

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงการใช้เทคนิคสเปกโตรสโคปิกอีลิปโซเมทรี (Spectroscopic ellipsometry: SE) วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้าง สมบัติทางแสง รวมทั้งความหนาของฟิล์มเซอโรโคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วย วิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอน สปีดเตอริง (reactive magnetron sputtering) และวิธีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยความร้อน (Thermal oxidation) พร้อมทั้งเปรียบเทียบการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและความหนาด้วยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry) จากการคำนวณด้วย Swanepole method และผลการวิเคราะห์ความหนาจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ทั้งนี้กระบวนการวิเคราะห์สมบัติทางแสงจากเทคนิคสเปกโตรสโคปิกอีลิปโซเมทรีนี้จะนำไปประยุกต์ใช้ในการหาค่าดัชนีหักเหและความหนาของการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นสำหรับป้องกันการสะท้อนแสง (Anti-reflection coating) ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสาร (Evaporation) จากโรงงานอุตสาหกรรม

4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงและความหนาของฟิล์มเซอโรโคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอน สปีดเตอริง

ฟิล์มเซอโรโคเนียมไดออกไซด์เป็นฟิล์มออกไซด์ที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหสูง มีค่าการส่งผ่านแสงในช่วงตามองเห็นและช่วงรังสีอินฟราเรดสูง เป็นต้น จากคุณสมบัติข้างต้น จึงนิยมนำฟิล์มเซอโรโคเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ในงานวิจัยทางแสงเช่น การใช้เป็นชั้นดัชนีหักเหสูงของระบบฟิล์มป้องกันการสะท้อน (AR-coating) ซึ่งการนำไปใช้งานนั้น นอกจากฟิล์มจำเป็นต้องมีค่าดัชนีหักเหสูงที่แล้วฟิล์มยังต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) ทั้งนี้ โดยส่วนใหญ่เมื่อฟิล์มมีความหนามากขึ้นย่อมส่งผลให้ฟิล์มมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกันมากยิ่งขึ้น

การเตรียมฟิล์มเซอโรโคเนียมไดออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น โซลเจล (Sol-gel) (L. Kumari et al., 2009) วิธีระเหยสาร (Evaporation) (Y. Shen et al., 2007) และวิธีสปีดเตอริง (P.J. Matin et al., 2010) สำหรับกระบวนการเคลือบฟิล์มแบบสปีดเตอริงเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบมีความหนาอย่างสม่ำเสมอ

(Uniform) เป็นเทคโนโลยีสะอาดปราศจากสารเคมีและสามารถยึดติดกับวัสดุรองรับได้ดี แต่เนื่องจากในขณะทำการเคลือบไม่สามารถควบคุมสภาวะของเครื่องเคลือบได้อย่างครบถ้วน เช่น อุณหภูมิขณะทำการเคลือบเนื่องจากความร้อนสะสม หรือ การเกิดปรากฏการณ์ออกซิเจนเข้ามาจับบริเวณเป้าสารเคลือบในขณะทำการเคลือบ (Target poisoning) ซึ่งอาจทำให้ฟิล์มที่ได้จากการเคลือบมีการแสดงโครงสร้างหรือสมบัติทางแสงที่แตกต่างกัน

ในการทดลองตอนนี้จะทำการเปรียบเทียบการวิเคราะห์สมบัติทางแสงและความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีอิลิปโซเมทรีและเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรีของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่มีความหนาแตกต่างกัน โดยทำการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอนแมกนีตรอนสเปกโตรสโคปี กำหนดให้อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนเท่ากับ 30 sccm อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนเท่ากับ 20 sccm พลังงานในการเคลือบ 200 W และทำการเปลี่ยนแปลงความหนาของฟิล์มโดยการเปลี่ยนแปลงเวลาในการเคลือบเท่ากับ 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง (ดังตารางที่ 4.1)

ตารางที่ 4.1

ฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่นำมาวิเคราะห์สมบัติทางแสงและความหนา

| Sample No. | Deposited time (hr) |
|------------|---------------------|
| S4H | 4 |
| S5H | 5 |
| S6H | 6 |
| S7H | 7 |

4.1.1 การใช้เทคนิคสเปกโตรสโคปีอิลิปโซเมทรีในการวิเคราะห์ฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

เทคนิคสเปกโตรสโคปีอิลิปโซเมทรีเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์สมบัติทางแสงที่มีความแม่นยำและรวดเร็ว โดยสามารถวิเคราะห์ความหนาและค่าคงที่ทางแสง (ค่าดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญ) รวมทั้งสามารถทราบลักษณะทางโครงสร้างของฟิล์มได้ ทั้งนี้การวิเคราะห์ค่าคงที่ทางแสงและความหนาของฟิล์มให้มีความถูกต้องนั้นต้องเกิดจากการสร้างแบบจำลองทางกายภาพและแบบจำลองทางแสงที่มีความเหมาะสมกับฟิล์ม

4.1.1.1 การสร้างแบบจำลองทางกายภาพของฟิล์มเซอร์โคเนียม

ไดออกไซด์

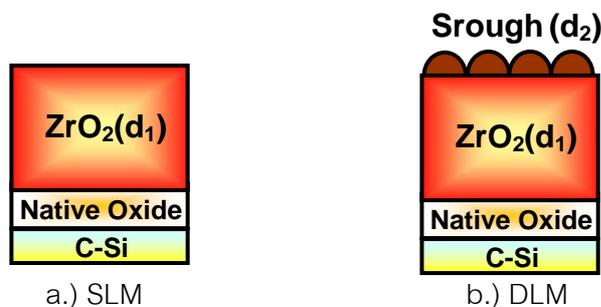
ในหัวข้อนี้จะทำการทดลองสร้างแบบจำลองทางกายภาพที่มีความเหมาะสมสำหรับฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ โดยนำตัวอย่างฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบด้วยเทคนิคสเปคโตรอิงเป็นเวลา 4 ชั่วโมง มาทำการวิเคราะห์ค่าคงที่ทางแสง ลักษณะทางกายภาพและความหนาของฟิล์ม ในช่วงความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ช่วงตามองเห็นจนถึงช่วงรังสีอินฟราเรด (ความยาวคลื่นตั้งแต่ 400-1600 นาโนเมตร หรือช่วงพลังงานโฟตอน 0.75-3 อิเล็กตรอนโวลต์) โดยใช้แบบจำลองทางแสงจากสมการคอรีซี (Cauchy dispersion)

ภาพที่ 4.1 แสดงแบบจำลองทางกายภาพของฟิล์มที่ใช้ในการทดลองนี้ ประกอบไปด้วยชั้นของซิลิกอนเวเฟอร์ (C-Si) ซึ่งเป็นแผ่นรองรับ และชั้นเนทีฟออกไซด์ (Native oxide) ซึ่งเป็นออกไซด์ที่เกิดขึ้นในบรรยากาศทั่วไป โดยภาพที่ 4.1a.) แบบจำลองทางกายภาพหนึ่งชั้น (Single Layer Model: SLM) เป็นแบบจำลองทางกายภาพที่เกิดจากสมมติฐานว่าฟิล์มที่เคลือบนั้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันทั่วทั้งฟิล์ม โดยมีชั้นฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์อยู่บนชั้นเนทีฟออกไซด์ ภาพที่ 4.2b.) แบบจำลองทางกายภาพสองชั้น (Double Layer Model: DLM) เป็นแบบจำลองทางกายภาพที่เกิดจากสมมติฐานว่าฟิล์มที่เคลือบมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยมีชั้นผิวขรุขระ (Surface roughness: Srough) บนชั้นฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ชั้นผิวขรุขระนี้เป็นชั้นของฟิล์มที่มีช่องว่าง (Void) ซึ่งมาจากการใส่ชั้น Effect Medium Approximations (EMA) ของ Bruggeman โดยมี %Void มากกว่า 30% ของเนื้อฟิล์ม

ภาพที่ 4.1

แบบจำลองทางกายภาพของฟิล์ม a.) แบบจำลองชั้นเดียว (Single Layer Model: SLM)

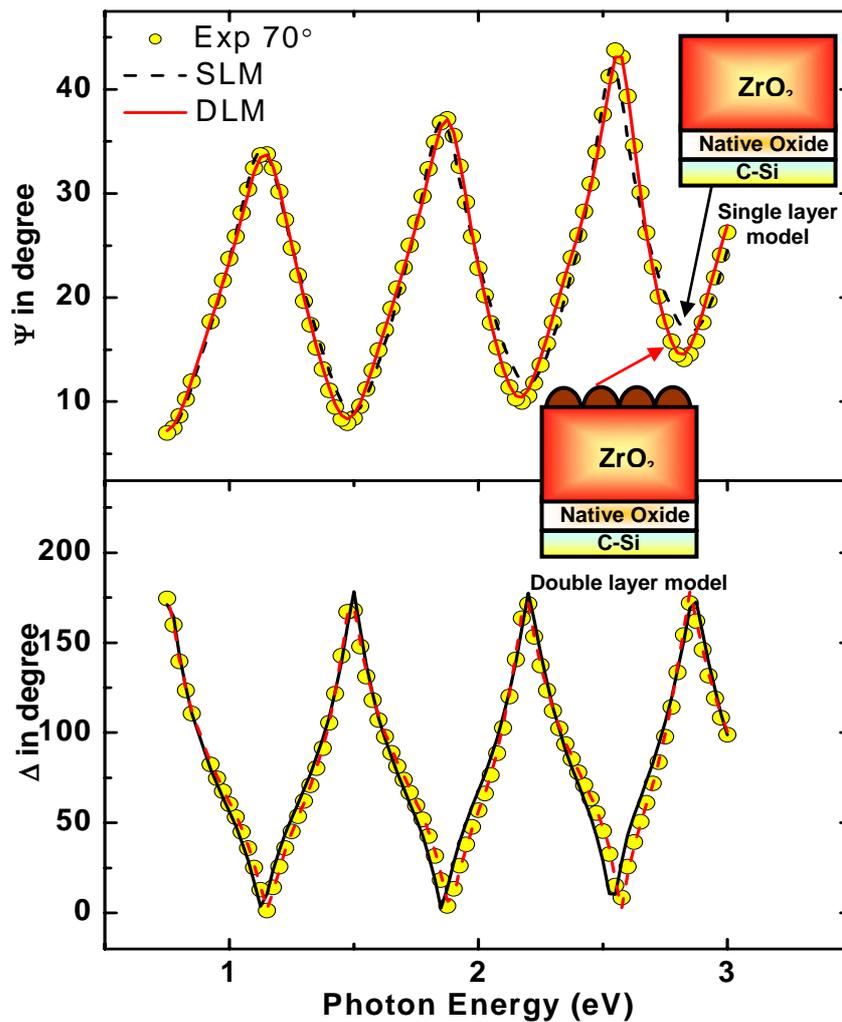
b.) แบบจำลองสองชั้น (Double Layer Model: DLM)



