

การศึกษาคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์
แบบฟิล์มบางที่ปลูกโดยวิธีแลงเมียร์-บลอดเจตต์

นาย ธรณินทร์ บุญบำรุง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

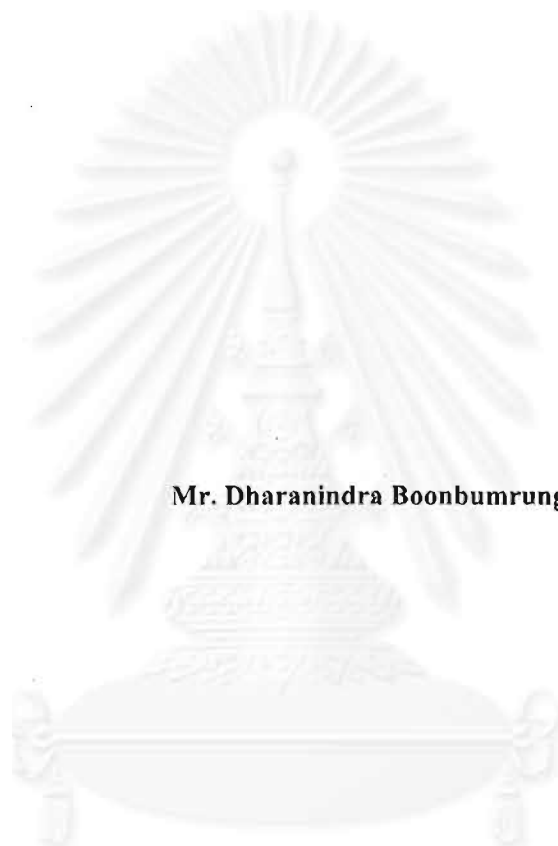
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-448-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**A STUDY ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES
OF ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILMS
PREPARED BY THE LANGMUIR-BLODGETT METHOD**



Mr. Dharanindra Boonbumrung

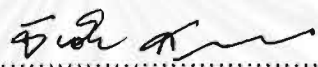
**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Electrical Engineering
Department of Electrical Engineering
Faculty of Engineering, Chulalongkorn University**

Academic Year 1999

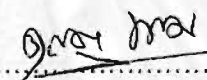
ISBN 974-333-448-3

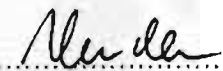
หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบฟิล์ม
บางที่ปลูกโดยวิธีแลงเมียร์-บลอดเจตต์
โดย นาย ธรณินทร์ บุญบำรุง
ภาควิชา วิศวกรรมไฟฟ้า
อาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว

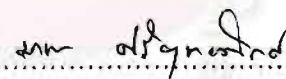
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นักศึกษานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

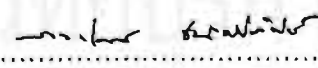

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชัชชัย สุมิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ดุสิต เกรืองาม)


.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)


.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. มานะ ศรียุทธศักดิ์)


.....กรรมการ
(ดร. กมลรัตน์ ธนพประภัสร์)

ธรณินทร์ บุญบำรุง : การศึกษาคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์แบบฟิล์มบางที่ปลูกโดยวิธีแสงเมียร์-บลอดเจตต์ (A STUDY ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILMS PREPARED BY THE LANGMUIR-BLODGETT METHOD) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว, 104 หน้า. ISBN 974-333-448-3

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ในเบื้องต้นได้ศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารละลายของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่เตรียมจากสาร *tris(8-hydroxyquinoline)aluminum* (Alq_3) ซึ่งละลายในตัวทำละลายชนิด chloroform สารละลายที่ได้มีความเข้มข้น 3 ระดับคือ 0.5 mM 10 mM และ 100 mM สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) ของสารละลายเปล่งแสงสีเขียวในช่วงความยาวคลื่น 450-650 nm มียอดสเปกตรัมที่ 530 nm โดยกระตุ้นด้วยเลเซอร์ชนิดไนโตรเจน (337 nm) สัญญาณ PL มีขนาดสูงขึ้นเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นมากขึ้นและเมื่อสาร Alq_3 ที่ตัวทำละลายระเหยออกหมดแล้วมีอุณหภูมิลดต่ำลงจากอุณหภูมิ 313 K ไปที่ 12 K ทำให้ยอดสเปกตรัมเคลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้นลง (5-10 nm)

ได้ศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่ทำจากสาร Alq_3 ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีแสงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB) มีโครงสร้างแบบ (Alq_3 + stearic acid: C18)/ITO/GLASS ความหนาของฟิล์มควบคุมจากจำนวนชั้นโมโนเลเยอร์ (10-44 โมโนเลเยอร์) ของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ในระหว่างเคลือบฟิล์ม สัญญาณ PL เปล่งแสงสีเขียวในช่วง 420-650 nm มียอดสเปกตรัมที่ 530 nm โดยกระตุ้นด้วยเลเซอร์ชนิดไนโตรเจน สัญญาณ PL มีขนาดสูงขึ้นเมื่อฟิล์มมีความหนามากขึ้นและพบว่ายอดสเปกตรัมเคลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้นลง (10-15 nm) เมื่ออุณหภูมิของฟิล์มลดลงจากอุณหภูมิห้องไปที่ 12 K พบการเสื่อมสภาพของสัญญาณ PL หลังเก็บไว้นาน 3 วัน ที่อุณหภูมิห้อง การเสื่อมสภาพจะเร็วขึ้นหากเก็บฟิล์มที่อุณหภูมิสูงกว่า $80^\circ C$

ในตอนท้ายได้ศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางแสงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB) ที่มีโครงสร้าง 3 แบบคือ $Hg/(Alq_3+C18)/ITO/GLASS$, $Hg/(Alq_3+C18)/(PVK+C18)/ITO/GLASS$ และ $Hg/(Alq_3+C18)/(Alq_3+C18)$ โดยวัดด้วยสาร DCM/(PVK+C18)/ITO/GLASS โดยการวัดลักษณะคุณสมบัติกระแส-แรงดันเพื่อนำไปคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้าและค่าสภาพนำไฟฟ้า พบว่าโครงสร้างที่มีชั้นนำเลียงโพลที่ทำจากสาร *poly(9-vinylcarbazole)* (PVK) และชั้นเปล่งแสงที่ทำจากสาร *4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran* (DCM) ช่วยลดค่าความต้านทานไฟฟ้าและเพิ่มสัญญาณ PL ให้มีขนาดสูงขึ้น โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงจาก $5 M\Omega$ เป็น $1.37 M\Omega$ ค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 มีค่าเท่ากับ 4.77×10^{-11} S/cm

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า.....
สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า.....
ปีการศึกษา2542.....

ลายมือนิสิต
ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4070298321 : MAJOR ELECTRICAL ENGINEERING

KEY WORD : LANGMUIR-BLODGETT / ORGANIC SEMICONDUCTOR / AMPHIPHILES

/ PHOTOLUMINESCENCE / *tris(8-hydroxyquinoline)aluminum* (Alq₃)

DHARANINDRA BOONBUMRUNG : A STUDY ON OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILMS PREPARED BY THE LANGMUIR-BLODGETT METHOD.

THESIS ADVISOR : PROF. SOMSAK PANYAKEOW, Dr. Eng. 104 pp. ISBN 974-333-448-3

A study on the optical properties of the organic semiconductor solution *tris(hydroxyquinoline) aluminum* (Alq₃) dissolved in chloroform at 3 different concentrations (0.5, 10, and 100 mM) has been done. Broad photoluminescence (PL) spectrum in green light (450-650 nm) with a peak at 530 nm was observed when the solution was excited by N₂-laser (337 nm). A strong PL signal could be observed when the solution concentration increased. There was also a small blue shift (5-10 nm) of the PL peak when the temperature was reduced from 313 K to 12 K.

The optical properties of organic semiconductor thin films of Alq₃ have been studied. These thin films have the structure (Alq₃+*stearic acid*: C18)/ITO/GLASS prepared by the Langmuir-Blodgett (LB) method. The film thickness was controlled by the number of layers (10 to 44 monolayers) of organic semiconductor molecules during the LB film deposition. Broad photoluminescence spectrum in green light (420-650 nm) with a peak at 530 nm was observed when the film was excited by N₂-laser. Strong PL signal was obtained when the film thickness increased. The same results of a small blue shift (10-15 nm) of PL peak was obtained when the temperature was reduced from room temperature to 12 K. The degradation of PL signal could be observed after 3 days at room temperature. Degradation of the organic film worsened as the temperature increased to 80°C.

Finally, the electrical properties of the Langmuir-Blodgett (LB) films having 3 structures of Hg/(Alq₃+C18)/ITO/GLASS, Hg/(Alq₃+C18)/(PVK+C18)/ITO/GLASS, and Hg/(Alq₃+C18)/(Alq₃+C18) doped with DCM/(PVK+C18)/ITO/GLASS have been studied. Current-voltage characteristics of these films were measured in order to determine the resistance and conductivity of the films. Structures having the hole transport layer made of *poly(9-vinylcarbazole)* (PVK) and the emitting layer made of *4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran* (DCM) can decrease the resistance from 5 MΩ to 1.37 MΩ and increase amplitude of the PL signal of the LB films. The conductivity of the Alq₃+C18 film was 4.77×10^{-11} S/cm.

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า.....

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า.....

ปีการศึกษา2542.....

ลายมือניתิต 

ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษา 

ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนทางด้านอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ จากห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้ทำวิทยานิพนธ์ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ซึ่งได้แก่ ศ. ดร. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว รศ. ดร. ดุสิต เครื่องงาม รศ. ดร. มานะ ศรีบุทศศักดิ์ และ ดร. กมลรัตน์ ฌนัฒประภักดิ์ (นักวิจัยประจำศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ: MTEC) ที่ได้ให้คำแนะนำที่มีค่ายิ่งระหว่างสอบวิทยานิพนธ์

ผู้ทำวิทยานิพนธ์ขอขอบคุณ ศ. ดร. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์นี้ ที่ได้ให้คำแนะนำที่มีค่าตลอดการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณคณาจารย์ประจำห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำซึ่งได้แก่ รศ. ดร. มนตรี สวัสดิ์ศฤงฆาร รศ. ดร. บรรยง โดประเสริฐพงศ์ รศ. ดร. ชุมพล อันตรเสน ผศ. ดร. ธารา ชลปราณี รศ. ดร. ดุสิต เครื่องงาม รศ. ดร. มานะ ศรีบุทศศักดิ์ ผศ. ดร. สมชัย รัตนธรรมพันธ์ อาจารย์ ดร. อาภรณ์ ชีรมงคลศรี และอาจารย์ ดร. ทรงพล กาญจนชูชัย ที่ได้ให้คำแนะนำที่มีค่ายิ่งแก่ผู้วิจัย

ผู้ทำวิทยานิพนธ์ขอขอบคุณ Prof. Dr. Shozo Hongo อาจารย์ที่ Kobe University ประเทศญี่ปุ่น ที่ได้จัดส่งสารอินทรีย์ที่ใช้ในงานวิจัยมาให้ และขอขอบคุณ Prof. Dr. Mark E. Thompson อาจารย์ที่มหาวิทยาลัย Southern California ประเทศสหรัฐอเมริกา ที่ได้ช่วยให้รายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq₃

ผู้ทำวิทยานิพนธ์ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิจัยสารกึ่งตัวนำ ซึ่งได้แก่ ดร. สุวัฒน์ โสภิตพันธ์ คุณสุกโชด ไทยน้อย คุณขวัญเรือน ไทยน้อย คุณบัณฑิตา รัฐวิเศษ คุณพรชัย ช่างม่วง คุณจันทร์ทิพย์ จำปาทิพย์งาม คุณ ปรีชา บุญอ่ำไพ คุณพัฒนา พันธุ์วงศ์ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือด้วยดียิ่ง

ขอขอบคุณนิสิตปริญญาเอก โท ศรี ประจำห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ และห้องปฏิบัติการไบโออิเล็กทรอนิกส์ทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆด้วยดียิ่ง

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ญาติพี่น้อง เพื่อนๆ ที่ได้ให้กำลังใจและทุนการศึกษาเพื่อช่วยให้การทำวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จได้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฎ
สารบัญภาพ	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในวิทยานิพนธ์	ค
บทที่	
1 บทนำ	
1.1 พื้นฐานและที่มาของการพัฒนาประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์	1
1.2 ศักยภาพการประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์	1
1.2.1 การประยุกต์ใช้งานด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์	1
1.2.2 การประยุกต์ใช้งานด้านสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์โมเลกุล	7
1.2.3 การประยุกต์ใช้งานด้านเทคโนโลยีสื่อสาร	8
1.2.4 การประยุกต์ใช้งานด้านการแพทย์และเภสัชกรรม	8
1.2.5 การประยุกต์ใช้งานด้านวัสดุศาสตร์	10
1.3 เทคนิคการเคลือบฟิล์มสารอินทรีย์	10
1.4 ประวัติการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีแลงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB)	11
1.5 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์	11
1.6 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์	12
2 ทฤษฎีพื้นฐาน	13
2.1 ทฤษฎีแลงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB)	13
2.2 กราฟ $\Pi - A$ isotherm	17
2.3 Monolayer Phase	17
2.3.1 Gaseous phase	17
2.3.2 Expanded phase หรือ Liquid phase	18
2.3.3 Condensed phase หรือ Solid phase	20

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
2.4 Phase diagram	21
2.5 การวัดความดันผิว (Surface Pressure Measurement)	21
2.5.1 Wilhelmy plate method	21
2.5.2 Langmuir balance method	23
2.6 การวัดกระแสที่ผิว (Surface Current Measurement)	24
2.7 การวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว (Surface Potential Measurement)	25
2.7.1 เทคนิคการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว	28
2.8 ลักษณะการเคลือบฟิล์มบาง LB	29
2.8.1 X-type deposition	29
2.8.2 Y-type deposition	29
2.8.3 Z-type deposition	29
2.9 ทฤษฎีโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) และอิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (EL)	30
2.9.1 ทฤษฎีแถบพลังงานของสารอินทรีย์ (Band Theory)	30
2.9.1.1 กรณี 2 อะตอม	30
2.9.1.2 กรณี 3 อะตอม	31
2.9.1.3 กรณี 10 อะตอม	31
2.9.1.4 กรณีนั่นคืออะตอม	32
2.10 Electronic Configuration	32
2.11 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (Electron transition)	34
2.11.1 กรณี Absorption	34
2.11.2 กรณี Emission	34
2.11.2.1 singlet - singlet transition	34
2.11.2.2 singlet - triplet transition	34
2.12 ปราภฏการณ์เปล่งแสง (fluorescence)	34
2.12.1 หลักการเปล่งแสงของสารอินทรีย์ (Molecular Fluorescence) ..	35
3 คุณสมบัติทางแสงของสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq ₃	37

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.1 บทนำ	37
3.2 ลักษณะทางกายภาพ	37
3.3 การเตรียมสารละลาย Alq ₃	38
3.3.1 การเตรียมสารละลาย Alq ₃ ความเข้มข้น 0.5 mM ในตัวทำละลาย CHCl ₃	38
3.3.2 การเตรียมสารละลาย Alq ₃ ความเข้มข้น 10 mM ในตัวทำละลาย CHCl ₃	39
3.3.3 การเตรียมสารละลาย Alq ₃ ความเข้มข้น 100 mM ในตัวทำละลาย CHCl ₃	39
3.4 การวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) ของสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq ₃	40
3.5 ผลการทดลอง	41
3.5.1 ผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายชนิด Alq ₃ ที่มีต่อสัญญาณ PL	41
3.5.2 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อสัญญาณ PL	42
3.6 บทสรุป	44
4 กรรมวิธีการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีเลงเมียร์-บล็อกเจตต์ (LB)	45
4.1 บทนำ	45
4.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางเลงเมียร์-บล็อกเจตต์	45
4.2.1 LB-trough	45
4.3 การเตรียมสาร	48
4.3.1 การวัด Π -A isotherm ของสาร Alq ₃ +C18	50
4.4 การเตรียมแผ่นฐาน	51
4.5 Silanization	52
4.6 การเคลือบฟิล์ม	52
4.7 โครงสร้างชั้นงาน	55
4.8 สรุปแผนภาพชั้นคอนโดยย่อของกรรมวิธีการเคลือบฟิล์มบาง LB	57

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.9 บทสรุป	58
5 คุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางแลงเมียร์-บล็อกเจตต์ (LB)	59
5.1 บทนำ	59
5.2 การวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) ด้วย N ₂ -laser	59
5.2.1 ผลการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน	61
5.2.1.1 ศึกษาผลกระทบของจำนวนชั้น โมโนเลเยอร์ ที่มีต่อสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์	62
5.2.1.2 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ ที่มีต่อสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์	63
5.2.2 ผลการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB แบบ Single Heterostructure	65
5.2.2.1 ศึกษาผลกระทบของจำนวนชั้น โมโนเลเยอร์ ที่มีต่อสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์	65
5.2.3 ผลการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure	68
5.2.4 ปรากฏการณ์เกิดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสาร Alq ₃	70
5.3 การวัดการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง LB	72
5.4 การวัดการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง LB	75
5.5 การวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน	77
5.6 การวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure	79
5.7 การวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure	80
5.8 สรุปผลการทดลอง	82
6 สรุปผลการวิจัย	83

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
รายการอ้างอิง	85
การเผยแพร่ผลงานวิจัย.....	88
ภาคผนวก ก คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสาร Alq ₃	89
ภาคผนวก ข รายละเอียดของสารที่ใช้ในวิทยานิพนธ์	90
ภาคผนวก ค โปรแกรมการเคลือบฟิล์มแสงเมียร์-บลอคเจตต์ (LB).....	91
ประวัติผู้วิจัย	104



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารเลเซอร์ของเหลว (Dye)	5
1.2 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบแห้ง (Dry process)	10
1.3 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบเปียก (Wet process)	10
2.1 ส่วนประกอบของ Condensed phase	20
4.1 เส้นใยการเคลือบฟิล์มบาง LB	53



สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (Organic LED)	2
1.2 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์โมเลกุล (Molecular Photovoltaic Cells)	3
1.3 โครงสร้างของเลเซอร์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic Semiconductor Laser)	4
1.4 แผนภาพของเลเซอร์ที่ทำจากสารของเหลว (Dye laser)	4
1.5 สเปกตรัมการเรืองแสงของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นเลเซอร์ของเหลว	6
1.6 วงจรอิเล็กทรอนิกส์โมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นลอจิกเกต (NOR gate)	7
1.7 การมอดูเลตทางแสงโดยใช้หลักการ SPR ที่ควบคุมด้วยสารพอลิเมอร์	8
1.8 การสังเคราะห์ตัวยาโดยจำลองจากสารอินทรีย์เพื่อยับยั้งโรคเอดส์ (AIDs)	9
2.1 โครงสร้างโมเลกุลของกรดสเตียริก (C18)	14
2.2 ลักษณะการเรียงตัวของสาร amphiphiles ที่ความเข้มข้นต่างกัน	15
2.3 ตัวอย่างรูปแบบการจับตัวของ amphiphiles	16
2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุล (Π -A isotherm)	17
2.5 Π -A isotherm ของสารที่มีความยาวห่วงโซ่ไฮโดรคาร์บอนต่างกัน	18
2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุลที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง	19
2.7 ตัวอย่างความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุลของสาร <i>n-docosanoic acid</i>	19
2.8 ตัวอย่างโคอะแกรมความดันผิวกับอุณหภูมิของสาร <i>n-docosanoic acid</i>	21
2.9 แผ่นบางตรวจวัดความดันผิว (Wilhelmy plate); (a) มองด้านหน้า, (b) มองด้านข้าง	21
2.10 หลักการวัดความดันผิวแบบ Wilhelmy plate balance.....	23
2.11 หลักการพื้นฐานการวัดความดันผิวแบบ Langmuir balance.....	23
2.12 หลักการวัด MDC	24
2.13 I-A isotherm ที่ได้จากการวัดแบบ MDC	24
2.14 การเกิดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว (surface potential; ΔV) ณ รอยต่อผิว air/water	25
2.15 ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุล (ΔV -area/molecule)	26
2.16 ศักย์ไฟฟ้าภายใน (Ψ) กับระยะทางด้านล่างของซบเฟส (X)	27
2.17 ความดันผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุลเมื่อ pH ของซบเฟสเปลี่ยนแปลง	27
2.18 หลักการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว (surface potential; ΔV)	28
2.19 การเคลือบฟิล์มแบบ Y-type	29

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.20 การเคลือบฟิล์มแบบ X-type และ Z-type	30
2.21 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ 2 อะตอม	31
2.22 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ 3 อะตอม	31
2.23 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ 10 อะตอม	31
2.24 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของอะตอมจำนวนอนันต์.....	32
2.25 ตัวอย่าง Electronic Configuration ของสาร <i>1, 3-butadiene</i>	33
2.26 การเปลี่ยนสถานะพลังงานของสารอินทรีย์ (ground→first excited singlet state)	33
2.27 การเปลี่ยนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ภายในสารอินทรีย์ ($\pi \rightarrow \pi^*$) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง ..	35
2.28 ปฏิกิริยาการเปล่งแสงของสารอินทรีย์เมื่อถูกไบแอสด้วยสนามไฟฟ้า	36
3.1 โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq ₃	37
3.2 ภาพถ่ายลักษณะของผงสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq ₃	38
3.3 ภาพถ่ายสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq ₃ (0.5 mM, 10 mM, 100 mM)	39
3.4 ระบบการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสารละลาย Alq ₃	40
3.5 ภาพถ่ายชุดการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์	41
3.6 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์เมื่อความเข้มข้นของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq ₃ มีค่าต่างกัน	42
3.7 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์กับความยาวคลื่นเมื่ออุณหภูมิของการวัดต่างกัน	43
3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างยอดสเปกตรัมและอุณหภูมิของสารละลาย Alq ₃ 100 mM	44
4.1 ไดอะแกรมของระบบการเคลือบฟิล์มบาง LB	46
4.2 ไดอะแกรมของระบบอ่างเคลือบฟิล์ม (LB-trough)	47
4.3 ภาพถ่ายชุดการทดลองเคลือบฟิล์มบาง LB ที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์	47
4.4 โครงสร้างโมเลกุลของสาร Alq ₃ และ C18	49
4.5 ภาพถ่ายสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) ที่ได้จากการเตรียม	49
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อ โมเลกุล (Π -A isotherm) ของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM)	51
4.7 แผนภูมิขั้นตอนในระหว่างการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี LB	54
4.8 โครงสร้างฟิล์มบาง LB	55
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนากับจำนวนเลเยอร์ของฟิล์มสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) ..	56

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 ภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้จากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีแลงเมียร์-บล็อกเจตต์	56
4.11 ภาพถ่ายเครื่อง Ellipsometer เพื่อใช้วัดความหนาของฟิล์มบาง LB	57
4.12 แผนภูมิขั้นตอน โดยย่อของกรรมวิธีการเคลือบฟิล์มบาง LB	58
5.1 ระบบการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB	59
5.2 โครงสร้างฟิล์มบาง LB ของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) แบบพื้นฐาน	61
5.3 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบางสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) ที่มีจำนวนเลเยอร์ ต่างกัน	62
5.4 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบางสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) ที่มีอุณหภูมิ ต่างกัน	63
5.5 การเคลื่อนของขอดสเปกตรัม PL และอุณหภูมิการวัดที่มีจำนวนเลเยอร์ต่างกัน.....	64
5.6 โครงสร้างฟิล์มบางแบบ Single Heterostructure	65
5.7 โครงสร้างโมเลกุลสาร PVK และ C18	66
5.8 ความดันผิวกับพื้นที่สารต่อ โมเลกุล (Π-A isotherm) ของสาร PVK+C18(3+2 mM)	66
5.9 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM)/PVK+C18 (3+2mM) ที่มี จำนวนเลเยอร์ต่างกัน	67
5.10 โครงสร้างฟิล์มบางแบบ Double Heterostructure	68
5.11 โครงสร้างโมเลกุลของสาร C18 และ PVK	68
5.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อ โมเลกุลของสาร (Alq ₃ +C18)+DCM	69
5.13 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสาร DCM วัดที่อุณหภูมิห้อง	69
5.14 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มแบบ Double Heterostructure	70
5.15 การเปลี่ยนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq ₃	71
5.16 ภาพถ่ายการเปล่งแสงของฟิล์มสาร Alq ₃ ที่บรรจุใน Cryostat Chamber	72
5.17 ภาพถ่ายเครื่อง UV/VIS/NIR Scanning Spectrophotometer UV-3101PC	73
5.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM)	73
5.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบ	
Single Heterostructure	74
5.20 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางโครงสร้างแบบ Double Heterostructure.....	74
5.21 การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) ที่เก็บไว้ในอุณหภูมิห้อง ...	76

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.22 การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) ที่อุณหภูมิการวัด ของฟิล์มต่างกัน.....	76
5.23 วงจรการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์ม ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน	77
5.24 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM) ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน	78
5.25 วงจรการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM)/ PVK+C18(3+2 mM) ที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure... ..	79
5.26 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq ₃ +C18(3+2 mM)/ PVK+C18(3+2 mM) 30 โมโนเลเยอร์	80
5.27 วงจรการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มแบบ Double Heterostructure	81
5.28 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง Double Heterostructure	81
5.29 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน (a) แบบ Single Heterostructure (b) และแบบ Double Heterostructure (c).....	82

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

Alq ₃	:	tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (C ₉ H ₇ NOAl)
C18	:	stearic acid (C ₁₇ H ₃₅ COOH)
CHCl ₃	:	chloroform or trichloromethane
CCl ₄	:	carbontetrachloride
PVK	:	poly(9-vinylcarbazole)
C ₁₈ H ₃₇ Cl ₃ Si	:	octadecyltrichlorosilane
C ₆ H ₅ CH ₃	:	toluene
CH ₃ OH	:	methyl alcohol or methanol
C ₂ H ₆ O	:	ethyl alcohol or ethanol
CH ₃ COCH ₃	:	acetone
CCl ₂ :CCl	:	trichloroethylene
DI	:	Deionized water
LB	:	Langmuir-Blodgett
OMBE	:	Organic Molecular Beam Epitaxy
N ₂ -laser	:	Nitrogen laser
Å	:	angstrom
nm	:	nanometre
l	:	litre
ml	:	millilitre
μl	:	microlitre
mm	:	millimetre
m	:	metre
mol	:	molar (concentration unit)
mg	:	milligram
g	:	gram
mM	:	millimolar
Π-A	:	pressure-area isotherm
I-A	:	current-area isotherm

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (ต่อ)

γ	:	surface tension at subphase (no surfactant molecules)
γ_0	:	surface tension at subphase (with surfactant molecules)
mN/m	:	surface pressure unit
CMC	:	Critical Micelle Concentration
MW	:	Molecular Weight
a	:	area per molecule
A	:	film area
C	:	concentration(mol)
eV	:	electron volt
ITO	:	Indium Tin Oxide
V	:	volume
N_A	:	Avogadro's number (6.02×10^{23})
a.u.	:	arbitrary unit
L2, L'2	:	Liquid-condensed
Ls	:	super-liquid
CS	:	Closed-packed solid
S	:	solid
MDC	:	Maxwell Displacement Current
ΔV	:	surface potential
n	:	concentration of dipole
μ	:	dipole moment
ϵ_0	:	permittivity of space (8.85×10^{12} F/m)
F/m	:	Farad/metre
ψ	:	subphase potential
pH	:	power of hydrogen
PL	:	Photoluminescence
EL	:	Electroluminescence
LUMO	:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย (ต่อ)

HOMO	:	Highest Occupied Molecular Orbital
π	:	π bonding orbital
π^*	:	π^* antibonding orbital
σ	:	σ bonding orbital
n	:	non-bonding orbital
σ^*	:	σ^* antibonding orbital
S \rightarrow T	:	singlet to triplet state transition
S \rightarrow S	:	singlet to singlet state transition
OLED	:	Organic Light Emitting Diode
DCM	:	4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran
HTL	:	Hole transport layer
ETL	:	Electron transport layer
PTFE	:	polytetrafluoroethylene



บทที่ 1

บทนำ

1.1 พื้นฐานและที่มาของการพัฒนาประยุกต์ใช้งานสารอินทรีย์

สารอินทรีย์ (Organic Materials) คือ สารที่เป็นองค์ประกอบหลักของสิ่งมีชีวิตในธรรมชาติประกอบด้วยธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน เป็นหลัก โครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์มีความสลับซับซ้อนมากกว่าสารอนินทรีย์ (Inorganic Materials) มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วงประมาณ 1000 ถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่านี้ (>1000) เรียกว่าสารพอลิเมอร์ (Polymer) ซึ่งจะมีโครงสร้างโมเลกุลที่สลับซับซ้อนมากขึ้น สารอินทรีย์มีช่วงเวลาชีวิต (life-time) ที่สั้นกว่าสารอนินทรีย์เนื่องจากกลุ่มโมเลกุลของสารอินทรีย์จะเกิดการเสื่อมสภาพ (degradation) ได้ง่ายเมื่อถูกกระทบจากแสง ความร้อน ความชื้น ปฏิกิริยาเคมีภายในสาร ปฏิกิริยาเคมีภายนอกสาร และจากผลกระทบทางกายภาพจากตัวโครงสร้างของสารอินทรีย์เอง เช่น จากน้ำหนักโมเลกุลที่ทับซ้อนกันมากๆ [1] เป็นต้น แต่ด้วยข้อดีหลายๆ ประการของสารอินทรีย์คือ เป็นสารที่มีอยู่มากในธรรมชาติ มีความยืดหยุ่นสูง อ่อนนุ่ม น้ำหนักเบา [2] สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาได้ด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) มีราคาค่อนข้างถูก เป็นต้น ด้วยข้อดีเหล่านี้ทำให้มีการนำสารอินทรีย์มาประยุกต์ใช้งานหลายๆ ด้าน ซึ่งจะได้อธิบายในหัวข้อต่อไป

1.2 ศักยภาพการประยุกต์ใช้งานของสารอินทรีย์

1.2.1 การประยุกต์ใช้งานด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronics Devices)

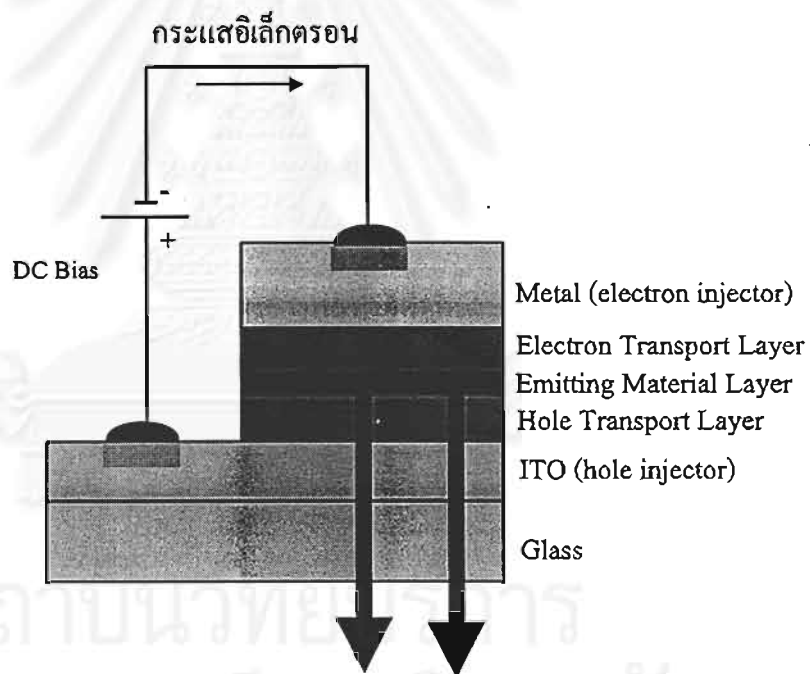
สารอินทรีย์ถูกนำมาประยุกต์เป็นสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง เช่น ไดโอดเปล่งแสง (OLED) ไดโอด ทรานซิสเตอร์ จอภาพแบบบาง (Flat Panel Display) หน่วยความจำ ตัวตรวจจับทางแสง (Sensor) เซลล์แสงอาทิตย์โมเลกุล (Molecular Photovoltaic Cells) เลเซอร์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic Semiconductor Lasers) และเลเซอร์ที่ทำจากสารของเหลว (Dye Laser) [3-5] เป็นต้น ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานเป็นไดโอดเปล่งแสง [6-8] แสดงด้วยรูปที่ 1.1 การประยุกต์ใช้งานเป็นเซลล์แสงอาทิตย์โมเลกุล [9] แสดงด้วยรูปที่ 1.2 การประยุกต์ใช้งานเป็นเลเซอร์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ [10] แสดงด้วยรูปที่ 1.3 การประยุกต์ใช้งานเป็นเลเซอร์ที่ทำจากสารของเหลวที่สามารถปรับความยาวคลื่นได้ แสดงด้วยรูปที่ 1.4

ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ถูกนำมาใช้งานเป็นไดโอดเปล่งแสง แบ่งเป็น 3 กลุ่ม คือ

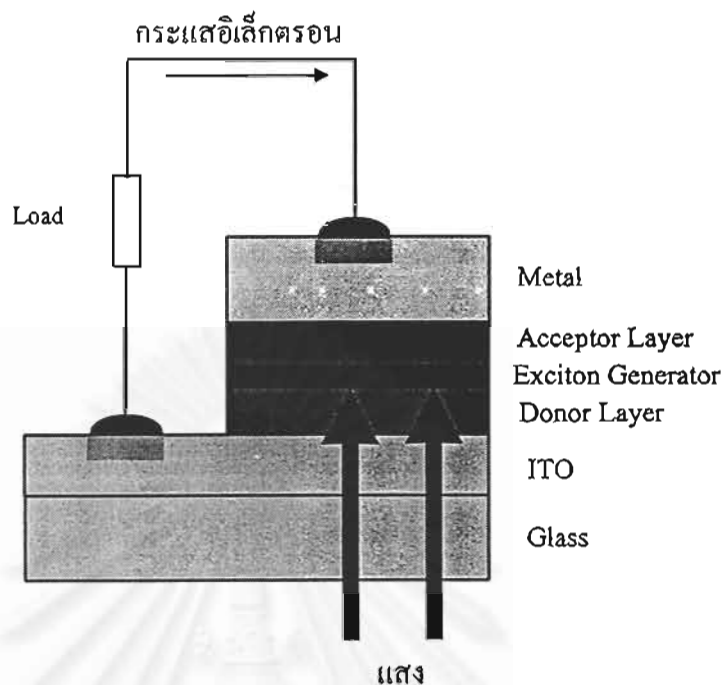
ก) วัสดุเปล่งแสง (Emitting Materials) ได้แก่สาร *tris* (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3), *poly*(3-n-butyl-p-pyridyl vinylene) (Bu-PPy), *Nile Red*, *Nile Blue*, *Coumarin 6*, *Coumarin 47*, 1,3-bis(*N,N*-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole (OXD-8) เป็นต้น

ข) วัสดุลำเลียงอิเล็กตรอน (Electron Transport Materials) ได้แก่สาร *tris*(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3), 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), 2,5-bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole (BND) เป็นต้น

ค) วัสดุลำเลียงโฮล (Hole Transport Materials) ได้แก่สาร *triphenylamine* (TPA), *poly*(*N*-vinylcarbazole) (PVK), *N,N'*-di(naphtalene-1-ly)-*N,N'*-diphenyl-benzidene (NPB), *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TAD) เป็นต้น



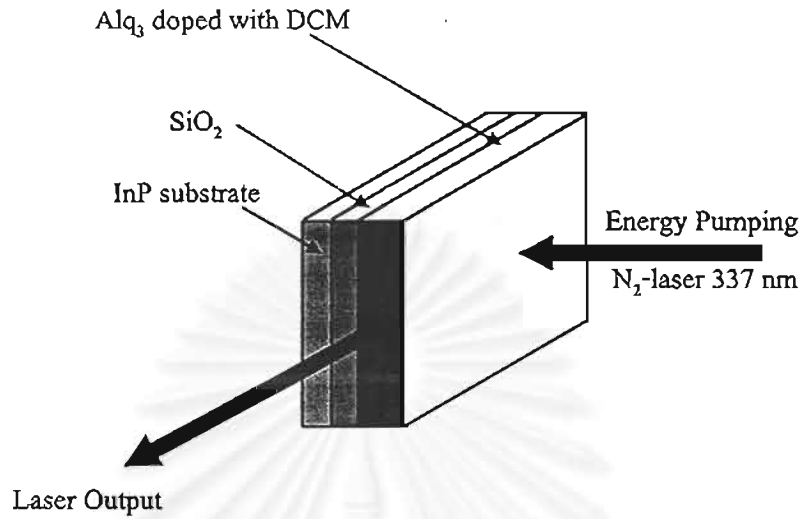
รูปที่ 1.1 โครงสร้างของไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (Organic LED) [6-8]



รูปที่ 1.2 โครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์โมเลกุล (Molecular Photovoltaic Cells)

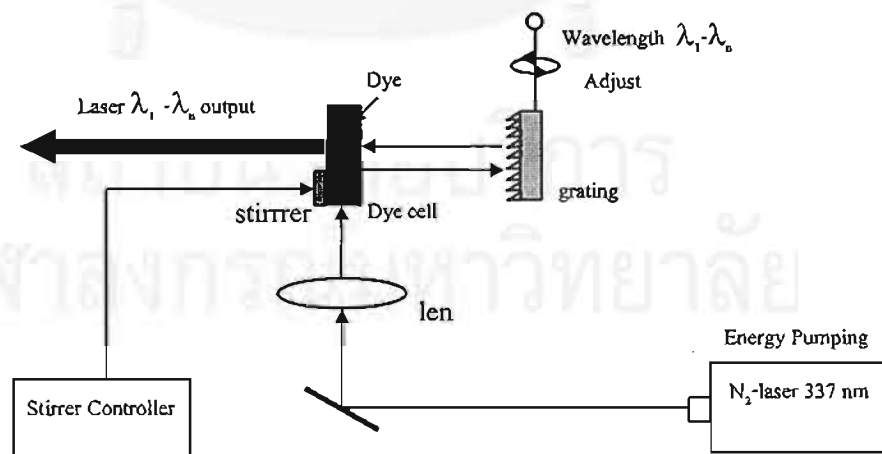
ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ถูกนำมาใช้งานเป็นเซลล์แสงอาทิตย์โมเลกุล แบ่งได้ 3 กลุ่ม คือ

- ก) สารผู้ให้ (Donor Materials) ได้แก่สาร *poly(2,5-dioctyloxy-p-phenylvinylene)* (OOPPV), *poly(3-hexylthiophene)* (PAT-6) เป็นต้น
- ข) สารผู้รับ (Acceptor Materials) ได้แก่สาร *buckminsterfullerene* (C_{60}), CNPPV เป็นต้น
- ค) สารกำเนิดเอกซิตอน (Exciton Generator) ได้แก่สาร *octachylporphine* (OEP) เป็นต้น



รูปที่ 1.3 โครงสร้างของเลเซอร์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ (Organic Semiconductor Lasers)

ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นเลเซอร์สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ ได้แก่ สาร *tris(8-hydroxyquinoline)aluminum* ถูกโด๊ปด้วยสาร DCM (Alq_3/DCM), CBP/Coumarin หรือ Perylene เป็นต้น

