

บทที่ 2

วรรณกรรมปริทัศน์

วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับฟิล์มบางอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม (ITiO) ที่รายงานในบทนี้มีเนื้อหาประกอบด้วย ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส แนวทางการออกแบบวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส อุปกรณ์ที่มีการใช้วัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส กระบวนการผลิตวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับการใช้งาน โครงสร้างของสารประกอบอินเดียมออกไซด์ การศึกษาแนวทางการปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสของกลุ่มวิจัยที่น่าสนใจ รวมทั้งรายละเอียดของการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส

วัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส (transparent conductive oxide: TCO) เป็นวัสดุที่แสดงคุณสมบัติคู่ควบ คือ มีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้สูงและนำไฟฟ้าได้ดีควบคู่กัน สมบัติทั่วไปของวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสจะมีช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) กว้าง (มากกว่า 3.0 eV) นำไฟฟ้าได้ดี มีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$) เนื่องจากมีความหนาแน่นของประจุพาหะ (charge carrier density) สูง (มากกว่าหรือเท่ากับ 10^{20} cm^{-3}) นอกจากนี้ยังมีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้สูงอีกด้วย (มากกว่า 85%) [6] โดยส่วนใหญ่ฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่เป็นที่รู้จักกันดี มักจะเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) เมื่อจุดบกพร่อง เช่น ช่องว่างตำแหน่งของออกซิเจน (oxygen vacancies) การแทนที่ของสารเจือ (impurity substitutions) และการแทรกที่ของสารเจือ (impurities interstitials) จะให้อิเล็กตรอนไปยังแถบนำเพื่อสร้างประจุพาหะ (charge carriers) ให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า [19] แม้ว่าวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) จะถูกรายงานหรือกล่าวถึง แต่โดยทั่วไปการประยุกต์ใช้ฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสจะเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเช่น ดีบุกออกไซด์เจือฟลูโอรีนหรือแอนติโมนี (F-/Sb-dope tin oxide) อินเดียมออกไซด์เจือดีบุกหรือซิงค์ (Sn-/Zn-dope indium oxide) ซิงค์ออกไซด์เจือโบรอนเจือลูมิเนียมโบรอนหรือแกลเลียม (Al-,B-/Ga-dope zinc oxide) ซึ่งฟิล์มออกไซด์เหล่านี้ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับอุปกรณ์ต่างๆ เช่น ตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) จอภาพผลึกเหลว (liquid crystal display) ทรานซิสเตอร์แบบฟิล์มบาง (thin film transistor) และเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cells) เป็นต้น [7-12]

2.2 फिल्मบางออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส

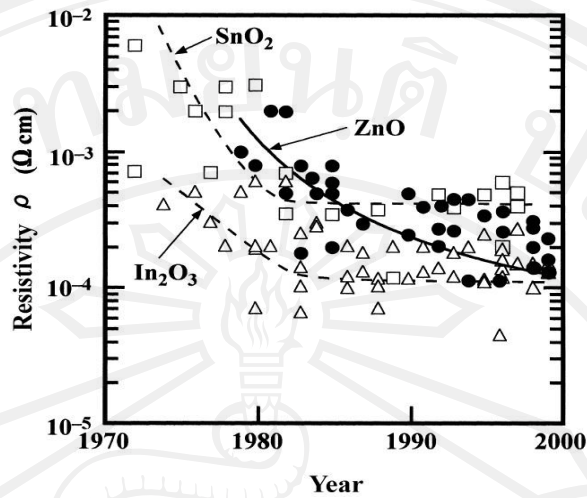
งานวิจัยส่วนใหญ่ที่มีการพัฒนาฟิล์มบางให้มีความโปร่งใสและนำไฟฟ้าที่สูง ได้ให้ความสนใจไปยังฟิล์มบางของโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ในอดีตที่ผ่านมาฟิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ประกอบไปด้วยสารประกอบ 2 ชนิด (binary compound) เช่น ดีบุกออกไซด์ (SnO_2) และอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) โดยถูกพัฒนาด้วยกระบวนการเคลือบทางเคมีและทางฟิสิกส์ [19, 20-21] ต่อมาก็ได้มีการผสมสารเจือ (impurity-dope) เข้าไปเพื่อนำไปใช้งาน เช่น ดีบุกออกไซด์ (SnO_2) เจือพลวงหรือฟลูออรีนเข้าไปกลายเป็น $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ หรือ $\text{SnO}_2:\text{F}$ และอินเดียมออกไซด์เจือดีบุกกลายเป็น $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (indium tin oxide, ITO) นอกจากสารประกอบ 2 ชนิด ยังพบว่าสารประกอบ 3 ชนิด (ternary compound) เช่น Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 และ CdIn_2O_4 มีการพัฒนาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 เป็นต้นมา แต่ฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสเหล่านี้ยังไม่เป็นที่นิยมนำมาใช้อย่างกว้างขวาง

