

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อประยุกต์เป็น
อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง

ROOM-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COPPER IODIDE THIN FILMS
FOR TRANSPARENT ELECTRONIC APPLICATION

ณรงค์ศักดิ์ โพธิ์โสภา
NARONGSAK POSOPA

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2563

KMITL-2020-SC-M-030-040

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อประยุกต์เป็น
อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง

ROOM-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COPPER IODIDE THIN FILMS
FOR TRANSPARENT ELECTRONIC APPLICATION

ณรงค์ศักดิ์ โพธิ์โสภา
NARONGSAK POSOPA

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2563

KMITL-2020-SC-M-030-040

ROOM-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COPPER IODIDE THIN FILMS
FOR TRANSPARENT ELECTRONIC APPLICATION

NARONGSAK POSOPA

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS

DEPARTMENT OF PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2020

KMITL-2020-SC-M-030-040

COPYRIGHT 2020

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อประยุกต์เป็นอิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง
ชื่อนักศึกษา	ณรงค์ศักดิ์ โพธิ์โสภา
รหัสประจำตัว	61605073
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2563
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ (CuI) ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลว โดยทำการศึกษผลของเวลา (1, 2, 3, 4 และ 5 นาที) ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทองแดง (Cu) กับสารละลายไอโอดีนที่อุณหภูมิห้อง และศึกษาผลของสารตั้งต้นทองแดงและคอปเปอร์ไนไตรด์ (Cu_3N) ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง การนำไฟฟ้าและคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ จากผลการวิจัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิล์มที่เตรียมไว้ที่เวลาแตกต่างกันมีความเป็นพหุผลึก (Polycrystallinity) ที่แสดงระนาบที่โดดเด่น (111) ของโครงสร้างซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และที่เวลาทำปฏิกิริยา 1 นาที พบว่าฟิล์มบางมีค่าการส่งผ่านแสงสูงถึง 56.69% และมีสภาพการนำไฟฟ้าสูงถึง 5.46 Scm^{-1} ต่อมาได้ทำการศึกษผลของสารตั้งต้นโดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 นาที เท่ากัน จากผลการศึกษการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าฟิล์มที่เตรียมขึ้นมีความเป็นพหุผลึก แบบโครงสร้างซิงค์เบลนด์และแสดงระนาบ (111) ที่โดดเด่นเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ผลการวัดสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้าได้บ่งชี้ให้เห็นว่าอะตอมของไนโตรเจนของสารตั้งต้น Cu_3N ยังส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มบางอย่างมีนัยสำคัญ ฟิล์มบาง CuI ที่ได้จากการจุ่มฟิล์ม Cu_3N ในสารละลายไอโอดีนเป็นเวลา 1 นาที มีสภาพการนำไฟฟ้าสูงถึง 29.36 Scm^{-1} และการส่งผ่านมากกว่า 75% ในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ดังนั้นด้วยการค้นพบนี้จะช่วยให้นักวิจัยสามารถสังเคราะห์ฟิล์มบาง CuI ได้เร็วขึ้นเพื่อใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดโปร่งแสง

คำสำคัญ : คอปเปอร์ไนไตรด์ ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง ไอโอดีนชั้น

Thesis Title	Room-Temperature Synthesis of Copper Iodide Thin Films for Transparent Electronic Application
Student Name	Narongsak Posopa
Student ID	61605073
Degree	Master of Science (Applied physics)
Department	Physics
Year	2020
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Aparporn Sakulkalavek

Abstract

In this work, CuI thin films were prepared by using a liquid iodination method. The effects of time (i.e., 1, 2, 3, 4 and 5 min) for the reaction between a copper (Cu) precursor and an iodine solution at room temperature, and Cu or Cu₃N reactants on the structural, electrical and optical properties of the CuI thin films were elucidated systematically. For the first case, the XRD result revealed that the as-prepared films with the different reaction times displayed polycrystallinity of zinc blende structure with preferentially oriented along the (111) planes. The synthesized film with the 1 min reaction time showed the maximum values of optical transmittance (56.69 %) and conductivity (5.46 Scm⁻¹). In another experiment, the Cu₃N thin films were soaked in the iodine solution for 1 min. The obtained CuI films were identically formed into the crystalline structure and the preferential plane as compared to those of the pristine CuI films. Besides, the optical and electrical investigation pointed out that the nitrogen atom in the Cu₃N precursor significantly affected the properties of films. The CuI films derived from the reaction of Cu₃N film and iodine solution exhibited the highest conductivity (29.36 Scm⁻¹), and large transmittance over 75 % in the visible region. Therefore, these findings would assist researchers in the rapid synthesis of CuI thin films to utilize as transparent electronic devices.

Keywords : Copper nitride, Copper iodide thin film, Transparent electronics, Iodination.

กิตติกรรมประกาศ

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

นอกจากนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา ภาควิชาฟิสิกส์ และวิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย รวมทั้งให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดา อาจารย์ที่เคารพ และพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขออภัยมา ณ ที่นี้

ณรงค์ศักดิ์ โพธิ์ไสภา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติและโครงสร้างของคอปเปอร์ไอโอไดน์.....	5
2.2 ความหมายและชนิดของสารกึ่งตัวนำ.....	6
2.2.1 ข้อบกพร่องของผลึก.....	8
2.2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง.....	10
2.3 การเคลือบฟิล์มบางและกระบวนการสปีตเตอริง.....	12
2.3.1 กระบวนการสปีตเตอริง.....	13
2.4 ระบบการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีแมกนีตรอนสปีตเตอริง.....	14
2.5 กระบวนการเสริมไอโอดีน (Iodination process).....	16
2.5.1 กระบวนการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง (Solid iodination).....	16
2.5.2 กระบวนการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง (Vapour iodination).....	17
2.6 ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มบาง.....	18
2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD).....	18
2.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	20
2.6.3 โฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรสโคปี (Photoluminescence Spectroscopy, PL Spectroscopy).....	25
2.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field	

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM).....	27
2.6.5 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy, AFM).....	31
2.6.6 อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทสโคปี (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-vis Spectroscopy).....	32
2.6.7 สมบัติทางไฟฟ้าด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect).....	35
2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	38
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	41
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.3 การเตรียมวัสดุรองรับที่ใช้ในงานวิจัย.....	42
3.4 การเตรียมสารตั้งต้นทองแดงและคอปเปอร์ไนไตรด์ด้วยวิธีซีซีแมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง.....	43
3.4.1 ขั้นตอนการปั๊มความดันเครื่องสปัตเตอร์ริง.....	43
3.4.2 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางทองแดง.....	43
3.4.3 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ไนไตรด์.....	43
3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์ไอโอไดน์ด้วยวิธีการเสริม ไอโอดีนแบบเหลว.....	45
3.5.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์จากสารตั้งต้นทองแดง.....	45
3.5.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์จากสารตั้งต้นคอปเปอร์ไนไตรด์.....	45
3.6 ขั้นตอนของการวิเคราะห์ผลการวิจัย.....	46
3.6.1 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD)....	46
3.6.2 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอน ด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS).....	47
3.6.3 วิเคราะห์ค่าการเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (Photoluminescence spectrophotometer: PL).....	48
3.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM).....	48
3.6.5 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive Spectrometry:EDS).	49

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6.6 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy: AFM).....	50
3.6.7 วัดคุณสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer.....	51
3.6.8 วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement).....	51
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	53
4.1 ผลการวิจัยและอภิปรายผลของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยา แตกต่างกัน.....	53
4.1.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	53
4.1.2 ผลการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวและความหนาของฟิล์ม.....	55
4.1.3 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	56
4.1.4 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	57
4.1.5 ผลการวิเคราะห์ค่าส่งผ่านแสง.....	58
4.1.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า.....	59
4.2 ผลการวิจัยและอภิปรายผลของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่สารตั้งต้น แตกต่างกัน.....	60
4.2.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของสารตั้งต้น.....	60
4.2.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและสถานะทางเคมีของสารตั้งต้น.....	60
4.2.3 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์.....	61
4.2.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและสถานะทางเคมีของฟิล์มบางคอป เปอร์ไอโอไดน์.....	63
4.2.5 ผลการวิเคราะห์ข้อบกพร่องของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์.....	64
4.2.6 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานทางวิทยาของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์.....	65
4.2.7 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์.....	67
4.2.8 ผลการวิจัยและอภิปรายผลสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ ไอโอไดน์.....	69
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	72
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	73
เอกสารอ้างอิง.....	74

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก.....	80
ภาคผนวก ก.....	81
ประวัติผู้เขียน.....	90

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางแสดงสมบัติของสารประกอบ Cul.....	6
2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน.....	39
3.1 เจือไนซ์ที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางทองแดง.....	44
3.2 เจือไนซ์ที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ไนไตรด์.....	44
4.1 แสดงขนาดของผลึกฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาแตกต่างกัน.....	54
4.2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบาง Cul.....	57
4.3 แสดงค่าการนำไฟฟ้า ความคล่องตัวและความหนาแน่นของพาหะสำหรับฟิล์มบาง คอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน.....	59
4.4 ข้อมูลองค์ประกอบของธาตุและความหนาของฟิล์มบาง Cul.....	63
4.5 แสดงค่าสภาพการนำไฟฟ้า สภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะสำหรับฟิล์มบาง Cul ที่เตรียมจากสารตั้งต้นแตกต่างกัน.....	70

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แสดงค่าสภาพการนำไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของวัสดุชนิดพีและชนิดเอ็น.....	2
2.1 โครงสร้างของคอปเปอร์ไอโอไดน์.....	5
2.2 แสดงการคงอยู่ของพาหะอิสระในแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ.....	7
2.3 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่าง ๆ.....	9
2.4 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู.....	9
2.5 แสดงเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน.....	10
2.6 แสดงไดอะแกรมสำหรับเทคนิคในการเตรียมฟิล์มบาง.....	13
2.7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่ของ ประจุใน สนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาค ประจุในสนามแม่เหล็ก และสนามไฟฟ้า ร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ.....	14
2.8 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก.....	15
2.9 แผนผังภาพประกอบวิธีการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง.....	16
2.10 แสดงกลไกการทำปฏิกิริยาการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง.....	16
2.11 แผนผังภาพประกอบวิธีการเสริมไอโอดีนแบบใช้ไอ.....	17
2.12 แสดงกลไกการทำปฏิกิริยาการเสริมไอโอดีนแบบใช้ไอ.....	17
2.13 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD).....	18
2.14 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายในผลึก.....	19
2.15 ลักษณะของการเกิดโฟโตอิเล็กตรอน.....	21
2.16 แสดงช่วงกว้างของสเปกตรัม (Wide spectrum) ของ Cu.....	22
2.17 ตัวอย่างของพีคที่เกิดจาก X-ray Satellites จากช่วงแอนโนดที่เป็นแมกนีเซียม.....	23
2.18 แสดงลักษณะ Shake-Up Lines ของ CuO และ Cu(OH) ₂	24
2.19 spin-Orbit splitting ที่พีค 2p ในสเปกตรัม XPS ของ Cu.....	25
2.20 แสดงปรากฏการณ์ photoluminescence ของวัสดุ.....	27
2.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F.....	28
2.22 แสดงสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image (SEI), Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI) ตามลำดับ.....	29
2.23 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่.....	30
2.24 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa.....	31
2.25 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน.....	31

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.26 ส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม.....	32
2.27 แสดงแสงตกกระทบลงบนแผ่นฟิล์มบาง.....	33
2.28 หลักการทำงานของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer แบบลำแสงคู่.....	35
2.29 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000.....	35
2.30 การวัดความหนาแน่นของพาหะโดยอาศัยปรากฏการณ์ฮอลล์.....	37
2.31 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์และวัสดุสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ ที่อุณหภูมิห้องและการส่องผ่านเฉลี่ยในช่วงที่มองเห็น.....	38
3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย.....	41
3.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดวัสดุรองรับ.....	42
3.3 เครื่องเคลือบฟิล์มบางสเปคโตรริง.....	45
3.4 กระบวนการทำปฏิกิริยาของฟิล์มสารตั้งต้นกับสารละลายไอโอดีน.....	46
3.5 เครื่องมือการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD).....	47
3.6 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโทรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS).....	47
3.7 เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปคโตรมิเตอร์ (Photoluminescence spectrophotometer: PL).....	48
3.8 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....	49
3.9 เครื่อง Energy Dispersive Spectrometry (EDS).....	50
3.10 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy: AFM).....	50
3.11 เครื่อง UV-vis spectrophotometer.....	51
3.12 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000.....	52
3.13 ตัวอย่างการตัดชิ้นงานในระบบวัด.....	52
4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาในการทำ ปฏิกิริยาแตกต่างกัน.....	54
4.2 แสดงลักษณะพื้นผิว FE-SEM ของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน; (a) 1 นาที่ (b) 2 นาที่ (c) 3 นาที่ (d) 4 นาที่ และ (e) 5 นาที่.....	55
4.3 แสดงความหนาของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน.....	56
4.4 แสดงภาพพื้นผิว AFM ใน 3 มิติ ของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน; (a) 1 นาที่ (b) 2 นาที่ (c) 3 นาที่ (d) 4 นาที่ และ (e) 5 นาที่.....	57

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงและความยาวคลื่นของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน.....	58
4.6 แสดงผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มสารตั้งต้น Cu รูป (a) และ Cu ₃ N รูป (b).....	60
4.7 แสดงองค์ประกอบของธาตุและสถานะทางเคมีของฟิล์มสารตั้งต้น Cu ที่ Cu ₂ p รูป (a) Cu ₃ N ที่ Cu ₂ p รูป (b) และ N1s รูป (c).....	61
4.8 แสดงผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu รูป (a) และจากสารตั้งต้น Cu ₃ N รูป (b).....	62
4.9 สเปกตรัมสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CuI โดยสารตั้งต้น ที่แตกต่างกัน รูป (a) Cu ₂ p และ รูป (b) I3d.....	64
4.10 PL สเปกตรัมของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้นต่างกัน Cu รูป (a) Cu ₃ N รูป (b).....	65
4.11 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu รูป (a) และ Cu ₃ N รูป (b) และแสดงความขรุขระของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu รูป (c) และ Cu ₃ N รูป (d).....	66
4.12 แสดงค่าการส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง CuI จากการเตรียมสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน.....	68
4.13 แสดงช่องว่างแถบแสงของฟิล์มบาง CuI จากการเตรียมสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน.....	69
4.14 แสดงกราฟิกของค่าสภาพการนำไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงเฉลี่ยของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมโดยวิธีในงานวิจัยอื่น.....	71

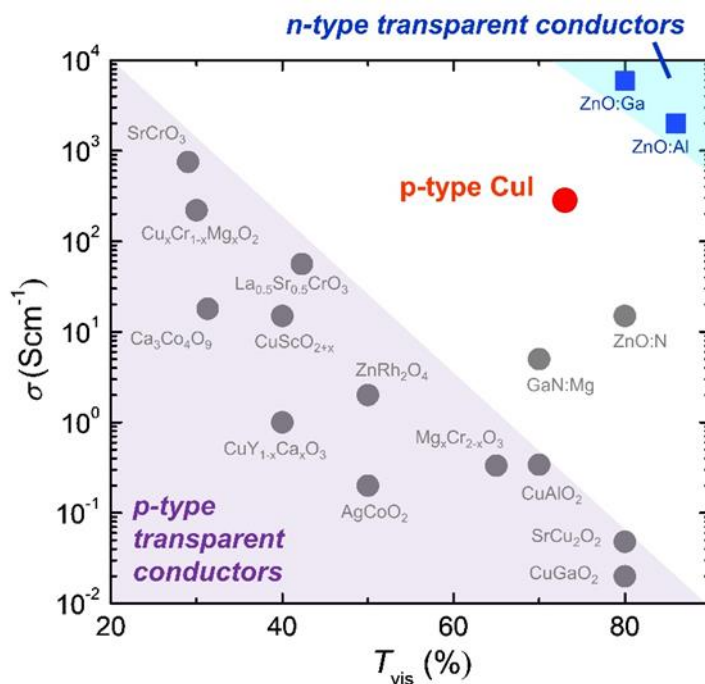
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา มีผู้สนใจในตัวนำโปร่งแสง (TCs) ซึ่งเป็นเครื่องมือสำคัญสำหรับการใช้งานที่น่าสนใจในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง เช่น ทรานซิสเตอร์แบบฟิล์มบาง (Thin-film transistors) ไดโอดเปล่งแสง (LED) อุปกรณ์แสดงผลหน้าจอ (Flat-panel display) เซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊ส (Gas sensors) และเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) [1-3] โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความก้าวหน้าในการสร้างของงานวิจัยตัวนำโปร่งแสงของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type TCs) โดยเฉพาะอินเดียมทินออกไซด์ (ITO) [4] ฟลูออรีนเจือดีบุกออกไซด์ (FTO) [5] แม้งานวิจัยเหล่านี้จะมีความก้าวหน้าต่างงานวิจัยเกี่ยวกับตัวนำโปร่งแสงของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type TCs) ยังคงหายาก หรือยังมีการพัฒนาค่อนข้างน้อย เนื่องจากมีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำกว่าชนิดเอ็นหลายเท่า หนึ่งในการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสงในด้านนี้คือการค้นหาสารกึ่งตัวนำชนิดพีที่มีช่องว่างแถบพลังงาน 3 ถึง 4 eV รวมทั้งมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง ดังนั้นจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการค้นหาตัวนำโปร่งแสงชนิดพีด้วยประสิทธิภาพที่เหนือกว่า

คอปเปอร์ไอโอไดน์ (CuI) เป็นหนึ่งในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดพี เป็นวัสดุที่ไม่ใช่ออกไซด์ (Non-oxide) ที่มีคุณสมบัติทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronic) ที่มีช่องว่างแถบพลังงาน 3.1 eV เป็นวัสดุที่มีค่าสภาพการนำไฟฟ้ามากกว่า 280 Scm^{-1} และมีค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงสูงมากกว่า 70% ในย่านที่ตามองเห็น (Visible light) [6] ดังแสดงในรูปที่ 1.1 นอกจากนี้คอปเปอร์ไอโอไดน์ยังแสดงคุณสมบัติทางด้านเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric) ซึ่งมีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูงถึง 0.21 ($ZT=0.21$) [7] นั้นหมายความว่าคอปเปอร์ไอโอไดน์สามารถนำไปประยุกต์ทั้งในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง (Transparent electronic devices) และด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโปร่งแสง (Transparent thermoelectric) จากหลายงานวิจัยที่มีวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ เช่น วิธีไอระเหยด้วยความร้อน (Thermal evaporation) [8] วิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Magnetron sputtering) [7] การเคลือบด้วยลำเลเซอร์แบบพัลส์ (Pulsed laser deposition) [9] ซึ่งวิธีเหล่านี้ต้องการอุณหภูมิสูงและมีขั้นตอนการทดลองที่ซับซ้อน และการสังเคราะห์อีกวิธีหนึ่งที่พบมากที่สุดคือปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างฟิล์มบางคอปเปอร์ (Cu) กับไอโอดีนที่เป็นของแข็ง (Solid-iodine) [10] และไอของไอโอดีน (vapour-iodine) [11] แต่มีเพียงงานวิจัยเดียวที่รายงานวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลว (liquid iodination) โดยการจุ่มฟิล์มทองแดง (Cu) ลงในสารละลายไอโอดีน อย่างไรก็ตามความขรุขระของฟิล์มคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เตรียมด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลวนั้นมีขนาดใหญ่กว่า 27 นาโนเมตร ซึ่งความขรุขระของพื้นผิวมีผลโดยตรงต่อการส่งผ่านของแสงและค่าสภาพการนำไฟฟ้า [12]



รูปที่ 1.1 แสดงค่าสภาพการนำไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของวัสดุชนิดพีและชนิดเอ็น

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้รายงานประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการเสริมไอโอดีนแบบเหลวสำหรับการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์จากชั้นสารตั้งต้นทองแดง (Cu) และคอปเปอร์ไนไตรด์ (Cu₃N) ที่เตรียมโดยเทคนิคดีซีแมกตรอนสปัตเตอร์ริง โดยทำการศึกษาผลของเวลาทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นทองแดงกับสารละลายไอโอดีน และศึกษาผลของสารตั้งต้นระหว่างทองแดงกับคอปเปอร์ไนไตรด์ โดยที่ความหนา 100 นาโนเมตรเท่ากัน และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยากับสารละลายไอโอดีนที่เวลา 1 นาที เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางไฟฟ้าและคุณสมบัติทางแสงและเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ การศึกษาในครั้งนี้จะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติสำหรับฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ในด้านอิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาผลของเวลาทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทองแดงกับสารละลายไอโอดีนที่อุณหภูมิห้อง ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง การนำไฟฟ้าและคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ (CuI thin film)
- 2) เพื่อศึกษาผลของสารตั้งต้นทองแดง (Cu) และคอปเปอร์ไนไตรด์ (Cu₃N) ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง การนำไฟฟ้าและคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมฟิล์มสารตั้งต้นทองแดง (Cu) และคอปเปอร์ไนไตรด์ (Cu_3N) ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยกำหนดความหนาอยู่ที่ 100 นาโนเมตร
- 2) เตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ (CuI) โดยนำฟิล์มทองแดงทำปฏิกิริยากับสารละลายไอโอดีนที่เวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 นาที ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลว (Liquid Iodination)
- 3) เตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ (CuI) โดยนำฟิล์มคอปเปอร์ไนไตรด์ทำปฏิกิริยากับสารละลายไอโอดีนที่เวลา 1 นาที ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลว (Liquid Iodination)
- 4) วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)
- 5) วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ Energy Dispersive Spectrometry (EDS)
- 6) วิเคราะห์องค์ประกอบและสถานะทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- 7) วิเคราะห์ข้อบกพร่องของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Photoluminescence Spectroscopy (PL)
- 8) วิเคราะห์ขนาดของเกรนและความหนาของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)
- 9) วิเคราะห์ลักษณะความขรุขระของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy, AFM)
- 10) วิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงด้วย UV-Vis Spectrophotometer
- 11) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถสังเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ (CuI) เพื่อประยุกต์เป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสงและวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโปร่งแสงได้
- 2) สามารถนำองค์ความรู้ที่ได้จากการหาเงื่อนไขตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติเชิงกายภาพเชิงโครงสร้าง เชิงแสง สมบัติการนำไฟฟ้ามาอธิบายเชิงวิทยาศาสตร์ได้อย่างมีเหตุผล
- 3) ฟิล์มบางชนิดพีคอปเปอร์ไอโอไดน์ (CuI) สามารถนำข้อมูลไปใช้ในการประยุกต์เป็นอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronic) ได้ในอนาคต

4) สร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อพัฒนาและประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสงให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด

บทที่ 2

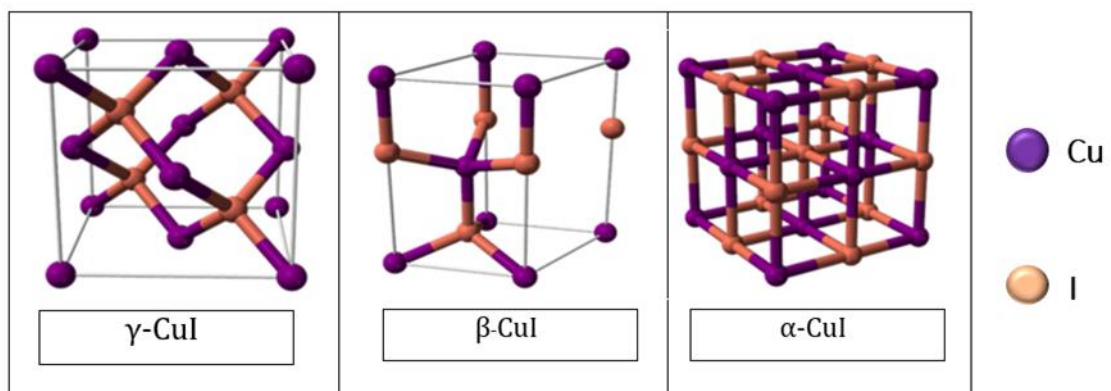
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยเสนอตามหัวข้อต่อไปนี้

- 2.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติและโครงสร้างของคอปเปอร์ไอโอไดด์
- 2.2 ความหมายและชนิดของสารกึ่งตัวนำ
- 2.3 การเคลือบฟิล์มบางและกระบวนการสปีดเตอริง
- 2.4 ระบบการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซี แมกนีตรอนสปีดเตอริง
- 2.5 กระบวนการเสริมไอโอดีน (Iodination)
- 2.6 ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มบาง
- 2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.1 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติและโครงสร้างของคอปเปอร์ไอโอไดด์

คอปเปอร์ไอโอไดด์ (Copper Iodide : CuI) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) มีช่องว่างพลังงานประมาณ 3.1 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) โครงสร้างทางเคมีของผลึกคอปเปอร์ไอโอไดด์มี 3 เฟส ได้แก่ β , α และ γ ซึ่งทั้ง 3 เฟสต่างกันที่เสถียรภาพทางความร้อนโดยเฟส α -CuI เสถียรที่อุณหภูมิมากกว่า 673 K มีโครงสร้างทางเคมีแบบ rock salt structure เฟส β -CuI เสถียรที่อุณหภูมิระหว่าง 643 - 673 K มีโครงสร้างทางเคมีแบบ wurtzite structure และเฟส γ -CuI จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 643 K หรือที่อุณหภูมิต้อง มีโครงสร้างทางเคมีเป็นแบบ zinc blende structure [13] ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งภายในโครงสร้างมีทองแดงไอออน (Copper ions : Cu⁺) จับพันธะกับไอโอดีนไอออน (Iodine ions : I⁻) ซึ่งทำพันธะกันแบบคิวบิก (Cubic) และมีค่าคงที่ผลึก (lattice constants) $a=b=c= 2.34 \text{ \AA}$



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของคอปเปอร์ไอโอไดด์ [14]

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงสมบัติของสารประกอบ CuI [14]

สมบัติพื้นฐานของคอปเปอร์ไอโอไดน์	
มวลโมเลกุล (g/mol)	190.45
โครงสร้าง	คิวบิก
ความหนาแน่น (g/cm ⁻³)	5.67
จุดหลอมเหลว (°C)	606
จุดเดือด (°C)	1,290

2.2 ความหมายและชนิดของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) คือ วัสดุใด ๆ ที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำไฟฟ้าและฉนวนไฟฟ้าทั้งนี้สมบัติดังกล่าวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ หากอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้สารกึ่งตัวนำมีสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำลง) โดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำจะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วงระหว่าง 10^{-5} โอห์ม-เมตร ถึง 10^8 โอห์ม-เมตร สารกึ่งตัวนำนั้นเป็นได้ทั้งธาตุเดี่ยวและสารประกอบที่มีโครงสร้างอะตอมยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ ทั้งนี้ สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำนั้นขึ้นอยู่กับ การสั่นของโครงผลึก (lattice vibration) และพาหะ (carrier) ภายในสารกึ่งตัวนำเอง

การสั่นของโครงผลึกของของแข็งเกิดจากการที่ของแข็งได้รับพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ ที่มีค่ามากพอจนเป็นเหตุให้อะตอมภายในของแข็งเกิดการสั่นและส่งผ่านการสั่นไปตามของแข็งในรูปแบบของคลื่น การสั่นนี้มีความซับซ้อนในการพิจารณาเนื่องจากขณะที่อะตอมตัวหนึ่งสั่นอยู่ จะได้รับอิทธิพลการสั่นจากอะตอมตัวอื่น ๆ มากกระทำด้วย จึงทำให้อะตอมแต่ละตัวภายในโครงผลึกอาจสั่นด้วยความถี่ที่เท่ากันหรือแตกต่างกันก็ได้ สำหรับการศึกษาพฤติกรรมการสั่นของอะตอมภายในโครงผลึก ผู้วิจัยจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

ในส่วนของพาหะภายในสารกึ่งตัวนำมีอยู่ 2 ชนิด ได้แก่ อิเล็กตรอนอิสระ (free electron) และโฮล (hole) ทั้งนี้ เพื่อความเข้าใจการเกิดและพฤติกรรมของพาหะทั้งสอง ผู้วิจัยขออธิบายในลักษณะลำดับเหตุการณ์ดังต่อไปนี้ ถ้าเริ่มต้นสารกึ่งตัวนำอยู่ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (zero absolute temperature) จะมีพฤติกรรมเป็นฉนวนไฟฟ้าหรืออีกนัยยะหนึ่งคือไม่มีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากแถบชั้นพลังงานวงนอกสุดของอะตอมหรือเรียกว่า แถบวาเลนซ์ (valance band) ที่ยึดเหนี่ยวกันแบบพันธะโควาเลนต์มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอะตอมจะได้รับพลังงานเนื่องจากความร้อนเป็นเหตุให้อิเล็กตรอนบางตัวที่อยู่ในแถบวาเลนซ์หลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระในชั้นพลังงานแถบนำไฟฟ้า (conduction band) เคลื่อนที่ไปทั่วผลึก ในขณะที่อิเล็กตรอนอิสระหลุดออกจากพันธะโควาเลนต์จะทำให้เกิดช่องว่างในแถบวาเลนซ์ เรียกว่า โฮล โดยโฮลจะแสดงอำนาจทางไฟฟ้าเป็นบวกและคอยดึงอิเล็กตรอนจากพันธะ

ใกล้เคียงมาเติมเต็มช่องว่างนี้จึงทำให้เกิดการเคลื่อนตัวของช่องว่างในพันธะใกล้เคียงต่อไปเรื่อย ๆ ดังนั้น โอลจึงเป็นช่องว่างที่เปรียบเสมือนประจุบวกที่ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ สำหรับการคำนวณพฤติกรรมใด ๆ ของโอลนั้นจะใช้เงื่อนไขว่าโอลมีพฤติกรรมเหมือนกับอิเล็กตรอนอิสระทั่วไปแต่มีประจุบวกและมีมวลประสิทธิผล (effective mass) เป็นบวก

การนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำอาจมีพาหะทั้งสองชนิดนี้เกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน เรียกว่า การนำไฟฟ้าแบบสองขั้ว (ambipolar conduction) ทั้งนี้ อิเล็กตรอนอิสระและโอลที่อยู่ภายในสารกึ่งตัวนำอาจมีจำนวนแตกต่างกัน ทำให้เราสามารถจำแนกสารกึ่งตัวนำเป็น 3 ชนิด ได้แก่

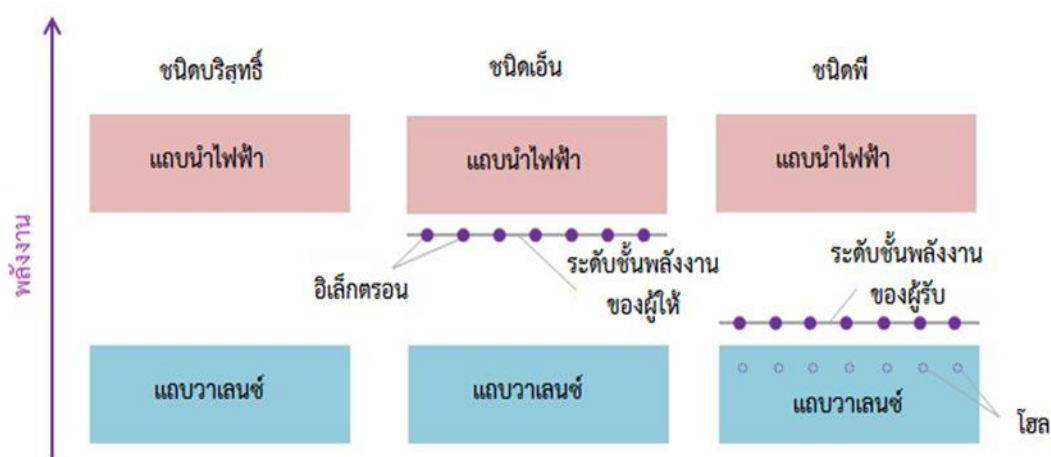
ก) สารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระเท่ากับจำนวนของโอล