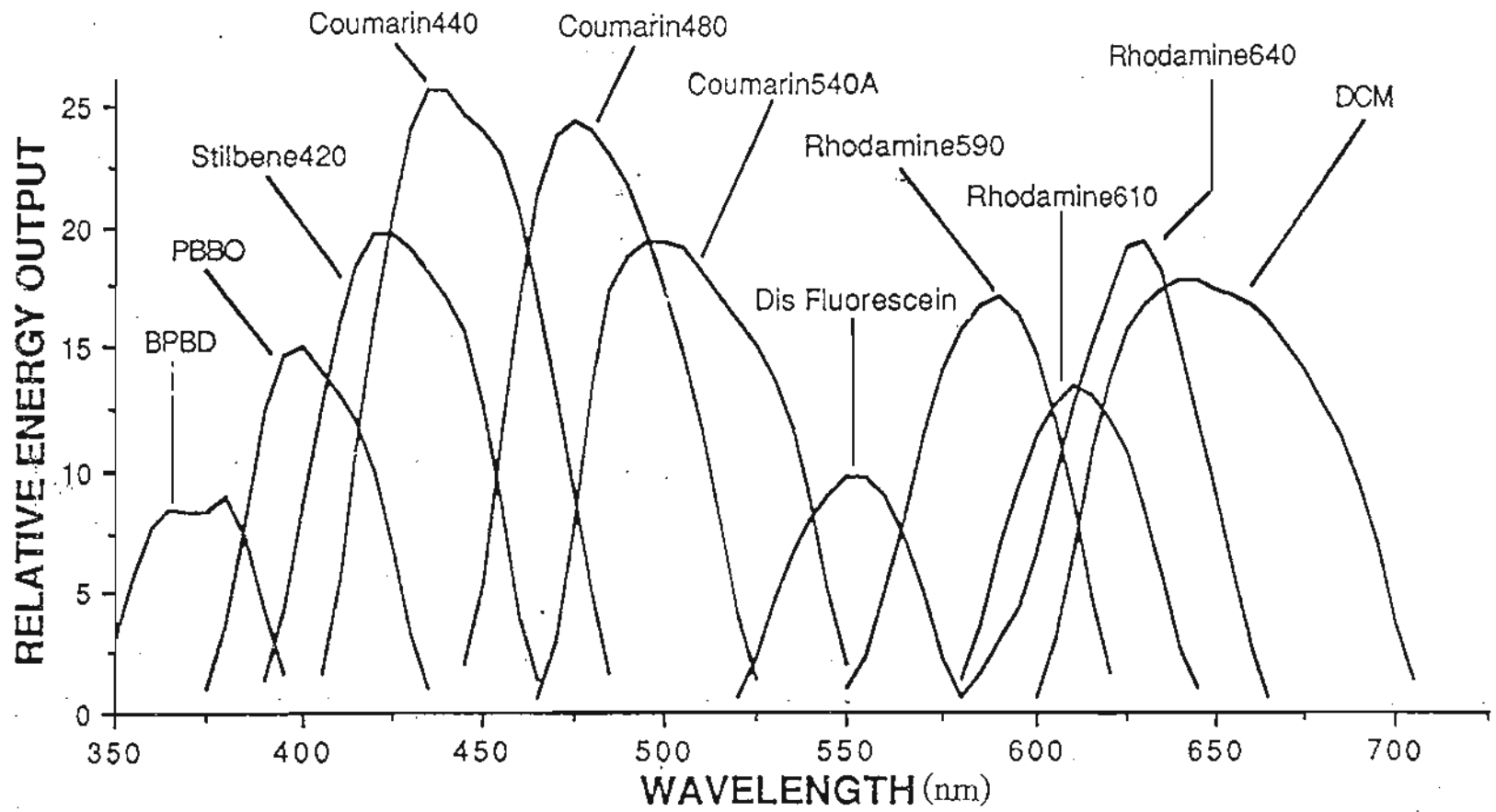


รูปที่ 1.4 แผนภาพของเลเซอร์ที่ทำจากสารของเหลว (Dye laser)

ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ถูกนำมาใช้เป็นสารของเหลวแสดงในตารางที่ 1.1 และตัวอย่างสเปกตรัมการเปล่งแสงของสารอินทรีย์ที่ใช้ในเลเซอร์ที่ทำจากของเหลว [11] แสดงในรูปที่ 1.5

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารเลเซอร์ของเหลว (Dye)

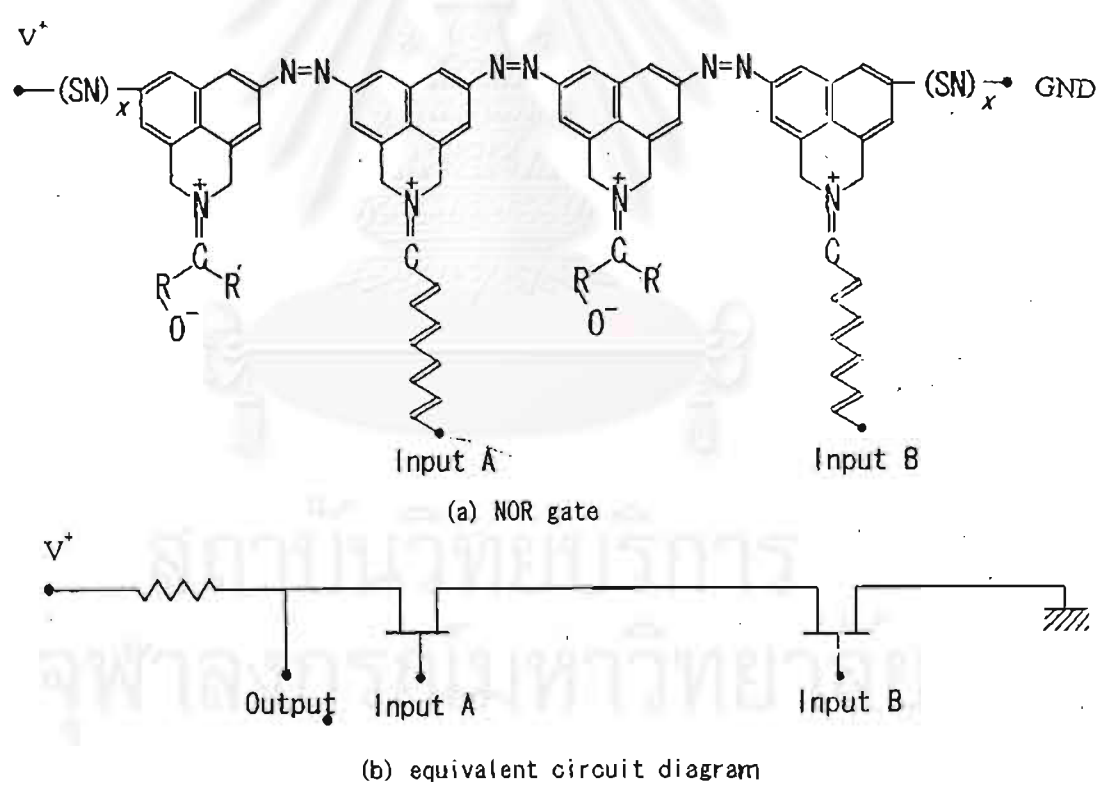
Dye Name	Solvent	Peak Gain (nm)	Wavelength (nm)
IR-125	DMSO	910	884-947
HITC	DMSO	870	850-890
DOTC	DMSO	795	760-830
Oxazine	DMSO	730	692-751
LD-690	DMSO	696	663-710
DCM	DMSO	655	620-705
Rhodamine 640	methanol	653	625-680
Rhodamine 590	methanol	596	575-625
Rhodamine 610	methanol	625	605-650
Coumarin 540A	p-dioxane	505	480-560
Coumarin 500	p-dioxane	470	455-515
Coumarin 481	p-dioxane	481	460-520
Coumarin 480	methanol	470	455-515
Coumarin 440	methanol	445	420-475
Stilbene 420	methanol	425	405-460
DPS	p-dioxane	406	396-416
PBBO	p-dioxane	396	390-420
BBQ	p-dioxane	390	380-395
Exalite 384	p-dioxane	384	372-394
PPO 380	p-dioxane	380	360-385
BPBD 365	methanol	366	360-390
PPO 365	p-dioxane	365	359-391



รูปที่ 1.5 สเปกตรัมการเรืองแสงของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นเลเซอร์ของเหลว

1.2.2 การประยุกต์ใช้งานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โมเลกุล (Molecular Electronic Devices)

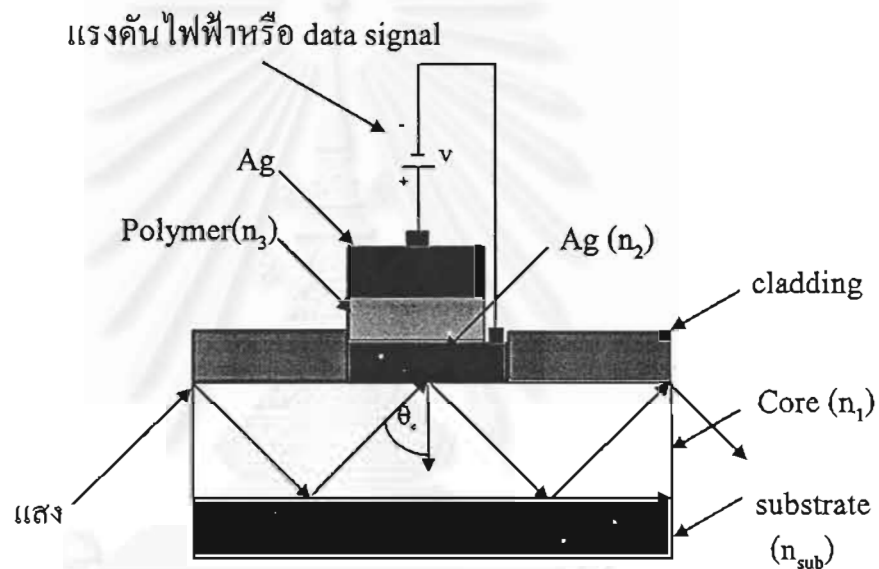
สารอินทรีย์ ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในระดับไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Microelectronics) ในระดับสเกลนาโนเมตร (nanometer scale) โดยสามารถควบคุมการทำงานในระดับโมโนโมเลกุล (monomolecule) ตัวอย่างสิ่งประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นลอจิกเกต (NOR gate) ที่ถูกนำเสนอโดย F.L.Carter [2] เมื่อปี 1981 แสดงด้วยรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 วงจรอิเล็กทรอนิกส์โมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นลอจิกเกต (NOR gate)

1.2.3 การประยุกต์ใช้งานด้านเทคโนโลยีสื่อสาร

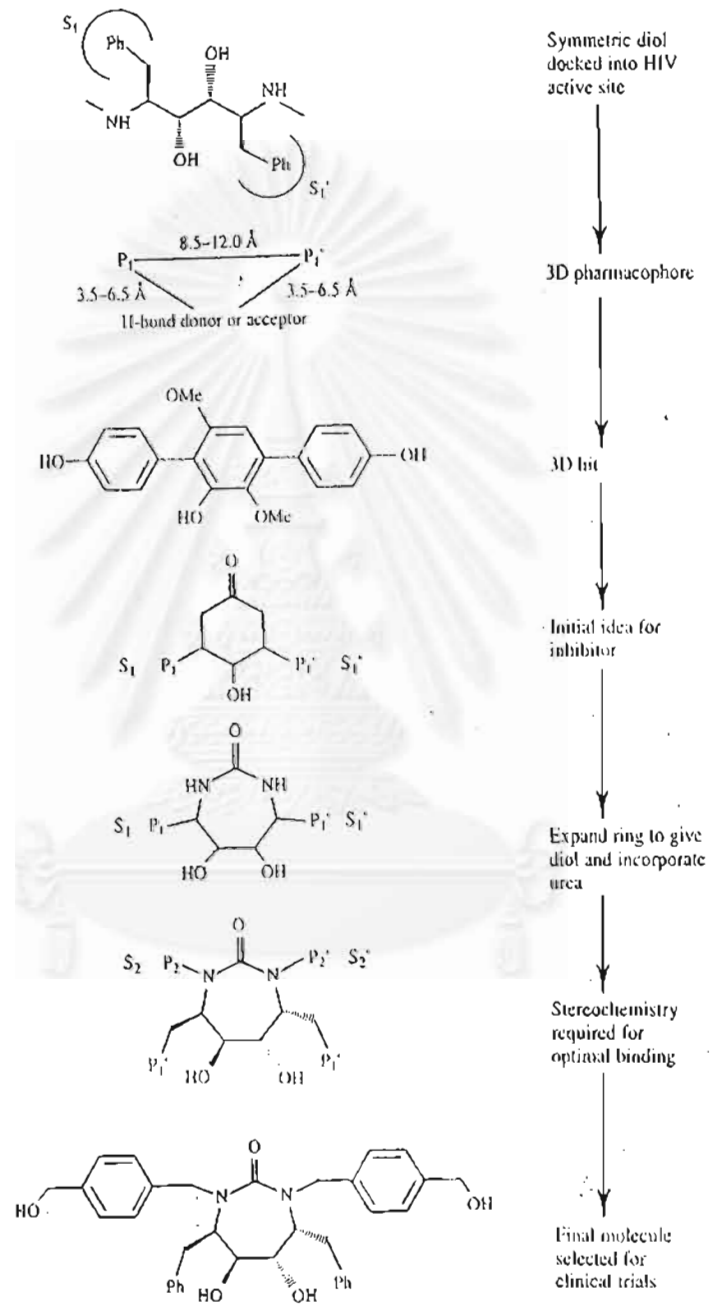
ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานในด้านสื่อสารได้แก่การนำสารพอลิเมอร์ไปใช้ในการมอดูเลตทางแสง (Optomodulation) โดยใช้หลักการ Surface Plasmon Resonance (SPR) [12] แสดงในรูปที่ 1.7 โดยมีหลักการทำงานคือ ค่าดัชนีหักเหของแสงของสารพอลิเมอร์จะเปลี่ยนเมื่อสนามไฟฟ้าที่ตกคร่อม (data signal) เปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้สภาพรีโซแนนซ์เปลี่ยนไป ทำให้มุมวิกฤตของแสง (θ_c) ที่สะท้อนภายในท่อนำคลื่นแสง (optic fiber) เปลี่ยนไปด้วย



รูปที่ 1.7 การมอดูเลตทางแสงโดยใช้หลักการ SPR ที่ควบคุมด้วยสารพอลิเมอร์

1.2.4 การประยุกต์ใช้งานด้านการแพทย์และเภสัชกรรม

ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานทางการแพทย์และเภสัชกรรมคือ การสังเคราะห์ตัวยาคีนาใหม่เพื่อต่อสู้กับเชื้อโรคที่นับวันจะมีการกลายพันธุ์ (mutation) เพิ่มมากขึ้น เช่น การสังเคราะห์ตัวยาคีนาโดยจำลองจากโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติเพื่อยับยั้งโรคเอดส์ (AIDS) [13] แสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 การสังเคราะห์ด้วยโดยจำลองจากสารอินทรีย์เพื่อยับยั้งโรคเอดส์

1.2.5 การประยุกต์ใช้งานด้านวัสดุศาสตร์

สารอินทรีย์ถูกนำไปใช้งานด้านตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด (Organic Superconductor) โดยใช้สาร *bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalence* (β -BEDT-TTF or ET), *tetramethyltetraselenaful valence* (TMTSF)₂X, TMTTF ทำหน้าที่เป็น donor และใช้สาร *tetracyanoquinodimethane*(TCNQ) ทำหน้าที่เป็น acceptor [14]

1.3 เทคนิคที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางสารอินทรีย์

ในการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำจากสารอินทรีย์จะมีอยู่หลายวิธีเพื่อควบคุมหน้าที่ของโมเลกุล ควบคุมแนวระนาบของโครงสร้างโมเลกุล (orientation) และเพื่อควบคุมตำแหน่งที่ต้องการโมเลกุลเข้ายึดเกาะ เป็นต้น เทคนิคที่นิยมใช้ในปัจจุบันสามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 1.2 และ 1.3 [2] **หมายเหตุ** ○ = ดี, Δ = พอใช้, × = ไม่ดี

ตารางที่ 1.2 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบแห้ง (Dry process)

Method	Film thickness	Orientation and Crystallization (intralayer : interlayer)
Physical Vapor Deposition	> 5 nm	○ : ○
Organic MBE	> 2 nm	○ : ○
Ion Plating method	> 5 nm	× : ×
Ion Cluster Beam method	> 2 nm	Δ : Δ
Chemical Vapor Deposition	> 10 nm	Δ : ×

ตารางที่ 1.3 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบเปียก (Wet process)

Method	Film thickness	Orientation and Crystallization (intralayer : interlayer)
LB method	> 2 nm	Δ : ○
Spin Coat method	> 100 nm	× : ×
Cast method	> 1 μm	× : ×
Chemisorption method	> 10 nm	Δ : ○
Electropolymerization	> 100 nm	× : ×

จากตารางที่ 1.2 และ 1.3 พบว่าเทคนิคที่นิยมมากที่สุดในการเคลือบฟิล์มบางสารอินทรีย์คือ เทคนิคแลงเมียร์-บลอดเจตต์ (Langmuir-Blodgett: LB) และเทคนิคการเคลือบฟิล์มด้วยลำโมเลกุล (Organic Molecular Beam Epitaxy: OMBE) ซึ่งทั้งสองสามารถควบคุมแนวระนาบของโมเลกุลในระดับความหนาเป็นโมโนโมเลกุล แต่ OMBE มีข้อเสียคือ ต้องการเคลือบฟิล์มภายใต้ความดันสูง (10^{-10} torr) และภายใต้อุณหภูมิสูง ($100-200^{\circ}\text{C}$) ซึ่งจะมีผลเสียต่อช่วงเวลาชีวิตของสารอินทรีย์จะสั้นลงเนื่องจากสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเสื่อมสภาพเมื่อได้รับความร้อนสูง

1.4 ประวัติการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีแลงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB)

ประวัติการค้นพบเทคนิค LB เริ่มต้นใน ค.ศ. 1920 โดย Irving Langmuir นักวิจัยของบริษัท General Electric ประเทศฝรั่งเศส โดยค้นพบว่าสาร amphiphiles จะแพร่กระจายบนผิวของเหลว (air/water) โดยมีความหนาของฟิล์มบางเท่ากับหนึ่งโมเลกุล (monolayer) ของสารนั้น ต่อมา ค.ศ. 1934 Katharine Blodgett นักวิจัยของบริษัท General Electric ประเทศฝรั่งเศสได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อประยุกต์ใช้งาน โดยสามารถเคลือบสาร amphiphiles ลงบนผิวของแผ่นฐาน (substrate) ได้สำเร็จภายใต้อุณหภูมิต่ำ โดยมีเทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง 3 วิธีคือ X-type, Y-type, Z-type แสดงในรูปที่ 2.19, 2.20 (บทที่ 2) เทคนิคใหม่นี้เรียกว่าเทคนิค Langmuir-Blodgett(LB) มีข้อดีคือ สามารถดำเนินการเคลือบฟิล์มบางได้ภายใต้อุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศปกติ ด้วยเหตุผลนี้ทำให้เทคนิค LB เป็นเทคนิคที่ดึกดำบรรพ์และนิยมในหมู่นักวิจัยสารอินทรีย์ ส่วนข้อเสียคือ ยังมีความยุ่งยากในการทำขั้วไฟฟ้าบนชั้นฟิล์มบาง LB เนื่องจากฟิล์มมีความบางมาก (Ultrathin Film) ทำให้เกิดความเสียหายได้ง่าย แต่ปัจจุบันนักวิจัยพยายามปรับปรุงวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าด้วยการสังเคราะห์สารพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting Polymer) ให้มีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้น [15]

1.5 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

- 1) เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด *tris(8-hydroxyquinoline) aluminum* (Alq_3)
- 2) เพื่อศึกษากรรมวิธีการปลูกฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ด้วยวิธี Langmuir-Blodgett
- 3) เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3
- 4) เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3
- 5) ศึกษาความเป็นไปได้ของการประยุกต์ใช้งานฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ในด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์

1.6 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

ขอบเขตของการทำวิทยานิพนธ์นี้ได้แก่ การศึกษาพื้นฐานเกี่ยวกับคุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด *tris(8-hydroxyquinoline) aluminum* (Alq_3) ในรูปแบบของสารละลายและฟิล์มบางที่ถูกเตรียมโดยวิธีแสงเมียร์-บลอคเจตต์ (LB) ด้วยการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) การวัดการดูดกลืนแสง (Absorption) การวัดการเสื่อมสภาพ (Degradation) การวัดลักษณะคุณสมบัติของกระแสและแรงดัน (I-V Characteristics) เพื่อคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) และสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ของฟิล์มบางแสงเมียร์-บลอคเจตต์



บทที่ 2

ทฤษฎีพื้นฐาน

2.1 ทฤษฎีแลงเมียร์-บลอดเจตต์ (Langmuir-Blodgett: LB)

สารอินทรีย์ที่จะนำมาปลูกฟิล์มบางด้วยวิธี LB นั้นจะต้องมีคุณสมบัติของ โมเลกุลเป็นแบบ amphiphiles (surfactant molecule) โดยที่ 1 โมเลกุลของ Amphiphiles จะประกอบด้วยส่วนหัว (head group) และส่วนหาง (tail group) แสดงในรูปที่ 2.1 ในส่วนหัวจะมีคุณสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) หรือเป็นส่วนที่ไม่ชอบน้ำมัน (lipophobic) ในส่วนหางจะมีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) หรือเป็นส่วนที่ชอบน้ำมัน (lipophilic) การเรียงตัวของโมเลกุล 1 ชั้นเรียกว่า monolayer ในกรณีกรดไขมัน (fatty acid) จะมีความหนาของฟิล์มขึ้นกับความยาวของโซ่ โมเลกุลของสารนั้นๆ เช่น โมเลกุลของกรดสเตียริก (stearic acid: C18) จะมีความยาวของโซ่ โมเลกุลจากส่วนหัวถึงส่วนหางประมาณ 2.5 nm ทำให้ความหนาของฟิล์ม 1 ชั้น ของกรดสเตียริก มีค่าประมาณ 2.5 nm พื้นที่ต่อหนึ่งโมเลกุล (area/molecule) มีค่าประมาณ 19 \AA^2 [2-4, 16-19]

นอกจากนี้ลักษณะการเรียงตัวของ amphiphiles ยังขึ้นกับความเข้มข้น (concentration) ของ สารอินทรีย์ [20] แสดงในรูปที่ 2.2 โดยที่ ณ ความเข้มข้นของสารมีค่าต่ำๆ การเรียงตัวของ amphiphiles จะแผ่ราบบนผิวของซับเฟส (subphase) และเมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มถึงจุดวิกฤต ค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าจุด CMC (Critical Micelle Concentration) จะทำให้สาร amphiphiles เรียงตัวชิดกัน โดยส่วนหางจะตั้งฉากกับผิวซับเฟส ทำให้ได้ชั้นของสารเป็น 1 monolayer ที่สมบูรณ์ และทำให้ค่า พื้นที่ต่อหนึ่งโมเลกุล (area/molecule) ของสารมีค่าถูกต้องมากยิ่งขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารมากกว่าจุด CMC จะทำให้สาร amphiphiles จับตัวเป็นไมเซลล์ (Micelle) กล่าวคือมีลักษณะการจับตัวที่ ขึ้นกับสารละลายในตัวทำละลายมีความเป็นขั้วสูง เช่น น้ำ โมเลกุลจะเรียงตัวหันส่วน hydrophilic ออกด้านนอก ตามรูปที่ 2.2 ขบวนการจับตัวของสารให้ได้รูปร่างเปลี่ยนไปจากเดิมเรียกว่า Aggregation

โครงสร้างการจับตัวของ amphiphiles มีหลายแบบ [20] ดังที่แสดงในรูปที่ 2.3 กรรมวิธี ของ LB เราจะควบคุมความเข้มข้นสารละลายให้ใกล้จุดวิกฤตเพื่อให้สารเรียงตัวเป็น monolayer ในกรณีที่ความเข้มข้นสารมากกว่าจุดวิกฤตจะทำให้คุณสมบัติของฟิล์มและความดันที่ผิว (surface pressure) เปลี่ยนไป ความดันที่ผิวของสารคำนวณได้ดังนี้

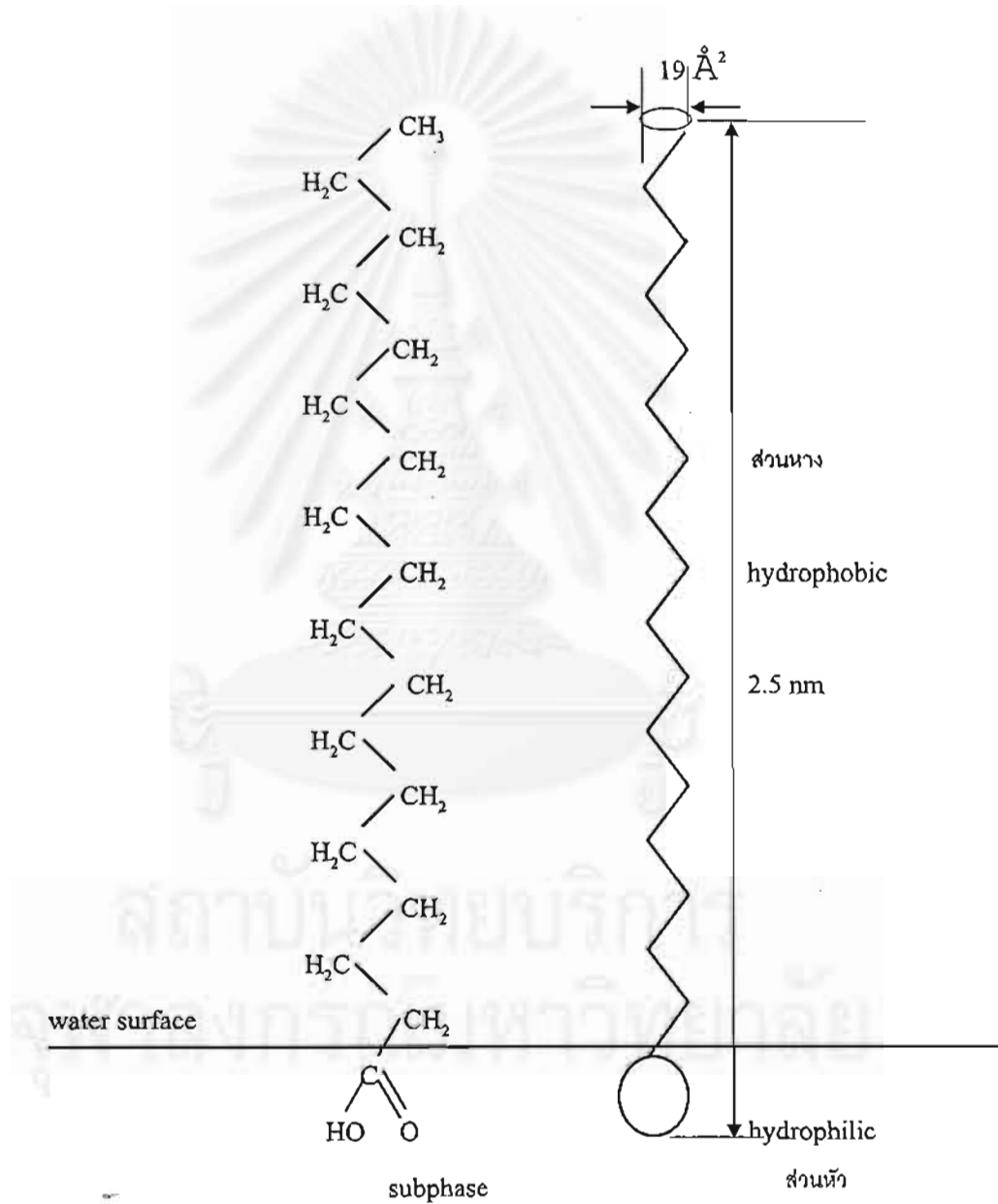
$$\Pi = \gamma - \gamma_0 \quad (2.1)$$

โดยที่

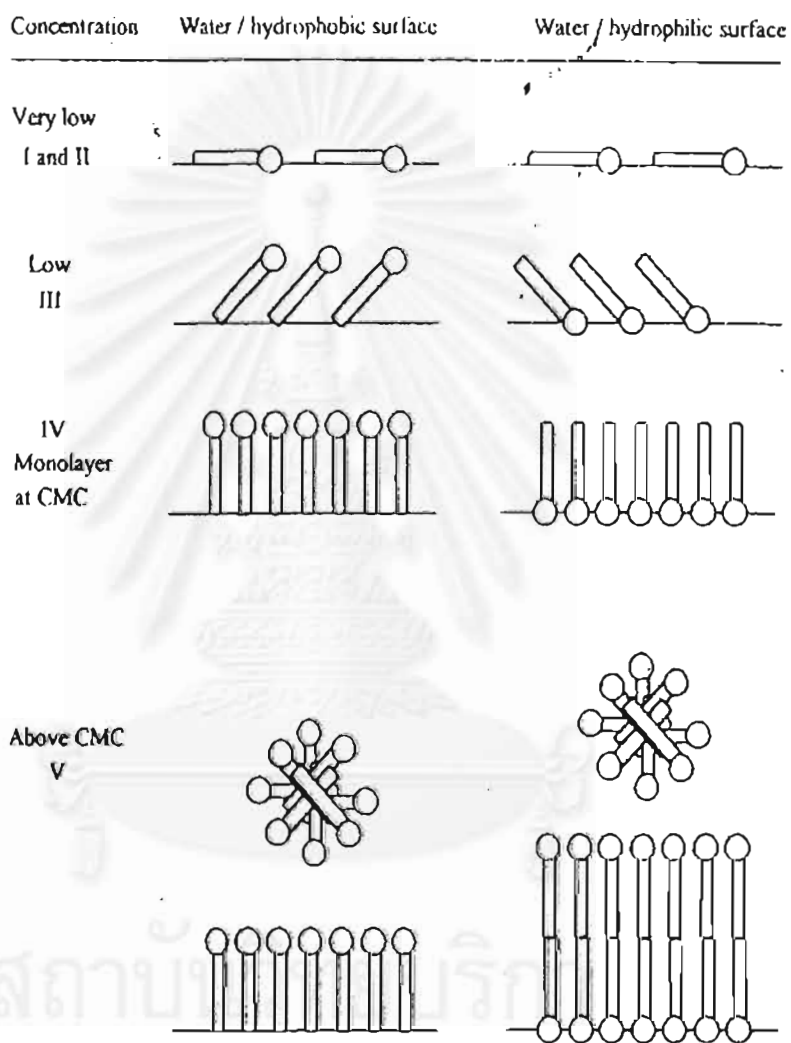
Π คือ ความดันที่ผิว (surface pressure) มีหน่วยเป็น mN/m

γ คือ แรงตึงที่ผิว (surface tension) ของซัพเฟสขณะยังไม่ได้เติมสาร surfactant molecule

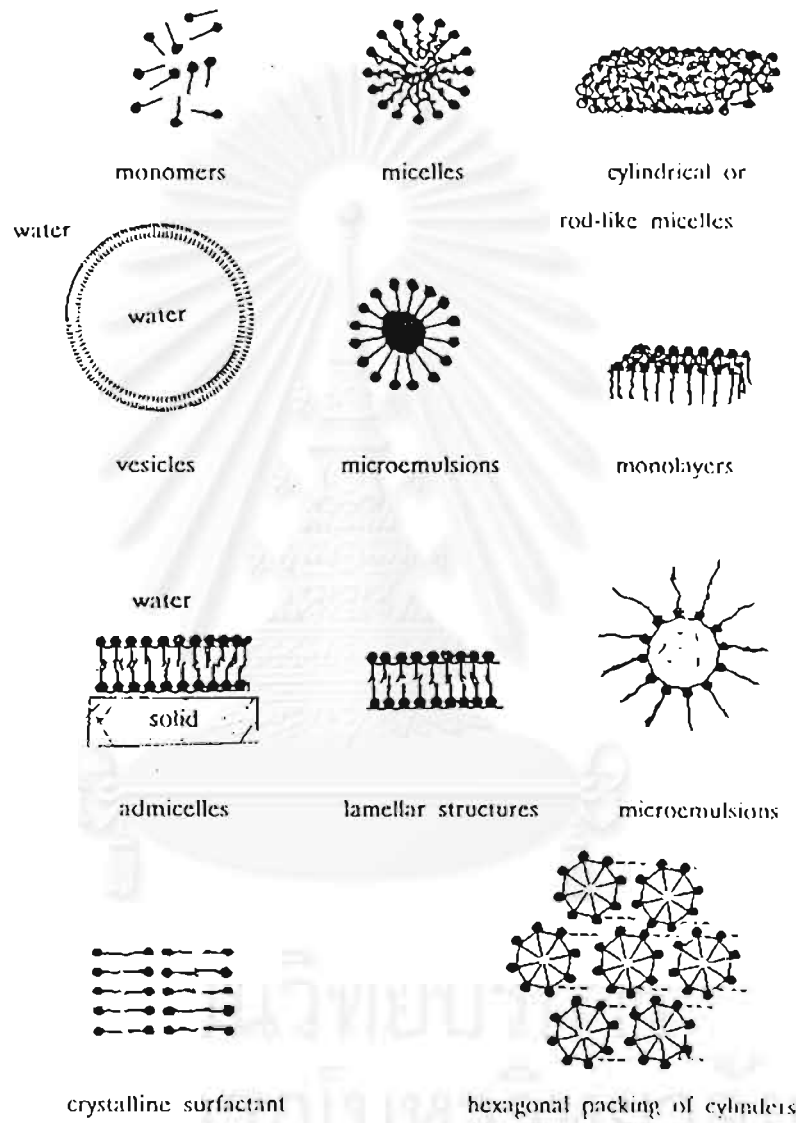
γ_0 คือ แรงตึงที่ผิว (surface tension) ของซัพเฟส เมื่อเติมสาร surfactant molecule



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของกรดสเตียริก (C18)



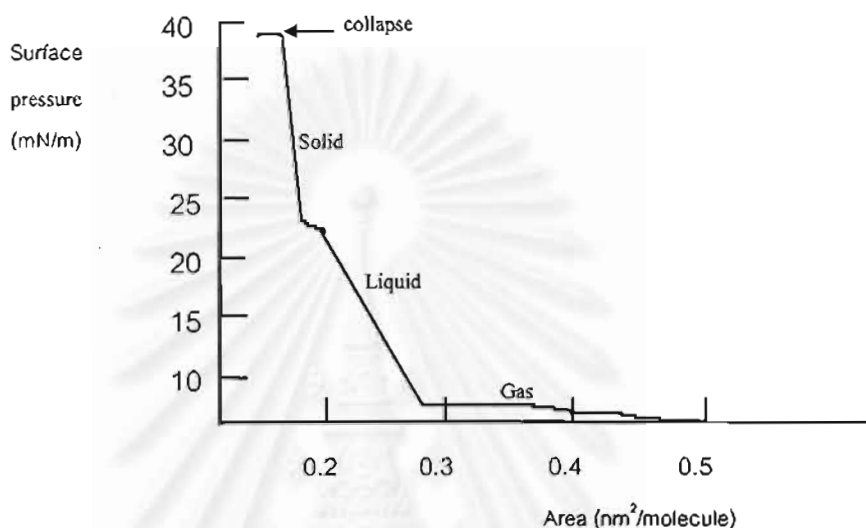
รูปที่ 2.2 ลักษณะการเรียงตัวของสาร amphiphiles ที่ความเข้มข้นต่างกัน



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างรูปแบบการจับตัวของ amphiphiles

2.2 กราฟ $\Pi - A$ isotherm

ความดันที่ผิวมีความสัมพันธ์แบบแปรผกผันกับพื้นที่ต่อโมเลกุล (A) ของสาร amphiphiles บนชั้นเฟส กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่ผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุลเรียกว่ากราฟ $\Pi - A$ isotherm [2, 3] แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่ที่สารต่อโมเลกุล ($\Pi - A$ isotherm)

พื้นที่สารต่อโมเลกุล (a) คำนวณได้ดังนี้

$$a = \frac{AM}{CN_A V} \quad (2.2)$$

โดยที่ A = film area, M = molecular weight, C = concentration

$$N_A = 6.02 \times 10^{23}, \quad V = \text{volume}$$

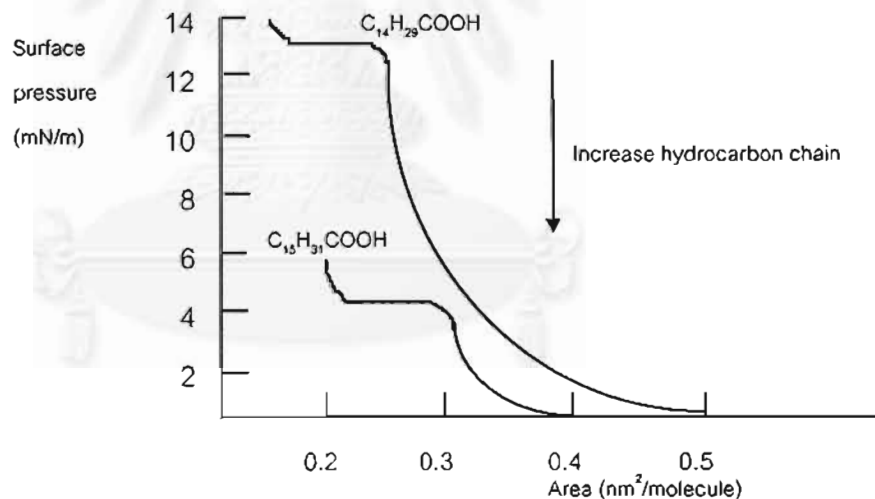
2.3 Monolayer Phase

รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่ที่สารต่อโมเลกุล ประกอบด้วย 3 เฟส โดยจะเกิดขึ้นที่รอยต่ออากาศกับน้ำ (air-water interface) เมื่อมีการบีบอัดจาก barrier [2, 3]

2.3.1 Gaseous phase คือ เฟสที่โมเลกุลมีสภาพเหมือนก๊าซ โมเลกุลของสารบนผิวชั้นเฟสที่มีพื้นที่มากมาย จะอยู่ห่างกันมากทำให้แรงที่กระทำซึ่งกันและกันระหว่างโมเลกุลมีค่าน้อยทำให้

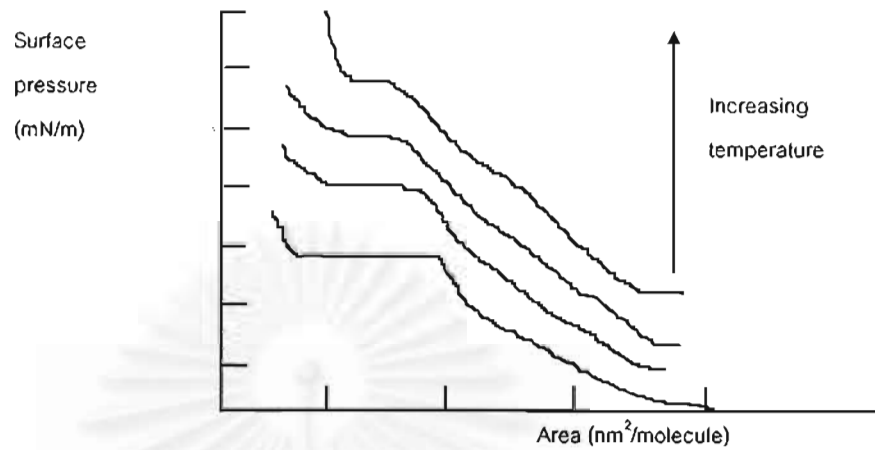
ความดันผิวในสภาพที่เหมือนก๊าซนี้มีค่าต่ำ โดยทั่วไปประมาณ 1 mN/m ที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส

2.3.2 Expanded phase หรือ Liquid phase คือ เฟสที่มีสภาพเหมือนของเหลว กลุ่มโมเลกุลของ amphiphiles จะถูกบีบอัดให้มารวมกันมากขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของสารบนผิวชั้นเฟสมีค่าสูง เฟสนี้ความดันที่ผิว (surface pressure) จะแปรผกผันกับความยาวส่วนหางและจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ เช่น จากเดิมใช้สาร *n-pentadecanoic acid* ($C_{14}H_{29}COOH$) เปลี่ยนเป็นสาร *n-hexadecanoic acid* (palmitic acid : $C_{15}H_{31}COOH$) พบว่าความยาวของห่วงโซ่ไฮโดรคาร์บอนด้านหางของสารตัวหลังมีค่ามากกว่า ทำให้ค่าความดันที่ผิวมีค่าต่ำลง [3] แสดงในรูปที่ 2.5 เหตุผลเพราะขณะที่เพิ่มความยาวส่วนหางจะทำให้แรง van der Waals ระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทำให้ไปเพิ่ม cohesion ภายในฟิล์มทำให้ความดันผิวลดลง



รูปที่ 2.5 Π -A isotherm ของสารที่มีความยาวห่วงโซ่ไฮโดรคาร์บอนต่างกัน

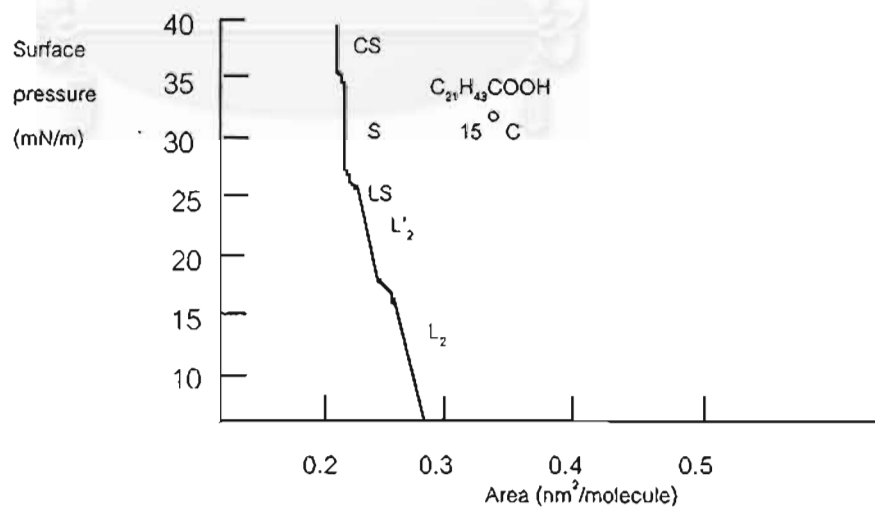
ในกรณีที่เพิ่มอุณหภูมิของชั้นเฟสให้สูงขึ้นจะทำให้โมเลกุลขยายตัวทำให้ความดันที่ผิวของสาร amphiphiles สูงขึ้นตาม [3] แสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ความดันผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุลที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง

หมายเหตุ

ถ้าเราลดอุณหภูมิและเพิ่มความยาวส่วนหางของสาร amphiphiles จะทำให้ส่วนเฟสที่เป็นของเหลวมีน้อยมาก จนถึงได้ว่าจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก Gaseous phase ไปยัง Condensed phase ได้โดยตรง ตัวอย่างเช่น ใช้สาร *n-decosanoic acid* ($C_{21}H_{43}COOH$) บน ชั้นเฟสของ 10^{-12} M NH_4Cl [3] แสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างความดันผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุลของสาร *n-decosanoic acid*

2.3.3 Condensed phase หรือ Solid phase คือ เฟสที่เป็นของแข็ง กลุ่มโมเลกุลของสาร amphiphiles จะถูกบีบอัดให้รวมตัวในพื้นที่ขนาดเล็กมากทำให้ความหนาแน่นของสารมีค่าสูงมาก ส่งผลให้ความดันที่ผิวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้กราฟ $\Pi - A$ isotherm มีความชันมาก จนถึงจุดที่สารเริ่มทับซ้อนกันเรียกว่า collapse เฟสย่อยใน Condensed phase ประกอบด้วย

- 1) Liquid-condensed (L2,L'2) เฟสย่อยนี้มีสภาพคล้ายของเหลว (“Liquid-like”) ปรากฏ ณ ความดันด้านต่ำของ condensed phase
- 2) Super-Liquid (Ls) หรือ Rotator phase
- 3) Solid (S) เฟสนี้คล้ายของแข็ง เกิดที่ระดับความดันผิวดั้งแต่ 25 m N/m
- 4) Closed-packed solid (CS) เฟสนี้ทำให้สาร amphiphiles เกิดการทับซ้อนกันมากกว่า 1 monolayer ทำให้ความดันผิวเพิ่มมากขึ้น ส่วนประกอบของ condensed phase [3] แสดงในรูปที่ 2.7 และตารางที่ 2.1

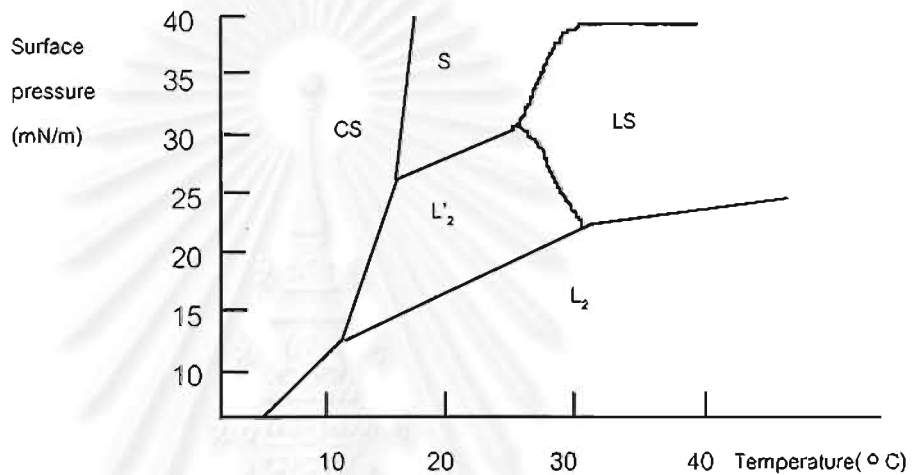
ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของ condensed phase

Phase	Name	Smectic LC phase	Characteristics
L2	Liquid-condensed	SI	tilted molecules
L'2	Liquid-condensed	SF	tilted molecules, but with tilt direction 90 degree to L2 phase, similar compressibility to L2 phase
LS	Super-Liquid	hexatic SB	low viscosity at certain temperature; upright molecules; less compressible than L2 and L'2 phase; similar to S and CS phases.
S	solid	SE	upright molecules; high collapse pressure.
CS	closed-pack solid	polycrystalline solid	upright molecules; high collapse pressure; lower collapse area than S phase.

2.4 Phase diagram

ในกรณีที่กราฟ $\Pi - A$ isotherm ที่กระทำภายใต้อุณหภูมิที่ต่างกัน ทำให้ไม่สามารถทราบผลการเปลี่ยนแปลงเฟสภายใน condensed phase ของสารได้ จึงได้มีการแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่ผิวและอุณหภูมิ เพื่อบอกการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อช่วยควบคุมตัวแปรในการทดลองเพื่อปลูกฟิล์มให้ได้คุณภาพสูงสุด

ตัวอย่างกราฟแสดง phase diagram ของสาร *n-decosanoic acid* [3] แสดงในรูปที่ 2.8



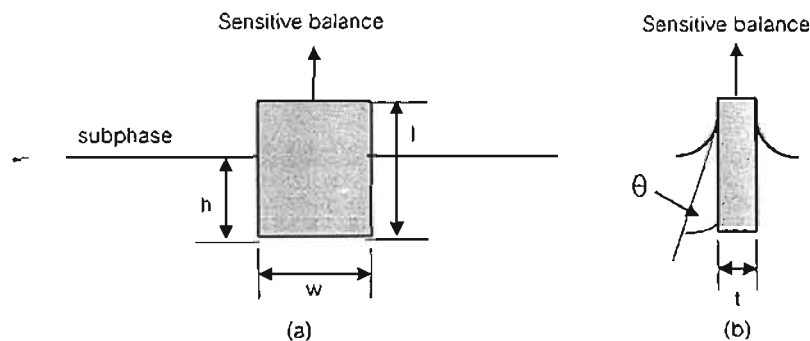
รูปที่ 2.8 ตัวอย่างไดอะแกรมความดันผิวกับอุณหภูมิของสาร *n-decosanoic acid*

2.5 การวัดความดันผิว (Surface Pressure Measurement) มี 2 วิธี [3, 21] คือ

2.5.1 Wilhelmy plate method

หลักการ

ค่าความดันผิววัดได้โดยการแขวนแผ่นบางๆ (Wilhelmy plate) จากตำแหน่งจุดสมดุล (sensitive balance) มาสัมผัสกับสาร amphiphiles ที่ต้องการวัดบนผิว subphase แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แผ่นบางตรวจวัดความดันผิว (Wilhelmy plate); (a) มองด้านหน้า; (b) มองด้านข้าง

แรงที่กระทำต่อแผ่นบางๆ (plate) จะเป็นผลมาจากผลของแรงโน้มถ่วงโลก (gravity) จากแรงตึงผิว (surface tension) ขณะกดลง (downwards) และจากแรง buoyancy อันเนื่องมาจากการแทนที่น้ำของแผ่นบางๆ ขณะยกขึ้น (upwards) กรณีแผ่นบางๆ มีขนาดกว้าง w , ยาว l , หนา t ตามรูปที่ 2.9 และมีค่าความหนาแน่นเป็น ρ_w ถูกจุ่มลงในผิว subphase ด้วยความลึก h , โดยที่ subphase มีความหนาแน่นเป็น ρ_l เราสามารถคำนวณแรง (F) ที่ทำต่อแผ่นบางๆ นี้ดังนี้

$$F = \rho_w glwt + 2\gamma(t + w) \cos\theta - \rho_l gtw h \quad (2.3)$$

โดยที่

γ = ความตึงผิวของซับเฟส

θ = มุมที่ซับเฟสเกาะผิว plate ดังรูปที่ 2.9

g = ค่าคงที่แรงโน้มถ่วงโลก

กรณีผิว plate มีสภาพเปียกที่สมบูรณ์ (completely wetted) จะทำให้ $\theta = 0$, ($\cos\theta = 1$)

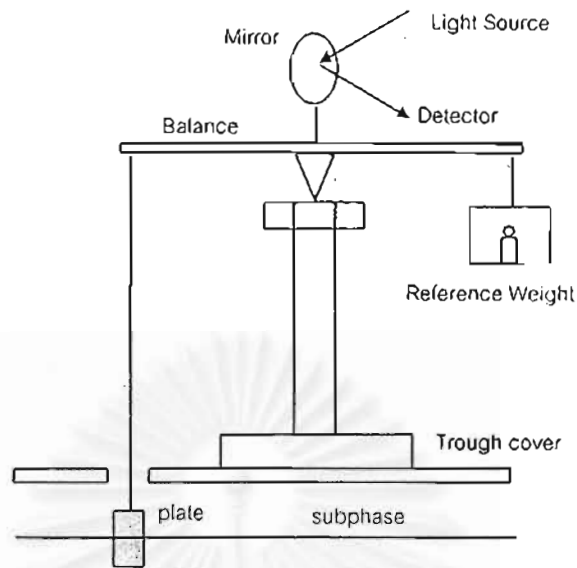
การเปลี่ยนแปลงของแรงที่กระทำต่อแผ่นบางๆ เนื่องจากค่าความตึงผิวเปลี่ยนแปลงไป สามารถคำนวณจากสมการที่ 2.4 ดังนี้

$$\Delta\gamma = \frac{AF(t + w)}{2} \quad (2.4)$$

ถ้าแผ่นบางมากๆ ทำให้ $t \ll w$ ทำให้ได้สมการที่ 2.5 ดังนี้

$$\therefore \Delta\gamma = \frac{\Delta F}{2w} \quad (2.5)$$

จากความสัมพันธ์ข้างต้น จะพบว่า plate ยิ่งบางมากๆ ส่งผลให้ค่า sensitivity มีค่าสูงขึ้นและทำให้มี large periphery หลักการวัดความดันผิววิธีนี้ [21] แสดงในรูปที่ 2.10

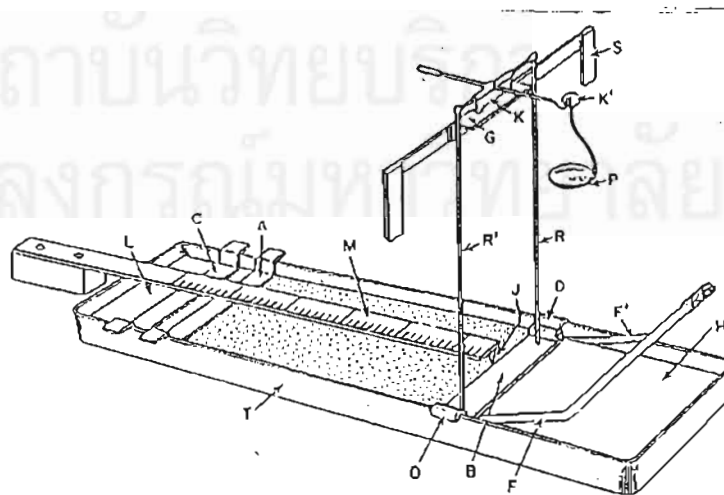


รูปที่ 2.10 หลักการวัดความตึงผิวแบบ Wilhelmy plate balance

2.5.2 Langmuir balance method

หลักการ

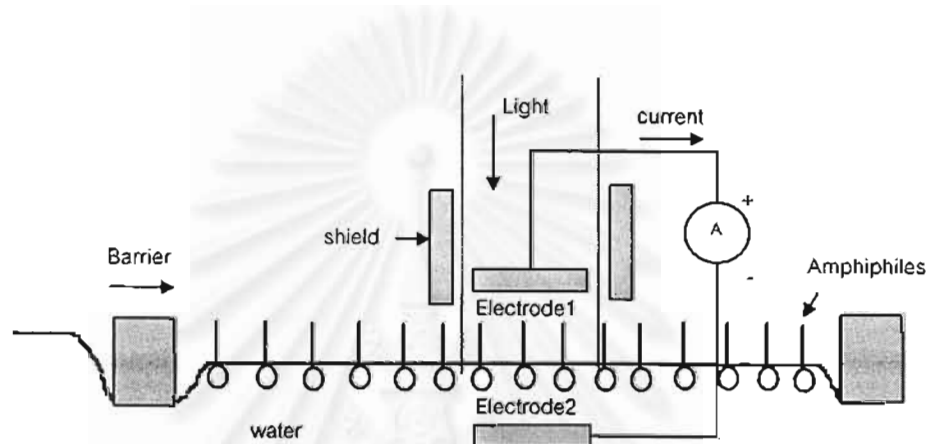
สารละลายถูกแพร่บนผิวขั้วเฟสระหว่างย่าน A และ B ซึ่งถูกแยกออกจากย่านที่เป็นน้ำสะอาด (H) ด้วยแผ่นกระดาษที่เคลือบด้วยขี้ผึ้ง (B) แผ่นขี้ผึ้งนี้จะถูกต่อเข้ากับจุดสมดุล (the knife-edge balance device (K,K',P)) ซึ่งวางอยู่บนคานขั้ว (S) เหนือระบบ trough เพื่อป้องกันการรั่วไหลของฟิล์มสารละลาย อากาศจะถูกเป่าผ่านท่อเจต (F,F') หลักการนี้จะมีข้อเสียเมื่อผิวขั้วเฟสมีความตึงผิวสูงๆ เพราะจะเกิดการรั่วไหลของฟิล์มสารละลาย จึงไม่ค่อยเป็นที่นิยมใช้วัดความตึงผิว หลักการวัด [21] แสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 หลักการพื้นฐานการวัดความตึงผิวแบบ Langmuir balance

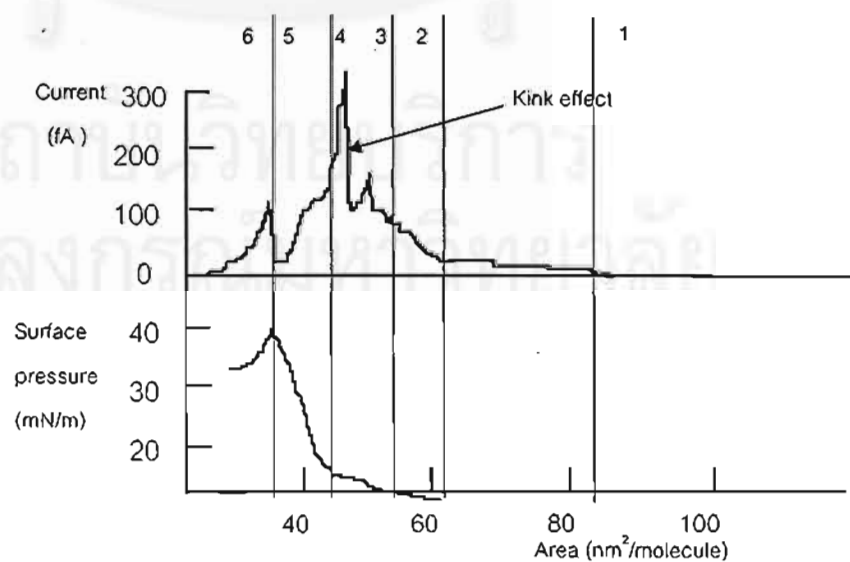
2.6 การวัดกระแสที่ผิว (Surface Current Measurement)

การวัดกระแสที่ผิวเพื่อศึกษาการเปลี่ยนไปของฟิล์มบางโมโนเลเยอร์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงหรือถูกทำให้ความดันที่ผิวเปลี่ยนไป ทำให้เกิดกระแส displacement อันเนื่องมาจากปฏิกิริยา cis-trans photoisomerization ภายในโครงสร้างโมเลกุลของฟิล์มโมโนเลเยอร์ เทคนิคการวัดนี้มีชื่อเรียกว่า Maxwell Displacement Current (MDC) measuring [22] แสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 หลักการวัด MDC

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส displacement (I) กับพื้นที่ (A) ต่อหนึ่งโมเลกุล เรียกว่ากราฟ I-A isotherm [22] แสดงในรูปที่ 2.13



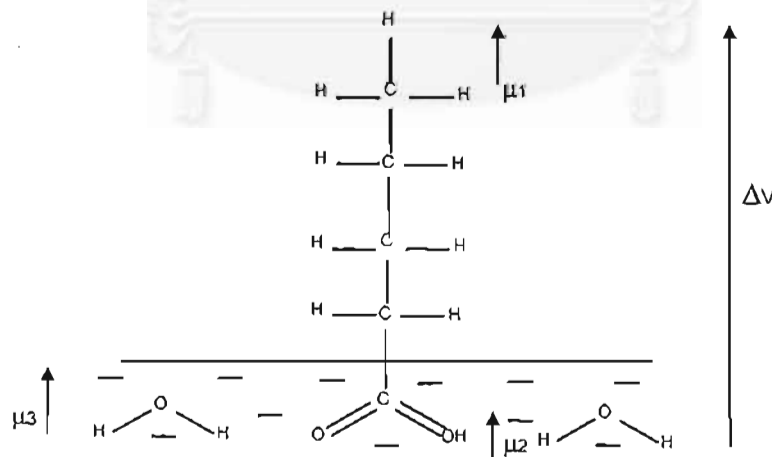
รูปที่ 2.13 I-A isotherm ที่ได้จากการวัดแบบ MDC

จากกราฟเป็นตัวอย่างการวัดสาร PC-8A5H ซึ่งจะพบว่ากระแสมีการเปลี่ยนแปลงหลายช่วง อธิบายได้ดังนี้

- ช่วงที่ 1 เป็นช่วงที่พื้นที่ (A) ต่อหนึ่งโมเลกุลมีค่ามาก ($>100 \text{ \AA}^2$) ช่วงนี้โมเลกุลของสารอยู่ห่างกันมาก ค่ากระแส displacement จะไหลน้อยมาก
- ช่วงที่ 2,3 เริ่มมีกระแสไหลบางส่วน
- ช่วงที่ 4 จะมีกระแสไหลสูงสุดเนื่องจากเกิดการแพร่กระจายของพาหะอย่างรวดเร็ว (kink effect) ในระหว่างเปลี่ยนเฟสจาก Expanded phase ไปยัง Condensed phase
- ช่วงที่ 5 กระแสช่วงนี้จะตกลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากเฟสเริ่มคงที่
- ช่วงที่ 6 จะมีกระแสไหลอยู่ค่าหนึ่งในขณะที่ความดันที่ผิวถึงจุดสูงสุด

2.7 การวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว (Surface Potential Measurement)

การวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของรอยต่อระหว่างสาร โมโนเลเยอร์กับอากาศ สามารถศึกษาจาก “ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ผิว” (Surface Potential : ΔV) ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของเฟสของสาร amphiphiles ระหว่างรอยต่อ [3] แสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 การเกิดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว (surface potential: ΔV) ณ รอยต่อผิว air/water

ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวคำนวณได้จากสมการที่ 2.6

$$\Delta V = \frac{n\mu_1}{\epsilon_0} \quad (2.6)$$

โดยที่

n = ความหนาแน่นของไดโพลที่ผิว (จำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่)

ϵ_0 = ค่า permittivity ของอากาศ (8.85×10^{-12} F/m)

μ_1 = ค่า dipole moment ของสารที่กระทำในทิศตั้งฉากกับผิว subphase

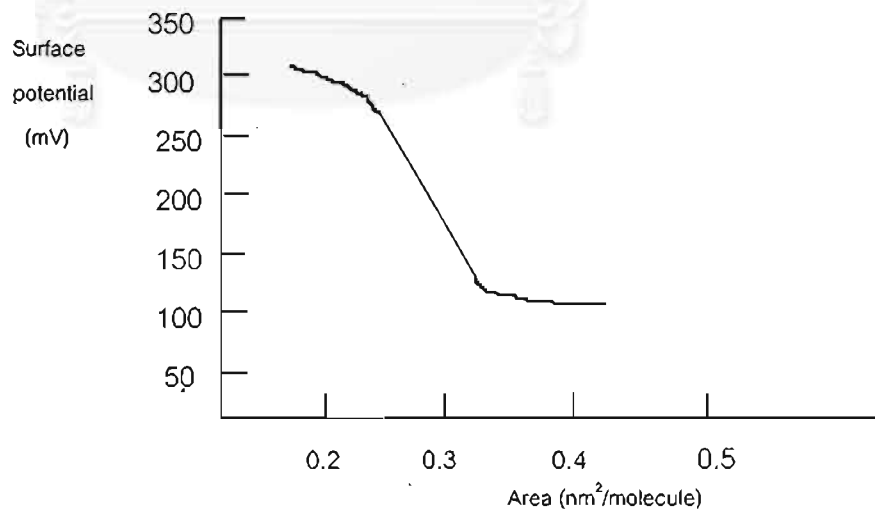
จากรูป $\mu_1 = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3$

เมื่อ μ_1 = dipole moment ของโมเลกุลในส่วน hydrophobic

μ_2 = dipole moment ของโมเลกุลในส่วน hydrophilic

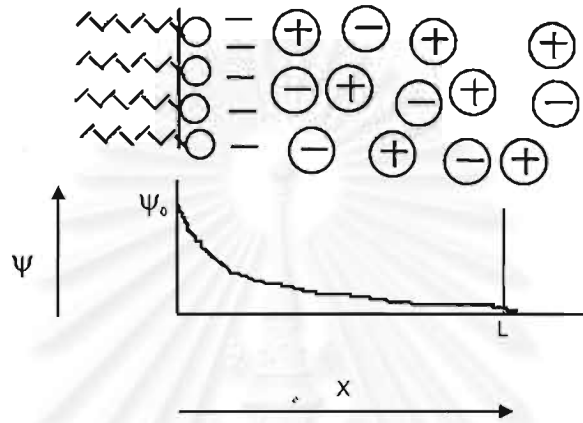
μ_3 = dipole moment ของสารในส่วนซับเฟส

กราฟแสดงศักย์ไฟฟ้าที่ผิวกับพื้นที่ต่อหนึ่งโมเลกุล ของสาร *n-hexadecanoic acid* ($C_{15}H_{31}COOH$) ที่อุณหภูมิ $30^\circ C$ [3] แสดงในรูปที่ 2.15

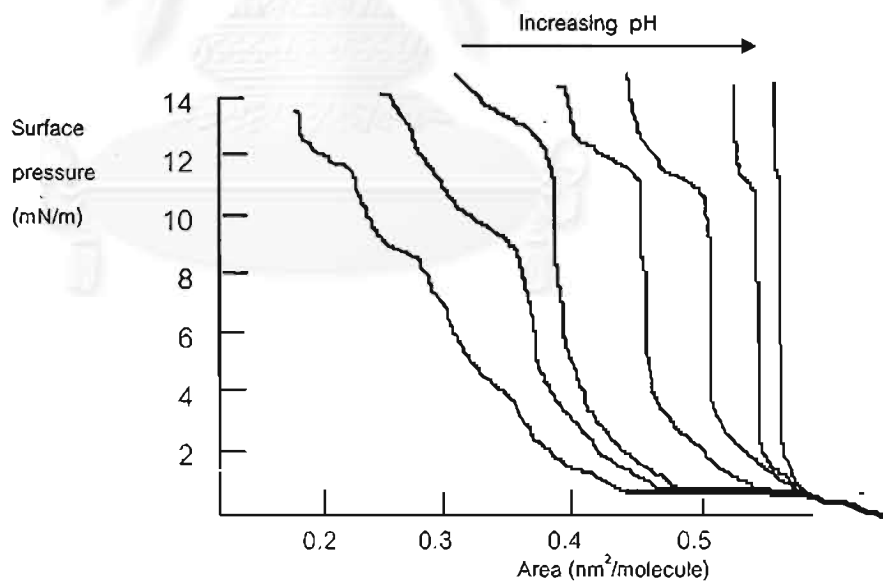


รูปที่ 2.15 ศักย์ไฟฟ้าที่ผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุล (ΔV - area/molecule)

นอกจากนี้ในกรณีที่ซับเฟสมีสภาพเป็นอออนเนื่องจากค่า pH ของสารจะส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าภายในซับเฟส (ψ) เปลี่ยนไปและส่งผลให้ความดันที่ผิวต่างกันไปด้วย [3] แสดงในรูปที่ 2.16 และรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.16 ศักย์ไฟฟ้าภายใน (ψ) กับระยะทางด้านต่างของซับเฟส (x)

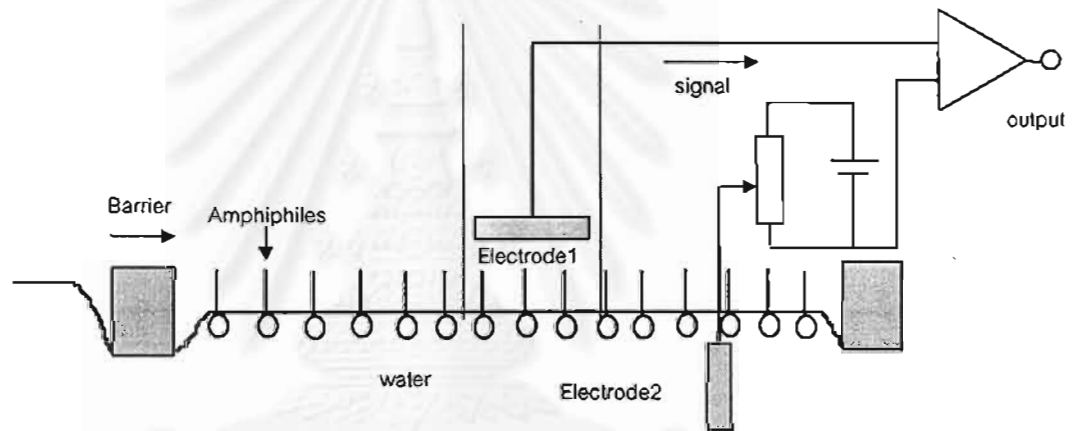


รูปที่ 2.17 ความดันผิวกับพื้นที่ของสารต่อโมเลกุลเมื่อ pH ของซับเฟสเปลี่ยนแปลง

2.7.1 เทคนิคการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว

สามารถวัดด้วยการใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่เคลือบด้วย α -emitter เช่น สาร polonium หรือ americium วางในระยะที่ใกล้กับผิวชั้นเฟส (ระยะห่างระหว่างผิวชั้นเฟสกับขั้วอิเล็กโทรดประมาณ 5 nm) สัญญาณความต่างศักย์ไฟฟ้าจะถูกส่งให้วงจรวัดชนิด high impedance voltmeter

ในส่วนขั้วอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) ที่ทำจาก Ag/AgCl หรือ Pt จะถูกจุ่มลงในชั้นเฟส วงจรการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิวอย่างง่าย [3] แสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 หลักการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิว (surface potential: ΔV)

หมายเหตุ

ระหว่างทำการวัดศักย์ไฟฟ้าที่ผิวต้องระวังไม่ให้ขั้วอิเล็กโทรดสั้นสะท้อนหรือชุดการวัดถูกกระทบกระเทือนจากสิ่งต่างๆ รวมทั้งหลีกเลี่ยงไม่ให้มีลมพัดผ่าน เพราะสิ่งเหล่านี้จะส่งผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ทำให้ค่าที่วัดได้ไม่ถูกต้อง

2.8 ลักษณะการเคลือบฟิล์มบาง LB

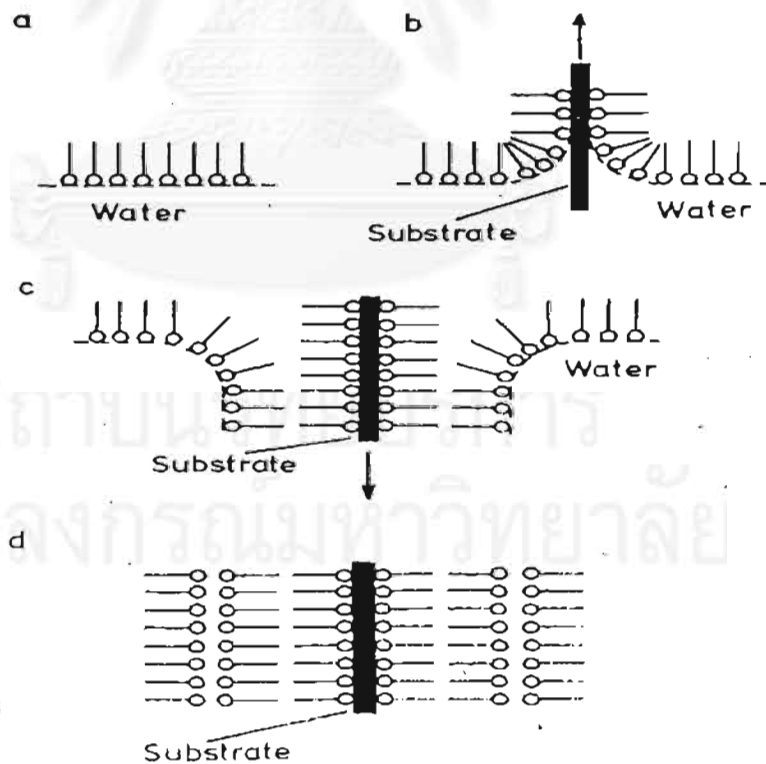
มี 3 วิธี [2-4,17,18] คือ

2.8.1 X-type deposition หมายถึง แผ่นฐานจะถูกจุ่มลงอย่างเดียว ทำให้การจับตัวของ surfactant molecule บนผิวแผ่นฐานมีลักษณะแบบ “All Head group Up from surface” แสดงในรูปที่ 2.20 (a)

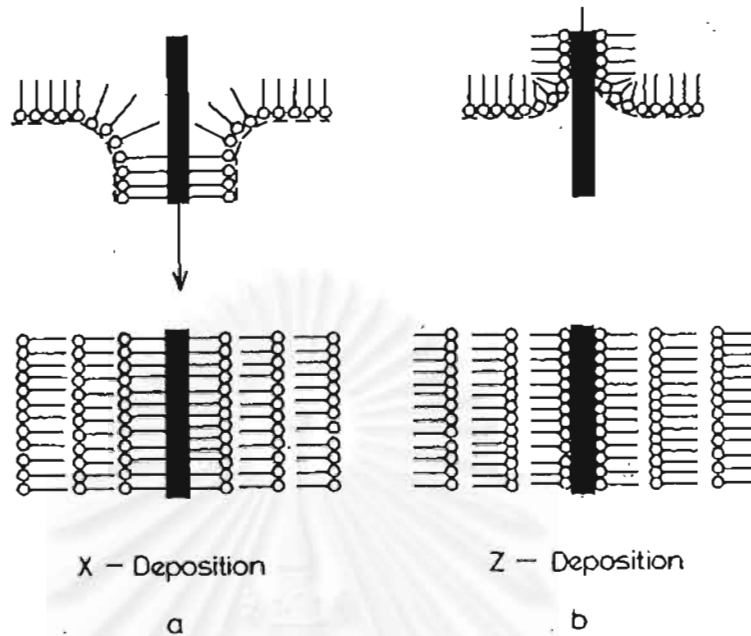
2.8.2 Y-type deposition หมายถึง แผ่นฐานถูกดึงขึ้นแล้วจุ่มลงสลับกันไปเรื่อยๆ ทำให้ surfactant molecule มาจับบนผิวแผ่นฐานในลักษณะ “Alternating Head group down/up” แสดงในรูปที่ 2.19

2.8.3 Z-type deposition หมายถึง แผ่นฐานจะถูกดึงขึ้นอย่างเดียว ทำให้ surfactant molecule มา

จับบนผิวแผ่นฐานในลักษณะ “All Head group Down” แสดงในรูปที่ 2.20 (b)



รูปที่ 2.19 การเคลือบฟิล์มแบบ Y-type



รูปที่ 2.20 การเคลือบฟิล์มแบบ X-type และ Z-Type

2.9 ทฤษฎีโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) และอิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (EL)

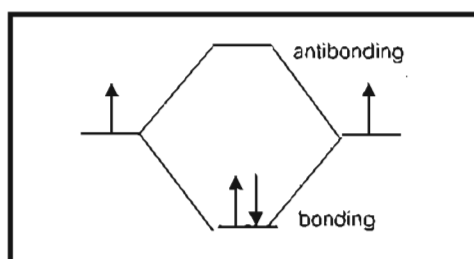
2.9.1 ทฤษฎีแถบพลังงานของสารอินทรีย์ (Band Theory)

จากทฤษฎีพื้นฐานของโมเลกุลาร์ออร์บิทัล (Molecular Orbital) เพื่ออธิบายลักษณะการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโมเลกุล ถ้าอะตอมของสารอยู่ใกล้ชิดกันจะทำให้เกิดพันธะ (bonding) ขึ้นระหว่างอะตอมซึ่งประกอบด้วย 3 พันธะ [23] คือ

- 1) bonding molecular orbital
- 2) non-bonding molecular orbital
- 3) anti-bonding molecular orbital

2.9.1.1 กรณี 2 อะตอม

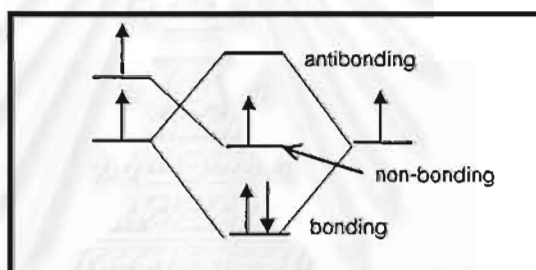
เมื่อโมเลกุลประกอบด้วย 2 อะตอมจะทำให้เกิดพันธะระหว่างอะตอม 2 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลคือ bonding molecular orbital และ anti-bonding molecular orbital ซึ่งมีระดับพลังงานที่แยกจากกัน แสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ 2 อะตอม

2.9.1.2 กรณี 3 อะตอม

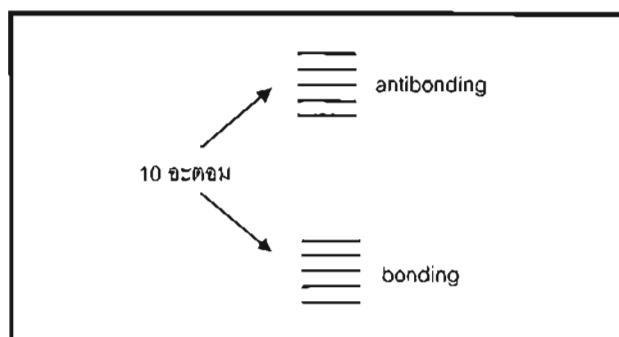
เมื่อโมเลกุลประกอบด้วย 3 อะตอมทำให้เกิดพันธะ 3 โมเลกุลาร์ออร์บิทัล คือ bonding molecular orbital, non-bonding molecular orbital และ anti-bonding molecular orbital ซึ่งมีระดับพลังงานแยกจากกัน แสดงในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ 3 อะตอม

2.9.1.3 กรณี 10 อะตอม

เมื่อโมเลกุลประกอบด้วย 10 อะตอมทำให้เกิดพันธะ 10 โมเลกุลาร์ออร์บิทัล ซึ่งประกอบด้วย 5 bonding molecular orbital, 5 anti-bonding molecular orbital แสดงในรูปที่ 2.23

