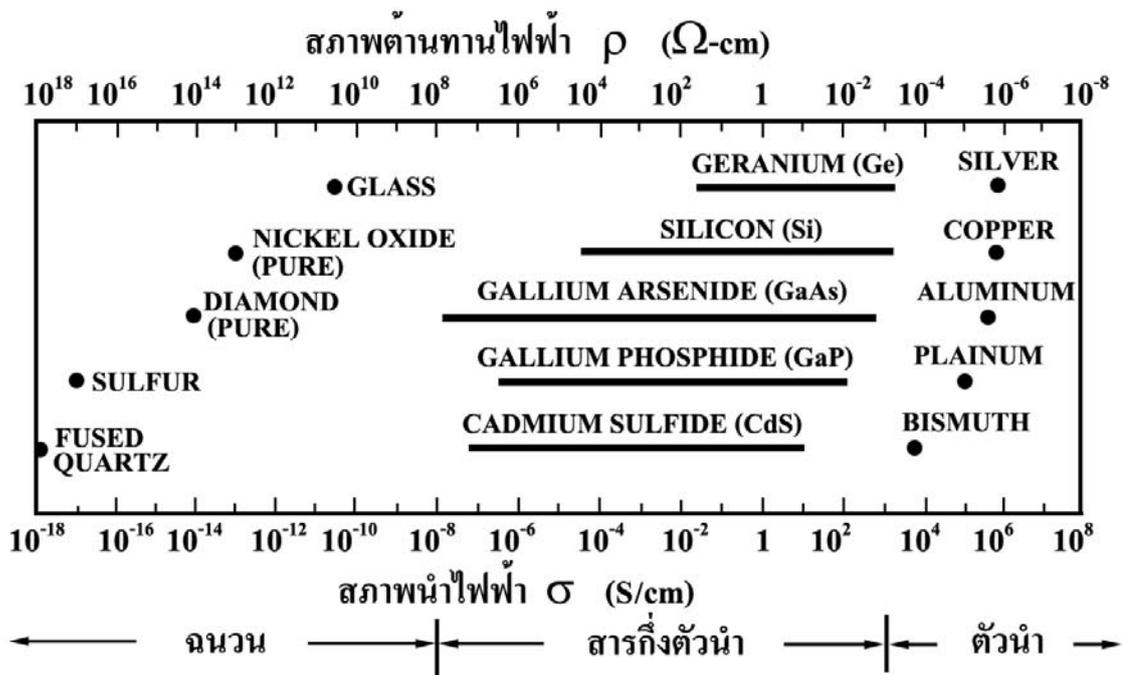


บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารกึ่งตัวนำ [10-17]

ในบรรดาวัสดุไฟฟ้า โดยมี ตัวนำ ฉนวน และสารกึ่งตัวนำ จะพบว่าสารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่น่าสนใจ เนื่องจากมีสมบัติพิเศษอื่น ๆ แตกต่างจากตัวนำและฉนวน ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้สร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน โดยพบว่าโลหะมีสมบัติเป็นตัวนำที่ดี ส่วนฉนวนมีการนำไฟฟ้าได้น้อย และในสภาพปกติหรือที่อุณหภูมิห้องสารดังกล่าวจะมีสภาพนำไฟฟ้าในช่วง 10^{-18} ถึง 10^8 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร โดยวัสดุที่เป็นฉนวนจะมีสภาพนำไฟฟ้าในช่วง 10^{-18} ถึง 10^{-8} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร สำหรับตัวนำมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 10^3 ถึง 10^8 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร และสารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน ดังแสดงในภาพที่ 2.1



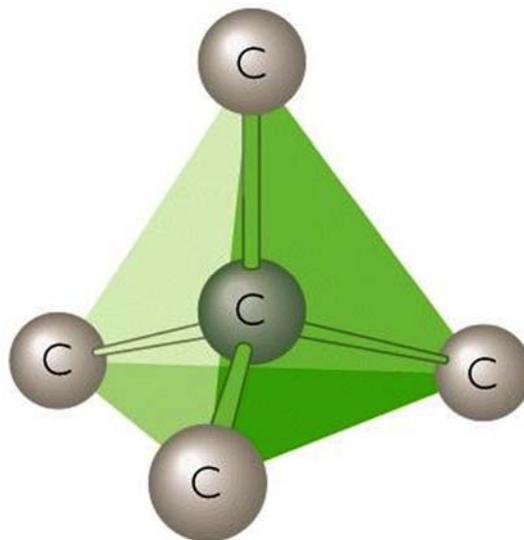
ภาพที่ 2.1 แสดงค่าสภาพต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าของตัวนำ สารกึ่งตัวนำและฉนวน

และนอกจากนี้สารกึ่งตัวนำยังมีสมบัติที่แตกต่างจากสารอื่น ๆ อีกดังนี้

1. สภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะเพิ่มแบบเอกซ์โพเนนเชียลกับอุณหภูมิ (thermister action) หรือกล่าวได้อีกนัยหนึ่งคือ มีสัมประสิทธิ์การเปลี่ยนความต้านทานตามอุณหภูมิเป็นลบ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานจะลดต่ำลง
2. มีสมบัติยอมให้กระแสไฟฟ้าผ่านทางเดียวหรือเปลี่ยนกระแสไฟสลับให้เป็นกระแสไฟตรง (rectifying effect)
3. สภาพนำไฟฟ้าของสารจะขึ้นกับปริมาณของสารเจือหรืออาจกล่าวได้ว่าสารเจือทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไป
4. เมื่อมีแสงมาตกกระทบจะทำให้สภาพนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง (อาจจะเท่าเดิมหรือเพิ่มขึ้น) กล่าวได้อีกนัยหนึ่ง เมื่อมีแสงตกกระทบจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าเกิดขึ้นทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง
5. เมื่อได้รับความร้อนจะให้กำลังงานทางไฟฟ้าสูง (high thermoelectric power)
6. จะคงรักษาโครงสร้างผลึกแบบพันธะสี่หน้า (tetrahedral bond) แม้ลักษณะของหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึกจะแตกต่างกันไปก็ตาม

2.2 โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ [12-17]

ตามธรรมชาติผลึกสารกึ่งตัวนำโดยส่วนมากจะมีลักษณะทางโครงสร้างผลึกเป็นแบบพันธะสี่หน้า กล่าวคือ ทุก ๆ อะตอมในผลึก มีอะตอมอื่น ๆ ที่อยู่ใกล้เคียงที่สุดล้อมรอบอยู่ที่อะตอม ดังภาพที่ 2.2

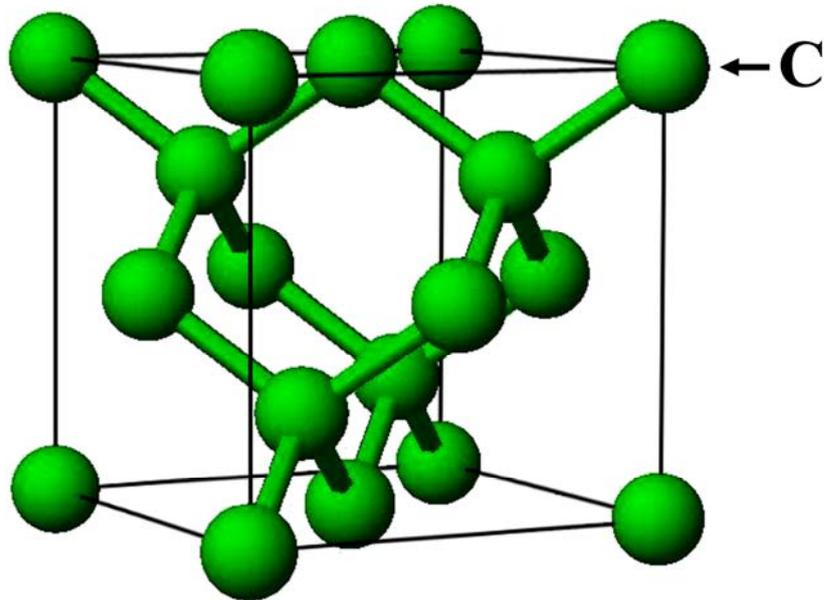


ภาพที่ 2.2 แสดงพันธะสี่หน้า

แม้ว่าสารประกอบและโลหะผสมกึ่งตัวนำ จะมีลักษณะของพันธะเป็นแบบพันธะสี่หน้า แต่เนื่องจาก อะตอมของธาตุชนิดต่าง ๆ กันนั้น มีขนาดและอำนาจดึงดูดซึ่งกันและกันไม่เท่ากัน เป็นผลให้โครงสร้างผลึกมีลักษณะแตกต่างกันไป ซึ่งอาจแบ่งโครงสร้างของพันธะสี่หน้าออกเป็น โครงสร้างผลึกหลายแบบดังนี้

2.2.1 โครงสร้างผลึกแบบเพชร (diamond structure) [12-18]

โครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นโครงสร้างผลึกของธาตุกลุ่ม IV คือ C, Si, Ge และ α -Sn เราอาจพิจารณาได้ว่าโครงสร้างผลึกแบบเพชรนี้เกิดจากการนำเอาโครงผลึกแบบเฟสเซนเตอร์คิวบิก (face-center cubic lattices, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา) สองโครงมาวางซ้อนเหลื่อมกันเป็น ระยะทาง $\frac{1}{4}$ ของเส้นทแยงมุม หนึ่งหน่วยเซลล์มี 8 อะตอมและอะตอมของโครงผลึกทั้งสองเป็น ชนิดเดียวกันมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากันและอยู่ที่ตำแหน่ง $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ดังภาพที่ 2.3 ดังนั้นแต่ละแขนของพันธะสี่หน้าจึงมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกันเท่ากันทุกทิศทาง นอกจากนี้แต่ละอะตอมยังมีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงกับอะตอมข้างเคียง 4 อะตอม ทำให้โครงผลึกแบบนี้เป็นรูปคิวบิกซึ่งบิดเบี้ยวได้ยาก โครงผลึกจึงสมมาตรมากที่สุด ในจำนวนโครงสร้างผลึกทั้งหมดของกลุ่มนี้

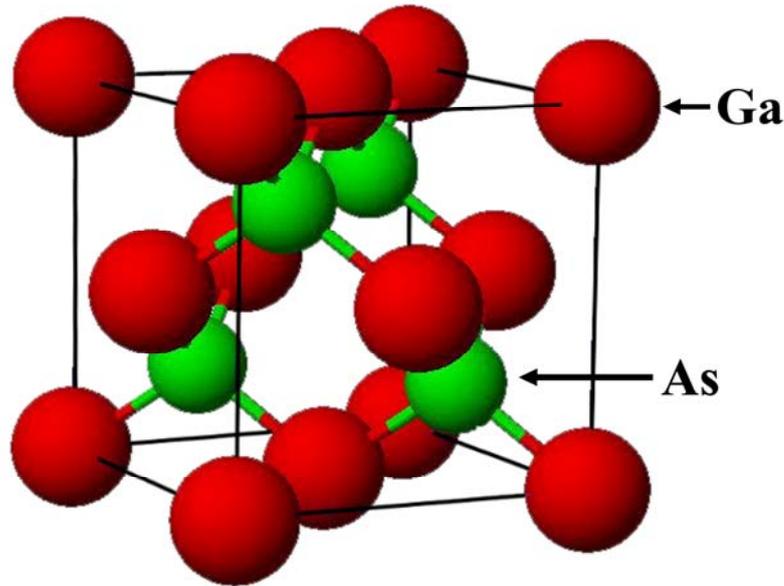


ภาพที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมใน โครงสร้างผลึกแบบเพชรของสารกึ่งตัวนำ C

2.2.2 โครงสร้างผลึกแบบสฟาเลอร์ไรท์หรือซิงค์เบลนด์ (sphalerite or zincblende structure)

[12-18]

สารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบนี้ได้แก่ สารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V และ II-VI เช่น สารกึ่งตัวนำ GaAs, GaSb, InSb เป็นต้น โครงสร้างผลึกแบบนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างผลึกแบบเพชร ได้จากการเอาโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเตอร์คิวบิก 2 โครง ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา มาซ้อนเหลื่อมกันแต่ต่างกันตรงที่แต่ละโครงสร้างผลึกแบบเพชเชนเตอร์คิวบิกที่วางซ้อนเหลื่อมกันนั้นเป็นอะตอมของธาตุแต่ละชนิดกัน ดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ของสารกึ่งตัวนำ GaAs

ถึงแม้ว่าโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยอะตอมต่างชนิดกัน 2 ชนิด ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมแต่ละชนิดต่างกัน แต่อะตอมที่ปลายแขนของพันธะสี่หน้าของอะตอมแต่ละตัวยังคงเป็นอะตอมชนิดเดียวกันดังนั้นความยาวพันธะของแต่ละอะตอมจึงเท่ากัน โครงสร้างผลึกแบบนี้จึงยังเป็นรูปคิวบิก แต่จะมีสมมาตรน้อยกว่าโครงสร้างผลึกแบบเพชร ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วยอะตอม 2 ชนิด แต่ละชนิดมี 4 อะตอม ตัวอย่างเช่น สารกึ่งตัวนำ GaAs

$$\text{อะตอมของ Ga อยู่ที่ตำแหน่ง } 000, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

$$\text{อะตอมของ As อยู่ที่ตำแหน่ง } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$$

ปลายแขนของอะตอมของธาตุ Ga จะมีอะตอมของธาตุ As จับอยู่ 4 อะตอม และปลายแขนของอะตอมของธาตุ As จะมีอะตอมของธาตุ Ga จับอยู่ 4 อะตอมเช่นเดียวกัน

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม III-V จะยังมีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ แต่ในกรณีนี้อะตอมของธาตุอื่น ๆ ที่อยู่ในกลุ่ม III (หรือกลุ่ม V) ที่เราแปรเปลี่ยนอัตราส่วนผสม

(เช่น อะตอมของธาตุ Ga และอะตอมของธาตุ In ในโลหะผสม $Ga_xIn_{1-x}As$) จะเรียงตัวอย่างสุ่ม (random) อยู่ในโครงผลึกย่อยเฟสเซนเตอร์คิวบิก ของอะตอมของธาตุกลุ่ม III

2.2.3 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite structure) [12-18]

โครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นโครงสร้างผลึกของสารประกอบสารกึ่งตัวนำเชิงสาม ซึ่งได้แก่กลุ่ม I-III-VI₂ และกลุ่ม II-IV-V₂ โครงสร้างผลึกแบบนี้จริง ๆ แล้วคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ (ชนิดกลุ่ม II-VI และ III-V ตามลำดับ) แต่คราวนี้มีอะตอมต่างกันถึง 3 ชนิดและหนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรท์ก็โตกว่าหน่วยเซลล์ของโครงผลึกแบบซิงค์เบลนด์ 2 เท่า ดังภาพที่ 2.5 กล่าวคือ โครงสร้างผลึกแบบนี้ได้จากการขยายหน่วยเซลล์ของซิงค์เบลนด์ออกเป็นสองเท่าตามแนวแกน c หนึ่งหน่วยเซลล์ของซาลโคไพไรท์ จึงเป็นสองเท่าของซิงค์เบลนด์และมีลิบหกออะตอมหรือมีลักษณะเป็นบอดีเซนเตอร์เตตระโกนัล โดยมีค่าคงที่ของโครงผลึก $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา ตัวอย่างเช่นสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ ในโครงผลึกเฟสเซนเตอร์คิวบิกอันหนึ่งประกอบด้วยอะตอมของธาตุกลุ่ม I และ III เรียงสลับกันตามแนวแกน c และโครงผลึกอีกอันหนึ่งมีเฉพาะอะตอมของธาตุกลุ่ม VI เรียงอยู่ในหนึ่งเซลล์โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์สำหรับกรณีของกลุ่ม I-III-VI₂ จะมีตำแหน่งอุดมคติของอะตอมชนิดต่าง ๆ อยู่ ณ จุดต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ธาตุกลุ่ม I	อยู่ที่ตำแหน่ง	0 0 0
ธาตุกลุ่ม III	อยู่ที่ตำแหน่ง	$0 0 \frac{1}{2}$
ธาตุกลุ่ม VI	อยู่ที่ตำแหน่ง	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}$

สำหรับกรณีกลุ่ม I-III-VI₂ ที่เป็นผลมาจากเกิดการเลื่อนแบบเตตระโกนัล (tetragonal distortion) จะมีจำนวนและตำแหน่งอะตอมของธาตุต่าง ๆ ดังนี้คือ

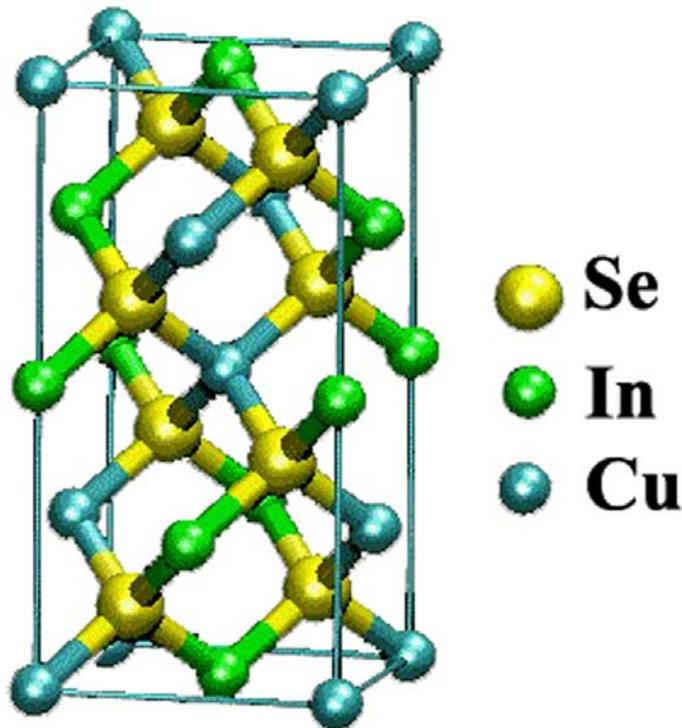
ธาตุกลุ่ม I	มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง	$000, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{4}$
ธาตุกลุ่ม III	มี 4 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง	$00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}$
ธาตุกลุ่ม VI	มี 8 อะตอมอยู่ที่ตำแหน่ง	$x\frac{1}{4}\frac{3}{8}, x\frac{1}{4}\frac{7}{8}, \frac{3}{4}x\frac{1}{8}\frac{1}{8}, \frac{3}{4}\bar{x}\frac{1}{8}, \bar{x}\frac{3}{4}\frac{3}{8}, \bar{x}\frac{3}{4}\frac{7}{8}, \frac{1}{4}\bar{x}\frac{5}{8}, \frac{1}{4}x\frac{5}{8}$