จากการทดลองเปรียบเทียบผลการวัด (Ψ, Δ) กับผลการคำนวณ โดยโปรแกรม WVASE 32 พบว่า แบบจำลองทางกายภาพหนึ่งชั้น ไม่สามารถทำการเปรียบเทียบผลจากการสร้างแบบจำลอง (Curve fitting) กับผลการวัดตลอดทั้งช่วงพลังงานโฟตอน 0.75-3 อิเล็กตรอนโวลต์ เมื่อใช้แบบจำลองทางกายภาพสองชั้น พบว่า สามารถเปรียบเทียบผลจากการสร้างแบบจำลองกับผลการวัดได้เป็นอย่างดี ดังภาพที่ 4.2

ภาพที่ 4.2

เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูด (Ψ) และการเปลี่ยนแปลงเฟส (Δ) ของแสงระหว่างพลังงานโฟตอน 0.75-3 eV จากการวัดด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปิกอีลิปโซมิเตอร์ มุมตกกระทบ 70 องศา ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ทำการเคลือบบน C-Si เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการสร้างแบบจำลองทางกายภาพหนึ่งชั้น และสองชั้น กับผลการทดลอง



ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลจากการสร้างแบบจำลองทางกายภาพหนึ่งชั้นและสองชั้น พบว่า ค่าความผิดพลาดระหว่างแบบจำลองกับผลการวัด (Mean Square Error: MSE) จากการสร้างแบบจำลองทางกายภาพสองชั้นมีค่าความผิดพลาดน้อยกว่าแบบจำลองทางกายภาพหนึ่งชั้นได้อย่างชัดเจน โดยมีค่า MSE เท่ากับ 14.57 ในขณะที่แบบจำลองทางกายภาพหนึ่งชั้นมีค่า MSE เท่ากับ 61.74 ดังนั้น แบบจำลองทางกายภาพสองชั้นจึงเป็นแบบจำลองทางกายภาพที่มีความเหมาะสมสำหรับฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบด้วยเวลา 4 ชั่วโมง โดยฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์มีความหนาเท่ากับ 443 นาโนเมตร และชั้นขรุขระที่พื้นผิวมีความหนาเท่ากับ 17 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.2

เปรียบเทียบแบบจำลองทางกายของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบ 4 ชั่วโมง

| Physical model | Parameter | | | | | |
|----------------|-----------|-------------|------------|-------|-------------|---------------|
| | MSE | d_1 | d_2 | %void | An | Bn |
| SLM | 61.74 | 444.37±6.13 | - | - | 2.050±0.021 | 0.0194±0.0012 |
| DLM | 14.57 | 426.13±1.39 | 17.55±0.46 | 36.2 | 2.068±0.004 | 0.0207±0.0003 |

4.1.1.2 การสร้างแบบจำลองทางแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

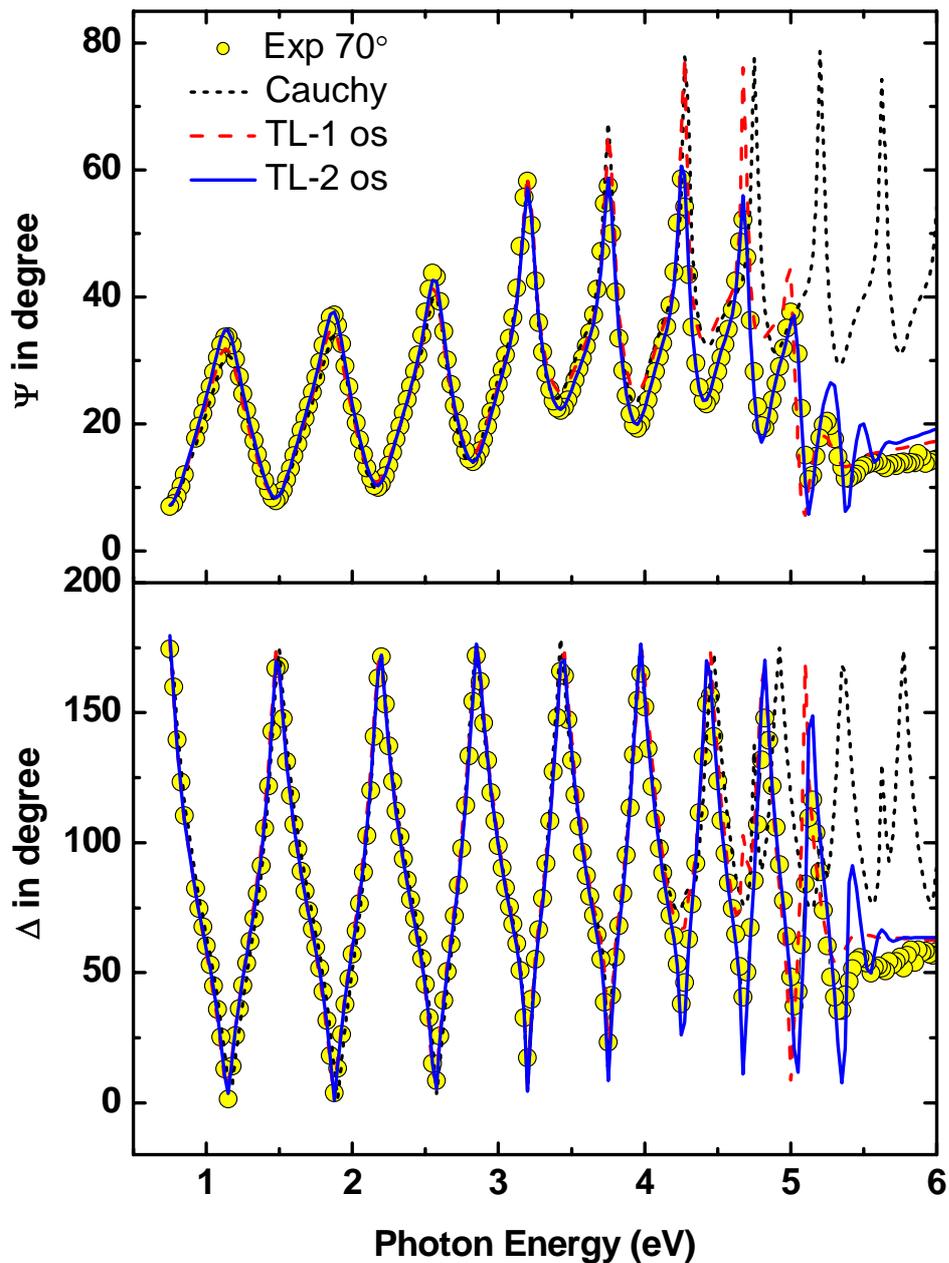
จากการทดลองตอนที่ผ่านมา (4.1.1.1) พบว่า แบบจำลองทางกายภาพสองชั้นเป็นแบบจำลองที่มีความเหมาะสมสำหรับฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองนี้ ทั้งนี้จะเห็นว่า จากการทดลองตอนที่ผ่านมาสามารถทำการเปรียบเทียบผลระหว่างแบบจำลองกับผลการวัดได้เพียงช่วงพลังงานโฟตอน 0.75-3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งยังไม่ถึงค่าช่องว่างพลังงาน (E_g) ของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่มีค่าสูงประมาณ 5 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้น ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการสร้างแบบจำลองทางแสงที่มีความเหมาะสมเพื่อวิเคราะห์หาค่าดัชนีหักเห ค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญและความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ โดยวิเคราะห์ในช่วงพลังงานโฟตอน 0.75 - 6 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งในการทดลองหาแบบจำลองทางแสงที่เหมาะสมนี้จะทำการเปรียบเทียบระหว่างการใช้สมการคอร์ซีและสมการทาวน์ลอเรนซ์