ข) สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระมากกว่าจำนวนของโอล

ค) สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระน้อยกว่าจำนวนของโอล

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพี อาจเรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor) ในกรณีสารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจนหลุดออกจากพันธะโควาเลนต์แล้วจะไปอยู่ยังแถบนำ ทั้งนี้ จำนวนโอลที่เกิดขึ้นจะมีจำนวนเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ ณ แถบนำ แต่ถ้าเราเติมสารเจือ (impurity) ลงไปในสารกึ่งตัวนำจะทำให้สารกึ่งตัวนำเป็นสารกึ่งตัวนำที่ไม่บริสุทธิ์ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของการเติมสารเจือได้เป็น 2 กรณี ดังรูปที่

2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการคงอยู่ของพาหะอิสระในแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ

กรณีที่ 1. เมื่อเราเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวนมากกว่าเข้าไปแทนที่โครงสร้างผลึกเดิมจะทำให้มีอิเล็กตรอนเกินในระบบและอิเล็กตรอนนั้นจะมีผลต่อการนำไฟฟ้า เราเรียกสารเจือชนิดนี้ว่า ผู้ให้ (donor) ซึ่งจะเกิดกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

กรณีที่ 2. เมื่อเราเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวนน้อยกว่าเข้าไปแทนที่โครงสร้างผลึกเดิมจะทำให้มีอิเล็กตรอนไม่เพียงพอเป็นเหตุให้ต้องดึงอิเล็กตรอนจากพันธะใกล้เคียงมาเติมเต็มช่องว่างนี้จึงเกิดโฮล เราเรียกสารเจือชนิดนี้ว่า ผู้รับ (acceptor) ซึ่งจะเกิดกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี

2.2.1 ข้อบกพร่องของผลึก

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

2.2.1.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (Point defect)

ข้อบกพร่องของผลึกแบบจุดจะเกี่ยวข้องกับการพิจารณาอะตอมที่ผิดเพี้ยนไปจากตำแหน่งเดิมในโครงสร้างผลึกในสามมิติซึ่งประมาณระยะเป็นสองถึงสามเท่าตัวของระยะห่างอะตอม ดังรูปที่ 2.3

1. ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (Vacancy defect)

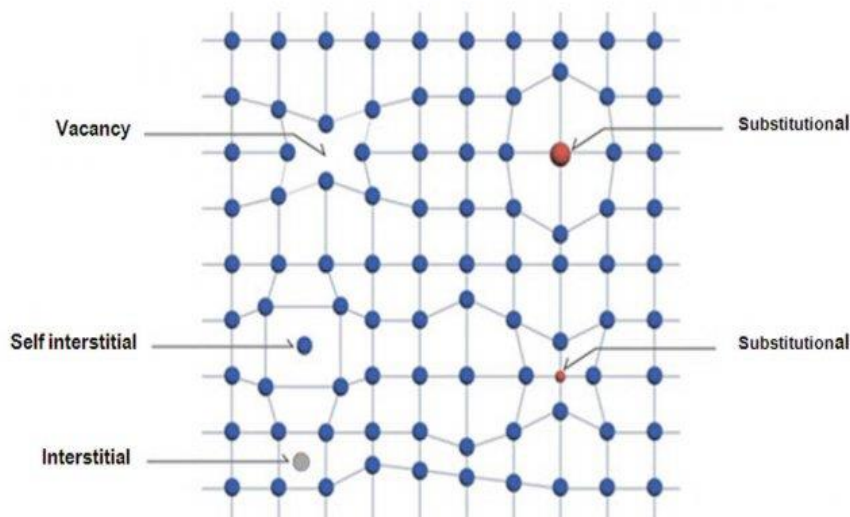
ข้อบกพร่องผลึกที่เกิดจากการที่อะตอมหรือไอออนหลุดหายไปแบ่งออกเป็น ข้อบกพร่องโครงผลึกแบบชอตต์กี (Schottky defect) ที่เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนที่อยู่บริเวณแลตทิซภายในผลึกเคลื่อนย้ายออกไปยังผิวหน้าของผลึก และข้อบกพร่องผลึกแบบเฟรเนล (Frenkel defect) เป็นข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซีเช่นกัน เกิดจากการที่อะตอมหรือไอออนหลุดออกไปจากแลตทิซที่อยู่ในผลึกเคลื่อนย้ายไปยังบริเวณที่ควรจะเป็นที่ว่างระหว่างแลตทิซ

2. ข้อบกพร่องผลึกแบบอินเทอร์สติเชียล (Interstitial defect)

ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่เกิดจากอะตอมบางอะตอมหรือไอออนที่ไม่อยู่ที่ตำแหน่งของโครงผลึก แต่จะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างตำแหน่งที่ควรจะเป็นที่ว่างของโครงผลึกโดยทั่วไปแล้วรัศมีอะตอมที่เข้าไปแทรกอยู่จะเท่ากับหรือน้อยกว่ารัศมีของอะตอมหลัก

3. ข้อบกพร่องผลึกแบบซับสติติวชัน (Substitution defect)

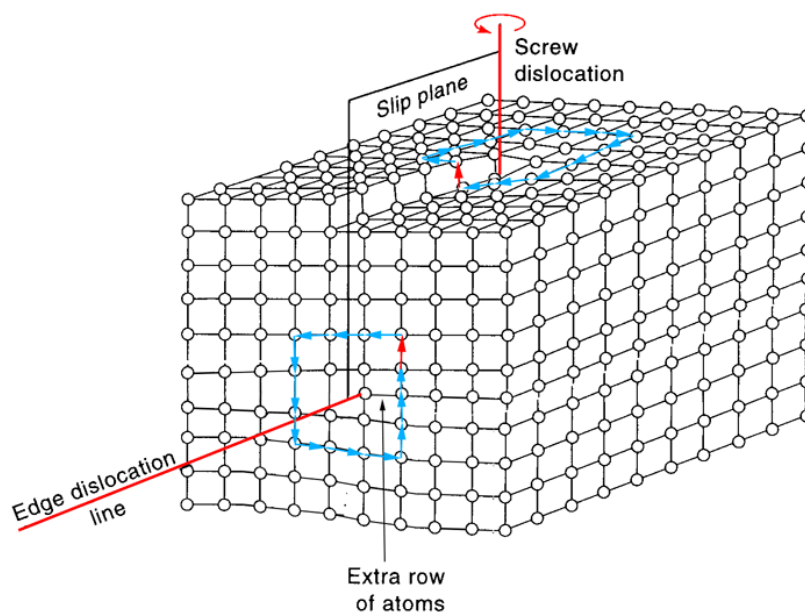
ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่เกิดจากการมีอะตอมหรือไอออนเข้าไปแทนที่อะตอมหรือไอออนของแลตทิซเจ้าของบ้าน (Host lattice) [16]



รูปที่ 2.3 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่าง ๆ [15]

2.2.1.2 ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้น (Line defect)

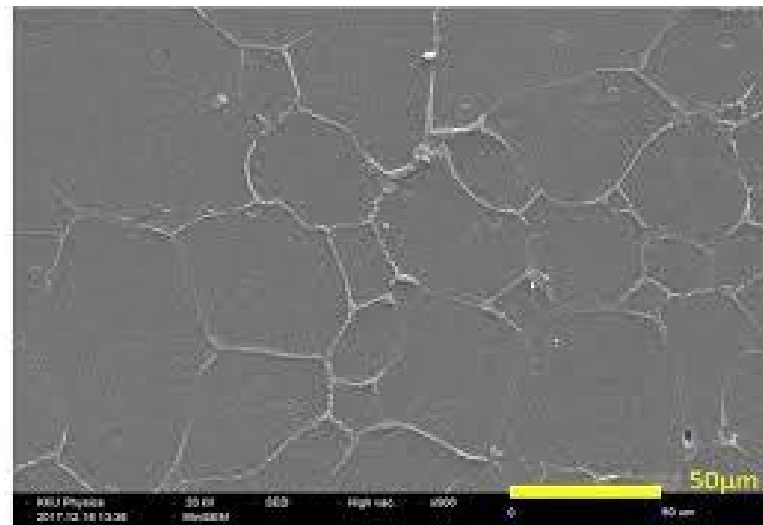
ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้นอาจเรียกได้อีกอย่างว่า ดิสโลเคชัน เกิดจากความผิดปกติแบบจุดโครงผลึกตั้งแต่ 2 จุดขึ้นไป ซึ่งอาจขาดหายหรือเพิ่มขึ้นมาซึ่งมีผลทำให้เกิดการผิดปกติของโครงผลึกแบบเชิงเส้นการเกิดดิสโลเคชัน อาจแบ่งออกได้ตามลักษณะรูปร่างที่สังเกตเห็น คือ ดิสโลเคชันแบบขอบ (Edge dislocations) และดิสโลเคชันแบบสกรู (Screw dislocations) ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู [16]

2.2.1.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (Planar defect)

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



รูปที่ 2.5 แสดงเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน [17]

2.2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง

2.2.2.1 สมบัติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

สมบัติการนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำขึ้นอยู่กับจำนวนพาหะอิสระมีทั้งอิเล็กตรอนและโฮล กล่าวคือ ถ้ามีจำนวนอิเล็กตรอนในแถบนำกระแสหรือมีจำนวนโฮลในแถบวาเลนซ์เพิ่มมากขึ้นสารกึ่งตัวนำนั้นจะนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น ปริมาณความหนาแน่นของพาหะอิสระในสารกึ่งตัวนำถูกกำหนดด้วยขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน อุณหภูมิ และความหนาแน่นของอะตอมของสารเจือที่สภาวะสมดุลเชิงความร้อน โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนซึ่งมีการกระจายของพาหะอิสระตามระดับพลังงานของผลึกเป็นตามฟังก์ชันการกระจายแบบเฟอร์มี-ดิเรก (Fermi-Dirac distribution)

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

- เมื่อ $f(E)$ คือฟังก์ชันการกระจายแบบเฟอร์มิหรือความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอน ระดับพลังงาน E ที่อุณหภูมิ T ใด ๆ
- E_F คือระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi energy level)
- k คือค่าคงที่ของโบลตซ์มันน์ (Boltzmann's constant) = 1.38×10^{-23} จูลต่อเคลวิน
- T คืออุณหภูมิในหน่วยของเคลวิน

การกระจายของสถานะพลังงานในแถบพลังงานถูกกำหนดโดย Density of state function, $Z(E)$ ซึ่งบอกถึงจำนวนของสถานะพลังงานคือ ระดับพลังงานที่พาหะสามารถครอบครองอยู่ได้ต่อหนึ่งหน่วยพลังงานต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร [20]

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

- เมื่อ m_e^* คือมวลยั้งผล (Effective mass) ของอิเล็กตรอนในแถบนำกระแส
- h คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant)

ดังนั้นความหนาแน่นของพาหะสามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตผลคูณระหว่างความหนาแน่นของพาหะในแถบพลังงานกับความน่าจะเป็นที่จะพบพาหะนั้น

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

สำหรับความหนาแน่นของพาหะของอิเล็กตรอนและโฮล

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

2.2.2.2 สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ

พาหะอิสระหรืออิเล็กตรอนสารกึ่งตัวนำจะมีการเคลื่อนที่อยู่เสมอเนื่องจากได้รับพลังงานเนื่องจากความร้อนถ้าไม่มีสนามไฟฟ้าเคลื่อนที่ของพาหะจะมีทิศทางแบบสุ่ม เนื่องจากการกระเจิงจากการชนกับโครงผลึก สารเจือ และข้อบกพร่องผลึก จึงไม่เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำกระแสจะตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนกลายเป็นกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (Ohm's law)

สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, σ) คือ อัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, J) ต่อค่าสนามไฟฟ้า (Electric field, E) ดังสมการ [18]

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

เมื่อ μ_n, μ_p คือสภาพคล่องของอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ
 n คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
 p คือความหนาแน่นของโฮล

ค่าส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า เรียกว่า ค่าสนามต้านทานไฟฟ้า (Resistivity, ρ) ซึ่งสามารถเขียนได้เป็น

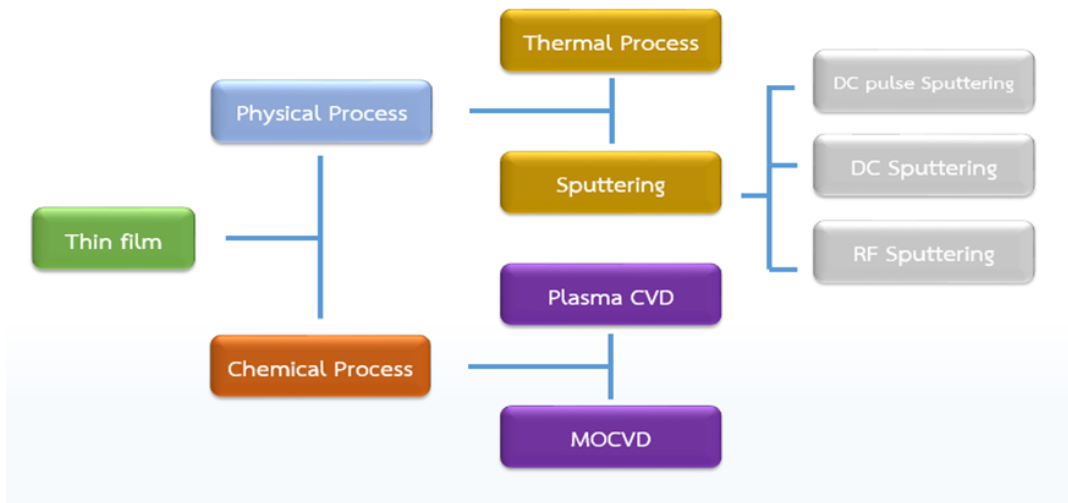
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (2.6)$$

2.3 การเคลือบฟิล์มบางและกระบวนการสปัตเตอริง [19]

การเคลือบฟิล์มบางคือกระบวนการที่ทำให้สารที่ต้องการตกลงบนวัสดุรองรับโดยคุณสมบัติของฟิล์มบางที่ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. การเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical vapor deposition process) เป็นกระบวนการที่เกิดจากการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สและเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดมาเป็นสารใหม่เคลือบลงบนวัสดุรองรับ เช่น การใช้พลาสมา (Plasma CVD)

2. การเคลือบด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical vapor deposition process) เป็นกระบวนการเคลือบที่เกิดจากการทำให้อะตอมของสารเคมีหลุดออกจากผิวสารตั้งต้น เช่น กระบวนการใช้ความร้อน (Thermal process) วิธีการสปัตเตอริง (Sputtering)



รูปที่ 2.6 แสดงไดอะแกรมสำหรับเทคนิคในการเตรียมฟิล์มบาง

2.3.1 กระบวนการสปัตเตอริง

การสปัตเตอริง (sputtering) เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมบริเวณผิวหน้าของวัสดุของแข็งหลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคที่มีพลังงานสูง ส่วนใหญ่จะนิยมใช้วิธีการเร่งอนุภาคที่มีประจุซึ่งอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้ารวมทั้งยังสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามความต้องการ โดยในกระบวนการเคลือบฟิล์มจะผลิตอนุภาคพลังงานสูงอย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการซึ่งสามารถทำได้โดยกระบวนการดิสชาร์จ (Glow discharge) และนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC magnetron sputtering)

ในการพิจารณาการชนระหว่างอนุภาคที่เกี่ยวข้องแต่ละคู่ที่ระหว่างไอออนบวกกับอะตอมของเป้า และระหว่างอะตอมของเป้าด้วยกัน ยึดถือตามแบบจำลองการชนแบบยืดหยุ่นของแบบจำลองลูกบิลเลียดซึ่งอธิบายด้วยฟังก์ชันการส่งผ่านพลังงาน ระหว่างการชนโมเมนตัม จะถูกส่งผ่านจากอนุภาคที่เข้าชนไปยังอนุภาคที่ถูกชนในทิศของแนวราบที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคทั้งสองในขณะสัมผัสกัน

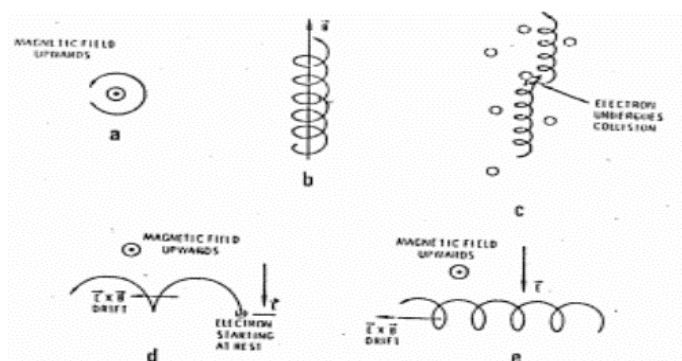
กลไกการถ่ายเทโมเมนตัมที่สามารถนำไปสู่การสปัตเตอริง เริ่มต้นจากไอออนบวกชนเป้า แล้วถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมที่ผิวเป้าซึ่งอยู่นิ่ง อะตอมที่ถูกไอออนบวกชนในลักษณะการชนแบบพลังงานต่ำจะได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในแนวขนานกับผิวเป้าเป็นส่วนใหญ่จึงเคลื่อนตัวออกในแนวเฉียงด้านข้าง การชนกันระหว่างไอออนบวกกับอะตอมนี้เรียกว่า การชนปฐมภูมิ (Primary knock-on) ส่วนอะตอมที่ได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในทิศพุ่งเข้าเป้าเป็นส่วนใหญ่จะเคลื่อนตัวลึกลงไปชนกับอะตอมในชั้นถัดไปและอาจสะท้อนกลับไปกระทอกอะตอมที่ผิวเป้าให้หลุดออกได้ หรือทำให้เกิดการชนกันอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมเป้าสารเคลือบ จนกระทั่งทำ

ให้อะตอมอื่นได้รับโมเมนตัมในทิศที่เปลี่ยนไปมากกว่า 90 องศา เมื่อเทียบกับโมเมนตัมของไอออนบวกตกกระทบ อะตอมเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ย้อนกลับไปกระทกออะตอมที่ผิวให้หลุดออกในที่สุด

2.4 ระบบการเคลือบฟิล์มบางแบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

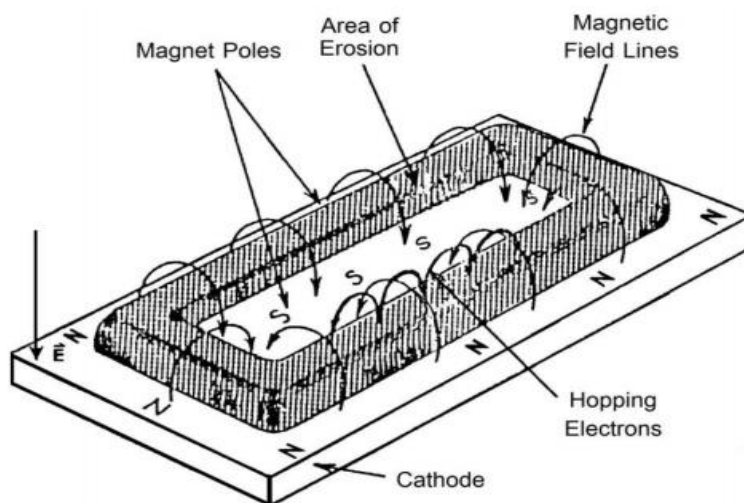
ในช่วงต้นของการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีสปัตเตอริงใช้ระบบดีซีไดโอดสปัตเตอริงซึ่งเป็นแบบที่ง่ายที่สุด โดยจัดตำแหน่งของอาโนดให้อยู่ในบริเวณเนกาทีฟโกลว์ และใช้ช่วงแอมบอร์มอลโกลว์ ดิสชาร์จในการเคลือบฟิล์มบาง เนื่องจากอัตราการเกิดสปัตเตอริงแปรผันตรงกับอัตราสปัตเตอริงและปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบในระบบดีซีไดโอดสปัตเตอริงสามารถทำได้โดยการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าและความดันก๊าซ โดยค่าความดันก๊าซที่ต้องใช้ในการทำงานมีค่าที่ค่อนข้างสูง (10^{-2} - 10^{-1} mbar) ทำให้ค่าระยะปลดการชนกับอะตอมเฉลี่ยมีค่าต่ำกว่า 10 มิลลิเมตร เป็นผลให้อะตอมจากเป้าที่หลุดออกมาเกิดการชนกับอะตอมของก๊าซในระบบมาก และค่าอิมพีแดนซ์ของพลาสมามีค่าสูง ทำให้ค่าความต่างศักย์ที่ให้กับระบบจำเป็นต้องมีค่าสูงด้วย (อยู่ในระดับ kV) อัตราการสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มจึงมีค่าต่ำเมื่อใช้ระบบการสปัตเตอริงแบบนี้

ในการแก้ปัญหาข้างต้นจึงมีการใช้สนามแม่เหล็กมาช่วยทำให้ระบบเกิดการดิสชาร์จดีขึ้น โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศขนานกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้นโดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย ทำให้โอกาสในการที่อิเล็กตรอนจะไปชนและเกิดการไอออไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าระบบที่ไม่มีสนามแม่เหล็ก และค่าความดันก๊าซที่ใช้จะมีค่าต่ำกว่าความดันก๊าซที่ใช้ในระบบไดโอดดิสชาร์จโดยมีค่าความดันอยู่ในช่วงประมาณ 10^{-2} ถึง 10^{-4} มิลลิบาร์



รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่ของ ประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาค ประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ [19]

ระบบสปัตเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) ทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลด์ดิสชาร์จเปลี่ยนไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) กระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ตามรูปที่ 2.7 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักในบริเวณสนามแม่เหล็ก ใกล้คาโทดและเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนตามแนวผิวหน้าของคาโทด ดังรูปที่ 2.8 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบอิเล็กตรอนที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้น เป็นผลให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงและเกิดโกลด์ผิวคาโทด ทำให้เกิดสเปซชาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งสั้นกว่าระยะปลอดการชนในดีซีสปัตเตอริงที่ความดันสูง แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณดาร์คสเปซในดีซีสปัตเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงลดลงทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปัตเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซีสปัตเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาแนร์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)



รูปที่ 2.8 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก [19]

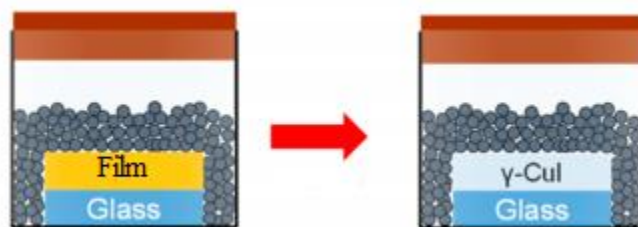
2.5 กระบวนการเสริมไอโอดีน (Iodination process)

เป็นกระบวนการทดแทนหรือเพิ่มอะตอมของไอโอดีนในปฏิกิริยาเคมี เช่น การเติมหรือแทนที่หมู่ฟังก์ชันหรืออะตอมไฮโดรเจนในโครงสร้างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยไอโอดีน [20] การเติมไอโอดีนเข้าที่ตำแหน่งพันธะคู่ของกรดไขมัน เป็นต้น

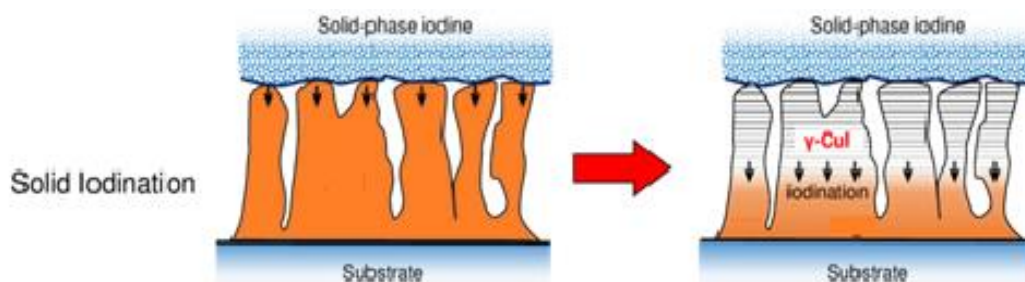
จากงานวิจัยที่ผ่านมากระบวนการเสริมไอโอดีนแบ่งออกเป็น 2 แบบ ดังต่อไปนี้

2.5.1 กระบวนการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง (Solid iodination)

การเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง คือ กระบวนการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับไอโอดีนที่อยู่ในรูปของของแข็ง โดยการวางฟิล์มที่เป็นสารตั้งต้นลงในกล่องทดลองจากนั้นเทไอโอดีนแบบของแข็งลงไปทับบนผิวหน้าของฟิล์มหลังจากนั้นปิดฝากล่องทดลอง เช่น ฟิล์มทองแดงทำปฏิกิริยากับไอโอดีน เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.9 กลไกการทำปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.10 ในวิธีการเสริมไอโอดีนแบบของแข็งเริ่มต้นจากการทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของสารตั้งต้นกับสารไอโอดีน ซึ่งทำปฏิกิริยากันอย่างต่อเนื่องจากผิวหน้าที่อยู่ระหว่างฟิล์มกับสารตั้งต้น โดยการทำปฏิกิริยาสามารถทำได้ในอุณหภูมิห้องหรือสามารถเพิ่มอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงที่ต้องการได้เพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้นได้ อย่างไรก็ตามสารไอโอดีนมีความไวต่ออุณหภูมิ และเป็นสารที่อันตรายต่อผิวหนังและระบบทางเดินหายใจ ดังนั้นในกระบวนการนี้จะต้องทำการทดลองในภาชนะปิดและต้องทดลองในตู้ดูดควันไอสารเคมี



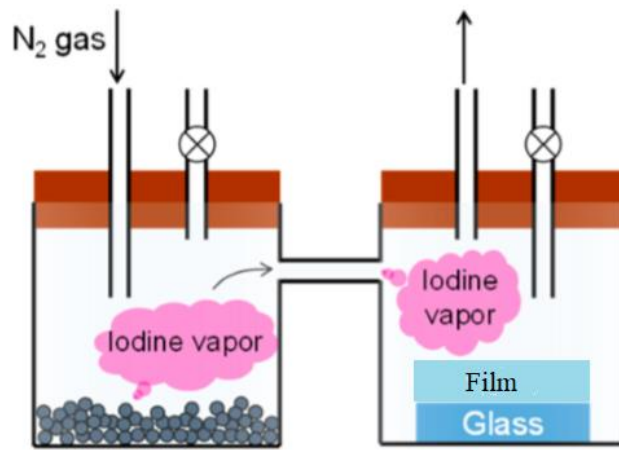
รูปที่ 2.9 แผนผังภาพประกอบวิธีการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง [21]



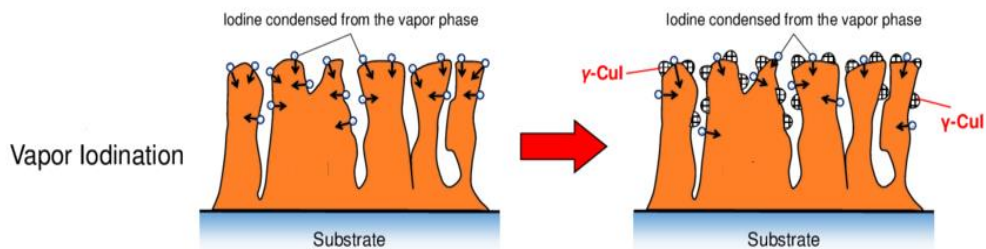
รูปที่ 2.10 แสดงกลไกการทำปฏิกิริยาการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง [21]

2.5.2 กระบวนการเสริมไอโอดีนแบบไอ (Vapour iodination)

การเสริมไอโอดีนแบบไอ คือ กระบวนการที่ทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับไอของไอโอดีน โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาให้ไอเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ซึ่งอาจจะต้องให้ความร้อนแก่สารไอโอดีนเพื่อให้เกิดไอขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11 และในรูปที่ 2.12 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับไอของไอโอดีน เริ่มต้นจากอนุภาคไอของไอโอดีนที่มีขนาดเล็กเริ่มที่จะควบแน่นแค่บริเวณพื้นผิวหน้าของฟิล์มที่เป็นสารตั้งต้น จึงส่งผลให้ฟิล์มมักจะมีพื้นผิวที่ขรุขระมากและทำให้มีลักษณะเหมือนกระจกฝ้า



รูปที่ 2.11 แผนผังภาพประกอบวิธีการเสริมไอโอดีนแบบไอ [21]



รูปที่ 2.12 แสดงกลไกการทำปฏิกิริยาการเสริมไอโอดีนแบบไอ [21]

2.6 ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มบาง

ฟิล์มที่เตรียมได้จากการทดลองจะนำมาวัดสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD)

เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติแบบไม่ทำลายชิ้นงาน (nondestructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วยในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาไม่เท่ากันทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่าง ๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้น ๆ มีสารประกอบอะไรบ้าง นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลำดับขององค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้นยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่าง สามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบางได้อีกด้วย

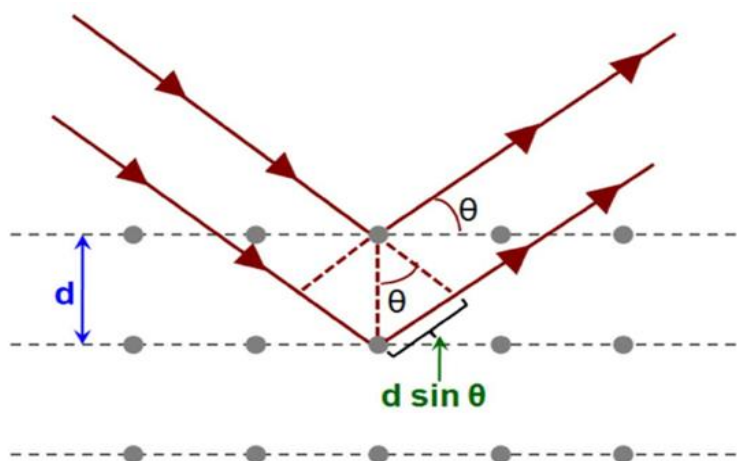


รูปที่ 2.13 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [22]

รวมถึงการจัดเรียงตัวของผลึกโดยอธิบายด้วยระนาบของแลตทิซ (hkl) กับระนาบของมุมที่สะท้อนแตกต่างกันซึ่งเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

เมื่อ	n	คือเป็นอันดับของการเลี้ยวเบน (ทั่วไปใช้เท่ากับ1)
	λ	คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (0.15406 นาโนเมตร)
	d	คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (นาโนเมตร)
	θ	คือมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (เรเดียน)



รูปที่ 2.14 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายในผลึก [22]

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อหาปริมาณหรือองค์ประกอบของตัวอย่างที่เป็น Amorphous ได้เนื่องจากตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แต่เราสามารถให้ XRD คำนวณหาปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนกี่เปอร์เซ็นต์ ได้โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณ ของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มาใช้เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและนำมาคำนวณหาขนาดของผลึกโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ซึ่งแสดงในสมการที่ 2.8