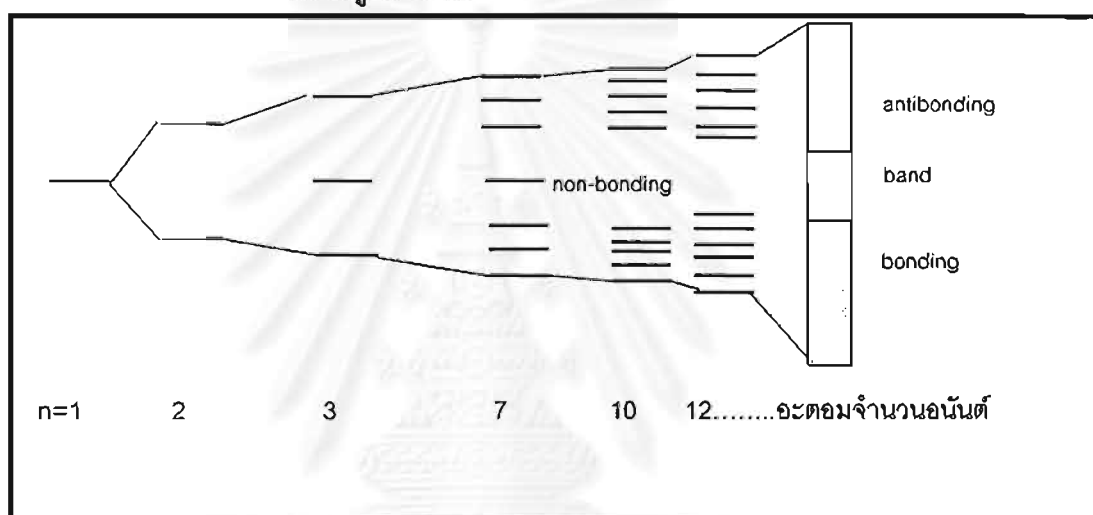


รูปที่ 2.23 โมเลกุลาร์ออร์บิทัลของ 10 อะตอม

เราจะพบว่าเมื่อจำนวน โมเลกุลาร์ออร์บิทัลเพิ่มขึ้นจะทำให้ความแตกต่างของระดับพลังงานสูงสุด (Highest anti-bonding orbital) กับระดับพลังงานต่ำสุด (Lowest bonding orbital) มีค่าเพิ่มขึ้น และช่องว่างพลังงานระหว่างแต่ละออร์บิทัลมีค่าลดลง

2.9.1.4 กรณีอนันต์ (infinite) อะตอม

เมื่อโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมจำนวนมากจนถึงค่าอนันต์จะทำให้เกิดอนันต์ โมเลกุลาร์ออร์บิทัลทำให้ระดับพลังงานอยู่ใกล้ชิดกันมากจนถือว่าเป็นแถบพลังงานเดียวกันหมด แสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 แถบพลังงานของอะตอมจำนวนอนันต์

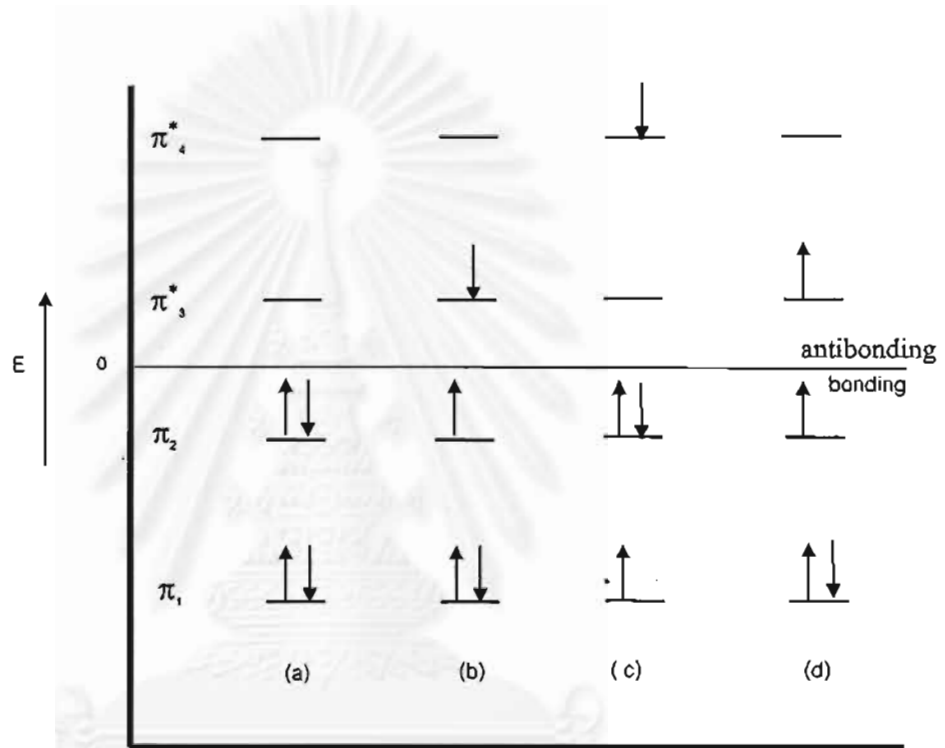
จากหลักการข้างต้นทำให้เราสามารถแยกแยะความแตกต่างของวัสดุที่มีคุณสมบัติเป็น โลหะ, กึ่งโลหะ, ฉนวน, กึ่งตัวนำ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแถบเวเลนซ์ (valence band), แถบความนำ (conduction band), แถบเฟอร์มี (fermi level) ได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงาน (Band Theory)

2.10 Electronic Configuration

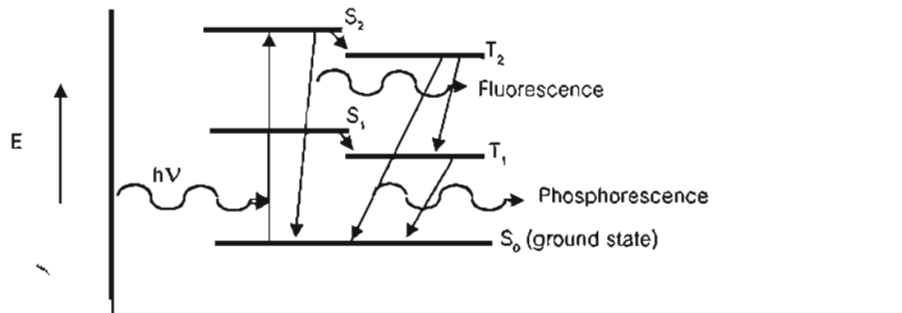
รูปที่ 2.25 แสดง electronic configuration ของ ground state ของสาร 1,3-butadiene (9σ bonds, 4π orbitals) โดยที่แต่ละออร์บิทัลประกอบด้วย 2 อิเล็กตรอน (paired spin) ที่มีสปินตรงข้ามกัน (ลูกศรแสดงทิศทางของการสปิน) [24] แสดงในรูปที่ 2.25(a), 2.25(b)

กรณีที่ promoted (excited) electron ในระดับพลังงานที่สูงกว่ามีสปินที่ตรงเดิม (หรือ anti-parallel spin) เราจะเรียกว่ามี 1 multiplicity หรือ singlet state ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วสารอินทรีย์จะมี singlet ground state

กรณีที่มี promoted (excited) electron ในระดับพลังงานที่สูงกว่ามีสปินในทิศตรงข้ามกับสถานะ ground state (หรือ parallel spin) เราจะเรียกว่ามี 3 multiplicity หรือ triplet state ซึ่งการที่อิเล็กตรอนมีสปินเช่นนี้เพื่อหลีกเลี่ยงการเข้าไปครอบครองตำแหน่งที่ว่างในย่านเดียวกัน ทำให้ระดับพลังงานของ triplet state จะต่ำกว่าระดับพลังงานของ singlet state เสมอ [24] แสดงในรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.25 ตัวอย่าง Electronic Configurations ของสาร 1,3-butadiene



รูปที่ 2.26 การเปลี่ยนสถานะพลังงานของสารอินทรีย์ (ground → first excited singlet state)

2.11 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (Electron transition) แสดงในรูปที่ 2.26

2.11.1 กรณี Absorption

จากหลักควอนตัม อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited electron) จะกระโดดในระดับ singlet state เท่านั้น ($S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$) แต่ไม่สามารถกระโดดไปยัง triplet state ได้

2.11.2 กรณี Emission

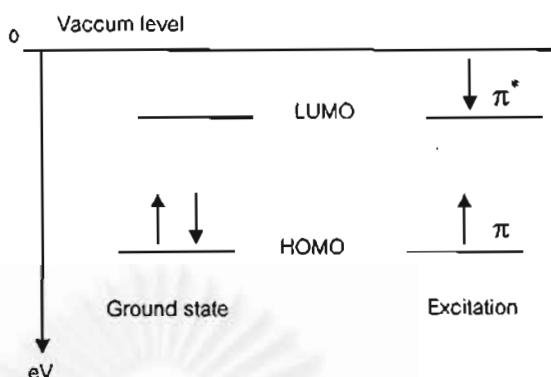
เมื่ออิเล็กตรอนคายพลังงาน จะส่งผ่านพลังงานได้ 2 ทางคือ

2.11.2.1 singlet - singlet transition อิเล็กตรอนจะตกจาก $S_1 \rightarrow S_0$, $S_2 \rightarrow S_0$ หรือ $T_2 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow T_0$ เป็นต้น พร้อมกับปล่อยพลังงานออกมาในรูปพลังงานแสง ลักษณะการส่งผ่านอิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่มีสปินเหมือนกัน (same multiplicity) แบบนี้ทำให้เกิดปรากฏการณ์เปล่งแสงที่เรียกว่า fluorescence มีช่วงเวลาการเปล่งแสงประมาณ 10^{-11} sec

2.11.2.2 singlet - triplet transition อิเล็กตรอนจะตกจาก $S_2 \rightarrow T_2$, $S_1 \rightarrow T_1$ หรือ $T_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow S_1$ เป็นต้น แล้วปล่อยพลังงานออกมา ลักษณะการส่งผ่านอิเล็กตรอนในระดับพลังงานที่มีสปินต่างกัน (different multiplicity) แบบนี้ทำให้เกิดปรากฏการณ์เปล่งแสงที่เรียกว่า phosphorescence ช่วงเวลาการเปล่งแสงแบบนี้ประมาณ $10^2 - 10^4$ sec ซึ่งยาวนานกว่าแบบ fluorescence สาเหตุที่ช่วงเวลาการเปล่งแสงแบบ phosphorescence มีค่านานเพราะว่าเกิดการ reorientation ของ spin ในระดับ $T_1 \rightarrow S_0$ [25]

2.12 ปรากฏการณ์เปล่งแสง (fluorescence)

ปรากฏการณ์เปล่งแสงเมื่อสารอินทรีย์ถูกกระทบด้วยอนุภาคโฟตอน สามารถอธิบายได้ดังนี้คือ เมื่อสารอินทรีย์ถูกกระตุ้นด้วยแสง (Excitation) จะทำให้อิเล็กตรอนกระโดดจาก HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) หรือ "Valence-like" Band (π bonding) ขึ้นไปยัง LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) หรือ "Conduction-like" Band (π^* bonding) ณ สถานะนี้อิเล็กตรอนจะไม่เสถียรและจะตกกลับมายังสถานะ HOMO อีกครั้ง (ใช้เวลาประมาณ 10^{-11} sec) พร้อมกับปล่อยพลังงานออกมา (Emission) ในรูปพลังงานแสงซึ่งจะมีค่าพลังงานน้อยกว่าพลังงานที่กระตุ้น (Absorption) การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอน (Electron transition) ในสารอินทรีย์ [3] แสดงในรูปที่ 2.27

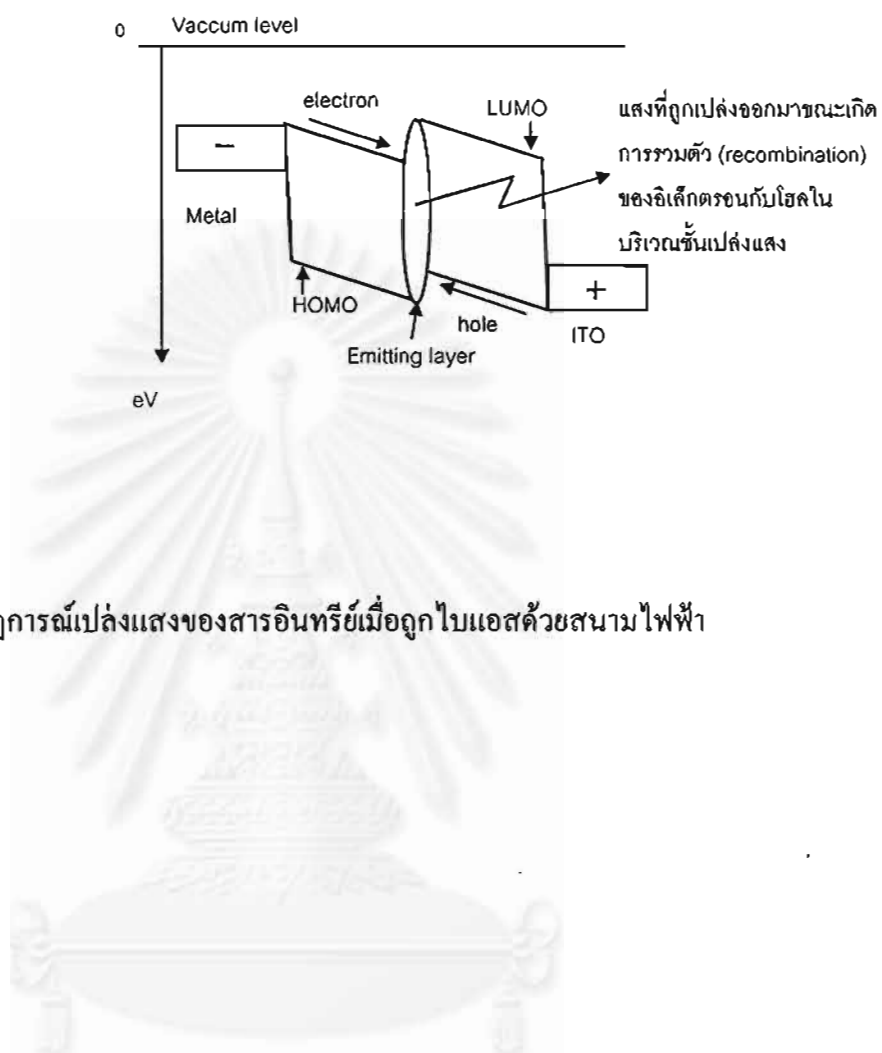


รูปที่ 2.27 การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในสารอินทรีย์ ($\pi \rightarrow \pi^*$) เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง

2.12.1 หลักการเปล่งแสงของสารอินทรีย์ (Molecular Fluorescence)

- 1) สเปกตรัมการเปล่งแสงจะไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นที่มากระตุ้น เหตุผลเพราะเกิด internal conversion
- 2) สเปกตรัมการเปล่งแสงสามารถประมาณได้เท่ากับย่านการดูดกลืนพลังงานจาก $S_1 \leftarrow S_0$ ทำให้สเปกตรัมเลื่อนไปด้านพลังงานที่ต่ำ
- 3) ความถี่การสั่น (Vibration frequency) ของโมเลกุลจะ pertain กับโมเลกุลใน ground state ซึ่งศึกษาได้จากสเปกตรัมอินฟราเรดและ Raman [25]

ปรากฏการณ์เปล่งแสงเนื่องจากการหลักการอิเล็กโทรมินิเนสเซนซ์ (EL) สามารถอธิบายได้ดังนี้คือ เมื่อสารอินทรีย์ถูกไบแอสด้วยสนามไฟฟ้า (Excitation) จะทำให้อิเล็กตรอนถูกฉีดจากโลหะที่มีค่าเวิร์กฟังก์ชันต่ำ (low work function) เข้าไปยังระดับพลังงาน LUMO และโฮลจะถูกฉีดจาก ITO มาอยู่ที่ระดับพลังงาน HOMO จากนั้น อิเล็กตรอนและโฮล จะรวมตัว (recombination) ในชั้นเปล่งแสงแสดงในรูปที่ 2.28 โดยที่ขณะรวมตัว อิเล็กตรอนจะปล่อยพลังงานออกมาในรูปพลังงานแสงซึ่งจะมีสีต่างๆ ขึ้นกับชนิดของวัสดุเปล่งแสง (Emitting Material) [6,7,26]



รูปที่ 2.28 ปรัชญาการเปล่งแสงของสารอินทรีย์เมื่อถูกไบแอสด้วยสนามไฟฟ้า

บทที่ 3

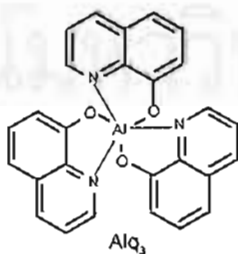
คุณสมบัติทางแสงของสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3

3.1 บทนำ

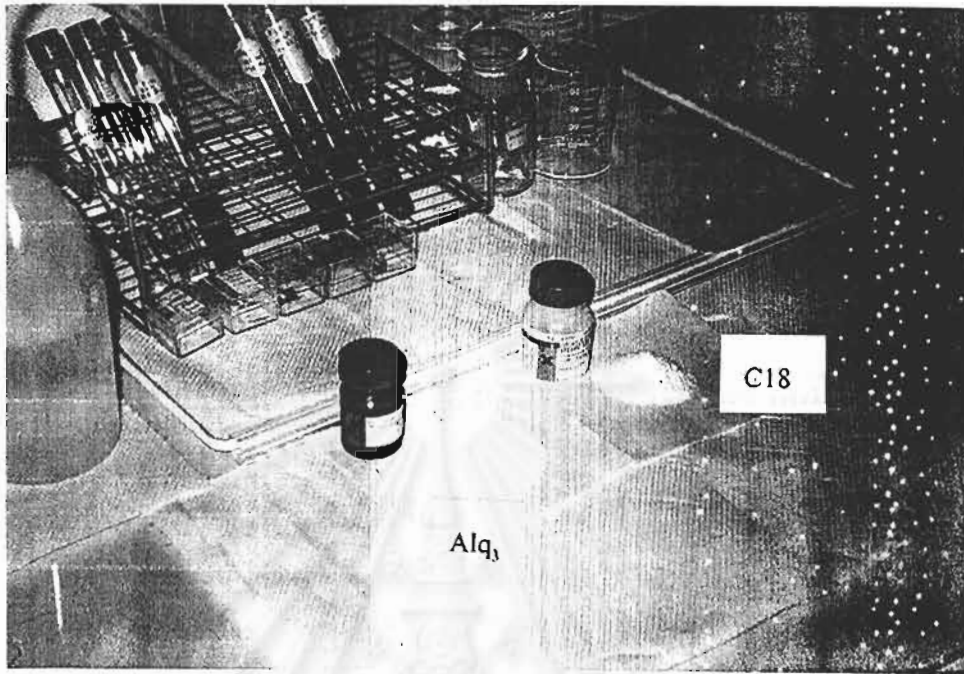
ในบทนี้ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด *tris(8-hydroxyquinoline)aluminum* (Alq_3) ในรูปแบบของสารละลาย (solution) ที่มีความเข้มข้นต่างกันโดยละลายในตัวทำละลายชนิด Chloroform ($CHCl_3$) หรือเรียกว่า Trichloromethane จากนั้นนำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) ในอุณหภูมิต่างๆ กันเพื่อศึกษาการเปล่งแสงของสารละลายเมื่อถูกกระตุ้นด้วย N_2 -laser ที่มีความยาวคลื่น 337 nm หรือมีค่าพลังงานโฟตอนเท่ากับ 3.68 eV

3.2 ลักษณะทางกายภาพ

สารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ($C_{27}H_{19}NOAl$) มีความบริสุทธิ์ 98 % จัดซื้อสารได้จากบริษัท Aldrich Chem Inc, USA. (Product number 444561, 416282) จากการสังเกตจะมีลักษณะเป็นผงสีเหลืองเขียว ไม่มีกลิ่น ระคายเคืองเมื่อสัมผัสผิวหนัง (irritant) สามารถละลายในตัวทำละลาย chloroform ($CHCl_3$) เมื่อทิ้งไว้ในอากาศนานๆ (ประมาณ 1 เดือน) สีจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเนื่องจากสารเริ่มเสื่อมสภาพ มีน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) เท่ากับ 459.44 มีช่องว่างพลังงาน (energy bandgap) เท่ากับ 2.7 eV (สารกึ่งตัวนำโดยทั่วไปจะมีช่องว่างพลังงานประมาณ 1-4 eV) มีค่าดัชนีหักเหของแสง (refractive index; n) เท่ากับ 1.7 (วัดที่ 530 nm) มีค่าความหนาแน่นที่ 1.3 g/cm^3 รายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับคุณสมบัติทางด้านฟิสิกส์แสดงไว้ในส่วนภาคผนวก ก โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 [27-31] แสดงในรูปที่ 3.1 ลักษณะของผงสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 แสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3



รูปที่ 3.2 ภาพถ่ายลักษณะของผงสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3

3.3 การเตรียมสารละลาย Alq_3

3.3.1 การเตรียมสารละลาย Alq_3 ความเข้มข้น 0.5 mM ในตัวทำละลาย $CHCl_3$

การคำนวณ

สามารถคำนวณมวลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ Alq_3 ได้ดังนี้

$$\text{มวล} = \text{จำนวนโมล (mol)} \times \text{น้ำหนักโมเลกุล (g)} \times \text{ปริมาตร (l)} \quad (3.1)$$

แทนค่าในสมการที่ 3.1

$$\begin{aligned} m_{Alq_3} &= 0.5 \times 10^{-3} (\text{mol}) \times 459.44 (\text{g}) \times 50 \times 10^{-3} (\text{l}) \\ &= 11.486 \text{ mg} \end{aligned}$$

ชั่งสาร Alq_3 น้หนัก 11.486 mg ละลายลงในตัวทำละลาย $CHCl_3$ ปริมาตร 50.0 ml แล้วบรรจุในขวดก้นกลม (flask) เบอร์ ก. หุ้มด้วย foil เก็บในตู้เย็นเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากแสงและความร้อน

3.3.2 การเตรียมสารละลาย Alq₃ ความเข้มข้น 10 mM ในตัวทำละลาย CHCl₃

การคำนวณ

มวลของสาร Alq₃ คำนวณได้จากสมการที่ 3.1 ดังนี้

$$\begin{aligned} m_{\text{Alq}_3} &= 10 \times 10^{-3} (\text{mol}) \times 459.44 (\text{g}) \times 50 \times 10^{-3} (\text{l}) \\ &= 229.72 \text{ mg} \end{aligned}$$

ซึ่งสาร Alq₃ หนัก 229.72 mg นำมาละลายลงในตัวทำละลาย CHCl₃ ปริมาตร 50 ml บรรจุในขวดก้นกลม เบอร์ ข. หุ้มด้วย foil เก็บในตู้เย็น

3.3.3 การเตรียมสารละลาย Alq₃ ความเข้มข้น 100 mM ในตัวทำละลาย CHCl₃

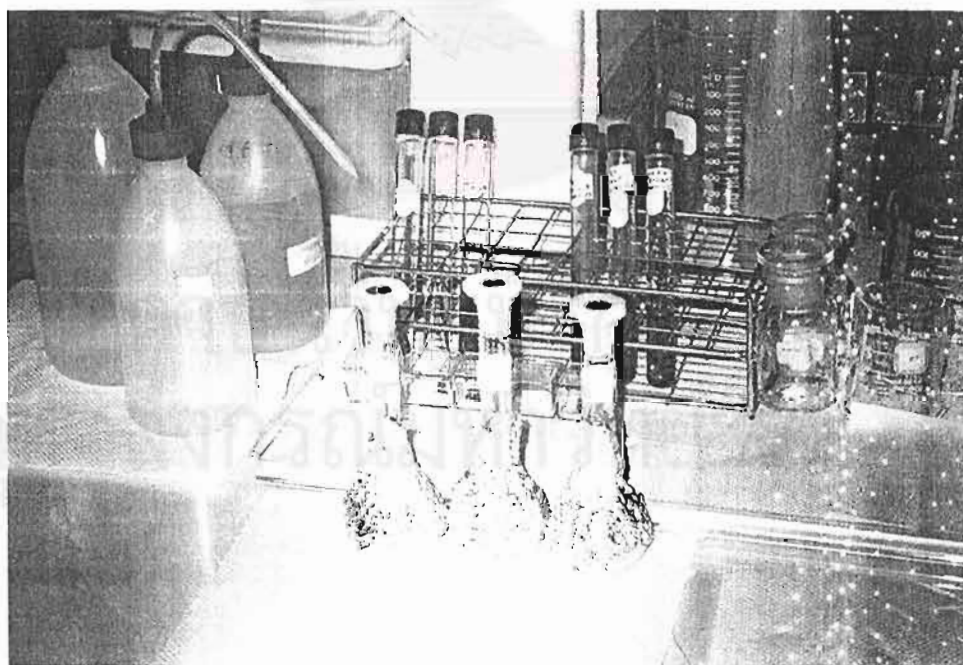
การคำนวณ

มวลของสาร Alq₃ คำนวณได้จากสมการที่ 3.1 ดังนี้

$$\begin{aligned} m_{\text{Alq}_3} &= 100 \times 10^{-3} (\text{mol}) \times 459.44 (\text{g}) \times 50 \times 10^{-3} (\text{l}) \\ &= 2.297 \text{ g} \end{aligned}$$

ซึ่งสาร Alq₃ หนัก 2.297 g นำมาละลายลงในตัวทำละลาย CHCl₃ ปริมาตร 50 ml บรรจุในขวดก้นกลม เบอร์ ค. หุ้มด้วย foil เก็บในตู้เย็น

สารละลายทั้งสามที่เตรียมเรียบร้อยแล้วแสดงในรูปที่ 3.3

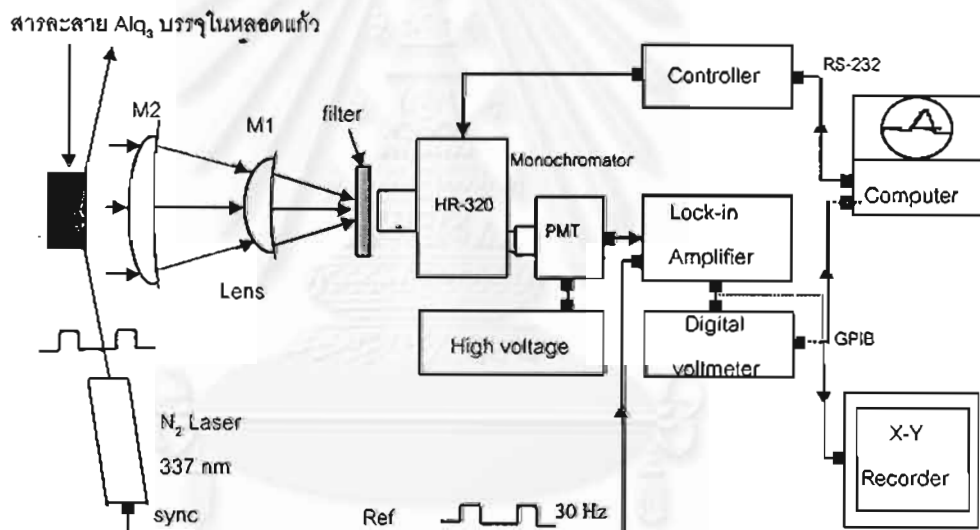


รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq₃ (0.5 mM, 10 mM, 100 mM)

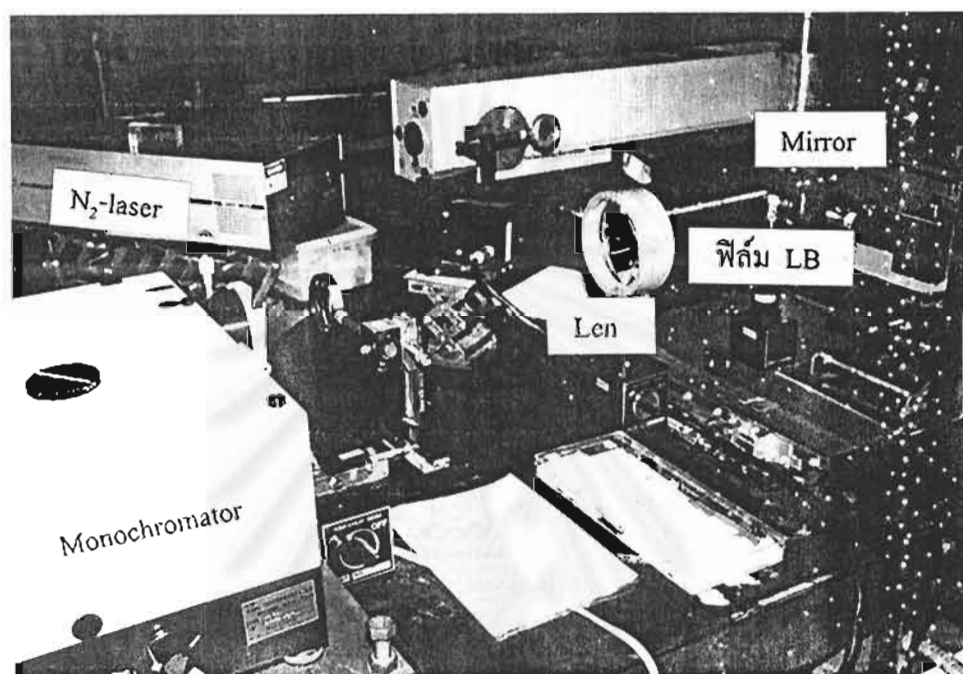
3.4 การวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) ของสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3

เพื่อศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับคุณสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ในรูปสารละลายด้วยการบรรจุสารละลายที่ได้จากการเตรียมในหัวข้อ 3.3 ลงในหลอดแก้วกลม (pyrex) หลอดละ 5 ml จากนั้นนำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) ด้วยการกระตุ้นด้วย N_2 -laser 337 nm ที่มีค่าพลังงานโฟตอนเท่ากับ 3.68 eV ระบบการวัด PL แสดงในรูปที่ 3.4 และ 3.5

หมายเหตุ เพื่อเป็นการยืนยันว่าตัวทำละลาย $CHCl_3$ ไม่มีการเรืองแสง ในตอนแรกจะทดลองวัด PL ของตัวทำละลาย $CHCl_3$ เปล่าๆ ก่อน ผลการวัดพบว่าไม่มีสัญญาณ PL ปรากฏให้เห็น แสดงว่าตัวทำละลาย $CHCl_3$ ไม่ให้การเปล่งแสงเมื่อถูกกระตุ้นด้วย N_2 -laser



รูปที่ 3.4 ระบบการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสารละลาย Alq_3

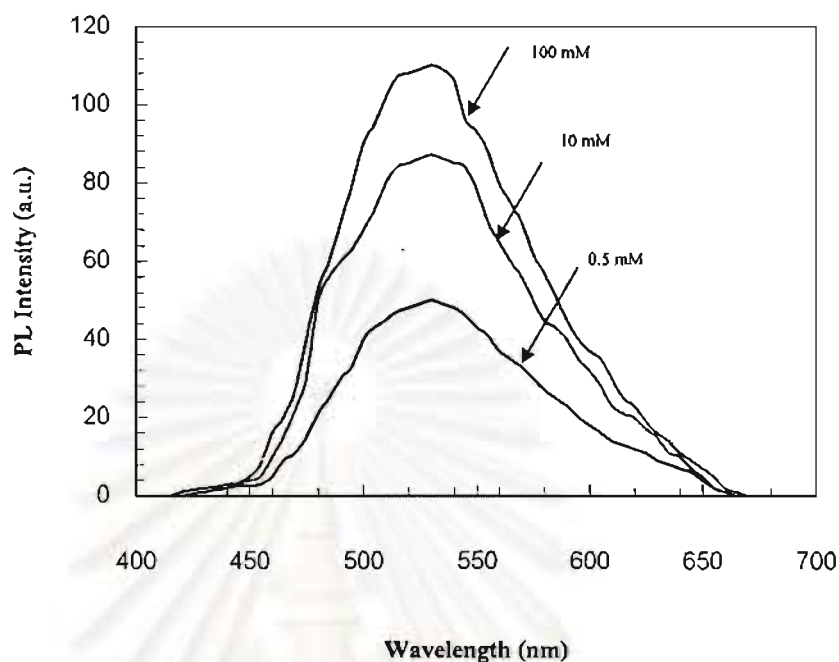


รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายชุดการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์

3.5 ผลการทดลอง

3.5.1 ผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายชนิด Alq₃ ที่มีต่อสัญญาณ PL

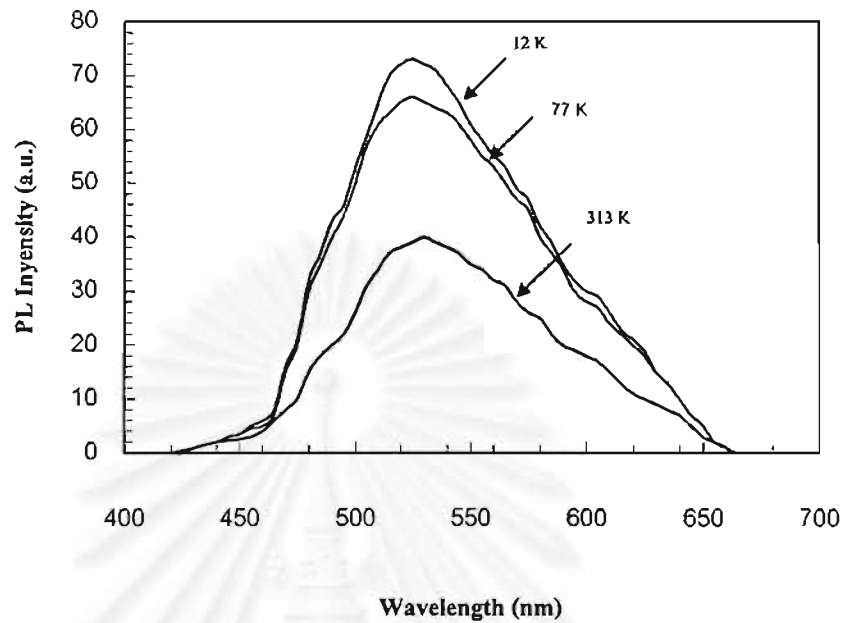
ผลการวัด PL พบว่าสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq₃ ให้การเปล่งแสงสีเขียวในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 450-650 nm มีขดสเปกตรัมที่ 530 nm โดยที่สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงจะให้ขนาดสัญญาณ PL มากกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ผลการวัด PL แสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์เมื่อความเข้มข้นของสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 มีค่าต่างกัน

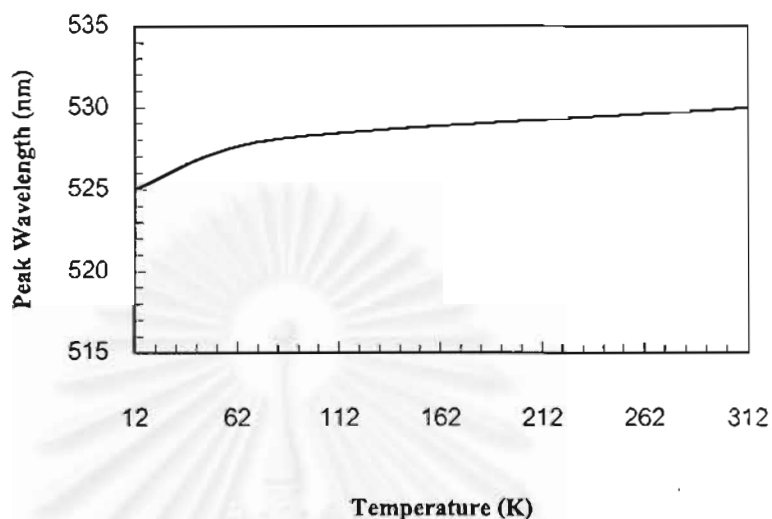
3.5.2 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อสัญญาณ PL

เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปล่งแสงของสารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ได้ทำการหยดสารละลาย Alq_3 100 mM ลงบนแผ่นฐานแก้ว รองนด้วยทำละลาย CHCl_3 ระเหยออกหมด จากนั้นนำไปวัด PL ในระบบการวัดรูปที่ 3.4 โดยบรรจุแผ่นฐานเข้าไปใน Cryostat Chamber แล้ววัดที่อุณหภูมิ 313 K, 77 K และ 12 K ตามลำดับ ผลการวัด PL ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 สเปกตรัมสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์เมื่ออุณหภูมิของการวัดต่างกัน

จากผลการวัด PL ในรูปที่ 3.7 พบว่าค่ายอดสเปกตรัมจะเคลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้น (blue shift) ประมาณ 5-10 nm เมื่ออุณหภูมิของสาร Alq_3 ลดต่ำลง แสดงว่าช่องว่างพลังงาน (energy bandgap) ของสาร Alq_3 อาจจะมีขนาดกว้างขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของสัญญาณสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลงแสดงว่าขณะส่งผ่านพลังงาน (singlet-singlet transition และ singlet-triplet transition) ของสารที่อุณหภูมิต่ำๆ มีความเป็นระเบียบและมีผลกระทบจากปรากฏการณ์โฟนอน (phonon effect) เนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลข้างเคียงน้อยลงทำให้พลังงานมีการสูญเสียน้อยทำให้สัญญาณ PL ที่ 12 K มีขนาดสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณ PL ที่ 313 K การเคลื่อนของยอดของสเปกตรัม แสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างยอดของสเปกตรัมและอุณหภูมิของสารละลาย Alq_3 100 mM

3.6 บทสรุป

จากผลการทดลองพบว่าสารละลายของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด *tris(8-hydroxyquinoline) aluminum* (Alq_3) ให้การเปล่งแสงสีเขียวในช่วงความยาวคลื่น 450-650 nm มียอดสเปกตรัมที่ 530 nm โดยสารละลายที่มีความเข้มข้นมากกว่าจะทำให้การเปล่งแสงมากกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ แสดงว่าความหนาแน่นของโมเลกุลของสาร Alq_3 มีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเปล่งแสงและพบว่าที่อุณหภูมิต่ำค่ายอดสเปกตรัมจะเคลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นสั้น (blue shift) ประมาณ 5-10 nm แสดงว่าช่องว่างพลังงาน (energy bandgap) ของสาร Alq_3 อาจจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าสัญญาณ PL วัดที่อุณหภูมิต่ำ (12 K) มีขนาดสูงกว่าสัญญาณ PL วัดที่อุณหภูมิสูง (313 K) แสดงว่าการส่งผ่านพลังงานของสาร Alq_3 ที่อุณหภูมิต่ำมีความเป็นระเบียบ มีการชนของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลข้างเคียงน้อยลง ทำให้ระหว่างการส่งผ่านพลังงานมีการสูญเสียพลังงานน้อยลง ส่งผลให้สัญญาณ PL ที่อุณหภูมิต่ำมีขนาดสูงขึ้น

บทที่ 4

กรรมวิธีการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีแลงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB)

