บทที่ 3
การทดลอง

บทนี้จะอธิบายเทคนิคการ เตรียมโครงสร้างนาโน ZnO ด้วยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ ตามด้วยเทคนิคและเครื่องมือที่ใช้วัดลักษณะสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ , สมบัติทางเคมีโดย energy dispersive X-ray spectroscopy, สมบัติทางแสงโดย photoluminescence spectroscope และสมบัติทางไฟฟ้าโดยการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน

3.1 การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO โดยกระบวนการขนถ่ายเฟสไอ

การเตรียมโครงสร้างนาโน ZnO โดยกรบวนการขนถ่าย เฟสไอโดยใช้สารผสมของ ZnO กับ CNTs มี 6 ขั้นตอนดังสรุปในตารางที่ 3.1 และมีรายละเอียดแยกตามขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 เป็นการเตรียมสารตั้งต้นและ แผ่นฐาน สารตั้งต้นเป็นสารผสมระหว่าง ZnO บริสุทธิ์ 99% จาก Riedel-de Haën และท่อคาร์บอนนาโน (CNTs) ที่สังเคราะห์โดยศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) นำมาผสมกันด้วยอัตราส่วน โมล 1: 1 น้ำหนัก 0.5 กรัม บรรจุลงในถ้วย-เซรามิก การเตรียมแผ่นฐาน Si เริ่มจากการ ทำความสะอาดโดยแช่ลงในอะซิโตน (Acetone) แล้วนำไปเขย่าในเครื่องอัลตราโซนิคเป็ นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปแช่ในไอโซโพรพริลแอลกอฮออล์ (Isopropyl alcohol) แล้วนำไปเขย่าอีกครั้งในเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเป่าให้แห้งเป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการเตรียมสารตั้งต้นและแผ่นฐาน

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการเตรียมความดันของเตาปฏิกรณ์ ด้วยปั๊มโรตารี แผ่นฐานจะถูกวางลงบนถ้วยเซรามิก ซึ่งห่างจากสารตั้งต้นประมาณ 0.4 ซม. จากนั้นเลื่อนถ้วยเซรามิกเข้าไปสู่ตรงกลางของท่อควอตซ์ ซึ่งยาว 45 ซม. บรรยากาศภายในท่อควอตซ์ถูกทำให้ลดลงจนถึงระดับ 10^{-1}-10^{-2} Torr

ขั้นตอนที่ 3 เป็นการเตรียมอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ เตาปฏิกรณ์แบบขดลวดเดี่ยวถูกนำมาใช้เป็นแหล่งความร้อนให้กับสารตั้งต้น อุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์จะเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 950 °C ภายในเวลา 90 นาที

ขั้นตอนที่ 4 ปล่อยก๊าซพา (Ar) ด้วยอัตรา 500 sccm (standard cubic centimeters per minute) เป็นเวลา 30 นาที ผ่านทาง mass flow controller (MFC) ซึ่งควบคุมด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ LabVIEW

ขั้นตอนที่ 5 ปล่อยก๊าซปฏิกิริยาเข้ามาเป็นเวลา 15 วินาที ซึ่งก๊าซปฏิกิริยาที่เลือกใช้แตกต่างกันตามเงื่อนไขการทดลอง

ขั้นตอนที่ 6 รอให้เตาปฏิกรณ์เย็นลงแล้วนำชิ้นงานมาวัดลักษณะสมบัติที่ต้องการ

ตารางที่ 3.1: ขั้นตอนการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน ZnO