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

เมื่อ	D	คือขนาดของผลึก (นาโนเมตร)
-------	-----	---------------------------

- k คือค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาด และรูปร่างของผลึก (0.9)
- λ คือเป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (0.15406 นาโนเมตร)
- B คือระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด (เรเดียน)
- θ คือมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (เรเดียน)

2.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray

Photoelectron Spectroscopy, XPS)

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

$$E = h\nu \quad (2.9)$$

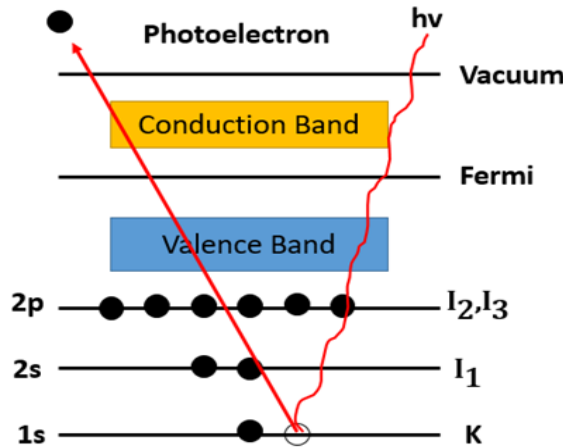
- เมื่อ h คือค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-23} J.s)
- ν คือความถี่ของรังสีเอ็กซ์ (Hz)

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

$$E_K = h\nu - E_B \quad (2.10)$$

สำหรับพื้นผิวที่เป็นของแข็งพลังงานยึดเหนี่ยวจะถูกวัดตามอัตรภาพด้วยการพิจารณา ระดับเฟอร์มี (Fermi level) มากกว่าระดับของ vacuum level ดังแสดงในรูปที่ 2.15 และความสัมพันธ์ก่อนหน้านี้ถูกเขียนในรูปแบบ

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (2.11)$$

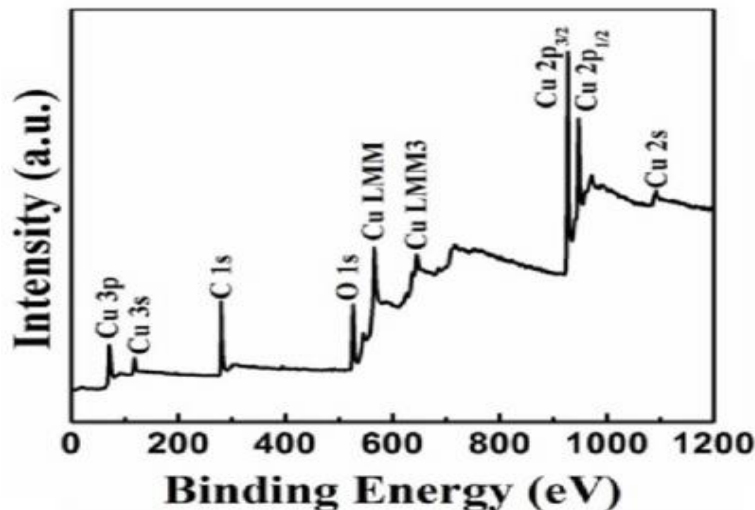


รูปที่ 2.15 ลักษณะของการเกิดโฟโตอิเล็กตรอน [23]

เมื่อ ϕ เป็นฟังก์ชันงาน (Work function) ของวัสดุและแสดงพลังงานขั้นต่ำที่จำเป็นในการกำจัดอิเล็กตรอนออกจากของแข็ง จะเห็นได้ชัดว่าอิเล็กตรอนจะต้องถูกกระตุ้นด้วยพลังงานของโฟตอนมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวด้วยความแตกต่างอย่างน้อยต้องเกินฟังก์ชันงาน

2.6.2.1 สเปกตรัม XPS และการวิเคราะห์

เทคนิค XPS เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้น ที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกในแต่ละออร์บิทัลจะมีลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ และแสดงออกมาในลักษณะของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค (Peak) โดยการปรากฏพีคที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวต่าง ๆ เป็นตัวที่บอกถึงธาตุที่มีในตัวอย่าง ส่วนความเข้มของพีคจะบอกถึงปริมาณของธาตุนั้น ๆ ที่พบในตัวอย่างดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แสดงช่วงกว้างของสเปกตรัม (Wide spectrum) ของ Cu [24]

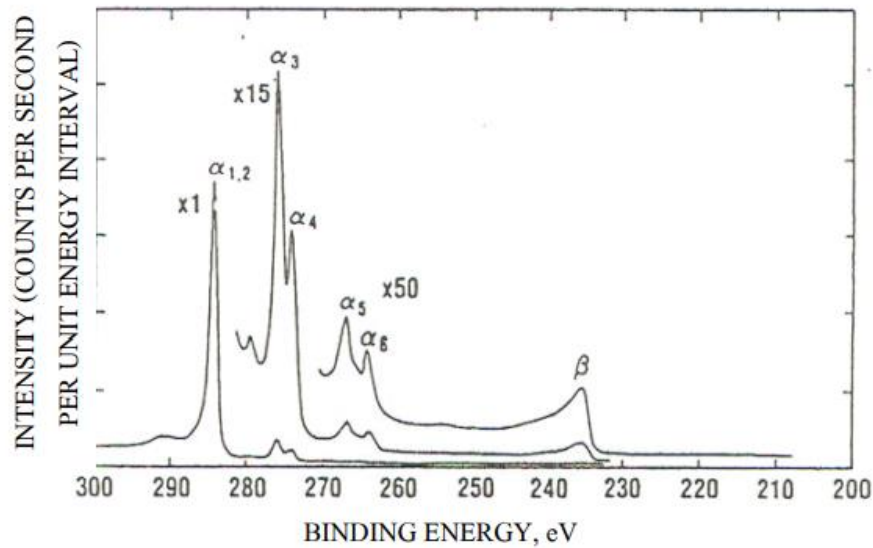
โดยลักษณะของสเปกตรัมที่สำคัญต่อการวิเคราะห์มีดังนี้

1. Photoelectron lines เป็นเส้นที่มีความสมมาตรกันและโดยทั่วไปจะเป็นเส้นที่แคบที่สุดสังเกต

ได้ในเส้นสเปกตรัมของ XPS เช่น พีคของ 1s พีค 3s และพีค 3p เป็นต้น

2. Auger lines เป็นกลุ่มของเส้นในรูปแบบที่ค่อนข้างซับซ้อน แบบที่พบส่วนใหญ่มี 4 แบบ คือ KLL, LMM, MNN และ NOO ซึ่งเป็นการระบุตำแหน่งที่ว่างเริ่มต้น (Initial vacancy) และตำแหน่งที่ว่างสุดท้าย (Final vacancy) ในการเกิด Auger ตัวอย่างเช่นตำแหน่ง KLL รวมกระบวนการเหล่านั้นด้วยตำแหน่งว่างเริ่มต้นใน K shell และตำแหน่งว่างสุดท้ายใน L shell

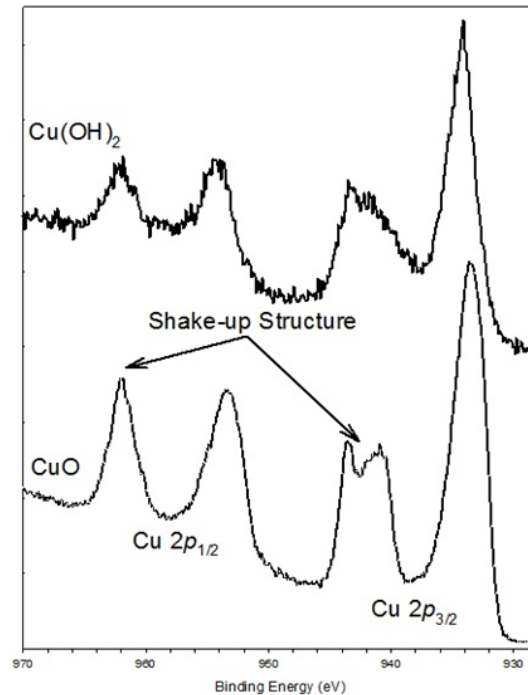
3. X-ray Satellites สเปกตรัมของการเปล่งรังสีเอ็กซ์ ไม่ได้เกิดจากรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเฉพาะเพียงเดียวเท่านั้น แต่ยังรวมไปถึงส่วนประกอบของรังสีเอ็กซ์บางส่วนที่มีพลังงานโฟตอนสูงกวานั้น ทำให้พีคของโฟโตอิเล็กตรอนแต่ละอันเป็นผลมาจากรังสีโฟตอนของแมกนีเซียม (Mg) และอะลูมิเนียม (Al) จะมีกลุ่มของพีคย่อยเกิดขึ้นที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ ซึ่งความเข้มและตำแหน่งของพีคขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์ รูปแบบของ X-ray Satellites ที่เกิดจากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม แสดงดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ตัวอย่างของพีคที่เกิดจาก X-ray Satellites จากซีวแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม [25]

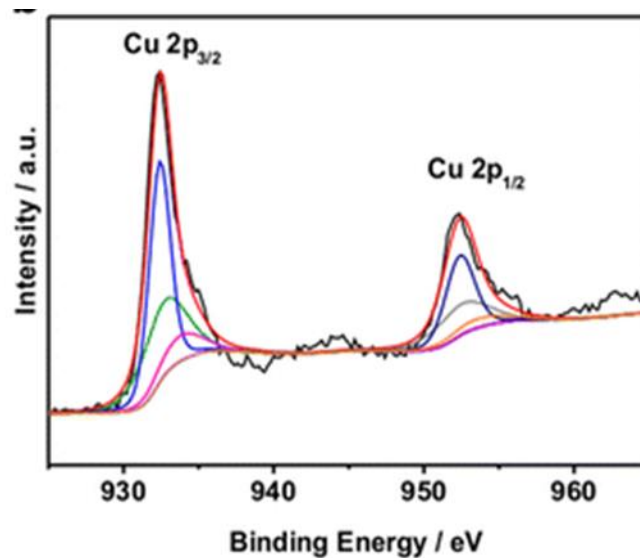
4. X-ray Ghosts บางครั้งรังสีเอ็กซ์จากองค์ประกอบอื่นที่ไม่ใช่วัสดุของซีวแอโนดของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่กระทบกับตัวอย่างทำให้เกิดพีคเล็ก ๆ ในสเปกตรัม ซึ่งพีคเหล่านี้อาจเป็นผลมาจากแมกนีเซียมที่เป็นสารเจือปนอยู่ในซีวแอโนดอะลูมิเนียมหรือทองแดงที่เป็นฐานของซีวแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์

5. Shake-Up lines กระบวนการ Photoelectric ไม่ได้ทำให้เกิดไอออนขึ้นเฉพาะใน Ground State เท่านั้น แต่มีความเป็นไปได้ที่ไอออนจะถูกปล่อยให้อยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าสถานะพื้นเล็กน้อย ในกรณีนี้พลังงานจลน์ของพลังงานโฟโตอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจะมีค่าลดลง โดยพลังงานที่ลดลงนี้มีความสอดคล้องกับความแตกต่างของพลังงานระหว่างสถานะพื้นดินและสถานะกระตุ้นซึ่งส่งผลให้เกิดพีคของ Satellite peak ที่พลังงานจลน์ต่ำลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพีคที่เกิดขึ้น ในบางกรณีส่วนใหญ่มักจะมีสารประกอบที่มีสมบัติเป็น Paramagnetic ความเข้มของ Shake-Up lines เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยอาจจะมีค่าสูงใกล้เคียงกับความสูงของพีคหลัก และสามารถเกิดได้มากกว่าหนึ่งพีค ซึ่งตำแหน่ง (ระยะห่างจากพีคหลัก) และความสูงของ Shake-Up Lines ยังสามารถใช้เพื่อศึกษาสถานะทางเคมี (Chemical state) ของธาตุได้อีกด้วย ในขณะที่สารประกอบที่มีสมบัติเป็น Diamagnetic โดยทั่วไปจะไม่เกิด Shake-Up Lines



รูปที่ 2.18 แสดงลักษณะ Shake-Up Lines ของ CuO และ Cu(OH)₂ [37]

6. Multiplet Splitting การที่อิเล็กตรอนหลุดออกจากระดับชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอมคือมีอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired electron) อยู่ในชั้นวาเลนซ์ (Valence level) จะทำให้เกิดสถานะว่าง (Vacancy) ขึ้น ซึ่งการเกิด Coupling ระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เกิดขึ้นใหม่หลังจากการเกิด Photoemission ในชั้น s กับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในอะตอม จะทำให้เกิดไอออนที่มี Configuration 2 แบบ และมีพลังงานเป็น 2 ค่า จึงส่งผลทำให้ Photoelectron lines เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย การแยกพีคย่อยนี้สามารถเกิดขึ้นได้จากการไอออไนซ์ในชั้นอื่น เช่น p, d และ f ด้วยเช่นกัน ซึ่งมีการเกิดซับซ้อนมากกว่าการเกิดในชั้น s ดังที่เห็นในรูปที่ ว่าพีค 2p และ 2d เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย แสดงสเปกตรัมของ 2p เนื่องจากการเกิด spin-orbit coupling ซึ่งเกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนที่อยู่ใน Orbital ที่มี Orbital angular momentum ($l \neq 0$) โดยเป็นการเกิด Coupling ระหว่าง Magnetic field of spin (s) กับ Angular momentum (l)



รูปที่ 2.19 spin-Orbit splitting ที่พีค 2p ในสเปกตรัม XPS ของ Cu [26]

2.6.2.2 ปัจจัยด้านความไวต่อการวิเคราะห์ XPS ของอะตอมบนพื้นผิว

การวิเคราะห์แบบกึ่งปริมาณของความเข้มข้นขององค์ประกอบบนพื้นผิวตัวอย่าง สามารถทำได้โดยการวัดพื้นที่พีคของพีคที่เป็นธาตุเฉพาะเจาะจง ความเข้มข้นขององค์ประกอบของธาตุมีความสัมพันธ์กับความเข้มของพีคโดย sensitivity factor สามารถคำนวณได้จากสมการ [27]

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x / S_x}{\sum (I_i / S_i)} \quad (2.12)$$

เมื่อ n_i คือจำนวนอะตอม
 I_i คือพื้นที่ใต้กราฟของพีค
 S_i คือค่า sensitivity factor ของพีค

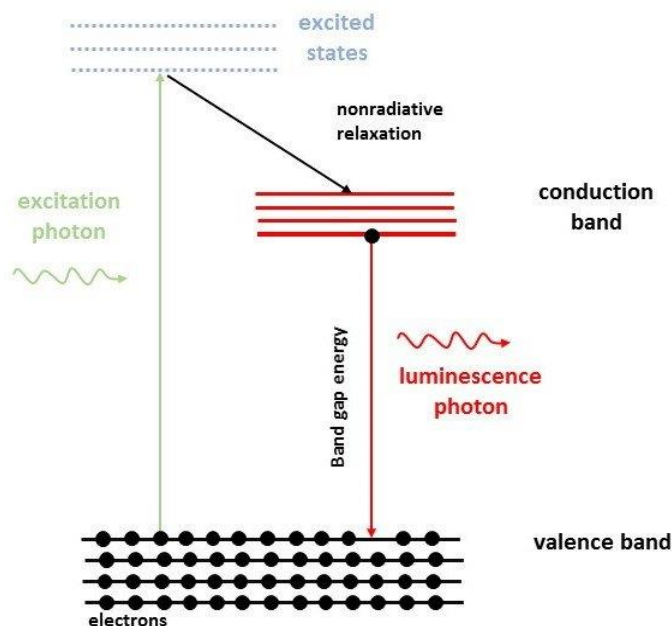
2.6.3 โฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโคปี (Photoluminescence Spectroscopy, PL Spectroscopy)

Photoluminescence Spectroscopy เป็นวิธีการทางแสงที่ไม่ทำลายและมีประสิทธิภาพสูงในการตรวจสอบโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุ แสงถูกส่งไปยังตัวอย่างซึ่งถูกดูดกลืนและส่งพลังงานส่วนเกินไปยังวัสดุในกระบวนการที่เรียกว่า photo-excitation อีกวิธีหนึ่งที่พลังงานส่วนเกินนี้สามารถกระจายไปได้โดยตัวอย่างคือการปล่อยแสงหรือการเรืองแสง ในกรณีของการกระตุ้นของ photo-excitation นี้เรียกว่า photoluminescence ดังนั้น photoluminescence คือ การปล่อยแสงตามธรรมชาติจากวัสดุภายใต้การกระตุ้นด้วยแสง แสงนี้สามารถรวบรวมและวิเคราะห์สเปกตรัม

ได้ โดยความเข้มและปริมาณสเปกตรัมของแสง photoluminescence นี้เป็นการวัดโดยตรงของคุณสมบัติของวัสดุต่างๆ

Photo excitation ทำให้อิเล็กตรอนภายในวัสดุเคลื่อนที่ไปสู่สถานะกระตุ้น เมื่ออิเล็กตรอนเหล่านี้กลับสู่สภาวะสมดุลพลังงานส่วนเกินจะถูกปล่อยออกมาและอาจรวมถึงการปล่อยแสง (กระบวนการแผ่รังสี) หรืออาจไม่ใช่ (ไม่ใช่กระบวนการแผ่รังสี) ดังที่แสดงในรูปที่ 2.20 พลังงานของแสงที่ปล่อยออกมา (photoluminescence) เกี่ยวข้องกับความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่างสองสถานะของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเปลี่ยนระหว่างสถานะกระตุ้นและสถานะสมดุล ปริมาณของแสงที่ปล่อยออกมานั้นสัมพันธ์กับการมีส่วนร่วมของกระบวนการแผ่รังสี PL spectroscopy ให้ข้อมูลเฉพาะในระดับพลังงาน lying ที่ต่ำของระบบที่ตรวจสอบเท่านั้น ในระบบสารกึ่งตัวนำการเปลี่ยนแปลงการแผ่รังสีที่พบมากที่สุดคือระหว่างสถานะในแถบนำกระแส (Conduction band) และแถบเวเลนซ์ (Valence band) ในระหว่างการทดลอง PL spectroscopy จะมีการกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ที่มีพลังงานมากกว่าช่องว่างของแถบพลังงาน พาหะใน photo excitation ประกอบด้วยอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งจะคายพลังงานไปยังขอบของแถบนั้น ๆ และรวมตัวกันอีกครั้งโดยการเปล่งแสงที่พลังงานของแถบช่องว่าง การเปลี่ยนถ่ายรังสีในสารกึ่งตัวนำอาจเกี่ยวข้องกับข้อบกพร่องของสิ่งเจือปน ดังนั้นการวิเคราะห์คลื่นความถี่ PL จะนำไปสู่การระบุข้อบกพร่องหรือสิ่งเจือปนเฉพาะและขนาดของสัญญาณ PL ช่วยในการพิจารณาความเข้มข้น อัตราที่เกี่ยวข้องของการรวมตัวกันของรังสีและ nonradiative สามารถประเมินได้จากการวิเคราะห์อย่างระมัดระวังของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของความเข้ม PL เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นช่องทางการรวมตัวแบบไม่ใช่รังสีจะถูกกระตุ้นและความเข้มของ PL จะลดลงแบบทวีคูณ ดังนั้นโฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นกระบวนการของการกระตุ้นโฟตอนตามด้วยการปล่อยโฟตอนและสำคัญสำหรับการกำหนดแถบช่องว่าง ความบริสุทธิ์ คุณภาพของผลึก และระดับข้อบกพร่องที่ไม่บริสุทธิ์ของวัสดุสารกึ่งตัวนำ นอกจากนี้ยังช่วยให้เข้าใจฟิสิกส์พื้นฐานของกลไกการรวมตัวกันอีกครั้ง

PL spectrum ค่อนข้างแตกต่างจากสเปกตรัมการดูดกลืนในแง่ที่สเปกตรัมการดูดกลืนเปลี่ยนสถานะจากสถานะพื้น (Ground state) เป็นสถานะกระตุ้น (Excited state) ในขณะที่ photoluminescence เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนจากสถานะกระตุ้นเป็นสถานะพื้น ระยะเวลาระหว่างการดูดกลืนและคายพลังงานโดยทั่วไปจะสั้นมาก สเปกตรัมการกระตุ้นคือกราฟของความเข้มของการคายพลังงานกับความยาวคลื่นของการกระตุ้นซึ่งมีลักษณะคล้ายกับสเปกตรัมการดูดกลืน ค่าของความยาวคลื่นที่โมเลกุลดูดกลืนพลังงานสามารถนำมาใช้เป็นความยาวคลื่นของการกระตุ้น ซึ่งให้การคายพลังงานที่รุนแรงยิ่งขึ้นที่ความยาวคลื่นสีแดงที่มีค่าปกติสองเท่าของความยาวคลื่นกระตุ้น



รูปที่ 2.20 แสดงปรากฏการณ์ photoluminescence ของวัสดุ [28]

2.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) [29]

Field Emission Scanning Electron Microscope หรือ FESEM เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิต ภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง ถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัดอื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FESEM ยังสามารถประยุกต์โดยใช้เชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography) Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) รุ่น JSM-7001F เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Schottky type field-emission (T-FE) มี resolution สูงถึง 1.2 nm ที่ 30 kV เหมาะสำหรับงานทางวิทยาศาสตร์กายภาพศัลยกรรมเร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ง่ายต่อการใช้งานเพราะควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์



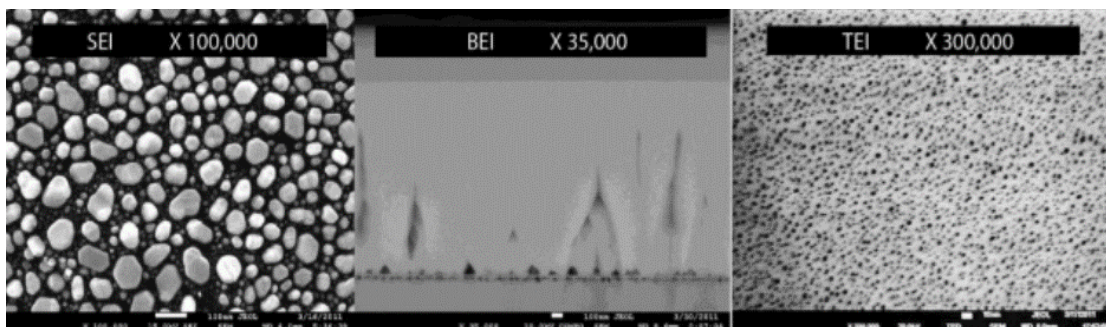
รูปที่ 2.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F [29]

ระบบสุญญากาศในระบบลำอิเล็กตรอนใช้ sputter-ion pump ส่วนห้องชิ้นงาน (sample chamber) ใช้ diffusion pump หัววัดหลักสำหรับการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของระบบประกอบด้วย 3 หัววัด คือ

1. Secondary Electron Detector
2. Backscattered Electron Detector
3. Scanning Transmission Electron Detector

สัญญาณภาพที่ได้จาก FESEM รุ่น JSM-7001F แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน ได้แก่ 1. Secondary Electron Image (SEI) 2. Backscattered Electron Image (BEI) และ 3. Transmission Electron Image (TEI)

1. Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงาน เมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ตามประเภทของชิ้นงานสามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้กำลังขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า และยังสามารถเลือกโหมดป้องกันการสะสมของประจุบนชิ้นงานโดยใส่ความต่างศักย์ไปยังชิ้นงานเพื่อไล่ประจุสะสม



รูปที่ 2.22 แสดงสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image (SEI), Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI) ตามลำดับ [29]

2. Backscattered Electron Image (BEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับเอาพลังงานจาก Backscattered Electron ที่สะท้อนออกจากพื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้จึงมีความสว่างเข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้ทั่ววัด BED เป็นแบบ retractable สั่งการให้เลื่อนเข้าไปยังตำแหน่งเหนือชิ้นงานในระหว่างใช้งานและเลื่อนออกเมื่อไม่ได้ใช้งานได้เพื่อความปลอดภัยของหัววัด

3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ FESEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงานด้วยรังสีอิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และ ชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุ ผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงานสามารถเพิ่มกำลังขยายได้ ถึงประมาณ 300,000 เท่า

นอกจาก FESEM รุ่น JSM-7001F จะสามารถใช้เป็นกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอน ที่ให้ภาพตามหัววัดทั้งสามชนิด (SEI, BEI และ TEI) ที่ติดตั้งมาพร้อมกับเครื่องแล้วเครื่องนี้ยังได้ติดตั้งชุดอุปกรณ์พิเศษเพิ่มเติมดังนี้

1. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของบริษัท Oxford รุ่น INCA PentaFETx3 การทำงาน อาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูง พอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจนทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอม แล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ใน

รูปร่างสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด

ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุ โดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดย แสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบสามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 นี้มี resolution 133 eV

2. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) ของบริษัท Oxford ชุดอุปกรณ์นี้ถูกติดตั้งและใช้งานร่วมกับ FESEM ประกอบด้วยกล้องฟอสเฟอร์ติดตั้งเพื่อใช้รับสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ ชุดโปรแกรม CHANAEL 5 ที่ประกอบด้วยโปรแกรมย่อยๆ ได้แก่

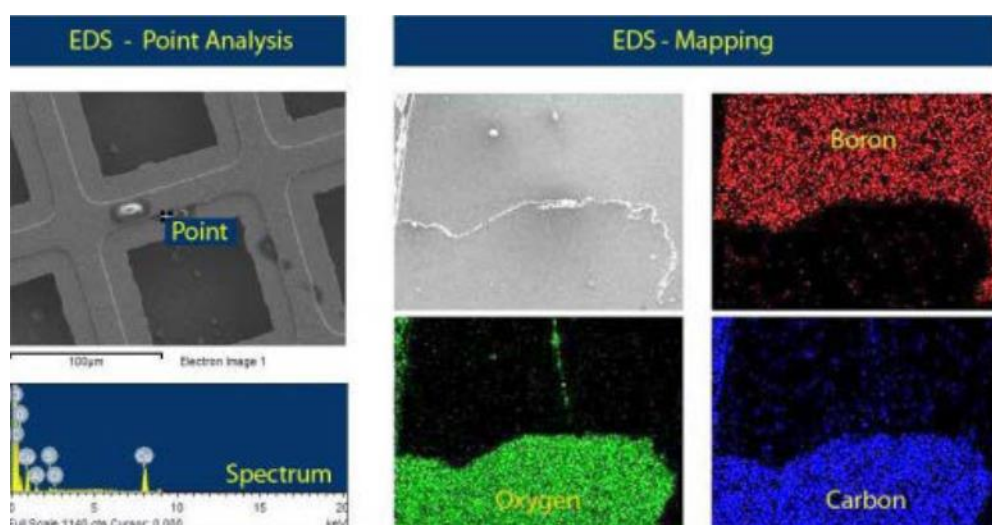
1. Flamenco เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุมภาพที่ได้จาก FESEM แสดงภาพ Electron Backscatter Pattern (EBSP) และทำการระบุการเรียงตัวของผลึก (Indexing)

2. Twist เป็นโปรแกรมสำหรับสร้างข้อมูลเพื่อใช้สำหรับการระบุการเรียงตัวของผลึก

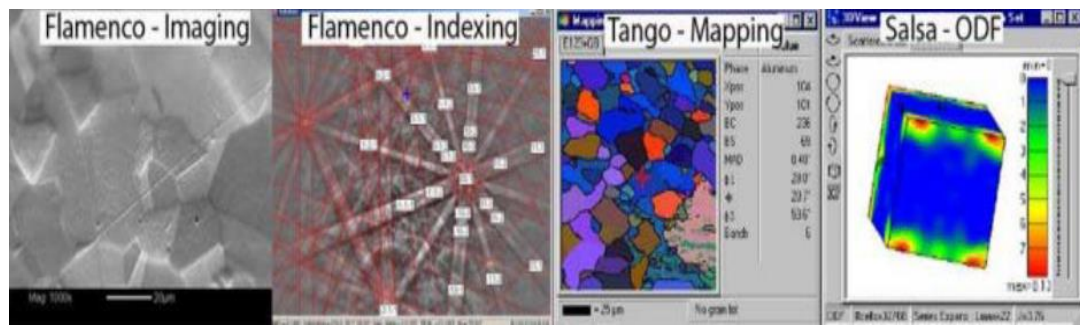
3. Mambo เป็นโปรแกรมที่นำข้อมูล EBSP มาสร้างเป็น Pole Figure และ Inverse Pole Figure ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การจัดเรียงผลึกแบบสามมิติ

4. Tango เป็นโปรแกรมที่ใช้ประมวลผลและแสดงผลภาพแผนที่ (Mapping) หลายแบบ เช่น แผนที่การจัดเรียงตัวของผลึก แผนที่ขอบเขตของเกรน แผนที่ของเฟส นอกจากนี้ยังสามารถวัดขนาดของเกรนด้วยโปรแกรมนี้

5. Salsa เป็นโปรแกรมคำนวณและสร้างภาพการกระจายทางสถิติของการเรียงตัวของผลึก

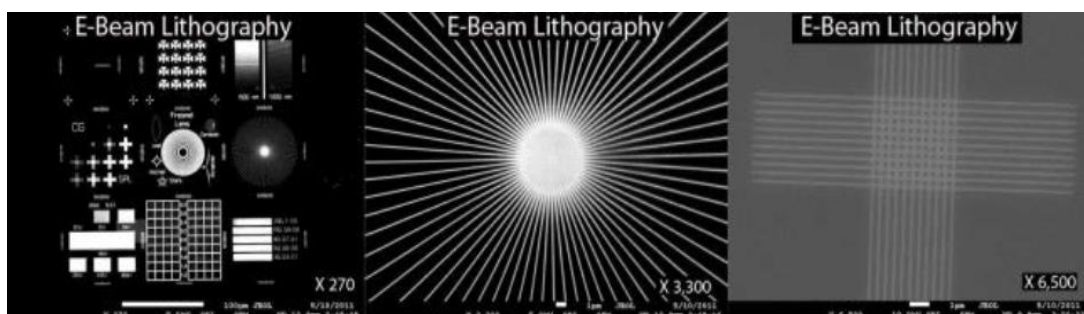


รูปที่ 2.23 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่ [29]



รูปที่ 2.24 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa [29]

3. ชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography; EBL) ของบริษัท Raith รุ่น ELPHY QUANTUM ประกอบด้วยระบบควบคุมลำอิเล็กตรอนคอมพิวเตอร์และโปรแกรมออกแบบลวดลาย EBL สามารถเขียนลวดลายด้วยการบังคับลำอิเล็กตรอนไปตามแบบที่ออกแบบไว้ลงบนชิ้นงานที่เคลือบสาร PMMA เมื่อนำชิ้นงานออกมาจุ่ม developer และ stopper ชิ้นงานก็จะมีลวดลายตามที่ออกแบบไว้ EBL นี้ให้ความเที่ยงตรงและแม่นยำสูงเนื่องจากผ่านการวัดเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน

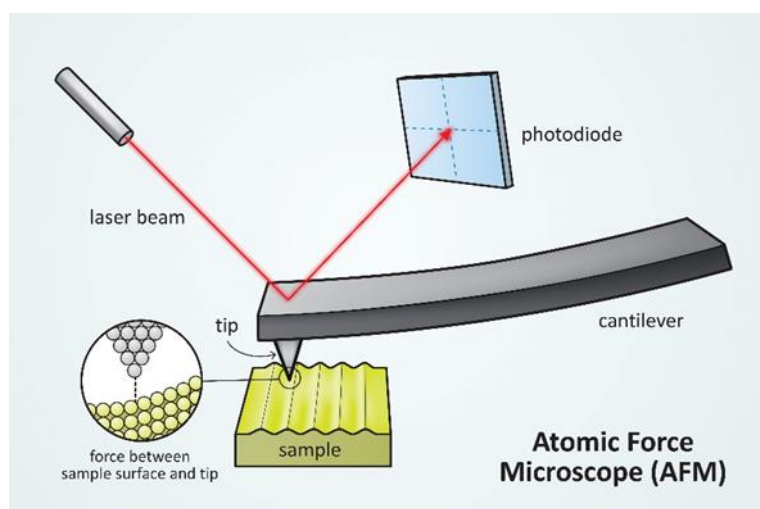


รูปที่ 2.25 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน [29]

