

ผลของพารามิเตอร์ในการสับเตออร์ต่อการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

นายปฐมพงศ์ ชนะนิล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# EFFECTS OF SPUTTERING PARAMETERS ON COPPER OXIDE THIN FILM GROWTH

Mr. Patompong Chanani

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Physics  
Department of Physics  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2010  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของพารามิเตอร์ในการสับเตออร์ต่อการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์
โดย	นายปฐมพงศ์ ชนะนิล
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	อาจารย์ ดร.ชาญวิทย์ จิตยุทธการ

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัฐชาติ มงคลนาวิน)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(อาจารย์ ดร.ชาญวิทย์ จิตยุทธการ)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.อรพิน วรรณดิลก)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันดี อ่อนเรียมร้อย)

ปฐมพงศ์ ชนะนิล: ผลของพารามิเตอร์ในการสputterต่อการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ ออกไซด์  
(EFFECTS OF SPUTTERING PARAMETERS ON COPPER OXIDE THIN FILM  
GROWTH) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. ขจรยศ อยู่ดี, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
ร่วม: อ.ดร.ชาญวิทย์ จิตยุทธการ, 105 หน้า

การปลูกฟิล์มบางชนิดคิวไพไรต์( $\text{Cu}_2\text{O}$ )โดยเทคนิค รีแอคทีฟ ดีซีแมกนีตรอนสputterภายใต้  
บรรยากาศของแก๊ส อาร์กอนและออกซิเจน จากเป้าที่เป็นทองแดงบริสุทธิ์ลงบนแผ่นรองรับกระจกโซดา-  
ไลม์ที่มีความดันแก๊สรวม  $6 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ และเปลี่ยนความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนจาก 0 ถึง 15% เพื่อ  
ศึกษาการวิวัฒนาการของฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่อุณหภูมิก่อกติ ที่มีอัตราการปลูกฟิล์มต่ำ โดยกำหนดกำลังไฟฟ้า  
ในการสputterจริง 5 วัตต์ แล้ววิเคราะห์สมบัติการส่งผ่านแสง การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(XRD) วิเคราะห์  
พื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (AFM) และวิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้าของฟิล์มบางนี้  
โดยการวัดฮอลล์(Hall measurement) ผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า ฟิล์มที่ได้จากการปลูก  
ภายใต้แก๊สออกซิเจน 5% เป็นฟิล์มบางคิวไพไรต์แบบพหุผลึก มีระนาบ(111)เป็นหลักตามโครงสร้างแบบ  
ลูกบาศก์ ฟิล์มบางคิวไพไรต์นี้แสดงการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด พี เล็กน้อย โดยมีค่าการส่งผ่านแสงร้อยละ  
85 ในช่วงความยาวคลื่นแสง 700 ถึง 2600 นาโนเมตร และคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสงของ  
ฟิล์มนี้ได้ 2.58 อิเล็กตรอนโวลต์ ผลจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอมแสดงการเพิ่มของค่าเฉลี่ย  
ของความขรุขระ( $R_{\text{rms}}$ )ตามการเพิ่มความหนาของฟิล์ม ฟิล์มบางคิวไพไรต์นี้ขึ้นกับเงื่อนไขการปลูกซึ่งมีค่า  
ใกล้เคียงตามสัดส่วนโมเลกุลและฟิล์มนี้ทนต่อการเผา แต่ค่าความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน กำลังไฟฟ้า  
ของการสputterจริง และอุณหภูมิของแผ่นรองรับมีผลต่อสมบัติของฟิล์มเป็นอย่างมาก เพื่อที่จะเพิ่ม  
จำนวนพาหะชนิดบวก(Hole) เพิ่มอัตราการปลูกฟิล์ม และลดค่าความต้านทานไฟฟ้า จึงปลูกฟิล์มนี้โดย  
การปลูกแบบหลายชั้น พบว่าสามารถเพิ่มพาหะชนิดบวกได้ถึง  $4.6 \times 10^{18}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร อัตราการ  
ปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์เพิ่มขึ้นสามเท่า ในขณะที่สภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่า 0.87 โอห์มเซนติเมตร โดยมีค่า  
การส่งผ่านแสงมากกว่าร้อยละ 70

ภาควิชา .....ฟิสิกส์..... ลายมือชื่อนิสิต.....  
สาขาวิชา .....ฟิสิกส์..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
ปีการศึกษา ....2553..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 4972355623 : MAJOR PHYSICS

KEY WORDS: DC-MAGNETRON SPUTTERING /COPPER OXIDES

PATOMPONG CHANANIL: EFFECTS OF SPUTTERING PARAMETERS ON COPPER OXIDE THIN FILM GROWTH. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. KAJORNYOD YOODEE, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: CHANWIT CHITYUTAKAN, Ph.D., 105 pp.

Reactive DC-magnetron sputtering technique under the mixture of O<sub>2</sub> and Ar gas is used to prepare Cu<sub>2</sub>O thin films from pure metallic Cu target. The films coated on soda-lime glass substrates are grown at the total pressure of 6×10<sup>-3</sup> mbar under various O<sub>2</sub> partial pressures from 0 to 15%. The evolution of Cu<sub>2</sub>O thin films at ambient temperature is investigated under low deposition rate obtained at sputtering power of 5 Watt. All films are characterized by optical transmission spectroscopy, XRD, AFM and Hall measurement. The XRD results reveal that the as-grown film with O<sub>2</sub> partial pressure of 5% is Cu<sub>2</sub>O polycrystalline thin film (cuprite phase) with (111) plane preferred orientation under a cubic system. The Cu<sub>2</sub>O thin film exhibits slightly p-type conductivity and high optical transmittance of 85% between the wavelengths of 700 to 2600 nm with the calculated optical band-gap of 2.58 eV. The AFM results reveal an increase of root mean square roughness (R<sub>rms</sub>) with increasing thickness. The Cu<sub>2</sub>O films obtained by the typical growth condition were nearly stoichiometric and these films tolerate against annealing process. The Cu<sub>2</sub>O films are strongly affected by O<sub>2</sub> partial pressure, sputtering power and substrate temperature. In order to increase the hole concentration, to increase deposition rate and to decrease resistivity, the multi-layer Cu<sub>2</sub>O films are introduced. Thus, the hole concentration increases to 4.6×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, the deposition rate increased three times, and the resistivity decreases to 0.87 Ω·cm. In addition, the optical transmittances of the films are above 70%.

Department :.....Physics..... Student’s signature.....  
 Field of study :.....Physics..... Advisor’s signature.....  
 Academic year :.....2010..... Co-advisor’s signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความกรุณาของอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.ชาญวิทย์ จิตยุทธการ และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรศ อยุธยา ที่ได้ให้คำแนะนำควบคุมการวิจัยตลอดมา ทั้งยังได้รับความกรุณาจากและคำแนะนำดี ๆ อาจารย์ทุกท่านที่อยู่ในกลุ่มงานวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัฐชาติ มงคลนาวิน ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.อรพิน วรรณคิลก และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันดี อ่อนเรียวร้อย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำที่มีประโยชน์เกี่ยวกับวิทยานิพนธ์เล่มนี้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสจิพงษ์ ฉัตรภรณ์ ที่กรุณาช่วยในการศึกษาสัณฐานวิทยาของพื้นผิวโดยการใช้อุปกรณ์จุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (AFM)

ขอขอบคุณ เพื่อนร่วมงานทุกคน พี่ราชศักดิ์ สักดานุภาพ พี่เกรียงไกร วันทอง พี่บัญชา อธิเบญญากุล ธนชัย พลเคน น้องวิรัชชา ทองขำ น้องพินฐุชา น้อยสว่าง เพื่อนๆจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และสมาชิกทุกคนในห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับมิตรภาพและความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

ขอขอบคุณ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ สำหรับทุนที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณแม่สัมภานันท์ วุฒิจาม สำหรับกำลังใจ ความเข้าใจ และเป็นทุกสิ่งทุกอย่าง รวมถึงทุกคนในครอบครัวที่คอยให้กำลังใจ แนะนำคัดเตือนในทางที่ดีเสมอมา

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
<b>บทที่ 2 การทบทวนบทความที่เกี่ยวข้องและเทคโนโลยีรีแอกทีฟ ดีซี สปีดเตอร์ริง.....</b>	<b>4</b>
2.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	4
2.1.1 โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง .....	6
2.2 อิทธิพลของสปีดเตอร์ริงพารามิเตอร์จากบทความที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.2.1 ผลของกำลังไฟฟ้าต่ออัตราการเคลือบฟิล์ม.....	7
2.2.2 ผลของกำลังไฟฟ้าต่อโครงสร้างผลึก.....	8
2.2.3 ผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน.....	9
2.2.4 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบฟิล์ม.....	10
2.2.5 ผลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติเชิงแสง.....	11
2.2.6 ผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนต่อสมบัติเชิงไฟฟ้า.....	13
2.3 ทฤษฎีเกี่ยวกับสปีดเตอร์ริง.....	15
2.3.1 กระบวนการพลาสมาโกลว์ดีสชาร์จ.....	15
2.3.2 กระบวนการชนภายในโกลว์ดีสชาร์จ.....	17
2.4 กระบวนการสปีดเตอร์ริง.....	20
2.4.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนบวกกับพื้นผิว.....	20
2.4.2 ดีซี สปีดเตอร์ริง.....	22
2.4.3 แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง.....	22
2.4.4 รีแอกทีฟ สปีดเตอร์ริง.....	25

2.4.4.1	การปลูกฟิล์มบางของสารประกอบโดยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอน สปีดเตอริง.....	26
2.5	การปลูกฟิล์มบางโดยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปีดเตอริง.....	28
2.5.1	ระบบรีแอคทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปีดเตอริง.....	28
2.5.2	การฟอร์มตัวของฟิล์มบาง.....	29
2.6	ทฤษฎีการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบาง .....	31
2.6.1	สมบัติเชิงแสงของฟิล์ม.....	32
2.6.1.1	เทคนิคเชิงแสงในการหาความหนาของฟิล์ม.....	32
2.6.1.2	สมบัติของการดูดกลืนแสง.....	34
2.6.1.3	การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง.....	35
2.6.2	โครงสร้างผลึก.....	36
2.6.2.1	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	36
2.6.3	สมบัติเชิงไฟฟ้า.....	38
2.6.3.1	ปรากฏการณ์ฮอลล์.....	40
2.6.3.2	เทคนิคของ แวน เดอ เพรวี.....	42
2.6.3.3	หัววัดแบบร้อน.....	44
2.6.4	สัณฐานวิทยาของพื้นผิว.....	45
2.6.4.1	กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	45
<b>บทที่ 3</b>	<b>วิธีการทดลอง.....</b>	<b>48</b>
3.1	วิธีการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	48
3.2	การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	50
3.2.1	สมบัติเชิงแสง.....	50
3.2.2	โครงสร้างผลึก.....	54
3.2.3	การอธิบายลักษณะสมบัติเชิงไฟฟ้า.....	56
<b>บทที่ 4</b>	<b>ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....</b>	<b>58</b>
4.1	ผลจากการเปลี่ยนความดันย่อยของออกซิเจนต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	58
4.1.1	โครงสร้างผลึก.....	58



4.1.2	สมบัติเชิงแสง.....	61
4.1.3	สัณฐานวิทยาของพื้นผิว.....	65
4.1.4	สมบัติเชิงไฟฟ้า.....	68
4.2	ผลของการอบต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	71
4.2.1	โครงสร้างผลึก.....	71
4.2.2	สมบัติเชิงแสง.....	73
4.2.3	สัณฐานวิทยาของพื้นผิว.....	75
4.2.4	สมบัติเชิงไฟฟ้า.....	76
4.3	ผลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	76
4.3.1	โครงสร้างผลึก.....	77
4.3.2	สมบัติเชิงแสง.....	79
4.3.3	สัณฐานวิทยาของพื้นผิว.....	81
4.4	การปรับปรุงกระบวนการปลูกฟิล์มบางคิวไพรต์.....	82
4.5	การปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์แบบหลายชั้น.....	90
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....</b>		<b>99</b>
<b>เอกสารอ้างอิง.....</b>		<b>101</b>
<b>ประวัติผู้เขียน.....</b>		<b>104</b>



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	สมบัติของฟิล์มบาง คิวไพไรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และเทนโนไรต์ ( $\text{CuO}$ ).....5
ตารางที่ 3.1	เงื่อนไขต่างๆ ในกระบวนการปลูกฟิล์ม.....48
ตารางที่ 3.2	แสดงค่ามาตรฐานของยอดสูงสุดของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....54
ตารางที่ 4.1	แสดงอุณหภูมิสูงสุดค่าต่างๆ ที่ใช้ในการเผาแผ่นรองรับ ก่อนการปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์.....77
ตารางที่ 4.2	แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ได้จากเงื่อนไขปรับปรุง.....89
ตารางที่ 4.3	แสดงกำลังไฟฟ้าที่ใช้สำหรับปลูกฟิล์มแต่ละชั้น.....91
ตารางที่ 4.4	แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ได้จากเงื่อนไขต่างๆ.....97

# สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1	(ก.) โครงสร้างแบบคิวบิก ของคิวไพรต์ (Cuprite) ข. โครงสร้างแบบ โมโนคลินิก ของเทนไนไรต์ (Tenorite).....5
รูปที่ 2.2	ภาพจำลองแบบสองมิติของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกของฟิล์มบางคิวไพรต์ (1) คอปเปอร์อะตอมหายไปจากโครงสร้าง (copper vacancies) (2) ออกซิเจนอะตอมแทรกในโครงผลึก (oxygen interstitial).....7
รูปที่ 2.3	อัตราการเคลื่อนที่ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงตามกำลังไฟฟ้า [14]...8
รูปที่ 2.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปลูกโดยใช้ กำลังไฟฟ้าปริมาณต่างๆ.....9
รูปที่ 2.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปลูกภายใต้ ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนปริมาณต่างๆ เมื่อแก๊สอาร์กอน มีอัตราการไหล 80 sccm.....10
รูปที่ 2.6	รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีการ เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ สัญลักษณ์ (#) แทนโลหะคอปเปอร์, (▼) แทนเฟสคิวไพรต์ ( $Cu_2O$ ) และ ( $\Delta$ ) แทนเฟสเทนไนไรต์ ( $CuO$ ) [20].....11
รูปที่ 2.7	สเปกตรัมของการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้า ต่างๆกัน [14].....12
รูปที่ 2.8	การส่องผ่านแสงและการสะท้อนแสงของฟิล์มบางคิวไพรต์ปลูก โดยใช้กำลังไฟฟ้า 1.08 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร.....12
รูปที่ 2.9	ผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนต่อชนิดของพาหะและความหนาแน่น ของพาหะ ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูกโดยเทคนิค ดีซี แมกเนตรอน สปีดเตอริง [17].....14
รูปที่ 2.10	ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสภาพการเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ของฟิล์มบาง คอปเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกโดยใช้ความดันแก๊สย่อย ของออกซิเจนในปริมาณต่างๆ.....14
รูปที่ 2.11	ไดอะแกรมของระบบดีซี สปีดเตอริง.....16
รูปที่ 2.12	กราฟแรงดันไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสของดีซี โกลด์วิคซาร์จ.....16
รูปที่ 2.13	แสดงตัวอย่างการชนระหว่างอนุภาคสองตัว.....18

รูปที่ 2.14	ผลที่เกิดขึ้นเมื่ออนุภาคพุ่งเข้าชนที่พื้นผิวของเป้า [21].....	21
รูปที่ 2.15	ไดอะแกรมของระบบ ดีซี สปีดเตอร์ริง.....	21
รูปที่ 2.16	ผลของทิศสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ ขนานกับทิศสนามไฟฟ้า $\vec{E}$ ต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน.....	24
รูปที่ 2.17	การให้สนามและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนแผ่นแม่เหล็ก [21].....	24
รูปที่ 2.18	<i>Hysterisis curve</i> ของระบบความดัน [22].....	26
รูปที่ 2.19	กลไกการเกิดของการปลูกฟิล์มแบบรีแอคทีฟสปีดเตอร์ริง (ก) เกิดบริเวณหน้าเป้าสารเคลือบ (ข) เกิดระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับ (ค) เกิดบริเวณแผ่นรองรับ.....	27
รูปที่ 2.20	ภาพตัดขวางของโครงสร้างของหัวแคโทด (Sputtering gun) สำหรับระบบรีแอคทีฟสปีดเตอร์ริง (ก) จำยรีแอคทีฟแก๊สเข้าสู่ที่บริเวณใกล้กับเป้าสารเคลือบ (ข) จำยรีแอคทีฟแก๊สเข้าสู่ที่บริเวณใกล้กับแผ่นรองรับ.....	28
รูปที่ 2.21	ระบบ รีแอคทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง.....	29
รูปที่ 2.22	การฟอร์มตัวของฟิล์มบางในสถานะต่างๆ [23].....	31
รูปที่ 2.23	การแทรกสอดของลำแสงที่ส่องผ่านฟิล์มบาง .....	32
รูปที่ 2.24	สเปคตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางที่เป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น.....	34
รูปที่ 2.25	การส่องผ่านแสง และการสะท้อนแสงของฟิล์ม.....	36
รูปที่ 2.26	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากระนาบที่ขนานกันในผลึกเป็นไปตาม <i>Bragg's law</i> ....	37
รูปที่ 2.27	รูปแบบการหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางด้วย <i>4-point probe</i> .....	39
รูปที่ 2.28	โครงร่างองค์ประกอบของวิธีการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์บนตัวอย่างรูปร่างสี่เหลี่ยมของสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น [24].....	41
รูปที่ 2.29	ฟิล์มบางที่มีความหนาสม่ำเสมอแต่มีรูปร่างไม่ปกติ สำหรับวัด โดยวิธีแวน เดอ เพรว์.....	43
รูปที่ 2.30	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $f$ กับอัตราส่วนของความต้านทานไฟฟ้า [22].....	44
รูปที่ 2.31	เค้าโครงการทำงานอย่างง่ายของหัววัดแบบร้อนที่วัดความต่างศักย์ของฟิล์มบาง	45
รูปที่ 2.32	โครงร่างของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม.....	46
รูปที่ 3.1	แผนภาพของ รีแอคทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง.....	49
รูปที่ 3.2	แผนภาพลำแสงที่ผ่านในระบบที่ใช้วัดการส่องผ่านแสง.....	50
รูปที่ 3.3	ลักษณะทั่วไปของสเปคตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพร์ต.....	51

## หน้า

รูปที่ 3.4	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $photon\ energy(h\nu)$ ของฟิล์มบางคิวไพไรต์.....	52
รูปที่ 3.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคิวไพไรต์.....	53
รูปที่ 3.6	แผนผังของ <i>Van der Pauw setup</i> ที่ถูกควบคุมโดยระบบคอมพิวเตอร์.....	55
รูปที่ 3.7	แสดงการกำหนดองค์ประกอบของวิธีการวัดแบบ แวน เดอ เพาว์ ( <i>Van der Pauw technique</i> ).....	56
รูปที่ 3.8	แผนผังการดำเนินงานวิจัย.....	57
รูปที่ 4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ เตรียมที่ความดันย่อยของออกซิเจนต่างๆ ( $p$ ) ใช้เวลาปลูกฟิล์มนาน 120 นาที (ข) ใช้เวลาปลูกฟิล์มนาน 240 นาที.....	60
รูปที่ 4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคิวไพไรต์ เตรียมที่ ความดันย่อยของออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาปลูกนาน 120 และ 240 นาที.....	61
รูปที่ 4.3	ภาพถ่ายของฟิล์มบางที่ปลูกภายใต้ความดันย่อยของออกซิเจนในปริมาณต่างๆ...63	
รูปที่ 4.4	สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปลูก 120 นาที ภายใต้ความดันย่อยต่างๆของออกซิเจน.....	64
รูปที่ 4.5	สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปลูก 240 นาที ภายใต้ความดันย่อยต่างๆของออกซิเจน.....	64
รูปที่ 4.6	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (AFM) ของฟิล์มบาง คอปเปอร์ และคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้เวลาปลูก 120 นาที ภายใต้ความดันย่อย ของออกซิเจนปริมาณต่างๆ.....	67
รูปที่ 4.7	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (AFM) ของฟิล์มบาง คิวไพไรต์ที่ใช้เวลาในการปลูกต่างกัน .....	68
รูปที่ 4.8	แสดงการจัดรูปแบบแผ่นรองรับจ่อหน้าเป้าการสเปกโตรริง โดยไม่มีการหมุน...69	
รูปที่ 4.9	แสดงการแบ่งฟิล์มเป็นบริเวณต่างๆสำหรับศึกษาเปรียบเทียบ.....	69
รูปที่ 4.10	แสดงผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนค่าต่างๆต่อสมบัติทางไฟฟ้า ของฟิล์ม ( $p$ ) ผลต่อสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $x$ ) ผลต่อสภาพการเคลื่อนที่ได้ ของพาหะ ( $c$ ) ผลต่อความหนาแน่นพาหะ.....	70

## หน้า

รูปที่ 4.11	แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของฟิล์มบางคิวไพรด์ ก่อนและหลังการอบ โดยเป็นฟิล์มที่ได้จากการปลูก 120 นาที.....	72
รูปที่ 4.12	แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของฟิล์มบางคิวไพรด์ ก่อนและหลังการอบ โดยเป็นฟิล์มที่ได้จากการปลูก 240 นาที.....	72
รูปที่ 4.13	แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรด์ ที่ปลูก 120 นาทีก่อนและหลังการอบ.....	74
รูปที่ 4.14	แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรด์ ที่ปลูก 240 นาทีก่อนและหลังการอบ.....	74
รูปที่ 4.15	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคิวไพรด์ ที่ปลูก 120 นาที ก่อนอบและหลังอบ.....	75
รูปที่ 4.16	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคิวไพรด์ ที่ปลูก 240 นาที ก่อนอบและหลังอบ.....	76
รูปที่ 4.17	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกโดยใช้ออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ปลูกโดยใช้เวลา 120 นาที โดยให้อุณหภูมิสูงสุดแก่แผ่นรองรับค่าต่างๆ.....	78
รูปที่ 4.18	ภาพถ่ายของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับ ก่อนการปลูกฟิล์มค่าต่างๆกัน.....	80
รูปที่ 4.19	สเปกตรัมของการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์มค่าต่างๆกัน.....	80
รูปที่ 4.20	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์มมีค่าต่างๆกัน.....	81
รูปที่ 4.21	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกโดยใช้ออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ใช้เวลา 120 นาที โดยให้อุณหภูมิแก่แผ่นรองรับ 220 °C.....	83
รูปที่ 4.22	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ อุณหภูมิเฉลี่ยของแผ่นรองรับตลอดการปลูก 220°C.....	84
รูปที่ 4.23	เปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ ที่อุณหภูมิเฉลี่ยของแผ่นรองรับตลอดการปลูก 220°C และฟิล์มที่ใช้กำลังไฟฟ้า 5 วัตต์ ที่อุณหภูมิห้อง.....	84

รูปที่ 4.24	สีของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปลูกโดยเงื่อนไขที่ถูกปรับปรุง.....	86
รูปที่ 4.25	เปรียบเทียบสีของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ (ก) จากเงื่อนไขทั่วไป (ข) จากการปรับปรุงเงื่อนไข.....	86
รูปที่ 4.26	สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสคิวไพรต์ จากการปรับปรุงเงื่อนไขในการปลูก.....	87
รูปที่ 4.27	เปรียบเทียบสเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรต์ ที่ได้จากเงื่อนไขทั่วไป และได้จากการปรับปรุงเงื่อนไข.....	87
รูปที่ 4.28	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบางคิวไพรต์ ที่ได้จากเงื่อนไขทั่วไป และได้จากการปรับปรุงเงื่อนไข.....	88
รูปที่ 4.29	เปรียบเทียบภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม ของฟิล์มบางคิวไพรต์ (ก) จากเงื่อนไขปกติ (ข) จากเงื่อนไขปรับปรุง.....	90
รูปที่ 4.30	โครงสร้างสปีดเตอร์ริงเพื่อเตรียมฟิล์มบางคิวไพรต์ แบบหลายชั้น multilayer.....	91
รูปที่ 4.31	แสดงกระบวนการเตรียมฟิล์มบางคิวไพรต์แบบหลายชั้น.....	92
รูปที่ 4.32	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคิวไพรต์แบบหลายชั้น.....	93
รูปที่ 4.33	ภาพถ่ายฟิล์มบางคิวไพรต์แบบหลายชั้น (ก) ภาพถ่ายฟิล์มบางคิวไพรต์ ตัวอย่างที่ 1 (ข) ภาพถ่ายฟิล์มบางคิวไพรต์ตัวอย่างที่ 2 (ค) ภาพถ่ายฟิล์มบางคิว ไพรต์ตัวอย่างที่ 3.....	95
รูปที่ 4.34	เปรียบเทียบสเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรต์แบบหลายชั้น จากการปลูกที่เงื่อนไขต่างๆ.....	96
รูปที่ 4.35	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของฟิล์มบางคิวไพรต์ แบบหลายชั้น ของทั้ง 3 ตัวอย่าง เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน.....	96
รูปที่ 4.36	เปรียบเทียบภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ของฟิล์มบางคอปเปอร์ ออกไซด์แบบหลายชั้น .....	98



# บทที่ 1

## บทนำ

ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำมาประยุกต์ใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น หัววัดแก๊ส เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น แต่ที่สนใจคือการประยุกต์ใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์ โดยฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำที่นำมาประยุกต์ใช้นี้จะมีสมบัติการส่งผ่านแสงที่ดีและมีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง ถ้าฟิล์มชนิดนี้เป็นสารประกอบออกไซด์ด้วยจะเรียกว่า Transparent conductive oxide (TCO) ซึ่งสามารถนำฟิล์มบางชนิดนี้มาใช้เป็นชั้นหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์โดย TCO เป็นฟิล์มของสารประกอบจากโลหะออกไซด์ต่างๆ เช่น ZnO (Al), ITO, FTO, Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาวิธีการเตรียมและสมบัติของฟิล์มบางTCOคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งในธรรมชาติฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์มีหลายเฟส แต่มีสองเฟสที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้กันอย่างกว้างขวาง นั่นคือเฟสคิวไพรต์ (Cuprite, Cu<sub>2</sub>O) และเฟสเทนโนไรต์ (Tenorite, CuO) โดยทั้งสองเฟสเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีช่องว่างของแถบพลังงานตรง (Direct band gap) ฟิล์มบางคิวไพรต์มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานอยู่ในช่วง 2.1 ถึง 2.6 อิเล็กตรอนโวลต์[1] สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มขึ้นกับความบกพร่องที่เกิดตามธรรมชาติของโครงสร้างผลึก (Native defect) โดยปกติแล้วความบกพร่องของโครงสร้างที่เกิดขึ้นคือ อะตอมของคอปเปอร์หายไปจากโครงสร้างผลึก (หรืออะตอมของออกซิเจนแทรกอยู่ในโครงสร้างผลึก) ซึ่งความบกพร่องเหล่านี้จะทำให้ฟิล์มที่ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) มีโฮล (Hole) เป็นพาหะ และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มนี้ก็จะขึ้นอยู่กับความบกพร่องของโครงสร้างเหล่านี้ด้วย ยิ่งไปกว่านั้นการใส่สารเจือต่างๆ เช่น Al, Cd, In, Cl, N, Ni, H, Co, Mn, Si, Ge, Sn และ Pb ซึ่งสารเจือเหล่านี้สามารถช่วยเพิ่มพาหะขึ้นในฟิล์มได้ ดังนั้นฟิล์มบางคิวไพรต์จึงนำมาใช้เป็นชั้นหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดที่มีช่องว่างของแถบพลังงานกว้างและสามารถใช้เชื่อมต่อระหว่างชั้นรอยต่อสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดหลายชั้นได้ด้วย อย่างไรก็ตามคอปเปอร์ออกไซด์ยังมีอีกหนึ่งเฟสที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้คือเฟสเทนโนไรต์ ซึ่งฟิล์มมีลักษณะเป็นสีดำทึบแสงและดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น ฟิล์มบางเทนโนไรต์มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานเชิงแสงในช่วง 1.3 ถึง 2.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ฟิล์มชนิดนี้นิยมนำมาใช้เป็นหัววัดแก๊ส เนื่องจากมีความไวต่อปฏิกิริยาสูง [1]

ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์สามารถเตรียมได้จากหลายวิธี เช่น วิธีการระเหยด้วยความร้อน (Thermal evaporation) [2], วิธีการระเหยด้วยปฏิกิริยาเคมี (Activated reactive evaporation) [3], วิธีปลูก

ฟิล์มแบบอีพีทีแท็กซีด้วยลำโมเลกุล (Molecular beam epitaxy) [4], วิธีออกซิเดชันที่ผิวโลหะ (Oxidation of metal layer) [5], เทคนิคโซล-เจล (Sol-gel-like dip technique) [6] นอกจากนี้วิธีต่างๆที่ได้กล่าวถึงแล้ว ยังสามารถปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ได้โดยวิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering technique) [1, 7-17] ซึ่งเป็นวิธีที่มีข้อดีหลายอย่างเช่น ไม่ก่อให้เกิดสารพิษ ใช้ต้นทุนในการเตรียมฟิล์มน้อย เป็นวิธีที่สามารถเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีช่องว่างของแถบพลังงานที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์

การปลูกฟิล์มด้วยวิธี ริแอกทีฟ สปัตเตอร์ริง เป็นวิธีที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีข้อดีในการควบคุมตัวแปรต่างๆที่ทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาอย่างสม่ำเสมอบนแผ่นรองรับที่มีขนาดใหญ่ ตามหลักการแล้ว ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์สามารถปลูกโดยใช้เทคนิคริแอกทีฟ สปัตเตอร์ริง ที่แผ่นรองรับมีอุณหภูมิสูง ในกระบวนการปลูกฟิล์มด้วยเทคนิคนี้ความดันย่อยของออกซิเจนจะเป็นตัวแปรหลักที่สำคัญต่อการควบคุมสมบัติต่างๆของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เช่น ควบคุมเฟสของฟิล์ม เป็นตัวกำหนดลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์ม เป็นต้น แต่ยังมีตัวแปรอื่นๆที่มีผลต่อสมบัติต่างๆของฟิล์ม เช่น กำลังไฟฟ้าในการสปัตเตอร์ริง ความดันของแก๊สอาร์กอนซึ่งใช้ในการสปัตเตอร์ริง ชนิดของเป้าสารเคลือบ และอุณหภูมิของแผ่นรองรับ ตัวแปรเหล่านี้ต่างก็มีผลต่อความสมบูรณ์ของผลึก ดังนั้นในการเตรียมฟิล์มคอปเปอร์ออกไซด์ให้มีสมบัติและมีเฟสที่ต้องการ ย่อมจำเป็นต้องศึกษากลไกการเกิดของฟิล์มนี้ โดยการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆในกระบวนการเตรียมที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติของฟิล์ม การศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์มในงานวิจัยนี้จะศึกษาฐานวิทยาลัยของพื้นผิวฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (Atomic force microscopy, AFM) ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มด้วยการศึกษาปรากฏการณ์ฮอลล์ (โดยเทคนิคของ แวน เดอ เพรว์) และศึกษาสมบัติเชิงแสงของฟิล์มโดยการวัดการส่งผ่านแสงในย่าน UV/VIS/NIR ซึ่งสามารถนำผลมาคำนวณหาค่าช่องว่างของแถบพลังงานและความหนาของฟิล์มด้วย

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ

- เพื่อเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์
- เพื่อหาความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆในการสปัตเตอร์ริงกับสมบัติทางกายภาพของฟิล์ม

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากวิทยานิพนธ์นี้

- เพื่อที่จะสามารถเข้าใจถึงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆในการสปัตเตอร์ริงต่อกระบวนการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์
- เพื่อที่จะสามารถเข้าใจถึงกลไกการเกิดฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

เค้าโครงของวิทยานิพนธ์นี้ประกอบด้วย

บทที่ 2 กล่าวถึงสมบัติพื้นฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ และหลักการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์รวมถึงหลักการของวิธีการวัดสมบัติต่างๆของฟิล์ม

บทที่ 3 กล่าวถึงรายละเอียดของวิธีการทดลอง การอธิบายลักษณะและการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เช่น โครงสร้างผลึก สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงแสง และสัณฐานวิทยาของพื้นผิว

บทที่ 4 กล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองถึงสมบัติต่างๆของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ ประกอบด้วยอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม อิทธิพลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน อิทธิพลของความร้อนที่ให้แก่ฟิล์มหลังจากปลูกเสร็จแล้ว อิทธิพลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับทำให้อ่อนการปลูกฟิล์มนี้ และอิทธิพลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนน้อยๆของแก๊สในระบบ ในการศึกษาอิทธิพลของแต่ละตัวแปร ร่วมกับผลของสมบัติเชิงแสง สมบัติทางไฟฟ้า โครงสร้างผลึก และสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์ม

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองจากงานวิจัยนี้

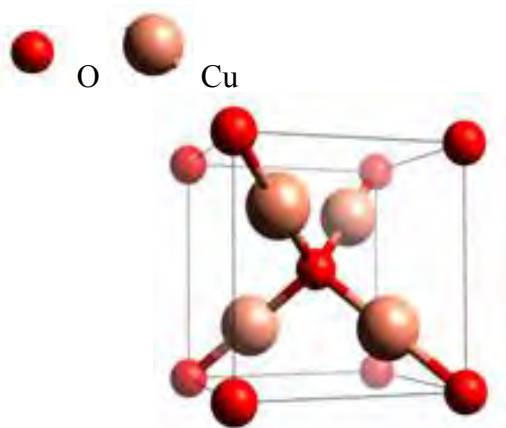
## บทที่ 2

### การทบทวนบทความที่เกี่ยวข้องและเทคนิครีแอคทีฟ ดีซี สปีดเตอร์ริง

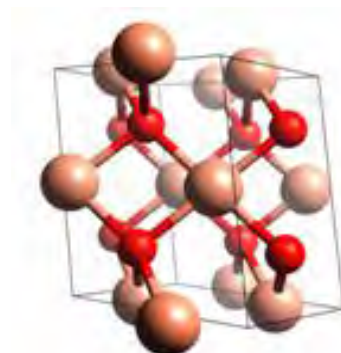
บทนี้จะกล่าวถึงฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ รวมถึงสมบัติต่างๆของฟิล์มนี้ด้วย และจะอธิบายถึงรายละเอียดที่สำคัญเกี่ยวกับเทคนิค รีแอคทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง ซึ่งใช้เป็นวิธีเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ในงานนี้

#### 2.1 ฟิล์มบางคอปเปอร์ ออกไซด์

คอปเปอร์ออกไซด์มีสองเฟสที่รู้จักโดยทั่วไป คือ เฟสคิวไพรต์ (Cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และ เฟสเทนโนไรต์ (tenorite,  $\text{CuO}$ ) ซึ่งทั้งสองเฟสนี้เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างของแถบพลังงานเชิงแสงแบบตรง (Direct optical band gap) โดยฟิล์มบางคิวไพรต์ มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานเชิงแสงอยู่ในช่วง 2.1 ถึง 2.6 อิเล็กตรอนโวลต์ และฟิล์มบางเทนโนไรต์ มีค่าช่องว่างของแถบพลังงานเชิงแสงอยู่ในช่วง 1.3 ถึง 2.1 อิเล็กตรอนโวลต์ [18] โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เหล่านี้ได้แสดงในรูปที่ 2.1 โดยทั่วไปแล้วฟิล์มบางคิวไพรต์จะมีสมบัติการส่งผ่านแสงค่อนข้างสูงที่ความยาวคลื่นสูงกว่า 700 นาโนเมตร และดูดกลืนโฟตอนได้ดีที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 600 นาโนเมตร [18] ความบกพร่องตามธรรมชาติของโครงสร้าง (Native defect) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการปลูกฟิล์มนี้มีผลโดยตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้า จากสมบัติของฟิล์มดังที่ได้กล่าวมานั้น ฟิล์มนี้จึงเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นชั้นหน้าต่างรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง ในขณะที่ฟิล์มบางเทนโนไรต์มีสีดำและดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นได้ดี ซึ่งฟิล์มชนิดนี้สามารถนำมาใช้เป็นหัววัดปริมาณแก๊สได้ เนื่องจากไวต่อการกระตุ้นจากปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนสูง [1] สมบัติของฟิล์มบางคิวไพรต์และเทนโนไรต์ ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.1



ก. คิวไพรต์ (Cuprite)



ข. เทนโนไรต์ (Tenorite)

รูปที่ 2.1 (ก) โครงสร้างแบบคิวบิกของคิวไพรต์ (Cuprite) และ (ข) โครงสร้างแบบโมโนคลินิกของเทนโนไรต์ (Tenorite)

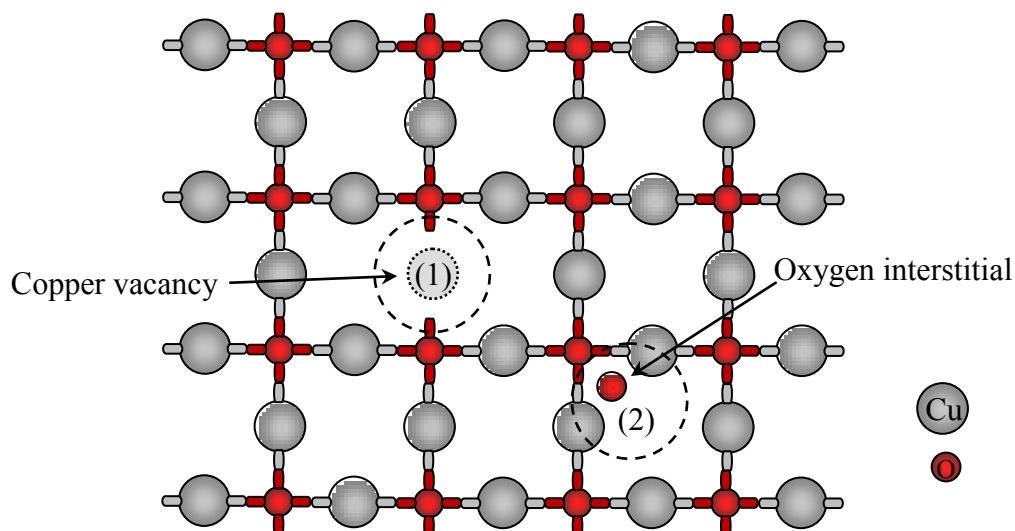
ตารางที่ 2.1 สมบัติของฟิล์มบางคิวไพรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และเทนโนไรต์ ( $\text{CuO}$ )

สมบัติ	คิวไพรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )	เทนโนไรต์ ( $\text{CuO}$ )
Mineral name	Cuprite	Tenorite
Bandgap $E_g$ (eV)	2.1-2.6	1.3-2.1
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	1,235	1,201
Boiling point ( $^{\circ}\text{C}$ )	1,800	2,000
Crystal structure	Cubic	Monoclinic
Space group	$Pn-3m$	$C2/c$
Soluble	Acid	Ammonium hydroxide
Insoluble	Water	Water
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	6.0	6.3

### 2.1.1 โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง

ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ แต่ละเฟสมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ยกตัวอย่างเช่นที่รู้จักกันดี คือ เฟสคิวไพรต์ มีโครงสร้างแบบคิวบิก ซึ่งมีค่าคงที่ของผลึก  $a = 4.27 \text{ \AA}$  [18] ดังรูปที่ 2.21 (ก) แสดงภาพของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคิวไพรต์ที่สมบูรณ์ และอีกเฟสคือเทนโนไรต์ มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก มีค่าคงที่ของผลึก  $a = 4.684 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.425 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.129 \text{ \AA}$  โดยมี  $\beta = 99.28^\circ$  [18] ดังรูปที่ 2.1 (ข) แสดงภาพโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเทนโนไรต์ที่ปลูกได้อย่างสมบูรณ์

