

บทที่ 2

นาโนพอร์สซิลิกอน

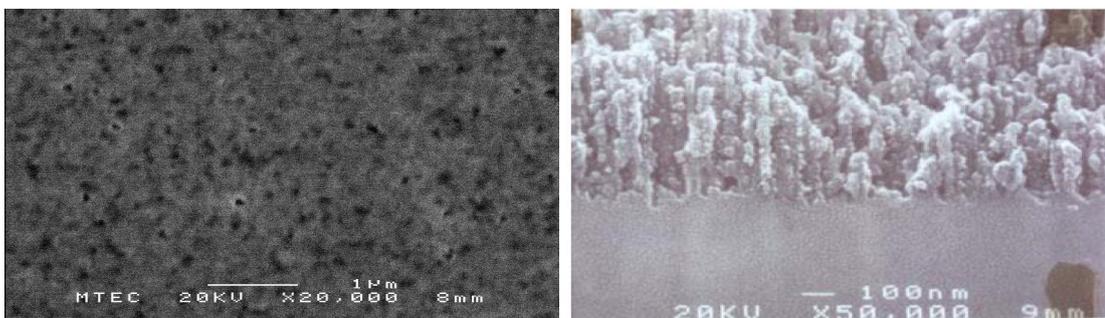
ในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎีนาโนพอร์สซิลิกอน วิธีการสร้างนาโนพอร์สซิลิกอนโดยเน้นไปที่วิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี กลไกในการเกิดนาโนพอร์สซิลิกอน และความพรุนของนาโนพอร์สซิลิกอน

2.1 ทฤษฎีนาโนพอร์สซิลิกอน

นาโนพอร์สซิลิกอน เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างซับซ้อน มีทั้งโครงสร้างที่เป็นระเบียบ และไม่ เป็นระเบียบ ภายในของนาโนพอร์สซิลิกอนอะตอมนั้นนอกจากจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็น ระเบียบเหมือนกับผลึกซิลิกอนเดี่ยว แต่ยังพบว่ามีจุดบกพร่องของผลึก ช่องว่าง ระยะห่างของ ช่องว่าง และพันธะแขนขาดกับอะตอมข้างเคียง โครงสร้างที่มีขนาดเล็กนี้สามารถพบได้ 2 รูปแบบ คือ จุด และแท่ง หรือเป็นแบบผสม ผลึกขนาดเล็กระดับนาโนเมตรนี้มีลักษณะแข็งเปราะ และมีรูพรุน นาโนพอร์สซิลิกอนจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจ มีบทความจำนวนมากพยายามอธิบายถึงคุณสมบัติ ทางด้านเคมีและฟิสิกส์ของนาโนพอร์สซิลิกอน [16-18] และได้้นำนาโนพอร์สซิลิกอนมา ประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางในด้านต่างๆ เช่น ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ทางด้านการแพทย์ และ อุปกรณ์ตรวจจับไอสารอินทรีย์ เป็นต้น

2.1.1 โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิกอน

นาโนพอร์สซิลิกอน คือ ผลึกซิลิกอนที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก โดยใน ชั้นความพรุนนี้ จะประกอบไปด้วยโครงสร้างของผลึกซิลิกอนที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร จนถึงระดับไมโครเมตร โดยในแต่ละชั้นจะมีขนาดโครงสร้างที่แตกต่างกันออกไป ดังรูปที่ 2.1



(ก)

(ข)

รูปที่ 2.1 โครงสร้างนาโนพอร์สซิลิกอน (ก) ภาพพื้นผิว (ข) ภาพตัดขวาง

โครงสร้างของนาโนพอร์ซิลิกอนในรูปแบบที่ 2.1 เกิดขึ้นจากกระบวนการกัดเนื้อของผลึกซิลิกอนด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical etching) นอกจากนี้ จากการศึกษาโครงสร้างของนาโนพอร์ซิลิกอนโดยเฉพาะในส่วนของชั้นนาโนนาโนพอร์ซิลิกอนยังพบต่อไปอีกว่าที่บริเวณผิวของไมโคร นาโนพอร์ซิลิกอนนั้นยังประกอบไปด้วยพันธะของซิลิกอนไฮไดรด์ (Si:H) หรือซิลิกอนออกซิไฮไดรด์ (Si:O:H) ปกคลุมอยู่ที่ผิวโดยทั่วไป [19-21]

2.1.2 การแบ่งประเภทของนาโนพอร์ซิลิกอน

นาโนพอร์ซิลิกอนสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท [18] คือ

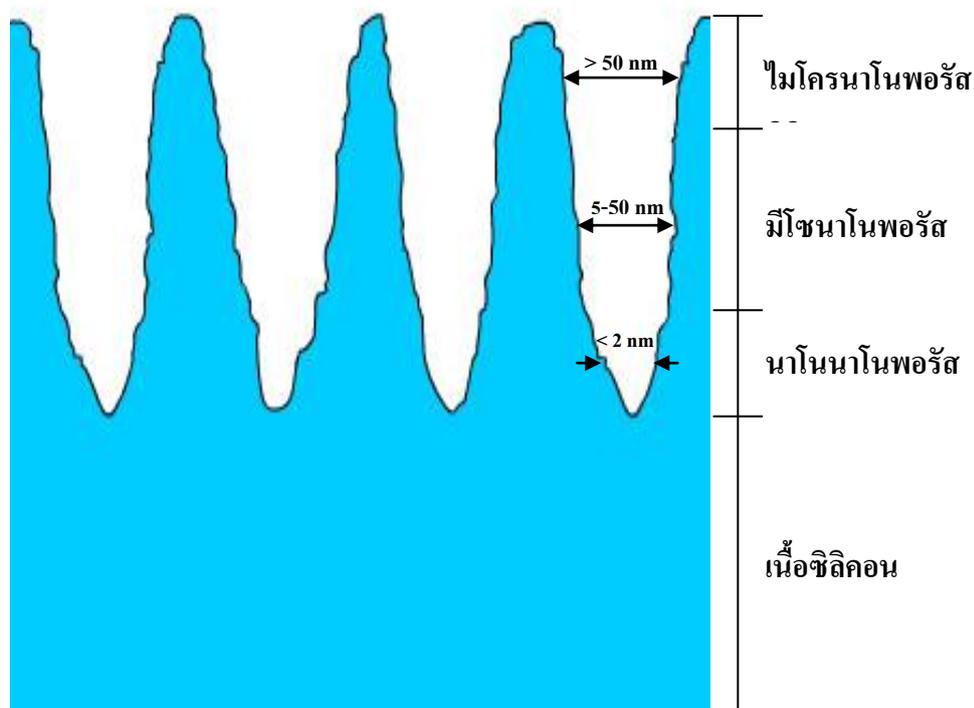
1. แบ่งตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน

นาโนพอร์ซิลิกอนสามารถแบ่งได้ตามขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ดังนี้

1.1 โครงสร้างของชั้นไมโครนาโนพอร์ซิลิกอน (microporous) เป็นชั้นของนาโนพอร์ซิลิกอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร ขึ้นไป

1.2 โครงสร้างของชั้นมีโซนาโนพอร์ซิลิกอน (mesoporous) เป็นชั้นของนาโนพอร์ซิลิกอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่อยู่ระหว่าง 5 นาโนเมตร ถึง 50 นาโนเมตร

1.3 โครงสร้างของชั้นนาโนนาโนพอร์ซิลิกอน (nanoporous) เป็นชั้นของนาโนพอร์ซิลิกอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่เล็กกว่า 5 นาโนเมตร ลงไป โดยโครงสร้างในชั้นนี้จะติดกับเนื้อของซิลิกอน

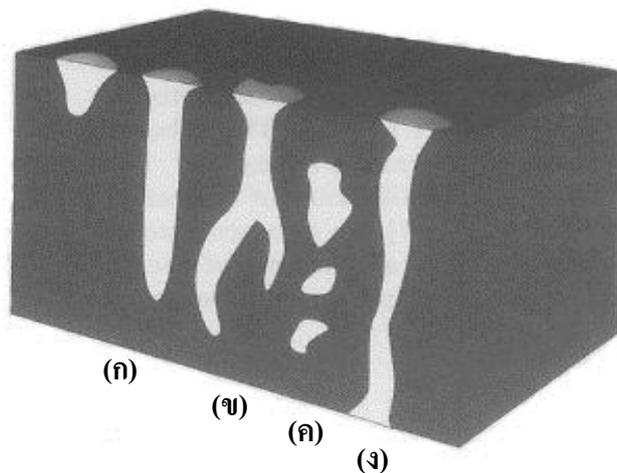


รูปที่ 2.2 ภาพจำลองโครงสร้างของชั้นนาโนพอร์ซิลิกอนที่มีขนาดต่างๆ กัน

2. แบ่งตามลักษณะของรูพรุน

ลักษณะรูพรุนของนาโนพอร์สซิลิโคนสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภทหลักๆ ดังนี้

- 2.1 ลักษณะเป็นรูตันและไม่มีการแยกของรูพรุน (blind)
- 2.2 ลักษณะเป็นรูตันและมีการแยกออกของรูพรุน (branched)
- 2.3 ลักษณะเป็นโพรงอากาศผิวปิดทุกด้าน (totally isolated)
- 2.4 ลักษณะเป็นรูกลวงทะลุออกไปยังอีกด้าน (through)



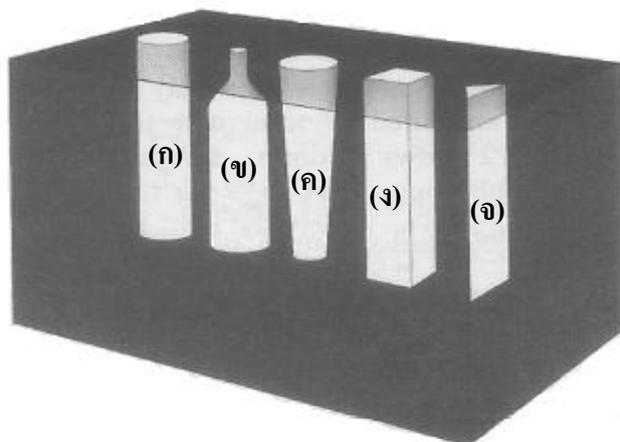
รูปที่ 2.3 ภาพจำลองรูพรุนของนาโนพอร์สซิลิโคนลักษณะต่าง ๆ กัน

- (ก) ลักษณะเป็นรูตันและไม่มีการแยกของรูพรุน
- (ข) ลักษณะเป็นรูตันและมีการแยกออกของรูพรุน
- (ค) ลักษณะเป็นโพรงอากาศผิวปิดทุกด้าน
- (ง) ลักษณะเป็นรูกลวงทะลุออกไปยังอีกด้าน

3. แบ่งตามรูปร่างของรูพรุน

รูปร่างรูพรุนของนาโนพอร์สซิลิโคนสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ประเภทหลักๆ ดังนี้

- 3.1 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก (cylindrical)
- 3.2 รูพรุนที่มีรูปร่างคล้ายขวดน้ำหมึก (ing-bottle)
- 3.3 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกรวย (funnel)
- 3.4 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ (cuboid)
- 3.5 รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงสามเหลี่ยมพีระมิด (triangular)

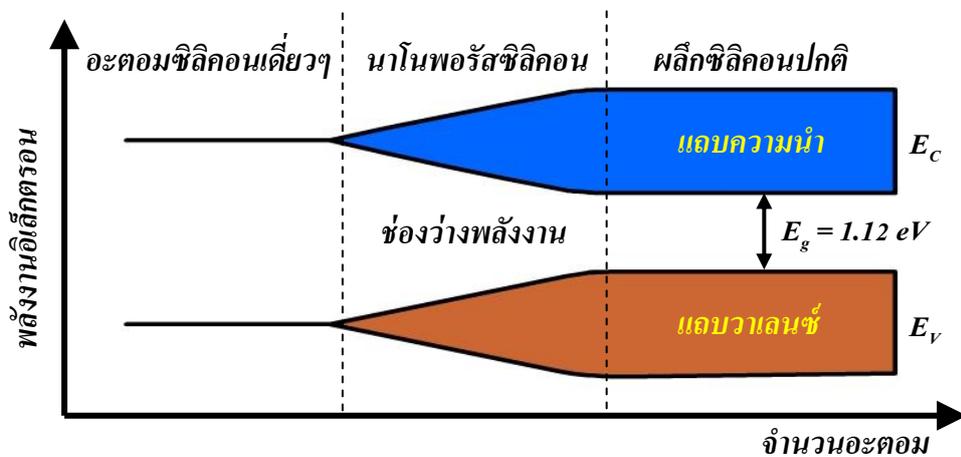


รูปที่ 2.4 ภาพจำลองรูพรุนของนาโนพอร์สซิลิคอนรูปร่างต่าง ๆ

- (ก) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก (ข) รูพรุนที่มีรูปร่างคล้ายขวดน้ำหมึก
 (ค) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกรวย (ง) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นลูกบาศก์
 (จ) รูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงสามเหลี่ยมพีระมิด