ภาพที่ 4.3 เมื่อทำการเปรียบเทียบผลการวัด (Ψ, Δ) กับผลการคำนวณ พบว่าแบบจำลองทางแสงจากสมการคอร์ซีไม่สามารถทำการเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองกับผลการวัดในช่วงพลังงานโฟตอน 4 อิเล็กตรอนโวลต์ขึ้นไป โดยมีค่า MSE เท่ากับ 99.05 (ตารางที่ 4.3) ซึ่งเป็นค่าความผิดพลาดที่สูงมาก จึงไม่สามารถใช้วิเคราะห์ค่าคงที่ทางแสงได้อย่างถูกต้อง ดังนั้นจึงทดลองใช้แบบจำลองทางแสงของทาว์นลอร์เรนซ์ 1 ออสซิลเลเตอร์ พบว่า สามารถเปรียบเทียบผลจากการสร้างแบบจำลองกับผลการวัดได้ดีกว่าแบบจำลองทางแสงจากสมการคอร์ซี โดยมีค่า MSE เท่ากับ 85.14 ดังแสดงในตารางที่ 4.4 แต่การใช้เพียง 1 ออสซิลเลเตอร์นั้นยังไม่สามารถทำการเปรียบเทียบผลจากการสร้างแบบจำลองกับผลการวัดได้ตลอดทั้งช่วงพลังงานโฟตอนได้ ดังนั้น จึงทดลองเพิ่มออสซิลเลเตอร์ของทาว์นลอร์เรนซ์เป็น 2 ออสซิลเลเตอร์ เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กตริกส่วนจริง (ϵ_1) และค่าไดอิเล็กตริกส่วนจินตภาพ (ϵ_2) ในช่วงใกล้ช่องว่างพลังงาน และพบว่า สามารถทำการเปรียบเทียบผลจากการสร้างแบบจำลองได้ใกล้เคียงกับผลการวัดได้ตลอดทั้งช่วงพลังงานโฟตอน โดยมีค่า MSE เท่ากับ 26.84 ดังนั้น แบบจำลองทางแสงของทาว์นลอร์เรนซ์โดยใช้ 2 ออสซิลเลเตอร์ จึงเป็นแบบจำลองทางแสงที่มีความเหมาะสมในการวิเคราะห์ค่าคงที่ทางแสงและความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

สังเกตว่าแบบจำลองทางแสงจากสมการคอร์ซี เหมาะสำหรับการใช้เพื่อวิเคราะห์ค่าคงที่ทางแสงในช่วงพลังงานโฟตอน 0.75-3 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นช่วงแสงที่ตามองเห็นและช่วงรังสีอินฟราเรด ($k=0$) แตกต่างจากแบบจำลองทางแสงจากสมการทาว์นลอร์เรนซ์ที่สามารถวิเคราะห์เพื่อหาค่าตัวแปรของสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดีตลอดทั้งช่วงอัลตราไวโอเล็ต ช่วงแสงที่ตามองเห็น และช่วงรังสีอินฟราเรด ทั้งนี้ เนื่องจากสมการทาว์นลอร์เรนซ์ใช้ทฤษฎีพื้นฐานทางฟิสิกส์ที่กล่าวถึงการสั่นของกลุ่มอะตอมที่คล้ายกับการสั่นของสปริง เพื่ออธิบายค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อน (Complex index of refraction) ในเทอมของ ϵ_1 และ ϵ_2 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ค่าดัชนีหักเห และค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญของวัตถุที่ใกล้กับช่องว่างพลังงาน ดังนั้นแบบจำลองทางแสงจากสมการทาว์นลอร์เรนซ์ จึงสามารถนำมาใช้ในการอธิบายค่าคงที่ทางแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่วิเคราะห์ในช่วงพลังงานโฟตอน 0.75-6 อิเล็กตรอนโวลต์ ได้อย่างถูกต้อง

ภาพที่ 4.3

เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูด (Ψ) และการเปลี่ยนแปลงเฟส (Δ) ของแสงระหว่างพลังงานโฟตอน 0.75-6 eV จากการวัดด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปอิลิปโซมิเตอร์ มุมตกกระทบ 70 องศา ของฟิล์มบางเซอริโคเนียมไดออกไซด์ทำการเคลือบบน C-Si เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงความแตกต่างระหว่างแบบจำลองทางแสงของคอรีซี (Cauchy) และสมการของทาวน์ลอเรนซ์ (Tauc-Lorentz oscillator: TL) 1 และ 2 oscillator



ตารางที่ 4.3

ข้อมูลแบบจำลองทางแสงจากสมการคอร์ซีของฟิล์ม
เซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

| Parameter | Cauchy model |
|-----------|---------------|
| MSE | 99.05 |
| d_1 | 406.4±6.9 |
| d_2 | 18.7±2.0 |
| %void | 36.2 |
| An | 2.12±0.02 |
| Bn | 0.0248±0.0006 |
| Ak | 0.0018±0.0001 |

ตารางที่ 4.4

เปรียบเทียบแบบจำลองทางแสงจากสมการทาว์นลอร์เรนซ์ของฟิล์ม
เซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

| Parameter | Tauc Lorentz model | |
|-----------|--------------------|---------------|
| | 1 oscillator | 2 oscillator |
| MSE | 85.14 | 26.84 |
| d_1 | 423.91±5.82 | 424.124±2.37 |
| d_2 | 13.11±1.42 | 16.978±0.598 |
| %void | 36.2 | 36.2 |
| Amp1 | 728.9±25.2 | 782.38±5.77 |
| En1 | 4.799±0.009 | - |
| Eoffset | 0.28±0.07 | - |
| Amp2 | - | 5.0262±0.28 |
| Eg2 | - | 1.9384±0.0939 |

หลังจากได้แบบจำลองทางกายภาพและแบบจำลองทางแสงที่มีความเหมาะสมกับฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบเป็นเวลา 4 ชั่วโมงแล้ว จึงนำแบบจำลองทางกายภาพสองชั้นและแบบจำลองทางแสงจากสมการทาวน์ลอเรนซ์ 2 ออสซิลเลเตอร์ มาทำการวิเคราะห์ค่าคงที่ทางแสงและความหนาของฟิล์มที่เตรียมด้วยเวลา 5 6 และ 7 ชั่วโมง พบว่าสามารถเปรียบเทียบผลจากการสร้างแบบจำลองกับผลการวัดในช่วงพลังงานโฟตอน 0.75-6 อิเล็กตรอนโวลต์ ได้เป็นอย่างดี ดังภาพที่ 4.4-4.6

ตารางที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบความหนาและค่าดัชนีหักเหที่ได้จากการสร้างแบบจำลองทางกายภาพสองชั้นและแบบจำลองทางแสงของทาวน์ลอเรนซ์โดยใช้ 2 ออสซิลเลเตอร์ของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยเวลาต่างกัน พบว่าเมื่อเวลาในการเคลือบเพิ่มขึ้นฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์มีความหนาเพิ่มขึ้นและมีค่าดัชนีหักเหลดลง

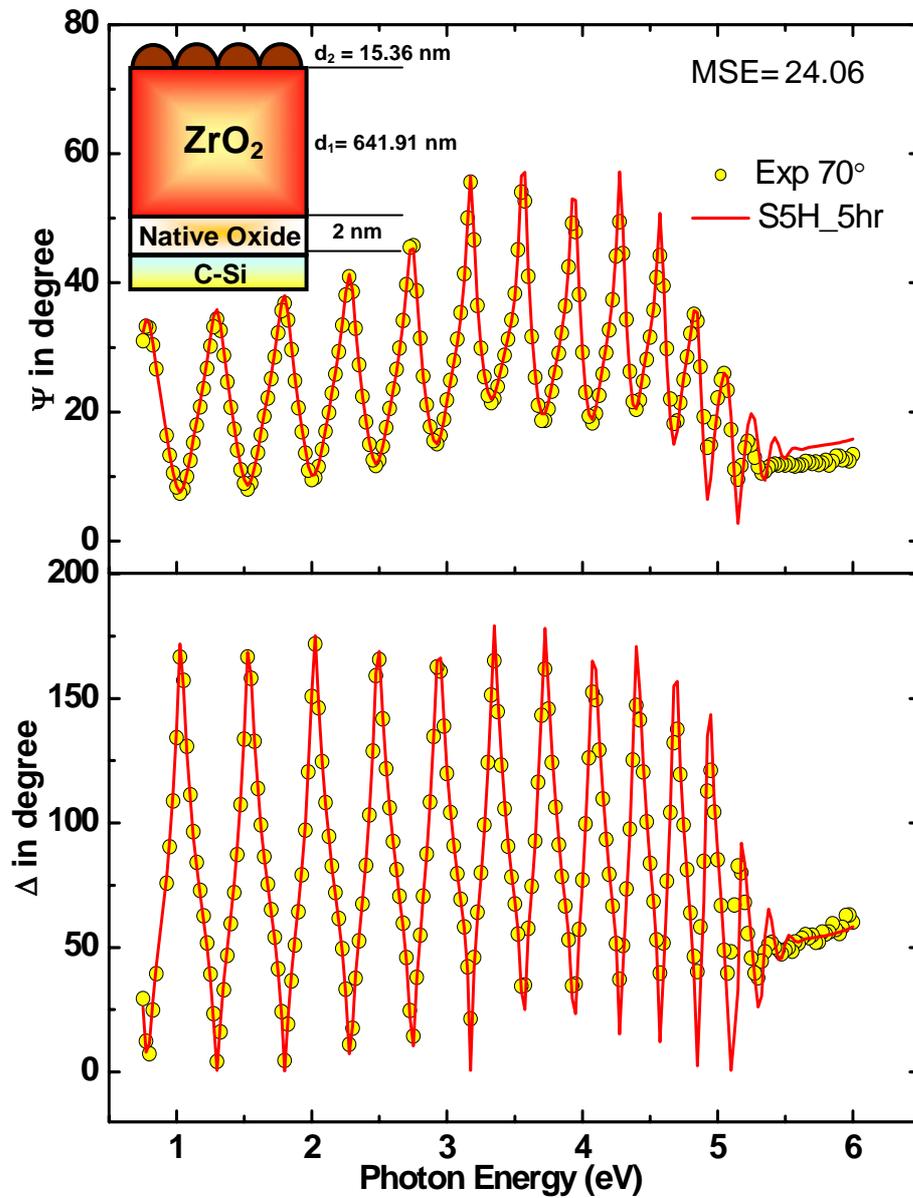
ตารางที่ 4.5

เปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ฟิล์มโดยใช้แบบจำลองทางกายภาพสองชั้นและแบบจำลองทางแสงจากสมการทาวน์ลอเรนซ์ด้วย 2 ออสซิลเลเตอร์

| Sample No. | Deposition time (hr) | Thickness (nm) | Refractive index at 2.25 eV |
|------------|----------------------|----------------|-----------------------------|
| S4H | 4 | 440 | 2.13 |
| S5H | 5 | 656 | 2.09 |
| S6H | 6 | 688 | 2.09 |
| S7H | 7 | 795 | 2.05 |