โดยที่ $x = \frac{1}{4} + u$ และ $\bar{x} = \frac{3}{4} + u$ และ u คือการเลื่อนของแอนไอออน (anion displacement) หรือการเลื่อนแบบเตตระโกนัล (tetragonal distortion) ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมของธาตุกลุ่ม VI จับกับอะตอมของธาตุกลุ่ม I และกลุ่ม III อย่างละ 2 อะตอม เนื่องจากเป็นอะตอมของธาตุต่างชนิดกัน 3 ชนิด ค่าอิเล็คโตรเนกาติวิตีจึงต่างกัน ขนาดและอำนาจแรงที่กระทำกับแอนไอออน (anion)

ทั้งสองข้างทำให้แทนที่แอนไอออนจะอยู่กับที่ ก็จะเกิดการเลื่อนไปโดยที่ระนาบข้างบนยุบตัวลงมา และแนวการเลื่อนจะเป็นไปตามระนาบ เช่น แนวแกน x (x-axis) ดังนั้นสำหรับสารประกอบกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ สามารถสรุปสาเหตุที่เกิดการเลื่อนแบบ เตตระโกนัลได้เป็นข้อ ๆ ดังนี้คือ

1. ความไม่สมมาตรของแคทไอออน (cation asymmetry) คือ แรงดึงดูดที่แคทไอออน (cation) กระทำต่อ แอนไอออนทั้งสองข้างไม่เท่ากันจึงเป็นเหตุให้ความยาวของพันธะ (bond length) ไม่เท่ากัน จึงทำให้โครงสร้างบิดเบี้ยวไป
2. เตตระโกนัลคอมเพรสชัน (tetragonal compression) คือ เกิดระนาบข้างบนยุบตัวลงมา ทำให้ค่า $c/a = 2$
3. การเลื่อนของแอนไอออน (anion displacement) คือ เกิดแอนไอออนเลื่อนไปตามแนวขนานกับระนาบหรือแนวแกน x (x-axis) ทำให้ค่า $x \neq \frac{1}{4}$

โลหะผสมของสารประกอบกึ่งตัวนำกลุ่ม I-III-VI₂ และ II-IV-V₂ ก็จะมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์แต่ในกรณีนี้อะตอมของธาตุต่าง ๆ ของกลุ่ม I (หรือกลุ่ม III หรือกลุ่ม VI สำหรับ I-III-VI₂) ที่เราเปลี่ยนอัตราส่วนผสม จะเรียงตัวอยู่อย่างสลับในแลตทิซเหมือนกับกรณีของซิงค์เบลนด์ ตัวอย่างเช่น สารกึ่งตัวนำ CuGaSe_{2(1-x)S_{2x}} อะตอมของธาตุกลุ่ม I คืออะตอมของธาตุ Cu และกลุ่ม III คืออะตอมของธาตุ Ga จะอยู่ จะมีอะตอมของธาตุ Se และอะตอมของธาตุ S เรียงตัวอย่างสลับ



ภาพที่ 2.5 แสดงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂

2.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงจุลภาคด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [12-26]

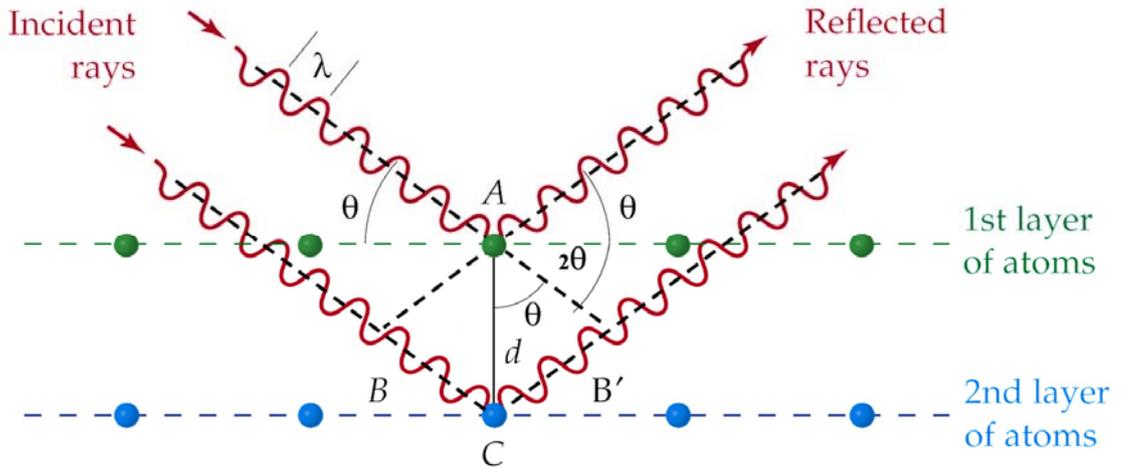
การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) เป็นการศึกษาเพื่อยืนยันว่าฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์เป็นไปตามที่ต้องการและเมื่อทราบผลแล้วจึงจะนำฟิล์มบางที่ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ ต่อไป

ในปี 1912 นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันชื่อ มากซ์ ฟอน เลาเอ (Max Von Laue) ได้ค้นพบการจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึก (มีระยะห่างระหว่างอะตอมประมาณ 10^{-10} เมตร) โดยการผ่านรังสีเอกซ์เข้าไปในผลึกแล้วศึกษาถึงวิธีการแทรกสอดของแสงบนแผ่นฟิล์ม โดยสังเกตว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเกิดจากการที่รังสีเอกซ์ถูกกระเจิงด้วยอะตอมหรือโมเลกุลภายในผลึก

ต่อมาในปีเดียวกันนักวิทยาศาสตร์ฟิสิกส์ชาวอังกฤษชื่อ วิลเลียม เฮนรี แบริก และ วิลเลียม ลอร์เรนซ์ แบริก (William Henry Bragg และ William Lawrence Bragg) ได้เสนอแนวคิดที่เราสามารถมองได้ว่าผลึกจัดเรียงตัวเป็นชั้น (layer) หรือ ระนาบ (plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน และได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไว้ว่า รังสีเอกซ์จะแทรกสอดเสริมกันมากที่สุด เมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยระยะที่แตกต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ และกฎนี้เรียกว่ากฎของแบริก (Bragg's Law) ดังสมการที่ (2.1)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ	d_{hkl}	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมในผลึกที่ขนานกัน
	θ	คือ	มุมตกกระทบและมุมสะท้อนของรังสีเอกซ์ที่ทำกับระนาบของผลึก
	2θ	คือ	มุมแบรคหรือมุมเลี้ยวเบนซึ่งเป็นมุมที่รังสีตกกระทบทำมุมกับรังสีสะท้อน
	n	คือ	อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3, ...
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 2.6 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบผลึก

จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เราสามารถนำมาหาค่าคงที่ของโครงผลึกได้ ในกรณีของผลึกที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งจัดอยู่ในระบบคิวบิก (cubic system, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา) มีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

จากสมการที่ (2.1) เมื่อ $n = 1$ แทนใส่ในสมการที่ (2.2) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a) เมื่อทราบมุมแบรกก์ (θ) ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (λ) และดัชนีมิลเลอร์ ($h \ k \ l$) ดังสมการ

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.3)$$

ส่วนผลึกคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์ มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ จัดอยู่ในระบบเตตระโกนัล (tetragonal system, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ องศา) มีความสัมพันธ์ดังนี้คือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการที่ (2.1) เมื่อ $n = 1$ แทนใส่ในสมการที่ (2.4) จะได้ความสัมพันธ์ที่ใช้หาค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) เมื่อเราทราบขนาดมุมแบรกก์ (θ) ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ (λ) และดัชนีมิลเลอร์ ($h \ k \ l$) ดังสมการ

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

นอกจากนั้นเรายังสามารถนำข้อมูลที่ได้นำไปหาสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึก (texture coefficient) ของระนาบ (h k l) ขนาดของเกรน ความหนาแน่นของดิสโลเคชัน (dislocation density) ความเครียด (strain) และความน่าจะเป็นของสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผิดพลาด (stacking fault probability) ได้ดังนี้

สัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึกหาได้จากสมการ

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/N) \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (2.6)$$

เมื่อ	TC(h k l)	คือ	สัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผลึก (h k l)
	I(h k l)	คือ	ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปรากฏ
	I ₀ (h k l)	คือ	ความเข้มมาตรฐาน ASTM ของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
	N	คือ	จำนวนพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ปรากฏ

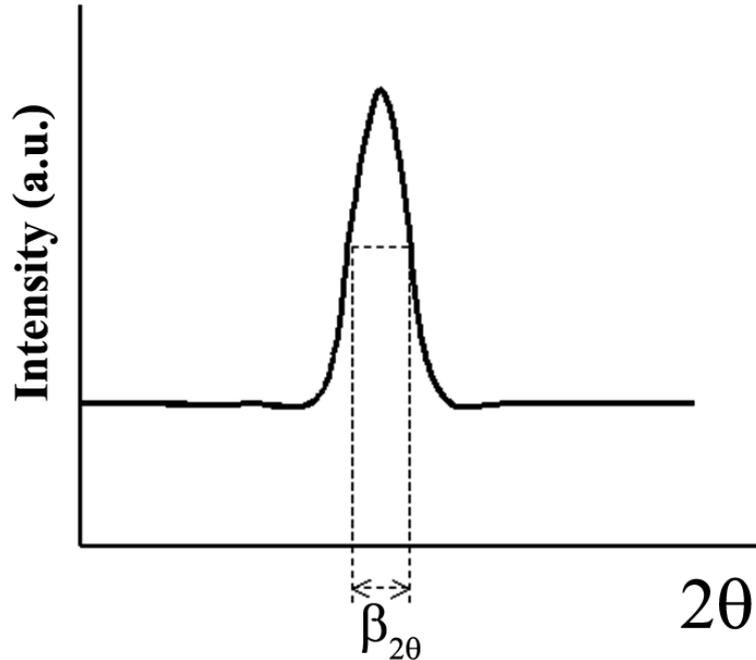
ขนาดของเกรน (D) และความเครียด (ϵ_s) เราสามารถหาได้จากสมการ

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} - \epsilon_s \tan \theta \quad (2.7)$$

ดังนั้น

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} - \epsilon_s \sin \theta \quad (2.8)$$

เมื่อ	D	คือ	ขนาดของเกรน
	β	คือ	ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด (full width at half maximum, FWHM)
	θ	คือ	มุมตกกระทบและมุมสะท้อนของรังสีเอกซ์ที่ทำกับระนาบของผลึก
	ϵ_s	คือ	ความเครียด



ภาพที่ 2.7 แสดงวิธีการหา $\beta_{2\theta}$ เพื่อนำไปหาขนาดของเกรนจากสเปกตรัมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากสมการที่ (2.8) ถ้าเราให้ $\sin\theta = 0$ แล้วเราจะสามารถหาขนาดของเกรนได้ ส่วนขนาดของความเครียดสามารถหาได้จากความชันของกราฟที่วาระหว่าง $\beta\cos\theta$ และ $\sin\theta$

จำนวนของดิสโลเคชันในหนึ่งหน่วยพื้นที่ หรือที่เราเรียกว่า “ความหนาแน่นของดิสโลเคชัน (γ)” จะหาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการ (2.9)

$$\gamma = \frac{c}{D^2} \quad (2.9)$$

โดยที่ γ มีหน่วยเป็น ไลน์ต่อตารางเมตร (line/m^2), D มีหน่วยเป็นเมตรและ c เป็นค่าค่าคงที่ที่ค่าความหนาแน่นของดิสโลเคชันมีค่าน้อยที่สุด ในงานวิจัยนี้เราให้มีค่าเท่ากับ 1

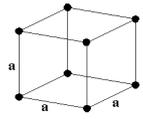
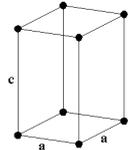
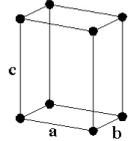
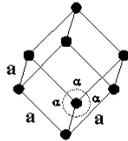
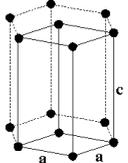
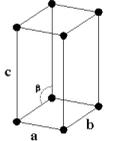
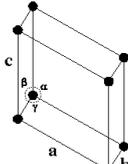
ความน่าจะเป็นของสัมประสิทธิ์การจัดเรียงระนาบผิดลำดับ (S_f) หาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.10)

$$S_f = \frac{2\pi^2 \beta}{45(3 \tan \theta_{hkl})^{1/2}} \quad (2.10)$$

เมื่อ β คือ ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด (full width at half maximum, FWHM)

θ_{hkl} คือ มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มสูงสุด ในงานวิจัยนี้คือ θ_{112}

ตารางที่ 2.1 แสดงระบบผลึก ค่าคงที่ของโครงผลึก มุมที่อยู่ระหว่างค่าคงที่ของผลึกและรูปทรงเรขาคณิตของหนึ่งหน่วยเซลล์

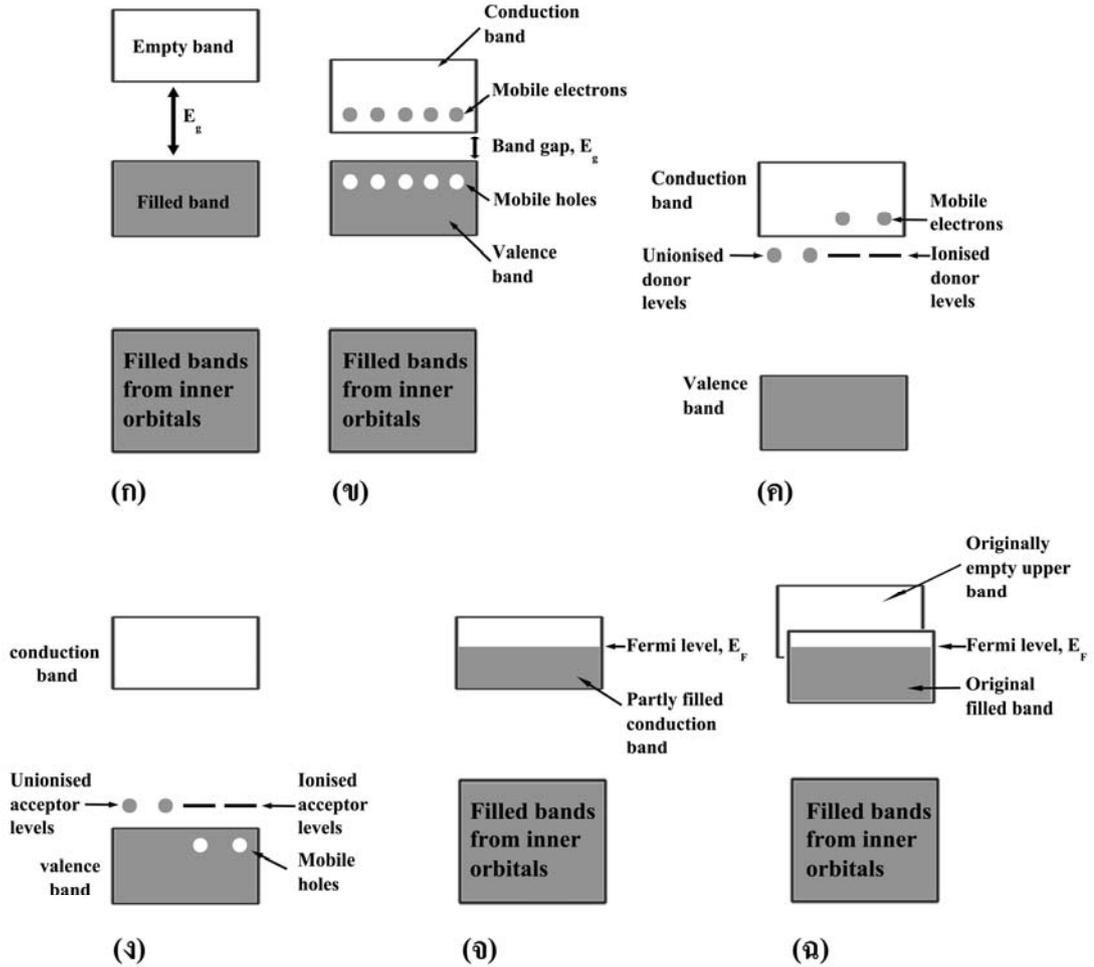
ระบบผลึก(system)	ค่าคงที่ของโครงผลึกและมุมที่อยู่ระหว่างค่าคงที่ของผลึก	รูปทรงเรขาคณิตของหน่วยเซลล์
คิวบิก (cubic)	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
เตตระโกนัล (tetragonal)	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
รอมโบฮีดรัล (rhombohedral)	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b \neq c,$	
เฮกซะโกนัล (hexagonal)	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
โมนอคลินิก (monoclinic)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
ไตรคลินิก (triclinic)	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

2.4 สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ [12-16, 22, 27-30]

เมื่อแสงตกกระทบกับสารกึ่งตัวนำ พฤติกรรมทางแสงที่สังเกตได้ก็คือ การดูดกลืน การสะท้อน และการส่งผ่านของแสง จากผลของสมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำ เราสามารถหา ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงาน และขนาดช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของสารกึ่งตัวนำได้ โดยจะกล่าวถึงลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำ การส่งผ่านแสงและการคำนวณหา ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

2.4.1 ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงาน [12-16, 22-27]

ลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานจะประกอบไปด้วยส่วนใหญ่ ๆ 3 ส่วน คือ แถบนำไฟฟ้า (conduction band) แถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบพลังงานต้องห้าม (forbidden band หรือ forbidden region หรือ forbidden gap) และเรียกความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบนำกับ แถบวาเลนซ์นั้นว่า ช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) โดยเราสามารถที่จะแบ่งประเภทของวัสดุว่า เป็นฉนวน (insulator) โลหะหรือตัวนำ (metal หรือ conductor) และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ได้โดยดูจากขนาดของช่องว่างแถบพลังงานที่แตกต่างกันดังแสดงในภาพที่ 2.8



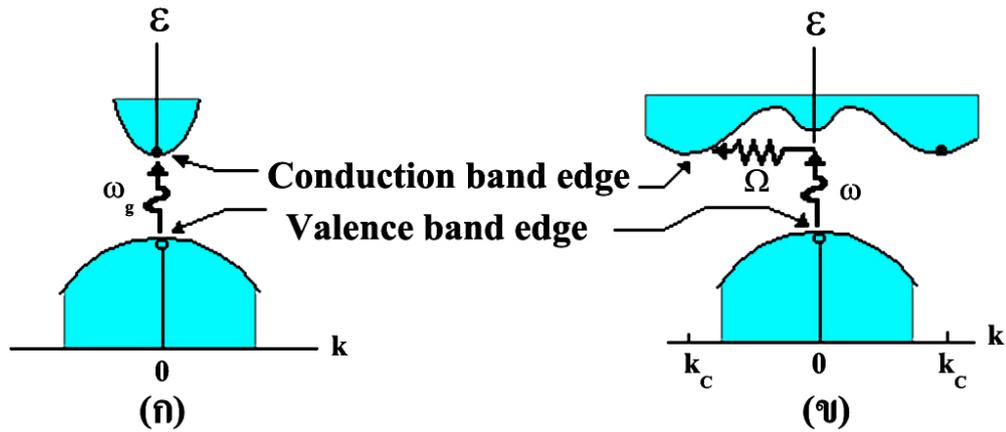
ภาพที่ 2.8 แสดงลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานอย่างง่ายของ