สำหรับความต้องการฟิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ที่ต่ำกว่ากว่าเดิม เช่น พวกรวมอินเดียมออกไซด์เจือดีบุก ดีบุกออกไซด์ที่มีสารเจือและฟิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสชนิดอื่นได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อเป็นทางเลือกใหม่ โดยสังกะสีออกไซด์ที่มีสารเจือซึ่งมีราคาถูกและสารประกอบสองชนิดได้ถูกพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1980 และต่อมาฟิล์มบางของสังกะสีออกไซด์เจืออลูมิเนียม ($\text{ZnO}:\text{Al}$) และสังกะสีออกไซด์เจือแกลเลียม ($\text{ZnO}:\text{Ga}$) ได้ถูกเตรียมขึ้นมาจากหลากหลายกระบวนการและได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับโซลาร์เซลล์ชนิดฟิล์มบาง ซึ่งสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มอยู่ในช่วง $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1990 วัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสตัวใหม่ที่ประกอบไปด้วยสารประกอบออกไซด์หลายชนิด (multicomponent oxide) ได้ถูกพัฒนาขึ้นมา ยกตัวอย่างเช่น การรวมกันของสารประกอบ 2 ชนิด จำพวกสังกะสีออกไซด์ (ZnO) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) และดีบุกออกไซด์ (SnO_2) อีกทั้งในระบบของวัสดุจำพวกสารประกอบ 3 ชนิด เช่น Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , $\text{CdSb}_2\text{O}_6:\text{Y}$, ZnSnO_3 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ และ $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ วัสดุออกไซด์เหล่านี้ได้ถูกนำมาพัฒนาและออกแบบเป็นสารประกอบออกไซด์หลายชนิดให้มีความเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งานพิเศษ [22] เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้า, แสง, เคมีและฟิสิกส์ สามารถควบคุมได้จากการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบทางเคมี [6]

2.2.1 วัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสออกไซด์ชนิดสารประกอบ 2 ชนิด