โดยทั่วไปแล้ว ความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ขึ้นกับเทคนิคการสเปคโตรริงที่ทำให้ได้ฟิล์มที่ไม่เป็นสารกึ่งตัวนำแบบแท้จริง มีความบกพร่องของอะตอมในโครงสร้าง รวมถึงความผิดปกติของโครงสร้างแบบอื่นด้วย ความผิดปกติของโครงสร้างมีส่วนสำคัญทำให้เกิดอะตอมตัวรับตามธรรมชาติ (native acceptors) คือการหายไปของอะตอมคอปเปอร์ในโครงสร้าง (copper vacancies) และการแทรกของอะตอมออกซิเจนในโครงผลึก (oxygen interstitial) การเกิดอะตอมตัวรับ (acceptors) ใช้พลังงานในการฟอร์มตัวต่ำกว่าการเกิดอะตอมตัวให้ (donors) ดังนั้นการนำไฟฟ้าที่มีโฮลเป็นพาหะจึงเกิดได้ง่ายในฟิล์มบางคิวไพรต์ รูปที่ 2.2(1) แสดงรูปแบบของโครงสร้างที่อะตอมคอปเปอร์หายไป และรูปที่ 2.2(2) แสดงอะตอมของออกซิเจนที่แทรกอยู่ในโครงผลึกซึ่งอะตอมของคอปเปอร์ที่หายไปจากโครงสร้างตามรูปที่ 2.2(2) นี้เรียกว่า copper vacancy ( $V_{Cu}$ ) ในขณะที่อะตอมของออกซิเจนที่แทรกอยู่ในโครงผลึกนี้เรียกว่า oxygen interstitial (O) ความบกพร่องของโครงสร้างทั้งสองมีความสำคัญต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม เนื่องจากทั้งสองปฏิบัติตัวเป็น dopant จากความบกพร่องตามธรรมชาติของโครงสร้าง ถ้าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้เตรียมได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มี ความบกพร่องในโครงสร้างจะแสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่สูงมาก [19] และใกล้เคียงกับการปลูกฟิล์มตามสัดส่วนโมเลกุล (Stoichiometric) การเพิ่มความหนาแน่นพาหะและลดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการทำให้เกิดอะตอมตัวรับ การพร่องของคอปเปอร์อะตอมในโครงสร้างและการแทรกอยู่ในโครงร่างผลึกของอะตอมออกซิเจน ความผิดปกติของโครงสร้างเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะปลูกฟิล์มโดยการปรับปริมาณความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนและอุณหภูมิของแผ่นรองรับ เนื่องจากทั้งสองตัวแปรนี้ทำให้คอปเปอร์บางอะตอมหายไปจากตำแหน่งที่เหมาะสม และทำให้อะตอมของออกซิเจนมาแทรกตามโครงผลึก ซึ่งเหล่านี้ทำให้เกิดโฮลขึ้น และโฮลที่เกิดขึ้นนี้มีผลโดยตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำคอปเปอร์ออกไซด์

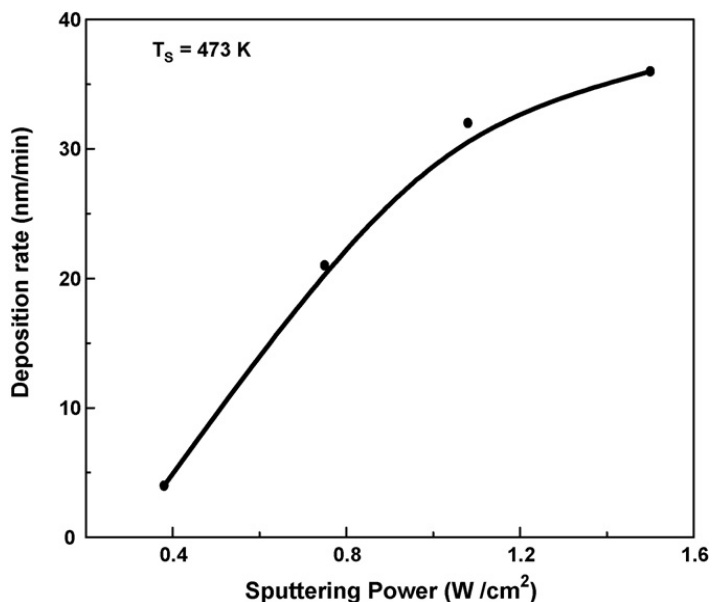


**รูปที่ 2.2** ภาพจำลองแบบสองมิติของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกของฟิล์มบางคิวไพร์ต (1) คอปเปอร์อะตอมหายไปจากโครงสร้าง (copper vacancies) (2) ออกซิเจนอะตอมแทรกในโครงผลึก (oxygen interstitial)

## 2.2 อิทธิพลของสปีดเตอริงพารามิเตอร์จากบทความที่เกี่ยวข้อง

### 2.2.1 ผลของกำลังไฟฟ้าต่ออัตราการเคลือบฟิล์ม

ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์สามารถเตรียมได้จากหลายวิธี แต่ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค ริแอกทิฟ ดีซี-แมกเนตรอน สปีดเตอริง เทคนิคสปีดเตอริงนี้มีหลายตัวแปรที่ส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ตัวอย่างเช่น กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง สามารถเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์มได้ ดังที่ Reddy และคณะ [14] ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.3 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเคลือบฟิล์มที่เพิ่มขึ้นตามกำลังไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น เมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทำให้ไอออนบวกมีพลังงานในการชนผิวหน้าของเป้าสารเคลือบมากขึ้น ดังนั้นจำนวนอะตอมที่หลุดจากเป้าจึงมีจำนวนมากขึ้น และมีอัตราการเคลือบฟิล์มเพิ่มขึ้นด้วย

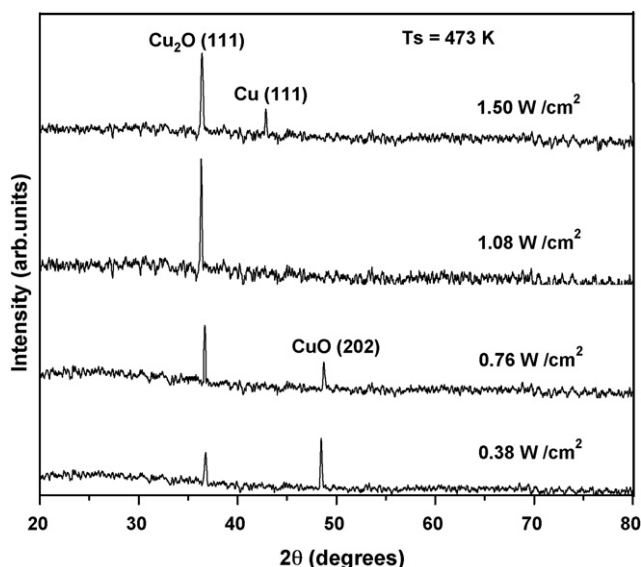


รูปที่ 2.3 อัตราการเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงตามกำลังไฟฟ้า [14]

## 2.2.2 ผลของกำลังไฟฟ้าต่อโครงสร้างผลึก

กำลังไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นไม่เพียงทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มเพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ด้วย จากรายงานของ Reddy และคณะ [14] ได้เสนอผลของการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์โดยเทคนิครีแอคทีฟ แมกนีตรอน สเปคเตอร์ริงโดยใช้กำลังไฟฟ้าค่าต่างๆ ในการปลูกฟิล์ม จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามรูปที่ 2.4 พบว่าฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้าต่ำ จะปรากฏเฟสที่เด่นชัดคือ เทนโนไรต์ และได้เป็นควิไพไรต์เมื่อให้กำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าต่อไปจนถึงค่าหนึ่งจะไม่ปรากฏเฟสเทนโนไรต์ แต่จะปรากฏเฟสควิไพไรต์และคอปเปอร์เท่านั้น จากผลการปลูกฟิล์มนี้แสดงถึงกำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้นทำให้อะตอมคอปเปอร์จากเป้าหมายมีปริมาณที่สูงขึ้นจนทำให้อัตราส่วนของคอปเปอร์ในโครงสร้างมีปริมาณมากกว่าอะตอมออกซิเจน โดยสังเกตจากการเปลี่ยนเฟสของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ จนสุดท้ายมีปริมาณอะตอมของคอปเปอร์มากพอจนปรากฏยอดสูงของคอปเปอร์ขึ้น

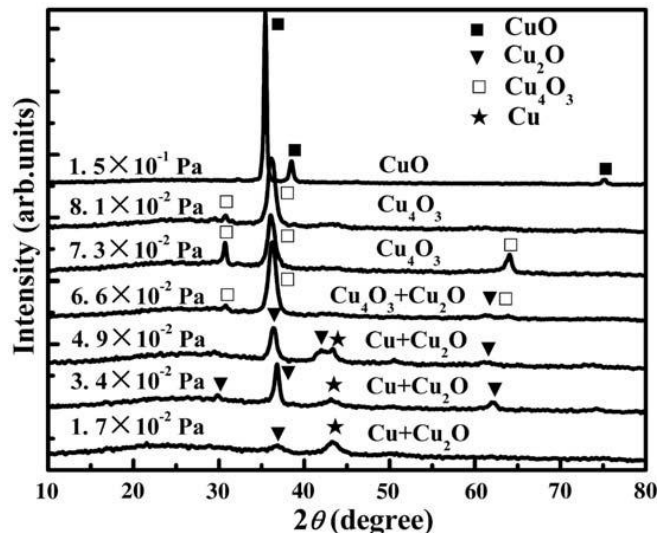




รูปที่ 2.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้าปริมาณต่างๆ [14]

### 2.2.3 ผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน

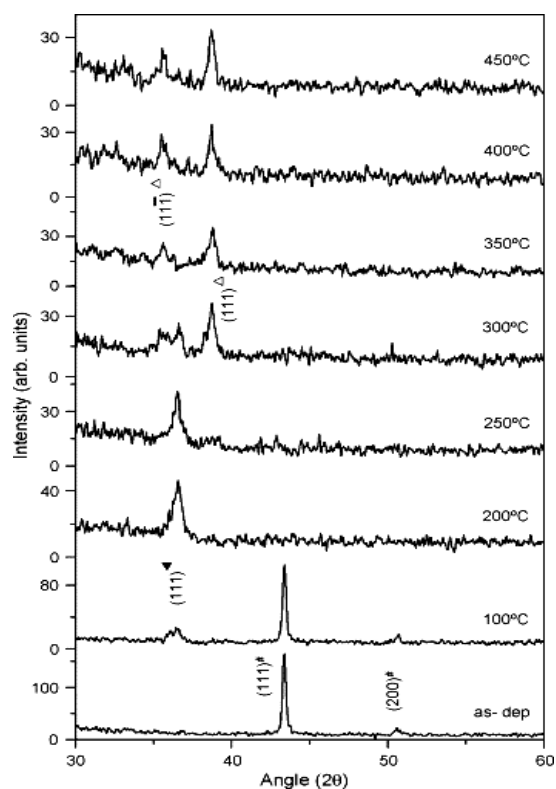
ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ถูกเตรียมภายใต้ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนปริมาณต่างๆ ซึ่งความดันและอุณหภูมิมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์ม ดังรูปที่ 2.5 แสดงการเปลี่ยนเฟสของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ตามการเปลี่ยนปริมาณความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนค่าต่างกัน จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ปรากฏว่าที่ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนปริมาณน้อยๆ จะมีอัตราส่วนของอะตอมออกซิเจนน้อยกว่าอะตอมคอปเปอร์ ทำให้ฟิล์มที่ได้แสดงเฟสคิวไพรต์  $\text{Cu}_2\text{O}$  ซึ่งเป็นเฟสที่มีอะตอมคอปเปอร์ในโครงสร้างผลึกมากกว่าอะตอมออกซิเจน เมื่อเพิ่มความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนต่อไปจนมีอัตราส่วนเท่ากับอะตอมคอปเปอร์ฟิล์มที่ได้จะแสดงเฟส  $\text{CuO}$



รูปที่ 2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปลูกภายใต้ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนปริมาณต่างๆ เมื่อแก๊สอาร์กอนมีอัตราการไหล 80 sccm [15]

#### 2.2.4 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบฟิล์ม

ไม่เพียงแต่ความดันแก๊สย่อยเท่านั้นที่มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์ม การอบฟิล์มหลังการปลูกก็มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มด้วยเช่นกัน ดังที่ Figueiredo และคณะ [20] ได้ทำการทดลอง ดังแสดงผลในรูปที่ 2.6 ซึ่งการเปลี่ยนเฟสของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เมื่ออบที่อุณหภูมิต่างๆ จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้แสดงให้เห็นว่าคอปเปอร์ออกไซด์มีการเปลี่ยนเฟส จากคอปเปอร์ (Cu) ไปเป็นเฟสคิวไพรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และเฟสเทนไนไรต์ ( $\text{CuO}$ ) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบฟิล์ม

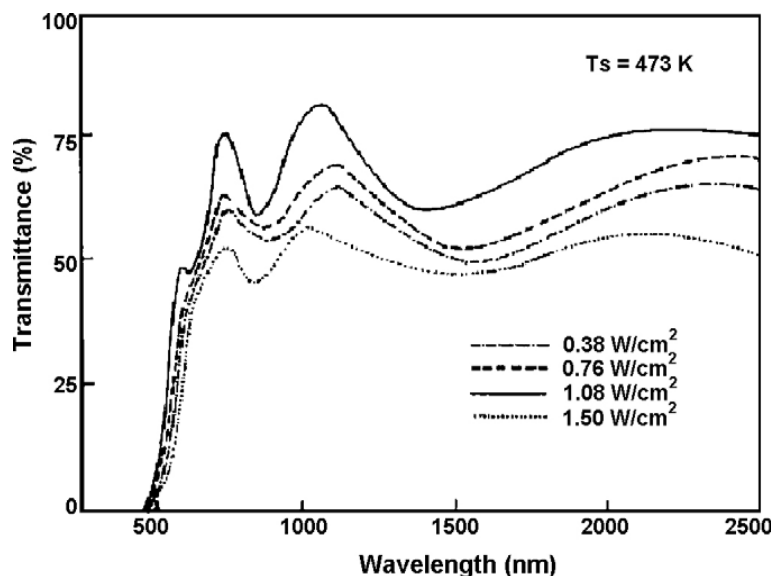


รูปที่ 2.6 รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ สัญลักษณ์ (#) แทนโลหะคอปเปอร์, (▼) แทนเฟสคิวไพไรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และ (▲) แทนเฟสเทนไนไรต์ ( $\text{CuO}$ ) [20]

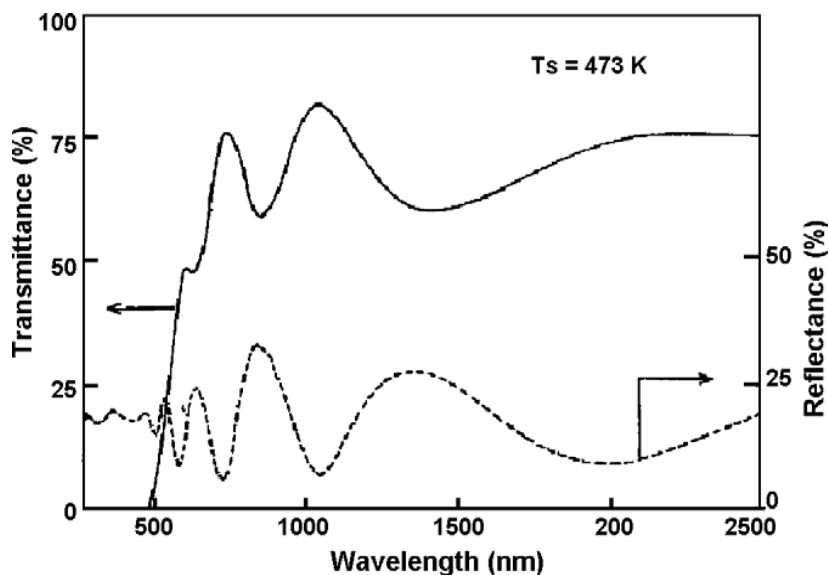
### 2.2.5 ผลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติเชิงแสง

ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์แต่ละเฟสมีสมบัติเชิงแสงที่แตกต่างกันซึ่งขึ้นกับกระบวนการเตรียมฟิล์ม ในที่นี้จะกล่าวถึงสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ได้จากการปลูกโดยเทคนิคสเปคโตรริงดังแสดงในรูปที่ 2.7 การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสคิวไพไรต์มีการลดลงอย่างรวดเร็วของสเปคตรัมที่ความยาวคลื่นประมาณ 480 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงที่สูงมาก [14] ดังนั้นจึงไม่ให้ความสำคัญกับการสะท้อนแสง และการดูดกลืนแสง เพราะเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการส่งผ่านแสงแล้วมีความแตกต่างกันมาก ดังรูปที่ 2.8 แสดงให้เห็นการส่งผ่านแสง และการสะท้อนแสงที่มีความแตกต่างกันมากของฟิล์มบางคิวไพไรต์ [14] จากรายงานการวิจัยที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ส่วนใหญ่จะวิเคราะห์เฉพาะสเปคตรัม

การส่งผ่านแสงของฟิล์มนี้เท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสเทนโนไรต์ ก็ปรากฏการส่งผ่านแสงที่ต่ำมาก



รูปที่ 2.7 สเปกตรัมของการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้าต่าง ๆ กัน [14]

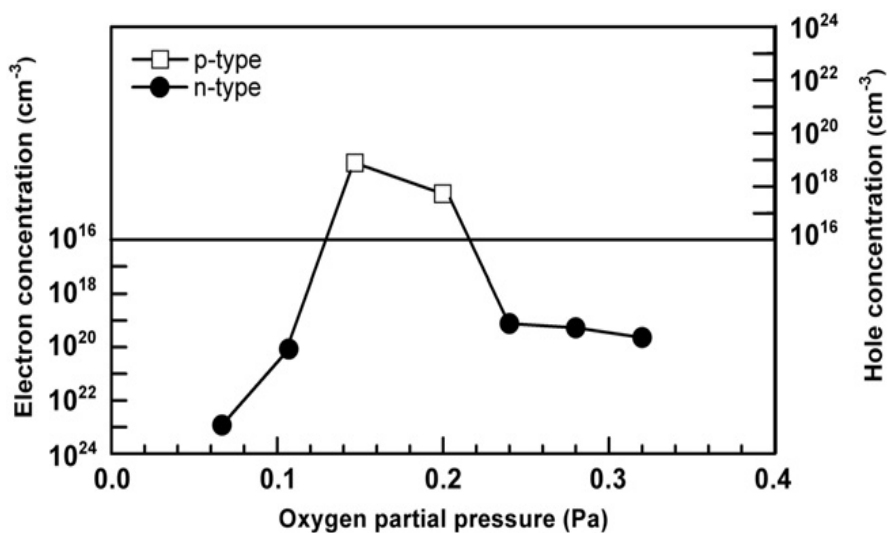


รูปที่ 2.8 การส่งผ่านแสงและการสะท้อนแสงของฟิล์มบางคิวไพไรต์ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้า 1.08 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร [14]

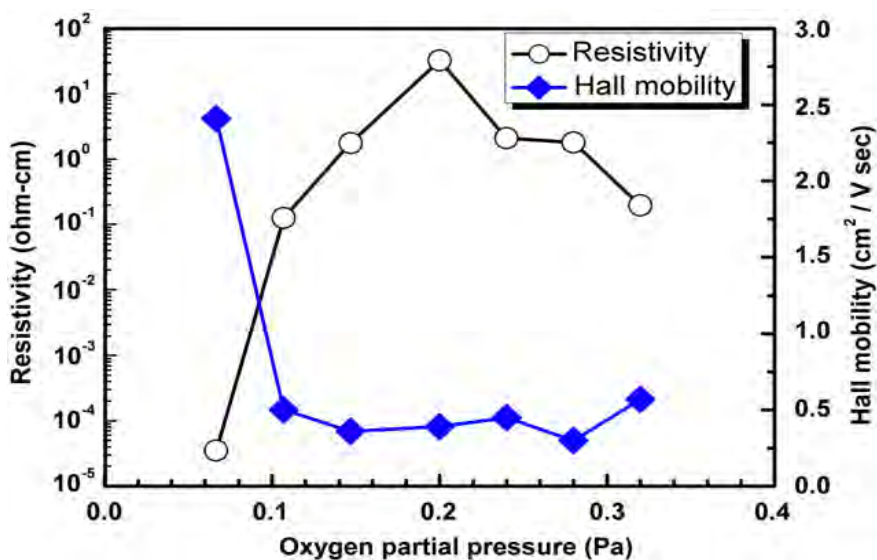
## 2.2.6 ผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนต่อสมบัติเชิงไฟฟ้า

ทั่วไปแล้วฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์จะมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ โดยธรรมชาติแล้วความบกพร่องของโครงสร้างฟิล์มบางคิวไรต์และเทนโนไรต์ เกิดจากการหายไปของอะตอมคอปเปอร์จากโครงสร้างผลึก และอะตอมออกซิเจนแทรกอยู่ในโครงผลึก ซึ่งเหล่านี้ทำให้ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีโดยธรรมชาติ แต่ว่าชนิดของพาหะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ยังขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการเตรียมด้วย โดย Lu และคณะ[17] ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ดังปรากฏในรูปที่ 2.9 ซึ่งได้แสดงการเปลี่ยนชนิดของพาหะตามการเปลี่ยนความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน จากรูปจะเห็นว่าเมื่อปลูกฟิล์มบางโดยใช้ความดันแก๊สย่อยปริมาณน้อยๆจะได้ฟิล์มที่มีสมบัติเชิงไฟฟ้าใกล้เคียงกับสมบัติของฟิล์มโลหะโดยมีอิเล็กตรอนเป็นพาหะ เมื่อเพิ่มปริมาณแก๊สออกซิเจนต่อไปจนถึงระดับหนึ่งพบว่าฟิล์มบางมีโฮลเป็นพาหะ และกลับมามีอิเล็กตรอนเป็นพาหะอีกครั้งเมื่อเพิ่มแก๊สออกซิเจนต่อไป เนื่องจากปริมาณออกซิเจนมากพอที่จะจัดเรียงตัวกับอะตอมของคอปเปอร์เพื่อเป็นเฟสที่ต้องใช้พลังงานสูง แต่ว่าพลังงานในระบบไม่พอที่จะทำให้เกิดพันธะของอะตอมในโครงผลึก จึงทำให้เกิดความบกพร่องของโครงสร้าง โดยความบกพร่องที่เกิดขึ้นคืออะตอมออกซิเจนหายไปจากโครงสร้างผลึก ผลที่เกิดขึ้นคือฟิล์มจะมีอิเล็กตรอนเป็นพาหะ

หากไม่คำนึงถึงชนิดของพาหะ รูปที่ 2.10 ได้แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะ [17] พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มได้เพิ่มขึ้นและสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะลดลง เมื่อเพิ่มความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน เนื่องจากว่าเมื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจนในระบบ ทำให้การจัดเรียงตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์มีอะตอมออกซิเจนมากขึ้น ทำให้ความเป็นโลหะคอปเปอร์ของฟิล์มลดลง แต่มีความเป็นออกไซด์มากขึ้น



รูปที่ 2.9 ผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนต่อชนิดของพาหะและความหนาแน่นของพาหะ ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูกโดยเทคนิค คีซี แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง [17]



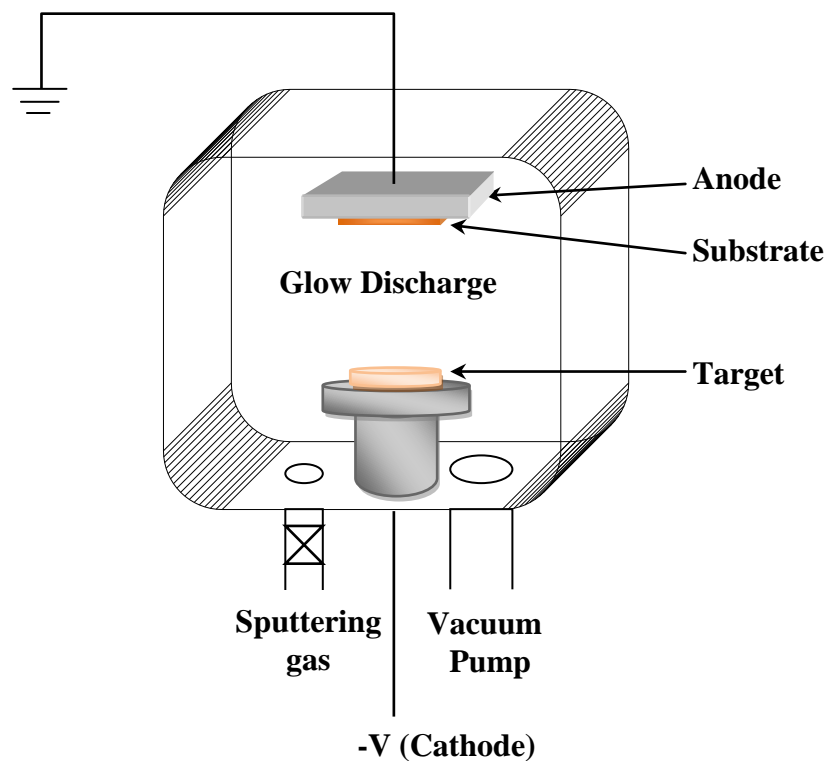
รูปที่ 2.10 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสภาพการเคลื่อนที่ได้ของฮอลล์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกโดยใช้ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนในปริมาณต่างๆ [17]

## 2.3 ทฤษฎีเกี่ยวกับสปีดเตอริง

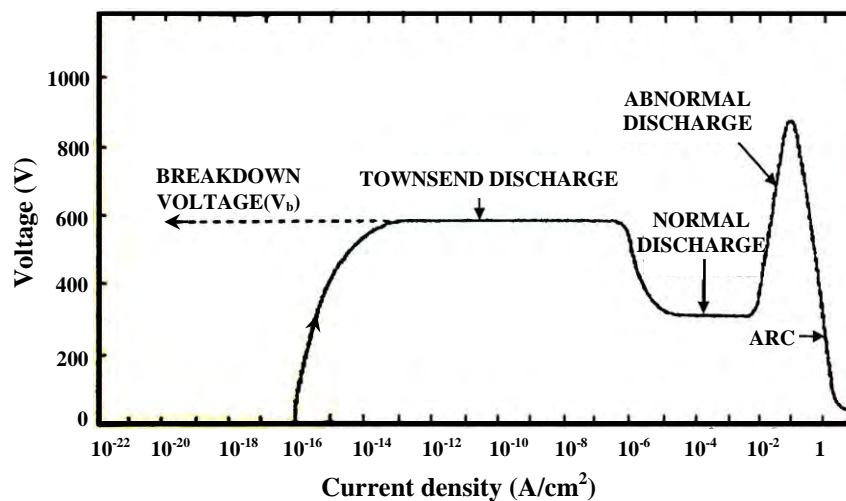
กระบวนการสปีดเตอริง เป็นวิธีหนึ่งที่ดีที่สุดสำหรับการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากกระบวนการนี้มีประสิทธิภาพในการปลูกฟิล์มบนแผ่นรองรับที่มีพื้นที่กว้างๆ และมีอัตราการปลูกฟิล์มที่สูงด้วย การสปีดเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมจากวัตถุที่เป็นขั้วแคโทดหลุดออกและไปเกาะที่แผ่นรองรับที่ขั้วแอโนด ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ไอออนบวก (โดยทั่วไปจะใช้ไอออนบวกของอาร์กอน  $Ar^+$ ) ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าและชนที่ผิวของแคโทด ซึ่งคือเป้าในการสปีดเตอริงนั่นเอง เมื่อไอออนพุ่งชนกับเป้า จะมีการส่งผ่านโมเมนตัมไปที่อะตอมของเป้าทำให้อะตอมที่ผิวของเป้าหลุดออกมา เรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่าสปีดเตอริง (sputtering) ซึ่งหลังจากกระบวนการนี้เกิดขึ้นแล้ว อะตอมที่หลุดออกมาจะเดินทางจากผิวหน้าของเป้าจนมาถึงแผ่นรองรับที่เป็นขั้วแอโนด อะตอมเหล่านี้จะเกาะและจัดเรียงตัวที่ผิวหน้าของแผ่นรองรับ เมื่อกระบวนการนี้เกิดขึ้นต่อเนื่องกันไปเรื่อยๆ อะตอมก็จะทับถมและจัดเรียงกันเป็นชั้นของฟิล์มที่หนาขึ้นต่อไป

### 2.3.1 กระบวนการพลาสมาโกลว์ดิสชาร์จ

โกลว์ดิสชาร์จเป็นปรากฏการณ์การรักษาสภาพที่อะตอมหรือโมเลกุลถูกไอออไนซ์โดยอิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานจากภายนอกระบบ [21] กระบวนการพลาสมาโกลว์ดิสชาร์จสามารถเกิดได้โดยการให้ศักย์ไฟฟ้าแรงสูงแก่ขั้วทั้งสองคือ แคโทด และแอโนดที่อยู่ในภาชนะสุญญากาศ (vacuum chamber) การสปีดเตอริงเป็นตัวอย่างที่ง่ายที่สุดเพื่อที่จะเข้าใจการเกิด ดิซี โกลว์ดิสชาร์จ โดยภาพร่างตัวอย่างของการสปีดเตอริงอย่างง่ายแสดงในรูปที่ 2.11 เป้าสำหรับระบบสปีดเตอริงมีลักษณะเป็นแผ่นและต่อกับขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงซึ่งอยู่ด้านบนของหัวแคโทด ไฟฟ้าศักย์สูงจะจ่ายมายังหัวแคโทดนี้ (3-5 โวลต์) ซึ่งแผ่นรองรับจะวางอยู่ด้านล่างขนานกับเป้าและต่อกับกราวด์ เรียกแผ่นรองรับนี้ว่าแอโนด ขั้วทั้งสองจะถูกวางขนานกันอยู่ในภาชนะสุญญากาศ หลังจากจุดแก๊สออกจากภาชนะสุญญากาศจนความดันภายในภาชนะเป็นสุญญากาศ จึงใส่แก๊สอาร์กอนเพื่อเป็นตัวกลางในการเริ่มและการรักษาสภาพการโกลว์ดิสชาร์จ



รูปที่ 2.11 ไดอะแกรมของระบบดีซี สปีดเตอร์ริง



รูปที่ 2.12 กราฟแรงดันไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสของดีซี โกลว์ดีสชาร์จ



เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วแคโทด จะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นระหว่างขั้วทั้งสอง เริ่มแรกในระบบจะมีกระแสไฟฟ้าปริมาณน้อยมาก เนื่องจากมีอิเล็กตรอนในปริมาณน้อยที่หลุดจากแคโทดจากการถูกกระตุ้นของรังสีคอสมิกที่มีอยู่ในบรรยากาศทั่วไป อิเล็กตรอนเหล่านี้คืออิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าพลังงานจะถูกถ่ายทอดไปยังอิเล็กตรอน ซึ่งกระบวนการการเพิ่มจำนวนของพาหะเกิดจากการชนของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้ากับแคโทดซึ่งทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) และไอออนบวก ประจุไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นแบบทวีคูณทำให้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแต่ความต่างศักย์ระหว่างขั้วยังคงที่ โดยถูกจำกัดด้วยแหล่งจ่ายไฟฟ้าที่ให้ค่าคงที่ ความต่างศักย์ในสภาวะนี้เรียกว่าความต่างศักย์พังทลาย (breakdown voltage,  $V_b$ ) และสภาวะตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงจุดพังทลายนี้เรียกว่า Townsend discharge ซึ่งได้แสดงไว้ดังรูปที่ 2.12 เมื่ออิเล็กตรอนทุติยภูมิหลุดจากผิวแคโทดสามารถเพิ่มปริมาณไอออนบวกมากพอสำหรับการผลิตอิเล็กตรอนในจำนวนเท่าเดิม ระบบจะสามารถรักษาสภาพการดิซชาร์จได้เอง (self-sustaining) โดยไม่ต้องอาศัยอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่เกิดจากการกระตุ้นของรังสีในธรรมชาติต่อไป แก๊สจะเริ่มเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในสภาพการ โกลว์ดิซชาร์จ ซึ่งจะเห็นการเรืองแสงภายในบริเวณการ โกลว์ได้ชัดเจนและความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสองจะลดลง สถานะนี้เรียกว่าย่าน normal discharge เมื่อเพิ่มกำลังจากแหล่งจ่ายไฟฟ้าทำให้อุณหภูมิเกิดการชนกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวแคโทดกระทั่งความหนาแน่นกระแสเท่ากันทั่วทั้งผิวของแคโทด สังเกตได้จากการ โกลว์ที่ผิวแคโทดสม่ำเสมอ ผลจากการเพิ่มกำลังนี้ทำให้กระแสและความต่างศักย์เพิ่มขึ้นย่านนี้เรียกว่า abnormal discharge ซึ่งเป็นสถานะหลักสำหรับกระบวนการสเปกโตรริงเนื่องจากความหนาแน่นของกระแสดิซชาร์จสูงและสามารถควบคุมได้ โดยการควบคุมแหล่งจ่ายไฟฟ้า

### 2.3.2 กระบวนการชนภายในโกลว์ดิซชาร์จ

การชนระหว่างอิเล็กตรอนกับไอออนบวกหรือนิวตรอนในพลาสมามีผลต่อสมบัติของโกลว์ดิซชาร์จ โดยการชนมีสองลักษณะคือ การชนแบบยืดหยุ่นและการชนแบบไม่ยืดหยุ่นขึ้นอยู่กับอนุภาคที่เกี่ยวข้องกับการชนมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในหรือไม่ การชนแบบยืดหยุ่นจะมีการแลกเปลี่ยนเฉพาะพลังงานจลน์ระหว่างอนุภาคเท่านั้น โดยแบบจำลองการชนของลูกบิลเลียดสามารถอธิบายแทนการชนแบบยืดหยุ่นนี้เนื่องจากการชนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฉพาะพลังงานจลน์เท่านั้น การชนนี้อธิบายได้ด้วยกฎการอนุรักษ์โมเมนตัมและพลังงานจลน์ของการเคลื่อนที่

แบบจำลองของลูกบิลเลียดแสดงได้ว่า ในการชนระหว่างอนุภาคมวล  $M_1$  กับอนุภาคมวล  $M_2$  ดังรูปที่ 2.13 มีการส่งผ่านพลังงานจลน์จากอนุภาคมวล  $M_1$  ไปยังมวล  $M_2$  เป็นไปตามสมการที่ 2.1

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \cos^2 \theta, \quad (2.1)$$

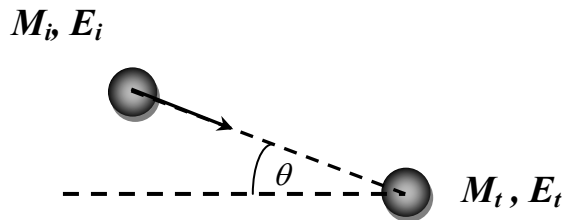
โดย  $M_{i,t}$  แทนอนุภาคที่มีมวล  $i$  และ  $t$  และมีพลังงาน  $E_{i,t}$  โดยให้  $M_t$  เป็นมวลของอนุภาคที่ถูกชนจากเริ่มต้นอยู่นิ่ง และ  $M_i$  เป็นอนุภาคที่เข้าชนด้วยความเร็วทำมุม  $\theta$  กับแนวที่ต่อจุดศูนย์กลางมวลทั้งสองขณะชน โดยที่อัตราส่วน  $4M_i M_t / (M_i + M_t)^2$  เรียกว่าฟังก์ชันการส่งผ่านพลังงาน (energy transfer function) เมื่อพิจารณาการชนที่  $M_t$  มากกว่า  $M_i$  จะมีการส่งผ่านพลังงานจลน์บางส่วนในการชนของอิเล็กตรอนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่หนักกว่า

เมื่อพิจารณาการชนแบบไม่ยืดหยุ่น พลังงานภายในของอนุภาคที่ถูกชนมีการเปลี่ยนแปลงซึ่งจะเพิ่มขึ้น ( $\Delta U$ ) ในการชนแบบไม่ยืดหยุ่นนี้ต้องเพิ่มเทอมของการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของอนุภาคในสมการการอนุรักษ์พลังงานด้วย พลังงานจลน์ของอนุภาคที่เข้าชน  $M_i$  ส่งผ่านไปเป็นพลังงานภายในของอนุภาคที่ถูกชน  $M_t$  ซึ่งมีค่าสูงสุดตามสมการที่ 2.2 [21]

$$\frac{\Delta U}{(1/2)M_i v_i^2} = \frac{M_t}{(M_i + M_t)} \cos^2 \theta, \quad (2.2)$$

โดย  $v_i$  คืออัตราเร็วของอนุภาค  $M_i$  สำหรับการชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างอิเล็กตรอนและโมเลกุลของแก๊สในกรณีที่มี  $\cos \theta = 1$  พลังงานจลน์ทั้งหมดสามารถส่งผ่านไปที่อนุภาคที่หนักกว่า โดยธรรมชาติของโกลว์ดิสซาร์จประกอบไปด้วยอิเล็กตรอน ไอออนต่างๆ อะตอมและโมเลกุลที่เป็นกลาง

กระบวนการชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างอิเล็กตรอนกับอนุภาคอื่นๆ ใน โกลว์ดิสซาร์จเป็นกระบวนการสำคัญที่เป็นตัวกำหนดลักษณะของโกลว์ดิสซาร์จ โดยที่กระบวนการสำคัญจะได้อธิบายต่อไป [21]



รูปที่ 2.13 แสดงตัวอย่างการชนระหว่างอนุภาคสองตัว

**กระบวนการไอออไนซ์เซชัน** (Ionization process) เป็นกระบวนการที่ทำหน้าที่ผลิตคู่อิเล็กตรอน-ไอออนบวกในโกลด์ดิซชาร์จ์ ซึ่งสำคัญต่อกระบวนการรักษาสภาพโกลด์ดิซชาร์จ์ ที่มีปฏิกิริยาทั่วไปคือ



เมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิชนกับอะตอมของแก๊สอาร์กอน ทำให้พลังงานจลน์ส่งผ่านไปยังอะตอมของแก๊สอาร์กอน ทำให้อะตอมถูกไอออไนซ์กลายเป็นไอออนบวกและมีอิเล็กตรอนเพิ่มเป็นสองตัว จากนั้นอิเล็กตรอนสองตัวนี้สามารถทำให้เกิดกระบวนการไอออไนซ์มากขึ้น จนทำให้มีประจุมากพอที่โกลด์ดิซชาร์จ์จะรักษาสภาพให้อยู่ได้

**กระบวนการรวมตัว** (Recombination process) เป็นกระบวนการย้อนกลับของกระบวนการไอออไนซ์เซชัน โดยอิเล็กตรอนเกิดการรวมตัวกับไอออนบวกจนได้อะตอมที่เป็นกลางที่อยู่ในสถานะกระตุ้นค้างสมการ



**กระบวนการกระตุ้น** (Excitation) กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่คล้ายกับกระบวนการไอออไนซ์เซชัน แต่กรณีนี้พลังงานไม่สูงพอที่จะไอออไนซ์อะตอมของแก๊สได้ แต่เพียงทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมกระโดดไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นไป หรืออยู่ในสถานะกระตุ้น ตามสมการนี้



**กระบวนการผ่อนคลาย** (Relaxation process) กระบวนการสำคัญที่เกิดขึ้นหลังจากกระบวนการรวมตัว และกระบวนการกระตุ้น คือกระบวนการผ่อนคลายนี้ ซึ่งเป็นกระบวนการที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกระตุ้นพยายามกลับลงมาสู่ระดับพลังงานเดิม ซึ่งระดับพลังงานทั้งสองสถานะมีความแตกต่างกัน อิเล็กตรอนจึงมีการปล่อยพลังงานออกมาในรูปของโฟตอน ตามสมการ



กระบวนการนี้ทำให้เห็นการเรืองแสงของโกลด์ดิซชาร์จ์ โดยความถี่ของแสงขึ้นกับผลต่างระหว่างพลังงานของสถานะถูกกระตุ้นกับพลังงานของสถานะสุดท้ายของอิเล็กตรอน และขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊ส

กระบวนการทั้งสองข้างต้นนั้น สามารถนำไปอธิบายลักษณะโดยรวมของดีซีโกล์วดีสชาร์จได้ นอกจากนี้ยังมีอันตรกิริยาแบบอื่นๆ อีกในโกล์วดีสชาร์จซึ่งจะไม่กล่าวถึงรายละเอียดในที่นี้

