

บทที่ 2

เอกสารที่เกี่ยวข้องและทฤษฎี

2.1 เอกสารที่เกี่ยวข้อง

การเตรียมฟิล์มบางออกไซด์โปร่งใสนำไฟฟ้านี้ สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น วิธีสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) [7-10] วิธีพัลส์ เลเซอร์ ดีโพสิชัน (pulsed laser deposition) [11] วิธีฟิลเตอร์ คาโทดิก แวกคิวัม อาร์ค เทคนิค (filtered cathodic vacuum arc technique) [12] วิธีคาโทดิก ดีโพสิชัน (cathodic deposition) [13] และวิธีสปัตเตอริง (sputtering) [14-20] เป็นต้น

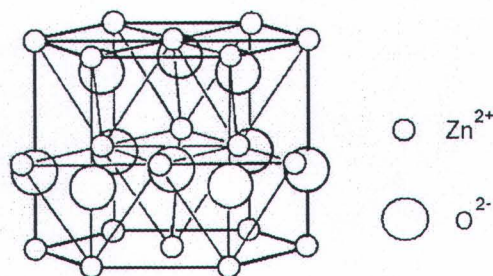
สำหรับฟิล์มบาง AZO ซึ่งมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ ($10^{-4} \Omega\text{cm}$) และการส่งผ่านแสงสูงในช่วง 80 – 90 % โดยเตรียมจากเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่ให้ความร้อนกับแผ่นรองรับ โดยการใช้โลหะจึงค์เป็นเป้าในโหมดดีซี (dc; direct current) หรือใช้เซรามิกส์เป็นเป้าในโหมดอาร์เอฟ (rf; radio frequency) นั้น ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็น TCO ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอะมอร์ฟัสซิลิกอน (a-Si:H) ไมโครคริสตัลไลน์ซิลิกอน ($\mu\text{c-Si:H}$) และแทนเดียมเซลล์ (a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$) แต่ด้วยฟิล์มที่เตรียมด้วยเทคนิคนี้มีพื้นที่ค่อนข้างเรียบ จึงมีการพัฒนาพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยการกัดด้วยกรดเพื่อให้ฟิล์มขรุขระและเพิ่มคุณสมบัติการกระเจิงของแสง (light scattering) ภายในเซลล์ดียิ่งขึ้น [21] อีกทั้งยังขยายสเกลเพื่อใช้ในระดับอุตสาหกรรมในขนาด $30 \times 30 \text{ cm}^2$ โดยพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพประมาณ 11 % [22] อย่างไรก็ตามเซลล์ยังมีราคาสูง ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการเพื่อลดต้นทุนในการผลิตต่ำลง โดยการใช้ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงร่วมกับใช้เซรามิกส์ความหนาแน่นสูงปราศจากก๊าซไวปฏิกิริยาซึ่งเป็นเทคนิคที่ธรรมดาต้นทุนต่ำเพื่อผลิตฟิล์มบาง AZO ประยุกต์ใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์หากแต่ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้ก็ยังไม่สูงนัก [23-24]

ดังนั้นจึงมีการวิจัยพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพโลทเทรปปิงของฟิล์มบาง AZO [25-26] และมีนักวิจัยหลายกลุ่มมุ่งเน้นพัฒนาฟิล์มบาง TCO โดยการเจืออินเดียมในฟิล์มจึงค์ออกไซด์ [27] หรือการเจือ Co หรือ Cr รวมใน AZO [28] และมีความพยายามที่จะพัฒนา TCO ชนิดใหม่ เช่น Zn_2SnO_4 [29], ZnSnO_3 [30], MgIn_2O_4 [31] Zn_2InO_5 [32], $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [33] อย่างไรก็ตามคุณสมบัติทางด้านกายภาพและเคมีของฟิล์ม TCO ก็ถูกจำกัดโดยคุณสมบัติของสารหลักที่ใช้ และมีรายงานถึงฟิล์ม TCO ในระบบสารประกอบที่มี 2 และ 3 องค์ประกอบเช่นระบบ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ [34] และ $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ [35] โดยสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ TCO สามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมี ซึ่งอาจทำให้ฟิล์ม TCO มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานเฉพาะทางมากขึ้น แต่ยังไม่มียางานด้านคุณสมบัติทางโลทเทรปปิงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ของ TCO ชนิดใหม่นี้

2.2 ทฤษฎี

2.2.1 ซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) และมีโครงสร้างเป็นแบบเวิร์ตไซด์ (wurtzite structure) โดยมีไอออนของออกซิเจน (O^{2-}) อยู่ในตำแหน่งเฮกซะโกนอลโคลสแพค (hexagonal close packed:HCP) และไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) อยู่ในตำแหน่งฮาฟเตตระฮีดรอน (half tetrahedral) โดยแต่ละไอออนของซิงค์จะมีไอออนของออกซิเจน 4 ไอออนอยู่โดยรอบ ดังภาพประกอบ 2.1 โดยมีคุณสมบัติดังตาราง 2.1



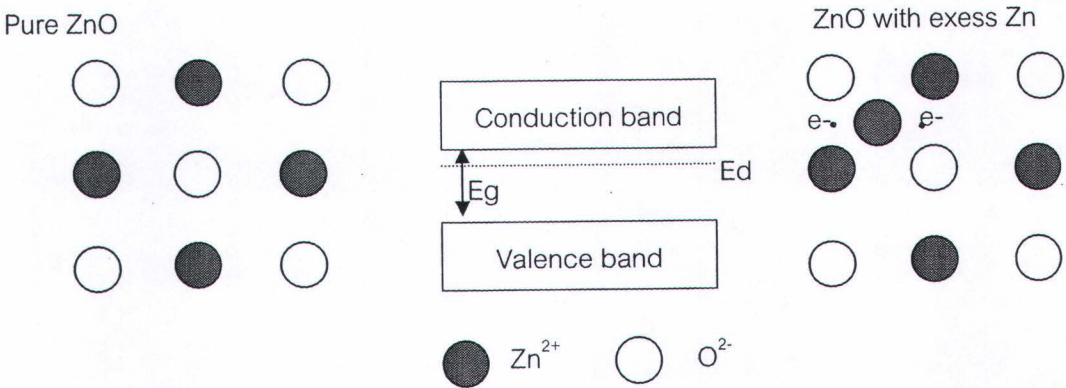
ภาพประกอบ 2.1 โครงสร้างแบบ เวิร์ตไซด์ของ ZnO [36]

มีรายงานว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ สามารถทำให้ลดลงได้ 10 เท่าด้วยการเติมสารเจือประเภทไตรวาเลนต์ แคทไอออน (trivalent cation) เช่นอะลูมิเนียม (Al) ในปริมาณ 0.5 – 1 % หรือให้เกิดอัตราการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (quenching) ที่อุณหภูมิสูง หรือการให้ความร้อนในบรรยากาศเหมาะสมเพื่อเพิ่มอิเล็กตรอนอิสระซึ่งเป็นพาหะนำไฟฟ้า และสามารถทำให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นประมาณ 100 เท่าด้วยการเติมสารเจือประเภทโมโนวาเลนต์ แคทไอออนในปริมาณเดียวกัน [37]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของซิงค์ออกไซด์ [37]

Energy gap	3.2 eV
Electron mobility	180 cm ² /V s
Hole mobility	-
Conductivity	10 ² Sm ⁻¹
Density	5.67 g/cm ³
Electrical resistivity	0.01 Ωm
Thermal conductivity	25 W m ⁻¹ K ⁻¹ (at 20 °C)
Start vaporize at around	1000 °C
Refractive index	2.008 in visible light
- Transparent infrared region in wavelengths	1.5-15 μm

ซิงค์ออกไซด์ เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นโดยมีอะตอมผู้ให้ 2 ส่วน คือ ตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) และอะตอมแทรกของ Zn²⁺ (interstitial zinc atom) ซึ่งทั้งคู่ให้อิเล็กตรอนอิสระในโครงสร้าง [38-39] โดยตำแหน่งว่างของออกซิเจนเกิดจากพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิห้องทำให้ออกซิเจนมีพลังงานมากพอที่จะหลุดออกจากตำแหน่งจึงเกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นสำหรับอะตอมแทรกของ Zn²⁺ ซึ่งให้อิเล็กตรอนอิสระ เกิดจากอะตอมส่วนเกินของ Zn²⁺ แทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างในรูปไอออนและให้อิเล็กตรอนอิสระ 2 ตัวดังรูป 2.2 ดังนั้นเมื่อเพิ่มพลังงานเพียงเล็กน้อยให้กับอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่กลายเป็นพาหะนำไฟฟ้าโดยทำให้ซิงค์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น



ภาพประกอบ 2.2 แสดงการเกิดอิเล็กตรอนอิสระซึ่งเป็นพาหะนำไฟฟ้าในซิงค์ออกไซด์

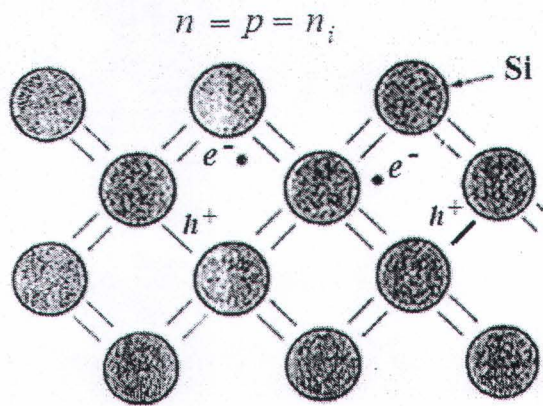


2.2.2 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำ [40] เป็นวัสดุที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงกว่าไดอิเล็กทริกแต่ต่ำกว่าตัวนำ ลักษณะแถบพลังงาน (Energy band) โดยทั่วไปจะประกอบด้วยแถบวาเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) มีช่องว่างพลังงาน (Energy gap : E_g) ซึ่งมีความกว้างไม่เกิน 4 eV กันระหว่างแถบทั้งสองนี้ เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานมากพอก็จะสามารถข้ามช่องว่างพลังงานไปยังแถบการนำและทำให้เกิดการนำกระแสได้ ซึ่งสารกึ่งตัวนำแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor) และสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic semiconductor)

1. สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor)

สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ [40] จะยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนซ์ เช่น ซิลิกอน หรือเจอร์มาเนียม ซึ่งอยู่ในธาตุหมู่ 4A ดังภาพประกอบ 2.3 การนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้อธิบายได้โดยพิจารณาแถบพลังงาน ดังภาพประกอบ 4 ที่ 0 K สารกึ่งตัวนำมีแถบวาเลนซ์ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม แต่แถบการนำจะว่างเปล่าไม่มีพาหะประจุอยู่เลย แต่ถ้าทำให้อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการสั่นสะเทือนและทำให้วาเลนซ์อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่หลุดออกจากพันธะโควาเลนซ์กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระและสามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้ เนื่องจากช่องว่างพลังงานในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์มีความกว้างไม่มากนัก ไม่จำเป็นต้องให้พลังงานสูงแก่อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนก็สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำได้ การเคลื่อนที่ของวาเลนซ์อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะทำให้เกิดโฮล (Hole) เกิดขึ้น ตัวอย่างเช่น ซิลิกอนที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว เมื่อให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น พลังงานความร้อนที่ระดับอุณหภูมิห้องก็เพียงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้ การที่อิเล็กตรอนกระโดดจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำจะทำให้เกิดโฮลในแถบวาเลนซ์ ซึ่งโฮลที่เกิดขึ้นมีประจุเป็นบวกและเกิดอิเล็กตรอนในแถบการนำซึ่งมีประจุไฟฟ้าเป็นลบโดยเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน - โฮล (Electron - hole pair) ดังภาพประกอบ 2.4 ดังนั้นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์จึงมีพาหะนำไฟฟ้า 2 ชนิด คือ อิเล็กตรอนและโฮล



n = ความหนาแน่นอิเล็กตรอนในแถบการนำ

p = ความหนาแน่นโฮลในแถบวาเลนซ์

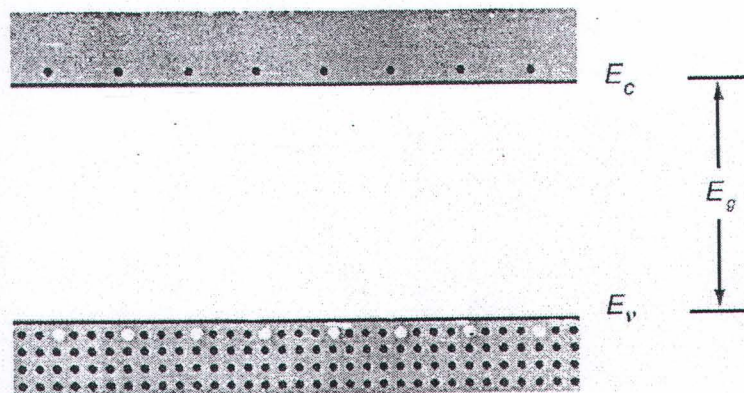
n_i = ความหนาแน่นพาหะตัวนำใน

สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

e^- : Electron

h^+ : Hole

ภาพประกอบ 2.3 แสดงคู่อิเล็กตรอนและโฮลในพันธะโควาเลนต์ของผลึกซิลิกอน [40]



ภาพประกอบ 2.4 แถบพลังงานสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor) [40]

2. สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic semiconductor)

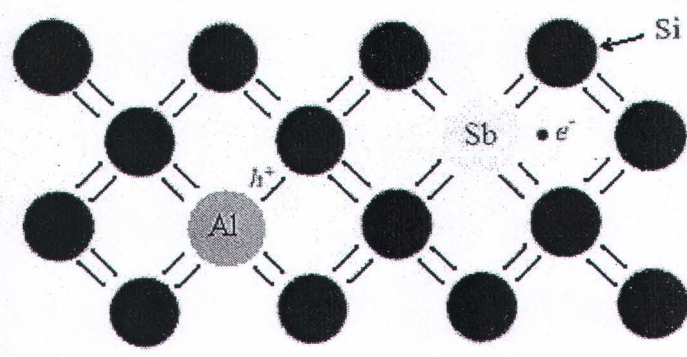
สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ [40] สามารถแสดงคุณสมบัติการนำไฟฟ้าได้โดยการเติมสารเจือลงในอะตอมตัวทำละลาย ทำให้เกิดการละลายของแข็งแบบแทนที่หรือการแทรก สารเจือที่เติมลงไปช่วยให้อิเล็กตรอนหรือโฮลเกิดขึ้นมาในแลตทิซ ก่อให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ โดยสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ชนิดเอ็น (n) และชนิดพี (p)

ก) สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor)

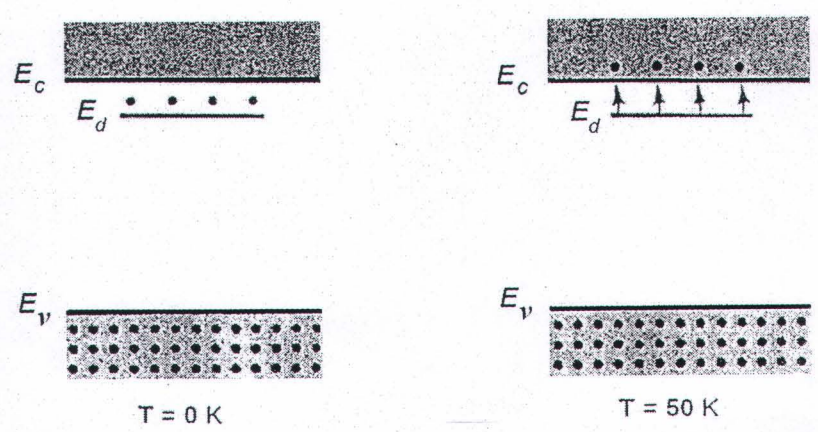
สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดเอ็น (n-type semiconductor) คือ สารกึ่งตัวนำที่มีพาหะประจุลบมากกว่าพาหะประจุบวก เพราะมีอิเล็กตรอนเพิ่มมาจากสารเจือ ตัวอย่างเช่น พลวง (Sb) ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวถูกเติมลงไปในซิลิกอน (Si) ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว ดังภาพประกอบ 2.5 อิเล็กตรอนจากสองอะตอมจับคู่กันด้วยพันธะโควาเลนต์ 4 พันธะ และจะเหลือวาเลนซ์อิเล็กตรอนของพลวง 1 ตัวดึงดูดกับนิวเคลียสของพลวงอย่างหลวมๆ ด้วยพลังงานพันธะเพียง 0.044 eV อิเล็กตรอนของพลวงต้องการพลังงานเพิ่มขึ้นอีกเพียง 0.044 eV ก็จะกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระและสามารถนำกระแสได้ เรียกสารที่เจือพลวงว่า ตัวให้ (donor) โดยมีระดับพลังงานอยู่ใต้แถบการนำเรียกว่า ระดับตัวให้ (Donor level : E_D) ดังภาพประกอบ 2.6

ข) สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor)

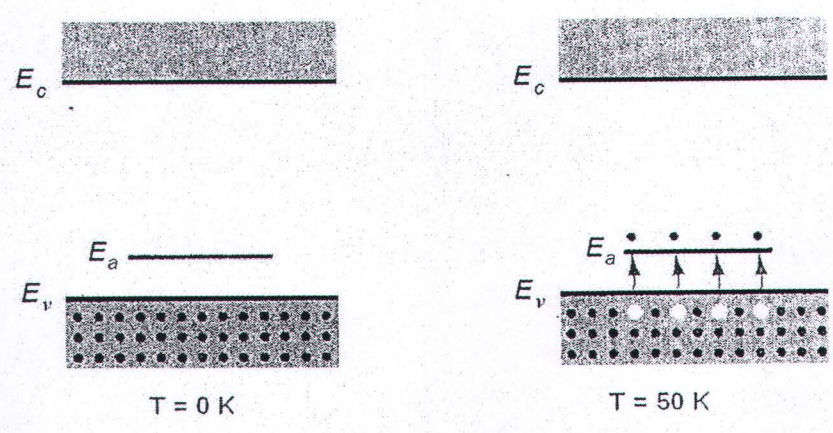
สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดพี (p-type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการเติมสารเจือเพื่อให้มีพาหะประจุบวกมากกว่าพาหะประจุลบ ตัวอย่างเช่นการเติมธาตุหมู่ 3A อันได้แก่ อลูมิเนียม (Al) อินเดียม (In) ลงในซิลิกอน เมื่ออะตอมซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัวของสารเจือมีพันธะโควาเลนต์กับอะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว ทำให้เกิดโฮล 1 โฮลขึ้นในโครงสร้าง และพร้อมที่จะรับอิเล็กตรอน จึงเรียกสารเจือเหล่านี้ว่าตัวรับ (Acceptor) ดังภาพประกอบ 2.5 โดยมีระดับพลังงานเหนือแถบวาเลนซ์อิเล็กตรอนเล็กน้อยเรียกว่าระดับตัวรับ (Acceptor level : E_A) ดังภาพประกอบ 2.7 อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์เข้าไปอยู่ในระดับตัวรับนี้ได้ง่ายกว่าเข้าไปอยู่ในแถบการนำ เนื่องจากใช้พลังงานน้อยกว่า เมื่ออิเล็กตรอนออกไปจากแถบวาเลนซ์แล้วจะทำให้เกิดโฮลที่มีสภาพเคลื่อนที่ได้ ซึ่งทำให้มีการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้



ภาพประกอบ 2.5 แสดงตัวให้และตัวรับอิเล็กตรอนในพันธะโควาเลนต์ของผลึกซิลิกอน [40]



ภาพประกอบ 2.6 แถบพลังงานสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น [40]



ภาพประกอบ 2.7 แถบพลังงานสารกึ่งตัวนำชนิดพี [40]

2.2.3 การนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียม (AlZO)