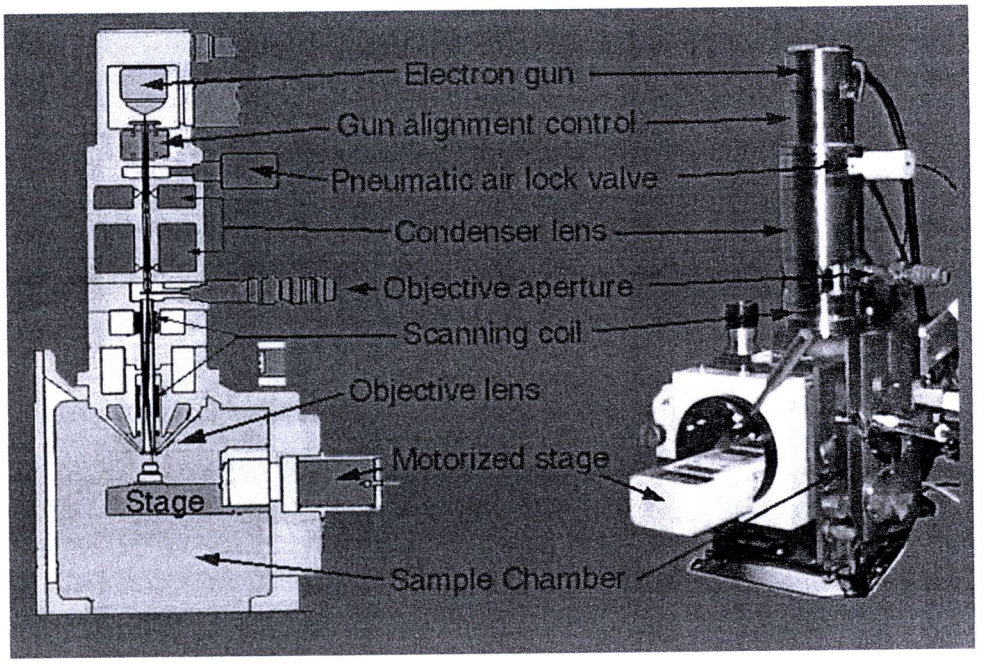
ขั้นตอนที่	รายละเอียด
1	เตรียมชิ้นงานและสารตั้งต้น
2	ลดความดันบรรยากาศภายในท่อควอตซ์จนถึงระดับ 10^{-1}-10^{-2} Torr
3	เพิ่มอุณหภูมิจนถึงระดับ 950°C ภายในเวลา 90 นาที
4	ปล่อย Ar ด้วยอัตรา 500 sccm
5	ปล่อยก๊าซปฏิกิริยาเข้าไปในท่อควอตซ์เป็นเวลา 15 วินาที
6	รอจนเย็นลงแล้วนำชิ้นงานมาวัดลักษณะสมบัติ

3.2 การตรวจวัดลักษณะสมบัติ

3.2.1 Scanning electron microscope

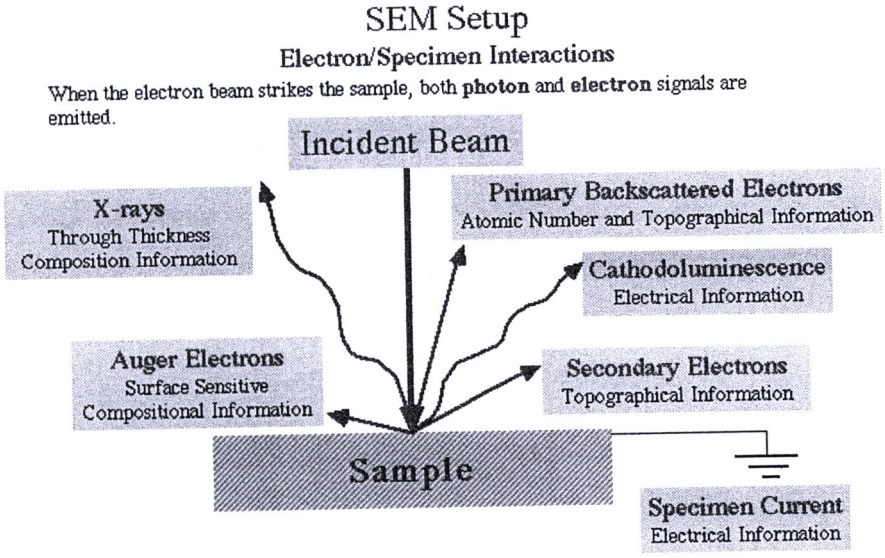
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่อง กราด (SEM) คืออุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการศึกษาลักษณะผิวหน้าของชิ้นงานที่มีขนาดเล็ก (<400 nm) เช่นโครงสร้างผลึก, หน่วยย่อยทางชีววิทยา หรือสิ่งที่มีขนาดเล็กซึ่งไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ฯลฯ การสังเกตวัตถุที่มีขนาดเล็กจะอาศัยอิเล็กตรอนเนื่องจากอิเล็กตรอนมีความ ยาวคลื่นสั้นมากทำให้สามาร ถสังเกตวัตถุที่มีขนาดเล็กได้ เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบลงบนวัตถุ จะเกิดการสะท้อนหรือทะลุผ่าน จากนั้นจึงดักจับสัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนเหล่านี้เพื่อนำมาตีความเป็นข้อมูลของชิ้นงาน