2.1.3 ลักษณะแถบพลังงานของนาโนพอร์สซิลิคอน

เมื่ออะตอมของผลึกซิลิคอนมาอยู่ใกล้ชิดกัน จนเกิดการเหลื่อมล้ำกันของระดับพลังงานในอะตอมทำให้เกิดการแตกแยกของระดับพลังงานเหล่านั้นขึ้น ซึ่งจำนวนของระดับพลังงานที่แตกแยกออกมานั้นจะมีค่าเท่ากับจำนวนอะตอมที่อยู่ใกล้ชิดกัน จากหลักการนี้เองถ้าเราสามารถทำการลดจำนวนอะตอมภายในผลึกลงได้ก็จะทำให้ปฏิกริยาระหว่างอะตอมที่มีต่อกันนั้นมีจำนวนลดลงด้วย ซึ่งจะไปมีผลต่อลักษณะของแถบพลังงานในส่วนของช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap) ที่จะมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเนื้อของผลึกซิลิคอนเดิม (มีจำนวนอะตอมของซิลิคอนอยู่ภายในประมาณ 10^{22} อะตอม/ลูกบาศก์เซนติเมตร) แสดงดังรูปที่ 2.5 [22]



รูปที่ 2.5 ลักษณะแถบพลังงานของผลึกซิลิคอนที่จำนวนอะตอมต่างๆ

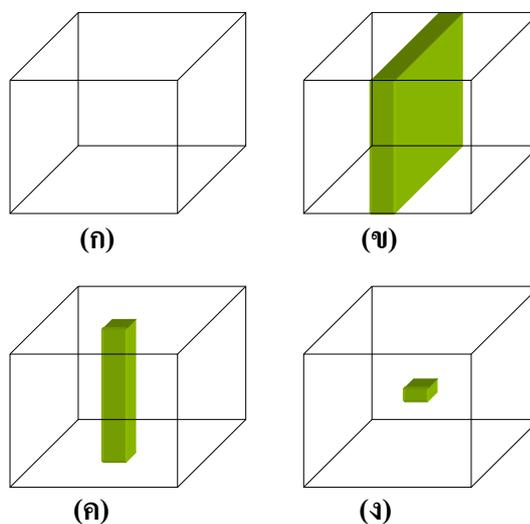
จากรูปที่ 2.5 จะเห็นได้ว่า เมื่อจำนวนอะตอมของผลึกซิลิคอนมีค่าลดลง จะมีผลทำให้ช่องว่างพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งในทางปฏิบัติการลดจำนวนอะตอมของผลึกซิลิคอนลงนั้นสามารถทำได้โดยการลดหรือบีบขนาดโครงสร้างของผลึกซิลิคอนให้มีขนาดเล็กลงอยู่ในระดับของนาโนเมตร จนสามารถเกิดปรากฏการณ์ทางควอนตัม อันจะมีผลทำให้ลักษณะโครงสร้างทางช่องว่างพลังงานมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจากเนื้อผลึกซิลิคอนเดิม เรียกปรากฏการณ์เช่นนี้ว่า ผลของขนาดควอนตัม (quantum size effect) ซึ่งค่าพลังงานที่มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเนื่องจากปรากฏการณ์นี้จะมีค่าเท่ากับ

$$E_q = \Delta E_c + \Delta E_v \quad (2.1)$$

โดยที่ E_q คือ พลังงานที่เกิดขึ้นจากปรากฏการณ์ ผลของขนาดควอนตัม

ΔE_c คือ พลังงานที่มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจากระดับพลังงานต่ำสุดของแถบความนำเดิมก่อนเกิดนาโนพอร์สซิลิคอน

ΔE_v คือ พลังงานที่มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจากระดับพลังงานต่ำสุดของแถบวาเลนซ์เดิมก่อนเกิดนาโนพอร์สซิลิคอน



รูป 2.6 แบบจำลองลักษณะ โครงสร้างทางควอนตัมแบบต่างๆ

- (ก) เนื้อผลึกซิลิคอน (ข) ควอนตัมในเชิง 2 มิติ
(ค) ควอนตัมในเชิง 1 มิติ (ง) ควอนตัมในแบบไม่มีมิติ

จากรูปที่ 2.6 พาหะนำกระแสที่อยู่ภายใน โครงสร้างเล็กๆ เหล่านี้ จะเสมือนว่า ได้ถูกกักขังให้อยู่ภายในบริเวณที่มีเนื้อที่จำกัด ไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาได้ อย่างอิสระในแบบ 3 มิติได้

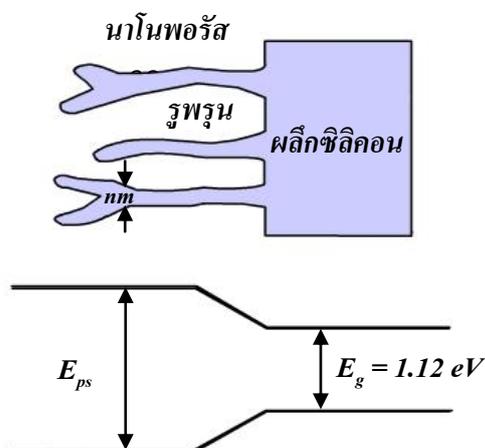
เหมือนกับอยู่ในเนื้อผลึกซิลิคอนปกติ มีผลทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้า และคุณสมบัติทางแสงจะแตกต่างไปจากเนื้อซิลิคอนเดิม

ทิศทางการเคลื่อนที่โดยรวมของพาหะนำกระแสจะถูกบีบหรือบังคับ ด้วยลักษณะและขนาดของโครงสร้างผลึก ด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้ปรากฏการณ์ ผลของขนาดควอนตัม สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทด้วยกันคือ

1. ควมตัมในเชิง 2 มิติ (quantum well) เกิดจากการลดขนาดหรือปลูกผลึกให้มีลักษณะเป็นชั้นที่มีความบางมากๆ ในระดับชั้นของโมเลกุล เช่น 30-50 ชั้นโมเลกุล (< 100 nm) พาหะนำกระแสที่ถูกกักขังให้อยู่ภายในโครงสร้างลักษณะนี้ จะถูกบีบหรือจำกัดทิศทางการเคลื่อนที่โดยรวมให้สามารถเคลื่อนที่ไปมาในโครงสร้างแบบ 2 มิติ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ข)

2. ควมตัมในเชิง 1 มิติ (quantum wire) เกิดจากการลดขนาดหรือปลูกผลึกให้มีลักษณะเป็นเส้นหรือเสาแคบๆ ที่มีความหนาอยู่ในระดับนาโนเมตร (< 10 nm) พาหะนำกระแสที่ถูกกักขังให้อยู่ภายในโครงสร้างลักษณะนี้จะถูกจำกัดทิศทางการเคลื่อนที่โดยรวมให้สามารถเคลื่อนที่ไปในโครงสร้างแบบ 1 มิติ หรือเพียงทิศทางเดียวตามความยาวของโครงสร้างที่เป็นเส้นหรือเสานี้เท่านั้น ดังแสดงในรูป 2.6 (ค) ซึ่งลักษณะช่องว่างพลังงานของโครงสร้าง 1 มิติแบบนี้ จะมีขนาดที่กว้างกว่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้างแบบ 2 มิติ ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างในลักษณะแบบนี้จะมีขนาดเล็กกว่า และมีจำนวนอะตอมที่อยู่ภายในน้อยกว่าโครงสร้าง 2 มิติ

3. ควมตัมในแบบไม่มีมิติ (quantum dot) เกิดจากการลดขนาดหรือปลูกผลึกให้มีลักษณะเป็นจุดที่มีขนาดเล็กมาก (< 1 nm) โดยพาหะนำกระแสที่ถูกกักขังให้อยู่ภายในโครงสร้างลักษณะแบบนี้ ในทางอุดมคติแล้วจะถูกจำกัดทิศทางการเคลื่อนที่อย่างสมบูรณ์ ให้อยู่ภายในโครงสร้างในแบบที่ไม่มีมิติ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ง) อะตอมที่อยู่ภายในโครงสร้างจุดเล็กๆเหล่านี้จะมีจำนวนที่น้อยกว่าในโครงสร้างสองแบบแรก ซึ่งจะมีผลทำให้ขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างที่เป็นแบบจุดนี้จะมีความกว้างที่มากกว่าในโครงสร้างสองแบบแรก



รูปที่ 2.7 ลักษณะแถบพลังงานของนาโนพอร์สซิลิคอนเปรียบเทียบกับผลึกซิลิคอน

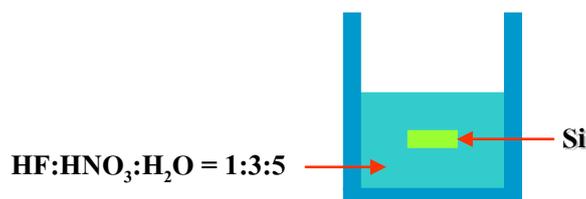
เนื่องจากโครงสร้างส่วนใหญ่ของชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนจะมีลักษณะเป็นเส้น หรือเสา แขนงๆ ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร ทำให้ปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่เกิดขึ้นใน โครงสร้างของ นาโนพอร์สซิลิคอน จัดอยู่ในประเภท ควอนตัมในเชิง 1 มิติ โดยจะมีลักษณะของแถบพลังงานดัง แสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งความกว้างของช่องพลังงาน (E_{ps}) มีค่าขึ้นอยู่กับ โครงสร้างระดับนาโนเมตร ของนาโนพอร์สซิลิคอน

2.2 เทคนิคการสร้างนาโนพอร์สซิลิคอน

กระบวนการสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนให้มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรมีอยู่หลายวิธีด้วยกัน [23-27] แต่จะขอพิจารณาถึงเทคนิคการสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนที่เหมาะสม สามารถควบคุมตัวแปรต่างๆ ในการสร้างได้ และสามารถทำการสร้างในห้องปฏิบัติการสารกึ่งตัวนำได้

2.2.1 การสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนด้วยวิธีการกัดแบบข้อมลี้ (stain etching)

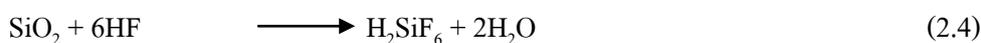
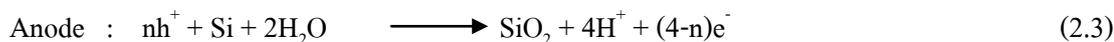
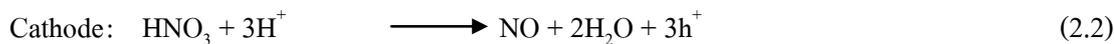
การสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนด้วยวิธีการกัดแบบข้อมลี้ [28] เป็นเทคนิคที่ทำการจุ่มแผ่น ซิลิคอนลงในสารประกอบของกรดไฮโดรฟลูออริก (hydrofluoric acid : HF) ซึ่งจะประกอบด้วย สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก กรดไนตริก (nitric : HNO_3) และน้ำ ในอัตราส่วน 1:3:5 เป็น ส่วนประกอบหลัก นอกจากนี้ยังอาจมีการใช้การกระตุ้นด้วยแสงสว่างในขณะที่ทำการกัดด้วย ปฏิกิริยาเคมี เพื่อเป็นตัวช่วยการทำปฏิกิริยา