4.1 บทนำ

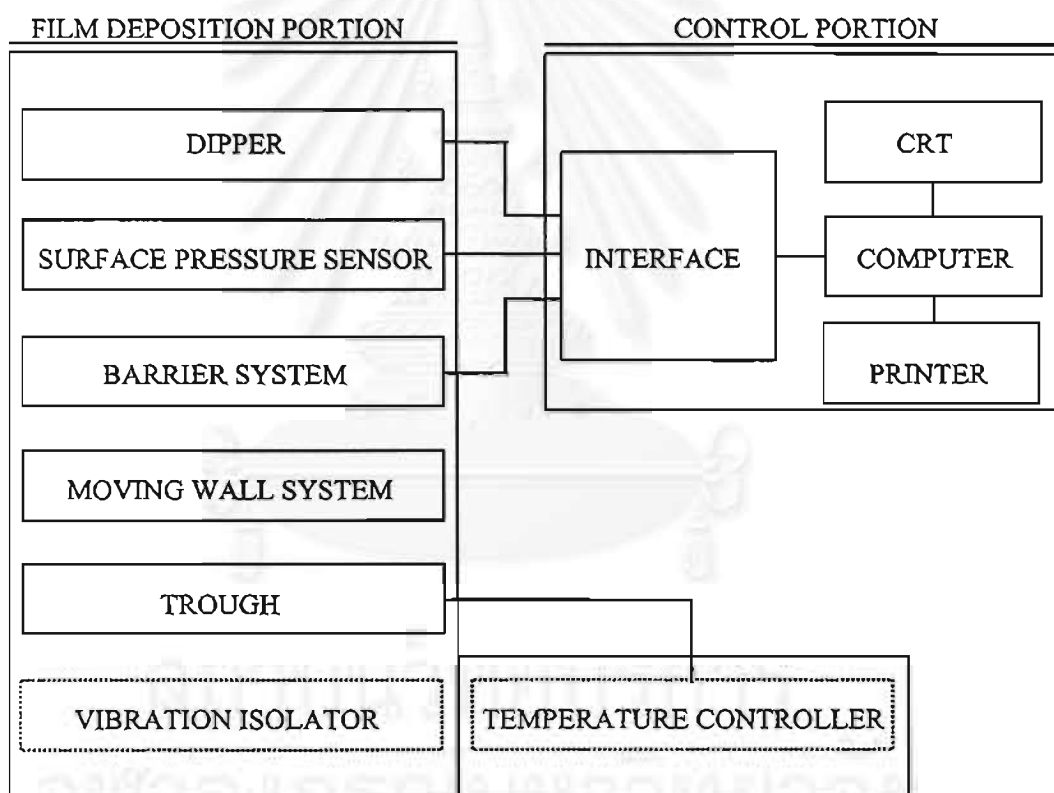
ในบทนี้ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับกรรมวิธีการเคลือบฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด *tris* (8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃); C₉H₇NOAl, MW=459.44 ร่วมกับสารอนุพันธ์ชนิด *stearic acid* (C18); C₁₇H₃₅COOH, MW=284.5 โดยวิธีแลงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB) เริ่มตั้งแต่การเตรียมสาร การเตรียมแผ่นฐานแก้วที่เคลือบด้วย ITO ขบวนการ Silanization เพื่อให้ผิวมีสภาพไม่จับน้ำ (hydrophobic) การเคลือบฟิล์มลงบนแผ่นฐาน ITO ภายใต้อุณหภูมิห้องแล้ววิเคราะห์ความหนาของฟิล์มบางด้วยเครื่อง Ellipsometer

4.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางแลงเมียร์-บลอดเจตต์

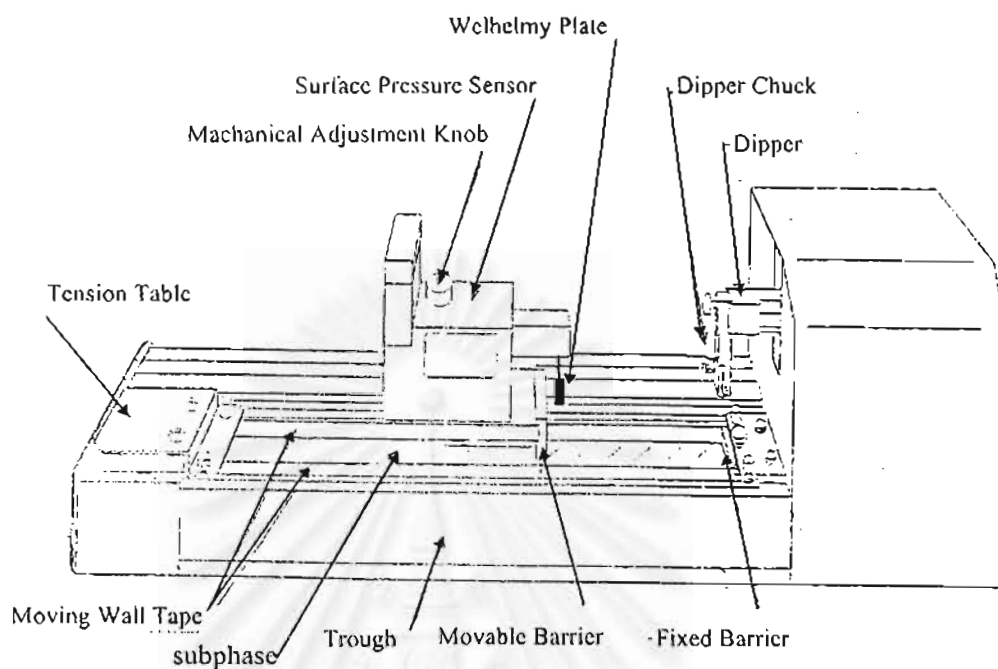
4.2.1 LB-trough

ชุดอ่างเคลือบฟิล์ม (LB-trough) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นแบบ Moving Wall Method ชนิด MIYATA TYPE (ออกแบบโดย Prof. Seizo Miyata, University of Agriculture and Technology, in cooperation with Research Development Corporation of Japan; JRDC) ที่ต่อเข้ากับระบบ LB Film Deposition System; Controller ซึ่งควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ NEC PC-9801BX ของบริษัท NIPPON LASER & ELECTRONICS LAB, JAPAN, 1993. โปรแกรมควบคุมการทำงานของคอมพิวเตอร์ถูกเขียนด้วยภาษาเบสิก (N88-BASIC) ทำงานบนคำสั่ง MS-DOS การทำงานจะประกอบด้วยสำคัญคือ Barrier และ Dipper ซึ่งถูกจับด้วยมอเตอร์ไฟฟ้าขนาดเล็กที่ถูกควบคุมการทำงานผ่านทางเครื่องคอมพิวเตอร์เพื่อบีบอัดสารอินทรีย์ที่ต้องการจะปลูกฟิล์ม สามารถควบคุมความเร็วในช่วง 5-50 mm/min ส่วนประกอบที่สำคัญอีกอย่างคือ Wilhelmy plate ทำหน้าที่ตรวจวัดค่าความดันผิวของสารอินทรีย์ที่ต้องการเคลือบฟิล์มโดยอาศัยหลักการทำงานแบบ Wilhelmy plate balance แสดงในรูปที่ 2.9 (ในบทที่ 2) ในส่วนของตัว trough ทำจากวัสดุแผ่นอลูมิเนียมหุ้มด้วยสาร PTFE เพื่อป้องกันการจับขุ่นและป้องกันไม่ให้จับตัวกับน้ำ (มีคุณสมบัติเป็น hydrophobic) และช่วยให้สามารถทำความสะอาดได้ง่าย trough จะถูกคลุมด้วยกล่องพลาสติกใส (acrylic box) เพื่อป้องกันสิ่งสกปรก (contaminate) ที่ลอยอยู่ในอากาศไม่ให้ตกลงลงในและยังช่วยป้องกันกระแสลมไม่ให้มากระทบตัวตรวจจับความดันเพราะมันไวมากต่อแรงที่มากกระทบต่อแผ่นบาง (Wilhelmy plate) ซึ่งจะส่งผลต่อค่าความดันที่วัดได้มีค่าไม่ถูกต้องตามความเป็นจริง trough จึงออกแบบให้ตั้งอยู่บนระบบ

ป้องกันการสั่นสะเทือน (Vibration Isolator) หรือตั้งอยู่บน Optical bench ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ตั้ง trough อยู่บน Optical bench ทำให้ป้องกันปัญหาเหล่านี้ได้และยังทำให้ระบบมีความสมดุลมากยิ่งขึ้นสังเกตได้จากการทดลองวัด Π -A isotherm ของซัพเฟส (subphase) จะมีค่าเป็นศูนย์ตลอดช่วงอ่างเคลือบฟิล์ม เพราะถ้าที่ตั้งของ trough ไม่สมดุลแล้วจะทำให้ขณะวัด Π -A isotherm ของซัพเฟสมีค่าไม่เป็นศูนย์ โค้ดแกรมของระบบการเคลือบฟิล์มบาง LB โค้ดแกรมระบบ LB-trough และภาพแสดงชุดการทดลองการเคลือบฟิล์มบาง LB ที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ แสดงในรูปที่ 4.1, 4.2, 4.3, ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 โค้ดแกรมของระบบการเคลือบฟิล์มบาง LB



รูปที่ 4.2 ไดอะแกรมของระบบอ่างเคลือบฟิล์ม (LB-trough)



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายชุดการทดลองเคลือบฟิล์มบาง LB ที่ควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์

4.3 การเตรียมสาร

เริ่มด้วยเตรียมสาร Alq₃ : C18 ด้วยสัดส่วนความเข้มข้น (molar ratio) เท่ากับ 60% : 40% (3+2 mM) ในตัวทำละลาย chloroform (CHCl₃) 50 ml บรรจุในขวดกันกลมแล้วหุ้มด้วย foil เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากแสงและความร้อนแล้วนำไปเก็บในตู้เย็น

การคำนวณ

ก) จำนวนมวลของสาร Alq₃ และ C18 ได้จากสมการที่ 3.1 (จากบทที่ 3) ดังนี้

$$\begin{aligned} m_{\text{Alq}_3} &= 3 \times 10^{-3} \text{ (mol)} \times 459.44 \text{ (g)} \times 50 \times 10^{-3} \text{ (l)} \\ &= 68.916 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{C18}} &= 2 \times 10^{-3} \text{ (mol)} \times 284.5 \text{ (g)} \times 50 \times 10^{-3} \text{ (l)} \\ &= 28.45 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{มวลรวมของ Alq}_3 + \text{C18} = 68.916 + 28.45 = 97.366 \text{ mg}$$

หรือเทียบเป็นความเข้มข้น (Concentration) ได้เท่ากับ 1.947 mg/ml

ข) จำนวนน้ำหนักโมเลกุลรวม (MW) ของสารทั้งสองเมื่อรวมกันได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมเลกุลของสาร Alq}_3 &= \frac{68916 \times 10^{-3} \text{ g} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ molecules}}{459.44 \text{ g}} \\ &= 9.03 \times 10^{19} \text{ molecules} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมเลกุลของสาร C18} &= \frac{28.45 \times 10^{-3} \text{ g} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ molecules}}{284.5 \text{ g}} \\ &= 6.02 \times 10^{19} \text{ molecules} \end{aligned}$$

$$\text{รวมจำนวนโมเลกุลของสาร Alq}_3 + \text{C18} = 1.505 \times 10^{20} \text{ molecules}$$

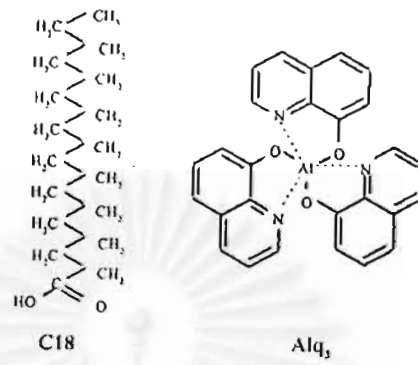
หรือคิดเป็นจำนวน โมลได้เท่ากับ 0.25 mM

จากจำนวน โมล 0.25 mM มีมวลรวม = 97.366 mg

$$\begin{aligned} \text{ถ้าจำนวน โมล 1 mol จะมีมวลรวม} &= \frac{97.366 \text{ mg} \times 1 \text{ mol}}{0.25 \text{ mM}} \\ &= 389.464 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{น้ำหนักโมเลกุลรวมของสาร Alq}_3 + \text{C18 (3+2 mM)} = 389.464 \text{ g/mol}$$

จากนั้นชั่งสาร Alq₃ = 68.916 mg และ C18 = 28.45 mg ที่ได้จากการคำนวณ นำมาละลายลงในตัวทำละลาย CHCl₃ 50 ml แล้วบรรจุในขวดกันกลมเบอร์ ง. หุ้มด้วย foil เก็บในตู้เย็น โครงสร้างโมเลกุลของสาร Alq₃ และ C18 แสดงในรูปที่ 4.4 สาร Alq₃+C18 (3+2 mM) ที่ได้จากการเตรียมแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.4 โครงสร้างโมเลกุลของสาร Alq₃ และ C18

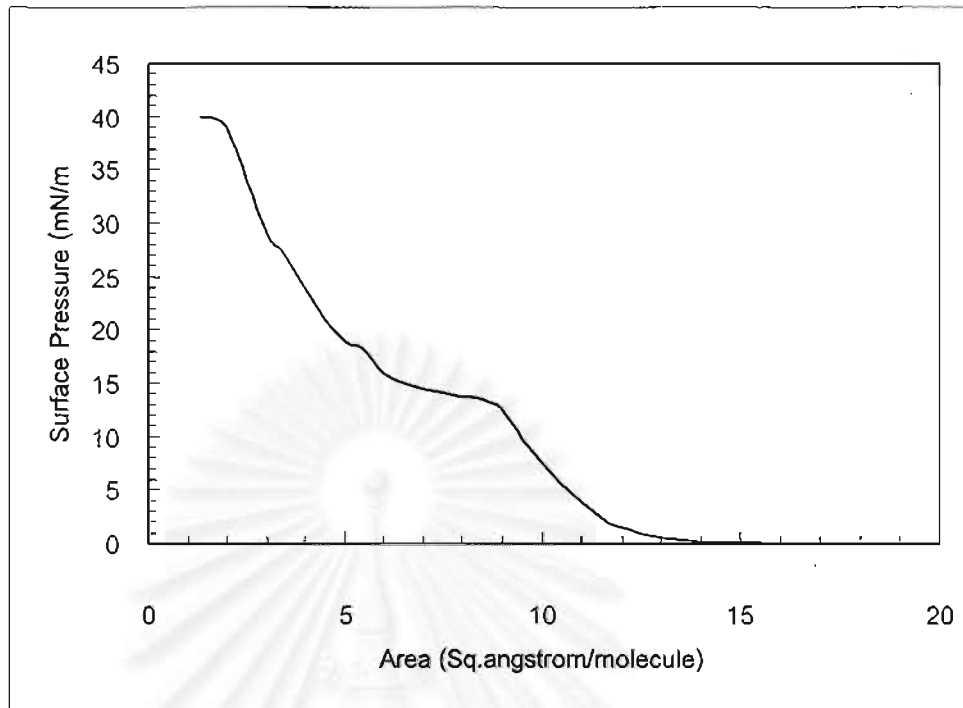


รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายสาร Alq₃+C18 (3+2 mM) ที่ได้จากการเตรียม

4.3.1 การวัด Π -A isotherm ของสาร Alq_3+C18

เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุล ของสาร Alq_3+C18 ด้วยการดำเนินการตามขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ทำความสะอาดระบบ LB Film Deposition System NL-LB140S-MWC และอ่างปลูกฟิล์ม (Moving Wall Method LB-trough) MIYATA TYPE ซึ่งควบคุมด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ NEC PC-9801 BX
- 2) เติมน้ำของเหลวซับเฟส (subphase) ด้วยน้ำ DI ลงในอ่างเคลือบฟิล์ม จากนั้นทำความสะอาดผิวซับเฟสด้วยการใช้หลอดดูดเอาสิ่งสกปรกที่ผิวของซับเฟสออกให้หมด (หลอดดูดนี้จะต่อมาจากเครื่องปั๊มลมเพื่อดูดเอาสิ่งสกปรกออกจากผิวของซับเฟส)
- 3) ปรับแต่ง (calibrate) น้ำหนักของชุดตรวจวัดความดันผิว (Wilhelmy plate) ด้วยหลอดโลหะที่ออกแบบมาสำหรับการปรับแต่งโดยเฉพาะจากโรงงานซึ่งมีน้ำหนัก 10g, 50g, 100g ตามลำดับ การปรับแต่งนี้จะทำในตอนแรกก่อนวัด Π -A isotherm ของสาร เพื่อให้ชุดตรวจวัดความดันผิวที่ต่อเข้ากับระบบคอมพิวเตอร์ทำงานถูกต้อง
- 4) ป้อนข้อมูล ชื่อสาร (Name), Barrier speed = 10 mm/min, Feed back (Fb) constant = 100, 120 , MW = 389.4, S.conc = 1.947 mg/ml (ได้จากกรคำนวณในหัวข้อที่ 4.3), M.Volume = 40 μ l, solvent = chloroform ลงในโปรแกรมคอมพิวเตอร์ของระบบ LB-Film Deposition System NL-LB140S-MWC
- 5) ทดสอบความดันผิวของน้ำ DI โดยการวัดความดันผิวของน้ำ DI จะต้องได้ศูนย์ (zero pressure) ตลอดช่วงอ่างเคลือบฟิล์ม (LB-trough) ขั้นตอนนี้เรียกว่า การวัด Π -A isotherm ของซับเฟส
- 6) แพร่สาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่ได้จากเตรียมในหัวข้อ 4.3 ปริมาตร 40 μ l ลงบนผิวซับเฟสที่มีอุณหภูมิประมาณ 22°C (ลดอุณหภูมิห้องให้ต่ำ) รอจนตัวทำละลายระเหยออกหมด (ประมาณ 30 นาที) จากนั้นเริ่มวัด Π -A isotherm ของสาร ผลการวัดจะถูกบันทึกด้วยคอมพิวเตอร์ กราฟการทดลองแสดงในรูปที่



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อ โมเลกุล (II-A isotherm) ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM)

ผลการวัดพบว่ามีค่า target pressure ≈ 14 mN/m และมี area $\approx 12 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ ค่าทั้งสองนี้มีความสำคัญมากเพื่อที่จะนำไปป้อนใน โปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อทำการเคลือบฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 ลงบนแผ่นฐานต่อไป

4.4 การเตรียมแผ่นฐาน

แผ่นฐานที่ใช้เป็น Indium Tin Oxide (ITO) ที่เคลือบบนแก้ว โดยที่ ITO มีค่า sheet resistance $\approx 10 \Omega/\square$ จากนั้นนำมาตัดให้ได้ขนาด $1 \times 3 \text{ cm}^2$ ให้ได้จำนวนตามที่ต้องการศึกษาแล้วนำไปผ่านขบวนการทำความสะอาดตามลำดับดังต่อไปนี้

- 1) ล้างด้วย Trichloroethylene เวลา 20 นาที ในระบบ Ultrasound
- 2) ล้างด้วย Acetone เวลา 20 นาที ในระบบ Ultrasound
- 3) ล้างด้วย Methanol เวลา 20 นาที ในระบบ Ultrasound
- 4) ล้างด้วยน้ำ DI
- 5) เป่าแห้ง

4.5 Silanization

เพื่อให้พื้นผิวแผ่นฐานมีสภาพเป็น hydrophobic จึงนำแผ่นฐานไปผ่านขบวนการต่างๆ ตามลำดับดังต่อไปนี้

- 1) จุ่มในน้ำ DI
- 2) จุ่มใน Methanol
- 3) แช่แผ่นฐานในสารละลายผสมระหว่าง Toluene 50 ml + Octadecyltrichlorosilane ($C_{18}H_{37}Cl_3Si$) 100 μ l + Carbontetrachloride (CCl_4) 1 ml เป็นเวลา 10 นาที
- 4) จุ่มใน Toluene
- 5) จุ่มใน Methanol
- 6) จุ่มในน้ำ DI
- 7) เป่าแห้ง

4.6 การเคลือบฟิล์ม

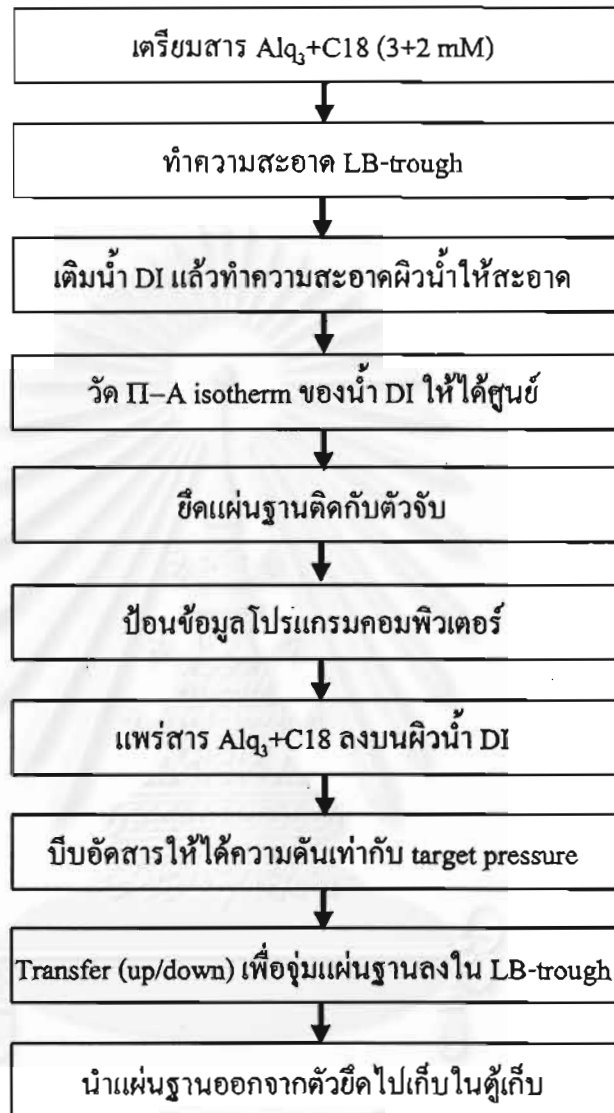
ฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) จะถูกเคลือบติดลงบนแผ่นฐานด้วยเครื่อง LB-Film Deposition System NL-LB140S-MWC ชนิด Moving Wall Method LB-trough (MIYATA TYPE) ซึ่งควบคุมด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ NEC PC-9801 BX. โดยมีขั้นตอนการดำเนินการดังต่อไปนี้

- 1) ทำความสะอาดระบบ LB-Film Deposition System และ LB-trough
- 2) เติมน้ำ DI ลงบนในอ่างเคลือบฟิล์ม จากนั้นทำความสะอาดผิวของน้ำ DI ให้สะอาดด้วยการใช้หลอดดูดสิ่งสกปรกบนผิวของน้ำ DI ออกให้หมด
- 3) ทดสอบวัด $\Pi-A$ isotherm ของน้ำ DI ต้องได้ศูนย์ตลอดช่วงอ่างเคลือบฟิล์ม
- 4) ยึดแผ่นฐานเข้ากับตัวจับ (Dipper Chuck) โดยกำหนดพารามิเตอร์ต่างๆลงในโปรแกรมคอมพิวเตอร์ดังนี้ Dipper speed up = 6 mm/min, Dipper speed down = 6 mm/min, Barrier speed = 10 mm/min, Stroke = 14 mm, Fb constant = 100, 120, target pressure [ON] = 20 mN/m, MW = 389.4, S.conc = 1.947 mg/ml (ได้จากการคำนวณในหัวข้อที่ 4.3), M.Volume = 40 μ l, solvent = chloroform
- 5) แพร่สาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ปริมาตร 40 μ l ลงบนผิวขั้วเฟสที่มีอุณหภูมิ ≈ 22 °C จากนั้นรอให้ตัวทำละลายระเหยออกหมด (ประมาณ 30 นาที) จากนั้นให้เริ่มคำสั่ง CLOSE เพื่อบีบอัดสารให้มีค่าความดันผิวเท่ากับ target pressure (หรือมากกว่าเล็กน้อย) โดยสังเกตที่จอคอมพิวเตอร์กราฟความดันผิวจะคงที่ตลอด ในช่วงนี้ให้รอประมาณ 5-10 นาที จึงเริ่มคำสั่ง TRANSFER เพื่อให้ Holder ที่ยึดแผ่นฐานค่อยๆ เลื่อนลง/ขึ้น ด้วย

ความเร็วตามที่ป้อนไว้ในโปรแกรม (Dipper speed up/down) ทำให้สาร Alq_3+C18 (3+2 mM) สามารถเคลือบติดลงบนแผ่นฐานได้ โดยจำนวนชั้นโมโนเลเยอร์ควบคุมได้จากการป้อนจำนวนลงในคำสั่ง CYCLE ใน cycle แรกของการเคลือบฟิล์มให้หยุดพักเพื่อให้เนื้อฟิล์มแห้งสนิท (10-30 นาที) ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการยึดติดบนแผ่นฐานดีขึ้น สำหรับเทคนิคการเคลือบฟิล์มในงานวิจัยนี้จะใช้แบบ Y-type ด้วยการจุ่มลง (downstroke) และดึงขึ้น (upstroke) ตามลำดับ สรุปเงื่อนไขต่างๆในการเคลือบฟิล์มบางแสงเมียร์-บลอคเจตต์แสดงในตารางที่ 4.1 สรุปขั้นตอนในระหว่างการเคลือบฟิล์มบางแสงในแผนภูมิรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง LB

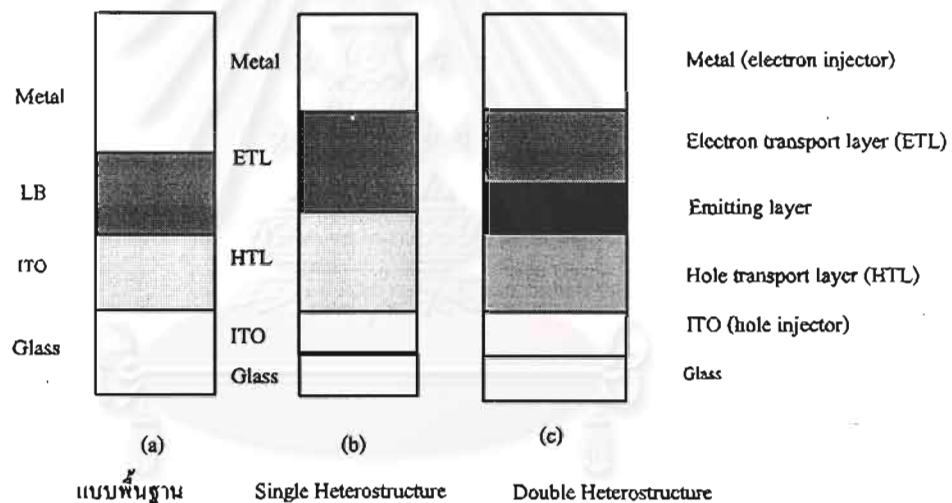
ชื่อสาร (Name)	Alq_3+C18
น้ำหนักโมเลกุล (MW)	389.464
ความเข้มข้นสาร (S.conc)	1.947 mg/ml
ปริมาตร (Volume)	40 μ l
ซับเฟส (subphase)	DI
อุณหภูมิซับเฟส (Temperature)	22 $^{\circ}$ C
ตัวทำละลาย (solvent)	chloroform
ความดันผิวของซับเฟส (DI surface pressure)	0 mN/m
target pressure	20 mN/m
แผ่นฐาน (substrate)	ITO/Glass
Dipper.speed up/down	6/6 mm/min
Barrier.speed	10 mm/min
stroke	14 mm
Feed back (Fb).const	100, 120
Comp.ratio	20%/min
equilibrate	3 mN/m
waiting time	10 second
deposition type	Y-type



รูปที่ 4.7 แผนภูมิขั้นตอนในระหว่างการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี LB

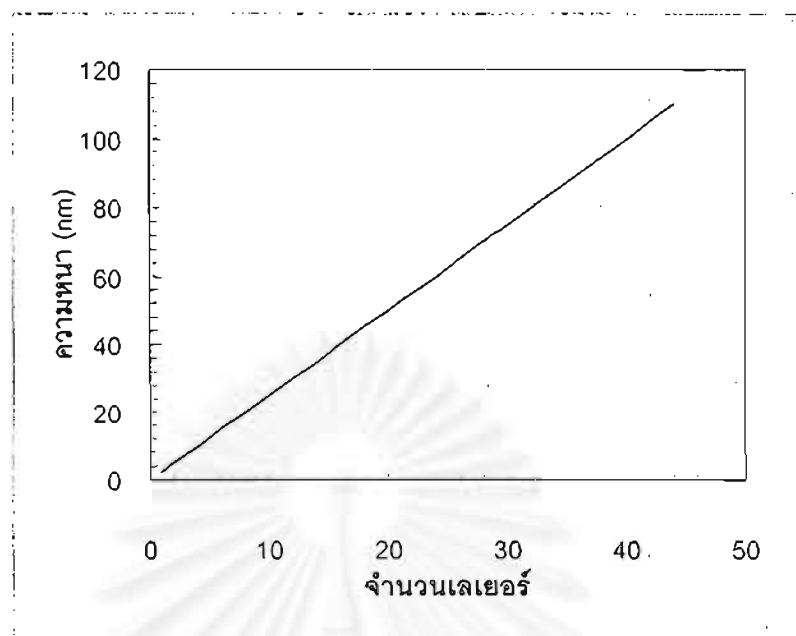
4.7 โครงสร้างชั้นงาน

โครงสร้างฟิล์มบาง LB บนแผ่นฐาน ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษา 3 โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.8 จากการสังเกต พบว่าฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) มีความบางมาก (Ultrathin Film) มีลักษณะโปร่งใสมองแทบไม่เห็นเนื้อฟิล์ม พื้นที่ของฟิล์มประมาณ 140 mm^2 จากการวัดความหนาด้วยเครื่อง Ellipsometer ULVAC ESM-1A จะได้ความหนาประมาณ $25 \text{ \AA}/\text{monolayer}$ มีค่าดัชนีหักเหของแสง (refractive index: n) ประมาณ 1.9 (สำหรับฟิล์มสาร Alq_3 เปล่าๆ จากการทดลองวัดพบว่า มีค่าดัชนีหักเหแสงประมาณ 1.7) ความหนาของชั้น ITO ประมาณ 1200 \AA มีค่าดัชนีหักเหของแสงประมาณ 1.464 (สำหรับฟิล์มบาง C18 เปล่าๆ จากการทดลองวัดพบว่า มีค่าดัชนีหักเหของแสงประมาณ 2.1 มีค่าความหนาประมาณ $25 \text{ \AA}/\text{monolayer}$) ผลการวัดความหนาของฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) กับจำนวนเลเยอร์แสดงในรูปที่ 4.9 ตัวอย่างชั้นงานแสดงในรูปที่ 4.10 รูปถ่ายเครื่อง Ellipsometer แสดงในรูปที่ 4.11

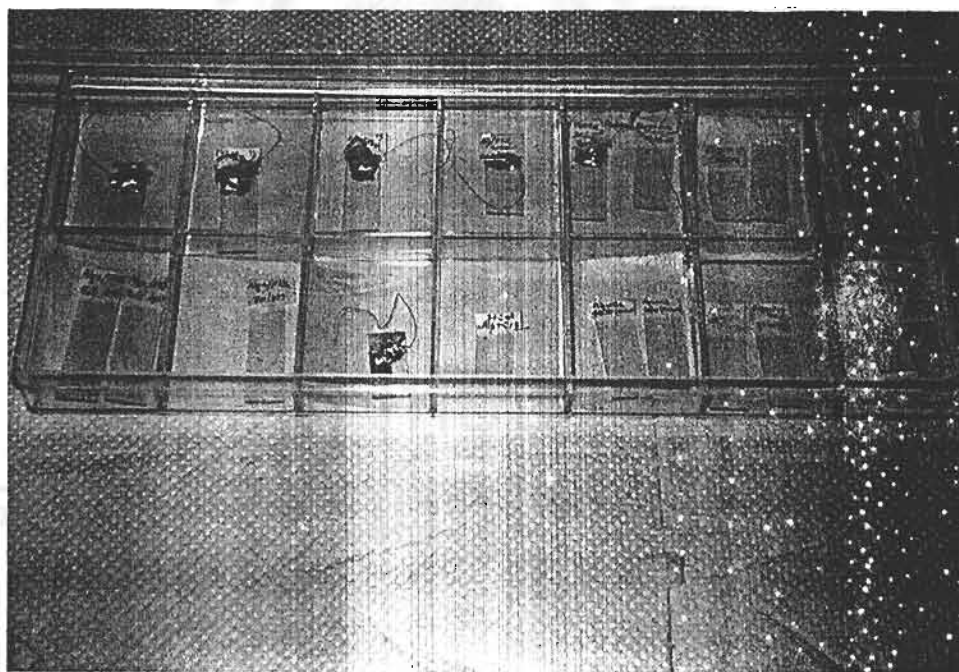


รูปที่ 4.8 โครงสร้างฟิล์มบาง LB

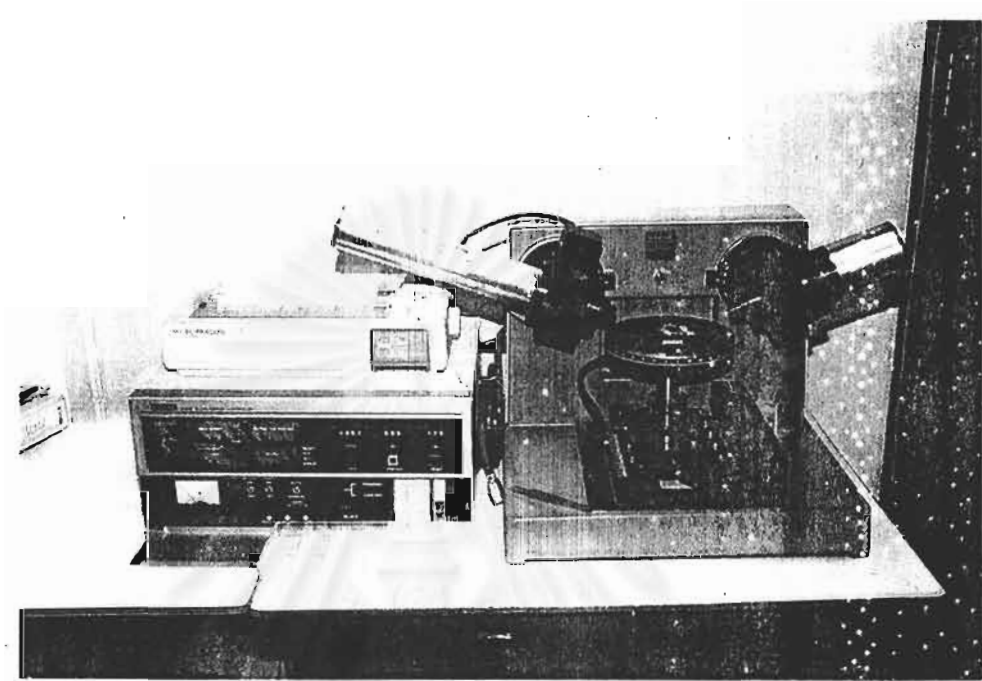
จากรูปที่ 4.8 โครงสร้างแบบพื้นฐานและแบบ Single Heterostructure (SH) ถือว่าเป็น โครงสร้างที่นิยมใช้ในการศึกษาการเคลือบฟิล์มบางแลงเมียร์-บลอดเจตต์ชั้นเบื้องต้นเนื่องจากมีความง่าย ไม่สลับซับซ้อนมากนัก ในกรณีการศึกษาโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) จะยังไม่มีชั้น Metal Contact บนชั้นฟิล์ม ในกรณีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure (DH) เป็นโครงสร้างที่ถูกปรับปรุงเพื่อลดค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistance) และเพิ่มค่าการดูดกลืนแสง (Absorption) ทำให้โครงสร้างแบบนี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่นการประยุกต์เป็นไดโอดเปล่งแสง (OLED) เซลล์แสงอาทิตย์ (Novel Photovoltaic Cells) [6,9,32] เป็นต้น



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนากับจำนวนเลเยอร์ของฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM)



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายชิ้นงานที่ได้จากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีเลงเมียร์-บลอคเจตต์

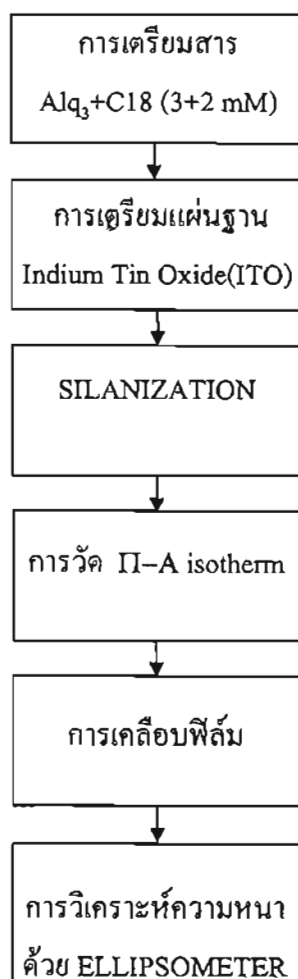


รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายเครื่อง Ellipsometer ESM-1A เพื่อใช้วัดความหนาของฟิล์มบาง LB

4.8 สรุปแผนภาพขั้นตอนโดยย่อของกรรมวิธีการเคลือบฟิล์มบาง LB

ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง LB แสดงในแผนภาพรูปที่ 4.12

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.12 แผนภูมิขั้นตอน โดยย่อของกรรมวิธีการเคลือบฟิล์มบาง LB

4.9 บทสรุป

จากผลการทดลอง สามารถเตรียมฟิล์มบางแสงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB) ของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM) ลงบนขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (ITO) ที่เคลือบอยู่บนแผ่นฐานแก้ว (Glass) ได้สำเร็จภายใต้ อุณหภูมิห้องและเมื่อนำฟิล์มนี้ไปวัดหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุล (Π -A isotherm) ทำให้ทราบว่าสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM) มีค่าพื้นที่สารต่อโมเลกุล (area/molecule) ประมาณ $12 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ และมีค่าความดันผิวประมาณ 14 mN/m ซึ่งถือว่ามีขนาดโมเลกุลที่เล็กมาก ผลการวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มด้วยเครื่อง Ellipsometer พบว่ามีความหนาประมาณ $25 \text{ \AA}/\text{monolayer}$ มีค่าดัชนีหักเหของแสงประมาณ 1.9 ส่วนฟิล์มบางสาร Alq_3 มีค่าดัชนีหักเหของแสงประมาณ 1.7 สำหรับฟิล์มบาง C18 มีค่าดัชนีหักเหของแสงประมาณ 2.1 มีค่าความหนาประมาณ $25 \text{ \AA}/\text{monolayer}$

บทที่ 5

คุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางแสงเมียร์-บลอดเจตต์ (LB)

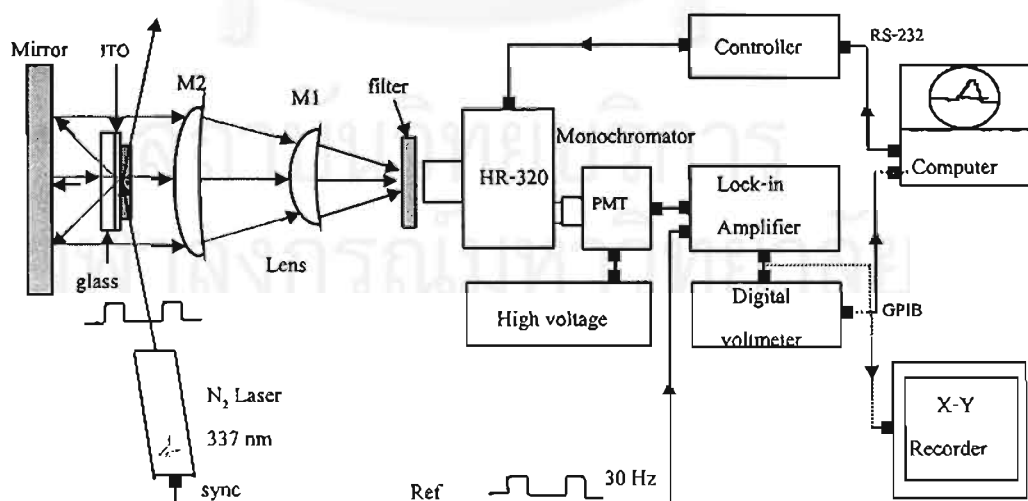
5.1 บทนำ

ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติเกี่ยวกับแสงและไฟฟ้าของฟิล์มบางที่มีโครงสร้าง 3 แบบคือแบบพื้นฐาน แบบ Single Heterostructure และแบบ Double Heterostructure ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) สาร PVK+C18(3+2 mM) และ Alq_3 Doped with DCM ที่เตรียมขึ้นด้วยกรรมวิธีแสงเมียร์-บลอดเจตต์จากบทที่ 4 โดยทำการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบางและทำการศึกษาการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางด้วยเครื่อง UV/VIS/NIR Scanning Spectrophotometer UV-3101PC จากนั้นทำการศึกษาการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางเพื่อประมาณช่วงเวลาชีวิต (life-time) และผลกระทบเนื่องจากอุณหภูมิ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบางเพื่อคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) และสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ด้วยการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดัน (I-V Curve)