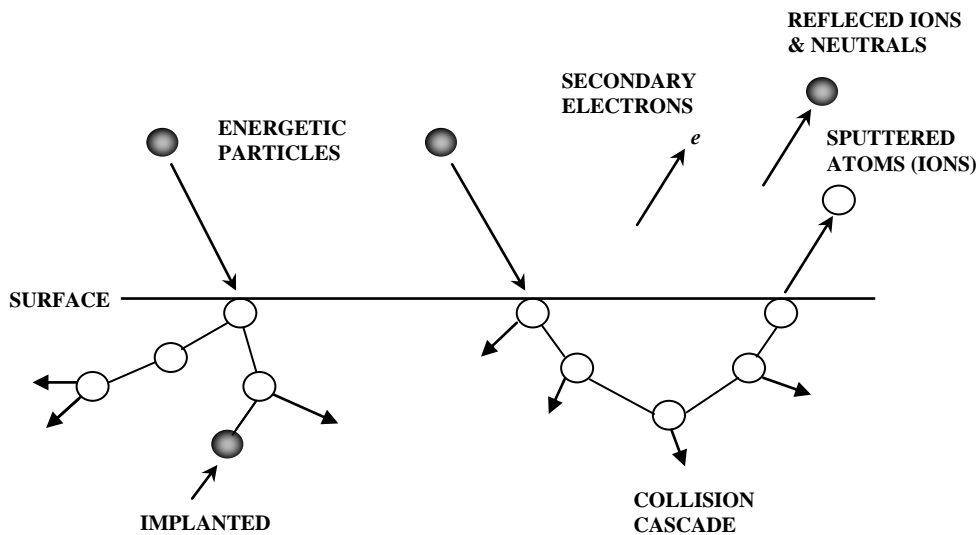
## 2.4 กระบวนการสปีตเตอร์ริง

### 2.4.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนบวกกับพื้นผิว

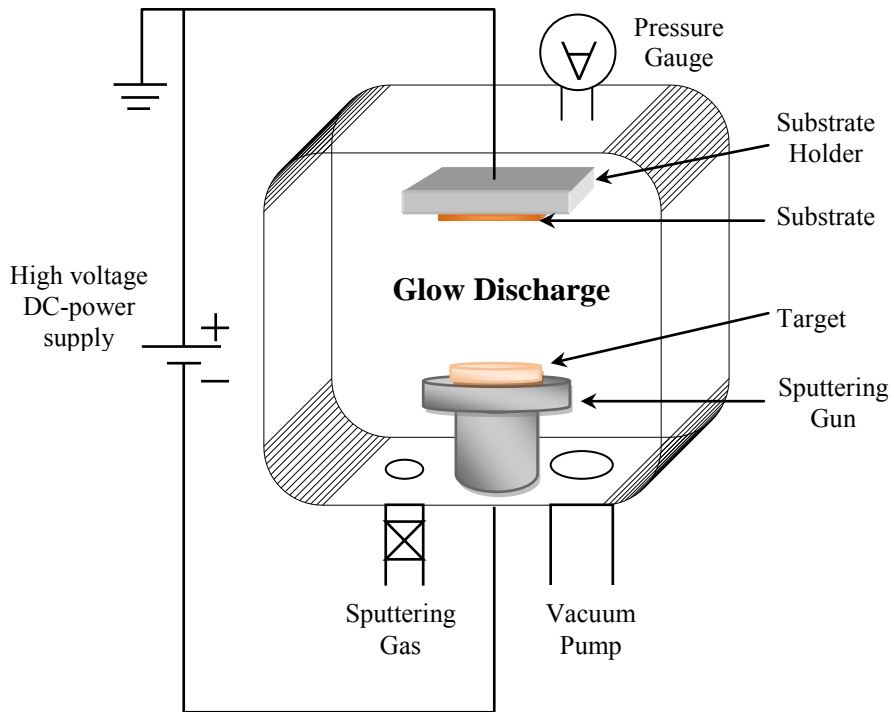
ในการวิเคราะห์และออกแบบกระบวนการสปีตเตอร์ริง จะต้องทำความเข้าใจสิ่งที่เกิดขึ้นเมื่อไอออนบวกชนกับผิวของเป้าสารเคลือบ ปรากฏการณ์และผลต่างๆบางส่วนของส่วนที่สามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออนุภาคที่มีพลังงานจลน์เข้าชนกับผิวของเป้าโดยแสดงไว้ในรูปที่ 2.14 แต่ละปฏิกิริยาจะขึ้นกับชนิดของไอออน มวล ประจุ และธรรมชาติของอะตอมของผิวเป้าสารเคลือบ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้ [21]

- ไอออนที่เข้าชนกับเป้า ถูกสะท้อนกลับ และมีโอกาสถูกทำให้เป็นกลางขณะชน
- ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron)
- ไอออนที่เข้าชนอาจฝังตัวที่พื้นผิวของเป้า ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าปรากฏการณ์ฝังไอออน (Ion implantation) ซึ่งมีการประยุกต์นำไปใช้ในเทคโนโลยีเคลือบแข็ง
- ทำให้โครงสร้างที่ผิวของเป้าเกิดการเปลี่ยนแปลง สามารถเกิดได้หลายแบบ เช่น การเกิดที่ว่างในโครงสร้าง การเลื่อนตำแหน่งของอะตอม รวมไปถึงการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนองค์ประกอบ
- ทำให้เกิดการชนต่อเนื่อง (Collision cascade) ระหว่างอะตอมของเป้าจนสุดท้าย ทำให้อะตอมที่ผิวถูกชนจนหลุดออกมา ปรากฏการณ์นี้คือปรากฏการณ์สปีตเตอร์ริง (sputtering)

การสปีตเตอร์ริงจะเกิดขึ้นได้ดีในช่วงที่ไอออนบวกมีพลังงานระหว่าง 100 อิเล็กตรอนโวลต์ ถึง 10 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ถ้าไอออนบวกมีพลังงานมากกว่านี้จะเกิดปรากฏการณ์ฝังไอออน



รูปที่ 2.14 ผลที่เกิดขึ้นเมื่ออนุภาคพุ่งเข้าชนที่พื้นผิวของเป้า [21]



รูปที่ 2.15 ไลอะแกรมของระบบ ดีซี สปีดเตอร์ริง

### 2.4.2 ดีซี สปีดเตอร์ริง

ดีซี สปีดเตอร์ริงมีส่วนประกอบเบื้องต้นคือ แคโทด และแอโนดที่วางขนานกันในสถานะสุญญากาศที่บรรจุแก๊สเฉื่อย เช่น Ar, Ne, Xe และ Kr เป็นต้น ขั้วไฟฟ้าทั้งสองต่อเข้ากับแหล่งจ่ายไฟฟ้าสัณฐานสูงดังแสดงในรูปที่ 2.15

เมื่อให้ไฟฟ้าสัณฐานสูงแก่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง จะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขนาด  $V/d$  ขึ้น โดย  $V$  คือค่าสัณฐานไฟฟ้า และ  $d$  คือระยะห่างระหว่างขั้วทั้งสอง เมื่อมีอิเล็กตรอนปฐมภูมิบางส่วนหลุดจากพื้นผิวของเป้า เนื่องจากถูกกระตุ้นจากรังสีคอสมิกและรังสีอัลตราไวโอเล็ต ที่มีในบรรยากาศ จากนั้นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้ามายังแอโนด ด้วยความดันและแรงดันไฟฟ้าที่เหมาะสม อิเล็กตรอนเหล่านี้จะสะสมพลังงานจนเพื่อไอออไนซ์อะตอมของแก๊สที่บรรจุอยู่ในระบบอิเล็กตรอนจะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าที่เหมาะสมเพื่อให้อิเล็กตรอนมีพลังงานจนพอที่จะไอออไนซ์อะตอมของแก๊ส ความดันมีผลต่อระยะทางอิสระเฉลี่ย (Mean free path) ของอิเล็กตรอน ถ้าความดันน้อยเกินไปจะมีผลทำให้มีระยะทางอิสระเฉลี่ยสูง อิเล็กตรอนจะไม่เกิดการชนกับอะตอมของแก๊สในระบบ แต่ถ้าความดันสูงจะทำให้ระยะทางอิสระเฉลี่ยน้อย นั่นคืออิเล็กตรอนมีพลังงานจนน้อยจนไม่เกิดการไอออไนซ์

### 2.4.3 แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง

ในระบบสปีดเตอร์ริง การเพิ่มแม่เหล็กในระบบสามารถช่วยให้เกิดการไอออไนซ์สปีดเตอร์ริงแก๊สมากขึ้น และอิเล็กตรอนทุติยภูมิก็เกิดเพิ่มขึ้น สนามไฟฟ้าจะควบคุมการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนพลาสมาใกล้ผิวตัวสัณฐานเพิ่มขึ้นเมื่อสนามแม่เหล็กเพิ่มวิธีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ดังนั้นอัตราการเคลือบฟิล์มจึงเพิ่มขึ้นจากความหนาแน่นของพลาสมาเพิ่มขึ้น

#### สนามแม่เหล็กในทิศขนานกับสนามไฟฟ้า

พิจารณาสิ่งที่เกิดขึ้นเมื่อเสริมสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}$  และสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  ระหว่างเป้าสารเคลือบกับแผ่นรองรับ อิเล็กตรอนภายในทั้งสองสนามจะประพฤติกรรมตามแรงลอเรนทซ์ (Lorentz force) [21]

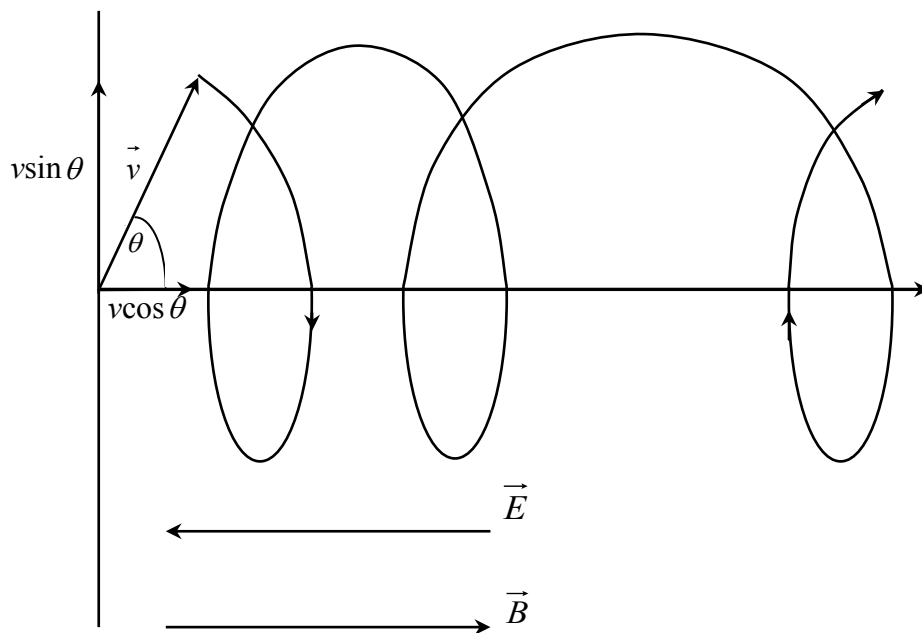
$$\vec{F} = \frac{m d\vec{v}}{dt} = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad (2.7)$$

เมื่อ  $q$  คือประจุของอิเล็กตรอน  $m$  คือมวลของอิเล็กตรอน และ  $\vec{v}$  คือความเร็วของอิเล็กตรอน ได้รับอิทธิพลจากสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  เมื่ออิเล็กตรอนเหล่านี้หลุดจากเป้าขนานกับสนามแม่เหล็กและ

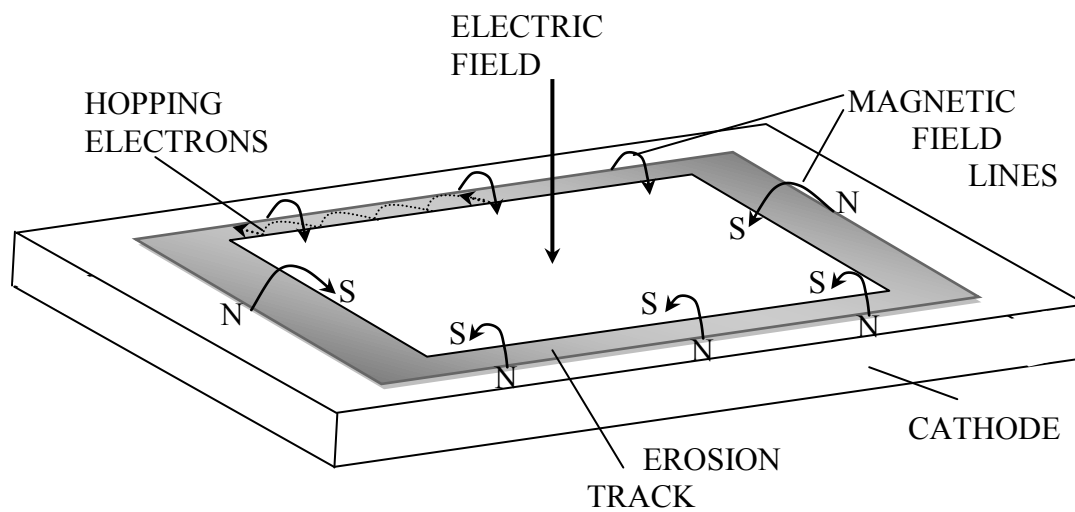
สนามไฟฟ้า เมื่ออิเล็กตรอนหลุดจากแคโทดด้วยความเร็ว  $v$  ทำมุม  $\theta$  กับ  $\vec{B}$  และ  $\vec{E}$  ซึ่งมีแรง  $qvB\sin\theta$  ในทิศตั้งฉากกับทิศ  $\vec{B}$  อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เป็นเกลียวด้วยรัศมี  $r = mv\sin\theta/qB$  ส่วนโค้งของเกลียวจะกว้างขึ้นตามเวลาเนื่องจากอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยสนาม  $\vec{E}$  ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.16 สนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนมีเวลาอยู่ในพลาสมานานขึ้น ดังนั้น โอกาสที่จะชนกับไอออนจึงมีมากขึ้นด้วย ทำให้กระบวนการดิสชาร์จและทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มสูงขึ้นด้วย

### สนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า

ตามหลักการแล้วอิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามแม่เหล็กจะไม่สามารถเดินทางถึงแอโนดได้โดยจะถูกกักอยู่ใกล้ๆกับเป่าสารเคลือบเพื่อทำให้เพิ่มการไอออไนเซชัน[21] นี่เป็นประโยชน์ในการใช้สนามแม่เหล็กที่มีทิศทางขนานกับเป่าและตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเพื่อเพิ่มการไอออไนเซชัน โดยในรูปที่ 2.17 เป็นตัวอย่างการนำมาใช้งานจริง แม่เหล็กที่ใช้หลักๆมีเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า รูปวงกลม หรือรูปเกือกม้า ซึ่งวางอยู่ด้านหลังเป่าสารเคลือบมีขั้วแม่เหล็กขั้วใต้อยู่กึ่งกลางของเป่า และขั้วเหนือจะอยู่ตามวงของเป่าสารเคลือบแต่ละแบบ โดยทั่วไปเส้นแรงแม่เหล็กเส้นแรกจะพุ่งเข้าหาเป่า เส้นต่อไปจะค่อยๆโค้งขนานกับผิวของเป่าจนในที่สุดจะครบวงของสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนที่หลุดจากแคโทดจะเริ่มถูกเร่งไปสู่แอโนดโดยการเคลื่อนที่มีลักษณะเป็นแบบเกลียวแต่ก็มีอิเล็กตรอนบางตัวที่วิธีการเดินทางโค้งกลับไปที่เป่า ผลของสนามแม่เหล็กจะจำกัดเส้นทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้อยู่บริเวณผิวของเป่าสารเคลือบ ทิศของแม่เหล็กมีผลกับแนวการกักตัวของเป่าโดยกระบวนการสปีดเตอร์ริงที่เกิดขึ้นตามเส้นทางที่อิเล็กตรอนกระโดดไปรอบๆด้วยความเร็วสูง เนื่องจากเกิดการไอออไนเซชันของแก๊สที่รุนแรงมาก



รูปที่ 2.16 ผลของทิศสนามแม่เหล็ก  $\vec{B}$  ขนานกับทิศสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  ต่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.17 การให้สนามและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนแผ่นแม่เหล็ก [21]



#### 2.4.4 รีแอคทีฟ สปีดเตอริง

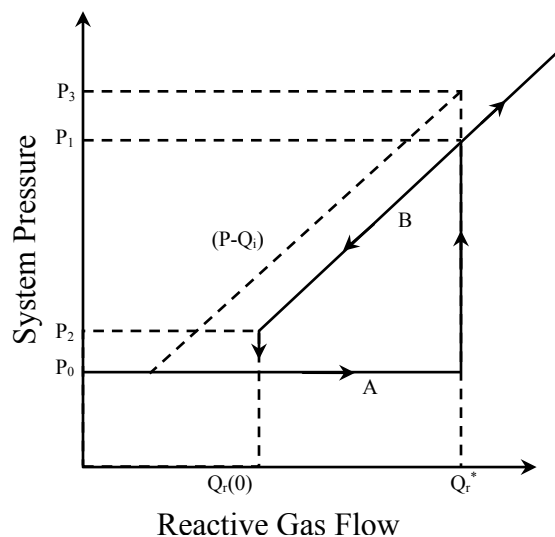
สารประกอบฟิล์มบางสามารถปลูกด้วยเทคนิคสปีดเตอริง โดยใช้เป้าโลหะสารเคลือบ สปีดเตอริงภายใต้สปีดเตอริงแก๊สและรีแอคทีฟแก๊ส ซึ่งการสปีดเตอริงแบบนี้เรียกว่า เทคนิครีแอคทีฟ สปีดเตอริง

โดยทั่วไปแล้วสารประกอบจากกระบวนการนี้ได้แก่ [22]

- สารประกอบออกซิเจน (Oxygen compound) เช่น  $Al_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Ta_2O_3$  เป็นต้น  $O_2$  เป็นรีแอคทีฟแก๊ส
- สารประกอบไนโตรเจน (Nitrogen compound) เช่น TaN, TiN, AlN,  $Si_3N_4$  เป็นต้น  $N_2$  หรือ  $NH_4$  เป็นรีแอคทีฟแก๊ส
- สารประกอบคาร์บอน (Carbon compound) เช่น TiC, WC, SiC เป็นต้น Methane, acetylene หรือ propane เป็นรีแอคทีฟแก๊ส
- สารประกอบซัลเฟอร์ (Sulfur compound) เช่น CdS, CuS, ZnS เป็นต้น  $H_2S$  เป็นรีแอคทีฟแก๊ส

การเตรียมฟิล์มโดยเทคนิครีแอคทีฟสปีดเตอริงจะได้ ฟิล์มที่เกิดจากเป้าอัลลอยทำปฏิกิริยากับรีแอคทีฟแก๊ส สารประกอบ หรือทั้งสองสถานะแสดงไว้ในรูปที่ 2.18 ซึ่งกราฟนี้เรียกว่า Hyteresis Curve ความดันรวม P ของระบบเป็นฟังก์ชันของอัตราการไหลของรีแอคทีฟแก๊สในระบบ  $Q_r$  เมื่อพิจารณาเส้นประที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงความดัน P กับอัตราการไหลของรีแอคทีฟแก๊สในระบบ  $Q_r$  ความดัน P เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอัตราการไหลของรีแอคทีฟแก๊ส โดยการเพิ่มของความดัน P เกิดจากอัตราการปั๊มคงที่

ตัวอย่างเมื่อพิจารณาการสปีดเตอริงแทนทาลัม (Tantalum, Ta) โดยใช้อาร์กอน (Ar) เป็นสปีดเตอริงแก๊สและใช้ในโตรเจน ( $N_2$ ) เป็นรีแอคทีฟแก๊ส เมื่อจ่ายแก๊สไนโตรเจนไหลเข้าไปในระบบ  $Q_r$  จะเพิ่มขึ้นจาก  $Q_r(0)$  และความดันของระบบจะเริ่มที่  $P_0$  ในขณะนี้รีแอคทีฟแก๊สจะเริ่มทำปฏิกิริยากับแทนทาลัมเมื่อจ่ายแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจนถึงจุดวิกฤติ  $Q_r^*$  ความดันของระบบจะเพิ่มเป็น  $P_1$  และในขณะนี้ถ้ากระบวนการสปีดเตอริงหยุดอย่างกะทันหัน ความดันของระบบจะเพิ่มขึ้นถึง  $P_3$  สถานะอยู่ในสภาวะสมดุลของ P ในขณะที่กระบวนการ อาร์เอฟ สปีดเตอริง  $Q_r$  มีการเปลี่ยนแปลงความดัน P ของระบบจะเปลี่ยนแปลงตามด้วย ถ้า  $Q_r$  ลดลงจนถึงจุดที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนกับแทนทาลัม ระบบจะกลับมาสู่จุดเริ่มต้น



รูปที่ 2.18 Hysteresis curve ของระบบความดัน [22]

Hysteresis curve ได้แสดงการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วของสถานะ A และ B โดยความดันของสถานะ A มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ในขณะที่ความดันของสถานะ B เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามการเปลี่ยนแปลงของ  $Q_r$  รีแอกทีฟแก๊สทั้งหมดของสถานะ A จะทำปฏิกิริยากับสปัดเตอร์ริงอะตอมและจากนั้นจะฟอร์มตัวเป็นฟิล์ม เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของ  $Q_r$  จะสามารถเพิ่มอะตอมของรีแอกทีฟแก๊สในส่วนประกอบของฟิล์ม สารประกอบจะเริ่มเกาะบนผิวของเป้าสารเคลือบทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะระหว่าง A กับ B

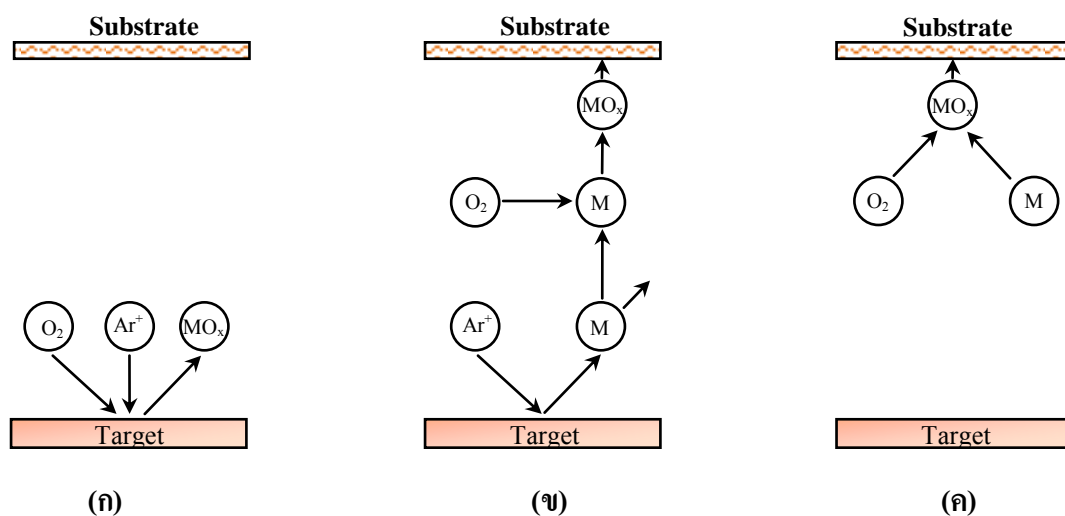
#### 2.4.4.1 การปลูกฟิล์มบางของสารประกอบโดยเทคนิค รีแอกทีฟ แมกนีตรอน สปัดเตอร์ริง

การปลูกฟิล์มโดยวิธีสปัดเตอร์ริงถูกนำมาใช้ในการเตรียมฟิล์มของสารประกอบหลายชนิด กระบวนการรีแอกทีฟสปัดเตอร์ริง มีประโยชน์ในการปลูกฟิล์มของสารประกอบแบบหลายชั้นได้อย่างง่ายดายสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนสปัดเตอร์ริงแก๊ส

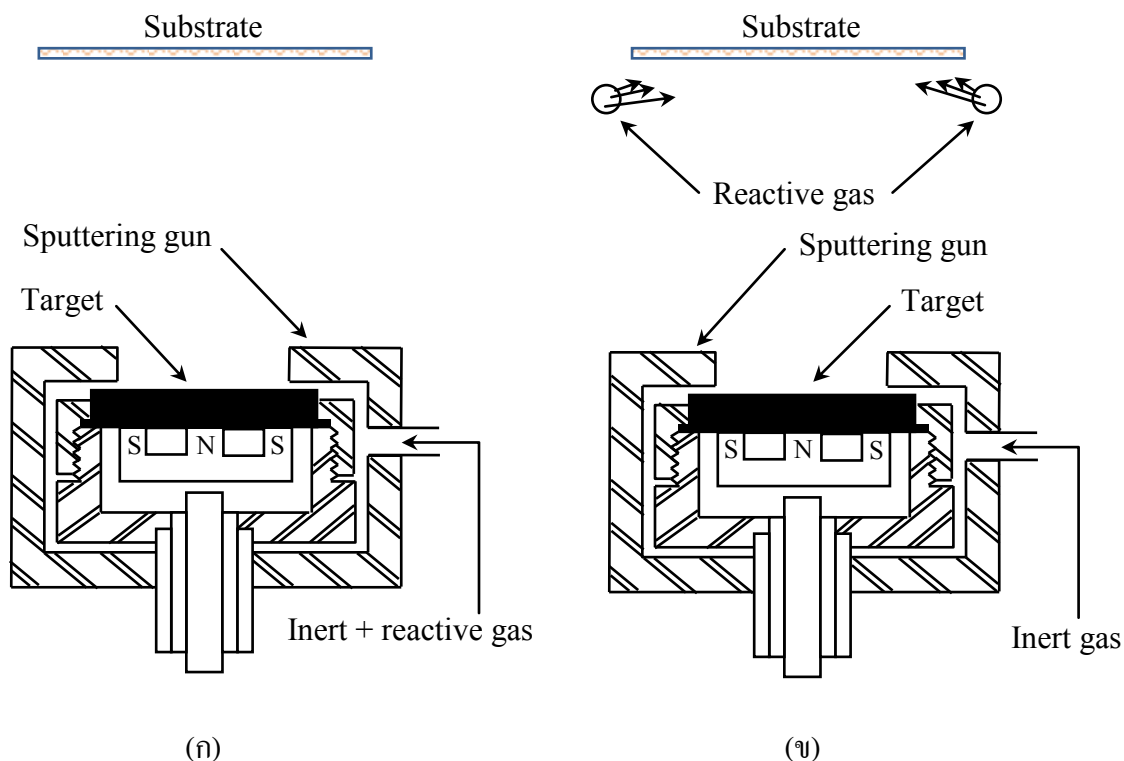
การรวมตัวกันของอะตอมของรีแอกทีฟแก๊สกับอะตอมของโลหะจากการถูกสปัดเตอร์ริงมีความเป็นไปได้อยู่สามทาง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.19 (ก) รวมกันบริเวณพื้นผิวของเป้า (ข) รวมกันอยู่บริเวณระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับ (ค) รวมกันบริเวณพื้นผิวของแผ่นรองรับ เพื่อที่จะควบคุมอัตราส่วนโมเลกุลของระบบนี้จึงต้องเข้าใจกลไกการเกิดก่อน กลไกที่หนึ่ง (รูปที่ 2.19(ก))สามารถควบคุมพลังงานของอะตอมและอนุภาคบนผิวของเป้าได้โดยการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ให้กับระบบ ในขณะที่กลไก

ที่สาม (รูปที่ 2.19(ค)) สามารถควบคุมพลังงานของอะตอมและอนุภาคได้โดยควบคุมอุณหภูมิของแผ่นรองรับ แต่ปัญหาของกระบวนการเกิดอยู่ที่กลไกการเกิดที่สอง (รูปที่ 2.19(ข)) เนื่องจากกลไกการเกิดบริเวณนี้ไม่สามารถควบคุมพลังงานของอะตอมและโมเลกุลได้จึงทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบในเฟสที่ไม่ต้องการ ปัญหาที่เกิดจากกลไกการเกิดที่สองนี้ จะลดลงเมื่อใช้ความดันในการเตรียมฟิล์มต่ำ และลดระยะห่างระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับ จะเกิดการฟอร์มตัวของสารประกอบที่บริเวณระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับที่ความดันในช่วง 5 ถึง 10 ปาสคาล และขึ้นกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วย

จากความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการเกิดของฟิล์ม ในการออกแบบระบบสปัตเตอร์ริงจึงออกแบบเพื่อลดปัญหาที่เกิดขึ้น จากรูปที่ 2.20 แสดงการออกแบบระบบของรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริงซึ่งมีสองแบบคือแบบที่หนึ่งจ่ายรีแอคทีฟแก๊สเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศที่บริเวณใกล้กับเป้าสารเคลือบ และแบบที่สองจ่ายรีแอคทีฟแก๊สที่ด้านหน้าของแผ่นรองรับ ซึ่งการออกแบบทั้งสองนี้เพื่อที่จะแก้ปัญญาที่เกิดขึ้นจากกลไกการเกิดที่ระยะระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับที่ได้กล่าวมาแล้ว



**รูปที่ 2.19** กลไกการเกิดของการปลูกฟิล์มแบบรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริง (ก) เกิดบริเวณหน้าเป้าสารเคลือบ (ข) เกิดระหว่างเป้ากับแผ่นรองรับ และ(ค) เกิดบริเวณแผ่นรองรับ

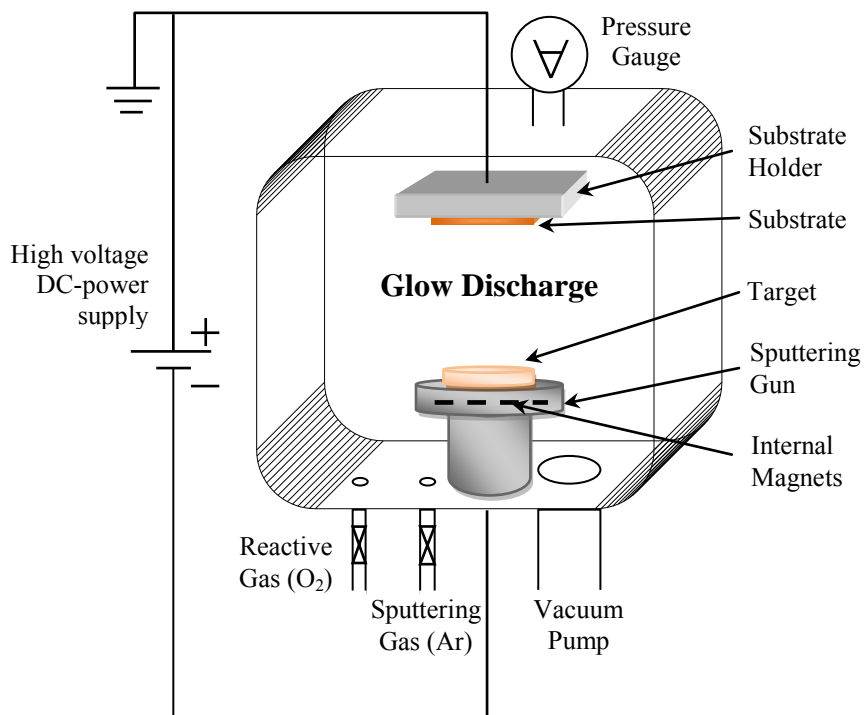


รูปที่ 2.20 ภาพตัดขวางของหัวแคโทด สำหรับระบบบริแอกทีฟสปัตเตอร์ริง (ก) จำยรีแอกทีฟแก๊สเข้าที่บริเวณใกล้กับเป้าสารเคลือบ และ(ข) จำยรีแอกทีฟแก๊สเข้าที่บริเวณใกล้กับแผ่นรองรับ

## 2.5 การปลูกฟิล์มบางโดยวิธี รีแอกทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง

### 2.5.1 ระบบ รีแอกทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง

รูปที่ 2.21 แสดงลักษณะทั่วไปของระบบบริแอกทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง ส่วนประกอบหลักๆ ของระบบนี้คือ ภาชนะสุญญากาศ หัวแคโทดที่มีแม่เหล็ก แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง หัววัดความดัน แท่นจับแผ่นรองรับ และระบบปั๊ม ความดันต่ำที่สุดของระบบขึ้นกับระบบปั๊มและความดันสำหรับการสปัตเตอร์ริงควบคุมโดยอัตราแก๊สที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ ระบบปั๊มของระบบอาจต่อกับปั๊มชนิดดิงคูดโมเลกุลแบบเทอร์โบ (turbo molecular pump) โดยมีโรตารีปั๊มเป็นปั๊มช่วยอยู่ด้านหลัง โดยปกติแล้วในระบบสปัตเตอร์ริงจะใช้แก๊สเฉื่อยสำหรับเป็นสปัตเตอร์ริงแก๊ส เช่น แก๊สอาร์กอน เป็นต้น หลังจากนั้น สปัตเตอร์ริงแก๊สนี้จะถูกไอออไนซ์โดยใช้ไฟฟ้าศักย์สูงที่หัวแคโทด เป้าสารเคลือบ



รูปที่ 2.21 ระบบ รีแอกทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง

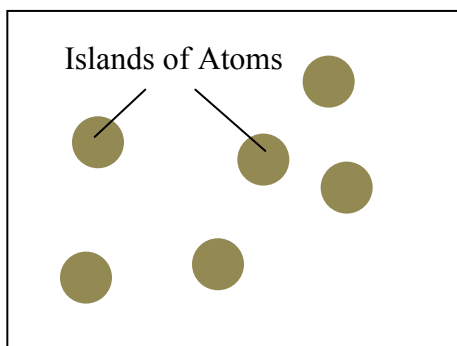
ที่อยู่ด้านบนของหัวแคโทดจะเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์ม ในระบบนี้จะใช้แหล่งจ่ายไฟแบบกระแสตรง สำหรับกระบวนการไอส์ลัดิสซาร์จ

### 2.5.2 การฟอร์มตัวของฟิล์มบาง

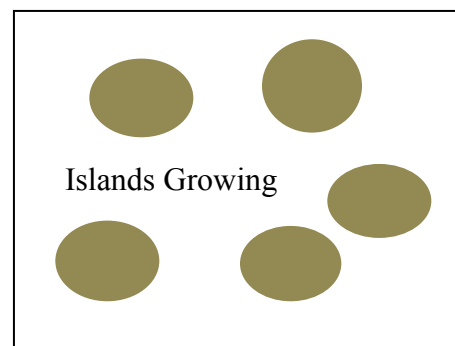
ในการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีสปีดเตอร์ริง ฟิล์มที่เกิดบนแผ่นรองรับโดยส่วนใหญ่จะฟอร์มเป็นอะตอมหรือโมเลกุล โดยอะตอมจะกระจายทั่วไปบนแผ่นรองรับซึ่งเมื่อเคลื่อนที่มาถึงแผ่นรองรับจะมีพลังงานยึดเหนี่ยวที่ผิวของแผ่นรองรับ [23] อะตอมที่มีพลังงานจะเคลื่อนที่หรืออาจกระโดดมาอยู่ชิดกับแผ่นรองรับเมื่อเวลาผ่านไปอะตอมเหล่านี้จะเริ่มชิดกับอะตอมตัวอื่นๆที่อยู่ใกล้เคียงและเริ่มมีการยึดเหนี่ยวกันด้วยพลังงานที่เหลืออยู่ ซึ่งอะตอมที่เริ่มมีการยึดเหนี่ยวจะเคลื่อนที่ได้น้อยหรืออาจหยุดนิ่ง แต่จะมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยวๆ ความเป็นไปได้ในการเข้าคู่กันของอะตอมขึ้นอยู่กับความ

หนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบฟิล์ม ในขณะที่เดียวกันคู่อะตอมก็จะเริ่มมีการยึดเหนี่ยวกับอะตอมเดี่ยวข้างเคียงฟอร์มเป็นสามตัว สี่ตัว และมากขึ้นเรื่อยๆ การฟอร์มตัวของฟิล์มขั้นนี้เรียกว่า Nucleation stage ซึ่งนำไปสู่การฟอร์มตัวเป็นหย่อม หรือเรียกว่า Island ที่เสถียร แต่ละหย่อมจะมีจำนวนอะตอมประมาณ 10 ถึง 100 ตัว ระหว่างที่ฟิล์มอยู่ในขั้น Island growth stage ขนาดของหย่อมจะมีจำนวนอะตอมเพิ่มขึ้นเรื่อยๆจากนั้นแต่ละหย่อมก็จะเริ่มเชื่อมติดกันและเริ่มมีการฟอร์มตัวโดยมีโครงสร้างผลึกตามเงื่อนไขที่ปลูก เป็นฐานของโครงสร้างชั้นถัดไปซึ่งขั้นนี้เรียกว่า Coalescence stage จนกระทั่งแต่ละ coalescence เชื่อมต่อกัน แต่ในบางกรณีอาจจะไม่มีการเชื่อมต่อกันจนฟิล์มมีความหนาเฉลี่ยถึง 100 อังสตรอม แต่ละขั้นของการฟอร์มตัวของฟิล์มแสดงในรูปที่ 2.22

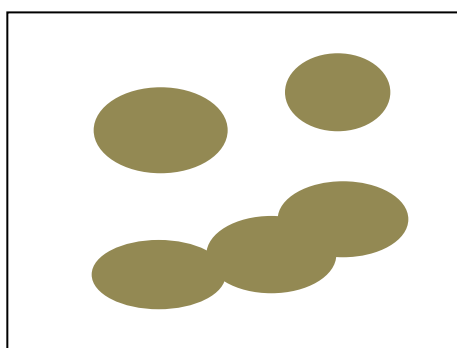
ถ้าอะตอมที่พื้นผิวฟิล์มเคลื่อนที่ได้ อะตอมเหล่านี้มีโอกาสสูงที่จะเจอตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำ สอดคล้องกับการเกิดผลึกในกระบวนการปลูกฟิล์ม ดังนั้นจึงทำให้อะตอมสามารถเจอตำแหน่งที่มีการใช้พลังงานที่เหมาะสม การเกิดผลึกของฟิล์มถูกกระตุ้นโดยอัตราการปลูกฟิล์มที่น้อยในขณะที่อะตอมกำลังฟอร์มตัวเป็นหย่อมของฟิล์มแบบพหุผลึก แต่ละหย่อมก็จะมีหนึ่งโครงสร้างหรือมากกว่า อัตราการเคลือบฟิล์มที่น้อยจะทำให้เกิดเกรนที่มีขนาดใหญ่ มีความหนาแน่นของโครงสร้างผลึกน้อย มีความบกพร่องของโครงสร้างผลึกสูงและอะตอมหรือ โมเลกุลของฟิล์มไม่มีการกระจาย [23]



(ก) Nucleation



(ข) Islands Growth



(ค) Coalescence



(ง) Continuity

รูปที่ 2.22 การฟอร์มตัวของฟิล์มบางในสถานะต่างๆ [23]

## 2.6 ทฤษฎีการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบาง

ในหัวข้อนี้จะอธิบายถึงวิธีการศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์มได้แก่ สมบัติเชิงไฟฟ้า โครงสร้างผลึก สมบัติเชิงแสง และสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์ม โดยสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มทำการวิเคราะห์โดยใช้วิธีการศึกษาปรากฏการณ์ของฮอลล์ (Hall effects measurement) ด้วยเทคนิคของแวน เดอ เพาว์ (Van der Pauw) สมบัติเชิงแสงของฟิล์มที่สำคัญเช่น การส่งผ่านแสง (Optical transmission) และการดูดกลืนแสง (Optical absorption) โดยผลจากการศึกษาสมบัติเชิงแสงของฟิล์มสามารถนำมาคำนวณหาความหนาของฟิล์มได้โดยการใช้วิธีการแทรกสอดของสเปคตรัมการส่งผ่านแสง โครงสร้างผลึกของฟิล์ม

และความสมบูรณ์ของผลึกจะศึกษาโดยการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์ม จะศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ชนิดแรงระหว่างอะตอม (Atomic force microscopy)

## 2.6.1 สมบัติเชิงแสงของฟิล์ม

### 2.6.1.1 การหาความหนาของฟิล์มจากรูปแบบของการแทรกสอด

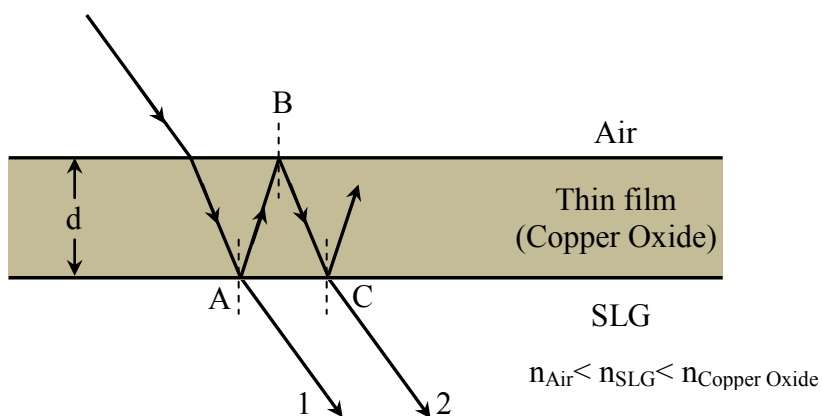
วิธีการวัดเชิงแสงเป็นวิธีที่ง่าย รวดเร็ว และเป็นวิธีที่ไม่ทำลายตัวอย่าง โดยปกติแล้ววิธีนี้เป็นวิธีที่แม่นยำ หลักการพื้นฐานของวิธีนี้อ้างอิงกับการแทรกสอดของลำแสงสองลำที่มี Path difference ของลำแสงขึ้นกับความหนาของฟิล์ม [24] ลำแสงที่ส่องมายังตัวอย่าง ซึ่งเป็นฟิล์มที่ปลูกบนแผ่นรองรับมีลักษณะใส เช่น กระจกโซดา-ไลม์

เมื่อพิจารณา ลำแสงที่ทำให้เกิดการแทรกสอดผ่านฟิล์มบางแสดงดังรูปที่ 2.23 ซึ่งเป็นตัวอย่างในกรณีที่ผิวของฟิล์มและแผ่นรองรับเรียบมากและฟิล์มมีการส่งผ่านแสงสูง

ในกรณีของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีความหนา  $d$  และมีดัชนีหักเห  $n_{Cu_2O}$  โดยลำแสงเคลื่อนที่ในอากาศมาถึงผิวพื้นของฟิล์มเป็นลำแสงปกติของการแทรกสอดผ่านฟิล์มนี้ ในการเปลี่ยนเฟสเนื่องจากการสะท้อน คลื่นเคลื่อนที่จากตัวกลางที่มีดัชนีหักเห  $n_1$  มายังตัวกลางที่มีดัชนีหักเห  $n_2$  เมื่อเคลื่อนผ่านทั้งสองตัวกลางเฟสจะเปลี่ยนไป  $180^\circ$  เมื่อ  $n_2 > n_1$  และไม่มีการเปลี่ยนเฟสเมื่อ  $n_2 < n_1$  แสงที่เคลื่อนที่ในตัวกลางนี้มีความยาวคลื่น  $\lambda_n$  และมีดัชนีหักเห  $n$  สามารถหาได้จาก

$$\lambda_n = \frac{\lambda}{n}, \quad (2.8)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือความยาวคลื่นของแสงในสุญญากาศ