- ก. ฉนวน
- ข. สารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์
- ค. สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น
- ง. สารกึ่งตัวนำชนิดพี
- จ. โลหะ
- ฉ. สารกึ่งโลหะ

ในวัสดุที่เป็นฉนวนเมื่อดูจากแถบพลังงานจะเห็นได้ว่าขนาดช่องว่างแถบพลังงานจากขอบล่างสุดของแถบว่าง (แถบนำ) ถึงขอบบนสุดของแถบเต็ม (แถบวาเลนซ์) มีขนาดกว้างมากประมาณได้ว่า $E_g \gg kT$ หรือมากกว่า 3 อิเล็กตรอน โวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ก) การที่จะทำให้วัสดุนี้นำไฟฟ้าได้ต้องใส่พลังงานที่สูงมาก เพื่อที่จะทำให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบนำได้ถ้าช่องว่างแถบพลังงานระหว่างแถบนำกับแถบวาเลนซ์มีขนาดเล็กพอที่อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์เมื่อได้รับพลังงานความร้อนสามารถเคลื่อนย้ายขึ้นไปยังแถบนำ และทำให้วัสดุนี้นำไฟฟ้าได้

จะเรียกสารชนิดนี้ว่า สารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์ (intrinsic semiconductors) (ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ข)) จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนย้ายขึ้นไปอยู่ในแถบนำแล้วจะเหลือที่ว่างไว้ในแถบวาเลนซ์ โดยจะมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวก และจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้ามกับอิเล็กตรอน เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า จะเรียกที่ว่างนี้ว่า โฮล และถ้าทำการเจืออะตอมของธาตุบางอย่าง ลงไปในสารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์แล้ว อะตอมของสารเจือประพติดัวเป็นอะตอมผู้ให้ ก็จะทำให้เกิดระดับพลังงานผู้ให้ โดยให้อิเล็กตรอนกับแถบนำ จะเรียกสารนี้ว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductors) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ค) และถ้าอะตอมประพติดัวเป็นอะตอมผู้รับก็จะทำให้เกิดระดับพลังงานผู้รับ โดยทำการรับอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ จะเรียกสารนี้ว่า สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductors) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 (ง) สำหรับแถบพลังงานของวัสดุที่เป็นโลหะหรือตัวนำจะพบว่าอิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ในแถบนำแล้วบางส่วน (ภาพที่ 2.8 (จ)) และบอกได้ว่าแถบวาเลนซ์กับแถบนำมีการซ้อนเหลื่อมกันอยู่ ทำให้สารสามารถนำไฟฟ้าได้ และในภาพที่ 2.8 (ฉ) ถ้าขอบล่างของแถบว่างที่ $(n+1)$ ซ้อนเหลื่อมกับขอบสูงสุดของแถบที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ที่ n และระดับเฟอร์มิอยู่ระหว่างแถบทั้งสอง อิเล็กตรอนก็จะสามารถไหลจากแถบเต็มไปยังด้านล่างของแถบว่างได้ จะเรียกสารที่มีโครงสร้างแถบพลังงานแบบนี้ว่าเป็นสารกึ่งโลหะ

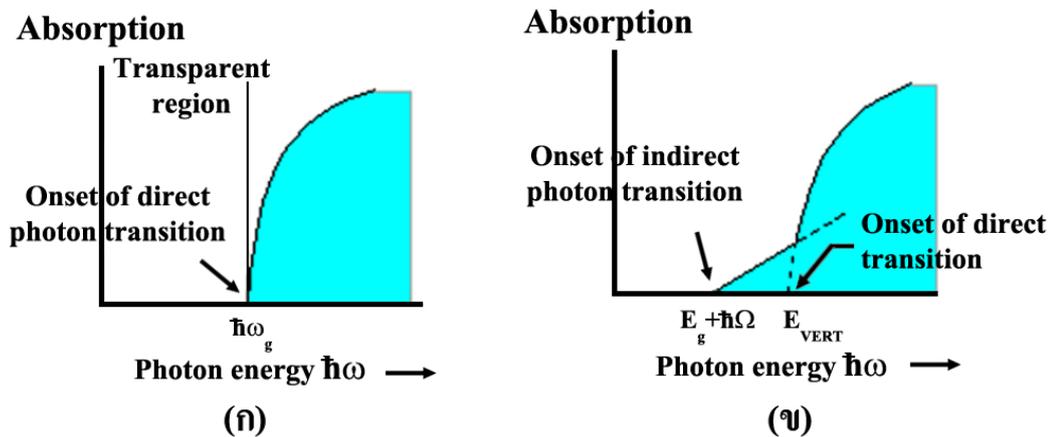
ลักษณะของโครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง คือ อิเล็กตรอนได้รับพลังงานโฟตอนที่มีค่าเท่ากับขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ($\hbar\omega = E_g$) อิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานโฟตอนนั้นและอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นจึงย้ายสถานะพลังงาน (transition) จากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำกลายเป็นอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานให้แก่โครงสร้างผลึก คือ ไม่มีการสร้างหรือทำลายโฟนอน ดังแสดงในภาพที่ 2.9 (ก) และเมื่อเขียนกราฟระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนจะได้กราฟดังแสดงในภาพที่ 2.10 (ก) และลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง คือ โครงสร้างแถบพลังงานที่มีจุดต่ำสุดของแถบวาเลนซ์ไม่อยู่ที่ตำแหน่งเวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกันหรืออยู่ที่ตำแหน่งโมเมนตัมของคลื่นไม่เท่ากัน ดังนั้นอิเล็กตรอนจะต้องได้รับพลังงานโฟนอนที่มีค่ามากกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน ในกรณีนี้มีกระบวนการสร้างโฟนอนเกิดขึ้น ($\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$) เมื่อ Ω คือค่าความถี่เชิงมุมของพลังงานโฟนอน ซึ่งมีค่าน้อยกว่าขนาดของช่องว่างแถบพลังงาน หรือในกรณีที่มีการทำลายล้างโฟนอน ($\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$) นั่นคือเมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น ย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำจะมีการปล่อยโฟนอน (emitted phonon) ที่มีความถี่เชิงมุม Ω มีเวกเตอร์คลื่น $K \cong k_c$ ออกมา จึงเกิดการสร้างโฟนอน ($E_g = \hbar\Omega$) และการสร้างอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ (E_{VERT}) ขึ้นมาในกระบวนการนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 (ข) และเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนจะได้ดังแสดงในภาพที่ 2.10 (ข)



ภาพที่ 2.9 แสดงลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานและการย้ายสถานะของพลังงานอิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ ($T = 0$ เคลวิน)

ก. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

ข. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียง



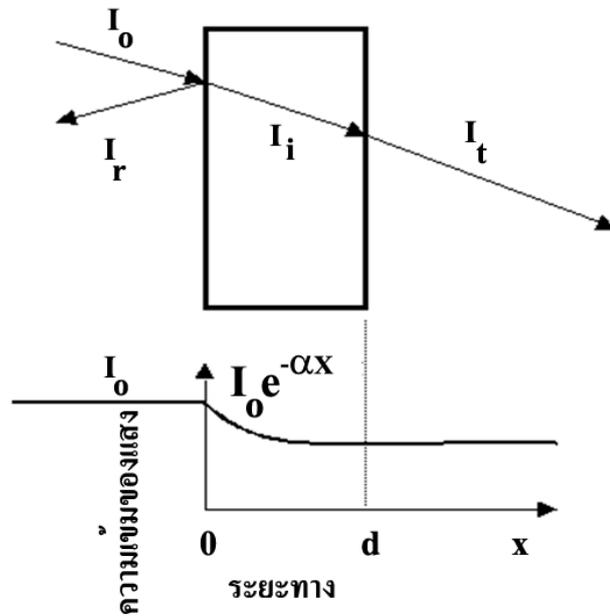
ภาพที่ 2.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนโฟตอนกับพลังงานโฟตอนของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิศูนย์องศาสมบูรณ์ ($T = 0$ เคลวิน)

ก. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบตรง

ข. ลักษณะ โครงสร้างแถบพลังงานแบบเฉียงในกรณีที่เกิดกระบวนการสร้างโฟนอน

2.4.2 การส่งผ่านแสง [12-16, 22, 27-30]

การศึกษาวิธีวัดสเปกตรัมการสะท้อนและการส่งผ่านแสงนี้ จะกล่าวถึงสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงและองค์ประกอบของการวัดสเปกตรัมการส่งผ่านแสง เมื่อแสงเดินทางไปกระทบฟิล์มบาง แสงบางส่วนจะสะท้อนกลับที่ผิวของฟิล์มบาง บางส่วนของแสงจะเดินทางเข้าไปในแผ่นฟิล์มบางและถูกดูดกลืน ดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 แสดงภาพจำลองเมื่อแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง

สัมประสิทธิ์การสะท้อนของแสงมีค่าเป็น

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (2.11)$$

หรือ

$$I_r = RI_0 \quad (2.12)$$

เมื่อ	I_0	คือ	ความเข้มแสงตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบาง
	I_r	คือ	ความเข้มแสงสะท้อนจากฟิล์มบาง
	I_t	คือ	ความเข้มแสงส่งผ่านออกมาจากฟิล์มบาง
	I_i	คือ	ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบาง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (reflectivity)
	T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (transmittance)
	α	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient)
	d	คือ	ระยะทางที่แสงเดินทางในแผ่นฟิล์มบาง

เพราะฉะนั้น ความเข้มแสงที่เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางมีค่า

$$I_i = I_0 - I_r = I_0 - RI_0 = (1 - R)I_0 \quad (2.13)$$

เมื่อแสงนี้เดินทางเข้าสู่แผ่นฟิล์มบางจะถูกดูดกลืนทำให้ความเข้มแสงภายในแผ่นฟิล์มบางลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียลตามระยะทาง ดังนั้นความเข้มแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบางมีค่าเป็น

$$I_t = I_i \cdot e^{-\alpha d} = (1 - R)I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (2.14)$$

ถ้าไม่มีการสะท้อนแสงที่ผิวด้านหลัง สัมประสิทธิ์การส่งผ่านของแสงจะมีค่าเท่ากับ

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (2.15)$$

2.4.3 การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ [12-16, 22, 27-30]

เมื่อแสงตกกระทบสารกึ่งตัวนำ ด้วยความเข้ม I_0 แสงบางส่วนจะส่งผ่านออกไป บางส่วนถูกดูดกลืน และส่วนที่เหลือจะสะท้อนกลับมา ดังแสดงในภาพที่ 2.11 โดย

$$T + A + R = 1 \quad (2.16)$$

เมื่อ	T	คือ	สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง
	A	คือ	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
	R	คือ	สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง

โดยที่

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (2.17)$$

และค่าดัชนีหักเหของผลึก

$$n_c = n - iK \quad (2.18)$$

เมื่อ	n	คือ	จำนวนจริง
	K	คือ	จำนวนเชิงซ้อน เรียกว่า สัมประสิทธิ์การสูญเสียมืด (extinction coefficient)
	โดยทั้ง n และ K เป็นฟังก์ชันของ λ		

2.5 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง [12-16, 22, 27-30]

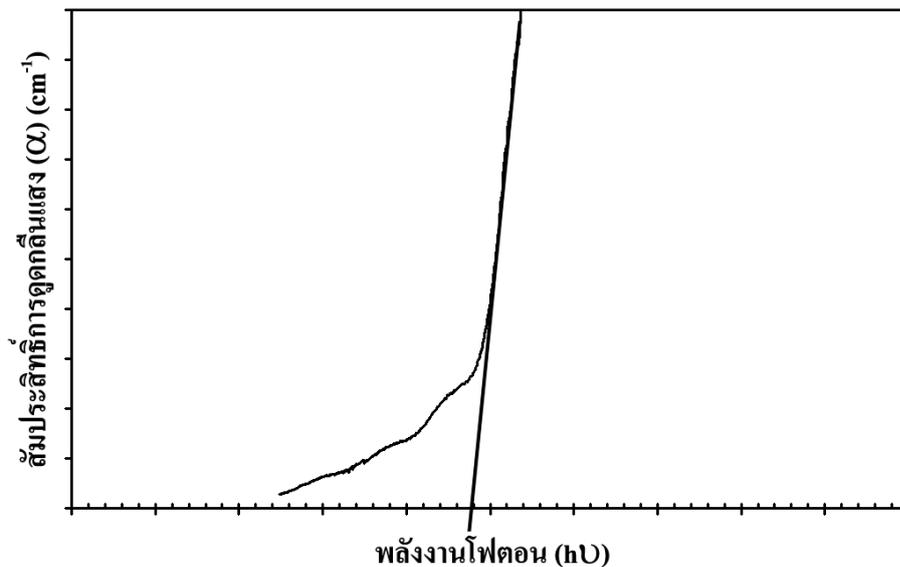
การดูดกลืนแสงในสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนได้รับพลังงานจากแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานจากนั้นจึงย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ขึ้นไปสู่แถบนำ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงบริเวณที่พลังงานโฟตอนมีค่าน้อยจะมีลักษณะเป็นขอบแสดงถึงการลดลงของการดูดกลืนแสงอย่างนับพลัน ขอบลักษณะนี้เรียกว่าขอบการดูดกลืนแสง

(absorption edge) หรือขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (fundamental edge) พลังงานโฟตอนที่ขอบการดูดกลืนแสงมีค่าเท่ากับผลต่างของค่าพลังงานที่วัดจากจุดต่ำสุดของแถบนำกับจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์จุดที่เส้นตรงตัดกับแกนในแนวนอน จะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) วิธีการนี้เป็น การกำหนดค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่นิยมมากที่สุด

การหาค่าของช่องว่างแถบพลังงาน สามารถพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (α) ของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) จากภาพที่ 2.11 แสดงภาพ จำลองเมื่อแสงตกกระทบจากด้านซ้ายของฟิล์มบาง (I_0) ความเข้มแสงภายในฟิล์มบางจะลดลง แบบเอกซ์โพเนนเชียลและมีค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงโดยทั่วไปการสะท้อน (R) มีค่าน้อยมาก และมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบดังนั้น

$$T = e^{-\alpha d} \quad (2.19)$$

จะได้ว่า
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.20)$$



ภาพที่ 2.12 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับพลังงาน โฟตอน

ที่กล่าวมาเป็นการคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจากสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง โดยไม่คิดถึงการสะท้อนของแสง สำหรับกรณีการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเนื่องจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน ในกรณีที่อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำที่เวกเตอร์คลื่นค่าเดียวกัน เรียกการย้ายสถานะพลังงานแบบนี้

ว่า การย้ายสถานะพลังงานแบบตรง และการย้ายสถานะพลังงานแบบตรงนี้ยังแบ่งได้อีกสองชนิด คือ การย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอม และชนิดต้องห้าม โดยทั้งสองชนิดนี้ขึ้นกับค่าสมาชิกเมทริกซ์เชิงแสง (optical matrix element) ในการประมาณครั้งที่หนึ่งว่าเป็นศูนย์หรือไม่ คือ ถ้าเป็นศูนย์จะเป็นการย้ายสถานะพลังงานชนิดต้องห้าม และถ้าไม่เป็นศูนย์จะเป็นการย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอม เมื่อพิจารณาการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในบริเวณตำแหน่งจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์ไปยังจุดต่ำสุดของแถบนำแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับค่าช่องว่างแถบพลังงานซึ่งมีลักษณะเป็นพาราโบลา ช่องว่างแถบพลังงานของแผ่นฟิล์มบางประมาณได้โดยการคำนวณสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ซึ่งจะถูกลดลงเมื่อแสงที่ตกกระทบบนแผ่นฟิล์มบางมีค่าพลังงานโฟตอนสูงกว่าค่าของแถบพลังงานต้องห้าม ที่ขอบการดูดกลืนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะมีค่าเป็น

สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอมแบบตรง

$$(\alpha_{hv}) = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานชนิดยินยอมแบบเฉียง

$$(\alpha_{hv}) = B(hv - E_g)^2 \quad (2.22)$$

และสำหรับกึ่งตัวนำที่มีการย้ายสถานะพลังงานชนิดต้องห้าม

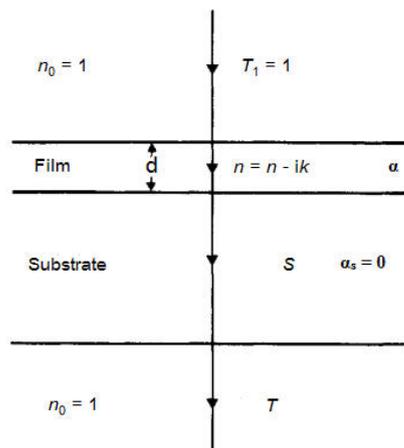
$$(\alpha_{hv}) = C(hv - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad (2.23)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
 $h\nu$ คือ พลังงานโฟตอน
 A, B และ C คือ ค่าคงที่

2.5.1 การหาความหนาของฟิล์มบางจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง [12-16, 22, 27-30]

ความหนาและค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์มบาง สามารถหาได้จากสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่เคลือบอยู่บนแผ่นรองรับที่โปร่งแสง ซึ่งจะแสดงดังแผนภาพในภาพที่ 2.13 ฟิล์มบางมีความหนา d และดัชนีหักเหเชิงซ้อน $n^* = n - ik$ เมื่อ n คือจำนวนจริงของค่าดัชนีหักเห ส่วน k คือสัมประสิทธิ์การสูญเสียเชิงแสง (extinction coefficient) สำหรับความหนาของแผ่นรองรับจะต้องมีค่ามากกว่าความหนาของฟิล์มในระดับ 100-1000 เท่า ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางคือ s และประมาณว่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของแผ่นรองรับ (α_s) มีค่าน้อยมากและประมาณให้เป็นศูนย์ ส่วนค่าดัชนีหักเหของอากาศ $n_0=1$ การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) จะต้องพิจารณาการสะท้อนแสงทวิคูณ (multiple reflections) ที่รอยต่อ(ภาพที่ 1) จำนวน 3 รอยต่อ