หลักการทำงานของ SEM นั้นเริ่มจากการสร้าง ลำอิเล็กตรอนโดยกระ บวนการทางความร้อน (thermionic emission) โดยการป้อนกระแสตรงผ่านไส้หลอด ของปืนอิเล็กตรอน จนเกิดความร้อนสูง อิเล็กตรอนซึ่งหลุดออกมาจากขั้ว cathode ของไส้หลอด ส่วนขั้ว anode ถูกป้อนความต่างศักย์สูงในระดับ kV ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกมา ถูกเร่งเข้าสู่ปลายของคอลั มน์อิเล็กตรอนซึ่งเป็นตำแหน่งที่วางชิ้นงานอยู่



รูปที่ 3.1: โครงสร้างและกลไกในการทำงานของ SEM [55]

อิเล็กตรอนที่หลุดออกมามีพลังงานประมาณ 0.5-40 keV จะถูกโฟกัสโดยเลนส์ควบสอง อันเพื่อให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กลง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเดินทางไปยังวัตถุ และถูกโฟกัสลงบนชิ้นงาน อีกครั้ง เมื่ออิเล็กตรอนกระทบกับผิวหน้าของชิ้นงาน จะก่อให้เกิดสัญญาณต่างๆ ที่สามารถตรวจจับและนำสัญญาณที่ได้มาประมวลผลและแสดงเป็นภาพของพื้นผิวได้ดังรูปที่ 3.2 ได้แก่สัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนที่ตกกระทบชิ้นงาน สามารถให้ข้อมูลผิวหน้าและโครงสร้างของชิ้นงาน คือ Secondary electron และ backscatter electron, สมบัติทางไฟฟ้า คือ cathodoluminescence และ specimen current, ข้อมูลในด้านอื่นๆ คือ X-rays และ Auger electrons



รูปที่ 3.2: สัญญาณที่เกิดจากอิเล็กตรอนเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงาน [55]

โครงสร้างทางกายภาพของการทดลองที่ 4.1 และ 4.2 ศึกษาด้วย SEM ของบริษัท Hitachi รุ่น H3400N แห่งศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (Nanotec), การทดลองที่ 4.3 ศึกษาด้วย SEM ของ Hitachi รุ่น S-4700 แห่งศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) และ การทดลองที่ 4.4 ศึกษาด้วย SEM ของ JEOL รุ่น JSM-6400 แห่งศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (STREC)

