั้งต้นเป็นโพลิเมอร์ ความหนาของฟิล์มจะแปรผันตาม $U^{2/3}$ ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ (2.7) และ (2.8) และเมื่อพลอตกราฟระหว่าง $\log(h \times \text{refractive index})$ กับ $\log U$ (ดังรูปที่ 2.12 (ข)) จะเห็นว่ามีความสอดคล้องกับสมการที่ (2.7) และ (2.8) มากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ปริมาณของฟิล์มต่อพื้นที่ผิว (mass of film/unit area) จะขึ้นอยู่กับ $U^{2/3}$

สำหรับระบบที่สารละลายประกอบด้วยอนุภาคเดี่ยวซึ่งมีความหนาแน่นสูงกว่านั้น ความสัมพันธ์จะไม่เป็นไปตามสมการที่ (2.7) และ (2.8) เนื่องจากเมื่อความเร็วเพิ่มขึ้น อนุภาคเดี่ยวจะถูกขับออกจากฟิล์มมากขึ้น จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ผลจากการทดลองคลาดเคลื่อนไปจากการทำนายโดยคำนวณ



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของฟิล์มและความหนืดของสารละลายที่ความเร็วในการดึงชั้นงานต่างๆกันที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง (From Strawbridge and James)



รูปที่ 2.12 ผลจากการทดลองของ Brinker และ Ashley ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) $\log h$ และ $\log U$ (ข) $\log (h \times \text{refractive index})$ และ $\log U$

การเบี่ยงเบนของความหนาของฟิล์มไปจากการทำนายนั้น อาจจะมีผลจากปัจจัยอื่นๆ เช่น ค่า pH, ความหนืด โดยสมการที่ (2.6) ถึง (2.8) นั้นจะสมมติให้ของเหลวเป็น Newtonian fluid ซึ่งมีความหนืดคงที่ และถือว่าไม่มีผลของการระเหยต่อความหนาฟิล์ม แต่อย่างไรก็ดี การระเหยจะมีผลทำให้ความเข้มข้นสารละลายเพิ่มขึ้น ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจะเป็นผลให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างตาข่าย และพฤติกรรมที่ไม่เป็น Newtonian fluid ของสารละลาย

ในกระบวนการเคลือบด้วย sol-gel นั้น การระเหยมักจะขึ้นอยู่กับความเร็วของฟิล์มที่เคลือบ โดยปัจจัยที่สำคัญที่สุดของอัตราการระเหยนั้น คืออัตราการแพร่ของไอที่แพร่ออกจากผิวหน้าของฟิล์ม ซึ่งจะขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของ gas ที่ชั้นขอบเขตบางๆ ที่อยู่ติดกับผิวหน้าของฟิล์ม เนื่องจากการพามวลที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของ gas เพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้การแพร่เพิ่มขึ้นได้อย่างมาก

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยและวิธีการทดลอง

3.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 5 การทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์และอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อการส่งผ่านแสงและค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม โดยใช้ตัวแปร คือ ระยะเวลาในการให้ความร้อนระหว่างการจุ่ม, อุณหภูมิในการให้ความร้อน, ปริมาณสารเจือฟลูออรีน, ชนิดกระจกฐานรอง, ปริมาณสารเจือแอนติโมนีความเป็นไปได้ของการเจือสารร่วมแอนติโมนีกับฟลูออรีน

- 1) การทดลองที่ 1 ศึกษาผลกระทบของระยะเวลาในการให้ความร้อนและอุณหภูมิในการให้ความร้อนที่มีต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าของฟิล์ม
- 2) การทดลองที่ 2 ศึกษาผลกระทบของความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปที่มีต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าของฟิล์ม
- 3) การทดลองที่ 3 หาปริมาณของสารเจือฟลูออรีนและการเลือกกระจกฐานรองอย่างเหมาะสมในด้านส่งผ่านแสงและค่าการนำไฟฟ้าโดยอ้างอิงจากผลการทดลองที่ 1
- 4) การทดลองที่ 4 ศึกษาปริมาณของสารเจือแอนติโมนีที่เหมาะสมต่อการส่งผ่านแสงและค่าการนำไฟฟ้า
- 5) การทดลองที่ 5 ศึกษาปริมาณการเจือสารร่วมของฟลูออรีนและแอนติโมนีที่มีผลต่อแสงและค่าการนำไฟฟ้า โดยอ้างอิงจากการทดลองที่ 3

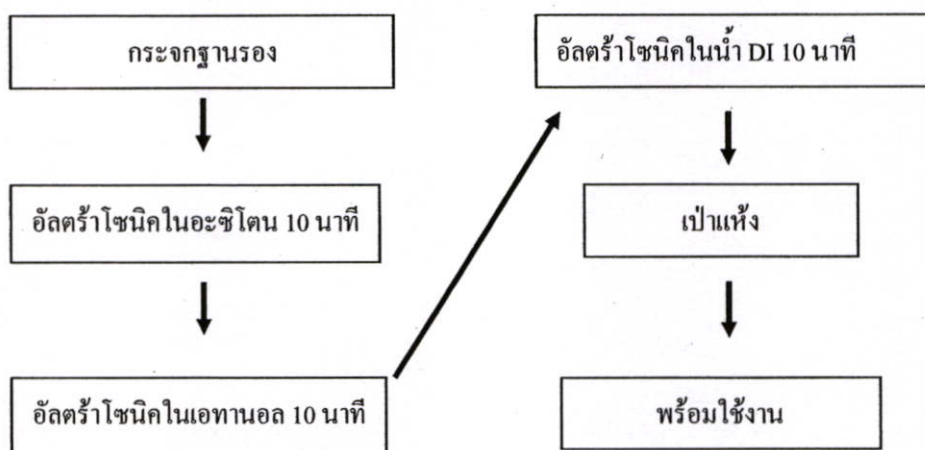
ผลที่ได้จากการทดลองจะทำการวิเคราะห์ผลของระยะเวลาการให้ความร้อน, อุณหภูมิการให้ความร้อน, ปริมาณสารเจือฟลูออรีน, ปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี ที่มีผลต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าด้วยการวิเคราะห์สมบัติของเนื้อฟิล์มด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่อไป

3.2 วัสดุเครื่องมือ

3.2.1 ฐานรอง

ฐานรองที่ใช้ในการทดลองเป็นแผ่นกระจกสไลด์ (microscope glass slide) ขนาดกว้าง 2.5 cm. × 7.5 cm. และมีความหนา 1 mm. เป็นกระจกที่ผลิตในประเทศเยอรมันซึ่งมีลักษณะที่ใสและผิวเรียบเหมาะสำหรับนำมาทำวิจัย และกระจกธรรมดา ขนาด 10 cm. × 10 cm. ซึ่งเวลาใช้นำมาตัดให้เหลือ 2.5 cm. × 7.5 cm. โดยกระจกสไลด์จะใช้ในการทดลองที่ 1 และ 2 กระจกธรรมดาใช้ใน

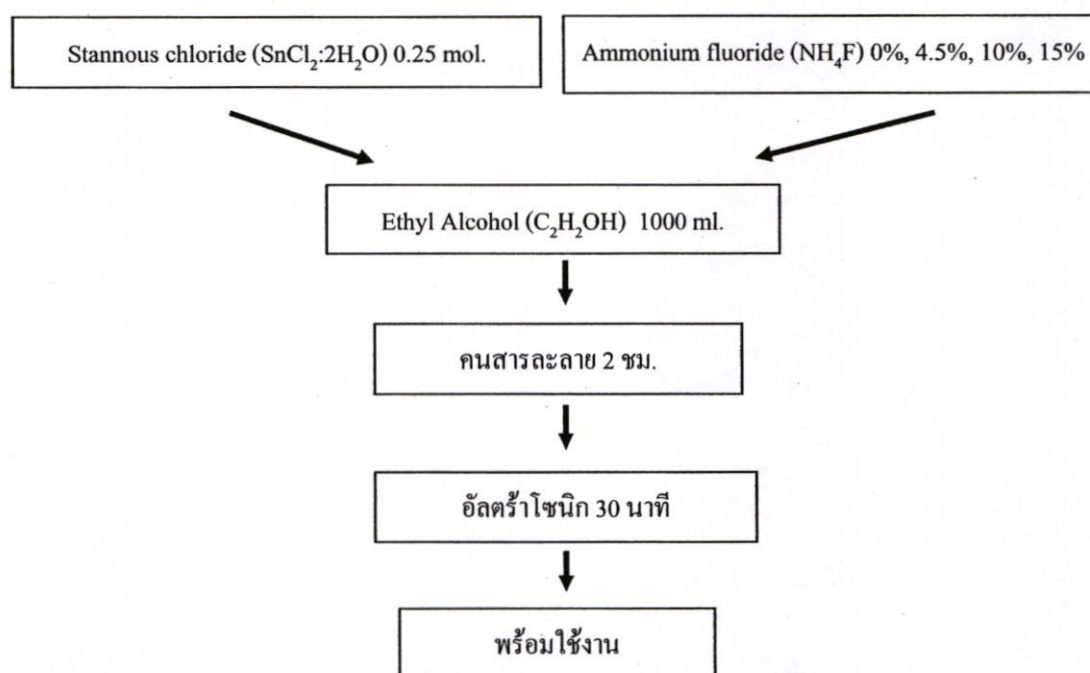
การทดลองที่ 3 และ 4 โดยการเตรียมฐานรองที่ใช้ในการทดลองนั้น สามารถเตรียมได้ดังขั้นตอนในรูปที่ 3.1 ต่อไปนี้



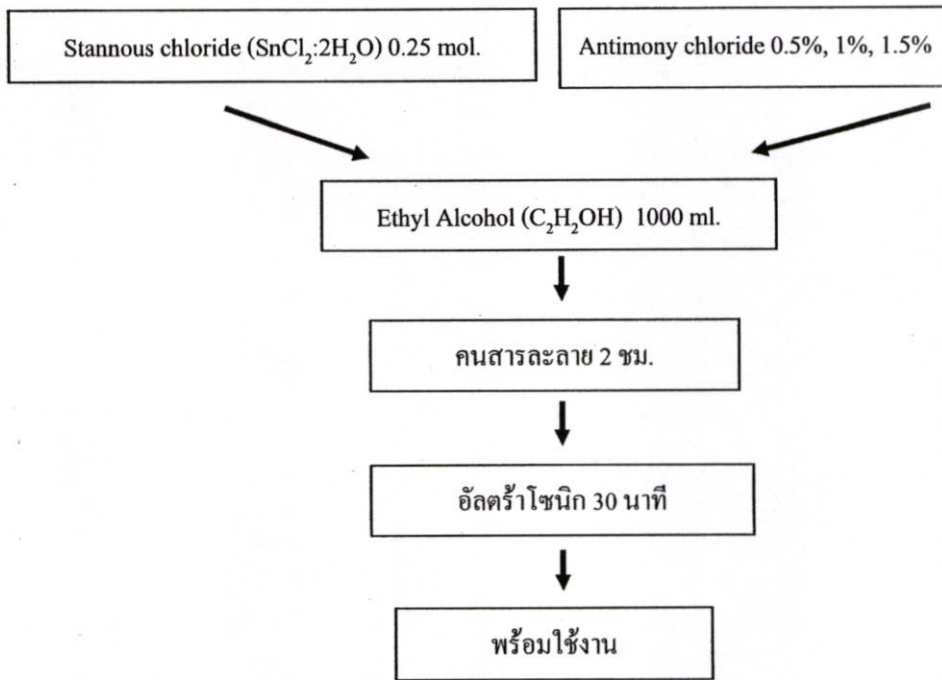
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมกระจกฐานรอง

3.2.2. สารละลาย

ในการทดลองสารเคมีที่ใช้ในผสมสารละลายประกอบไปด้วยสารเคมีหลัก 4 อย่างคือ 1. สารละลายเอทานอล (C_2H_6O ความบริสุทธิ์ 99.9 % ของบริษัท carlo erba), 2. stannous chloride ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ความบริสุทธิ์ 98.0% ของบริษัท carlo erba), 3. ammonium fluoride (NH_4F 98.0 % ของบริษัท merck), 4. antimony (iii)chloride ($SbCl_3$ 99.0% ของบริษัท merck) โดยในการเตรียมสารละลายสำหรับใช้ในการทดลองนั้น เตรียมได้ดังขั้นตอนในรูปที่ 3.2 และรูปที่ 3.3



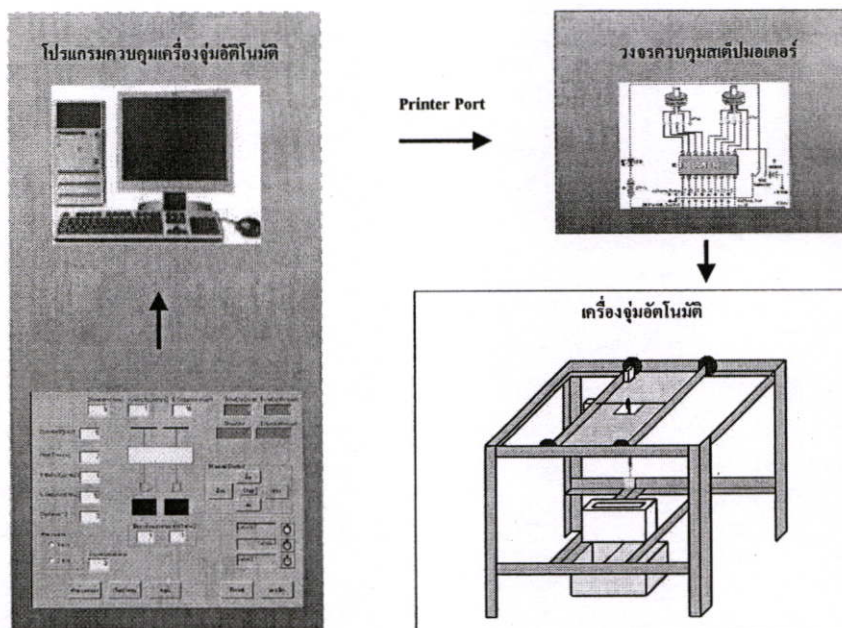
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายที่เจือฟลูออรีนปริมาณต่างๆ



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายที่เจือแอนติโมนีปริมาณต่างๆ

3.2.3. อุปกรณ์เคลื่อนที่

เครื่องจุ่มที่ใช้ในการทดลองนั้นเป็นเครื่องจุ่มที่ได้ทำการออกแบบขึ้นเอง มีโครงสร้างและแผนภาพการทำงานดังรูปที่ 3.4 โดยการทำงานของเครื่องจุ่มนั้นเป็นการควบคุมสเต็ปมอเตอร์ด้วยคอมพิวเตอร์ผ่านพริ้นเตอร์พอร์ต (printer port) ซึ่งมีวงจรไฟฟ้าชุดหนึ่งเพื่อรับสัญญาณจากคอมพิวเตอร์แล้วเพิ่มแรงดันส่งต่อไปขับสเต็ปมอเตอร์อีกทีหนึ่ง

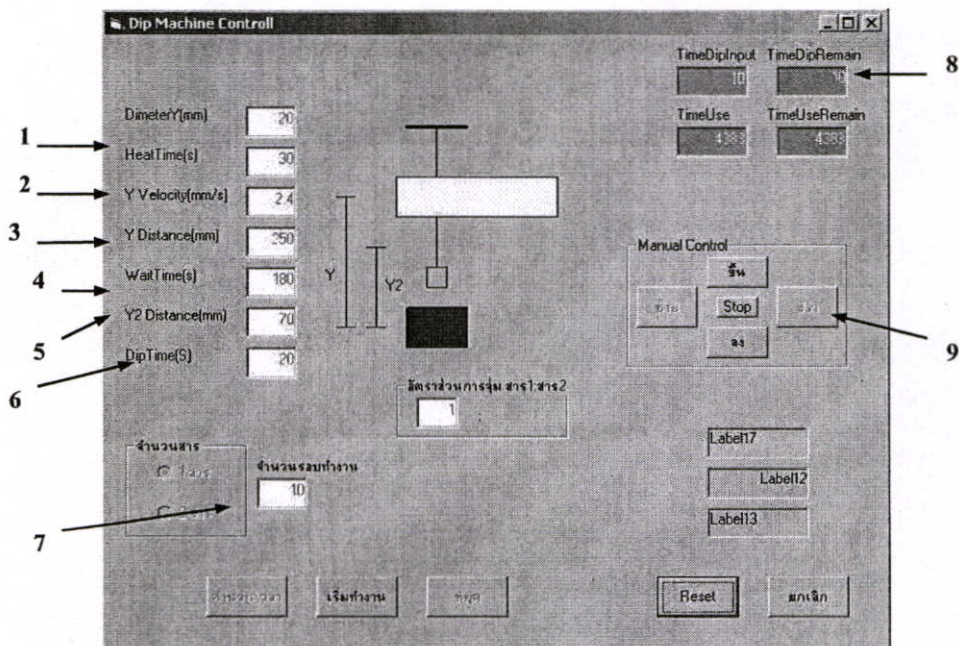


รูปที่ 3.4 แผนภาพการทำงานของเครื่องจุ่มอัตโนมัติ

หน้าจอหลักของ โปรแกรมควบคุมการทำงานนั้นจะมีการใส่ค่าเพื่อควบคุมการทำงานต่างๆ และจะมีการแสดงค่าต่างๆดังรูปที่ 3.5 ซึ่งแสดงรายละเอียดการใส่ค่าดังต่อไปนี้

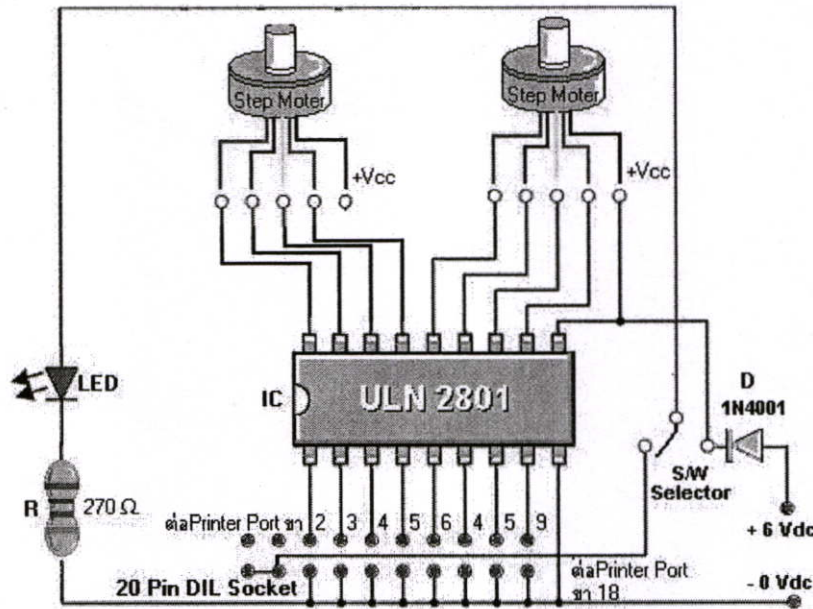
1. ระยะเวลาในการอบ เป็นระยะเวลาที่จะให้กระจกอยู่ในเตานานเท่าไร
2. ความเร็วขึ้นลงของกระจก เป็นความเร็วควบคุมในการจุ่มและดึงขึ้นจากสารละลาย
3. ระยะทางขึ้นลง เป็นการกำหนดตำแหน่งระหว่างภาชนะใส่สารละลายกับตำแหน่งที่กระจกต้องหยุดในเตา
4. ระยะเวลาในการรอกระจกเย็นตัว เป็นระยะเวลาที่ใช้รอเพื่อป้องกันกระจกเย็นตัวเร็วเกินไปจนทำให้กระจกแตก
5. ตำแหน่งรอกระจกเย็น เป็นระยะทางวัดจากจุดต่ำสุดที่จุ่มในภาชนะจนถึงตำแหน่งหยุดรอ
6. เวลาในการจุ่ม เป็นระยะเวลาที่กระจกจะแช่อยู่ในสารละลาย
7. จำนวนครั้งที่จุ่ม กำหนดเพื่อให้ได้ความหนาฟิล์มที่ต้องการ
8. ส่วนแสดงผลของระยะเวลาที่ใช้ในการทดลองทั้งหมดและจำนวนที่ทำการจุ่ม
9. ส่วนควบคุมด้วยตัวเอง เป็นส่วนที่สามารถควบคุมการระยะขึ้นลงและการหยุดของการจุ่มได้ตามที่ตาเห็น ใช้บ่อยมากในการวางตำแหน่งกระจกตอนเริ่มต้นก่อนทำการทดลอง เพื่อให้กระจกอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสม

การทำงาน โดยการใส่ ค่าต่างๆที่กล่าวมาลงในช่องที่กำหนด หลังจากใส่ค่าตามที่กำหนดครบแล้ว กดคำนวณเวลา ซึ่งก็จะแสดงระยะเวลาในการทั้งหมดและแสดงจำนวนรอบการทำงานทั้งหมด



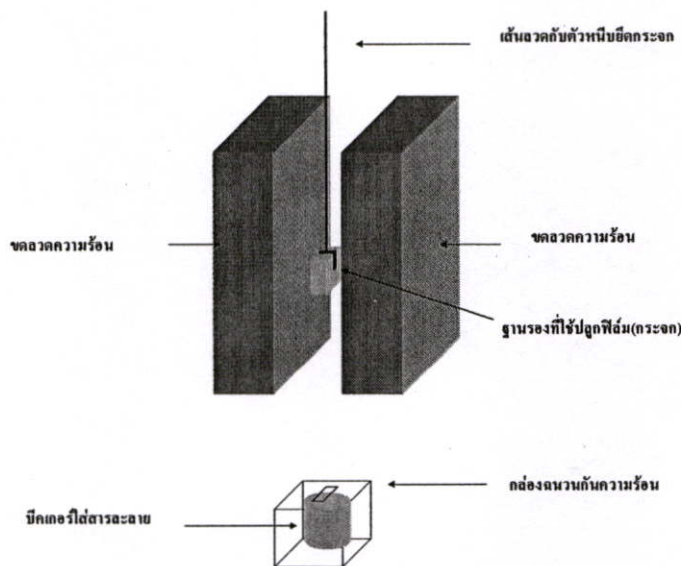
รูปที่ 3.5 โปรแกรมควบคุมการทำงาน

รูปที่ 3.6 เป็นวงจรเชื่อมต่อระหว่างคอมพิวเตอร์และสเต็ปมอเตอร์ เป็นวงจรจับสเต็ปมอเตอร์ เนื่องจากคอมพิวเตอร์ไม่มีกำลังไฟพอที่จะขับเคลื่อนมอเตอร์ได้โดยตรงจึงต้องมีวงจรเพื่อทำการขับเคลื่อนที่ ซึ่งการทำงานก็จะรับสัญญาณจากคอมพิวเตอร์และส่งข้อมูลที่มีกำลังไฟมากขึ้นพอที่จะไปขับเคลื่อนสเต็ปมอเตอร์ให้ทำงานต่อไป



รูปที่ 3.6 วงจรเชื่อมต่อระหว่างคอมพิวเตอร์และสเต็ปมอเตอร์

เครื่องจุ่ม ประกอบด้วยเตาอบความร้อนซึ่งได้ใช้จากเหล็กให้ความร้อน 2 งานมาประกบกันเว้นช่องว่างระหว่างกลาง มีเส้นลวดยึดระหว่างกระจกกับโซ่เพื่อดึงขึ้นลง มีพาชนะใส่สารละลายและกล่องฉนวนกันความร้อน เพื่อให้สารละลายระเหยน้อยที่สุดในระหว่างการจุ่ม โดยมีภาพตัดขวางเครื่องจุ่มดังแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 ภาพตัดขวางการทำงานของเครื่องจุ่มอัตโนมัติ

3.3 การกำหนดสถานะในการทดลองเคลือบฟิล์ม

ในการเคลือบฟิล์มคิบุกออกไซด์ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบนั้น พบว่ามีตัวแปรมากกว่าหนึ่งตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มที่จะทำการเคลือบ จึงจำเป็นต้องมีการกำหนดค่าตัวแปรไว้ที่ค่าใดค่าหนึ่งเพื่อที่จะสามารถศึกษาสมบัติที่ต้องการ

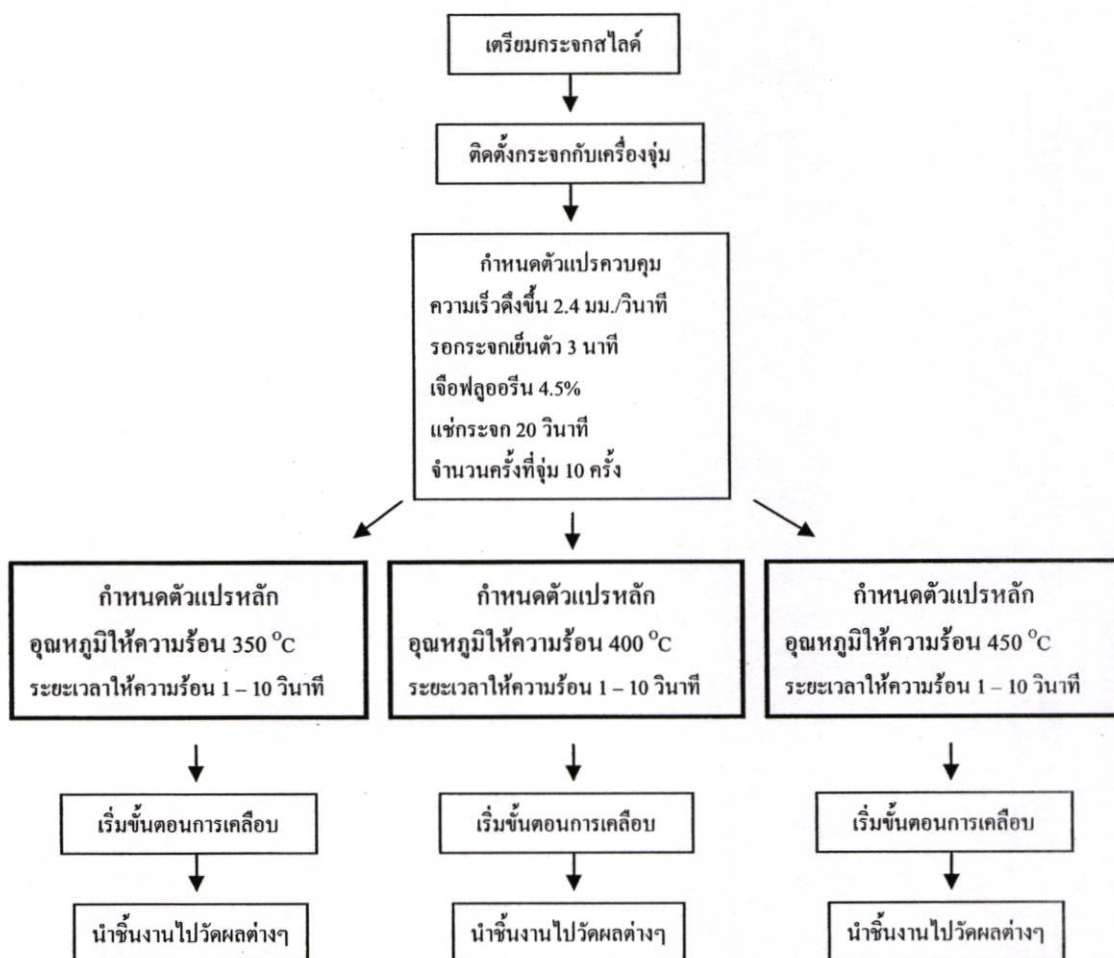
3.3.1 การกำหนดค่าของตัวแปรในการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการกำหนดค่าของตัวแปรที่ใช้ในการทดลองดังนี้

- 1) อุณหภูมิในการให้ความร้อน 350°C , 400°C และ 450°C
- 2) ระยะเวลาในการให้ความร้อน 1 วินาที ถึง 10 นาที
- 3) ปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่ความเข้มข้น 0%, 4.5%, 10% และ 15% โดยน้ำหนัก
- 4) ชนิดของกระจกฐานรอง 2 ชนิดคือ กระจกธรรมดา และ กระจกสไลด์
- 5) ปริมาณสารเจือแอนติโมนีที่ความเข้มข้น 0.5%, 1% และ 1.5% โดยน้ำหนัก
- 6) จำนวนครั้งที่จุ่มตั้งแต่ 10 ถึง 100 ครั้ง
- 7) ปริมาณสารเจือร่วมระหว่างฟลูออรีนและแอนติโมนี 10:4.5, 10:10 และ 10:15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
- 8) ปริมาณ $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.25 mol/l
- 9) ความเร็วดึงขึ้นจากสารละลาย 2.4 มิลลิเมตรต่อวินาที
- 10) ระยะเวลาหยุดกระจกเย็นก่อนลงแช่ในสารละลาย 3 นาที
- 11) ระยะเวลาที่กระจกแช่อยู่ในสารละลาย 20 วินาที

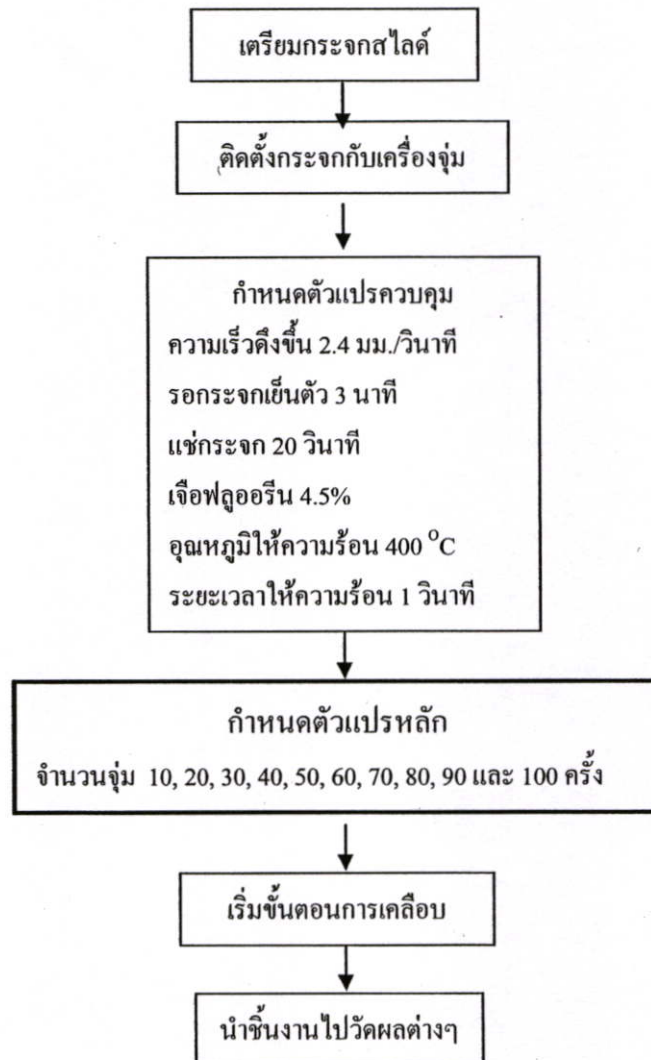
3.4 ขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์ม

กระบวนการเคลือบฟิล์มคีนุกออกไซด์บนกระจกสไลด์ที่ได้ทดลองในงานวิจัย ได้แบ่งการทดลองเป็น 5 การทดลองดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1 ในแผนการดำเนินงานวิจัย ซึ่งในการทดลองที่ 1 การศึกษาผลกระทบของระยะเวลาในการให้ความร้อนและอุณหภูมิในการให้ความร้อนนั้นได้แสดงแผนภาพการทดลองไว้ในรูปที่ 3.8



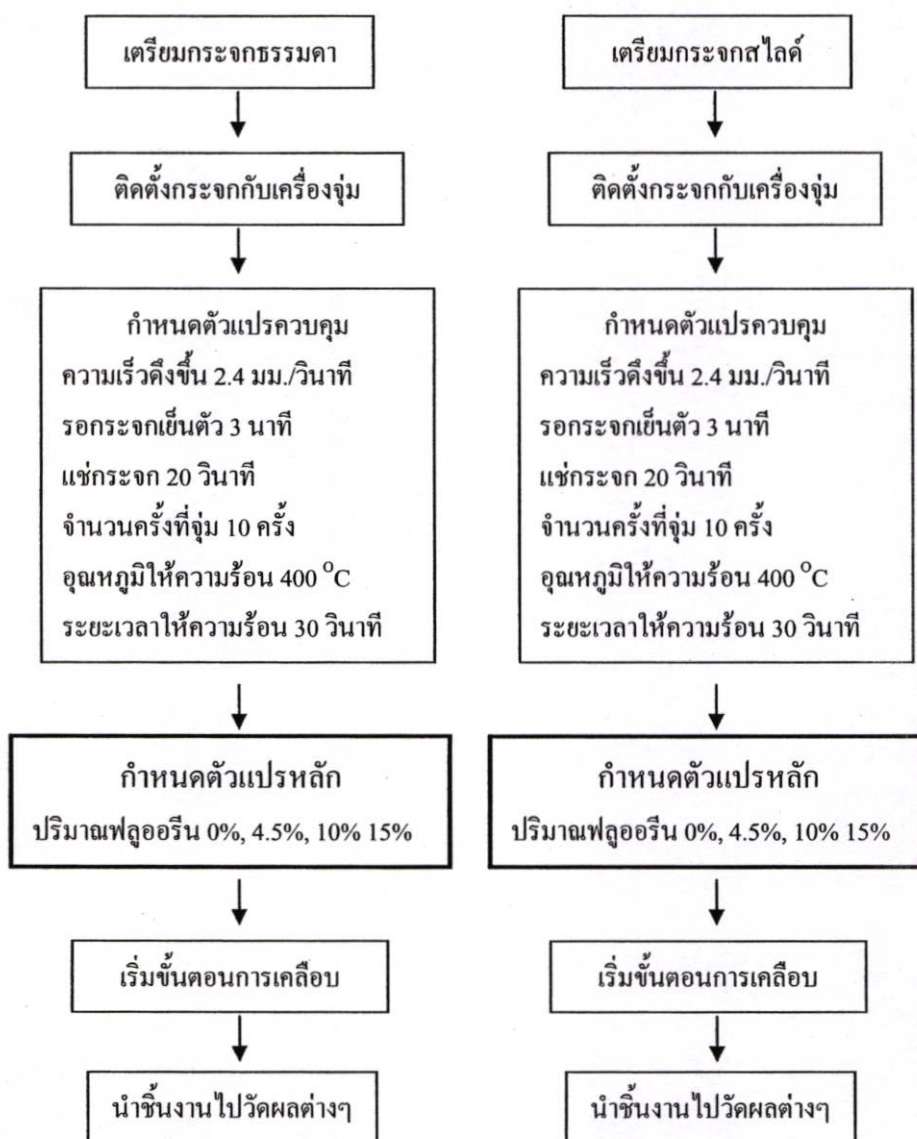
รูปที่ 3.8 แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 1

การทดลองที่ 2 หาผลของความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปต่อการนำไฟฟ้าและการส่งผ่านแสง ซึ่งแสดงขั้นตอนการทดลองได้ดังรูป 3.9



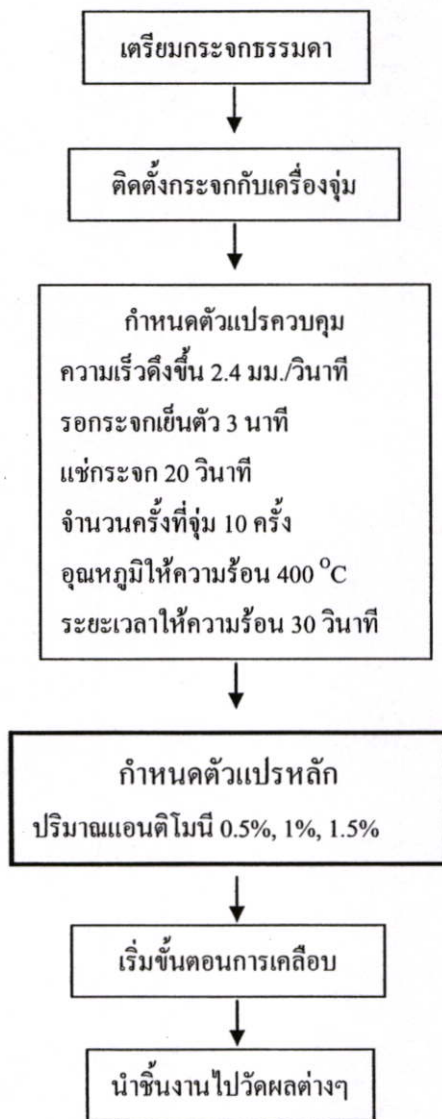
รูปที่ 3.9 แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 2