ถ้าฟิล์มบางมีความหนาไม่สม่ำเสมอหรือความหนามีลักษณะลาดชัน ลักษณะรีวการแทรกสอดของแสงที่ส่งผ่านฟิล์มบางจะหายไป ดังนั้นจะเห็นเพียงสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง เป็นเส้นกราฟที่เรียงดังแสดงด้วยเส้นโค้ง T_α ของภาพที่ 2.14 จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงจะสามารถแบ่งได้เป็น 4 บริเวณ ได้แก่ บริเวณที่โปร่งแสง ค่า $\alpha = 0$ และสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) จะขึ้นกับ n และ s โดยจะต้องมีการสะท้อนแสงทวิคูณเกิดขึ้น สำหรับบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงเบาบาง α มีค่าน้อยและสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงจะเริ่มมีค่าลดลง ส่วนบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงผ่านปานกลาง α จะมีค่ามากและสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงจะลดลงเนื่องจากผลของ α นี้ และบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงอย่างแรง สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงจะลดลงอย่างมากด้วยอิทธิพลของ α ดังกล่าว เส้นกราฟสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงที่เส้นเรียบ T_α มักจะถูกนำไปใช้หาค่า $\alpha(\lambda)$ ในช่วงแสงตามองเห็นได้และช่วงอินฟราเรดเสมอ



ภาพที่ 2.13 แสดงแผนภาพเพื่อการศึกษาสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง (T) ของฟิล์มบางที่เคลือบอยู่บนแผ่นรองรับที่โปร่งแสง

ถ้าความหนา d ของฟิล์มบางมีค่าสม่ำเสมอ จะส่งผลให้สเปกตรัมการส่งผ่านแสงของภาพที่ 2.14 เป็นเส้นทึบ ปรากฏการแทรกสอดของสเปกตรัม การส่งผ่านแสงนี้สามารถนำไปคำนวณหาค่าคงที่เชิงแสงของฟิล์มบางได้ โดยเริ่มจากการพิจารณากรณีแผ่นรองรับอย่างเดียว สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงของแผ่นรองรับจะแสดงได้ดังสมการ

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \tag{2.24}$$

เมื่อ

$$R_s = \left\{ \frac{(s-1)}{(s+1)} \right\}^2 \tag{2.25}$$

หรือ

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1}$$

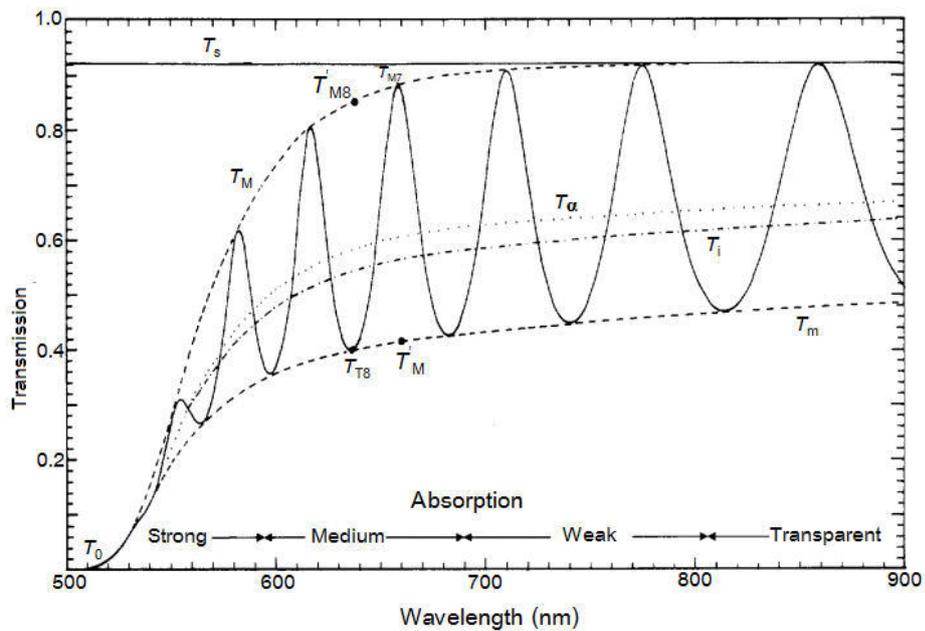
และ

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s} - 1 \right)^{1/2}$$

เกิดปรากฏการแทรกสอดจะเป็นไปตามสมการ

$$2nd = m\lambda \tag{2.26}$$

เมื่อ m คือเลขจำนวนเต็มสำหรับปรากฏการแทรกสอดชนิดเสริมกัน (ซึ่งก็คือสันคลื่น) และ m จะเป็นเลขจำนวนนับหารด้วย 2 สำหรับปรากฏการแทรกสอดแบบหักล้างกัน (ซึ่งก็คือท้องคลื่น) ในสมการที่ (2.26) เพียงสมการเดียว ก็ไม่สามารถหาค่า n และ d ได้



ภาพที่ 2.14 แสดงปรากฏการแทรกสอดสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง α -Si : H หนา 1 ไมโครเมตร ที่เคลือบอยู่บนกระจกสไลด์

สัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง T ของภาพที่ 2.25 จะเป็นฟังก์ชันเชิงซ้อนซึ่งจะเขียนได้
ดังนี้คือ

$$T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$$

ถ้ารู้ค่า s แล้ว T สามารถที่จะเขียนอยู่ในรูปของ $n(\lambda)$ และค่าการดูดกลืน $x(\lambda)$ (absorbance) เมื่อค่า
การดูดกลืนแสง (x) นี้จะแสดงดังสมการที่ (2.28) แล้วสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสง T จะกลายเป็น

$$T = T(n, x)$$

จากทฤษฎีพื้นฐานทางแสงสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางดังภาพที่ 2.10 จะเขียนได้
ดังนี้คือ

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (2.27)$$

เมื่อ

$$A' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\Phi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\Phi$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2]$$

$$\Phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

ในกรณีที่แผ่นรองรับมีความหนามากกว่าความหนาของฟิล์มบางมากๆ (แผ่นรองรับมีความหนาเป็น
อนันต์) แล้ว T จะกลายเป็น

$$T = \frac{A''x}{B'' - C''x + D''x^2} \quad (2.28)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned}
A'' &= 16s(n^2+k^2) \\
B'' &= [(n+1)^2+k^2][(n+1)(n+s^2)+k^2] \\
C'' &= [(n^2-1+k^2)(n^2-s^2+k^2)-2k^2(s^2+1)]2\cos\phi - k[2(n^2-s^2+k^2)+(s^2+1)(n^2-1+k^2)]2\sin\phi \\
D'' &= [(n-1)^2+k^2][(n-1)(n-s^2)+k^2]
\end{aligned}$$

ค่าการดูดกลืนแสง x ของภาพที่ 2.14 สามารถเขียนอยู่ในพจน์ของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่เป็นเส้นโค้งเรียบ (T_α) ดังนี้คือ

$$x = \frac{P + [P^2 + 2QT_a(1 - R_2R_3)]^{1/2}}{Q} \quad (2.29)$$

เมื่อ

$$\begin{aligned}
Q &= 2 T_\alpha (R_1R_2 + R_1R_3 - 2 R_1R_2R_3) \\
P &= (R_1 - 1)(R_2 - 1)(R_3 - 1) \\
R_1 &= [(1-n)/(1+n)]^2 \\
R_2 &= [(n-s)/(n+s)]^2 \\
R_3 &= (s-1)/(s+1)]^2
\end{aligned}$$

เพื่อให้พิจารณาได้ง่ายขึ้น เราจะให้ $k=0$ แล้วสมการที่ (2.27) จะกลายเป็น

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2} \quad (2.30)$$

เมื่อ

$$A = 16n^2s \quad (2.31a)$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (2.31b)$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2) \quad (2.31c)$$

$$D = (n-1)^3(n-s^2) \quad (2.31d)$$

$$\Phi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (2.31e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (2.31f)$$

แล้วจะได้ว่า T_M และ T_m ของภาพที่ 2.14 คือ

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.32)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2.33)$$

ถ้าพิจารณาให้ T_M และ T_m เป็นฟังก์ชันของ λ หรือเป็นฟังก์ชันของ $n(\lambda)$ และของ $x(\lambda)$ อีกทั้ง T_M และ T_m เป็นฟังก์ชันต่อเนื่องด้วย ดังแสดงในภาพที่ 2.14 ที่ความยาวคลื่น λ ใดๆค่า T_M จะสัมพันธ์กับ T_m ยกตัวอย่างเช่น T_{M7} จะสัมพันธ์กับ T'_{M7} และ T_{M8} จะสัมพันธ์กับ T'_{M8}

2.5.2 ย่านที่โปร่งแสง [12-16, 22, 27-30]

เป็นบริเวณที่ $\alpha = 0$ หรือ $x = 1$ ให้แทนสมการที่ (2.30) ลงในสมการที่ (2.32) จะได้ว่า

$$T_M = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (2.34)$$

สมการที่ (2.34) นี้จะให้ผลเหมือนกับสมการที่ (2.24) และจุดสูงสุดของการแทรกสอดแบบเสริมกันจะเป็นฟังก์ชันของ s อย่างเดียว และซ้อนทับกับเส้น T_s แต่เมื่อจุดสูงสุดของการแทรกสอดแบบเสริมกันนี้เริ่มเบนออกจาก T_s จะแสดงว่าจุดเริ่มต้น (onset) ของการดูคลื่นแสงเริ่มปรากฏขึ้นแล้ว ดังนั้นค่า s สามารถคำนวณหาได้จากสมการที่ (2.34)

ทำการแทนสมการที่ (2.30) ลงในสมการที่ (2.33) โดยให้ $x = 1$ จะได้ว่า

$$T_m = \frac{4n^2s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2}$$

หรือ

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

เมื่อ

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2}$$

โดยที่ T_m จะเป็นฟังก์ชันของทั้ง n และ s แล้วค่า n จะคำนวณหาได้จากสมการที่ (2.35) นี้เองและมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับ λ

2.5.3 ย่านที่มีการดูดกลืนแสงเบาบางและปานกลาง [12-16, 22, 27-30]

ในบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงเบาบางนี้ $\alpha \neq 0$ และ $X < 1$ จากสมการที่ (2.32) และ (2.33) ผลต่างของส่วนกลับของ T_M และ T_m จะไม่ขึ้นกับตัวแปร x ดังนี้คือ

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (2.36)$$

ทำการแทนที่สมการที่ (2.30) ลงในสมการที่ (2.36) จะสามารถทำให้หาค่า n ได้คือ

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

เมื่อ

$$N = 2s \frac{(T_M - T_m)}{(T_M T_m)} + \frac{(s^2 + 1)}{2}$$

สมการที่ (2.37) นี้สามารถนำไปหาค่า n (λ) จาก T_M และ T_m ได้ เมื่อทราบค่า n (λ) แล้ว ค่าคงที่ทุกตัวของสมการที่ (2.30) ก็จะหาได้ทันที และค่า x สามารถคำนวณหาได้จากหลายวิธี สมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33) เป็นสมการยกกำลังสอง (quadratic function) ของตัวแปร x จากการแก้สมการที่ (2.32) จะได้ว่า

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{\frac{1}{2}}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (2.38)$$

เมื่อ

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

จากการแก้สมการที่ (2.29) จะได้ว่า

$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2)]^{\frac{1}{2}}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (2.39)$$

เมื่อ

$$E_m = \frac{8n^2s}{T_m}(n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

และจากสมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33) จะได้ว่า

$$\frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} = \frac{Ax}{B + Dx^2} \quad (2.40)$$

แก้สมการเพื่อหาค่า x จะได้ว่า

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (2.41)$$

เมื่อ

$$F = \frac{8n^2s}{T_i}$$

และ

$$T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (2.42)$$

จากสมการที่ (2.40) และสมการที่ (2.30) เห็นได้ว่า T_i คือเส้นโค้งที่ผ่านจุดเปลี่ยนโค้ง (inflection point) ของรีวกการแทรกสอดของภาพที่ 2.14 เส้นโค้งของสัมประสิทธิ์การส่งผ่านแสงที่เรียก T_α สามารถที่จะคำนวณหาได้จากรีวกการแทรกสอดของสเปกตรัมการส่งผ่านแสง โดยการอินทิเกรตสมการที่ (2.30) ระหว่างจุดสูงสุด (สันคลื่น) กับจุดต่ำสุด (ท้องคลื่น) ดังนี้คือ

$$T_\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} d\varphi$$

ประมาณว่าเป็นการอินทิเกรตในบริเวณแคบๆ (narrow integration region) ซึ่งพารามิเตอร์ทุกตัวมีค่าคงที่ แล้วผลของการอินทิเกรตคือ

$$T_\alpha = \frac{Ax}{\left[(B - Cx + Dx^2)(B + Cx + Dx^2) \right]^{1/2}} \quad (2.43)$$

แทนสมการที่ (2.32) และสมการที่ (2.33) ลงในสมการที่ (2.43) จะได้ว่า

$$T_\alpha = \sqrt{T_M T_m} \quad (2.44)$$

โดยที่ T_α จะเป็นค่าเฉลี่ยเรขาคณิต (geometric mean) ของ T_M และ T_m ซึ่งสมการที่(2.21)จะเป็นสมการที่มีประโยชน์ จากสมการที่ (2.43) สามารถหาค่า x ได้ดังนี้ คือ

$$x = \frac{\{G - [G^2 - (n^2 - 1)^6 (n^2 - s^4)]^{1/2}\}^{1/2}}{(n-1)^3 (n-s^2)} \quad (2.45)$$

เมื่อ

$$G = \frac{128n^4 s^2}{T^2} + n^2 (n^2 - 1)^2 (s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2 (n^2 - s^2)^2$$

สมการที่ (2.45) สมมูลกับสมการที่ (2.29) ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในการศึกษาสมบัติเชิงแสงในย่านตามองเห็นได้และย่านอินฟราเรด สมการที่ (2.45) นี้ยังสามารถใช้หาค่า n จากสเปกตรัม T_α ในบริเวณที่โปร่งแสง (เมื่อ $\alpha = 0$) การคำนวณหาค่า n จะเริ่มจากการให้ค่า x ของสมการที่ (2.45) เท่ากับ 1 แล้วจะได้ว่า

$$n = \left[H + (H^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.46)$$

เมื่อ

$$H = \frac{4s^2}{(s^2 + 1)T\alpha^2} - \frac{s^2 + 1}{2}$$

มานิฟาซีเยร์และผู้ร่วมงานได้ทำการคำนวณหาค่า x จากเงื่อนไขแผ่นรองรับมีความหนอนันต์ (infinite substrate) ซึ่งจะได้ว่า

$$x = \frac{(n+1)(s+n)[1 - (T_M/T_m)^{1/2}]}{(n-1)(s-n)[1 + (T_M/T_m)^{1/2}]} \quad (2.47)$$

แต่น่าเสียดายว่าสมการที่ (2.47) ไม่สมมูลกับสมการที่ (2.35), สมการที่ (2.36), สมการที่ (2.41) และสมการที่ (2.45)

2.5.4 ย่านที่มีการดูดกลืนแสงอย่างแรง [12-16, 22, 27-30]

ในบริเวณที่มีการดูดกลืนคลื่นอย่างแรง รั้วการแทรกสอดจะไม่ปรากฏให้เห็น ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณค่า n และ x จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงแต่เพียงอย่างเดียวได้ ค่า n ของบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงอย่างแรงนี้สามารถประมาณได้จากการลากส่วนต่อจากบริเวณอื่น เช่น จากบริเวณที่มีการดูดกลืนแสงเบาบางและปานกลางเป็นต้น ส่วนค่า x สามารถคำนวณหาได้จากสมการใดสมการหนึ่งของสี่สมการอันได้แก่ สมการที่ (2.38), สมการที่ (2.39), สมการที่ (2.41) และสมการที่ (2.45) สำหรับ α ที่มีค่ามากๆ เส้นกราฟทั้งสี่ คือ T_M , T_α , T_i และ T_m จะลู่เข้าซ้อนกันเป็น T_0 ถ้าไม่พิจารณารั้วการแทรกสอดและให้ $X \leq 1$ สมการที่ (2.30) สามารถเขียนได้เป็น

$$T_0 \approx \frac{Ax}{B}$$

หรือ

$$x \approx \frac{(n+1)^3 (n+s^2)}{16n^2 s} T_0 \quad (2.48)$$

2.6 แบบจำลองเชิงตัวเลข [15, 28, 29]

เพื่อทดสอบความแม่นยำของทฤษฎีนี้ จะกำหนดให้ $s = 1.51$ ความหนาของฟิล์ม(d) α -Si:H เท่ากับ 1000 นาโนเมตร ค่าดัชนีหักเหจะเขียนอยู่ในรูปของสมการคอชี (cauchy's equation) ดังนี้

$$n = \frac{3 \times 10^5}{\lambda^2} \quad (2.49)$$

ส่วนค่าลอการิทึมของสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงคือ

$$\log \alpha = \frac{1.5 \times 10^6}{\lambda^2} - 8 \quad (2.50)$$

โดยที่ α มีหน่วยเป็น นาโนเมตร

จากค่า $n(\lambda)$ และ $\alpha(\lambda)$ ดังกล่าวข้างต้น นำเอาไปทำแบบจำลองเชิงตัวเลขพบว่าสอดคล้องกับผลการทดลองได้อย่างดี เมื่อทราบค่า $\alpha(\lambda)$ แล้วก็สามารถนำไปคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียเชิงแสง $k(\lambda)$ จากความสัมพันธ์

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

สำหรับการหาค่าความหนาของฟิล์มบาง(d) ให้พิจารณาที่สันคลื่นหรือท้องคลื่น ที่อยู่ติดกัน เมื่อ n_1 และ n_2 เป็นค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางที่มีความยาวคลื่น λ_1 และ λ_2 ตามลำดับ จากสมการที่ (2.26) จะได้ว่าความหนาของฟิล์มบางคือ

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2)} \quad (2.51)$$

สรุปได้ว่าสำหรับสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่มีความหนาในระดับ 100 นาโนเมตร จะเป็นเส้นโค้งเรียบแผ่นรองรับเป็นกระจกสไลด์ที่มีความหนาในราว 2 นาโนเมตร ดังนั้นจึงประมาณว่า ความหนาของแผ่นรองรับเป็นอนันต์แล้วค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางจะหาได้จากสมการที่ (2.28) ส่วน α จะคำนวณได้เมื่อรู้ค่า x จากสมการที่ (2.29)

2.7 แบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยว (single oscillator model)

หลักการพื้นฐานของการกระจัดทางแสงของวัสดุสามารถอธิบายได้ในพจน์ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อน $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ซึ่งมีค่าขึ้นกับความถี่ของแสง พารามิเตอร์ทางแสงที่สำคัญต่างๆ ของวัสดุจะปรากฏอยู่ในพจน์จำนวนจริง $\epsilon_1(\omega)$ หรือไม่กี่พจน์ที่เป็นจำนวนจินตภาพ $\epsilon_2(\omega)$ โดยที่พจน์ $\epsilon_1(\omega)$ และพจน์ $\epsilon_2(\omega)$ จะสัมพันธ์กันดังปรากฏในทฤษฎีของเครเมอร์-โครนิค (Kramer-Kronig (K-K theory)) ดังนี้คือ