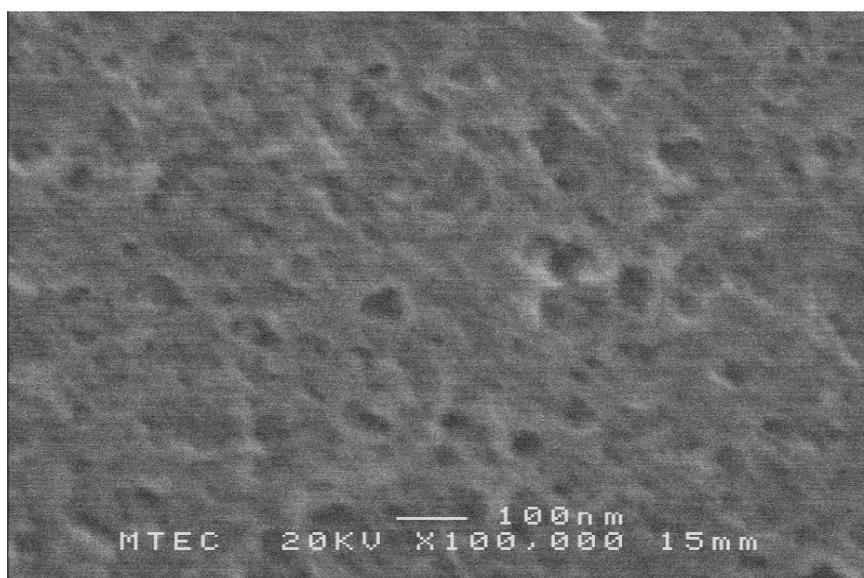
รูปที่ 2.8 ภาพตัดขวางของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการกัดแบบข้อมลี้

จากรูปที่ 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของการกัดแบบข้อมลี้คือ การทำให้เกิดประจุโฮล เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาการกัดเนื้อซิลิคอน ซึ่งส่วนมากจะนิยมใช้สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก เพื่อทำให้เกิดประจุโฮล หลังจากนั้นประจุโฮลที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับซิลิคอนและน้ำ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้ซิลิคอนไดออกไซด์ ขณะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้เอง สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกก็จะกัดเนื้อซิลิคอนไดออกไซด์บางส่วนออก ซึ่งการเกิดซิลิคอนไดออกไซด์ และการถูกกัดของซิลิคอนไดออกไซด์จะเป็นแบบสุ่ม เนื่องจากไม่มีกลไกในการควบคุมทิศทางการทำปฏิกิริยา ดังนั้นลักษณะโครงสร้างที่ได้จึงมักจะไม่มียูนิฟอร์ม (non-uniform)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการกัดแบบข้อมลีสสามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังนี้คือ



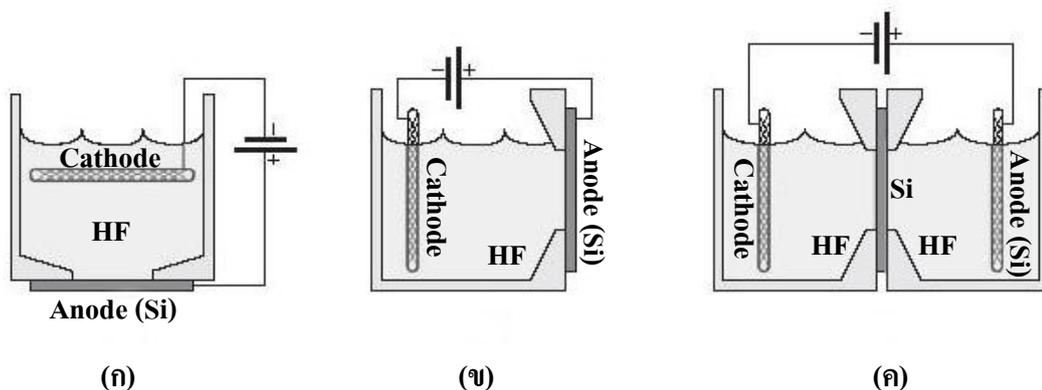
ในระหว่างกระบวนการกัดจะสังเกตเห็นว่า บริเวณที่กำลังทำปฏิกิริยาจะมีสีสันเปลี่ยนไปในรูปแบบที่คล้ายกับวงเวียนสีของชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากความหนาของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง เช่น มีการเปลี่ยนแปลงของสีสันจากสีน้ำเงินเป็นสีเขียวและสีทองตามลำดับ ส่วนความหนาของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนที่ได้จากกระบวนการกัดแบบข้อมลีสจะมีค่าประมาณ 100 nm และพื้นผิวของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนที่เกิดจากกระบวนการกัดแบบข้อมลีสจะมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ แสดงดังรูปที่ 2.9 [28]



รูปที่ 2.9 ภาพพื้นผิวของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนที่ได้จากการกัดแบบข้อมลีส

2.2.2 การสร้างนาโนพอร์ซิลิคอนด้วยวิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี (anodization)

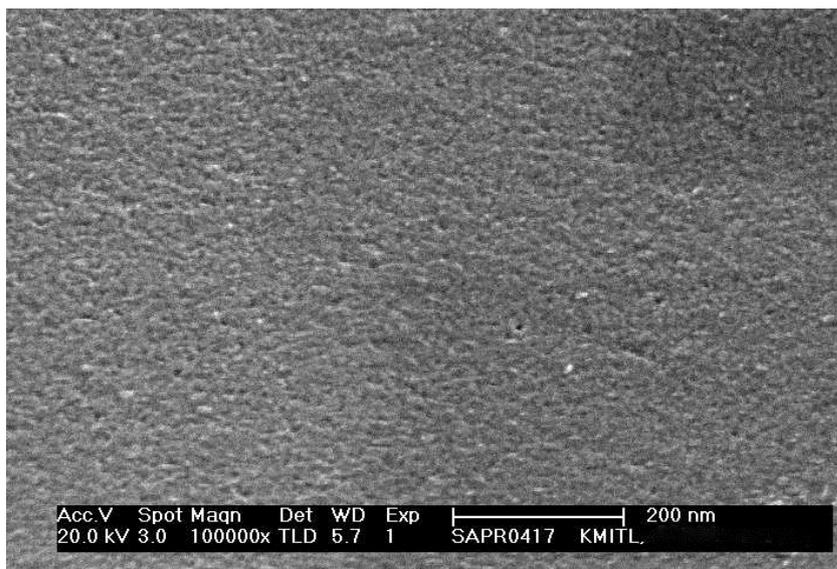
การสร้างนาโนพอร์ซิลิคอนด้วยวิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี หรือที่เรียกว่า แอนโนไดซ์เซชัน [29,30] เป็นวิธีที่สามารถควบคุมปฏิกิริยาในการสร้างนาโนพอร์ซิลิคอน ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนที่มีความสม่ำเสมอ (uniform) ทั่วกันทั้งแผ่น โดยวิธีการแอนโนไดซ์เซชันนี้จะใช้อุปกรณ์เซลล์ไฟฟ้าเคมี แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ภาพตัดขวางของอุปกรณ์เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

- (ก) เซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวตั้ง (ข) เซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวนอน
(ค) เซลล์แท็งก์คู่ในแนวนอน

อุปกรณ์เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการแอโนไดซ์เซชันนี้จะประกอบด้วย แผ่นซิลิคอนอยู่ที่ขั้วแอโนด ส่วนขั้วแคโทดจะจุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก จากรูปที่ 2.10 (ก) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวตั้ง (single tank vertical cell) มีจุดเด่นอยู่ที่ขณะทำการสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนสามารถฉายแสงเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาการกัดได้ง่าย เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 2.10 (ข) จะเห็นได้ว่าเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวนอน (single tank lateral cell) นั้นทำการฉายแสงได้ยากกว่า ส่วนรูปที่ 2.10 (ค) เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์คู่ในแนวนอน (double tank lateral cell) ซึ่งพัฒนามาจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบเซลล์แท็งก์เดี่ยวในแนวนอน เพื่อใช้ต่อร่วมกับปั๊ม (pump) ทำให้มีการไหลเวียนของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ตลอดเวลาส่งผลทำให้ได้ชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนที่สม่ำเสมอมากขึ้น แต่ก็ยังมีปัญหาในการฉายแสงเพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาการกัด โดยส่วนใหญ่การสร้างชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนด้วยวิธีแอโนไดซ์เซชันจะมีเงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้ในการระหว่างการสร้างก็คือ ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก การผสมเอทานอลเพื่อช่วยให้เกิดความสม่ำเสมอของชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนมากขึ้น [30] เวลาและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการแอโนไดซ์เซชัน ซึ่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นจะมีผลทำให้บริเวณผิวของแผ่นซิลิคอนที่สัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกถูกกัดเป็นรูพรุนขนาดเล็กๆ จำนวนมาก โดยการสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนด้วยวิธีการแอโนไดซ์เซชันนี้ สามารถควบคุมความสม่ำเสมอ ความพรุน และความหนาของนาโนพอร์สซิลิคอน ได้ดีกว่าวิธีการกัดแบบข้อมติ โดยภาพพื้นผิวของชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนที่เกิดกระบวนการแอโนไดซ์เซชันจะมีลักษณะสม่ำเสมอกว่าวิธีการกัดแบบข้อมติ แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ภาพพื้นผิวของชั้นนาโนพอร์สคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการแอโนไดซ์เซชัน

2.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี

การสร้างนาโนพอร์สคาร์บอนด้วยวิธีการกัดทางไฟฟ้าเคมี [31] เป็นวิธีการที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก โดยขบวนการทางไฟฟ้าเคมีเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่มีการถ่ายเทของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นภายในระบบ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อะตอมของสารมีการสูญเสียอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ดังตัวอย่างเช่น สาร M มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ n คือ มีอิเล็กตรอน n อนุภาค โคจรอยู่ในวงนอกสุดของอะตอม สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดังนี้ คือ



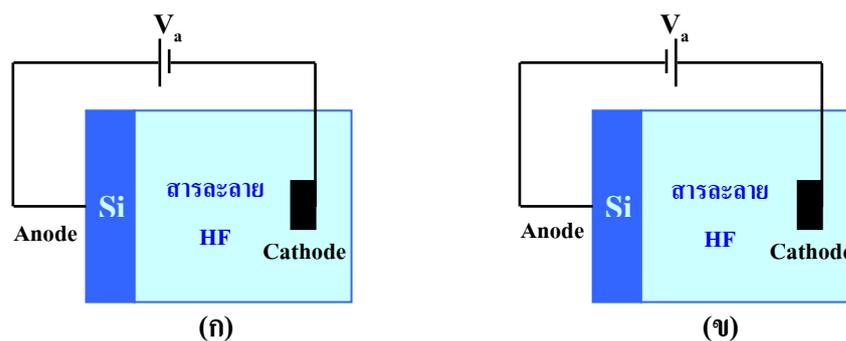
โดยบริเวณที่ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นจะถูกเรียกว่า แอโนด (anode) ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเรียกเป็น ปฏิกิริยาแอโนดิก (anodic reaction)

2. ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อิเล็กตรอนที่เกิดจากแต่ละอะตอมของสารชนิดหนึ่งถูกถ่ายเท และเข้าร่วมเป็นส่วนหนึ่งของสารอีกชนิดหนึ่ง ดังตัวอย่างเช่น ไอออนของโลหะในสารละลายปฏิกิริยารีดักชันสามารถเกิดขึ้นได้ดังนี้ คือ



โดยบริเวณที่ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นจะถูกเรียกว่า แคโทด (cathode) ดังนั้นปฏิกิริยารีดักชันจึงเรียกเป็น ปฏิกิริยาแคโทดิก (cathodic reaction)

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาทั้งระบบแล้ว ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นจะต้องประกอบด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างละหนึ่งปฏิกิริยาเป็นอย่างน้อย ดังเช่นในระบบของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยสาร 2 ชนิด ที่ต่อกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยสารอันหนึ่งจะเป็นแอโนดหรือสารที่ถูกกัด ส่วนสารอีกชิ้นหนึ่งจะเป็นแคโทด



รูปที่ 2.12 ลักษณะการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะต่าง

(ก) แบบแอโนดิก (ข) แบบแคโทดิก

พิจารณาเซลล์ไฟฟ้าในรูปที่ 2.12 ทางด้านซ้ายจะเป็นขั้วไฟฟ้าของแผ่นซิลิคอน (Si) ซึ่งจะถูกรวมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยในที่นี้ได้แก่ สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ส่วนทางด้านขวาจะเป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นขั้วอิเล็กโทรดที่ถูกจุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเช่นกัน จากรูปจะเห็นได้ว่ามีลักษณะในการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมี มีอยู่ 2 ลักษณะด้วยกัน คือ

1. การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิก (anodic bias)