2.6.5 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy, AFM)

เป็นเครื่องมือที่สำคัญสำหรับศึกษาลักษณะพื้นผิวในระดับนาโนของฟิล์มบางโดยเครื่อง Atomic Force Microscopy เป็นการสร้างภาพของพื้นผิววัสดุจากแรงกระทำระหว่างผิวกับอุปกรณ์ตรวจหรือโพรบขนาดเล็ก (Probe tip) ที่มีปลายแหลมเล็กซึ่งติดอยู่กับคานยื่น (Cantilever) ทำจากซิลิกอนไนไตรด์ (Silicon Nitride, Si_3N_4) ที่สามารถโค้งงอตัวได้ เคลื่อนที่สัมผัสไปบนพื้นผิวของวัตถุ ซึ่งสามารถที่จะวัดแรงกระทำที่ปลายแหลมของโพรบได้ แม้ว่าจะมีขนาดน้อยมากในระดับนาโนก็ตาม และคุณสมบัติของเครื่อง AFM ยังสามารถที่จะตรวจวัดพื้นผิวที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ เช่น พื้นผิวโพลีเมอร์ เซรามิกคอมโพสิต กระจกหรือแก้ว หรือแม้แต่โมเลกุลทางชีวภาพต่างๆ ก็สามารถที่จะวัดได้

หลักการทำงานของเครื่อง AFM คือ ยิงแสงเลเซอร์ไปที่ส่วนปลายแหลม (Tip) ของคานที่ยื่นที่ขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุโดยมีตัวเพียโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุมและเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโนแรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัว (Bending) ปริมาณการโก่งงอที่สามารถตรวจวัดได้โดยใช้โฟโตดีเทคเตอร์ (Photo Detector) ทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอม ที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอนิเตอร์



รูปที่ 2.26 ส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม [30]

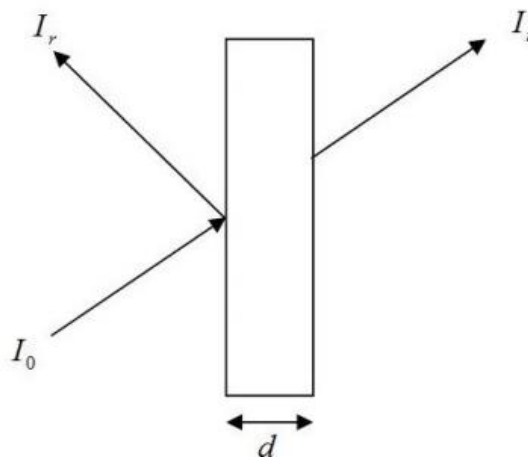
2.6.6 อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทสโคปี (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-vis Spectroscopy)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ในช่วง Ultra Violet (UV) และช่วง Visible Light ที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างนั้น ๆ ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อน สารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนออกมาจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการ

ดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืน ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการระบุชนิดของสารและปริมาณของสารต่าง ๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

2.6.6.1 สัมประสิทธิ์การส่องผ่านแสง

การศึกษาวิธีวัดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนและค่าสัมประสิทธิ์การส่องผ่านแสง เมื่อแสงเดินทางไปกระทบฟิล์มบาง แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิวของฟิล์มบาง บางส่วนของแสงจะเดินทางเข้าไปในแผ่นฟิล์มบางและถูกดูดกลืน ดังแสดงในรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 แสดงแสงตกกระทบลงบนแผ่นฟิล์มบาง [31]

การหาสัมประสิทธิ์การส่องผ่านแสง (Transmittance; T) มีนิยามดังนี้

$$T = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (2.13)$$

การหาสัมประสิทธิ์การสะท้อน (Reflectance; R)

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.14)$$

ถ้าแสงตกกระทบฟิล์มบางในแนวตั้งฉากกับฟิล์มบางจะประมาณว่า R มีค่าคงที่ และมีค่าน้อยมาก ดังนั้นสมการจะกลายเป็น

$$T \approx e^{-\alpha d} \quad (2.15)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.16)$$

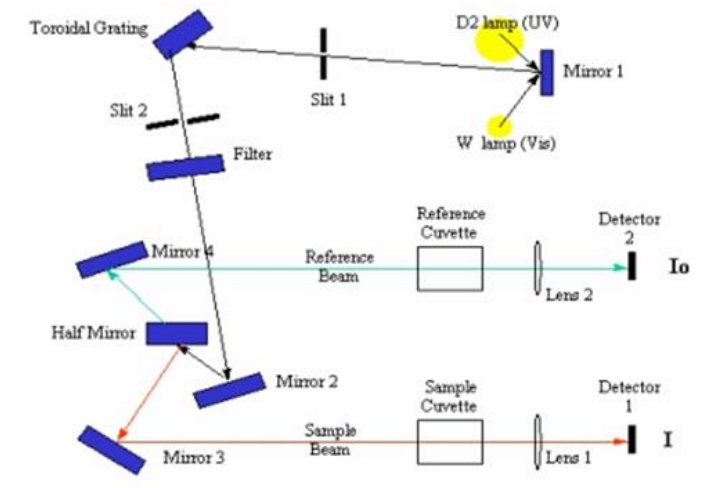
ดังนั้นสารกึ่งตัวนำแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง คือ

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (2.17)$$

เมื่อ	I_0	คือความเข้มแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง
	I_r	คือความเข้มแสงสะท้อนจากฟิล์มบาง
	I_t	คือความเข้มแสงผ่านออกมาจากฟิล์มบาง
	R	คือสัมประสิทธิ์การสะท้อน
	T	คือสัมประสิทธิ์การส่องผ่านแสง
	α	คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืน
	d	คือระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบางหรือความหนาของฟิล์มบาง

2.6.6.2 หลักการทำงานของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer

เมื่อแสงจากแหล่งกำเนิดแสง 2 ชนิดคือหลอดดีวเทอเรียม (D_2) และหลอดทังสเตน (W) ไปตกกระทบบนที่ mirror 1 ลำแสงจะผ่านไปยัง slit และไปตกกระทบบนที่ diffraction grating ซึ่งอุปกรณ์ชนิดนี้ถูกออกแบบมาให้สามารถหมุนได้เพื่อเลือกความยาวคลื่นแสงที่เฉพาะเจาะจง หลังจากนั้น monochromatic light จะผ่านไปยัง slit และผ่าน filter ซึ่งทำหน้าที่กรองแสงที่รบกวนออก จากนั้นลำแสงจะตกกระทบบน mirror 2 ก่อนที่จะสะท้อนและแบ่งออกเป็นสองส่วนด้วย half mirror โดยครึ่งหนึ่งของลำแสงจะสะท้อนผ่านไปยัง reference cuvette และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนผ่านไปยัง sample cuvette แสงที่ไม่ถูกดูดกลืนจะถูกรวมด้วย lens แล้วเข้า detector เพื่อบันทึกค่าความยาวคลื่นและวิเคราะห์ผลต่อไป



รูปที่ 2.28 หลักการทำงานของเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer แบบลำแสงคู่ [32]

2.6.7 สมบัติทางไฟฟ้าด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect)

สมบัติทางไฟฟ้าที่วัดประกอบด้วยความคล่องตัวของพาหะและความหนาแน่นของพาหะซึ่งหาได้จากปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect)

เครื่องวัดฮอลล์สามารถวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุได้โดยอาศัยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) เช่น ความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration) ชนิดของพาหะ (ชนิดพีหรือเอ็น) และค่าสภาพคล่องของพาหะ (Mobility) ซึ่งปรากฏการณ์ของฮอลล์นั้นเกิดขึ้นเมื่อกระแสไฟฟ้าไหลผ่านชิ้นงานที่อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กทำให้เกิดแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) ขึ้นจะทำให้พาหะข้างมากเคลื่อนที่ไปด้านข้างซึ่งทำให้ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าสองจุดที่เรียกว่าศักย์ฮอลล์ (Hall voltage)

โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าความต่างศักย์ฮอลล์ด้วยเครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia model HMS-3000



รูปที่ 2.29 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000

ในปี คศ. 1874 ฮอลล์พบว่าหากนำสนามแม่เหล็กในทิศตั้งฉากกับทิศทางการไหลของกระแสในตัวนำแล้วจะเกิดสนามไฟฟ้าที่มีทิศตั้งฉากกับทิศทางของกระแส และทิศทางของสนามแม่เหล็กภายในตัวนำนั้นซึ่งมีผลมาจากแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) ที่ทำให้ทิศทางการไหลของพาหะเบี่ยงเบนไปทำให้ไปกองอยู่ด้านใดด้านหนึ่งของแท่งตัวนำจนเกิดสนามไฟฟ้าขึ้นมาได้

การวัดความหนาแน่นของพาหะและความคล่องตัวของพาหะ [33] สามารถกระทำได้โดยอาศัยปรากฏการณ์การฮอลล์แสดงดังรูปที่ 2.30 พิจารณาจากสารกึ่งตัวนำที่มีชนิดการนำไฟฟ้าเป็นแบบชนิดพี สนามแม่เหล็กที่ได้ตั้งฉากกับทิศการเคลื่อนที่ของโฮลโดยแรงรวมของ 1 โฮลมีค่าเท่ากับผลรวมของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กดังสมการ

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.18)$$

แรงในทิศแกน y คือ

$$F = q(E_y - v_x B_z) \quad (2.19)$$

เมื่อใส่สนามไฟฟ้า E_x ในแนวแกน x มีกระแสไฟฟ้าไหลในแนวแกน x และมีสนามแม่เหล็กความเข้ม B_z ในแนวแกน z ดังแสดงในรูปที่ 2.30 จะเกิดแรงลอเรนซ์ขึ้นซึ่งมีค่าเท่ากับ $qv_x B_z$ มีทิศในแกน $-y$ กระทำบนโฮลแล้วทำให้โฮลวิ่งลงมารวมกันอยู่ข้างล่างเกิดสนามไฟฟ้า E_y ในแนวแกน $+y$ เมื่อเกิดความสมดุลจะไม่มีการไหลในแนวแกน y คือ แรงเนื่องจากสนามไฟฟ้า E_y จะเท่ากับแรงลอเรนซ์ $qv_x B_z$ ดังสมการ

$$qE_y = qv_x B_z \quad (2.20)$$

จะได้
$$E_y = v_x B_z \quad (2.21)$$

โดยกำหนดให้ $+q$ และ q_0 ใช้สำหรับโฮล จะได้ค่าสนามไฟฟ้าในทิศแกน y ดังสมการ

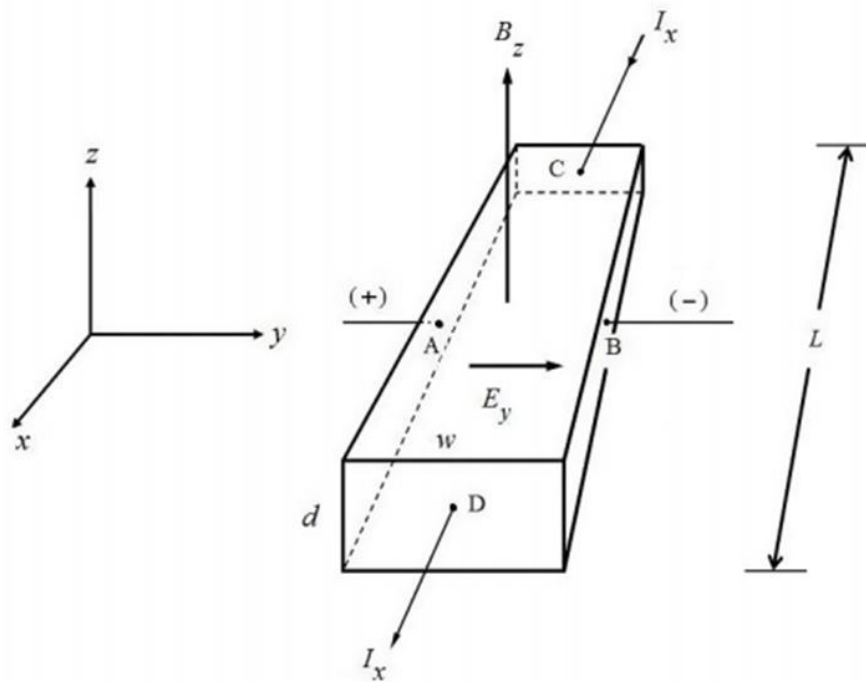
$$E_y = \frac{J_x}{qp_0} B_z = R_H J_x B_z, R_H = \frac{1}{qp_0} \quad (2.22)$$

เมื่อ J_x คือความหนาแน่นของกระแส

R_H คือสัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (Hall coefficient)

สนามของฮอลล์ (Hall field) นั้นเป็นส่วนหนึ่งของผลคูณของความหนาแน่นกระแสและความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก เมื่อทราบค่ากระแสและสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป สามารถวัดค่าศักย์ไฟฟ้าฮอลล์ (Hall voltage) ได้ และสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นของโฮล (p_0) ดังสมการ

$$p_0 = \frac{1}{qR_H} = \frac{J_x B_z}{qE_y} = \frac{(I_x / wd) B_z}{q(v_{AB} / w)} = \frac{I_x B_z}{qdv_{AB}} \quad (2.23)$$



รูปที่ 2.30 การวัดความหนาแน่นของพาหะโดยอาศัยปรากฏการณ์ฮอลล์ [33]

เมื่อทำการวัดความต้านทาน (R) จะสามารถคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ได้จากสมการ

$$\rho(\Omega cm) = \frac{Rwd}{L} = \frac{v_{CD} / I_x}{L / wd} \quad (2.24)$$

โดยสภาพนำไฟฟ้า (σ) มีค่าเท่ากับ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q\mu_p p_0 \quad (2.25)$$

เมื่อ μ_p เป็นความคล่องตัวของพาหะโฮล

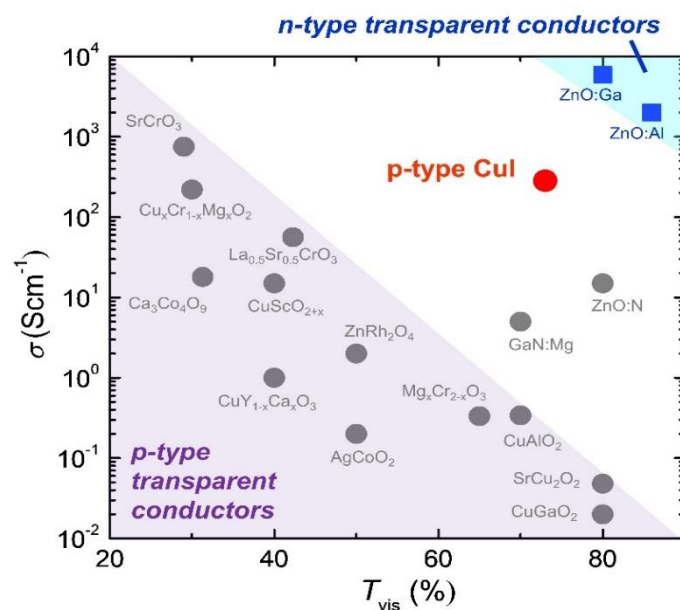
ค่าความคล่องตัวของพาหะโฮลคืออัตราส่วนระหว่างสัมประสิทธิ์ของฮอลล์และสภาพนำไฟฟ้า ดังสมการ

$$\mu_p = \frac{\sigma}{qp_0} = \frac{1/\rho}{q(1/qR_H)} = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.26)$$

2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการทบทวนวรรณกรรมวัสดุสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่มีการนำไปประยุกต์หรือไปสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลาย เช่น ปฏิกริยาสังเคราะห์แสง (Photo catalysis), ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง, เซลล์แสงอาทิตย์, ไดโอดเปล่งแสง, อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น [1-3] เนื่องจากวัสดุสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์ไอโอไดต์ (CuI) จัดเป็นวัสดุโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) ซึ่งมีช่องว่างแถบพลังงาน 3.1 eV มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบคิวบิก ดังนั้นนักวิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาคุณสมบัติของคอปเปอร์ไอโอไดต์และการนำไปประยุกต์ใช้งาน

Chang Yang และคณะ [6] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่อุณหภูมิห้อง ในฐานะที่เป็นสารกึ่งตัวนำโปร่งแสงชนิดพี พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าที่ 283 Scm^{-1} การส่องผ่านแสงในช่วงที่มองเห็น (Visible light) ในช่วง 60-85% สำหรับการเจือไอโอดีน (Iodine dope) และมีค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Figure of merit) $17,000 \text{ M}\Omega^{-1}$ ดังแสดงในรูปที่ แสดงสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องและการส่องผ่านแสงเฉลี่ยของวัสดุสารกึ่งตัวนำอื่นๆ



รูปที่ 2.31 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์และวัสดุสารกึ่งตัวนำอื่น ๆ ที่อุณหภูมิห้องและการส่องผ่านเฉลี่ยในช่วงที่มองเห็น

Deepak Kumar Kaushik และคณะ [8] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ด้วยวิธีระเหยทางความร้อน (Thermal evaporation) ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ พบว่าคุณสมบัติการระเหยทางความร้อนที่ 300 เคลวิน มีคุณสมบัติทางแสง โดยมีค่าการส่องผ่านมากกว่า 70% แถบช่องว่างพลังงานที่ (E_g) 3.0 eV มีความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำถึง $72 \text{ m}\Omega$ คุณสมบัติทางไฟฟ้าพบว่าค่าความคล่องตัวของพาหะและความหนาแน่นของพาหะมีค่าเท่ากับ $1.46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ และ $5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ตามลำดับ และงานวิจัยนี้ยังรวบรวมงานวิจัยการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ด้วยวิธีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งพบว่าการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ด้วยวิธีไอโอดีนชั้น (Iodination) ของงานวิจัยของ Friedrich-Leonhard Schein และคณะ [11] ได้รับความสนใจเนื่องจากมีค่าสภาพการไฟฟ้าสูงกว่าเทคนิค PLD และเทคนิค Mister atomizer รวมทั้งมีขั้นตอนการเตรียมที่ไม่ซับซ้อนและต้นทุนต่ำ

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

Preparation technique	T (%)	σ (S/cm)	Thickness (nm)	Sheet resistance (Ω /square)	Reference
PLD	80	5×10^{-4}	500	4×10^7	[34]
Mister atomizer	75	0.21	550	86364	[35]
Iodination	49	5	500	4000	[11]
Sputtering	70	18.5	100	5400	[36]
Sputtering with excess iodine	72	283	200	177	[6]
Thermal evaporation	77	13.9	120	600	[8]

Bruno Miguel Morais Faustino และคณะ [10] พบว่าได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบของแข็ง (Solid iodination) และแบบใช้ไอระเหย (Vapor iodination) พบว่าวิธีการเสริมไอโอดีนแบบของแข็งมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1.1 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ ดีกว่าการเสริมไอโอดีนแบบใช้ไอ รวมทั้งแสดงค่าการส่องผ่านแสงที่ดีในช่วงการมองเห็น เนื่องจากว่าวิธีการเสริมไอโอดีนแบบของแข็งยังมีข้อจำกัดของการทดลองที่ซับซ้อนและการใช้อุณหภูมิสูง ซึ่งอาจจะเป็นอันตรายในขณะที่ทำการทดลอง ดังนั้นทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ โดยพิจารณาจากการลดความเข้มข้นของไอโอดีนลง

Mingxu Wang และคณะ [12] ทำการศึกษาฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่โปร่งแสงและนำไฟฟ้าสูงโดยการจุ่มฟิล์มทองแดงลงในสารละลายไอโอดีน ผลของความเข้มข้นไอโอดีนและความหนาของฟิล์มต่อสัญญาณวิทยา ความเป็นผลึก สมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI ถูกตรวจสอบว่าฟิล์มบางทั้งหมดเป็น γ -CuI ที่มีการวางแนวในระนาบ (111) ในสภาวะการก่อเกิดที่เหมาะสม ฟิล์มบาง CuI แสดงการส่งผ่านสูงซึ่งเกิน 73% ในช่วงสเปกตรัมที่มองเห็นและความต้านทานต่ำ 0.02 Ωcm ผลลัพธ์เหล่านี้นำไปสู่การเติบโตและการประยุกต์ใช้ฟิล์มบาง CuI ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronics) จากการพิจารณาในงานวิจัยนี้ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะใช้วิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลวในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์

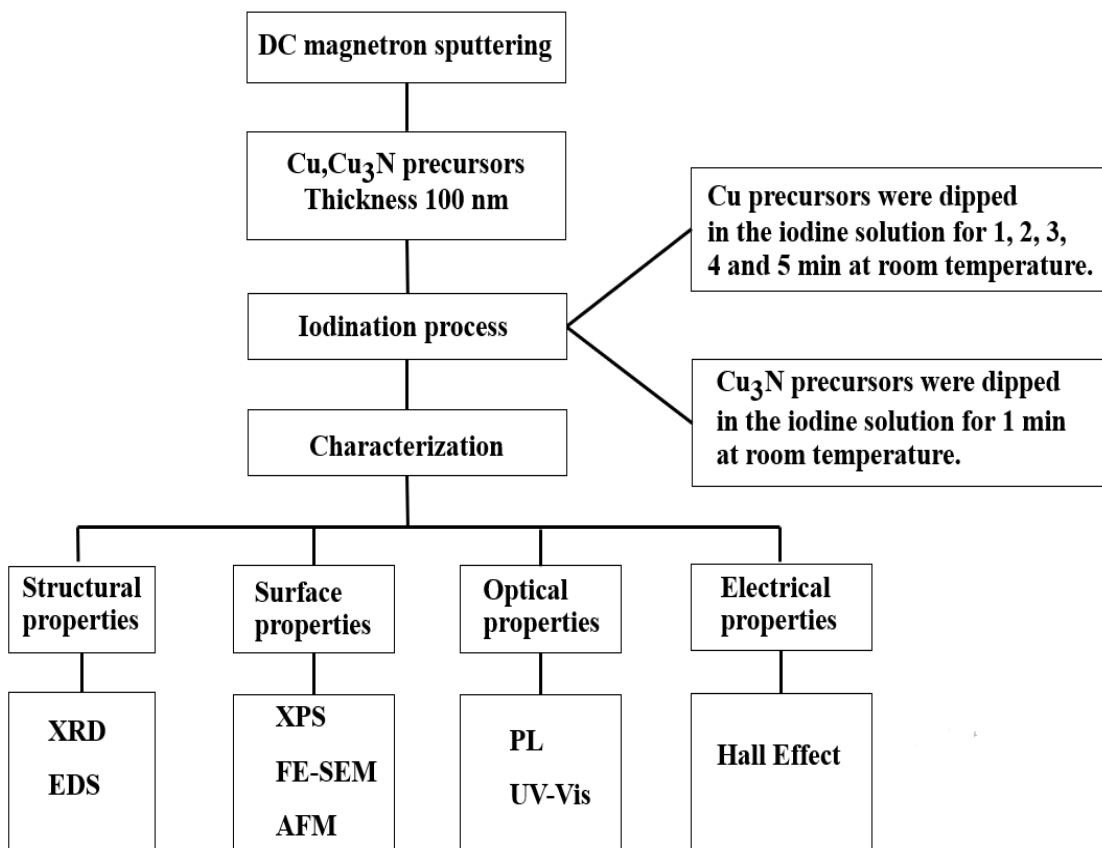
Naomi Yamada และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่โปร่งแสงพร้อมมีสภาพคล่องของพาหะสูง โดยการเตรียมสารตั้งต้นคอปเปอร์ไนไตรด์ทำปฏิกิริยากับไอโอดีนที่อยู่ในรูปของของแข็งและไอโอดีนแบบใช้ไอระเหย พบว่าการใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนไตรด์ที่ทำปฏิกิริยากับไอโอดีนที่อยู่ในรูปของของแข็ง ช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านมากกว่า 75% รวมทั้งความขรุขระของพื้นผิวที่ต่ำ 8 ถึง 12 นาโนเมตร สาเหตุนี้เกิดจากมีอัตราการขยายตัวของความหนาที่ต่ำและมีปริมาณโมลที่ใกล้เคียงกับฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ และยังเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าสูงถึง 32.26 Scm^{-1} รวมทั้งสภาพคล่องของพาหะที่ $2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ อีกด้วย การค้นพบนี้จะช่วยศึกษาเกี่ยวกับการใช้งานฟิล์มบาง γ -CuI ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

บทนี้เป็นการนำเสนอขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย ซึ่งแบ่งเป็น 6 ส่วน คือ

- 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง
- 3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
- 3.3 การเตรียมวัสดุรองรับที่ใช้ในงานวิจัย
- 3.4 ขั้นตอนการเตรียมสารตั้งต้นทองแดงและคอปเปอร์ไนไตรด์ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง
- 3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลว
- 3.6 ขั้นตอนของการวิเคราะห์ผลการวิจัย



รูปที่ 3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำยาล้างจาน
2. น้ำกลั่น (Distilled water : DI)
3. อะซิโตน (Acetone : C_3H_6O)
4. ก๊าซอาร์กอน ความบริสุทธิ์ 99.99%
5. ก๊าซไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99%
6. สารละลายไอโอดี ความเข้มข้น 1%

3.2 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ปีเกอร์ขนาดต่างๆ
2. กระจกบอทวง ขนาด 10 มิลลิลิตร
3. จานเพาะเชื้อ (Petri dish)
4. คีมปากคีบ
5. กระจกสไลด์ยี่ห้อ Corning 1737
6. เครื่องอัลตราโซนิก
7. เป่าทองแดง ความบริสุทธิ์ 99.9%
8. เครื่องสปัตเตอร์ ระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอร์

3.3 การเตรียมวัสดุรองรับที่ใช้ในงานวิจัย

ในงานวิจัยจะใช้วัสดุรองรับเป็นกระจกสไลด์ (Microscope Slide) ยี่ห้อ Corning 1737 ไปทำความสะอาดด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิก (Ultrasonic Cleaner) ในอะซิโตน (Acetone) เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจน (Nitrogen) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดวัสดุรองรับ

3.4 การเตรียมสารตั้งต้นทองแดงและคอปเปอร์ไนไตรด์ด้วยวิธีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

3.4.1 ขั้นตอนการปั๊มความดันเครื่องสปัตเตอริง

1. นำเป้าทองแดง (Target) มีลักษณะเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7.62 เซนติเมตรความบริสุทธิ์ 99.9% เข้าไปติดตั้งในเครื่องสปัตเตอริง
2. นำวัสดุรองรับกระจกสไลด์ที่ผ่านขั้นตอนทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วเข้าห้องเครื่องสุญญากาศ (Chamber) ของเครื่องสปัตเตอริงใช้ระยะห่างระหว่างเป้ากับวัสดุรองรับที่ระยะ 5 เซนติเมตร
3. เมื่อใส่ชิ้นงานและติดตั้งครบแล้ว ต่อมาสร้างสถานะสุญญากาศในห้องเคลือบ โดยเปิดสวิทช์ไปสถานะ ON จากนั้นใช้เครื่องสูบลสุญญากาศ (Rotary pump) ปั๊มจนให้ความดันภายในห้องเคลือบมีค่าประมาณ 4×10^{-2} mbar และในขณะนั้นต้องลดความดันเครื่องสูบลสุญญากาศแบบไอน้ำมันให้มีค่าประมาณ 6×10^{-1} mbar โดยทำการกดวาล์ว RV (Roughing Valve) สลับกับ BV เพื่อลดความดัน ให้ได้ความดันเริ่มต้น (Base pressure) 3.5×10^{-5} mbar

3.4.2 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางทองแดง

1. ทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากฝุ่นละอองและออกไซด์โดยการสปัตเตอริง (Pre-sputtering) ที่ระดับความดันก๊าซอาร์กอน 4.4×10^{-2} mbar ใช้กำลังไฟฟ้า 120 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที
2. ทำการเปิดชัตเตอร์ (Shutter) เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบางทองแดงโดยความหนาที่ได้มีค่า 100 นาโนเมตร
3. หลังจากทำการเคลือบเสร็จแล้วให้ปิดแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ และรอให้ชิ้นงานเย็นตัวก่อน แล้วเปิดห้องเคลือบจึงนำชิ้นงานออกมา

3.4.3 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ไนไตรด์

1. ทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากฝุ่นละอองและออกไซด์โดยการสปัตเตอริง (Pre-sputtering) ที่ระดับความดันก๊าซอาร์กอน 4.4×10^{-2} mbar ใช้กำลังไฟฟ้า 120 วัตต์ เป็นเวลา 10 นาที
2. ทำการเปิดแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนโดยปรับให้ได้อัตราส่วน N_2/Ar เป็น 2.5 ต่อ 1

3. ทำการเปิดชัตเตอร์ (Shutter) เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ไนไตรด์ (Cu_3N) โดยความหนาที่ได้มีค่า 100 นาโนเมตร

4. หลังจากทำการเคลือบเสร็จแล้วให้ปิดแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ และรอให้ชิ้นงานเย็นตัวก่อน แล้วเปิดห้องเคลือบจึงนำชิ้นงานออกมา

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางทองแดง

ตัวแปรสำหรับปลูกฟิล์ม	เงื่อนไขที่กำหนด
เป้าสารเคลือบ (Target)	Cu (99.9%)
ความดันพื้นก่อนการปลูกฟิล์ม (Base pressure)	3.5×10^{-5} mbar
ความดันขณะปลูกฟิล์ม (Working pressure)	4.4×10^{-3} mbar
กำลังไฟฟ้าในการปลูกฟิล์ม (Power)	120 วัตต์
ความหนาของฟิล์ม	100 นาโนเมตร

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ไนไตรด์

ตัวแปรสำหรับปลูกฟิล์ม	เงื่อนไขที่กำหนด
เป้าสารเคลือบ (Target)	Cu (99.9%)
ความดันพื้นก่อนการปลูกฟิล์ม (Base pressure)	3.5×10^{-5} mbar
ความดันขณะปลูกฟิล์ม (Working pressure)	4.4×10^{-3} mbar
อัตราการใช้แก๊ส N_2/Ar	2.5/1
กำลังไฟฟ้าในการปลูกฟิล์ม (Power)	120 วัตต์
ความหนาของฟิล์ม	100 นาโนเมตร



รูปที่ 3.3 เครื่องเคลือบฟิล์มบางสปีดเตอร์ริง

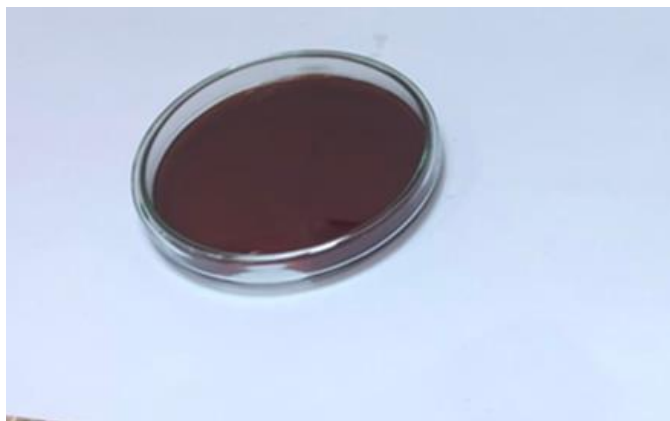
3.5 ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์ไอโอไดน์ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลว

3.5.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์จากสารตั้งต้นทองแดง

1. เตรียมสารละลายไอโอดีนความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เทลงใส่จานเพาะเชื้อ (Petri dish)
2. นำฟิล์มบางทองแดงที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงขนาด $2.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$ มาทำปฏิกิริยากับสารละลายไอโอดีนใช้เวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 นาที ที่อุณหภูมิห้อง โดยหันหน้าฟิล์มที่เคลือบขึ้นด้านบน

3.5.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์จากสารตั้งต้นคอปเปอร์ไนไตรด์

1. เตรียมสารละลายไอโอดีนความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เทลงใส่จานเพาะเชื้อ (Petri dish)
2. นำฟิล์มบางคอปเปอร์ไนไตรด์ที่ผ่านการเคลือบด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงขนาด $2.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$ มาทำปฏิกิริยากับสารละลายไอโอดีนใช้เวลา 1 นาที ที่อุณหภูมิห้อง โดยหันหน้าฟิล์มที่เคลือบขึ้นด้านบน



รูปที่ 3.4 กระบวนการทำปฏิกิริยาของฟิล์มสารตั้งต้นกับสารละลายไอโอดีน

3.6 ขั้นตอนของการวิเคราะห์ผลการวิจัย

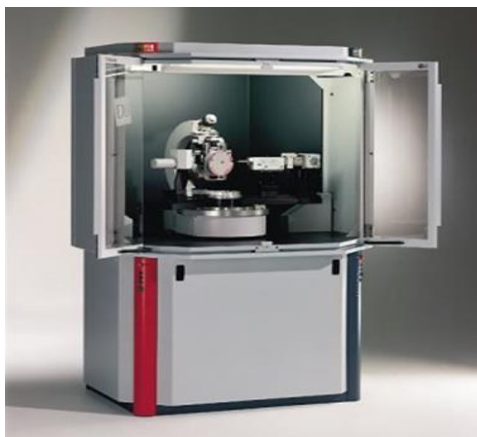
โครงสร้างผลึกของฟิล์มโดยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) การวัดสภาพพื้นผิว ภาพตัดขวางความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบทางเคมีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FE-SEM และ EDS) วิเคราะห์พื้นผิวความขรุขระของฟิล์มด้วยกล้องกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) การวิเคราะห์ค่าการเปล่งแสงหรือวิเคราะห์การเกิดช่องว่างของอะตอมด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์ สเปกโตรมิเตอร์ (PL) จากนั้นวิเคราะห์คุณสมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวีวิท (UV-Vis) วัดค่าความหนาแน่นของพาหะ สภาพคล่องของพาหะและค่าสภาพนำไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดฮอลล์ (Hall effect)

3.6.1 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD)

รุ่น: PaNalytical, EMPYREAN

สถานที่: ศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระบุชนิดสารประกอบของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์ไอโอไดต์ (CuI) โดยใช้รังสีเอ็กซ์ $\text{CuK}\alpha$ ซึ่งมีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.514 อังสตรอม ที่ตำแหน่งของ 2θ อยู่ในช่วง 10 – 80 องศา โดยอาศัยการยิงของรังสีเอ็กซ์ไปกระทบกับตัวอย่าง ทำให้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆกัน ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะของผลึก เป็นไปตามกฎของแบรกก์ $n\lambda = d \sin \theta$



รูปที่ 3.5 เครื่องมือการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD)

3.6.2 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS)

รุ่น: ULVAC-PHI 500 Versa

สถานที่: สถาบันวิจัยซินโครตรอน (องค์กรมมหาชน) SLRI

เทคนิคนี้สามารถทำได้โดยฉายแสงที่มีค่าพลังงานหรือความยาวคลื่นค่าเดียวในย่านของรังสีเอกซ์ (X-ray) จากปืนรังสีเอกซ์ (ในค่าพลังงานของ AlK α หรือ MgK α) หรือแสงซินโครตรอนลงบนพื้นผิวของวัสดุตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายในระบบสุญญากาศแล้วทำการตรวจจับและวัดค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ถูกระตุ้นให้หลุดออกมา เนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric Effect) ค่าพลังงานจลน์ที่วัดได้นี้สามารถนำมาคำนวณกลับหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding Energy) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะเจาะจง ทำให้สามารถระบุธาตุองค์ประกอบและสถานะทางเคมีบริเวณพื้นผิววัสดุได้



รูปที่ 3.6 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS)

3.6.3 วิเคราะห์ค่าการเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปคโตรมิเตอร์ (Photoluminescence spectrophotometer: PL)

รุ่น: Cary-Eclipse

สถานที่: ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องมือ Photoluminescence spectrophotometer นั้นจะอาศัยปรากฏการณ์ทางแสงอยู่ 3 แบบ อันได้แก่ การสะท้อน การดูดกลืน และการส่องผ่านแสง ในตัวกลางที่นำมาทดสอบ ซึ่งตัวกลางที่นำมาทดสอบจะมีอันตรกิริยากับแสงซึ่งโดยทั่วไปเป็นเลเซอร์ แตกต่างกันไป โดยที่ข้อมูลที่ได้รับจากการทดสอบนั้นจะเป็นผลจากการที่แสงแผ่รังสีออกมาจากสาร ตัวกลาง หลังจากที่มีการดูดกลืนแสงที่ได้รับจากการฉายเลเซอร์ซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากที่ได้รับพลังงานจากแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร



รูปที่ 3.7 เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปคโตรมิเตอร์ (Photoluminescence spectrophotometer: PL)

3.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM)

รุ่น: JEOL, JSM-7001F

สถานที่: มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์

เป็นเครื่องมือที่สามารถใช้ตรวจวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว รูปร่างของอนุภาค ความหนาของตัวอย่าง และลักษณะการกระจายของเฟสในโครงสร้างจุลภาค พื้นผิวและความหนาของฟิล์มใช้

กำลังขยายอยู่ที่ 20,000 และ 50,000 ตามลำดับ ใช้หัววัดหลักสำหรับการวิเคราะห์ Secondary Electron Detector สัญญาณภาพที่ได้คือ Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก Secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนแล้วประมวลผล ภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology)



รูปที่ 3.8 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

3.6.5 การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive Spectrometry: EDS)

รุ่น: Zeiss EVO MA10

สถานที่: วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ในงานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ ซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณของธาตุที่มีในตัวอย่างในสัดส่วนปริมาณน้ำหนัก (Weight%) และอะตอม (Atom%) ซึ่งสามารถนำมาหาสัดส่วนทางเคมีของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ สเปกตรัม EDS จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนสัญญาณเอกซ์เรย์ที่ตรวจจับได้ (X-ray counts) ทางแกน Y กับพลังงาน (Energy) ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในหน่วยกิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (keV) ทางแกน X พิกัดที่เกิดขึ้นในสเปกตรัมจะสอดคล้องกับธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์ม



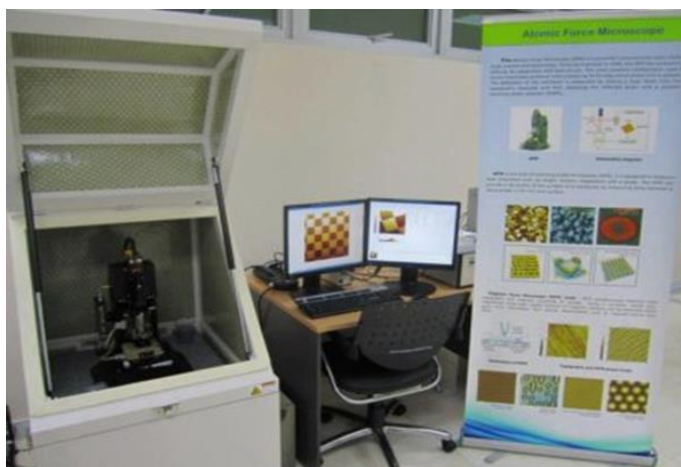
รูปที่ 3.9 เครื่อง Energy Dispersive Spectrometry (EDS)

3.6.6 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy: AFM)

รุ่น: Park System XE-100

สถานที่: วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ในงานวิจัยนี้ต้องการจะใช้เทคนิค AFM เพื่อมาศึกษาลักษณะของพื้นผิวเพื่อที่จะให้เห็นถึงความแตกต่างในแต่ละเงื่อนไขโดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอมกับหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสารโดยจะมีการทำภาพสามมิติเพื่อดูลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์ไอโอไดน์ และศึกษาค่าความขรุขระ (Roughness) ของแต่ละเงื่อนไข



รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy: AFM)

3.6.7 วัดคุณสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-vis spectrophotometer

รุ่น: Perkin Elmer, LAMBDA 365

สถานที่: วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า intensity ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่าง ซึ่งความยาวคลื่นวัดในช่วง 200 ถึง 1100 นาโนเมตร โดยที่แสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่างซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิคเพื่อดูค่าการส่องผ่านแสงในย่านตามองเห็น (Visible light) และสามารถนำไปคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ได้



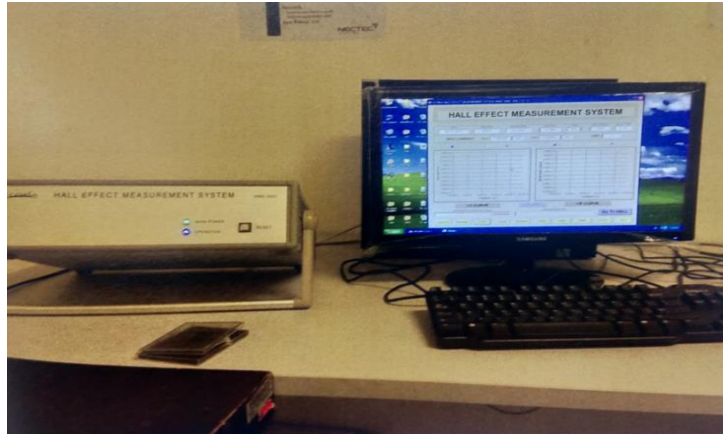
รูปที่ 3.11 เครื่อง UV-vis spectrophotometer

3.6.8 วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement)

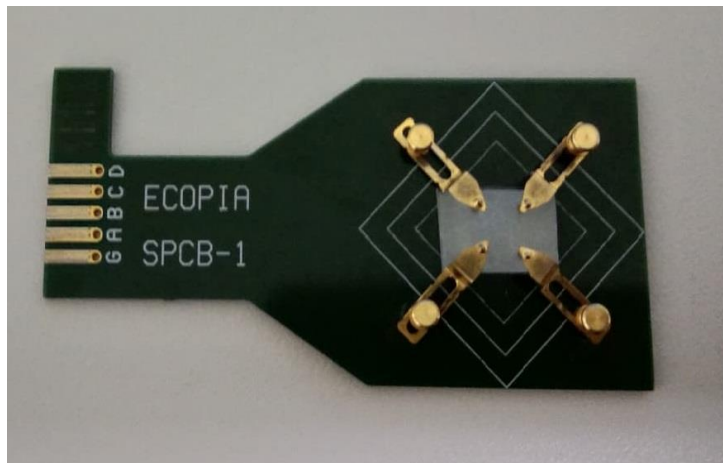
รุ่น: Ecopia HMS-3000

สถานที่: ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

ในงานวิจัยนี้ได้วัดค่าความหนาแน่นของพาหะ สภาพคล่องของพาหะ และค่าสภาพการนำไฟฟ้า ในสภาวะอุณหภูมิห้อง โดยใช้ค่าความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ 0.55 เทสลา โดยใช้ขนาดของชิ้นงานขนาดไม่เกิน $1 \times 1 \text{ cm}^2$ การติดตั้งชิ้นงานต้องติดตั้งให้ติดขอบและมุมโดยระยะห่างแต่ละขาต้องเท่ากันเพื่อให้ผลการวัดมีประสิทธิภาพสูงสุด



รูปที่ 3.12 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000



รูปที่ 3.13 ตัวอย่างการตัดชิ้นงานในระบบวัด

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ ที่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางแสงและสมบัติไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลวที่อุณหภูมิห้อง ที่ได้จากการทดลองในบทที่ 3 โดยการนำเสนอจะแบ่งตามหัวข้อดังต่อไปนี้

4.1 ผลการวิจัยและอภิปรายผลของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

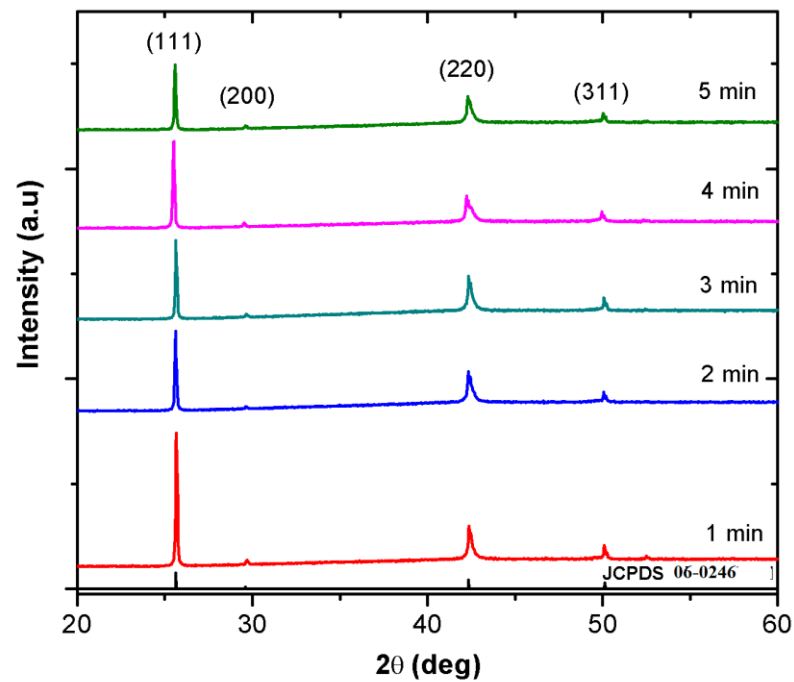
4.2 ผลการวิจัยและอภิปรายผลของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่สารตั้งต้นแตกต่างกัน

4.1 ผลการวิจัยและอภิปรายผลของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

4.1.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน ซึ่งทำการวัดตั้งแต่มุม 2θ เท่ากับ 20 องศา ถึง 60 องศา อัตราการเพิ่มขึ้นของมุม 0.2 องศาต่อวินาที เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและยืนยันชนิดของสสารประกอบที่มีอยู่ในฟิล์ม

จากการศึกษาผลของเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นนั้นคือ ฟิล์มทองแดงกับสารละลายไอโอดีน ผลการตรวจวัดโครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดด์ แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าทุกเงื่อนไขจะแสดงพีคที่มุม 25 องศา 30 องศา 42 องศา และ 50 องศา ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111) (200) (220) และ (311) ตามลำดับ ซึ่งเป็นโครงสร้างของซิงค์เบลน (Zinc blend) ในกลุ่ม $F\bar{4}3m$ เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 06-0246 และยังพบว่าทุกเงื่อนไขแสดงระนาบสูงสุดที่ระนาบ (111) เกี่ยวข้องกับพลังงานพื้นผิวต่ำ [37] และยังแสดงให้เห็นว่าไม่มีพีคของ Cu และ CuO ปะปนอยู่ นอกจากนี้ความเข้มสูงสุดที่ระนาบ (111) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดด์ที่เวลา 1 นาที มีค่าสูงที่สุด นั้นแสดงถึงความเป็นผลึกดีที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

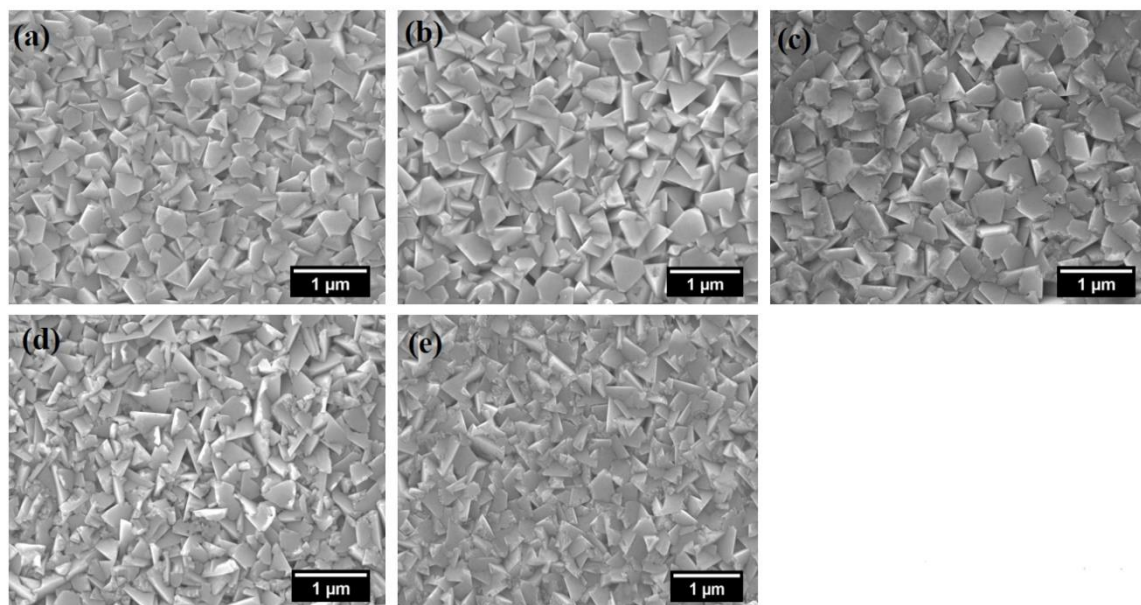
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดของผลึกฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่เวลาแตกต่างกัน

Reaction time (min)	Lattice parameter a (Å)	Micro strain(ϵ) ($\times 10^{-4}$ lines $^{-2}$ m $^{-4}$)	FWHM ($^{\circ}$)	Crystallite size (nm)
1	6.014	5.14	0.121	67.31
2	6.026	5.24	0.123	66.34
3	6.019	5.19	0.122	66.98
4	6.052	5.36	0.126	64.49
5	6.032	5.34	0.126	64.79

4.1.2 ผลการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวและความหนาของฟิล์ม

ผลการตรวจวัดลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและความหนาของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 10 กิโลโวลต์ กำลังขยาย 20,000 เท่า ถึง 50,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.2 (a) ถึง (e)

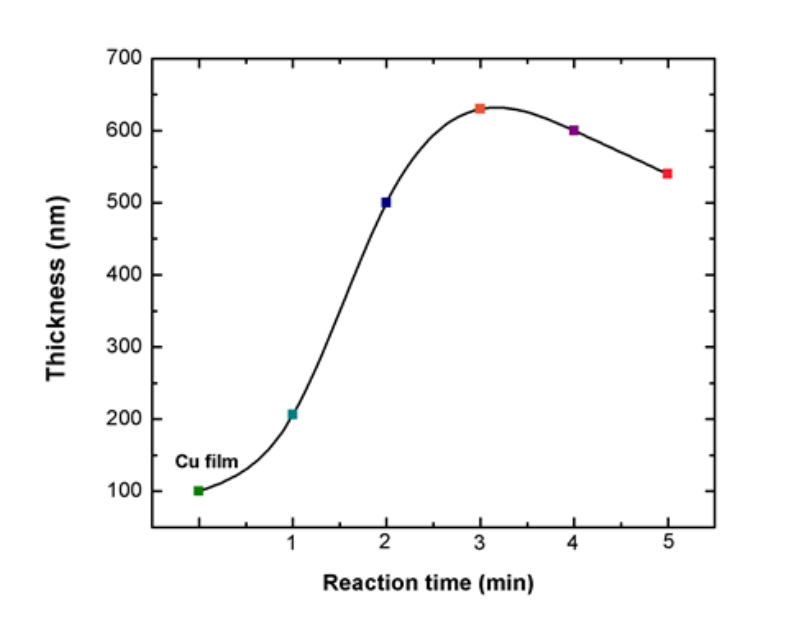
จากรูปที่ 4.2 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มบางของ CuI เผยให้เห็นว่าเกรนมีลักษณะคล้ายรูปสามเหลี่ยมและรูปหกเหลี่ยม ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของคุณ Kim และคณะ [38] ฟิล์มบาง CuI ทั้งหมดแสดงลักษณะพื้นผิวเป็นแบบเดียวกัน แต่พื้นผิวมีความขรุขระมากประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กจำนวนมากที่มีมุมมองในทิศทางการเติบโตที่แตกต่างกัน [11] และพบว่าพื้นผิวที่มีเวลาทำปฏิกิริยา 3 นาทีที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าและขอบเขตของเกรนการแตกหักเกิดขึ้น ขอบเขตของเกรนกลายเป็นศูนย์กลางของการกระจายตัวของพาหะซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม



รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะพื้นผิว FE-SEM ของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน; (a) 1 นาที (b) 2 นาที (c) 3 นาที (d) 4 นาที และ (e) 5 นาที

จากรูปที่ 4.3 แสดงความหนาของฟิล์มบาง CuI ซึ่งเผยให้เห็นว่าความหนาเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 1 นาที ถึง 3 นาที และความหนาลดลงเมื่อเวลาทำปฏิกิริยา 3 นาที ถึง 5 นาที ซึ่งความหนาสูงสุดของฟิล์มอยู่ที่เวลาทำปฏิกิริยา 3 นาที สำหรับการเสริมไอโอดีนแบบเหลวปรากฏการณ์นี้สามารถเข้าใจได้บนพื้นฐานของความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนในไอออนจากประจุบวกเพื่อทำปฏิกิริยากับไอออนจากประจุลบที่นำไปสู่การก่อตัวของฟิล์มบาง การลดลงของความหนาของฟิล์มบาง CuI อาจเกิดจากการขยายตัวของความเครียด (Strain) ส่งผลให้ฟิล์มเกิดการหลุดลอกออก

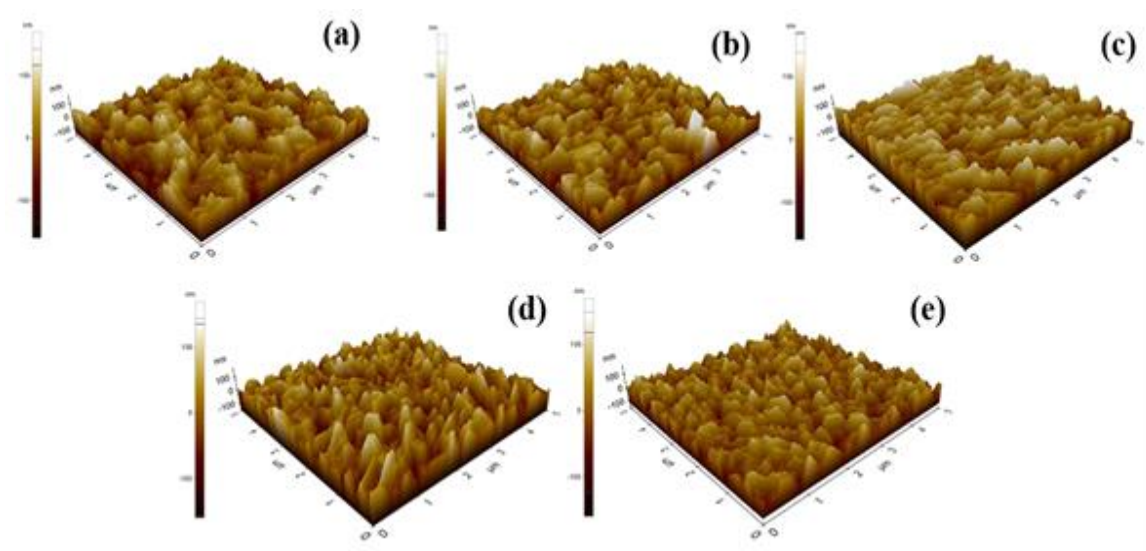
หลังจากที่ไปถึงความหนาที่เหมาะสม ซึ่งการลอกของฟิล์มเป็นเรื่องที่ปกติในฟิล์มที่มีสารเคมีสะสมอยู่ และส่วนใหญ่เกิดจากการเกาะติดที่ไม่ดี [39]



รูปที่ 4.3 แสดงความหนาของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

4.1.3 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

พื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม โดยการวัดค่าความขรุขระที่พื้นผิวในพื้นที่ 10 ตารางไมโครเมตร โดยให้ค่าเฉลี่ยกำลังสองของความขรุขระ (Root-mean-square (RMS) roughness) จากรูปที่ 4.4 แสดงภาพพื้นผิว (AFM image) ในแบบ 3 มิติ ของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยากับสารละลายไอโอดีน 1 ถึง 5 นาที พบว่าค่าความขรุขระของฟิล์มคือ 37.03, 37.40, 39.49, 35.84, และ 32.91 นาโนเมตร นอกจากนี้ฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยา 3 นาที ยังแสดงให้เห็นถึงพื้นผิวที่มีความขรุขระมากที่สุดซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 4.2 (c) ที่มีลักษณะของเกรนที่ใหญ่และขอบเกรนไม่มีความต่อเนื่องกัน



รูปที่ 4.4 แสดงภาพพื้นผิว AFM ใน 3 มิติ ของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน; (a) 1 นาที (b) 2 นาที (c) 3 นาที (d) 4 นาที และ (e) 5 นาที

4.1.4 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง วัดในโหมดภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron image) เพื่อดูลักษณะพื้นผิวและวัดองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มโดยวิธีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) สามารถวัดได้ความลึกถึง 1.5 ไมโครเมตร จากผิวของฟิล์มซึ่งแสดงถึงธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักในฟิล์มทุกเงื่อนไข

ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบาง CuI

เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	Cu (อะตอม %)	I (อะตอม %)	Cu/I
1	49.37	50.63	0.97
2	51.25	48.75	1.05
3	51.14	48.86	1.05
4	52.16	47.84	1.09
5	52.18	47.82	1.09

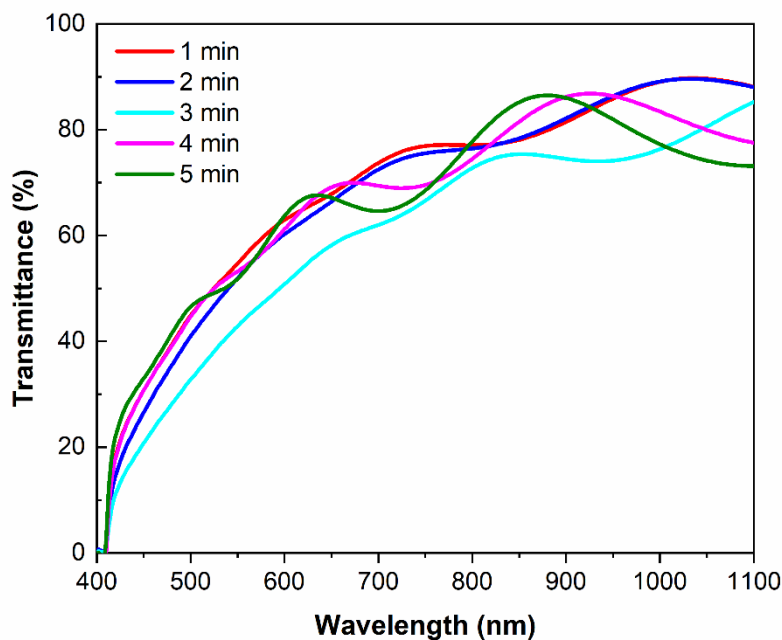
การวิเคราะห์เชิงปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบาง CuI ได้ดำเนินการต่อไปโดยการสแกนพื้นผิว EDS ดังที่แสดงในตารางที่ 4.2 อัตราส่วนองค์ประกอบแสดงถึงเปอร์เซ็นต์อะตอมของทองแดงต่อไอโอดีน (Cu/I) เท่ากับ 0.97, 1.05, 1.05, 1.09 และ 1.09 สำหรับฟิล์มบาง CuI ที่ได้

จากเวลาทำปฏิกิริยา 1, 2, 3, 4 และ 5 นาทีตามลำดับ ปริมาณไอโอดีนของฟิล์มบาง CuI ลดลงเมื่อเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าที่เวลาทำปฏิกิริยา 1 นาที เกิดช่องว่างของทองแดงเนื่องจากไอโอดีนส่วนเกินซึ่งจะส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม

4.1.5 ผลการวิเคราะห์ค่าการส่งผ่านแสง

ผลการวัดค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน ซึ่งวัดด้วยเครื่องวัดค่าการส่งผ่านแสง (UV-visible spectrometer) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นประมาณ 400 ถึง 1,100 นาโนเมตร

รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นของฟิล์มบาง CuI กับภาพถ่ายของฟิล์มบาง CuI ที่ได้จากวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลว ค่าการส่งผ่านแสงแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยา 1, 2, 4 และ 5 นาที มีค่าการส่งผ่านเฉลี่ยอยู่ 56.69%, 54.34%, 54.63% และ 54.70% ในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น (Visible Light) ประมาณ 400 ถึง 800 นาโนเมตร เป็นที่น่าสนใจที่จะกล่าวถึงว่าการส่งผ่านแสงและลักษณะทั่วไปของฟิล์ม CuI ที่ได้จากการเสริมไอโอดีนแบบเหลวนั้นมีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง CuI ที่ได้จากการเตรียมของงานวิจัยคุณ Friedrich-Leonhard Schein และคณะ [11] และยังแสดงให้เห็นอีกว่าฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมในเวลาทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 นาที มีค่าการส่งผ่านเฉลี่ยต่ำที่สุดอยู่ที่ 46.47% เนื่องจากความหนาและความขรุขระมีค่าที่สูงที่สุด ซึ่งจะเห็นได้ว่าคุณสมบัติการส่งผ่านแสงของฟิล์มขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวอย่างเด่นชัด



รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านแสงและความยาวคลื่นของฟิล์มบาง CuI ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

4.1.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์ เพื่อศึกษาความหนาแน่น สภาพคล่องของพาหะและสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน ซึ่งได้ทำการวัดค่าที่อุณหภูมิห้องและนำข้อมูลมาสรุปไว้ในตารางที่ 4.3

จากตารางที่ 4.3 ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ทั้งหมดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) และพบว่าที่เวลา 1 นาที มีค่าความหนาแน่นของพาหะเท่ากับ $1.10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ สภาพคล่องของพาหะเท่ากับ $31.00 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ และมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเท่ากับ 5.46 S cm^{-1} ในงานวิจัยนี้มี 2 ปัจจัยที่ช่วยเพิ่มความต้านทานของฟิล์มบาง CuI โดยประการแรกความต้านทานของฟิล์มเพิ่มขึ้นเนื่องจากการลดลงของตำแหน่งทองแดง (Copper vacancy) มีรายงานว่าตำแหน่งว่างทองแดงใน CuI มีบทบาทเป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) [40] ประการที่สองความต้านทานเพิ่มขึ้นจากขอบเกรน ซึ่งขอบของเกรนกลายเป็นจุดศูนย์กลางการกระเจิงของพาหะซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม

ดังนั้นทำให้เราทราบว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมในกระบวนการทางเคมีในการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นกับสารละลายไอโอดีน ซึ่งสิ่งนี้สามารถนำไปศึกษาต่อในการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น Cu_3N ต่อไป

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการนำไฟฟ้า ความคล่องตัวและความหนาแน่นของพาหะสำหรับฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลาทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