3.2.2 X-ray diffraction

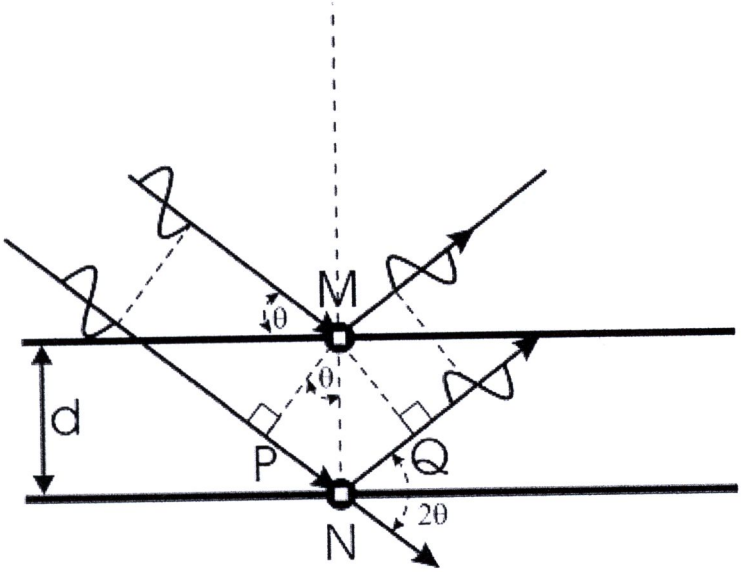
เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกข องชิ้นงานโดยไม่ทำลายชิ้นงาน รังสีเอ็กซ์ที่ใช้ตรวจสอบมีความยาวคลื่นน้อยกว่าระยะห่างระหว่างอะตอมของชิ้นงาน ข้อมูลที่ได้คือค่ายอดที่เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบต่างๆ จากนั้นนำข้อมูลเปรียบเทียบกับ ฐานข้อมูลสากล (International Centre for Diffraction Data) ซึ่งเป็นแหล่งข้อมูลอ้างอิงที่นำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อระบุองค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างที่สังเคราะห์ขึ้น การทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีหลักการดังนี้

โครงผลึกของสารประกอบมีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเป็นคาบ (periodic arrangement) หน่วยที่เล็กที่สุดคือ เซลล์หน่วย (unit cell) ในเซลล์หน่วยประกอบด้วยอะตอมซึ่งมีการเรียงตัวที่แตกต่างกันไปในสารแต่ละชนิด โดยระยะห่างระหว่างอะตอมสองอะตอมที่อยู่ใกล้กันมากที่สุดซึ่งมีค่าในระดับอังสตรอม ค่านี้จะแตกต่างกันไปขึ้นกับสารแต่ละช นิด ระยะห่างระหว่าง

ระนาบของอะตอม (d-spacing) สามารถถูกวัดได้โดยรังสีเอ็กซ์ เนื่องจากรังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่นสั้นมากประมาณ 1 อังสตรอม (น้อยกว่าระยะห่าง ระหว่างระนาบอะตอม) เทคนิคการวัดนี้อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นการแทรกสอดแบบเสริมกัน (constructive interference) และเข้าสู่เงื่อนไขของ Bragg's Law คือ

$$2dsin\theta = n\lambda$$

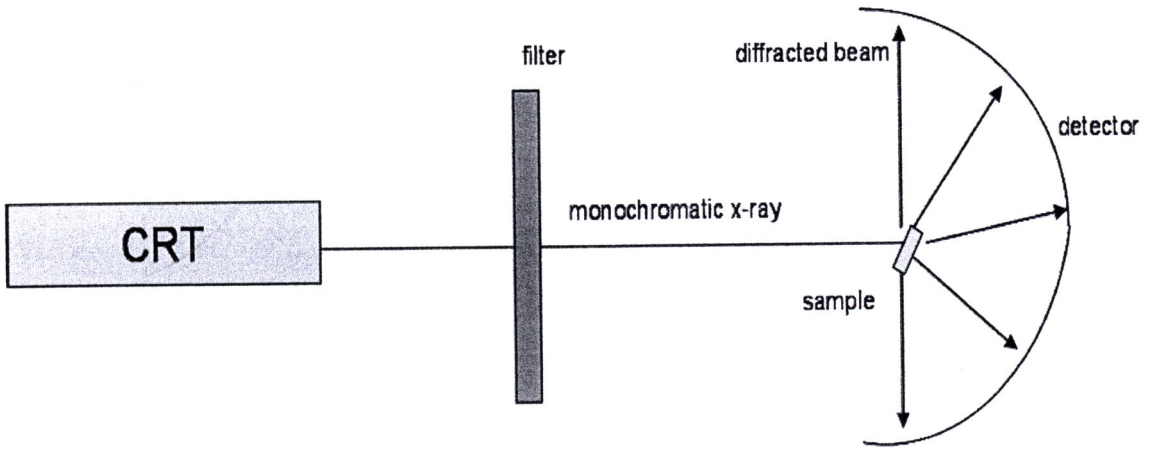
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม, θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์, n คือ จำนวนเต็ม 0,1,2,3,... และ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 3.3: แผนภาพแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [56]

หลักในการวัดเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างวางลงบนแท่นวางชิ้นงาน จากนั้นไส้หลอดจะถูกทำให้ร้อนขึ้นจนกระทั่งอิเล็กตรอนหลุดออกมา (คาโทด) อิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์และพุ่งเข้าชนเป้าที่ใช้ผลิตรังสีเอกซ์ อิเล็กตรอนที่มีพลังงานมากเพียงพอจะสามารถทำให้อิเล็กตรอนชั้นในหลุดออกได้ ส่งผลให้มีการคายพลังงานในรูปรังสีเอ็กซ์ออกมา รังสีเอกซ์ที่ได้จะผ่านกระบวนการกรองความยาวคลื่น เพื่อให้รังสีเอ็กซ์ที่ได้มีความเป็นหนึ่งเดียว พร้อมที่จะยิงเข้าสู่ชิ้นงานที่เราต้องการศึกษา

ในขั้นตอนการวัดชิ้นงาน ตัวตรวจจับจะค่อยๆ หมุนไปเรื่อยๆ เป็นค่า 2θ ค่าที่ตัวตรวจจับบันทึกจะเป็นค่าของความเข้มแสงที่ได้จากการเลี้ยวเบนซึ่งเป็นค่า ระยะห่างระหว่างระนายอ ะตอม (d ในรูปที่ 3.3) จากนั้นนำค่าที่ได้มาตีความเป็นข้อมูลแสดงผลบนจอคอมพิวเตอร์



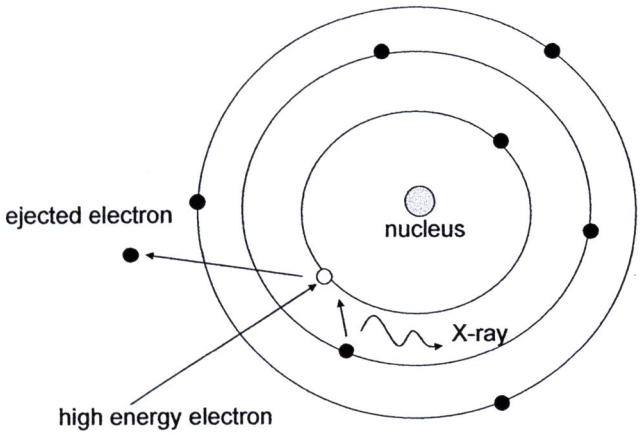
รูปที่ 3.4: หลักการทำงานของ x-ray diffraction spectroscope

โครงสร้างผลึกของชิ้นงานในงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ศึกษาด้วยเครื่องมือ X-ray diffractometer รุ่น Rigaku TTRAX III รังสีเอ็กซ์ถูกสร้างจาก Cu K โดยตรวจวัดมุม θ ตั้งแต่ 20° ถึง 60° ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

3.2.3 Energy dispersive X-ray spectroscopy

Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX หรือ EDS) เป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงาน โดยการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยจากการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอน รังสีเอกซ์ที่ปลดปล่อยออกมานั้นมีคุณลักษณะเฉพาะที่ขึ้นกับโครงสร้างอะตอมของธาตุนั้นๆ

หลักการทำงานของ EDS เริ่มจากอิเล็กตรอนในอะตอมของชิ้ นงานที่อยู่ในสถานะพื้น (ground state) เมื่อถูกลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงจากภายนอกระดมยิงเข้าสู่ชิ้นงานส่งผลให้อิเล็กตรอนในอะตอมชั้นในหลุดออกเกิดโฮล อิเล็กตรอนชั้นนอก จึงตกลงมารวมตัวกับโฮลชั้นในเกิดการคายพลังงานในรูปของรังสีเอกซ์ (ความแตกต่างของระดับพลังงานชั้นนอกและชั้นใน) รังสีเอกซ์ที่เปล่งออกมาจะถูกวัดโดย energy-dispersive spectrometer เพื่อระบุองค์ประกอบทางเคมีที่อยู่ในชิ้นงานนั้นๆ