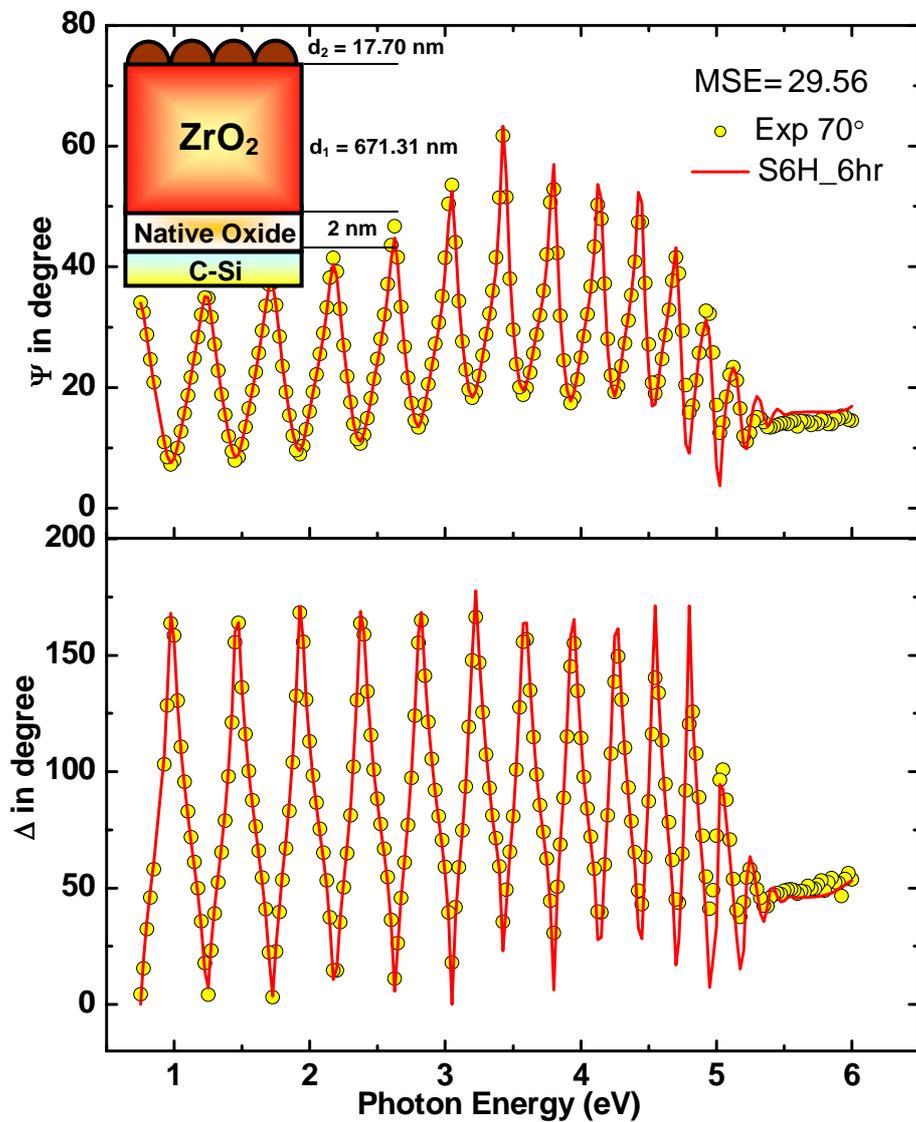
ภาพที่ 4.4

เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูด (Ψ) และการเปลี่ยนแปลงเฟส (Δ) ของแสงระหว่างพลังงานโฟตอน 0.75-6 อิเล็กตรอนโวลต์ จากการวัดด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปิกอีลิปโซมิเตอร์มุมตกกระทบ 70 องศา ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ทำการเคลือบบน C-Si เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้แบบจำลองทางกายภาพสองชั้นและแบบจำลองทางแสงจากสมการทาวน์ลอเรนซ์ (Tauc-Lorentz) 2 oscillator



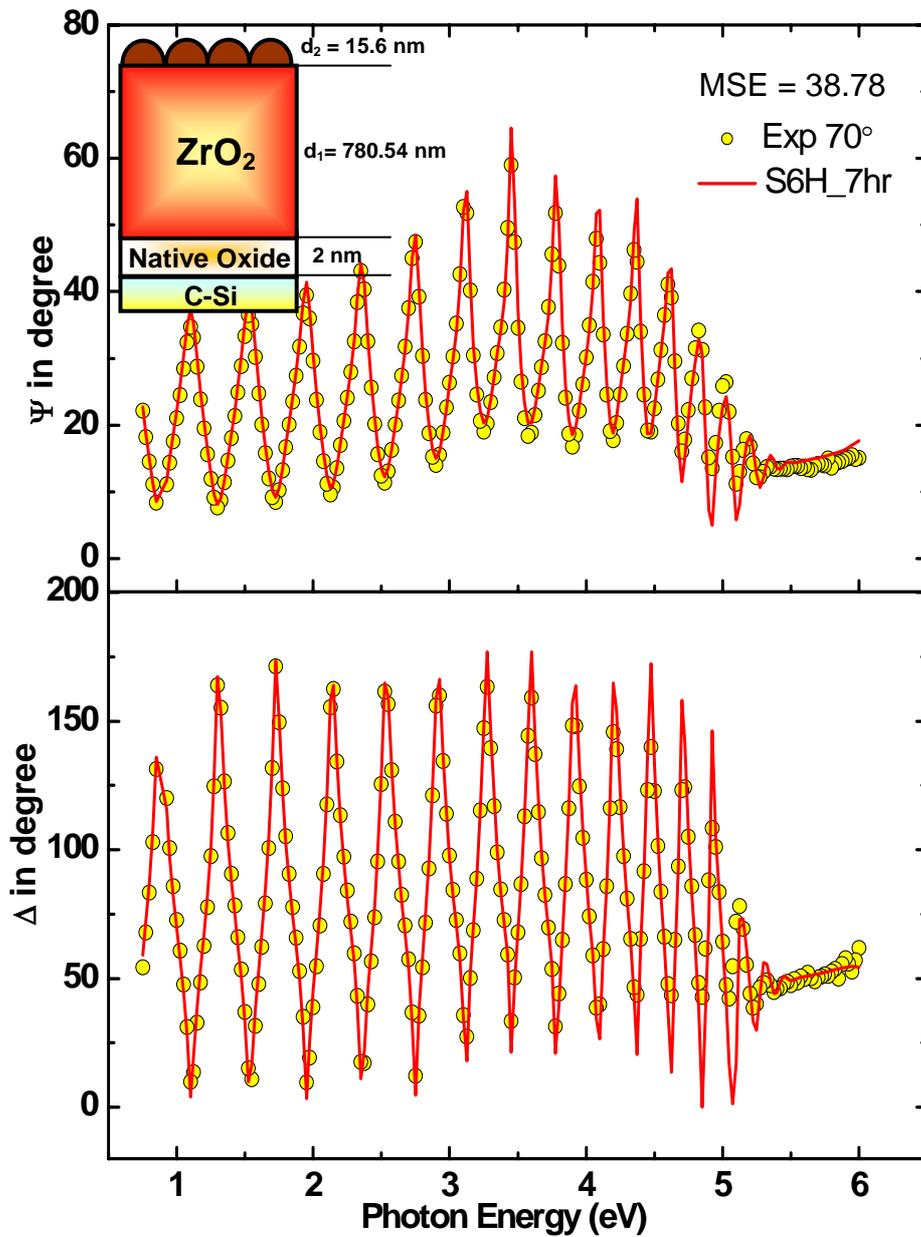
ภาพที่ 4.5

เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูด (Ψ) และการเปลี่ยนแปลงเฟส (Δ) ของแสงระหว่างพลังงานโฟตอน 0.75-6 อิเล็กตรอนโวลต์ จากการวัดด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปออปติคัลโพลาไรซ์มุมตกกระทบ 70 องศา ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ทำการเคลือบบน C-Si เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้แบบจำลองทางกายภาพสองชั้นและแบบจำลองทางแสงจากสมการทาวน์ลอเรนซ์ (Tauc-Lorentz) 2 oscillator



ภาพที่ 4.6

เปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูด (Ψ) และการเปลี่ยนแปลงเฟส (Δ) ของแสงระหว่างพลังงานโฟตอน 0.75-6 อิเล็กตรอนโวลต์ จากการวัดด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปออปติคัลโพลาไรซ์มุมตกกระทบ 70 องศา ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ทำการเคลือบบน C-Si เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้แบบจำลองทางกายภาพสองชั้นและแบบจำลองทางแสงจากสมการทาวน์ลอเรนซ์ (Tauc-Lorentz) 2 oscillator