ในโครงสร้างของ ZnO อะตอมของ Zn ทำพันธะกับ O โดยเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้น ZnO จะสูญเสียออกซิเจน (O) ไปทำให้อิเล็กตรอนของซิงค์ 2 อิเล็กตรอนไม่มีพันธะกับ O และเกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งเป็นการเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนอิสระให้มากขึ้น โมเดลก่อนหน้านี้เชื่อว่าผลของการที่ผลึกมีโครงสร้างไม่สมบูรณ์อันเนื่องมาจากอะตอมของ Zn แทรกอยู่ภายในโครงสร้าง ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ แต่ปัจจุบันเป็นที่ยอมรับว่าการนำไฟฟ้าของ ZnO เกิดจากการสูญเสีย O โดยที่อุณหภูมิห้องก็พอเพียงที่จะทำให้เกิดช่องว่าง O อิเล็กตรอนอิสระเหล่านี้เมื่อให้พลังงานกระตุ้นเพียงเล็กน้อยก็สามารถกระโดดขึ้นไปบนแถบการนำไฟฟ้าและสามารถนำไฟฟ้าได้ [39]

คุณสมบัติทางไฟฟ้าของ ZnO ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารเจือในปริมาณน้อยๆ เมื่อเจือ Al_2O_3 และ In_2O_3 ลงไปในโครงสร้างของ ZnO อลูมิเนียมอะตอม (Al^{3+}) และอินเดียมอะตอม (In^{3+}) ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Zn และทำพันธะกับ O ในโครงสร้าง แต่เนื่องจาก Al และ In มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว และ O มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 2 ตัว เมื่อทำพันธะกันแล้วจะมีอิเล็กตรอนเหลือ 1 ตัว ที่ไม่ได้ทำพันธะกับอะตอมของ O แต่จะเกาะอยู่กับนิวเคลียสอย่างหลวมๆ ดังนั้นเมื่อให้พลังงานกระตุ้นเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยก็จะทำให้อิเล็กตรอนนี้กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) และสามารถนำไฟฟ้าได้ โดยในซิงค์ออกไซด์เจือด้วยอลูมิเนียมและอินเดียมนี้ มีอะตอมผู้ให้ 4 ส่วนคือ ตำแหน่งว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) อะตอมแทรกของ Zn^{2+} (interstitial zinc atom) อะตอมสารเจือ Al^{3+} (doped Al atom) และอะตอมสารเจือ In^{3+} (doped In atom)

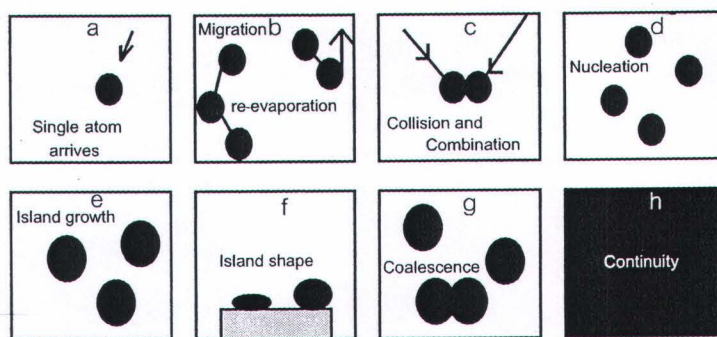
2.2.4 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง [41-44]

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการทำให้ธาตุหรือสารประกอบจากเป่า ตกลงเคลือบบนแผ่นรองรับ ซึ่งสามารถทำได้จากกระบวนการเคลือบทางเคมี (chemical vapor deposition : CVD) เช่น วิธีสเปร์ย์ ไพโรไลซิส และกระบวนการเคลือบทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition : PVD) เช่น วิธีสปัตเตอริง โดยกระบวนการเกิดฟิล์มบางประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ

1. การสร้างสารเคลือบให้อยู่ในรูปอะตอม โมเลกุล หรืออนุภาค
2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบในรูปอะตอม โมเลกุล หรืออนุภาคมายังแผ่นรองรับ
3. เกิดการควบแน่นและการพอกพูนของสารเคลือบเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นรองรับ

สำหรับการเคลือบฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ สารเคลือบที่ตกกระทบบนแผ่นรองรับมักอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล โดยพลังงานพันธะระหว่างอะตอมสารเคลือบกับแผ่นรองรับและอุณหภูมิเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ของสารเคลือบบนแผ่นรองรับ เมื่ออะตอมสารเคลือบตกกระทบบนแผ่นรองรับจะเกิดการเกาะติดและมีการรวมตัวกันของอะตอมซึ่งทำให้มีความเสถียรมากกว่า

อะตอมเดี่ยว การรวมตัวของอะตอมจากสองอะตอมเป็นสามอะตอมหรือสี่อะตอมเช่นนี้เรียกว่าการเกิดนิวเคลียส (nucleation) ซึ่งขึ้นกับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการพอกพูน ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร จากนั้นกลุ่มอะตอมเริ่มโตขึ้นเป็นกลุ่มก้อน (island growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การโตของกลุ่มอะตอมนี้จะเกิดขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งแต่ละกลุ่มชนกันซึ่งเป็นการรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (agglomeration or coalescence) โดยก้อนของกลุ่มอะตอมนี้จะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (liquid-like behavior) และมีการจัดเรียงตัวในเชิงผลึกวิทยา (crystallographic orientation) การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งฟิล์มเชื่อมกันอย่างต่อเนื่อง (continuity) ดังภาพประกอบ 2.8 โดยเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 400-500 Å ลักษณะผิวโดยทั่วไปของฟิล์มขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินและหุบเขา ดังโมเดลของทอมสัน [45]



ภาพประกอบ 2.8 แสดงการเกิดฟิล์มบาง

เมื่อพิจารณาฟิล์มในสถานะที่เป็นกลุ่มอะตอม การจัดเรียงตัวในเชิงผลึกของกลุ่มอะตอมจะเป็นไปตามโครงสร้างของแผ่นรองรับนั่นคือเมื่อกกลุ่มอะตอมเคลือบบนแผ่นรองรับที่เป็นผลึกหลายทิศทาง (polycrystalline) การจัดเรียงตัวของกลุ่มอะตอมจะเป็นอย่างอิสระ ทำให้ได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างเป็นผลึกหลายทิศทางด้วย หากแผ่นรองรับเป็นผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) ฟิล์มที่ได้จะเป็นผลึกเชิงเดี่ยวด้วย

การเพิ่มอุณหภูมิของแผ่นรองรับทำให้อะตอมมีความสามารถในการเคลื่อนที่มากขึ้น โดยอะตอมที่ผิวมีพลังงานเพิ่มขึ้น และสามารถเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่า การลดอัตราการพอกพูนช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดีขึ้นเพราะอะตอมมีเวลาโตนานพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของแผ่นรองรับสูงและมีอัตราการพอกพูนต่ำ จะได้ฟิล์มที่มีเกรนขนาดใหญ่ มีข้อบกพร่องในเกรนน้อย และฟิล์มที่ได้มีความหนามากพอสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์

การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปีดโคโรนนั้นสารเคลือบที่ตกกระทบบนผิวรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล และเกิดการฟอร์มตัวจนพอกพูนเป็นชั้นฟิล์มบางขึ้น ในช่วงเวลานั้นการฟอร์มตัวของฟิล์มบางจะมีปัจจัยหลายอย่าง เช่น พลังงานจลน์ของอะตอมสารเคลือบ พลังงานพันธะระหว่างอะตอมสารเคลือบ (Bonding energy) กับแผ่นรองรับและอะตอมสารเคลือบด้วยกัน อุณหภูมิของแผ่นรองรับ (Substrate temperature) และตำแหน่งของอะตอมสารเคลือบที่ตกกระทบบนผิว การเกิดและการโตของฟิล์มบาง สามารถแบ่งออกเป็นลำดับขั้นได้ดังนี้

1. อะตอมจากเป่าสารเคลือบที่ถูกชนด้วยของไหลอุณหภูมิกว้างที่มีพลังงานสูง จะหลุดออกและเคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์ผ่านระบบสุญญากาศ ที่มีอนุภาคของก๊าซ และพลาสมาบรรจุอยู่
2. เมื่ออะตอมตกลงมาที่ผิวแผ่นรองรับ อะตอมที่ตกลงมาจะมีพลังงานที่ได้รับจากการถ่ายเทโมเมนตัมจากการชน ทำให้อะตอมมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของพื้นผิว (Surface mobility) ซึ่งเป็นตัวช่วยให้อะตอมสามารถเคลื่อนที่ไปบนผิวแผ่นรองรับได้ เพื่อหาตำแหน่งที่เหมาะสมกับการเกิดนิวเคลียส
3. หลังจากทีอะตอมเคลื่อนที่ไปบนผิวรองรับ อะตอมจะเกิดการรวมตัวเป็นนิวเคลียสได้หลายรูปแบบดังนี้

3.1 เกิดปฏิกิริยากับผิวแผ่นรองรับ โดยอะตอมที่ตกลงมาเกิดพันธะเคมีกับผิวแผ่นรองรับ อะตอมต่ออะตอม ถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับผิวแผ่นรองรับแข็งแรง การเคลื่อนตัวของอะตอมที่ผิวหน้าจะมีค่าต่ำ ทำให้เกิดเป็นนิวเคลียสและอะตอมอื่นบนผิวจะสามารถเข้ามารวมตัวกับนิวเคลียสที่เกิดขึ้นแล้ว เพื่อลดแรงตึงผิว (Surface tension) ระหว่างฟิล์มเคลือบกับแผ่นรองรับ

3.2 ถ้าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมกับแผ่นรองรับมีค่าต่ำ อะตอมก็มีค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของพื้นผิวสูง ทำให้สามารถเคลื่อนที่มารวมตัวกัน ณ ตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดนิวเคลียส คือเป็นตำแหน่งที่สามารถสร้างพันธะได้แข็งแรงกว่า โดยตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดนิวเคลียสนั้น ได้แก่ ลักษณะพื้นผิวที่ไม่ต่อเนื่องหรือรอยขีด ความบกพร่องของระนาบบนผิวแผ่นรองรับ อะตอมแปลกปลอมบนผิวแผ่นรองรับ บริเวณที่มีประจุบนผิวแผ่นรองรับที่เป็นฉนวน พื้นผิวที่มีความแตกต่างทางเคมีหรือเรียงตัวของผลึกที่แตกต่างออกไป เป็นต้น