เป็นการไบอัสในลักษณะที่ขั้วไฟฟ้าของแผ่นซิลิคอนจะอยู่ทางขั้วบวก ส่วนขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะอยู่ทางขั้วลบ การไบอัสในลักษณะเช่นนี้ แผ่นซิลิคอนจะเป็นขั้วแอโนด มีผลทำให้แผ่นซิลิคอนสามารถถูกกัดได้

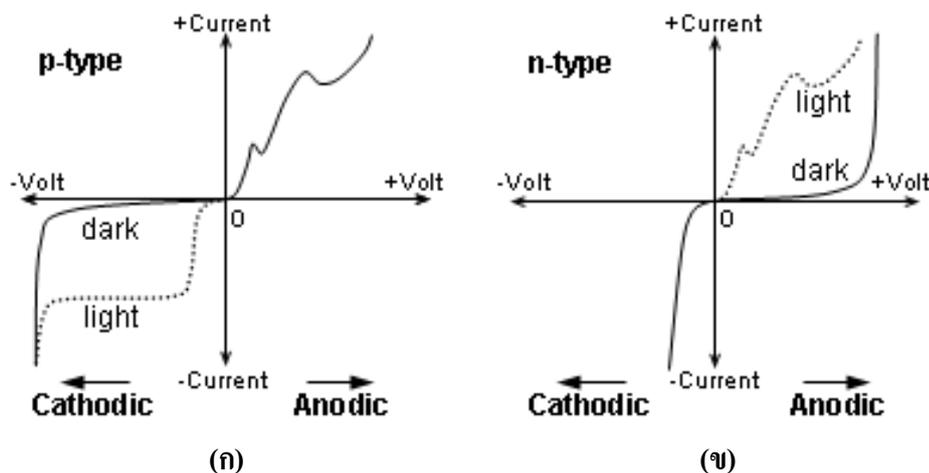
2. การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแคโทดิก (cathodic bias)

เป็นการไบอัสในลักษณะที่ขั้วไฟฟ้าของแผ่นซิลิคอนจะอยู่ทางขั้วลบ ส่วนขั้วไฟฟ้าที่จุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะอยู่ทางขั้วบวก การไบอัสในลักษณะเช่นนี้ แผ่นซิลิคอนจะเป็นขั้วแคโทด ทำให้ไม่เกิดการกัดแผ่นซิลิคอน

2.3.1 ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

ลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับสร้างชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนมีลักษณะและพฤติกรรมเป็นแบบซ็อดทกีไดโอด (schottky diode) ที่

เกิดขึ้นจากการสัมผัสกันระหว่างวัสดุสองชนิด คือ แผ่นซิลิคอนกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งในที่นี้ได้แก่ สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยจะพิจารณาถึงลักษณะความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและแรงดันไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ระหว่างแผ่นซิลิคอนชนิดพีและเอ็นในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ภายใต้เงื่อนไขในการถูกฉายแสงและไม่ถูกฉายแสง แสดงดังรูปที่ 2.13 [31]



รูปที่ 2.13 ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีระหว่างแผ่นซิลิคอน
(ก) ชนิดพี และ (ข) ชนิดเอ็น ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

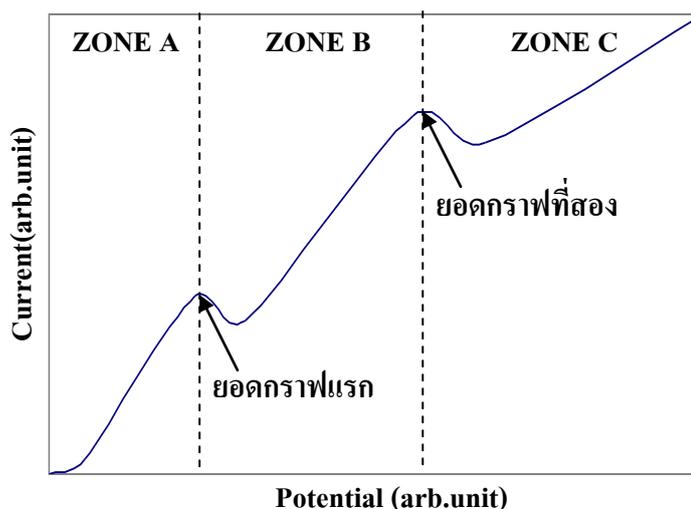
จากรูปที่ 2.13 แสดงถึงลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีระหว่างแผ่นซิลิคอนชนิดพี และเอ็นในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยจะเห็นได้ว่ามีลักษณะในการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีอยู่สองลักษณะด้วยกัน คือ การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอนโนดิก และการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแคโทดิก สำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดพี การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอนโนดิก ลักษณะของกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่ได้จะมีลักษณะเช่นเดียวกันกับการไบอัสแบบตรง (forward bias) ส่วนการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแคโทดิก ลักษณะของกระแส และแรงดันไฟฟ้าจะมีลักษณะเหมือนกับการไบอัสแบบย้อนกลับ (reverse bias) โดยจะมีกระแสรั่วซึ่งเกิดขึ้นจากผลของพาหะส่วนน้อยภายในแผ่นซิลิคอนชนิดพี และจากผลของการฉายแสง เช่นเดียวกันกับไดโอดทั่วไป ส่วนในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าจะมีลักษณะตรงกันข้ามกับแผ่นซิลิคอนชนิดพี โดยการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอนโนดิกสำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นจะมีลักษณะเช่นเดียวกันกับการไบอัสแบบย้อนกลับ ส่วนการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแคโทดิก ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าที่ได้จะมีลักษณะเช่นเดียวกันกับการไบอัสแบบตรง

ตารางที่ 2.1 ลักษณะสำคัญที่เกิดขึ้น เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่แตกต่างกัน

ชนิดของแผ่น ซิลิคอน	ลักษณะการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมี	
	แบบแคโทดิก	แบบแอโนดิก
ชนิดพี	<ul style="list-style-type: none"> - เนื้อของแผ่นซิลิคอนจะไม่ถูกกัด - ลักษณะการไบอัสเป็นแบบย้อนกลับ 	<ul style="list-style-type: none"> - เนื้อของแผ่นซิลิคอนถูกกัด โดย - จะเกิด โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอน - ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ - จะเกิดการกัดผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่ศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงๆ - ลักษณะการไบอัสเป็นแบบตรง
ชนิดเอ็น	<ul style="list-style-type: none"> - เนื้อของแผ่นซิลิคอนจะไม่ถูกกัด - ลักษณะการไบอัสเป็นแบบตรง 	<ul style="list-style-type: none"> - เนื้อของแผ่นซิลิคอนถูกกัดก็ต่อเมื่อ - ทำการฉายแสง โดย - จะเกิด โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอน - ที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำๆ - จะเกิดการกัดผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่ศักย์ไฟฟ้ามีค่าสูงๆ - ลักษณะการไบอัสเป็นแบบย้อนกลับ

จากตารางที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั้งสองมีลักษณะเป็นรอยสัมผัสขั้วตักเหมือนกัน โดยการเกิดนาโนพอร์สซิลิคอนจะเกิดขึ้นเฉพาะเงื่อนไขในการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิกเท่านั้น ส่วนการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแคโทดิก จะไม่เกิดนาโนพอร์สซิลิคอนขึ้นไม่ว่าชนิดของแผ่นซิลิคอนจะเป็นชนิดพี หรือชนิดเอ็นก็ตาม โดยส่วนของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิกนั้น เป็นการไบอัสแบบย้อนกลับ ดังนั้นในระหว่างการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิกจึงจำเป็นที่จะต้องทำการฉายแสงลงบนผิวด้านหน้าของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นด้วย ทั้งนี้ก็เพื่อทำให้เกิดพาหะส่วนน้อย (โฮล) ขึ้นภายในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น โดยโฮลจะเป็นตัวการที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในกลไกในการเกิดนาโนพอร์สซิลิคอน

จากการพิจารณาลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีเฉพาะในส่วนที่มีการไบอัสแบบแอโนดิกของทั้งแผ่นซิลิคอนชนิดพี และชนิดเอ็น (ที่ได้ทำการฉายแสงขณะไบอัส) พบว่า มีลักษณะความสัมพันธ์ แสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ลักษณะกระแสและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมีในส่วนของไอส์แบบแอโนดิก

จากรูปที่ 2.14 ลักษณะความสัมพันธ์ดังกล่าวจะประกอบไปด้วยยอดกราฟอยู่ 2 จุดด้วยกัน โดยยอดกราฟทั้งสองจุดนี้จะเป็นตัวชี้และแบ่งแยกบริเวณที่มีลักษณะการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอนที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 บริเวณ ได้แก่ บริเวณ A, B และ C ตามลำดับ โดยในบริเวณ A เป็นช่วงในการเริ่มสร้างนาโนพอร์ซิลิคอน (porous silicon formation regions) จะเป็นบริเวณที่เนื้อของแผ่นซิลิคอนจะถูกกัดเป็นรูพรุนขนาดเล็กๆ ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดโครงสร้างของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนขึ้นมากี่ต่อเมื่อค่ากระแส ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะต้องมีค่าน้อยกว่าค่าของกระแสสูงสุดที่ยอดกราฟแรก ส่วนในบริเวณ B เป็นช่วงการกัดที่ทำให้เกิดนาโนพอร์ซิลิคอน ส่วนช่วงที่อยู่ถัดมาจะเป็นบริเวณที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะการกัดเนื้อของซิลิคอน จากลักษณะการกัดที่ทำให้เกิดโครงสร้างของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนไปสู่ลักษณะช่วงการกัดแบบขัดผิวหน้า (electropolishing regions) ซึ่งอยู่ในบริเวณ C โดยโครงสร้างของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนที่เกิดขึ้นในบริเวณ B นี้จะมีลักษณะเป็นรูพรุนเช่นเดียวกับกับนาโนพอร์ซิลิคอนที่เกิดขึ้นในบริเวณแรก แต่จะมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ใหญ่กว่าและสามารถเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นได้อย่างรวดเร็ว เมื่อความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจนเข้าสู่การกัดในลักษณะแบบขัดผิวหน้า ณ ตำแหน่งที่ค่าของกระแสมีค่าสูงสุดที่ยอดกราฟที่สอง และเมื่อพิจารณาจากยอดกราฟทั้งสองจุดในรูปจะสังเกตเห็นได้ว่า เมื่อทำการเพิ่มค่าความต่างศักย์ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีให้มีค่ามากขึ้นจนกระแสภายในเซลล์ไฟฟ้ามีค่าสูงสุดแล้ว หลังจากนั้นกระแสก็จะเริ่มมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดปรากฏการณ์ อิมพีแดนซ์เชิงลบ (negative impedance) ขึ้น โดยจากรูปที่ 2.14

- ในส่วนของยอดกราฟแรก

สำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดพี จะเป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์ ผลของขนาดควอนตัม ขึ้นภายในโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอน มีผลทำให้ช่องว่างพลังงานภายในมีความกว้างมากขึ้นกว่าเดิมได้ จนกระทั่งทำให้พาหะนำกระแสไม่สามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างส่วนนั้นได้ ทำให้ค่าความต้านทานภายในของชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งนำไปสู่การที่กระแสมีค่าลดลง

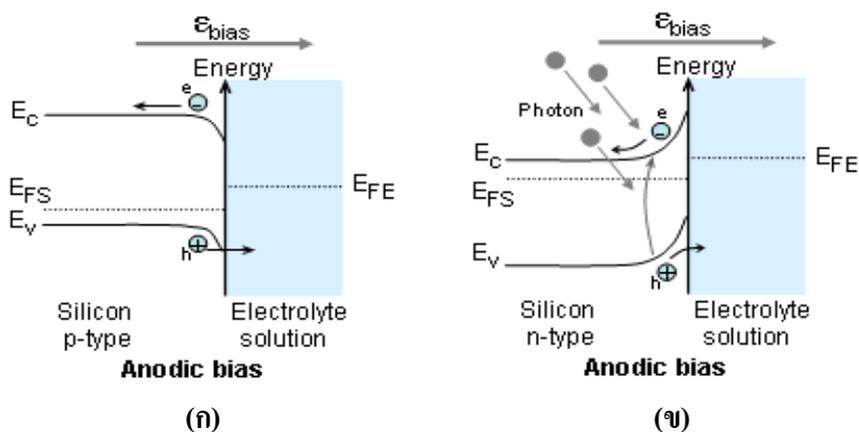
สำหรับแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น จะเป็นผลมาจากการเกิดบริเวณปลอดพาหะนำกระแสขึ้นรอบๆ โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอน และเมื่อโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนมีขนาดเล็กลงไปเรื่อยๆ จนบริเวณปลอดพาหะนำกระแสสามารถครอบคลุมโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนได้ทั้งหมด มีผลทำให้พาหะนำกระแสไม่สามารถผ่านเข้าไปในบริเวณนั้นได้ ทำให้ค่าความต้านทานภายในชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนมีค่าเพิ่มขึ้น