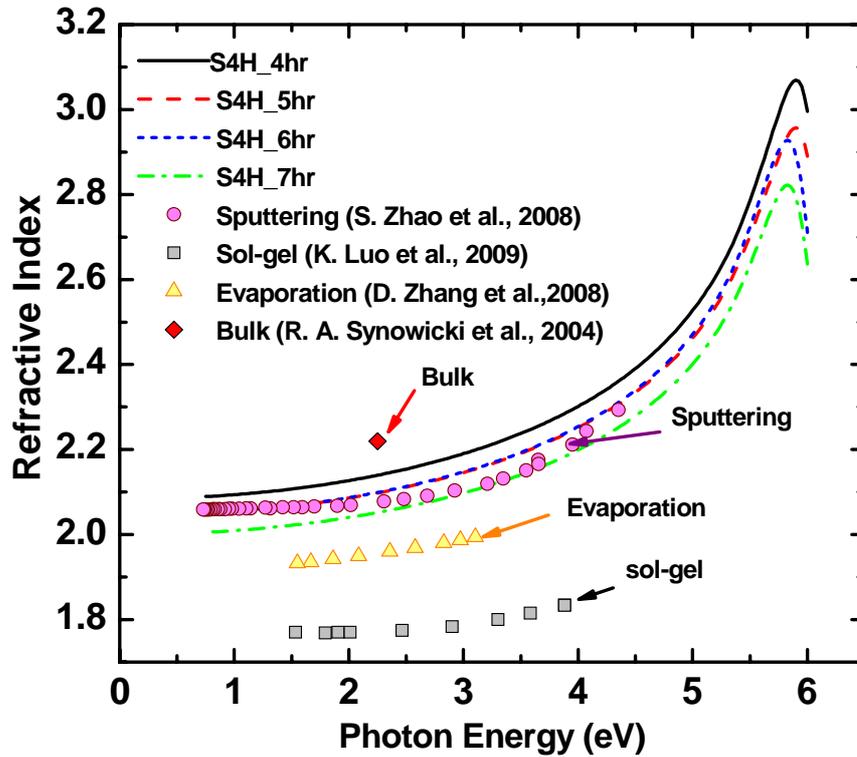
4.1.1.3 ค่าดัชนีหักเห ค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญและค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์

จากการสร้างแบบจำลองที่มีความเหมาะสมสำหรับวิเคราะห์สมบัติทางแสงและความหนาของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ในหัวข้อที่ 4.1.1.2 โดยสามารถวิเคราะห์ค่าดัชนีหักเหและค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญ เมื่อนำค่าดัชนีหักเหของฟิล์มที่เคลือบด้วยเวลาต่างกันมาเปรียบเทียบกับดังภาพที่ 4.7 พบว่า ค่าดัชนีหักเหมีแนวโน้มลดลงเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหของฟิล์มที่เตรียมได้กับค่าดัชนีหักเหของ Bulk ZrO_2 (2.22) (R. A. Synowicki et al., 2004) ก็จะเห็นว่ามีความต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการเคลือบมีความหนาแน่นในการรวมตัว (Packing density) ที่ต่ำกว่า (S. Zhao et al., 2008) และเมื่อทำการเคลือบฟิล์มด้วยเวลามากขึ้นก็มีความเป็นไปได้ที่จะทำให้ Packing density ของฟิล์มลดลง ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้จากช่องว่างที่เป็น Defect ที่เกิดในระหว่างกระบวนการเคลือบฟิล์ม เนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่เข้ามาติดหน้าเป้าทำให้การเคลือบเกิดความไม่ต่อเนื่อง ทำให้สภาพการนำไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบเปลี่ยนไป

เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยของ S. Zhao และคณะ (S. Zhao et al., 2008) ซึ่งเตรียมฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์โดยวิธีสเป็คเตอรืง เช่นเดียวกัน พบว่า มีค่าดัชนีหักเหใกล้เคียงกัน และเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม ZrO_2 ที่เตรียมโดยวิธีระเหยสาร (D. Zhang et al., 2008) และวิธีโซลเจล (K. Luo et al., 2009) พบว่า ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มที่เตรียมในงานวิจัยมีค่าดัชนีหักเหที่สูงกว่าฟิล์มที่เตรียมจากสองวิธีนี้ เนื่องจากการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีสเป็คเตอรืงอะตอมของสารเคลือบมีพลังงานจากการชนของอะตอมสูงถึงประมาณ 1-10 อิเล็กตรอนโวลต์ จึงทำให้อะตอมหรือโมเลกุลมีพลังงานมากพอที่สามารถเคลื่อนที่อยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น (Packing density) และมีโอกาสในการจัดเรียงตัวกันเป็นโครงสร้างแบบผลึก ในขณะที่ฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีระเหยสารอะตอมของสารเคลือบมีพลังงานจากการให้ความร้อนแล้วระเหยเป็นไอเพียง 0.1-1 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้อะตอมอาจมีการจัดเรียงตัวแบบอสัณฐาน ทำให้มีค่าดัชนีหักเหต่ำ เช่นเดียวกับฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการรวมตัวกันทางเคมี ทำให้อะตอมหรือโมเลกุลของสารมีพลังงานไม่เพียงพอที่จะทำให้มีการจัดเรียงตัวกันให้ใกล้ชิดกัน จึงทำให้มีค่าดัชนีหักเหต่ำกว่าวิธีสเป็คเตอรืงและวิธีระเหยสาร

ภาพที่ 4.7

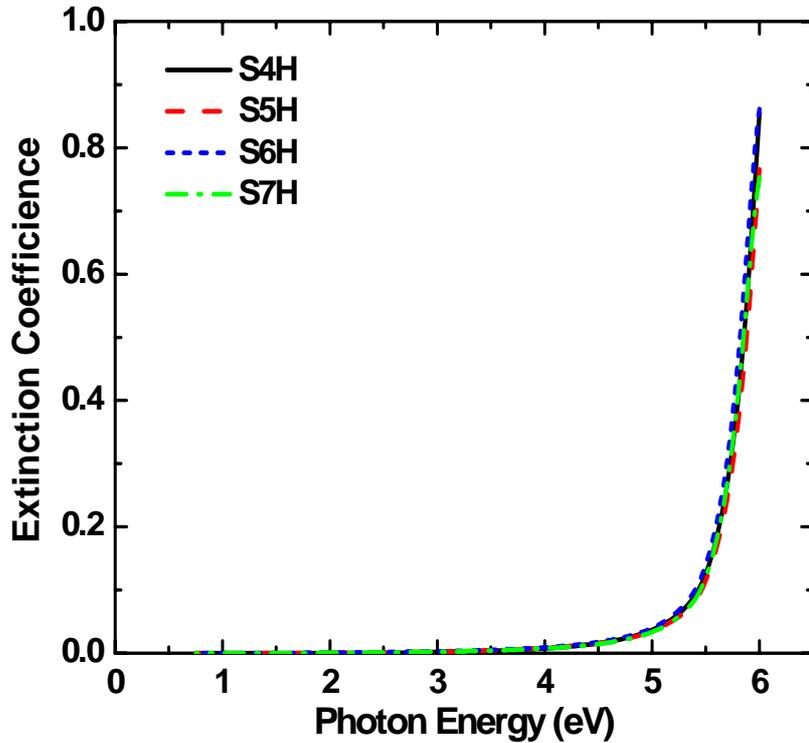
ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ S4H S5H S6H และ S7H ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ



จากภาพที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ความหนาต่างกับค่าพลังงานโฟตอน พบว่า ในช่วงพลังงานโฟตอน 0.75-3 อิเล็กตรอนโวลต์ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีค่าน้อยมาก จึงทำให้แสงสามารถส่งผ่านวัตถุได้ดี แต่เมื่อเข้าสู่ช่วงพลังงานโฟตอนตั้งแต่ 4 อิเล็กตรอนโวลต์ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเริ่มมีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงพลังงานโฟตอนตั้งแต่ 5 อิเล็กตรอนโวลต์ ขึ้นไป แสดงว่าในช่วงพลังงานโฟตอนตั้งแต่ 5 อิเล็กตรอนโวลต์ นี้มีการดูดกลืนแสงมาก