หนึ่งในประโยชน์ของการใช้สารประกอบ 2 ชนิด (binary compound) สำหรับทำเป็นวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส คือ สามารถควบคุมองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุได้ง่ายกว่าวัสดุจำพวกสารประกอบ 3 ชนิดและสารประกอบออกไซด์หลายชนิด จนกระทั่งปัจจุบันนี้สารประกอบ SnO_2 , In_2O_3 , ZnO และ CdO ได้รับการพัฒนาให้กลายเป็นวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่เป็นแบบสารประกอบ 2 ชนิด โดยเป็นที่ทราบกันว่าฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสของออกไซด์ดังกล่าวสามารถเตรียมได้โดยปราศจากการผสมสารเจือและฟิล์มบางเหล่านี้ยังเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีปริมาณของอิเล็กตรอนอิสระ (free electron concentration) อยู่ในระดับ 10^{20} cm^{-3} ที่เกิดจากตัวให้ในตามธรรมชาติในสาร (native donor) เช่น ช่องว่างตำแหน่งของออกซิเจน (oxygen vacancy) และหรือการแทรกตัวของอะตอมโลหะ (interstitial metal atom) อย่างไรก็ตามสารประกอบ 2 ชนิดที่ปราศจากการเจือสารไม่ค่อยเป็นที่นิยมนำมาใช้ เนื่องจากวัสดุที่ทำการเจือสารอื่นนั้นสามารถเกิดอิเล็กตรอนอิสระได้ทั้งจากตัวให้ตามธรรมชาติในสารหลัก (native donor) และจากสารเจือ (impurity dope) สำหรับกรณีของวัสดุนำไฟฟ้าแบบสารประกอบ 2 ชนิดที่มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดในขณะนั้นเป็นฟิล์มแคดเมียมออกไซด์เจืออินเดียม ($\text{CdO}:\text{In}$) ซึ่งสามารถเตรียมฟิล์มให้มีสภาพต้านทานไฟฟ้าในระดับ $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ สำหรับอุปกรณ์แสดงผลแบบแบน (flat panel display) และเซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) แต่อย่างไรก็ตามวัสดุชนิดนี้ไม่เป็นที่นิยมใช้ เนื่องจากวัสดุที่ใช้มาจากความเป็นพิษของแคดเมียม

ในทางปฏิบัติของฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส ฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือดีบุกที่เตรียมได้จากกระบวนการเคลือบฟิล์มหลากหลายวิธี โดยจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำสุดประมาณ $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ รูปที่ 2.1 แสดงสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสแบบสารประกอบ 2 ชนิด ที่ได้รายงานในระยะเวลา 40 ปีที่ผ่านมา พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุดของฟิล์มดีบุกออกไซด์และอินเดียมออกไซด์ที่มีสารเจือยังคงไม่เปลี่ยนแปลงสำหรับ 30 ปีที่ผ่านมา โดยสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มดีบุกออกไซด์ที่มีสารเจือจะอยู่ในช่วง $3-5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ และสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มอินเดียมออกไซด์ที่มีสารเจือ (ITO) จะอยู่ในช่วง $1-2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

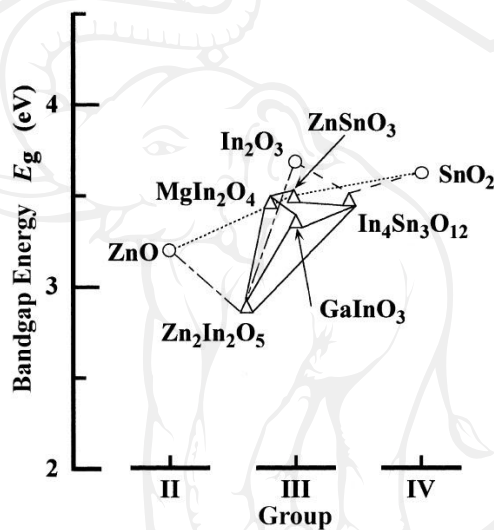


รูป 2.1 การรายงานสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสแบบสารประกอบ 2 ชนิด ในปี ค.ศ. 1970-2000: ฟิล์มดีบุกออกไซด์และดีบุกออกไซด์ที่มีสารเจือ (SnO₂: □) อินเดียมออกไซด์และอินเดียมออกไซด์ที่มีสารเจือ (In₂O₃: Δ) และสังกะสีออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ที่มีสารเจือ (ZnO: ●) [23]