รูปที่ 2.23 การแทรกสอดของลำแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบาง



จากรูป 2.23 ลำแสงที่หนึ่งไม่มีการเปลี่ยนเฟสจากลำแสงตกกระทบเนื่องจากลำแสงส่องผ่านที่จุด A โดย  $n_{\text{SLG}} < n_{\text{Cu2O}}$  มีลำแสงที่สะท้อนจากจุด A ซึ่งเป็นการสะท้อนมาจากพื้นผิวฟิล์มและไม่มีการเปลี่ยนเฟส ลำแสงที่สองถูกสะท้อนจากพื้นผิวด้านบนที่จุด B และจากนั้นลำแสงจะส่องผ่านฟิล์มที่จุด C การเคลื่อนที่ของลำแสงนี้ไม่มีการเปลี่ยนเฟสเนื่องจาก  $n_{\text{Air}} < n_{\text{Cu2O}}$  ลำแสงที่หนึ่งซึ่งส่องผ่านฟิล์มมีเฟสเดียวกันกับลำแสงที่สองที่จุด B

อย่างไรก็ตาม ลำแสงที่สองเคลื่อนที่ด้วยระยะทาง  $2d$  ก่อนที่จะส่องผ่านที่จุด C คลื่นแสงที่เคลื่อนที่ผ่านทั้งฟิล์มและแผ่นรองรับโปร่งแสงจะรวมกันโดยมีเฟสเดียวกันด้วย ทำให้เกิดการแทรกสอดของลำแสงที่ส่องผ่านตัวอย่างออกมา

โดยทั่วไปการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำจะมีความแตกต่างของความยาวคลื่นสองช่วง ที่ความยาวคลื่นมากๆ (พลังงานของโฟตอนต่ำกว่าช่องว่างแถบพลังงาน) การส่องผ่านแสง T แสดงการแกว่งของผลจากการแทรกสอดผ่านฟิล์ม ที่ความยาวคลื่นน้อยๆ (พลังงานของโฟตอนสูงกว่าช่องว่างแถบพลังงาน) การส่งผ่านแสง T จะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์ ตัวอย่างของความสัมพันธ์ระหว่างการส่งผ่านแสงและความยาวคลื่นได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.24

ในที่นี้ให้  $T_{\text{Max}}$  และ  $T_{\text{Min}}$  แทนค่ามากที่สุด และน้อยที่สุดของการส่งผ่านแสง T ตามลำดับ โดยปกติเงื่อนไขที่เหมาะสมที่เกี่ยวข้องกับการแทรกสอดที่  $T_{\text{Max}}$  คือ

$$2nd = m\lambda \quad (2.9)$$

เมื่อ  $m=1, 2, \dots$  และ จากสมการที่ 2.8 ดังนั้นสามารถเขียนสมการที่ 2.9 ได้เป็น

$$2nd = M\lambda \quad (2.10)$$

เมื่อพิจารณาค่าสูงสุดหรือค่าต่ำสุดสองค่าของรีเวิร์กการแทรกสอดของสเปคตรัมการส่งผ่านแสงที่กำหนดโดย  $\lambda_1$  และ  $\lambda_2$  ซึ่งมีจำนวนของการกระเพื่อม  $M$  ระหว่างสองค่าที่เลือกคือ

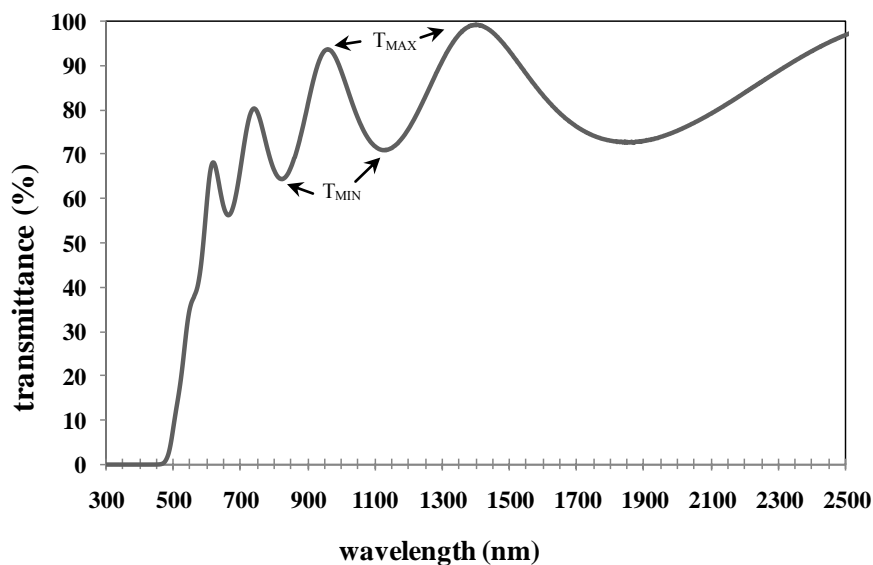
$$M = m_1 - m_2 \quad (2.11)$$

จากสมการ 2.10 สามารถเขียนได้

$$M = 2nd \left| \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right| = \frac{2nd}{\lambda_1 \lambda_2} |\lambda_2 - \lambda_1| \quad (2.12)$$

เพราะฉะนั้น ความหนาของฟิล์ม  $d$  สามารถคำนวณได้จาก

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2n|\lambda_2 - \lambda_1|} \quad (2.13)$$



รูปที่ 2.24 สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่เป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น

### 2.6.1.2 สมบัติของการดูดกลืนแสง

การดูดกลืนรังสีที่เกิดขึ้นในตัวกลางส่วนใหญ่ ความเข้มของคลื่นแสง ( $I$ ) ในฟิล์มบางซึ่งจะลดลงตามสมการที่ 2.14 [25]

$$I = I_0 \exp(-\alpha\chi) \quad (2.14)$$

เมื่อ  $\chi$  คือระยะภายในฟิล์ม ปริมาณ  $\alpha$  คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง และเชื่อมโยงกับค่าจินตภาพของดัชนีหักเห  $k$  ตามความสัมพันธ์ [25]

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.15)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือความยาวคลื่นในสุญญากาศ การดูดกลืนเป็นปรากฏการณ์ที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากความสัมพันธ์ของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของฟิล์มภายใต้อิทธิพลของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า อิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานของคลื่นที่มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับค่าช่องว่างของแถบพลังงานเพื่อเปลี่ยนระดับพลังงานแบบ band-to-band โดยส่งผ่านจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ ไปที่จุดต่ำสุดของแถบการนำ เพราะฉะนั้นขอบเขตของการดูดกลืนถูกกำหนดโดยค่าพลังงานต่ำสุดของคลื่นสำหรับการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและการเปลี่ยนระดับพลังงานสามารถหาได้จาก

การส่งผ่านตรงของแถบอนุญาต (Allowed direct transitions) [25]

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^1 \quad (2.16)$$

การส่งผ่านตรงของแถบต้องห้าม (Forbidden direct transition) [25]

$$\alpha = \frac{B}{h\nu} (h\nu - E_g)^3 \quad (2.17)$$

การส่งผ่านแบบอ้อม (Indirect transitions) [25]

$$\alpha = \frac{C}{h\nu} (h\nu - E_g)^2 \quad (2.18)$$

เมื่อ  $A, B, C$  คือค่าคงที่,  $h\nu$  คือพลังงาน และ  $E_g$  คือค่าช่องว่างของแถบพลังงาน สำหรับฟิล์มบางควิโพรต์ ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีช่องว่างของแถบพลังงานตรง (Direct band gap) การเปลี่ยนระดับพลังงานจะเป็นไปตามการส่งผ่านตรง เนื่องจากอิเล็กตรอนเดินทางจากแถบวาเลนซ์ไปแถบการนำใน wave vector เดียวกัน

### 2.6.1.3 การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

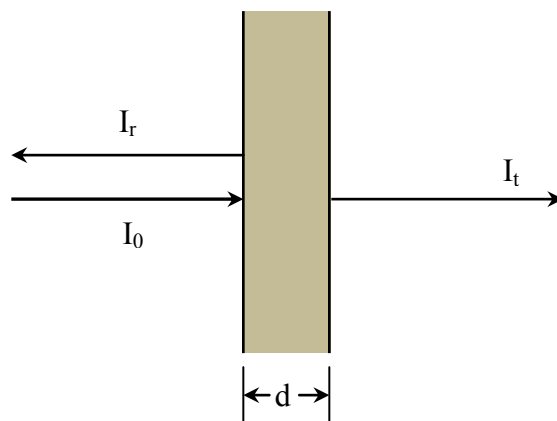
เมื่อพิจารณาแสงตกกระทบซึ่งแสดงในรูปที่ 2.25 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงสามารถคำนวณได้โดยตรงจากการส่งผ่านแสงของฟิล์ม การส่งผ่านแสง  $T$  และการสะท้อนแสง  $R$  สามารถกระจายในเทอมของความเข้มของคลื่นตกกระทบ  $I_0$  ได้ เมื่อให้ความเข้มของคลื่นที่ส่งผ่านเป็น  $I_t$  และความเข้มของคลื่นสะท้อนเป็น  $I_r$  โดยมีความสัมพันธ์ดังต่อไปนี้ [25]

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 + R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2.19)$$

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.20)$$

ถ้าเป็นฟิล์มที่หนา ( $d$ ) มากๆ จะทำให้  $R^2 \exp(-2\alpha d) \ll 1$  สมการที่ 2.19 จึงสามารถลดรูปลงเป็น

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (2.21)$$



รูปที่ 2.25 การส่งผ่านแสง และการสะท้อนแสงของฟิล์ม

โดยปกติแล้วการส่งผ่านพลังงานของคลื่นตกกระทบจะมีการสะท้อน  $R$  ที่ค่อนข้างน้อย ดังนั้นเทอม  $(1-R)^2$  ประมาณค่าให้เป็นค่าคงที่ จากสมการที่ 2.21 ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเขียนได้เป็น

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I_t} \right) + C, \quad (2.22)$$

$C$  เป็นค่าคงที่ ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนนี้จะสูงกว่าค่าจริง ในการทดลองจะมีค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืน  $\alpha_0$  ที่เกิดจากความไม่สมบูรณ์ของฟิล์มซึ่งจะถูกลบออกจากค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนที่ได้จากการคำนวณนี้

## 2.6.2 โครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึกของฟิล์มสามารถศึกษาได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ซึ่งทฤษฎีที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น จะได้อธิบายในหัวข้อต่อไป

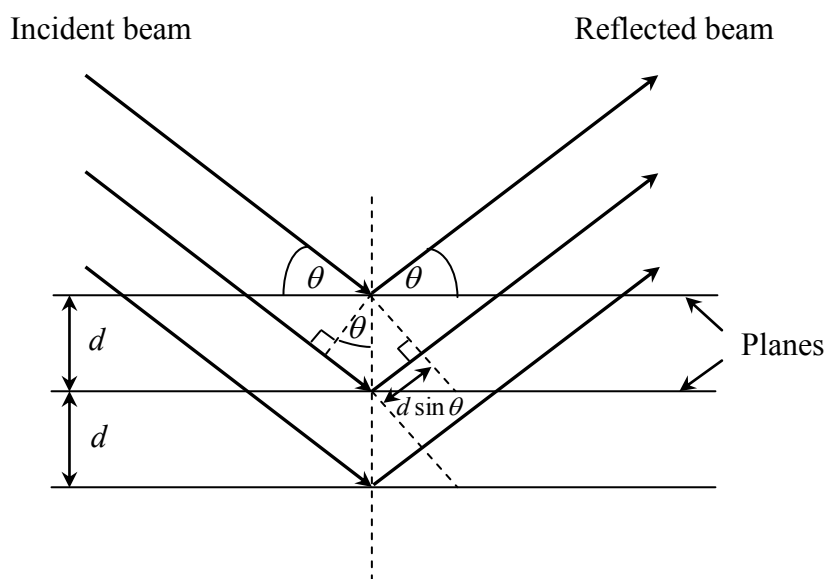
### 2.6.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถเคลื่อนที่ผ่านตัวกลางได้ดีมาก และเป็นคลื่นที่มีความยาวคลื่นเหมาะสำหรับการนำมาศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยมีความยาวคลื่นในช่วง 0.5 Å ถึง 3 Å ซึ่งสั้นกว่าระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d$ ) ของผลึก ในการเกิดการเลี้ยวเบนระนาบของอะตอม

ต้องเรียงขนานกันในผลึก จากนั้นรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบจะสะท้อนจากแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึก โดยการสะท้อนของแต่ละระนาบจะสะท้อนคลื่นในปริมาณที่น้อย ซึ่งมุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน ถ้าของการเลี้ยวเบนจะมีการรวมกันของรังสีสะท้อนจากระนาบที่ขนานกัน ตามรูปที่ 2.26 ผลต่างของระยะทางที่รังสีเอกซ์สะท้อนจากระนาบที่อยู่ติดกันคือ  $2d \sin \theta$  การเลี้ยวเบนของรังสีเกิดขึ้นเมื่อผลต่างของระยะทางของรังสีเอกซ์เป็นจำนวนเต็ม  $n$  ของความยาวคลื่น  $\lambda$  จึงได้

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.23)$$

สมการที่ 2.23 รู้จักกันในชื่อของ Bragg's law รูปแบบการรวมรังสีเอกซ์สามารถสังเกตได้จากการวัดความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $2\theta$  ต่างๆ ซึ่งเป็นมุมของรังสีสะท้อนและรังสีตกกระทบสำหรับธาตุหรือวัสดุชนิดเดียวกัน ความเข้มของรังสีที่รวมกันจะสูงที่สุดที่มุมการเลี้ยวเบนเดียวกัน ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $hkl$ ) นี้สามารถกำหนดให้เป็น  $d = d_{hkl}$  เมื่อ  $h$ ,  $k$  และ  $l$  คือดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices)



รูปที่ 2.26 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากระนาบที่ขนานกันในผลึกตาม Bragg's law

ความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ค่าคงที่ของโครงผลึก (Lattice constant) และระยะห่างระหว่างระนาบ (Interplanar spacing) สำหรับโครงสร้างผลึกของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ คิวบิก สามารถคำนวณได้โดยสมการ

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.24)$$

เพราะฉะนั้นค่าคงที่ของโครงผลึกของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.24 นี้ โดยสำหรับผง  $\text{Cu}_2\text{O}$  มาตรฐาน มีค่าคงที่ของโครงผลึก  $a=4.27 \text{ \AA}$  (จาก JCPDS 5-667)

### 2.6.3 สมบัติเชิงไฟฟ้า

การศึกษาเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของพาหะเป็นสิ่งจำเป็นในการพัฒนาวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำ ในการหาตัวแปรอย่างง่ายเช่น สภาพต้านทานไฟฟ้า ได้ค่อยๆพัฒนามาจากองค์ประกอบของการทดลองพื้นฐาน หนึ่งในนั้นคือวิธี Four-point probe ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.27 โดยจะจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าสู่วัสดุด้วยความหนาแน่นกระแส ( $\vec{J}$ ) เขียนได้เป็น

$$\vec{J} = nq\vec{v} \quad (2.25)$$

เมื่อ  $n$  คือค่าความหนาแน่นของพาหะ  $q$  คือประจุของอิเล็กตรอน และ  $\vec{v}$  คือความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) ของพาหะ โดยที่ความเร็วลอยเลื่อนกับสนามไฟฟ้ามีความสัมพันธ์กันโดย

$$\vec{v} = \mu\vec{E} \quad (2.26)$$

โดย  $\mu$  คือค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะ (Mobility) เมื่อนำค่า  $\vec{v}$  จากสมการที่ 2.26 แทนในสมการที่ 2.25 สามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$\vec{J} = nq\mu\vec{E} \quad (2.27)$$

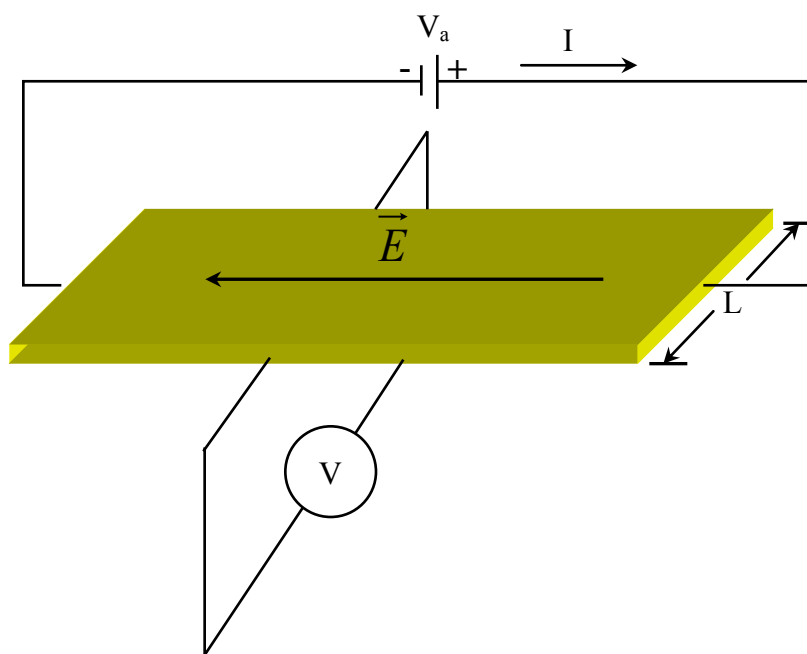
จากกฎของโอห์ม ความหนาแน่นของพาหะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า จึงสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้เป็น

$$\vec{J} = \sigma\vec{E} \quad (2.28)$$

เมื่อ  $\sigma$  คือค่าสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุ จากสมการที่ 2.27 และสมการที่ 2.28 ให้  $\sigma = nq\mu$  ดังนั้นความสัมพันธ์ของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า  $\rho$  จึงสามารถเขียนได้เป็น

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{nq\mu} \quad (2.29)$$

ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) และการวางแผนเตรียมการวัดเพื่อเป็นข้อมูลที่สำคัญของความหนาแน่นพาหะของฟิล์มบาง ลักษณะกายภาพของวิธีที่วัดนี้จะแสดงให้เห็นในรายละเอียดพอสังเขป และเป็นองค์ความรู้ที่สำคัญสำหรับความเข้าใจที่สูงขึ้น



รูปที่ 2.27 รูปแบบการหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางด้วย 4-point probe

### 2.6.3.1 ปรากฏการณ์ฮอลล์

โครงร่างองค์ประกอบการทดลองสำหรับสารตัวอย่างรูปร่างสี่เหลี่ยม ซึ่งได้แสดงในรูปที่ 2.28 สำหรับตัวอย่างที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่แรงแม่เหล็ก ( $\vec{F}$ ) กำหนดเป็น

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.30)$$

$v$  คือความเร็วของพาหะ และ  $\vec{B}$  คือค่าสนามแม่เหล็กที่ให้แก่ระบบ ทำให้เกิดการสะสมของประจุลบที่พื้นผิวด้านล่าง เมื่อให้แรงแม่เหล็กในทิศ  $-y$  ประจุลบจะเคลื่อนที่ตามสมการนี้คือ

$$F_y = -qv_x B_z \quad (2.31)$$

พาหะที่มีประจุลบจะมีสภาพการเคลื่อนที่ ( $\mu_n$ ) คือ

$$v_x = \mu_n E_x \quad (2.32)$$

จากนั้น สมการแรงจึงเขียนได้เป็น

$$F_y = -q\mu_n E_x B_z \quad (2.33)$$

สนามไฟฟ้า ( $E_y$ ) ในทิศ  $-y$  เกิดขึ้นเนื่องจากการสะสมของอิเล็กตรอน ซึ่งสนามที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า Hall field ( $E_H$ ) กำหนดได้เป็น

$$E_y = E_H = \frac{V_H}{d} \quad (2.34)$$

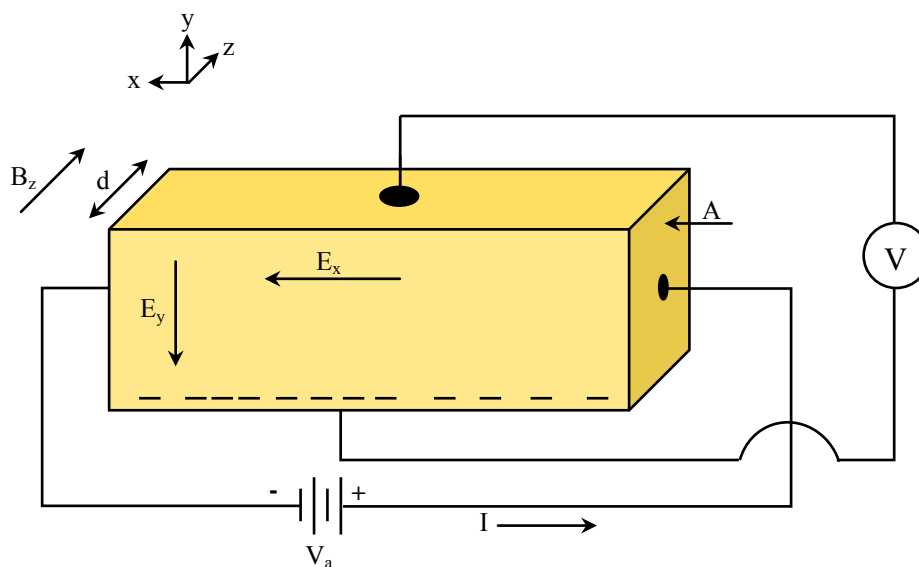
เมื่อ  $d$  คือความหนาของฟิล์ม และ  $V_H$  คือความต่างศักย์ฮอลล์ (Hall voltage) ซึ่งจะวัดได้เมื่อไม่มีพาหะวิ่งในทิศ  $y$  แรงจากสนามไฟฟ้าภายใน (Hall field) จะหักล้างแรงจากแม่เหล็ก ดังนั้นจึงไม่มีพาหะเคลื่อนที่ในแนวตั้ง ที่สภาวะสมดุล  $J_y = 0$  จากนั้น  $F_y = 0$  และสามารถเขียนได้เป็น

$$qE_y = q\mu_n E_x B_z \quad (2.35)$$

ผลจากสมการเบื้องต้น สามารถคำนวณสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะ (Mobility) ซึ่งวัดได้จาก Hall field

$$\mu_n = \frac{E_y}{E_x B_z} \quad (2.36)$$





รูปที่ 2.28 โครงร่างองค์ประกอบของวิธีการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ บนตัวอย่างรูปร่างสี่เหลี่ยมของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น [24]

สัมประสิทธิ์ของฮอลล์ (Hall coefficient,  $R_H$ ) นิยามเป็น

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} \quad (2.37)$$

จากสมการที่ 2.25, 2.32 และ 2.36 สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$R_H = -\frac{1}{nq} \quad (2.38)$$

ในตัวอย่างของสารกึ่งตัวนำที่มีการชดเชยทั้งประจุลบหรืออิเล็กตรอนและประจุบวกหรือโฮลแสดงค่า  $R_H$  ดังต่อไปนี้ [24]

$$R_H = \frac{1}{q} \left[ \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2} \right] \quad (2.39)$$

เมื่อ  $n$  และ  $p$  คือความหนาแน่นของประจุลบและประจุบวกตามลำดับ และ  $b$  คืออัตราส่วนของสภาพเคลื่อนที่ได้  $\mu_n/\mu_p$ .

### 2.6.3.2 เทคนิคของ แวน เดอ เพาว์

การศึกษาปรากฏการณ์ของฮอลล์มีข้อจำกัดที่รูปร่างของตัวอย่างที่นำมาศึกษาต้องเป็นแท่งสี่เหลี่ยม ซึ่งในความเป็นจริงวัสดุสารกึ่งตัวนำมีรูปร่างหลายแบบ จึงนับเป็นข้อจำกัดในการศึกษาปรากฏการณ์ของฮอลล์ แต่การวัดโดยใช้วิธีของ แวน เดอ เพาว์ สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างฟิล์มที่มีความหนาสม่ำเสมอแต่มีรูปร่างที่แตกต่างได้โดยง่าย ดังแสดงในรูปที่ 2.29 ต่อข้อไฟฟ้าที่ขอบของตัวอย่างโดยขนาดของขั้วต้องน้อยกว่าเส้นรอบวงของตัวอย่างซึ่งเป็นเงื่อนไขสำคัญของวิธีการนี้

กระแสถูกส่งผ่านขั้วที่ 0 และ 1 ในขณะที่เดียวกันก็วัดความต่างศักย์ที่ขั้ว 2 และ 3 จากนั้นคำนวณความต้านทาน  $R_{01,23}$  จาก

$$R_{01,23} = \frac{V_{23}}{I_{01}} \quad (2.40)$$

และเช่นเดียวกัน กระแสถูกส่งผ่านที่ขั้ว 1 และ 2 และวัดความต่างศักย์ที่ขั้ว 3 และ 0 จากนั้นก็คำนวณหาความต้านทานจากสมการที่ 2.40 ได้

$$R_{12,30} = \frac{V_{30}}{I_{12}} \quad (2.41)$$

จากสมการที่ 2.40 และ 2.41 สามารถคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) ได้โดยใช้ทฤษฎีของ แวน เดอ เพาว์ [24] ซึ่งได้แสดงไว้ว่า

$$\exp\left(-\frac{\pi R_{01,23} d}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_{12,30} d}{\rho}\right) = 1 \quad (2.42)$$

จากความสัมพันธ์นี้เมื่อจัดรูปใหม่จะได้

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[ \frac{R_{01,23} + R_{12,30}}{2} \right] f\left(\frac{R_{01,23}}{R_{12,30}}\right) \quad (2.43)$$

เมื่อ  $f$  คือแฟกเตอร์ที่สัมพันธ์กัน โดยขึ้นกับอัตราส่วนของ  $R_{01,23}/R_{12,30}$  ดังแสดงในรูปที่ 2.30 สำหรับตำแหน่งของขั้วที่สมมาตรกัน ค่า  $f$  เท่ากับ 1 และอัตราส่วนของความต้านทานที่ถูกต้องก็เท่ากับ 1 ในการวัดสภาพการเคลื่อนที่ของพาหะโดยใช้วิธี แวน เดอ เพาว์ ภายใต้อสนามแม่เหล็ก และให้กระแสเข้าที่

ข้อ 0 กับ 2 ในขณะที่เดียวกันก็ความต่างศักย์คร่อมที่ข้อ 1 และ 3 โดยปกติแล้วการวัดศักย์ไฟฟ้าจะวัดทั้งสนามแม่เหล็กในทิศ  $+\vec{B}$  และ  $-\vec{B}$  ซึ่งแวน เดอ เพอร์ ได้แสดงสัมประสิทธิ์ของฮอลล์เป็น

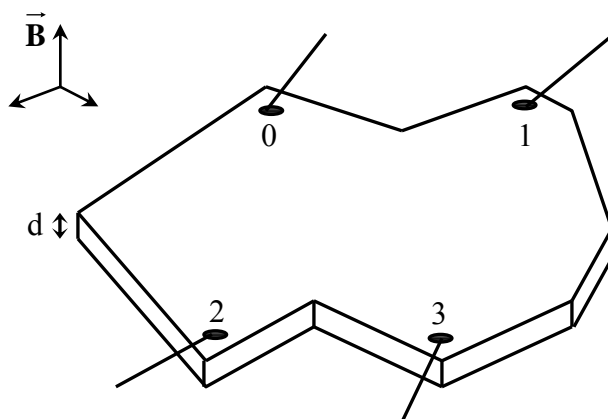
$$R_H = \frac{d}{2B} \Delta R_{0,1,3} \quad (2.44)$$

เมื่อค่า  $\Delta R_{0,1,3}$  กำหนดให้เป็นการเปลี่ยนความต้านทานเมื่อสนามแม่เหล็กมีทิศเป็นบวกและทิศตรงข้าม เพราะฉะนั้นสภาพการเคลื่อนที่ของฮอลล์ คำนวณได้จาก

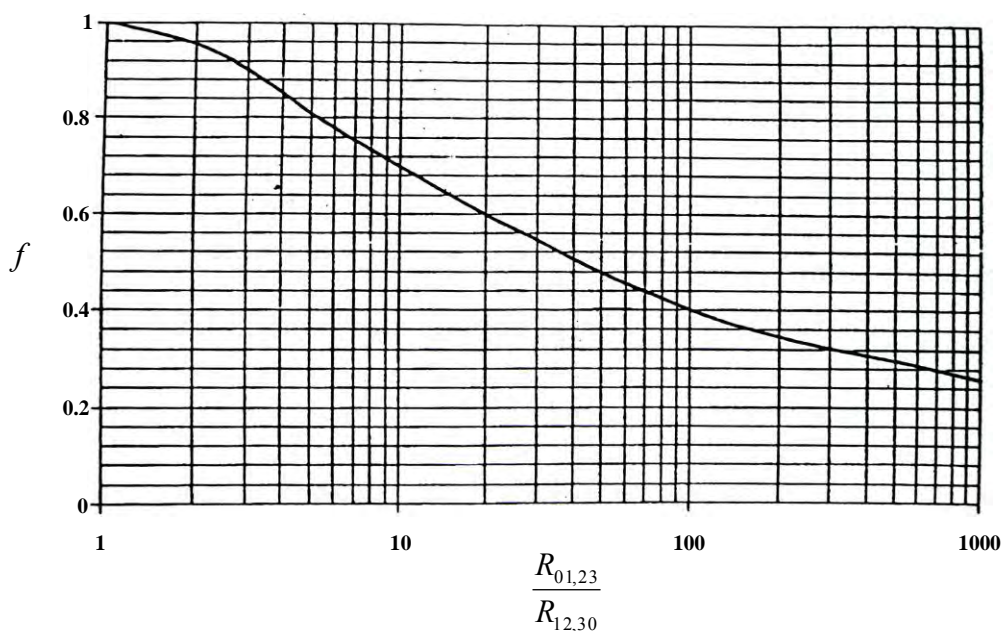
$$\mu = \frac{R_H}{\rho} = \frac{d}{2B\rho} \Delta R_{0,1,3} \quad (2.45)$$

จากนั้นสามารถคำนวณหาความหนาแน่นพาหะได้จากสมการที่ 2.29 ซึ่งสามารถแสดงได้เป็น

$$n = \frac{1}{q\rho\mu} \quad (2.46)$$



รูปที่ 2.29 ฟิล์มบางที่มีความหนาสม่ำเสมอแต่มีรูปร่างไม่ปกติ สำหรับวัดโดยวิธี แวน เดอ เพอร์

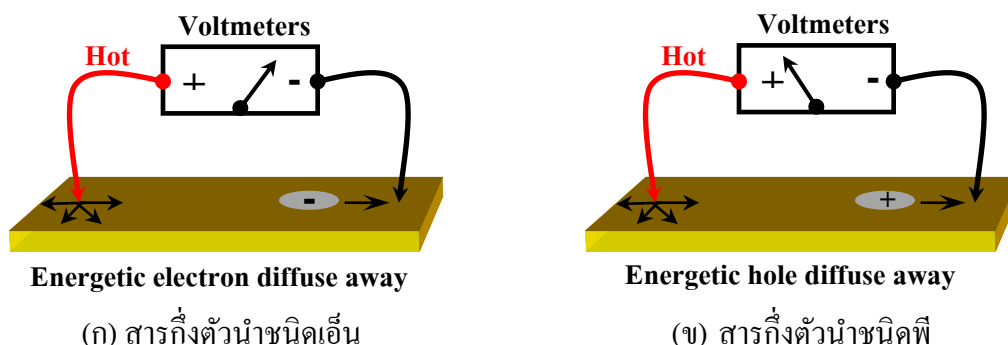


รูปที่ 2.30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $f$  กับอัตราส่วนของความต้านทานไฟฟ้า [22]

### 2.6.3.3 หัววัดแบบร้อน

สมบัติพื้นฐานทางไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำ โดยชนิดของการนำไฟฟ้ามีสองชนิดคือ ชนิดพี มีโฮลเป็นพาหะ และชนิดเอ็น มีอิเล็กตรอนเป็นพาหะ สมบัตินี้เป็นสมบัติที่ง่ายและวิเคราะห์ได้เร็วโดยการใช้หัววัดแบบร้อน (Hot prob) วิธีนี้หาได้อย่างรวดเร็วและแม่นยำ ถ้าบริเวณทำการวัดได้ขจัดออกไซด์ออกไป

พาหะอิสระที่อยู่ในสารกึ่งตัวนำประพฤติตัวเหมือนกับอนุภาคแก๊สมีประจุ หรือเหมือนกับพลาสมา การให้ความร้อนแก่ระบบจะทำให้แก๊สแผ่ขยายออกไปตามความสัมพันธ์  $PV = nRT$  ซึ่งจุดสัมผัสที่ร้อนจะทำให้พาหะแผ่ขยายออกจากจุดสัมผัสนี้ ประจุที่เด่นของพาหะหาได้จากทิศทางการเคลื่อนที่ไปของกระแสพาหะเหล่านี้ หรือวัดความต่างศักย์ระหว่างหัววัดที่ร้อนกับหัววัดที่อุณหภูมิปกติดังแสดงในรูปที่ 2.31 ในกรณีทั่วไปจะนิยมใช้วิธีการวัดความต่างศักย์ระหว่างหัววัดทั้งคู่มากกว่า เนื่องจากจำนวนพาหะที่แผ่ขยายไปนั้นมีจำนวนไม่มาก การวัดทิศทางการไหลของกระแสพาหะจึงทำได้ยากกว่า



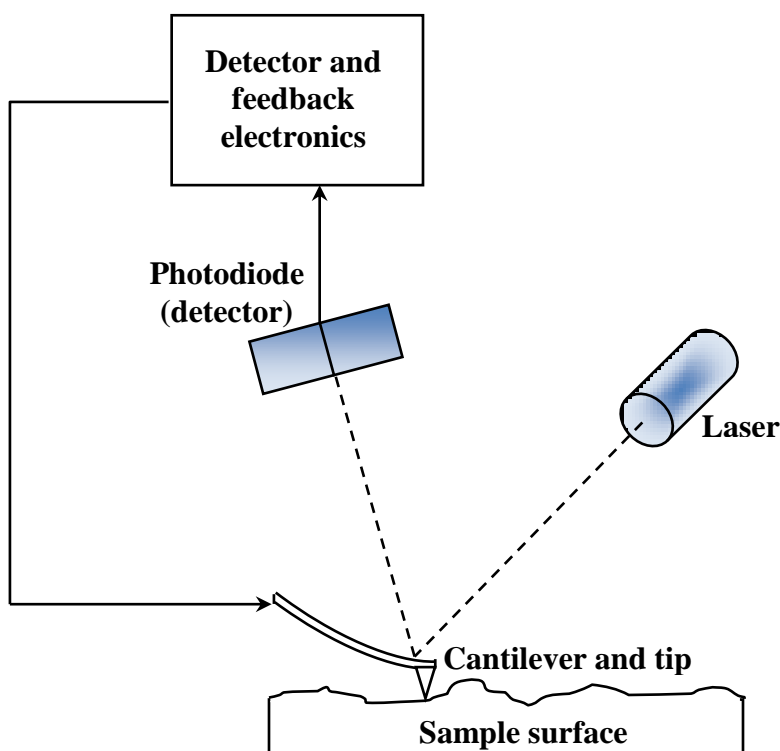
**รูปที่ 2.31** แก้วโครงการทำงานอย่างง่ายของหัววัดแบบร้อน ที่วัดความต่างศักย์ของฟิล์มบาง (ก) สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ(ข) สารกึ่งตัวนำชนิดพี

การวัดโดยวิธีนี้จะไม่ได้ผลหากตัวอย่างที่นำมาวัดไม่มีพาหะอิสระ เนื่องจากการวัดโดยวิธีนี้จะใช้ประโยชน์จากความไม่สมดุลของพาหะ

## 2.6.4 สัณฐานวิทยาของพื้นผิว

### 2.6.4.1 กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมเป็นกล้องที่มีประสิทธิภาพสูงมาก ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์นี้มีความสำคัญอย่างยิ่งในการวิเคราะห์สสารขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร รูปที่ 2.31 แสดงภาพร่างของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม โดยกล้องชนิดนี้ประกอบด้วยเข็ม (Tip) ที่มีปลายคมมาก ซึ่งเข็มนี้จะอยู่ใกล้ชิดกันกับพื้นผิวของตัวอย่าง เมื่อเข็มเคลื่อนที่เข้ามาใกล้พื้นผิวของตัวอย่างจะมีแรงเกิดขึ้นทำให้ก้านเข็ม (Cantilever) เบี่ยงเบนเป็นไปตามกฎของฮุค โดยทั่วไปแล้วการเบี่ยงเบนที่เกิดขึ้นจะใช้เลเซอร์สะท้อนจากปลายของก้านเข็ม ถ้าเข็มถูกตั้งค่าให้มีความสูงคงที่จะเสี่ยงต่อความเสียหายที่เกิดจากเข็มชนกับพื้นผิวของตัวอย่าง เพราะฉะนั้นจึงมีการปรับปรุงเพื่อให้ระยะห่างจากเข็มถึงพื้นผิวของตัวอย่างคงที่ถึงแม้ว่าพื้นผิวจะสูงต่ำต่างกัน ซึ่งปรับปรุงโดยการกำหนดให้แรงที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมที่ปลายเข็มกับพื้นผิวมีค่าคงที่ เพราะฉะนั้นเข็มจะเบี่ยงเบนตามความสูงของพื้นผิว เพื่อให้แรงระหว่างอะตอมยังคงที่



รูปที่ 2.32 โครงร่างของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม

วิธีการวัดจะวางตัวอย่างบนผลึก Piezoelectric จากนั้นจะกวาดเข็มไปจนทั่วพื้นผิวของตัวอย่าง และตำแหน่งการวางเข็มในแนวตั้ง (s) เป็นการตั้งระยะที่จำเป็น เพื่อใช้ในการบันทึกแรงที่ปลายเข็ม การบันทึกผลจะอยู่ในรูป  $s(x,y)$  ซึ่งเป็นตัวแทนของแต่ละตำแหน่งบนผิวตัวอย่าง

รูปแบบต่างๆของการสร้างภาพจากกล้องจุลทรรศน์นี้ได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดยรูปแบบพื้นฐานคือ Contact mode และ Dynamic mode การดำเนินการของ Contact mode นั้นในระหว่างที่เข็มกำลังกวาดไปทั่วพื้นผิวของฟิล์ม จะกำหนดแรงระหว่างปลายเข็มกับพื้นผิวให้คงที่เสมอ โดยการใช้การเบนเข็มเพื่อให้แรงคงที่ ส่วนการดำเนินการของ Dynamic mode จะสั่นก้านของเข็มด้วยความถี่ที่ใกล้เคียงความถี่เรโซแนนซ์ การสั่นนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเข็มและพื้นผิวเกิดปฏิสัมพันธ์กัน และเกิดแรงขึ้น การเปลี่ยนแปลงลักษณะการสั่นนี้จะถูกอ้างอิงกับการสั่นที่ได้เตรียมไว้เพื่ออธิบายถึงลักษณะเฉพาะของตัวอย่าง ในการดำเนินการของรูปแบบนี้จะทำให้เกิดแรงต้านข้างที่น้อยบนผิวของตัวอย่าง จึงนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในการสร้างภาพของตัวอย่างด้านชีววิทยา

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการทดลอง วิธีการวิเคราะห์ และการอธิบายลักษณะสมบัติต่างๆ ของฟิล์มบาง คอปเปอร์ออกไซด์ เช่น โครงสร้างผลึก สมบัติเชิงไฟฟ้า สมบัติเชิงแสง และลักษณะฐานวิทยาของ พื้นผิว ซึ่งจะได้อธิบายในรายละเอียดต่อไป

#### 3.1 วิธีการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้แผ่นรองรับเป็นกระจกใส โซดา-ไลม์ (Soda-lime glass) โดยแผ่นรองรับนี้มีขนาด  $5 \times 6 \text{ cm}^2$  ก่อนที่จะนำแผ่นกระจกนี้มาใช้เป็นแผ่นรองรับในกระบวนการปลูกฟิล์มต้องทำความสะอาดก่อน โดยในการทำความสะอาดมีขั้นตอนดังนี้ ขั้นตอนแรก ใช้น้ำยาล้างจานขัดกระจกด้วย ฟองน้ำที่มีลักษณะนุ่มไม่ทำลายพื้นผิวของกระจก จากนั้นนำมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath) ในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) และสุดท้ายใช้แก๊สไนโตรเจนเป่าไล่น้ำที่ เกาะพื้นผิวกระจกออก หลังจากนั้นนำแผ่นกระจกที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วเก็บในกล่อง และนำไปเก็บไว้ที่ตู้ควบคุมความชื้นเพื่อรอการนำมาใช้เป็นแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ ออกไซด์ต่อไป