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.52)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

โดยที่ P คือส่วนหลัก (principal part) สำหรับในวัสดุที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน ค่าจำนวนจริงของไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนจะอยู่ในย่านโปร่งแสงซึ่งมีพลังงานน้อยกว่าค่าพลังงานของช่องว่างแถบพลังงาน และค่าจำนวนจริงนี้จะสัมพันธ์กับค่าจำนวนจินตภาพซึ่งค่าจำนวนจินตภาพนี้จะอยู่ในย่านดูดกลืนแสงและมีพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานของแถบช่องว่างแถบพลังงานตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = n^2(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_t}^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad \omega < \omega_t \quad (2.53)$$

เมื่อ ω_t คือ ความถี่ขีดเริ่ม และ $\epsilon_1 = n^2$ สำหรับความถี่ ω นี้จะกำหนดให้มีความถี่สูงกว่าความถี่ของการสั่นของแลตทิซ (lattice) ทั้งหมด จากสมการที่ (2.53) ค่าดัชนีหักเหสามารถหาได้

จากการอินทิเกรตตลอดทุกความถี่ ถึงแม้ว่ากระบวนการคำนวณหาค่า $\epsilon_2(\omega)$ จะอยู่ในกรอบของ ทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็งที่มีอิเล็กตรอนตัวเดียว (one electron band theory of solids) กระบวนการคำนวณดังกล่าวจะต้องทำการอินทิเกรตตลอดบริลลูอันโซน (brillouin zone) รวมทั้ง อินทิเกรตตลอดทุกความถี่ ดังนั้นปริมาณทางฟิสิกส์อาจจะมีแนวโน้มคลุมเคลือขึ้นกับรายละเอียด ของการคำนวณ นอกจากนั้นยังมีการใส่พารามิเตอร์ต่างๆ ที่ปรับค่าได้เข้าไปในกระบวนการ คำนวณ ถ้ายังวัสดุนั้นเป็นวัสดุไอออนิกการย้ายสถานะพลังงานเนื่องจากการกระตุ้นด้วยแสงก็ยิ่ง ยากที่จะหาค่าในเชิงปริมาณได้อย่างถูกต้อง ฟิลลิปส์และฟาน เวคเทน (Phillips and Van Vechten) ได้ใช้แบบจำลองของเพนน์ (Penn model) ซึ่งแสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิต (static dielectric constant) เพื่อนิยามค่าช่องว่างแถบพลังงานเฉลี่ย (average energy gap, E_g) ในขณะที่ เวมเพิล-ได โดเมนนิโค ใช้ฮอสซิชิลเลเตอร์เดี่ยว ซึ่งแสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่ของแสง เพื่อ นิยามพารามิเตอร์ พลังงานดิสเพอร์ชัน (dispersion energy, E_d) พารามิเตอร์เหล่านี้มีประโยชน์มาก เนื่องจากสามารถสร้างเป็นสมการความสัมพันธ์อย่างง่ายได้และใช้ได้ดีกับสารประกอบจำนวนมาก ถึงแม้ว่าสมการความสัมพันธ์เหล่านี้จะมีความแตกต่างกันในรายละเอียด แต่สิ่งที่เหมือนกันคือจะ สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกและความเป็นไอออนิกของผลึกซึ่งส่งผลต่อลักษณะสมบัติของค่าดัชนีหักเหของวัสดุของแข็งต่างๆ

จากการใช้ทฤษฎีเพอร์เทอร์เบชันที่ขึ้นกับเวลา (time dependent perturbation theory) จำนวนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเชิงซ้อนที่ขึ้นกับความถี่จะแสดงถึงความสัมพันธ์

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{e^2}{\pi^2 m} \sum_{i,j} \int_{BZ} d^3k \frac{f_{ij}^\alpha(\vec{k})}{(\omega_{ij}^2(\vec{k}) - \omega^2)} \quad (2.54)$$

ซึ่ง e และ m คือประจุและมวลของอิเล็กตรอน ทำการหาค่าผลรวม (summation) ครอบคลุมทุกแถบพลังงาน i และ j โดยที่ $i \neq j$ และทำการอินทิเกรตทั่วทั้งบริลลูอันโซน สำหรับ $f_{ij}^\alpha(\vec{k})$ คือความแข็งแรงของฮอสซิชิลเลเตอร์ของการย้ายสถานะพลังงานระหว่าง แถบพลังงาน i และ j ในทิศทางโพลาไรซ์ α จากสมการที่ 2.54 สามารถทำการประมาณได้สอง แบบเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ซึ่งเป็นค่าทำการทดลองวัดได้จริง โดยการประมาณแบบที่หนึ่งคือค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกสถิตซึ่งจะพิจารณาถึงความถี่ของแสงเท่ากับศูนย์ ส่วนประมาณแบบที่สองคือ ค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่แสงที่อยู่ในย่านโปร่งแสงเช่น $\omega < \omega_{ij}$

เพนน์ (Penn) ได้แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิตของสารกึ่งตัวนำสามารถ คำนวณหาค่าได้โดยการใช้แบบจำลอง อิเล็กตรอนอิสระในแบบไอโซโทโรปิกที่มีค่าช่องว่าง แถบพลังงาน E_g ถ้าประมาณให้ $\hbar\omega_{ij} \approx E_g$ แล้วสมการที่ (2.54) จะกลายเป็น

$$\epsilon_1(0) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m E_g^2} \sum'_{i,j} \int_{BZ} d^3k f_{ij}^\alpha(\vec{k}) \quad (2.55)$$

และ
$$\sum_j \int_{BZ} d^3k = 4\pi n_v \quad (2.56)$$

เมื่อ n_v คือความหนาแน่นยังผลของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ (effective density of valence electrons) แล้วสมการที่ 2.55 จะลดรูปได้เป็น

$$\epsilon_1(0) = 1 + \frac{(\hbar\omega_p)^2}{E_g^2} \quad (2.57)$$

เมื่อ $\omega_p^2 = 4\pi n_v e^2 / m$ คือความถี่พลาสมาของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ในการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่สูง ถ้ากำหนดให้แถบนำและแถบวาเลนซ์มีอย่างละหนึ่งแถบ (single group of valence and conduction band) แล้วสมการที่ (2.54) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m\Omega} \sum_k \frac{f_{cv}^\alpha(\vec{k})}{\omega_{cv}^2(\vec{k}) - \omega^2} \quad (2.58)$$

เมื่อ Ω คือปริมาตรของผลึก ส่วน c และ v คือแถบนำและแถบวาเลนซ์ ถ้าประมาณว่าการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำในบริลันโซนเกิดเป็นออสซิลเลเตอร์และอิเล็กตรอนวาเลนซ์หนึ่งตัวจะทำให้เกิดเป็นออสซิลเลเตอร์หนึ่งตัว ดังนั้นจะประมาณสมการที่ (2.58) ได้ว่าเป็น

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_n \frac{f_n}{(\omega_n^2 - \omega^2)} \quad (2.59)$$

เมื่อ f_n คือ ความแข็งแกร่งของออสซิลเลเตอร์ของไดโพลทางไฟฟ้าที่สังสรรค์กับการย้ายสถานะพลังที่สอดคล้องกับความถี่ ω_n การหาผลรวม (summation) ให้ครอบคลุมทุกออสซิลเลเตอร์ที่สอดคล้องกับความถี่ ω_n (โดยที่ $\omega < \omega_n$) สามารถทำได้โดยแบ่งออกเป็นสองส่วน ซึ่งส่วนแรกคือออสซิลเลเตอร์ตัวที่หนึ่งซึ่งมีค่า $f_1/(\omega_1^2 - \omega^2)$ และส่วนที่สองคือ

$$\sum_{n \neq 1} (f_n/\omega_n^2)(1 + \omega^2/\omega_n^2) \quad (2.60)$$

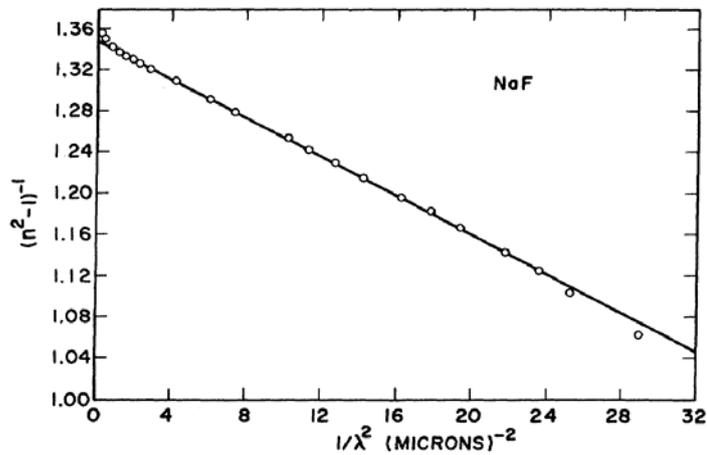
ทำการรวมส่วนที่หนึ่งและส่วนที่สองเข้าด้วยกันโดยที่ยังคงรักษาพจน์ ω^2 จะทำให้ได้ว่าการประมาณแบบออสซิลเลเตอร์เดี่ยวมีค่าดังนี้คือ

$$\epsilon_1(\omega) - 1 \approx \frac{F}{[E_0^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad (2.61)$$

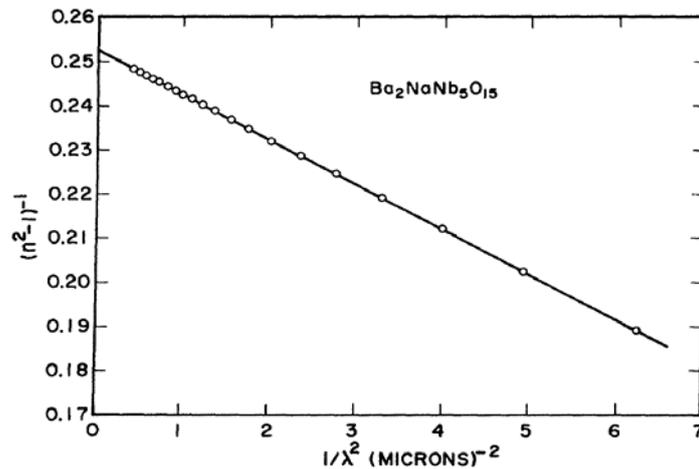
ซึ่งพารามิเตอร์ E_0 และ F จะสัมพันธ์กับ f_n และ ω_n ของสมการที่ (2.60) จากสมการที่ (2.61) จะทำให้สามารถประมาณหาค่าพารามิเตอร์สองตัวได้ที่พลังงาน $\hbar\omega < \hbar\omega_c$ สมการที่ (2.61) จะมีประโยชน์หรือไม่ขึ้นอยู่กับแบบจำลองออสซิลเลเตอร์เดี่ยวจะให้ผลสอดคล้องดีกับสมบัติทางแสงของวัสดุโดยส่วนใหญ่หรือไม่ และพารามิเตอร์ E_0 และ F ที่ได้จากผลการทดลองสามารถสร้างมุมมองใหม่ๆเกี่ยวกับสมบัติทางแสงของวัสดุต่างๆได้หรือไม่ แวมเพิล-ไดโดเมนนิโคได้ทำการทดลองกับวัสดุมากกว่า 50 ชนิดทั้งที่เป็นผลึกไอออนิกและผลึกโควาเลนซ์ของสารประกอบที่ไม่ใช่โลหะอีกทั้งยังได้แสดงถึงความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์ $E_d = F/E_0$ ซึ่งสอดคล้องกันดีกับการประมาณแบบออสซิลเลเตอร์เดี่ยว สมการที่ (2.61) สามารถเขียนอยู่ในรูปพลังงานดิสเพอร์ชัน (E_d) ดังนี้คือ

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d E_o}{[E_o^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad (2.62)$$

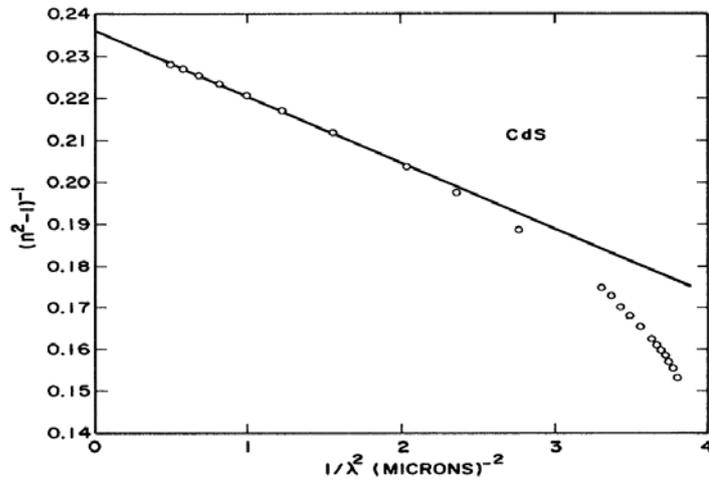
จากสมการที่ (2.62) ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ ω^2 แล้วจะได้ความชันคือ $1/E_d E_o$ ส่วนจุดตัดแกน y คือ E_o/E_d ตัวอย่างสมการที่ (2.38) ของสารประกอบ NaF, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ และ CdS จะแสดงดังรูป 2.3-2.5 ที่ความยาวคลื่นยาว (long wavelength) เส้นกราฟจะเบี่ยงเบนไปจากแนวเส้นตรงเนื่องจากการสั่นไหวของแลตทิซที่ส่งผลต่อค่าดัชนีหักเหของ NaF สำหรับความยาวคลื่นสั้นเส้นกราฟจะเบี่ยงเบนไปจากแนวเส้นตรงในลักษณะที่มีความโค้งอีกแบบหนึ่งเนื่องจากการดูดกลืนแสงของช่องว่างแถบพลังงานหรือเนื่องมาจากเอ็กซิตอน ดังปรากฏในสารประกอบ CdS



รูปที่ 2.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของ NaF



รูปที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2 - 1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของ $Ba_2NaNb_5O_{15}$



รูปที่ 2.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(n^2-1)^{-1}$ กับ λ^{-2} ของ CdS

ความเชื่อมโยงระหว่างพารามิเตอร์ E_0 กับ E_d ของออสซิลเลเตอร์เดี่ยวกับสเปกตรัมของ $\epsilon_2(\omega)$ ได้จากสมการที่ (2.62) กับสมการที่ (2.52) ผลของความสัมพันธ์ดังกล่าวจะแสดงอยู่ในพจน์ของโมเมนต์ของสเปกตรัม $\epsilon_2(\omega)$ ได้มีการนิยามโมเมนต์ที่ r ของสเปกตรัมทางแสงดังนี้คือ

$$M_r = (2/\pi) \int_{E_t}^{\infty} E^r \epsilon_2(E) dE \quad (2.63)$$

เมื่อ $E \equiv \hbar\omega$ ส่วน E_t คือพลังงานจุดคลื่นแสงขีดเริ่ม พารามิเตอร์ E_0 และ E_d จะสัมพันธ์กับโมเมนต์ของสเปกตรัมทางแสงดังนี้คือ

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (2.64)$$

และ
$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (2.65)$$

พลังงานออสซิลเลเตอร์ E_0 จะไม่ขึ้นกับ $\epsilon_2(\omega)$ และ E_0 นี้คือค่าเฉลี่ยของช่องว่างแถบพลังงานในขณะที่ E_d จะขึ้นอยู่กับ $\epsilon_2(\omega)$ และ E_d จะทำหน้าที่เป็นพารามิเตอร์แสดงความแข็งแกร่งของการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำ เนื่องจากโมเมนต์ที่ -1 กับโมเมนต์ที่ -3 จะเกี่ยวข้องกับ E_0 และ E_d การให้น้ำหนักแก่สเปกตรัม $\epsilon_2(\omega)$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเข้าใกล้ขอบการดูดกลืนแสงขีดเริ่ม จากการเปรียบเทียบสมการที่ (2.64) และ (2.65) กับสมการที่มีปริมาณ $\hbar\omega_p$ และ E_g ของแบบจำลองฟิลิปส์แล้วพบว่า

$$(\hbar\omega_p)^2 = M_1 \quad (2.66)$$

และ
$$E_g^2 = \frac{M_1}{M_{-1}} \quad (2.67)$$

ดังนั้นค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิลิปส์ (E_g) คืออัตราส่วนของโมเมนต์ที่ 1 ต่อโมเมนต์-1 (ดังสมการที่ (2.67)) ในแบบจำลองของฟิลิปส์ความแข็งแกร่งของการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำจะอธิบายโดยพลังงานพลาสมา M_1 แต่สำหรับแบบจำลองออสซิลเลเตอร์

เดี่ยวจะใช้ M_{-1}^3/M_{-3} เพื่ออธิบายความแข็งแกร่งของการย้ายสถานะพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบนำดังกล่าว

โฮปฟิลด์ (Hopfield) ได้พัฒนาวิธีการใหม่ que แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางแสงของวัสดุกับลักษณะการกระจายของประจุ ภายในหนึ่งหน่วยเซลล์และ โฮปฟิลด์ได้นำเสนอพารามิเตอร์ E_a โดยนิยามว่า

$$E_a^2 = M_3/M_1 \quad (2.68)$$

และยังแสดงให้เห็นว่าพลังงาน E_a นี้ จะสัมพันธ์กับอินทิกรัลของผลคูณระหว่างลาปลาเซียนของศักย์ไฟฟ้าของผลึกกับความแปรปรวนของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ค่า E_o , E_g และ E_a จะแสดงความสมมาตรได้อย่างชัดเจนดังสมการที่ (2.64), (2.67), (2.68) และยังแสดงให้เห็นว่า

$$E_t < E_o < E_g < E_a \quad (2.69)$$

เมื่อมีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเคลื่อนที่เข้ามาในวัสดุตัวกลาง (media) อิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมจะโพลาไรซ์ตามสนามไฟฟ้าในลักษณะที่ออสซิลเลตรอบๆ ไอออนแกนกลาง (ion core) โดยประมาณว่าทุกๆ อะตอมของผลึกมีการออสซิลเลตของอิเล็กตรอนในลักษณะเดียวกันหมดราวกับว่าพฤติกรรมการตอบสนองของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของวัสดุตัวกลางอธิบายได้ด้วยออสซิลเลเตอร์ชนิดเดียวกันที่เพียงพอจากแบบจำลองของเวมเพิลและไดโดเมนิโก (Wemple-DiDomenico) ในย่านพลังงานต่ำกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงาน พังก์ชันดิสเพอร์ชันของค่าดัชนีหักเหจะแสดงได้ดังสมการ

$$n^2 = 1 + \frac{E_o E_d}{E_o^2 - (hv)^2}$$

หรือ

$$\frac{1}{(n^2 - 1)} = \frac{E_o}{E_d} - \frac{1}{E_o E_d} (hv)^2 \quad (2.70)$$