3.3 เกิดนิวเคลียสจากการที่อะตอมเคลื่อนที่ไปชนกับอนุภาคอื่นที่เคลื่อนที่และอยู่บนผิวแผ่นรองรับ และฟอร์มตัวกันเป็นนิวเคลียสที่เสถียร เมื่ออะตอมเกิดการรวมตัวกันเป็นนิวเคลียสแล้ว ถ้าทำการเคลือบต่อไปก็จะมีจำนวนนิวเคลียสต่อพื้นที่ หรือความหนาแน่นของนิวเคลียสมากขึ้น ซึ่งนิวเคลียสจะเริ่มเชื่อมต่อกันเป็นฟิล์ม และครอบคลุมพื้นที่ผิวทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวของแผ่นรองรับ หรือลักษณะการเรียงตัวของผลึกของผิวแผ่นรองรับสามารถเพิ่มความหนาแน่นของนิวเคลียสที่เคลือบลงบนแผ่นรองรับได้ด้วยการเพิ่ม



อุณหภูมิเคลือบ เพิ่มอัตราการเคลือบ เปลี่ยนแปลงส่วนผสมทางเคมีของผิว เพิ่มการชนเพื่อเพิ่มความบกพร่องในระนาบหรือเพื่อให้ผิวแผ่นรองรับขรุขระเป็นต้น

4. กลไกการโตของนิวเคลียสแบ่งออกเป็น 3 ประเภท โดยแยกตามความแตกต่างของการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมสารเคลือบและแผ่นรองรับ

4.1 กลไกการเกิดการโตแบบขั้นต่อขั้น

4.2 กลไกการเกิดนิวเคลียสแบบ 3 มิติ (Three Dimension Volmer-Weber) เกิดขึ้นเนื่องจากค่าพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ของชิ้นงานกับวัสดุเคลือบแตกต่างกันและโตขึ้นทุกทิศทาง

4.3 กลไกการเกิดนิวเคลียส โดยการฟอร์มตัวกันระหว่างชั้นของแผ่นรองรับกับวัสดุเคลือบส่วนใหญ่มักเกิดกับการเคลือบฟิล์มโลหะบนแผ่นรองรับโลหะ ที่อุณหภูมิต่ำ ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของพื้นผิวก็ต่ำด้วย ในเงื่อนไขนี้การโตของนิวเคลียสจะขึ้นอยู่กับการเชื่อมกับพลังงานพื้นผิวของผิวงานนั้น พิจารณาการเกิดนิวเคลียสแบบ 3 มิติ พบว่าเมื่อเกิดการสะสมของอะตอมที่แพร่ไปบนผิวแผ่นรองรับ และเริ่มเกาะตัวกันเป็นนิวเคลียส การโตของนิวเคลียสในแนวอนจะมีแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีกับผิว ที่เรียกว่าการเติบโตแบบเวตติง (Wetting growth) เช่น ทองบนคาร์บอน อลูมินา ซิลิกอนออกไซด์และโพลีเมอร์ การโตและการรวมตัวกันของนิวเคลียสสามารถลดช่องว่างระหว่างรอยต่อหรือความไม่ต่อเนื่องของโครงสร้างที่รอยต่อของแผ่นรองรับได้ เพราะเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีระหว่างนิวเคลียสและวัสดุที่เป็นแผ่นรองรับ

กรณีที่มีแรงยึดเหนี่ยวทางพันธะเคมีเล็กน้อยระหว่างแผ่นรองรับกับนิวเคลียส จะเกิดการโตอีกแบบต่างหากที่เรียกว่า ลำดับขั้นการโตของเกรนแบบ การเกาะตัว-ช่องแคบ-ต่อเนื่อง (Island-Channel-Continuous Film) ก่อนจะรวมตัวกันนิวเคลียสจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว คือสามารถหมุนและจัดเรียงโครงสร้างได้เอง การเกาะตัวกันเป็นกลุ่มของนิวเคลียสเกิดขึ้น เมื่ออุณหภูมิของนิวเคลียสมีค่าสูงพอที่จะเกิดการแพร่ของอะตอมและการจัดเรียงตัวเป็นนิวเคลียสแบบบอลอัพ (Ball Up) ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยที่สุด ถ้ามีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมเคลือบกับผิวแผ่นรองรับสูงจะมีอัตราการแพร่ต่ำหรือเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบที่แผ่นรองรับ โดยโครงสร้างของฟิล์มบางจะเป็นไปตามเงื่อนไขของอุณหภูมิเคลือบต่ออุณหภูมิหลอมเหลว (T/T_m) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพ ดังภาพประกอบ 2.9

บริเวณ 1 (Zone1)

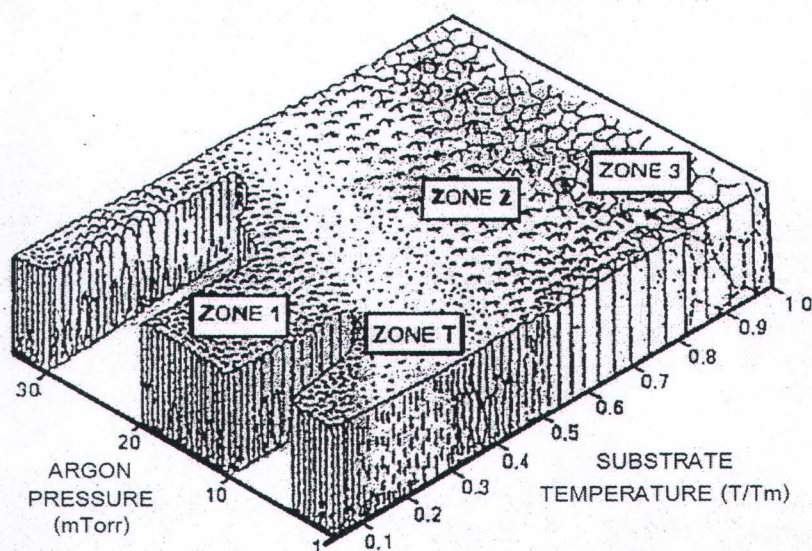
เป็นการเคลือบที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำและความดันก๊าซขณะเคลือบมีค่าสูง อะตอมที่อยู่บนผิวแผ่นรองรับจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มเล็กๆ กระจาย และเกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเรียวยาวแหลมแบบผลึกเรียว (Tapers crystallites) จากนิวเคลียสที่มีปริมาณ

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
วันที่..... 2 กค 2555
เลขทะเบียน..... 245891
เลขเรียกหนังสือ.....

จำกัดทำให้เกิดความหนาแน่นของโครงสร้างต่ำมีช่องว่างขนาดความกว้างในระดับร้อยอังสตรอม ที่ T/T_m เท่ากับ 0 - 0.1 ที่ความดัน 1 mTorr ถ้าความดันก๊าซสูง บริเวณนี้จะขยายกว้างสู่บริเวณที่มี อุณหภูมิสูงขึ้นและทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น ถ้า T/T_m เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูงความหนาแน่น ของก๊าซในภาชนะสุญญากาศมีมากขึ้นอนุภาคจะเคลื่อนที่ตกลงมาได้ยากขึ้นทำให้อนุภาคของผิว เคลือบตกลงมาได้น้อยและขณะที่ตกอาจรวมตัวกับอนุภาคอื่นทำให้อนุภาคที่ตกลงมามีขนาดใหญ่ และมีเวลานานขึ้นในการเคลื่อนที่เพื่อฟอร์มตัวเป็นนิวเคลียส จึงทำให้ช่องว่างระหว่างเกรนมีขนาด ใหญ่เกิดขึ้น ผิวเคลือบที่ขรุขระมักจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการโตของนิวเคลียส โดยอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการโตของฟิล์มมักจะมาจากการระดมยิงของไอออน (Ion bombardment) เป็นส่วนใหญ่

บริเวณ T (Zone T)

เป็นบริเวณต้นแบบสำหรับการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสปัตเตอริงโดยที่ T/T_m อยู่ในช่วง 0.1 - 0.5 ที่ความดันก๊าซระหว่างเคลือบ 1 mTorr เกิดอยู่ในช่วงระหว่างบริเวณ-1 และบริเวณ 2 อะตอมที่อยู่บน ผิวแผ่นรองรับจะมีปริมาณมากขึ้นและได้รับพลังงานการชน อุณหภูมิของแผ่นรองรับจะเพิ่มขึ้น ค่าความสามารถในการเคลื่อนที่ของผิวน้ำก็เพิ่มขึ้นและโครงสร้างในบริเวณ 1 ก็จะเข้าสู่บริเวณ T ซึ่ง จะเริ่มมีเกรนยาว (Fibrous grain) เต็มพื้นที่และขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงขึ้นมาก จึงมีการแพร่ ของอะตอมผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงนั้นเข้าเป็นเนื้อเดียวกันจนกลายเป็นคอลัมน์ (Columnar) ต่อไป โดยปราศจากช่องว่างบริเวณที่ขอบ



ภาพประกอบ 2.9 โมเดลของทอมสัน แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับและ ความดันก๊าซอาร์กอนที่มีต่อฟิล์มในระบบสปัตเตอริง [45]

บริเวณ 2 (Zone 2)

ที่บริเวณ 2 จะมีค่า T/T_m อยู่ระหว่าง 0.5 - 0.8 ที่ความดันก๊าซระหว่างเคลือบ 1 mTorr จะเกิดการแพร่ที่รอยต่อระหว่างขอบเกรน จนเกิดเป็นโครงสร้างคอลลัมน์ที่เกิดจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของผลึกทั้งหลาย ขนาดของเกรนและความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเคลือบและอัตราการเคลือบเพิ่ม (มีผลต่อความสามารถในการเคลื่อนที่ของพื้นผิวของอะตอม) และขนาดของคอลลัมน์จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างขอบของคอลลัมน์