2.3 แนวทางการออกแบบวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส

แม้ว่าวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดอื่น ได้มีการศึกษาค้นคว้ามานานมากกว่า 40 ปี แต่วัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่ถูกนำมาใช้จริงมีเพียงแค่ SnO₂, In₂O₃, ZnO สารประกอบออกไซด์ 3 ชนิดและสารประกอบออกไซด์หลายชนิดบางตัวเท่านั้น ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างวัสดุที่ถูกนำมาใช้และช่องว่างแถบพลังงานแสดงในรูปที่ 2.2 วัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่นำมาใช้งานจริงส่วนใหญ่เป็นพวกผลึกเดี่ยว (single crystal) และสารประกอบออกไซด์ 2 ชนิด เช่น อินเดียมออกไซด์ที่มีสารเจือและสังกะสีออกไซด์ โดยอินเดียมออกไซด์เจือดีบุก (ITO) เป็นวัสดุที่มีสมบัติที่ดีและเป็นได้รับความนิยมมากที่สุด นอกจากนี้การพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แสง (optoelectronic device) เพื่อนำมาใช้งานต่างก็มีมากขึ้น พร้อมกับการศึกษาและพัฒนาสมบัติทางฟิสิกส์และทางเคมีของฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แสง แนวทางการพัฒนาฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับอุปกรณ์พิเศษต่างๆ ได้มีการออกแบบวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสจากการใช้สารประกอบออกไซด์หลายชนิดซึ่งจะมีผลต่อสมบัติที่เกิดขึ้นทั้งสมบัติทางไฟฟ้า แสงและเคมี ส่วนสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น แถบพลังงานและค่าฟังก์ชันงาน (work function) นั้นสามารถควบคุมได้โดยการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมี ดังนั้นการพัฒนาวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดอื่นมีความจำเป็นที่ต้องตระหนักว่า ฟิล์มบางออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสจะต้องมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่

ต่ำและมีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานเฉพาะด้าน แม้ว่าวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสใหม่ ๆ ที่เกิดขึ้นจะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ แต่ยังไม่มีการรายงานว่ามีวัสดุตัวไหนที่มีค่าต่ำกว่าอินเดียมออกไซด์เจือดีบุก แม้กระทั่งสารประกอบออกไซด์หลายชนิด นอกเหนือจากค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำจะมีความสำคัญสำหรับวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสแล้ว อีกปัจจัยที่สำคัญ คือ จะต้องมีความคงทนและไม่เป็นพิษต่อสภาพแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต ดังนั้นการพัฒนาวัสดุทางเลือกอื่นที่จะมาแทนที่อินเดียมออกไซด์เจือดีบุกก็ยังเป็นที่ต้องการ เนื่องจากราคาที่แพงและเป็นสารที่หายากของวัสดุชนิดนี้



รูป 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างช่องว่างแถบพลังงานกับวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสแบบสารประกอบ 2 ชนิด (O) แบบสารประกอบออกไซด์ 3 ชนิด (Δ) และแบบสารประกอบออกไซด์หลายชนิดผสมกัน (เส้น) [24]

2.4 อุปกรณ์ที่มีการใช้วัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส

วัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสมีการใช้อย่างหลากหลาย โดยความสามารถการสะท้อนความร้อนที่มาจากการแผ่รังสีอินฟราเรด (infrared) ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหน้าต่างแบบอนุรักษ์พลังงาน (energy conserving windows) ที่เป็นหน้าต่างมีสภาพเปล่งรังสีต่ำ (low emissivity หรือ low-e) ได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในปัจจุบัน อีกประเภทหนึ่งสำหรับวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสคือนำหน้าต่างเตาอบ (oven window) ที่จะทำหน้าที่อนุรักษ์พลังงานและรักษาความแตกต่างของอุณหภูมิภายในกับภายนอก ส่วนความสามารถทางด้านการนำไฟฟ้าของวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสได้มีการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่ผิวหน้าสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ และอุปกรณ์แสดงผลแบบ