การทดลองที่ 3 หาปริมาณของสารเจือฟลูออรีนและเลือกกระจกฐานรองที่เหมาะสม
นั้น ได้แสดงแผนภาพกระบวนการเคลือบไว้ดังรูปที่ 3.10



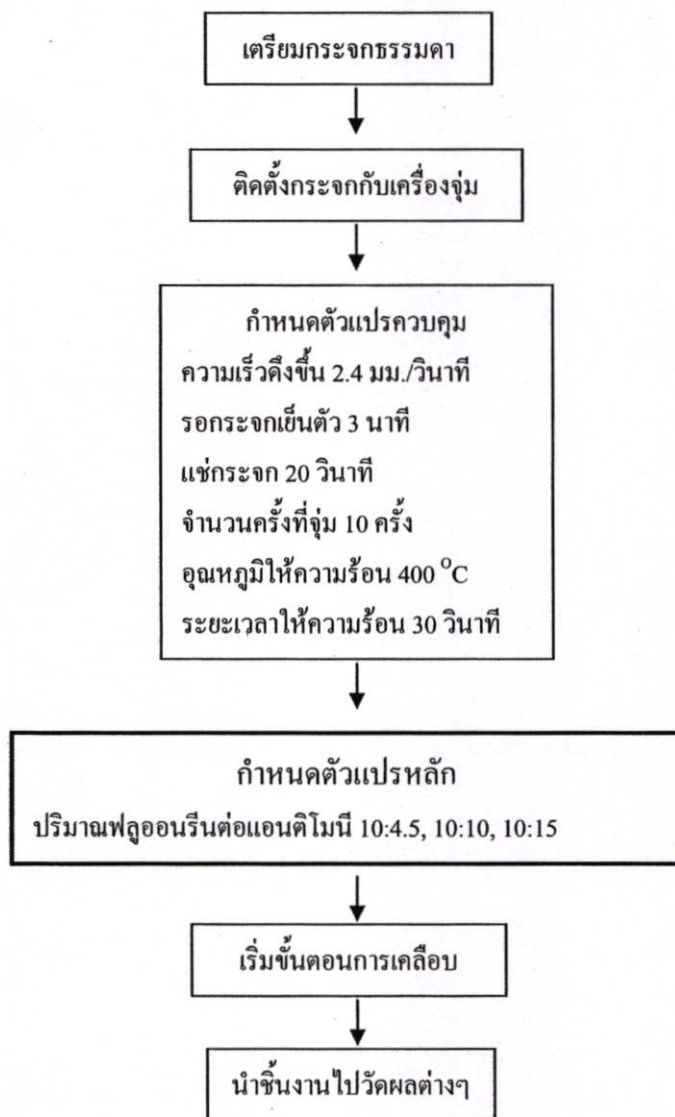
รูปที่ 3.10 แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 3

การทดลองที่ 4 ศึกษาปริมาณสารเจือแอนติโมนีที่เหมาะสม ได้แสดงแผนภาพกระบวนการเคลือบไว้ดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 4

การทดลองที่ 5 ศึกษาปริมาณการเจือสารร่วมของฟลูออรีนและแอนติโมนีที่มีผลต่อแสงและค่าการนำไฟฟ้า ได้แสดงแผนภาพกระบวนการเคลือบไว้ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 แผนภาพขั้นตอนกระบวนการเคลือบฟิล์มในการทดลองที่ 5

เตรียมการทดลองโดยทำความสะอาดฐานรองโดยมีขั้นตอนตามรูปที่ 3.1 และทำการเตรียมสารละลายตามขั้นตอนดังรูปที่ 3.2 และ 3.3 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทดลองเจือด้วยสารใด เมื่อเตรียมกระจกและสารละลายเรียบร้อยแล้วจะทำการติดตั้งเตรียมไว้ดังรูปที่ 3.7 เพื่อให้พร้อมในการเตรียมทดลองต่อไป

กระบวนการสร้างชั้นฟิล์มบางต่อการจุ่มแต่ละครั้งเป็นดังต่อไปนี้ คือ เริ่มต้นจากกระจกที่เลื่อนลงมาจากจุดกึ่งกลางเตาที่ให้ความร้อน 350°C มายังจุดรอกระจกเย็นที่อุณหภูมิบรรยากาศห้องด้วยความเร็ว 2.4 มม./วินาที จากนั้นกระจกจะหยุดรอเป็นเวลา 3 นาทีเพื่อให้อุณหภูมิกระจกเย็นตัวลง จากนั้นจึงเลื่อนลงจุ่มในภาชนะใส่สารละลายด้วยความเร็ว 2.4 มม./วินาที เมื่อจุ่มในสารละลายครบ 20 วินาที กระจกจะเลื่อนตัวขึ้นด้วยความเร็ว 2.4 มม./วินาที ไปยังจุดกึ่งกลางเตาที่ให้ความร้อนที่บรรยากาศ แล้วจึงหยุดรอเป็นเวลา 1 วินาที เป็นอันครบรอบ 1 การทำงาน จากนั้นจะจุ่มครั้งต่อไปจนครบจำนวน 10 ครั้ง เมื่อเงื่อนไขเวลาการให้ความร้อนที่ 1 วินาทีครบ จึงทำการเปลี่ยนเวลาการให้ความร้อนเป็น 30 วินาที, 1, 2, 4, 6, 8, 10 นาทีตามลำดับ จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนอุณหภูมิที่ให้ความร้อนเป็น 400°C และ 450°C โดยทำซ้ำระยะเวลาการให้ความร้อนเหมือนเดิม โดยทุกชิ้นงานที่ปลูกขึ้นจะไม่มี การปรับสภาพด้วยความร้อน (anneal)

ส่วนเงื่อนไขการทดลองที่ 2 จะทำการให้ระยะเวลาความร้อน 1 วินาที ที่อุณหภูมิ 400°C และทำการเปลี่ยนแปลงจำนวนครั้งที่ทำการจุ่ม ซึ่งจะมีการควบคุมตัวแปรต่างๆดังแสดงขั้นตอนไว้ในรูปที่ 3.9

การทดลองที่ 3, 4 และ 5 ที่มีการเปลี่ยนแปลงความหนาและปริมาณสารเจือจะทำการคงที่เวลาในการให้ความร้อน 30 วินาที และอุณหภูมิให้ความร้อน 400°C โดยมีขั้นตอนการควบคุมตัวแปรต่างๆแสดงดังรูปที่ 3.10 ถึง รูปที่ 3.12

3.5 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

ในการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางคิบุกออกไซด์ของงานวิจัยนี้ จะทำการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มเพราะเป็นสมบัติพื้นฐานที่ต้องทำการวิเคราะห์สำหรับนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ต่อจากนั้นจะทำการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างเพื่อศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง

3.5.1 การวิเคราะห์สมบัติทางแสง

การศึกษาสมบัติทางแสงในงานวิจัยนี้ศึกษาโดยใช้เครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Helios Alpha UV-Vis spectrophotometer ของบริษัท Thermo Electron) ของศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เพื่อศึกษาค่าการส่งผ่านแสง (%T) ของชิ้นงานฟิล์มบางคิบุกออกไซด์โดยใช้ความยาวคลื่นในช่วง 200 -1100 นาโนเมตร

3.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเป็นการวิเคราะห์เพื่อหาแนวโน้มค่าปริมาณทางไฟฟ้าของฟิล์มเพื่อนำไปพิจารณาในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้า โดยทำการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity), ความหนาแน่นพาหะ (carrier density) และสภาพคล่องพาหะ (hall mobility) โดยในการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้านี้ได้ใช้วิธีการวัดสมบัติทางไฟฟ้าปรากฏการณ์ฮอลล์ (hall effect measurement) โดยได้ใช้เครื่องมือที่ออกแบบเองซึ่งแสดงไว้ในภาคผนวก ข

3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของฟิล์ม

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มจะทำการวิเคราะห์เพื่อจัดการเรียงตัวของระนาบผลึกในชิ้นงานที่ได้และคุณลักษณะผลึกที่เกิดขึ้น ความหนา รวมทั้งสภาพพื้นผิวที่ได้ โดยจะมีการวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์ต่างๆดังนี้

3.5.3.1 เครื่อง X-ray Diffraction (XRD)

การศึกษาการจัดการเรียงตัวของระนาบผลึกของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ได้ศึกษาโดยใช้เครื่อง X-ray diffraction ของบริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Advance ที่คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี

3.5.3.2 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM)

การศึกษาสภาพพื้นผิวของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ได้ศึกษาโดยใช้เครื่อง AFM ของภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยพื้นที่การตรวจสอบพื้นผิวมีขนาด 10×10 ไมโครเมตร

3.5.3.3 เครื่อง Profilometer

การศึกษาความหนาของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ได้ศึกษาโดยใช้เครื่อง profilometer รุ่น Tencor P-10 ของศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Thai Microelectronics Center : TMEC)

3.5.3.4 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

การศึกษาภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์อีกอย่างหนึ่งคือภาพถ่ายจากเครื่อง SEM ของ บริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP ของศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

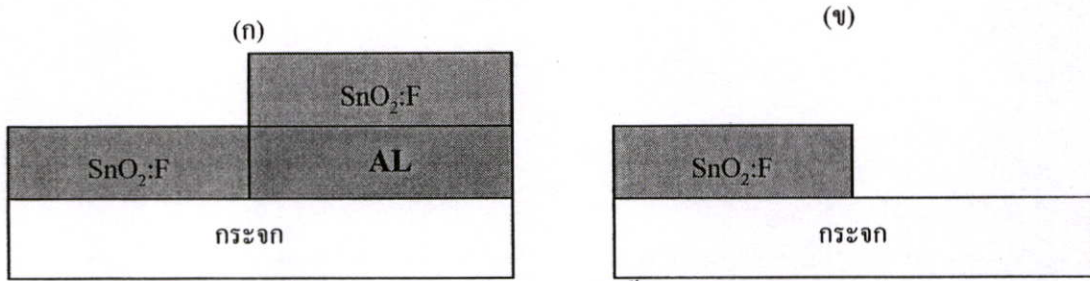
ในบทนี้เป็นผลการทดลองของการเคลือบฟิล์มบางคีนุกออกไซด์เจือสารฟลูออรีน โดยเครื่องจุ่ม ขั้นตอนการทดลองได้ออกแบบการทดลองเป็น 5 การทดลอง โดยการทดลองที่ 1 จะทำการปรับสภาวะในการเคลือบจากการเปลี่ยนแปลงเวลาในการให้ความร้อน, อุณหภูมิของการให้ความร้อน โดยเมื่อได้เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดแล้ว จะนำเงื่อนไขนี้มาใช้ในการทดลองที่ 3 และ 4 คือการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีนและแอนติโมนีที่เหมาะสมต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้า และการทดลองที่ 5 คือการหาปริมาณสารเจือรวมแอนติโมนีที่มีผลต่อการนำไฟฟ้า โดยแต่ละการทดลองจะประกอบไปด้วยผลวิเคราะห์ทางไฟฟ้า คือสภาพต้านทาน, ความหนาแน่นพาหะ, และสภาพคล่องพาหะ วิเคราะห์ทางแสง คือ การส่งผ่านแสงและช่องว่างพลังงานแสง วิเคราะห์ทางกายภาพ คือ ภาพถ่ายพื้นผิวและโครงสร้างระนาบผลึกตามลำดับ

4.1 การศึกษาผลกระทบของระยะเวลาในการให้ความร้อนและอุณหภูมิในการให้ความร้อนที่มีต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าของฟิล์ม

ในการศึกษาผลของสภาวะเคลือบ จะทำการเคลือบฟิล์มเพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรเวลาในการให้ความร้อนและอุณหภูมิตามลำดับ การทดลองนี้จะทำการเคลือบฟิล์มระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที โดยทำการจุ่ม 10 ครั้ง เมื่อครบกำหนดแล้วจึงเปลี่ยนเงื่อนไข โดยเพิ่มระยะเวลาให้ความร้อนเป็น 30 วินาที, 1, 2, 4, 6, 8, 10 นาทีตามลำดับ โดยแต่ละระยะเวลาที่ให้ความร้อนจะใช้อุณหภูมิขณะทำการเคลือบจะใช้ อุณหภูมิ 350°C หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิขณะทำการเคลือบเป็น 400°C และ 450°C เพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสง จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่อไป

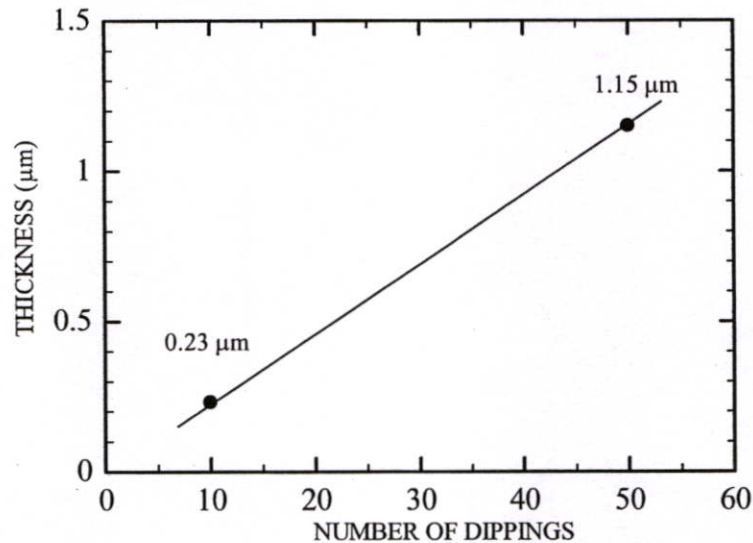
4.1.1 ความหนา

เนื่องจากฟิล์มคีนุกออกไซด์มีความทนต่อสารเคมี จึงมีความยากในการกัดลายเพื่อวัดความหนา ดังนั้นในการทดลองนี้จึงได้ทำการสร้างชั้นอลูมิเนียมด้วยวิธีไอระเหยความร้อนลงบนกระจกก่อนทำการเคลือบฟิล์ม เมื่อทำการเคลือบฟิล์มเสร็จดังรูปที่ 4.1 (ก) จะนำฟิล์มที่ได้ไปกัดในกรดไฮโดรคลอริก ฟิล์มคีนุกออกไซด์ที่ทนต่อสารเคมีจะไม่โดนกัดด้วยกรดนี้ แต่อลูมิเนียมจะโดนกัดออกไป ซึ่งจะได้ออกฟิล์มที่มีความชันดังรูปที่ 4.1 (ข) และสามารถนำไปวัดด้วยเครื่อง profilometer ต่อไป



รูปที่ 4.1 (ก) फिल्मที่เคลือบบนกระจกก่อนการกักชั้นอลูมิเนียม (ข) फिल्मที่กักเสร็จแล้ว

ฟิล์มที่ได้จากการจุ่ม 10 ครั้งจะมีความหนาประมาณ 230 นาโนเมตร ฟิล์มที่ได้จากการจุ่ม 50 ครั้ง จะมีความหนาประมาณ 1.15 ไมโครเมตร ซึ่งอัตราการเคลือบฟิล์มที่ได้จะเป็นเชิงเส้นดังรูปที่ 4.2 โดยมีความหนาเฉลี่ยต่อการจุ่ม 1 ครั้งที่มีประมาณ 23 นาโนเมตร ดังนั้นฟิล์มทั้งหมดในการทดลองที่ 1 จะมีความหนาประมาณ 230 นาโนเมตร

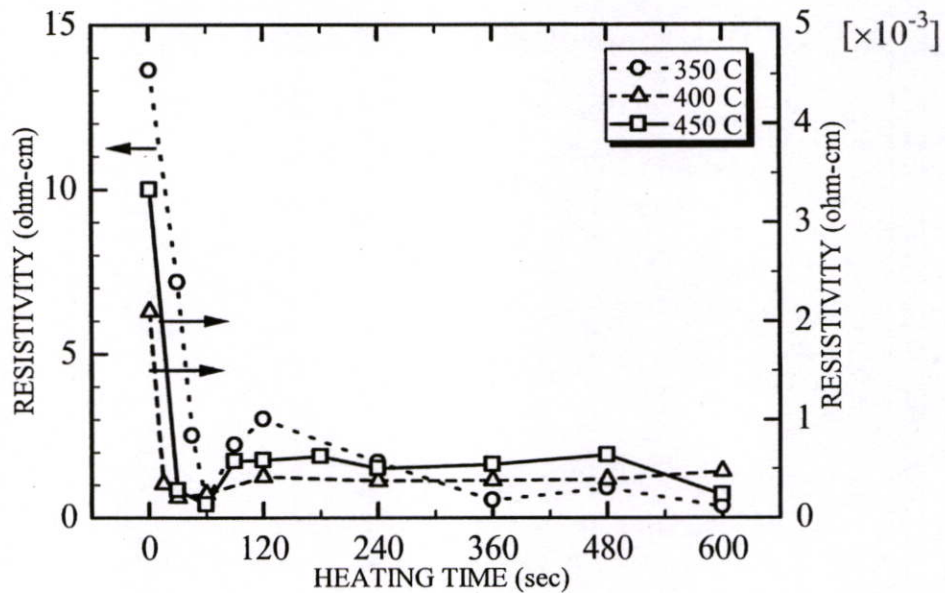


รูปที่ 4.2 อัตราการเคลือบฟิล์มบางที่มีอัตราการเคลือบเป็นเชิงเส้นที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง profilometer

4.1.2 สมบัติทางไฟฟ้า

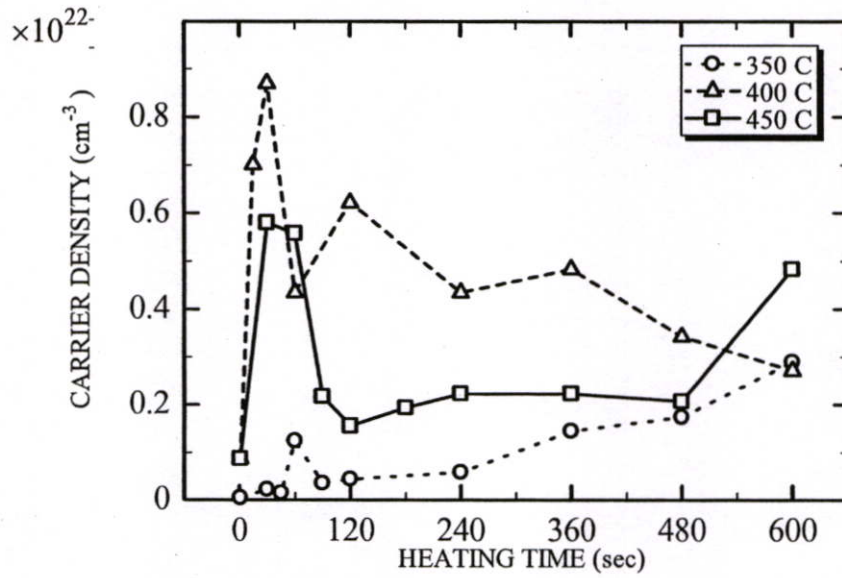
รูปที่ 4.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงระหว่างระยะเวลาการให้ความร้อนกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แต่ละอุณหภูมิจากรูปที่ 4.3 สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มที่ปลูกขึ้นที่ อุณหภูมิ 350°C จะมีค่าลดลงเมื่อระยะเวลาในการให้ความร้อนมากขึ้น โดยค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าน้อยสุดอยู่ที่ $5.5 \times 10^{-4} \Omega - cm$ ซึ่งจะใช้เวลาในการความร้อนนานถึง 10 นาที อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 400°C และ 450°C นั้นจะเห็นได้ว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าน้อยที่สุดในช่วงระยะเวลาให้ความร้อน

ที่ 30 – 60 วินาที อย่างไรก็ตามหลังจากช่วง 60 วินาทีไปนั้นสภาพต้านทานจะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และคงที่ดังในรูปที่ 4.3



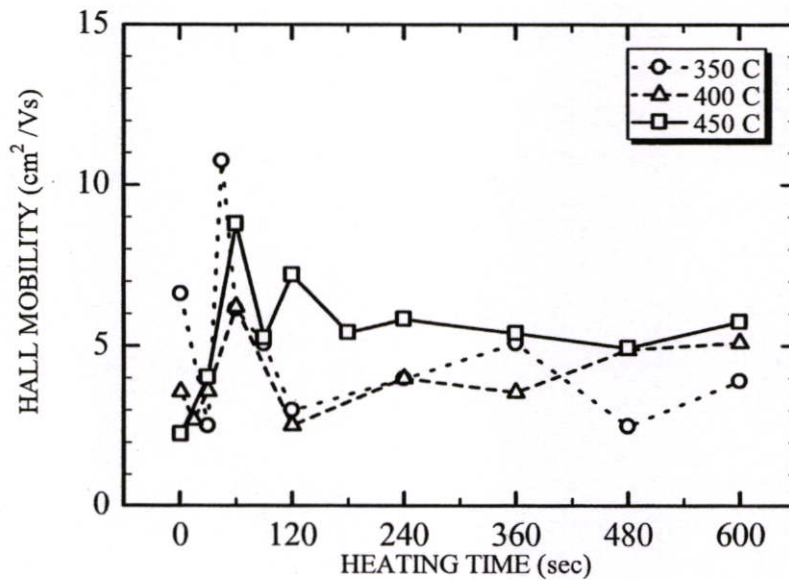
รูปที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงระหว่างระยะเวลาการให้ความร้อนกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่แต่ละอุณหภูมิ

ในการทำงานเดียวกัน ค่าความหนาแน่นพาหะในรูปที่ 4.4 นั้นก็สัมพันธ์กับค่าสภาพต้านทานที่แต่ละอุณหภูมิในรูปที่ 4.3 โดยที่อุณหภูมิ 350 °C นั้น จะมีความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาให้ความร้อนมากขึ้น ซึ่งความหนาแน่นพาหะมีค่ามากที่สุดที่ระยะเวลาให้ความร้อน 10 นาที ในขณะที่อุณหภูมิ 400 °C และ 450 °C จะมีค่าความหนาแน่นพาหะมากที่สุดในช่วง 30 – 60 วินาที และเมื่อระยะเวลาให้ความร้อนที่มากกว่า 60 วินาทีขึ้นไป จะมีค่าความหนาแน่นพาหะลดลงจะกระทั่งเกือบคงที่



รูปที่ 4.4 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างระยะเวลาการให้ความร้อนกับความหนาแน่นพาหะที่แต่ละอุณหภูมิ

รูปที่ 4.5 แสดงข้อมูลสภาพคล่องพาหะของฟิล์มในรูปที่ 4.3 และ 4.4 จากข้อมูลจะพบว่าสภาพคล่องพาหะที่ได้ในงานวิจัยนี้มีค่าอยู่ในช่วง 2.25 – 10.74 cm²/Vs ซึ่งเป็นค่าที่ไม่สูงนักเมื่อเทียบกับรายงานอื่น [4, 15] ที่ปลูกด้วยสารตั้งต้นเดียวกันแต่วิธีต่างกัน

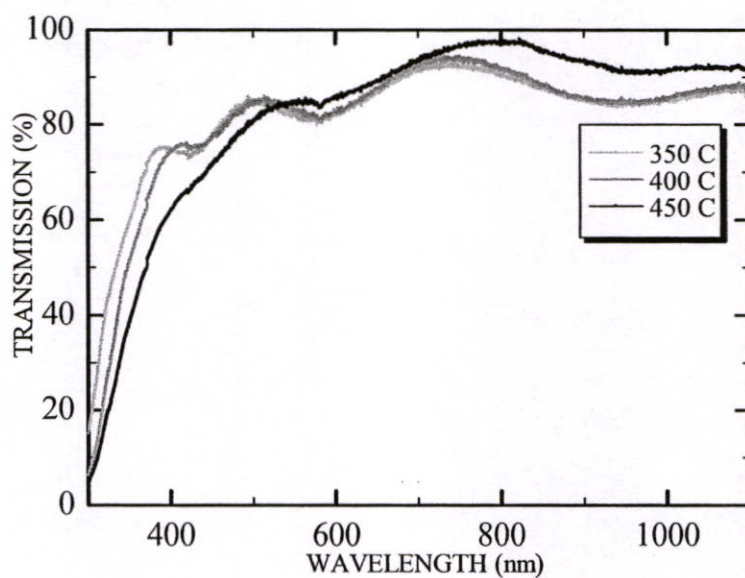


รูปที่ 4.5 กราฟการเปลี่ยนแปลงระหว่างระยะเวลาการให้ความร้อนกับสภาพคล่องพาหะที่แต่ละอุณหภูมิ

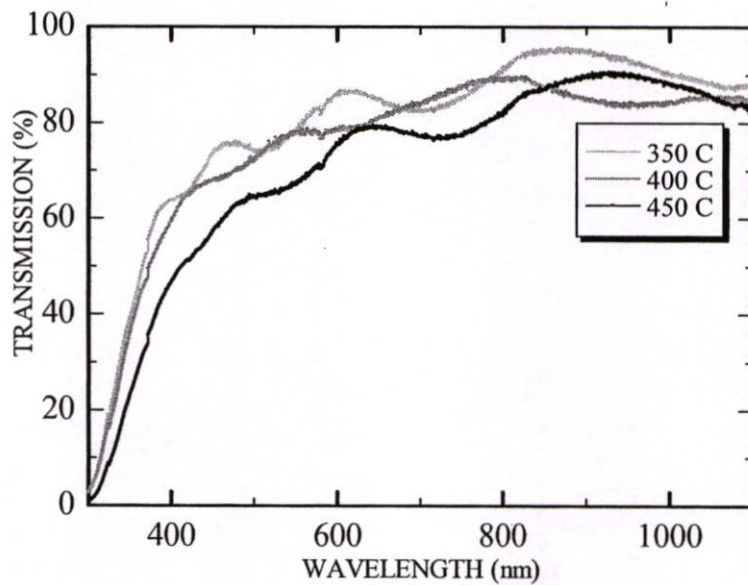
จากผลการทดลองข้างต้นเราสามารถอธิบายได้เป็น 2 ช่วงคือ (1) ช่วงที่สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงจนถึงค่าน้อยสุดของทั้งสามอุณหภูมิซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากความสมบูรณ์ของผลึกที่สูงขึ้นเมื่อเวลาและอุณหภูมิการให้ความร้อนมากขึ้น ทำให้ความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้สภาพต้านทานมีค่าลดลง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 400°C และ 450°C ก็จะส่งผลให้ใช้ระยะเวลาในการให้ความร้อน (30-60 วินาที) น้อยกว่าที่อุณหภูมิ 350°C (10 นาที) ดังผลการทดลองที่ได้, (2) ช่วงที่สภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งคงที่ของอุณหภูมิ 400°C และ 450°C สามารถอธิบายได้ว่าน่าจะเป็นผลมาจากการ oxygen vacancy ที่ลดลงเมื่อมีการให้ความร้อนที่นานเกินไปซึ่งจะทำให้ความหนาแน่นพาหะลดลง สภาพต้านทานเพิ่มขึ้น [10, 11]

4.1.3 สมบัติทางแสง

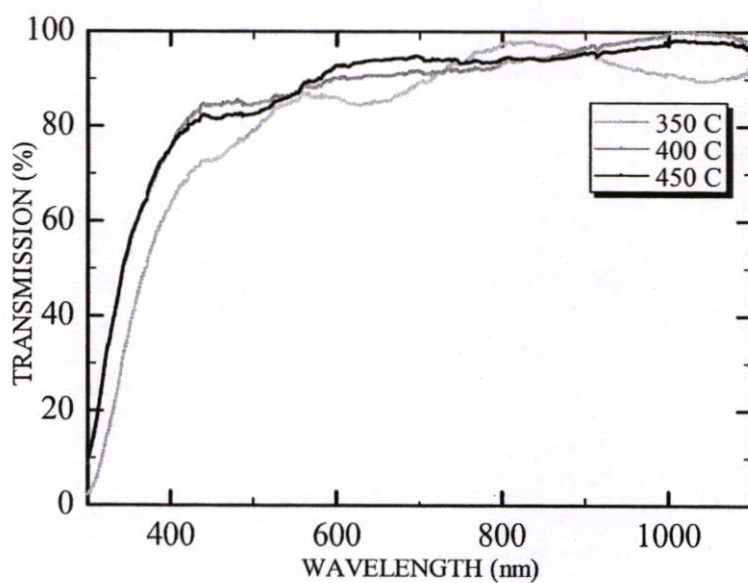
ผลการตรวจวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงด้วย UV-VIS Spectrophotometer ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ทำการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที, 1, 4 และ 10 นาที ความหนาฟิล์ม 230 นาโนเมตร บนฐานรองรับกระจก จากทุกชิ้นงานในแต่ละระยะเวลาให้ความร้อนและอุณหภูมิไม่ส่งผลต่อการส่งผ่านแสงที่ได้ และพบว่าฟิล์มบางดังกล่าวนี้มีค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงอยู่ที่ประมาณ 80 % ในช่วงที่ตามองเห็น แสดงดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.9



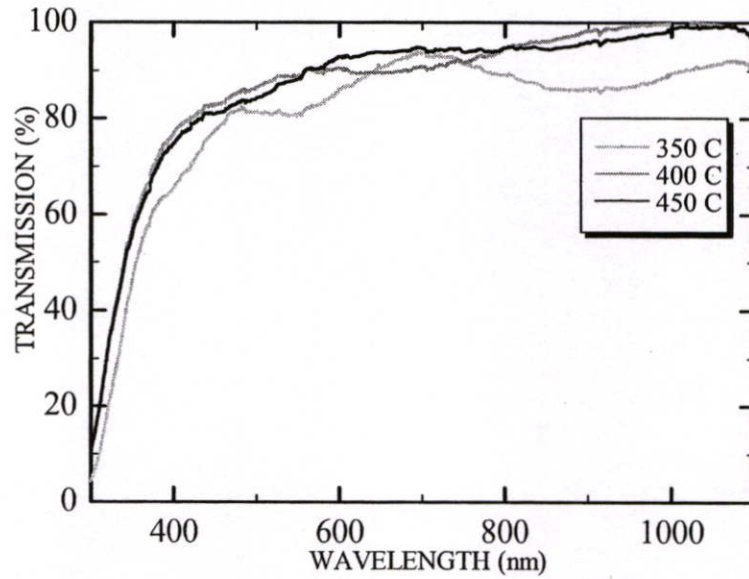
รูปที่ 4.6 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที



รูปที่ 4.7 เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 60 วินาที

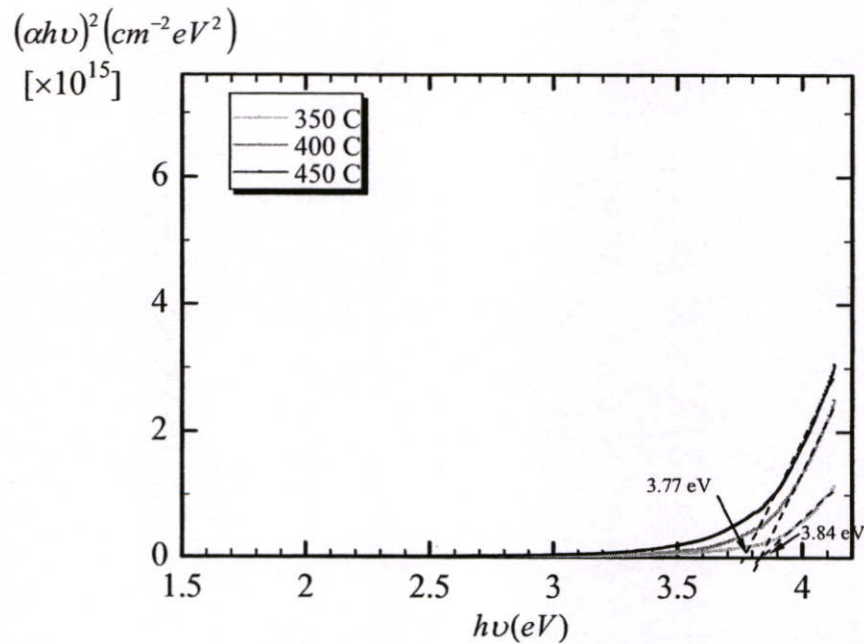


รูปที่ 4.8 เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm.ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 240 วินาที

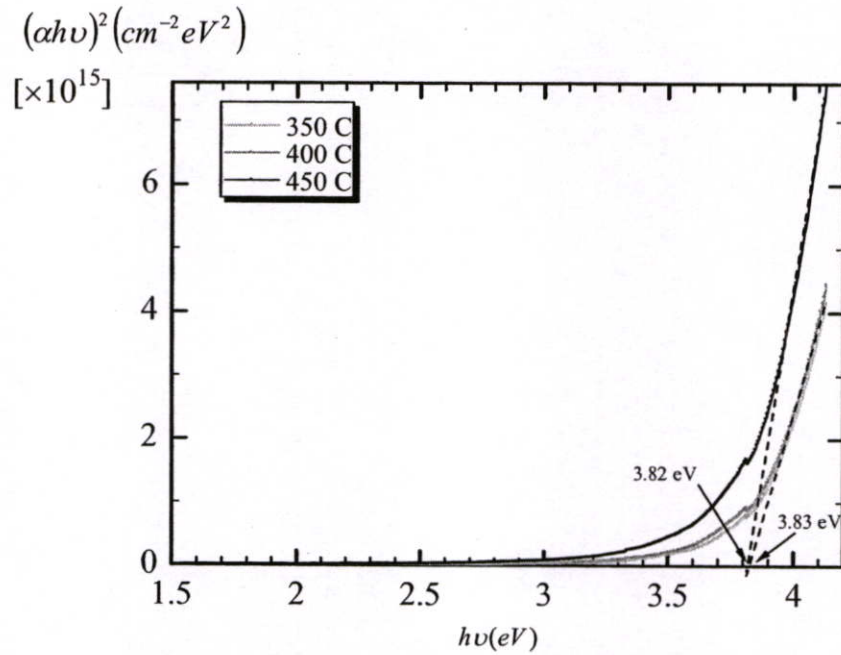


รูปที่ 4.9 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm. ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 600 วินาที

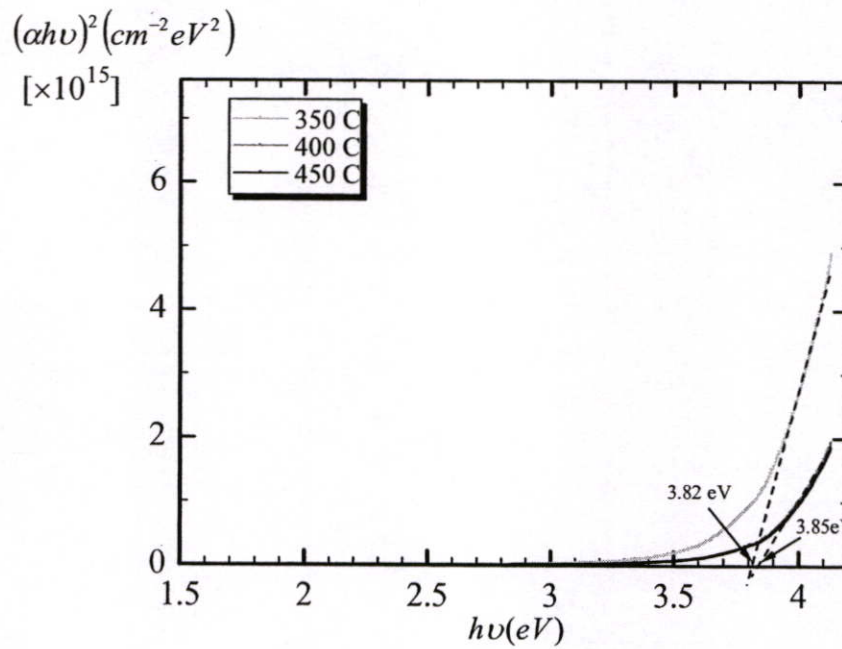
จากข้อมูลเปอร์เซนต์การส่งผ่านแสง สามารถนำมาวาดกราฟเพื่อทำการหาช่องว่างพลังงานแสงที่แต่ละระยะเวลาให้ความร้อนและอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 4.10 ถึง 4.13 และแสดงให้เห็นดังตารางที่ 4.1