ภาพที่ 4.8

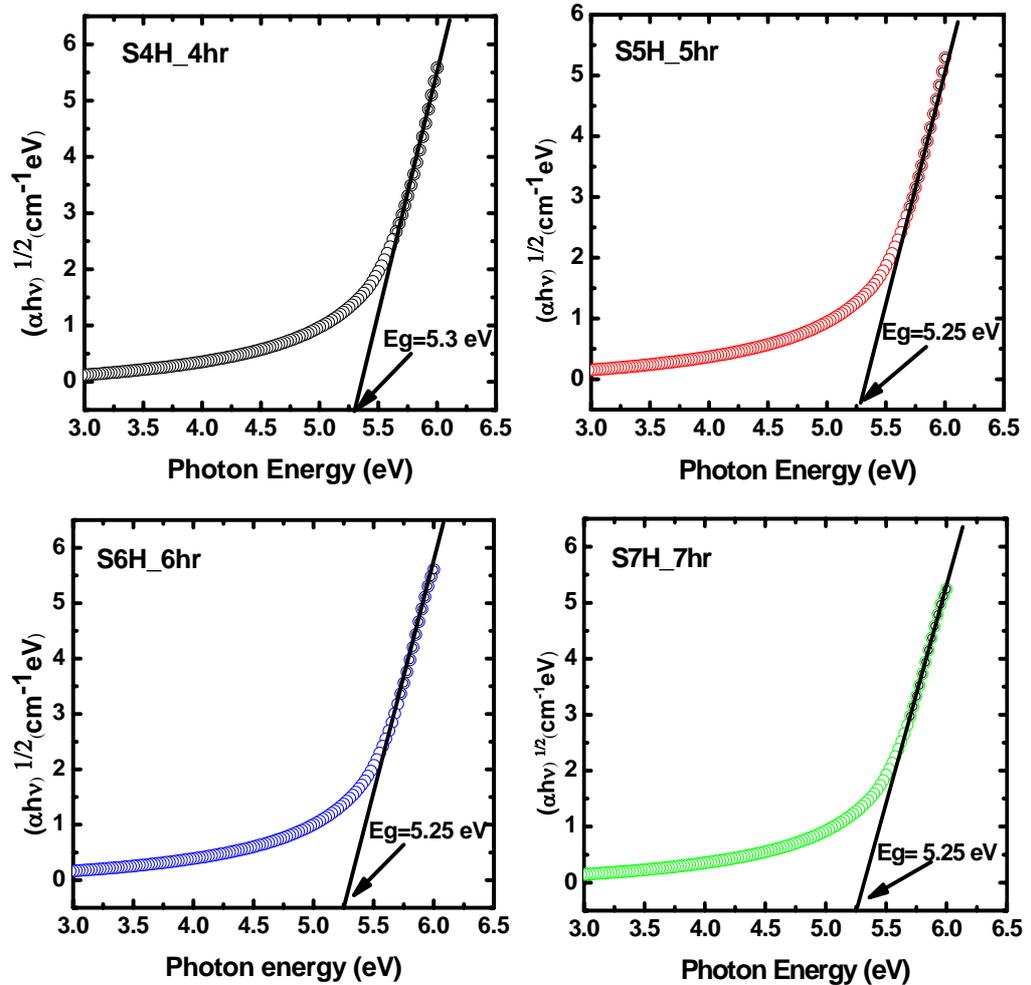
ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ S4H S5H S6H และ S7H ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ



ในการหาค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ จะทำการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน โดยการนำค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SE ไปแทนในสมการที่ (2.23) และ คำนวณหาช่องว่างพลังงานจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^{1/2}$ กับ hv ดังภาพที่ 4.9 พบว่า ฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ความหนาต่างก็มีค่าช่องว่างพลังงานใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 5.25-5.30 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มเซอริโคเนียมมีค่าต่ำกว่าค่าช่องว่างพลังงานของ Bulk เฟสโมโนคลินิก ซึ่งมีค่าเท่ากับ 5.4 eV (B. Kralik et al., 1998) เนื่องจากฟิล์มอาจมีความบกพร่อง (Defect) จึงทำให้มีค่าช่องว่างพลังงานต่ำกว่าของ Bulk

ภาพที่ 4.9

ช่องว่างพลังงานของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ S4H S5H S6H และ S7H
 ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ



ตารางที่ 4.6

ช่องว่างพลังงานของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบด้วยเวลาต่างกัน

| Sample no. | Deposition time (hr) | Optical bandgap (eV) |
|------------|----------------------|----------------------|
| S4H | 4 | 5.30 |
| S5H | 5 | 5.30 |
| S6H | 6 | 5.25 |
| S7H | 7 | 5.25 |

4.1.2 การใช้เทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรีในการวิเคราะห์ฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

การวิเคราะห์สมบัติทางแสงและความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคสเปกโตรโฟโตเมทรีเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่มีความนิยม เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ค่าคงที่ทางแสง จากการนำค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงมาคำนวณ เช่น วิเคราะห์ค่าดัชนีหักเหด้วยสมการ Swanepole และการหาความหนาของฟิล์มโดยใช้สมการการแทรกสอดของแสง ดังจะได้กล่าวต่อไป

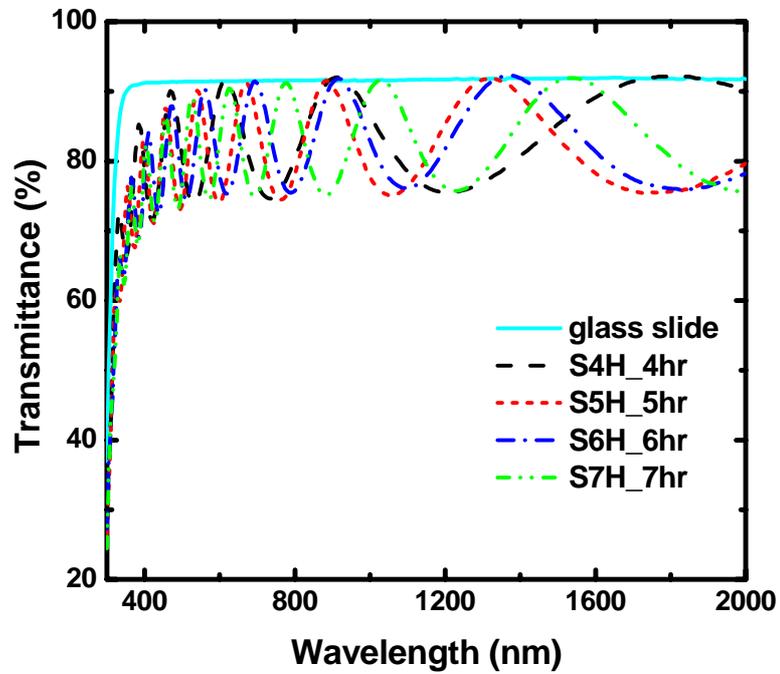
4.1.2.1 สเปกตรัมทางแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

ทำการศึกษาเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงเพื่อคำนวณหาค่าดัชนีหักเหของแสงและความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมลงบนกระจกสไลด์ ด้วยเวลาในการเคลือบ 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เวลาในการเคลือบต่างกัน โดยผลของสเปกตรัมเป็นผลจากการแทรกสอดของคลื่นแสง พบว่า เมื่อเวลาในการเคลือบมากขึ้น รั้วการแทรกสอดของคลื่นแสงเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาการส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร พบว่า ฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบเป็นเวลา 5 ชั่วโมงมีค่าการส่งผ่านสูงสุด (ตารางที่ 4.7) และเมื่อนำค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มที่ความหนาแตกต่างกัน ไปคำนวณการส่งผ่านแสงเฉลี่ยในช่วงตามมองเห็น ($T_{avg_{vis}}$) ดังสมการที่ (3.15) พบว่าฟิล์มทั้งหมดมีค่าการส่งผ่านแสงเฉลี่ยมากกว่า 80% ซึ่งถือว่าฟิล์มมีระดับความใสที่ดี ดังภาพที่ 4.11

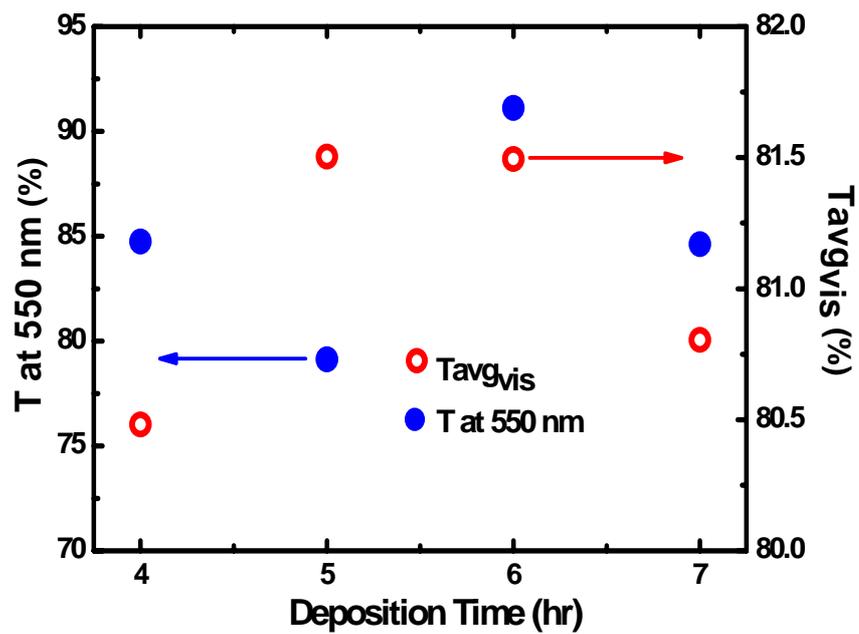
ภาพที่ 4.10

เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยเวลาต่างกัน



ภาพที่ 4.11

เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร และเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงเฉลี่ย ในช่วงตามมองเห็นของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยเวลาต่างกัน



ตารางที่ 4.7

ผลของเวลาในการเคลือบฟิล์มต่อการส่งผ่านแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

| Sample No. | Deposition time (hr) | %T at 550 nm | %Tavg _{vis} |
|------------|----------------------|--------------|----------------------|
| S4H | 4 | 76.02 | 81.18 |
| S5H | 5 | 88.78 | 80.73 |
| S6H | 6 | 88.68 | 81.69 |
| S7H | 7 | 80.05 | 81.17 |