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.70) จะเป็นแบบเชิงเส้นเมื่อพิจารณาในช่วงพลังงานต่ำกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงาน

$$\text{ความชัน} = \frac{1}{E_o E_d} \quad (2.71)$$

และ

$$\text{จุดตัดแกน } y = \frac{E_o}{E_d} \quad (2.72)$$

จากสมการที่ (2.71) และ (2.72) สามารถที่จะหาค่า E_o และ E_d ได้โดยที่ E_o คือพลังงานของออสซิลเลเตอร์ (oscillator energy) สำหรับการเคลื่อนย้ายสถานะทางพลังงาน ซึ่งจะบอกถึงค่าเฉลี่ยของช่วงช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ส่วน E_d คือพลังงานดิสเพอร์ชัน ซึ่งจะบอกถึงความแข็งแรงของการเคลื่อนย้ายสถานะระหว่างแถบพลังงาน (strength of interband transition) ซึ่ง

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (2.73)$$

เมื่อ

$$\beta = 0.26 \pm 0.03 \text{eV}$$

$N_c =$ เลขโคออร์ดิเนตของแคตไอออนที่อยู่ล้อมรอบอย่างใกล้ชิดที่สุดกับแอนไอออน
(number of the cation nearest neighbor to anion)

$Z_a =$ วาเลนซ์ของแอนไอออน (the formal chemical valency of anion) ซึ่งกรณีซึ่งค่าเบเลนซ์
จะมีค่าเท่ากับ 2

$N_e =$ จำนวนอิเล็กตรอนสุทธิต่อหนึ่งแอนไอออน (the total number of valence electrons
per anion) ซึ่งกรณีซึ่งค่าเบเลนซ์จะมีค่าเท่ากับ 8

และ $f = E_0 E_d$ คือความแข็งแกร่งของออสซิลเลเตอร์ (oscillator strength) รวมทั้งโมเมนต์
ลำดับที่ r ของสเปกตรัมทางแสง (r^{th} moments of the optical spectra) จะสัมพันธ์กับ $E_0 E_d$ ดังนี้ คือ

$$E_0^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad (2.74)$$

$$E_d^2 = \frac{M_{-1}^2}{M_{-3}} \quad (2.75)$$

เมื่อ M_{-1} และ M_{-3} คือโมเมนต์ลำดับที่ -1 และ -3 ของสเปกตรัมเชิงแสงตามลำดับ จำนวนเชิงซ้อน
ของดัชนีหักเห (n^*) จะสัมพันธ์กับจำนวนเชิงซ้อนของไดอิเล็กตริกคือ

$$n^* = \sqrt{\epsilon^*} \quad (2.76)$$

เมื่อ $n^* = n - ik$ (2.77)

เมื่อ $n =$ ค่าดัชนีหักเห

$k =$ สัมประสิทธิ์การสูญเสีย (extinction coefficient)

$$\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.78)$$

โดยที่ $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ (2.79)

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.80)$$

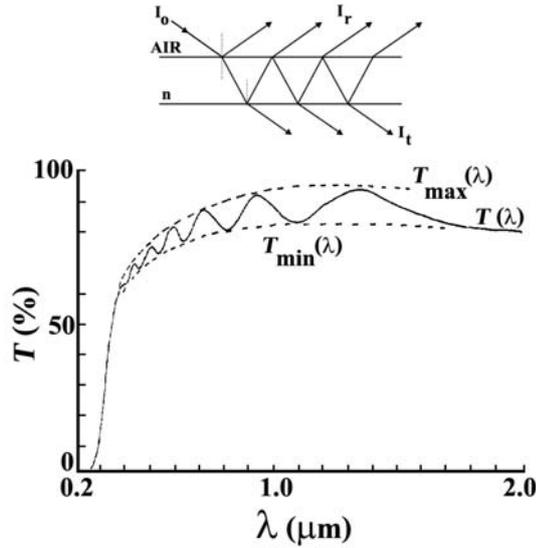
รวมทั้งมีการนิยามจำนวนเชิงซ้อนของสภาพนำแสง (optical conductivity, σ) ไว้ดังนี้ คือ

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$$

เมื่อ $\sigma_1 = \omega\epsilon_2\epsilon_0$ (2.81)

และ $\sigma_2 = \omega\epsilon_1\epsilon_0$ (2.82)

เมื่อแสงตกกระทบกับฟิล์มบาง จะมีแสงส่วนหนึ่งสะท้อนที่ผิวหน้าและแสงอีกส่วนจะ
ส่งผ่านเข้ามาในฟิล์มบาง หลังจากนั้นจะเกิดการสะท้อนที่ผิวทั้งสองด้านของฟิล์มบางและทะลุผ่าน
ออกจากฟิล์มบาง โดยแสงที่สะท้อนและหักเหออกไปจากฟิล์มนี้ก็จะเกิดการแทรกสอดแบบ
เสริมกัน (constructive interference) และการแทรกสอดแบบหักล้างกัน (destructive interference)
ทำให้เกิดริ้วของการแทรกสอดดังภาพที่ 2.14 จากความสัมพันธ์นี้สามารถนำมาคำนวณหาขนาด
ความหนาของฟิล์มบางได้ดังสมการที่ (2.47)



ภาพที่ 2.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นที่พิจารณาถึงรีฟรากรแทรกสอดของฟิล์มบาง

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (2.83)$$

เมื่อ M คือ จำนวนลูกคลื่นที่อยู่ระหว่างคลื่นสองลูกที่ถูกเลือกพิจารณา ($M = 1$ สำหรับสันคลื่นหรือท้องคลื่นที่อยู่ติดกัน)

λ_1, λ_2 คือ ความยาวคลื่นของสันคลื่นหรือท้องคลื่นที่ถูกเลือกพิจารณา

$n(\lambda_1), n(\lambda_2)$ คือ ดัชนีหักเหของฟิล์มบางที่ตำแหน่งสันคลื่นหรือท้องคลื่นที่ถูกเลือกพิจารณา (ประมาณว่ามีค่าเท่ากัน)

ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางสามารถหาได้จากสมการที่ (2.46)

$$n^2 = \frac{n_a^2 + n_g^2}{2} + 2n_a n_g T^n + \left[\frac{(n_a^2 + n_g^2 + 4n_a n_g T^n)^2}{4} - n_a^2 n_g^2 \right]^{1/2} \quad (2.84)$$

โดยที่ $T^n = (T_{\max} - T_{\min}) / (T_{\max} T_{\min}) \quad (2.85)$

เมื่อ n คือ ดัชนีหักเหของฟิล์มบาง

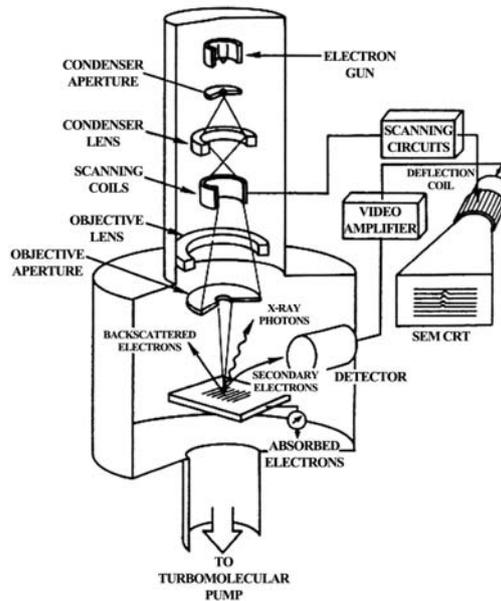
n_a คือ ค่าดัชนีหักเหของอากาศ (=1)

n_g คือ ค่าดัชนีหักเหของกระจก (=1.51)

T_{max} และ T_{min} คือ ตำแหน่งของรี้วการแทรกสอดสูงสุดและต่ำสุดดังแสดงในสมการที่ 2.45 และมีค่าสูงสุดเป็น 1

2.8 การศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [15-17]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) ถูกใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคมีหลักการทำงาน คือ ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนผิวหน้าของสารตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวทางกายภาพปรากฏเป็นภาพขยายที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ภาพที่เกิดจาก SEM มีลักษณะเป็นภาพสามมิติ SEM ถูกประดิษฐ์ขึ้นในช่วงปี พ.ศ. 2472-2474 แต่ไม่ได้รับความนิยมเนื่องจากอุปกรณ์ที่รวบรวมสัญญาณที่เกิดจากลำแสงอิเล็กตรอนกระทบผิวของตัวอย่างยังไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอ มีการแจกแจงรายละเอียดต่ำ (low resolution) ภาพที่ปรากฏที่จอภาพจึงมีลักษณะพรมัวขาดรายละเอียด ในปี พ.ศ. 2508 SEM ได้รับการปรับปรุงระบบเลนส์สนามแม่เหล็กและระบบภาพให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นทำให้นักวิทยาศาสตร์เริ่มสนใจและได้รับความนิยมตั้งแต่นั้นเป็นต้นมา



ภาพที่ 2.19 แสดงส่วนประกอบของเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

หลักการทำงานของ SEM เริ่มจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งกลุ่มอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าช่วง 1-40 กิโลโวลต์ ใช้เลนส์รวมแสง (condenser lens) เป็นตัวกำหนดทิศทางของกลุ่มอิเล็กตรอนและทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนเป็นลำ ใช้เลนส์วัตถุ (objective lens) เป็นตัวโฟกัสภาพลำอิเล็กตรอนจะกราดไปยังพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยขดลวดสนามแม่เหล็ก (scanning coils) บนระนาบ x-y เพื่อทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(secondary electron : SE) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกตรวจจับโดยเซนเซอร์ (sensor) และแปลงเป็นสัญญาณไฟฟ้าแล้วนำไปขยายสัญญาณเพื่อส่งต่อให้ระบบสร้างภาพบนจอคาโทด (cathode ray tube : CRT)

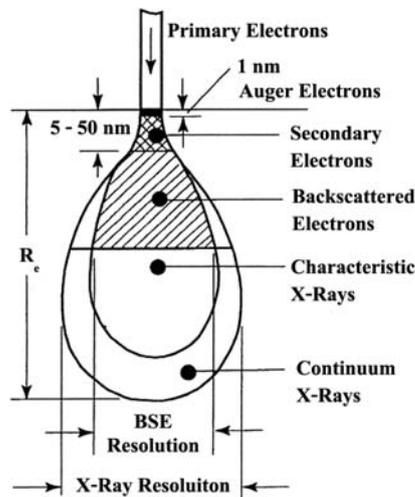
ปัจจัยสำคัญสำหรับการใช้งาน SEM มีดังนี้

1. ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางปลายลำอิเล็กตรอน (electron probe diameter : d_p)
2. กระแสของลำอิเล็กตรอน (electron probe current : i_p)
3. มุมการกระเจิงของลำอิเล็กตรอน (electron probe convergence : α_p)

ปัจจัยทั้ง 3 มีความสำคัญต่อการศึกษาคือโครงสร้างผลึกเชิงมหภาคด้วย SEM ซึ่งปัจจัยทั้ง 3 มีความสัมพันธ์กัน โดย d_p แปรผันตรงกับ i_p แต่แปรผันแบบผกผันกับ α_p ตัวอย่างเช่น เมื่อ d_p มีขนาดลดลง I_p จะมีค่าน้อยลงแต่ α_p จะมีค่ามากขึ้น

อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารตัวอย่าง

อันตรกิริยาของลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบนพื้นผิวของสารตัวอย่างจะกำเนิดสัญญาณต่าง ๆ ดังภาพที่ 2.20 ซึ่งสามารถแบ่งอันตรกิริยาของการชนเป็นสองลักษณะคือการชนแบบยืดหยุ่นและการชนแบบไม่ยืดหยุ่นซึ่งการชนทั้งสองลักษณะนี้จะให้ผลหรือสัญญาณที่แตกต่างกัน



ภาพที่ 2.20 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวของสารตัวอย่าง

การชนแบบยืดหยุ่น (elastic scattering)

ในกรณีการชนแบบยืดหยุ่นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะสูญเสียพลังงานบางส่วน (น้อยมาก) ให้กับอะตอมของตัวอย่างที่ตกกระทบและมีการเปลี่ยนทิศทางเคลื่อนที่ มีการกระเจิงกลับจากผิวของสารตัวอย่าง อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับส่วนนี้เรียกอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (backscatter electron

: BE) ภายในห้องใส่ตัวอย่างจะมีหัววัดสัญญาณ (detector) ติดตั้งไว้เพื่อนำสัญญาณ BE นี้ไปสร้างเป็นสัญญาณภาพแสดงผลบนจอ CRT

การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering)

ในกรณีการชนแบบไม่ยืดหยุ่นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถ่ายโอนพลังงานจลน์ให้กับอิเล็กตรอนของสารตัวอย่างและทำให้อะตอมของสารตัวอย่างที่อยู่ในระดับลึกจากผิวตัวอย่างได้รับอันตรกิริยาที่แตกต่างกันซึ่งหลังจากการชนชนิดนี้จะกำเนิดสัญญาณหลายชนิดหลังจากการชนชนิดนี้ เช่น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) ออเจิเล็กตรอน (Auger electrons) รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ (characteristic X-ray) รังสีเอกซ์ชนิดต่อเนื่อง (continuum x-rays , Bremsstrahlung) การเรืองแสงคาโทด (Cathodo luminescence) เป็นต้น จะเห็นว่าการชนในลักษณะนี้จะเกิดสัญญาณหลายชนิด โดยแต่ละชนิดก็จะบ่งบอกองค์ประกอบของตัวอย่างที่แตกต่างออกไปทั้งลักษณะของภาพจากสัญญาณ SE จนถึงการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) ของธาตุในสารตัวอย่างจากสัญญาณของรังสีเอกซ์อันจะทำให้ทราบชนิดและปริมาณของธาตุในตัวอย่างนั้น ๆ

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron)

การถ่ายโอนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิของสารตัวอย่างไปยังบริเวณชั้นอิเล็กตรอนหรืออิเล็กตรอนของสารตัวอย่างได้รับพลังงานสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนจึงหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ซึ่งสัญญาณชนิดนี้มีความสำคัญมากในการศึกษา ลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งจะใช้ภาพของสัญญาณ SE เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้โอกาสในการเกิดสัญญาณ SE ยังขึ้นอยู่กับความลึกที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะสามารถเคลื่อนผ่านลงไปในเรื่องของสารตัวอย่าง ซึ่งถ้าความลึกของอิเล็กตรอนปฐมภูมิมิมีค่ามากโอกาสที่จะเกิด SE นั้นก็จะน้อยลง หมายถึง สัญญาณ SE ที่หลุดออกมาจากสารตัวอย่างส่วนใหญ่จะออกมาจากบริเวณผิวของสารตัวอย่าง ทั้งนี้สามารถอธิบายได้จากสัญญาณ SE เป็นอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำ ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิลงไปกระตุ้นอะตอมของตัวอย่างในบริเวณลึกจากผิวของสารตัวอย่าง โอกาสที่ SE จะหลุดออกมาจากชั้นที่อยู่ในระดับลึกนั้นมีน้อยเพราะสัญญาณ SE จะถูกดูดกลืนโดยอะตอมบนผิวก่อนที่จะเล็ดลอดออกมา

รังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ที่เกิดจากการกระตุ้น โดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ รังสีเอกซ์ชนิดต่อเนื่องและรังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ

รังสีเอกซ์ชนิดต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิทำอันตรกิริยากับอะตอมที่บริเวณสนามคูโลมบ์ใกล้ผิวเคลือบเกิดการเปลี่ยนทิศทางและสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วจึงคายพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic field) ซึ่งจะมีพลังงานตั้งแต่ค่าสูงสุดของพลังงาน

อิเล็กตรอนปฐมภูมิก่อนทำอันตรกิริยาถึงค่าพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิหลังทำอันตรกิริยาสามารถเขียนเป็นความสัมพันธ์ (กรณี $E_0 > E_1$)

$$E_0 - E_1 = \Delta E = h\nu \quad (2.86)$$

เมื่อ	E_0	คือ	พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิก่อนทำอันตรกิริยา
	E_1	คือ	พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิหลังทำอันตรกิริยา
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant)
	ν	คือ	ความถี่ของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น

รังสีเอกซ์เฉพาะธาตุเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิทำอันตรกิริยากับอะตอมบริเวณชั้นโคจรของอิเล็กตรอนของอะตอม ถ้าอิเล็กตรอนในชั้นโคจรใดได้รับพลังงานสูงกว่าแรงยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรนั้นก็หลุดออกจากวงโคจร ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในอะตอม ดังนั้นอิเล็กตรอนในวงโคจรถัดไปก็จะเข้ามาแทนที่ แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนในวงโคจรนอกจะมีพลังงานมากกว่า จึงต้องลดระดับพลังงานโดยคายพลังงานออกมาในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เช่นอิเล็กตรอนปฐมภูมิทำอันตรกิริยากับวงโคจรชั้น K แล้วอิเล็กตรอนในชั้น L ก็เข้ามาแทนที่พร้อมทั้งคายพลังงานออกมา ซึ่งพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยมานี้จะเป็นพลังงานเฉพาะระดับชั้นโคจร (electron shell) ของอิเล็กตรอนจากธาตุนั้นจึงเรียกคลื่นแม่เหล็กชนิดนี้ว่ารังสีเอกซ์เฉพาะธาตุ

เนื่องจากระดับพลังงานในชั้นโคจรของอิเล็กตรอนสำหรับแต่ละธาตุนั้นมีค่าไม่เท่ากันจึงสามารถนำความแตกต่างของระดับพลังงานเป็นตัวจำแนกชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างซึ่งเป็นการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และนอกจากนั้นความเข้มของรังสีเอกซ์บ่งบอกถึงปริมาณของธาตุในตัวอย่างได้อีกด้วย ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ

ออเจอิเล็กตรอน (auger electron)

ออเจอิเล็กตรอนเกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิตกกระทบตัวอย่างและเหนี่ยวนำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะธาตุของชั้นโคจรใด ๆ รังสีเอกซ์ที่ปลดปล่อยจากอันตรกิริยานี้มีโอกาสดำเนินพลังงานให้กับอิเล็กตรอนชั้นโคจรถัดออกไปทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวงโคจร ซึ่งการวิเคราะห์พลังงานออเจอิเล็กตรอนนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์พื้นผิวของตัวอย่าง เช่น การวัดปริมาณของธาตุที่ฉาบอยู่บนผิวที่บางมาก