5.2 การวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (PL) ด้วย N_2 -laser

ฟิล์มบาง LB ภายหลังจากการปลูกเสร็จจะถูกเก็บไว้ในตู้เก็บอุณหภูมิห้องประมาณหนึ่งคืนเพื่อให้เนื้อฟิล์มแห้งสนิท จากนั้นจะถูกนำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ในระบบการวัด PL แสดงในรูปที่

5.1



รูปที่ 5.1 ระบบการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB

โครงสร้างของระบบการวัด PL

ฟิล์มบาง LB จะถูกบรรจุใน Cryostat Chamber ที่ต่อเข้ากับชุดปั๊มฮีเลียมเหลว (Liquid Helium Pump) ซึ่งควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) ที่สามารถควบคุมผ่านทางคอมพิวเตอร์ได้อีกทางหนึ่ง จากนั้นจะทำการลดอุณหภูมิของฟิล์มบาง LB จาก 313 K ไปที่ 77 K และ 12 K จากนั้นฟิล์มจะถูกกระตุ้นด้วย N_2 -laser 337 nm ที่มีค่าพลังงานโฟตอนเท่ากับ 3.68 eV โดยให้ลำแสงเลเซอร์ตกกระทบฟิล์มเป็นมุมเฉียงเพื่อให้ลำแสงเลเซอร์สะท้อนหนีออกจากทิศทางการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์และเพื่อเพิ่มพื้นที่กระตุ้นฟิล์มให้มากขึ้น (active area) ซึ่งจะส่งผลให้จำนวนโมเลกุลของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ที่ถูกกระตุ้นมีจำนวนมากขึ้นตามทำให้ปริมาณการเรืองแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์มีค่ามากขึ้นด้วย นอกจากนี้วิธีการกระตุ้นฟิล์มโดยให้ลำแสงเลเซอร์ตกกระทบฟิล์มเป็นมุมเฉียงยังป้องกันลำแสงเลเซอร์ไม่ให้ผ่านเข้าไปยัง monochromator เพราะจะก่อให้เกิด harmonic ของสัญญาณได้ เหตุที่ทำให้เกิดสัญญาณ harmonic (เป็น harmonic อื่นๆนอกเหนือจาก harmonic ที่เกิดจากสภาพปกติ) เพราะบริษัทออกแบบเกรตติง (grating) ที่อยู่ภายในให้ใช้เฉพาะในย่านแสงมองเห็น (visible light) เท่านั้น (ในสภาพปกติเมื่อแสงตกกระทบผิววัตถุใดๆจะเกิด harmonic 2^{nd} , 3^{rd} , 4^{th} , ..., n^{th} เนื่องจากแสงที่สะท้อนจากผิวของวัตถุใดๆมีได้หลายค่าด้วยมุมที่ต่างกันเป็นเหตุให้เกิด harmonic ขึ้นได้)

สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ภายหลังถูกกระตุ้นด้วย N_2 -laser จะเรืองแสงออกทุกทิศทุกทางเสมือนเป็นแหล่งกำเนิดแสงแบบจุด (point source) เราสามารถรวบรวมปริมาณแสงเหล่านี้ให้แรงมากขึ้นโดยใช้กระจกสะท้อนแสง (Mirror) เพื่อสะท้อนแสงที่ทะลุผ่านแผ่นฐานที่เป็นแก้วให้ย้อนกลับเข้าสู่เลนส์รวมแสง (M_1 , M_2) ที่ปรับระยะโฟกัสให้สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ไปตกข้างใน monochromator โดยผ่านตัวกรองแสง (filter) ซึ่งทำหน้าที่กรองแสงที่มีค่าความยาวคลื่นในย่านที่ต้องการเท่านั้นจึงจะผ่านไปได้ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวกรองแสงชนิดที่ยอมให้แสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 400 nm ผ่านเท่านั้น เหตุผลเพื่อต้องการกรองค่าความยาวคลื่น 337 nm ที่มีบางส่วนสะท้อนมาจากลำแสงของ N_2 -laser แสงที่ผ่านเข้า monochromator จะถูกเลือกเฉพาะความยาวคลื่นค่าใดค่าหนึ่งเพียงค่าเดียวด้วยเกรตติงซึ่งควบคุมการหมุนด้วยคอมพิวเตอร์

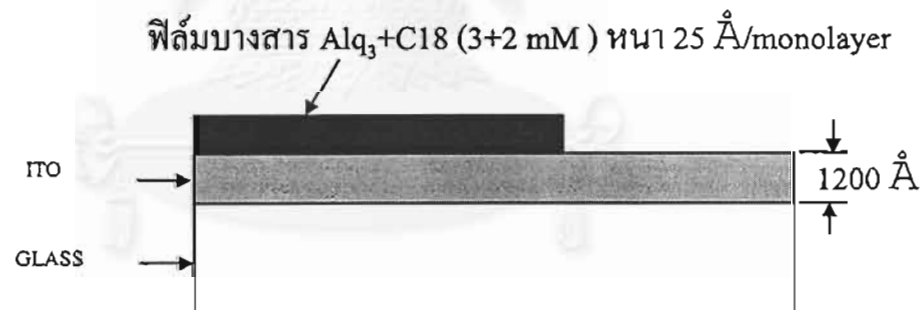
สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่ออกจาก monochromator จะถูกส่งให้หลอดขยายแสง (PMT) เพื่อเปลี่ยนสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าซึ่งสามารถปรับเกณฑ์การขยาย (Gain) ได้ด้วยการปรับแรงดันไฟฟ้าจากภาคจ่ายแรงดันสูง (High Voltage) ที่สามารถปรับอยู่ในช่วง 0-1200 V_{DC} และปรับเกณฑ์ได้ด้วยการปรับค่าความต้านทานภาคเอาต์พุต (out put resistance) โดยที่เกณฑ์การขยายจะแปรผันตรงกับค่าแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายไปเลี้ยงหลอดขยายแสง สำหรับงานวิจัยนี้ได้ปรับแรงดันไฟฟ้าไว้ที่ 750 V_{DC}

สัญญาณไฟฟ้าจากหลอดขยายแสง (PMT) ถูกส่งให้ Lock-in-Amplifier เพื่อขยายสัญญาณไฟฟ้าอ่อนๆ ให้มีขนาดแรงดันสูงขึ้นและสามารถกำจัดสัญญาณรบกวน (noise) ที่ปนมากับสัญญาณไฟฟ้าให้ลดน้อยลงด้วยการขยายสัญญาณเป็นช่วงๆ ที่ควบคุมด้วยสัญญาณ Sync จาก N_2 -laser โดยสามารถปรับความถี่อยู่ในระหว่าง 0-30 Hz การทำงานของ Lock-in-Amplifier จะทำการขยายสัญญาณเป็นช่วงๆ โดยสัมพันธ์กับช่วงความถี่ที่ส่งมาจากสัญญาณ Sync สภาพเช่นนี้เรียกว่าสภาพถูกล็อกการขยาย (Locked) หลักการนี้เหมาะที่จะนำไปใช้ขยายสัญญาณที่มีขนาดต่ำๆ ระดับไมโครโวลต์

สัญญาณจาก Lock-in-Amplifier จะถูกแสดงผลด้วย Digital Volt Meter (DVM) และต่อเข้ากับคอมพิวเตอร์หรือ X-Y Recorder เพื่อบันทึกผลการทดลอง

5.2.1 ผลการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน

โครงสร้างพื้นฐานของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) แสดงในรูปที่ 5.2



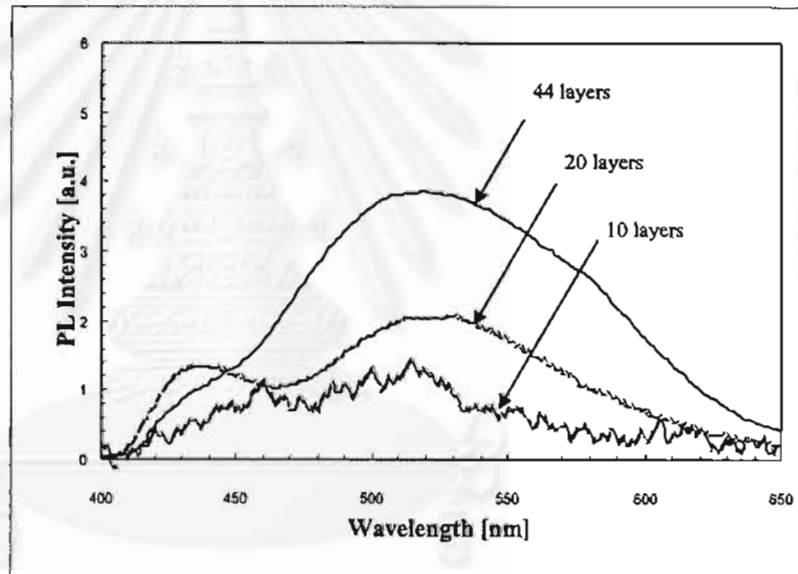
รูปที่ 5.2 โครงสร้างของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) แบบพื้นฐาน

ฟิล์มบาง LB จะถูกนำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ในระบบการวัดในรูปที่ 5.1 โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 แบบ คือ

5.2.1.1 ศึกษาผลกระทบของจำนวนชั้นโมโนเลเยอร์ที่มีต่อสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์

การทดลอง

ฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่ถูกเตรียมขึ้นด้วยจำนวนชั้นโมโนเลเยอร์ที่ต่างกันคือ 10, 20, 44 monolayers ตามลำดับ ด้วยอัตราการเคลือบฟิล์มเท่ากับ 6 mm/min ลักษณะการเคลือบฟิล์มแบบ Y-type จากนั้นนำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์โดยวัดในอุณหภูมิต่ำ ผลการวัดแสดงในรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่จำนวนเลเยอร์ต่างกัน

อธิบายผลการทดลอง

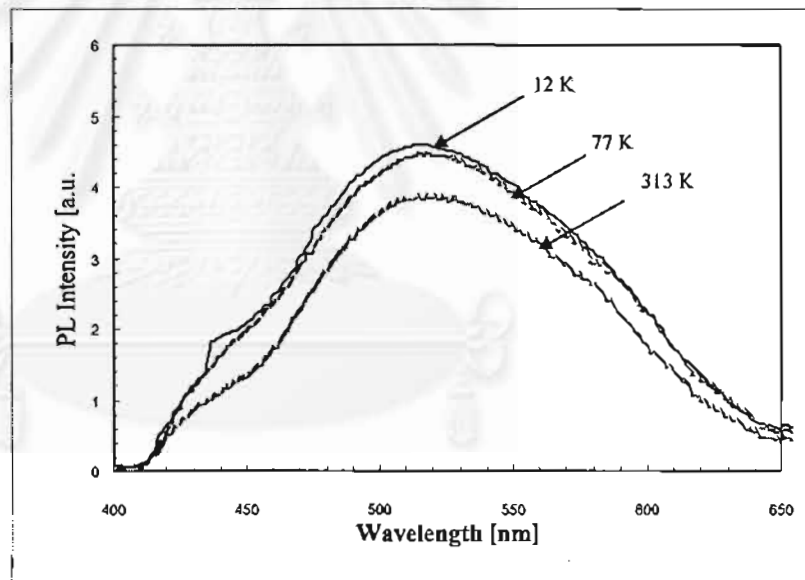
ฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ให้การเปล่งแสงสีเขียวในช่วง 420-650 nm มียอดสเปกตรัมที่ 530 nm (ลักษณะของสัญญาณคล้ายกับสัญญาณ PL ที่วัดได้จากแบบสารละลาย Alq_3 จากรูปที่ 3.6 คือมียอดสเปกตรัมที่ 530 เหมือนกัน ต่างกันที่สัญญาณ PL ของแบบฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ให้ช่วงการเปล่งแสงกว้างกว่า) ขนาดของสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์มีความ

แรงมากขึ้นเมื่อจำนวนชั้นของโมโนเลเยอร์ของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) มีค่ามากขึ้น แสดงว่าขนาดของสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์มีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3

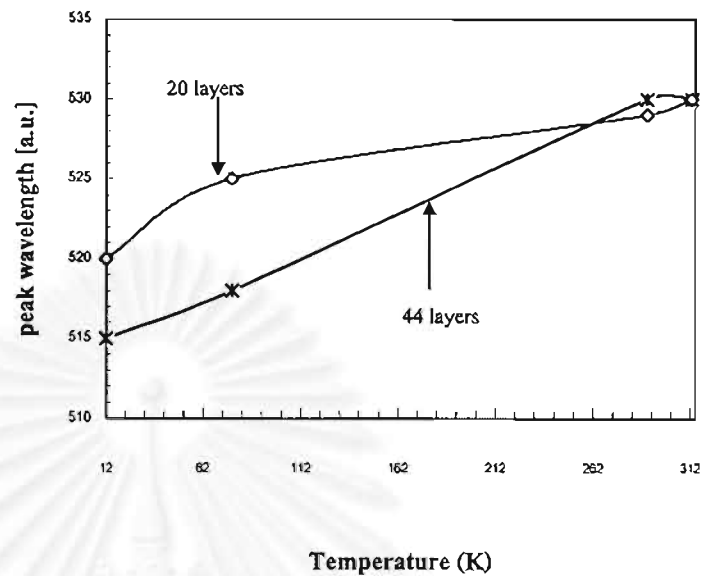
5.2.1.2 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์

การทดลอง

เตรียมฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) หนา 44 monolayers จำนวน 1 ชั้น นำไปบรรจุใน Cryostat Chamber ที่ต่อเข้ากับชุดปั๊มฮีเลียมเหลว (Liquid Helium Pump) ซึ่งควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) ที่สามารถควบคุมผ่านทางคอมพิวเตอร์ได้อีกทางหนึ่ง จากนั้นจะทำการลดอุณหภูมิของฟิล์มบาง LB ไปที่ 77K และ 12K ตามลำดับ จากนั้นวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ด้วยระบบการวัดในรูปแบบที่ 5.1 ผลการทดลองแสดงในรูปแบบที่ 5.4, 5.5 ตามลำดับ



รูปที่ 5.4 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่มีอุณหภูมิต่างกัน



รูปที่ 5.5 การเคลื่อนของยอดสเปกตรัม PL และอุณหภูมิการวัดที่มีจำนวนเลเยอร์ต่างกัน

ผลการทดลอง

ฟิล์มบาง LB ของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM) ให้การเปล่งแสงสีเขียวในช่วง 420-650 nm มียอดสเปกตรัมที่ 530 nm เมื่ออุณหภูมิของฟิล์มลดลงทำให้ขนาดของสัญญาณแรงมากขึ้นและพบว่ายอดสเปกตรัมจะเคลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นสั้น (blue shift) ประมาณ 10-15 nm แสดงว่าช่องว่างพลังงาน (energy bandgap) ของฟิล์มบางสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM) อาจจะมีค่ากว้างมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของสัญญาณสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลงแสดงว่าขณะส่งผ่านพลังงาน (singlet-singlet transition และ singlet-triplet transition) ของสารที่อุณหภูมิต่ำๆ มีความเป็นระเบียบและมีผลกระทบจากปรากฏการณ์โฟนอน (phonon effect) เนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลข้างเคียงน้อยลง ทำให้พลังงานมีการสูญเสียน้อยทำให้สัญญาณ PL ที่ 12 K มีขนาดสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณ PL ที่ 313 K (ลักษณะของสัญญาณ PL ที่ได้คล้ายกับสัญญาณในรูปแบบที่ 3.7 ต่างกันที่มีการเคลื่อนของยอดสเปกตรัมมากกว่าและมีช่วงการเปล่งแสงกว้างกว่า) การเคลื่อนของยอดของสเปกตรัม แสดงในรูปที่ 5.5

5.2.2 ผลการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB แบบ Single

Heterostructure

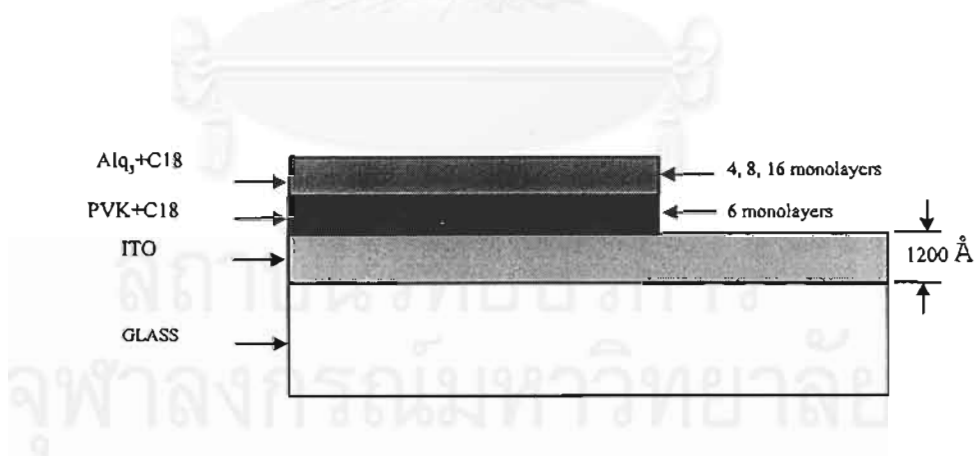
โครงสร้างของฟิล์มบาง LB ของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM)/ $\text{PVK}+\text{C18}$ (3+2 mM) เพื่อใช้วัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ แสดงในรูปที่ 5.6 สาร PVK; C_{99} มี MW = 1188, จุดเดือดที่ 300°C , ความหนาแน่น = 1.2 g/cm^3 , $n = 1.68$, ผงสีขาว โครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 5.7 Π -A isotherm ของสาร $\text{PVK}+\text{C18}$ (3+2 mM) แสดงในรูปที่ 5.8 ฟิล์มบาง LB จะถูกนำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ในระบบการวัดรูปที่ 5.1

5.2.2.1 ศึกษาผลกระทบของจำนวนชั้นโมโนเลเยอร์ที่มีต่อสัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์

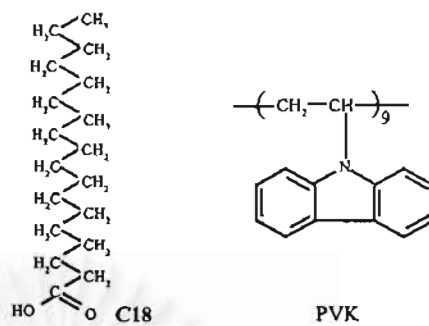
การทดลอง

เตรียมฟิล์มบางฟิล์มบาง LB ของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM)/ $\text{PVK}+\text{C18}$ (3+2 mM) ที่มีโครงสร้างเหมือนในรูปที่ 5.6 จำนวน 3 ชั้นให้ได้จำนวนชั้นโมโนเลเยอร์เท่ากับ 4, 8, 16 monolayers ของสาร ($\text{Alq}_3+\text{C18}$) และ 6 monolayers ของสาร ($\text{PVK}+\text{C18}$) ตามลำดับจากนั้นนำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ด้วยระบบการวัดในรูปที่ 5.1 โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ผลการวัดแสดงในรูปที่ 5.9

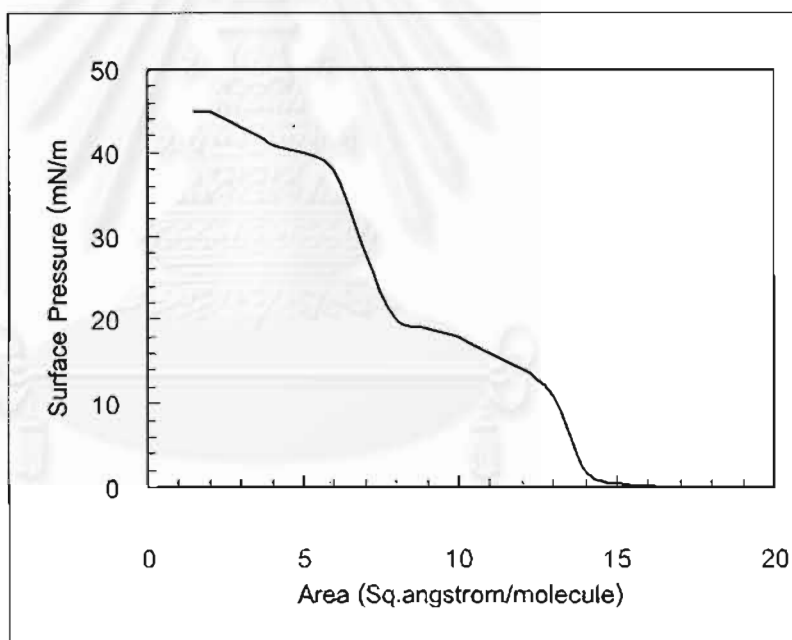
หมายเหตุ จากการวัด PL ของสาร PVK เปล่าๆ ไม่พบว่ามีเปล่งแสง



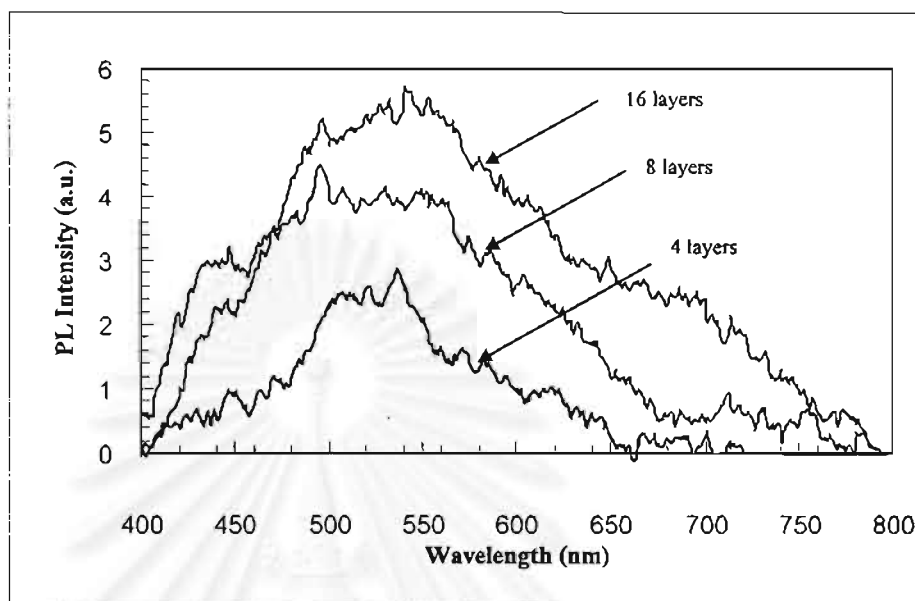
รูปที่ 5.6 โครงสร้างฟิล์มบางแบบ Single Heterostructure



รูปที่ 5.7 โครงสร้างโมเลกุลสาร PVK และ C18



รูปที่ 5.8 ความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุล (Π -A isotherm) ของสาร PVK+C18(3+2 mM)



รูปที่ 5.9 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2mM)/PVK+C18(3+2 mM) ที่มีจำนวนเลเยอร์ต่างกัน

อธิบายผลการทดลอง

จากผลการวัด Π -A isotherm ของสาร PVK+C18 (3+2 mM) พบว่ามีค่า target pressure ≈ 20 mN/m และมีค่า area $\approx 10 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ มีความหนาประมาณ $70 \text{ \AA}/\text{monolayer}$

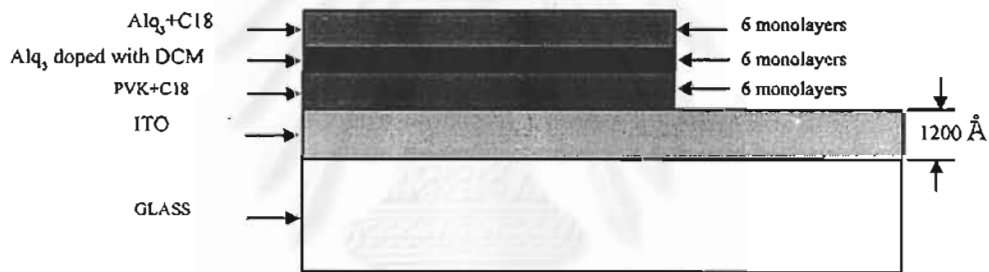
ฟิล์มบาง LB ของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM)/PVK+C18 (3+2 mM) ให้การเปล่งแสงสีเขียว ในช่วง 420-750 nm มียอดสเปกตรัมที่ 540 nm พบว่าสาร PVK ซึ่งทำหน้าที่เป็นชั้นลำเลียงโฮล (Hole Transport) มีส่วนช่วยให้สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์มีขนาดสูงมากกว่าฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน (จากรูปที่ 5.2) เมื่อเทียบกับกรณีที่มีจำนวนเลเยอร์ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เป็นผลจากชั้น Hole Transport จะช่วยเพิ่มการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอุลตราไวโอเล็ต (280-460 nm) (จากรูปที่ 5.18) ทำให้สัญญาณโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่วัดได้มีขนาดสูงมากขึ้น แต่สัญญาณมีช่วงกว้างมากกว่า

5.2.3 ผลการทดลองวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มบาง LB แบบ Double

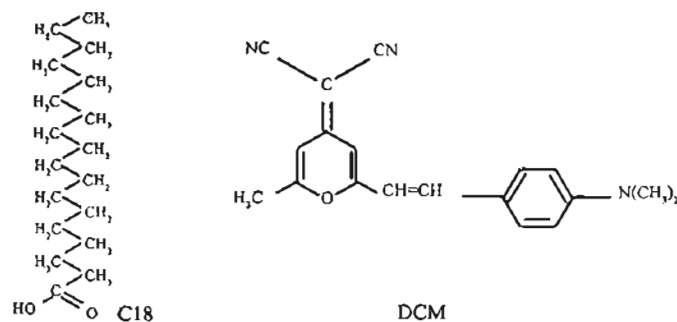
Heterostructure

การทดลอง

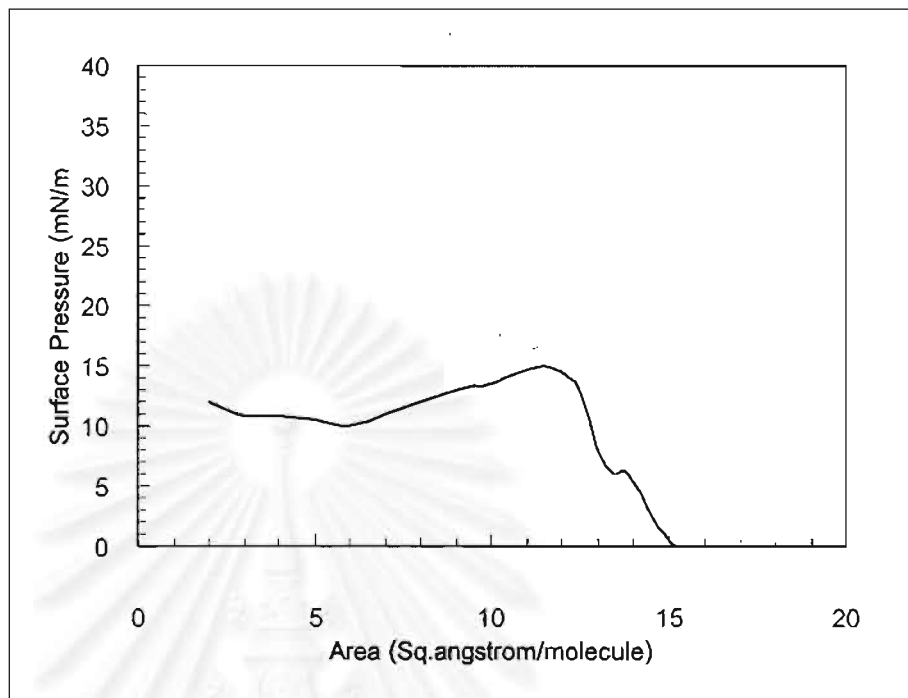
เตรียมฟิล์มบางของสาร Alq₃+C18 (3+2 mM)/ Alq₃+C18 (3+2 mM) Doped with DCM/PVK+C18 (3+2 mM) ที่มีโครงสร้างตามรูปที่ 5.10 จำนวน 1 ชั้น โดยใช้สาร DCM ปริมาตร 80 μ l ผสมกับสาร Alq₃ +C18(3+2 mM) 1 ml โครงสร้างโมเลกุลของสาร DCM แสดงในรูปที่ 5.11 ($n = 1.30$) ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุล แสดงในรูปที่ 5.12 ผลการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสาร DCM ที่อุณหภูมิห้อง แสดงในรูปที่ 5.13 ผลการวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure แสดงในรูปที่ 5.14



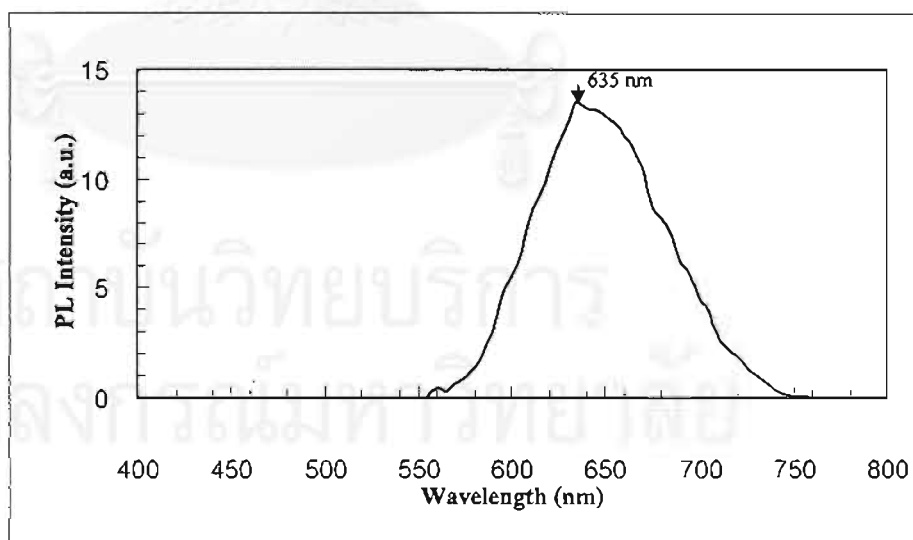
รูปที่ 5.10 โครงสร้างฟิล์มบางแบบ Double Heterostructure



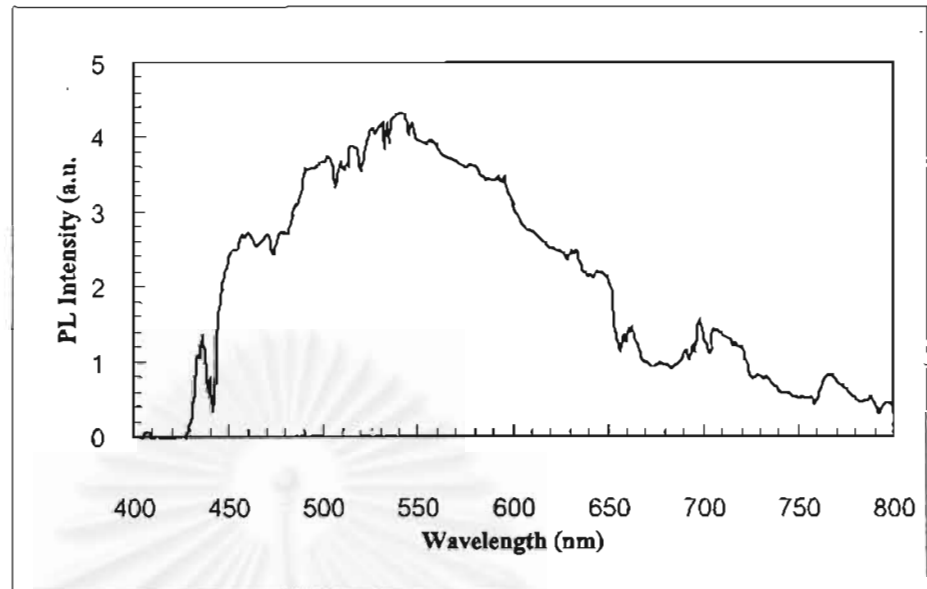
รูปที่ 5.11 โครงสร้างโมเลกุลของสาร DCM และ C18



รูปที่ 5.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันผิวกับความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุลของสาร $Alq_3 + C18(3+2mM) + DCM$



รูปที่ 5.13 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสาร DCM วัดที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 5.14 สเปกตรัมโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของฟิล์มแบบ

Double Heterostructure

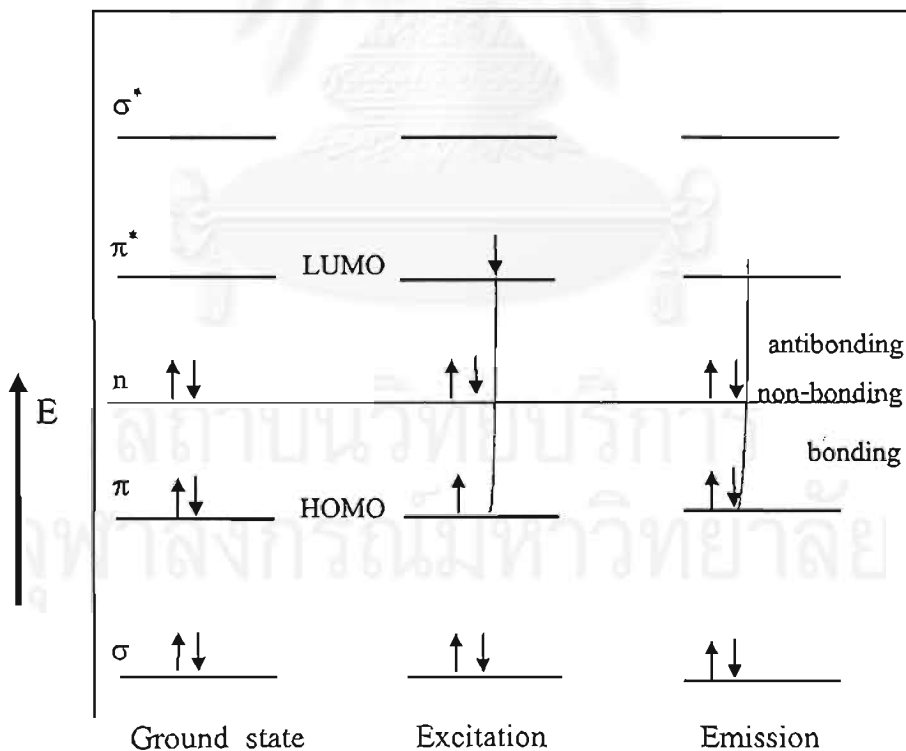
ผลการทดลอง

ผลการทดลองพบว่าสาร DCM ให้การเปล่งแสงสีแดงมีขดสเปกตรัมที่ 635 nm เมื่อนำสาร $Alq_3+C18(3+2 \text{ mM})$ โคปด้วยสาร DCM เคลือบในโครงสร้างแบบ DH เพื่อทำหน้าที่เป็นชั้นเปล่งแสง ทำให้สัญญาณ PL มีขนาดสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสาร $Alq_3+C18(3+2 \text{ mM})$ ของโครงสร้างแบบอื่นที่จำนวนเลขอร์ใกล้เคียงกันและพบว่าการเคลื่อนของขดสเปกตรัมไปอยู่ที่ 545 nm โดยมีช่วงการเปล่งแสงที่กว้างกว่าคืออยู่ในช่วง 420-800 nm สำหรับค่าความดันผิวกับพื้นที่สารต่อโมเลกุลของสาร $Alq_3+C18(3+2 \text{ mM})$ โคปด้วย DCM พบว่ามีค่า target pressure $\approx 7 \text{ mN/m}$ และมีค่า area $\approx 14 \text{ Sq.angstrom/molecule}$ ฟิล์มบางที่ได้มีค่าดัชนีหักเหของแสงประมาณ 1.32

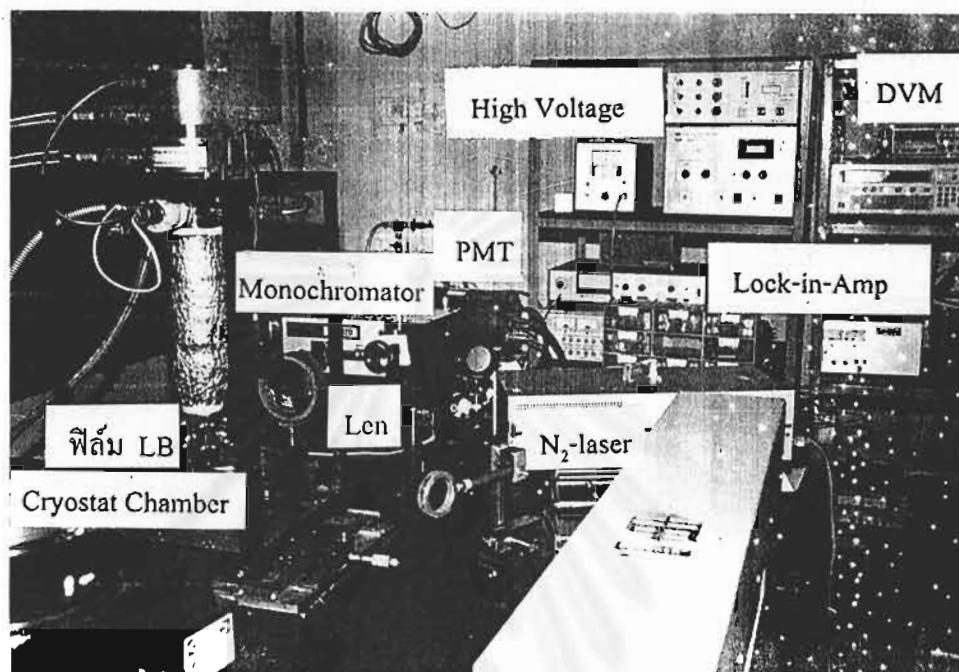
5.2.4 ปฏิกิริยาโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของสาร Alq_3

การเรืองแสงสีเขียวของฟิล์มบาง LB ของสาร $Alq_3+C18(3+2 \text{ mM})$ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ (N_2 -laser) สามารถอธิบายได้ดังนี้คือ เมื่อสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ยังไม่ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานใดๆ เราเรียกว่าสถานะนี้เป็นสถานะพื้น (ground state) จะมีคู่อิเล็กตรอน (electron pairs) อยู่ที่ระดับพลังงาน HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) เมื่อสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3 ถูกกระตุ้นด้วยพลังงานจากแสงเลเซอร์ในโดเมนที่มีค่าพลังงานโฟตอนเท่ากับ 3.68 eV ซึ่งมี