- ในส่วนยอดกราฟที่สอง

ซึ่งอยู่ระหว่างบริเวณช่วงการกัดที่ทำให้เกิดนาโนพอร์สซิลิคอน กับช่วงการกัดแบบขัดผิวหน้า การที่กระแสมีค่าลดลงเป็นผลมาจากการเกิดออกไซด์ที่บริเวณผิวของนาโนพอร์สซิลิคอน ในระหว่างกระบวนการกัดนั่นเอง

2.3.2 ลักษณะแถบพลังงานที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี จะมีลักษณะเป็นแบบซ็อกกี โดยจะมีลักษณะของแถบพลังงานที่บริเวณผิวสัมผัส แสดงดังรูปที่ 2.15 [32]



รูปที่ 2.15 ลักษณะแถบพลังงานที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอน

(ก) ชนิดพี และ (ข) ชนิดเอ็น กับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

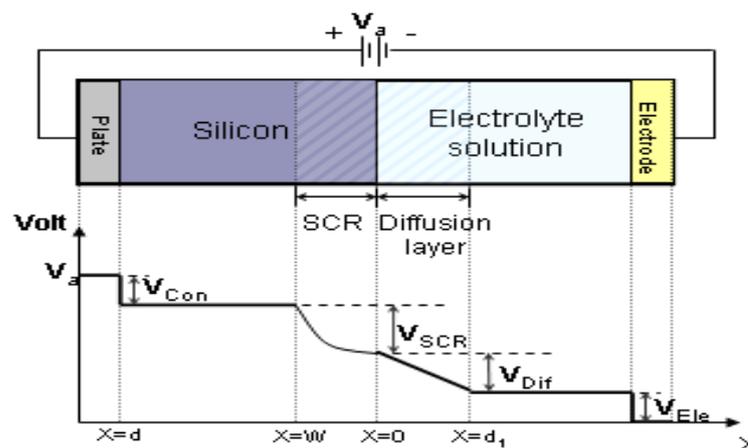
จากภาพข้างต้นจะเห็นได้ว่า มีการโค้งงอของแถบพลังงานเกิดขึ้นที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดย

ในแผ่นซิลิคอนชนิดพี การโค้งงอของแถบพลังงาน ณ บริเวณผิวสัมผัสจะมีลักษณะโค้งงอลง ซึ่งภายใต้การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าแบบแอโนดิก กระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านผิวสัมผัสได้ เนื่องจากการไบอัสแบบตรง ทำให้เกิดกระบวนการกักเนื้อของแผ่นซิลิคอนอย่างต่อเนื่องขึ้นได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ก)

ในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น การโค้งงอของแถบพลังงาน ณ บริเวณผิวสัมผัสจะมีลักษณะโค้งงอขึ้น โดยการโค้งงอจะมีค่ามากขึ้นกว่าเดิมเมื่อแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นอยู่ภายใต้การไบอัสแบบแอโนดิก ทำให้กระแสไฟฟ้าไม่สามารถไหลผ่านกำแพงศักย์ไปที่ผิวสัมผัสได้ ทำให้ไม่เกิดกระบวนการกักเนื้อของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น ดังนั้นในระหว่างการสร้างชั้นนาโนพอร์สซิลิคอน จึงจำเป็นที่จะต้องทำการฉายแสงให้กับแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น ทั้งนี้ก็เพื่อเพิ่มจำนวนพาหะนำกระแสขึ้นภายในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เพื่อให้เกิดกระบวนการกักเนื้อของแผ่นซิลิคอน ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (ข)

2.3.3 การกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในกระบวนการกักนาโนพอร์สซิลิคอน จะประกอบด้วยแผ่นซิลิคอนถูกจุ่มอยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยมีการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิก ซึ่งมีผลทำให้ที่บริเวณผิวสัมผัสต่างๆ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะมีศักดาไฟฟ้าตกคร่อม และมีการกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี แสดงดังรูปที่ 2.16 [33]



รูปที่ 2.16 การกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณต่างๆ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยที่ d เป็นความหนาของแผ่นซิลิคอน, w เป็นความกว้างของบริเวณปลอดพาหะนำกระแส และ d_1 เป็นความกว้างของบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

จากรูปที่ 2.16 จะเห็นได้ว่ามีศักดาไฟฟ้าคร่อมบริเวณต่างๆ ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ดังนี้คือ

- ในเนื้อของแผ่นซิลิคอน จะมีศักดาไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณดังต่อไปนี้ คือ

1. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณข้อสัมผัสระหว่างขั้วโลหะกับแผ่นซิลิคอน
2. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะนำกระแส

- ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก จะมีศักดาไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณดังต่อไปนี้ คือ

3. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณข้อสัมผัสระหว่างขั้วอิเล็กโทรด กับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก
4. ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ (diffusion layer)

ถ้าให้ V_a เป็นศักดาไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี เราสามารถเขียนสมการศักดาไฟฟารวมของระบบได้ดังนี้ คือ

$$V_a = V_{diff} + V_{SCR} + V_{Con} + V_{Elec} \quad (2.8)$$

โดย V_{diff} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่

V_{SCR} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ

V_{Con} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณข้อสัมผัสระหว่างขั้วโลหะกับแผ่นซิลิคอน

V_{Elec} คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณข้อสัมผัสระหว่างขั้วอิเล็กโทรดกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก

ศักดาไฟฟ้า V_{con} กับ V_{elec} ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีเงื่อนไขในการสร้างชั้นของนาโนพอร์สซิลิคอนแบบเดียวกันจะมีค่าคงที่เสมอ ดังนั้นจึงทำให้สมการที่ (2.8) สามารถเขียนได้เป็น

$$V_a = V_{diff} + V_{SCR} + Constant \quad (2.9)$$

จากสมการที่ (2.9) จะเห็นได้ว่าศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ (V_{diff}) กับศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ เป็นตัวแปรที่สำคัญภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่งจะเป็นตัวควบคุมพาหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดย

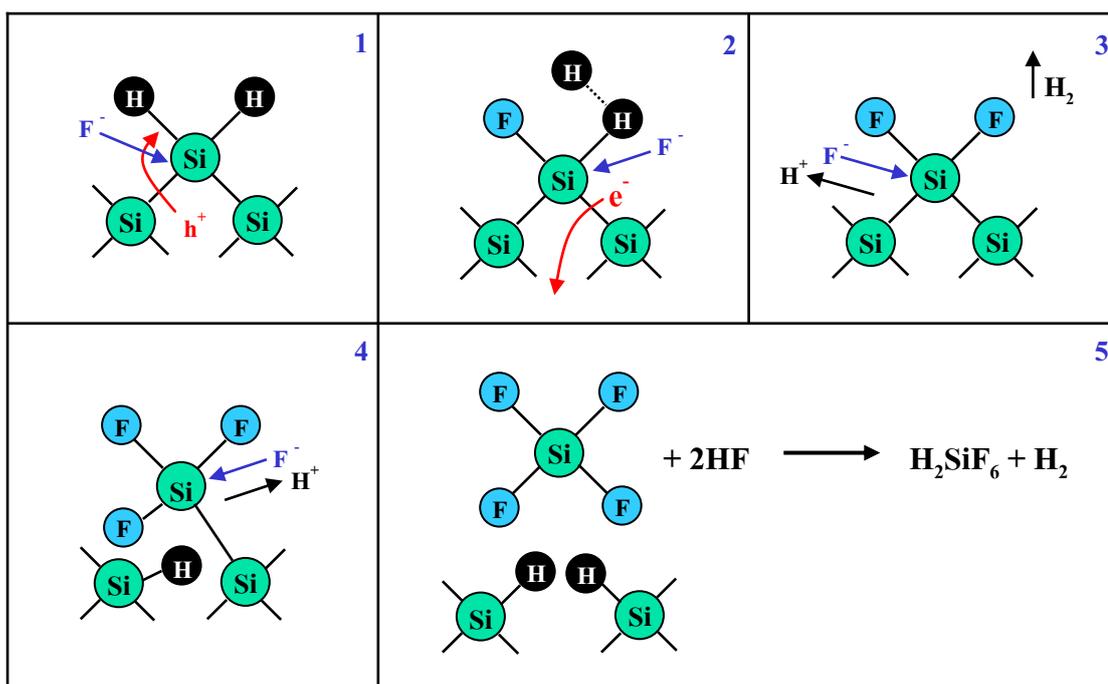
ในแผ่นซิลิคอนชนิดพี เนื่องจากเป็นการไบอัสแบบตรง ทำให้ไม่เกิดบริเวณปลอดพาหะขึ้นในแผ่นซิลิคอน ดังนั้นศักดาไฟฟ้าหลักที่ตกคร่อมอยู่ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ก็คือ ศักดาไฟฟ้าที่ตกคร่อมบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่ โดย V_{diff} นี้จะควบคุม อีออนลบของฟลูออรีนที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกตรงบริเวณชั้นที่เกิดการแพร่

ในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เนื่องจากการไบอัสแบบย้อนกลับ ทำให้ที่บริเวณผิวสัมผัสของแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นเกิดบริเวณปลอดพาหะขึ้น และเกิดศักดาไฟฟ้าตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะตกคร่อมบริเวณนี้ โดยบริเวณปลอดพาหะนี้จะเป็นตัวควบคุมพาหะนำกระแสภายในแผ่นซิลิคอน ซึ่งจะมีผลต่อปฏิกิริยาเคมีในการกัด และ โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนที่ถูกสร้างขึ้น

2.4 กลไกในการเกิดนาโนพอร์สซิลิคอน [34]

2.4.1 ปฏิกิริยาเคมีในการกัดบริเวณผิวของแผ่นซิลิคอน

ในสภาวะปกติเมื่อทำการจุ่มผลึกซิลิคอนลงในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกผิวหน้าของผลึกซิลิคอนจะไม่ถูกสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกทำปฏิกิริยา แต่เมื่อไรก็ตามที่แผ่นซิลิคอนถูกนำมาอยู่ในเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการไบอัสแบบแอนโอดิกแล้ว ผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่สัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะถูกกัดเป็นรูพรุนขนาดเล็กๆ เกิดเป็นชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนขึ้นมา โดยปฏิกิริยาเคมีและขั้นตอนในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอน แสดงดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ขั้นตอนและกลไกทางเคมีในการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอน

เริ่มต้นจากขั้นตอนแรกเมื่อยังไม่มีการไบอัสแบบแอนโอดิก ซึ่งเป็นกระบวนการในการป้อนศักย์ไฟฟ้าบวกให้กับขั้วแอนโอด (Si) ที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนจะมีอะตอมของไฮโดรเจนปกคลุมอยู่เต็ม มีผลทำให้อิออนของฟลูออรีนที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกไม่สามารถที่จะเข้ามาทำลายพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับไฮโดรเจนอะตอมได้ (Si - H) แต่เมื่อไรก็ตามที่มีการ

ไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบแอโนดิก โดยมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าบวกให้แก่ขั้วแอโนด (Si) จนพาหะโฮล สามารถเคลื่อนที่มาถึงบริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนที่สัมผัสกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก มีผลทำให้พันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับไฮโดรเจนอะตอมที่ผิวสามารถถูกทำลายได้ โดยอิออนของฟลูออรีนที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเกิดเป็นพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับฟลูออรีน (Si - F) ขึ้นมาแทน ดังแสดงเอาไว้ในขั้นตอนที่ 1 และเนื่องจากอิทธิพลในการโพลาไลซ์ (polarizing) ของพันธะฟลูออรีนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนแรก ส่งผลทำให้อิออนของฟลูออรีน (F⁻) อีกตัวที่อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกสามารถที่จะเข้าทำลายพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับไฮโดรเจนอะตอม (Si - H) ที่ยังคงเหลืออยู่อีกข้างหนึ่งได้ พร้อมกับเกิดโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจน (H₂) และมีการปล่อยพาหะอิเล็กตรอน 1 ตัวไปยังขั้วแอโนด ดังแสดงในขั้นตอนที่ 2 และ 3 ต่อจากนั้น จะเกิดการเหนี่ยวนำวาเลนซ์อิเล็กตรอน โดยกลุ่มของพันธะเคมีซิลิคอนกับฟลูออรีน (Si - F groups) ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 2 และ 3 มีผลทำให้พันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับซิลิคอนที่อยู่ถัดเข้ามา มีความแข็งแรงลดลง ทำให้พันธะเคมีดังกล่าวสามารถที่จะถูกทำลายได้ โดยอิออนของฟลูออรีน เกิดเป็นพันธะเคมีระหว่างซิลิคอนกับฟลูออรีนขึ้นมาแทน ดังแสดงในขั้นตอนที่ 3 และ 4 จากขั้นตอนนี้เองจะเห็นได้ว่า อะตอมของซิลิคอนจะถูกดึงให้หลุดออกมาจากผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนพร้อมกับการเกิดพันธะเคมีระหว่างไฮโดรเจนกับซิลิคอนอะตอมที่อยู่ถัดเข้ามา ดังแสดงเอาไว้ในขั้นตอนที่ 5

ส่วนปฏิกิริยาเคมีในการกัดที่เกิดขึ้นสามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังนี้คือ [34]



จากสมการที่ (1.2) และ (1.3) สามารถเขียนสมการปฏิกิริยาเคมีรวม ได้เป็น



จากสมการปฏิกิริยาเคมีที่แสดงข้างต้นนั้น เริ่มจากปฏิกิริยาเคมีในสมการที่ (2.10) ที่มีแผ่นซิลิคอน (Si) เป็นสารเริ่มต้น อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) โดยในปฏิกิริยาเคมีนี้ จำเป็นต้องอาศัยโฮล (h⁺) ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งจะทำให้เกิด SiF₂ ขึ้นที่บริเวณผิวของแผ่นซิลิคอน ต่อจากนั้นก็เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง SiF₂ กับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ดังแสดงในสมการที่ (2.11) ได้ผลลัพธ์เป็น SiF₄ หลุดออกมาจากผิวของแผ่นซิลิคอน ในระหว่างกระบวนการกัดขั้นตอนนี้เอง สังเกตได้ว่าจะเกิดก๊าซไฮโดรเจน (H₂) ขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของแผ่น

ซิลิคอนที่ถูกกัด ท้ายสุดก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง SiF_4 กับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ซึ่งจะ
ได้ผลลัพท์สุดท้ายก็คือสารละลาย H_2SiF_6 อยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ดังแสดงในสมการ
ที่ (2.12)

2.4.2 การเกิดรูพรุนของนาโนพอร์สซิลิคอน

แผ่นซิลิคอนเมื่ออยู่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกจะไม่ถูกกัด แต่เมื่อไหร่ก็ตามที่ทำการ
ป้อนกระแสไฟฟ้าในลักษณะแบบไบอัสขั้วบวกแก่เซลล์ไฟฟ้าเคมี ให้กระแสไหลผ่านรอย
สัมผัสระหว่างแผ่นซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก จะมีผลทำให้เกิดปฏิกิริยากัดทาง
ไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้น โดยลักษณะการกัดทางไฟฟ้าเคมีจะมีอยู่ 2 แบบ คือ (1) การกัดแบบขัดผิวหน้า
ด้วยไฟฟ้า (electropolishing) และ (2) การกัดแบบทำให้เกิดนาโนพอร์สซิลิคอน (nanoporous
etching)

ทั้งสองแบบมีลักษณะการกัดที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ใช้ใน
ระหว่างการแอโนไดซ์เซชัน โดยประจุพาหะชนิดบวก (โฮล) จะเป็นตัวที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก
ต่อกระบวนการการกัดทั้งสองลักษณะ

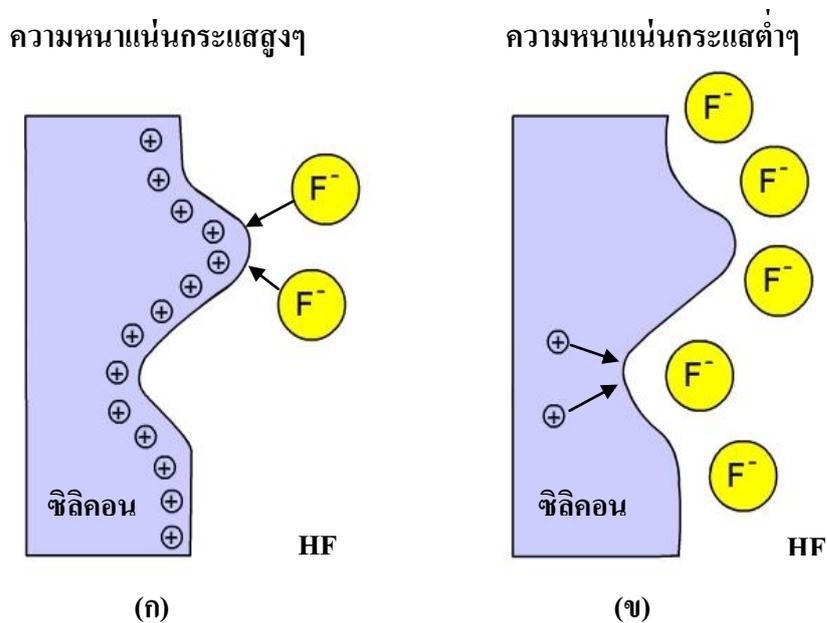
- การกัดแบบขัดผิวหน้าด้วยไฟฟ้า

การกัดในลักษณะนี้จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อทำการป้อนความหนาแน่นกระแสให้แก่เซลล์ไฟฟ้า
เคมีในปริมาณสูงๆ ($J > J_{ps}$) ซึ่งจะทำให้ที่บริเวณผิวสัมผัสของแผ่นซิลิคอนมีปริมาณของพาหะโฮล
สะสมอยู่เป็นจำนวนมาก ทำให้การกัดที่เกิดขึ้นจะถูกจำกัดโดยอ็อนของฟลูออรีนที่อยู่ใน
สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก โดยอ็อนฟลูออรีนเหล่านี้จะเคลื่อนที่ภายในสนามไฟฟ้า ดังนั้นถ้า
ผิวของแผ่นซิลิคอนมีส่วนที่ยื่นออกมา ดังแสดงในรูปที่ 2.18 (ก) จะมีผลทำให้ที่บริเวณปลายสุด
ของส่วนที่ยื่นออกมามีปริมาณความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงสุด ซึ่งจะดึงเอาอ็อนของฟลูออรีนเข้า
มาทำปฏิกิริยาเคมีในการกัดเนื้อของแผ่นซิลิคอนที่บริเวณปลายสุดที่ยื่นออกมาเป็นจำนวนมาก มีผล
ทำให้ส่วนที่ยื่นออกมาถูกกัดจนเรียบ ดังนั้นเราจึงเรียกการกัดในลักษณะเช่นนี้ว่า การขัดผิวหน้า
ด้วยไฟฟ้า

- การกัดแบบทำให้เกิดนาโนพอร์สซิลิคอน

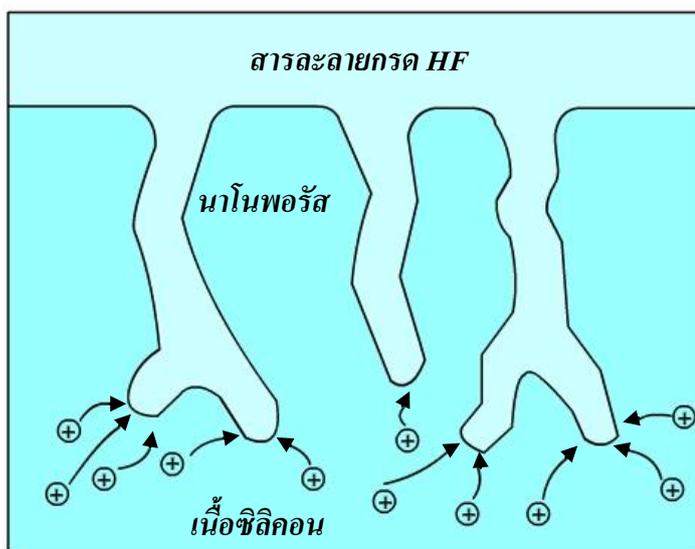
ส่วนลักษณะการกัดแบบทำให้เกิดนาโนพอร์สซิลิคอน จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อทำการป้อนความ
หนาแน่นกระแสในปริมาณต่ำ ($J < J_{ps}$) ซึ่งจะทำให้ปริมาณอ็อนของฟลูออรีนในสารละลายกรด
ไฮโดรฟลูออริก มีจำนวนมากกว่าจำนวนของโฮลที่อยู่บริเวณผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอน ทำให้การ
กัดในลักษณะนี้จะถูกจำกัดโดยจำนวนโฮล ดังนั้นถ้าผิวของผลึกซิลิคอนมีลักษณะเป็นหลุมหรือ
รอยซึ่งเกิดจากความไม่เรียบของพื้นผิวหรือจุดบกพร่องต่างๆ ในผลึกซิลิคอน ดังแสดงในรูปที่ 2.18
(ข) เมื่อทำการไบอัสแบบแอโนดิกให้แก่เซลล์ไฟฟ้าเคมีจะมีผลทำให้ที่บริเวณก้นหลุมหรือ
จุดบกพร่องเหล่านี้ มีปริมาณความเข้มสนามไฟฟ้าสูงกว่าที่บริเวณอื่นๆ ซึ่งจะเอาพาหะโฮลเข้ามา

จุดนี้กันมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนที่บริเวณก้นหลุมจนเกิดเป็นรูพรุนลึกลงไปเนื้อของผลึกซิลิคอน



รูปที่ 2.18 แบบจำลองการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนทั้งสองลักษณะ

- (ก) ลักษณะการกัดแบบขัดผิวหน้าด้วยไฟฟ้า
- (ข) ลักษณะการกัดแบบทำให้เกิดนาโนพอร์ซิลิคอน

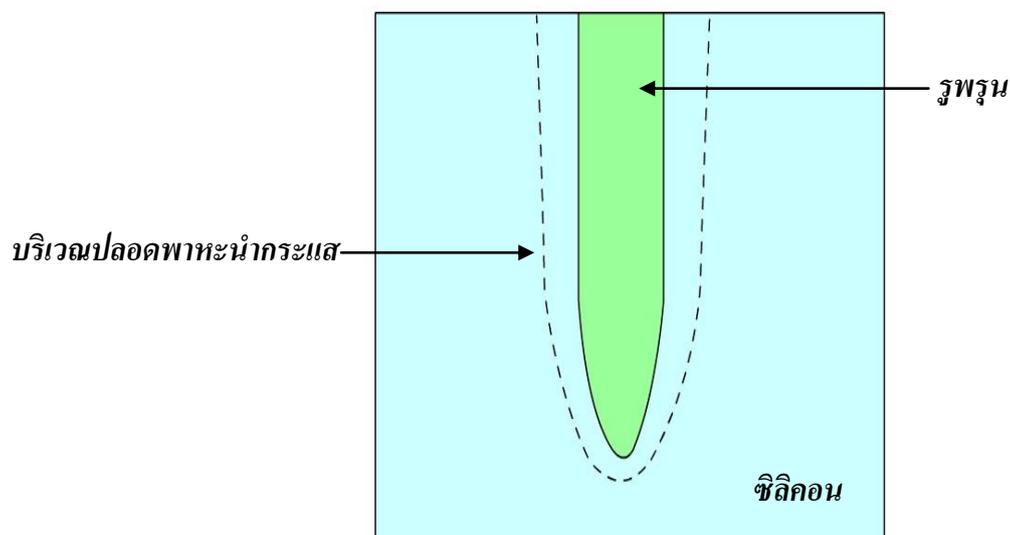


รูปที่ 2.19 การเคลื่อนที่พาหะ โสลที่ถูกดึงมารวมกับที่บริเวณก้นหลุมเนื่องจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้า

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น เป็นกลไกการเกิดรูพรุนภายในผลึกซิลิคอนทั้งชนิดพี และชนิดเอ็นอย่างง่าย ซึ่งถ้าจะพิจารณาโดยละเอียดแล้วพบว่าผลึกซิลิคอนทั้งสองชนิดมีกลไกการเกิดโครงสร้างของนาโนพอร์ซิลิคอนที่แตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแบบแอโนดิก

สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดพี จะเป็นการไบอัสแบบตรง ซึ่งการไบอัสในลักษณะเช่นนี้จะไปลดสนามไฟฟ้าภายในบริเวณปลอดพาหะลง โดยจะเกิดขึ้นตามผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอน อันเป็นผลมาจากการสัมผัสกันระหว่างผิวหน้าของผลึกซิลิคอนกับสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก มีผลทำให้กระแสไฟฟ้าสามารถไหลผ่านรอยสัมผัสระหว่างผลึกซิลิคอนกับสารละลายไฮโดรฟลูออริกได้ ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าทางเคมีในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอน เกิดเป็นรูพรุนได้อย่างต่อเนื่องตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแอโนดิก จะเป็นการไบอัสแบบย้อนกลับ ซึ่งจะมีผลทำให้บริเวณปลอดพาหะ มีความกว้างเพิ่มขึ้นมากกว่าเดิมในขณะที่ยังไม่ทำการไบอัส ดังนั้นถ้าบริเวณของผลึกซิลิคอนชนิดเอ็นมีลักษณะเป็นหลุม ซึ่งเกิดจากความไม่เรียบของพื้นผิว จะมีผลทำให้บริเวณผนังรอบๆ หลุมเหล่านั้นเกิดบริเวณปลอดพาหะขึ้นรอบๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.20



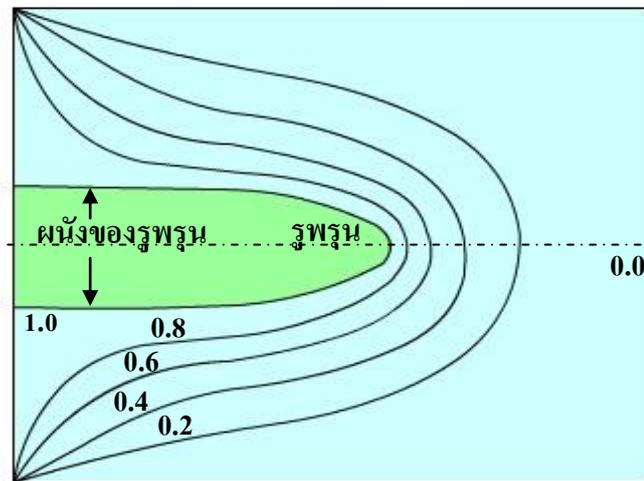
รูปที่ 2.20 บริเวณปลอดพาหะที่เกิดขึ้นรอบๆ ผนังของรูพรุนที่บริเวณผิวของผลึกซิลิคอน

โดยความกว้างของบริเวณปลอดพาหะที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 V_{SCR}}{qN_D}} \quad (2.14)$$

โดยที่	W	คือ ความกว้างบริเวณบริเวณปลอดพาหะ
	ϵ_s	คือ เปรอรัมิติวิตี (permittivity) ของผลึกซิลิคอน
	ϵ_0	คือ เปรอรัมิติวิตีของสุญญากาศ
	V_{SCR}	คือ ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ
	q	คือ ประจุของอิเล็กตรอน
	N_D	คือ จำนวนอะตอมสารเจือผู้ให้

จากสมการที่ (2.14) จะเห็นได้ว่าความกว้างของบริเวณปลอดพาหะจะมีค่าขึ้นอยู่กับค่าความต่างศักย์ที่ตกคร่อมบริเวณปลอดพาหะ (V_{SCR}) และจำนวนอะตอมสารเจือผู้ให้ (N_D) ในผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น



รูปที่ 2.21 การกระจายตัวของศักดาไฟฟ้ารอบๆผนังของรูพรูณ

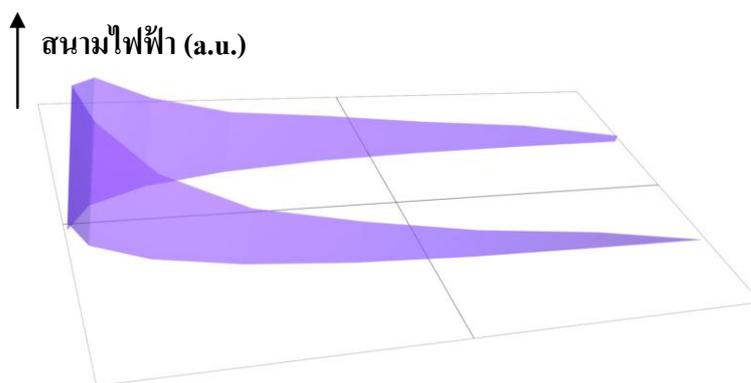
บริเวณปลอดพาหะที่เกิดขึ้นรอบรูพรูณ จะมีการกระจายตัวของศักดาไฟฟ้าเป็นไปตามรูปที่ 2.21 โดยมีปริมาณของสนามไฟฟ้ารอบๆ ผนังของรูพรูณ (E_s) มีค่าเท่ากับ

$$E_s = 2V_{SCR}/W \quad (2.15)$$

ส่วนสนามไฟฟ้าที่เกิดรอบๆก้นหลุมของรูพรูณ (E'_s) จะมีค่า

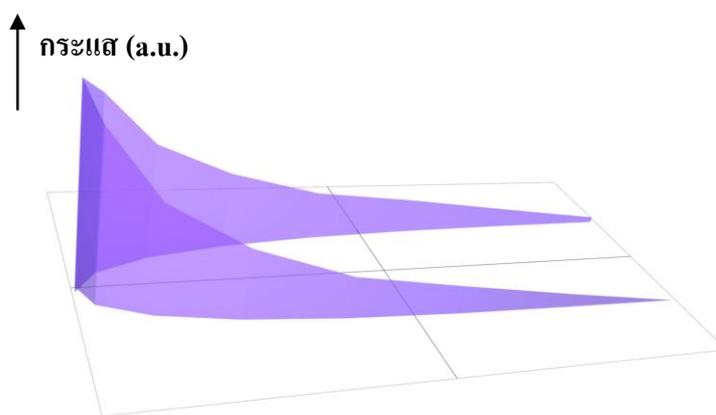
$$E'_s = V_{SCR}/r \quad (2.16)$$

โดย r คือ รัศมีก้นหลุมของรูพรูณ



รูปที่ 2.22 การกระจายตัวของสนามไฟฟ้ารอบๆผนังของรูพรุน

จากรูปที่ 2.22 จะเห็นได้ว่าขนาดของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นรอบๆผนังของรูพรุนจะมีขนาดที่แตกต่างกัน กล่าวคือผนังบริเวณก้นหลุมของรูพรุนมีปริมาณของสนามไฟฟ้าที่สูงกว่าบริเวณผนังรอบๆ ของรูพรุนอยู่ถึงประมาณ 2-3 เท่า ส่วนผนังบริเวณปากรูจะมีค่าต่ำสุดจนเกือบมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ซึ่งจากการที่ก้นหลุมของรูพรุนมีขนาดของสนามไฟฟ้าในปริมาณสูงนั้น มีผลทำให้สามารถดึงพาหะนำกระแส (โฮล) มาที่บริเวณนี้กันได้มาก ส่งผลทำให้ที่บริเวณก้นหลุมจะมีปริมาณกระแสที่สูงกว่าบริเวณอื่นๆ แสดงดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 การกระจายตัวของกระแสรอบๆผนังของรูพรุน

2.4.3 กลไกในการหยุดกักโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอน

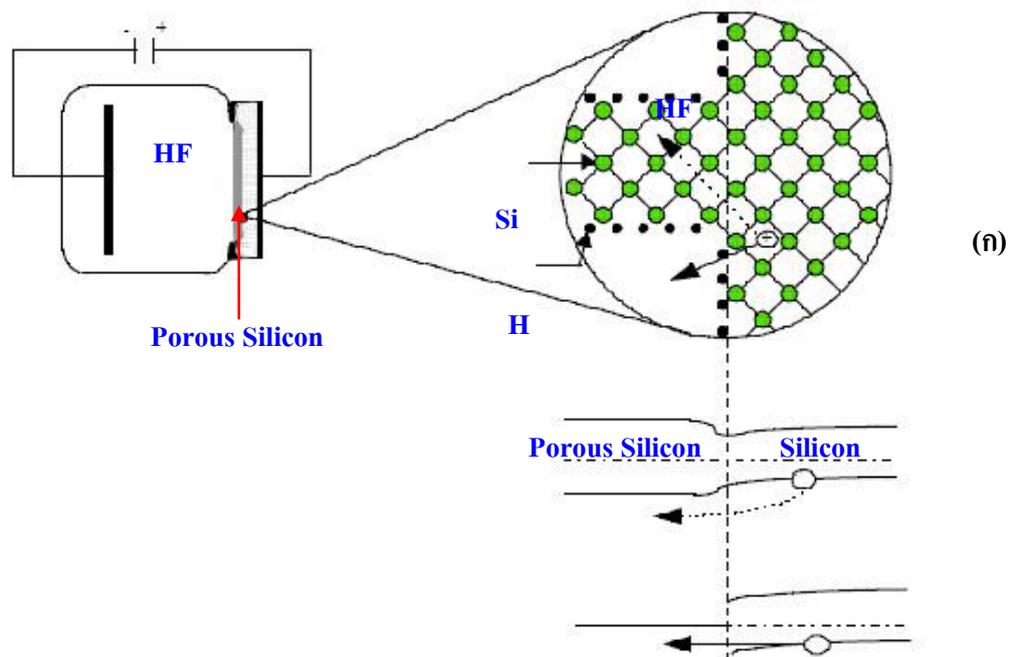
จากการเกิดโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนขึ้น โดยพาหะนำกระแสชนิดบวกหรือโฮล ในผลึกซิลิคอนจะเป็นตัวการที่มีบทบาทและความสำคัญ ต่อกระบวนการกักเนื้อของผลึกซิลิคอน ในแบบทำให้เกิดนาโนพอร์สซิลิคอนด้วยวิธีการทางไฟฟ้าเคมี เป็นกระบวนการกักที่สามารถลด

ขนาดโครงสร้างของนาโนพอร์ซิลิคอนให้มีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ จนสามารถเข้าสู่ในระดับนาโนเมตร แต่กระบวนการนี้จะอาศัยกลไกในการหยุดกัดโครงสร้างของนาโนพอร์ซิลิคอนด้วย ซึ่งจากการศึกษาพบว่านาโนพอร์ซิลิคอนที่ถูกสร้างขึ้นจากผลึกซิลิคอนชนิดพีและชนิดเอ็นจะมีกลไกในการหยุดกัดที่แตกต่างกัน กล่าวคือ

- การหยุดกัดของนาโนพอร์ซิลิคอนที่ถูกสร้างขึ้นจากซิลิคอนชนิดพี

สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดพี การไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแอนโนดิก ทำให้บริเวณผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอนชนิดพีไม่เกิดบริเวณปลดพาหะขึ้น ทำให้สามารถทำการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนได้อย่างต่อเนื่อง โดยกลไกการหยุดกัดสำหรับผลึกซิลิคอนชนิดพีจะเกิดขึ้น เนื่องจากการเกิดปรากฏการณ์ผลของขนาดควอนตัมขึ้นในส่วนของนาโนนาโนพอร์ซิลิคอน แสดงดังรูปที่

2.24



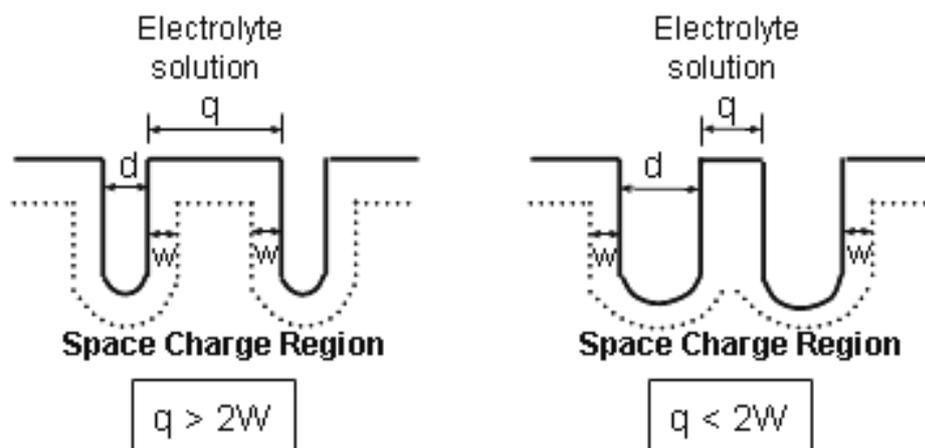
รูปที่ 2.24 กลไกในการหยุดกัดโครงสร้างของชั้นนาโนพอร์ซิลิคอนชนิดพี โดยที่