ในงานวิจัยนี้ ระบบสปัตเตอร์ริงที่ใช้เป็นรุ่น Leybold Univex 350 ระบบนี้ใช้เป่าในการ สปัตเตอร์ริงขนาด 4 นิ้ว และได้ติดตั้งหลอดไฟมีไส้ชนิดฮาโลเจน (halogen lamp) สำหรับให้ความร้อน โดยมีแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงสวิตช์สูงด้วย เป่าสารเคลือบที่ใช้เป็นคอปเปอร์บริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ วางอยู่บนหัวแคโทด (sputtering gun) ผิวสัมผัสระหว่างเป้ากับหัวแคโทด มีแผ่นตาข่ายทองแดงบางๆ กั้นอยู่เพื่อช่วยในการระบายความร้อนจากเป้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริง

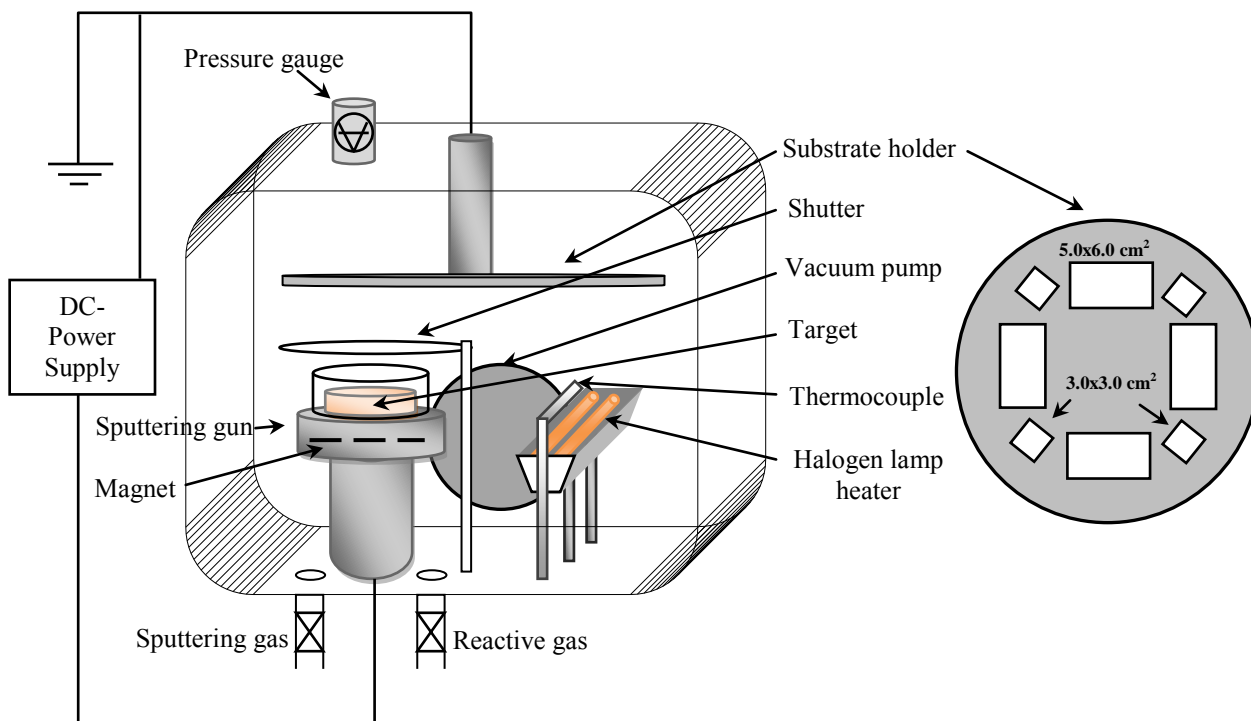
รูปที่ 3.1 แสดงภาพร่างของระบบ ดีซี-แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง ที่ใช้ในการทดลองนี้ จากรูป ระบบที่แสดงนี้เรียกว่า “planar sputtering” ระหว่างเป้าและแผ่นรองรับกำหนดให้มีระยะห่าง 12 เซนติเมตร ที่ระหว่างเป้าและแผ่นรองรับนี้ได้มีการติดตั้งแผ่นโลหะเปิด-ปิด (Shutter) เพื่อขัดขวางไม่ให้ สปัตเตอร์ริงอะตอมเดินทางไปถึงแผ่นรองรับในขณะที่ปิดแผ่นนี้ และเมื่อเปิดแผ่นนี้อะตอมก็จะวิ่งมา เคลือบที่แผ่นรองรับ

ระบบที่ใช้ในงานนี้ เป็นปั๊มชนิดเทอร์โบโมเลกูลาร์ (Turbo molecular pump, TMP) ช่วยกับปั๊มโรตารี (Rotary pump) เพื่อสร้างสุญญากาศภายในภาชนะสุญญากาศ (Vacuum chamber) ที่ความดันต่ำสุด  $2.7 \times 10^{-7}$  มิลลิบาร์ จากนั้นทำการเติมแก๊สอาร์กอนเข้าไปในภาชนะสุญญากาศให้มีความดันเท่ากับความดันที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริงคือ  $6.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ จึงปั๊มแก๊สอาร์กอนออกจากภาชนะสุญญากาศ จนกระทั่งความดันลดลงอยู่ในระดับ  $10^{-6}$  มิลลิบาร์ ก่อนทำการสปัตเตอร์ริงต้องทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าก่อน โดยการสปัตเตอร์ริงภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนที่ความดัน  $6.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ ใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ได้ผิวหน้าของเป้าที่สะอาด จากนั้นจึงเริ่มกระบวนการเตรียมฟิล์มคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์โดยเทคนิค รีแอกทีฟ ดีซี-แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง ตามเงื่อนไขต่างๆ ที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขต่างๆ ในกระบวนการปลูกฟิล์ม

Total pressure (O <sub>2</sub> +Ar)	$6 \times 10^{-3}$ mbar
O <sub>2</sub> partial pressure	0 to 15%
DC-magnetron sputtering	planar
Sputtering power	5-20 watt
Target (4" gun)	Copper 99.99%
Distance from target to substrate	12 cm





รูปที่ 3.1 แผนภาพของ รีแอกทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สเปคเตอร์ริง

## 3.2 การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

### 3.2.1 สมบัติเชิงแสง

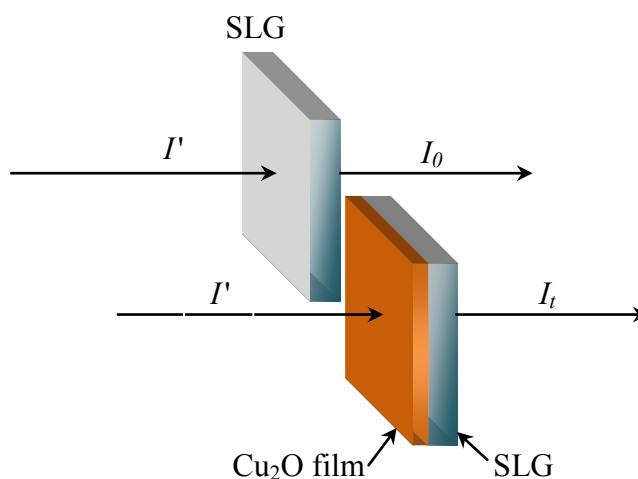
#### สมบัติการส่งผ่านแสง

สมบัติการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำ สามารถนำมาคำนวณหาความหนาของฟิล์ม ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงและค่าช่องว่างของแถบพลังงานได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้วัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางโดยเครื่องวัดสเปกตรัม UV/VIS/NIR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Lambda 900 วัดในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 นาโนเมตร เครื่องวัดสเปกตรัมการส่งผ่านแสงรุ่นนี้มีลำแสง 2 ลำ แยกมาจากแหล่งกำเนิดเดียวกัน โดยลำแสงที่หนึ่งจะส่องผ่านตัวอย่างที่ต้องการวัด ลำแสงที่สองเป็นลำแสงอ้างอิงที่ผ่านแผ่นรองรับที่ไม่มีฟิล์ม ในระบบนี้จะตรวจวัดลำแสงทั้งสองเพื่อบันทึกและประมวลผล เพื่อให้ได้สัญญาณของแสงที่ผ่านฟิล์มอย่างเดียว

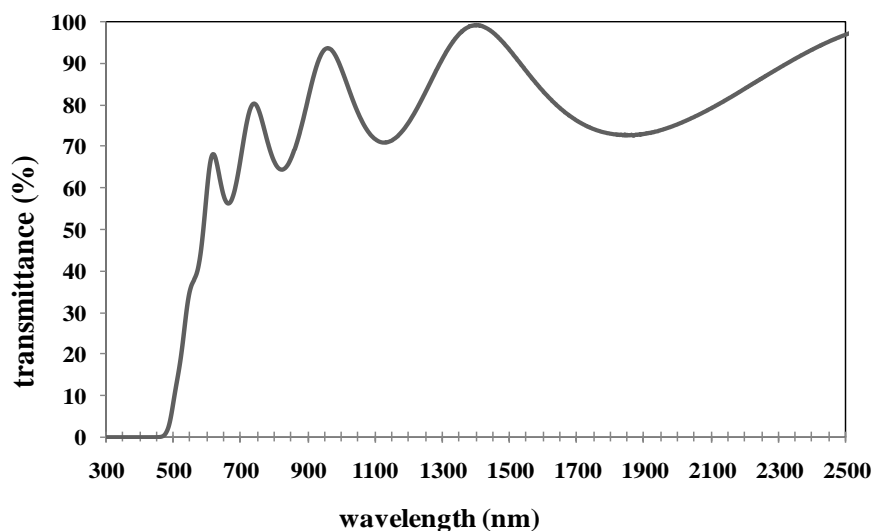
ในการวัดการส่องผ่านแสงของฟิล์มนี้ ได้ค่าปริมาณร้อยละของลำแสงที่ผ่านตัวอย่างเทียบกับลำแสงอ้างอิง การเดินทางของลำแสงตกกระทบบนตัวอย่าง และแผ่นอ้างอิงแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.2 ซึ่งแสดงให้เห็นลำแสงที่ผ่านในระบบ โดยลำแสงที่ตกกระทบบนตัวอย่างแทนด้วย  $I'$  ลำแสงที่ผ่านตัวอย่างให้แทนด้วย  $I_t$  และลำแสงอ้างอิงให้แทนด้วย  $I_0$  โดยร้อยละของการส่องผ่านแสงของตัวอย่างนี้ได้แสดงให้เห็นดังสมการที่ 3.1

$$T(\%) = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \quad (3.1)$$

รูปที่ 3.3 ลักษณะทั่วไปของสเปกตรัมของการส่องผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพร์ต โดยสเปกตรัมได้แสดงถึงลักษณะของรีเวิร์กการแทรกสอดที่มีลักษณะของจุดต่ำสุดสลับกับจุดสูงสุด จากจำนวนรีเวิร์กการแทรกสอดนี้สามารถคำนวณความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่บนแผ่นกระจกได้



รูปที่ 3.2 แผนภาพลำแสงที่ผ่านในระบบที่ใช้วัดการส่องผ่านแสง



รูปที่ 3.3 ลักษณะทั่วไปของสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพไรต์

ความหนาของฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (3.2)$$

เมื่อ  $M$  คือจำนวนลูกคลื่นของรีฟเลกชันที่เกิดจากความยาวคลื่นที่ตำแหน่ง  $\lambda_1$  ถึง  $\lambda_2$  ( $\lambda_1 < \lambda_2$ ) และ  $n$  คือดัชนีหักเหของฟิล์ม สำหรับในงานวิจัยนี้ ใช้ค่าดัชนีหักเห  $n = 2.85$  ซึ่งเป็นค่าดัชนีหักเหมาตรฐานของฟิล์มบางคิวไพไรต์  $\text{Cu}_2\text{O}$

### สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบาง ( $\alpha$ ) สัมพันธ์กับความเข้มของลำแสงอ้างอิงที่ผ่านแผ่นรองรับ ( $I_0$ ) ลำแสงที่ผ่านตัวอย่างที่มีฟิล์มเคลือบอยู่บนแผ่นรองรับ ( $I_t$ ) และความหนาของฟิล์มที่เคลือบอยู่บนกระจกแผ่นรองรับ ( $d$ ) โดยสัมพันธ์กันตามสมการที่ 3.3

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.3)$$

จัดรูปสมการใหม่ได้เป็น

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I_t} \right) \quad (3.4)$$

จากสมการที่ 3.1 แทนในสมการที่ 3.4 ได้

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (3.5)$$

### การคำนวณค่าช่องว่างของแถบพลังงาน

สำหรับในงานนี้ เนื่องจากฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำชนิดคอปเปอร์ออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างของแถบพลังงานแบบตรง (Direct band gap) ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาค่าช่องว่างของแถบพลังงานซึ่งแทนด้วย  $E_g$  จากความสัมพันธ์ที่ 3.7

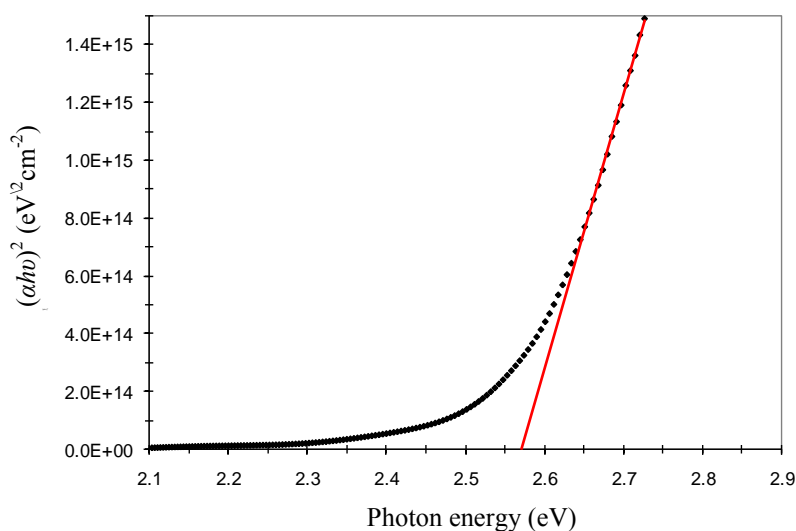
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

หรือ

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g) \quad (3.8)$$

เมื่อ  $A$  คือค่าคงที่,  $h$  คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) และ  $\nu$  คือความถี่ของแสงที่ตกกระทบ

ในการหาค่าแถบช่องว่างพลังงานทำได้โดยนำค่า  $(\alpha h\nu)^2$  มาเขียนกราฟความสัมพันธ์กับค่า  $h\nu$  ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

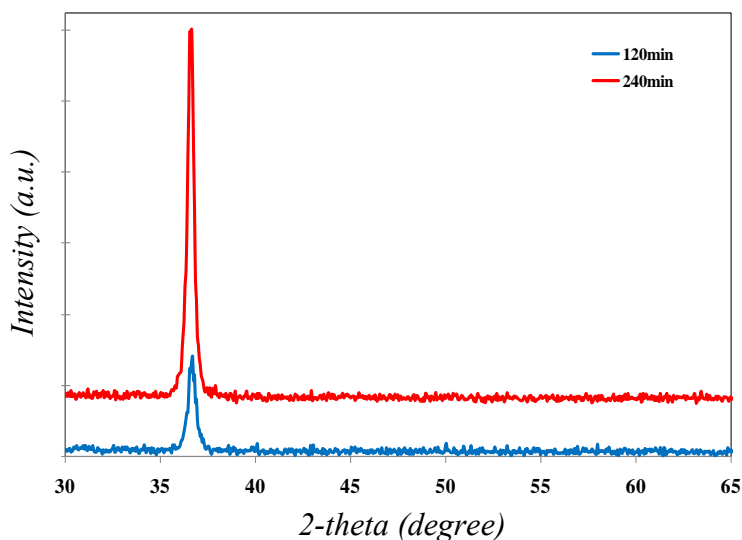


รูปที่ 3.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับ  $photon\ energy\ (h\nu)$  ของฟิล์มบางคิวไพไรต์

จากรูปที่ 3.4 แสดงตัวอย่างของการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับ  $hv$  ของฟิล์มบางคิวไรต์ โดย  $(\alpha hv)^2$  กับ  $hv$  ความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีช่องว่างของแถบพลังงานแบบตรง จากกราฟนี้จุดที่  $hv$  ให้ค่า  $(\alpha hv)^2 = 0$  คือค่าช่องว่างของแถบพลังงาน

### 3.2.2 โครงสร้างผลึก

โครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ทั้งหมดนำมาศึกษาโครงสร้างของฟิล์มโดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น Bruker, D8 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์จาก  $\text{Cu-K}\alpha$  ที่มีความยาวคลื่น 1.5405 อังสตรอม ในโหมด  $\theta$  และ  $2\theta$  เพื่อบอกเฟสของฟิล์มและโครงสร้างของฟิล์มที่ได้จากการปลูกโดยเงื่อนไขต่างๆ ในการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากมุม  $2\theta = 30^\circ$  ถึง  $70^\circ$  ในรูปที่ 3.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการปลูกต่างกัน โดยจากรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงยอดสูงสุดที่มุม  $2\theta = 36.76^\circ$  ซึ่งเป็นแบบที่หันหน้าเฉพาะระนาบใดระนาบหนึ่งไปในทิศเดียวกัน (Prefer orientation) ทั้งสองเงื่อนไขที่แสดง จากยอดสูงสุดของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถหาขนาดเกรนของฟิล์มได้จากการนำค่าความกว้างของครึ่งยอดสูงสุด (Full width at half maximum, *FWHM*) มาคำนวณในสมการของ Scherrer



รูปที่ 3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคิวไรต์

จากชุดระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถบอกเฟสของผลึกได้ ด้วยการเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์เฟสที่เด่นชัดสองเฟสคือ คิวไพรต์  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS 5-667) และ เทนโนไรต์  $\text{CuO}$  (JCPDS 5-661)

ตารางที่ 3.2 ชุดระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์

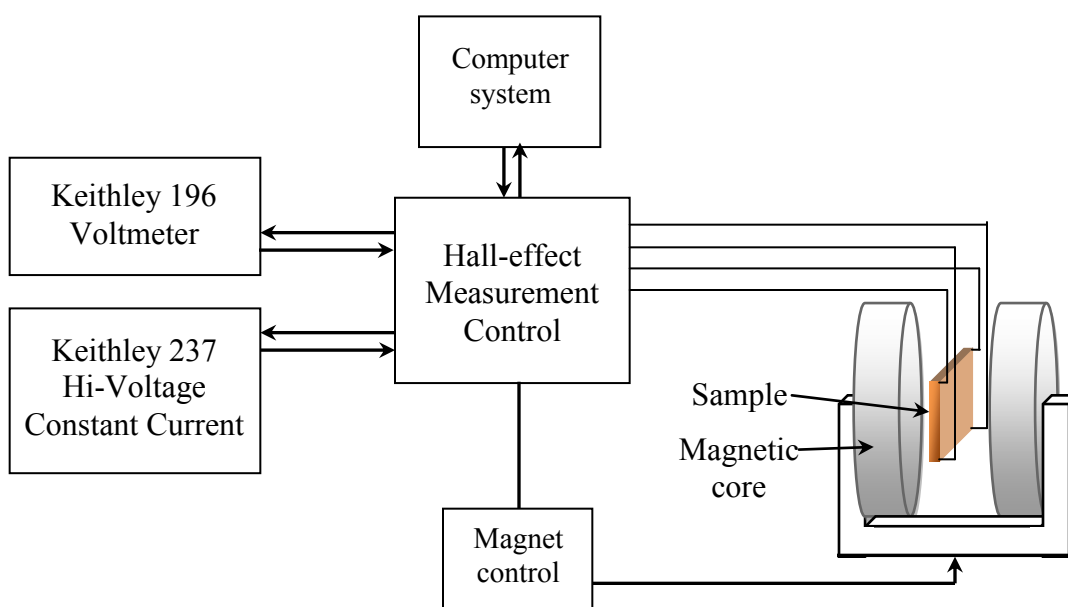
$2\theta$ (degree)	$I$	$h$	$k$	$l$	$2\theta$ (degree)	$I$	$h$	$k$	$l$
29.555	9	1	1	0	32.521	12	1	1	0
36.419	100	1	1	1	35.452	49	0	0	2
42.298	37	2	0	0	35.554	100	-1	1	1
52.455	1	2	1	1	38.731	96	1	1	1
61.345	27	2	2	0	38.923	30	2	0	0
69.571	1	3	1	0	46.309	3	-1	1	2
73.528	17	3	1	1	48.763	25	-2	0	2
77.326	4	2	2	2	51.347	2	1	1	2
92.383	2	4	0	0	53.413	8	0	2	0
103.705	4	3	3	1	58.316	14	2	0	2
107.562	3	4	2	0	61.571	20	-1	1	3
124.228	3	4	2	2	65.808	12	0	2	2
139.292	3	5	1	1	66.229	15	-3	1	1
					68.142	19	2	2	0
					72.416	7	3	1	1
					75.025	6	0	0	4
					75.234	7	-2	2	2
					80.183	2	-2	0	4
					82.378	5	-3	1	3
					83.044	3	2	2	2
					83.351	2	3	1	2
					83.607	4	4	0	0
					86.589	2	-4	0	2
					89.766	6	-1	3	1
					91.685	2	1	3	1
					95.651	1	2	0	4
					98.371	3	0	2	4
					99.750	4	3	1	3

คิวไพรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (JCPDS 5-667)

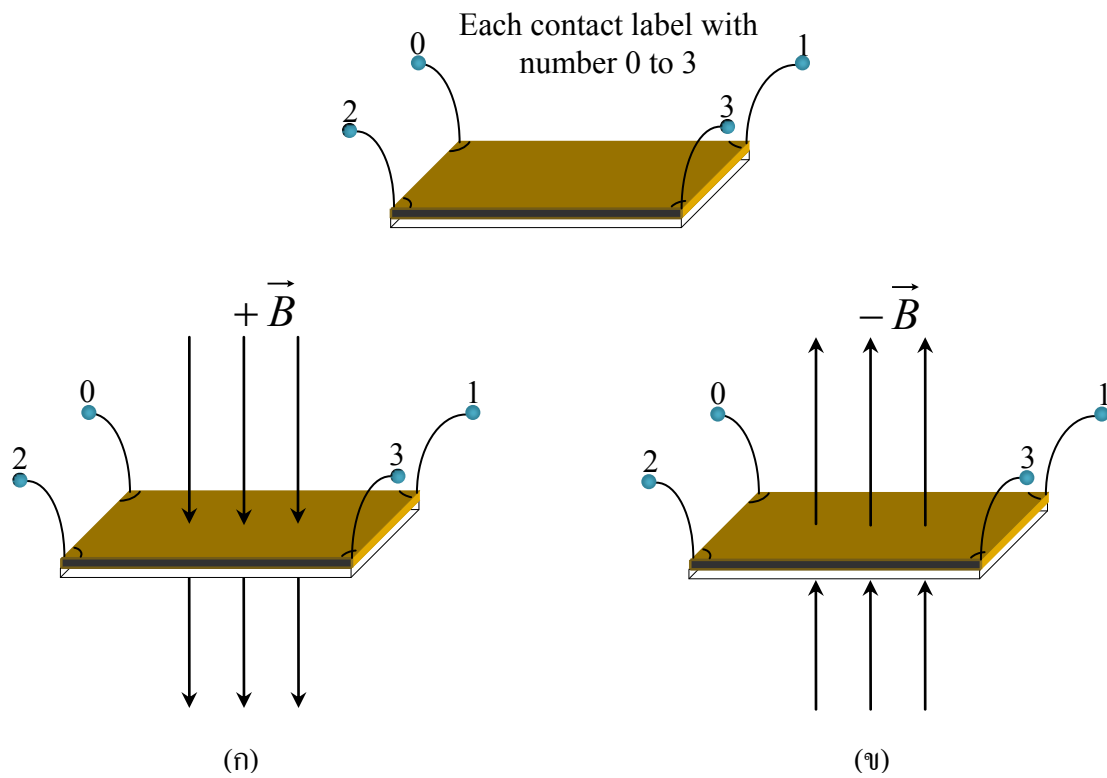
เทนโนไรต์  $\text{CuO}$  (JCPDS 5-661)

### 3.2.3 การอธิบายลักษณะสมบัติทางไฟฟ้า

ในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ เช่น สภาพต้านทานไฟฟ้า สภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะ และความหนาแน่นของพาหะ ด้วยวิธีการวัดปรากฏการณ์ของฮอลล์ (Hall effect measurement) จากระบบวัดและจัดเก็บข้อมูลควบคุมโดยคอมพิวเตอร์ ดังแผนภาพในรูปที่ 3.6 แสดงการควบคุมแหล่งจ่ายไฟฟ้าศักย์สูง และระบบการวัดด้วยวิธีการของฮอลล์โดยคอมพิวเตอร์ ในการทำงานของระบบควบคุมนั้น มีการจ่ายกระแสไฟฟ้าไปที่ ฟิล์มบางและควบคุมทิศทางของสนามแม่เหล็กเพื่อคำนวณค่าสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะ ที่มุมตั้งสี่ของผิวของฟิล์มบางทำเป็นขั้วเชื่อมต่อกับลวดตัวนำโดยใช้กาวเงิน (Silver past) และแต่ละขั้วก็จะกำหนดให้เป็นหมายเลข 0 ถึง 3 ดังรูปที่ 3.7 เพื่อวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ระบบควบคุมจะจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าและออกที่ขั้วไฟฟ้าคู่หนึ่งๆที่อยู่ติดกัน แล้ววัดความต่างศักย์จากสองขั้วที่เหลือ จากนั้นระบบควบคุมจะเปลี่ยนขั้วไปเรื่อยๆจนครบทุกด้าน ในระหว่างที่ทำการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าจะไม่มีกรให้สนามแม่เหล็กแก่ระบบ แต่แม่เหล็กจะถูกให้แก่ระบบเมื่อทำการวัดฮอลล์พร้อมกับจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าและออกที่ขั้วไฟฟ้าคู่หนึ่งๆที่อยู่ตรงกันข้าม แล้ววัดความต่างศักย์จากสองขั้วที่เหลือโดยมีทิศทางบวก  $+B$  ดังรูปที่ 3.7 (ก) และทิศทางตรงข้าม  $-B$  ดังรูปที่ 3.7 (ข) ซึ่งทิศทางของสนามแม่เหล็กนี้ก็ควบคุมโดยคอมพิวเตอร์เช่นกัน

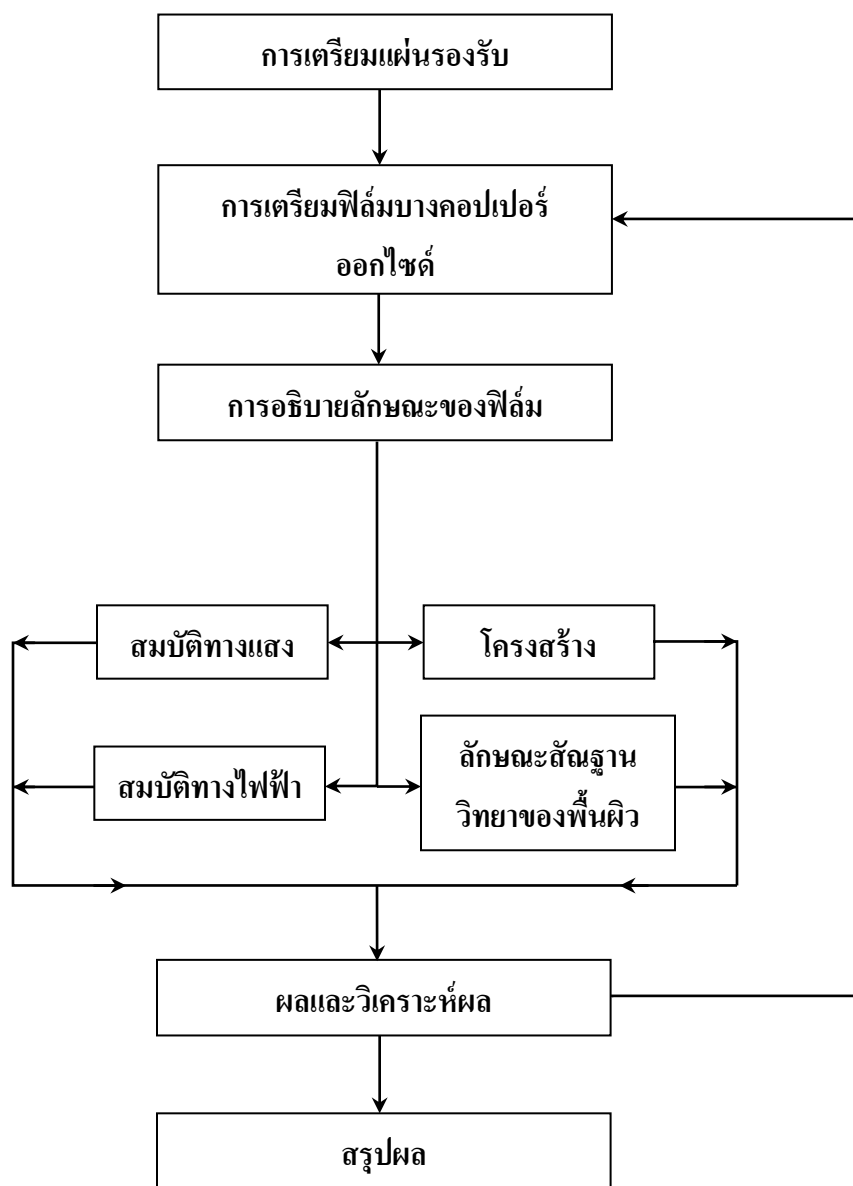


รูปที่ 3.6 แผนภาพของ *Van der Pauw setup* ที่ถูกควบคุมโดยระบบคอมพิวเตอร์



รูปที่ 3.7 แสดงการกำหนดดงศ์ประกอบของวิธีการวัดแบบแวน เดอ เพาว์





รูปที่ 3.8 แผนผังการดำเนินงานวิจัย

## บทที่ 4

### ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

บทนี้ประกอบด้วยผลจากการทดลอง และการวิเคราะห์อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ อันได้แก่ ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน การให้ความร้อนแก่ฟิล์มหลังการปลูก และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของแผ่นรองรับ ที่มีผลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ อันได้แก่ สมบัติเชิงแสง โครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยาของพื้นผิว และสมบัติเชิงไฟฟ้า ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีการในบทที่ 3 จากความเข้าใจเกี่ยวกับตัวแปรต่างๆ ทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางนี้ได้ นอกจากนี้ยังกล่าวถึงการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์แบบหลายชั้น (Multi layers) ซึ่งให้สมบัติทางฟิสิกส์ที่แตกต่างออกไปจากโครงสร้างฟิล์มบางแบบชั้นเดียว

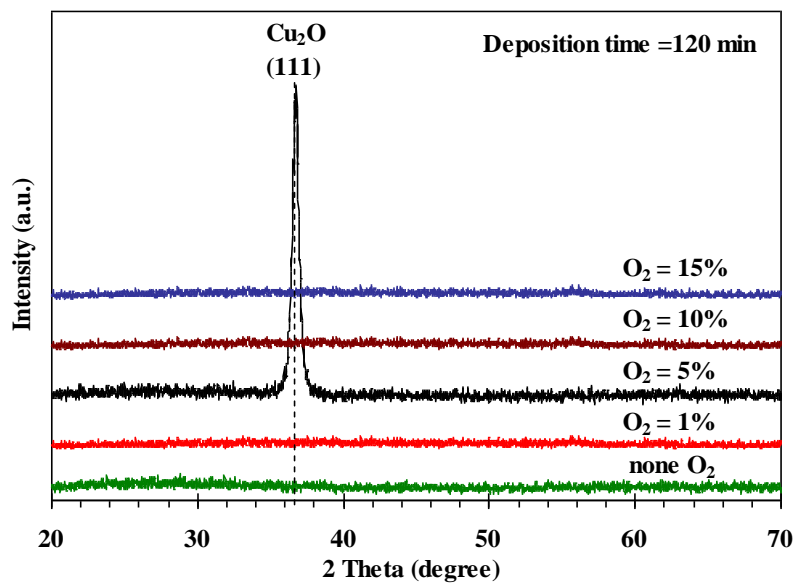
#### 4.1 ผลจากความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

##### 4.1.1 โครงสร้างผลึก

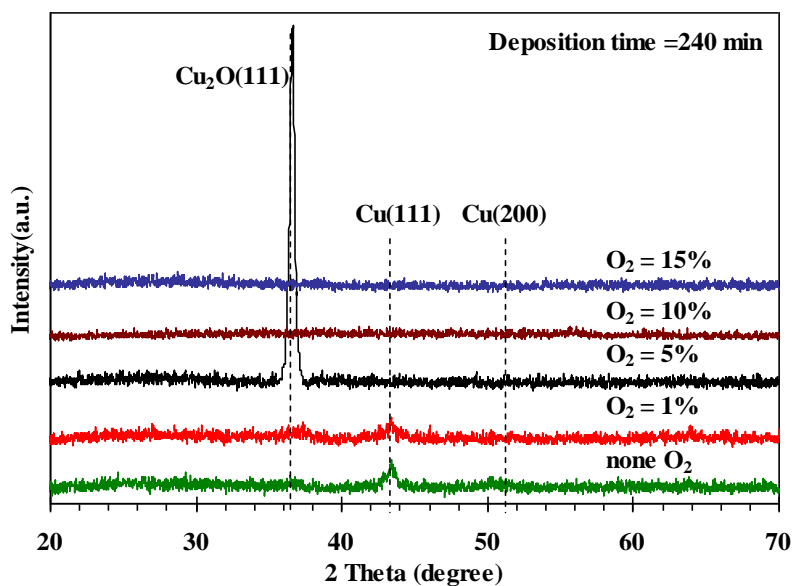
หลังจากทำการปลูกฟิล์มบางโดยการเปลี่ยนแปลงความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนใน กระบวนการรีแอคทีฟ ดีซี-แมกนีตรอน สเปคเตอร์ริงจาก 0, 1, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์ โดยมีตัวแปรหลักอื่นๆที่ควบคุมไว้ได้แก่ สเปคเตอร์ริงภายใต้ความดัน  $6 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ ที่อุณหภูมิห้องนาน 120 นาที โดยใช้กำลังไฟฟ้า 5 วัตต์ และมีเป้าสารเคลือบเป็นคอปเปอร์ 99.99%ขนาด 4" จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มที่ได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่วัดบริเวณกึ่งกลางของแผ่นฟิล์มที่ปลูกได้ ปรากฏยอดสูงเพียงยอดเดียวที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 36.78^\circ$  สอดคล้องกับระนาบ (111) ของผลึกคิวไพรต์ (Cuprite) โดยฟิล์มที่ปลูกภายใต้ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มนี้มีโครงสร้างเป็นพหุผลึก (polycrystalline) แบบคิวบิก (cubic) ดังแสดงในรูปที่ 4.1(ก) โดยตำแหน่งยอดของการเลี้ยวเบนนี้ไม่ตรงกับตำแหน่ง  $2\theta = 36.42^\circ$  ซึ่งเป็นค่ามาตรฐานของผง  $\text{Cu}_2\text{O}$  แต่ตำแหน่งยอดนี้สอดคล้องกับตำแหน่งของยอดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากฟิล์มบาง  $\text{Cu}_2\text{O}$  ที่เคยมีการแสดงไว้ในรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์โดยวิธีสเปคเตอร์ริง [7-17]

จากนั้นทำการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเงื่อนไขเดิมแต่เพิ่มระยะเวลาการปลูกเป็นสองเท่าจาก 120 นาที เป็น 240 นาที เพื่อให้ได้ฟิล์มที่หนาขึ้น โดยแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ปลูกได้ตามรูปที่ 4.1(ข) จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะสามารถเห็นยอดสูงที่มุม  $2\theta = 36.76^\circ$  เป็นลักษณะที่หันเฉพาะระนาบใดระนาบหนึ่งไปในทิศเดียวกัน (Prefer orientation) โดยหันระนาบ (111) ขนานกับระนาบของกระจกรองรับ ในที่นี้ได้จากฟิล์มที่มาจาก การปลูกภายใต้ความดันย่อยของออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ส่วนฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ความดันย่อยของออกซิเจนมากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์จะแสดงโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มที่ปลูกโดยไม่ใช้ออกซิเจน แสดงยอดสูงของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ (Copper, Cu) ที่ไม่สูงมากนัก โดยหันระนาบ (111) กับ (200) ขนานกับแผ่นกระจก แต่ฟิล์มที่ใช้ความดันย่อยของออกซิเจน 1 เปอร์เซ็นต์ แสดงยอดสูงของระนาบ (111) ขนานกับระนาบของแผ่นกระจกเพียงระนาบเดียว จากยอดสูงของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณหาขนาดเกรนของฟิล์มได้จากการใช้ความกว้างของครึ่งหนึ่งของยอดสูงสุดของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Full width at half maximum, *FWHM*) ดังรูปที่ 4.2 แสดงการขยายยอดสูงของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพื่อนำค่า *FWHM* มาคำนวณหาขนาดของเกรน ซึ่งฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ปลูกนาน 120 นาที จำนวนขนาดเกรนได้ 35 นาโนเมตร และฟิล์มที่ปลูกนาน 240 นาที จำนวนขนาดเกรนได้ 60 นาโนเมตร

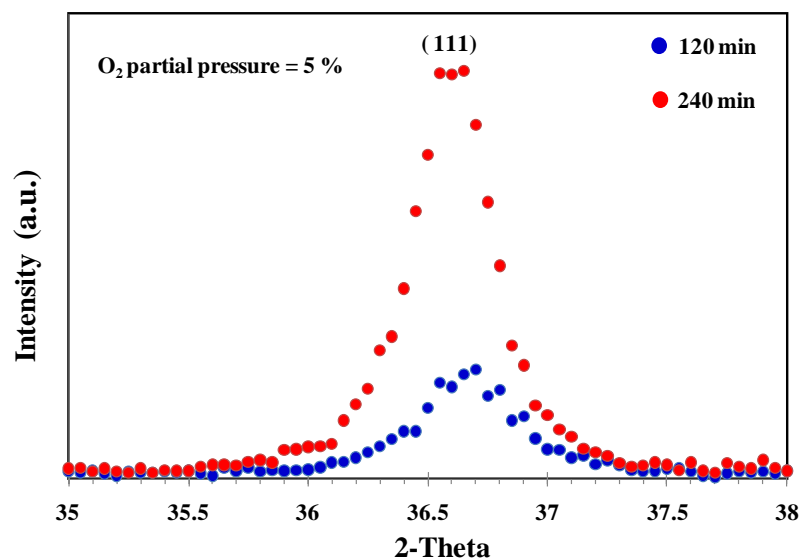


(ก)



(ข)

รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ เตรียมที่ความดันย่อยของออกซิเจนต่างๆ (ก) ใช้เวลาปลูกฟิล์มนาน 120 นาที และ(ข) ใช้เวลาปลูกฟิล์มนาน 240 นาที



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคิวไวไฟรต์ เตรียมที่ความดันย่อยของออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลาปลุกนาน 120 และ 240 นาที

#### 4.1.2 สมบัติเชิงแสง

เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่าฟิล์มบางของคอปเปอร์ และคอปเปอร์ออกไซด์ มีสีต่างกันตามการเปลี่ยนแปลงความดันย่อยของออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยฟิล์มที่ปลูกแบบไม่ใช้ออกซิเจน และแบบใช้ออกซิเจน 1 เปอร์เซ็นต์ จะปรากฏสีของคอปเปอร์ เมื่อเพิ่มความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 5 เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มจะมีสีค่อนข้างเหลืองและโปร่งใส โดยสามารถมองเห็นพื้นหลังของรูปถ่ายได้ชัดเจน จากนั้นเพิ่มความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มจะมีสีน้ำตาลและมีความโปร่งใสลดลง และเมื่อเพิ่มเป็น 15 เปอร์เซ็นต์ ฟิล์มปรากฏเป็นสีเทาและทึบแสง

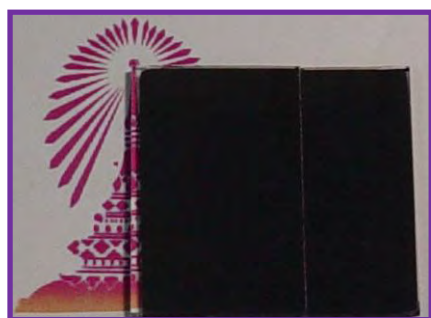
จากรูปที่ 4.4 แสดงสเปกตรัมของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการปลูก 120 นาที ภายใต้ออกซิเจนความดันย่อยของออกซิเจนปริมาณต่างๆ โดยทำการวัดสเปกตรัมของการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 300 ถึง 2500 นาโนเมตร พบว่าฟิล์มที่ปลูกโดยไม่ใช้ออกซิเจน และใช้ออกซิเจน 1 เปอร์เซ็นต์ มีการส่งผ่านแสงได้น้อยมาก ซึ่งผลนี้ก็สอดคล้องกับสมบัติทั่วไปของฟิล์มโลหะที่ปลูกบนแผ่นรองรับที่เป็นกระจก เมื่อเพิ่มความดันย่อยของออกซิเจนเป็น 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 700 ถึง 2500 นาโนเมตรมีค่าเฉลี่ย ประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์ และลดลงอย่างรวดเร็วที่ความยาวคลื่นประมาณ 480 นาโนเมตร ความหนาของฟิล์มบางคิว