บริเวณ 3 (Zone 3)

บริเวณนี้อุณหภูมิสูงสุด T/T_m อยู่ระหว่าง 0.8 - 1.0 ที่ความดันก๊าซระหว่างเคลือบ 1 mTorr การแพร่จะมีค่าสูง และส่งผลต่อโครงสร้างสุดท้าย โครงสร้างที่ได้จะเป็นเกรนที่มีด้านเท่ากันหมด ขนาดของคอลลัมน์จะมีขนาดใหญ่ และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้เกิดผลึกใหม่ (Recrystallization) เนื่องจากพลังงานสะสมของความเครียด (Stored strain energy) ที่เกิดขึ้นตั้งแต่ตอนเคลือบเกรนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้จะเปลี่ยนจากคอลลัมน์เป็นผลึกเดี่ยว

2.2.5 การสับเตอริง [42-48]

กระบวนการสับเตอริงเป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของเป้าถูกทำให้หลุดออกด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวหน้าเป้า ซึ่ง Vehner และ Anderson ได้อธิบายรูปแบบของการเกิดสับเตอริงไว้ว่าเหมือนกับการชนกันของลูกบิลเลียดในลักษณะ 3 มิติ โดยอนุภาคที่วิ่งเข้าชนเปรียบเหมือนกับลูกแทง (cue ball) และอะตอมของเป้าเป็นลูกที่อยู่นิ่ง (racked ball) เมื่ออนุภาคพลังงานสูงวิ่งชนอะตอมของเป้าจะเกิดการถ่ายเทโมเมนตัม ทำให้อะตอมของเป้าที่ผิวหน้ามีพลังงานสูงขึ้น และถ้าพลังงานที่ได้รับมีค่ามากกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมจะทำให้อะตอมของเป้าหลุดออกมาจากผิวหน้าและเคลือบลงบนแผ่นรองรับเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้น โดยอนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจมีประจุหรือเป็นกลางทางไฟฟ้าก็ได้ กระบวนการสับเตอริงประกอบด้วยส่วนสำคัญดังนี้

1. เป้าสารเคลือบ สำหรับเป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนเกิดกระบวนการสับเตอริง
2. อนุภาคพลังงานสูง สำหรับวิ่งเข้าชนเป้าแล้วทำให้อะตอมของเป้าหลุดออกมา โดยปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้ได้จากการเร่งอนุภาคภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ เนื่องจากการชนกันระหว่าง 2 อนุภาคที่มีการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุดเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน จึงมักนิยมเลือกเร่งไอออนของก๊าซเฉื่อยเช่นก๊าซ

อาร์กอน (Ar gas) ในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งเข้าชนเป้า โดยจะให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

3. การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่องเพื่อให้เกิดกระบวนการเคลือบฟิล์มบางจนได้ความหนาตามความต้องการ ซึ่งในการสเป็คเตอรืงทั่วไปนิยมผลิตอนุภาคพลังงานสูงจากกระบวนการโกลดิสชาร์จ (glow discharge) ซึ่งทำภายใต้ความดันบรรยากาศต่ำ โดยอาศัยการดิสชาร์จไฟฟ้าระหว่างขั้วคาโทดและแอโนดโดยการป้อนความต่างศักย์สูง ทำให้ก๊าซเฉื่อยแตกตัวเป็นไอออนในสภาพพลาสมา (plasma ion) ซึ่งเป็นสภาพที่มีทั้งกลุ่มไอออนอิเล็กตรอน อะตอมต่างๆอยู่ปะปนกันและพลาสมานี้ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าวิ่งเข้าชนเป้า ปรากฏการณ์การชนอย่างต่อเนื่องของไอออนในสภาพพลาสมาที่กระทำต่ออะตอมของเป้า จะเกิดเป็นแสงสีม่วงมองเห็นด้วยตาเปล่าบริเวณส่วนกลางระหว่างขั้วอิเล็กโทรด ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่กลุ่มอะตอมของก๊าซที่อยู่ในสภาวะกระตุ้นมีการคายพลังงานออกมาในรูปแสง ซึ่งความยาวคลื่นของแสงที่ปรากฏจะมีค่าเฉพาะตัวขึ้นกับชนิดของอะตอมของก๊าซจากการชนเป้าด้วยพลาสมาไอออนพลังงานสูง ทำให้อะตอมของเป้าที่ผิวหลุดออกและได้อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) จำนวนหนึ่ง ซึ่งอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ไปยังแอโนด โดยขณะที่วิ่งเข้าหาแอโนดนั้นอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะชนกับอะตอมของก๊าซทำให้เกิดการไอออไนซ์อะตอมของก๊าซเพิ่มขึ้นอีก อันเป็นกลไกที่ระบบรักษาสภาพดิสชาร์จด้วยตัวเอง

เมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังภาพประกอบ 2.10 ดังนี้

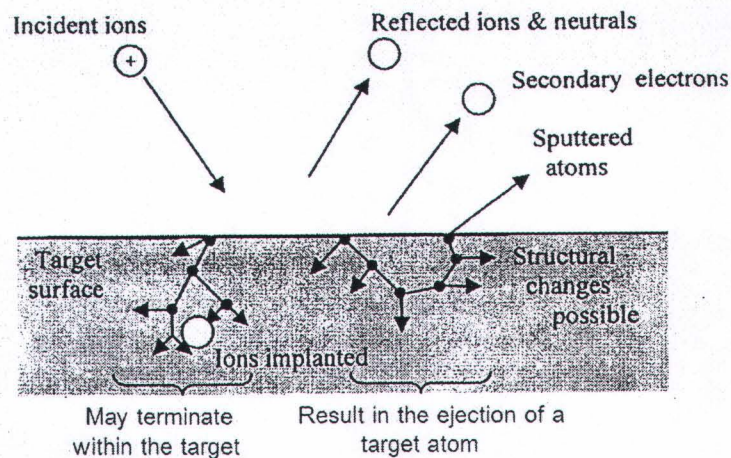
1. การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected ions and neutrals) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

3. การฝังตัวของไอออน (Ion implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นไอออนอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่าประมาณ $10 \text{ \AA}$ /พลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของก๊าซอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง

4. การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice defect)

5. การสับเตอร์ การชนของไอออนที่ผิวหน้าเป้าอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องกันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่ากระบวนการสับเตอร์

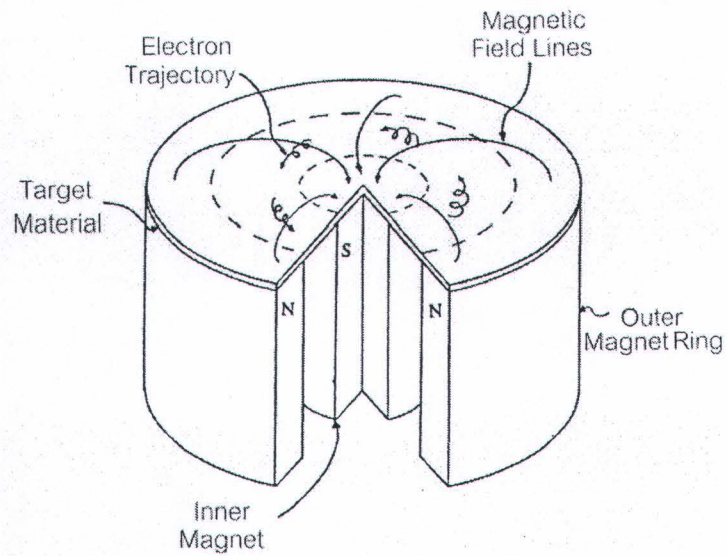


ภาพประกอบ 2.10 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ [48]

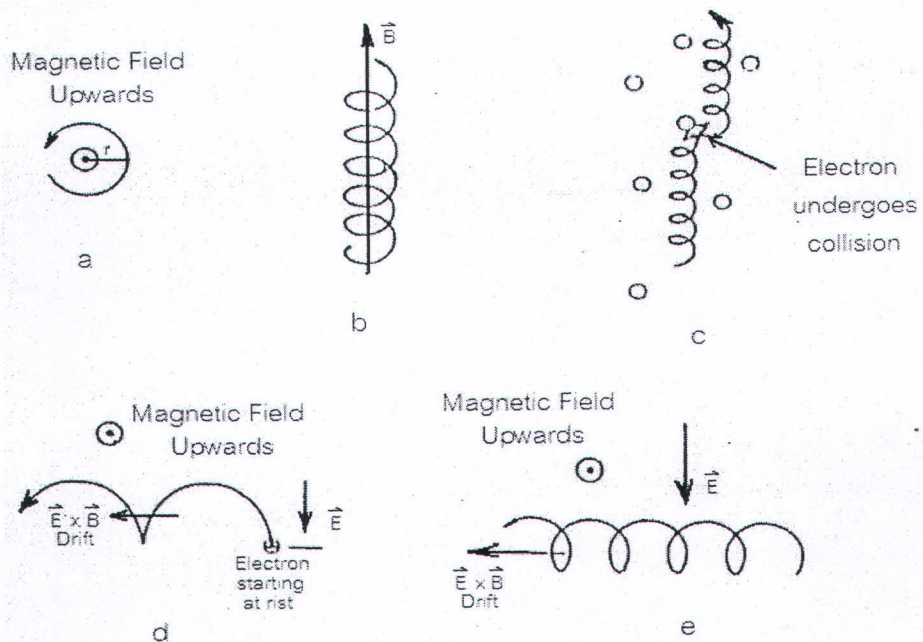
2.2.6 ระบบการเคลือบฟิล์มแบบ ดีซี แมกนีตรอนสับเตอร์ [43,44]

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสับเตอร์ภายใต้ระบบโกลวดิสชาร์จและใช้สนามแม่เหล็กช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพในการสับเตอร์ โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ คือ ดีซี แมกนีตรอนสับเตอร์ และอาเอฟ แมกนีตรอน สับเตอร์ ซึ่งระบบดีซี แมกนีตรอน สับเตอร์ เป็นการสับเตอร์โดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง เหมาะสำหรับการสับเตอร์เคลือบฟิล์มบางที่เป็นโลหะ และมีอัตราการเคลือบฟิล์มสูง ส่วนระบบอาเอฟ แมกนีตรอน สับเตอร์นั้นสับเตอร์โดยใช้ไฟฟ้ากระแสสลับ เหมาะสำหรับการสับเตอร์เคลือบฟิล์มบางที่เป็นสารกึ่งตัวนำหรือฉนวน