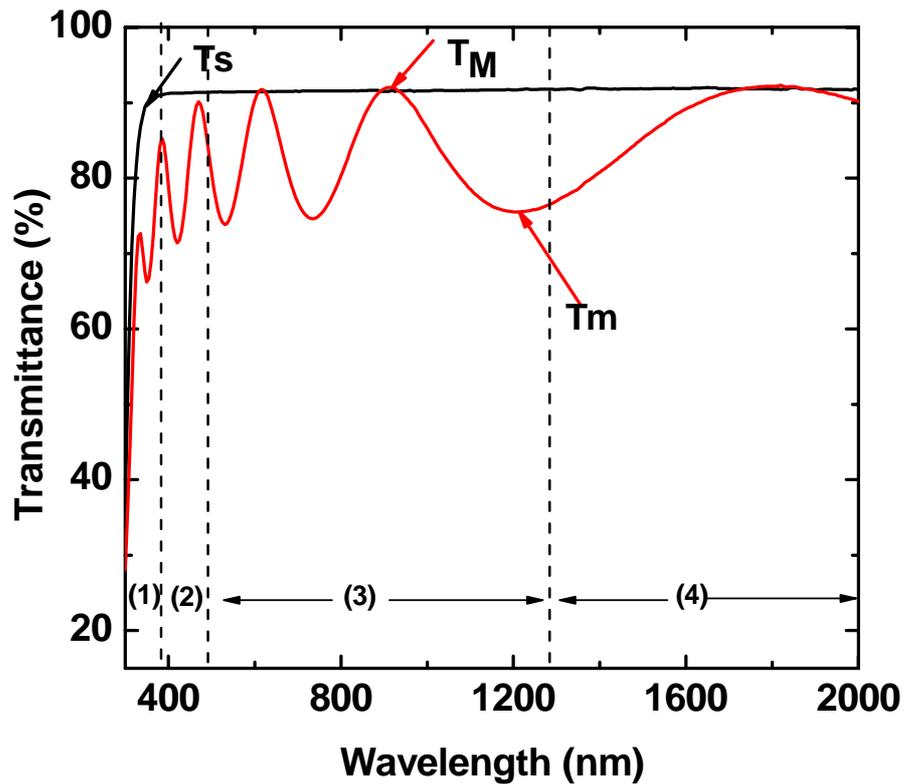
4.1.2.2 ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

ในหัวข้อนี้จะนำค่าที่ได้จากเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงจากตอนที่ 4.1.2.1 มาคำนวณค่าดัชนีหักเหโดยใช้สมการ Swanepoel แล้ว ทำการเปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหจากเทคนิค SE และค่าดัชนีหักเหจากรายงานวิจัยก่อนหน้านี้

ในการคำนวณค่าดัชนีหักเหจากสมการ Swanepoel นั้นต้องเลือกสมการที่ใช้ในคำนวณค่าดัชนีหักเหที่มีความเหมาะสมกับบริเวณที่มีการส่งผ่านแสง ภาพที่ 4.12 แสดงกราฟการส่งผ่านแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 บริเวณ ได้แก่ (1) บริเวณที่มีการดูดกลืนแสงมาก (Strong absorption) (2) บริเวณที่มีการดูดกลืนแสงปานกลาง (Medium absorption) (3) บริเวณที่มีการดูดกลืนแสงน้อย (Weak absorption) และ (4) บริเวณที่ไม่มีการดูดกลืนแสง (Transparent region) ในการหาค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ในการทดลองนี้จะนำค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงที่มีการดูดกลืนแสงปานกลาง (บริเวณ 3) และช่วงที่มีการดูดกลืนแสงน้อย (บริเวณ 4) มาคำนวณ เนื่องจากบริเวณดังกล่าวมีการดูดกลืนแสงค่อนข้างน้อย จึงสามารถคำนวณค่าดัชนีหักเหบริเวณดังกล่าวด้วยสมการอย่างง่าย ดังสมการที่ (2.44)

ภาพที่ 4.12

เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเคลือบเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
เคลือบลงบนกระจกที่มีการส่งผ่านแสงเป็น T_s พีคการส่งผ่านแสงสูงสุด T_M
และพีคการส่งผ่านแสงต่ำสุดเป็น T_m

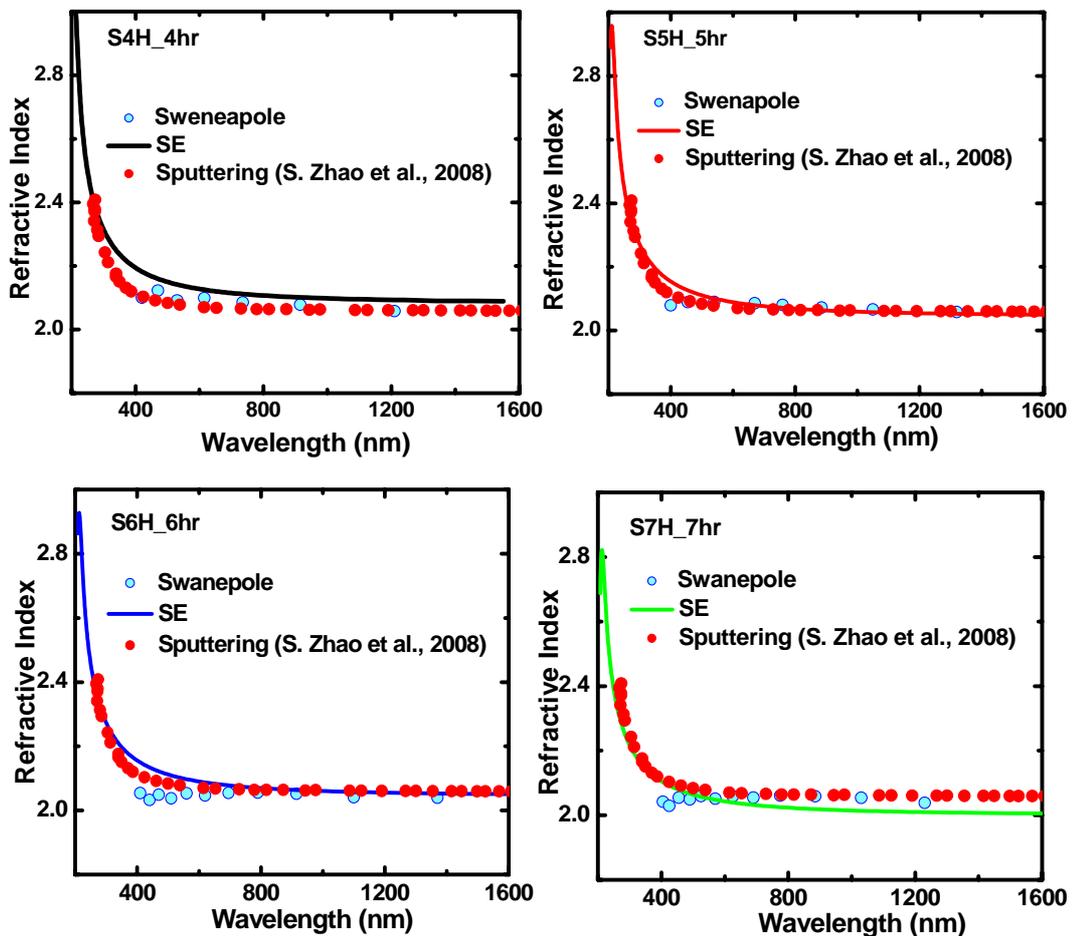


ภาพที่ 4.13 แสดงการเปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ ที่ทำการเคลือบเป็นเวลา 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง จากการคำนวณด้วยสมการ Swanepole เทคนิค SE และจากรายงานอ้างอิงของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีสปีดเทอริง (S. Zhao et al., 2008) พบว่า ค่าดัชนีหักเหที่คำนวณจากสมการ Swanepole สามารถหาค่าดัชนีหักเหได้เพียงบางความยาวคลื่นแสงเท่านั้น โดยฟิล์มที่เคลือบด้วยเวลามากขึ้น สามารถหาค่าดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่นแสงต่างๆได้มากขึ้น เนื่องจากเมื่อฟิล์มมีความหนามากขึ้น สามารถนำค่าการส่งผ่านแสงสูงสุดและต่ำสุดมาใช้เพื่อคำนวณหาค่าดัชนีหักเหได้มากขึ้น โดยสังเกตเห็นได้ว่า สมการ Swanepole สามารถหาค่าดัชนีหักเหได้ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นแสง 400 นาโนเมตรขึ้นไป แต่ค่าดัชนีหักเหที่นำเชื่อถือและมีความใกล้เคียงกับรายงานอ้างอิงนั้นอยู่ในช่วงความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 500 นาโนเมตรขึ้นไป เนื่องจากช่วงความยาวคลื่นแสง 400-500 นาโนเมตร ยังมีการดูดกลืนแสงค่อนข้างมาก ซึ่งสมการ Swanepole ที่นำมาใช้คำนวณในบริเวณนี้มีความเหมาะสมสำหรับแสงที่

มีการดูดกลืนน้อย ดังนั้น อาจทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนจากการคำนวณค่าดัชนีหักเหในช่วงความยาวคลื่นแสงดังกล่าวได้ และเมื่อเปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SE พบว่าสามารถวิเคราะห์ค่าดัชนีหักเหตลอดช่วงความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ช่วงอัลตราไวโอเล็ต ช่วงตามองเห็น และช่วงอินฟราเรดได้อย่างถูกต้องและมีความใกล้เคียงกับค่าดัชนีหักเหจากรายงานอ้างอิง

ภาพที่ 4.13

เปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการ Swanepole เทคนิค SE และจากรายงานอ้างอิง