ไพร์ตจากการคำนวณมีค่าประมาณ 323 นาโนเมตร ซึ่งมีอัตราการเคลือบฟิล์ม ประมาณ 2.7 นาโนเมตร ต่อนาที และฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูกโดยให้ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์ มีการส่งผ่านแสงน้อยลงและไม่เห็นริ้วของการแทรกสอด แสดงให้เห็นถึงลักษณะของฟิล์มที่ค่อนข้างบางและมีความเป็นระเบียบของผลึกน้อย อีกทั้งไม่ปรากฏจุดที่มีการลดลงอย่างรวดเร็วของสเปกตรัมการส่งผ่านแสง ผลที่ได้ขึ้นอยู่กับความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนที่เหมาะสมในการปลูกฟิล์ม ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่บอถึงความสำเร็จของผลึก ดังรูปที่ 4.1 (ก) จากนั้นวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่ปลูกนานเป็นสองเท่า พบว่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ ออกซิเจน น้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ ต่ำมาก ๆ และต่ำกว่าฟิล์มที่ใช้เวลาในการปลูกน้อยกว่าที่เงื่อนไขเดียวกัน เมื่อปลูกฟิล์มโดยใช้ความดันย่อยของแก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ปรากฏว่าสเปกตรัมของการส่งผ่านแสง มีจำนวนริ้วการแทรกสอดเพิ่มขึ้น ซึ่งริ้วที่เพิ่มขึ้นนี้แสดงถึงความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นด้วย โดยการส่งผ่านแสงเฉลี่ยประมาณ 83 เปอร์เซ็นต์ และมีการลดลงอย่างรวดเร็วที่ความยาวคลื่นประมาณ 480 นาโนเมตร ฟิล์มบางควิไพร์ตนี้หนาประมาณ 583 นาโนเมตร โดยมีอัตราการเคลือบฟิล์มประมาณ 2.4 นาโนเมตรต่อนาที ฟิล์มที่ปลูกภายใต้ความดันย่อยของออกซิเจนมากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ สเปกตรัมของการส่งผ่านแสงยังคงมีรูปแบบคล้ายกับฟิล์มที่บางกว่า แต่ค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงจะมีค่าต่ำกว่า

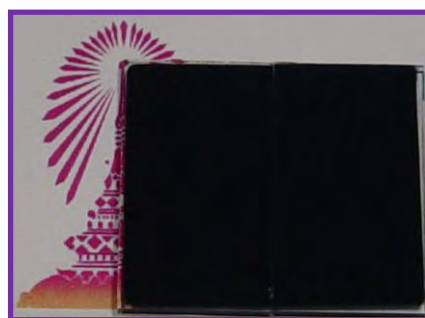
เนื่องจากว่าฟิล์มบางควิไพร์ตเป็นสารกึ่งตัวนำแบบช่องว่างของแถบพลังงานตรง (direct band gap) ดังนั้นการหาค่าช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงานจึงสามารถหาได้โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับ  $(h\nu)$  โดย  $\alpha$  คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง และ  $h\nu$  คือค่าพลังงานโฟตอน สำหรับการส่งผ่านตรง (direct transition) หาได้จากสมการ

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

เมื่อ  $A$  คือค่าคงที่ และจุดที่ค่าพลังงาน  $(\alpha h\nu)^2$  เท่ากับศูนย์ คือค่าช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงาน ( $E_g$ ) จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางควิไพร์ต ที่ปลูก 120 และ 240 นาที สามารถคำนวณหา ค่าช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงานได้ 2.58 และ 2.57 อิเล็กตรอน โวลต์ ตามลำดับ



(ก) สีโลหะคอปเปอร์ ( $O_2=0\%$ )



(ข) สีโลหะคอปเปอร์ ( $O_2=1\%$ ),



(ค) สีค่อนข้างเหลืองส่องผ่านแสงได้ดี ( $O_2=5\%$ )

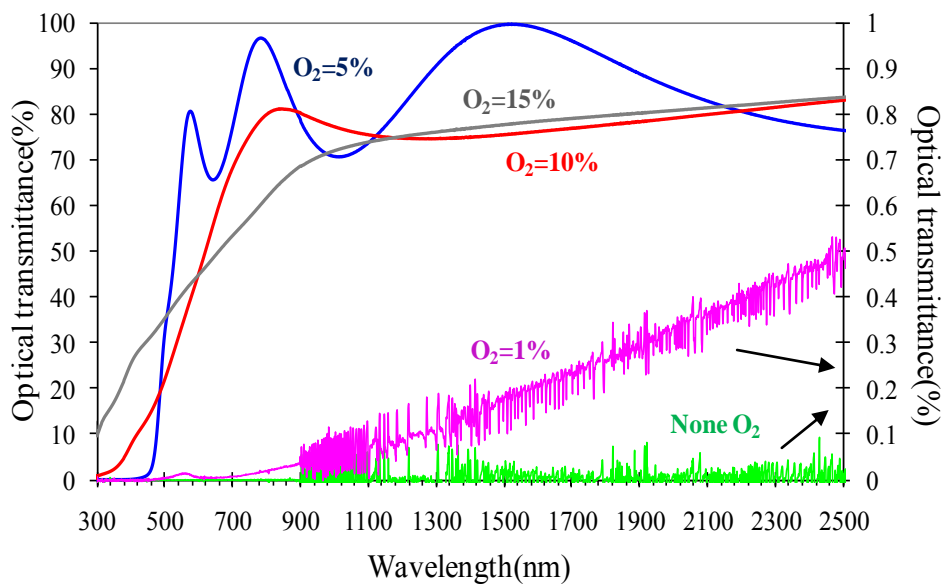


(ง) สีน้ำตาลส่องผ่านแสงได้น้อย ( $O_2=10\%$ )

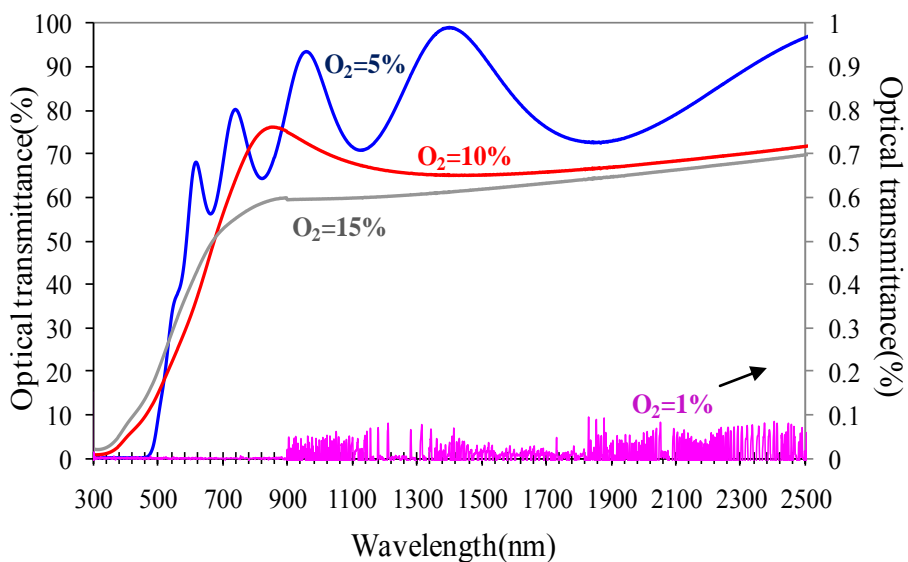


(จ) สีเทาส่องผ่านแสงได้น้อย ( $O_2=15\%$ )

รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายของฟิล์มบางที่ปลูกภายใต้ความดันย่อยของออกซิเจนในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูก 120 นาที ภายใต้ความดันย่อยต่างๆของออกซิเจน



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูก 240 นาที ภายใต้ความดันย่อยต่างๆของออกซิเจน

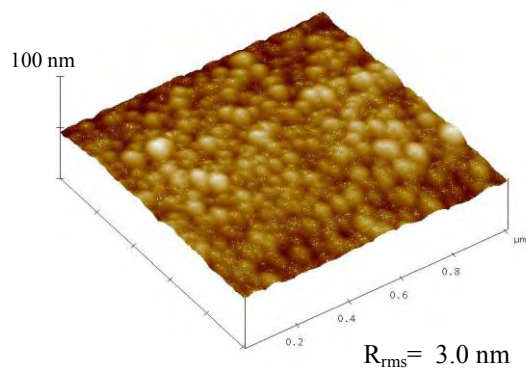


### 4.1.3 ลักษณะวิทยาของพื้นผิว

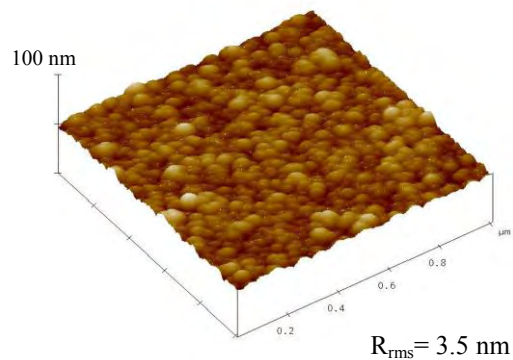
รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม (Atomic force microscopy, AFM) ของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ โดยฟิล์มบางคอปเปอร์ (ปลูกโดยไม่มีความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน) ปรากฏเกรนที่มีลักษณะกลม มีการเชื่อมต่อกันกระจายอยู่ทั่วพื้นที่ที่ทำการศึกษาและมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระ ( $R_{rms}$ ) ประมาณ 3 นาโนเมตร บริเวณขอบของเกรนเหล่านี้ไม่คมเนื่องจากใช้พลังงานในการปลูกน้อย การรวมกันในการก่อสร้างจึงไม่สมบูรณ์ จากนั้นจึงทำการปลูกฟิล์มโดยเพิ่มความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนเป็น 1 เปอร์เซ็นต์ ปรากฏว่าเกรนมีลักษณะกลมและกระจายอยู่แบบไม่เป็นระเบียบ โดยมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระของพื้นผิวประมาณ 3.5 นาโนเมตร ที่ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงว่าฟิล์มที่ได้นี้เป็นฟิล์มบางคิวไฟรต์นั้น ปรากฏว่าเกรนมีลักษณะกลม ขนาดใกล้เคียงกัน และกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วพื้นผิวที่ทำการศึกษา ซึ่งมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระประมาณ 5.5 นาโนเมตร จากผลที่ได้นี้แสดงถึงฟิล์มที่มีความสมบูรณ์ของผลึกสูง จากการปลูกภายใต้ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนที่เหมาะสมสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงลักษณะของฟิล์มที่มีโครงสร้างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 สัณฐานวิทยาของฟิล์มที่ปลูกภายใต้ความดันแก๊สออกซิเจน 10 เปอร์เซ็นต์ ปรากฏการกระจายอย่างสม่ำเสมอของเกรนขนาดเล็ก ที่มียอดค่อนข้างแหลม และฟิล์มนี้มีค่าเฉลี่ยของความขรุขระประมาณ 5.4 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับฟิล์มที่ปลูกภายใต้ความดันแก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเพิ่มความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนให้สูงที่สุดที่ระบบนี้รับได้ คือ 15 เปอร์เซ็นต์ ผลของสัณฐานวิทยาปรากฏพื้นผิวที่เรียบมาก โดยมีค่าเฉลี่ยความขรุขระประมาณ 1 นาโนเมตร มีเกรนลักษณะกลมและมีขนาดเล็ก เนื่องมาจากอัตราการเคลือบฟิล์มที่ต่ำลงตามอัตราการเพิ่มความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน เพราะความดันแก๊สรวมในระบบประกอบด้วยแก๊สอาร์กอนและแก๊สออกซิเจน เมื่อปริมาณแก๊สออกซิเจนซึ่งเป็นรีแอคทีฟแก๊สเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณแก๊สอาร์กอนซึ่งเป็นสปีดเตอร์ริงแก๊สลดลง เพื่อให้ความดันแก๊สรวมในระบบคงที่ ดังนั้นเมื่อปริมาณของสปีดเตอร์ริงแก๊สลดลง จึงทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มลดลงด้วย

จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ปรากฏว่าฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสคิวไฟรต์ได้มาจากการปลูกภายใต้ความดันแก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นจึงทำการปลูกฟิล์มให้หนาขึ้นได้โดยการเพิ่มเวลาการปลูกเป็นสองเท่า เป็น 240 นาที รูปที่ 4.7 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมของฟิล์มบางคิวไฟรต์ที่ปลูก 120 และ 240 นาที สัณฐานวิทยาของฟิล์มคิวไฟรต์ที่หนากว่าได้แสดงในรูปที่ 4.7 (ข) ปรากฏเกรนที่มีขนาดใหญ่และยอดค่อนข้างแหลม มีค่าเฉลี่ยของความขรุขระ 10.2 นาโนเมตร โดย

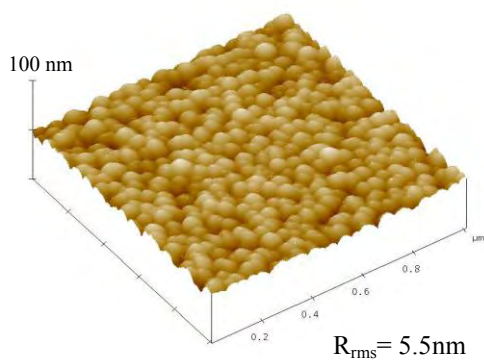
ลักษณะเกรนของฟิล์มบางคิวไพร์นี้แตกต่างจากลักษณะเกรนของฟิล์มที่บางกว่า เนื่องจากฟิล์มนี้ปลูกที่อุณหภูมิต่ำ และใช้กำลังไฟฟ้าต่ำด้วย ทำให้การเชื่อมต่อเป็นเกรนขนาดใหญ่ขึ้นเกิดได้ยาก



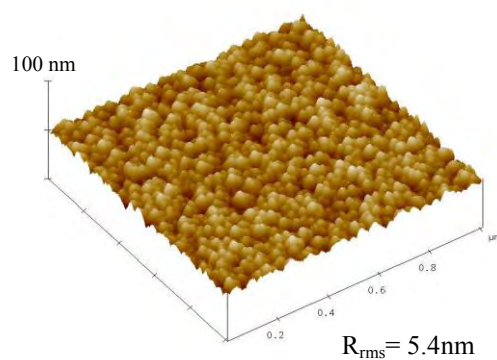
(ก) ไม่มีออกซิเจน



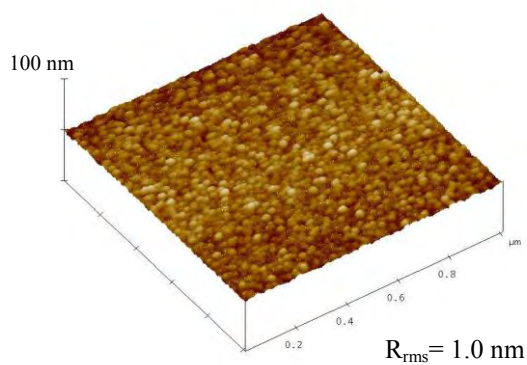
(ข) ออกซิเจน 1 %



(ค) ออกซิเจน 5 %

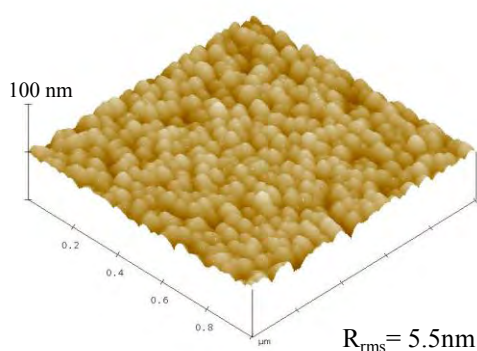


(ง) ออกซิเจน 10 %

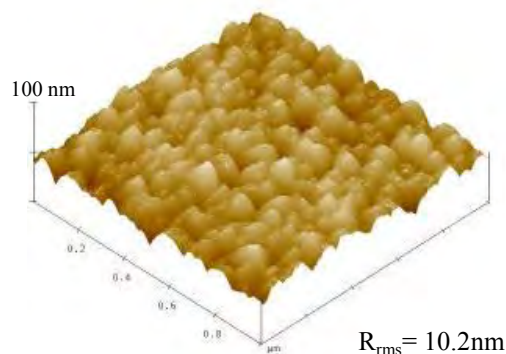


(จ) ออกซิเจน 15 %

รูปที่ 4.6 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ และคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้เวลาปลูก 120 นาที ภายใต้ความดันย่อยของออกซิเจนปริมาณต่างๆ



(ก) 120 นาที



(ข) 240 นาที

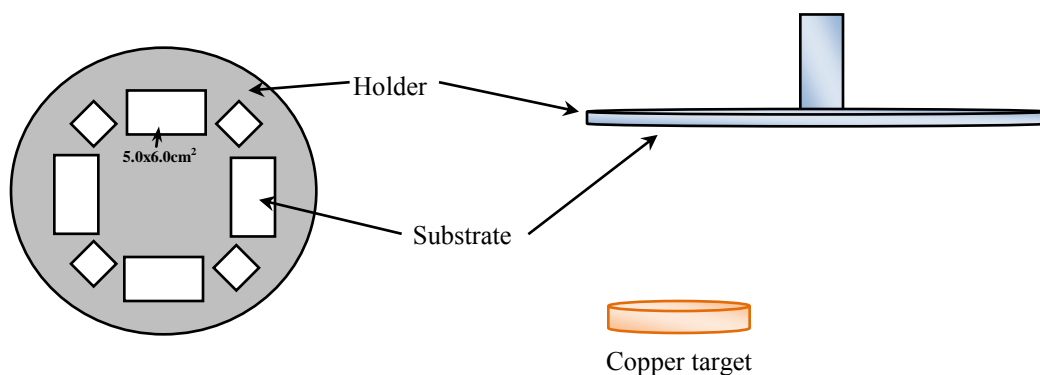
**รูปที่ 4.7** ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางควิไพร์ตที่ใช้เวลา ในการปลูก (ก) 120 นาที (ข) 240 นาที

#### 4.1.4 สมบัติเชิงไฟฟ้า

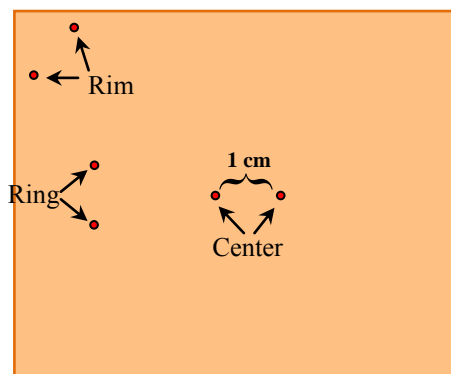
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปลูกฟิล์มบางโดยการนำแผ่นรองรับมาจ่อหน้าเป้าสเปคเตอร์ริงโดยไม่มีการหมุนแผ่นรองรับดังแสดงในรูปที่ 4.8 ทำให้ฟิล์มมีการกระจายตัวที่ไม่เท่ากันทั่วทั้งแผ่นรองรับ ซึ่งมีขนาดเป็น 5.0 x 6.0 ตารางเซนติเมตร แบ่งตำแหน่งวิเคราะห์ของฟิล์มออกเป็นสามบริเวณ คือ กึ่งกลางฟิล์ม (Center) รั้วระหว่างขอบถึงจุดกึ่งกลางฟิล์ม (Ring) และบริเวณมุมขอบของฟิล์ม (Rim) บนแผ่นรองรับ ดังรูปที่ 4.9 ในที่นี้จะทำการอภิปรายผลเฉพาะที่ตำแหน่งกึ่งกลางฟิล์มเท่านั้น

รูปที่ 4.10 แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ค่าสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะ (mobility) และความหนาแน่นของพาหะ (แทนของอิเล็กตรอนด้วย n และแทนของโฮลด้วย p) ของฟิล์มบางคอปเปอร์และคอปเปอร์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการปลูก 240 นาที ภายใต้อุณหภูมิของออกซิเจนปริมาณต่าง ๆ กัน จากผลการทดลอง ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของฟิล์มบางคอปเปอร์มีค่ามากที่สุดประมาณ  $6 \times 10^{22}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าประมาณ  $3 \times 10^{-5}$  โอห์มเซนติเมตร โดยมีค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอนมีค่าเป็น 3.43 ตารางเซนติเมตร/(โวลต์.วินาที) ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูกภายใต้ความดันย่อยของออกซิเจน 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์ มีความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีเล็กน้อย โดยมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและความหนาแน่นพาหะอยู่ในช่วงประมาณ 13 ถึง 140 โอห์มเซนติเมตร และ  $1.6 \times 10^{15}$  ถึง  $1.3 \times 10^{17}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ โดยค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะลดลงจาก 25.57 ไปเป็น 3.90 ตารางเซนติเมตร/(โวลต์.

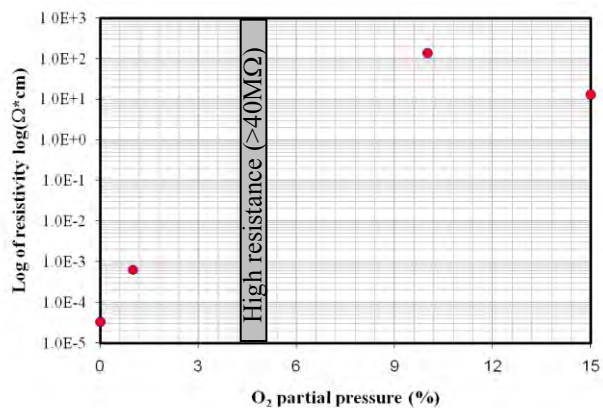
วินาที) ตามการเพิ่มขึ้นของความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนจาก 10 ไปเป็น 15 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มบางคิวโปรตที่ได้จากการปลูกภายใต้แก๊สออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ มีสมบัติใกล้เคียงกับสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic) โดยความต้านทานไฟฟ้ามีค่ามากกว่า 40 เมกะโอห์ม วัดด้วยโอห์มมิเตอร์ซึ่งกำหนดให้หัววัดวางอยู่บนผิวฟิล์มบางและห่างกัน 1 เซนติเมตร ความต้านทานที่สูงนี้เกิดจากผลึกที่มีความสมบูรณ์สูง จึงไม่มีความบกพร่อง (defect) ในโครงสร้างที่จะทำให้เกิดพาหะ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางคิวโปรตที่ได้มีความสมบูรณ์ของผลึกค่อนข้างสูง



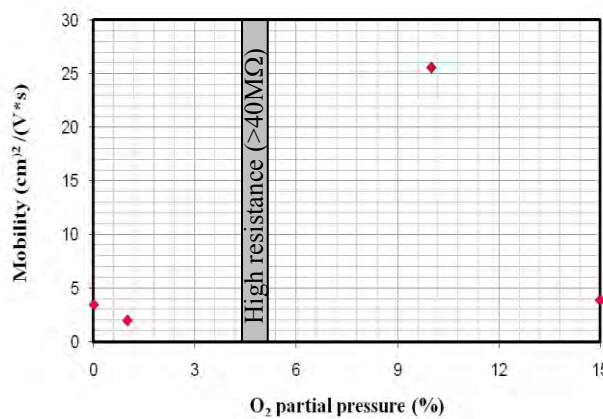
รูปที่ 4.8 แสดงการจัดรูปแบบแผ่นรองรับจอหน้าเป่าการสเปตเตอร์ริงโดยไม่มีกรหมุน



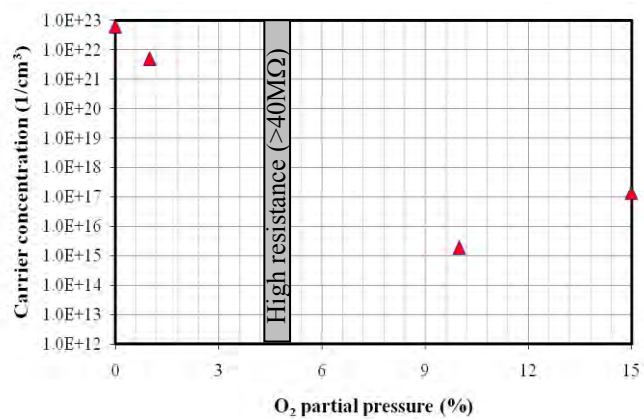
รูปที่ 4.9 แสดงการแบ่งฟิล์มเป็นบริเวณต่างๆสำหรับศึกษาเปรียบเทียบ



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.10 แสดงผลของความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม (ก) ผลต่อสภาพต้านทานไฟฟ้า (ข) ผลต่อความสามารถในการเคลื่อนที่ได้ของพาหะ และ (ค) ผลต่อความหนาแน่นพาหะ

## 4.2 ผลของการอบต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

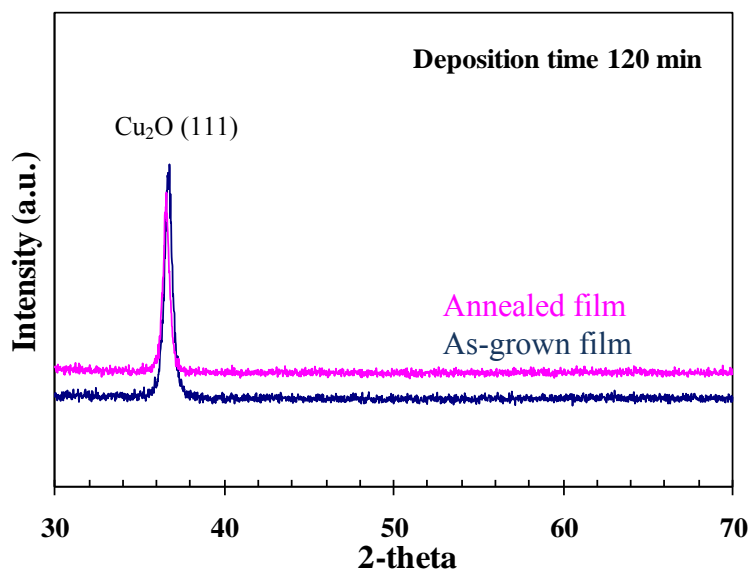
จากหัวข้อ 4.1 ที่สามารถปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสคิวไพรต์ได้ที่อุณหภูมิห้องภายใต้ออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ แต่เนื่องจากฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ได้ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าไม่ดี ก็ยังมีสภาพต้านทานสูง และความหนาแน่นของพาหะต่ำ ดังนั้นจึงศึกษาผลของการอบ (anneal) ที่มีต่อฟิล์มบางที่ได้นี้ โดยทำการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ภายใต้ออกซิเจนปริมาณต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการอบฟิล์มที่ได้แล้ววิเคราะห์สมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์ม

### 4.2.1 โครงสร้างผลึก

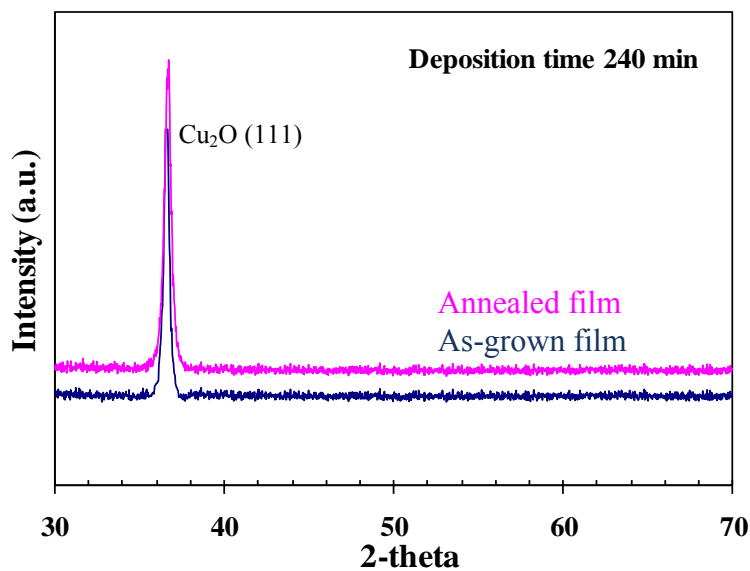
หลังจากทำการปลูกฟิล์มโดยใช้เวลา 120 นาที ภายใต้ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจนค่าต่างๆ แล้วนำฟิล์มที่ได้มาอบที่อุณหภูมิ 220 °C ภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ปรากฏว่าผลที่ไม่แตกต่างมากนักไปจากฟิล์มก่อนการอบ โดยที่ปรากฏยอดสูงเพียงยอดเดียวเท่านั้นที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 36.6^\circ$  ซึ่งเป็นแบบที่หันหน้าเฉพาะระนาบใดระนาบหนึ่งไปในทิศเดียวกัน (prefer orientation) ในระนาบ (111) ของคิวไพรต์ (Cuprite) ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิกขนานกับระนาบของกระจก ลักษณะเนื้อฟิล์มที่ได้เป็นพหุผลึก เมื่อทำการเปรียบเทียบผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางก่อนและหลังการอบ ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.11 จะพบว่าหลังจากนำฟิล์มบางคิวไพรต์มาอบแล้วจะทำให้ความกว้างของครึ่งยอดสูง (full-wide at half maximum, *FWHM*) ของฟิล์มบางคิวไพรต์แคบลง และมีความเข้มของยอดสูงมากกว่าของฟิล์มก่อนอบเล็กน้อย โดยมียอดของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ค่ามุมเดียวกัน เมื่อนำค่าความกว้างของครึ่งยอดสูงมาคำนวณหาขนาดของเกรน พบว่าเกรนของฟิล์มก่อนอบมีขนาด 34.58 นาโนเมตร และหลังอบมีขนาด 35.68 นาโนเมตร ซึ่งจากผลดังกล่าว แสดงว่าหลังการอบแล้วโครงสร้างของฟิล์มบางนี้มีความสมบูรณ์มากขึ้นเล็กน้อย

จากนั้นทำการปลูกฟิล์มอีกครั้งโดยใช้เงื่อนไขเดียวกัน แต่ใช้เวลาเพิ่มขึ้นเป็น 240 นาที และนำฟิล์มที่ได้มาอบตามเงื่อนไขเดียวกัน จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มแบบนี้ทั้งก่อนและหลังอบไม่แตกต่างกัน เปรียบเทียบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มทั้งสองได้ดังรูปที่ 4.12 โดยเกรนมีขนาด 61.02 นาโนเมตร จากการอบฟิล์มที่ปลูกโดยใช้เวลา 120 และ 240 นาที แสดงให้เห็นว่าการอบมีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มเล็กน้อย ทำให้โครงสร้างมีความสมบูรณ์สูงขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากการอบเป็นการ

เพิ่มพลังงานความร้อนให้กับอะตอมต่างๆที่จัดเรียงในฟิล์ม ทำให้อะตอมเหล่านี้สั่นและเข้าสู่จุดที่มีเสถียรภาพมากขึ้น



รูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของฟิล์มบางคิวไพรต์ก่อนและหลังการอบ โดยเป็นฟิล์มที่ได้จากการปลูก 120 นาที



รูปที่ 4.12 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของฟิล์มบางคิวไพรต์ก่อนและหลังการอบ โดยเป็นฟิล์มที่ได้จากการปลูก 240 นาที



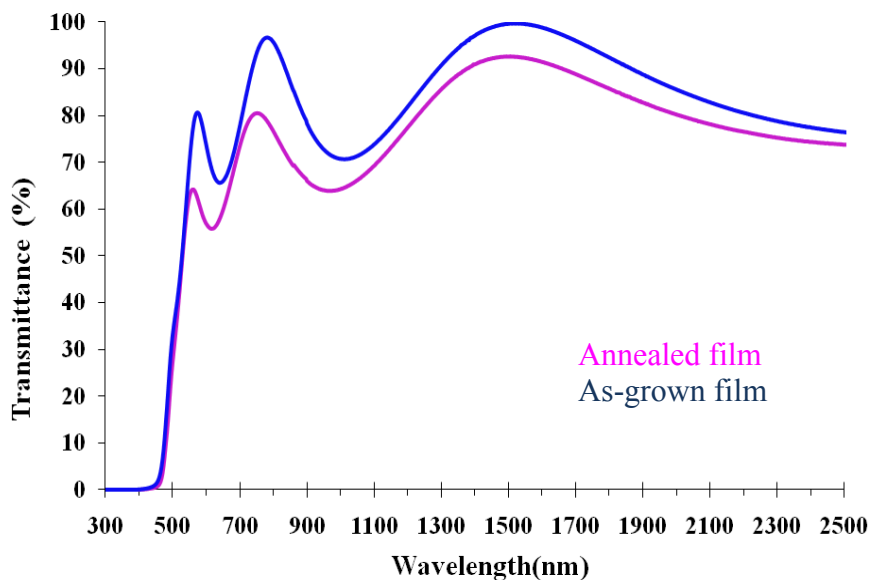
#### 4.2.2 สมบัติเชิงแสง

เมื่อนำฟิล์มที่ได้จากการปลูกที่อุณหภูมิห้องไปอบที่อุณหภูมิ 220 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สออกซิเจนเป็นเวลา 30 นาที พบว่าฟิล์มหลังจากการอบแล้วยังคงมีสีที่ไม่แตกต่างจากฟิล์มก่อนอบ

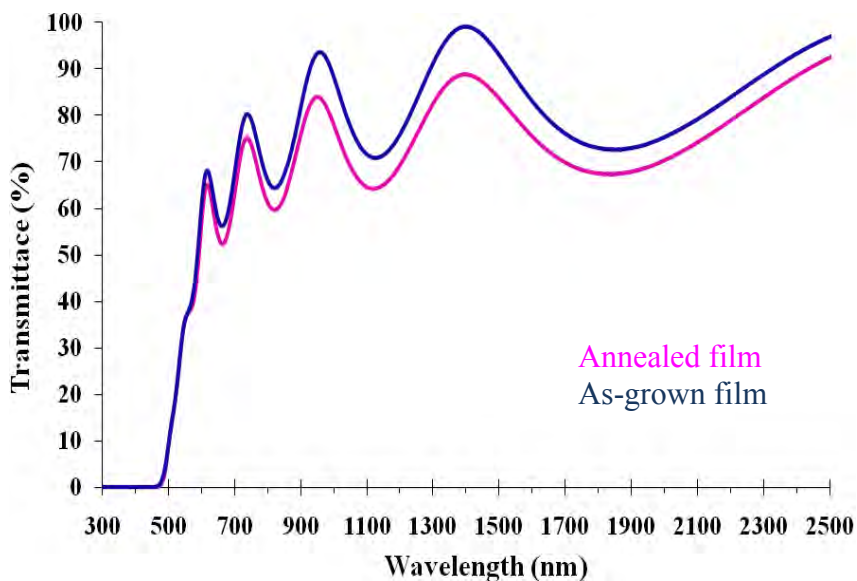
เมื่อวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ได้จากการปลูก 120 นาที พบว่ารีเวิร์กสโอดไม่ต่างจากฟิล์มก่อนทำการอบ โดยมีค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นในช่วง 700 ถึง 2500 นาโนเมตรลดลงเล็กน้อยจาก 85 เปอร์เซ็นต์ ไปเป็น 83 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 สังเกตเห็น sharp cut-off ที่ตำแหน่งเดียวในสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มก่อนและหลังการอบ แสดงว่าหลังจากอบฟิล์มตามเงื่อนไขที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นไม่ทำให้โครงสร้างผลึกและเฟสเปลี่ยนไป สำหรับฟิล์มที่ปลูกในเงื่อนไขอื่น ๆ นั้นคือปลูกภายใต้ออกซิเจน 0, 1, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์ สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มหลังจากอบยังคงไม่แสดงรีเวิร์กสโอด และไม่ปรากฏการลดลงอย่างรวดเร็วของสเปกตรัม โดยรูปแบบการแทรกสอดนี้ไม่แตกต่างจากฟิล์มก่อนการอบ แต่ค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงลดลงเล็กน้อยทุกเงื่อนไข จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นถึงเงื่อนไขที่ไม่เหมาะสมในการปลูกฟิล์มทำให้ความสมบูรณ์ของผลึกน้อย สอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งจะไม่พบยอดสูงเลย

เพื่อที่จะศึกษากลไกการเกิดฟิล์มนี้อย่างละเอียด จึงทำปลูกฟิล์มนี้ซ้ำ แต่เพิ่มเวลาจาก 120 นาที เป็น 240 นาที และทำการอบตามเงื่อนไขเดิม แสดงสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มนี้ได้ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งได้เปรียบเทียบการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรต์ก่อนและหลังการอบ จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงนี้ พบว่าค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงลดลงเล็กน้อยจาก 83 เปอร์เซ็นต์ เป็น 80 เปอร์เซ็นต์ แต่รูปแบบของการส่งผ่านแสงไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยจุดที่มีการลดลงอย่างรวดเร็วของสเปกตรัมยังคงอยู่ตำแหน่งเดิม

จากผลของการส่งผ่านของแสงนี้แสดงให้เห็นว่า จากการอบฟิล์มนี้มีผลต่อสมบัติทางแสงที่เด่นชัดที่สุดคือทำให้การส่งผ่านแสงลดลงเล็กน้อยเท่านั้น ส่วนช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงานยังมีค่าคงเดิม และมีผลต่อโครงสร้างผลึกเล็กน้อยตามผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.13 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพร์ดที่ปลูก 120 นาที่ก่อนและหลังการอบ

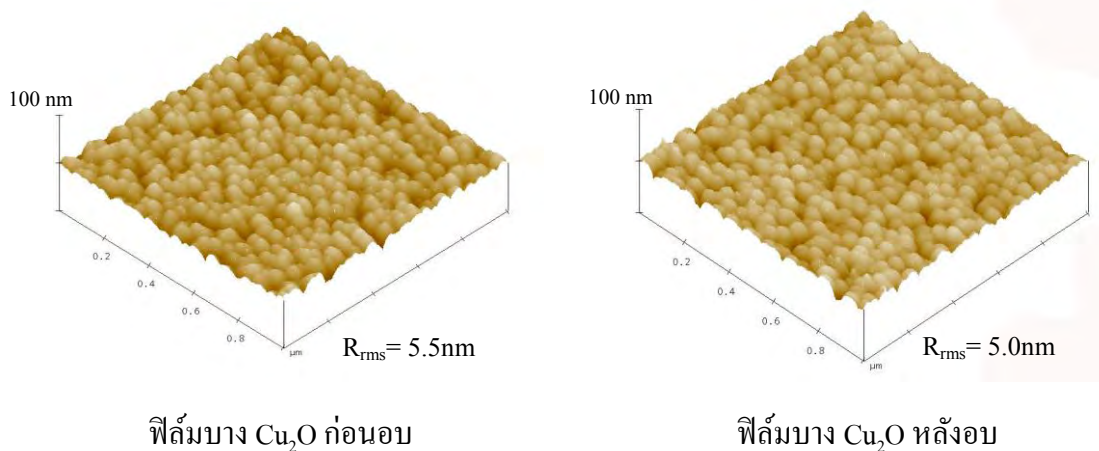


รูปที่ 4.14 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพร์ดที่ปลูก 240 นาที่ก่อนและหลังการอบ

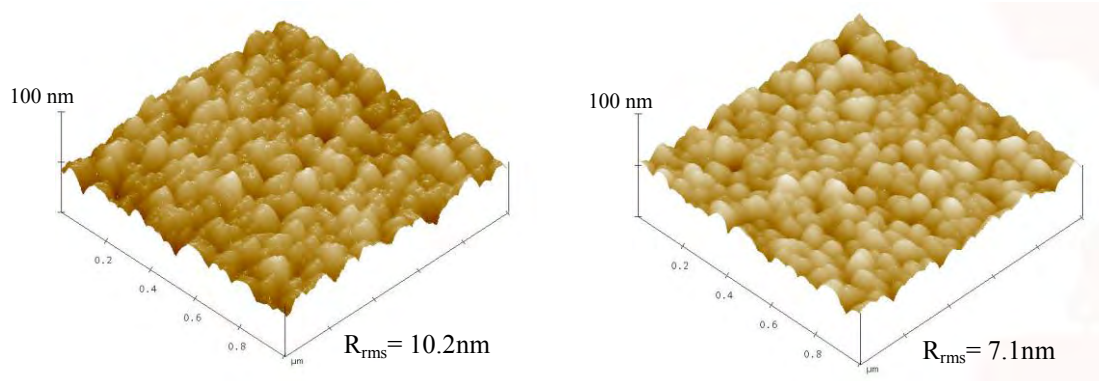
### 4.2.3 ลักษณะวิทยาของพื้นผิว

ผลของการศึกษาลักษณะวิทยาของพื้นผิวฟิล์มบางคิวไพรต์โดยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ปรากฏว่าเกรนของฟิล์มที่ปลูก 120 นาที หลังจากอบมีลักษณะคล้ายกับฟิล์มก่อนอบ คือเกรนมีลักษณะกลม กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณพื้นที่ทำการศึกษา ดังแสดงในรูปที่ 4.15 โดยมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระของพื้นผิวลดลงจาก 5.5 นาโนเมตร เป็น 5.0 นาโนเมตร