ค่ามากกว่าช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq₃ (สารกึ่งตัวนำอินทรีย์มีช่องว่างพลังงานประมาณ 2.7 eV) ทำให้อิเล็กตรอนตัวใดตัวหนึ่งกระโดดจากระดับพลังงาน HOMO ขึ้นไปยังระดับ LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่นี้จะอยู่ในชั้น π -orbital (เรียกว่า π -electron) จากระดับ π -bonding ขึ้นไปยัง π^* -antibonding เราเรียกการส่งผ่านของอิเล็กตรอนแบบนี้ว่า $\pi \rightarrow \pi^*$ transition เมื่ออิเล็กตรอนขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงาน LUMO จะไม่เสถียรและจะตกกลับยังระดับ HOMO อีกครั้งพร้อมกับปล่อยพลังงานออกมา (emission) ในรูปพลังงานแสงในช่วงแสงสีเขียว (420-650 nm) ซึ่งจะใช้เวลาสั้นมากประมาณ 10^{-11} วินาที สาเหตุที่ไม่มีการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนในระดับ σ -orbital (เรียกว่า σ electron) เนื่องจากพลังงานที่มากกระตุ้นมีค่าไม่พอที่จะทำให้อิเล็กตรอนสามารถกระโดดจาก σ -bonding ขึ้นไปยัง σ^* -antibonding ได้ (การเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนในระดับ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition ของสารอินทรีย์โดยทั่วไปต้องใช้พลังงานโฟตอนสูงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่า 165 nm) [25] ปรากฏการณ์เปล่งแสง (fluorescence) สามารถอธิบายได้ด้วยโคออร์ดิเนชันการส่งผ่านทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Transition) แสดงในรูปที่ 5.15 ภาพถ่ายการเปล่งแสงของฟิล์มบาง LB แสดงในรูปที่ 5.16



รูปที่ 5.15 การเปลี่ยนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ในสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq₃

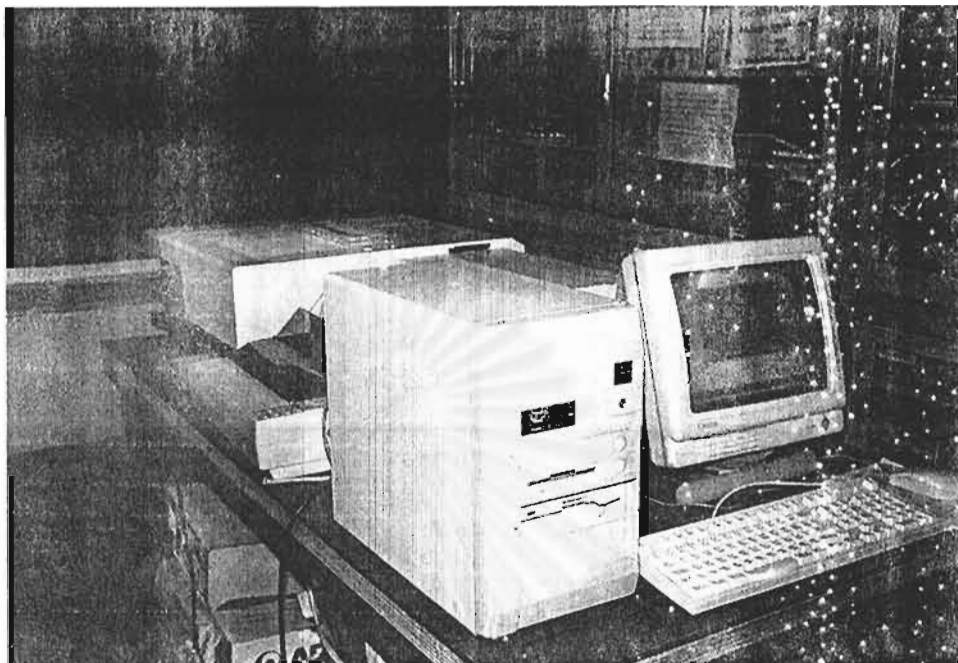


รูปที่ 5.16 ภาพถ่ายการเปล่งแสงของฟิล์มสาร Alq_3 ที่บรรจุใน Cryostat Chamber

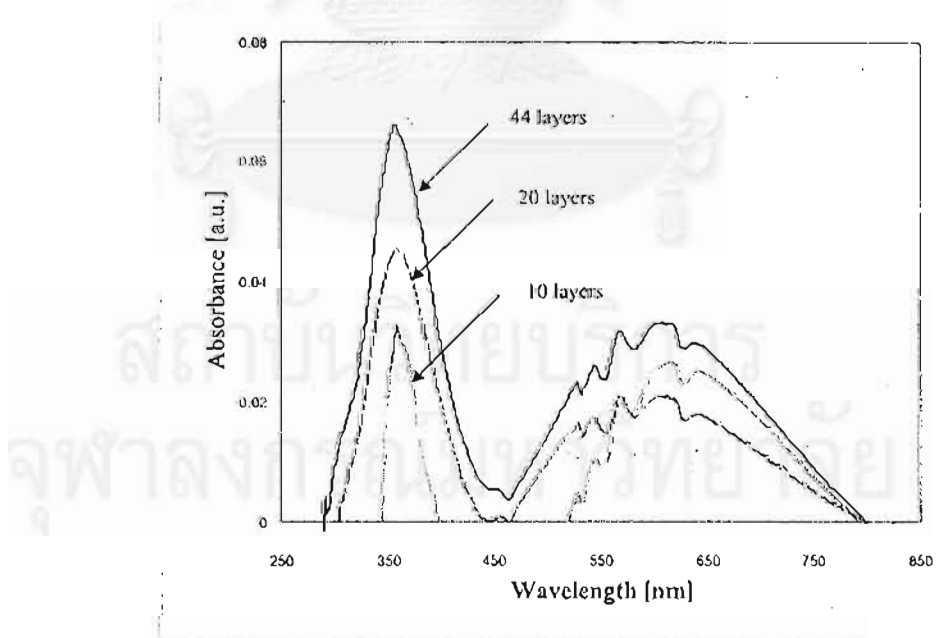
5.3 การวัดการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง LB

การทดลอง

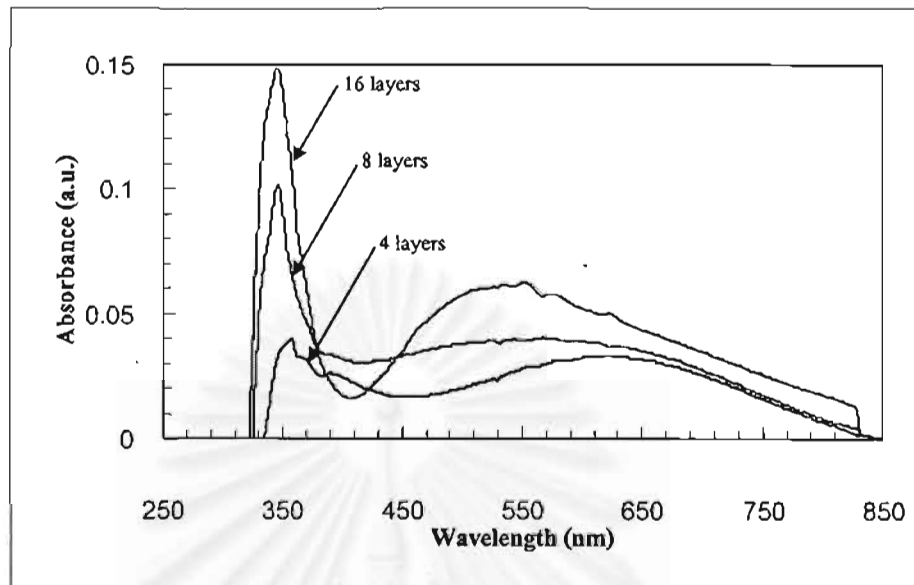
เตรียมฟิล์มบาง LB ของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM) ที่มีจำนวนชั้นโมโนเลเยอร์เท่ากับ 10, 20, 44 monolayers ตามลำดับ (ดังแสดงในรูปที่ 5.2) $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM)/PVK+C18 (3+2 mM) 4, 8, 16 monolayers ตามลำดับ (ดังแสดงในรูปที่ 5.6) และ $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM)/ Alq_3 Doped with DCM/PVK+C18 (3+2 mM) 6 monolayers (ดังแสดงในรูปที่ 5.10) แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV/VIS/NIR Scanning Spectrophotometer รุ่น UV-3101PC ของบริษัท Shimadzu, JAPAN. แสดงในรูปที่ 5.17 โดยวัดในอุณหภูมิห้อง ผลการวัดแสดงในรูปที่ 5.18, 5.19 และ 5.20



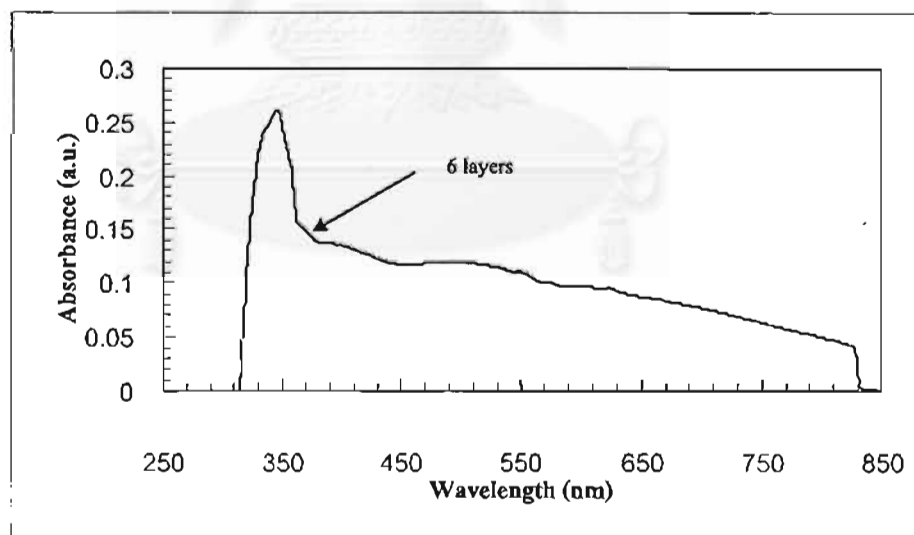
รูปที่ 5.17 ภาพถ่ายเครื่อง UV/VIS/NIR Scanning Spectrophotometer UV-3101PC



รูปที่ 5.18 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM)



รูปที่ 5.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure



รูปที่ 5.20 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของฟิล์มบางที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure

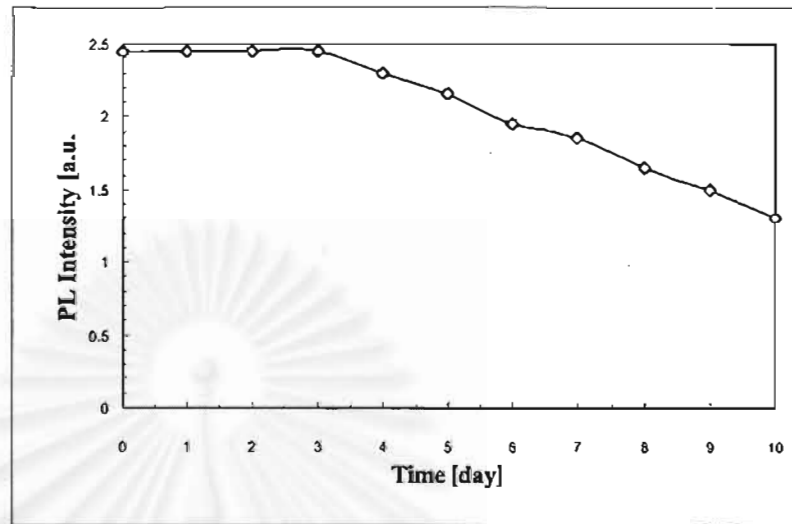
ผลการทดลอง

พบว่าฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) มีการดูดกลืนแสง 2 ช่วงคือ 280-460 nm และ 480-650 nm โดยที่ฟิล์มหนากว่ามีการดูดกลืนแสงได้มากกว่าฟิล์มบาง โดยเฉพาะในช่วงแสงอุลตราไวโอเลต (ในช่วง 280-460 nm) และฟิล์มแบบ Double Heterostructure มีการดูดกลืนแสงได้มากกว่าฟิล์มแบบ Single Heterostructure และแบบพื้นฐาน

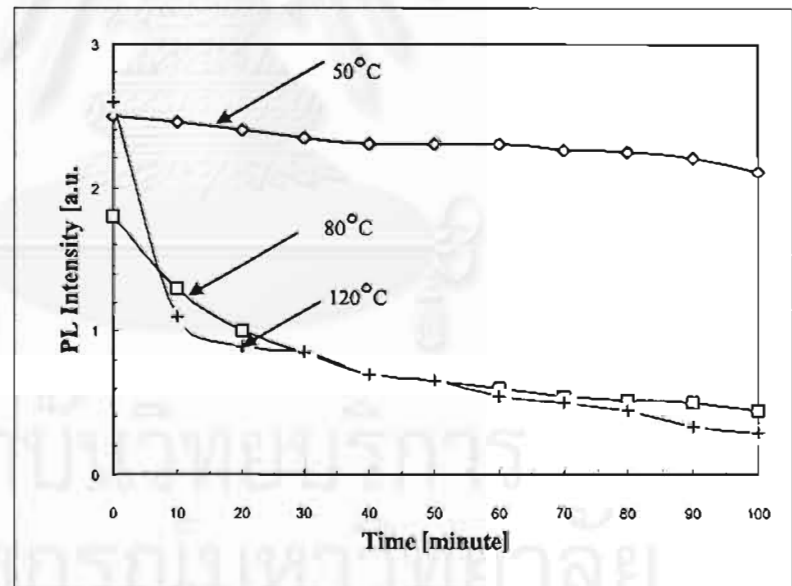
5.4 การวัดการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง LB

การทดลอง

- 1) เตรียมฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ให้ได้จำนวนชั้น โมโนเลเยอร์เท่ากับ 30 โมโนเลเยอร์ จำนวน 1 ชั้น นำไปวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ด้วยระบบการวัดดังแสดงในรูปที่ 5.1 โดยวัดที่อุณหภูมิห้อง การวัดจะกระทำเป็นเวลา 1-10 วัน วัดวันละหนึ่งครั้ง ภายหลังจากวัดฟิล์มจะนำไปเก็บที่เดิมภายในตู้เก็บฟิล์มภายใต้ อุณหภูมิห้อง ผลการวัดแสดงในรูปที่ 5.21
- 2) เตรียมฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ให้ได้จำนวน 30 โมโนเลเยอร์ จำนวน 3 ชั้น ที่ควบคุมกรรมวิธีในขณะที่ทำการเคลือบฟิล์มให้เหมือนกัน โดยแบ่งการทดลองดังนี้
 - 2.1) ชั้นที่ 1 นำไปอบในตู้อบความร้อนโดยรักษาอุณหภูมิที่ $50^{\circ}C$ เป็นเวลา 100 นาที ขณะทำการอบนี้จะนำชิ้นงานออกมาวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นช่วงเวลา (10, 30, 60 นาที) แล้วนำผลไปเปรียบเทียบกับผลในช่วงก่อนนำเข้าสู่อบความร้อน
 - 2.2) ชั้นที่ 2 นำไปอบในตู้อบความร้อนโดยรักษาอุณหภูมิที่ $80^{\circ}C$ เป็นเวลา 100 นาที ขณะทำการอบนี้จะนำชิ้นงานออกมาวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นช่วงเวลา (10, 30, 60 นาที) แล้วนำผลไปเปรียบเทียบกับผลในช่วงก่อนนำเข้าสู่อบความร้อน
 - 2.3) ชั้นที่ 3 นำไปอบในตู้อบความร้อนโดยรักษาอุณหภูมิที่ $120^{\circ}C$ เป็นเวลา 100 นาที ขณะทำการอบนี้จะนำชิ้นงานออกมาวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์เป็นช่วงเวลา (10, 30, 60 นาที) แล้วนำผลไปเปรียบเทียบกับผลในช่วงก่อนนำเข้าสู่อบความร้อนผลการวัดแสดงในรูปที่ 5.22



รูปที่ 5.21 การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM) ที่เก็บไว้ในอุณหภูมิห้อง



รูปที่ 5.22 การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางของสาร $\text{Alq}_3+\text{C18}$ (3+2 mM) ที่อุณหภูมิการวัดของฟิล์มต่างกัน

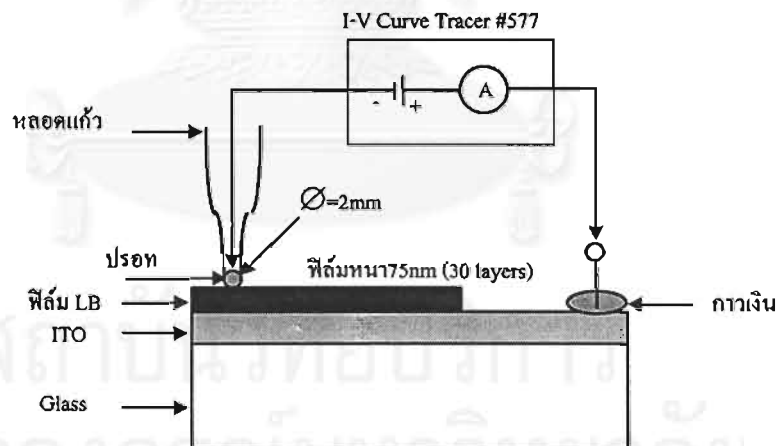
ผลการทดลอง

พบว่าฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) จะเริ่มเสื่อมสภาพภาย หลังถูกเก็บไว้ในตู้เก็บฟิล์มภายใต้อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน สังเกตได้จากขนาด สัญญาณ PL เริ่มลดลง ทำให้ทราบว่าฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) มีช่วงเวลาชีวิตประมาณ 3 วัน นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มจะเสื่อมสภาพเร็วขึ้นเมื่อ ฟิล์มได้รับอุณหภูมิสูง (มากกว่า $80^{\circ}C$)

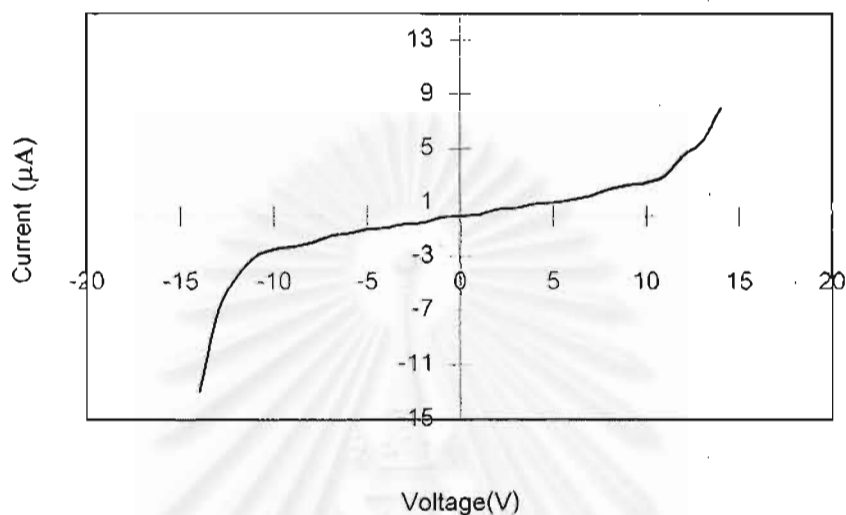
5.5 การวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน

การทดลอง

เตรียมฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่มีจำนวนเท่ากับ 30 โมโนเลเยอร์ จำนวน 1 ชิ้น จากนั้นนำไปวัดความหนาด้วยเครื่อง Ellipsometer พบว่าได้ความหนา ประมาณ 75 nm จากนั้นนำไปวัดหาความสัมพันธ์ของกระแสและแรงดัน (I-V Curve) ด้วย เครื่อง I-V Curve Tracer 750 วงจรการทดลองแสดงในรูปที่ 5.23 ผลการทดลองแสดงใน รูปที่ 5.24

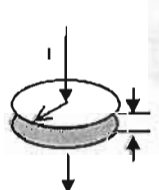


รูปที่ 5.23 วงจรการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มที่มี โครงสร้างแบบพื้นฐาน



รูปที่ 5.24 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน

การคำนวณหาค่าสภาพนำไฟฟ้า



จากสูตร $R = \frac{\rho d}{A} = \frac{\rho d}{\pi r^2}$

$\rho = \frac{R \pi r^2}{d}$

แทนค่า R ที่ได้จาก slope ของ I-V Curve จากรูปที่ 5.24

$$\therefore \rho = \frac{5 \times 10^6 \pi (1 \times 10^{-3})^2}{75 \times 10^{-9}} \quad \Omega \cdot m$$

$$\rho = 2.09 \times 10^{10} \quad \Omega \cdot cm$$

จากสูตร $\rho = \frac{1}{\sigma}$

$$\sigma = \frac{1}{2.09 \times 10^{10}} \quad S/cm$$

$$\therefore \text{conductivity } (\sigma) = 4.77 \times 10^{-11} \quad S/cm$$

หมายเหตุ R=ค่าความต้านทานไฟฟ้า, d=ความหนาของฟิล์ม, A=พื้นที่ตั้งฉากกับการไหลของกระแส, ρ = ค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะของสาร (Resistivity)

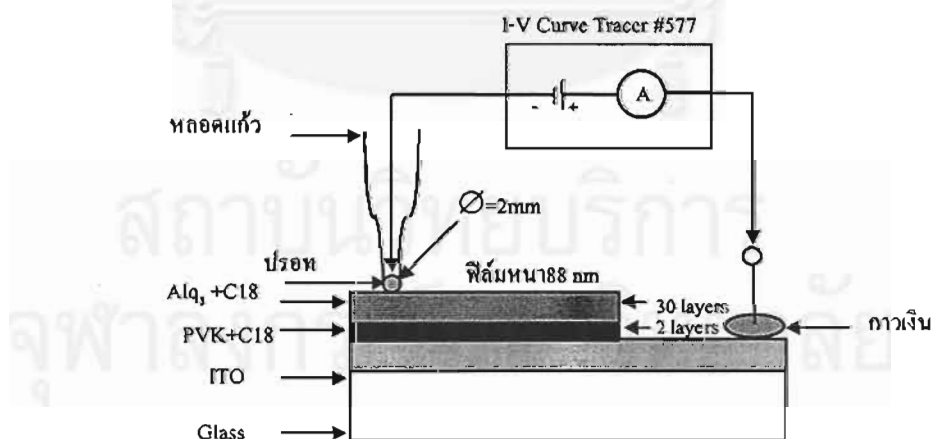
ผลการทดลอง

พบว่าฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐานมีค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มสูงมากจนถือได้ว่าฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) มีสภาพเป็นฉนวนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าประมาณ $5\text{ M}\Omega$ ที่แรงดัน 10 volt และกระแส $2\ \mu\text{A}$ (ช่วงกราฟเป็นเชิงเส้น) เมื่อนำไปคำนวณแล้วจะได้ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ประมาณ $4.77 \times 10^{-11}\text{ S/cm}$

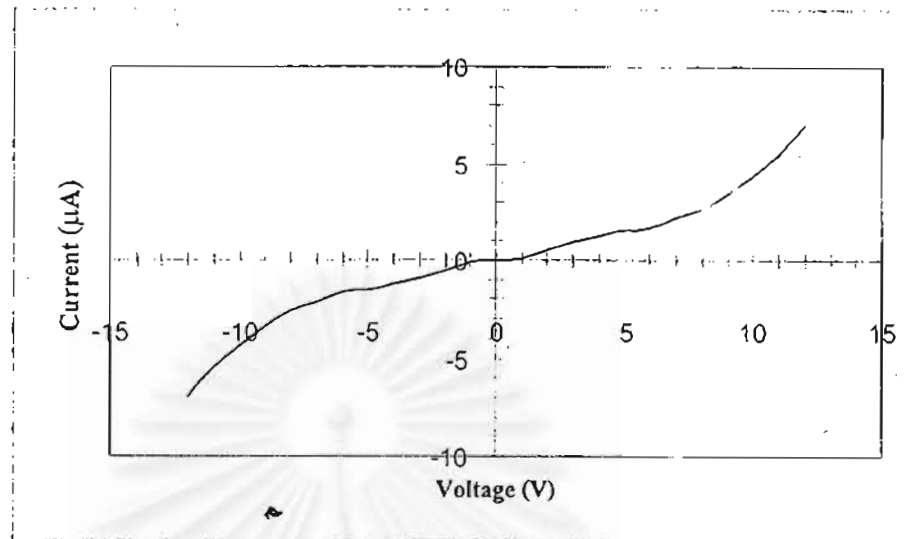
5.6 การวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure

การทดลอง

เตรียมฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM)/ $PVK+C18$ (3+2mM) ที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure ให้ได้จำนวนชั้นเท่ากับ 30 โมโนเลเยอร์ จำนวน 1 ชั้น จากนั้นนำไปวัดความหนาด้วยเครื่อง Ellipsometer พบว่ามีความหนาทั้งหมดประมาณ 88 nm (ฟิล์มสาร $PVK+C18$ หนาประมาณ $70\ \text{\AA}/\text{monolayers}$ จำนวน 2 โมโนเลเยอร์) จากนั้นนำไปวัดหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดัน (I-V Curve) ด้วยเครื่อง I-V Curve Tracer 750 วงจรทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันแสดงในรูปที่ 5.25 ผลการทดลองแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันแสดงในรูปที่ 5.26



รูปที่ 5.25 วงจรการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์มบาง LB ของสาร Alq_3+C18 (3+2 mM)/ $PVK+C18$ (3+2 mM) ที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure



รูปที่ 5.26 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันของฟิล์มบาง LB ของสาร $Alq_3+C18(3+2\text{ mM})/PVK+C18(3+2\text{ mM})$ 30 โมโนเลเยอร์

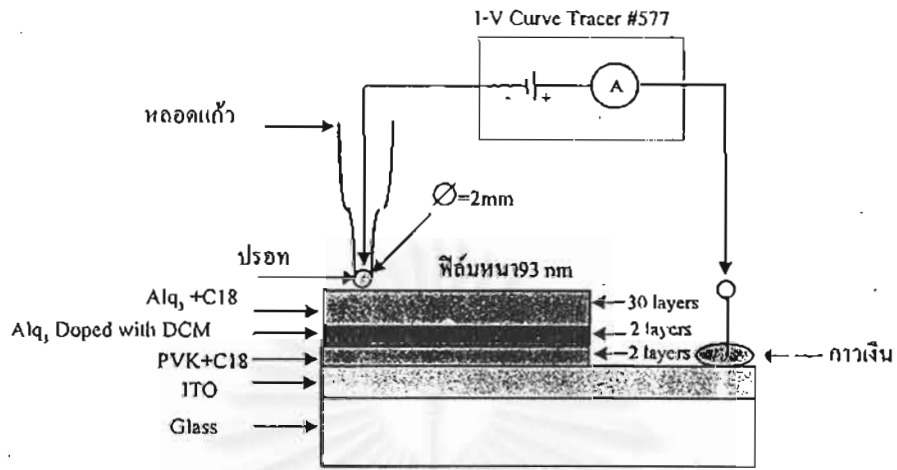
ผลการทดลอง

พบว่าฟิล์มบาง LB ของสาร $Alq_3+C18(3+2\text{ mM})$ ที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure มีค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำกว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าประมาณ $2.83\text{ M}\Omega$ วัดที่แรงดัน 8.5 volt และกระแสที่ $3\text{ }\mu\text{A}$

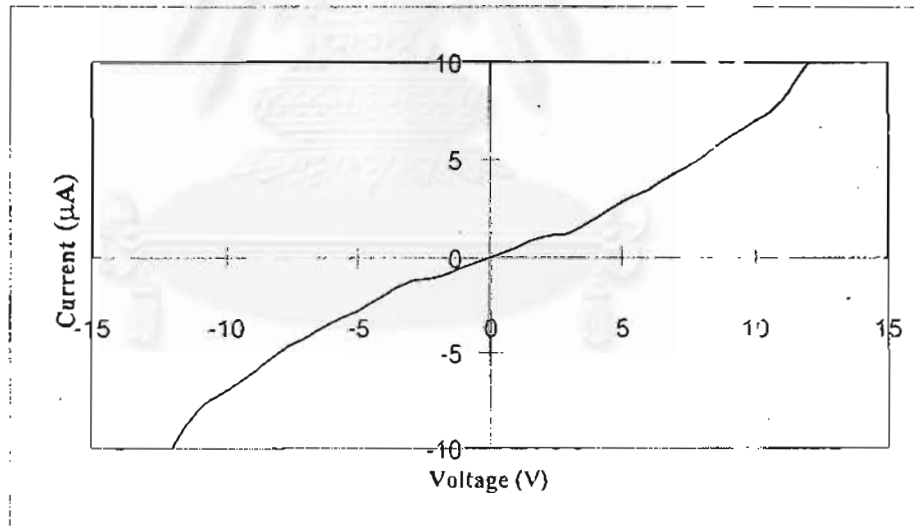
5.7 การวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure

การทดลอง

เตรียมฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure ตามรูปที่ 5.27 จากนั้นนำไปวัดความหนาด้วยเครื่อง Ellipsometer พบว่ามีความหนาประมาณ 93 nm โดยที่ชั้นสาร Alq_3 Doped with DCM มีความหนาประมาณ $67\text{ \AA}/\text{monolayer}$ จากนั้นนำไปหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับแรงดันด้วยเครื่อง I-V Curve Tracer 750 วงจรการทดลองแสดงในรูปที่ 5.27 ผลการวัดแสดงในรูปที่ 5.28



รูปที่ 5.27 วงจรการวัดกระแสและแรงดันของฟิล์มแบบ Double Heterostructure



รูปที่ 5.28 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบางแบบ Double Heterostructure

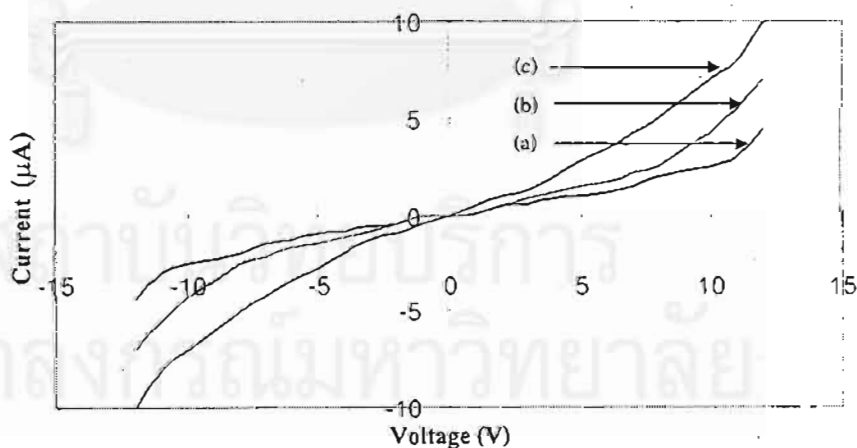
ผลการทดลอง

พบว่าฟิล์มบาง ฟิล์มบาง LB ของสาร Alq₃+C18 (3+2 mM) แบบ Double Heterostructure มีค่าความต้านทานไฟฟ้าประมาณ 1.37 MΩ วัดที่ แรงดัน 11 volt และกระแสที่ 8 µA ซึ่งมีค่าความต้านทานไฟฟ้าน้อยกว่าฟิล์มแบบพื้นฐานและแบบ Single Heterostructure

5.8 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มบาง LB สาร Alq_3+C18 (3+2 mM) ให้การเปล่งแสงสีเขียวในช่วงความยาวคลื่น 420-650 nm มียอดที่ 530 nm โดยฟิล์มหนาเปล่งแสงมากกว่าฟิล์มบางซึ่งสัมพันธ์กับผลการดูดกลืนแสงที่ฟิล์มหนามีการดูดกลืนแสงมากกว่าฟิล์มบาง (ในช่วง 280-460 nm) และพบว่าเมื่อลดอุณหภูมิค่าลงทำให้ยอดสเปกตรัมมีการเคลื่อนไปทางด้านความยาวคลื่นสั้น (blue shift) ประมาณ 10-15 nm แสดงว่าช่องว่างพลังงาน (energy bandgap) ของสาร Alq_3 อาจจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง นอกจากนี้พบว่าฟิล์มเริ่มเสื่อมสภาพภายหลังจากเก็บไว้นาน 3 วันและพบว่าการเสื่อมสภาพเร็วขึ้นเมื่อฟิล์มได้รับความร้อนสูงขึ้น (มากกว่า $80^{\circ}C$) และพบว่าฟิล์มแบบ Double Heterostructure ให้การเปล่งแสงมากกว่าฟิล์มแบบ Single Heterostructure และแบบพื้นฐาน โดยให้การเปล่งแสงในช่วงที่กว้างกว่า (420-800 nm) และมียอดสเปกตรัมเลื่อนไปอยู่ที่ 545 nm

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันทำให้ทราบว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure ให้ค่าความต้านทานไฟฟ้า $1.37 M\Omega$ ซึ่งต่ำกว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure และแบบพื้นฐาน ที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้า $2.83 M\Omega$ และ $5 M\Omega$ ตามลำดับ แสดงในรูปที่ 5.29 โดยที่ฟิล์มบางสาร Alq_3+C18 (3+2 mM) มีค่าสภาพนำไฟฟ้าประมาณ $4.77 \times 10^{-11} S/cm$ จากผลการทดลองแสดงว่าสาร PVK และ DCM ช่วยทำให้ฟิล์มบาง Alq_3+C18 มีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงและการเปล่งแสงมากขึ้น



รูปที่ 5.29 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันของฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน (a) แบบ Single Heterostructure (b) และแบบ Double Heterostructure (c)

บทที่ 6

สรุปผลการวิจัย

ผลการวิจัยของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. สารละลายสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด *tris(8-hydroxyquinoline)aluminum* (Alq_3) ที่ละลายในตัวทำละลายชนิด Chloroform ($CHCl_3$) ให้การเปล่งแสงสีเขียวในช่วงความยาวคลื่น 450-650 nm มียอดสเปกตรัมที่ 530 nm โดยพบว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงให้การเปล่งแสงมากกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำและพบว่าเมื่อสารละลายมีอุณหภูมิลดต่ำลงทำให้มีการเคลื่อนของยอดคลื่นไปด้านความยาวคลื่นสั้น (blue shift) ประมาณ 10-15 nm

2. ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีเลงเมียร์-บล็อกเจตต์ (LB) ที่สามารถจัดเรียงโมเลกุลของสารได้ในระดับโมโนโมเลกุล ทำให้ฟิล์มที่ปลูกขึ้นมาได้มีความบางมากในระดับสเกล angstrom

3. ผลการศึกษาโฟโตลูมิเนสเซนซ์พบว่าฟิล์มบาง LB ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน ให้การเปล่งแสงสีเขียวในช่วง 420-650 nm มีจุดยอดสเปกตรัมที่ 530 nm ฟิล์มหนาให้การเปล่งแสงมากกว่าฟิล์มบาง ส่วนฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure ให้การเปล่งแสงสีเขียวแรงมากขึ้นและมีช่วงที่กว้างกว่าคืออยู่ในช่วง 420-750 nm จุดยอดสเปกตรัมเลื่อนไปอยู่ที่ 540 nm ซึ่งเป็นผลจากการเคลือบสาร *poly(9-vinylcarbazole)* (PVK) เพื่อทำหน้าที่เป็นสารลำเลียงโฮลส่งผลให้การเปล่งแสงเพิ่มขึ้น สำหรับกรณีของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure ให้การเปล่งแสงได้สูงสุดโดยให้การเปล่งแสงสีเขียวเหลืองออกสีแดงเล็กน้อยมีช่วงการเปล่งแสงในช่วง 420-800 nm มียอดสเปกตรัมที่ประมาณ 545 nm ซึ่งเป็นผลมาจากการเติมสาร *4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran* (DCM) เข้าไปในชั้นเปล่งแสง (Emitting Layer) ของโครงสร้างฟิล์ม

4. การศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด Alq_3+C18 (3+2 mM) ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีเลงเมียร์-บล็อกเจตต์ (LB) ที่มีโครงสร้างแบบพื้นฐาน ($Hg/Alq_3+C18/ITO/GLASS$) พบว่ามีค่าสภาพนำไฟฟ้าประมาณ 4.77×10^{-11} S/cm โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มประมาณ 5 M Ω และค่าความต้านทานไฟฟ้าจะต่ำลงเมื่อฟิล์มมีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure ($Hg/(Alq_3+C18)/(PVK+C18)/ITO/GLASS$) โดยเพิ่มชั้น Hole Transport Layer ที่ทำจากสาร PVK ทำให้ฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเป็น 2.83 M Ω และค่าความต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าต่ำสุด

เมื่อฟิล์มมีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure ($\text{Hg}/(\text{Alq}_3+\text{C18})/(\text{Alq}_3+\text{C18})$ Doped with DCM/ $(\text{PVK}+\text{C18})/\text{ITO}/\text{GLASS}$) โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าประมาณ $1.37 \text{ M}\Omega$

5. ผลการทดลองการดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง LB พบว่า ฟิล์มหนาจะดูดกลืนแสงมากกว่าฟิล์มบาง (ในช่วง $280\text{-}460 \text{ nm}$) และฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบ Double Heterostructure จะมีการดูดกลืนแสงมากกว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบ Single Heterostructure และแบบพื้นฐาน ส่งผลให้การเปล่งแสงแรงมากกว่าด้วย

6. การศึกษาเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ชนิด $\text{Alq}_3+\text{C18}$ ($3+2 \text{ nmM}$) ที่เตรียมขึ้นโดยวิธีเลเยอร์-บล็อกเจตต์ (LB) พบว่าฟิล์มบางเริ่มเสื่อมสภาพภายหลังที่เก็บไว้นานประมาณ 3 วัน ที่อุณหภูมิห้องและพบว่าการเสื่อมสภาพจะเร็วมากขึ้นเมื่อฟิล์มได้รับความร้อนสูง (สูงกว่า 80°C) ส่งผลให้เวลาชีวิตของฟิล์มสั้นลง



รายการอ้างอิง

1. Schnabel, W. Polymer Degradation Principle and Practical Application. (New York): Hanser International Press, 1981. 13-63.
2. Teeramongkonrasmee, Arporn. Study of LB Film Patterning at AIR/WATER interface. Master Thesis, Tokyo Institute of Technology, 1994.
3. Petty, M.C. Langmuir-Blodgett Film An Introduction. (England): Cambridge University Press. 1996. 1-222.
4. Ray, A. K., Hogarth, C. A. Langmuir-Blodgett Films : Technology and Applications. IEE (1994) : 1/1-1/7.
5. Peason, C., Gibson, J.E., Moore, A.J., Boyce, M.R., Petty, M.C. Field Effect Transistor based on Organometalic Langmuir-Blodgett Film. Electronic Letters Vol 29. No 15 (1993) : 1377-1378.
6. Kowalsky, W., Ammermann, D., Bohler, A., and Dirr, S. Organic Light Emitting Diodes. IEEE (1995) : 450-453.
7. Toshihiro, Ohishi., Shuji, Doi., Yoshihiko, Tsuchida., and Takanobu, Noguchi. Light - Emitting Polymers and Their LED Devices. IEEE Vol 44. No 8, August. (1997).
8. Wu, C. C., Sturm, J. C., Richard, Register, A., Tian, J., Elena, P. D., and Thompson, M. E. Efficiency Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities. IEEE Vol 44. No 8 (1997) : 1269-1282.
9. Kasumi, Y., Kazuya, T., Akihiko, F., Esther, M., and Avazi, A.Z. Novel Photovoltaic Devices Based on Donor- Acceptor Molecular and Conducting Polymer Systems. IEEE. Transaction on Electron Devices Vol 44. No 8 (1997) : 1315-1324.
10. Kozlov, E.A. Optoelectronic Device-Organic Laser and Displays Compound Semiconductor Winter II. Research Review. (1998) : 36-37.
11. Laser Science. Inc, USA. Dye-Stirred, Dye Laser Modules. April (1990).
12. Jung , C., Yee, G., and Kuhn, K. Integrated Optics Waveguide Modulator Based on Surface Plasmon Resonance. IEEE Vol 12 (1994) : 1802-1806.