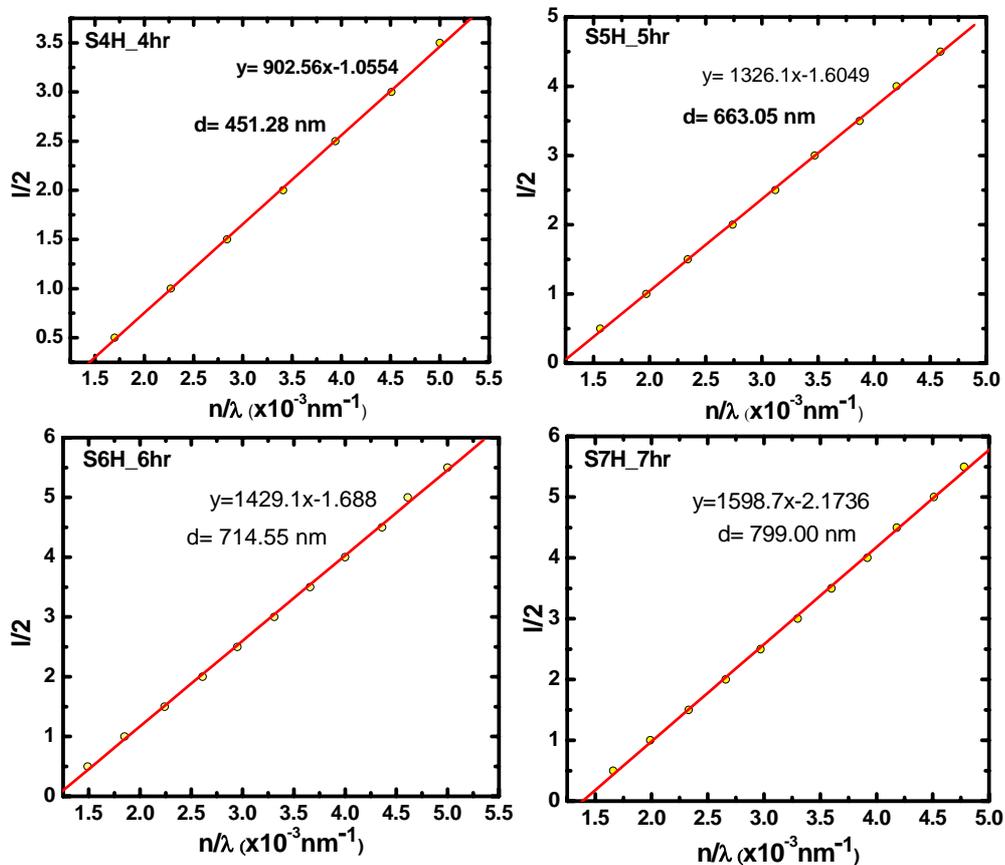
4.1.2.3 ความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์

ต่อไปนี้จะกล่าวถึงการคำนวณความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์โดยนำค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ในตอนที่ผ่านมา (4.1.2.2) มาคำนวณโดยอาศัยวิธีการแทรกสอดของคลื่นแสง จากสมการที่ (2.47) และจะทำการเปรียบเทียบความหนาที่ได้กับความหนาที่ได้จากเทคนิค SE และจากเทคนิค FE-SEM

ภาพที่ 4.14 แสดงข้อมูลในการหาความหนาของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ โดยพลอตกราฟระหว่าง $I/2$ กับ n/λ ความชันของกราฟคือค่า $2d$ เมื่อ I คือ ลำดับความยาวคลื่นแสงที่สามารถคำนวณค่าดัชนีหักเห (1, 2, 3,...) n คือ ค่าดัชนีหักเห และ d คือ ความหนาของฟิล์ม จากกราฟ พบว่า ฟิล์มมีความหนามากขึ้นเมื่อเวลาในการเคลือบฟิล์มสูงขึ้น โดยมีความหนาเท่ากับ 451.28 663.05 714.55 และ 799.00 นาโนเมตร เมื่อทำการเคลือบฟิล์มด้วยเวลา 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ

ภาพที่ 4.14

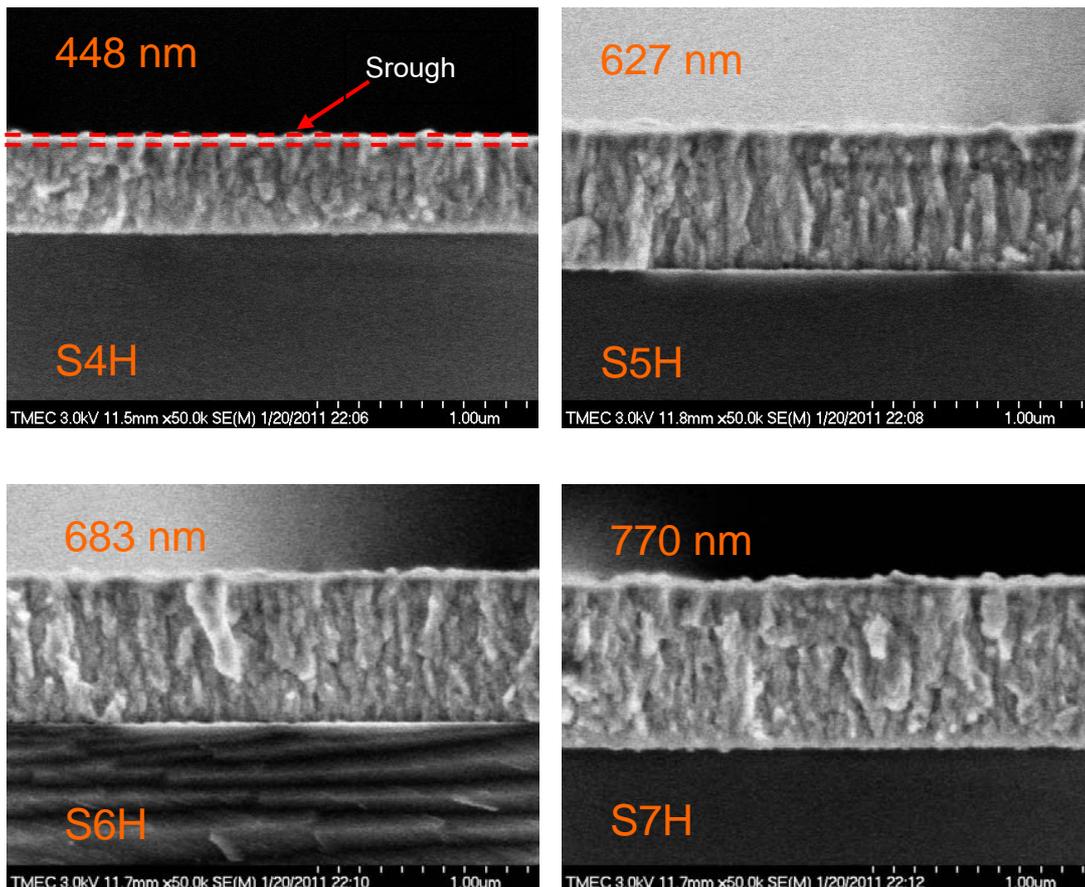
กราฟระหว่าง $I/2$ กับ n/λ ของฟิล์มเซอริโคเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบเป็นเวลา 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง



วิเคราะห์ความหนาของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิค SE และจากการคำนวณด้วยวิธีการแทรกสอดของแสงแล้ว จึงทำการเปรียบเทียบความหนาของฟิล์มจากเทคนิคทั้งสองด้วยการวิเคราะห์ความหนาจากเทคนิค FE-SEM ดังภาพที่ 4.15 พบว่า ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น เมื่อทำการเคลือบด้วยเวลา 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง โดยมีความหนาเท่ากับ 448 627 683 และ 770 นาโนเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบชั้นพื้นผิวขรุขระบนพื้นเนื้อฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์

ภาพที่ 4.15

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ที่ทำการเคลือบฟิล์มด้วยเวลา 4 5 6 และ 7 ชั่วโมง



เมื่อทำการเปรียบเทียบความหนาของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SE วิธีการแทรกสอดของคลื่นแสง และเทคนิค FE-SEM ดังภาพที่ 4.16 พบว่า ความหนาของฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์จากเทคนิค SE มีค่าใกล้เคียงมากกว่าความหนาของฟิล์มที่ได้จากการคำนวณจากวิธีการแทรกสอดของคลื่นแสงเมื่อเทียบกับความหนาจากเทคนิค FE-SEM ทั้งนี้ เนื่องจากการวิเคราะห์ความหนาจากเทคนิค SE มีจำนวนข้อมูลในแต่ละความยาวคลื่นแสง 2 จำนวน ซึ่งได้จากการวัดค่า (Ψ, Δ) และความละเอียดของข้อมูลสามารถวัดได้ในแต่ละ 1 ความยาวคลื่น ในขณะที่การวิเคราะห์ความหนาจากการคำนวณด้วยวิธีการแทรกสอดของคลื่นแสงมีข้อจำกัดทั้งจำนวนข้อมูลในแต่ละความยาวคลื่นแสงมีเพียง 1 จำนวน ซึ่งได้จากการวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสง อีกทั้งความละเอียดของข้อมูลสามารถวัดได้ในแต่ละ 5 ความยาวคลื่น ดังนั้น การวิเคราะห์ความหนาด้วยเทคนิค SE จึงมีความน่าเชื่อถือมากกว่าการคำนวณความหนาจากวิธีการแทรกสอดของคลื่นแสง

ภาพที่ 4.16

เปรียบเทียบความหนาของฟิล์มจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM
เทคนิค SE และวิธีการแทรกสอดของคลื่นแสง