อัตราการเกิดสับเตอร์นั้น จะขึ้นกับผลคูณระหว่างยิลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสับเตอร์นั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มยิลด์แล้ว ยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบ ดีซี สับเตอร์ ปกตินั้น ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1 mA/cm^2 และความดันประมาณ $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี สับเตอร์ทั่วไปอะตอมของก๊าซที่จะเกิดการไอออนไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณก๊าซที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย



ภาพประกอบ 2.11 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก [49]



ภาพประกอบ 2.12 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆ โดยที่ภาพ (a) (b) และ (c) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ [45]

ต่อมามีการพัฒนาระบบใหม่เรียกว่า ระบบดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศขนานกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้งดังภาพประกอบ 2.11 ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปีดเตอริงสูงขึ้นด้วย ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลมด้วยรัศมี(r) ดังภาพประกอบ 2.12(a)

$$r = \frac{3.37 (W)^{1/2}}{B} \quad (2.1)$$

เมื่อ r คือ รัศมีการหมุนของอิเล็กตรอน
 W คือ พลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV
 B คือ ความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss

ถ้าพลังงานเฉื่อยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ 2.8×10^8 Hz ภาพประกอบ 2.12(b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่ง ระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมก๊าซ ภาพประกอบ 2.12(c) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกัน อำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเรียกว่าการเคลื่อนที่แบบเลื่อน (Drift motion) มีค่าเท่ากับ

$$v_{drift} = \frac{10^8 E}{B} \quad (2.2)$$

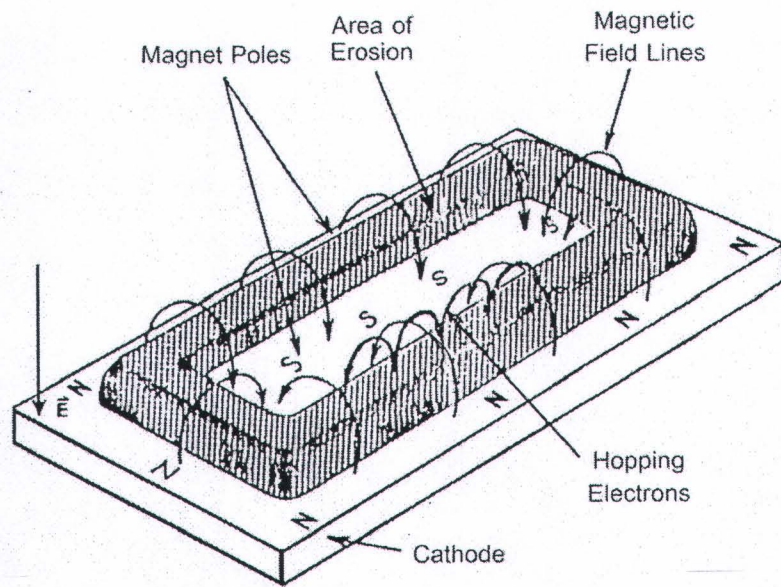
เมื่อ v_{drift} คือ ความเร็วรอยเลื่อน (Drift velocity)
 E คือ สนามไฟฟ้าหน่วยเป็น V/cm
 B คือ ความเข้มสนามแม่เหล็กหน่วยเป็น gauss

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณคาร์สเปซมีค่าประมาณ $1,000 \text{ V/cm}$ และสนามแม่เหล็ก 100 gauss จะให้ค่าความเร็วในการเลื่อนเท่ากับ 10^7 m/s ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงกรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นไซคลอยด์ (Cycloid) ดังภาพประกอบ 2.12(d) ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบเลื่อนจะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในภาพประกอบ 2.12(e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กมีค่าน้อยๆ ระหว่าง $50\text{-}500 \text{ gauss}$ แต่จะมีผลในการเบี่ยงเบนแนวทางเดินของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) อย่างไม่เด่นชัด

ระบบสเป็คเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal field) จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลดิสซาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับภาพประกอบ 2.12(d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทดและดริฟท์ (drift) ตามแนวผิวหน้าของคาโทด (ภาพประกอบ 2.13) ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลก๊าซบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชนโมเลกุลของก๊าซจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้นเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงมากและเกิดใกล้ผิวคาโทด ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสเป็คเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical magnetron sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซี สเป็คเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาสมาแมกนีตรอนสเป็คเตอริง (Planar magnetron sputtering)

การเพิ่มไอออนสูงมากในระบบแมกนีตรอนและพลาสมาที่เกิดขึ้นจะเข้มข้นมากบริเวณเป้าสารเคลือบทำให้อัตราการสเป็คเตอริงของระบบนี้มีค่าสูงขณะที่ความดันในระบบจะมีค่าต่ำ แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดมีค่าเกือบคงที่ที่ทุกค่าของอัตราการสเป็คเตอริง แมกนีตรอนสเป็คเตอริงทรงกระบอกทั่วไปมีอัตราการสเป็คเตอริงสูงกว่า $1.0 \mu\text{m/min}$ และมีอัตราเคลือบสูงกว่า $0.2 \mu\text{m/min}$ ความหนาแน่นกระแสที่ผิวคาโทด ประมาณ 20.0 mA/cm^2 แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดมีค่าระหว่าง $300\text{-}800 \text{ V}$ ที่ความดันประมาณ $5.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มประสิทธิภาพการเคลือบสูงขึ้นกว่า 10 เท่าตัว นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลใช้กับระบบสเป็คเตอริงขนาดใหญ่ได้ง่าย เมื่อออกแบบใช้งานร่วมกับไดรูดสเป็คเตอริง ระบบสามารถเคลือบได้ที่ความดันต่ำถึง 10^{-5} mbar ส่วนข้อเสียของระบบ

แมกนีตรอนสปีดเตอริง คือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดมีค่าต่ำ จึงมีข้อจำกัดในการเคลือบวัสดุบางชนิดที่ต้องการแรงดันไฟฟ้าสูง เพื่อควบคุมคุณภาพฟิล์มแต่มีข้อได้เปรียบที่ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริงนี้สามารถควบคุมอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ให้อยู่ภายในกรอบสนามแม่เหล็ก จึงมีอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาและวิ่งเข้าสู่แผ่นรองรับปริมาณน้อย จึงลดปัญหาความร้อนบนแผ่นรองรับเนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนลงได้อย่างมาก



ภาพประกอบ 2.13 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักตร้อนของเป้าสารเคลือบ
ในระบบพลาสมาแมกนีตรอน สปีดเตอริง [50]

2.3 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

2.3.1 สมบัติทางไฟฟ้า [51]

สมบัติทางไฟฟ้าที่วัดประกอบด้วยสภาพต้านทานไฟฟ้า ความคล่องตัวของพาหะและความหนาแน่นของพาหะซึ่งหาได้จากปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect)

1) สภาพต้านทานไฟฟ้า

กระแสไฟฟ้าไหลในตัวนำที่เป็นของแข็งที่มีความต่างของศักย์ไฟฟ้า โดยปรกติความหนาแน่นกระแส J เป็นสัดส่วนกับสนามไฟฟ้า E ;

$$J = \frac{E}{\rho} = \sigma E \quad (2.3)$$

เมื่อ ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า และ σ คือ สภาพนำไฟฟ้า สมการ (2.3) เป็นสมการที่แสดงกฎของโอห์ม ในภาพประกอบ 2.14 แสดงการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า โดยที่มีกระแส I ผ่านแท่งตัวนำที่มีภาคตัดขวางคงที่ A และความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้า ($V_2 - V_1$) ซึ่งถูกวัดระหว่าง 2 จุด ความหนาแน่นกระแส J ในแท่งตัวนำเท่ากับ I/A และสนามไฟฟ้าเป็น $\frac{(V_2 - V_1)}{L}$ และ

$$J = \frac{I}{A} = \frac{\sigma (V_2 - V_1)}{L} \quad (2.4)$$

กฎของโอห์มโดยทั่วไปเขียนสมการนำไฟฟ้าได้เป็น

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{(I/A)}{(V_2 - V_1)/L} \quad (2.5)$$

เมื่อ $(V_2 - V_1) = IR$ เขียนสมการ (2.5) ได้เป็น

$$\sigma = \frac{(I/A)}{IR/L} \quad (2.6)$$

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (2.7)$$

สมการความต้านทานไฟฟ้าของแท่งตัวนำยาว L ในภาพประกอบ 2.14 คือ

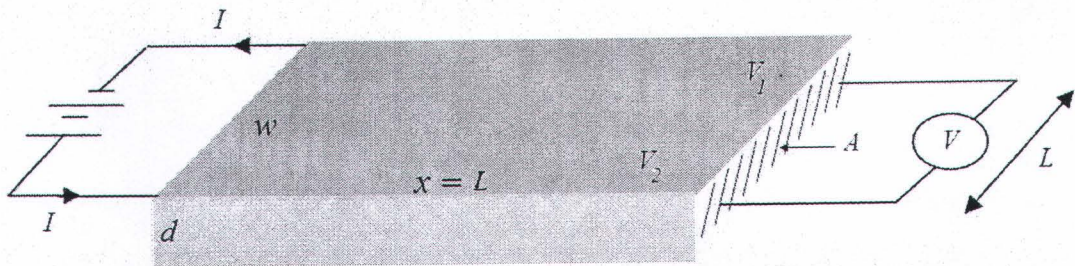
$$R = \frac{L}{\sigma A} = \frac{\rho L}{A} \quad (2.8)$$