13. Leach, A.R. Molecular Modelling Principle and Application. (England): Longman Press, 1996. 543- 585.
14. Bulaevski, L.N. Organic Superconductor ISCMP. Varna. Physic Institute of Science, USSR. (1986).
15. Saunders, H.E., Schoch, K.F. Conducting Polymer. IEEE (1991) : 201-204.
16. Amlan, J. Pal., Toni, P. Ostergard., Ronald, M. Osterbacka., Jari, Paloheimo., and Henrik, Stubb. Langmuir-Blodgett Films of Conjugated Polymers : Electroluminescence and Charge Transport Mechanisms. IEEE (1998) : 137-143.
17. Richardson, T., Abd, W.H., Majid, R.C., Lacey, D., and Holder, S. Langmuir-Blodgett Film Pyroelectric Heat Sensors. IEE (1994) : 4/1-4/7.
18. Satoru, Isoda., Satoshi, Ueyama., Hiroaki, Kawakubo., Yashio, Hanazato., and Mitsuro, Maeda. Molecular Electronic Device Based on Biological Electron Transport System-Photoelectric Properties of Molecular Heterojunction Using Flavin-Porphyrin LB Multilayers. IEEE (1989) : 1308-1309.
19. Skothiem, T. A., Yang, X.O., Chen, J., Lee, H.S., Okamoto, Y., and Rubner, M.F. Langmuir-Blodgett Films of Electroactive Polymers. IEEE (1989) : 1306-1307.
20. Clint, J.H. Surfactant Aggregation. (New York): Blackie Press, 1992. 59-127.
21. George, L.G. Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface. (New York): International Publishers, 1966. 31-135.
22. Mitsumasa, Iwamoto. Maxwell Displacement Current across Monolayers and its Application to monolayer-film Devices. IEEE. Conference on Dielectric Materials (1997) : 515-518.
23. Kornic, S. Band Theory Chemist's Point of View. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Guelph. (1997).
24. Griffiths, J. Colour and Constitution of Organic Molecules. (London): London Academic Press, 1976. 18-38.
25. King, G.W., Spectroscopy and Molecular Structure. Rine hast , Winston, New York. 1964. 17-29.
26. Toby, S., Walter, R. Organic LEDs vs III-V's Basics, Status and Outlook. Compound Semiconductor. November/December (1997) : 34-38.

27. Burrows, P.E., Forrest, S.R. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposition organic light emitting devices. Appl. Phys. Lett. Vol 64 (1994) : 2285-2287.
28. Burrows, P.E., Shen, Z., Bulovic, V., Mccarty, D.M., Forest, S.R., and Thompson, M.E. Relationship between electroluminescence and current transport organic heterostructure light-emitting diodes. J.Appl.Phys. Vol 79 (1996) : 7991-8006.
29. Chishio, H., Hiroshi, T., Hisahiro, H., and Tadashi, K. Transient behavior of organic thin film electroluminescence. Appl. Phys.Lett. Vol 60 (1992) : 1220-1222.
30. Gerbuzov, D.Z., Forrest, S.R., Tekoun, A.G., Burrows, P.E., Bulovic, V., and Thompson, M.E. Organic films deposited on Si p-n junction : Accurate measurements of fluorescence internal efficiency and application to luminescent antireflection coating. J. Appl. Phys. Vol 80 (1996) : 4644-4688.
31. Kepler, R.G., Beeson, P.M., Jacobs, S.J., Aderson, R.A., Sinclair, M.B., Valencia, V.S., and Cahill, P.A. Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinoato-NI;O8) aluminum. Appl.Phys. Lett. Vol 66 (1995) : 3618-3620.
32. Yutaka, Ohmori., Akihiko, Fuji., Masayoshi, Yoshida., and Katsumi, Yoshino. Novel Characteristics of Electroluminescent Diode with Organic Multiple-Quantum-Well Structure. Japan Journal Applied Physics (JJAP). Part 1, No.7B, July (1995) : 3790-3793.

การเผยแพร่ผลงานวิจัย

1. ชรณินทร์ บุญบำรุง, อภรณ์ ชีรมงคลศรี, สุวัฒน์ โสภิตพันธ์, และ สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว.
การศึกษาพื้นฐานเกี่ยวกับคุณสมบัติทางแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่เตรียมโดยวิธี
แลงเมียร์-บลอคเจตต์ ที่ทำจากสารไตรไฮดรอกซีควิโนลิโนลีนอลูมิเนียม (Alq₃). การประชุมวิชาการ
ทางวิศวกรรมไฟฟ้า ครั้งที่ 22 (EECON-22). คณะวิศวกรรมศาสตร์.
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2-3 ธันวาคม 2542. หน้า 331-334.



ภาคผนวก ก

คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของสาร tris(8-Hydroxyquinoline)aluminum : Alq₃

Properties	Symbol	Value	Unit
mass density	ρ	1.3	g/cm ³
electron mobility	μ_n	5x10 ⁵	cm ² /V.s
hole mobility	μ_p	0.01 μ_n	cm ² /V.s
optical bandgap	E_g	2.7	eV
hole diffusion length	L_p	400	nm
trap energy	E_t	0.15	eV
trap density	N_t	3x10 ¹⁸	cm ⁻³
LUMO density of state	N_{LUMO}	1X10 ¹⁹	cm ⁻³
background carrier conc	n_o	<10 ¹¹	cm ⁻³
HOMO density of state	N_{HOMO}	7X10 ¹⁷	cm ⁻³
hole capture cross section	σ_p	4x10 ⁻¹⁵	cm ²
hole lifetime	τ_p	2.0	μ s
fluorescence max -wavelength	λ_{max}	530	nm
refractive index	$n_r(\lambda_{max})$	1.7	
absorption coefficient	k	5x10 ⁴	cm ⁻¹
internal fluorescence efficiency	η_i	0.3-0.5	

ภาคผนวก ข รายละเอียดของสารที่ใช้ในวิทยานิพนธ์

ชื่อสาร (Name)	สูตรโมเลกุล (Formular)	น้ำหนักโมเลกุล (MW)	จุดเดือด (°C)	จุดหลอมเหลว (°C)	ดัชนีหักเหแสง (n)	ผลต่อร่างกาย (Toxic)	ความหนาแน่น (Density; g/cm ³)
Alq ₃	C ₉ H ₇ NOAl	459.44	-	-	1.7	irritant	1.3
PVK	C ₉₉	1188	300	-	1.68	irritant	1.2
C18	C ₁₇ H ₃₅ COOH	284.5	361	69.3	2.1	corrosive	9.8
Chloroform	CHCl ₃	119.33	59	-63.5	-	eyes, skin	-
Methanol	CH ₃ OH	32.04	104	-	1.46	eyes, skin	1.09
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46.06	78.3	-114.1	-	eyes, skin	1.6
Acetone	CH ₃ COCH ₃	58.08	56.1	-	1.359	eyes, inhale	0.79
Trichloroethylene	CCl ₂ :CHCl	131.39	87.1	-	1.478	eyes, inhale	1.462
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.3	110.6	-95	1.496	eyes, skin,	0.867
Octadecyltrichlorosilane	C ₁₈ H ₃₇ Cl ₃ Si	387.9	223	-	1.459	corrosive	0.984
Carbontetrachloride	CCl ₄	153.8	76.7	-	1.46	inhale, eyes	1.59
DCM	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O	303.36	-	-	-	-	-

ภาคผนวก ก

โปรแกรมซอฟต์แวร์สำหรับการเคลือบฟิล์มบางแสงเมียร์-บลอดเจตต์

(Langmuir-Blodgett Film)

ภาษาเบสิก (N88BASIC) สำหรับคอมพิวเตอร์ NEC รุ่น PC-9801BX

```

10000
-----
10010 ' MS-DOS/N88BASIC program for NEC PC-9801BX
10020 ' L-B FILM DEPOSITION SYSTEM
10030 ' by Dharanindra
10040 ' /1999
10050 '
10060 ' Mitsubishi Kasei
10070 ' minimum position,surface position
10080 ' NL-LB-140S-MWC
10090 '
10100 ' Initialize procedure by NIPPON LASER & ELECTRONICS. LAB.
10110 '
-----
10120
10210 '
10220 == SUB PROGRAMS FILE NAME
10230 "1. CALIBRATION " CAL
10240 "2. DEPOSITION " DEPOS
10250 "3. VIEW OR PRINT STORED GRAGH " LBDATA
10260 '
10270 ON ERROR GOTO *BERROR
10280 '
10300 == INITIARIZE
10310 MSIZE%=&H1000
10320 CLEAR MSIZE%
10330 MSEG=SEGPTR(2) 'BASE ADDRESS, MACHINE L. PROGRAM
10340 DEF SEG=MSEG
10350 '
10360 FDFB%=0 ' FLAG, DEBUG @ DO NOT READ BINARY FILE
10370 FDFD%=0 ' FLAG, DEBUG @ DO NOT READ DATA FILE
10380 FDH%=0 ' @ DO NOT ACCESS EXT. CIRCUIT
10390 FDS%=0 ' @ CHECK PROGRAM ONLY
10400 '
10410 DISKPRG$="A:" 'PROGRAM DISK NUMBER
10420 DISKSDT$="A:" 'CALIBRATION DATA DISK NUMBER
10430 DISKDATA$="B:" 'DATA DISK NUMBER
10440 '

```

10450 FLDTIS="LBI.LBD" 'DATA FILE NAME
 10460 FLDTCS="LBC.LBD" 'DATA FILE NAME
 10462 FLDTES="LBE.LBD" 'DATA FILE NAME
 10470 '
 10500 TMSTEP=1 '2 'SAMPLING TIME
 10510 ITEE%=60/TMSTEP*240 'NUMBER OF DATA VX
 10520 'ITEE%=60/TMSTEP*65 'NUMBER OF DATA Vm
 10530 DIM DTTIME(ITEE%) 'TIME
 10540 DIM DTDIPPER%(ITEE%) 'DIPPER
 10550 DIM DTPRESS(ITEE%) 'PRESSURE
 10560 DIM DTBARRIER%(ITEE%) 'BARRIER
 10570 DIM DTTHERMO%(ITEE%) 'THERMOMETER
 10580 ITEETRF%=20 'NUMBER OF TRANSFER DATA
 10590 DIM DTTRANSFER(ITEETRF%) 'TRANSFER
 10690 '
 10710 TIMESCLMIN=0: TIMESCLMAX=100
 10720 MOLASCLMIN=0: MOLASCLMAX=100 'MOL AREA
 10730 DEPCSCLMIN=0: DEPCSCLMAX=10 'DEPOSITION CYCLE
 10740 PRESSCLMIN=0: PRESSCLMAX=80 'PRESSURE
 10750 BARASCLMIN=0: BARASCLMAX=200 'BARRIER AREA
 10760 TEMPSCLMIN=0: TEMPSCLMAX=40 'TEMPERATUE
 10770 TRFRSCLMIN=0: TRFRSCLMAX=100 'TRANSFER RATIO
 10790 '
 10810 BHI%=200 ' cali speed
 10820 BLO%=100 '
 10830 DHI%=200 '
 10840 DLO%= 30 '
 10850 VREF=5 ' Potentio kaitensu
 10860 CALLOAD=100 '[mg] calibration load
 10870 DEPOSCYCLE=5 ' transfer cycle
 10880 BARRCLOSE=50 ' barrier close position
 10890 TIMEPRESSUREAVR=1 ' time, pressure average
 10900 LENGTH=325 ' 88/3/25 CHANGE 350 TO 325 MEITEC
 10990 '
 11170 '==== READ MACHINE L. FILE
 11180 'IF FDFB%=0 THEN LOADM DISKPRGS+";"+"GPLINK.O"
 11190 'IF FDFB%=0 THEN LOADM DISKPRGS+";"+"CCDFSB.BIN"
 11200 '
 11210 'MRDDT=&H1000 '(CCDDT%(0),PADD%,ITEE%)
 11220 'MFIL=&H1200 '(CCDDT%(0),ITE%,DF%)
 11230 'MADDA=&H1400 '(CCDDT%(0),ITE%,DA%)
 11240 'MSUBA=&H1600 '(CCDDT%(0),ITE%,DSB%)
 11250 'MADD=&H1800 '(CCDDT%(0),ITE%,DA%)
 11260 'MSUB=&H1A00 '(CCDDT%(0),ITE%,DSB%)

```

11270 'MSAL=&H1C00 '(CCDDT%(0),ITE%)
11280 'MSAR=&H1E00 '(CCDDT%(0),ITE%)
11290 'MTRF=&H2000 '(CCDDT%(0),CCDDTB%(0),ITE%)
11300 'MTRFB=&H2200 '(CCDDT%(0),CCDDTB%(0),ITE%)
11310 'MADDM=&H2400 '(CCDDT%(0),CCDDTB%(0),ITE%)
11320 'MSUBM=&H2600 '(CCDDT%(0),CCDDTB%(0),ITE%)
11330 'MMULM=&H2800 '(CCDDT%(0),CCDDTB%(0),ITE%)
11340 'MSUM=&H2A00 '(CCDDT%(0),ITE%,MIN%,BMIN%,MAX%,BMAX%,SUML%,SUMH%)
11350 'MMEAN=&H2C00 '(CCDDT%(0),CCDDTB%(0),ITE%,NA%)
11360 'MDIF=&H2E00 '(CCDDT%(0),CCDDTB%(0),ITE%)
11370 '
11380 '==== INITIALIZE I/O
11390 'A/D CONVERTER
11400 PORTADVAL%=&HD2
11410 ADR0%=PORTADVAL%+&H1
11420 '
11430 'CONTEC PIO-48W (i8255A*2)
11440 'BIT ASSIGN, PPI(i8255A)
11450 AIN%=&H10 'PORT A, INPUT
11460 BIN%=&H2 'PORT B, INPUT
11470 CLN%=&H1 'PORT C LOW (B3-B0), INPUT
11480 CHIN%=&H8 'PORT C HIGH(B7-B4), INPUT
11490 '
11500 PADD0%=&HD8 'PORT ADDRESS (00)
11510 '
11520 P00%=&H0 ' PORT 0-0
11530 '
11540 P00A%=&H0 ' PORT 0-0A, OUTPUT (D/A DATA)
11550 P00B%=&H2 ' PORT 0-0B, OUTPUT (SELECT D/A CHANNEL)
11560 SBBLIP%=&H1 ' BIT, SELECT BBLIP
11570 SDBLIP%=&H10 ' BIT, SELECT DBLIP
11580 SHBLIP%=&H80 ' BIT, SELECT HBLIP
11590 P00C%=&H4 ' PORT 0-0C, OUTPUT
11600 P00D%=&H6 ' CONTROL REGISTER
11610 '
11620 OUT P00D%,&H80 ' SET CHANNEL A,B,C OUTPUT
11630 OUT P00A%,&H0 ' CLEAR DATA
11640 OUT P00B%,&H0 ' CLEAR DATA
11650 OUT P00C%,&H0 ' CLEAR DATA
11660 '
11670 P01%=&H1 ' PORT 0-1
11680 '
11690 P01A%=&H0 ' PORT 0-1A, INPUT
11700 P01B%=&H2 ' PORT 0-1B, INPUT

```



```

11710 P01C%=P01%+&H4 ' PORT 0-1C, INPUT
11720 P01D%=P01%+&H6 ' CONTROL REGISTER
11730 '
11740 OUT P01D%,&H80
11750 ' SET CHANNEL A,B,C OUTPUT
11760 OUT P01A%,&H40 ' CLEAR DATA
11762 OUT P01B%,&H0 ' CLEAR DATA
11764 OUT P01C%,&H0 ' CLEAR DATA
11770 PORT%=0
11772 '
11774 OUT P00A%,&H0: GOSUB *BBLIP: GOSUB *DBLIP
11780 '
11790 '==== PROGRAM FILE NAME
11800 NME%=4
11810 '
11820 NMEE%=4
11830 MMAIN%=0
11840 MN1%=1
11850 MN2%=2
11860 MN3%=3
11870 MN4%=4
11880 DIM FPNT$(NMEE%)
11890 FPNT$(MMAIN%)="***** MIYATA type operating System, Version 1.0 *****"
11900 FPNT$(MN1%)="1. Calibration Menu "
11910 FPNT$(MN2%)="2. Deposition Menu "
11920 FPNT$(MN3%)="3. View or print stored graph "
11930 FPNT$(MN4%)="4. Quit "
11940 MKEY$="12341234"
11950 '
11960 DIM FPNS(NMEE%)
11970 FPNS(MMAIN%)="LB"
11980 FPNS(MN1%)="CAL"
11990 FPNS(MN2%)="DEPOS"
12000 FPNS(MN3%)="LBDATA"
12010 '
12020 '==== BASIC STATEMENT PARAMETER
12030 '==== BOOLEAN
12040 TRUE%=1
12050 FALSE%=0
12060 '==== CLS
12070 TEXT%=1 'TEXT
12080 GRAPHIC%=2 'GRAPHIC, VIEW PORT
12090 '==== COLOR
12100 BLACK%=0: BLUE%=1: RED%=2: PURPLE%=3

```

```

12110 GREEN%=4: SKYBLUE%=5: YELLOW%=6: WHITE%=7
12120 '===== BEEP PARAMETER
12130 BON%=1 'BEEP ON
12140 BOFF%=0 'BEEP OFF
12150 '===== SCREEN
12160 GRAPHON%=0: GRAPHOFF%=2
12170 APAGE1%=0: APAGE2%=1
12180 DPAGE0%=0: DPAGE1%=1: DPAGE2%=17
12190 '===== INITIALIZE
12200 CONSOLE 0,25,0,1,0
12210 'CONSOLE 0,24,1,1,0
12220 WIDTH 80,25
12230 'COLOR WHITE%,BLACK%,BLACK%,BLACK%
12240 SCREEN 3,GRAPHON%,APAGE1%,DPAGE1%
12290 '
12490 '
12500 '=====
12510 GOSUB *PFDEF
12520 '
12530 NS%=0'
12590 '
12600 NTM=0:NLAYER=0:FDIPDIR0%=0
12610 MOLECULES$="":MWEIGHT=0:SOLVENTS$=""
12620 SCONC=0:MVOLUME=0:SUBPHASES$=""
12630 SUBSTRATES$="":MWIDTH=0:DEPOSCYCLE=0
12640 OPDATES$="":USERS$="":ESTABLISHMENTS$=""
12650 COMMENTS$=""
12660 PRESSUREWANT=0:TEMPWANT=0:BARRIERSPEED=0
12670 DIPPERSPEEDUP=0:DIPPERSPEEDDOWN=0:DIPPERSTROKE=0
12680 FBCA=0:FBCB=0
12690 HENKA=0:CST=0:ETS=0'VER 1.21
12700 SDATES$=""
12710 '
12720 BARROPEN=0
12730 BARRHISPD=0:BARRLOSPD=0
12740 BARRZERO=0:BARRPOT=0:DIFFBARR=0
12750 DIPHISPD=0:DIPLOSPD=0:DIPTOP=0
12760 TEMP0=0:ROOMTEMP=0:LOTEMP=0:DEFFTEMP=0
12770 PH4=0:PH7=0:LOPH=0:DIFFPH=0
12780 NOLOAD=0:DIFFLOAD=0
12790 DEADLENGTH=0:MAXLENGTH=0
12810 TWAITBOTTOM=0:TWAITTOP=0
12820 AREA=0
12830 SDATES$=""

```

12900 TRFPLOTXS=0:FDIPDIRB%=0:FDIPUP%=0:FDIPDOWN%=0:TRF=0 'VER 1.20
12910 PLOTDTX=0:PLOTDTY1=0:PLOTDTY2=0:FPLLOT1%=0:FPLLOT2%=0 'VER 1.20
12920 SCALEY2MIN=0:SCALEY2MAX=0:SCALEY1MIN=0:SCALEY1MAX=0:SCALEXMIN=0:SCALEXMAX=0 'VER 1.20
12930 TAXSX\$="" :TAXSY1\$="" :TAXSY2\$="" 'VER 1.20
12940 OPCONDITION\$="" :HWIDTH(1)=0:HWIDTH(2)=0:HWIDTH(3)=0:HWIDTH(4)=0 'VER 1.20
12950 FGRAPH%=0:TMMB=0:PSF=0:TEMP=0:MOLAREA=0:BARRAREA=0 'VER 1.20
12990 BAK=0:FY1%=0:FY2%=0:FGC%=1:TMM=0:TMN=0:TMS=0 'VER 1.20
12991 XS=0:YS=0:XS1=0:YS1=0:XS2=0:YS2=0:FDM%=0:MAXSGO%=0:FILEDATAB\$="" 'VER 1.20
12992 TBARRSPEED=50
13000 '— COMMON
13010 COMMON FDFB%,FDFD%,FDH%,FDS%
13020 COMMON DISKPRG\$,DISKSDT\$,DISKDATAS
13030 COMMON FY1%,FY2%,FDM%,MAXSGO%,TMM,TMN,TMS,FILEDATAB\$ 'VER 1.20
13040 COMMON MSEG
13050 COMMON TRFPLOTXS,FDIPDIRB%,FDIPUP%,FDIPDOWN%,TRF 'VER 1.20
13060 COMMON PORTADVAL%,ADR0%
13070 COMMON PADD0%
13080 COMMON P00%
13090 COMMON P00A%
13100 COMMON P00B%,SBBLIP%,SDBLIP%,SHBLIP%
13110 COMMON P00C%
13120 COMMON P01%
13130 COMMON P01A%
13140 COMMON P01B%
13150 COMMON P01C%
13160 COMMON PORT%
13170 COMMON FGC% 'VER 1.20
13180 COMMON TRUE%,FALSE%
13190 COMMON TEXT%,GRAPHIC%
13200 COMMON BLACK%,BLUE%,RED%,PURPLE%
13210 COMMON GREEN%,SKYBLUE%,YELLOW%,WHITE%
13220 COMMON BON%,BOFF%
13230 COMMON GRAPHON%,GRAPHOFF%
13240 COMMON APAGE1%,APAGE2%
13250 COMMON DPAGE0%,DPAGE1%,DPAGE2%
13260 COMMON XS,YS,XS1,YS1,XS2,YS2 'VER 1.20
13270 COMMON NM%,NME%,NMEE%,FPNTS(),MKEY\$,FPNS(),NS%
13280 COMMON MN1%,MN2%,MN3%,MN4%
13290 '
13300 COMMON FLDTIS,FLDTCS,FLDTE\$
13310 '
13320 COMMON TMSTEP,ITEE%,NTM,DTTIME()
13330 COMMON DTDIPPER%(),DTPRESS(),DTBARRIER%(),DTTHERMO%()
13340 COMMON ITEETRF%,NLAYER,DTTRANSFER(),FDIPDIR0%

```

13350 COMMON PLOTDTX,PLOTDTY1,PLOTDTY2,FPLOT1%,FPLOT2% 'VER 1.20
13360 COMMON MOLECULES,MWEIGHT,SOLVENTS
13370 COMMON SCONC,MVOLUME,SUBPHASES
13380 COMMON SUBSTRATES,MWWIDTH,DEPOSCYCLE
13390 COMMON OPDATES,USERS,ESTABLISHMENTS
13400 COMMON COMMENTS,HENKA,CST,ETS'VER 1.21
13410 COMMON PRESSUREWANT,TEMPWANT,BARRIERSPEED
13420 COMMON DIPPERSPEEDUP,DIPPERSPEEDDOWN,DSTROKE
13430 COMMON FBCA1,FBCA2
13440 COMMON SCALEY2MIN,SCALEY2MAX,SCALEY1MIN,SCALEY1MAX,SCALEXMIN,SCALEXMAX 'VER 1.20
13450 COMMON TIMEPRESSUREAVR
13460 COMMON SDATES
13470 COMMON TAXSXS,TAXSY1S,TAXSY2S 'VER 1.20
13480 COMMON BARRCLOSE,BARROPEN
13490 COMMON BHI%,BLO%
13500 COMMON BARRHISPD,BARRLOSPD
13510 COMMON BARRZERO,BARRPOT,DIFFBARR
13520 COMMON DHI%,DLO%
13530 COMMON DIPHISPD,DIPLOSPD,DIPTOP
13540 COMMON TEMP0,ROOMTEMP,LOTEMP,DIFFTEMP
13550 COMMON PH4,PH7,LOPH,DIFFPH
13560 COMMON CALLOAD,NOLOAD,DIFFLOAD
13570 COMMON LENGTH,DEADLENGTH,MAXLENGTH
13580 COMMON TWAITBOTTOM,TWAITTOP
13590 COMMON VREF,AREA
13600 COMMON OPCONDITIONS 'VER 1.20
13610 COMMON TIMESCLMIN,TIMESCLMAX
13620 COMMON MOLASCLMIN,MOLASCLMAX
13630 COMMON DEPCSCLMIN,DEPCSCLMAX
13640 COMMON PRESSCLMIN,PRESSCLMAX
13650 COMMON BARASCLMIN,BARASCLMAX
13660 COMMON TEMPSCLMIN,TEMPSCLMAX
13670 COMMON TRFRSCLMIN,TRFRSCLMAX
13690 COMMON FGRAPH%,TMMB,PSF,TEMP,MOLAREA,BARRAREA,BAK 'VER 1.20
13790 COMMON TBARRSPEED,HWIDTH()
14730 IF FDS%=>0 THEN GOSUB *SETDATA
14740 '
14750 IF FDFD%=>0 THEN GOSUB *RDATAF
14790 '
17000 == MAIN
17110 NM%=0:CLS 3
17112 'LOCATE 20,5:PRINT "UV system Original Position ";
17114 'LOCATE 20,7:PRINT " Push (Y or N)key
17116 'AS=INKEY$

```

```

17118 'IF A$="Y" OR A$="y" THEN GOSUB *PMORG :GOTO 17120
17119 'IF A$="N" OR A$="n" THEN ELSE 17116
17120 'WINDOW(0,0)-(699,255)
17130 VIEW(0,0)-(639,399)
17140 CLS TEXT% OR GRAPHIC%
17150 '
17160 COLOR WHITE%
17170 LOCATE 20,0,0: PRINT "Nippon Laser & Electronics Lab.";
17180 LOCATE 20,2,0: PRINT "MIYATA type ( Moving-Wall method )";
17190 COLOR YELLOW%
17200 LOCATE 20,4,0: PRINT " L-B Film Deposition Aparatas";
17210 LOCATE 20,6,0: PRINT " Operating System";
17220 COLOR WHITE%
17230 LOCATE 60,6,0: PRINT "Version 1.1";
17240 LOCATE 20,10,0: PRINT " Main Menu";
17250 COLOR WHITE%
17260 FOR I=1 TO NME%
17270 LOCATE 22,12+I*2,0: PRINT FPNTS(I);
17280 NEXT I
17285 'GOSUB *PMORG
17290 COLOR SKYBLUE%
17300 LOCATE 20,22,0: PRINT "Please enter 1, 2, 3 or 4.";
17310 COLOR WHITE%
17320 '
17330 WHILE INKEYS<"": WEND
17340 NM%=0
17350 WHILE NM%<MN1% OR NM%>NME%
17360 NM%=INSTR(" +MKEY$,INKEY$)-1
17370 IF NM%>NME% THEN NM%=NM%-NMEE%
17380 WEND
17390 CLS TEXT% OR GRAPHIC%
17395 IF NM%=4 THEN SYSTEM
17400 CHAIN DISKPRGS+FPNS(NM%)
17540 '
17550 '
18000 '===== DEFINE PF KEY
18100 *PFDEF
18130 KEY 3,"LOCATE ,,1"+CHR$(13)
18132 KEY 5,"RUN"+CHR$(34)+"LB"+CHR$(34)+CHR$(13)
18134 KEY 7,"EDIT *"
18136 RETURN
18138 '
18140 ON KEY GOSUB *PFKEY1,*PFKEY2,*PFKEY3,*PFKEY4,*PFKEY5,*PFKEY6,*PFKEY7,*PFKEY8,*PFKEY9,*PFKEY10
18150 KEY (1) ON

```

```

18160 KEY (2) ON
18170 KEY (3) ON
18180 KEY (4) ON
18190 KEY (5) ON
18200 KEY (6) ON
18210 KEY (7) ON
18220 KEY (8) ON
18230 KEY (9) ON
18240 KEY (10) ON
18250 RETURN: =====
18260 '
18300 *PFKEY1:                : RETURN
18310 'BARRIER CW
18312 *PFKEY2: OUT P00A%,&HFF: PORT%=PORT% OR &H2 : GOSUB *BBLIP: RETURN
18320 'BARRIER STOP
18322 *PFKEY3: OUT P00A%,&H0                : GOSUB *BBLIP: RETURN
18330 'BARRIER CCW
18332 *PFKEY4: OUT P00A%,&HFF: PORT%=PORT% AND &HFD: GOSUB *BBLIP: RETURN
18340 'DIPPER DOWN
18342 *PFKEY5: OUT P00A%,&HFF: PORT%=PORT% OR &H20: GOSUB *DBLIP: RETURN
18350 'DIPPER STOP
18352 *PFKEY6: OUT P00A%,&H0                : GOSUB *DBLIP: RETURN
18360 'DIPPER UP
18362 *PFKEY7: OUT P00A%,&HFF: PORT%=PORT% AND &HDF: GOSUB *DBLIP: RETURN
18370 'TEMPERATURE CONTROL HOT
18372 *PFKEY8: OUT P00A%,&HFF: PORT%=PORT% OR &H40: GOSUB *HBLIP: RETURN
18380 'TEMPERATURE CONTROL STOP
18382 *PFKEY9: OUT P00A%,&H0 : PORT%=PORT% AND &HBF: GOSUB *HBLIP: RETURN
18390 'TEMPERATURE CONTROL COOL
18392 *PFKEY10: OUT P00A%,&H0 : PORT%=PORT% OR &H40: GOSUB *HBLIP: RETURN
18400 '
30000 *PMORG
30010 OPEN "COM:N81NN" AS #1
30020 PRINT #1,"XF3000"
30030 GOSUB *WA
30040 PRINT #1,"XP999999.CCW.G"
30050 GOSUB *WA
30055 PRINT #1,"XQ"
30060 INPUT #1,A$,B$,C$,D$
30070 LOCATE 20,22:PRINT A$,B$,C$,D$
30080 IF C$="STP" AND D$="CCWK" THEN ELSE 30055
30085 GOSUB *WA
30090 PRINT #1,"XP1000.CW.G"
30100 GOSUB *WA

```

```
30105 PRINT #1,"XQ"  
30110 INPUT #1,AS,BS,CS,DS  
30120 LOCATE 20,22:PRINT AS,BS,CS,DS  
30130 IF CS="STP" THEN ELSE 30105  
30135 GOSUB *WA  
30140 PRINT #1,"XF500"  
30150 GOSUB *WA  
30160 PRINT #1,"XP999999.CCW.G"  
30170 GOSUB *WA  
30185 PRINT #1,"XQ"  
30190 INPUT #1,AS,BS,CS,DS  
30200 LOCATE 20,22:PRINT AS,BS,CS,DS  
30210 IF CS="STP" AND DS="CCWK" THEN ELSE 30185  
30220 PRINT #1,"XEO"  
30230 CLOSE #1  
30235 LOCATE 20,22:PRINT SPACES(55)  
30240 RETURN  
35000 *WA  
35010 FOR I=0 TO 50:NEXT:RETURN  
40000 '==== READ DATA FILE  
40010 *RDATAF  
40020 OPEN DISKSDTS+FLDTIS FOR INPUT AS #1  
41020 INPUT #1,MOLECULE$  
41030 INPUT #1,MWEIGHT  
41040 INPUT #1,SOLVENTS  
41050 INPUT #1,SCONC  
41060 INPUT #1,MVOLUME  
41070 INPUT #1,SUBPHASES  
41080 INPUT #1,SUBSTRATES  
41082 INPUT #1,MWWIDTH  
41090 INPUT #1,DEPOSCYCLE  
41100 INPUT #1,OPDATES  
41110 INPUT #1,USERS  
41120 INPUT #1,ESTABLISHMENTS  
41130 INPUT #1,COMMENTS  
41135 INPUT #1,HENKA  
41136 INPUT #1,CST  
41137 INPUT #1,ETS  
41140 CLOSE #1  
41150 '  
41160 OPEN DISKSDTS+FLDTC$ FOR INPUT AS #1  
41170 INPUT #1,PRESSUREWANT  
41180 INPUT #1,TEMPWANT  
41190 INPUT #1,BARRIERSPEED
```

41200 INPUT #1,DIPPERSPEEDUP
41210 INPUT #1,DIPPERSPEEDDOWN
41220 INPUT #1,DSTROKE
41230 INPUT #1,FBCA1
41232 INPUT #1,FBCA2
41240 CLOSE #1
41250 '
41270 OPEN DISKSDTS+FLDTES FOR INPUT AS #1
41280 INPUT #1,TMSTEP
41290 INPUT #1,TIMEPRESSUREAVR '
41300 INPUT #1,BARRCLOSE
41310 INPUT #1,CALLOAD
41320 INPUT #1,LENGTH
41330 INPUT #1,TWAITBOTTOM
41340 INPUT #1,TWAITTOP
41350 INPUT #1,VREF
41360 INPUT #1,AREA
41370 LENGTH=321
41380 NTIE=31
41390 FOR NTI=1 TO NTIE
41400 INPUT #1,XBS
41410 NEXT NTI
41420 CLOSE #1
41480 '
41500 OPEN DISKSDTS+"SENSOR.LBD" FOR INPUT AS #1
41510 INPUT #1,LOPH,LOTEMP,NOLOAD,DIFFPH,DIFFTEMP,DIFFLOAD,SDATES,ROOMTEMP,TEMP0,PH4,PH7
41520 CLOSE #1
41530 '
41600 OPEN DISKSDTS+"BARRR.LBD" FOR INPUT AS #1
41610 INPUT #1,BARRZERO,BARROPEN,MAXLENGTH,DIFFBARR,BARRPOT,DEADLENGTH
41620 CLOSE #1
41690 DEADLENGTH=37
41700 OPEN DISKSDTS+"DIPPER.LBD" FOR INPUT AS #1
41710 INPUT #1,DIPTOP,DIPHISPD,DIPLOSPD,DHI%,DLO%
41720 CLOSE #1
41790 DLO%=50
41800 OPEN DISKSDTS+"BARRSP.LBD" FOR INPUT AS #1
41810 INPUT #1,BARRHISPD,BARRLOSPD,BHI%,BLO%
41820 CLOSE #1
41825 BLO%=50
41830 OPEN "TBARR.LBD" FOR INPUT AS #1:INPUT #1,TBARRSPEED:CLOSE #1
41870 RETURN
41980 '
50320 *BBLIP


```

50330 TRG%=PORT%
50340 TRG%=TRG% OR &H1: OUT P00B%,(TRG% XOR &HFF)
50350 FOR PP=1 TO 50: NEXT PP
50360 TRG%=TRG% AND &HFE: OUT P00B%,(TRG% XOR &HFF)
50370 RETURN
50380 '
50390 *DBLIP
50400 TRG%=PORT%
50410 TRG%=TRG% OR &H10: OUT P00B%,(TRG% XOR &HFF)
50420 FOR PP=1 TO 50: NEXT PP
50430 TRG%=TRG% AND &HEF: OUT P00B%,(TRG% XOR &HFF)
50440 RETURN
50450 '
50460 *HBLIP
50470 TRG%=PORT%
50480 TRG%=TRG% OR &H80: OUT P00B%,(TRG% XOR &HFF)
50490 FOR PP=1 TO 50: NEXT PP
50500 TRG%=TRG% AND &H7F: OUT P00B%,(TRG% XOR &HFF)
50510 RETURN
50520 '
59990 '
60000 *SETDATA
60010 FOR I%=0 TO ITEE%
60020 DTPRESS(I%)=I%
60030 NEXT I%
60040 RETURN
60090 '
61000 == ERROR
61200 *EERROR
61210 'STOP
61220 BEEP 'BON%
61230 LOCATE 0,16,0: PRINT SPACES(80);
61240 LOCATE 0,17,0: PRINT SPACES(80);
61250 LOCATE 0,18,0: PRINT SPACES(80);
61260 LOCATE 0,19,0: PRINT SPACES(80);
61270 LOCATE 0,20,0: PRINT SPACES(80);
61280 LOCATE 0,21,0: PRINT SPACES(80);
61290 LOCATE 0,22,0: PRINT SPACES(80);
61300 COLOR RED%
61310 LOCATE 10,16,0: PRINT "***** ERROR *****";
61320 COLOR WHITE%
61330 LOCATE 0,17,0: PRINT SPACES(80);
61340 LOCATE 10,17,0: PRINT " ERR=";ERR,"ERL=";ERL
61350 LOCATE 20,20,0: PRINT "I: ABORT";

```

```
61360 LOCATE 20,21,0: PRINT "2: RESUME";
61370 LOCATE 20,22,0: PRINT "3: RETRY";
61380 WHILE INKEY$ <> "": WEND
61390 NFR%=-1
61400 NFRE%=3
61410 WHILE NFR%<1 OR NFR%>NFRE%
61420 NFR%=INSTR(" 123",INKEY$)-1
61430 WEND
61440 LOCATE 0,16,0: PRINT SPACES(80);
61450 LOCATE 0,17,0: PRINT SPACES(80);
61460 LOCATE 0,18,0: PRINT SPACES(80);
61470 LOCATE 0,19,0: PRINT SPACES(80);
61480 LOCATE 0,20,0: PRINT SPACES(80);
61490 LOCATE 0,21,0: PRINT SPACES(80);
61500 LOCATE 0,22,0: PRINT SPACES(80);
61510 '
61520 BEEP BOFF%
61530 IF NFR%=1 THEN RETURN
61540 IF NFR%=2 THEN RESUME NEXT
61550 IF NFR%=3 THEN RESUME
61560 '
61570 *MSTOP
61580 LOCATE ,,1
61590 STOP: '=====
61600 END
□
```



ประวัติผู้วิจัย

นาย ธรณินทร์ บุญบำรุง เกิดที่จังหวัดสุรินทร์ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ จากภาควิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์
คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา
2539 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สังกัดห้องปฏิบัติการวิจัยสิ่ง
ประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ในปีการศึกษา 2540