แบน (flat panel display; FPD) รวมทั้งใช้เป็นกระจกที่ปรับความสว่างอัตโนมัติสำหรับยานพาหนะ และใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าในการควบคุมหน้าต่างอัจฉริยะ (smart windows) โดยจะร่วมกันเป็นคู่ตัวนำไฟฟ้ากับสารอิเล็กโตรโครมิก (electrochromic) ที่อยู่ระหว่างคู่ตัวนำไฟฟ้า การนำมาใช้งานอีกประเภทของวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส คือ การให้กระแสไฟผ่านตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสเพื่อใช้เป็นหน้าต่างดีฟรอสต์ (defrost windows) ในรถยนต์หรือนำมาใช้ในกระจกแบบสัมผัส (touch panel) ที่ได้จากการกัดผิว (etched) ของวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส นอกจากนี้ยังคงมีอุปกรณ์อีกหลายประเภทที่มีการนำวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสไปใช้งาน ทำให้มีคำถามเกิดขึ้นมาว่าวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสตัวไหนที่ดีที่สุด อย่างไรก็ตามนี้ไม่มีคำตอบที่ชัดเจนเนื่องจากความแตกต่างของวัสดุนำไฟฟ้าแต่ละชนิดเหมาะสมสำหรับอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน แม้ว่าอุปกรณ์ที่ใช้แต่ละชนิดอาจมีข้อแตกต่างของวิธีการเตรียมและการเลือกวัสดุ จากสิ่งต่าง ๆ เหล่านี้สามารถสรุปเป็นอันดับแรกได้ว่า กระบวนการเตรียมวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสจะพิจารณาสมบัติที่หลากหลายเป็นประเด็นที่สำคัญในการเลือกกระบวนการเตรียม สุดท้ายนี้แสดงว่ากระบวนการเหล่านี้และสมบัติของวัสดุนำไปสู่การเลือกตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสที่แตกต่างกันเพื่อให้ได้วัสดุที่ดีที่สุดสำหรับอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน

2.5 กระบวนการผลิตวัสดุนำไฟฟ้าโปร่งใสสำหรับการใช้งาน

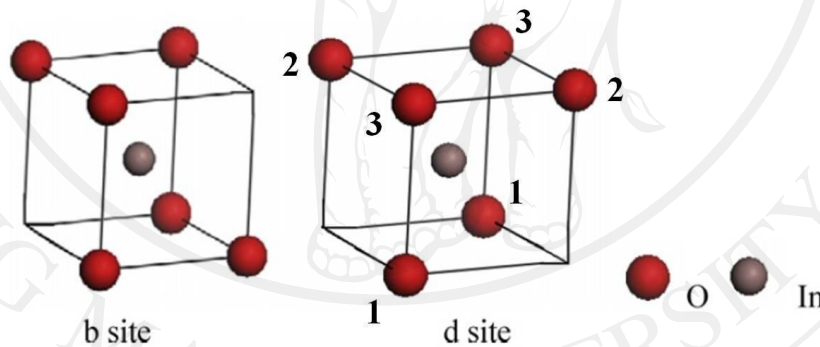
สมบัติของชั้นฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสไม่ได้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของสารแต่ละชนิดเท่านั้นแต่ยังขึ้นอยู่กับกระบวนการที่ใช้สำหรับเตรียมฟิล์ม กระบวนการเตรียมเหล่านี้มีทั้งวิธีการเคลือบทางฟิสิกส์ ได้แก่ วิธีสปัตเตอร์ริง (sputtering), การระเหยสาร (evaporation), การเคลือบแบบพัลส์เลเซอร์ (pulsed laser deposition) และวิธีการเคลือบทางเคมี ได้แก่ โซล-เจล (sol-gel), การเคลือบด้วยไฟฟ้า (electroplating) ซึ่งบางส่วนของกระบวนการในการเตรียมฟิล์ม แสดงในตารางที่ 2.1 วิธีการสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) เป็นวิธีการแรกที่ถูกนำมาใช้ในทางการค้าเป็นเวลามากกว่า 50 ปีมาแล้ว จากการเคลือบฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าของดีบุกออกไซด์บนแผ่นกระจกที่ได้รับความร้อนในกระบวนการผลิตแบบทีละชิ้น (batch process) ต่อมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 กระบวนการเคลือบฟิล์มทางเคมี (chemical vapor deposition; CVD) มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตทีละชิ้นของแผ่นกระจกกับสารดีบุกออกไซด์เจือฟลูออรีน โดยหลัก ๆ ฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสส่วนใหญ่จะผลิตด้วยกระบวนการนี้ แม้ว่าความจริงแล้วสารอินเดียมออกไซด์เจือดีบุก ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$; ITO) เป็นสารชนิดแรกที่ผลิตด้วยวิธีการพ่นเคลือบด้วยวิธีสเปรย์ไพโรไลซิส แต่ต่อมาวิธีการสปัตเตอร์ริงกลับกลายเป็นกระบวนการหลักที่ใช้ในการเคลือบสารชนิดนี้