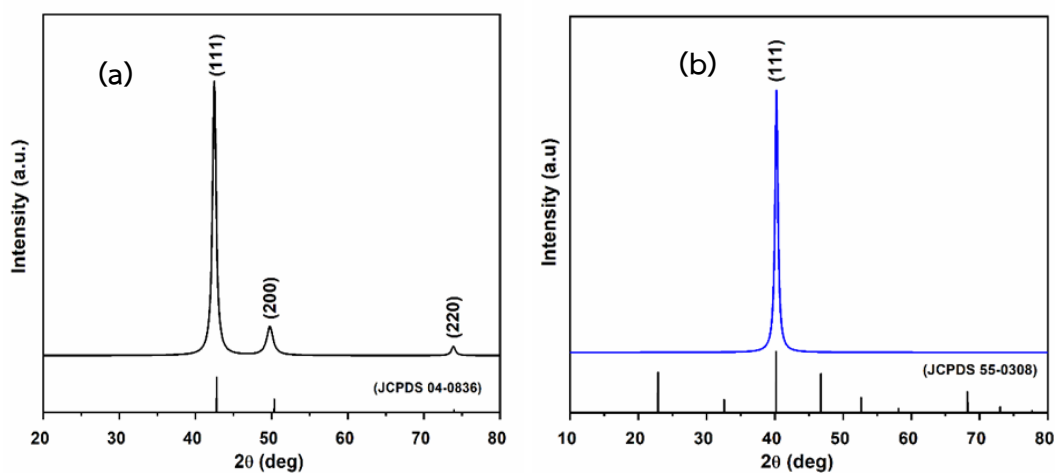
เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	ความหนาแน่นของ พาหะ (cm^{-3})	สภาพคล่องของ พาหะ (cm^2/Vs)	สภาพการนำไฟฟ้า (S cm^{-1})
1	1.10×10^{18}	31.00	5.46
2	1.95×10^{18}	4.00	1.26
3	2.65×10^{18}	2.44	1.04
4	3.62×10^{18}	4.77	2.73
5	1.43×10^{18}	8.22	1.87

ในหัวข้อต่อไปนี้จะเป็นการศึกษาผลวิจัยของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ ที่สารตั้งต้นแตกต่างกัน และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1 นาที เท่ากัน เพื่อศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มบาง มีรายละเอียดผลวิจัยดังต่อไปนี้

4.2 ผลการวิจัยและอภิปรายผลของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่สารตั้งต้นแตกต่างกัน

4.2.1 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของสารตั้งต้น

การสังเคราะห์สารตั้งต้น Cu และ Cu_3N ด้วยวิธีเคลือบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงลงบนกระจกสไลด์ ซึ่งได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยทำการวัดมุม 2θ ตั้งแต่ 10 ถึง 80 องศา อัตราการเพิ่มของมุมเท่ากับ 0.2 องศาต่อวินาที เพื่อศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้น Cu และ Cu_3N ผลปรากฏว่าฟิล์ม Cu มีพีคความเข้มของการเลี้ยวเบนที่มุม 2θ เท่ากับ 43 องศา 51 องศา และ 74 องศา สอดคล้องกับระนาบ (111) (200) และ (220) เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 04-0836 ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (a) และฟิล์ม Cu_3N แสดงในรูปที่ 4.6 (b) พบว่ามีพีคความเข้มของการเลี้ยวเบนพีคเดียวที่มุม 40 องศา ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111) เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 55-0308 และเป็นที่น่าสังเกตว่าไม่พบพีคของ CuO หรือ Cu_2O ซึ่งบ่งชี้ว่าไม่เกิดการออกซิเดชันของ Cu และโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มสารตั้งต้น Cu และ Cu_3N ได้รับการยืนยันโดยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS)



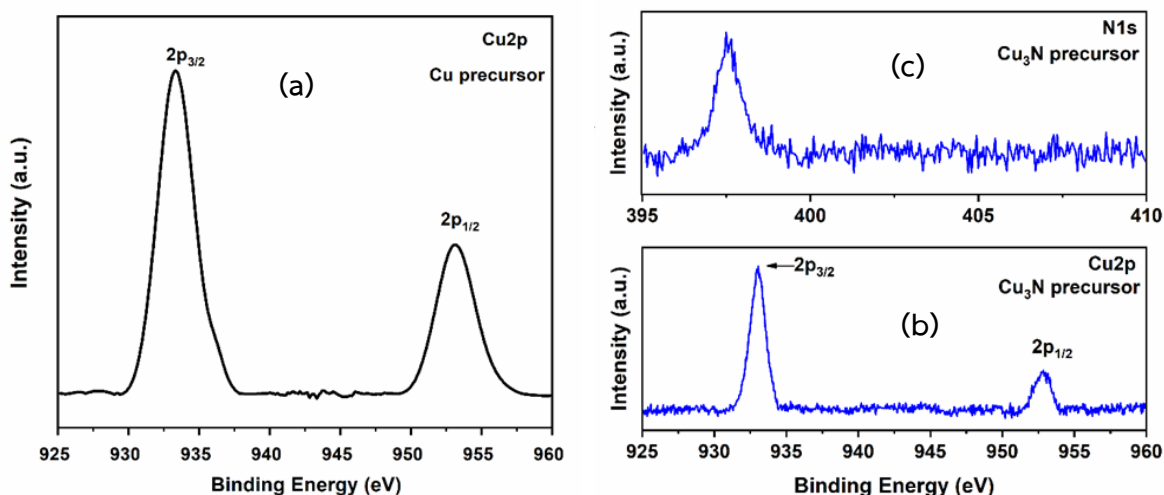
รูปที่ 4.6 แสดงผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มสารตั้งต้น Cu รูป (a) และ Cu_3N รูป (b)

4.2.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและสถานะทางเคมีของสารตั้งต้น

ผลการตรวจวัดองค์ประกอบของธาตุและสถานะทางเคมีบนพื้นผิวของฟิล์มสารตั้งต้นด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) จากรูปที่ 4.7 แสดงสเปกตรัมของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากระดับชั้นพลังงาน 2p ของอะตอมทองแดง และ 1s ของอะตอมไนโตรเจน ทำการตรวจจับและวัดค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้หลุดออกมาเนื่องจาก

ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron effect) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะเจาะจง ทำให้สามารถระบุองค์ประกอบของธาตุและสถานะทางเคมีบริเวณพื้นผิวของวัสดุได้

จากรูปที่ 4.7 ผลปรากฏว่าฟิล์มของสารตั้งต้น Cu และ Cu₃N ทั้งสองนี้แสดงพีคที่ Cu2p_{3/2} และ Cu2p_{1/2} ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 932 eV และ 952 eV ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (a) และ (b) สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ P. E. Larson [41] นอกจากนี้ฟิล์มของสารตั้งต้น Cu₃N ยังแสดงถึงพีคที่ N1s ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 397 eV แสดงในรูปที่ 4.7 (c) ตามรายงานวิจัยของ C. Navío และคณะ [42] ซึ่งแสดงถึงการมีพันธะไนโตรเจนในฟิล์ม



รูปที่ 4.7 แสดงองค์ประกอบของธาตุและสถานะทางเคมีของฟิล์มสารตั้งต้น Cu ที่ Cu2p รูป (a) Cu₃N ที่ Cu2p รูป (b) และ N1s รูป (c)

หลังจากได้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงโครงสร้างและองค์ประกอบของธาตุเชิงพื้นผิวของสารตั้งต้นแล้ว จากนั้นได้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์ที่การเตรียมสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ดังรายละเอียดที่จะแสดงในหัวข้อต่อไป

4.2.3 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดต์

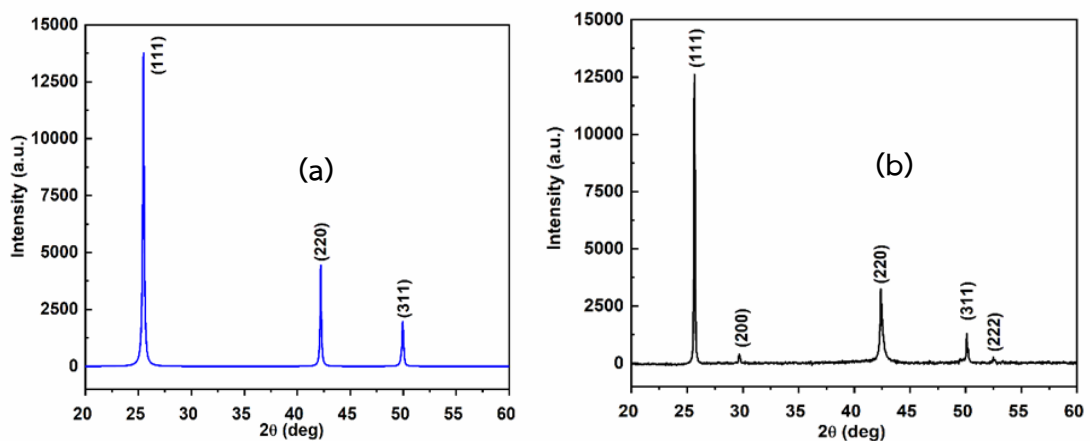
จากการเตรียมฟิล์มบาง CuI ด้วยวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลวจากสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ โดยทำการวัดมุม 2θ ตั้งแต่ 20 องศา ถึง 60 องศา อัตราการเพิ่มของมุมเท่ากับ 0.2 องศาต่อวินาที ดังแสดงในรูปที่ 4.8

ฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu แสดงในรูปที่ 4.8 (a) และฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu₃N ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (b) ผลปรากฏว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ยืนยันความเป็นผลึกและเฟสบริสุทธิ์ จากการสังเกตพบว่าทั้งสองตัวอย่างมีพีคของการเลี้ยวเบนที่ 25 องศา 42 องศา และ

50 องศา ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (111) (220) และ (311) ตามลำดับ ซึ่งเป็นโครงสร้างของ zinc blende ในกลุ่ม $F\bar{4}3m$ เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 06-0246 ซึ่งสอดคล้องตามรายงานของ Z. Zheng และคณะ [37] โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ระนาบ (111) แสดงถึงพีคที่มีความเข้มสูงนั้นแสดงถึงความเป็นผลึกสูง นอกจากนี้ฟิล์ม CuI ที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่แตกต่างกันทั้งสองตัวอย่างนี้ แสดงให้เห็นว่าไม่มีพีคของ CuO และโลหะ Cu ปะปนอยู่ ทั้งนี้จากการวิเคราะห์ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สามารถคำนวณหาความเป็นผลึกของฟิล์มบาง CuI ที่ระนาบ (111) ได้โดยใช้สมการ Scherer ตามสมการที่ 3.1 พบว่าความเป็นผลึกของฟิล์มบาง CuI จาก Cu และจาก Cu_3N มีค่าเท่ากับ 67.31 นาโนเมตร และ 52.84 นาโนเมตร ตามลำดับ

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

- เมื่อ D คือขนาดของผลึก
 k คือค่าคงที่ซึ่งมีค่าประมาณ 0.94
 λ คือความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์มีค่าประมาณ 0.154 นาโนเมตร
 β คือค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของพีค(full width at half maximum, FWHM)
 θ คือมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน



รูปที่ 4.8 แสดงผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu รูป (a) และจากสารตั้งต้น Cu_3N รูป (b)

4.2.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและสถานะทางเคมีของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์

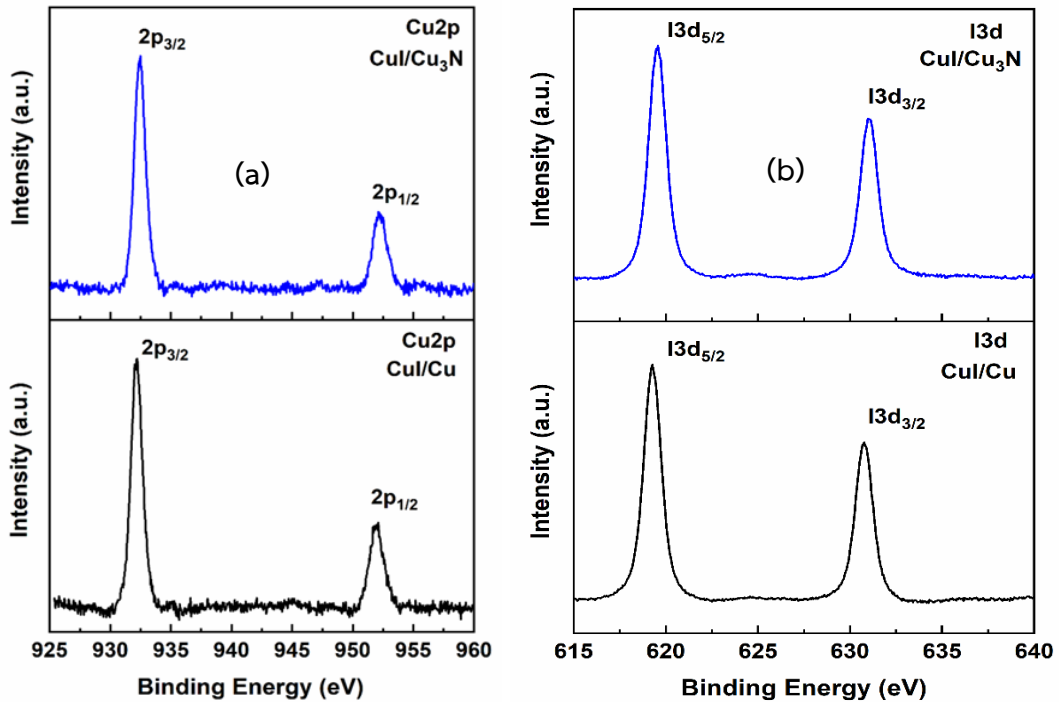
ผลการตรวจวัดองค์ประกอบของธาตุและสถานะทางเคมีบนพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI จากการเตรียมสารตั้งต้นที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ จากรูปที่ 4.9 แสดงสเปกตรัมของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากระดับชั้นพลังงาน 2p ของอะตอมทองแดง และ 3d ของอะตอมไอโอดีน ผลปรากฏว่าฟิล์มบาง CuI ดังแสดงในรูป 4.9 (a) ทั้งสองตัวอย่างแสดงพีคที่ $Cu2p_{3/2}$ และ $Cu2p_{1/2}$ ที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 932 eV และ 952 eV ตามลำดับ บ่งชี้ว่าสถานะทางเคมีเป็น Cu^+ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ R.P. Vasquez [43] สำหรับตัวอย่างของฟิล์มบาง CuI ที่มีความบริสุทธิ์สูง และเป็นที่น่าสังเกตว่าฟิล์มไม่แสดงพีคของ CuO และ $Cu(OH)_2$ ซึ่งปกติแล้วจะแสดงพีคในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว 940 eV ถึง 945 eV [44] สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่า Cu^{2+} ไม่ได้อยู่บนพื้นผิวของฟิล์ม นอกจากนี้ฟิล์มทั้งสองตัวอย่างแสดงพีคของ $I3d_{5/2}$ และ $I3d_{3/2}$ ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 619 eV และ 630 eV ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (b) ค่าเหล่านี้สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ R.P. Vasquez [43] ผลการศึกษาครั้งนี้ชี้ให้เห็นว่าไอโอดีนอยู่ในสถานะทางเคมีเป็น I⁻ ซึ่งสอดคล้องกับตัวอย่างของการสังเคราะห์ CuI และองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของฟิล์ม CuI ทั้งสองตัวอย่างนี้ถูกกำหนดจากความเข้มสูงสุดของ $Cu2p$ และ $I3d$ โดยใช้ค่าความไวของอะตอม (Atomic sensitivity) 2.626 และ 6.302 ตามลำดับ อัตราส่วนอะตอมของ Cu ($Cu2p$) ต่อ I ($I3d$) โดยประมาณสำหรับฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu และ Cu_3N สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.2 และแสดงค่าอยู่ในตารางที่ 4.4

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum(I_i/S_i)} \quad (4.2)$$

เมื่อ n_i คือจำนวนอะตอม
 I_x, I_i คือพื้นที่ใต้กราฟของพีคหลัก
 S_x, S_i คือค่า sensitivity factor ของพีค

ตารางที่ 4.4 ข้อมูลองค์ประกอบของธาตุและความหนาของฟิล์มบาง CuI

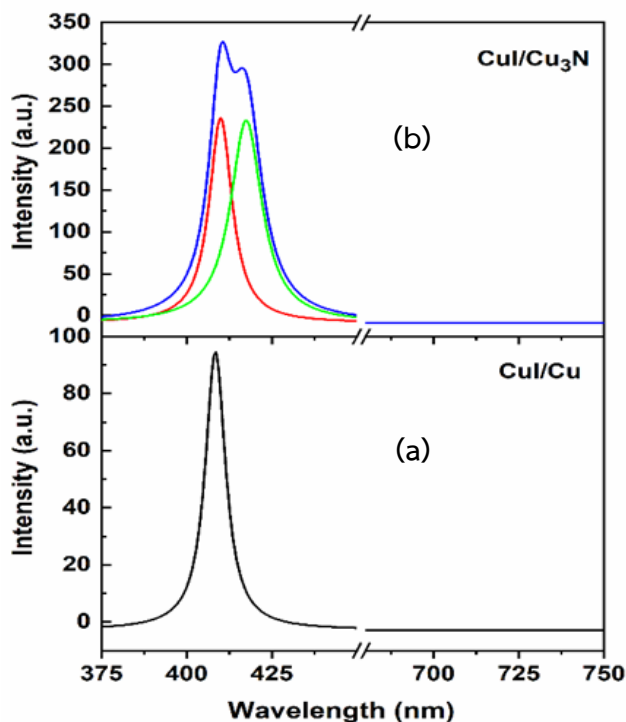
ตัวอย่างชิ้นงาน	ความหนา (นาโนเมตร)	Cu (อะตอม %)	I (อะตอม %)	Cu/I
CuI/Cu	200.5±0.7	49.50±0.05	50.50±0.05	0.98
CuI/Cu ₃ N	200.9±0.4	47.50±0.05	52.50±0.05	0.90



รูปที่ 4.9 สเปกตรัมสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบาง CuI โดยสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน รูป (a) Cu2p และ รูป (b) I3d

4.2.5 ผลการวิเคราะห์ข้อบกพร่องของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์

จากผลการตรวจวัดข้อบกพร่องของฟิล์มบาง CuI จากการเตรียมสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ด้วยเทคนิคโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้พลังงานกระตุ้น 325 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.10 โดยสเปกตรัมของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu ในรูปที่ 4.10 (a) แสดงพีคที่ปลดปล่อยพลังงานที่ความเข้มสูงสุด 408 นาโนเมตร หรือ 3.03 eV ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ D. Kim และคณะ ที่อธิบายถึงการปลดปล่อยพลังงานในช่วงนี้เกิดจากการรวมตัวกันใหม่ของเอกซิตอนอิสระ (Free exciton) [38] ในขณะที่สเปกตรัมของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu_3N ในรูปที่ 4.10 (b) แสดงพีค 2 พีค ด้วยกันที่ความยาวคลื่น 412 นาโนเมตร และ 417 นาโนเมตร พีคที่มีการปลดปล่อยพลังงานที่ 412 นาโนเมตร สันนิษฐานว่าเกิดจากการรวมตัวกันใหม่ในแถบช่องว่างพลังงาน (Band-gap recombination) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Yang และคณะ [45] และพีคที่มีการปลดปล่อยพลังงานที่ความยาวคลื่น 417 นาโนเมตรนั้นเกิดจากการเปลี่ยนอิเล็กตรอนจากแถบการนำไฟฟ้าไปสู่ข้อบกพร่องของตำแหน่งว่าง Cu (Copper vacancy) ที่เกิดจากไอโอดีนส่วนเกิน (Excess iodine) ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับข้อมูล XPS และชี้ให้เห็นว่าฟิล์ม CuI จากสารตั้งต้น Cu_3N มีตำแหน่งว่างของทองแดงมากกว่า CuI จากสารตั้งต้น Cu งานวิจัยของ Zhang และคณะ แสดงให้เห็นว่าเมื่อความบกพร่องของตำแหน่งว่าง Cu ในฟิล์มบาง CuI เพิ่มขึ้น พีคของการปลดปล่อยสเปกตรัมจะค่อยๆ เปลี่ยนจาก 404 นาโนเมตร เป็น 412 นาโนเมตร [46]



รูปที่ 4.10 PL สเปกตรัมของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้นต่างกัน Cu รูป (a) Cu_3N รูป (b)

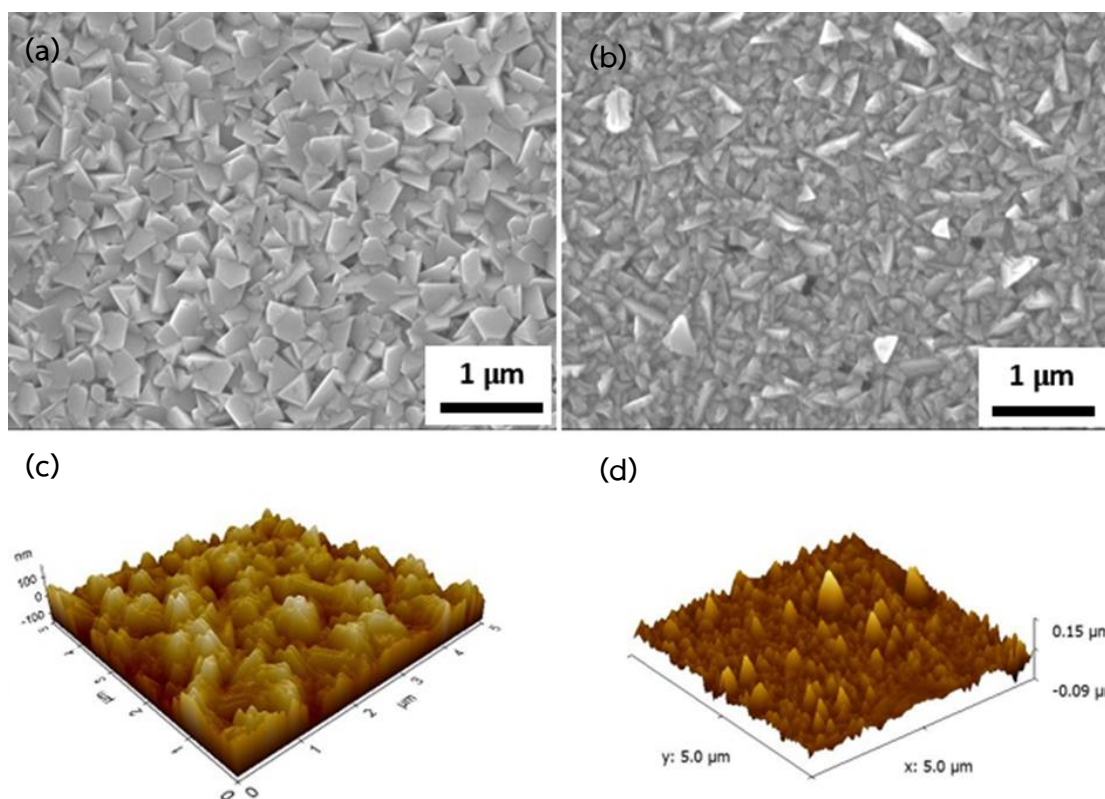
4.2.6 ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานทางวิทยาของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์

ผลการตรวจวัดลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI ที่สารตั้งต้นแตกต่างกัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ที่มีพลังงาน 10 กิโลโวลต์ กำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.11 (a) และ (b)

จากรูปที่ 4.11 (a) และ (b) พบว่าเกรนมีลักษณะคล้ายรูปสามเหลี่ยมบนพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI สิ่งนี้สอดคล้องกับผลลัพธ์จากผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งเผยให้เห็นว่าฟิล์มมีทิศทางไปตามระนาบ (111) นอกจากนี้ฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมโดยวิธีเสริมไอโอดีนแบบเหลวกับสารตั้งต้น Cu (ฟิล์ม CuI/Cu) แสดงพื้นผิวที่ขรุขระมากและเกรนมีขนาดใหญ่ ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มเกิดลักษณะที่เป็นฝ้าและการส่งผ่านของแสงก็จะต่ำ ในทางกลับกันฟิล์มบาง CuI เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นของ Cu_3N (ฟิล์ม CuI/ Cu_3N) แสดงพื้นผิวที่มีขนาดของเกรนเล็กและพื้นผิวที่มีความหนาแน่นสูงและค่อนข้างเรียบ ซึ่งสิ่งนี้นำไปสู่การส่งผ่านแสงที่ค่อนข้างสูง

จากรูปที่ 4.11 (c) และ (d) แสดงค่าความขรุขระพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI ในพื้นที่สแกน 5×5 ไมโครเมตร พบว่าค่าความขรุขระของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu และจากสารตั้งต้น Cu_3N มีค่าเท่ากับ 37.03 นาโนเมตร และ 17.50 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งความขรุขระของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu มีค่าสูงขี้นั้น มีสาเหตุมาจากการมีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่าดังที่แสดงในรูป 4.11 (a) และ (b) โดยเฉพาะอย่างยิ่งความขรุขระของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมโดยวิธีเสริมไอโอดีนแบบเหลวจากสาร

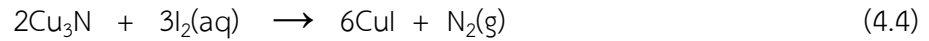
ตั้งต้น Cu_3N ต่ำกว่าฟิล์มบาง CuI จากงานวิจัยของ F.-L. Schein และคณะ ที่สังเคราะห์โดยวิธีใช้ไอของไอโอดีนทำปฏิกิริยา (Vapor iodination) [11]



รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu รูป (a) และ Cu_3N รูป (b) และแสดงความขรุขระของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu รูป (c) และ Cu_3N รูป (d)

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยาพบว่าขนาดของเกรนและขรุขระของพื้นผิวของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu สูงกว่าฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu_3N อาจเป็นผลมาจากจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นของ Cu กับไอโอดีนเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น Cu_3N กับไอโอดีน เนื่องจาก Cu มีความสามารถสูงกว่าในการดึงคู่อิเล็กตรอนคู่พันธะมากกว่า Cu_3N โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) Cu (1.90 ในระดับ Pauling) มีค่ามากกว่าความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ N และ Cu ($3.04 - 1.90 = 1.14$) [47] สิ่งนี้บ่งชี้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างไอโอดีนและสารตั้งต้น Cu จะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโอดีนและสารตั้งต้น Cu_3N ปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างสารตั้งต้น Cu และ Cu_3N ด้วยสารละลายไอโอดีนจะแสดงดังสมการที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ





จากสมการที่ 4.4 จำนวนอะตอมของ Cu ในสารตั้งต้น Cu_3N ถูกกำหนดให้อยู่ที่ประมาณ 75% สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu_3N มีตำแหน่งว่างมากกว่าฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu

4.2.7 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์

ผลการตรวจวัดการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง CuI ที่ความหนา 200 นาโนเมตร ที่เตรียมจากสารตั้งต้นที่แตกต่างกันด้วยยูวี-วิทสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยกำหนดค่าความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 11,000 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.12

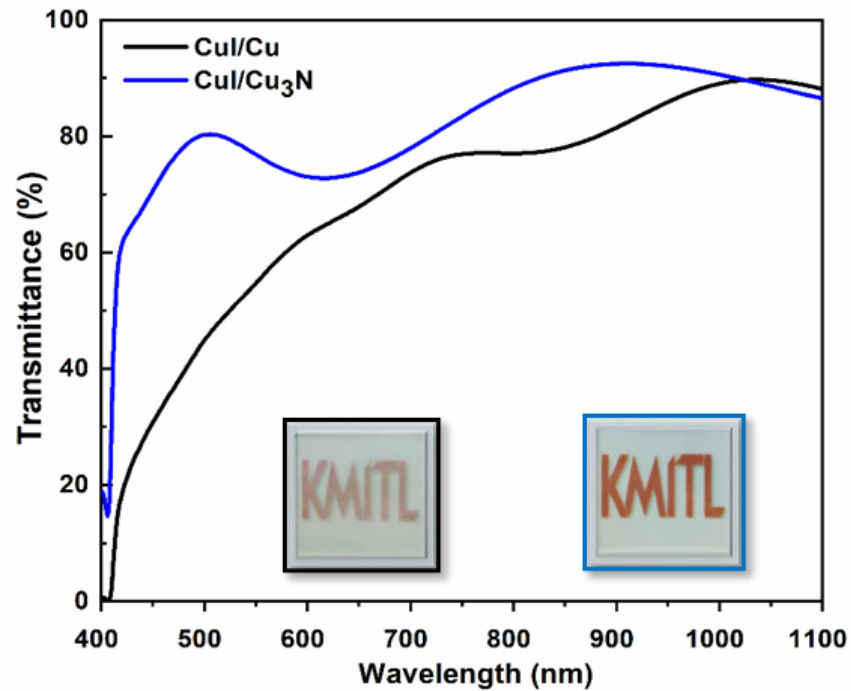
จากงานวิจัยของ F. Geng และคณะได้อธิบายว่าความผันผวนเล็กน้อยในสเปกตรัมการส่งผ่านนั้นเกิดจากการรบกวนทางแสงในชั้นฟิล์มบาง [48] สิ่งนี้บ่งชี้ว่าความหนาและพื้นผิวของฟิล์มมีความสม่ำเสมอ [49] ฟิล์มบางของ CuI ที่เตรียมจากสารตั้งต้นของ Cu_3N แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการส่งผ่านทางแสงสูงมากกว่า 75% ในช่วงของแสงที่ตามองเห็นได้หรือในช่วงแสงขาว (Visible light) ซึ่งสามารถคำนวณค่าการส่งผ่านแสงได้ตามสมการที่ 4.5 [50] และในส่วนของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นของ Cu มีค่าการส่งผ่านทางแสงต่ำ ซึ่งการส่งผ่านที่สูงขึ้นของฟิล์ม CuI จากสารตั้งต้น Cu_3N อาจเกิดจากพื้นผิวที่มีความขรุขระต่ำซึ่งนำไปสู่การกระเจิงของแสงที่ลดลง อย่างไรก็ตามการส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมในงานนี้คือต่ำกว่าฟิล์มบาง CuI ของงานวิจัยของ M. Zi และคณะ ที่เตรียมโดยวิธีการทำให้เป็นไอด้วยความร้อนมากกว่า 80% ในช่วงของแสงที่ตามองเห็น [49] นอกจากนี้ความขรุขระของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมด้วยสารตั้งต้น Cu_3N ที่ค่า 17.50 นาโนเมตร สูงกว่าฟิล์มที่เตรียมโดยการทำให้เป็นไอด้วยความร้อน (Thermal evaporation) ประมาณ 8 นาโนเมตร ซึ่งงานวิจัยของ K. Zhang และคณะอธิบายว่า ความขรุขระของพื้นผิวส่งผลโดยตรงต่อคุณสมบัติการกระเจิงของแสงซึ่งส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงการส่งผ่านของฟิล์ม [46]

$$T_{average} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_n} T(\lambda) d\lambda}{\lambda_n - \lambda_1} \approx \frac{1}{m} \sum_{\lambda=\lambda_1}^m T(\lambda), (m = \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_n) \quad (4.5)$$