เพื่อให้เห็นภาพที่เด่นชัดของลักษณะเกรนของฟิล์มบางคิวไพรต์ จึงศึกษาลักษณะวิทยาของพื้นผิวฟิล์มจากการปลูก 240 นาที พบว่าการอบมีผลต่อลักษณะลักษณะวิทยาของพื้นผิวฟิล์มค่อนข้างชัดเจน ฟิล์มมีความเรียบมากขึ้นโดยค่าเฉลี่ยของความขรุขระลดลงจากประมาณ 10 นาโนเมตร เป็นประมาณ 7 นาโนเมตร ลักษณะเกรนของฟิล์มก่อนอบมีขอบแหลมแต่หลังจากอบแล้วปรากฏว่าลักษณะเกรนมีขอบมนและมีการแพร่ (diffusion) มากขึ้นจึงทำให้เกรนมีขนาดโตขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.16 เนื่องจากในการอบฟิล์มนั้นเป็นการเพิ่มพลังงานในรูปของพลังงานความร้อนให้กับอะตอม เมื่ออะตอมที่ทับถมกันอยู่บนพื้นผิวมีพลังงานสูงขึ้นจึงเกิดการแพร่มากขึ้น ทำให้ขอบของเกรนที่แหลมค่อยๆมนขึ้น และมีขนาดเกรนที่โตขึ้นเมื่อสังเกตจากรูปที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ซึ่งสอดคล้องกับขนาดของเกรนที่คำนวณได้จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.15 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ปลูก 120 นาที ก่อนอบและหลังอบ

ฟิล์มบาง  $\text{Cu}_2\text{O}$  ก่อนอบฟิล์มบาง  $\text{Cu}_2\text{O}$  หลังอบ

รูปที่ 4.16 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ปลูก 240 นาที ก่อนอบและหลังอบ

#### 4.2.4 สมบัติเชิงไฟฟ้า

ฟิล์มบางคิวไพรต์ก่อนอบมีความต้านทานสูงมาก เมื่อนำมาทำการอบแล้วปรากฏว่าความต้านทานลดลงจากมากกว่า 40 เมกกะโอห์ม เป็น 5.16 เมกกะโอห์ม เมื่อนำฟิล์มที่อบแล้วมาวัดสมบัติทางไฟฟ้าจากปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect measurement) พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มมีค่า 172.25 โอห์มเซนติเมตร และมีค่าความหนาแน่นพาหะ  $3.03 \times 10^{13}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และเมื่อทดสอบชนิดของพาหะโดยวิธี hot probe ปรากฏว่าฟิล์มมีพาหะเป็นชนิดพี เล็กน้อย ใกล้เคียงกับสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductors)

#### 4.3 ผลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

โดยปกติแล้วสามารถเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่ฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ได้จากการปลูกที่อุณหภูมิห้องนี้ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ไม่ดี ซึ่งจากหัวข้อที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าการอบหรือการเพิ่มพลังงานความร้อนให้แก่ฟิล์ม มีผลทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มดีขึ้น ดังนั้นจึงศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับระหว่างการเตรียมฟิล์มที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคิวไพรต์

โดยการเพิ่มอุณหภูมิค่าต่างๆให้แก่แผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์ม โดยเงื่อนไขอื่นๆ ยังคงใช้เช่นเดียวกับการเตรียมฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่อุณหภูมิห้อง

#### 4.3.1 โครงสร้างผลึก

ในหัวข้อนี้จะศึกษาผลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคิวไพไรต์ โดยใช้เงื่อนไขในการปลูกเช่นเดียวกับการปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งก่อนทำการปลูกฟิล์มจะให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับก่อนเป็นเวลา 30 นาที โดยจะใช้อุณหภูมิสูงสุดในการเผาตามตารางที่ 4.1 นี้

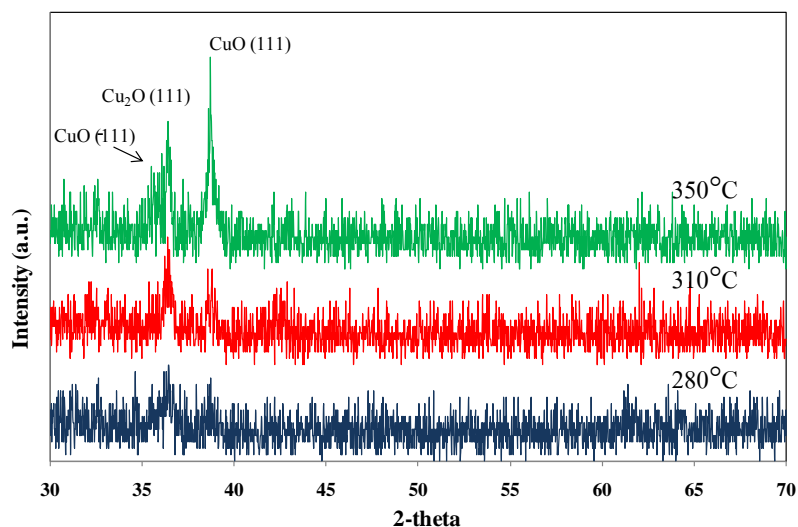
ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิสูงสุดค่าต่างๆ ที่ใช้ในการเผาแผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์

ศักย์ไฟฟ้า(โวลต์)	กระแส(แอมแปร์)	เวลา(นาที)	อุณหภูมิสูงสุดของแผ่นรองรับก่อนทำการปลูกฟิล์ม (°C)
120	2.2	30	280
140	2.4	30	310
160	2.6	30	350

นำฟิล์มที่ได้จากการปลูกโดยแผ่นรองรับที่อุณหภูมิต่างๆมาทำการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จะได้แสดงผลดังรูปที่ 4.17 พบว่ารูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่อุณหภูมิสูงสุดของแผ่นรองรับก่อนการปลูก 280 °C แสดงยอดสูงที่เด่นชัดสองยอด คือที่มุม  $2\theta = 36.18^\circ$  โดยหันระนาบ (111) ของเฟสคิวไพไรต์ ขนานกับแผ่นรองรับ และที่มุม  $2\theta = 38.72^\circ$  ของเฟสเทนโนไรต์ (tenorite) โดยมีระนาบ (111) ขนานกับแผ่นรองรับ จากนั้นศึกษาฟิล์มที่ให้อุณหภูมิสูงสุดแก่แผ่นรองรับ 310 °C พบว่ารูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงยอดสูงสุดที่เด่นชัดที่ตำแหน่งเดียวกันกับฟิล์มที่ให้อุณหภูมิแก่แผ่นรองรับ 280 °C แต่มีความเข้มของยอดสูงกว่าเล็กน้อย

ฟิล์มที่ได้จากการปลูกที่อุณหภูมิสูงสุดของแผ่นรองรับ 350 °C มีผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ยอดสูงอยู่ที่มุม  $2\theta$  ของคอปเปอร์ออกไซด์ทั้งเฟสคิวไพไรต์และเทนโนไรต์ โดยความเข้มของเฟสคิวไพไรต์ที่สูงที่สุด นอกจากนี้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังพบยอดสูงของ เฟสเทนโนไรต์ที่ระนาบ

(111) ซึ่งเป็นยอดสูงที่แตกต่างจากรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับต่ำกว่า 350°C



รูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกโดยใช้ ออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ใช้เวลา 120 นาที โดยให้อุณหภูมิสูงสุดแก่แผ่นรองรับค่าต่างๆ

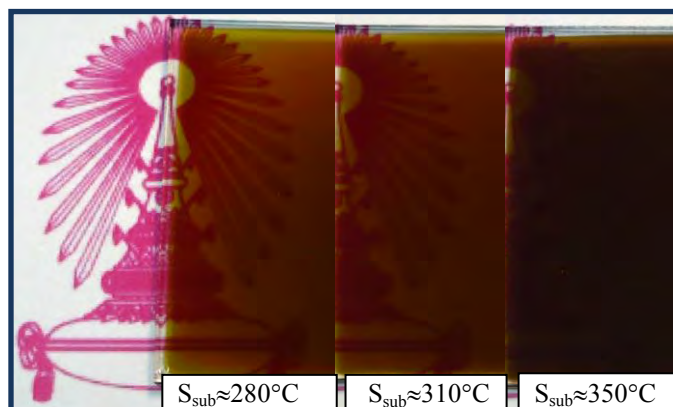
จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นถึงผลของอุณหภูมิก่อนการปลูกฟิล์มที่มีต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูกโดยใช้เงื่อนไขทั่วไป ซึ่งเงื่อนไขทั่วไปนี้เหมาะสำหรับปลูกฟิล์มบางคิวไพรต์ที่อุณหภูมิต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแก่แผ่นรองรับก่อนการปลูก เป็นการเพิ่มพลังงานความร้อนให้แก่ระบบ จะทำให้อะตอมของออกซิเจนจากรีแอคทีฟแก๊สและอะตอมของคอปเปอร์จากเป้าที่อยู่บนแผ่นรองรับมีพลังงานมากขึ้น ทำให้พลังงานมากเกินพอในการเกิดพันธะระหว่างอะตอมของเฟสคิวไพรต์ ดังนั้นจึงเห็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงยอดสูงของเฟสเทนโนไรต์จากฟิล์มที่ปลูกที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากเฟสนี้ต้องการพลังงานสูงในสร้างพันธะ สอดคล้องผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่พบว่าความเข้มของยอดสูงของเฟส CuO ระบาย (111) สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแก่แผ่นรองรับ นั่นแสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิแก่แผ่นรองรับช่วยทำให้ความสมบูรณ์ของผลึกสูงขึ้นด้วย

### 4.3.2 สมบัติเชิงแสง

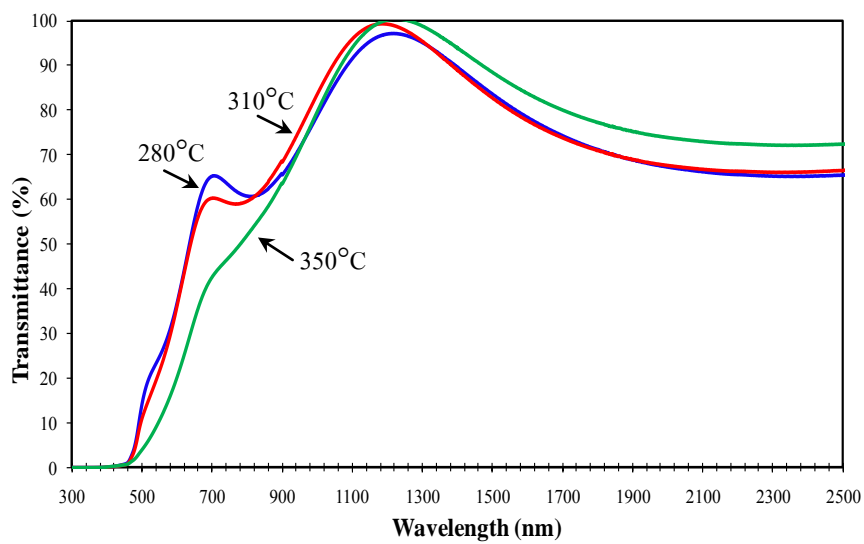
ฟิล์มบางคิวไพร์ดที่ปลูกโดยเงื่อนไขปกติแต่ให้อุณหภูมิค่าต่างๆแก่แผ่นรองรับ เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า จะพบว่าสีของฟิล์มที่ปลูกโดยให้อุณหภูมิสูงสุดแก่แผ่นรองรับ  $280^{\circ}\text{C}$  ฟิล์มมีสีเหลืองเข้ม ให้อุณหภูมิแก่แผ่นรองรับเป็น  $310^{\circ}\text{C}$  ปรากฏว่าฟิล์มมีสีที่ค่อนข้างเหลือง ซึ่งใกล้เคียงกับสีของฟิล์มคิวไพร์ดที่ได้จากการปลูกที่อุณหภูมิห้อง สอดคล้องกับผลจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (ตามรูปที่ 4.17) ที่ปรากฏยอดสูงของเฟสคิวไพร์ดเข้มขึ้นเมื่อให้อุณหภูมิ  $310^{\circ}\text{C}$  หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิแก่แผ่นรองรับเป็น  $350^{\circ}\text{C}$  ปรากฏว่าฟิล์มมีสีค่อนข้างดำและทึบแสงมากขึ้นเมื่อสังเกตจากภาพพื้นหลัง ซึ่งสีที่ปรากฏนี้ใกล้เคียงกับสีของเฟสเทนโนไรต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ปรากฏยอดสูงของเฟส เทนโนไรต์ที่ชัดเจนที่สุด ในขณะที่ยอดสูงของเฟสคิวไพร์ดมีความเข้มลดลง

เมื่อวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่ได้ทั้งหมด ปรากฏว่าฟิล์มที่ให้อุณหภูมิของแผ่นรองรับ  $280^{\circ}\text{C}$  มีค่าการส่งผ่านแสงเฉลี่ยในช่วงความยาวคลื่น 700 ถึง 2500 นาโนเมตร ประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ โดยรูปแบบการส่งผ่านแสงมีรีเวอร์การแทรกสอดเล็กน้อยเพราะฟิล์มที่ได้ค่อนข้างบาง เนื่องจากใช้เวลาในการปลูกไม่มาก ซึ่งหนาประมาณ 100 นาโนเมตร คำนวณจากสมการที่ 3.2 ถึงแม้ว่าฟิล์มที่ปลูกนี้จะใช้เวลาเท่ากับการปลูกที่อุณหภูมิห้องแต่ฟิล์มที่ได้บางกว่ามาก เป็นผลมาจากการเพิ่มอุณหภูมิแก่แผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์ม ทำให้ขณะปลูกฟิล์มอะตอมบนแผ่นรองรับได้รับพลังงานมากขึ้น อะตอมเหล่านี้จึงแพร่ (diffuse) ได้มากขึ้น และมีอะตอมที่มีพลังงานมากเกินไปหลุดออกจากแผ่นรองรับ จึงทำให้ฟิล์มที่ได้จากกรณีนี้บางมาก

จากนั้น เพิ่มอุณหภูมิเป็น  $310^{\circ}\text{C}$  ปรากฏว่าสเปกตรัมการส่งผ่านแสงยังไม่มีเปลี่ยนแปลง โดยจากผลการส่งผ่านแสงนี้ พบว่าสเปกตรัมของฟิล์มทั้งสองมีการลดลงอย่างรวดเร็วของที่จุดเดียวกัน หมายความว่าฟิล์มทั้งสองมีค่าช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงานเท่ากัน ดังนั้นจึงเป็นฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีเฟสเดียวกันส่วนฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ปลูกโดยมีอุณหภูมิของแผ่นรองรับสูงที่สุดคือ  $350^{\circ}\text{C}$  โดยมีค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงประมาณ 78 เปอร์เซ็นต์ โดยไม่พบรีเวอร์การแทรกสอดรูปแบบของการส่งผ่านแสงนี้ และไม่แสดงการลดลงอย่างรวดเร็วของสเปกตรัมซึ่งสอดคล้องกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่บ่งชี้ว่าฟิล์มที่ได้นี้มีสองเฟส



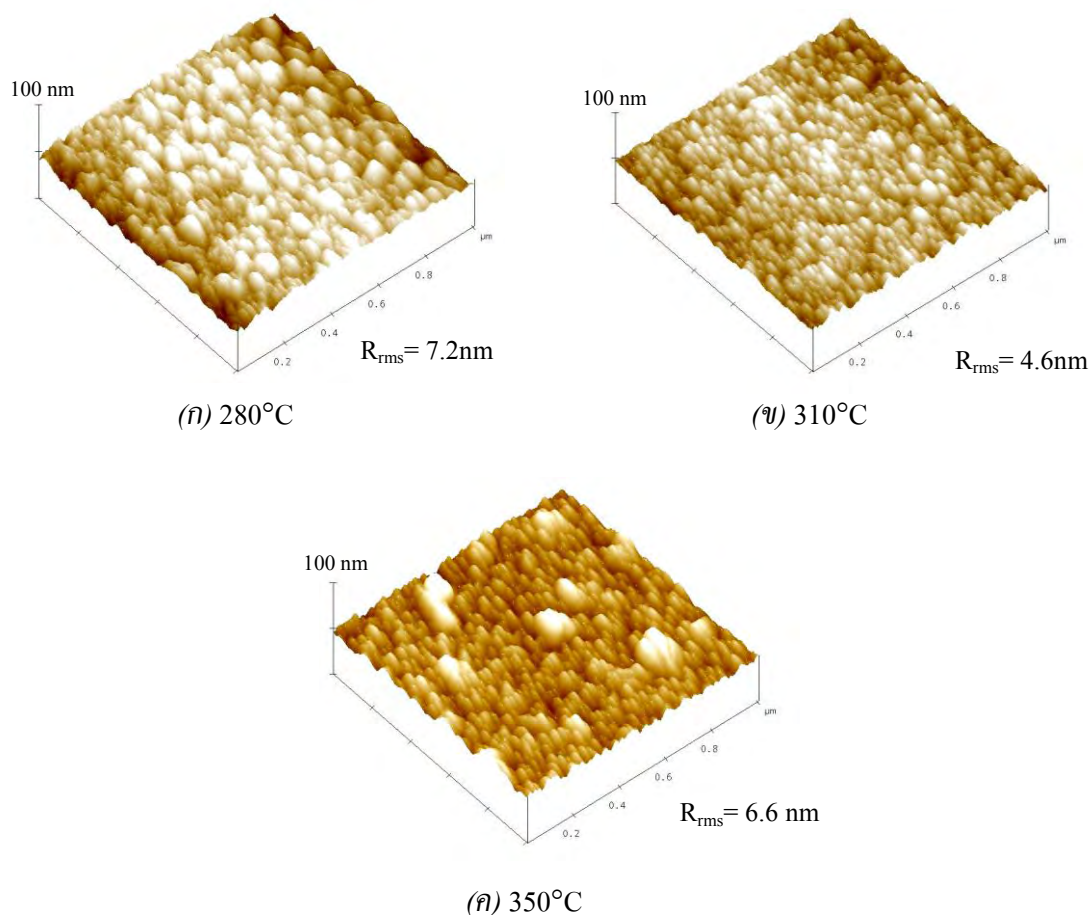
รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์มค่าต่าง ๆ กัน



รูปที่ 4.19 สเปกตรัมของการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์มค่าต่าง ๆ กัน



### 4.3.3 สัณฐานวิทยาของพื้นผิว



รูปที่ 4.20 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับก่อนการปลูกฟิล์มมีค่าต่างๆกัน

ผลจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ปรากฏว่าฟิล์มที่ปลูกโดยแผ่นรองรับมีอุณหภูมิ 280°C เกรนมีลักษณะขดแหลมคล้ายกับลักษณะเกรนของฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ปลูกในอุณหภูมิห้อง แต่มีขนาดที่ไม่สม่ำเสมอ โดยมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระ ( $R_{rms}$ ) ประมาณ 7.2 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของแผ่นรองรับเป็น 310°C แสดงถึงผลของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มชัดเจนมากขึ้น โดยเกรนมีลักษณะเรียวยาวและมีขนาดที่ไม่สม่ำเสมอ มีค่าเฉลี่ยความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มเป็น 4.6 นาโนเมตร

ส่วนลักษณะเกรนของฟิล์มที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับสูงกว่านี้ คือ 350°C กล้ายเกรนของฟิล์มที่ปลูกโดยมีอุณหภูมิของแผ่นรองรับ 310°C แต่มีค่าเฉลี่ยความขรุขระเพิ่มเป็น 6.6 นาโนเมตร สภาพโครงสร้างของฟิล์มทั้งสองเงื่อนไขมีลักษณะคล้ายกันโดยจากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าอุณหภูมิ 310°C เริ่มมีการฟอร์มของเฟสเทนโนไรต์ (tenorite) และเด่นชัดมากยิ่งขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของแผ่นรองรับเป็น 350°C ในขณะที่ฟิล์มที่ปลูกด้วยอุณหภูมิต่ำที่ 280°C มีเฟสของควิไพไรต์ที่ชัดเจนกว่าเฟสของเทนโนไรต์ (tenorite) จึงทำให้ลักษณะของเกรนมีความแตกต่างกันออกไป

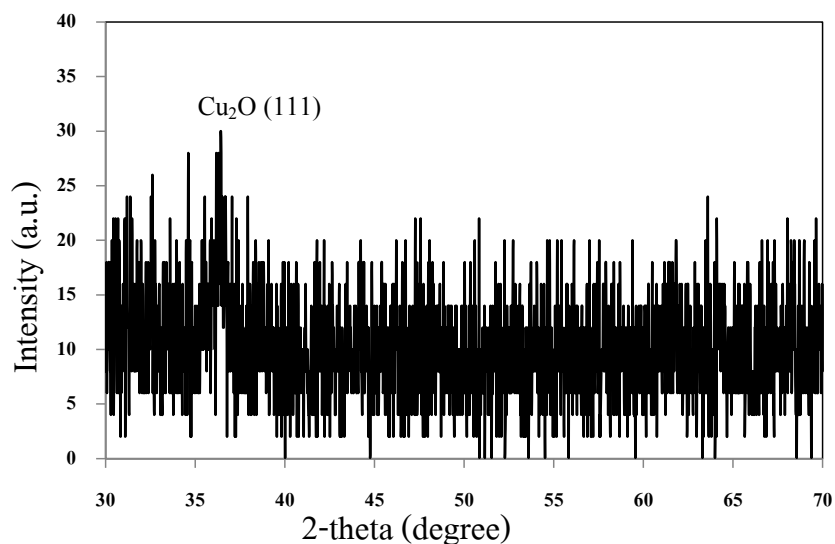
#### 4.4 การปรับปรุงกระบวนการปลูกฟิล์มบางควิไพไรต์

ในหัวข้อนี้จะเสนอการปรับปรุงกระบวนการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสควิไพไรต์ จากความเข้าใจเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์มบางนี้ เช่น ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน การปรับปรุงฟิล์มโดยการเผา (Heat treatment) และอุณหภูมิของแผ่นรองรับ ดังนั้นจึงสามารถใช้เงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อลดเวลา และเพิ่มอัตราการปลูกฟิล์ม โดยฟิล์มบางควิไพไรต์ที่ได้ยังมีสมบัติเชิงแสงและสมบัติเชิงไฟฟ้าตามต้องการ

สิ่งที่ต้องการปรับปรุงอันดับแรกคือ การเพิ่มอัตราการปลูกฟิล์มเพื่อลดเวลาในกระบวนการปลูกลง ดังนั้นเงื่อนไขแรกที่น่ามาใช้ในการปลูกคือ ใช้กำลังไฟฟ้ากระแสตรง 20 วัตต์ เพื่อต้องการเพิ่มจำนวนคอปเปอร์อะตอมและใช้ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน 7 เปอร์เซ็นต์ เพื่อเพิ่มจำนวนอะตอมของออกซิเจนให้เหมาะสมกับจำนวนอะตอมของคอปเปอร์ที่หลุดมาจากเป้า และให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับ โดยจากหัวข้อที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าการปลูกฟิล์มโดยแผ่นรองรับมีอุณหภูมิสูง 280 °C ได้ฟิล์มที่ปรากฏเฟส CuO และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้ ก็ยังปรากฏเฟส CuO ชัดเจนมากขึ้น ดังนั้นจึงเลือกปลูกฟิล์มที่อุณหภูมิต่ำลงมา โดยเลือกใช้อุณหภูมิ 220 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิเฉลี่ยสำหรับการเตรียมฟิล์มชั้นต่างๆ ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิด CIGS ด้วย และการปลูกฟิล์มที่อุณหภูมินี้ไม่ปรากฏเฟส CuO งบประมาณแสดงในรูปที่ 4.21 โดยใช้เวลาในการปลูกฟิล์ม 30 นาที ส่วนตัวแปรอื่นๆ จะเหมือนกับในการปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์แบบทั่วไป

ก่อนกระบวนการเตรียมฟิล์มคอปเปอร์ออกไซด์ จะต้องทำการสเปคเตอร์เป้าคอปเปอร์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ที่ความดัน  $6 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ เป็นเวลา 15 นาที โดยใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ เพื่อทำความสะอาดผิวหน้าของเป้า และกำจัดอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่ไม่ต้องการออกจากกระบวนการ

รวมถึงแก๊สออกซิเจนที่เกาะบริเวณผิวหน้าของเป่าด้วย หลังจากนั้นจึงทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เสี้ยนไขต่างๆ ซึ่งได้ผลดังนี้

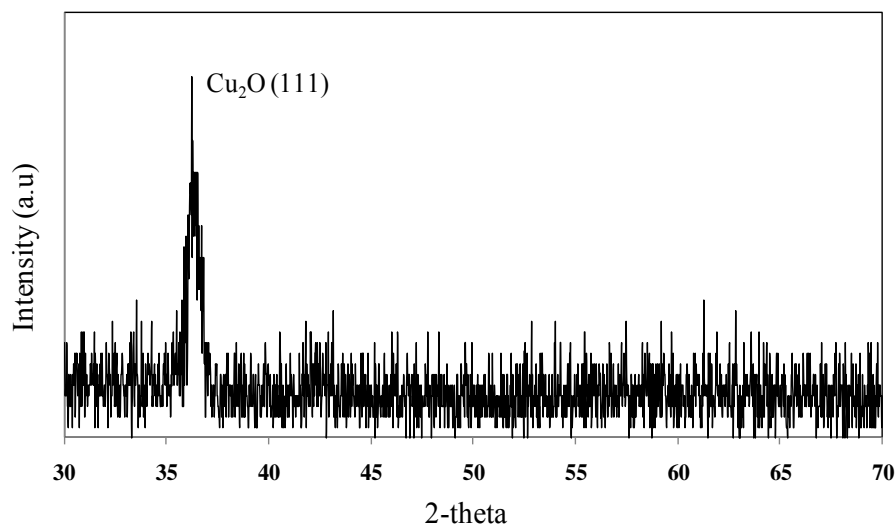


รูปที่ 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ได้จากการปลูกโดยใช้ ออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ ใช้เวลา 120 นาที โดยให้อุณหภูมิแก่แผ่นรองรับ 220 °C

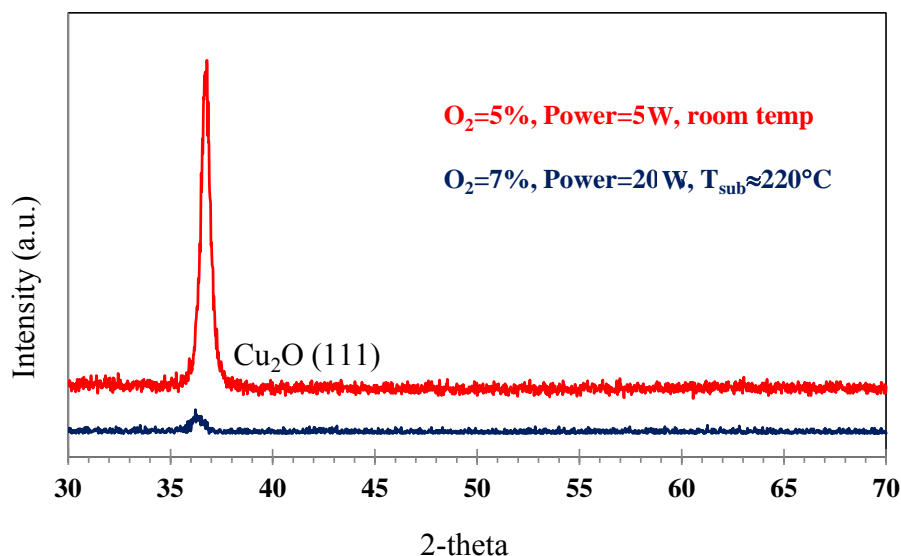
### โครงสร้างผลึก

เมื่อวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์บริเวณกึ่งกลางของฟิล์ม รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้ปรากฏ ยอดสูงสุดที่มุม  $2\theta \approx 36.22^\circ$  ของเฟสคิวไพไรต์ มีระนาบ (111) ขนานกับแผ่นรองรับ ซึ่งมีโครงสร้างเป็น พหุผลึกแบบคิวบิกแสดงได้ดังรูปที่ 4.22 รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้ มีความเข้มของยอดสูง น้อยมากเมื่อเทียบกับฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ได้จากการปลูกที่อุณหภูมิห้องแสดงได้ดังรูปที่ 4.23 ซึ่งแสดง การเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มที่ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้า 5 วัตต์ ที่อุณหภูมิห้อง และฟิล์มที่ ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ ที่อุณหภูมิเฉลี่ยของแผ่นรองรับตลอดการปลูก 220°C จากผลการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้ ปรากฏว่าฟิล์มที่ปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ แสดงถึงโครงสร้างผลึกที่ไม่ สมบูรณ์ เนื่องจากการเพิ่มพลังงานความร้อนให้แก่ระบบ เมื่ออะตอมที่มารีงตัวเป็นฟิล์มหน้าแผ่น รองรับมีพลังงานสูงขึ้น แต่ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้โครงสร้างผลึกมีความสมบูรณ์ จึงเกิดความบกพร่อง ของโครงสร้างผลึกตามธรรมชาติ โดยอะตอมคอปเปอร์หายไปจากโครงสร้างผลึก จึงทำให้เห็นยอดสูง ของการเลี้ยวเบนต่ำ แสดงถึงความบกพร่องของโครงสร้างผลึกสูงเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ปลูกโดยใช้

กำลังไฟฟ้าต่ำและมีอัตราการปลูกที่ต่ำทำให้ผลึกมีความสมบูรณ์มากกว่า เมื่อคำนวณขนาดของเกรนจากความกว้างของครึ่งยอดสูงสุด (FWHM) มีค่าประมาณ 3 นาโนเมตร



รูปที่ 4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ อุณหภูมิเฉลี่ยของแผ่นรองรับตลอดการปลูก 220°C



รูปที่ 4.23 เปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ใช้กำลังไฟฟ้า 20 วัตต์ ที่อุณหภูมิเฉลี่ยของแผ่นรองรับตลอดการปลูก 220°C และฟิล์มที่ใช้กำลังไฟฟ้า 5 วัตต์ ที่อุณหภูมิห้อง

## สมบัติเชิงแสง

ฟิล์มที่ได้จากการปรับปรุงกระบวนการปลูกนี้ เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะมีสีค่อนข้างเหลือง แสดงได้ดังรูปที่ 4.24 โดยมีสีเหมือนกับฟิล์มที่ได้จากการปลูกที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบ ภาพถ่ายได้ดังรูปที่ 4.25

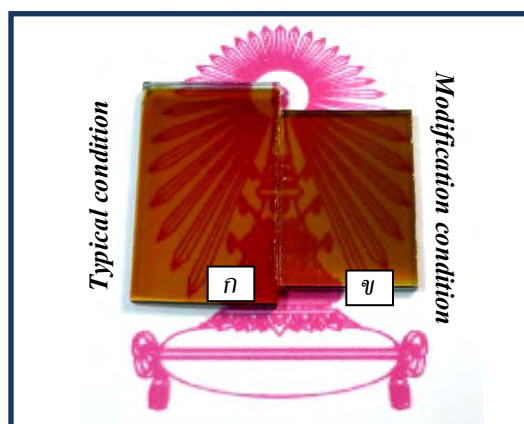
เมื่อวัดการส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่นในช่วง 300 ถึง 2500 นาโนเมตร ปรากฏว่าสเปกตรัมของการส่งผ่านแสงมีรีเวิร์กการแทรกสอดเกิดขึ้นดังรูปที่ 4.26 ซึ่งมีค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 700 ถึง 2500 นาโนเมตร ประมาณ 72 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งต่ำกว่าค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงของฟิล์มจากเงื่อนไขปกติ สเปกตรัมนี้แสดงการลดลงอย่างอย่างรวดเร็วที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับ ของฟิล์มจากเงื่อนไขปกติ แสดงได้ดังรูปที่ 4.27

ผลจากการส่งผ่านแสงนี้ แสดงถึงความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกซึ่งสอดคล้องกับผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 4.22 สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มจากเงื่อนไขปรับปรุง ที่ความยาวคลื่นมากๆ จะเห็นการลดต่ำลงของการส่งผ่านแสงซึ่งแสดงถึงการมีพาหะอิสระในโครงสร้าง ที่เกิดจากความบกพร่องของโครงสร้างผลึก สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เมื่อคำนวณค่าความหนาจากรีเวิร์กการแทรกสอดของสเปกตรัมพบว่ามีความเป็น 280 นาโนเมตร โดยมีอัตราการเคลือบฟิล์มประมาณ 9 นาโนเมตรต่อนาที ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าจากการปลูกฟิล์มโดยใช้เงื่อนไขปกติเกือบ 4 เท่า

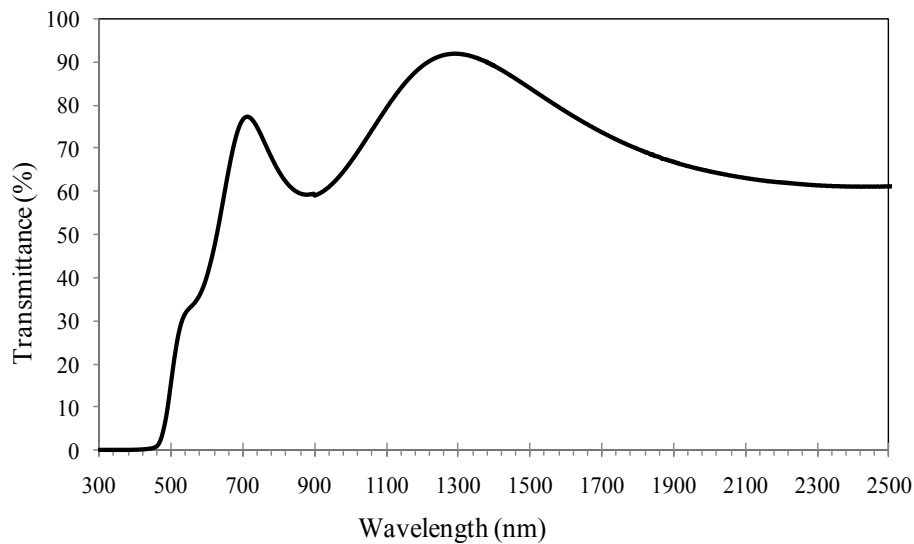
จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์ม สามารถนำมาหาค่าช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสงได้ โดยรูปที่ 4.28 แสดงการหาค่าช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงานที่ได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง ซึ่งฟิล์มที่ได้จากการปรับปรุงเงื่อนไขมี  $E_g = 2.58$  อิเล็กตรอน โวลต์ และฟิล์มจากเงื่อนไขปกติที่มี  $E_g = 2.57$  อิเล็กตรอน โวลต์ โดยค่าช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงานทั้งสองอยู่ในช่วงของฟิล์มบางกึ่งตัวนำ



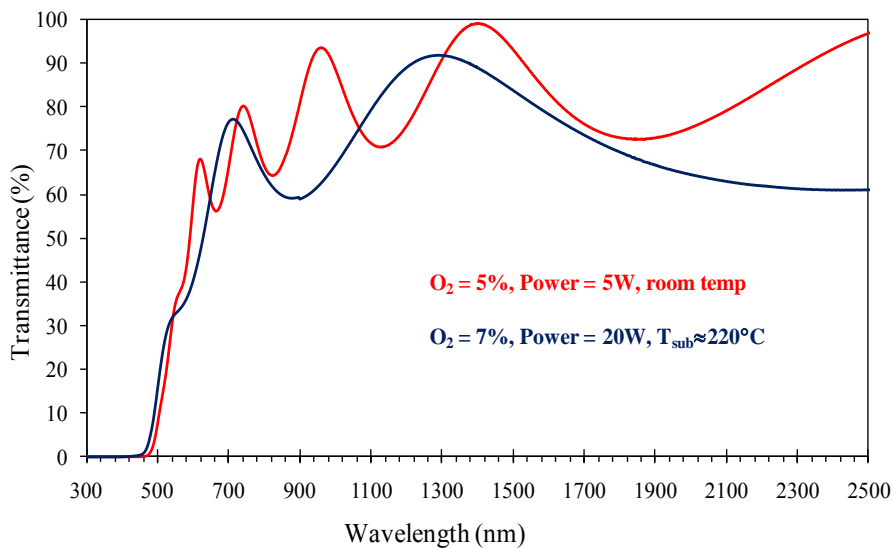
รูปที่ 4.24 สีของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปลูกโดยเงื่อนไขที่ถูกปรับปรุง



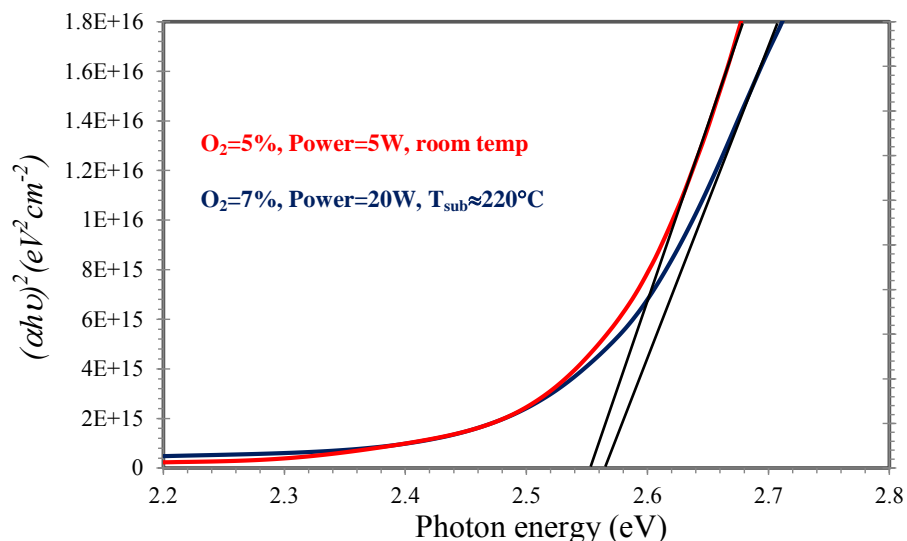
รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบสีของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ (ก) จากเงื่อนไขทั่วไป และ(ข) จากการปรับปรุงเงื่อนไข



รูปที่ 4.26 สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสคิวไพรต์ จากการปรับปรุงเงื่อนไขในการปลูก



รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางคิวไพรต์ ที่ได้จากเงื่อนไขทั่วไป และได้จากการปรับปรุงเงื่อนไข



รูปที่ 4.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(ahv)^2$  กับ  $h\nu$  ของฟิล์มบางคิวไพรต์ ที่ได้จากเงื่อนไขทั่วไป และ ได้จากการปรับปรุงเงื่อนไข

### สมบัติเชิงไฟฟ้า

ความหนาแน่นของพาหะ สภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะ และสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เฟสคิวไพรต์ที่ได้จากการปรับปรุงเงื่อนไขได้แสดงค่าไว้ในตารางที่ 4.2 ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มียอดสูงที่ต่ำมากแสดงถึงความบกพร่องของโครงสร้างผลึกตามธรรมชาติที่อะตอมคอปเปอร์หายไปจากโครงสร้างผลึก ทำให้มีพาหะอิสระขึ้นในโครงสร้างซึ่งพาหะที่เกิดขึ้นคือ โฮล และผลเชิงไฟฟ้านี้ยังสอดคล้องกับผลการส่งผ่านแสง ที่ความยาวคลื่นหลายๆการส่งผ่านแสงลดลง แสดงถึงพาหะอิสระที่มีในโครงสร้างผลึก โดยความบกพร่องของโครงสร้างที่เกิดขึ้นทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง ซึ่งสามารถวัดได้ประมาณ 4.7 โอห์มเซนติเมตร ฟิล์มแสดงการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีชัดเจนโดยมีค่าความหนาแน่นพาหะประมาณ  $1.5 \times 10^{16}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะไม่สูงมากเนื่องจากความบกพร่องของโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะ โดยมีค่า  $88.9 (cm)^2 / (V.s)$  อย่างไรก็ตามฟิล์มบางคิวไพรต์ที่ได้จากเงื่อนไขปกติมีค่าความต้านทานไฟฟ้ามากกว่า 40 เมกกะโอห์ม เนื่องจากการปลูกฟิล์มโดยเงื่อนไขปกติมีอัตราการเคลือบฟิล์มต่ำ การฟอร์มตัวของอะตอมในโครงสร้างจึงค่อนข้างสมบูรณ์ ทำให้ไม่มีพาหะในโครงสร้างสภาพต้านทานไฟฟ้าจึงค่อนข้างสูงและแสดงสมบัติของสารกึ่งตัวนำแท้จริง (Intrinsic semiconductor)