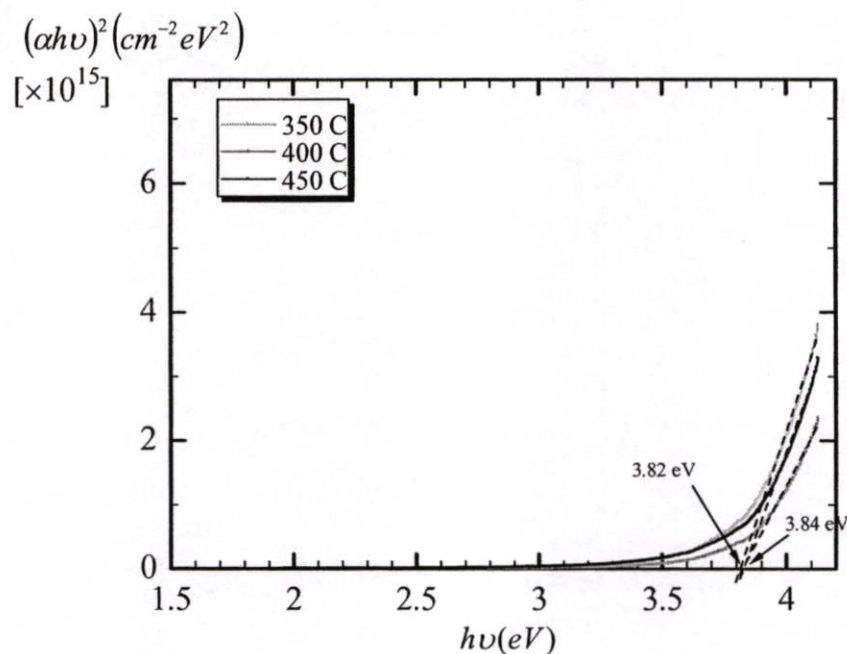
รูปที่ 4.10 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.6 ของทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที



รูปที่ 4.11 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.7 ของทั้งสามอุณหภูมิ ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 60 วินาที



รูปที่ 4.12 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.8 ของทั้งสามอุณหภูมิ ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 240 วินาที



รูปที่ 4.13 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.9 ของทั้งสามอุณหภูมิ ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 600 วินาที

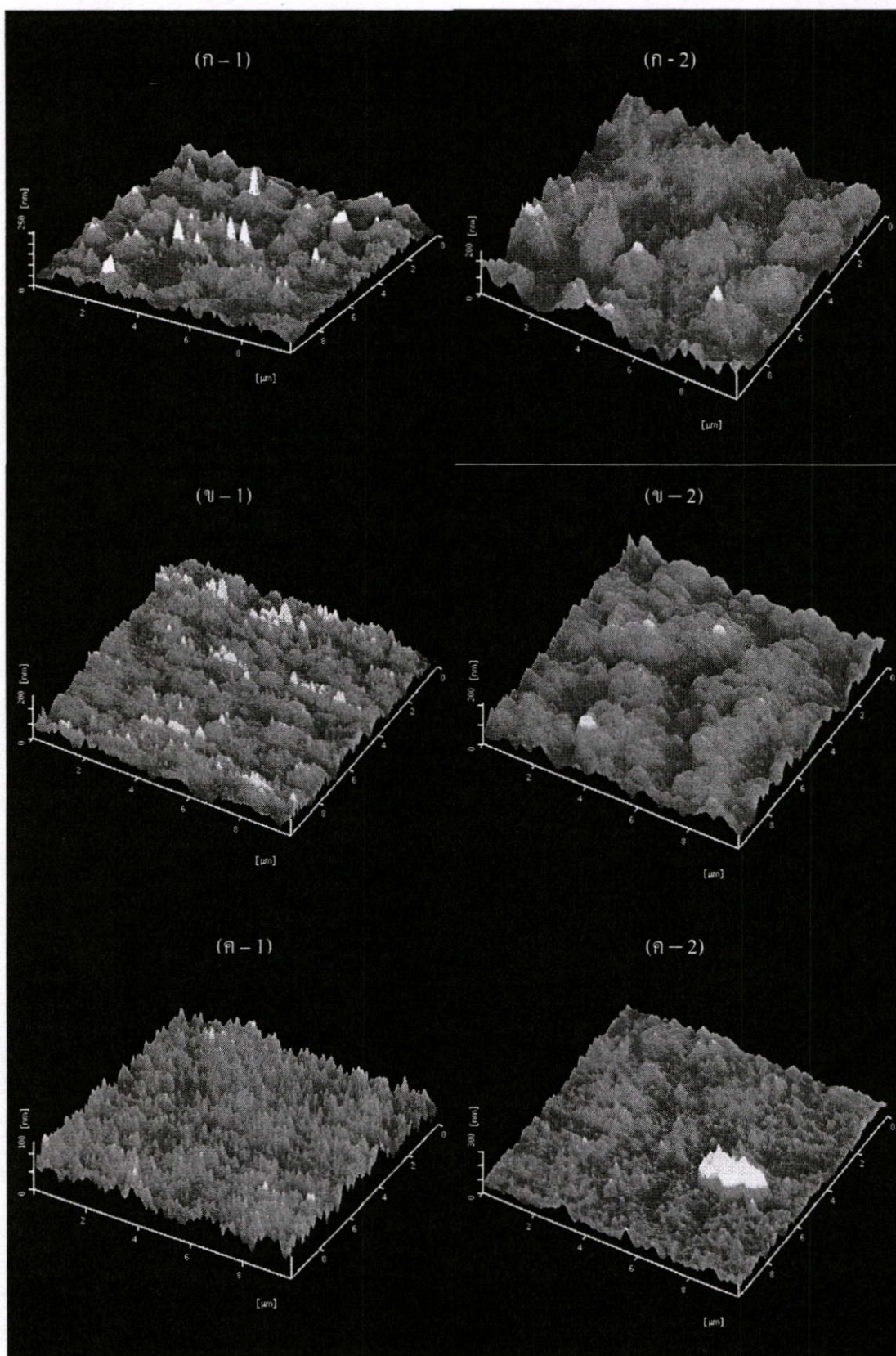
ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงทั้งสามอุณหภูมิที่ระยะเวลาการให้ความร้อนต่างๆ

อุณหภูมิ/ระยะเวลา	1	60	240	600
350	3.84 eV	3.83 eV	3.82 eV	3.82 eV
400	3.84 eV	3.83 eV	3.85 eV	3.84 eV
450	3.77 eV	3.82 eV	3.85 eV	3.84 eV

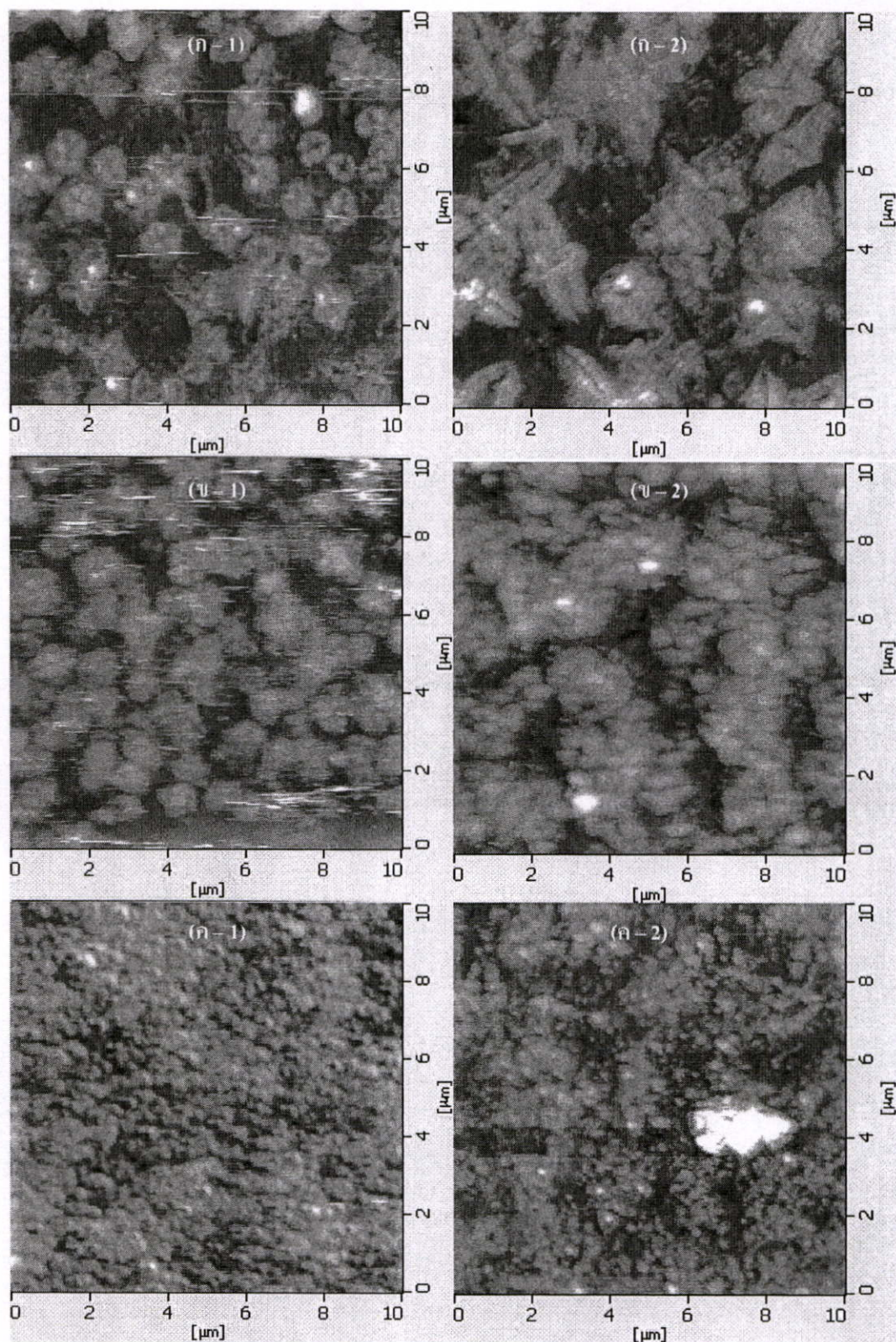
จากข้อมูลช่องว่างพลังงานที่หาได้จากรูปที่ 4.9 ถึง 4.13 นำมาเขียนได้ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้ จะพบว่าช่องว่างพลังงานแสงของการทดลองที่ได้นี้อยู่ในช่วง 3.77 eV ถึง 3.84 eV โดยไม่ขึ้นกับระยะเวลาในการให้ความร้อนและอุณหภูมิ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ [9, 12, 13]

4.1.4 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์ม

จากการวิเคราะห์ภาพถ่าย AFM ทั้ง 2 มิติและ 3 มิติ พบว่าอุณหภูมิและระยะเวลาการให้ความร้อน มีผลกระทบต่อลักษณะพื้นผิวและขนาดเกรนดังรูปที่ 4.14 และ 4.15 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผิวหน้าของฟิล์มจะขรุขระมากขึ้นดังรูปที่ 4.14 (ก), (ข) และ (ค) ของทั้งสองระยะเวลาให้ความร้อน และความสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นก็มากขึ้นเช่นกัน ที่ระยะเวลาการให้ความร้อนที่นานขึ้นจะทำให้ขนาดของผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ (ก-ค) -1 และ (ก-ค) -2 ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ในรูป 4.16



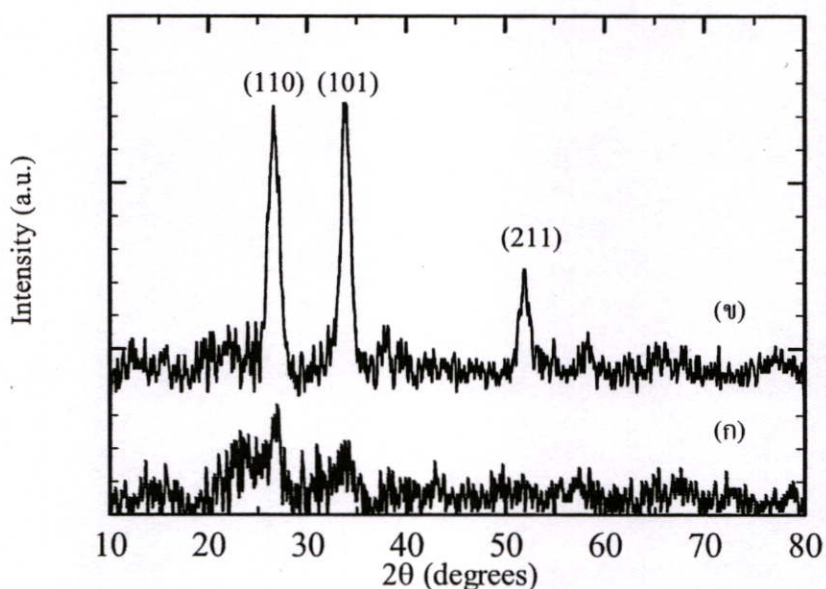
รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายจากเครื่อง AFM แสดงในรูปแบบ 3 มิติ ที่ ก) 350 °C, ข) 400°C, ค) 450°C ที่
ระยะเวลาการให้ความร้อนที่ 1 = 1 วินาที, 2 = 600 วินาที



รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายจากเครื่อง AFM แสดงในรูปแบบ 2 มิติ ที่ ก) 350 °C, ข) 400°C, ค) 450°C ที่
ระยะเวลาการให้ความร้อนที่ 1 = 1 วินาที, 2 = 600 วินาที

4.1.5 X-ray Diffraction

รูปที่ 4.16 แสดงโครงสร้างของผลึกฟิล์ม $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ที่ทำการเคลือบที่อุณหภูมิ $400\text{ }^\circ\text{C}$ ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาทีดังรูป 4.16 (ก) และที่ระยะเวลาให้ความร้อน 600 วินาที ดังรูป 4.16 (ข) จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ที่ได้นั้น สามารถบอกได้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ที่มีระนาบหลักคือ (110) กับ (101) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผลึก SnO_2 เหมือนตามรายงานต่างๆที่มีมา [4, 6, 8, 9] โดยรูป 4.16 (ก) นั้นจะมียอดของระนาบที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับ รูป 4.16 (ข) ซึ่งบ่งบอกถึงฟิล์มที่มีความเป็นผลึกมากกว่า เนื่องมาจากระยะเวลาในการให้ความร้อนที่มากขึ้นนั้นได้ส่งผลให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้นนั่นเอง



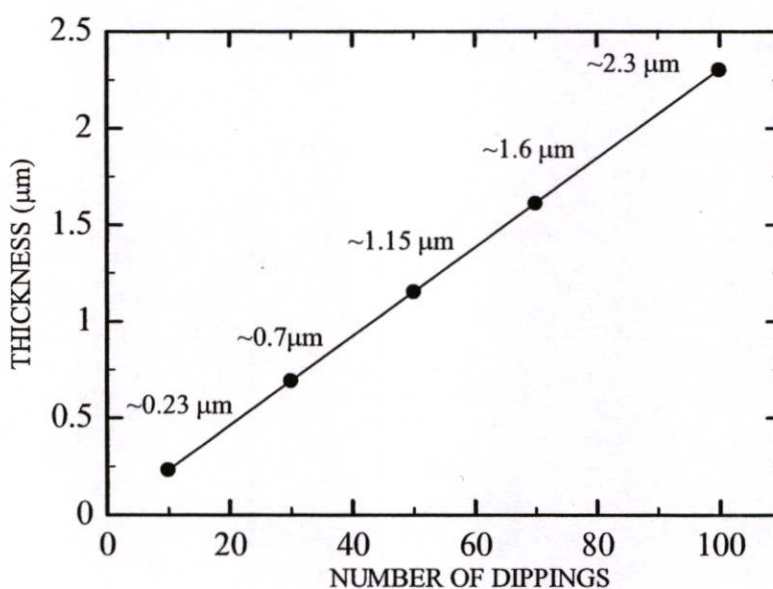
รูปที่ 4.16 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ที่ระยะเวลาให้ความร้อน (ก) 1 วินาที, (ข) 600 วินาทีความหนา 230 นาโนเมตร

4.2 การศึกษาผลกระทบของความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปที่มีต่อการส่งผ่านแสงและการนำไฟฟ้าของฟิล์ม

ในการศึกษาผลของความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไป จะทำการเคลือบฟิล์มเพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสง โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรจำนวนครั้งในการจุ่ม การทดลองนี้จะทำการเคลือบฟิล์มระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที ที่อุณหภูมิให้ความร้อน 400°C โดยทำการจุ่ม 10 ครั้ง เมื่อครบกำหนดแล้วจึงเปลี่ยนเงื่อนไขโดยเพิ่มจำนวนครั้งเป็น 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 และ 100 ครั้ง เพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสง จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่อไป

4.2.1 ความหนา

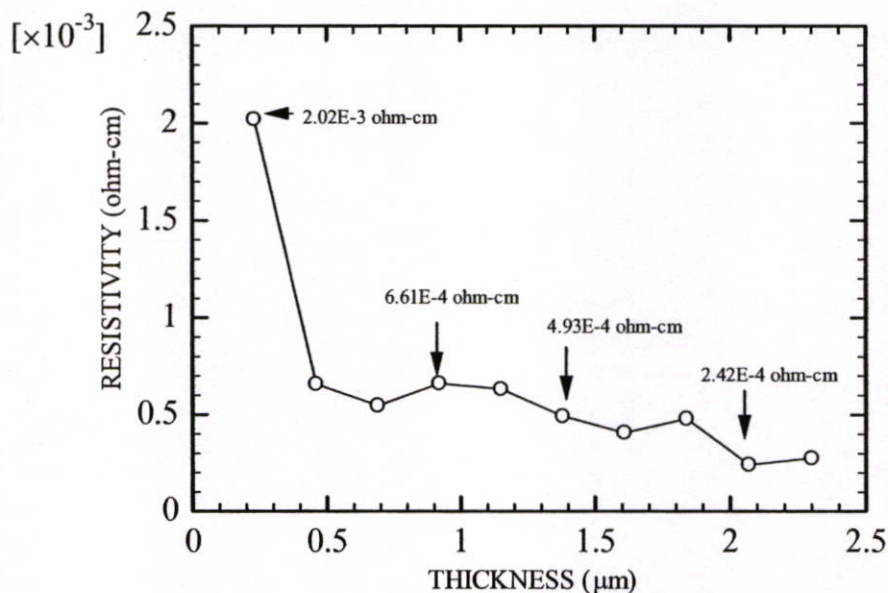
จากการทดลองที่ 1 ได้ความหนาฟิล์มที่จุ่ม 10 ครั้งและ 50 ครั้งด้วยเครื่อง profilometer ในการทดลองที่ 2 ได้วัดความหนาฟิล์มเพิ่มเติมโดยสุ่มจุดวัดที่ความหนา 30, 70 และ 100 ครั้ง ด้วยภาพถ่ายตัดขวางจากเครื่อง SEM ฟิล์มที่ได้จากการจุ่ม 30 ครั้งจะมีความหนาประมาณ 700 นาโนเมตร ฟิล์มที่ได้จากการจุ่ม 70 ครั้ง จะมีความหนาประมาณ 1.6 ไมโครเมตร และฟิล์มที่ได้จากการจุ่ม 100 ครั้งมีความหนาประมาณ 2.3 ไมโครเมตร ซึ่งอัตราการเคลือบฟิล์มที่ได้จะเป็นเชิงเส้นดังรูปที่ 4.17 โดยมีความหนาเฉลี่ยต่อการจุ่ม 1 ครั้งที่มีค่าประมาณ 23 นาโนเมตร เป็นการยืนยันอัตราการจุ่มในการทดลองที่ 1 ด้วยเช่นกัน



รูปที่ 4.17 ความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อจำนวนครั้งที่จุ่มเพิ่มขึ้น

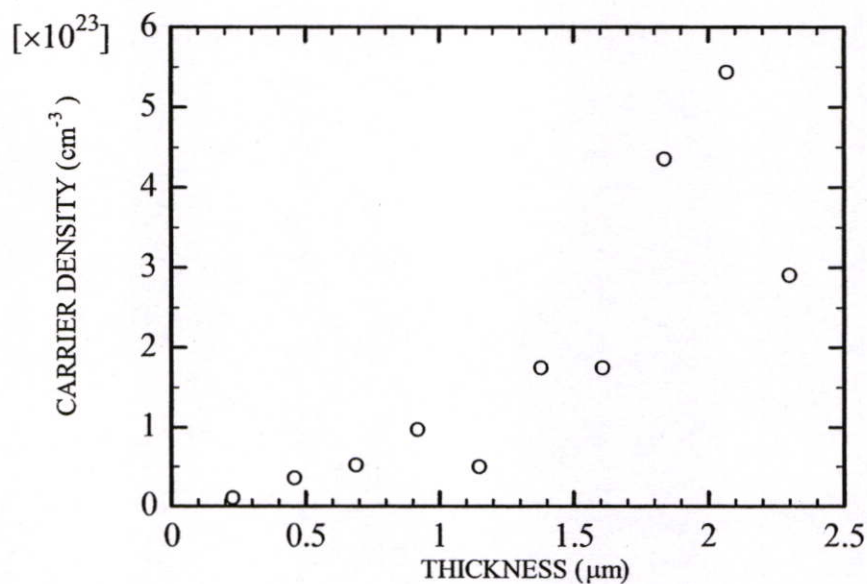
4.2.2 สมบัติทางไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.18 เมื่อฟิล์มดีบุกออกไซด์มีความหนาเพิ่มมากขึ้น ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจะมีค่าลดลง โดยที่ชิ้นงานนี้ได้ทำการเคลือบฟิล์มที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที



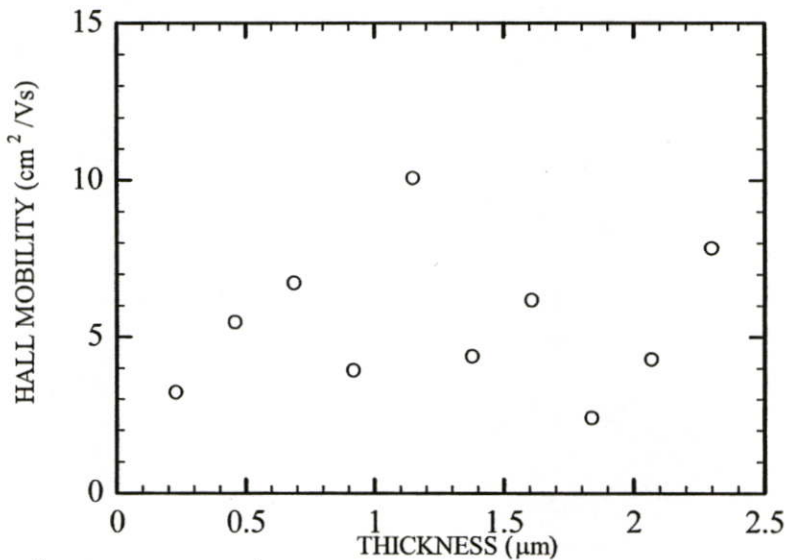
รูปที่ 4.18 สภาพต้านทานที่เปลี่ยนไปเมื่อความหนาเพิ่มขึ้น

ในทำนองเดียวกัน ค่าความหนาแน่นพาหะในรูปที่ 4.19 นั้นก็สัมพันธ์กับค่าสภาพต้านทานที่ได้จากในรูปที่ 4.18 ซึ่งค่าความหนาแน่นพาหะที่ได้วัดได้นั้น จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาฟิล์มมีค่าเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้สภาพต้านทานที่วัดได้มีค่าลดลงนั่นเอง



รูปที่ 4.19 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างความหนากับความหนาแน่นพาหะ

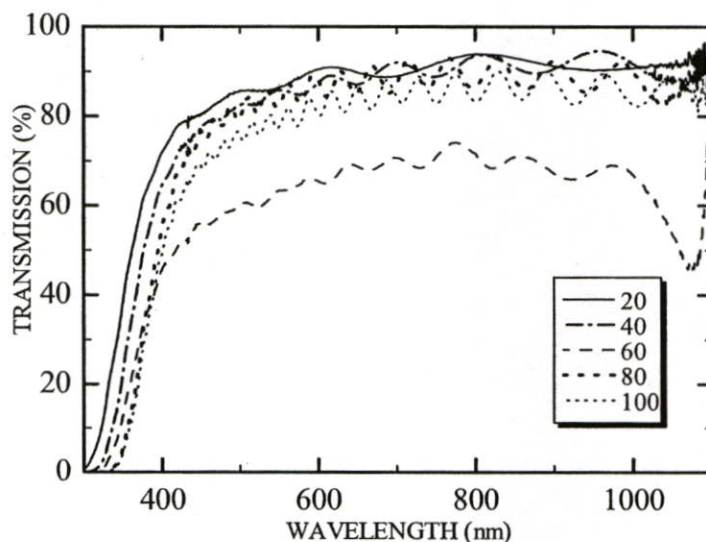
ค่าสภาพคล่องพาหะของฟิล์มดีบุกออกไซด์เมื่อความหนาเปลี่ยนแปลงไป เป็นไปดังรูปที่ 4.20 เมื่อความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น ข้อมูลสภาพคล่องพาหะที่ได้นั้น ไม่มีความสัมพันธ์ใดๆที่เกี่ยวข้องกัน ค่าสภาพคล่องพาหะที่วัดได้ มีค่าอย่างกระจัดกระจายอยู่ในช่วง $2 - 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ซึ่งเป็นค่าที่ไม่สูงนักเมื่อเทียบกับรายงานอื่น [4, 15]



รูปที่ 4.20 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างความหนากับสภาพคล่องพาหะ

4.2.3 สมบัติทางแสง

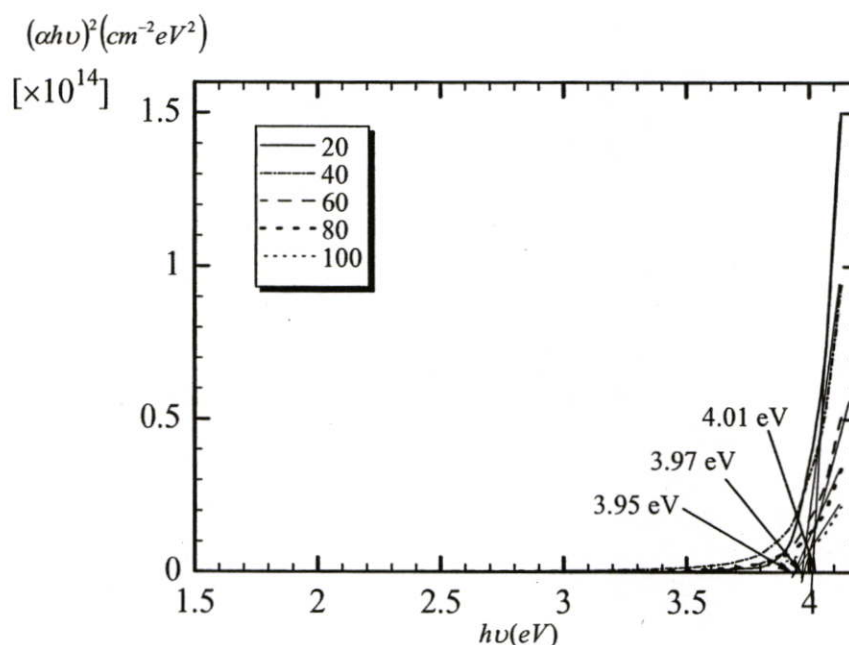
ผลการตรวจวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ทำการเคลือบหน้าขึ้น แสดงให้เห็นได้ดังรูปที่ 4.21 จากรูปแสดงให้เห็นว่าค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มจะมีค่าน้อยลงเมื่อความหนาฟิล์มมีค่าเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 4.21 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm. ของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงจำนวนครั้งที่จุ่ม ภายใต้สภาวะอุณหภูมิให้ความร้อน 400°C ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที

จากรูปที่ 4.21 จะเห็นได้ว่าการส่งผ่านแสงมีค่าลดลงเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการกระเจิงของแสงภายในเนื้อฟิล์ม จากข้อมูลความหนาแน่นพาหะที่ได้จากรูป 4.19 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นพาหะก็มีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งหมายถึง oxygen vacancy มีค่ามากขึ้น[10, 11, 24] จึงส่งผลให้เกิดการกระเจิงแสงเนื่องมาจากประจุสารเจือ (ionized-impurity scattering) ของตำแหน่งที่เกิด oxygen vacancy[24] การส่งผ่านแสงของฟิล์มจึงมีค่าลดลงเมื่อความหนาฟิล์มมีค่าเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

จากข้อมูลการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.21 เราสามารถนำมาวาดกราฟเพื่อทำการหาช่องว่างพลังงานแสงที่แต่ความหนาได้แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.22 และ ตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.22 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.21 ของการจุ่มทั้ง 5 จำนวน

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งที่จุ่ม

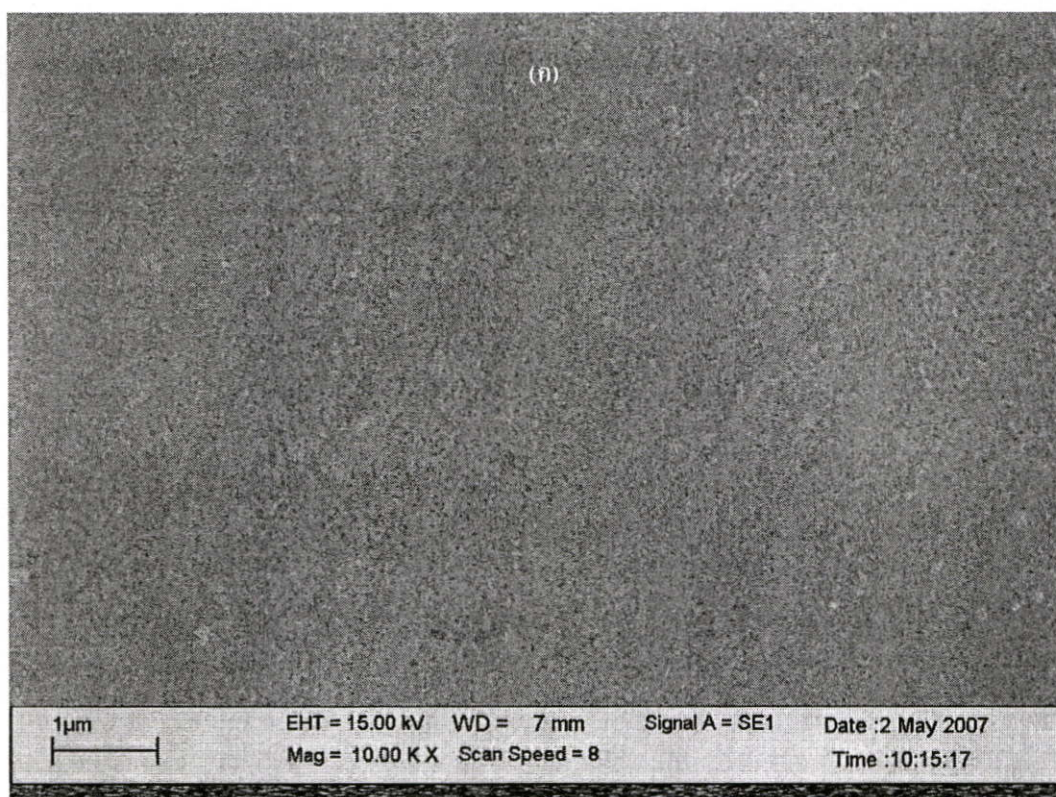
จำนวนจุ่ม	20	40	60	80	100
ช่องว่างพลังงาน	4.01	3.97	3.97	3.95	3.95

จากข้อมูลช่องว่างพลังงานที่หาได้จากรูปที่ 4.22 นำมาเขียนได้ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้อาจพบว่าช่องว่างพลังงานแสงของการทดลองที่ได้นี้อยู่ในช่วง 3.95 eV ถึง 4.01 eV ซึ่งเป็นค่าที่มากกว่าการทดลองที่ 1 อยู่เล็กน้อย

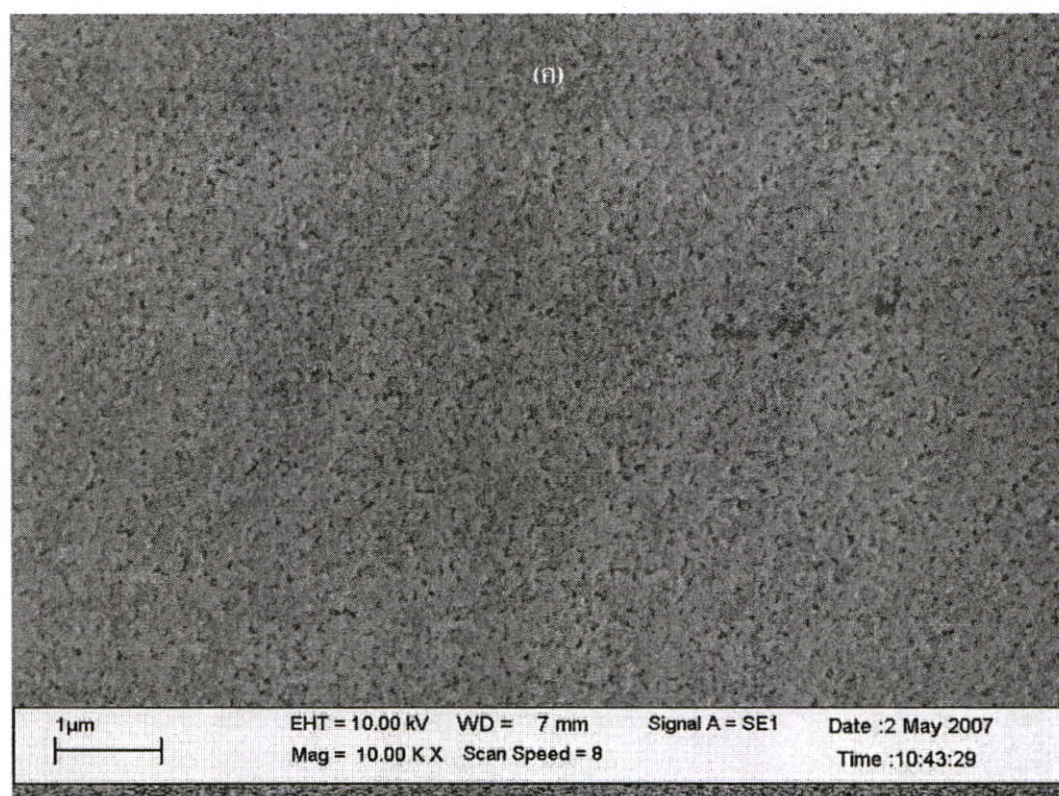
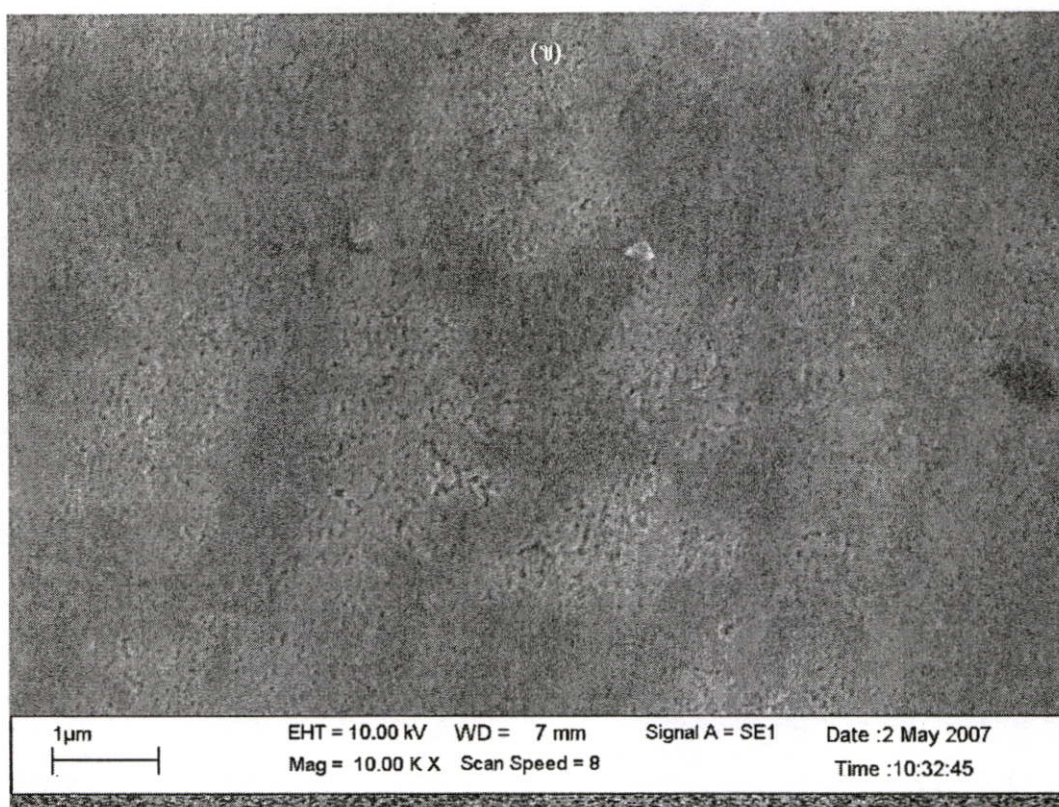
4.2.4 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์ม