เมื่อ $T_{average}$ คือค่าการส่งผ่านแสงเฉลี่ย

λ_1 คือความยาวคลื่นเท่ากับ 400 นาโนเมตร

λ_n คือความยาวคลื่นเท่ากับ 800 นาโนเมตร



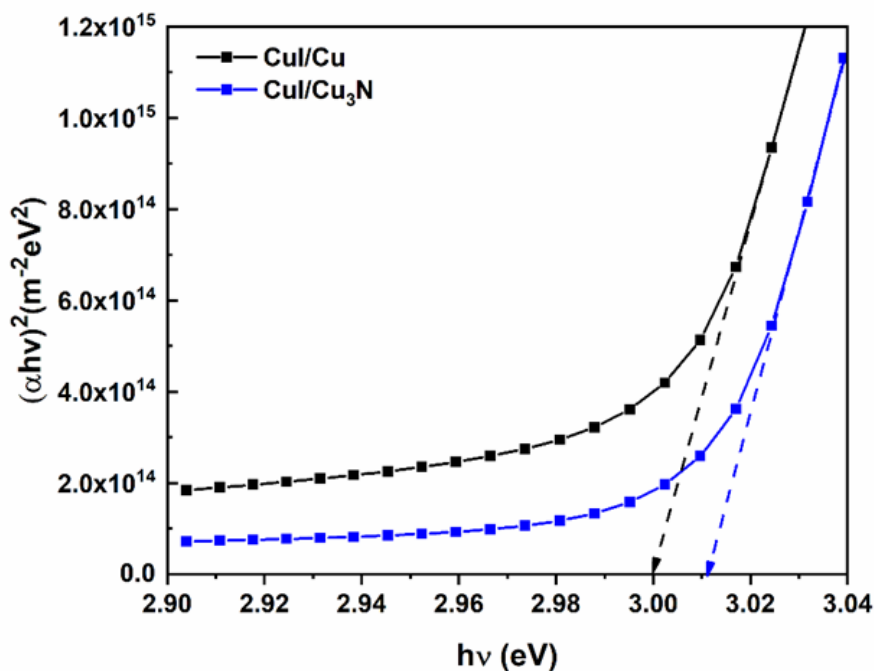
รูปที่ 4.12 แสดงค่าการส่งผ่านทางแสงของฟิล์มบาง CuI จากการเตรียมสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.13 แสดงค่าช่องว่างแถบแสงของฟิล์มบาง CuI ซึ่งช่องว่างแถบแสงถูกคำนวณโดยใช้สมการที่ 4.6

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (4.6)$$

เมื่อ	α	คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
	hv	คือพลังงานโฟตอนที่เกิดขึ้น
	A	คือค่าคงที่
	E_g	คือช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง

เพื่อให้ได้ค่าช่องว่างของวงสัมผัสแทนเจนต์ของส่วนเชิงเส้นจะถูกประมาณไปยังแกนของพลังงานโฟตอนช่องว่างแถบแสงของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu และ Cu_3N มีค่าเท่ากับ 3.00 eV และ 3.01 eV ตามลำดับ ค่าเหล่านี้เปรียบได้กับที่รายงานวิจัยของ Tennakone และคณะ มีค่าช่องว่างแถบแสงเท่ากับ 3.1 eV [51]



รูปที่ 4.13 แสดงช่องว่างแถบแสงของฟิล์มบาง CuI จากการเตรียมสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน

4.2.8 ผลการวิจัยและอภิปรายผลสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์

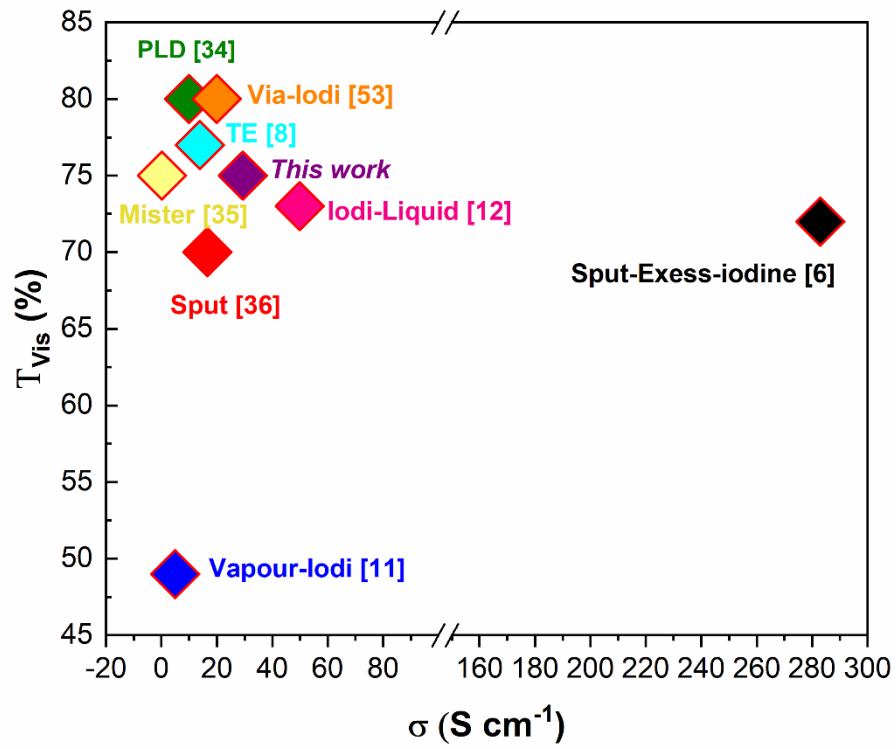
การตรวจวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ใช้หลักการวัดด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์เอฟเฟกต์ (Hall effect) ซึ่งจะกล่าวถึงค่าความคล่องของพาหะและความหนาแน่นของพาหะ ดังต่อไปนี้

ความหนาแน่นของพาหะ สภาพคล่องของพาหะและค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI ที่ได้จากสารตั้งต้นที่แตกต่างกันถูกวัดที่อุณหภูมิห้องและผลลัพธ์แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 พบว่าค่าความหนาแน่นของพาหะหรือค่าคงที่ฮอลล์เป็นค่าบวก สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมไว้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) เนื่องจากเกิดช่องว่างของทองแดงเกิดขึ้นภายในโครงสร้าง สำหรับค่าความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu และ Cu₃N มีค่าเป็น $1.10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ และ $9.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ตามลำดับ นอกจากนี้สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu และ Cu₃N มีค่าเท่ากับ $31.00 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ and $19.50 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ตามลำดับ เป็นที่น่าสังเกตว่าค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu₃N มีค่า 29.36 S cm^{-1} ซึ่งมากกว่าฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu นี่เป็นผลมาจากไอโอดีนส่วนเกินส่งผลให้เกิดตำแหน่งที่ว่างของทองแดงสอดคล้องจากงานวิจัยของ M.N. Amalina และคณะ อธิบายว่าไอโอดีนส่วนเกินนำไปสู่การก่อตัวของชั้นดักจับอิเล็กตรอนซึ่งจะลดความคล่องตัวของพาหะ [52]

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าสภาพการนำไฟฟ้า สภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะสำหรับฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมจากสารตั้งต้นแตกต่างกัน

ตัวอย่างชิ้นงาน	ความหนาแน่นของพาหะ (cm^{-3})	สภาพคล่องของพาหะ (cm^2/Vs)	สภาพการนำไฟฟ้า (Scm^{-1})
CuI/Cu	1.10×10^{18}	31.00	5.46
CuI/Cu ₃ N	9.38×10^{18}	19.50	29.36

สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมในงานวิจัยนี้ ถูกนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เตรียมฟิล์มบาง CuI ด้วยวิธีต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.14 จากการเปรียบเทียบพบว่าสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมในงานวิจัยนี้แทบจะไม่เทียบเท่ากับฟิล์มบาง CuI ที่ได้จากการเตรียมในวิจัยของ C. Yang และคณะ ด้วยวิธีรีเอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง [6] แต่เทียบได้กับฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมจากวิธีการเสริมไอโอดีนแบบแข็งและใช้ไอของไอโอดีน [11,53] รวมทั้งมีสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงดีกว่าวิธี Mister atomizer วิธีการระเหยด้วยความร้อนและวิธีระเหยสารด้วยลำเลเซอร์แบบห้วง [35,8,34] ข้อดีของวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลวคือต้นทุนต่ำและเวลาตอบสนองการทำปฏิกิริยาไอโอดีนกับ Cu₃N สั้นมาก (1 นาที) เราคาดว่า การค้นพบเหล่านี้จะช่วยให้ นักวิจัยสามารถสังเคราะห์ฟิล์มบาง CuI ได้อย่างรวดเร็วสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่โปร่งแสง โดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณไนโตรเจนของสารตั้งต้นส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์ม CuI อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นในอนาคตเราวางแผนที่จะศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับผลกระทบของปริมาณสารตั้งต้นไนโตรเจนที่มีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบาง



รูปที่ 4.14 แสดงกราฟของค่าสภาพการนำไฟฟ้าและเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงเฉลี่ยของฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมโดยวิธีต่าง ๆ ในงานวิจัยอื่น

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ด้วยวิธีการเสริมไอโอตินแบบเหลว ซึ่งทำการศึกษาผลของเวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 นาที ในการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทองแดงกับ สารละลายไอโอตินที่อุณหภูมิห้อง และศึกษาผลของสารตั้งต้นทองแดง (Cu) และคอปเปอร์ไนไตรด์ (Cu_3N) ที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง การนำไฟฟ้าและคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ ไอโอไดน์ (CuI) เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โปร่งแสง สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1. ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาจากผลการวิเคราะห์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างของซิงค์เบลนด์ นอกจากนี้ความเข้มสูงสุดที่ ระบาย (111) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่เวลา 1 นาที มีค่าสูงที่สุด นั้นแสดงถึงความเป็นผลึกดี ที่สุด สันฐานวิทยาของพื้นผิวบ่งบอกถึงรูปร่างเหมือนสามเหลี่ยมและหกเหลี่ยมสอดคล้องกับผล XRD การส่งผ่านด้วยแสงแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมในเวลาทำปฏิกิริยา 1 นาทีมีการส่งผ่านเฉลี่ย สูงถึง 57.69% และฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมในเวลาทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 นาทีมีการส่งผ่านต่ำที่สุด เนื่องจากความหนาและความหยาบสูงสุด และสมบัติทางไฟฟ้าพบว่าที่เวลาทำปฏิกิริยา 1 นาที มีค่า สภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่ 5.46 Scm^{-1}

2. ฟิล์มบางคอปเปอร์ไอโอไดน์ที่ศึกษาผลของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน จากผลการวิเคราะห์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงถึงพีคของระบาย (111) ที่โดดเด่น สอดคล้อง กับโครงสร้างของซิงค์เบลนด์ นอกจากนี้ฟิล์มบางยังไม่แสดงการปนเปื้อนใดๆ จากข้อมูลการวิเคราะห์ วัสดุเชิงพื้นผิวด้วยสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) ยืนยันความบริสุทธิ์ทางเคมี ของฟิล์มบาง ยิ่งไปกว่านั้นการวิเคราะห์โฟโตลูมิเนสเซนส์สเปคโตรมิเตอร์ (PL) ของฟิล์มบาง CuI จากสารตั้งต้น Cu_3N ยืนยันการเปลี่ยนอิเล็กตรอนจากแถบการนำไปสู่ข้อบกพร่องของตำแหน่งว่าง Cu การวิเคราะห์ทางสันฐานวิทยาของพื้นผิวของฟิล์ม CuI จากสารตั้งต้น Cu_3N พบว่าพื้นผิวมีความ หนาแน่นสูงและราบเรียบ ส่งผลให้ค่าการส่งผ่านแสงสูงมากกว่า 75% ในช่วงที่ตามองเห็น แถบ ช่องว่างพลังงานมีค่า 3.01 eV และสภาพการนำไฟฟ้าสูงถึง 29.36 Scm^{-1}

ดังนั้นเนื่องจากคุณสมบัติเหล่านี้ฟิล์มบาง CuI ที่เตรียมด้วยสารตั้งต้นของ Cu_3N จึงสามารถ ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ความโปร่งแสง

5.2 ข้อเสนอแนะ

ข้อดีของวิธีการเสริมไอโอดีนแบบเหลวคือต้นทุนต่ำและเวลาทำปฏิกิริยาของ Cu_3N กับ สารละลายไอโอดีนสั้นมาก (1 นาที) ผู้วิจัยคาดว่า การค้นพบเหล่านี้จะช่วยให้ นักวิจัยสามารถ สังเคราะห์ฟิล์มบางของ CuI ได้อย่างรวดเร็วสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่โปร่งแสง โดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณไนโตรเจนของสารตั้งต้นส่งผลต่อสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์ม CuI อย่างมี นัยสำคัญ ดังนั้นในอนาคตอาจจะศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับผลกระทบของปริมาณไนโตรเจนของ สารตั้งต้นต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบาง

เอกสารอ้างอิง

- [1] Lee, J.-H. Leem, D.-S. Kim, J.-J. 2008. “High performance top-emitting organic light-emitting diodes with copper iodide-doped hole injection layer.” *Org. Electron.* 9 : 805–808.
- [2] Sirimanne, P.M. Soga, T. Jimbo, T. Lumin, J. 2003. “Identification of various luminescence centers in CuI films by cathodoluminescence technique.” *J. Lumin.* 105 : 105–109.
- [3] Perera, V.P.S. and Tennakone, K. 2003. “Recombination processes in dye-sensitized solid-state solar cells with CuI as the hole collector.” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 79 : 249–255.
- [4] Rana, M.P.S. Singh, F. Negi, S. Gautam, S.K. Singh, R.G. Ramola, R.C. 2016. “Band gap engineering and low temperature transport phenomenon in highly conducting antimony doped tin oxide thin films.” *Ceram. Int.* 42 : 5932-5941.
- [5] Yu, S. Li, L. Lyu, X. Zhang, W. 2016. “Preparation and investigation of nano-thick FTO/Ag/FTO multilayer transparent electrodes with high figure of merit” *Sci. Rep.* 6 : 20399.
- [6] Yang, C. Kneib, M. Lorenz, M. Grundmann, M. 2016. “Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit.” *Proc. Natl Acad. Sci.* 113 : 12929–12933.
- [7] Yang, C. Knei, M. Schein, F. L. Lorenz, M. Grundmann, M. 2017. “Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film.” *Nat. Commun.* 8 : 16076.
- [8] Kaushik, D.K. Selvaraj, M. Ramu, S. Subrahmanyam, A. 2017. “Thermal evaporated copper iodide (CuI) thin films: a note on the disorder evaluated through the temperature dependent electrical properties.” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 165 : 52–58.
- [9] Zhu, B.L. and Zhao, X.Z. 2011. “Transparent conductive CuI thin films prepared by pulsed laser deposition.” *Phys. Status Solidi A.* 208 : 91–96.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [10] Faustino, B.M.M. Gomes, D. Faria, J. Juntunen, T. Gaspar, G. Bianchi, C. Almeida, A. Marques, A. Tittonen, I. Ferreira, I. 2018. “CuI p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-n modules.” *Sci. Rep.* 8 : 6867.
- [11] Schein, F.L. Wenckstern, H.v. Grundmann, M. 2013. “Transparent p-CuI/n-ZnO heterojunction diodes.” *Appl. Phys. Lett.* 102 : 092109.
- [12] Wang, M. Wei, H. Wu, Y. Yang, C. Han, P. Juan, F. Chen, Y. Xu, F. Cao, B. 2019. “Highly transparent and conductivity γ -CuI films grown by simply dipping copper films into iodine solution.” *Phys. B Condens. Matter.* 573 : 45–48.
- [13] Grundmann, M. Schein, F.L. Lorenz, M. Böntgen, T. Lenzner, J. von Wenckstern, H. 2013. “Cuprous iodide – a p-type transparent semiconductor: history and novel applications. *Phys. Status Solidi A.* 210 : 1671–1703.
- [14] Wikipedia. 2018. Copper iodide. [Online].
Available : [https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_iodide).
- [15] อรณิข เผือกคง. 2017. ของแข็ง (Solid). [Online]. Available :
<http://www.scimath.org.html>.
- [16] Murri, R. 2013. “Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique.” Bentham Science Publishers 81-107.
- [17] ศรธรรม โอทาทะวงศ์ และประสิทธิ์ ทองใบ. 2018. “การปรับปรุงคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และการทำคอมโพสิตกับวัสดุเซรามิกกลุ่ม TiO_2 .” หน้า 459-465. ใน **ประชุมวิชาการเสนอผลงานระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 19**. ขอนแก่น : มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [18] Kasap, S. and Capper, P. 2007. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**. Springer Handbooks.
- [19] Wasa, K. and Hayakawa. 1992. **Handbook of sputter deposition technology**. New Jersey : Noyes Publication.
- [20] ACS. Green Chemistry Institute. [Online]. Available :
<https://www.reagentguides.com/reagent-guides/iodination>.
- [21] Yamada, N. Ino, R. Ninomiya, Y. 2016. “Truly Transparent p-Type γ -CuI Thin Films with High Hole Mobility. *Chem. Mater.* 28 : 4971–4981.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [22] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2534. **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- [23] Carmen, R. 2011. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. [Online]. Available : <http://wiki.utep.edu/display/~crocha2/XPS>.
- [24] Zhang, Z. and Wang, P. 2012. “Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy.” *J. Mater. Chem.* 22 : 2456.
- [25] Wagner, C.D. Riggs, W.M. Davis, L.E. 1979. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Eden Prairie : Perkin Elmer.
- [26] Zhang, J. Feng, A. Bai, J. Tan, Z. Shao, W. Yang, Y. Hong, W. Xiao, Z. 2017. “One-pot synthesis of hierarchical flower-like Pd-Cu alloy support on graphene towards ethanol oxidation.” *Nanoscale Research Letters*. 12 : 521.
- [27] Franinović, M. 2012. **X-ray photoelectron spectroscopy**. [Online]. Available : http://mafija.fmf.uni-lj.si/seminar/files/2013_2014/XPS024.pdf.
- [28] Eliana, F. Cordero, B. 2016. “Hydrogen Generation on Silicon Nanostructures.” Master Thesis of Ernst Abbe University of Applied Science Leibniz Institute of Photonic Technology.
- [29] ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์. 2015. **Filed emission scanning electron microscope**. [Online]. Available : <http://thep-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf>.
- [30] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ออนไลน์มหาวิทยาลัยมหิดล. 2018. เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน. [Online]. Available : <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-3.html>.
- [31] Abeles, F. 1972. **Optical Properties of Solids**. Netherlands : North-Holland.
- [32] Glassware chemical. 2019. [Online]. Available: <http://glasswarechemical.com/scientific-instrument/A3-uv-vis-spectrophotometer>.
- [33] Streetman, Ben G. 1995. **Solid State Electronic Devices**. New jersey : Prentice-Hall international.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [34] Sirimanne, P.M. Rusop, M. Shirata, T. Soga, T. Jimbo, T. 2002. "Characterization of transparent conducting Cul thin films prepared by pulse laser deposition technique." *Chem. Phys. Lett.* 366 : 485–489.
- [35] Amalina, M.N. Azilawati, Y. Rasheid, N.A Rusop, M. 2013. "The properties of Copper (I) Iodide (Cul) thin films prepared by Mister Atomizer at different doping concentration." *Procedia Eng.* 56 : 731–736.
- [36] Tanaka, T. Kawabata, K. Hirose, M. 1996. "Transparent, conductive Cul films prepared by rf-dc coupled magnetron sputtering." *Thin Solid Films.* 281–282 : 179–181.
- [37] Zheng, Z. Liu, A.R. Wang, S.M. Huang, B.J. Wong, K.W. Zhang, X.T. Hark, S.K. Lau, W.M. 2008. "Growth of highly oriented (110) Cul films with sharp exciton band." *J. Mater. Chem.* 18 : 852–854.
- [38] Kim, D. Nakayama, M. Kojima, O. Tanaka, I. Ichida, H. Nakanishi, T. Nishimura, H. 1999. "Thermal-strain-induced splitting of heavy- and light-hole exciton energies in Cul thin films grown by vacuum evaporation." *Phys. Rev. B* 60 : 13879.
- [39] Shelke, Harshad D. Lokhande, Abhishek C. Raut, Vanita S. Patil, Amar M. Kim, Jin H. Lokhande, Chandrakant D. 2017. "Facile synthesis of Cu_2SnS_3 thin films grown by SILAR method: effect of film thickness." *J. Mater Sci: Mater Electron.* 28 : 7912–7921.
- [40] Grundmann, M. Schein, F.L. Lorenz, M. Böntgen, T. Lenzner, J. Wenckstern, H. 2013. "Cuprous iodide: A p-type transparent semiconductor, history, and novel applications." *Phys. Status Solidi A.* 210 : 1-33.
- [41] Larson, P.E. 1974. "X-ray induced photoelectron and auger spectra of Cu, CuO , Cu_2O , and Cu_2S thin films." *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 4 : 213–218.
- [42] Navío, C. Capitán, M. Álvarez, J. Yndurain, F. Miranda, R. 2007. "Intrinsic surface band bending in Cu_3N (100) ultrathin films." *Phys. Rev. B* 76 : 085105.
- [43] Vasquez, R.P. 1993. "Cul by XPS." *Surf. Sci. Spectra.* 2 : 149–154.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [44] Hüfner, S. Wertheim, G.K. 1973. "X-Ray photoelectron band structure of some transition-metal compounds" *Phys. Rev. B* 8 : 4857–4867.
- [45] Yang, Y. and Gao, Q. 2005. "Growth and photoluminescence characterization of highly oriented CuI/ β -cyclodextrin hybrid composite film." *Langmuir*. 21 : 6866–6871.
- [46] Zhang, K. Wang, S. Bai, L. Wang, Y. Ou, K. Zhang, Y. Yi, L. 2019. "Defect energy level and transition mechanism of CuI thin film by low-temperature spectrum." *J. Lumin.* 214 : 116522.
- [47] Allred, A.L. 1961. "Electronegativity values from thermochemical data." *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 : 215–221.
- [48] Geng, F. Yang, L. Dai, B. Guo, S. Gao, G. Xu, L. Han, J. Bolshakov, A. Zhu, J. 2019. "Enhanced transmittance and mobility of p-type copper iodide thin films prepared at room temperature via a layer-by-layer approach." *Surf. Coating Technol.* 361 : 396–402.
- [49] Zi, M. Li, J. Zhang, Z.C. Wang, X.S. Han, J. Yang, X.P. Qiu, Z.W. Gong, H.B. Ji, Z.W. Cao, B.Q. 2015. "Effect of deposition temperature on transparent conductive properties of γ -CuI film prepared by vacuum thermal evaporation." *Phys. Status Solidi A.* 7 : 1466–1470.
- [50] Sun, H. Yazdi, M.A.P. Ducros, C. Chen, S. Chi. Aubrya, E. Wene, C.K. Hsieh, J.H. Sanchette, F. Billarda, A. 2010. "Thickness-dependent optoelectronic properties of $\text{CuCr}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering." *Vacuum* 84 : 851–856.
- [51] Tennakone, K. Kumara, G.R.R.A. Kottegoda, I.R.M. Perera, V.P.S. Aponsu, G.M.L.P. Wijayantha, K.G.U. 1998. "Deposition of thin conducting films of CuI on glass." *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 55 : 283–289.
- [52] Amalina, M.N. and Rusop, M. 2013. "Investigation on the I_2 : CuI thin films and its stability over time." *Microelectron. Eng.* 108 : 106–111.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [53] Geng, F. Yang, L. Dai, B. Guo, S. Gao, G. Xu, L. Han, J. Bolshakov, A. Zhu, J. 2019.
“Simultaneous optimization of transmittance and resistivity for γ -CuI thin
films via an iodination method at mild reaction condition.” *Surf. Coat.
Technol.* 360 : 269-275.

ภาคผนวก

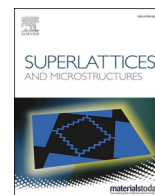
ภาคผนวก ก



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices

Room-temperature rapid synthesis of CuI thin films via liquid iodination method

Narongsak Posopa^a, Aparporn Sakulalavek^{a,*}, Narong Chanlek^b,
Jakrapong Kaewkhao^c, Rachsak Sakdanuphab^d

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

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

^c Center of Excellence in Glass Technology and Materials Science, Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

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

ARTICLE INFO

Keywords:

CuI thin Films

Cu₃N

Iodination

Transparent electronic

ABSTRACT

In this work, we successfully synthesised highly transparent and conducting CuI thin films at room temperature via a rapid chemical reaction between the Cu₃N precursor and aqueous iodine solution. The effect of the precursor (Cu or Cu₃N) on the structural, electrical, and optical properties of the CuI thin films was investigated. The X-ray diffraction results revealed that the prepared films were polycrystalline, preferentially oriented along the (111) planes of the zinc blende structure. In addition, we found that the nitrogen content of the precursor significantly affected the optical and electrical properties of the CuI films. The CuI film obtained by dipping Cu₃N film into aqueous iodine solution for 1 min exhibited a conductivity of 29.36 Scm⁻¹ and transmittance of 75% in the visible region. We expect that these findings would assist researchers to rapidly synthesise CuI thin films for transparent electronic devices.

1. Introduction

Transparent conductors (TCs), which have band gaps of around 3–4 eV, have been considerably used for optoelectronic device applications [1]. TCs are typically n-type or p-type semiconductors. Several n-type TCs have been reported, such as FTO, ITO, CdS, and ZnO. One of the promising non-oxide p-type TCs is CuI (band gap: 3.1 eV). Cu vacancies are primarily responsible for the p-type conductivity of CuI [2]. CuI has been used for various applications such as solar cells, light emitting diodes, field-emission displays, and organic catalysis [3–5].

CuI thin films have been prepared by various methods such as thermal evaporation [6], magnetron sputtering [7], pulsed laser deposition [8], and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) [9]. However, these techniques require high temperatures, complex facilities, and rigid experimental procedures, and are potentially dangerous, which limit their wide application. One of the most commonly used methods to prepare CuI thin films is the iodination method. This involves the chemical reaction of Cu thin films with solid iodine [10] or iodine vapour [11]. However, there is only one report on liquid iodination [12]. Wang et al. prepared CuI films via liquid iodination by dipping Cu films into iodine solution. However, these films exhibited considerably high roughness values (>27 nm) [12]. The surface roughness of the CuI films directly affected their transmittance.

Here, we report an efficient liquid iodination technique to fabricate CuI films using reactively sputtered Cu₃N precursor thin films.

* Corresponding author.

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

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106501>

Received 14 December 2019; Received in revised form 8 March 2020; Accepted 28 March 2020

Available online 3 April 2020

0749-6036/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

The roughness of the prepared films was approximately 17 nm. The main advantage of this method is that the reaction time between Cu_3N and aqueous iodine solution is considerably short (1 min). In addition, the effect of the precursor (Cu or Cu_3N) on the structural, electrical, and optical properties of the CuI films was studied and a possible reaction mechanism was proposed.

2. Experimental procedure

2.1. Precursor preparation

First, glass slide substrates were sequentially cleaned with acetone and deionised water in an ultrasonic bath, and then, dried with N_2 . Next, Cu thin films were deposited on unheated glass slide substrates (Corning 1737) by DC magnetron sputtering using a Cu target (99.9% purity) at a DC power of 120 W. The base pressure of the deposition chamber was maintained below 3.5×10^{-5} mbar. Pre-sputtering was performed with pure Ar for 10 min to remove the surface oxide layers. The working pressure was from 4.4×10^{-3} mbar. Similarly, Cu_3N thin films were deposited onto unheated glass slide substrates (Corning 1737) by DC magnetron sputtering using a Cu target (99.9% purity) at a DC power of 120 W. The films were grown in a mixed Ar– N_2 gas atmosphere (Ar to N_2 volume ratio = 1:2.5). The base pressure of the deposition chamber was maintained below 3.5×10^{-5} mbar. The working pressure was approximately 4.4×10^{-3} mbar. The prepared Cu and Cu_3N films were approximately 100 nm thick.

2.2. CuI thin film preparation

To prepare CuI thin films by the liquid iodination method, first, 10 mL of aqueous iodine solution (1% concentration) was transferred into a Petri dish. Then, the prepared Cu and Cu_3N precursor films (area: $2.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$) were dipped in the aqueous iodine solution for 1 min at room temperature, with the Cu and Cu_3N film-coated side facing up.

2.3. Thin film characterisation

The structural properties of the prepared precursor and CuI thin films were measured by X-ray diffraction (XRD, ATX-G, Rigaku). The composition of the thin films and chemical states of elements were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using an ULVAC-PHI instrument (PHI 5000 Versa Probe III) at the Synchrotron Light Research Institute (SLRI). Photoluminescence (PL, Cary-Eclipse) measurements were carried out to investigate the luminescence properties of the CuI thin films. The surface and cross-sectional morphologies of the CuI thin films were studied by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL JSM-7001 F). The roughness of the films was measured by atomic force microscopy (AFM, Park System XE-100). The optical transmission spectra were recorded with a UV–vis spectrometer (PerkinElmer, LAMBDA 365) from 200 nm to 1100 nm. The carrier concentration and carrier mobility of the CuI thin films were determined at room temperature by Hall effect measurements (Ecopia, HMS300).

3. Results and discussion

Fig. 1(a) and (b) show the XRD patterns of the Cu and Cu_3N precursor thin films deposited on glass substrates, respectively. The Cu precursor film showed XRD diffraction peaks at 43, 51, and 74° corresponding to the (111), (200), and (220) planes of standard Cu (JCPDS 04–0836). The Cu_3N precursor film (Fig. 1(b)) exhibited a single peak at 40° corresponding to the (111) plane of standard Cu_3N

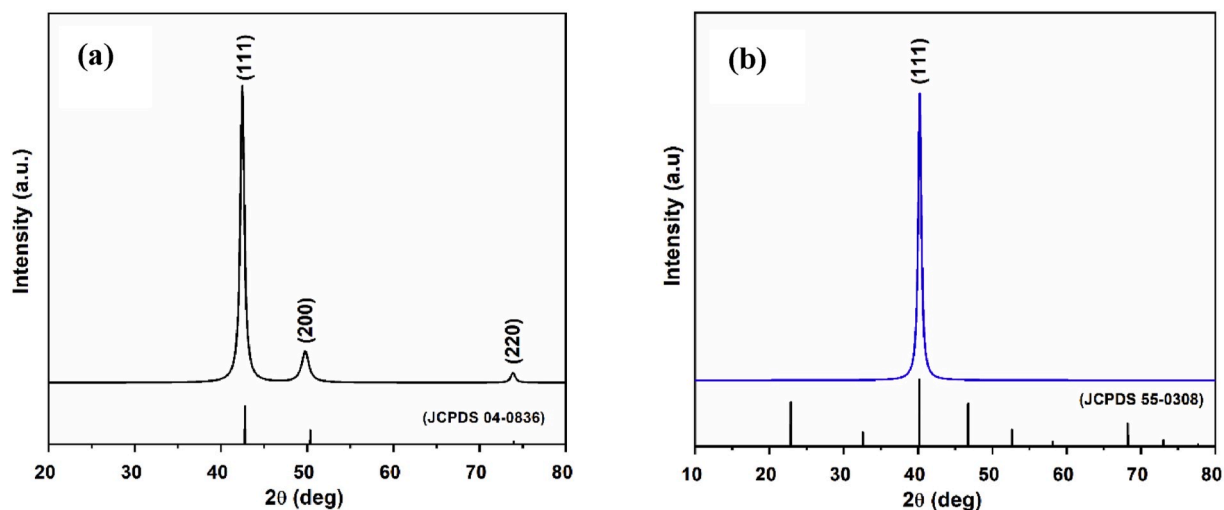


Fig. 1. (a) XRD patterns of Cu and (b) Cu_3N precursor thin films.

(JCPDS 55–0308). Notably, peaks due to phases such as CuO or Cu₂O were not detected, indicating no Cu oxidation. The chemical structures of Cu and Cu₃N precursor films were confirmed by XPS and the results are shown in Fig. 2.

XPS is a powerful technique to determine the chemical states of elements on the surface of a material. Fig. 2 shows the XPS data for the Cu and Cu₃N precursors. Both samples exhibited Cu2p_{3/2} and Cu2p_{1/2} peaks at binding energies of 932 eV and 952 eV, respectively (see Fig. 2(a) and (b)) [13]. In addition, the Cu₃N precursor film exhibited a N1s peak at 397 eV (Fig. 2(c)) [14], which indicated the presence of nitrogen bonding in the film.