การเรืองแสงคาโทด

เป็นลักษณะเรืองแสงจากตัวอย่างซึ่งแสงที่เรืองนี้เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่ตามองไม่เห็นเกิดจากอะตอมของตัวอย่างได้รับพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิทำให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นนอกถูกกระตุ้นและเมื่อกลับเข้าสู่ภาวะปกติอิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมาในลักษณะของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเนื่องจากสภาวะกระตุ้นสภาวะปกติมีช่วงพลังงานไม่ห่างกันมากเมื่อคายพลังงานออกมาแล้วทำให้ความถี่หรือความยาวคลื่นอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นได้

การกำเนิดภาพของสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

เมื่ออิเล็กตรอนจากขดลวดฟิลาเมนต์ (filament) ถูกควบคุมให้เป็นลำอิเล็กตรอนและโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กลงบนผิวของตัวอย่างและลำอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยชุดขดลวดสนามแม่เหล็กซึ่งเป็นขดลวดที่สร้างสนามแม่เหล็กเพื่อควบคุมการกราดของลำอิเล็กตรอน ไปบนผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งการกราดบนผิวของสารตัวอย่างนี้จะทำให้ได้สัญญาณต่าง ๆ สัญญาณควบคุมการกราดบนพื้นผิวนี้อาจทำงานเข้าจังหวะกับชุดควบคุมการแสดงผลการสแกนของจอภาพ CRT จุดต่อจุดและเส้นต่อเส้น ในขณะที่เดียวกันสัญญาณอิเล็กตรอนจะถูกนำไปควบคุมปริมาณความมืด-สว่างบนจอ CRT เกิดเป็นภาพขึ้นตามระนาบการกราดของอิเล็กตรอนใน SEM เนื่องจากพื้นที่แสดงจอภาพ CRT ใหญ่กว่าพื้นที่สแกนบนผิวของตัวอย่างโดยลำอิเล็กตรอนใน SEM ดังนั้นจึงสามารถหาความสัมพันธ์เพื่อหาค่าลักษณะของภาพได้ดังนี้

$$\text{กำลังขยาย} = \frac{\text{พื้นที่บน CRT}}{\text{พื้นที่ของการกราดบนสารตัวอย่างของลำอิเล็กตรอน}}$$

ชุดของขดลวดสนามแม่เหล็กเป็นตัวควบคุมพื้นที่ของการกราดบนตัวอย่างของลำอิเล็กตรอนและนอกจากควบคุมพื้นที่ในการกราดแล้วยังควบคุมความเร็วในการกราดอีกด้วย โดยที่ลักษณะของความเร็วในการกราดนี้จะทำให้ภาพออกมามีความละเอียดแตกต่างกัน ถ้าเราใช้ความเร็วในการกราดมีความเร็วสูงเราจะได้ภาพที่มีความละเอียดต่ำกว่าใช้ความเร็วในการกราดต่ำ

2.9 การเตรียมฟิล์มบาง[14-15, 22-24, 35]

เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางในปัจจุบันมีหลายวิธีที่นิยมใช้กัน โดยเราสามารถแบ่งตามลักษณะการเตรียมได้ดังนี้

1. กระบวนการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ (vacuum processes)

- การระเหยสารเคมีในสุญญากาศ (Evaporation, PVD, TE)
- เทคนิคผนังร้อน (Hot wall technique, HWT)

- การระเหิดในระยะประชิด (Close spaced sublimation, CSS)
- สปีตเตอร์ (Sputter deposition, SD)

2. กระบวนการเติมฟิล์มที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีจากสถานะแก๊ส (Processes with chemical reactions from the gas phase)

- ซีวีดี (Chemical vapour deposition, CVD)
- พลาสมาซีวีดี (Plasma enhanced CVD, PECVD)
- เอ็มโอซีวีดี (Metal-organic CVD, MOCVD)
- ซีเอสวีที (Close spaced vapour transport, CSVT)

3. เทคนิคการเตรียมอื่น ๆ (Other techniques)

- การพ่นละอองสารเคมี (Spray pyrolysis, SPL)
- การอบสารละลายเคมี (Chemical bath deposition, CBD)
- การเตรียมโดยวิธีไฟฟ้าเคมี (Electrodeposition, ED)
- เตรียมฟิล์ม โดยทำให้เป็นชั้น ๆ ของสาร (Stacked layer reaction, SLR)
- วิธีการพิมพ์สกรีน (Screen printing and sintering, SP)

ในงานวิจัยนี้เราเลือกใช้กระบวนการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ โดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ (Thermal Evaporation Method: TE) เนื่องจากฟิล์มที่เตรียมได้ มีคุณภาพดี เหมาะสำหรับนำมาศึกษาสมบัติพื้นฐานของฟิล์มบาง

2.9.1 การเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศ

เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีการระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในระบบสุญญากาศนั้น เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางวิธีหนึ่งของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสาร ซึ่งต้องเตรียมในสุญญากาศที่ระดับความดันประมาณ 10^{-5} - 10^{-7} ทอร์ วัตถุประสงค์ของการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีนี้ คือ การควบคุมการเคลื่อนย้ายอะตอมจากแหล่งกำเนิดความร้อนไปยังฐานรองรับที่ห่างออกไปแล้ว เกิดเป็นฟิล์มบาง

2.9.1.1 อัตราการระเหยสาร

จากการทดลองของ Hertz และ Knudsen พบว่าอัตราการไหลของอะตอมหรือโมเลกุลในสุญญากาศ จากแหล่งกำเนิดความร้อน (heat source) คือ

$$\Phi_e = \frac{3.513 \cdot 10^{22}}{(MT)^{1/2}} P_e \quad \text{โมเลกุลต่อตารางเซนติเมตร-วินาที} \quad (2.87)$$

เมื่อ	Φ_e	คือ	ฟลักซ์ของจำนวนอะตอมหรือ โมเลกุลของสารที่ระเหยต่อหน่วยพื้นที่ต่อเวลา
	P_e	คือ	ความดันสมดุล (equilibrium pressure) มีหน่วยเป็นทอร์
	M	คือ	มวลโมเลกุล
	T	คือ	อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

อัตราการระเหยมวลสาร (mass evaporation rate : Γ_e) สามารถหาได้จาก

$$\Gamma_e = 5.84 * 10^{-2} (M/T)^{1/2} P_e \text{ กรัมต่อตารางเซนติเมตร-วินาที} \quad (2.88)$$

ที่ความดัน 10^{-2} ทอร์ ค่าของ Γ_e ในธาตุจำนวนมากจะมีค่าประมาณ 10^{-4} กรัมต่อตารางเซนติเมตร-วินาที ดังนั้นสิ่งที่มีอิทธิพลต่ออัตราการระเหยสาร คือ อุณหภูมิเพราะมีผลกระทบอย่างมากต่อความดันสมดุล

2.9.1.2 ความดันไอของธาตุ (vapor pressure of the elements)

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และความดันไอ แสดงได้ดังสมการ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T\Delta V} \quad (2.89)$$

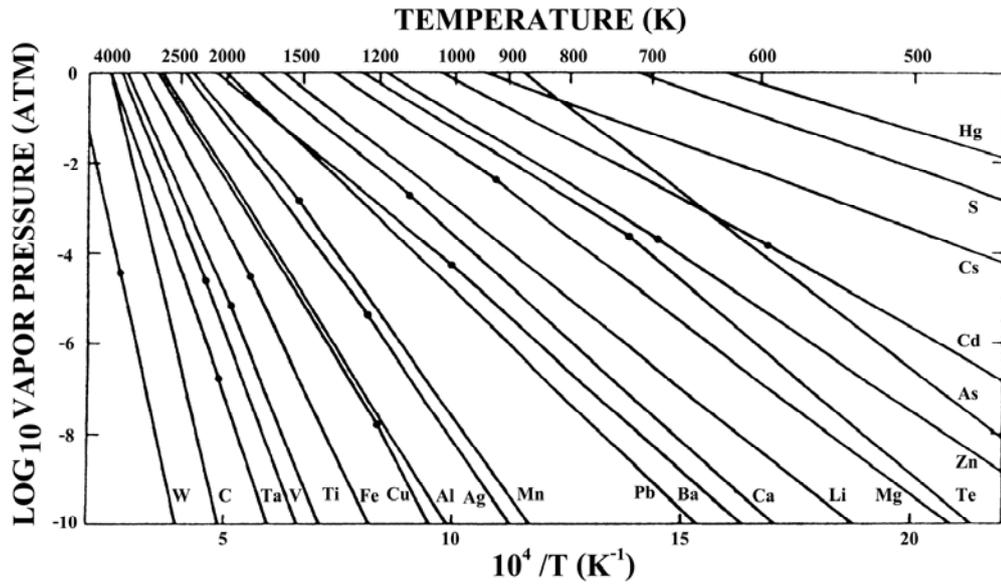
ถ้าให้ ΔV มีค่าเท่ากับปริมาตรของไอ (V_v) และเมื่อแก๊สนี้เป็นแก๊สในอุดมคติแล้ว V_v จะมีค่าเป็น RT/P ดังนั้น เขียนสมการที่ (2.89) ใหม่ได้เป็น

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H(T)}{RT^2} \quad (2.90)$$

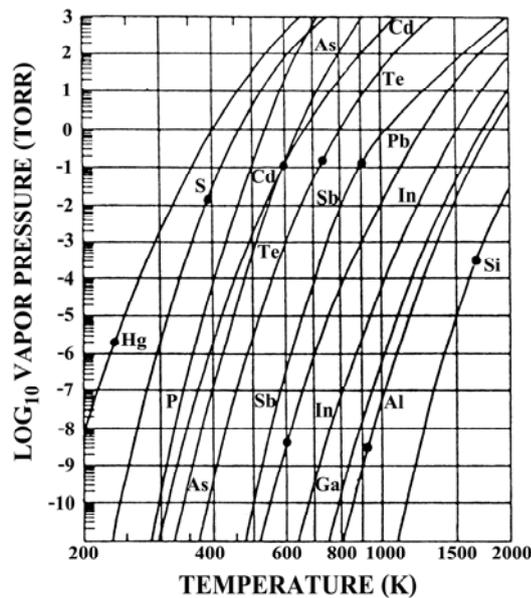
ถ้าประมาณให้ $\Delta H(T)$ มีค่าเท่ากับ ΔH_e (ความร้อนของสารในการระเหย) ในกรณีนี้ จะได้

$$\ln P \cong -\frac{\Delta H_e}{RT} + I \quad \text{หรือ} \quad P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{RT}\right) \quad (2.91)$$

เมื่อ I (หรือ $P_0 = \exp I$) เป็นค่าคงที่ของการอินทิเกรต



ภาพที่ 2.21 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุ โดยจุดต่างๆจะสัมพันธ์กับ จุดหลอมเหลว



ภาพที่ 2.22 กราฟแสดงค่าความดันไอของธาตุในสารกึ่งตัวนำโดยจุดต่างๆจะสัมพันธ์กับ จุดหลอมเหลว

2.9.1.3 การระเหยสารประกอบ (evaporation of compound)

เนื่องจากสารประกอบจะมีไอออนขนาดใหญ่กว่าโลหะ ดังนั้นเมื่อสารประกอบระเหิดกลายเป็นไอแล้ว ส่วนประกอบของไอจะต่างไปจากสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งหรือของเหลว ตัวอย่างเช่น การระเหยสารประกอบกึ่งตัวนำหมู่ II-VI ได้แก่ CdS, CdTe และ CdSe เป็นต้น เมื่อระเหยเป็นไอจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวออก (dissociation) ดังนี้ $\text{MX}_{(s)} \rightarrow \text{M}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{X}_{2(g)}$

โดยที่ X คือ S, Te และ Se และเมื่อเกาะลงบนผิวของฐานรองรับแล้วจะทำการจัดรูปแบบใหม่เป็น MX_s เหมือนเช่นเดียวกับสารตั้งต้นในการระเหย แสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงปฏิกิริยาการระเหยสารประกอบ

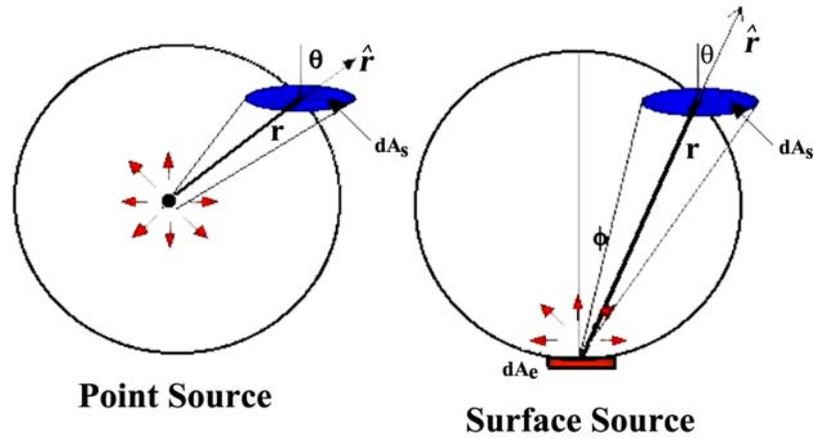
ชนิดของปฏิกิริยา	ปฏิกิริยาทางเคมี	สารตัวอย่าง
การระเหยโดยไม่มีการแตกตัว	$MX(\text{หรือ}l) \rightarrow MX(\text{g})$	SiO, GeO, SnO, AlN, CaF ₂ , MgF ₂
การแยกส่วนประกอบ	$MX(\text{s}) \rightarrow M(\text{s}) + 1/2 X_2(\text{g})$ $MX(\text{s}) \rightarrow M(l) + 1/n X_n(\text{g})$	Ag ₂ S, Ag ₂ Se สารกึ่งตัวนำกลุ่ม III-IV
การระเหยโดยการแตกตัว	$MX(\text{s}) \rightarrow M(\text{g}) + 1/2 X_2(\text{g})$	
(ก) ซัลโคจีไนด์	X = S, Se, Te	CdS, CdTe, CdSe
(ข) ออกไซด์	$MO_2(\text{s}) \rightarrow MO(\text{s}) + 1/2 O_2(\text{g})$	SiO ₂ , GeO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂

M = โลหะ X = อโลหะ

2.9.1.4 อิทธิพลของโครงสร้างเชิงเรขาคณิตต่อระบบการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการระเหยสาร (deposition geometry)

การเตรียมฟิล์มบางนั้นจะต้องพิจารณาประเภทของแหล่งกำเนิดสารที่ใช้ในการระเหย รวมถึงฐานรองรับที่อะตอมของสารจะมาตกกระทบด้วย สมมติว่าการระเหยสารเกิดขึ้นในระบบการไหลของโมเลกุล พิจารณาการระเหยสารจากแหล่งกำเนิดแบบจุด (point source) มวลรวมของสารจากการระเหย (total evaporation mass : \bar{M}_e) สามารถวัดได้จากน้ำหนักของสารก่อนและหลังระเหยแต่เมื่อพิจารณาแหล่งกำเนิดจากพื้นผิว (surface source) มวลรวมของสารจากการระเหยจะหาได้จาก

$$\bar{M}_e = \int_0^t \int_{A_c} \frac{M}{N_A} \Phi_e dA_c dt = \int_0^t \int_{A_c} \Gamma_e dA_c dt \quad (2.92)$$



ภาพที่ 2.23 แสดงรูปแบบการระเหยของสาร

โดยที่ A_E คือ พื้นที่ผิวของสารที่ใช้ระเหย ปริมาณของมวล $d\bar{M}_s$ ที่ตกลงบนฐานรองเป็นพื้นที่ dA_s จากรูปที่ 2.23 dA_c คือ พื้นที่ผิวของทรงกลม จะได้ว่า $dA_c = dA_s \cos \theta$ ดังนั้น จะมีค่าเป็น

$$d\bar{M}_s = dA_s \left(\frac{\bar{M}_c \cos \theta}{4\pi^2} \right) \quad (2.93)$$

เมื่อ r คือ ระยะระหว่างแหล่งกำเนิดถึงฐานรอง

เมื่อพิจารณาการระเหยสารจากแหล่งกำเนิดที่มีผิวเรียบมวลตกกระทบบนพื้นที่เล็กน้อย dA_c โดยทำมุมกับพื้นผิวแหล่งกำเนิด ϕ และอยู่ห่างเป็นระยะ r จะได้

$$d\bar{M}_s(\phi, r) = (\cos \phi) d\bar{M}_s(0, r) dA_c$$

แฟกเตอร์ $\cos \phi$ เป็นฟังก์ชันของ ϕ เรียกว่า การกระจายของฟลักซ์แบบโคไซน์ (cosine flux distribution) เป็นผลมาจากระบบการไหลของโมเลกุลเพื่อประมาณค่า $\frac{d\bar{M}_s(\phi, r)}{dA_c}$ ทำการอินทิเกรตตลอดครึ่งทรงกลมรัศมี r จะได้

$$\bar{M}_c = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{d\bar{M}_s(0, r)}{dA_c} \right) (\cos \phi) 2\pi (\sin \phi) r d\phi$$

จากการประมาณค่าอินทิเกรตข้างต้นจะพบว่า

$$\frac{d\bar{M}_s(0, r)}{dA_c} = \frac{\bar{M}_e}{\pi^2}$$

ดังนั้น

$$\frac{d\bar{M}_s(\phi, r)}{dA_c} = \frac{\bar{M}_e}{\pi^2} \cos \phi$$

จาก

$$dA_c = dA_s \cos \theta$$

จะได้

$$\frac{d\bar{M}_s(\phi, \theta, r)}{dA_s} = \frac{\bar{M}_e \cos \phi \cos \theta}{\pi^2} \quad (2.94)$$

และสามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้ คือ

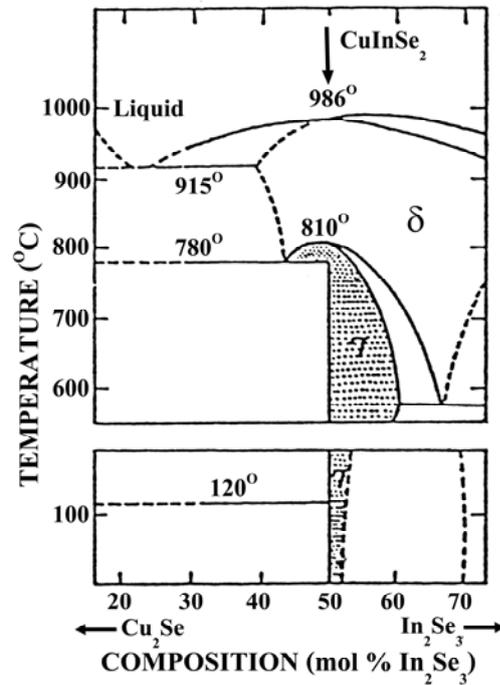
$$\frac{d\bar{M}_s(\phi, \theta, r)}{dA_s} = \bar{M}_e \frac{(n+1) \cos^n \phi \cos \theta}{2\pi^2} \quad (n \geq 0) \quad (2.95)$$