- (ก) โครงสร้างของนาโนพอร์ซิลิคอน และทิศทางการเคลื่อนที่ของพาหะ โฮล
- (ข) ลักษณะแถบพลังงาน และการเคลื่อนที่ของพาหะ โฮลจากผลึกซิลิคอนผ่านเข้าไปในโครงสร้างของนาโนพอร์ซิลิคอน
- (ค) ลักษณะแถบพลังงาน และการเคลื่อนที่พาหะ โฮล จากผลึกซิลิคอนผ่านไปยังสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกที่บริเวณผิวสัมผัสที่ก้นหลุมของรูพรุน

จากรูปจะเห็นได้ว่า เนื้อของผลึกซิลิคอนชนิดพีจะถูกกัดจนเป็นโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนขึ้นมา และเมื่อทำการกัดอย่างต่อเนื่องจนทำให้โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนมีขนาดเล็กลงไปเรื่อยๆ จนมีขนาดเข้าสู่ในระดับนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.24 (ก) มีผลทำให้ช่องว่างพลังงานในนาโนพอร์สซิลิคอนมีความกว้างมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลึกซิลิคอนเดิม ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์ ผลของขนาดควอนตัม ทำให้เกิดความแตกต่างของระดับพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนที่ระหว่างนาโนพอร์สซิลิคอนกับผลึกซิลิคอนขึ้น โดยค่าความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นค่าแพนซ์ซึ่งมีค่าเท่ากับ ΔE_V สำหรับโฮล และเท่ากับ ΔE_C สำหรับอิเล็กตรอน ดังนั้นการที่พาหะโฮลในผลึกซิลิคอนชนิดพีจะสามารถผ่านเข้าไปในโครงสร้างของนาโนนาโนพอร์สซิลิคอน เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกัดโครงสร้างในส่วนต่อไปได้นั้น พาหะโฮลจำเป็นต้องได้รับพลังงานที่มีค่ามากกว่า ΔE_V ดังแสดงในรูปที่ 2.24 (ข) แต่เมื่อไหร่ก็ตามที่ค่าแพนซ์ ΔE_V มีค่าพลังงานมากกว่าพลังงานภายนอกที่ให้กับโฮล จะมีผลทำให้พาหะโฮลในผลึกซิลิคอนไม่สามารถผ่านเข้าไปในส่วนของนาโนนาโนพอร์สซิลิคอนได้ ผลที่ตามมาคือเกิดการหยุดกัดโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนในส่วนนี้ขึ้นทันที จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่า ΔE_V นั้นมีค่าขึ้นอยู่กับขนาดของนาโนนาโนพอร์สซิลิคอน โดย ΔE_V จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของนาโนนาโนพอร์สซิลิคอนมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะเกิดการหยุดกัดในส่วนของนาโนนาโนพอร์สซิลิคอน เนื่องจากพาหะโฮลไม่สามารถผ่านเข้าไปในบริเวณนาโนนาโนพอร์สซิลิคอนนี้ได้ แต่ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกัดเนื้อของผลึกซิลิคอนยังคงดำเนินต่อไป โดยบริเวณที่ถูกกัดอย่างต่อเนื่องจะเป็นบริเวณก้นหลุมของรูพรุน ทั้งนี้เนื่องจากพาหะโฮลในผลึกซิลิคอนชนิดพีสามารถผ่านผิวสัมผัสเข้าไปในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกที่บริเวณก้นหลุมของรูพรุนได้สะดวกกว่าที่จะผ่านเข้าไปในโครงสร้างของนาโนนาโนพอร์สซิลิคอน ดังแสดงในรูปที่ 2.24 (ค) ดังนั้นจึงทำให้บริเวณก้นหลุมของนาโนพอร์สซิลิคอนจะถูกกัดลึกเข้าไปในเนื้อของผลึกซิลิคอนอย่างต่อเนื่อง

- การหยุดกัดของนาโนพอร์สซิลิคอนที่ถูกสร้างขึ้นจากผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น

เนื่องจากการไบอัสเซลล์ไฟฟ้าเคมีในลักษณะแอนโอดิก สำหรับผลึกซิลิคอนชนิดเอ็นจะเป็นการไบอัสแบบย้อนกลับ มีผลทำให้เกิดบริเวณปลอดพาหะนำกระแสขึ้นตามบริเวณผิวสัมผัสของผลึกซิลิคอน โดยความกว้างของบริเวณปลอดพาหะนำกระแสจะมีค่าเท่ากับ W ดังนั้นกลไกในการหยุดกัดของนาโนพอร์สซิลิคอนสำหรับผลึกซิลิคอนชนิดเอ็นแล้วจะเป็นผลมาจากการเกิดบริเวณปลอดพาหะนำกระแสขึ้นภายในโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอน แสดงดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 แผนภาพบริเวณปลอดพาหะนำกระแสที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนที่สร้าง

จากผลึกซิลิคอนชนิดเอ็น โดยที่

(ก) โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนที่มีขนาดมากกว่า $2W$

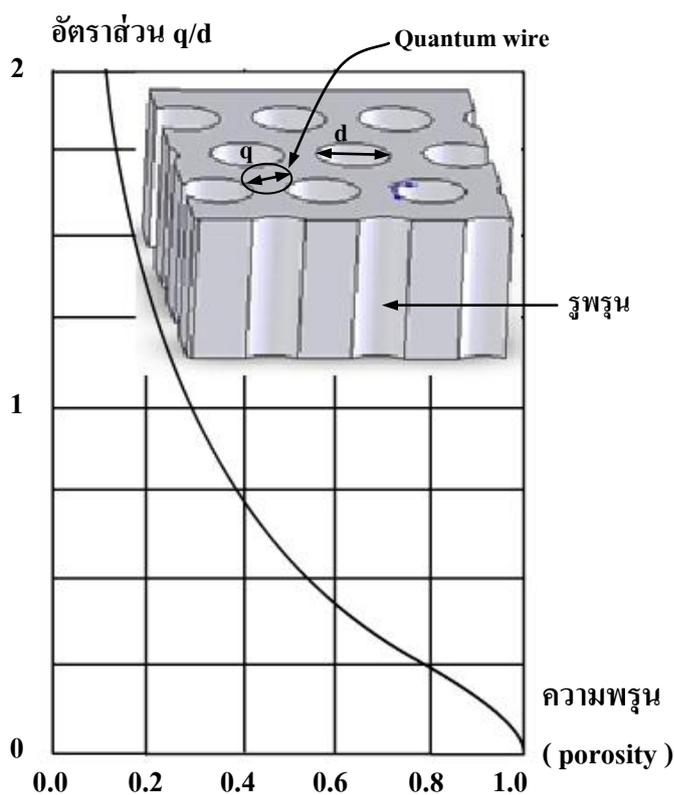
(ข) โครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนที่มีขนาดน้อยกว่า $2W$

จากรูปที่ 2.25 (ก) จะเห็นได้ว่านาโนพอร์สซิลิคอนที่สร้างขึ้นจากแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็น เมื่อถูกทำการกัดจะทำให้ขนาดโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอน (q) มีขนาดลดลงอย่างต่อเนื่อง เกิดเป็นรูพรุนภายในแผ่นซิลิคอนชนิดเอ็นขึ้น โดยมีบริเวณปลอดพาหะนำกระแสปกคลุมอยู่รอบๆ รูพรุนแต่ละรู ในกรณีนี้ ขนาดของโครงสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนยังมีขนาดที่มากกว่าสองเท่าของความกว้างบริเวณปลอดพาหะนำกระแส ($q > 2W$) ดังนั้นจึงยังสามารถทำการกัดเพื่อลดขนาดของโครงสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนในส่วนนี้ต่อไปได้อีก จนเมื่อไรก็ตามที่ขนาดของโครงสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนมีขนาดที่น้อยกว่าสองเท่าของความกว้างบริเวณปลอดพาหะนำกระแส ($q < 2W$) ดังรูปที่ 2.25 (ข) จะมีผลทำให้เกิดการซ้อนทับกันของบริเวณปลอดพาหะนำกระแส จนโครงสร้างของนาโนพอร์สซิลิคอนถูกครอบคลุมโดยบริเวณปลอดพาหะนำกระแสทั้งหมด ส่งผลให้เกิดการหยุดกัดของนาโนพอร์สซิลิคอนในส่วนนี้

2.5 ความพรุนของนาโนพอร์สซิลิคอน

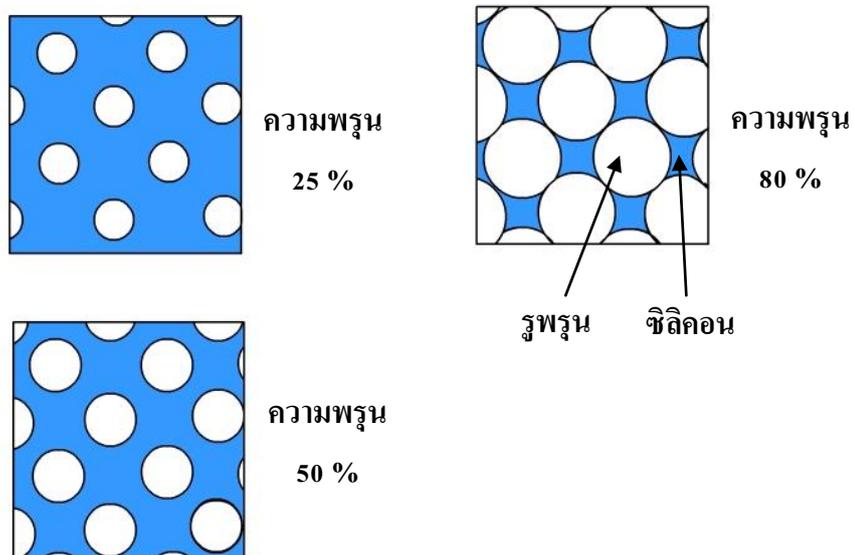
โดยทั่วไปแล้ววัสดุใดๆ ก็ตามที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นรูพรุนจำนวนมากกระจายอยู่ภายในเนื้อของวัสดุ ก็จะถือได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุที่มีความพรุน โดยค่าความพรุนนี้เป็นปริมาณที่สามารถบ่งบอกได้ถึงลักษณะขนาดโครงสร้างของวัสดุได้อย่างคร่าวๆ ซึ่งสามารถหาได้จากการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างมวลหรือปริมาตรของเนื้อวัสดุกับช่องว่างที่เกิดขึ้นภายในวัสดุนั้นๆ

นาโนพอร์สซิลิคอน คือผลึกซิลิคอนที่มีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก โดยขนาดของเนื้อผลึกซิลิคอนที่เหลือและขนาดของรูพรุน จะมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร เนื้อของผลึกซิลิคอนในระดับนาโนเมตรนี้จะแสดงคุณสมบัติทาง ผลของขนาดควอนตัม ส่งผลในลักษณะของควอนตัมในเชิง 1 มิติ ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างเนื้อของผลึกซิลิคอนในระดับนาโนเมตร กับขนาดของรูพรุน จะมีผลต่อความพรุนของชั้นนาโนพอร์สซิลิคอน แสดงดังรูปที่ 2.26 [35]



รูปที่ 2.26 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของขนาดเนื้อซิลิคอน (q) กับขนาดของรูพรุน (d) ที่มีต่อความพรุนของนาโนพอร์สซิลิคอน

จากรูปข้างต้นจะเห็นได้ว่า ทั้งขนาดของเนื้อซิลิคอนและขนาดของรูพรุน มีผลต่อความพรุนของนาโนพอร์สซิลิคอน โดยถ้าเนื้อของผลึกซิลิคอนถูกกัดจนมีขนาดเล็กกลง หรือขนาดของรูพรุนมีขนาดกว้างขึ้น จะมีผลทำให้ชั้นนาโนพอร์สซิลิคอนนั้นมีความพรุนมากกว่าเดิม แสดงดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 แผนภาพจำลองด้านบนของโครงสร้างนาโนพอร์สซิลิคอนที่เปอร์เซ็นต์ความพรุนต่างๆ