ตาราง 2.1 กระบวนการเตรียมฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสในอดีตที่ผ่านมา [25]

Materials and Process	Reference
Ag by chemical-bath deposition	Unknow Venetian
SnO ₂ :Sb by spray pyrolysis	J.M. Mochel (Corning) , 1947
SnO ₂ :Cl by spray pyrolysis	H.A. McMaster (Libbey-Owens-Ford) , 1947
SnO ₂ :F by spray pyrolysis	W.O. Lytle and A.E. Junge (PPG) , 1951
In ₂ O ₃ :Sn by spray pyrolysis	J.M. Mochel (Corning) , 1951
In ₂ O ₃ :Sn by sputtering	L. Holland and G.Siddall , 1955
SnO ₂ :Sb by CVD	H.F. Dates and J.K. Davis (Coring) , 1967
Cd ₂ SnO ₄ by sputtering	A.J. Nozik (American Cyanamic) , 1974
Cd ₂ SnO ₄ by spray pyrolysis	A.J. Nozik and G. Haacke (American Cyanamid) , 1967
SnO ₂ :F by CVD	R.G. Gordon (Harvard) , 1979
TiN by CVD	S.R. Kurtz and R.G. Gordon (Harvard) , 1986
ZnO:In by spray pyrolysis	S. Major et al. (Kanazawa) , 1984
ZnO:Al by sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa) , 1984
ZnO:In by sputtering	S.N. Qiu et al. (McGill) , 1987
ZnO:B by CVD	P.S. Vijayakumar et al. (Arco Solar) , 1988
ZnO:Ga by sputtering	B.H. Choi et al. (KAIST) , 1990
ZnO:F by CVD	J.Hu and R.G. Gordon (Harvard) , 1991
ZnO:Al by CVD	J.Hu and R.G. Gordon (Harvard) , 1992
ZnO:Ga by CVD	J.Hu and R.G. Gordon (Harvard) , 1992
ZnO:In by CVD	J.Hu and R.G. Gordon (Harvard) , 1992
Zn ₂ SnO ₄ by sputtering	H. Enoki et al. (Tohoku) , 1992
ZnSnO ₃ by sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa) , 1994
Cd ₂ SnO ₄ by pulsed laser deposition	J.M. McGraw et al. (Colorado School of Mines and NREL) , 1995

2.6 สารประกอบอินเดียมออกไซด์

อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) มีโครงสร้างผลึก 2 แบบ คือ cubic bixbyite-type ($C\text{-In}_2\text{O}_3$) และ hexagonal corundum-type ($H\text{-In}_2\text{O}_3$) โดย $H\text{-In}_2\text{O}_3$ จะอยู่ในรูปของเฟสที่เสถียร แต่ $C\text{-In}_2\text{O}_3$ จะเป็นเฟสที่เสถียร ในบรรยากาศทั่วไป $H\text{-In}_2\text{O}_3$ จะเปลี่ยนเฟสอย่างถาวรไปอยู่รูปของ $C\text{-In}_2\text{O}_3$ ตามกฎของเทอร์โมไดนามิกส์ [26] ปกติมันจะมีโครงสร้างแบบ $C\text{-In}_2\text{O}_3$ ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกประเภท C พวกรูปของธาตุหายาก มีค่าคงที่ระนาบผลึก (lattice constant) เท่ากับ 10.117 อังสตรอม มีช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) เท่ากับ 3.6 eV และมีหน่วยเซลล์อยู่ในสมมาตรกลุ่มปริภูมิ (space group symmetry) Ia-3 (NO. 206) ในหนึ่งหน่วยเซลล์ของอินเดียมออกไซด์จะมีขนาด $2 \times 2 \times 2$ ซุปเปอร์เซลล์ (supercell) ของฟลูออไรต์ที่มีขนาดของตำแหน่งว่างประจุลบเท่ากับ $\frac{1}{4}$ ของอะตอม บรรจุด้วย $16\text{In}_2\text{O}_3$ หน่วย (80 อะตอม) โดยที่อินเดียมออกไซด์จะมีปฏิบัติการสมมาตรแบบ two 6-fold non-equivalent In^{3+} site ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างแบบ b sites และแบบ d sites อย่างง่าย ดังรูปที่ 2.7