เมื่อ $n=1$ สมการนี้จะเป็นการกระจายของฟลักซ์แบบโคซายน์ ถ้า $n > 1$ อธิบายได้ว่า มีทิศทางของฟลักซ์หลายทิศทาง (more forward directed) หรือถ้า $n < 1$ จะเกิดการกระจายแบบเดียวกัน (more uniform distribution) และสำหรับ $n = 0$ การกระจายของฟลักซ์จะเหมือนแหล่งกำเนิดแบบจุด

2.10 เฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se [12-13, 15]

สารประกอบ CuInSe_2 ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นโดยตรง (direct synthesis) ระหว่างธาตุ Cu, In และ Se โดยสัดส่วนอะตอม 1 : 1 : 2 การศึกษาสารประกอบระหว่างธาตุทั้งสามในสัดส่วนต่าง ๆ พบว่าสัดส่วนดังกล่าวหรือที่เรียกว่า สตอยคิโอเมตรีและสัดส่วนใกล้เคียงกัน (near-stoichiometry) สารประกอบนี้จะอยู่ในเฟสเดียวกัน

เฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se ได้รับการศึกษามาแล้วค่อนข้างละเอียดโดยอาศัยเฟสไดอะแกรมเชิงคู่เทียม (pseudo-binary phase diagram) ระหว่าง Cu_2Se กับ In_2Se_3 ดังแสดงในภาพที่ 2.24



ภาพที่ 2.24 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบ Cu-In-Se

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 986 องศาเซลเซียส CuInSe_2 จะเปลี่ยนสภาพจากหลอมเหลวเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบซิงค์เบลน (δ -phase) หรือที่เรียกว่า โครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเทียม (pseudo phase) แคตไอออน (cation) ประกอบด้วย Cu กับ In จะเรียงตัวไม่เป็นระเบียบในตำแหน่งชั้นแลตทิซของแคตไอออน (cation sublattice) แต่จะอยู่ในลักษณะกระจายแบบสุ่ม (random) ที่อุณหภูมิ 810 องศาเซลเซียส โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนจากซิงค์เบลนไปเป็นซาลโคไฟไรท์ (γ -phase) สารตัวอย่างที่เตรียมได้อาจเป็นชนิดเอ็นหรือพี จากรายงานของเบคเคอร์และแวกเนอร์ (Becker & Wagner) ที่ศึกษาสารประกอบ CuInSe_2 โดยวิธี DTA (differential thermal analysis) ได้รายงานว่า จะมีการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 810 องศาเซลเซียส และ 665 องศาเซลเซียส แต่โครงสร้างผลึกที่แท้จริงของสารประกอบในช่วงอุณหภูมิ 665-810 องศาเซลเซียส ยังไม่เป็นที่ยืนยัน สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 665 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์

2.10.1 การเกิดฟิล์มบาง CuInSe_2 [12-13, 15, 23, 32-51]

2.10.1.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของวัสดุ

สิ่งที่จะเป็นตัวบ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารว่าเกิดได้หรือไม่ได้ เกิดเร็วหรือช้า คือ พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free-energy function)

$$G = H + TS \quad (2.96)$$

เมื่อ H = เอนทาลปี (enthalpy)
 T = อุณหภูมิมีหน่วยเป็นเคลวิน
 S = เอนโทรปี (entropy)

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของสารประกอบบางชนิด

สารประกอบ	G° (kJ/mole)
Cu	-9.9
In	-17.2
Se	-12.6
Mo	-8.5
MoSe ₂	-180.2
Cu ₂ Se	-103.9
Cu ₇ Se ₄	-351.0
Cu ₃ Se ₂	-173.0
CuSe	-65.2
CuSe ₂	-81.0
In ₂ Se ₃	-360.0
InSe	-130.0
In ₃ Se ₄	-416.5
Cu ₁₁ In ₉	-410.0
Cu ₂ In	-61.5
CuInSe ₂	-280.0

ถ้าระบบเกิดการเปลี่ยนจาก เริ่มต้น (initial) \rightarrow สุดท้าย (final) (ขณะที่อุณหภูมิคงที่) แล้วจะทำให้พลังงานอิสระเกิดการเปลี่ยนแปลงดังนี้

$$\Delta G = G_f - G_i \quad (2.97)$$

โดยที่ $\Delta G = H + T\Delta S$

จากกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous) ที่อุณหภูมิคงที่ (หรือความดันคงที่) เมื่อ $\Delta G < 0$ ซึ่งหมายความว่าปฏิกิริยาระบบมีแนวโน้มที่พลังงานอิสระจะลดลงต่ำสุดและเข้าสู่สมดุลเมื่อ $\Delta G = 0$

จากปฏิกิริยาเคมีของสาร A, B และ C



จะได้ว่า
$$\Delta G = cG_C - aG_A - bG_B \quad (2.98)$$

เมื่อ a , b และ c เป็น สัมประสิทธิ์ของสัดส่วนผสมทางเคมีที่เป็นไปตามสตอยคิโอมेटรี (stoichiometric coefficient)

ตัวอย่างเช่น CuInSe_2 มีสัดส่วนผสมทางเคมีแบบสตอยคิโอมेटรีเป็น 1:1:2 ดังนั้น $a = 1$, $b = 1$ และ $c = 2$

G_C , G_A , G_B เป็น พลังงานอิสระกิบส์ของสาร A, B และ C ตามลำดับ

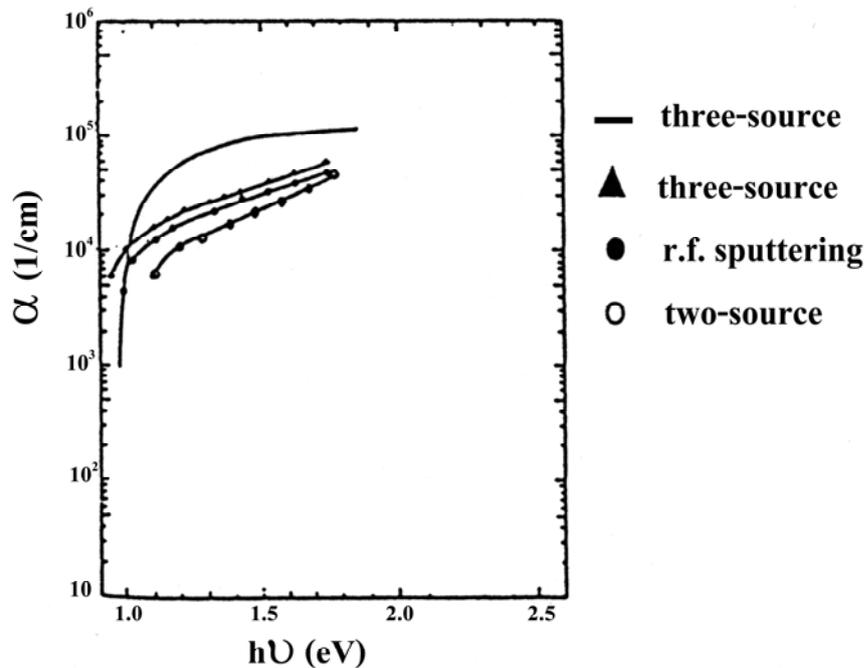
ตารางที่ 2.4 แสดงสมการการเกิดปฏิกิริยาเคมี ค่าผลต่างของพลังงานเอนทาลปี (ΔH) และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาเคมี	ΔH (kJ/mol)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา
1. $\text{CuSe} + \text{InSe} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-44	ช้า
2. $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Se} + \text{InSe} + \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-55	เร็ว
3. $\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Se} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se}_3 - \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-39	เกิดใน PVD
4. $\text{CuSe} + \frac{1}{2}\text{In}_2\text{Se}_3 - \frac{1}{2}\text{Se} \rightarrow \text{CuInSe}_2$	-29	ช้า

ค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของสารประกอบบางชนิดที่ใช้สำหรับในงานวิจัยนี้แสดงในตารางที่ 2.3 และสำหรับแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็น CuInSe_2 ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 2.4 จะเห็นว่าปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุด คือ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในข้อ 2 ในตารางจะเห็นได้ว่า เอนทาลปีของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ -55 กิโลจูลต่อโมล และเมื่อคำนวณค่าพลังงานอิสระกิบส์จะมีค่าเท่ากับ -95.75 กิโลจูลต่อโมล พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็ว เราจึงนำปฏิกิริยาการเกิดในข้อ 2 นี้มาพิจารณา

2.10.1.2 ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนด์

ฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนด์นี้สามารถเตรียมได้จากกระบวนการต่าง ๆ เช่น การระเหยสารเคมีด้วยความร้อนในสุญญากาศ สเป็คเตอร์ริง การพ่นละอองสารเคมี เป็นต้น โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนด์จัดอยู่ในพวกผลึกพหุพันธ์ (polycrystalline) มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูง $> 10^4$ ต่อเซนติเมตร และช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรงประมาณ 1.00 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในภาพที่ 2.25



ภาพที่ 2.25 กราฟแสดงการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มบาง CuInSe_2 ที่เตรียมได้แต่ละวิธี

ในกรณีฟิล์มบางคอปเปอร์อินเดียมไคซีลีไนด์ที่เตรียมขึ้น โดยมีสัดส่วนอะตอมต่างไปจากสตอยคิโอมेटรีเล็กน้อย (small deviations from stiocheometry) ก็ยังคงรักษาโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์อยู่ โดยสัดส่วนของอะตอมที่ต่างไปเล็กน้อยนี้จะเกิดเป็นจุดบกพร่องขึ้นในผลึก โดยลักษณะจุดบกพร่องมีได้ดังนี้คือ

1. การเกิดที่ว่างในตำแหน่งของโครงผลึก โดยมีอยู่ 3 แบบคือ V_{Cu} , V_{In} , V_{Se} ซึ่งหมายถึงการเกิดที่ว่างขึ้นในตำแหน่งของอะตอมของธาตุ Cu, In, Se ตามลำดับ
2. ความไม่เป็นระเบียบในแคทไอออนซับแลตทิซ (antisite disorder in cation sublattice) หมายความว่า ในโครงสร้างเป็นแบบซาลโคไฟไรท์มีธาตุเป็นแคทไอออนอยู่ 2 ชนิด อยู่ที่ซับแลตทิซ A และ B ลักษณะข้อบกพร่องนี้มีได้ 2 รูปแบบคือ Cu_{In} , In_{Cu} หมายถึง การที่อะตอมของธาตุ Cu เข้าไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของ In และ อะตอมของธาตุ In เข้าไปอยู่ที่ตำแหน่งซับแลตทิซของอะตอมของธาตุ Cu ตามลำดับ

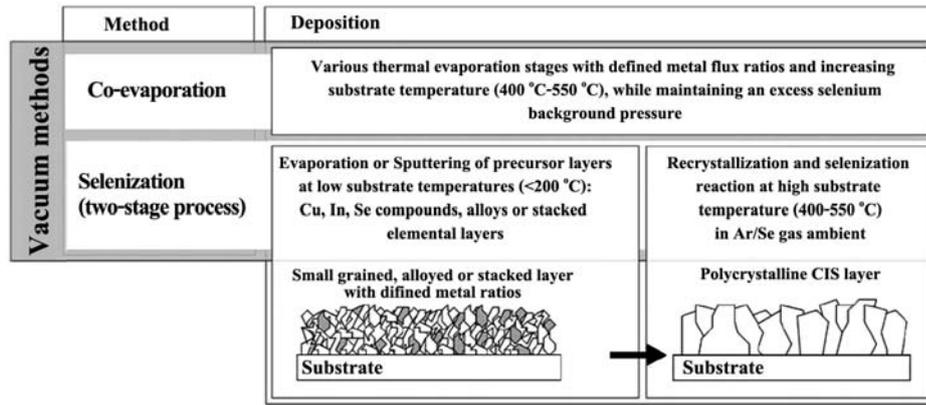
3. ความไม่เป็นระเบียบของแคทไอออนกับแอนไอออน (cation-anion disorder) หมายถึง ในตำแหน่งแลตทิซของแคทไอออนมีอะตอมของธาตุที่เป็นแอนไอออนปรากฏอยู่ ณ ตำแหน่งนั้นหรือในทางกลับกัน มีได้ทั้งหมด 4 ชนิดคือ Se_{In} , Se_{Cu} , In_{Se} , Cu_{Se} หมายถึง การที่อะตอมของธาตุ Se ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของอะตอมของธาตุ In, Cu และการอะตอมของธาตุที่ In และอะตอมของธาตุ Cu ไปอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของอะตอมของธาตุ Se ตามลำดับ

จุดบกพร่องดังกล่าวจะส่งผลโดยตรงกับสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงชนิดการนำไฟฟ้า จำนวนพาหะอิสระ เช่น ถ้ามี Se มากกว่า (Cu+In) เล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำชนิดพี และถ้ามี (Cu+In) มากกว่าอะตอมของธาตุ Se เล็กน้อยจะได้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น สำหรับสารกึ่งตัวนำ p-CuInSe₂ ถ้า Cu/In มากกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะต่ำ แต่ถ้า Cu/In น้อยกว่า 1 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะสูง

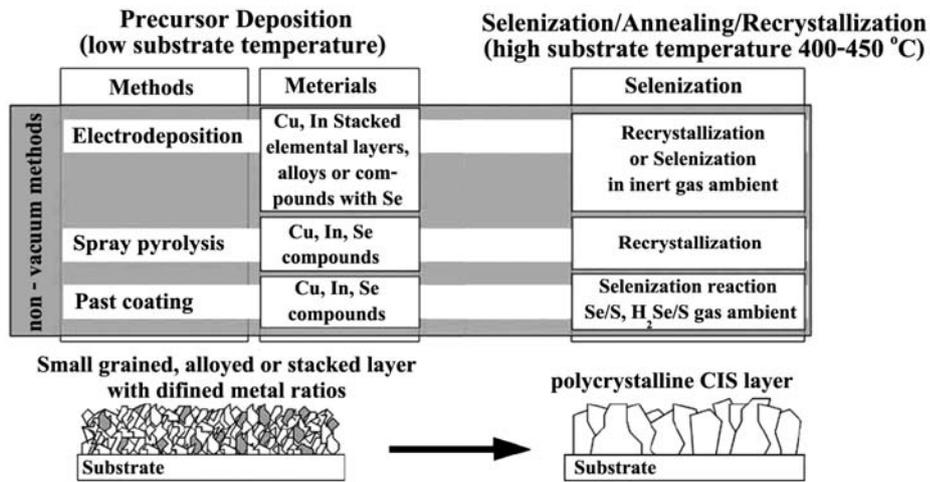
ดังนั้นกระบวนการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ จะเป็นตัวกำหนดสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำในขั้นต้น ส่วนการแอนนัลจะเป็นการปรับสมบัติเชิงไฟฟ้าเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีสมบัติสำหรับทำสิ่งประดิษฐ์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

2.11 กระบวนการซีลีไนเซชัน [12-13, 15, 23, 32-51]

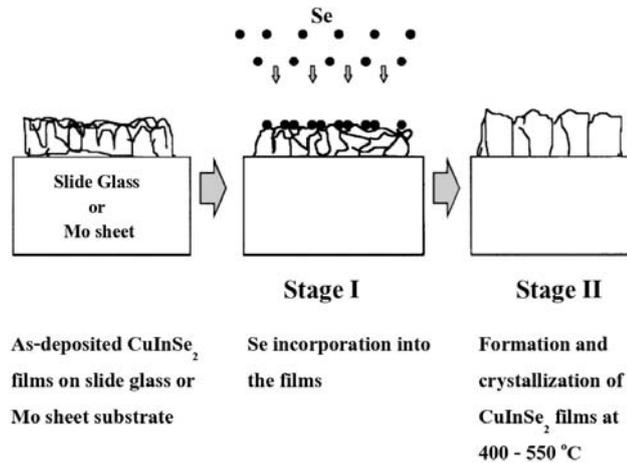
กระบวนการซีลีไนเซชัน คือ กระบวนการเติมธาตุซีลีเนียมลงในฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ เนื่องจากในระหว่างการเตรียมฟิล์มบางได้มีธาตุซีลีเนียมบางส่วนหลุดหายไป จึงทำให้ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ ที่เตรียมได้ไม่เป็นสัดส่วนทางเคมี การทำซีลีไนเซชันนั้นจะกระทำได้โดยนำฟิล์มบางไปแอนนัลในบรรยากาศของธาตุซีลีเนียม โดยผลที่ได้ก็จะทำให้ฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ เป็นไปตามสัดส่วนผสมทางเคมีแบบสโตยคิโอเมตรี แล้วผลที่ได้จากการซีลีไนเซชัน คือ จะทำให้ขนาดของเกรนของฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂ มีขนาดที่โตขึ้นด้วย



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 2.26 แสดงการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe₂

- ก. กระบวนการซีลีไนเซชันเมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางในระบบสุญญากาศ
- ข. กระบวนการเตรียมฟิล์มบางในบรรยากาศ
- ค. แบบจำลองของการเกิดกระบวนการซีลีไนเซชัน

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 สามารถเตรียมได้ในระบบสุญญากาศ ดังแสดงในภาพที่ 2.26 (ก) จากรูป คือ วิธีการระเหยธาตุตั้งต้นพร้อม ๆ กัน (co-evaporation) โดยให้อุณหภูมิแก่แผ่นฐานรองรับและทำการเตรียมโดยให้อยู่ในบรรยากาศของธาตุซีลีเนียม หรือว่าจะทำการเตรียมโดยวิธีสองขั้นตอน (two-stage process) คือ ทำการเตรียมฟิล์มบางโดยให้อุณหภูมิของฐานรองรับต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส หรือไม่ทำการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับ หลังจากนั้นนำไปทำการซีลีไนเซชันเพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่สมบูรณ์ ในภาพที่ 2.26 (ข) เป็นวิธีการเตรียมฟิล์มบางในบรรยากาศและทำการให้อุณหภูมิกับฐานรองรับต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส หรือไม่ทำการให้อุณหภูมิแก่ฐานรองรับ หลังจากนั้นก็นำไปเข้าสู่กระบวนการซีลีไนเซชันต่อไปเพื่อทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีความสมบูรณ์มากขึ้น ส่วนในภาพที่ 2.26 (ค) เป็นรูปแสดงปฏิกิริยาการเกิดกระบวนการซีลีไนเซชัน โดยจะนำฟิล์มบางที่เตรียมได้มาทำการซีลีไนเซชันที่อุณหภูมิ 400-550 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของซีลีเนียมก็จะทำให้ซีลีเนียมที่อยู่รอบ ๆ เกิดการรวมตัวเข้ากับฟิล์มที่ยังไม่ป็นสัดส่วนทางเคมีแบบสโตยชิโอเมตริก กลายเป็นฟิล์มบางของสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 และยังทำให้ขนาดเกรนของฟิล์มบางมีขนาดที่โตขึ้นด้วย