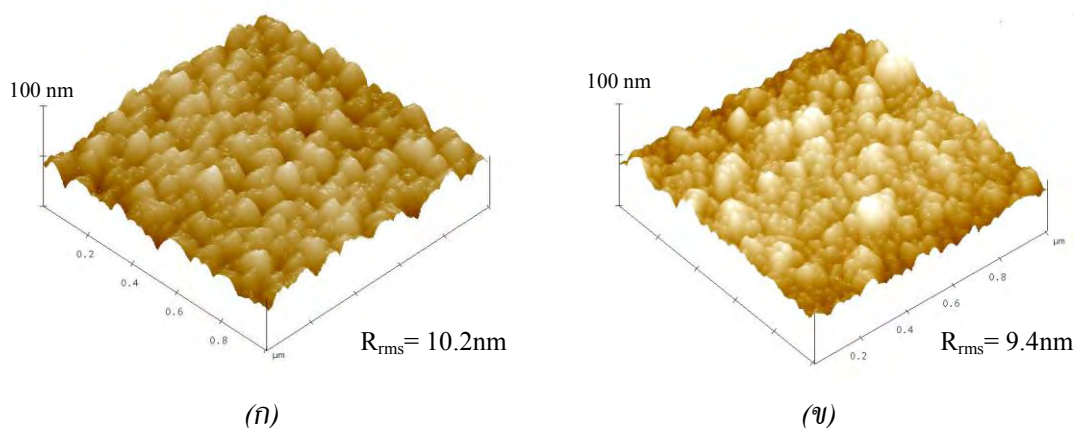
โดยผลการส่งผ่านแสงก็แสดงถึงฟิล์มที่ไม่มีพาหะอิสระ โดยสังเกตจากการส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่น  
 มากๆ จะไม่มีการลดลงของสเปกตรัม

ตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางกิวโปรต์ที่ได้จากเงื่อนไขปรับปรุง

เงื่อนไขปรับปรุง (modification condition)	ความหนาแน่น พาหะ	สภาพต้านทาน ไฟฟ้า	สภาพเคลื่อนที่ได้ ของพาหะ	ชนิดของพาหะ
O <sub>2</sub> =7%, Power 20Watt, T <sub>sub</sub> ≈220°C, time 30 minutes	~1.5x10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	~4.7 Ω·cm	88.9 (cm) <sup>2</sup> /(V.s)	Hole

### ลักษณะวิทยาของพื้นผิว

จากการศึกษาลักษณะลักษณะวิทยาของพื้นผิวฟิล์มโดยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม พบว่า  
 ว่าเกรนมีลักษณะกลมและมียอดที่มน ต่างจากลักษณะเกรนของฟิล์มที่ได้จากเงื่อนไขปกติ ที่เกรนมี  
 ลักษณะยอดแหลม เนื่องจากพลังงานในการปลูกต่ำกว่า ดังแสดงในรูปที่ 4.29 เกรนของฟิล์มจากเงื่อนไข  
 ปรับปรุงมีขนาดที่ไม่สม่ำเสมอโดยส่วนใหญ่มีขนาดเล็กและบางส่วนเริ่มมีการรวมกันเป็นเกรนที่มี  
 ขนาดโตขึ้น เนื่องจากพลังงานความร้อนในระบบสูงขึ้น แต่ไม่เพียงพอที่จะทำให้โครงสร้างสมบูรณ์ และ  
 การฟอร์มตัวของอะตอมในโครงสร้างผลึกได้รับพลังงานที่แตกต่างกันในแต่ละช่วงความหนาของฟิล์ม  
 จึงทำให้เห็นความไม่เป็นระเบียบและขนาดที่ไม่สม่ำเสมอของเกรน โดยที่มีค่าเฉลี่ยของความขรุขระ  
 ประมาณ 9.4 นาโนเมตร



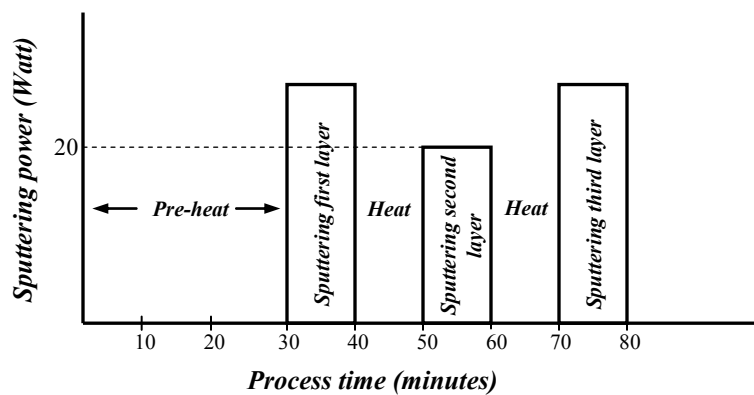
รูปที่ 4.29 เปรียบเทียบภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงระหว่างอะตอม ของฟิล์มบางคิวไพไรต์ (ก) จากเงื่อนไขปกติ และ(ข) จากเงื่อนไขปรับปรุง

#### 4.5 การปลูกฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์แบบหลายชั้น

จากการเตรียมฟิล์มบางคิวไพไรต์โดยการปรับปรุงเงื่อนไขการปลูก พบว่าพลังงานความร้อนที่ให้แก่ระบบยังไม่เพียงพอในการฟอร์มตัวเป็น โครงผลึกที่สมบูรณ์ ในขณะที่เดียวกันก็ต้องการความบกพร่องของโครงสร้างผลึกตามธรรมชาติ ที่เกิดจากการหายไปของอะตอมคอปเปอร์หรือจากการแทรกอยู่ของอะตอมออกซิเจนในโครงผลึก ดังนั้นจึงปลูกฟิล์มโดยแบ่งเป็นช่วงๆ เพื่อเพิ่มความร้อนให้แก่ระบบ และลดความแตกต่างของพลังงานสำหรับการฟอร์มตัวของฟิล์มในแต่ละช่วงความหนา โดยในหัวข้อนี้เป็นตัวอย่างการปลูกฟิล์มแบบหลายชั้นเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้น ซึ่งในเบื้องต้นนี้ได้แสดงการปลูกฟิล์มเป็นสามชั้น ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 4.30 และเพื่อให้โครงสร้างมีความบกพร่องตามธรรมชาติ จึงใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกฟิล์มแต่ละชั้นต่างกันตามตารางที่ 4.3

จากหัวข้อที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าสามารถปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าและมีอัตราการเคลือบฟิล์มที่สูงกว่าการปลูกโดยเงื่อนไขปกติโดยการปลูกด้วยเงื่อนไขที่ปรับปรุงแล้ว ดังนั้นในการปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์แบบหลายชั้นนี้ จึงใช้เงื่อนไขที่ปรับปรุงแล้วเป็นหลักในการปลูกในชั้นตรงกลาง โดยกระบวนการเตรียมได้แสดงไว้ดังรูปที่ 4.31

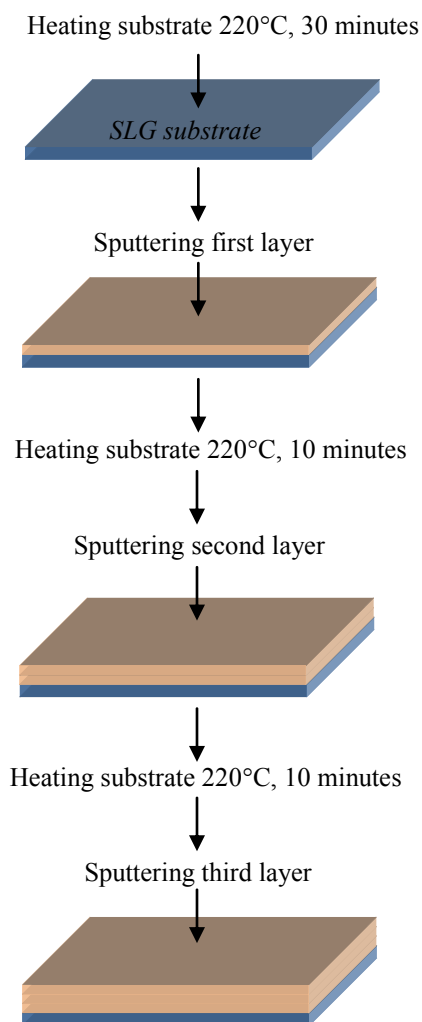
ผลจากการปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์แบบหลายชั้นนี้ ได้แสดงไว้ดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.30 ขบวนการสเปคเตอร์ริงเพื่อเตรียมฟิล์มบางคิวโปรต์ แบบหลายชั้น multilayer

ตารางที่ 4.3 แสดงกำลังไฟฟ้าที่ใช้สำหรับปลูกฟิล์มแต่ละชั้น

ตัวอย่างที่	กำลังไฟฟ้าสำหรับฟิล์ม ชั้นที่ 1 (วัตต์)	กำลังไฟฟ้าสำหรับฟิล์ม ชั้นที่ 2 (วัตต์)	กำลังไฟฟ้าสำหรับ ฟิล์มชั้นที่ 3 (วัตต์)
1.	20	20	20
2.	24	20	24
3.	22	20	22

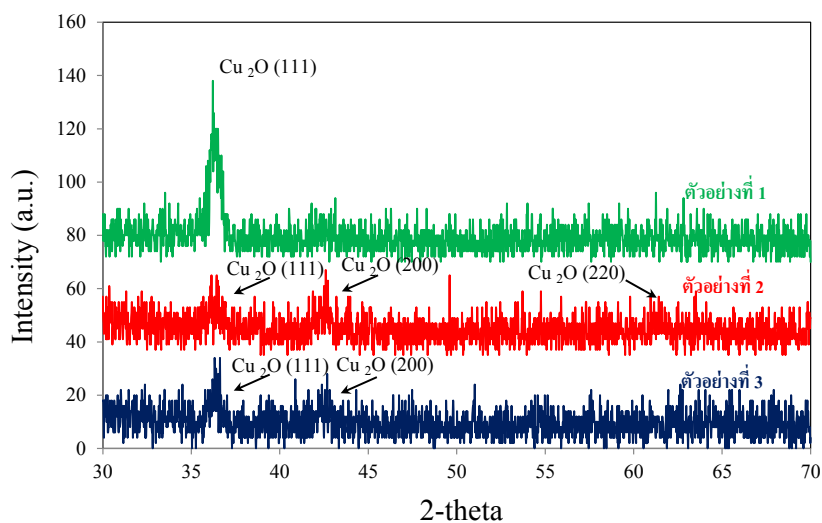


รูปที่ 4.31 แสดงกระบวนการเตรียมฟิล์มบางคิวไพรต์แบบหลายชั้น

### โครงสร้างผลึก

จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า ตัวอย่างหมายเลข 1 (20, 20, 20 วัตต์) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มียอดสูงเพียงยอดเดียวเท่านั้น ที่มุม  $2\theta = 36.22^\circ$  ของเฟส  $\text{Cu}_2\text{O}$  โดยหันระนาบ (111) ขนานกับแผ่นรองรับ เป็นโครงสร้างพหุผลึกแบบคิวบิก ซึ่งยอดสูงของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มสูงขึ้น แสดงว่าโครงสร้างผลึกมีความสมบูรณ์มากขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มบางคิวไพรต์จากการปรับปรุงเงื่อนไขในหัวข้อ 4.4 ซึ่งใช้กำลังไฟฟ้าเท่ากัน ตัวอย่างที่ 2 (24, 20, 24 วัตต์) พบยอดสูงของการเลี้ยวเบน

ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 36.14^\circ$  ของเฟส  $\text{Cu}_2\text{O}$  ระนาบ (111) และที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 36.14^\circ$  ของเฟส  $\text{Cu}_2\text{O}$  ระนาบ (200) และในขณะเดียวกันก็จะพบยอดสูงขนาดเล็กที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 61.18^\circ$  ซึ่งเป็นเฟสของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ระนาบ (220) โครงสร้างเป็นแบบพหุผลึก ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ 2 นี้แตกต่างจากตัวอย่างที่ 1 ที่มียอดสูงเพียงยอดเดียวเท่านั้น แต่ยอดสูงสุดของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ 2 นี้มีฐานที่กว้างและความเข้มของยอดสูงการเลี้ยวเบนที่ต่ำ แสดงถึงความบกพร่องของโครงสร้างผลึกตามธรรมชาติ จากตัวอย่างที่ 3 (22, 20, 22 วัดต์) ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า แสดงยอดสูงที่เด่นชัด 2 ยอด ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 36.14^\circ$  ของเฟส  $\text{Cu}_2\text{O}$  ระนาบ (111) และ ที่มุม  $2\theta = 42.58^\circ$  ของระนาบ (200) ซึ่งต่างจากตัวอย่างที่ 2 คือไม่เห็นยอดสูงของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เฟส  $\text{Cu}_2\text{O}$  ระนาบ (220) และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ 2 และ 3 พบว่าการปลูกโดยใช้กำลังไฟฟ้าในแต่ละชั้นแตกต่างกันทำให้ความสมบูรณ์ของผลึกน้อยลง สังเกตจากความสูงของยอดสูงสุดและความกว้างของฐานยอดสูงของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้ อย่างไรก็ตามฟิล์มทั้ง 3 ตัวอย่างยังคงแสดงความเป็นเฟสคิวไพรต์อยู่



รูปที่ 4.32 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคิวไพรต์แบบหลายชั้น

### สมบัติเชิงแสง

รูปที่ 4.33 แสดงภาพถ่ายฟิล์มบางคิวไพไรต์แบบหลายชั้นทั้ง 3 ตัวอย่าง ซึ่งจากภาพถ่ายปรากฏว่าฟิล์มจากทุกเงื่อนไขที่มีสีค่อนข้างเหลือง ซึ่งเป็นสีที่บอกถึงลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคิวไพไรต์ และคล้ายกับสีของฟิล์มบางคิวไพไรต์จากเงื่อนไขปกติของฟิล์มชั้นเดียว

เมื่อวัดการส่งผ่านแสงของฟิล์มที่ได้จากการปลูกแต่ละเงื่อนไขในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 700 นาโนเมตรปรากฏว่า ตัวอย่างที่ 1 แสดงสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของ มีรีวการแทรกสอดที่ชัดเจน และแสดงการลดลงอย่างรวดเร็วของสเปกตรัม โดยมีค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 700 ถึง 2500 นาโนเมตร 72 เปอร์เซ็นต์ สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มตัวอย่างที่ 2 ในช่วงความยาวคลื่น 700 ถึง 2500 นาโนเมตร มีสเปกตรัมการส่งผ่านแสงที่คล้ายกับตัวอย่างที่ 1 และลดลงที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ 480 นาโนเมตร แต่ไม่ลดลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ฟิล์มตัวอย่างที่ 3 มีค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสเปกตรัมของทั้งสามตัวอย่างแสดงการลดลงที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันมาก โดยที่ความยาวคลื่นมากๆ การส่งผ่านแสงจะลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 4.34

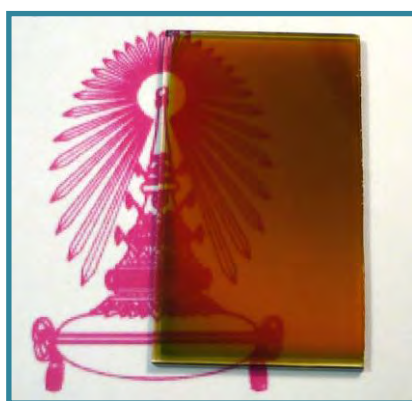
ช่องว่างของแถบพลังงานที่คำนวณได้จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของตัวอย่างที่ 1, 2 และ 3 มีค่าเป็น 2.57, 2.52 และ 2.54 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งกราฟของการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของทั้ง 3 ตัวอย่างได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.35



(ก)

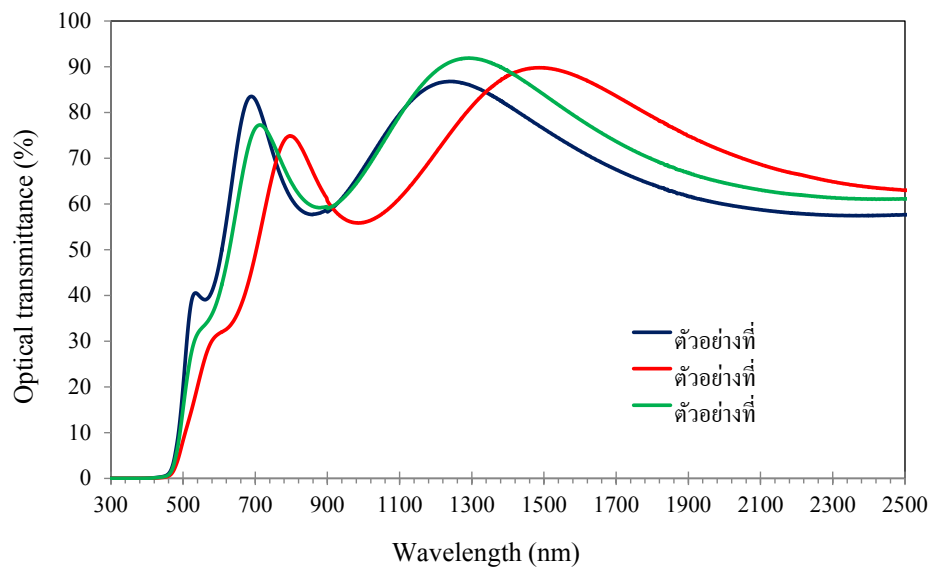


(ข)

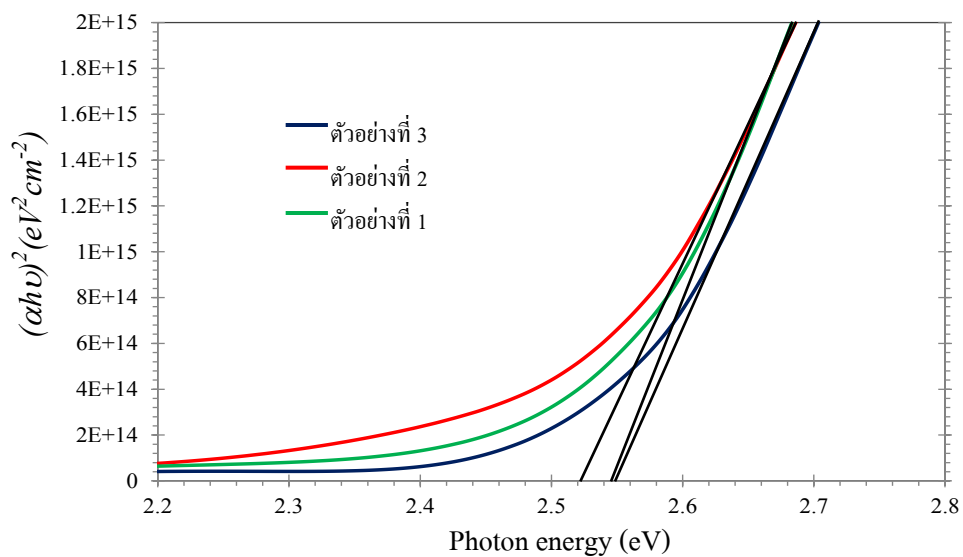


(ค)

รูปที่ 4.33 ภาพถ่ายฟิล์มบางควิโปรตแบบหลายชั้น (ก) ภาพถ่ายฟิล์มบางควิโปรตตัวอย่างที่ 1 (ข) ภาพถ่ายฟิล์มบางควิโปรตตัวอย่างที่ 2 และ(ค) ภาพถ่ายฟิล์มบางควิโปรตตัวอย่างที่ 3



รูปที่ 4.34 เปรียบเทียบสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางควิโพรตแบบหลายชั้น จากการปลูกที่เงื่อนไขต่างๆ



รูปที่ 4.35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  กับ  $h\nu$  ของฟิล์มบางควิโพรตแบบหลายชั้น ของทั้ง 3 ตัวอย่าง เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน



## สมบัติเชิงไฟฟ้า

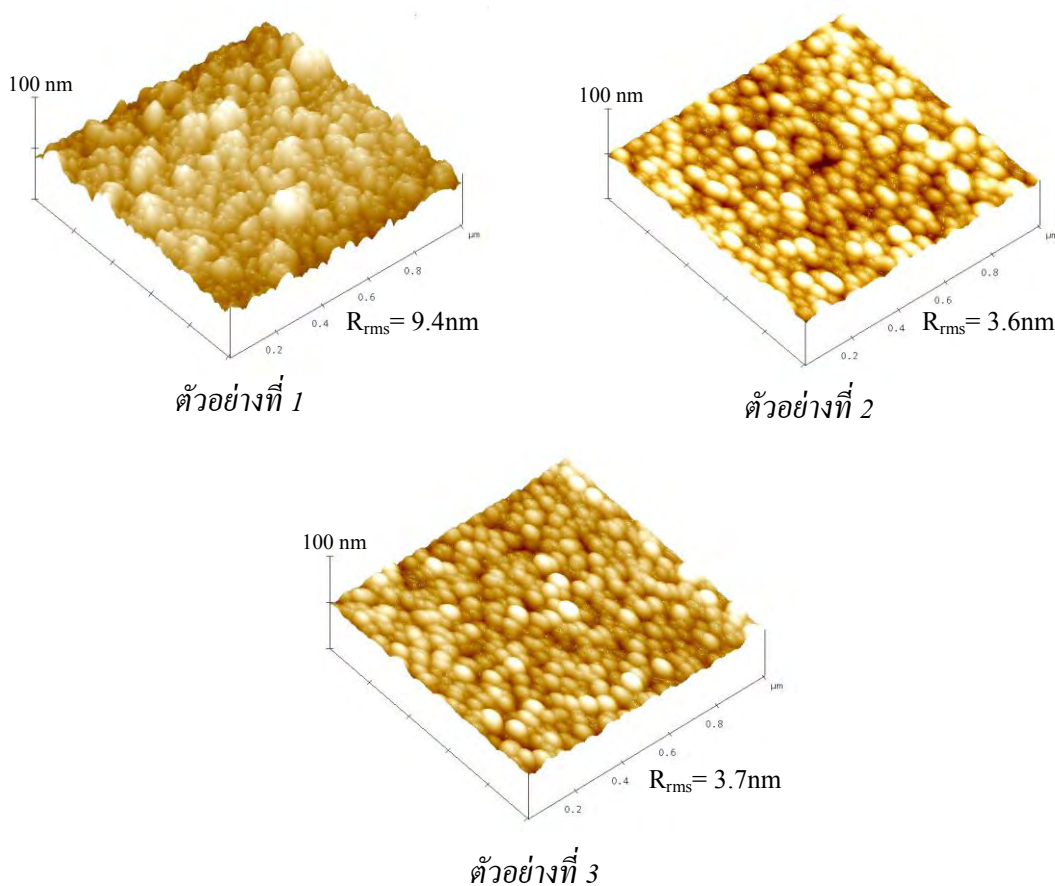
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นพาหะ ค่าสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะ สภาพต้านทานไฟฟ้า และชนิดของพาหะ จากผลของฟิล์มตัวอย่างที่ 1 ซึ่งใช้กำลังไฟฟ้าในการปลูกฟิล์มแบบหลายชั้น 20 วัตต์ เท่ากันทุกชั้น พบว่าฟิล์มบางนี้มีสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะที่วัดได้  $88.85 \text{ (cm)}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  ซึ่งสูงกว่าฟิล์มที่ปลูกโดยการ ใช้กำลังไฟฟ้าต่างกันในแต่ละชั้น ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์ในโครงสร้างผลึกมีสูง แต่ในขณะเดียวกันอะตอมของคอปเปอร์ก็หายไปจากโครงสร้าง จึงทำให้เกิดโฮลขึ้นโดยมีความหนาแน่น  $1.6 \times 10^{16}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีสภาพต้านทานไฟฟ้า 4.5 โอห์มเซนติเมตร จากนั้นให้กำลังไฟฟ้าต่างกันในแต่ละชั้นในตัวอย่างที่ 2 พบว่ามีสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะลดลง เนื่องจากโครงสร้างผลึกมีความบกพร่องมากขึ้นทำให้ขัดขวางการเดินทางของพาหะ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงยอดสูงที่ค่อนข้างต่ำ โดยตัวอย่างนี้มีความหนาแน่นพาหะ  $3.12 \times 10^{16}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งไม่แตกต่างจากตัวอย่างที่ 1 มากนัก เนื่องจากตัวอย่างที่ 2 นี้มีโฮลเกิดมากขึ้นจากความบกพร่องของโครงสร้างผลึกที่สูงขึ้น แต่ในขณะเดียวกันความบกพร่องที่สูงขึ้นนี้ก็ขัดขวางการเคลื่อนที่ได้ของพาหะมากด้วย ทำให้ความหนาแน่นของพาหะที่วัดได้ยังไม่สูงมากนัก ดังนั้นในตัวอย่างที่ 3 จึงลดความแตกต่างของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในแต่ละชั้นลง พบว่าฟิล์มมีความหนาแน่นของพาหะสูงขึ้นถึง  $4.6 \times 10^{18}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เนื่องจากโครงสร้างมีความบกพร่องสูงขึ้นไปแล้วสภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะจะน้อย แต่สภาพต้านทานไฟฟ้าน้อยด้วย ทำให้ความหนาแน่นพาหะยังมีค่าที่สูงมาก

ตารางที่ 4.4 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคิวโปรต์ที่ได้จากเงื่อนไขต่างๆ

ตัวอย่างที่	ความหนาแน่นพาหะ ( $\text{cm}^{-3}$ )	สภาพต้านทาน ไฟฟ้า ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	สภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะ ( $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )	ชนิดของ พาหะ
1	$1.5 \times 10^{16}$	88.9	4.7	Hole
2	$3.12 \times 10^{16}$	6.2	36.04	Hole
3	$4.6 \times 10^{18}$	1.6	0.87	Hole

## สถานะวิทยาของพื้นผิว

ฟิล์มบางควาไพร์ตแบบหลายชั้นตัวอย่างที่ 1 แสดงเกรนมีลักษณะกลมขดมม มีขนาดค่อนข้างเล็ก โดยบางส่วนเริ่มมีการรวมกันเนื่องจากการเตรียมฟิล์มบางแบบหลายชั้นนี้ทำให้ความร้อนในระบบสูงขึ้น ทำให้โครงสร้างผลึกมีความสมบูรณ์มากขึ้นสอดคล้องกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงยอดสูงที่มีความเข้มมาก และผลเชิงไฟฟ้าที่มีค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะสูงด้วย โดยมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระประมาณ 9.4 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวอย่างที่ 2 และ 3 เกรนมีลักษณะไม่แตกต่างกัน คือ มีลักษณะค่อนข้างกลม จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ โดยเกรนมีขนาดต่างๆกันกระจายทั่วพื้นผิว ซึ่งทั้งสองตัวอย่างมีการให้กำลังไฟฟ้าที่แตกต่างกันในแต่ละชั้น โดยมีพลังงานที่มากพอทำให้เกรนมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอ ทั้งสองตัวอย่างมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 4.36



รูปที่ 4.36 เปรียบเทียบภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์แบบหลายชั้น

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

เพื่อศึกษาผลของพารามิเตอร์ต่างๆในการสเปคโตรริง ที่มีผลต่อสมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงไฟฟ้า โครงสร้าง และสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ จึงทำการเตรียมฟิล์มบางโดยการสเปคโตรริงเป่าสารเคลือบที่เป็นคอปเปอร์บริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ และจากความเข้าใจกระบวนการเกิดของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางตามต้องการได้ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าพารามิเตอร์ต่างๆ มีผลดังนี้

(1) เบื้องต้น ทำการศึกษาผลของปริมาณความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน โดยใช้เทคนิค รีแอกทีฟ ดีซี-แมกเนตรอน สเปคโตรริง ที่ความดัน  $6 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ ใช้กำลังไฟฟ้าในการสเปคโตรริง 5 วัตต์ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าสามารถปลูกฟิล์มบางคิวไพไรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) บนแผ่นรองรับที่เป็นกระจกโซดา-ไลม์ ได้ภายใต้ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน 5 เปอร์เซ็นต์ โดยฟิล์มที่ได้มีสีค่อนข้างเหลือง มีอัตราการปลูกฟิล์ม 2.7 นาโนเมตรต่อนาที ฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ได้มีโครงสร้างแบบคิวบิก มีค่าช่องว่างแถบพลังงานเชิงแสงประมาณ 2.7 อิเล็กตรอนโวลต์ พื้นผิวฟิล์มมีค่าเฉลี่ยความขรุขระ ( $R_{\text{rms}}$ ) ประมาณ 5.5 นาโนเมตร และเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์ม ฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ได้นี้มีสมบัติใกล้เคียงกับฟิล์มที่ได้จากการปลูกตามสัดส่วนโมเลกุล (Stoichiometric) และมีความต้านทานสูงมากเมื่อวัดด้วยโอห์มมิเตอร์

(2) เนื่องจากฟิล์มบางคิวไพไรต์ที่ได้จากการปลูกเบื่องที่อุณหภูมิห้อง มีสมบัติทางไฟฟ้าไม่ได้ตามต้องการ คือมีความต้านทานสูงมาก และมีความหนาแน่นของพาหะที่ต่ำ ดังนั้นจึงทำการอบฟิล์มภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนเพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์ม พบว่าสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มหลังการอบไม่แตกต่างจากฟิล์มก่อนการอบมากนัก เช่น ค่าช่องว่างเชิงแสงของแถบพลังงานยังมีค่าเท่าเดิม สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงและมีค่าความหนาแน่นของโฮลเพิ่มขึ้นเล็กน้อย พื้นผิวของฟิล์มมีความเรียบขึ้นโดยมีค่าเฉลี่ยของความขรุขระลดลงจากผลแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม

(3) จากการศึกษาผลของการอบฟิล์ม นำไปสู่การเพิ่มอุณหภูมิแก่แผ่นรองรับ เพื่อศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์ม จากการเพิ่มอุณหภูมิแก่แผ่นรองรับก่อนกระบวนการการปลูกฟิล์ม พบว่าที่อุณหภูมิของแผ่นรองรับสูงๆ คือที่อุณหภูมิมากกว่า 280 °C โครงสร้างของฟิล์มที่ปลูกได้มีลักษณะของสองเฟสรวมกัน คือ คิวไพไรต์ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) และเทนโนไรต์ ( $\text{CuO}$ ) อย่างเด่นชัด ซึ่งเป็น

โครงสร้างที่ไม่ต้องการ แสดงว่าอุณหภูมิที่ควรใช้ในการศึกษาการปลูกฟิล์มบางเพื่อให้ได้โครงสร้างที่มีเฟสคิวไพร์ตเพียงเฟสเดียวควรต่ำกว่า  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการปลูกฟิล์มนี้คือ  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่า  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  และเป็นอุณหภูมิที่ใช้สำหรับเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดฟิล์ม CIGS ซึ่งเป็นจุดประสงค์ข้อหนึ่งในการนำฟิล์มคอปเปอร์ออกไซด์ไปใช้ประโยชน์

(4) เพื่อลดเวลาในกระบวนการปลูกฟิล์มลง จึงใช้เงื่อนไขในการเพิ่มอัตราการปลูกฟิล์มโดยการเพิ่มกำลังไฟฟ้าในการสเปคโตรริงสูงขึ้นไปเป็น 20 วัตต์ ซึ่งการเพิ่มกำลังไฟฟ้านี้เป็นการเพิ่มอะตอมของคอปเปอร์ที่หลุดจากเป้าสารเคลือบ ทำให้สามารถเพิ่มอัตราการปลูกฟิล์มบางคิวไพร์ตได้ถึงสามเท่า โดยปลูกภายใต้ความดันแก๊สย่อยของออกซิเจน 7% และอุณหภูมิของแผ่นรองรับ  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเหมาะสมกับการเพิ่มของอะตอมคอปเปอร์นี้ การใช้เงื่อนไขดังกล่าวมีผลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์ม โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์มมีความบกพร่องของอะตอมคอปเปอร์รวมทั้งมีการแทรกของอะตอมออกซิเจนในโครงผลึกมากขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของโฮลมีค่ามากขึ้นและสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลงด้วย โดยฟิล์มที่ได้ยังคงมีสมบัติเชิงแสงที่ดี

(5) เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิให้แก่แผ่นรองรับในการปลูกฟิล์ม เพื่อให้เหมาะสมกับการเพิ่มของอะตอมคอปเปอร์และออกซิเจนนั้น จากข้อจำกัดของระบบที่ใช้ สามารถเพิ่มอุณหภูมิได้โดยให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับก่อนการสเปคโตรริง จึงทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นและอุณหภูมิสุดท้ายของกระบวนการปลูกฟิล์มมีความแตกต่างกันมาก ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหที่เกิดขึ้น จึงเตรียมฟิล์มบางคิวไพร์ตแบบหลายชั้น (Multi layers) ซึ่งในแต่ละชั้นสามารถใช้กำลังไฟฟ้าในการสเปคโตรริงที่แตกต่างกันได้ เพื่อเป็นตัวอย่างในการเพิ่มโฮลให้มากขึ้น จากการเตรียมฟิล์มโดยวิธีนี้ ได้ฟิล์มบางคิวไพร์ตที่มีค่าความหนาแน่นของโฮลมากที่สุดอยู่ในระดับ  $4.6 \times 10^{18}$  ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า  $0.87$  โอห์มเซนติเมตร โดยมีค่าเฉลี่ยของการส่งผ่านแสงมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ จากการเตรียมฟิล์มแบบหลายชั้นนี้เป็นแนวทางเบื้องต้นที่ได้จากการศึกษาผลของพารามิเตอร์ต่างๆนี้

ข้อเสนอแนะสำหรับการพัฒนากระบวนการเตรียมฟิล์มบางคิวไพร์ตเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีค่าความหนาแน่นของโฮลเพิ่มขึ้น และมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่น้อยลง คือ ควรปลูกฟิล์มบางคิวไพร์ตโดยใช้สารเจือด้วย ยกตัวอย่างเช่น  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuAlO}_2$  และ  $\text{AgCuO}_2$  รวมทั้งกระบวนการปลูกฟิล์มที่ปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรต่างๆ ก็สามารถทำให้ได้ฟิล์มบางคิวไพร์ตที่มีสมบัติทางฟิสิกส์เหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นเชื่อมรอยต่อ (Tunnel junction) ของเซลล์แสงอาทิตย์แบบหลายชั้นรอยต่อ (Multi junction solar cells) ในอนาคตได้

## รายการอ้างอิง

- [1] Ogwu, A. A., Bouquerel, E., and Placido, F. *CERAC Coating Material News*, 13 (2003): 4.
- [2] Huang, L. S., Yang, S.G., Du, T.W., Lu, Y.N., and Shi, S.Z. Preparation of Large-Scale Cupric Oxide Nanowires by Thermal Evaporation Method. *J. Crystal Growth*. 260 (2004): 130-135.
- [3] Balamurugan, B., and Mehta, B.R. Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activate Reactive Evaporation. *Thin Solid Films* 396 (2001): 90-96.
- [4] Muthe, K.P., Vyas, J.C., Narang, S.N., Aswal, D.K., Gupta, S.K., Bhattacharya, D., Pinto, R., Kothiyal, G.P., and Sabharwal, S.C. A Study of The CuO Phase Formation During Thin Film Deposition by Molecular Beam Epitaxy. *Thin Solid Films* 324 (1998): 37-43.
- [5] Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V.Em., and Davazoglou, D. Optical and Structural Properties of Copper Oxide Thin Films Grown by Oxidation of Metal Layers. *Thin Solid Films* 515 (2006): 2428- 2432.
- [6] Ray, S. C. Preparation of Copper Oxide Thin Film by The Sol-Gel-Like Dip Technique and Study of Their Structural and Optical Properties. *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 68 (2001): 307-312.
- [7] Nancheva, N., Docheva, P., and Misheva, M. Defects in Cu and Cu-O Films Produced by Reactive Magnetron Sputtering. *Mater. Let.* 39 (1999): 81-85.
- [8] Ghosh, S., Avasthi, D. K., Shah, P., Ganesan, V., Gupta, A., Sarangi, D., Bhattacharya, R., and Assmann, W. Deposition of Thin Films of Different Oxides of Copper by RF Reactive Sputtering and Their Characterization *Vacuum*, 57 (2000): 377-385.
- [9] Itoh, T., and Maki, K. Preferentially Oriented Thin-Film Growth of CuO(111) and Cu<sub>2</sub>O(001) on MnO(001) Substrate by Reactive DC-Magnetron Sputtering. *Vacuum* 81 (2007): 904-910.
- [10] Reddy, A. S., Venkata, G., Rao, G. V., Uthanna, S., and Reddy, P. S. Structural and Optical Studies on DC Reactive Magnetron Sputtered Cu<sub>2</sub>O Films. *Mater. Let.* 60 (2006) 1617-1621.

- [11] Boucher, R. The Electrical Property Dependence of Disordered Copper Oxide on Oxygen Content *J. Phys. Chem. Solid*, 66 (2005): 1234-1239.
- [12] Pierson, J. F., Thobor-Keck, A., and Billard, A. Cuprite, Paramelaconite and Tenorite Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003): 359 -367.
- [13] Reddy, A. S., Uthanna, S., and Reddy, P. S. Properties of DC Magnetron Sputtered Pressures. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007): 5287-5292.
- [14] Reddy, A. S., Park, H., Reddy, V. S., Reddy, K. V. S., Sarma, N. S., Kaleemulla, S., Uthanna, S., and Reddy, P. S. Effect of Sputtering Power on The Physical Properties of DC-Magnetron Sputtering Copper Oxide Thin Films. *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008): 397-401.
- [15] Zhu, H., Zhang, J., Li, C., Pan, F., Wang, T., and Huang, B. Cu<sub>2</sub>O Thin Films Deposited by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* 517 (2009): 5700-5704.
- [16] Chu, C., Lu, H., Lo, C., Lai, C., and Wang, Y. Physical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering under Different Oxygen Partial Pressures. *Physica B* 404 (2009): 4831-4834.
- [17] Lu, H. C., Chu, C. L., Lai, C. Y., and Wang, Y. H. Property Variation of Direct-Current Reactive Magnetron Sputtering Copper Oxide Thin Films Deposition at Different Oxygen Partial Pressures. *Thin Solid Films* 517 (2009):4408-4412.
- [18] Oral, A.Y., Mensur, E., Aslan, M.H., and Basaran, E. The Preparation of Copper (II) Oxide Thin Films and The Study of Their Microstructures and Optical Properties. *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004): 140-144.
- [19] Aiempnanakit, M. *Preparation of Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films Using an Embedded-Zinc ZnO(Al) Target*. Master's Thesis, Department of Physics Faculty of Science Chulalongkorn University, 2004.
- [20] Figueiredo, V., Elangovan, E., Goncalves, G., Barquinha, P., Pereira, L., Franco, N., Alves, E., Martins, R. and Fortnato, E. Effect of Post-Annealing on The Properties of Copper Oxide Thin Films Obtained from The Oxidation of Evaporated Metallic Copper. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008): 3949-3954.

- [21] Ohring, M. *The Materials Science of Thin Films*. San Diego: Academic Press, 1992.
- [22] Poonaudom, K. Preparation of Zinc Oxide Transparent Conducting Films. Master's thesis, Department of Physics Faculty of Science Chulalongkorn University, 1997.
- [23] Chapman, B. *Glow Discharge Process, Sputtering and Plasma Etching*. New York: John Wiley and Sons, 1980.
- [24] Elshabini, A., and Barlow, F. D. *Thin Film Technology Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1998.
- [25] Pankove, J. I. *Optical Process in Semiconductors*. New York: Dover, 1971.

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายปฐมพงศ์ ชนะนิล เกิดวันที่ 23 กุมภาพันธ์ 2527 ที่อำเภอรัตนบุรี จังหวัดสุรินทร์ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ในปี พ.ศ. 2549 และเข้ารับการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีเดียวกัน

### การนำเสนอผลงาน

- 2008 Patompong Chanannil, Sojiphong Chatraphorn and Chanwit Chityuttakan, “Evolution of Cu<sub>2</sub>O Thin Film Deposited by Reactive DC-Magnetron Sputtering Technique”, *The 5<sup>th</sup> Thailand Material Science and Technology Conference (MSAT 5<sup>th</sup>)*, Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok, Thailand, September 18-19, 2008.
- 2008 Patompong Chanannil, Sojiphong Chatraphorn, Chanwit Chityuttakan and Kajornyod Yoodee, “Structural and Optical Properties of Cu<sub>2</sub>O Thin Films Deposited by Reactive DC-Magnetron Sputtering Technique”, *The 34<sup>th</sup> Congress on Science and Technology of Thailand (STT 2008)*, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand, October 31-November 2, 2008.
- 2009 Patompong Chanannil, Sojiphong Chatraphorn and Chanwit Chityuttakan, “Preparation of Cu<sub>2</sub>O Thin Films by Reactive DC-Magnetron Sputtering Technique”, *The 12<sup>th</sup> National Graduate Research Conference*, Peanvijit Building KhonKaen University, Khonkaen, Thailand, February 12-13, 2009.
- 2009 Patompong Chanannil, Sojiphong Chatraphorn, Kajornyod Yoodee and Chanwit Chityuttakan “Investigation of Cu<sub>2</sub>O Thin Films Deposited by Reactive DC-Magnetron Sputtering Technique”, *The 4<sup>th</sup> Siam Physics Congress 2009*, Methavalai Hotel, Pechburi, Thailand, March 19-21, 2009.

### รางวัลที่ได้รับ

- 2008 “For best student paper presentation in ceramics session award”, Patompong Chanannil, Sojiphong Chatraphorn and Chanwit Chityuttakan, “Evolution of Cu<sub>2</sub>O Thin Film Deposited by Reactive DC-Magnetron Sputtering Technique”, *The 5<sup>th</sup> Thailand Material Science and Technology Conference (MSAT 5<sup>th</sup>)*, Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok, Thailand, September 18-19, 2008.