เมื่อนำฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ทำเคลือบที่อุณหภูมิ 400°C ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที ที่ทำการเปลี่ยนแปลงจำนวนครั้งของการจุ่ม 10 – 100 ครั้ง บนฐานรองรับกระจกมาศึกษา สภาพพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยภาพถ่ายจาก SEM โดยได้เลือกชิ้นงานที่ทำการจุ่มที่ 10, 50 และ 100 ครั้งตามลำดับมาวิเคราะห์ พบว่าพื้นผิวฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ทำการจุ่ม 10 ครั้ง มีลักษณะของ ก้อนผลึกในระดับที่มีขนาดน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.23 (ก)

เมื่อทำการวัดความหนาของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่จุ่ม 50 ครั้ง จะเห็นได้ว่าฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้น ได้ปรากฏโครงสร้างของเกรน (grains) ขึ้นดังรูปที่ 4.23 (ข) โดยก้อนผลึกขนาดเล็กของฟิล์มที่แสดงในรูปที่ 4.23 (ก) ค่อยๆเติบโตขึ้นตามความหนาของฟิล์มที่เพิ่มมากขึ้นจนกลายผลึกที่พร้อมจะกลายเป็นเกรน และเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการจุ่ม 100 ครั้ง เกรนของฟิล์มที่เกิดขึ้นในรูปที่ 4.23 (ข) ก็เพิ่มมากขึ้นจนเต็มพื้นที่ของฟิล์มและมีความสม่ำเสมอตลอดผิวหน้าของฟิล์มดังแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.23 (ค)



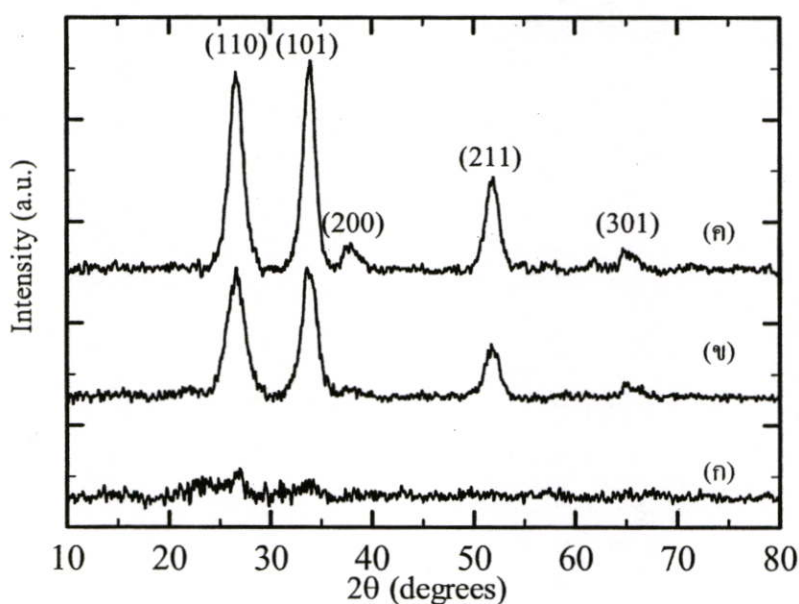
รูปที่ 4.23 (ต่อ)



รูปที่ 4.23 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า ที่จำนวนจุ่ม (ก) 10 ครั้ง, (ข) 50 ครั้ง และ (ค) 100 ครั้ง

4.2.5 X-ray Diffraction

รูปที่ 4.24 แสดงโครงสร้างของผลึกฟิล์ม $\text{SnO}_2\text{:F}$ จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ที่ได้ นั้นสามารถบอกได้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ที่มีระนาบหลักคือ (110) กับ (101) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผลึก SnO_2 เหมือนตามรายงานต่างๆที่มีมา[4, 6, 8, 9] รูป 4.24 (ก) นั้นจะมียอดของระนาบที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับ รูป 4.24 (ข) และ (ค) เมื่อความหนาของฟิล์มมีค่าเพิ่มมากขึ้น ยอดระนาบของฟิล์มที่วัดได้ก็มีค่าเพิ่มมากขึ้น บ่งบอกถึงความเป็นผลึกของฟิล์มที่มากขึ้น โดยข้อมูลความเป็นผลึกที่วัดได้นั้น สอดคล้องกับภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มที่ได้แสดงให้เห็นในรูป 4.23 ซึ่งผลที่ได้ก็เนื่องมาจากที่ความหนาฟิล์มที่มากขึ้นนั้น ได้ส่งผลให้เนื้อฟิล์มที่บริเวณผิวหน้ามีความเป็นผลึกมากขึ้นนั่นเอง



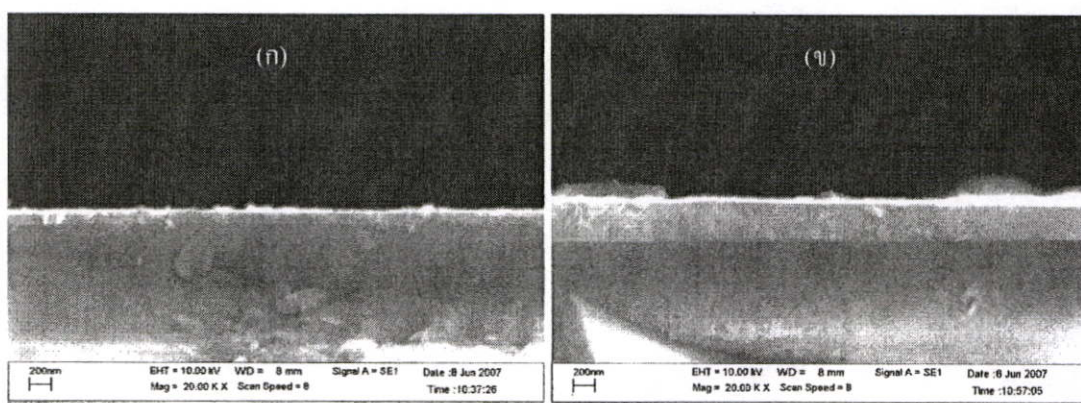
รูปที่ 4.24 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง $\text{SnO}_2\text{:F}$ ที่ระยะเวลาให้ความร้อน 1 วินาที อุณหภูมิให้ความร้อน 400°C ที่จำนวนครั้งการจุ่ม (ก) 10 ครั้ง, (ข) 50 ครั้ง และ (ค) 100 ครั้ง

4.3 การศึกษาปริมาณของสารเจือฟลูออรีนและกระจกฐานรองที่เหมาะสมในด้านส่งผ่านแสงและค่าการนำไฟฟ้า

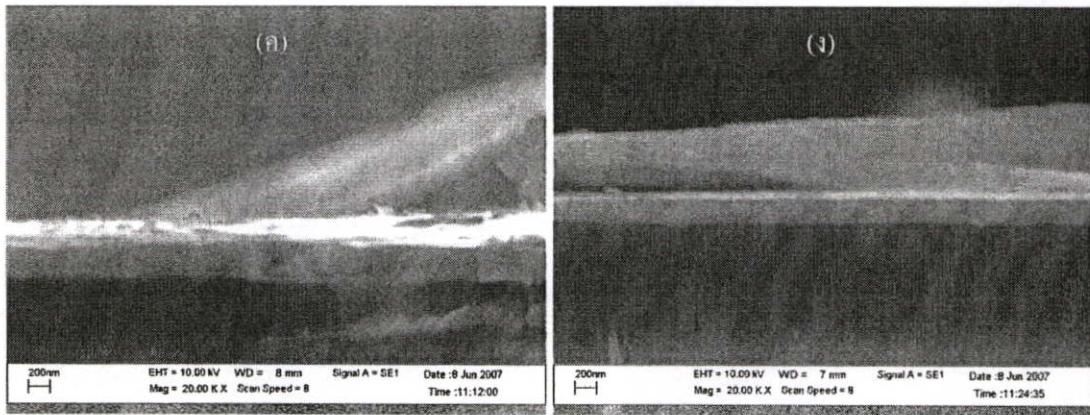
ในการศึกษาผลของปริมาณฟลูออรีนที่เปลี่ยนไป จะทำการเคลือบฟิล์มเพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรปริมาณฟลูออรีนที่ทำการผสมและกระจกฐานรองที่ทำการเคลือบ โดยระยะเวลาให้ความร้อน 30 วินาที ที่อุณหภูมิให้ความร้อน 400°C ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่อ้างอิงจากผลการทดลองที่ 1 โดยทำการจุ่ม 10 ครั้ง ที่ปริมาณฟลูออรีน 4.5% wt. หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนปริมาณฟลูออรีนเป็น 0%, 10% และ 15% มีเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีนครบจึงทำการเปลี่ยนกระจกฐานรอง เพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสง จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่อไป

4.3.1 ความหนา

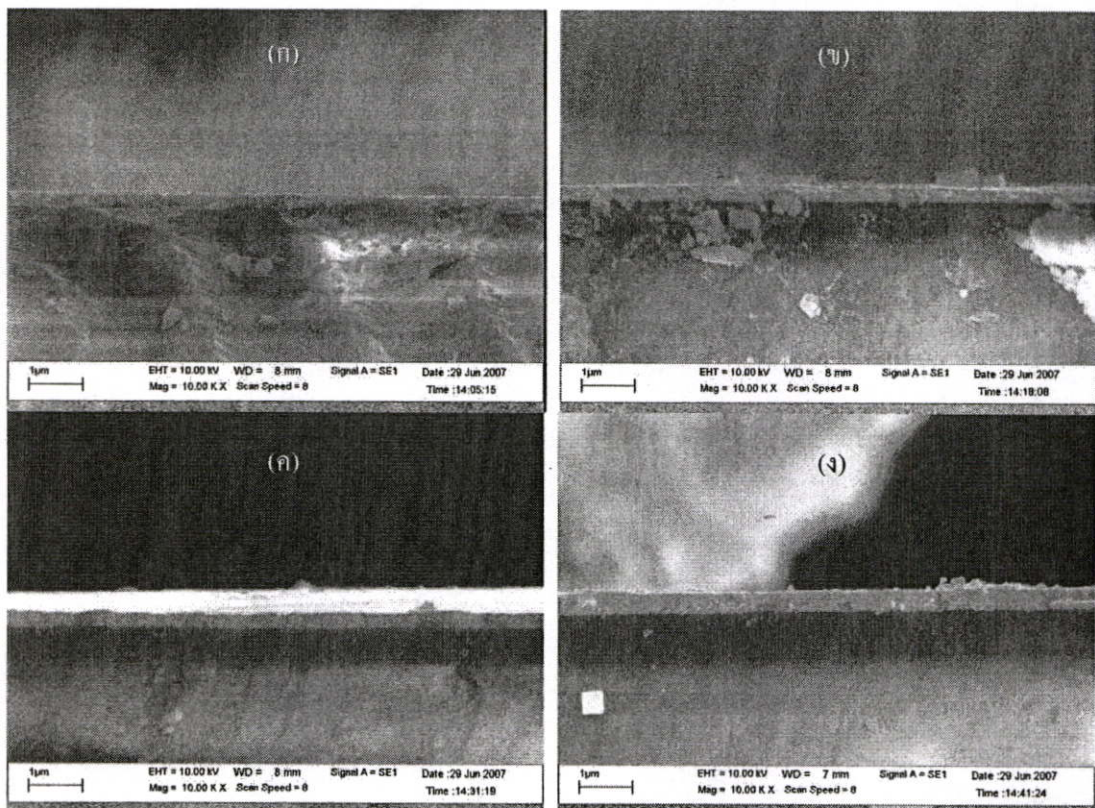
การทดลองที่ 3 ได้วัดความหนาฟิล์มบนกระจกธรรมดาและกระจกสไลด์ที่ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือด้วยภาพถ่ายภาคตัดขวาง ด้วยเครื่อง SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.25 และ 4.26 จากรูปที่ได้ แสดงให้เห็นได้ว่า กระจกธรรมดาเมื่อไม่ทำการเจือสารฟลูออรีน ความหนาฟิล์มที่ได้จากการจุ่ม 10 ครั้งจะมีความหนาประมาณ 130 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มปริมาณ สารเจือฟลูออรีนเป็น 4.5%, 10% และ 15% ความหนาที่ได้จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่กระจกสไลด์จะมีความหนาประมาณ 300 นาโนเมตรเมื่อไม่เจือสารและเจือสารฟลูออรีน 4.5% แล้วมีความหนาเพิ่มมากขึ้นเป็น 350 และ 400 นาโนเมตรเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มมากขึ้นเป็น 10 และ 15% ตามลำดับ จากภาพที่ได้มีความหนาโดยประมาณ 300 นาโนเมตร ซึ่งความหนาปริมาณฟลูออรีนที่ 4.5% มีค่าเพิ่มขึ้นจากการทดลองที่ 1 และ 2 อาจเป็นเนื่องมาจากสภาพแวดล้อมของระบบเป็นระบบเปิด ตัวแปรภายนอกต่างๆอาจส่งผลให้ความหนาฟิล์มที่ได้มีค่าเปลี่ยนไป จากความหนาที่ได้นำมาแสดงเป็นกราฟข้อมูลได้ดังรูปที่ 4.27



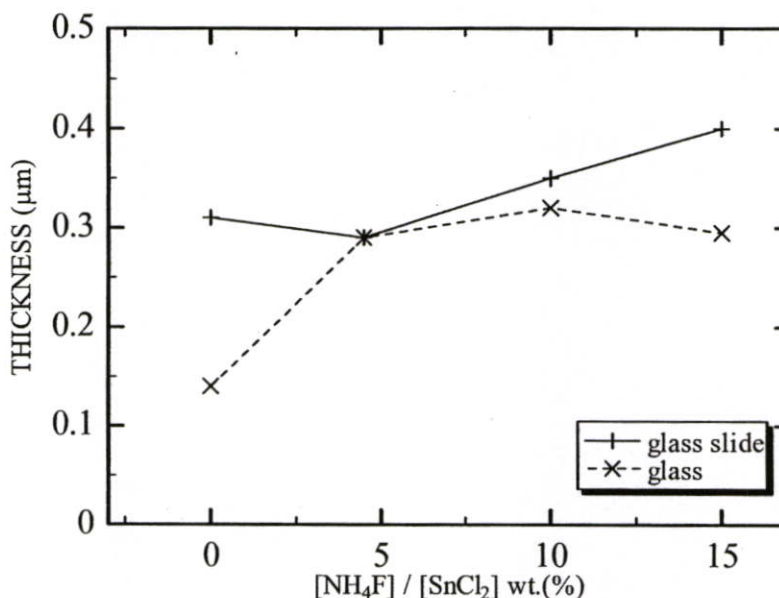
รูปที่ 4.25 (ต่อ)



รูปที่ 4.25 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่ปลูกบนกระจกธรรมดา ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%



รูปที่ 4.26 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่ปลูกบนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%



รูปที่ 4.27 ข้อมูลความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีนบนกระจกฐานรองแบบธรรมดาและบนกระจกสไลด์

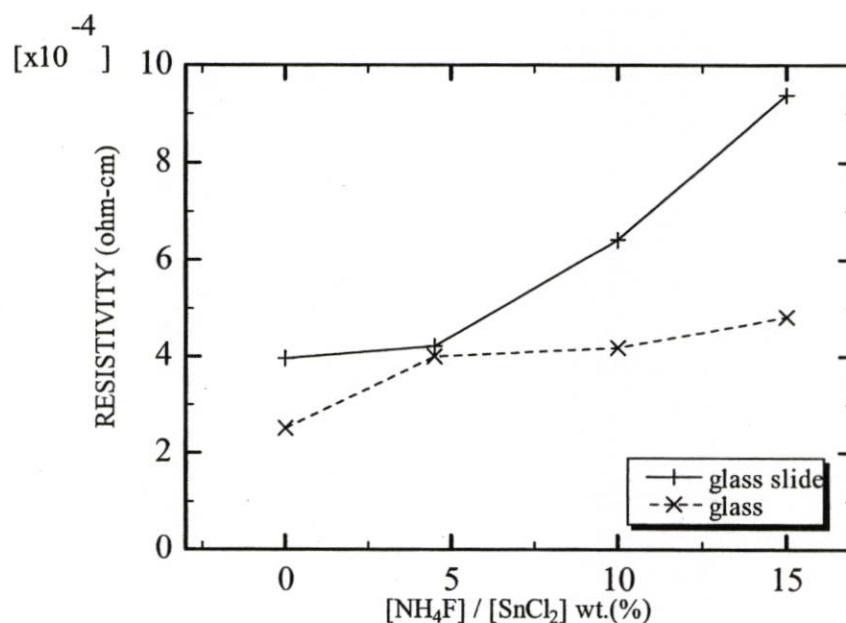
ความหนาฟิล์มที่แตกต่างและไม่เป็นเชิงเส้นบนกระจกธรรมดาอาจเนื่องมาจากสารละลายที่เคลือบแล้วให้ความร้อนเกิดการทำปฏิกิริยาบนกระจกส่งผลให้โครงสร้างฟิล์มที่ได้เปลี่ยนไป ความหนาฟิล์มที่ได้จึงเปลี่ยนไป ในทางกลับกันฟิล์มบนกระจกสไลด์มีความหนาเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเชิงเส้นเมื่อ อาจเนื่องมาจากกระจกที่ทนต่อสารเคมีได้ดีไม่เกิดการทำปฏิกิริยาหลังเคลือบสารละลาย ฟิล์มที่ได้จึงมีความหนาเพิ่มขึ้นอย่างเชิงเส้นเมื่อปริมาณฟลูออรีนเพิ่มมากขึ้น[15]

4.3.2 สมบัติทางไฟฟ้า

รูปที่ 4.28 แสดงการเปลี่ยนแปลงระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้ากับค่าปริมาณฟลูออรีนที่เปลี่ยนไป จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่ากระจกธรรมดาที่เคลือบฟิล์มโดยไม่ทำการเติมสารเจือฟลูออรีน สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้จะมีค่าต่ำที่สุดที่ประมาณ $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$, $4.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$, $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ เมื่อมีเจือปริมาณฟลูออรีน 4.5%, 10% และ 15% ตามลำดับ ฟิล์มที่เคลือบบนกระจกสไลด์จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดที่ $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ เมื่อไม่ทำการเจือสารฟลูออรีน และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น $4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$, $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ และ $9.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ เมื่อเจือสารฟลูออรีน 4.5%, 10% และ 15% ตามลำดับ

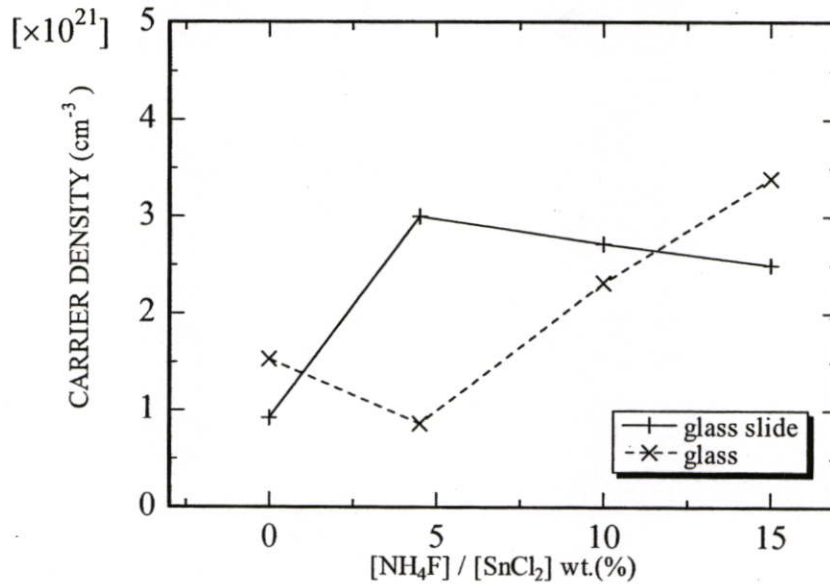
เมื่อไม่ทำการเจือสารฟลูออรีนของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกฐานรองสองชนิดในการทดลองนี้ สภาพต้านทานไฟฟ้าที่ได้มีค่าที่ต่ำเมื่อเทียบการปริมาณฟลูออรีนที่เจือมากขึ้น ซึ่งอาจเนื่องมาจาก

การทดลองได้ทำการจุ่มหนึ่งครั้งแล้วให้ความร้อน ฟิล์มที่ได้แต่ละชั้นจึงมีออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยา ในปริมาณที่พอเหมาะ ซึ่งส่งผลให้เกิด oxygen vacancy มากขึ้น สภาพต้านทานไฟฟ้าที่ได้จึงมีค่าต่ำ



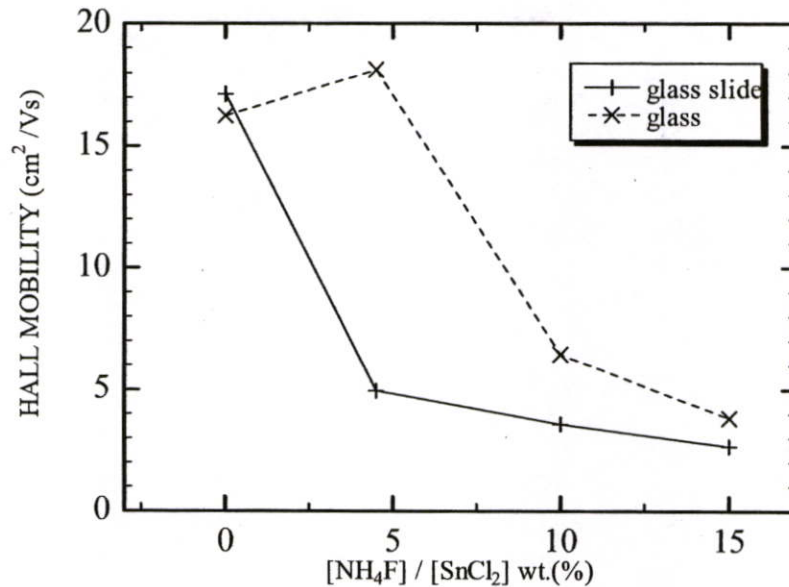
รูปที่ 4.28 การเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารเจือฟลูออรีนกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปของกระจกฐานรองสองชนิด

ปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เปลี่ยนไปเมื่อทำการเปลี่ยนปริมาณสารเจือฟลูออรีนแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.29 จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นพาหะของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกธรรมดาเมื่อไม่ทำการเจือสารฟลูออรีนเลยจะมีค่า $1.52 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ และมีความหนาแน่นพาหะลดลงเป็น $8.62 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ เมื่อปริมาณฟลูออรีนเพิ่มขึ้นเป็น 4.5% และความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นเป็น $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ และ $3.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ เมื่อปริมาณสารเจือฟลูออรีนเพิ่มเป็น 10% และ 15% ตามลำดับ การที่ความหนาแน่นพาหะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นนั้นเป็นผลมาจากปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่ทำการเจือลงไป ได้ไปแทนที่อะตอมของออกซิเจนในผลึก ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มมากขึ้น ปริมาณพาหะจึงมากขึ้นด้วยเช่นกัน [15, 28] ในขณะที่ความหนาแน่นพาหะของฟิล์มที่เคลือบลงบนกระจกสไลด์นั้นจะมีค่าต่ำสุดที่ $9.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ เมื่อไม่ทำการเจือสารฟลูออรีน และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเป็น $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ เมื่อเจือฟลูออรีนปริมาณ 4.5% และจะมีความหนาแน่นพาหะลดลงเป็น $2.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ และ $2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ เมื่อเจือปริมาณฟลูออรีน 10% และ 15% ตามลำดับ



รูปที่ 4.29 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่เปลี่ยนไปกับความหนาแน่นพาหะบนกระจกฐานรองสองชนิดที่ความหนาต่างๆ

ข้อมูลสภาพคล่องพาหะของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกธรรมดาเมื่อปริมาณฟลูออรีนเปลี่ยนไปแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.30 จากผลการทดลองที่วัดได้ สภาพคล่องพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 16.2 เป็น 18.1 cm²/Vs เมื่อเปลี่ยนจากไม่เจือฟลูออรีนเป็นเจือ 4.5% หลังจากนั้นจะมีค่าลดลงเมื่อฟลูออรีนมีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 10% และ 15% โดยมีค่าน้อยสุดคือ 3.8 cm²/Vs โดยสาเหตุของสภาพคล่องพาหะมีค่าลดลง อาจเนื่องมาจากลักษณะการผิดรูปของผลึกเกิดมากขึ้น ดังผลจากภาพถ่ายพื้นผิวที่แสดงในรูปที่ 4.36 และ 4.37 ในทำนองเดียวกันฟิล์มที่เคลือบบนกระจกสไลด์ก็มีสภาพคล่องพาหะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณสารเจือฟลูออรีนเพิ่มมากขึ้น อาจเนื่องมาจากความขรุขระของพื้นผิวผลึกที่เพิ่มขึ้นดังภาพถ่าย 4.33(ข)-4.36(ข) ทำให้มีพื้นผิวของฟิล์มมากขึ้นและเกิดการดูดจับออกซิเจนจากบรรยากาศบนพื้นผิวของฟิล์ม ซึ่งออกซิเจนจะไปจับตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวฟิล์มซึ่งเป็นพาหะนำไฟฟ้า ส่งผลให้ความหนาแน่นพาหะและสภาพคล่องพาหะลดลงด้วย[7, 26]

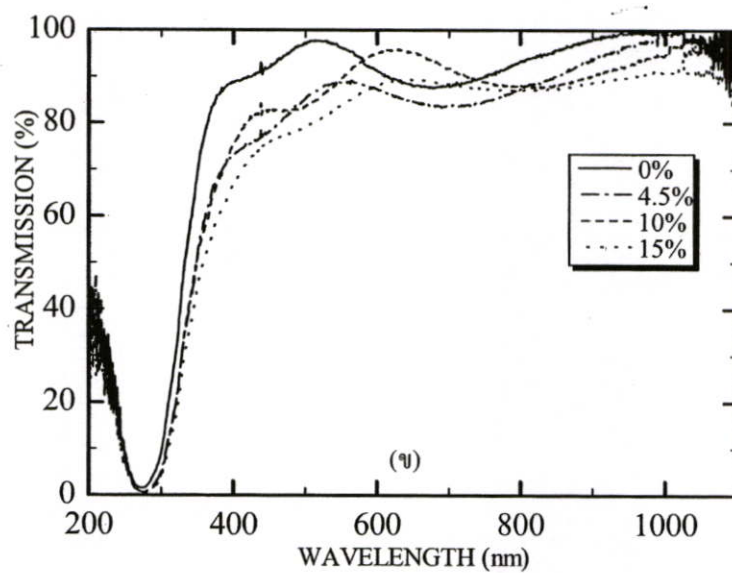
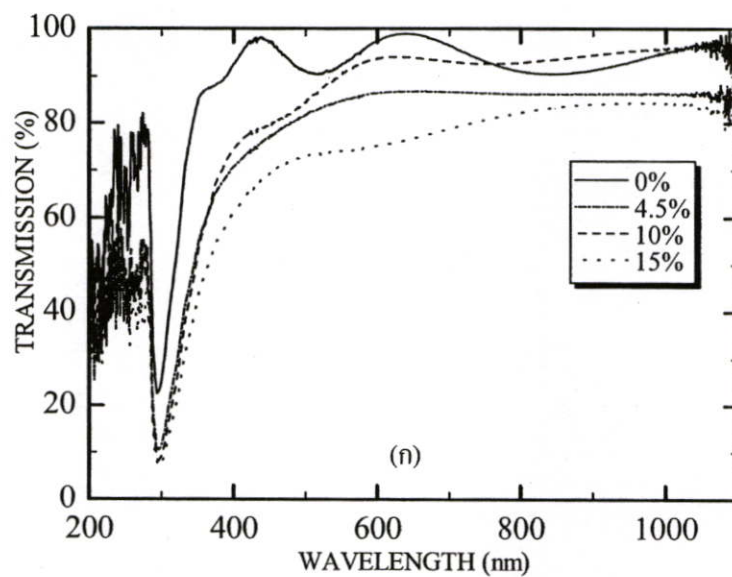


รูปที่ 4.30 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่เปลี่ยนไปกับสภาพคล่องพาหะบนกระจกฐานรองสองชนิดที่มีความหนาต่างๆ

4.3.3 สมบัติทางแสง

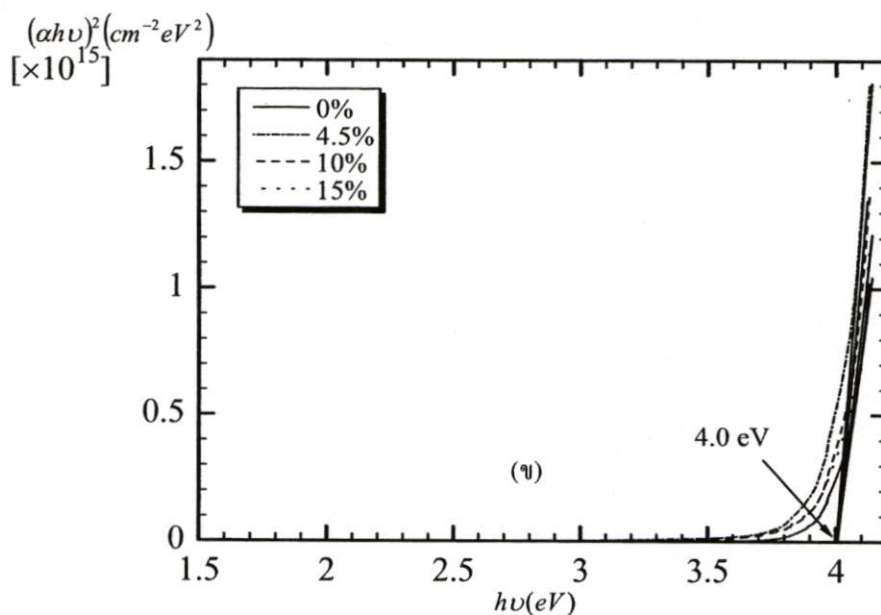
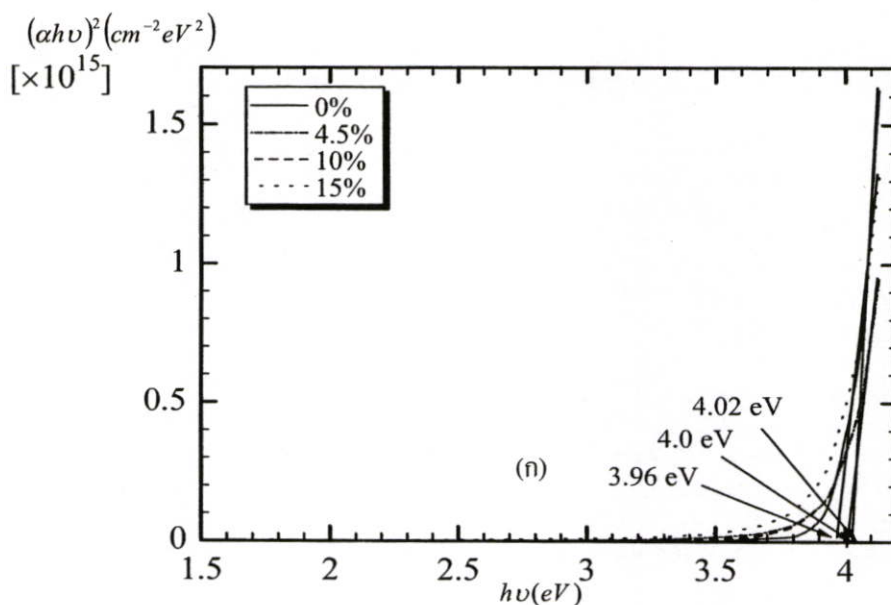
ผลการตรวจวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงด้วย UV-VIS Spectrophotometer ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ทำการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน 0%, 4.5%, 10% และ 15% บนฐานรองรับกระจกธรรมดา จากทุกชิ้นงานที่แต่ละปริมาณสารเจือฟลูออรีนพบว่าฟิล์มบางดังกล่าวนี้มีค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงอยู่ในช่วงประมาณ 75-95 % ในช่วงที่ตามองเห็น แสดงดังรูปที่ 4.31 (ก) โดยจะเห็นได้ว่าการส่งผ่านแสงจะมีค่ามากที่สุดเมื่อไม่ทำการเจือสารฟลูออรีนเลย และจะส่งผ่านแสงได้น้อยลงเมื่อปริมาณสารเจือฟลูออรีนเพิ่มมากขึ้นตามลำดับอาจเนื่องมาจากพื้นผิวของฟิล์มมีสภาพที่ขรุขระมากขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่เจือสารฟลูออรีนดังรูปที่ 4.33(ก)-4.36(ก) ทำให้เกิดการกระเจิงแสงได้มากกว่าที่จะส่งผ่าน[24]

ในขณะที่ฟิล์มที่ทำการเคลือบบนกระจกสไลด์นั้นมีค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงอยู่ในช่วงมากกว่า 80% ในช่วงที่ตามองเห็นดังรูปที่ 4.31 (ข) โดยจะส่งผ่านแสงได้มากที่สุดเมื่อไม่ทำการเจือสารฟลูออรีน และส่งผ่านแสงได้ลดลงเมื่อปริมาณสารเจือฟลูออรีนมากขึ้น แต่ไม่ลดลงมากนักเมื่อเทียบกับฟิล์มที่เคลือบบนกระจกธรรมดา เนื่องมาจากฟิล์มมีความสม่ำเสมอมากกว่าดังแสดงรูปที่ 4.33(ข)-4.36(ข)



รูปที่ 4.31 เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-1100 nm. ของปริมาณสารเจือฟลูออรีนต่างๆบนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสโไลด์

จากข้อมูลเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.31 สามารถนำมาวาดกราฟเพื่อทำการหาช่องว่างพลังงานแสงที่แต่ละปริมาณสารเจือได้ดังรูปที่ 4.32 และแสดงให้เห็ндังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.32 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.31 ของปริมาณสารเจือต่าง ๆ บนกระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานของปริมาณสารเจือฟลูออรีนปริมาณต่างๆ