Fig. 3 shows the XRD patterns of CuI thin films prepared with different precursors. The XRD results confirm the crystallinity and phase purity of the CuI films. As observed, both samples exhibited diffraction peaks at 25, 42, and 50° corresponding to the (111), (220), and (311) planes, respectively, of the zinc blende structure ($F\bar{4}3m$ space group) of standard CuI (JCPDS file No. 06–0246) [15]. Notably, the XRD patterns exhibited sharp and intense (111) peaks, indicating the high crystallinity of the films. Moreover, the CuI films obtained using different precursors (Cu and Cu₃N) showed no diffraction peaks due to any other phases, such as CuO or metallic Cu. The crystallite sizes of the CuI thin films prepared with Cu and Cu₃N precursor films (i.e., CuI/Cu and CuI/Cu₃N, respectively) computed according to the Scherer formula ($D = k\lambda/\beta\cos\theta$) [16] were 67.31 nm and 52.84 nm, respectively.

Fig. 4 shows the XPS results for the CuI/Cu and CuI/Cu₃N thin films. As shown in Fig. 4(a), both samples exhibited Cu2p_{3/2} and Cu2p_{1/2} peaks at binding energies of 932 eV and 952 eV, respectively, indicating the presence of Cu⁺. These binding energy values were consistent with those reported for high-purity CuI samples [17]. Notably, the films did not exhibit peaks due to compounds such as CuO and Cu(OH)₂, which typically show prominent satellite features in the binding energy range of 940–945 eV [18]. This indicated that Cu²⁺ species did not exist on the surface of the films. In addition, the samples exhibited I3d_{5/2} and I3d_{3/2} peaks at binding energies of 619 eV and 630 eV, respectively (Fig. 4(b)). These values were consistent with those previously reported [17]. This result indicated that iodine was present in the form of I⁻ (corresponding to CuI) in the samples. The surface chemical compositions of both CuI/Cu and CuI/Cu₃N film were determined from the Cu2p and I3d peak intensities using the atomic sensitivity factors 2.626 and 6.302, respectively. The estimated Cu (Cu2p) to I (I3d) atomic ratios for the CuI/Cu and CuI/Cu₃N thin films are listed in Table 1.

Fig. 5 shows room-temperature PL spectra of CuI thin films recorded at an excitation wavelength of 325 nm. The PL spectrum of the CuI/Cu thin film exhibited a high-intensity emission peak at 408 nm (3.03 eV), corresponding to the radiative recombination of free excitons [19]. Meanwhile, the PL spectrum of the CuI/Cu₃N thin film exhibited two peaks at about 412 nm and 417 nm. The high-intensity emission peak at 412 nm could be ascribed to band-gap recombination [20]. The emission peak at 417 nm was attributed to the transition of electrons from the conduction band to the Cu vacancy defects induced by the excess iodine. This result was consistent with the XPS data and indicated that the CuI/Cu₃N film contained more Cu vacancies than the CuI/Cu film. Zhang et al. showed that as the Cu vacancy defects in CuI films increased, the main emission PL peak gradually shifted from 404 nm to 412 nm [21].

Fig. 6(a) and (b) show the FE-SEM images of CuI thin films prepared with different precursors. The films were approximately 200 nm thick. The FE-SEM images revealed the presence of triangular grains on the surface of the CuI films. This was consistent with XRD results (Fig. 3), which revealed that the films were oriented along the (111) planes. In addition, the CuI thin films prepared by liquid iodination of the Cu precursor exhibited very rough surfaces and large grains. Overall, the CuI films exhibited rough surfaces and large grains, which resulted in a hazy appearance, and thus, a low optical transmittance. On the other hand, the CuI thin film prepared using the Cu₃N precursor (CuI/Cu₃N film) exhibited regions with small grains, and a highly dense and relatively smooth surface. Fig. 6(c) and (d) show the AFM images of the prepared CuI thin films. The root-mean-square roughness values for the CuI/Cu and CuI/Cu₃N thin films (scanned area: 5 × 5 μm²) were 37.03 nm and 17.50 nm, respectively. The higher roughness of the CuI/Cu film was attributed to presence of larger grains, as revealed by the FE-SEM images in Fig. 6. Notably, the roughness of the CuI films prepared by the iodination method using Cu₃N and aqueous iodine solution was lower than that of the CuI films synthesised by the iodine vapour

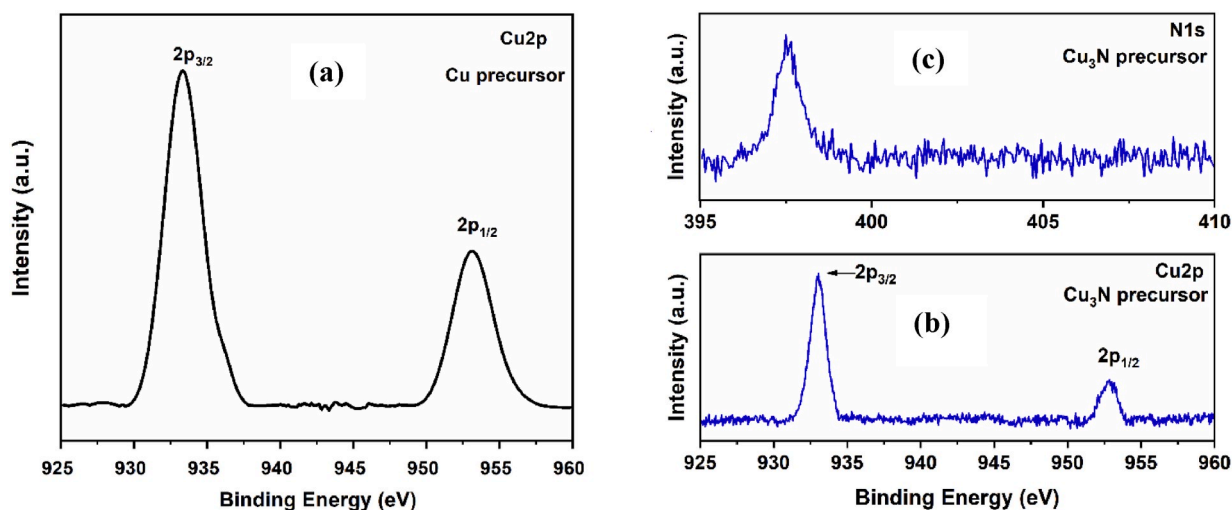


Fig. 2. XPS data: (a) Cu2p spectrum for Cu precursor film and (b) Cu2p and (c) N1s spectra for Cu₃N precursor film.

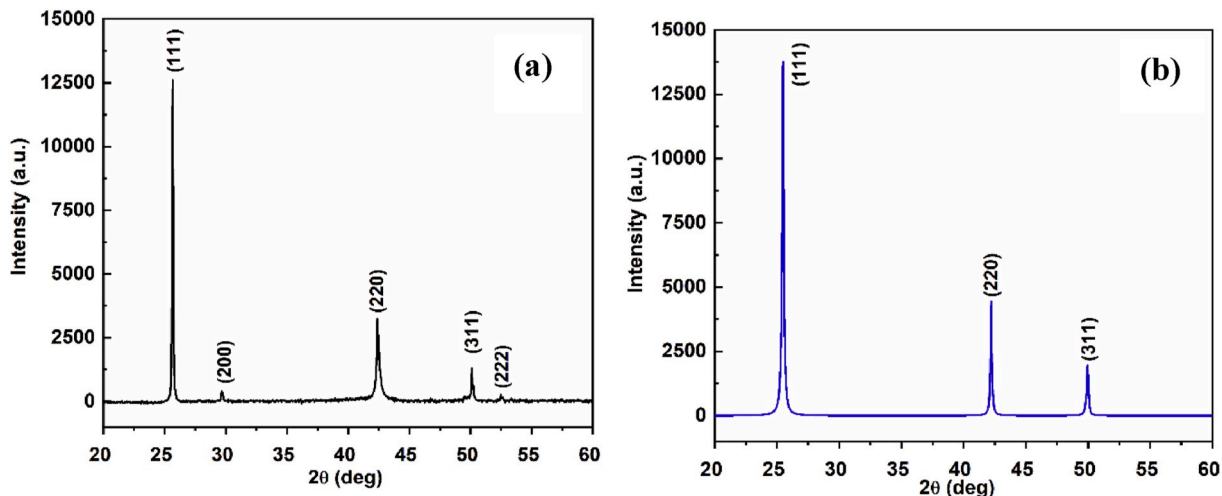


Fig. 3. XRD patterns of CuI thin films: (a) CuI/Cu and (b) CuI/Cu₃N.

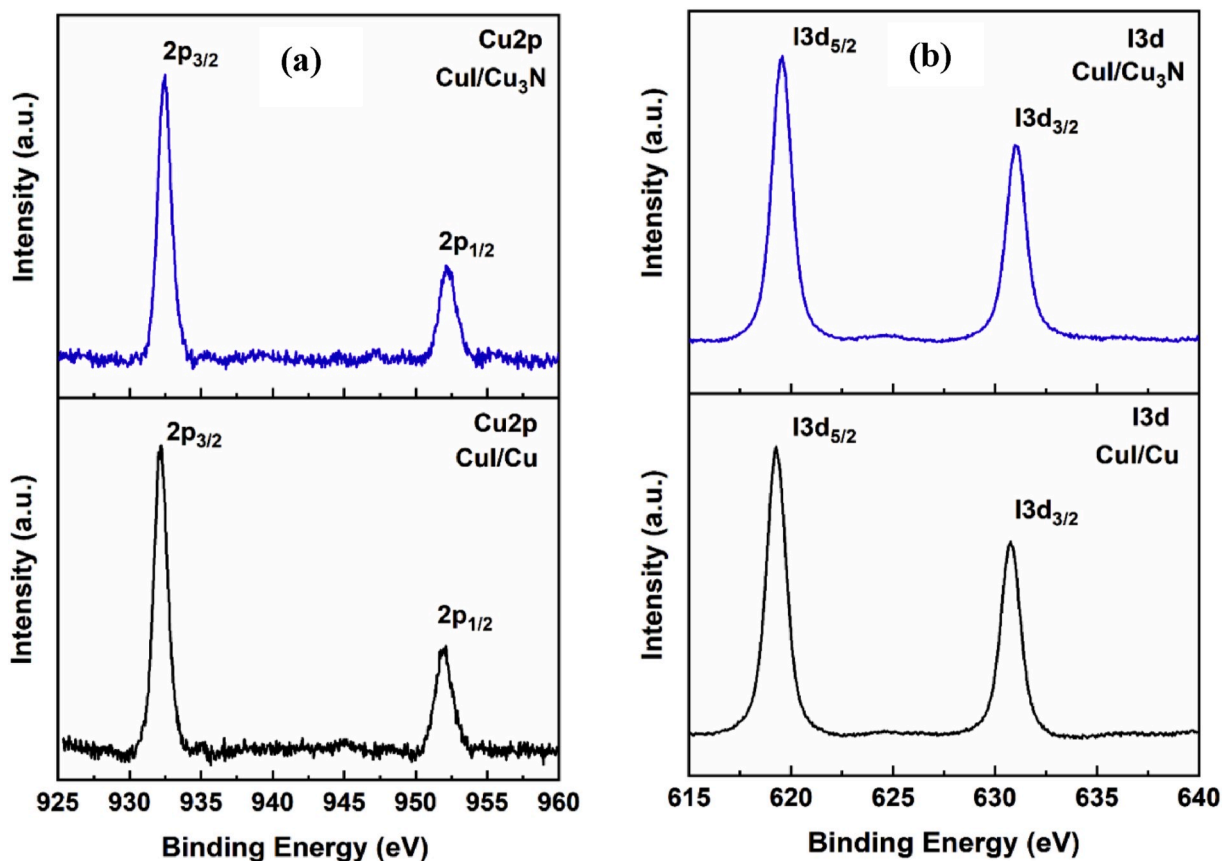


Fig. 4. XPS data for CuI thin films prepared with different precursors: (a) Cu2p and (b) I3d spectra.

method [11].

As revealed by the structural and morphological analysis results, the grain size and surface roughness of the CuI/Cu films were higher than those of the CuI/Cu₃N films. This could be attributed to the enhanced reaction kinetics of Cu with iodine compared to that of Cu₃N with iodine, because Cu has a higher ability to attract a bonding pair of electrons than Cu₃N. Notably, the electronegativity of Cu (1.90 on the Pauling scale) is more than the electronegativity difference N and Cu ($3.04 - 1.90 = 1.14$) [22]. This indicates that the

Table 1
Chemical compositions (determined from XPS data) and thicknesses of CuI thin films.

Samples	Thickness (nm)	Cu (Atomic %)	I (Atomic %)	Cu/I
CuI/Cu	200.5 ± 0.7	49.50 ± 0.05	50.50 ± 0.05	0.98
CuI/Cu ₃ N	200.9 ± 0.4	47.50 ± 0.05	52.50 ± 0.05	0.90

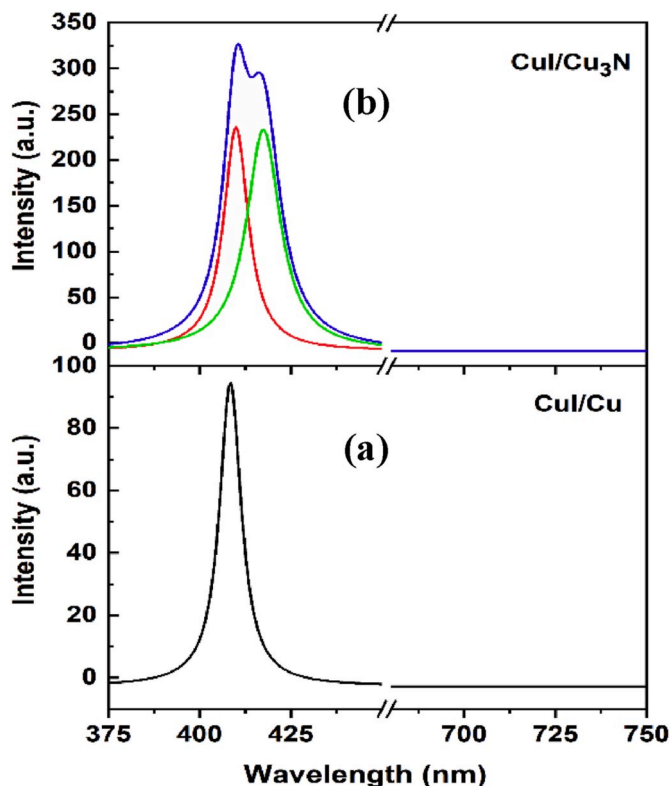


Fig. 5. PL spectra of CuI thin films: (a) CuI/Cu and (b) CuI/Cu₃N.

rate of the chemical reaction between iodine and the Cu precursor is higher than that of the reaction between iodine and the Cu₃N precursor. The chemical reactions between the Cu and Cu₃N precursors with aqueous iodine solution are presented in Eq. (1) and Eq. (2), respectively.



From Eq. (2), the atomic content of Cu in the Cu₃N precursor was determined to be about 75%. This indicated that the CuI/Cu₃N film contained more Cu vacancies than the CuI/Cu film.

Fig. 7 shows the optical transmission spectra of 200 nm-thick CuI thin films obtained using different precursors. The slight fluctuations in the transmission spectra are attributed to the optical interference in the thin film layers [23]. This indicated that the thicknesses and surfaces of the films were uniform [24]. The CuI thin film prepared with the Cu₃N precursor exhibited a significantly high transmittance of >75% in the visible region. Comparatively, the CuI thin film prepared using the Cu precursor exhibited a low transmittance. The higher transmittance of the CuI/Cu₃N film could be attributed to its higher surface density and lower surface roughness, which led to reduced light scattering. However, the optical transmission of the CuI thin films prepared in this work was lower than that of the CuI films prepared by thermal evaporation (>80% in the visible region) [24]. Moreover, the roughness of the CuI film prepared with the Cu₃N precursor (17.50 nm) was higher than that of the film prepared by thermal evaporation (approximately 8 nm). The surface roughness directly affected the optical scattering properties, resulting in a change in the transmittance of the film [21].

Fig. 8 shows the optical band gaps of CuI thin films. The optical band gap was computed using the equation $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy [25], and A is a constant. To obtain the band gap value, the tangent of the

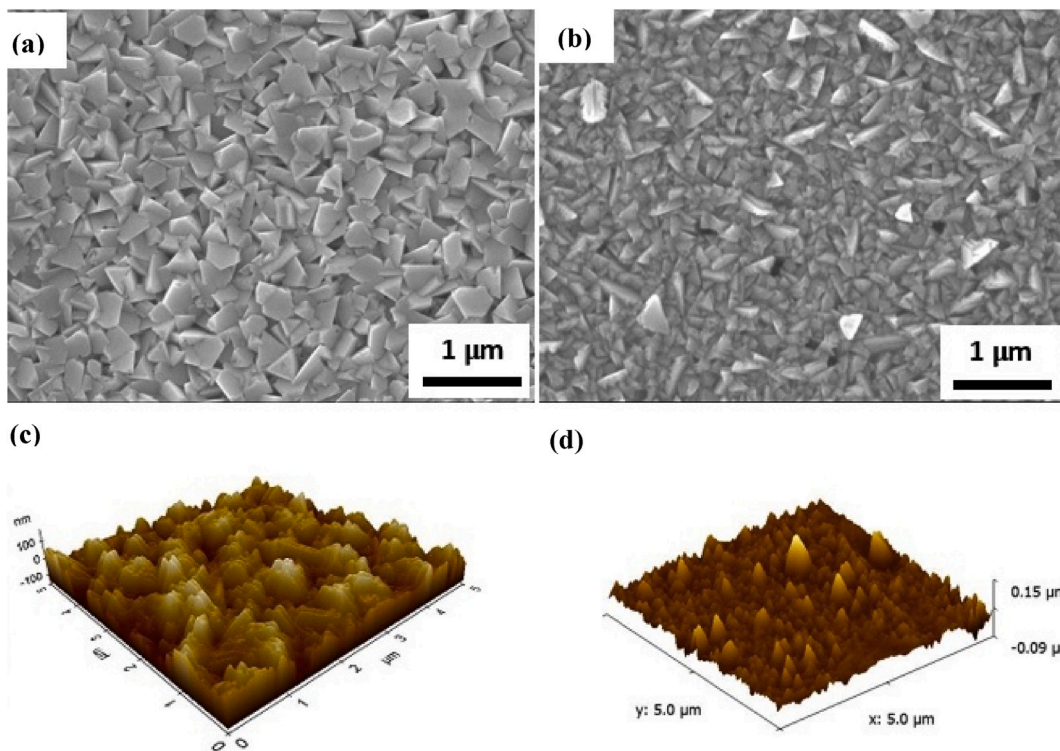


Fig. 6. FE-SEM and AFM images of CuI thin films: (a) and (c) CuI/Cu and (b) and (d) CuI/Cu₃N.

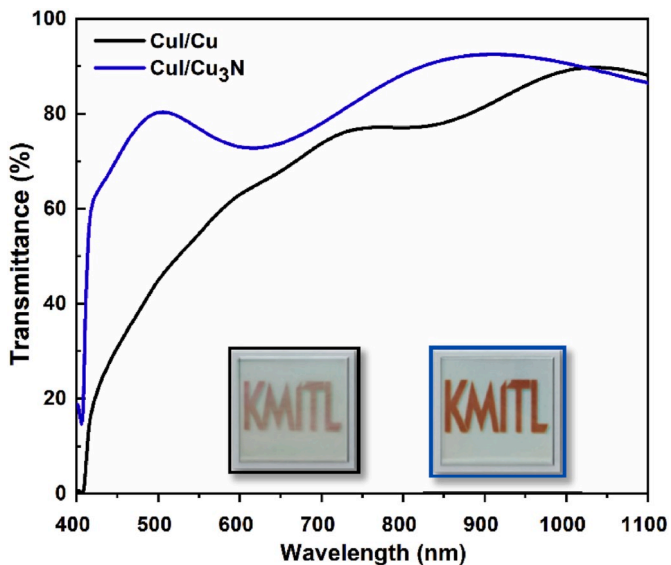


Fig. 7. UV-vis transmittance of CuI thin films obtained using different precursors.

linear part was extrapolated to the $h\nu$ (i.e., energy) axis. The optical band gaps of the CuI/Cu and CuI/Cu₃N thin films were determined to be 3.00 eV and 3.01 eV, respectively. These values were comparable to that reported by Tennakone et al. (3.1 eV) [26].

To estimate the electrical conductivity of the CuI films, Hall effect measurements were performed. The carrier concentration, mobility, and electrical conductivity of the CuI thin films obtained with different precursors were measured at room temperature and the results are listed in Table 2. The Hall constant was positive. This indicated that the prepared CuI was a p-type semiconductor because Cu vacancies (V_{Cu}) have been reported to be the main acceptors in p-type CuI ($V_{Cu} \rightarrow V_{Cu}^- + h^+$) [2]. The carrier concentrations for the CuI/Cu and CuI/Cu₃N thin films were $1.10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $9.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectively. In addition, the mobilities for

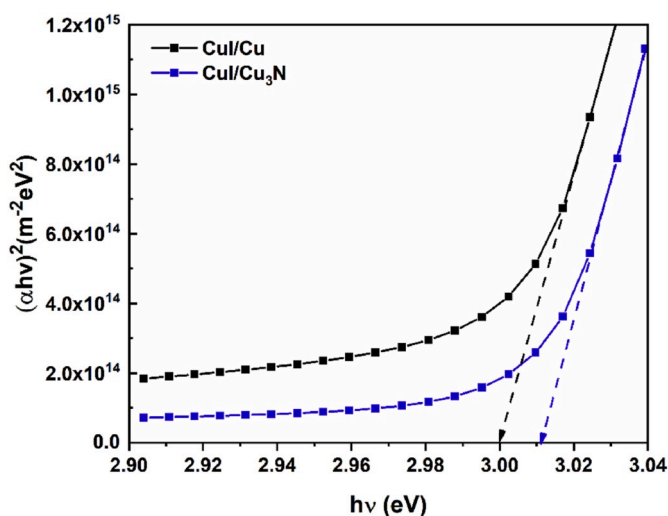


Fig. 8. Bandgaps of CuI thin films prepared with different precursors.

CuI/Cu and CuI/Cu₃N thin films were 31.00 cm²/V and 19.50 cm²/V, respectively. Notably, the electrical conductivity of the CuI/Cu₃N thin film was significantly higher (29.36 S cm⁻¹) than that of the CuI/Cu film. This was attributed to the large abundance of iodine and numerous Cu vacancies, resulting from excess iodine. However, the iodine excess led to the formation of an electron-trapping layer, which reduced the carrier mobility [27].

The electrical and optical properties of the CuI films prepared in this work were hardly comparable to those of the CuI film obtained by the reactive magnetron sputtering technique [28], but comparable to those of the films prepared by solid and vapour iodination methods. The advantages of liquid iodination method are low cost and very short Cu₃N-aqueous iodine solution reaction time (1 min). We expect that these findings would assist researchers to rapidly synthesise CuI thin films for transparent electronic devices. Notably, the nitrogen content of the precursor significantly affected the optical and electrical properties of the CuI films. Thus, in the future, we plan to study in detail the effect of the precursor nitrogen content on the electrical and optical properties of the thin films.

4. Conclusions

In this work, we fabricated CuI thin films at room temperature by the liquid iodination method via chemical reactions between aqueous iodine solution and the Cu and Cu₃N precursor films. As revealed by the XRD results, all films were oriented along the (111) planes. In addition, the films did not exhibit any impurity phases. The XPS data confirmed the chemical purity of the CuI films. Moreover, the PL spectrum of the CuI/Cu₃N thin film confirmed electron transition from the conduction band to the Cu vacancy point defect level. Surface morphological analysis of the CuI/Cu₃N film revealed that its surface was highly dense and smooth. Finally, the CuI/Cu₃N film exhibited an optical transmittance of >75%, an optical band gap of 3.01 eV, and a high electrical conductivity of 29.36 S cm⁻¹. Thus, because of these properties, the CuI thin films prepared with the Cu₃N precursor could be effectively used for transparent electronic devices.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRediT authorship contribution statement

Narongsak Posopa: Conceptualization, Methodology. **Aparporn Sakulalavek:** Writing - review & editing. **Narong Chanlek:** Formal analysis, Data curation. **Jakrapong Kaewkhao:** Formal analysis, Data curation. **Rachsak Sakdanuphab:** Supervision.

Table 2

Conductivity, mobility, and carrier concentration values for CuI films prepared with different precursors.

Samples	Carrier concentration (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /Vs)	Conductivity (S cm ⁻¹)
CuI/Cu	1.10 × 10 ¹⁸	31.00	5.46
CuI/Cu ₃ N	9.38 × 10 ¹⁸	19.50	29.36

Acknowledgement

This work was financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Thailand. The authors thank the Faculty of Science, KMITL, for the student fund support. The authors acknowledge the Optical Thin-Film Technology Laboratory, NSTDA, Thailand, for the Hall measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106501>.

References

- [1] J. Robertson, P.W. Peacock, M.D. Towler, R. Needs, Electronic structure of p-type conducting transparent oxides, *Thin Solid Films* 411 (2002) 96–100.
- [2] M. Grundmann, F.L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. von Wenckstern, Cuprous iodide - a p-type transparent semiconductor: history and novel applications, *Phys. Status Solidi A* 210 (2013) 1671–1703.
- [3] J.-H. Lee, D.-S. Leem, J.-J. Kim, High performance top-emitting organic light-emitting diodes with copper iodide-doped hole injection layer, *Org. Electron.* 9 (2008) 805–808.
- [4] P.M. Sirimanne, T. Soga, T. Jimbo, J. Lumin, Identification of various luminescence centers in CuI films by cathodoluminescence technique, *J. Lumin.* 105 (2003) 105–109.
- [5] V.P.S. Perera, K. Tennakone, Recombination processes in dye-sensitized solid-state solar cells with CuI as the hole collector, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 79 (2003) 249–255.
- [6] D.K. Kaushik, M. Selvaraj, S. Ramu, A. Subrahmanyam, Thermal evaporated copper iodide (CuI) thin films: a note on the disorder evaluated through the temperature dependent electrical properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 165 (2017) 52–58.
- [7] C. Yang, D. Souchay, M. Knei, M. Bogner, H.M. Wei, M. Lorenz, O. Oeckler, G. Benstetter, Y.Q. Fu, M. Grundmann, Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film, *Nat. Commun.* 8 (2017) 16076.
- [8] B.L. Zhu, X.Z. Zhao, Transparent conductive CuI thin films prepared by pulsed laser deposition, *Phys. Status Solidi A* 208 (2011) 91–96.
- [9] R.N. Bulakhe, N.M. Shinde, R.D. Thorat, S.S. Nikam, C.D. Lokhande, Deposition of copper iodide thin films by chemical bath deposition (CBD) and successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) methods, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1661–1667.
- [10] B.M.M. Faustino, D. Gomes, J. Faria, T. Juntunen, G. Gaspar, C. Bianchi, A. Almeida, A. Marques, I. Tittonen, I. Ferreira, CuI p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-n modules, *Sci. Rep.* 8 (2018) 6867.
- [11] F.-L. Schein, H.v. Wenckstern, M. Grundmann, Transparent p-CuI/n-ZnO heterojunction diodes, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), 092109.
- [12] M. Wang, H. Wei, Y. Wu, C. Yang, P. Han, F. Juan, Y. Chen, F. Xu, B. Cao, Highly transparent and conductivity γ -CuI films grown by simply dipping copper films into iodine solution, *Phys. B Condens. Matter* 573 (2019) 45–48.
- [13] P.E. Larson, X-ray induced photoelectron and auger spectra of Cu, CuO, Cu₂O, and Cu₂S thin films, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 4 (1974) 213–218.
- [14] C. Navío, M. Capitán, J. Álvarez, F. Yndurain, R. Miranda, Intrinsic surface band bending in Cu₃N (100) ultrathin films, *Phys. Rev. B* 76 (2007), 085105.
- [15] Z. Zheng, A.R. Liu, S.M. Wang, B.J. Huang, K.W. Wong, X.T. Zhang, S.K. Hark, W.M. Lau, Growth of highly oriented (110) CuI films with sharp exciton band, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 852–854.
- [16] S. Tewari, A. Bhattacharjee, Structural, electrical and optical studies on spray-deposited aluminium-doped ZnO thin films, *Pramana - J. Phys.* 76 (2011) 153–163.
- [17] R.P. Vasquez, CuI by XPS, *Surf. Sci. Spectra* 2 (1993) 149–154.
- [18] S. Hüfner, G.K. Wertheim, X-Ray photoelectron band structure of some transition-metal compounds, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 4857–4867.
- [19] D. Kim, M. Nakayama, O. Kojima, I. Tanaka, H. Ichida, T. Nakanishi, H. Nishimura, Thermal-strain-induced splitting of heavy-and light-hole exciton energies in CuI thin films grown by vacuum evaporation, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 13879.
- [20] Y. Yang, Q. Gao, Growth and photoluminescence characterization of highly oriented CuI/ β -cyclodextrin hybrid composite film, *Langmuir* 21 (2005) 6866–6871.
- [21] K. Zhang, S. Wang, L. Bai, Y. Wang, K. Ou, Y. Zhang, L. Yi, Defect energy level and transition mechanism of CuI thin film by low-temperature spectrum, *J. Lumin.* 214 (2019), 116522.
- [22] A.L. Allred, Electronegativity values from thermochemical data, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17 (1961) 215–221.
- [23] F. Geng, L. Yang, B. Dai, S. Guo, G. Gao, L. Xu, J. Han, A. Bolshakov, J. Zhu, Enhanced transmittance and mobility of p-type copper iodide thin films prepared at room temperature via a layer-by-layer approach, *Surf. Coating. Technol.* 361 (2019) 396–402.
- [24] M. Zi, J. Li, Z.C. Zhang, X.S. Wang, J. Han, X.P. Yang, Z.W. Qiu, H.B. Gong, Z.W. Ji, B.Q. Cao, Effect of deposition temperature on transparent conductive properties of γ -CuI film prepared by vacuum thermal evaporation, *Phys. Status Solidi A* 7 (2015) 1466–1470.
- [25] M. Xia, M. Gu, X. Liu, B. Liu, S. Huang, C. Ni, Luminescence characteristics of CuI film by iodine annealing, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5092–5096.
- [26] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, G.M.L.P. Aponso, K.G.U. Wijayantha, Deposition of thin conducting films of CuI on glass, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 55 (1998) 283–289.
- [27] M.N. Amalina, M. Rusop, Investigation on the I₂:CuI thin films and its stability over time, *Microelectron. Eng.* 108 (2013) 106–111.
- [28] C. Yang, M. Knei, M. Lorenz, M. Grundmann, Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 113 (2016) 12929–12933.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายณรงค์ศักดิ์ โพลีโสภา
วัน เดือน ปีเกิด	11 มกราคม 2539
ที่อยู่ปัจจุบัน	25 หมู่ที่ 1 บ.ลั่นฟ้า ต.ลั่นฟ้า อ.จตุรพักตรพิมาน จ.ร้อยเอ็ด 45180
ประวัติการศึกษา	ปี 2560 สาขาฟิสิกส์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกียรตินิยม 3.82 มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
ผลงานทางวิชาการ	1. ตีพิมพ์บทความวิจัยในวารสาร ระดับนานาชาติ ชื่อบทความวิจัย Room-temperature rapid synthesis of CuI thin films via liquid iodination method ชื่อวารสาร Superlattices and Microstructure เล่มที่ 141 เดือน มีนาคม ปี 2563 หน้า 106501 ค่า Impact Factor เท่ากับ 2.385 ปรากฏในฐานข้อมูล ISI