รูปที่ 3.5: กลไกการเกิดรังสีเอ็กซ์

ค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากธาตุแต่ละชนิดจะถูกนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน และคูณด้วยเมตริกซ์ปรับแต่ง [*Z x A x F*] ดังสมการ [57]

$$[Z \times A \times F]\frac{c_i}{c_i^{std}} = \frac{I_i}{I_i^{std}} = k_i$$

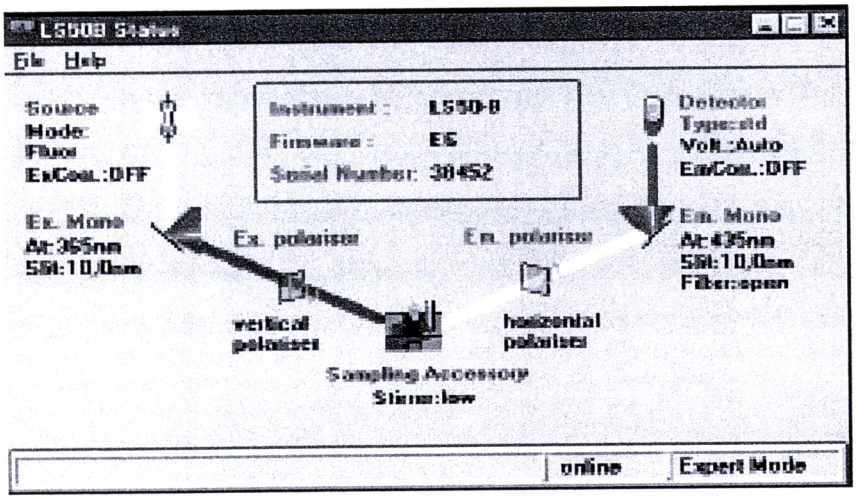
C_i และ C_i^{std} คือค่าความเข้มข้นของธาตุ i และค่าความเข้มข้นมาตรฐานของธาตุ i ตามลำดับ, I_i และ I_i^{std} คือค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i และค่าความเข้มมาตรฐานของรังสีเอ็กซ์ของธาตุ i ตามลำดับ, K_i คืออัตราส่วนความเข้มข้นของธาตุ i และ *Z, A, F* คือ ค่าตัวประกอบเลขอะตอม, ค่าตัวประกอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ และ ค่าตัวประกอบการเรืองแสงตามลำดับ ซึ่งการคำนวณหาอัตราส่วนองค์ประกอบทางเคมีจะถูกคำนวณโดยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

องค์ประกอบทางเคมีการทดลองที่ 4.2 วิเคราะห์โดย SEM-EDS Hitachi รุ่น H3400N แห่งศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (Nanotec), การทดลองที่ 4.3 วิเคราะห์โดย SEM-EDS ของ Hitachi รุ่น S-4700 แห่งศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) และ การทดลองที่ 4.4 วิเคราะห์โดย SEM-EDS ของ JEOL รุ่น JSM-6400 และ Link ISIS Series 300 แห่งศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (STREC)

3.2.4 Photoluminescence spectroscope

สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำเป็นปัจจัยสำคัญในการเลือกสารกึ่งตัวนำนั้นๆ ไปใช้งาน การวัดสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำใช้เทคนิคที่เรียกว่า photoluminescence (PL) ความรู้พื้นฐานสมบัติทางแสงอธิบายในหัวข้อที่ 2.3.2 การรวมตัวแบบเปล่งแสง แสงที่ได้จะมีความยาวคลื่นที่มีความสัมพันธ์กับแถบช่องว่างพลังงาน ในทางกลับกันการรวมตัวแบบไม่เปล่งแสงจะได้พลังงานในรูปของความร้อน การวัดด้วยเทคนิคนี้สามารถบอกถึงค่าของช่องว่างแถบพลังงาน , ระดับของสารเจือปนและ จุดบกพร่องของโครงผลึก [58-59]