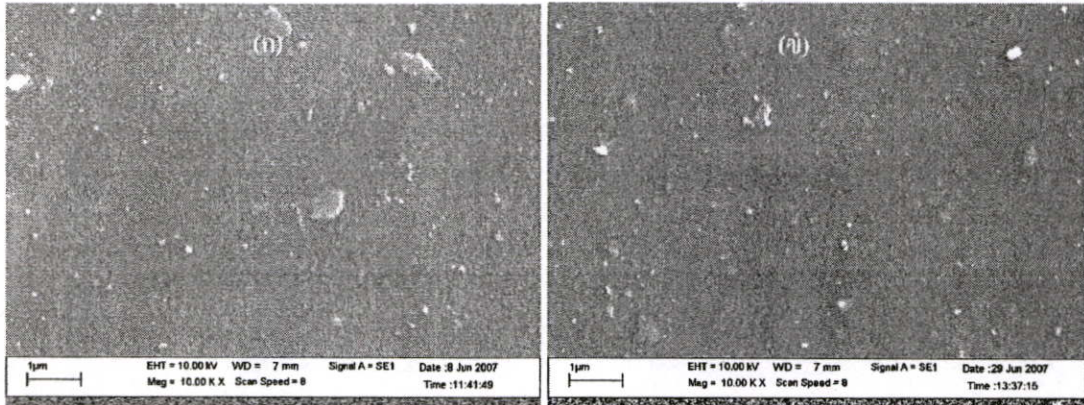
ปริมาณสารเจือ	0%	4.5%	10%	15%
กระจกธรรมดา	4.02 eV	4.0 eV	4.0 eV	3.96 eV
กระจกสไลด์	4.0 eV	4.0 eV	4.0 eV	4.0 eV

จากข้อมูลช่องว่างพลังงานที่หาได้จากรูปที่ 4.32 นำมาเขียนได้ดังตารางที่ 4.3 ซึ่งจากข้อมูลที่ได้อาจพบว่าช่องว่างพลังงานแสงของการทดลองที่ได้นี้อยู่ในช่วง 3.95 ถึง 4.0 eV ซึ่งเป็นค่าที่

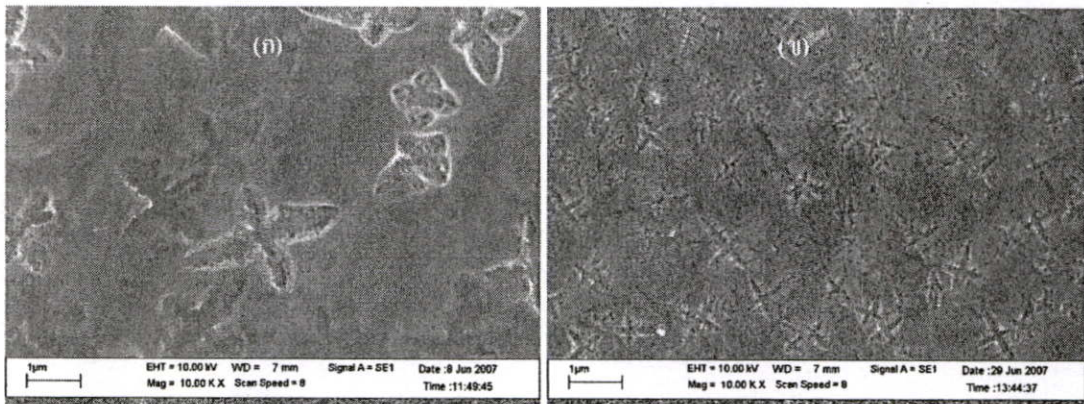
มากกว่าการทดลองที่ 1 ซึ่งอาจเป็นไปได้เนื่องมาจากสาเหตุที่เปลี่ยนกระจกฐานรองเป็นกระจก
ธรรมดา

4.3.4 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์ม

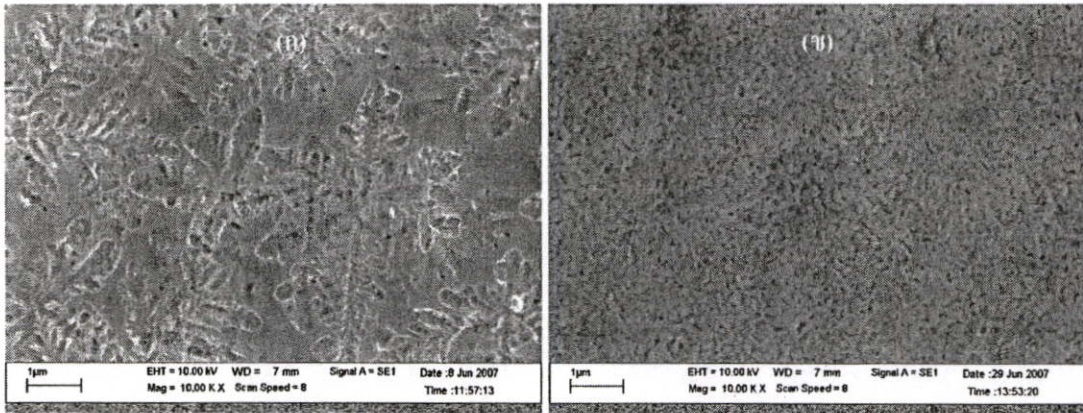
ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีน ถูกนำมาศึกษาพื้นผิว
ด้วยภาพถ่ายจากเครื่อง SEM โดยสภาพพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.33 ถึง รูปที่ 4.36



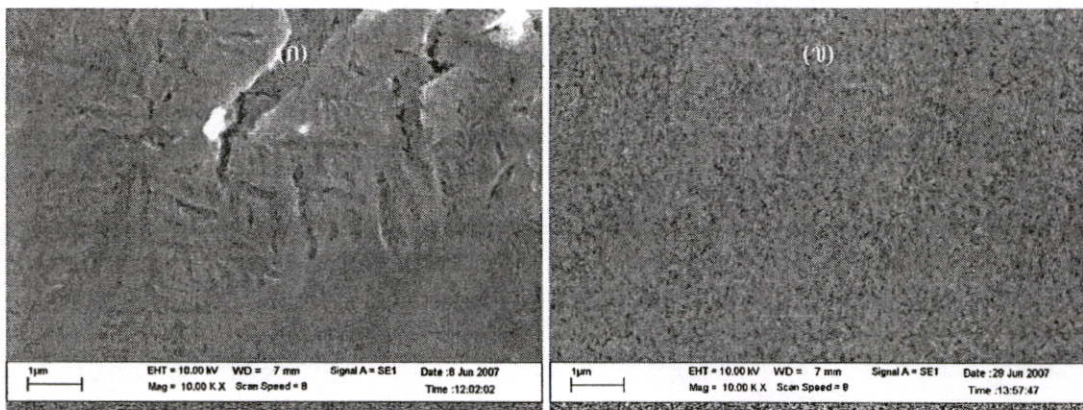
รูปที่ 4.33 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อไม่ได้ทำการเจือสารฟลูออรีนบน
กระจกฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์



รูปที่ 4.34 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารฟลูออรีน 4.5% บนกระจก
ฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์



รูปที่ 4.35 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารฟลูออรีน 10% บนกระจก
ฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์



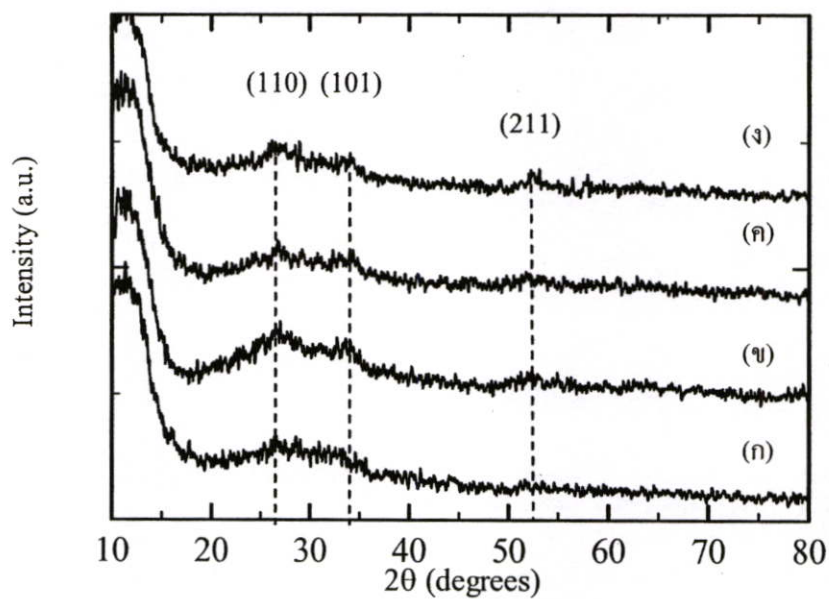
รูปที่ 4.36 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารฟลูออรีน 15% บนกระจก
ฐานรอง (ก) กระจกธรรมดา, (ข) กระจกสไลด์

จากภาพถ่ายพื้นผิวในรูปที่ 4.33 (ก) และ 4.33 (ข) แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวฟิล์มที่ไม่ทำการเจือสารฟลูออรีน จะมีสภาพพื้นผิวที่เรียบและมีความสม่ำเสมอตลอดพื้นผิวทั้งกระจกฐานรองและกระจกสไลด์ และเมื่อปริมาณฟลูออรีนมากขึ้นเป็น 4.5% ภาพพื้นผิวบนกระจกธรรมดาที่ถ่ายได้ในรูปที่ 4.34 (ก) เริ่มปรากฏเป็นลายดอกไม้ที่มีลักษณะเป็นสี่แฉกที่มีขนาดดอกใหญ่ ในขณะที่กระจกสไลด์ปรากฏลายดอกไม้เช่นเดียวกัน แต่มีลักษณะเล็กและมีจำนวนมากกว่าดังรูปที่ 4.34 (ข) และเมื่อปริมาณฟลูออรีนเพิ่มขึ้นเป็น 10% ลักษณะพื้นผิวบนกระจกธรรมดามีลายดอกเพิ่มมากขึ้นและซ้อนตัวกันมากขึ้นดังภาพถ่ายรูปที่ 4.35 (ก) แต่บนกระจกสไลด์ มีลักษณะพื้นผิวที่เป็นเนื้อเดียวกันและมีความเรียบเสมอกันตลอดทั้งฟิล์มดังรูปที่ 4.35 (ข) จนเมื่อปริมาณฟลูออรีนเพิ่มขึ้นเป็น 15% สภาพพื้นผิวที่ได้บนกระจกธรรมดาไม่มีความเป็นระเบียบและสม่ำเสมอแสดงในรูปที่ 4.36 (ก) แต่ในทางตรงข้าม บนกระจกสไลด์ มีความสม่ำเสมอของฟิล์มมากกว่าโดยที่มีขนาดเกรนผลึกที่สม่ำเสมอและขนาดใหญ่กว่าปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่ 10% บนกระจกสไลด์ ดังแสดงให้เห็นรูปที่ 4.36 (ข)

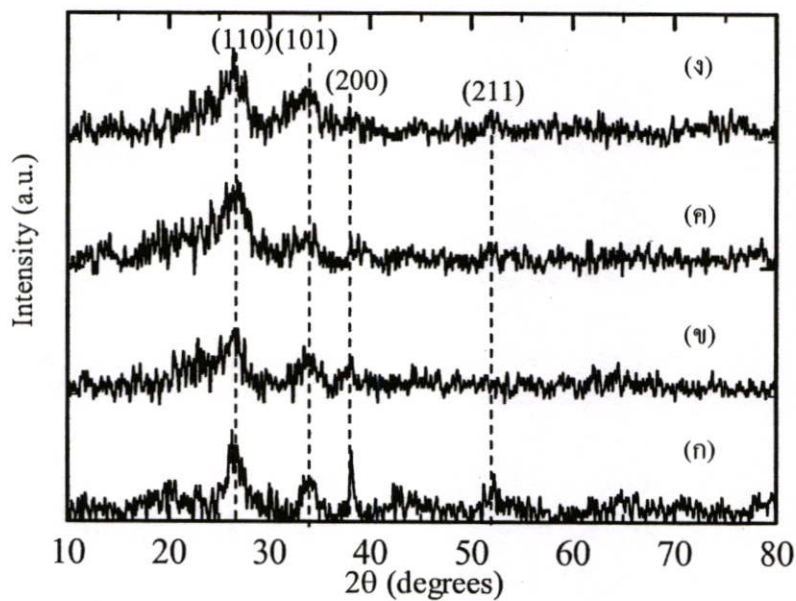
พื้นผิวของฟิล์มบนกระจกธรรมดาที่มีลวดลายดอกเกิดขึ้น อาจเนื่องมาจากกระจกธรรมดานั้น มีความทนต่อสารเคมีได้น้อยกว่าอีกทั้งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่อหนึ่งหน่วยอุณหภูมิที่สูงกว่ากระจกสไลด์ที่ทำมาจากแก้ว borosilicate เมื่อกระจกธรรมดาทำการจุ่มสารเคมีแล้วนำไปให้ความร้อน จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อกระจกธรรมดาอีกทั้งเมื่ออุณหภูมิลดลงฟิล์มที่ได้จึงเกิดการแทรกตัวขึ้นเนื่องจากการหดตัวของกระจก จึงทำให้เกิดลวดลายและความไม่สม่ำเสมอขึ้นบนกระจกนั่นเอง[27, 29]

4.3.5 X-ray Diffraction

รูปที่ 4.37 แสดงโครงสร้างของผลึกฟิล์ม $\text{SnO}_2:\text{F}$ จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ที่ได้นั้น ไม่สามารถบอกได้ชัดเจนว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มมีโครงสร้างลักษณะใด แต่เมื่อได้ทำการเปรียบเทียบกับผลการวัดความเป็นผลึกจากการทดลองที่ 1 และ 2 จะเห็นได้ว่าผลที่ได้จากการทดลองที่ 3 ปรากฏยอดระนาบค่าในตำแหน่งเดียวกับการทดลองที่ 1 และ 2 คือยอดระนาบ (110), (101) และ (211) โดยยอดระนาบ (211) จะปรากฏชัดเจนที่สุดเมื่อเจือปริมาณฟลูออรีน 15% ซึ่งจากทั้งสามยอดระนาบที่ปรากฏขึ้นเป็นลักษณะเฉพาะของผลึก SnO_2 แต่ยอดระนาบที่ได้จากการทดลองที่ 3 นั้นมียอดระนาบที่ต่ำ อาจเนื่องมาจากเป็นฟิล์มที่ทำการเคลือบที่สภาวะในระยะเวลาให้ความร้อน 30 วินาที อุณหภูมิ 400°C ทำการจุ่ม 10 ครั้ง จากผลวัดในการทดลองที่ 1 และ 2 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาให้ความร้อนและความหนาฟิล์มมากขึ้นความเป็นผลึกจึงจะเพิ่มมากขึ้น แต่ในการทดลองที่ 3 สร้างในสภาวะที่ความเป็นผลึกวัดยอดระนาบได้น้อยมากในการทดลองที่ 1 และ 2 ดังนั้นในการทดลองที่ 3 จึงอาจส่งผลกระทบต่อความเป็นผลึกที่วัดได้ยอดระนาบค่าดังรูปที่ 4.37 อีกทั้งยังเคลือบบนกระจกธรรมดาซึ่งอาจมีผลให้การเรียงตัวของผลึกในฟิล์มที่ได้ไม่ดีนัก เมื่อเทียบกับผลที่ได้เมื่อเคลือบฟิล์มลงบนกระจกสไลด์ดังรูปที่ 4.38 ที่มียอดระนาบเกิดขึ้นชัดเจน โดยฟิล์มที่เคลือบลงบนกระจกสไลด์ ปรากฏยอดระนาบ (200) อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับฟิล์มที่เคลือบบนกระจกธรรมดา ผลของข้อมูลที่ได้จากรูปที่ 4.37 และ 4.38 และภาพถ่ายพื้นผิวที่ได้นั้น มีความสัมพันธ์ไปในทิศทางเดียวกันคือ ภาพถ่ายพื้นผิวบนกระจกธรรมดาแสดงให้เห็นความไม่สม่ำเสมอบนพื้นผิวยอดระนาบจึงไม่ปรากฏชัดเจนในผล XRD ในทางกลับกันบนกระจกสไลด์มีความสม่ำเสมอของพื้นผิวดังรูป ผล XRD ที่วัดได้จึงมียอดระนาบที่เด่นชัดนั่นเอง



รูปที่ 4.37 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง $\text{SnO}_2:\text{F}$ บนกระจกธรรมดาที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%



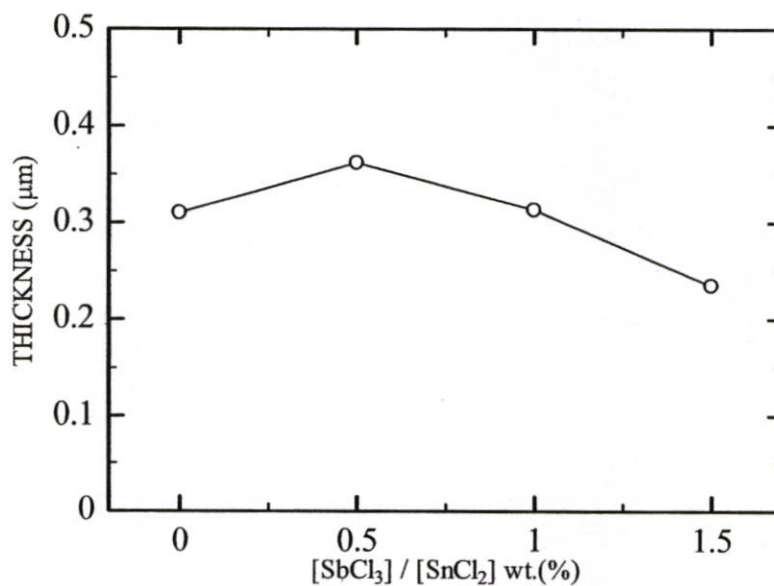
รูปที่ 4.38 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง $\text{SnO}_2:\text{F}$ บนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%

4.4 การศึกษาปริมาณของสารเจือแอนติโมนีที่เหมาะสมในด้านส่งผ่านแสงและค่าการนำไฟฟ้า

ในการศึกษาผลของปริมาณสารเจือแอนติโมนีที่เปลี่ยนไป จะทำการเคลือบฟิล์มบนกระจกสไลด์เพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรปริมาณแอนติโมนีที่ทำการผสมสารละลาย โดยระยะเวลาให้ความร้อน 30 วินาที ที่อุณหภูมิให้ความร้อน 400°C ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่อ้างอิงจากผลการทดลองที่ 1 โดยทำการจุ่ม 10 ครั้ง ที่ปริมาณแอนติโมนี 0.5% wt. หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนปริมาณฟลูออรีนเป็น 1% และ 1.5% ตามลำดับ เพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสง จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่อไป

4.4.1 ความหนา

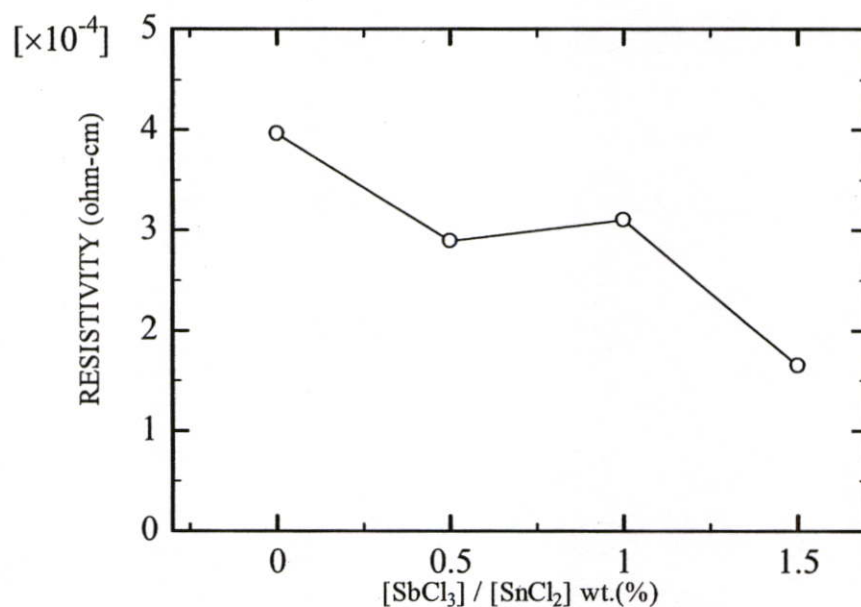
การทดลองที่ 4 ได้วัดความหนาฟิล์มบนกระจกสไลด์ที่ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือด้วยภาพถ่ายภาคตัดขวาง ด้วยเครื่อง SEM จากข้อมูลที่ได้นำมาเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 4.39 ข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่า เมื่อไม่ทำการเจือสาร ความหนาที่ได้จะมีค่าประมาณ 310 นาโนเมตร (จากการทดลองที่ 3) และเมื่อทำการเจือสารแอนติโมนี 0.5%, 1% และ 1.5% ความหนาที่ได้จะมีค่าเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.39 จากข้อมูลที่ได้ จะเห็นได้ว่าปริมาณสารเจือที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้ความหนาที่ได้มีค่าลดลงโดยแสดงให้เห็นว่าความหนาที่ได้ มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 235 – 362 นาโนเมตร โดยมีรายงานก่อนหน้า[36]ที่ความหนาฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือแอนติโมนีเพิ่มขึ้นเช่นกัน



รูปที่ 4.39 ข้อมูลความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารแอนติโมนี

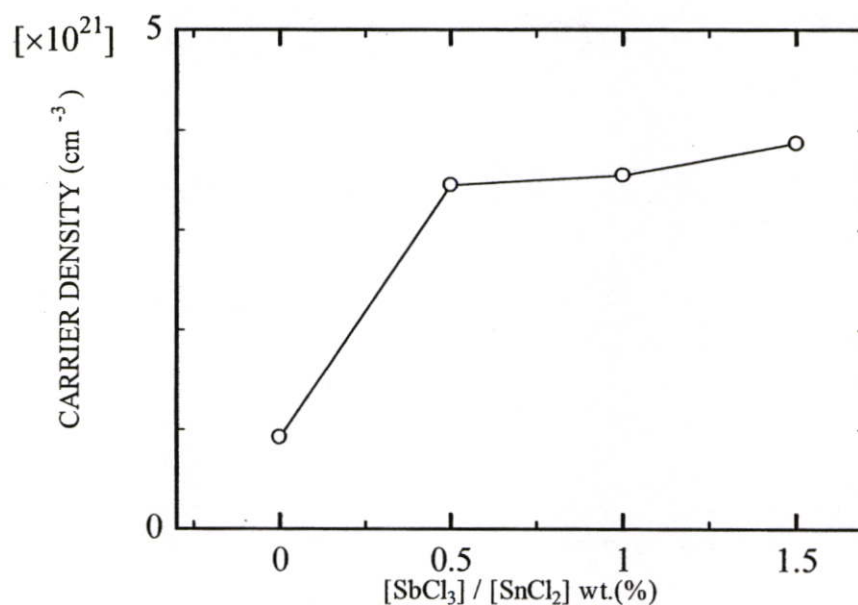
4.4.2 สมบัติทางไฟฟ้า

รูปที่ 4.40 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าเมื่อปริมาณแอนติโมนีเปลี่ยนแปลงไป จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นฟิล์มที่เคลือบโดยไม่ทำการเติมสารเจือฟลูออรีน สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้จะมีค่าสูงที่สุดที่ประมาณ $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ และมีค่าลดลงเป็น $2.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ และ $1.65 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ เมื่อเจือปริมาณแอนติโมนี 0.5%, 1% และ 1.5% ตามลำดับ



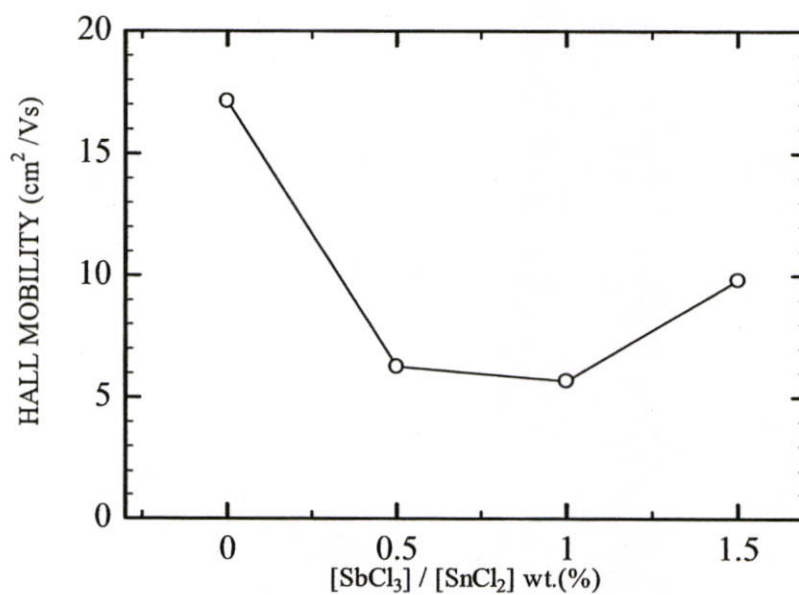
รูปที่ 4.40 การเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือแอนติโมนีกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป

ปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อทำการเปลี่ยนปริมาณสารเจือแอนติโมนีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.41 จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นพาหะของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกสไลด์เมื่อไม่ทำการเจือสารเลยจะมีค่า $9.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ และมีความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นเป็น $3.45 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $3.55 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ และ $3.87 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ เมื่อปริมาณแอนติโมนีเพิ่มขึ้นเป็น 0.5%, 1% และ 1.5% ตามลำดับ ความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มขึ้นมานั้น เนื่องมาจาก อะตอมของแอนติโมนีและอะตอมของดีบุกมีขนาดใกล้เคียงกัน[31, 35, 36] (Sn 0.071 nm และ Sb 0.065 nm) อะตอมสารเจือแอนติโมนีจึงเกิดการเข้าไปแทนที่อะตอมของดีบุก โดยที่ปริมาณสารเจือแอนติโมนีต่ำๆ อะตอมแอนติโมนีที่เข้าไปแทนที่จะมีประจุเป็น Sb^{+5} ซึ่งจะทำตัวเป็นอะตอมผู้ให้(donor) ส่งผลให้ความหนาแน่นพาหะเพิ่มมากขึ้น[30-35] แต่ในการทดลองอื่นๆ เมื่อปริมาณสารเจือแอนติโมนีที่มากเกินไป อะตอมส่วนเกินจะเข้าไปอยู่ในผลึกโดยมีสถานะเป็นประจุ Sb^{+3} ซึ่งจะทำตัวเป็นอะตอมผู้รับ(acceptor) และจะทำหน้าที่ดักจับอิเล็กตรอน ส่งผลให้ความหนาแน่นพาหะมีค่าลดลง[31-35]



รูปที่ 4.41 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือแอนติโมนีกับความหนาแน่นพาหะที่เปลี่ยนไป

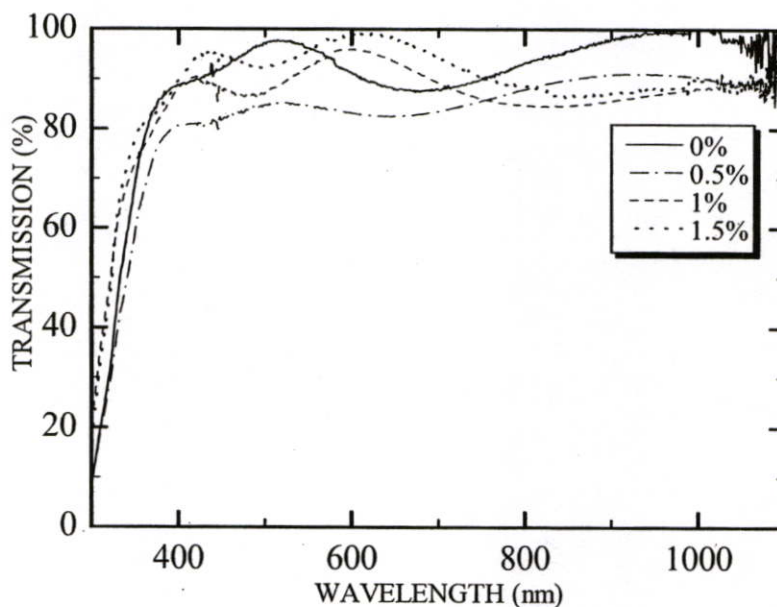
ข้อมูลสภาพคล่องพาหะของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกสไลด์เมื่อปริมาณแอนติโมนีเปลี่ยนไปแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.42 จากผลการทดลองที่วัดได้ สภาพคล่องพาหะมีค่าลดลงจาก 17.1 เป็น 6.3 cm²/Vs และ 5.7 cm²/Vs เมื่อเปลี่ยนจากไม่เจือแอนติโมนีเป็นเจือ 0.5% และ 1% ตามลำดับ หลังจากนั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 9.8 cm²/Vs เมื่อแอนติโมนีมีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 1.5%



รูปที่ 4.42 ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงระหว่างปริมาณสารแอนติโมนีกับสภาพคล่องพาหะที่เปลี่ยนไป

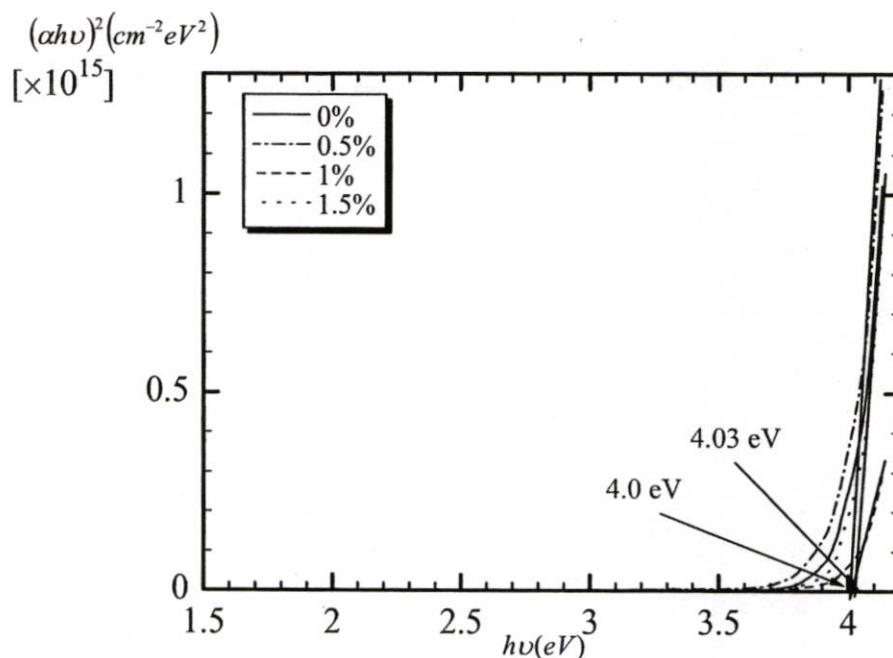
4.4.3 สมบัติทางแสง

ผลการตรวจวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงด้วย UV-VIS Spectrophotometer ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ทำการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มที่ปริมาณสารเจือแอนติโมนี 0%, 0.5%, 1% และ 1.5% บนกระจกสไลด์ จากทุกชิ้นงานที่แต่ละปริมาณสารเจือแอนติโมนีพบได้ว่าฟิล์มบางดังกล่าวนี้มีค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงมากกว่า 80% ในช่วงที่ตามองเห็น แสดงดังรูปที่ 4.43 โดยจะเห็นได้ว่าการส่งผ่านแสงจะมีค่ามากที่สุดเมื่อไม่ทำการเจือสารเลย และจะส่งผ่านแสงได้น้อยลงเมื่อปริมาณสารเจือแอนติโมนีเพิ่มมากขึ้นเป็น 0.5%, 1% และ 1.5% โดยการส่งผ่านแสงที่ได้จะสนับสนุนสภาพคล่องพาหะที่วัดได้ในรูปที่ 4.42 ซึ่งน่าจะอธิบายได้ว่า สภาพคล่องพาหะที่มากหมายถึงความสมบูรณ์ของผลึกมากการส่งผ่านแสงจึงเกิดได้สูง สภาพคล่องพาหะที่น้อยความสมบูรณ์ผลึกน้อยการส่งผ่านแสงจึงเกิดได้ต่ำ จากความสัมพันธ์ของสภาพคล่องพาหะและการส่งผ่านแสงที่กล่าวมา ก็มีการทดลองก่อนหน้าที่มีความสัมพันธ์ในลักษณะนี้เช่นเดียวกัน[31]



รูปที่ 4.43 เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm. ของสารเจือแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ

จากข้อมูลเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.43 สามารถนำมาวาดกราฟเพื่อทำการหาช่องว่างพลังงานแสงที่แต่ละปริมาณสารเจือได้ดังรูปที่ 4.44 และแสดงให้เห็นดังตารางที่ 4.4 จากค่าช่องว่างพลังงานแสงที่ได้ แสดงให้เห็นว่าผลของการเจือสารแอนติโมนีไม่ส่งผลต่อค่าช่องว่างพลังงานแสงที่ได้



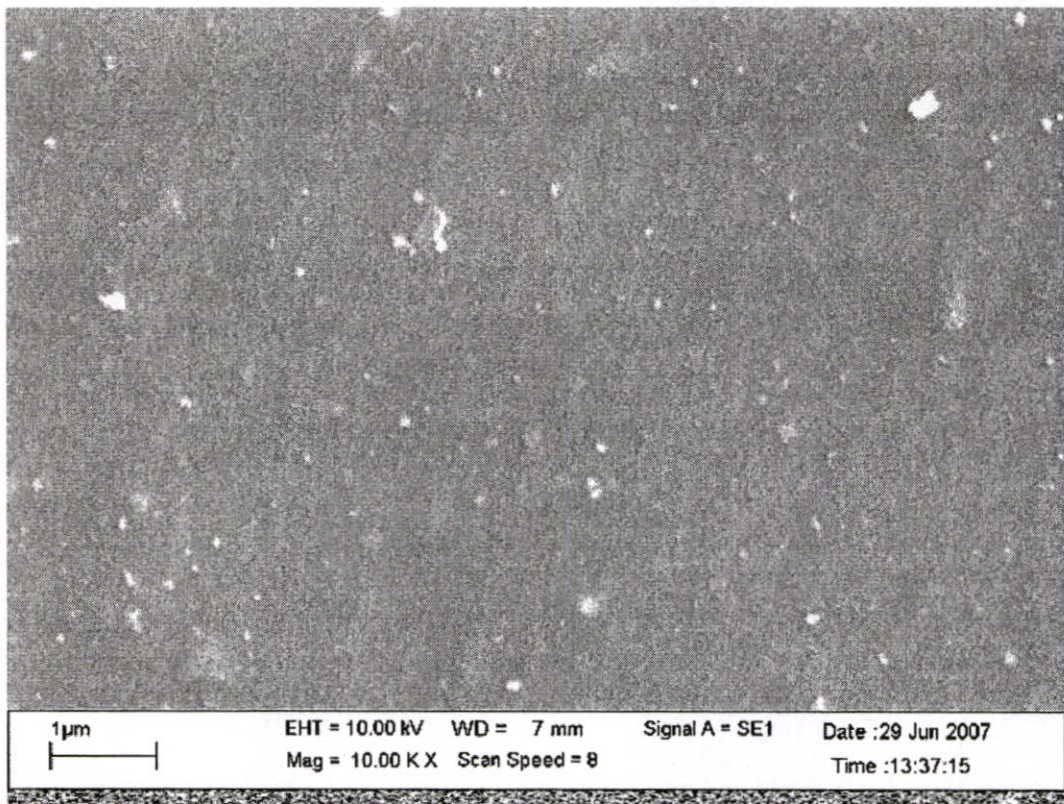
รูปที่ 4.44 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.43 ของสารเจือแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 4.4 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงของปริมาณสารเจือแอนติโมนีปริมาณต่างๆ