เมื่อพื้นที่ภาคตัดขวาง A มีค่าเท่ากับ wd และ $\rho = 1/\sigma$ จากสมการ (2.8) จึงเขียนสมการใหม่ได้เป็น (Streetman, Ben G. 1995: 85)

$$R = \frac{\rho L}{wd} = \frac{L}{wd} \frac{1}{\sigma} \quad (2.9)$$

เมื่อ R คือความต้านทานไฟฟ้า, L คือความยาว, w คือความกว้าง และ d คือความหนา

ความต้านทานไฟฟ้าขึ้นอยู่กับรูปทรงของวัสดุและสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุชนิดเดียวกัน จะมีค่าเท่ากัน ความต้านทานไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโอห์ม (Ω) สภาพต้านทานไฟฟ้ามีหน่วยเป็นโอห์ม เซนติเมตร (Ωcm) และสภาพนำไฟฟ้ามีหน่วยเป็นต่อโอห์มเซนติเมตร



ภาพประกอบ 2.14 การวัดสภาพการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่มีพื้นที่ภาคตัดขวาง A [51]

2) ความคล่องตัวของพาหะ (Mobility ; μ)

ความคล่องตัวของพาหะ (Mobility ; μ) เป็นอัตราส่วนของความเร็วลอยเลื่อน (Drift velocity) กับ สนามไฟฟ้า E ;

$$\mu = \frac{v_{drift}}{E} \quad (2.10)$$

โดยความคล่องตัวของพาหะอิเล็กตรอนแทนด้วย μ_e และความคล่องตัวของโฮลแทนด้วย μ_h สำหรับอิเล็กตรอนที่ไหลในสนามไฟฟ้า E สามารถหาสภาพนำไฟฟ้าได้จากสมการ 2.11

$$\sigma_e = n_e e \mu_e \quad (2.11)$$

เมื่อ n_e คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระ

ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ เมื่ออิเล็กตรอนและโฮลนำกระแสไฟฟ้า สภาพนำไฟฟ้าเขียนได้เป็น

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \quad (2.12)$$

เมื่อ n_h เป็นปริมาณความหนาแน่นของโฮล

3) ความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration ; n)

ความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration ; n) ในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิคงที่ ภายใต้สภาวะสมดุล [52] ผลคูณของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระกับโฮล มีค่าดังนี้

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (2.13)$$

เมื่อ n_i คือความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor)

ในสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic semiconductor) พาหะที่มีความหนาแน่นมาก จะเป็นพาหะหลัก (Majority carriers) และพาหะที่มีความหนาแน่นน้อยจะเป็นพาหะรอง (Minority carriers)

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวทำชนิดเอ็น (n) จะแทนด้วยสัญลักษณ์ n_n และความหนาแน่นของโฮลในสารกึ่งตัวทำชนิดเอ็น (n) จะแทนด้วยสัญลักษณ์ p_n ในทำนองเดียวกันความหนาแน่นของโฮลในสารกึ่งตัวทำชนิดพี (p) จะแทนด้วยสัญลักษณ์ p_p และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวทำชนิดพี (p) จะแทนด้วยสัญลักษณ์ n_p

จากความจริงที่ว่า โครงสร้างผลึกจะต้องมีประจุเป็นกลาง ดังนั้น ผลรวมของความหนาแน่นของประจุทั้งหมดในหนึ่งหน่วยปริมาตรจะต้องเท่ากับศูนย์ สำหรับสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์นั้นจะมีประจุอยู่ 2 ชนิด คือ ไอออนที่ไม่เคลื่อนที่ และพาหะนำประจุที่เคลื่อนที่ ไอออนที่ไม่เคลื่อนที่ ได้แก่ อะตอมของสารเจือปนที่เป็นอะตอมตัวให้อิเล็กตรอน (Donor) และตัวรับ (Acceptor) (ธาตุในหมู่ที่ 3A หรือ 5A)

เนื่องจากสารกึ่งตัวนำต้องมีประจุเป็นกลาง ดังนั้นผลรวมของความหนาแน่นของประจุลบจะต้องเท่ากับผลรวมของความหนาแน่นของประจุบวก ดังสมการ

$$N_a + n = N_d + p \quad (2.14)$$

เมื่อ N_a คือ ความหนาแน่นของตัวรับ (Acceptor)

N_d คือ ความหนาแน่นของตัวให้ (Donor)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

p คือ จำนวนโฮล

สำหรับสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดเอ็น (n) นั้น เนื่องจากไม่มีไอออนตัวรับ (Acceptor ions) ที่มีประจุลบ ดังนั้น N_a จะเท่ากับศูนย์ และจำนวนอิเล็กตรอนจะมากกว่าจำนวนโฮลมาก ($n \gg p$) ดังนั้นสมการ (2.14) จึงอาจเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$n_n \cong N_d \quad (2.15)$$

จากสมการ (2.15) จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดเอ็น (n) อาจประมาณได้เท่ากับ ความหนาแน่นของอะตอมของตัวให้ (Donor) ที่เจือเข้าไป ส่วนความหนาแน่นของโฮลในสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดเอ็น (n) อาจประมาณได้จากสมการ (2.13) ดังนี้

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \approx \frac{n_i^2}{N_d} \quad (2.16)$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดพี (p) ความหนาแน่นของโฮลในสารกึ่งตัวนำ อาจประมาณได้เท่ากับ ความหนาแน่นของอะตอมของตัวรับ (Acceptor) ที่เจือเข้าไป

$$p_p \cong N_a \quad (2.17)$$

และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนประมาณได้จากสมการ

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \approx \frac{n_i^2}{N_a} \quad (2.18)$$

2.3.2. สมบัติทางแสง

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

แสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงความถี่หนึ่ง ซึ่งสามารถมีปฏิกิริยากับสสารได้และสามารถใช้ทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ (Maxwell) อธิบายปรากฏการณ์ทางแสงต่างๆที่เกิดขึ้นในเนื้อสารได้ [53] จากทฤษฎีนี้ทำให้สามารถอธิบายสมบัติเชิงแสงของตัวกลาง ซึ่งเป็นตัวบอกถึงการหน่วง การยืดยอม หรือการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ผ่านเข้ามาในเนื้อสารนั้น สมบัติดังกล่าวคือดัชนีหักเห (Reflective index) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ซึ่งถ้ารู้สมบัติอย่างหนึ่งจะรู้สมบัติอีกอย่างหนึ่งได้

สสารสามารถดูดกลืนแสงได้ นิยามค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในระดับมหภาค (Macroscopic) คือสัดส่วนของความเข้มแสงที่ลดลงต่อหนึ่งหน่วยระยะทางของตัวกลางดังสมการ

$$\alpha = \frac{-dI/I}{dx} \quad (2.19)$$

โดยที่ I คือความเข้มแสงที่ระยะทาง x ใดๆ ในตัวกลาง

เนื่องจากความเข้มแสงเป็นปริมาณโดยตรงกับกำลังสองของศักย์เวกเตอร์ A ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง α จะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์เอ็กซิงคิชั่น (Extinction coefficient : K) ดังสมการ

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (2.20)$$

เมื่อ λ คือความยาวคลื่นแสง

เมื่อฉายแสงเข้าในตัวกลางใดๆ ความเข้มแสงจะลดลงเมื่อแสงเดินทางลึกเข้าไปในเนื้อสาร เนื่องจากอิเล็กตรอนดูดกลืนพลังงานแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวกลางแล้วย้ายสถานะพลังงานไปอยู่ในระดับที่สูงขึ้นไป ลักษณะการดูดกลืนแสงของตัวกลางแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง

จากทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง การดูดกลืนแสงจะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำได้ เมื่อพลังงานของแสงเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานพอดี ขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (Fundamental absorption edge) นิยามโดยพลังงานที่น้อยที่สุดของแสงที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบการนำ การดูดกลืนนี้จะขึ้นอยู่กับโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถแบ่งการย้ายสถานะของการย้ายอิเล็กตรอนได้ 2 แบบ ได้แก่ การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะในแถบพลังงานเดียวกัน (Intraband transition) และการดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะไปยังแถบพลังงานอื่น (Band-to-Band transition) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะในแถบพลังงานเดียวกัน (Intraband Transition)

ปกติในแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มแล้ว จะเกิดการย้ายสถานะของอิเล็กตรอนเพิ่มอีกไม่ได้ แต่สำหรับแถบพลังงานที่ยังมีสถานะพลังงานที่ว่างอยู่ เช่น ในแถบนำ จะสามารถเกิดการย้ายสถานะได้ โดยอิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานแสงแล้วย้ายไปอยู่ที่ระดับสถานะพลังงานที่สูงขึ้นซึ่งอาจเกิดได้หลายกรณี เช่น การดูดกลืนแสงของอิเล็กตรอนอิสระ (Free-carrier absorption) เป็นต้น

2. การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะไปยังแถบพลังงานอื่น (Band-to-Band Transition)

การดูดกลืนแสงในกรณีนี้มีได้หลายลักษณะ ในที่นี้จะกล่าวถึงกรณีสำคัญและสามารถสังเกตได้เด่นชัด ได้แก่ การดูดกลืนแสงพื้นฐาน เมื่ออิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ข้ามช่องว่างแถบพลังงานไปยังแถบนำ เรียกว่าการดูดกลืนแสงหลัก พลังงานของโฟตอนที่ถูกดูดกลืนในกรณีนี้จะเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังงานโดยประมาณ ซึ่งสามารถแบ่งการดูดกลืนนี้ออกเป็น 2 แบบ ขึ้นกับลักษณะของการย้ายสถานะ และโครงสร้างแถบพลังงานของสาร ได้แก่ การย้ายสถานะแบบตรง (Direct transition) และการย้ายสถานะแบบไม่ตรง (Indirect transition) ดังภาพประกอบ 2.15 ในการทดลองวัดการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ สามารถพบการดูดกลืนแสงทั้งสองลักษณะ ขึ้นกับลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ

การย้ายสถานะพลังงานแบบตรง เป็นการย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ โดยมีค่า $\vec{k}$ (Wave vector) เดียวกัน ปรากฏเด่นชัดในสารที่มีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง โดยการใช้แบบจำลองโครงสร้างแถบพลังงานที่เป็นแบบพาราโบลาอย่างง่าย (Simple parabolic band) โดยสามารถหาความสัมพันธ์ของการดูดกลืนแสงในกรณีนี้ได้