อุปกรณ์หลักที่ใช้ในเทคนิคการวัด PL คือ laser source, optical chopper, spectrometer, detector, lock-in amplifier, signal recorder และ filter หลักการทำงานพื้นฐาน คือแสงจากแหล่งกำเนิด (laser source) กระตุ้นชิ้นงานตัวอย่าง แสงที่ปล่อยออกมาจากชิ้นงานนั้นจะผ่านเลนส์เพื่อเพิ่มความเข้มแสงที่ได้จากชิ้นงา น จากนั้นแสงจะเดินทางเข้าสู่ spectrometer เพื่อทำการวัดความเข้มของแสงซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความยาวคลื่น ภายใน spectrometer นั้นจะมีเกรตติ้งเลี้ยวเบนหรือปริซึมเพื่อกระจายแสงออกจากนั้นจะถูกตรวจวัดด้วย detector แล้วส่งข้อมูลเข้าคอมพิวเตอร์เพื่อวิเคราะห์และแสดงผลต่อไป [60]



รูปที่ 3.6: แผนภาพและขั้นตอนการวัดสมบัติทางแสงของชิ้นงาน

สมบัติทางแสงของชิ้นงานศึกษาด้วยเครื่อง Fluorescence spectrometer (Perkin Elmer) รุ่น LS 55 โดยมี Xenon เป็นแหล่งกำเนิดแสง กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 nm และตรวจวัดที่ความยาวคลื่น 350-800 nm

3.2.5 การวัดสมบัติทางไฟฟ้า

สมบัติทางไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน ZnO ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะกระทำโดยการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน สารกึ่งตัวนำซึ่งมีช่วงว่างพลังงานหรือความต้านทานสูงจะแสดงลักษณะสมบัติกระแส-แรงดันที่จำแนกออกได้เป็น 3 ช่วงคือ 1) ช่วงเชิงเส้นกระแสเปลี่ยนแปลงตามแรงดันที่เพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้น, 2) ช่วงที่กระแสเปลี่ยนแปลงแบบเอกซ์-โปเนนเชียลกับแรงดัน และ 3) ช่วงที่กระแสแปรตามแรงดันแบบยกกำลังสอง แรงดันวิกฤตซึ่งเป็นแรงดันคั่นแยกช่วงทั้งสามสามารถหาได้จากการนำกราฟกระแส-แรงดันซึ่งถูก plot แบบสเกล log-log ค่าแรงดันวิกฤตของการเปลี่ยนแปลงการนำกระแสจากช่วงที่ 1 ถึง 2 เรียกว่า V_{on} และจากช่วงที่ 2 ถึง 3 เรียกว่า V_{TFL} (trap filled limit voltage) ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยกลไกการจำกัดกระแสแบบ space-charge-limited-current ตามทฤษฎีของ Mott-Gurney [61] และของ Lampert-Mark [62]

เพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา การนำไฟฟ้าจะถูกสมมติว่าเกิดจากพาหะเพียงชนิดเดียวคืออิเล็กตรอน ในช่วงแรกของการนำกระแสหรือเมื่อค่าแรงดันต่ำ $V < V_{on}$ พาหะที่เกิดจากความร้อนจะมีมากกว่าที่เกิดจากการฉีดกระแส และช่วงเวลาเดินทางของพาหะ (carrier transit time) จะมีค่ามากกว่าช่วงเวลาผ่อนคลายของวัสดุ (dielectric relaxation time) ส่งผลให้การนำไฟฟ้าไม่ดีนัก ในช่วงที่สองของการนำกระแสหรือเมื่อไบแอส V อยู่ในช่วง $V_{on} < V < V_{TFL}$ เวลาเดินทางของอิเล็กตรอนจะสั้นกว่าช่วงเวลาผ่อนคลายของของวัสดุ ส่งผลให้การนำไฟฟ้าดีขึ้นและอิเล็กตรอนจะเข้าไปเริ่มเติมเต็มระดับพลังงานกับดัก (trap level) จนกระทั่งในช่วงที่ 3 เมื่อแรงดันไปแอส $V > V_{TFL}$ กับดักพลังงานทั้งหมดจะถูกเติมเต็มความหนาแน่นกระแสจะเปลี่ยนแปลงกับแรงดัน V แบบยกกำลังสองตามทฤษฎีของ Mott-Gurney ดังสมการ [61]