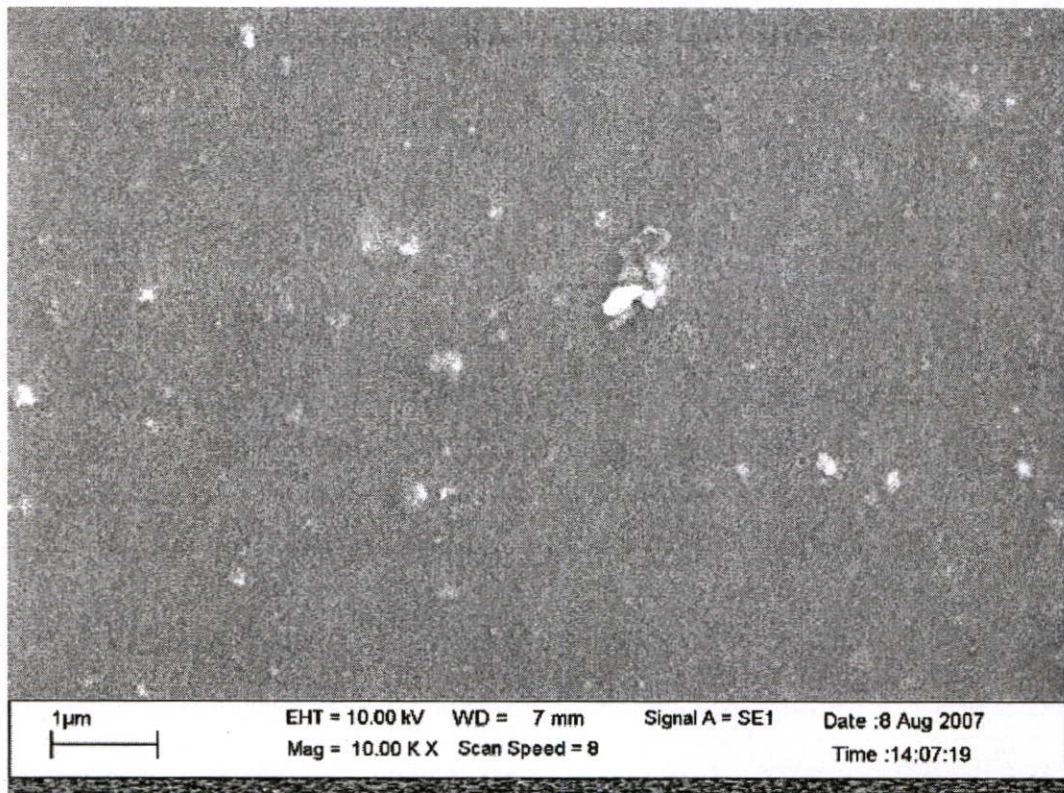
ปริมาณสารเจือ	0%	0.5%	1%	1.5%
ช่องว่างพลังงานแสง	4.03 eV	4.03 eV	4.0 eV	4.03 eV

4.4.4 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์ม

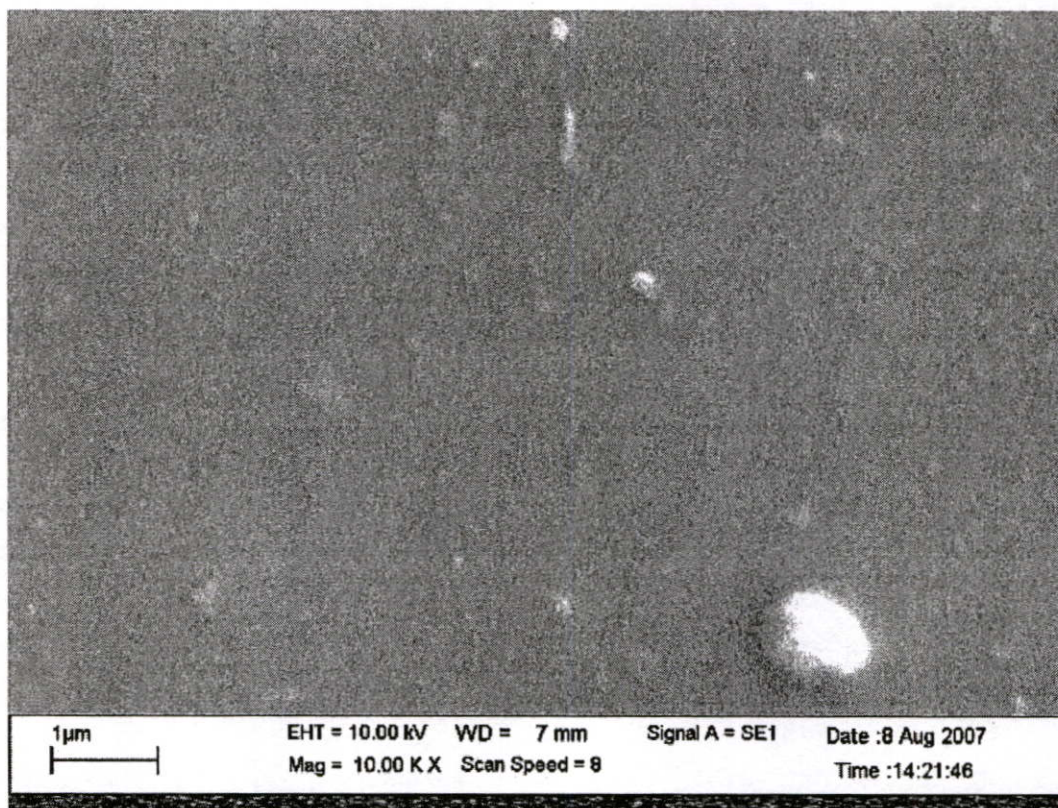
ฟิล์มบางคิบูคอกไซด์ที่ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือแอนติโมนี ถูกนำมาศึกษาพื้นผิวด้วยภาพถ่ายจากเครื่อง SEM โดยสภาพพื้นผิวมีการเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.45 ถึง รูปที่ 4.48 จากภาพถ่ายที่ได้ แสดงให้เห็นว่าปริมาณสารเจือแอนติโมนีที่เปลี่ยนไป ไม่ส่งผลต่อพื้นผิวฟิล์มที่ได้ พื้นผิวฟิล์มเมื่อไม่ทำการเจือสารและเมื่อทำการเจือสาร 0.5%, 1% และ 1.5% นั้นเมื่อมองจากภาพถ่ายแสดงให้เห็นว่า เกรนผลึกที่ได้มีขนาดเล็กและเรียบมากเมื่อเทียบกับการทดลองที่ 3 ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีน ซึ่งสาเหตุอาจเนื่องมาจากปริมาณแอนติโมนีที่ทำการเจือ มีปริมาณมากที่สุดไม่เกิน 1.5% ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณฟลูออรีนในการทดลองที่ 3



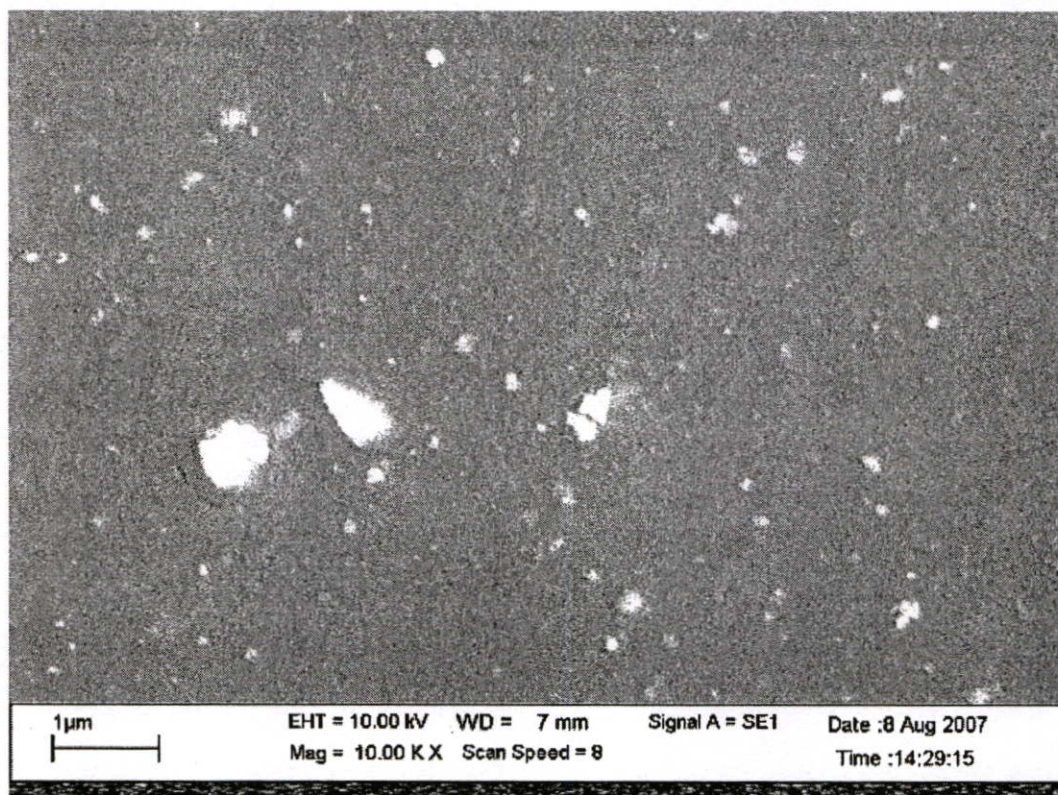
รูปที่ 4.45 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อไม่เจือสารแอนติโมนี



รูปที่ 4.46 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารแอนติโมนี 0.5%



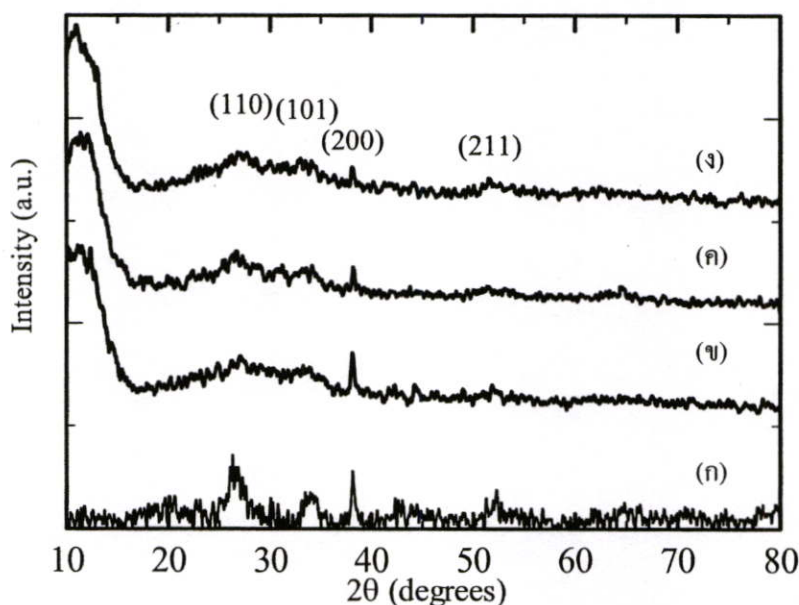
รูปที่ 4.47 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารแอนติโมนี 1%



รูปที่ 4.48 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารแอนติโมนี 1.5%

4.4.5 X-ray Diffraction

รูปที่ 4.49 แสดงโครงสร้างของผลึกฟิล์ม $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ที่ได้นั้น สามารถบอกได้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ที่มีระนาบหลักคือ (110) กับ (101) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผลึก SnO_2 เหมือนการทดลองก่อนหน้า (การทดลองที่ 4.1, 4.2, 4.3) รูป 4.49 (ก) นั้นจะมียอดของระนาบที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับ รูป 4.49 (ข), (ค) และ (ง) โดยจะเห็นได้ว่าความสูงของยอดระนาบต่างๆ โดยเฉพาะยอดระนาบ(200) นั้นมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือแอนติโมนีมากขึ้น จากความสูงของระนาบที่ลดลงแสดงถึงความเป็นผลึกที่ลดลง ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจาก 1. การผิดรูปของผลึกเนื่องมาจากการเกิดแอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_3)[29] และ 2. การผิดรูปของผลึกที่เกิดจากการแทนที่อะตอมด้วยอะตอมของ Sb^{+5} และ Sb^{+3} [31, 32] ดังนั้นสารเจือแอนติโมนีที่เพิ่มมากขึ้น จึงยังส่งผลต่อความเป็นผลึกลดลงเนื่องจากสองสาเหตุที่กล่าวมา



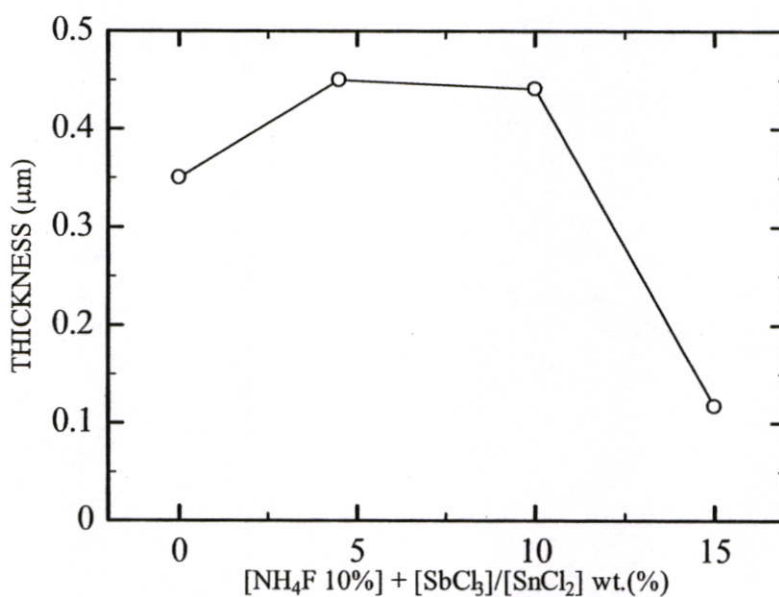
รูปที่ 4.49 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง $\text{SnO}_2:\text{F}$ บนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือแอนติโมนี (ก) 0%, (ข) 0.5%, (ค) 1% และ (ง) 1.5%

4.5 ศึกษาปริมาณการเจือสารร่วมของฟลูออรีนและแอนติโมนีที่มีผลต่อแสงและค่าการนำไฟฟ้า

ในการศึกษาผลของปริมาณสารเจือร่วมฟลูออรีนและแอนติโมนี จะทำการเคลือบฟิล์มเพื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรปริมาณฟลูออรีนและแอนติโมนีที่ทำการผสมบนกระจกสไลด์ที่ทำการเคลือบ โดยระยะเวลาให้ความร้อน 30 วินาที ที่อุณหภูมิให้ความร้อน 400°C ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่อ้างอิงจากผลการทดลองที่ 1 โดยทำการจุ่ม 10 ครั้ง ที่ปริมาณฟลูออรีน 10% wt. และเปลี่ยนแปลงปริมาณแอนติโมนีที่ผสมร่วมคือ 4.5%, 10% และ 15% เมื่อทดลองเสร็จจะทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ต่อไป

4.5.1 ความหนา

การทดลองที่ 5 ได้วัดความหนาฟิล์มบนกระจกสไลด์ที่ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีด้วยภาพถ่ายภาคตัดขวาง ด้วยเครื่อง SEM จากข้อมูลที่ได้นำมาเขียนกราฟความหนาฟิล์ม ได้ดังรูปที่ 4.50 ข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่า เมื่อยังไม่ทำการเจือสารร่วมแอนติโมนี (มีแต่ฟลูออรีน 10%) ความหนาที่ได้จะมีค่าประมาณ 350 นาโนเมตร และเมื่อทำการเจือสารแอนติโมนี 4.5%, 10% และ 15% ความหนาที่ได้จะมีค่าเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 4.50 จากข้อมูลที่ได้ จะเห็นได้ว่าปริมาณสารเจือที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้ความหนาที่ได้มีค่าลดลงโดยแสดงให้เห็นว่าความหนาที่

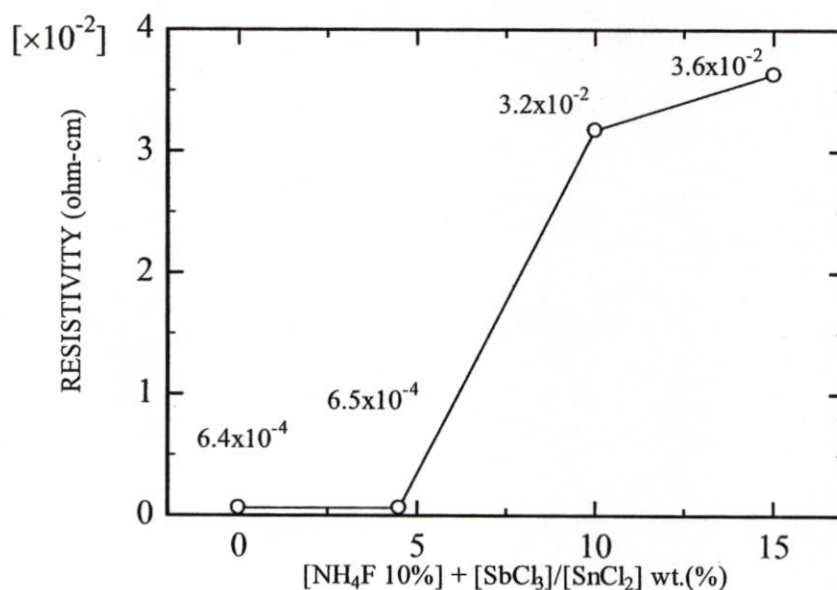


รูปที่ 4.50 ความหนาฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี

ได้มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 117 – 450 นาโนเมตร โดยความหนาฟิล์มที่มากาลดลงนั้น อาจเนื่องมาจากปริมาณแอนติโมนีที่มากขึ้น จากการทดลองที่ 4 และก่อนหน้า[36] อาจเป็นไปได้ที่ความหนาฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือแอนติโมนีเพิ่มขึ้น

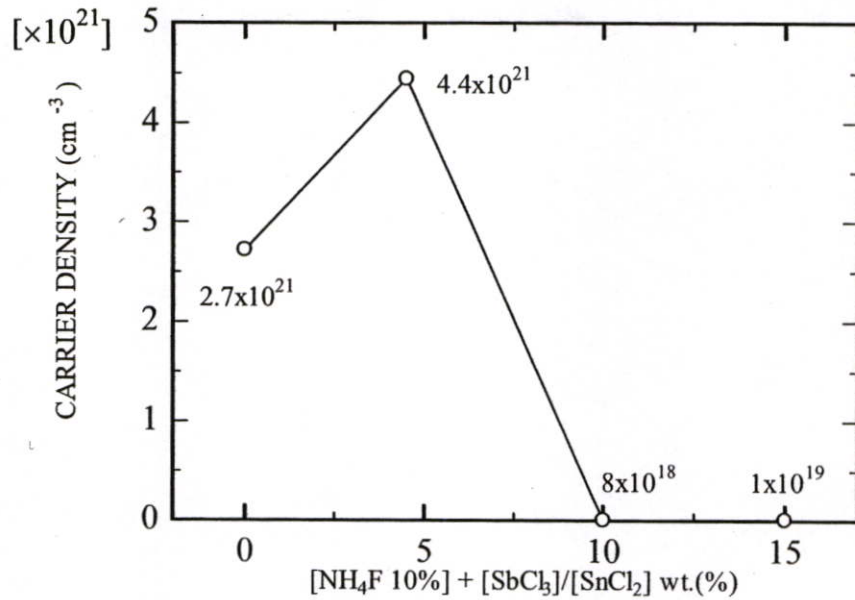
4.5.2 สมบัติทางไฟฟ้า

รูปที่ 4.51 ข้อมูลการเปลี่ยนไปของสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน 10% และปริมาณแอนติโมนีที่เปลี่ยนไป จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นฟิล์มที่เคลือบโดยไม่ทำการเติมสารเจือร่วมแอนติโมนี(ฟลูออรีน 10%) สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้จะมีค่าต่ำที่สุดที่ประมาณ $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$, $3.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ และ $3.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ เมื่อเจือปริมาณแอนติโมนี 4.5%, 10% และ 15% ตามลำดับ



รูปที่ 4.51 สภาพต้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี

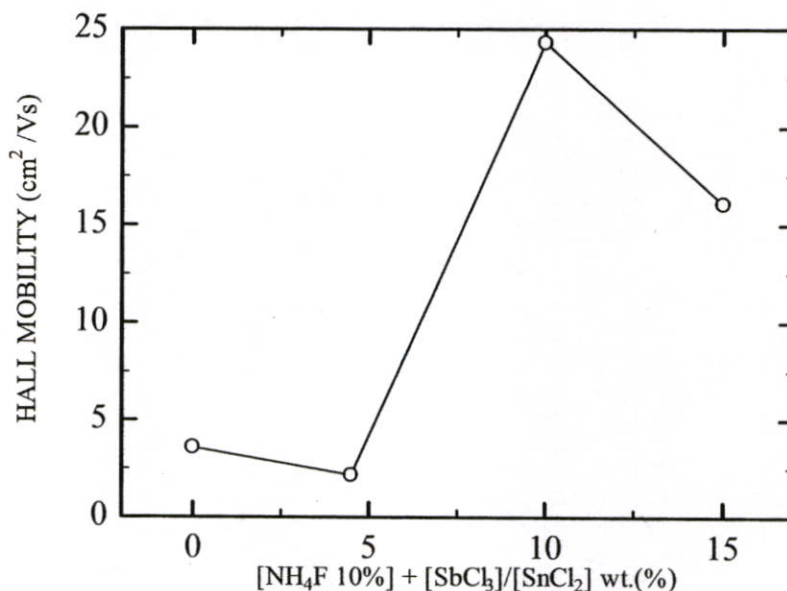
ปริมาณความหนาแน่นพาหะที่เปลี่ยนของฟิล์มคีนอกออกไซด์ที่คงที่สารเจือฟลูออรีน 10% และเปลี่ยนปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีแสดงให้ในรูปที่ 4.52 จากข้อมูลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นพาหะของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกสโกลด์เมื่อไม่ทำการเจือสารเลยจะมีค่า $2.7 \times 10^{21} cm^{-3}$ และมีความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นเป็น $4.4 \times 10^{21} cm^{-3}$ เมื่อปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี 4.5% จากนั้นความหนาแน่นพาหะมีค่าลดลง $8 \times 10^{18} cm^{-3}$ และ $1 \times 10^{19} cm^{-3}$ เมื่อปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีเพิ่มขึ้นเป็น 10% และ 15% ตามลำดับ



รูปที่ 4.52 ความหนาแน่นพาหะที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี

จากฟิล์มคิบุกออกไซด์ที่แต่เดิมเจือสารฟลูออรีนเพียง 10% ได้เกิดการแทนอะตอมของออกซิเจนด้วยอะตอมของฟลูออรีน[15, 28] อยู่ก่อนแล้ว แล้วได้ทำการเจือสารร่วมแอนติโมนีเพิ่มเติมเข้าไปเพื่อแทนที่อะตอมของคิบุก[31, 35, 36] เพื่อให้ความหนาแน่นพาหะที่ได้มีมากขึ้น แต่ผลทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นพาหะมีค่าลดลงเนื่องจากปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีที่มากเกินไป โดยอะตอมแอนติโมนีส่วนเกินจะเข้าไปแทนที่อะตอมของคิบุกในผลึก โดยมีสถานะเป็นประจุ Sb^{+3} ซึ่งส่งผลให้ความหนาแน่นพาหะมีค่าลดลง[31-35] สภาพต้านทานไฟฟ้าที่ได้ในรูปที่ 4.51 จึงมีค่าเพิ่มมากขึ้น

ข้อมูลสภาพคล่องพาหะของฟิล์มที่เคลือบบนกระจกสไลด์เมื่อปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีเปลี่ยนไปแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.53 จากผลการทดลองที่วัดได้ สภาพคล่องพาหะมีค่าลดลงจาก 3.5 เป็น 2.1 cm^2/Vs และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 24.3 และ 16 cm^2/Vs เมื่อเปลี่ยนจากไม่เจือแอนติโมนีเป็นเจือ 4.5%, 10% และ 15% ตามลำดับ

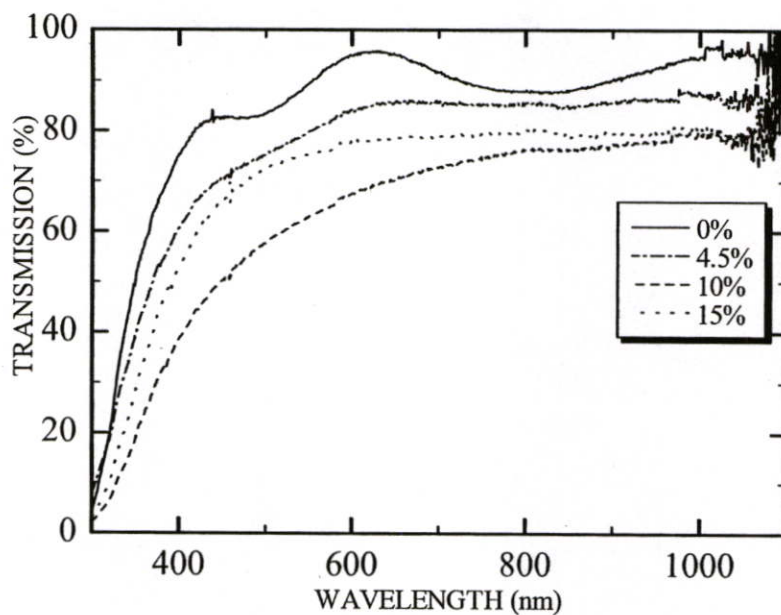


รูปที่ 4.53 สภาพคล่องพาหะที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี

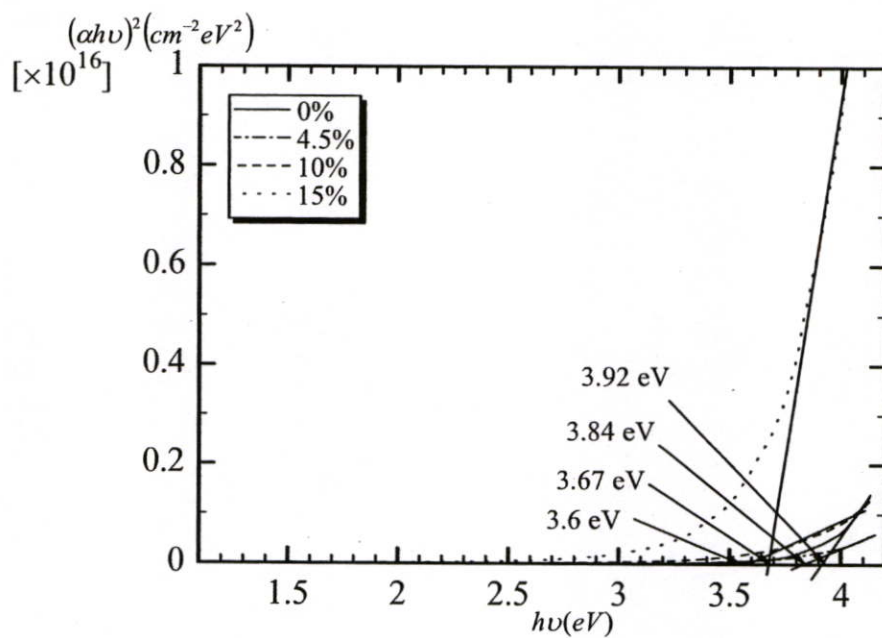
4.5.3 สมบัติทางแสง

ผลการตรวจวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงด้วย UV-VIS Spectrophotometer ของฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน 10% และปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี 0%, 4.5%, 10% และ 15% บนกระจกสไลด์ จากทุกชิ้นงานที่แต่ละปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีพบได้ว่าฟิล์มบางดังกล่าวนี้มีค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงมากกว่า 60% ในช่วงที่ตามองเห็น แสดงดังรูปที่ 4.54 โดยจะเห็นได้ว่าการส่งผ่านแสงจะมีค่ามากที่สุดเมื่อไม่ทำการเจือสารร่วมแอนติโมนีเลย (ฟลูออรีน 10%) และจะส่งผ่านแสงได้น้อยลงเมื่อปริมาณสารเจือแอนติโมนีเพิ่มมากขึ้น โดยเรียงลำดับปริมาณการส่งผ่านน้อยลงมาคือ 4.5%, 15% และ 10% ตามลำดับ โดยสาเหตุการส่งผ่านแสงที่น้อยลง อาจเนื่องมาจากสภาพพื้นผิวของฟิล์มที่มีลักษณะไม่เรียบดังภาพถ่าย SEM ที่แสดงในรูปที่ 4.56-4.59 ตามลำดับ

และจากข้อมูลการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.54 สามารถนำมาวาดกราฟเพื่อทำการหาช่องว่างพลังงานแสงที่แต่ละปริมาณสารเจือได้ดังรูปที่ 4.55 และแสดงให้เห็นดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.54 เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-1100 nm. ของสารเจือรวมแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.55 ช่องว่างพลังงานแสงที่หาได้จากค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในรูปที่ 4.54 ของสารเจือรวมแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 4.5 ตารางแสดงค่าช่องว่างพลังงานแสงของปริมาณสารเจือแอนติโมนีปริมาณต่างๆ

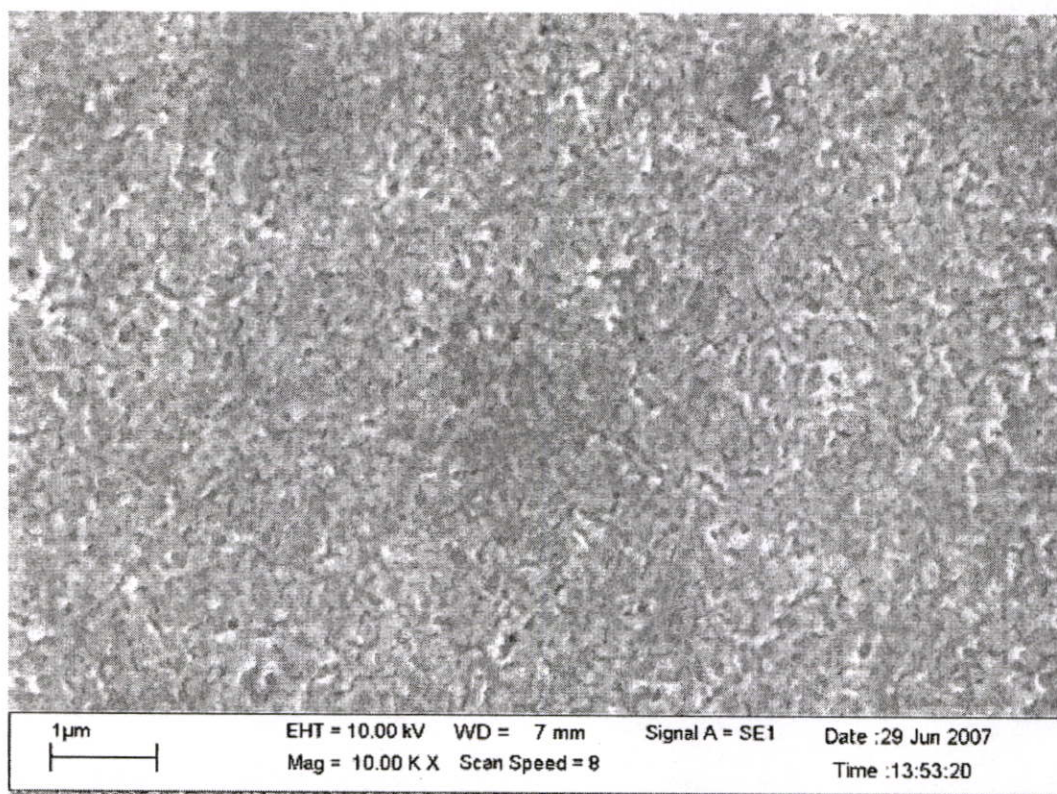
F (10%) + Sb	0%	4.5%	10%	15%
ช่องว่างพลังงานแสง	3.92 eV	3.84 eV	3.67 eV	3.6 eV

จากค่าช่องว่างพลังงานแสงที่ได้ แสดงให้เห็นว่าผลของการเจือสารร่วมแอนติโมนีที่มากขึ้น ได้ส่งผลต่อค่าช่องว่างพลังงานแสงที่ได้โดยมีค่าลดลงจาก 3.92 eV ถึง 3.6 eV เมื่อสารเจือร่วมมีค่ามากขึ้นตามลำดับ

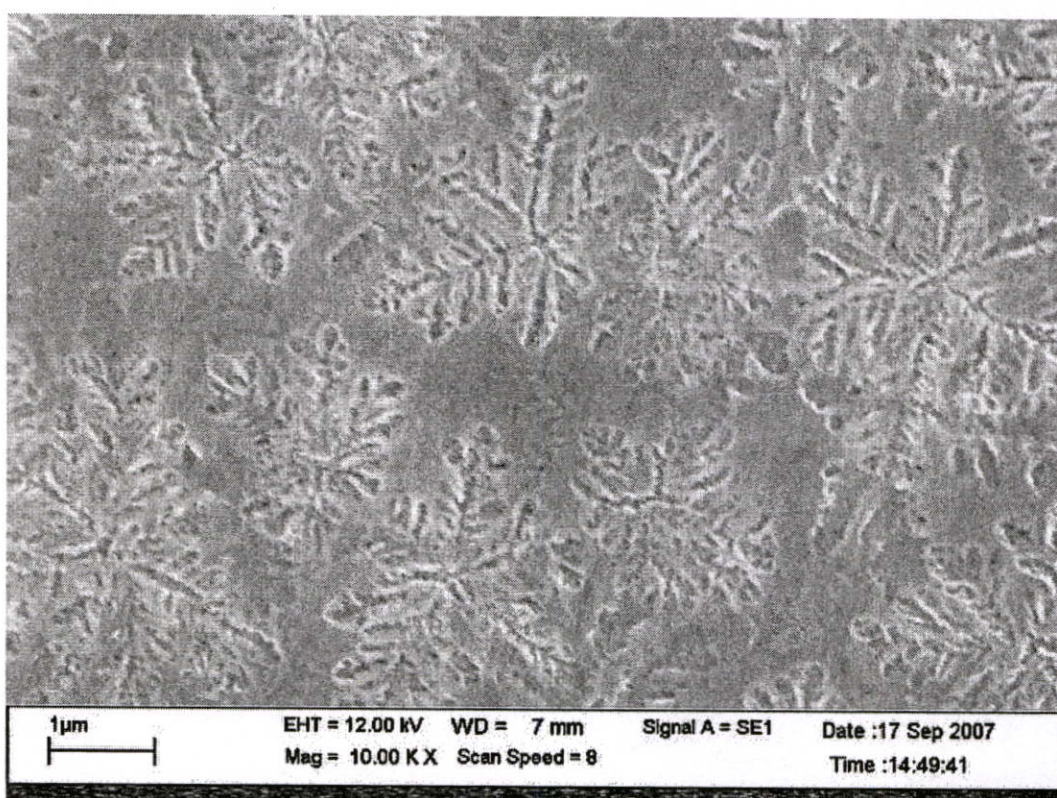
4.5.4 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์ม

ฟิล์มบางคิบุกออกไซด์ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน 10% เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี ถูกนำมาศึกษาพื้นผิวด้วยภาพถ่ายจากเครื่อง SEM โดยสภาพพื้นผิวที่ได้จากภาพถ่ายมีแสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.56 ถึง รูปที่ 4.59 จากภาพถ่ายที่ได้ แสดงให้เห็นว่าปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีที่เปลี่ยนไป ส่งผลให้พื้นผิวฟิล์มมีความไม่เรียบมากขึ้นดังรูปที่ 4.57 และ 4.58 โดยอาจมีสาเหตุมาจากปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนีที่มากเกินไปได้ส่งผลให้เกิดการผิครูปของผลึกมากขึ้น ซึ่งการผิครูปของผลึกก็เนื่องมาจากการเกิดแอนติโมนีออกไซด์(Sb_2O_3)[29] และการแทนที่อะตอมคิบุกด้วยอะตอมของ Sb^{+5} และ Sb^{+3} [31, 32] ดังที่กล่าวไว้ในบททดลองที่ 4 ในรูปที่ 4.59 พื้นผิวฟิล์มที่ได้แสดงให้เห็นว่ามีเม็ดเล็กๆกระจายอยู่ทั่วพื้นผิวของฟิล์ม จุดเล็กๆที่กระจายอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มนั้นเป็นเกรนของผลึกขนาดใหญ่มากที่เกิดมาจากการเจือสารร่วมแอนติโมนีที่มากเกินไป[32]