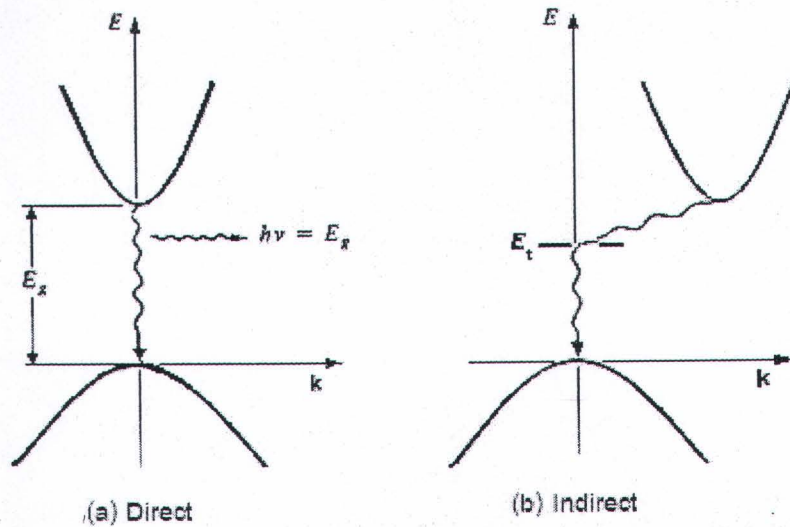
$$\alpha_d h\nu = \begin{cases} A(h\nu - E_g)^{1/2}, & h\nu > E_g \\ 0, & h\nu < E_g \end{cases} \quad (2.21)$$

เมื่อ ν คือ ความถี่ของแสง

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

A คือ ค่าคงที่

E_g คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน



ภาพประกอบ 2.15 ลักษณะของการย้ายสถานะพลังงานของสาร (a) การย้ายสถานะแบบตรง (Direct transition) และ (b) การย้ายสถานะแบบไม่ตรง (Indirect transition) [40]

สำหรับการย้ายสถานะพลังงานแบบยอมรับได้ (Allowed transition) ความสัมพันธ์นี้จะใช้ได้ทีบริเวณใกล้ๆกับขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (Fundamental absorption edge) เท่านั้น

การย้ายสถานะพลังงานแบบไม่ตรง เป็นการย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบนำ โดยมีค่า $\vec{k}$ เปลี่ยนไป ซึ่งการย้ายสถานะแบบนี้เกิดจากการช่วยเหลือของโฟนอน (Phonon assisted) ซึ่งสามารถหาความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับความถี่ของแสงในกรณีนี้ได้

$$\alpha_{\text{hv}} = \begin{cases} B(h\nu - E_g)^2, & h\nu > E_g \\ 0, & h\nu < E_g \end{cases} \quad (2.22)$$

เมื่อ B คือค่าคงที่

2) การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ สามารถนำมาหาขนาดและประเภทช่องว่างแถบพลังงานได้ [53] เมื่อมีพลังงานโฟตอนตกกระทบบสารตัวอย่าง แสดงดังภาพประกอบ

ถ้าให้ความเข้มแสงตกกระทบบนเป็น I_0 ความเข้มของแสงที่สะท้อนออกมาเป็น I_r และความเข้มของแสงที่ทะลุผ่านเป็น I_t จะได้ความสัมพันธ์ของความเข้มแสงดังกล่าว ในรูปของการสะท้อน (Reflection : R) และการส่งผ่าน (Transmission : T) ดังนี้

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (2.23)$$

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-(\alpha d)}}{1 + R^2 e^{(-2\alpha d)}} \quad (2.24)$$

เมื่อ d คือ ความหนาของฟิล์ม ในกรณีที่ชั้นสารมีความหนาเหมาะสมที่ทำให้ $R^2 e^{(-2\alpha d)} \ll 1$ สมการที่ (2.24) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{I_t}{I_0} = (1-R)^2 e^{(-\alpha d)} \quad (2.25)$$

โดยทั่วไปค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนจะเปลี่ยนไปน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานโฟตอนที่มาตกกระทบบ ดังนั้นเทอม $(1-R)^2$ ประมาณว่าเป็นค่าคงที่ ดังนั้นสามารถคำนวณค่า α ได้ดังสมการ

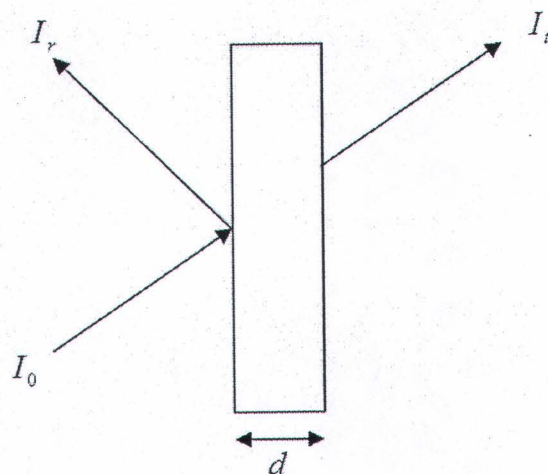
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{I_0}{I_t} \right] + A \quad (2.26)$$

เมื่อ A คือค่าคงที่

ถ้ากำหนดความเข้มเป็น I_0 เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างกำหนดความเข้มแสงที่วัดได้เป็น

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.27)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (Absorbption coefficient)



ภาพประกอบ 2.16 แสดงการทดลองวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง [54]

ดังนั้นจะได้ค่าการส่งผ่านแสง (Transmission : T)

$$T = I_t / I_0 = e^{-\alpha d} \quad (2.28)$$

จะได้

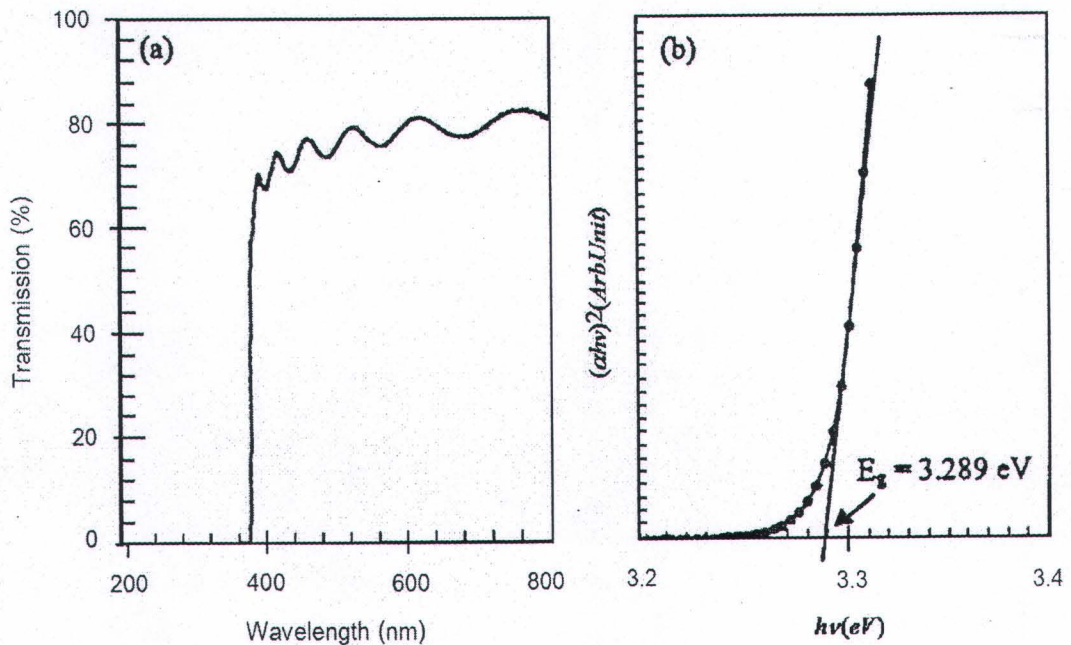
$$\alpha = (-\ln T) / d \quad (2.29)$$

จากสเปกตรัมของการส่งผ่านแสงจึงสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ของฟิล์มได้ สำหรับ Interband transition ของสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (Direct band gap)

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (2.30)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g) \quad (2.31)$$

จะเห็นได้ว่า $(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g)$ จึงสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ได้โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานของโฟตอน ($h\nu$) และประมาณค่าช่องว่างแถบพลังงาน โดยการลากเส้นตรงตัดพลังงานโฟตอน แสดงดังภาพประกอบ 2.17



ภาพประกอบ 2.17 สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์ม ZnO [55]

(a) สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์ม ZnO

(b) กราฟความสัมพันธ์ของ $(\alpha h\nu)^2$ และ $(h\nu)$ ซึ่งจะหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากส่วนตัดแกนของพลังงานโฟตอนโดยการประมาณค่า

2.3.3 สมบัติเฮซ (Haze properties)

สมบัติเฮซ คือลักษณะขุ่นมัวของฟิล์มบางใสอันเนื่องจากการกระเจิงของแสงจากพื้นผิวภายในและภายนอก [56] ซึ่งหาได้จากอัตราส่วนของการกระเจิงจากการสะท้อนต่อการสะท้อนรวมทั้งหมด หรืออัตราส่วนระหว่างการกระเจิงจากการส่งผ่านแสงต่อการส่งผ่านแสงรวมทั้งหมด [57] ดังสมการ

$$H_R = \frac{R_{diff}}{R_{total}}$$

หรือ

$$H_T = \frac{T_{diff}}{T_{total}} \quad (2.32)$$

เมื่อ H_R คือ ค่าเฮซจากการสะท้อนแสง (Reflection) ได้จากอัตราส่วนระหว่างการกระเจิงจากการสะท้อน (R_{diff}) ส่วนการสะท้อนรวมทั้งหมด (R_{total})
 H_T คือ ค่าเฮซจากการส่งผ่านแสง (Transmission) ได้จากอัตราส่วนระหว่างการกระเจิงจากการส่งผ่านแสง (T_{diff}) ส่วนการส่งผ่านแสงรวมทั้งหมด (T_{total})