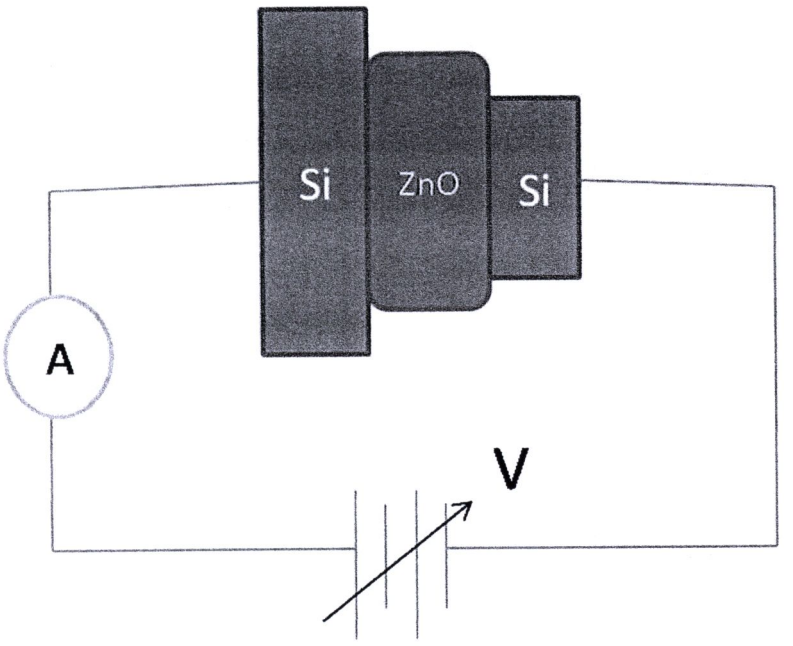
$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_o\mu AV^2}{8d^3} \tag{3.1ก}$$

เมื่อ ϵ และ , ϵ_oค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุและของสุญญากาศ, μ คือความคล่องตัวของพาหะ, A คือพื้นที่, V คือแรงดัน, d คือความหนาของชิ้นงาน และแรงดัน V_{TFL} หาได้จากสมการ

$$V_{TFL} = \frac{n_t q d^2}{2\epsilon\epsilon_o} \tag{3.1ข}$$

V_{TFL} คือค่าแรงดันที่กับดักถูกเติมเต็ม, n_t คือค่าความหนาแน่นของกับดักเดี่ยว (single trap concentration) และ q คือค่าประจุของอิเล็กตรอน

ขั้นตอนการวัดทำได้โดยการนำขั้วโลหะสัมผัสกับปลายชิ้นงานทั้งสองด้านผ่าน Si ดังรูปที่ 3.7 เนื่องจาก ZnO ที่ยึดติดบนแผ่นฐานสามารถหลุดออกได้ง่ายจึงไม่สามารถนำขั้วโลหะสัมผัสกับชิ้นงานได้โดยตรงจึงจำเป็นต้องใช้ Si ซ้อนทับอีกชั้นเพื่อป้องกันการเกิดกระแสลัดวงจร จากนั้นป้อนแรงดันตั้งแต่ -15V ถึง 15V นำกราฟกระแส-แรงดันเฉพาะด้านที่กระแสและแรงดันค่าบวกมา plot แบบสเกล log-log เพื่อค่าหาแรงดันช่วงที่ความชันเกิดการเปลี่ยนแปลงจากนั้นใช้ทฤษฎี และสมการข้างต้นเพื่อวิเคราะห์



รูปที่ 3.7: การเตรียมชิ้นงานเพื่อการวัดลักษณะสมบัติกระแส-แรงดัน