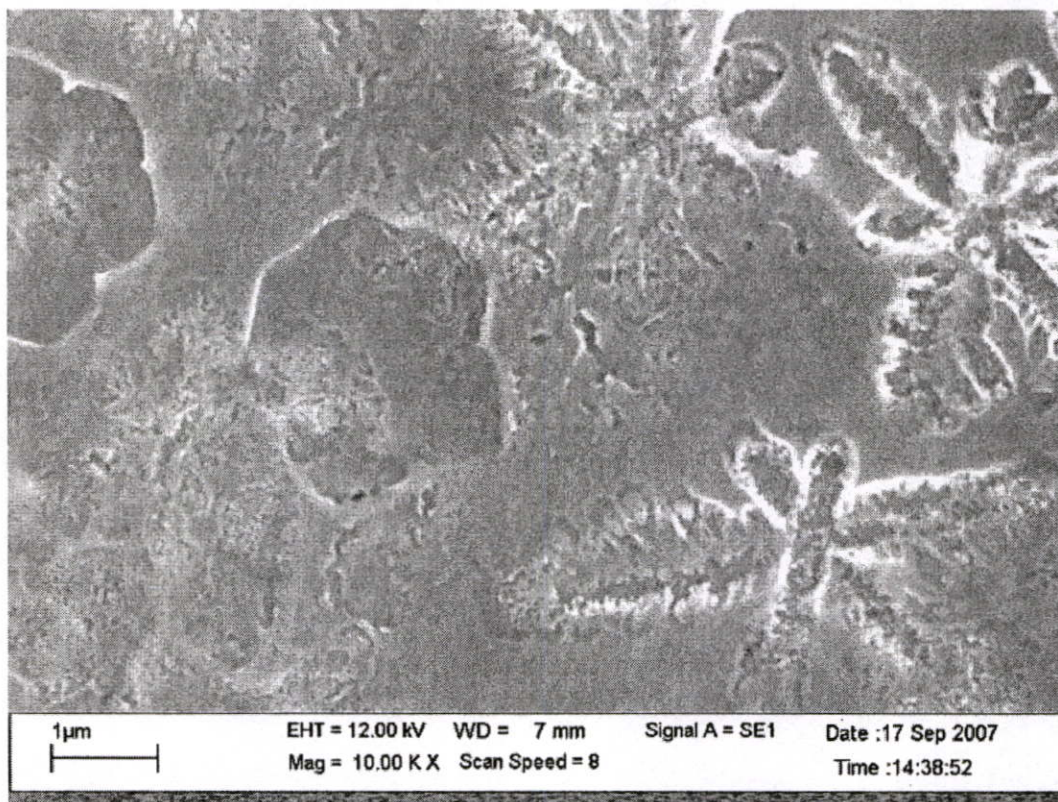
จากภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์มในรูปที่ 4.56 ถึง 4.59 ก็สนับสนุนค่าการส่งผ่านแสงที่วัดได้ในรูปที่ 4.54 ด้วยเช่นกัน



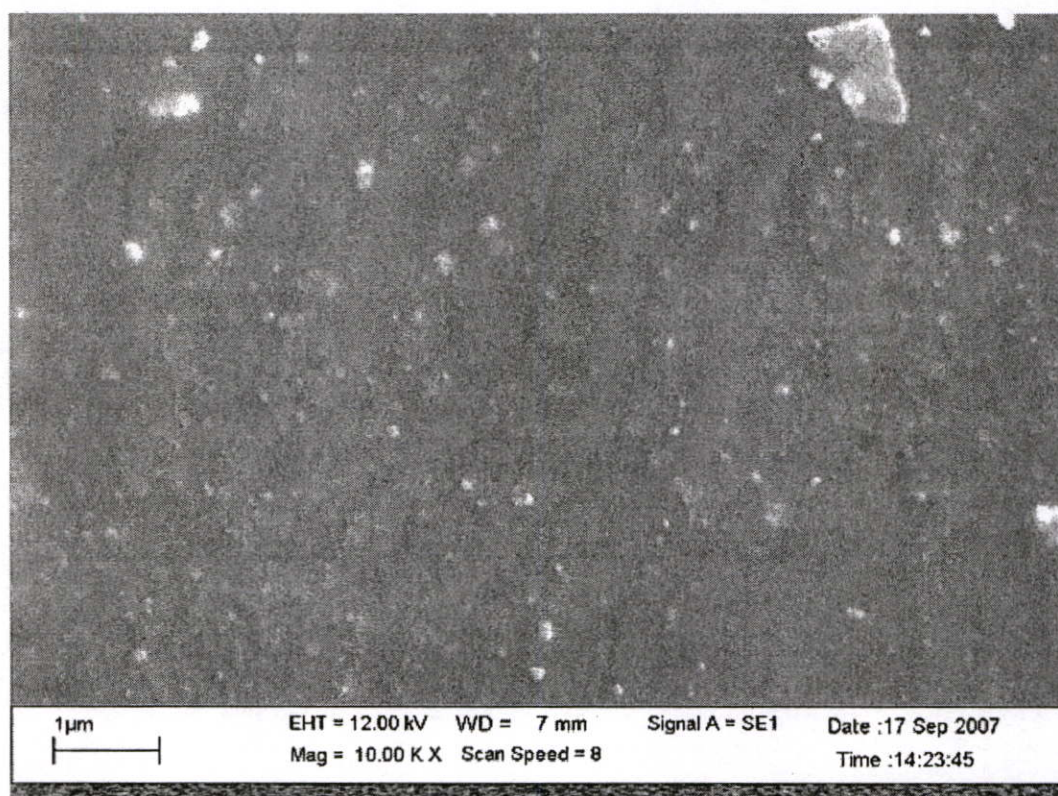
รูปที่ 4.56 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อไม่เจือสารร่วมแอนติโมนี



รูปที่ 4.57 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารร่วมแอนติโมนี 4.5%



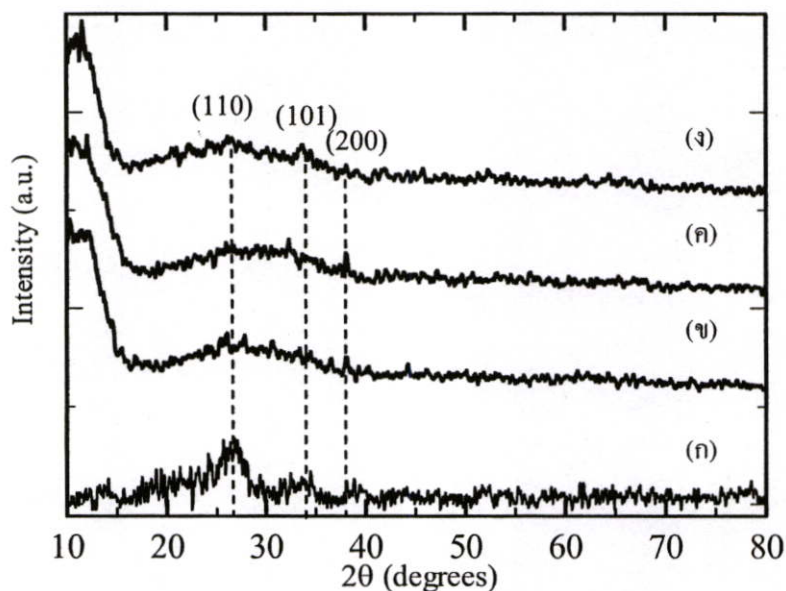
รูปที่ 4.58 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารร่วมแอนติโมนี 10%



รูปที่ 4.59 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM กำลังขยาย 10000 เท่า เมื่อเจือสารร่วมแอนติโมนี 15%

4.5.5 X-ray Diffraction

รูปที่ 4.60 แสดงโครงสร้างของผลึกฟิล์ม SnO_2 ที่เจือสารร่วมด้วยฟลูออรีนและแอนติโมนี จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ที่ได้นั้น สามารถบอกได้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ที่มีระนาบหลักคือ (110) กับ (101) ที่ฟิล์มเจือสารฟลูออรีน 10% แต่ยังไม่ทำการเจือสารร่วมแอนติโมนีดังรูปที่ 4.60(ก) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของผลึก SnO_2 แต่เมื่อฟิล์มเจือสารร่วมแอนติโมนีเพิ่มมากขึ้น จะเห็นได้ว่าขอบระนาบต่างๆจะมีค่าลดลงจนเกือบไม่เห็นเลย ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายพื้นผิว SEM ที่แสดงให้เห็นดังรูปที่ 4.56 ถึง 4.59 และสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ XRD ในการทดลองที่ 4



รูปที่ 4.60 ข้อมูลการวัด XRD ของฟิล์มบาง $\text{SnO}_2:\text{F}$ บนกระจกสไลด์ ที่ปริมาณสารเจือฟลูออรีน 10% ต่อปริมาณสารเจือร่วมแอนติโมนี (ก) 0%, (ข) 4.5%, (ค) 10% และ (ง) 15%

ตอนที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

รายงานฉบับนี้ได้กล่าวถึงการสร้างฟิล์มบางคิบุคอกไซด์เจือสารฟลูออรีน, แอนติโมนี และการเจือสารร่วมระหว่างฟลูออรีนและแอนติโมนีด้วยวิธีการจุ่ม โดยมีสารเคมีตั้งต้นที่ใช้คือ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4F , SbCl_3 และ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ เป็นแหล่งกำเนิดคิบุค, ฟลูออรีน, แอนติโมนีและเป็นตัวทำละลายตามลำดับ โดยได้ทำการศึกษาคุณสมบัติฟิล์มจากการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขต่างๆทั้งหมด 5 การทดลอง ซึ่งแต่ละการทดลองก็ได้ข้อสรุปต่างๆดังต่อไปนี้

เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาให้ความร้อนและอุณหภูมิในการให้ความร้อนส่งผลต่อการส่งผ่านแสงและสภาพต้านทานฟิล์มที่ได้ดังนี้ จากผลการทดลองพบว่า การให้ความร้อนระหว่างการจุ่มแต่ละครั้งที่อุณหภูมิต่ำนั้นต้องใช้เวลาในการอบที่นานเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความต้านทานต่ำ ในขณะที่การอบที่อุณหภูมิสูงจะใช้เวลาที่สั้นลงโดยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมอยู่ในช่วง $400\text{--}450^\circ\text{C}$ และ $30\text{--}60$ วินาทีตามลำดับ ผลของสภาพพื้นผิวจากการวิเคราะห์ด้วย AFM พบว่าพื้นผิวของฟิล์มจะขรุขระมากขึ้นและขนาดเกรนผลึกใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิและระยะเวลาการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ค่าเฉลี่ยส่งผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็นของฟิล์มที่ได้จากการทดลองนี้มากกว่า 80% และมีช่องว่างพลังงานทางแสงอยู่ในช่วง $3.77\text{--}3.84\text{ eV}$ ผล XRD ที่ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม $\text{SnO}_2\text{:F}$ เป็นผลึกแบบเตตระโกนอลที่มีระนาบหลักเป็น (110) และ (101)

เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความหนาของฟิล์มด้วยการเพิ่มจำนวนครั้งของการจุ่ม จากผลการทดลอง ความหนาของฟิล์มที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเชิงเส้นเมื่อจุ่มเป็นจำนวนมากขึ้น ผลจากความหนาฟิล์มที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สภาพต้านทานไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลง ที่ความหนาฟิล์มต่ำพื้นผิวฟิล์มจะมีขนาดเกรนผลึกเล็กและเมื่อความหนาฟิล์มเพิ่มมากขึ้นขนาดเกรนผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็นของฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อความหนาฟิล์มเพิ่มมากขึ้นและมีค่าอยู่ในช่วง 60 – 90% จากผล XRD แสดงให้เห็นว่าการเรียงตัวของผลึกสูงขึ้นเมื่อความหนาฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นและผลที่ได้ยังแสดงให้เห็นอีกว่าฟิล์ม $\text{SnO}_2\text{:F}$ เป็นผลึกแบบเตตระโกนอลที่มีระนาบหลักเป็น (110) และ (101)

เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือฟลูออรีนที่เคลือบลงบนกระจกฐานรองสองชนิด จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการไม่เจือสาร สภาพต้านทานไฟฟ้าที่ได้ดีกว่าเจือสาร เมื่อทำการเจือสารมากขึ้นสภาพต้านทานที่ได้มีค่าลดลงเนื่องมาจากความหนาแน่นและสภาพคล่อง

พาหะมีค่าลดลงโดยมีผลมาจากพื้นผิวฟิล์มที่ไม่เรียบ ซึ่งมีสาเหตุมาจากชนิดกระจกที่นำมาใช้เป็นฐานรอง การเจือสารไม่ส่งผลต่อช่องว่างพลังงานแสงที่ได้ แต่ทำให้การส่งผ่านแสงลดลง ผล XRD ที่ได้ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบลงบนกระจกสไลด์ จะมีการเรียงตัวของผลึกได้ดีกว่าบนกระจกธรรมดาที่ความหนาฟิล์มใกล้เคียงกัน โดยฟิล์มที่ได้เป็นผลึกแบบเตตระโกนอลที่มีระนาบหลักคือ (110) และ (101)

เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือแอนติโมนีมากขึ้นสภาพด้านทานไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยมีสาเหตุมาจากความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องมาจากการแทนที่อะตอมของดีบุกด้วยอะตอมของแอนติโมนีที่มีประจุ Sb^{+5} ผลการวัดค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เจือสารแอนติโมนีมีการส่งผ่านแสงมากกว่า 80% ภาพถ่ายพื้นผิวที่ได้จาก SEM บ่งบอกว่าไม่มีความแตกต่างกันเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเจือแอนติโมนี ผลวิเคราะห์ XRD แสดงให้เห็นว่าเป็นผลึกของฟิล์มลดลงเล็กน้อย โดยมีสาเหตุมาจากการผิดรูปของผลึกที่เกิดจากปริมาณสารเจือแอนติโมนีที่มากเกินไป

ฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือสารฟลูออรีน 10% และสารเจือร่วมแอนติโมนีที่ปริมาณต่างๆ สภาพด้านทานไฟฟ้าที่ได้มีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารเจือแอนติโมนีเพิ่มมากขึ้น เนื่องมาจากความหนาแน่นพาหะมีค่าลดลง โดยมีผลมาจากการแทนที่อะตอมของดีบุกด้วยอะตอมของแอนติโมนีที่มีประจุ Sb^{+3} มากเกินไป การส่งผ่านแสงที่ได้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่เจือสารร่วมสองชนิดมีการส่งผ่านแสงมากกว่า 60% โดยมีสาเหตุมาจากพื้นผิวของฟิล์มที่ไม่เรียบดังภาพถ่ายที่ได้จาก SEM ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณสารเจือร่วมที่มากขึ้นได้ส่งผลกระทบต่อสภาพพื้นผิวฟิล์มที่ได้ อีกทั้งยังส่งผลกระทบต่อความเป็นผลึกของฟิล์มที่มีค่าลดลง ดังผลวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จาก XRD

จากสรุปผลการทดลองทั้งห้าการทดลอง สามารถนำมาสรุปสาเหตุรวมของผลที่เกิดขึ้นต่างๆ โดยจะแสดงให้เห็นว่าสภาพด้านทานไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปมีผลโดยตรงเนื่องจาก oxygen vacancy ที่เกิดระหว่างรอยต่อของฟิล์มแต่ละชั้นเมื่อทำการจุ่มและให้ความร้อน ซึ่งจะอธิบายได้ว่า (1) เมื่อระยะเวลาให้ความร้อนนานขึ้นและอุณหภูมิสูงขึ้น จะส่งผลให้ที่รอยต่อของฟิล์มแต่ละชั้นนั้นเกิดการจับพันธะระหว่างดีบุกกับออกซิเจนได้สมบูรณ์ขึ้น ส่งผลให้ oxygen vacancy ลดลง ความหนาแน่นพาหะลดลง สภาพด้านทานไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้นเมื่อเลยช่วงเวลาที่เหมาะสมไป(30วินาที) (2) เมื่อความหนาฟิล์มมากขึ้น oxygen vacancy ที่เกิดบริเวณระหว่างรอยต่อแต่ละชั้นของฟิล์มจึงเพิ่มมากขึ้น ความหนาแน่นพาหะมีค่าเพิ่มมากขึ้น สภาพด้านทานไฟฟ้าที่ได้จึงมีค่าลดลง (3) การเจือสารฟลูออรีนมากขึ้นเมื่อเคลือบฟิล์มบนกระจกสไลด์ จะทำให้ oxygen vacancy ที่มีมากในระหว่างชั้นรอยต่อของฟิล์มลดลง เนื่องจากตำแหน่ง oxygen vacancy ที่มีอิเล็กตรอนอิสระอยู่ 2 ตัว ได้ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของฟลูออรีนที่มีอิเล็กตรอนอิสระเหลือจากการจับพันธะกับอะตอมดีบุกเพียง 1 ตัว (อิเล็กตรอนอิสระลดจาก 2 เหลือ 1 ตัว) เมื่อเจือฟลูออรีนมากขึ้นจึงทำให้ความหนาแน่นพาหะมีค่าลดลง สภาพด้านทานไฟฟ้าที่ได้จึงมีค่าเพิ่มขึ้น (4) ในขณะที่สภาพด้านทานไฟฟ้าบนกระจก

ธรรมดาที่มีค่าลดลงเมื่อเจือสารฟลูออรีนมากขึ้น เนื่องมาจากกระจกธรรมดาที่มีอัตราการขยายตัวเมื่อถูกให้ความร้อนมากกว่ากระจกสไลด์ อีกทั้งยังโดนกัดด้วยกรด HF ที่เกิดจากการเจือ NH_4F ได้ง่ายกว่ากระจกสไลด์ พิล์มชั้นแรกๆจึงไม่มีความเรียบอีกทั้งยังเกิดการแทรกตัวและซ้อนทับกันจนเหมือนไม่มีรอยต่อระหว่างชั้นเมื่อฟิล์มหนาขึ้น ดังนั้นความหนาแน่นพาหะจึงมีมากขึ้นเนื่องจาก oxygen vacancy ไม่ถูกแทนที่ด้วยอะตอมสารเจือฟลูออรีน อีกทั้งอะตอมฟลูออรีนบางส่วนยังสามารถจับพันธะกับอะตอมดีบุกแล้วเหลืออิเล็กตรอนอิสระอีก 1 ตัว สภาพต้านทานไฟฟ้าที่ได้จึงมีค่าลดลง (5) ในการเจือสารแอนติโมนี ได้ให้สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงซึ่งมีผลมาจากความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอะตอมของแอนติโมนีได้เข้าไปแทนที่อะตอมของดีบุก โดยไม่รบกวนตำแหน่ง oxygen vacancy ที่ระหว่างรอยต่อของชั้นฟิล์มเหมือนอย่างฟลูออรีน อิเล็กตรอนอิสระที่ได้จึงมาจากสองแหล่งคือ อิเล็กตรอนอิสระที่เหลือจากการจับพันธะระหว่างอะตอมของแอนติโมนีกับออกซิเจนและอิเล็กตรอนอิสระที่ตำแหน่ง oxygen vacancy (6) จากสารเจือฟลูออรีนที่เพิ่มมากขึ้นได้ลดอิเล็กตรอนอิสระจาก oxygen vacancy ที่ระหว่างรอยต่อชั้นฟิล์มแล้ว แอนติโมนีที่มากเกินไปได้เข้าไปแทรกตัวในผลึก ส่งผลให้ฟิล์มมีโครงสร้างเปลี่ยนไป ทำให้ความหนาแน่นพาหะมีค่าลดลง สภาพต้านทานไฟฟ้าจึงเพิ่มมากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลอง การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการจุ่ม นับว่าเป็นวิธีการเคลือบฟิล์มที่ค่อนข้างง่ายและให้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอดี แต่อย่างไรก็ตาม ฟิล์มที่ได้จากการทดลองยังไม่เคยปรับสภาพด้วยความร้อน (anneal) ดังนั้นฟิล์มที่ได้จากการจุ่มแต่ละครั้งและให้ความร้อนนั้น จะมีรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์ม ซึ่งเป็นตัวแปรที่ทำให้เกิดผลต่างๆตามมา การปรับสภาพด้วยความร้อนหลังการเคลือบด้วยวิธีการจุ่มจึงยังคงต้องมีการศึกษาต่อไป

สารแอนติโมนีคลอไรด์ (SbCl_3) มีลักษณะเป็นเกล็ดขนาดใหญ่ สีขุ่นๆ เป็นสารเคมีที่มีความไวต่อความชื้นในบรรยากาศอย่างมาก นำออกมาใช้งานในบรรยากาศปกติ ไม่ถึง 1 นาที ก็จะทำให้เกิดผลึกดูความชื้นในบรรยากาศจนกลายเป็นของเหลวได้อย่างรวดเร็ว รวมทั้งเกล็ดผลึกที่อยู่ในภาชนะก็จะหลอมรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่ อีกทั้งการรวมตัวกับความชื้นยังก่อให้เกิดก๊าซพิษกรดไฮดรอกลอลิก ดังนั้นการเก็บรักษาและการใช้งานจึงควรเก็บอย่างมิดชิดในตู้เก็บความชื้น การนำออกมาใช้จึงควรทำในบรรยากาศที่แห้งและควรทำอย่างรวดเร็วในตู้ป้องกันก่อนที่เกล็ดผลึกจะรวมตัวกับความชื้นกลายเป็นของเหลวและปล่อยก๊าซพิษออกมา

เอกสารอ้างอิง

- [1] B. G. Lewis and D. C. Paine (2000) MRS BULLETIN, AUGUST, 22-27
- [2] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah (2005) Solar Energy Materials & Solar Cells 86 385-397
- [3] Y. Sawada, C. Kobayashi, Shigeyuki Seki, Hiroshi Funakubo (2002) Thin Solid Films 409 46-50
- [4] Fukano, Tomoyoshi Motohiro (2004) Solar Energy Materials & Solar Cells 82 567-575
- [5] G. Gordon, 2000 Criteria for choosing Transparent Conductors, MRS BULLETIN, AUGUST, 2000,52-57
- [6] A. Tunic, Z.V. Marinkovic, L. Mancic, M. Cilense, O. Milosevic (2003) Journal of Materials Processing Technology 143-144 41-45
- [7] B. Oh, Min-Chang Jeong, Woong Lee, Jae-Min Myoung (2005) Journal of Crystal Growth 74, 453-457.
- [8] Seung-Chul Lee, Jae-Ho Lee, Tae-Sung Oh, Young-Hwan Kim (2003) Solar Energy Materials & Solar Cells 75 481-487
- [9] S. C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva DasGupta (1998) Surface and Coatings Technology 102 73-80
- [10] D. Yu, Weichao Yu, Debao Wang, Yitai Qian (2002) Thin Solid Films 419 166-172
- [11] J. Huang, Din-Wen Kuo, Bor-Yuan Shew (1996) Surface and Coatings Technology 79 263-267
- [12] P.S. Patil, R.K. Kwar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare (2003) Ceramics International 29 725-734
- [13] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Canestraro, E.C.S Magalhaes, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva Jr., I. Pepe, A. Perreira da Silva (2006) Applied Surface Science 252 5361-5364
- [14] Sekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva DasGupta (1999) Thin Solid Films 350 72-78
- [15] E. Elangovan, K. Ramamurthi (2005) Applied Surface Science 249 183-196
- [16] David s. Ginley and Clark Bright, Guest Editors (2000) MRS BULLETIN, AUGUST, 15-18
- [17] Tadatsugu Minami (2000) MRS BULLETIN, AUGUST, 38-44
- [18] Smas S. "Development of a Spray Pyrolysis Coating Process for Tin Oxide Film Heat Mirrors" Degree of Master of Engineering Thesis of Energy Technology Program, School of Energy and Material, King Mongkut's Institute of Technology Thonburi. 1996

- [19] วนิดา คำดี. “การศึกษาการเคลือบผิวด้วยฟิล์มซิลิกาที่เตรียมโดยกระบวนการโซล-เจลโดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ”. วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2544.
- [20] Mineralogy Database. “General Cassiterite Information”. [online]. Available :
<http://webmineral.com/data/cassiterite.shtml>
- [21] The atomic structure of material. “Common Salt”. [online]. Available :
<http://www.ill.fr/dif/3D-crystals/salt.html>
- [22] WebElement™ periodic table. “Tin”. [online]. Available :
<http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Sn/O2Sn1-18282105.html>
- [23] พิรินทร พลายเวช. “การเคลือบฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์โดยวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริงเพื่อใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์”. วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2547.
- [24] Yalan Hu, Xungang Diao, Cong Wang, Weichang Hao, Tianmin Wang (2004) *Vacuum* 75 183-188
- [25] T. Serin, N. Serin, s. Karadeniz, H. Sari, N. Tugluoglu, O. Pakma (2006) *Journal of Non-crystalline Solids* 352 209-215
- [26] I.H. Kim, J.H. Ko, D. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, J.-h. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik, W.M. Kim (2006) *Thin Solid Films* 515 2475-2480
- [27] J. Lawrence, P. Lubrani, L. Li (2001) *Surface and Coatings Technology* 137 235-240
- [28] D. Zaouk, R. al Asmar, J. Podlecki, Y.Zaatar, A. Khoury, A. Foucaran (2007) *Microelectronic Journal* 38 884-887
- [29] Daoli Zhang, Liang Tao, Zhibing Deng, Jianbing Zhang, Liangyan Chen (2006) *Material Chemistry and Physics* 100 275-280
- [30] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park (2006) *Thin Solid Films* 510 154-158
- [31] S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy (1999) *Journal of Crystal Growth* 197 858-864
- [32] Daoli Zhang, Zhibing Deng, Jianbing Zhang, Liangyan Chen (2006) *Materials Chemistry and Physics* 98 353-357
- [33] E. Elangovan, S.A. Shivashankar, K. Ramamurthi (2005) *Journal of Crystal Growth* 276 215-221
- [34] R. Outemzabet, N. Bouras, N. Kesri (2007) *Thin Solid Films* 515 6518-6520
- [35] Garima Jain, R. Kumar (2004) *Optical Materials* 26 27-31

- [36] K.Y. Rajpure, M.N. Kusumade, Micheal N. Neumann-Spallart, C.H. Bhosale (2000)
Materials Chemistry and Physics 64 184-188
- [37] รศ.ดร. สมเกียรติ สุภเดช. “เซมิคอนดักเตอร์ฟิสิกส์”. ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [38] Electronics and Electrical Engineering Laboratory “Hall effect Measurement”. [online].
Available: <http://www.eeel.nist.gov/812/hall.html>

ภาคผนวก ก

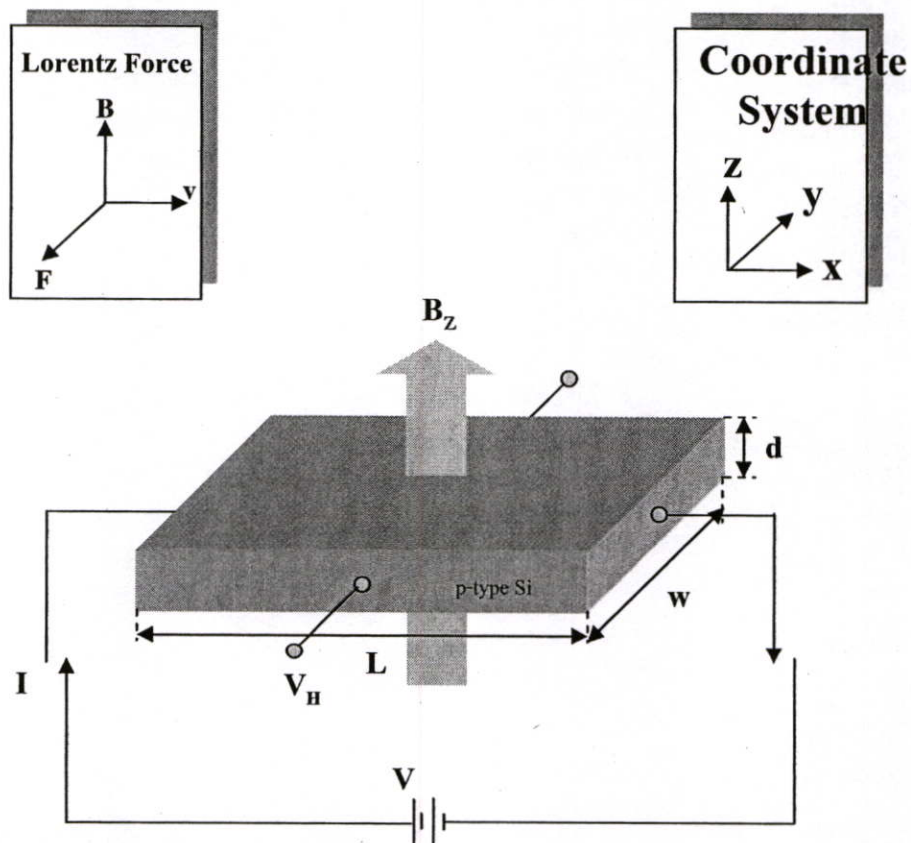
ทฤษฎีและปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect)

ปรากฏการณ์ของฮอลล์ (Hall Effect)[37]

เป็นการวัดและหาค่าพารามิเตอร์ในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งในปรากฏการณ์ของฮอลล์นี้ ใช้วัดหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า, ความหนาแน่นของพาหะ, ชนิดของพาหะ และสภาพคล่องของพาหะ ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมกันมาก โดยเมื่อนำแผ่นสารกึ่งตัวนำบางที่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก พาหะประจุ (charge carriers) ในตัวนำสามารถเบนไปจากแนวทางเดิมได้ และการเบนนี้มีผลทำให้เกิดสนามไฟฟ้าในตัวนำบางในทิศตั้งฉากกับทั้งกระแสไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก ซึ่งในโครงการงานนี้ใช้เทคนิคของ van der Pauw

ทฤษฎีและหลักการปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect)

หลักการของปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) คือ ขณะที่มีการเคลื่อนที่ของกระแส J_x ไหลผ่านแท่งสารกึ่งตัวนำในทิศทางหนึ่ง (+x) เมื่อให้สนามแม่เหล็ก B_z ตัดผ่านในทิศ z โดยตั้งฉากกับทิศของกระแส J_x จะทำให้มีสนามไฟฟ้าด้านขวางเกิดขึ้น โดยมีทิศทาง y ซึ่งตั้งฉากกับทิศของกระแสและทิศทางของสนามแม่เหล็ก ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) ผลจากการทดลองนี้ทำให้สามารถยืนยันได้ว่า ในสารกึ่งตัวนำมีพาหะนำประจุอยู่สองชนิดที่แตกต่างกันคือ อิเล็กตรอน (electron) และ โฮล (hole)



รูปที่ ก.1 ปรากฏการณ์ของฮอลล์ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี

พิจารณาแท่งสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) แท่งหนึ่ง ยาว L กว้าง w หนา d ถูกนำไปต่อกับแหล่งจ่ายแรงดันความต่างศักย์ V_x โวลต์ ทำให้เกิดกระแส J_x ไหลในทิศ $+x$ และให้สนามแม่เหล็ก B_z ตัดผ่านแท่งสารกึ่งตัวนำในทิศ z โดยตั้งฉากกับทิศของกระแสดังแสดงในรูปที่ ก.1

ซึ่งโฮลที่เป็นพาหะส่วนมาก และมีประจุไฟฟ้าเป็นบวกอยู่ภายในแท่งสารกึ่งตัวนำชนิดพี เมื่อได้รับอิทธิพลจากสนามไฟฟ้า E_x จะเกิดแรงกระทำต่อโฮล ทำให้โฮลเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v_x ในทิศทาง $+x$ และเมื่อมีสนามแม่เหล็ก B_z ตัดผ่าน โดยมีทิศตั้งฉากกับกระแส จะเกิดมีแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) กระทำต่อโฮลโดย

$$F_L = qv \times B \quad (1)$$

ซึ่ง F_L คือแรงลอเรนซ์และมีขนาดเป็น

$$|F| = qv_x B_z \quad (2)$$

ทิศทางของแรงลอเรนซ์ คือ $-y$ ดังนั้น จะทำให้โฮลเคลื่อนที่เบี่ยงเบนมาทางแกน $-y$ และมาสะสมอยู่ที่บริเวณด้านหน้าของแท่งสารกึ่งตัวนำด้านตรงข้ามจึงมีประจุไฟฟ้าลบเกิดขึ้น ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าภายใน E_y มีทิศ $+y$ สนามไฟฟ้านี้จะต่อต้านการเคลื่อนที่ของโฮล ซึ่งถูกกระทำด้วยแรงลอเรนซ์ ในภาวะสมดุลและ steady state ซึ่งโฮลสามารถเคลื่อนที่ตรงไปทิศทาง $+x$ ได้ แสดงว่าแรงลอเรนซ์ (F_y) และแรงจากสนามไฟฟ้าภายใน (qE_y) มีค่าเท่ากัน

$$F = qE_y = F_L = qv_x B_z \quad (3)$$

หรือ

$$qE_y = qv_x B_z \quad (4)$$

จาก $J_x = pqv_x$ หรือ $v_x = \frac{J_x}{pq}$

เมื่อแทนค่า v_x ลงในสมการที่ (4) จะได้ว่า

$$E_y = \frac{J_x B_z}{pq} \quad (5)$$

ดังนั้น

$$\frac{E_y}{J_x B_z} = \frac{1}{pq} = R_H \quad (6)$$

โดย R_H คือ สัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (Hall coefficient)

จาก

$$V_y = V_H = E_y w \quad (7)$$

โดย V_H คือ แรงดันฮอลล์ (Hall voltage) หรือ แรงดันที่ตกคร่อมระหว่างด้านข้างของแท่งสารกึ่งตัวนำ

เมื่อแทนค่า $J_x = \frac{I}{wd}$ และ $E_y = \frac{V_H}{w}$ ลงในสมการที่ (6) จะทำให้ได้

$$R_H = \frac{V_H d}{IB_z} = \frac{1}{pq} \quad (8)$$

ดังนั้นความหนาแน่นของโฮล คือ

$$p = p_0 = \frac{1}{qR_H} = \frac{I_x B_z}{qdV_H} \quad (9)$$

และ

$$\text{สภาพต้านทานไฟฟ้า} \quad \rho = \frac{Rwd}{L} = \frac{Vwd}{I_x L} \quad (10)$$

โดย R คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของแท่งสาร

$$\text{และ } \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{pq\mu_p} \text{ ดังนั้นจะได้ว่า}$$

$$\mu_p = \frac{1}{\rho pq} = \frac{R_H}{\rho} \quad (11)$$

จากสมการที่ (9), (10) และ(11) จะเห็นว่า การทดลองปรากฏการณ์ของฮอลล์ ทำให้เราสามารถวัดค่าพารามิเตอร์ที่สำคัญของสารกึ่งตัวนำคือ ความหนาแน่นของพาหะ สภาพต้านทานไฟฟ้า และสภาพคล่องของพาหะได้

นอกจากนี้แล้วจากสมการ (11) โดยการวัดค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (R_H) และสภาพต้านทาน (ρ) ที่อุณหภูมิต่างๆ จะทำให้เราสามารถคำนวณหาค่าสภาพคล่อง (μ_p) และหาค่าความหนาแน่นของพาหะ ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ ซึ่งข้อมูลนี้มีประโยชน์มากในการวิเคราะห์คุณสมบัติอื่นๆ ของสารกึ่งตัวนำ

ในการทำงานเดียวกันในกรณีที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (R_H) จะมีค่าเป็นลบ (-) คือ $R_{H(\text{electron})} = \frac{-1}{nq}$ โดยเฉพาะแรงดันฮอลล์ (V_H) จะมีค่าตรงข้ามกับกรณีของสารชนิดพี ก็จะมีค่าเป็นลบด้วย ดังนั้น การวัดแรงดันฮอลล์ ทำให้เราสามารถบ่งชี้ชนิดของสารกึ่งตัวนำว่าเป็นชนิดเอ็นหรือชนิดพีได้อีกด้วย

นอกจากนี้แล้ว ในการวิเคราะห์ที่กล่าวมานี้ ไม่ได้มีการพิจารณาผลของการชนกันระหว่างพาหะกับพาหะ หรือพาหะกับแลตทิส ดังนั้นค่าที่ได้จากการทดลองจึงไม่ถูกต้อง ค่าสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ในกรณีพิจารณาการชนกันของพาหะจะได้ว่า

$$R_{H\text{ชนกัน}} = 1.18R_H \quad (12)$$

$$\text{และ} \quad \mu_{p\text{ชนกัน}} = 1.18\mu_p \quad (13)$$

อย่างไรก็ดี การวิเคราะห์การวัดและปรากฏการณ์ของฮอลล์ จะให้ผลที่ถูกต้องโดยสมการต่างๆ ที่กล่าวมาแล้วสามารถใช้ได้ ก็เฉพาะกับสารตัวนำ หรือสารกึ่งตัวนำเอ็กทรินซิกที่ถูกเติมด้วยอะตอมสารเจืออย่างเข้มข้น เนื่องจากสามารถพิจารณาได้ว่ามีพาหะเพียงชนิดเดียว แต่ในกรณีของสารกึ่งตัวนำอินทรินซิก หรือสารกึ่งตัวนำที่ถูกเติมด้วยอะตอมสารเจือเพียงเล็กน้อย จะมีผลของพาหะทั้งสองชนิดคือ อิเล็กตรอน และ โฮล ดังนั้นการวิเคราะห์ผลการทดลองจึงยุ่งยากมากขึ้น ดังนั้นในโครงการนี้จึงใช้วิธีเทคนิคของ van der Pauw

เทคนิคการวัดของ van der Pauw[38]

ในการคำนวณค่าทั้งสภาพคล่องของพาหะ (μ) และความหนาแน่นของพาหะ จะต้องทำการวัดสภาพต้านทานและการวัดฮอลล์ด้วย โดยการใช้เทคนิค van der Pauw

จากสมการที่ (9)
$$p = p_0 = \frac{1}{qR_H} = \frac{I_x B_z}{qdV_H}$$

$$p = \frac{IB}{qdV_H} \tag{14}$$

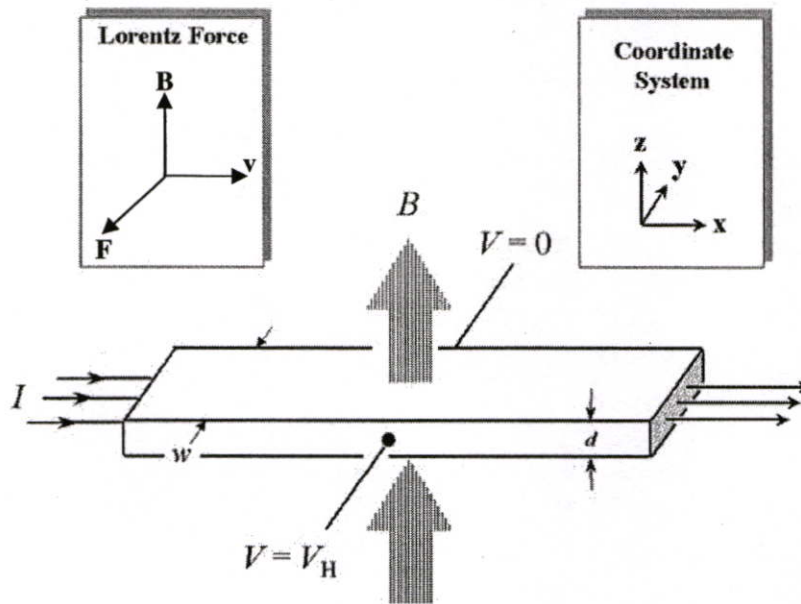
ดังนั้นขนาดแรงดันฮอลล์ เท่ากับ

$$|V_H| = \frac{IB}{qpd} \tag{15}$$

- | | | | |
|-----|---|-----|-----------------------------------|
| โดย | I | คือ | กระแส |
| | B | คือ | สนามแม่เหล็ก |
| | d | คือ | ความหนาของแท่งสารกึ่งตัวนำ |
| | q | คือ | $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ |

เพื่อให้สะดวกจะใช้เป็นความหนาแน่นแผ่น (sheet density) ; $p_s = pd$ แทนที่ bulk density จะได้สมการ

$$p_s = \frac{IB}{q|V_H|} \tag{16}$$



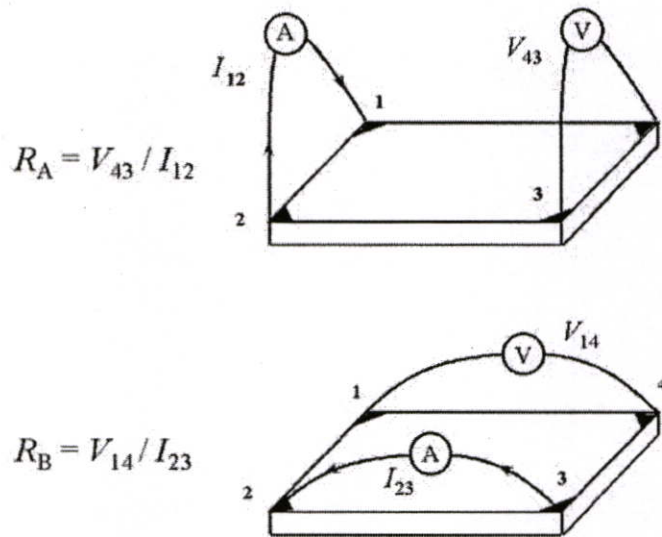
รูปที่ ก.2 ปรากฏการณ์ของฮอลล์

ดังนั้นค่าที่ได้จากการวัดแรงดันฮอลล์ (V_H) และค่าของ I , B และ q ที่เรารวบรวมแล้ว ทำให้สามารถคำนวณหาค่า sheet density (p_s) ของประจุพาหะในสารกึ่งตัวนำได้ ถ้าแรงดันฮอลล์เป็นลบจะเป็นชนิดเอ็น แต่ถ้าเป็นบวกจะเป็นชนิดพี ส่วนความต้านทานแผ่น (sheet resistance, R_s) สามารถคำนวณได้จากเทคนิคการวัด van der Pauw ดังนั้นสภาพคล่องตัวฮอลล์ (Hall mobility) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_s I B} = \frac{1}{q p_s R_s} \quad (17)$$

และถ้าทราบความหนา (d) สามารถคำนวณหา bulk resistivity ($\rho = R_s d$) และ bulk density ($p = \frac{p_s}{d}$) ได้

การวัดความต้านทาน โดยแทงสารกึ่งตัวนำนี้เป็นแผ่นบาง ขั้วสัมผัสของแต่ละมุมต้องเป็นขั้วสัมผัสแบบโอห์มมิก ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การวัดความต้านทานโดยเทคนิค van der Pauw

จุดประสงค์ในการวัดความต้านทาน เพื่อจะได้คำนวณหาค่าความต้านทานแผ่น (sheet resistance, R_s) โดยเทคนิคของ van der Pauw นี้จะหาค่าความต้านทานใน 2 ลักษณะ คือ R_A และ R_B ดังในรูปที่ 2.3 ซึ่ง R_A และ R_B นี้มีความสัมพันธ์กับ sheet resistance (R_s) ที่อยู่ในสมการ van der Pauw ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า R_s ได้

$$\exp\left(\frac{-\pi R_A}{R_s}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_B}{R_s}\right) = 1 \tag{18}$$

ดังนั้นสภาพต้านทานคำนวณได้จาก

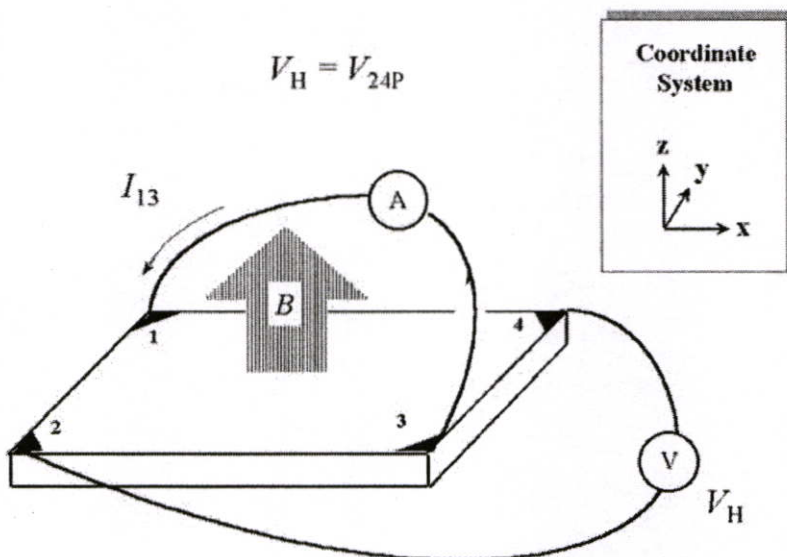
$$\rho = R_s d \tag{19}$$

ความต้านทาน 2 ลักษณะนี้ได้มาจาก การให้กระแสไฟตรงที่ขั้วสัมผัส 1 ออกจากขั้วสัมผัส 2 แล้ววัดแรงดัน V_{43} จากขั้วสัมผัส 4 กับ 3 ส่วนลักษณะที่สองให้กระแสไฟตรงที่ขั้วสัมผัส 2 ออกจากขั้วสัมผัส 3 แล้ววัดแรงดัน V_{14} จากขั้วสัมผัส 1 ถึงขั้วสัมผัส 4 R_A และ R_B คำนวณได้จากสมการ

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{21}} \quad \text{และ} \quad R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \tag{20}$$

การวัดฮอลล์โดยใช้เทคนิค van der Pauw คือหาค่า ความหนาแน่นของพาหะแผ่น (sheet carrier density , p_s) โดยใช้การวัดแรงดันฮอลล์ซึ่งประกอบด้วยการวัดแรงดัน การให้กระแส (I) คงที่ และการให้สนามแม่เหล็กคงที่ โดยให้กระแสตั้งฉากกับระนาบของแท่งสารกึ่งตัวนำ ดังในรูปที่ 2.4 ในการวัดฮอลล์นั้นจะต้องให้กระแส (I) เข้าไปยังขั้วสัมผัส 1 กับ 3 และวัดแรงดันฮอลล์ V_H ($= V_{24}$) คือวัดคร่อมขั้วสัมผัส 2 กับ 4 เมื่อทราบค่าแรงดันฮอลล์แล้วสามารถนำไปคำนวณหาค่า

sheet carrier density (p_s) คือ $p_s = \frac{IB}{q|V_H|}$ จากที่ทราบได้ค่าของ I , B และ q อยู่ก่อนแล้ว



รูปที่ ก.4 การวัดแรงดันฮอลล์โดยใช้เทคนิค van der Pauw

ในทางปฏิบัติต้องพิจารณาการวัดฮอลล์และการวัดสภาพต้านทาน ดังนี้

- (1) ขั้วสัมผัสทั้ง 4 มุม ต้องเป็นขั้วสัมผัสแบบโอห์มมิก

- (2) แท่งสารกึ่งตัวนำต้องสม่ำเสมอ (uniform) และมีความหนาแน่นที่แน่นอน
- (3) อุณหภูมิที่ไม่สม่ำเสมอ (nonuniform) จะทำให้เกิดผลต่อ Thermomagnetic effect
- (4) ทำการวัดในที่มืดเพื่อลดผลกระทบจาก photoconductive และ photovoltaic

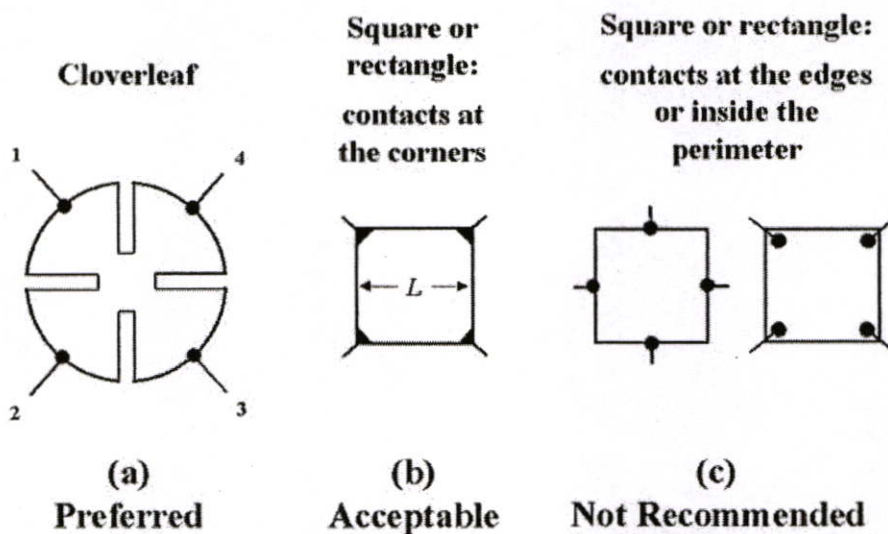
ทางด้านข้างของแท่งสารกึ่งตัวนำต้องกว้างกว่าขนาดของขั้วสัมผัสและความหนาของแท่งสารกึ่งตัวนำนั้น ทั้งนี้ต้องวัดอุณหภูมิของแผ่นกึ่งตัวนำ , ความเข้มสนามแม่เหล็ก , กระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าให้ถูกต้องแม่นยำด้วย

การวัดสภาพต้านทานและการวัดฮอลล์

รูปทรงของแท่งสารกึ่งตัวนำในรูปที่ 5 เป็นรูปทรงเรขาคณิตที่สร้างขึ้นมา โดยเป็นแท่งสารกึ่งตัวนำที่เป็นแท่งบาง ซึ่ง D เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของขั้วสัมผัส และ d คือความหนาของแท่งสารกึ่งตัวนำ ที่ต้องมีขนาดน้อยกว่าระยะทางระหว่างขั้วสัมผัส (L)

อุปกรณ์สำหรับทำการวัด ได้แก่

- แม่เหล็กถาวรหรือเครื่องกำเนิดแม่เหล็ก(Electromagnet) ขนาด 500 - 5,000 gauss
- แหล่งจ่ายกระแส 10 μ A - 100 mA
- โวลต์มิเตอร์ที่มีอินพุตอิมพีแดนซ์สูง 1 μ V - 1V



รูปที่ ๓.5 รูปทรงแบบต่างๆ ของเทคนิค van der Pauw

คำนิยามสำหรับการวัดสภาพต้านทาน

ขั้วสัมผัสทั้ง 4 มุมจะเป็นขั้วสัมผัสแบบ โอห์มมิก และเป็น 1, 2, 3 และ 4 (ทวนเข็มนาฬิกา) ดังแสดงในรูป 2.5a ซึ่งจะช่วยให้ผลกระทบบของความร้อนทางไฟฟ้า (thermoelectric) น้อยลง และขั้วสัมผัสทั้ง 4 จุดนี้ควรเป็นวัสดุชนิดเดียวกัน

คำนิยามของตัวแปรต่างๆ

ρ = สภาพต้านทานไฟฟ้าของแผ่นกึ่งตัวนำ ($\Omega \cdot \text{cm}$)

d = ความหนาของแท่งสารกึ่งตัวนำ (cm)

I_{12} = กระแสไฟตรงบวก ที่จ่ายเข้าไปในขั้วสัมผัส 1 และออกจากขั้วสัมผัส 2 สำหรับ I_{23} , I_{34} , I_{41} , I_{21} , I_{14} , I_{43} , I_{32} ทำนองเดียวกัน (ampere, A)

V_{12} = วัดแรงดันระหว่างขั้วสัมผัส 1 และ 2 ($V_1 - V_2$) โดยปราศจากสนามแม่เหล็ก ($B = 0$) สำหรับ V_{23} , V_{34} , V_{41} , V_{21} , V_{14} , V_{43} , V_{32} ทำนองเดียวกัน (volt, V)

การวัดสภาพต้านทาน

ก่อนที่จะทำการวัดควรตรวจสอบขั้วสัมผัสว่าต้องเป็นแบบโอห์มมิก และแท่งสารกึ่งตัวนำต้องมีลักษณะที่สม่ำเสมอ (uniform)

- ติดตั้งแหล่งจ่ายกระแสไฟ ซึ่งสามารถกำหนดกระแสได้ โดยวัดความต้านทาน (R) ระหว่างขั้วสัมผัสที่ตรงข้ามกัน (1, 3 หรือ 2, 4) แล้วคำนวณตามสมการ

$$I < (200 R)^{0.5} \quad (21)$$

- จ่ายกระแส I_{21} แล้ววัดแรงดัน V_{34}
- กลับขั้วเป็น I_{12} แล้ววัด V_{43}
- ทำซ้ำที่เหลืออีก 6 ค่า (V_{41} , V_{14} , V_{12} , V_{21} , V_{23} , V_{32})

ผลของการวัดแรงดันทั้ง 8 ค่า นั้น จะได้ค่าความต้านทานมา 8 ค่า โดยค่าความต้านทานทั้งหมดต้องเป็นบวก

$$\begin{aligned} R_{21,34} &= \frac{V_{34}}{I_{21}} & , & & R_{12,43} &= \frac{V_{43}}{I_{12}} \\ R_{32,41} &= \frac{V_{41}}{I_{32}} & , & & R_{23,14} &= \frac{V_{14}}{I_{23}} \\ R_{43,12} &= \frac{V_{12}}{I_{43}} & , & & R_{34,21} &= \frac{V_{21}}{I_{34}} \\ R_{14,23} &= \frac{V_{23}}{I_{14}} & , & & R_{41,32} &= \frac{V_{32}}{I_{41}} \end{aligned} \quad (22)$$

- ความสอดคล้องของการวัดกระแสที่ตรงข้ามกัน

$$R_{21,34} = R_{12,43} \quad , \quad R_{43,12} = R_{34,21}$$

$$R_{32,41} = R_{23,14} \quad , \quad R_{14,23} = R_{41,32} \quad (23)$$

- ทฤษฎีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน

$$\begin{aligned} R_{21,34} + R_{12,43} &= R_{43,12} + R_{34,21} \\ R_{32,41} + R_{23,14} &= R_{14,23} + R_{41,32} \end{aligned} \quad (24)$$

การคำนวณสภาพต้านทาน

- ความต้านทานแผ่น (sheet resistance , R_s) สามารถคำนวณได้จากความต้านทาน 2 ลักษณะนี้

$$\begin{aligned} R_A &= (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}) / 4 \\ R_B &= (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}) / 4 \end{aligned} \quad (25)$$

แล้วใช้สมการ van der pauw (สมการที่ 18) คำนวณหาค่า R_s และถ้าทราบค่าความหนา (d) ก็สามารถหาค่า bulk resistivity , $\rho = R_s d$

คำนิยามสำหรับการวัดฮอลล์

การวัดฮอลล์นี้ทำให้ได้ทราบค่าของความหนาแน่นพาหะแผ่น (sheet carrier density , p_s) และ bulk carrier density p หรือ n (ชนิดพี หรือชนิดเอ็น) การวัดแรงดันฮอลล์เพื่อให้ได้ค่าที่ต้องการควรใช้โวลท์มิเตอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเนื่องจากแรงดันฮอลล์มีค่าน้อยมาก (เป็นไมโครโวลท์)

I_{13} = กระแสไฟตรงที่จ่ายเข้าไปในขั้วสัมผัส 1 แล้วออกจากขั้วสัมผัส 3 และทำนองเดียวกันของ I_{31} , I_{42} , I_{24}

B = ความเข้มสนามแม่เหล็กถาวร โดยมีทิศทางขนานกับแกน z ดังในรูปที่ 4 เมื่อ B เป็นบวกเมื่ออยู่ในทิศแกน $+z$ และ B เป็นลบเมื่ออยู่ในทิศแกน $-z$

V_{24P} = วัดแรงดันฮอลล์ระหว่างขั้วสัมผัส 2 และ 4 โดยมีสนามแม่เหล็กเป็นบวก (สำหรับ I_{13}) และทำนองเดียวกันของ V_{24P} , V_{24P} และ V_{24P} ส่วนการวัดแรงดันฮอลล์ V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} , V_{31N} ทำในลักษณะเดียวกัน โดยมีสนามแม่เหล็กเป็นลบ

ขั้นตอนพื้นฐานของการวัดฮอลล์

ขั้นตอนการวัดฮอลล์ สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

- ให้สนามแม่เหล็กเป็นบวก

- จ่ายกระแส I_{13} ที่ขั้ว 1 และ 3 แล้ววัด V_{24P}

จ่ายกระแส I_{31} ที่ขั้ว 3 และ 1 แล้ววัด V_{42P}

ในการทำนองเดียวกัน ให้กระแส I_{42} และ I_{24} แล้ววัด V_{13P} และ V_{31P} ตามลำดับ

- กลับสนามแม่เหล็ก (-B)
- ในทำนองเดียวกัน จ่ายกระแส I_{13} , I_{31} , I_{42} และ I_{24} แล้ววัด V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} และ V_{31N} ตามลำดับ

จากการวัดแรงดันฮอลล์ V_{24P} , V_{42P} , V_{13P} , V_{31P} , V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} และ V_{31N} สามารถหาชนิดของแท่งสารกึ่งตัวนำ (เอ็นหรือพี) และ sheet carrier density (p_s) ได้ ส่วนสภาพคล่องของพาหะ (Hall mobility) สามารถหาได้จาก sheet density (p_s) และ sheet resistance (R_s) ที่ได้มาจากการวัดสภาพต้านทาน

การคำนวณฮอลล์

ขั้นตอนการคำนวณ carrier density และ Hall mobility มีดังนี้

- กำหนดตามสมการข้างล่างนี้ (เครื่องหมายที่ได้จากการวัดแรงดันให้ลงไว้)

$$\begin{aligned} V_C &= V_{24P} - V_{24N} \quad , \quad V_D = V_{42P} - V_{42N} \quad , \\ V_E &= V_{13P} - V_{13N} \quad \text{and} \quad V_F = V_{31P} - V_{31N} \end{aligned} \quad (26)$$

- ชนิดของแท่งสารกึ่งตัวนำหาได้จากผลรวมของแรงดัน $V_C + V_D + V_E + V_F$ ถ้าผลรวมเป็นบวกแสดงว่าแท่งสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดพี ถ้าเป็นลบแสดงว่าแท่งสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดเอ็น
- sheet carrier density (มีหน่วยเป็น cm^{-2}) สามารถคำนวณได้จากถ้าผลรวมของแรงดันเป็นบวก ได้

$$p_s = \frac{8 \times 10^{-8} IB}{q(V_C + V_D + V_E + V_F)}$$

ถ้าผลรวมของแรงดันเป็นลบ ได้

$$n_s = \left| \frac{8 \times 10^{-8} IB}{q(V_C + V_D + V_E + V_F)} \right| \quad (27)$$

โดย B คือสนามแม่เหล็ก มีหน่วยเป็น gauss (G) และ I คือกระแสไฟตรงมีหน่วยเป็นแอมแปร์ (A)

- bulk carrier density (มีหน่วยเป็น cm^{-3}) สามารถหาค่าได้ถ้าทราบความหนา (d) ของแผ่นกึ่งตัวนำ

$$\begin{aligned} p &= \frac{p_s}{d} \\ n &= \frac{n_s}{d} \end{aligned} \quad (28)$$

- Hall mobility (μ) = $\frac{1}{q p_s R_s}$ (มีหน่วยเป็น $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) หาค่าได้จาก sheet carrier

density p_s (หรือ n_s) และ sheet resistance (R_s) คูณในสมการที่ 16

การแก้สมการของ van der Pauw

การแก้สมการของ van der Pauw (สมการที่ 18) เพื่อหาค่า sheet resistance (R_s) ที่ได้จากการวัดความต้านทานในสองลักษณะ R_A และ R_B

$$\exp\left(\frac{-\pi R_A}{R_s}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_B}{R_s}\right) = 1$$

ค่า error จะต้องไม่เกิน $\delta = 0.0005$ หรือ 0.05%

$$\text{จำนวนค่าเริ่มต้นของ } Z_i \text{ คือ } Z_0 = \frac{2 \ln(2)}{\pi(R_A + R_B)}$$

$$\text{จำนวนค่าที่ } i \text{ ของ } Y_i = \frac{1}{\exp(\pi Z_i - i R_A)} + \frac{1}{\exp(\pi Z_i - i R_B)}$$

จำนวนค่าที่ i ของ Z_i โดย

$$Z_i = Z_{i-1} - \frac{[(1 - Y_i) / \pi]}{[R_A / \exp(\pi Z_i - i R_A)] + [R_B / \exp(\pi Z_i - i R_B)]}$$

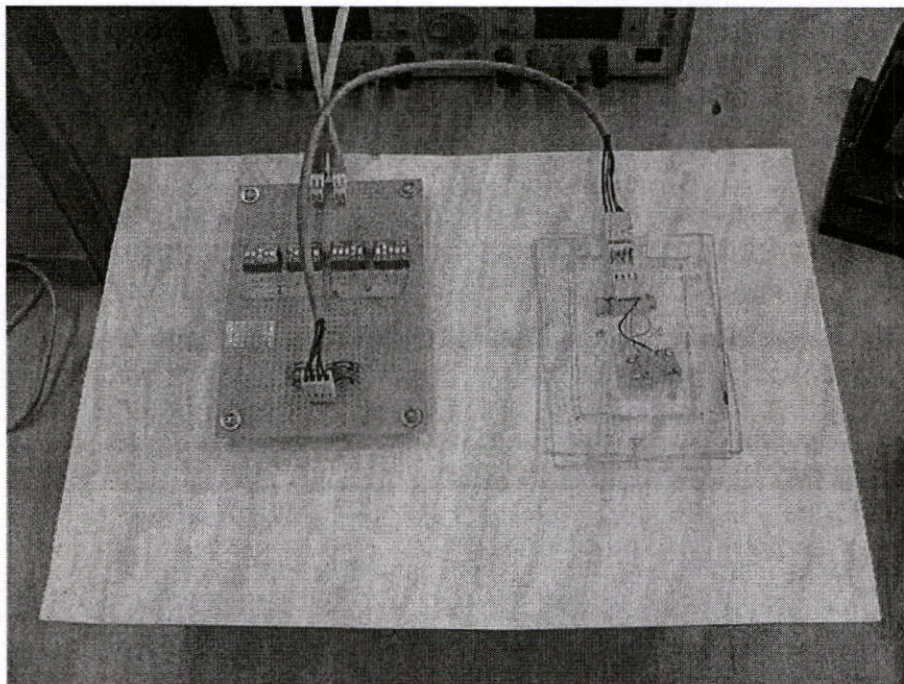
เมื่อ $\frac{(Z_i - Z_{i-1})}{Z_i}$ น้อยกว่า δ ให้หยุดแล้วคำนวณ sheet resistance , $R_s = \frac{1}{Z_i}$ แล้วคำนวณหาค่า

สภาพต้านทาน $\rho = R_s d$

ภาคผนวก ข

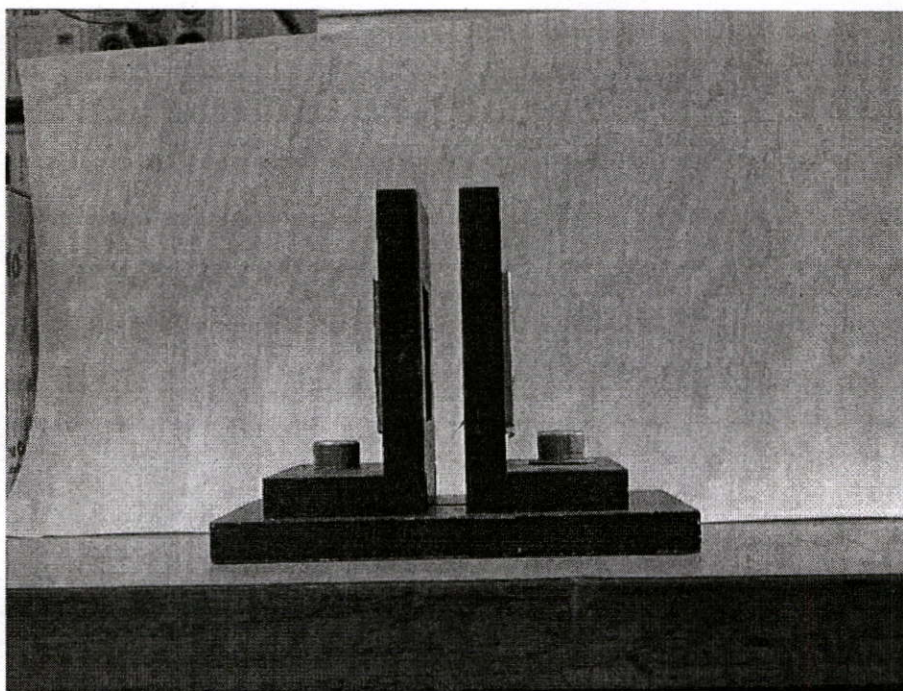
เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธี van de Pauw

การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเป็นการวิเคราะห์เพื่อดูแนวโน้มค่าปริมาณทางไฟฟ้าของฟิล์มเพื่อนำไปพิจารณาในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้า โดยทำการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity), ความหนาแน่นพาหะ (carrier density) และสภาพคล่องพาหะ (hall mobility) โดยในการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้านี้ได้ใช้วิธีการวัดสมบัติทางไฟฟ้าฮอลล์เอฟเฟกต์ (hall effect measurement) โดยได้ใช้เครื่องมือที่ออกแบบเอง ซึ่งประกอบไปด้วย ส่วนฐานที่ใช้วางชิ้นงาน (รูปที่ ข.1 ด้านขวา), สวิตช์สลับเส้นทางเดินไฟฟ้า (รูปที่ ข.1 ด้านซ้าย), ขั้วแม่เหล็กแรงสูง 4000 เกาส์ (รูปที่ ข.2) และเครื่องมือแหล่งจ่ายไฟและเครื่องมือวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (รูปที่ ข.3)

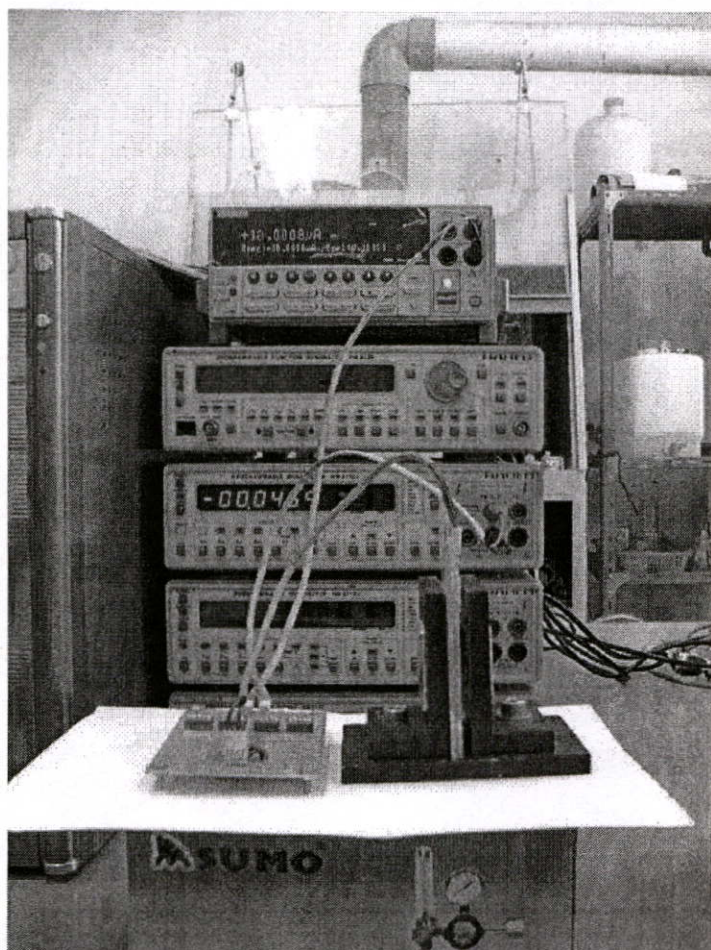


รูปที่ ข.1 ฐานวางชิ้นงานและอุปกรณ์สลับทางเดินไฟฟ้า

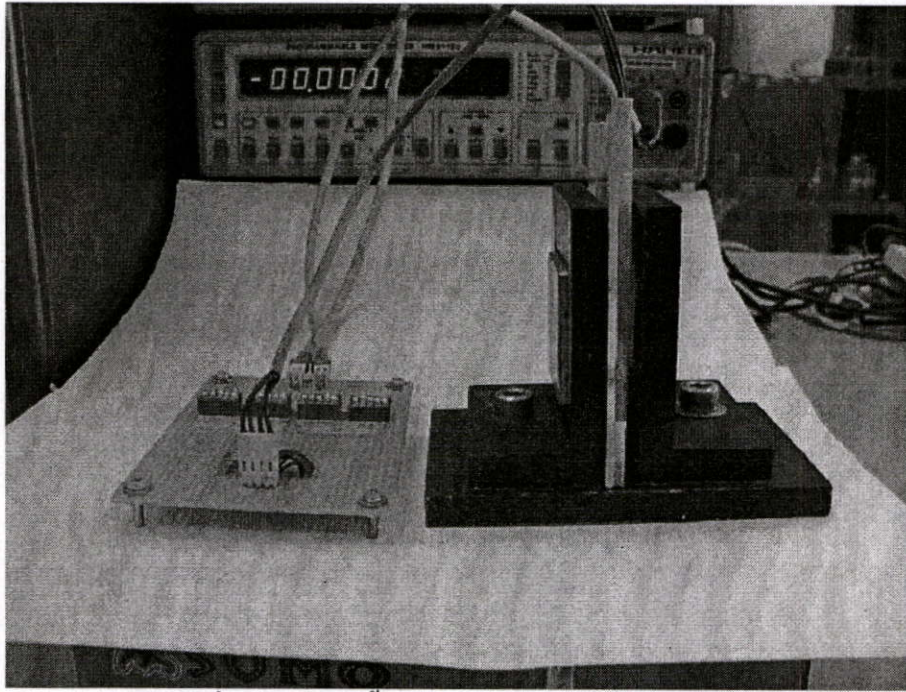
ในการวัดค่าความต้านทานแผ่นจะทำการวัดในกล่องที่ไม่ให้มีแสงผ่านเข้าถึง เพื่อลดผลกระทบที่มาจากแสงซึ่งอาจทำให้ความต้านที่ได้แน่นอน โดยเมื่อทำการวัดค่าความต้านทานเสร็จแล้ว จะทำการวัดค่าความหนาแน่นพาหะ โดยการนำไปใส่ไว้ตรงช่องระหว่างขั้วแม่เหล็กไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ ข.4 แล้วจึงทำการวัดผลต่อไปดังที่อธิบายไว้การผนวก ก



รูปที่ ข.2 ขั้วแม่เหล็กที่มีช่องว่างสำหรับใส่ชิ้นงาน



รูปที่ ข.3 การเชื่อมต่ออุปกรณ์ทั้งหมดในการวัด



รูปที่ ข.4 การวางชิ้นงานในแหล่งจ่ายสนามแม่เหล็ก

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล
วัน เดือน ปีเกิด
ที่อยู่
ประวัติการศึกษา

นายเรืองศักดิ์ ภัทรกิจโสภณ
วันที่ 12 พฤษภาคม 2525 (กรุงเทพฯ)
36/77 หมู่ 1 แขวงบางแค เขตบางแค กรุงเทพฯ 10160
2547 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลงานวิจัย

- फिल्मดีบุกออกไซด์เจือสารฟลูออรีนที่เคลือบด้วยวิธีการจุ่ม
วิศวกรรมสาร มข. ปีที่ 34 ฉบับที่ 5 ประจำเดือน กันยายน —
ตุลาคม 2550
- Effect of heating time and temperature on the properties of
fluorine-doped tin oxide films deposited by a dip-coating
technique, 2nd International Conference on ADVANCES IN
PETROCHEMICAL AND POLYMERS
- ชนิดกระจกฐานรองที่มีผลต่อคุณสมบัติฟิล์มดีบุกออกไซด์
เจือสารฟลูออรีนที่เคลือบด้วยวิธีการจุ่ม, 30th Electrical
Engineering Conference