รูป 2.3 ลักษณะโครงสร้างของอินเดียมออกไซด์แบบ cubic bixyite-type ($C\text{-In}_2\text{O}_3$) [26]

โครงสร้างแบบ b-site อะตอมของอินเดียม (In^{3+}) จะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน (O^{2-}) 6 อะตอม ซึ่งจะอยู่ที่ตำแหน่งมุมของคิวบิก พร้อมกับมีตำแหน่งว่างของออกซิเจนอยู่ 2 ตำแหน่ง ตรงมุมของคิวบิกในลักษณะตรงข้ามกันตามเส้นทะแยงมุม โดยที่ระยะห่างของอะตอมออกซิเจนกับอะตอมอินเดียมจะมีค่าเท่ากัน คือ 2.18 อังสตรอม แต่สำหรับโครงสร้างแบบ d-site อะตอมของอินเดียมจะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอม ระยะห่างของอะตอมอินเดียมตำแหน่งที่ 1, 2 และ 3 กับอะตอมออกซิเจนเท่ากับ 2.13, 2.19, และ 2.23 อังสตรอม ตามลำดับ ตำแหน่งว่างของออกซิเจนจะแตกต่างจากโครงสร้างแบบ b-site คือ ตำแหน่งว่างของ

ออกซิเจนจะมาอยู่ตรงข้ามกันในแนวเส้นทะแยงมุมในหน้าเดียวกัน ดังรูปที่ 2.7 ดังนั้นจึงทำให้โครงสร้างแบบ d-site เกิดการบิดเบี้ยวไป

ตาราง 2.2 สมบัติต่างๆ ของอินเดียมออกไซด์ [27]

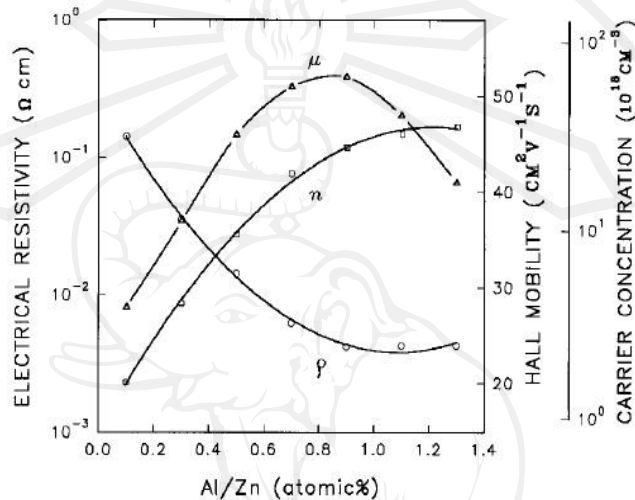
สูตรโมเลกุล	In_2O_3
มวลโมเลกุล	277.64 g/mol
ลักษณะ	ผลึกออกไซด์เหลืองเขียว ไม่มีกลิ่น
ความหนาแน่น	7.179 g/cm^3
จุดหลอมเหลว	$1910 \text{ }^\circ\text{C}$
ค่าการละลายในน้ำ	ไม่ละลายน้ำ

2.7 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสง

หลังจากการศึกษาค้นคว้ามานานมากกว่า 40 ปี จะพบว่าวัสดุออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสที่ได้รับความสนใจและมีการพัฒนาสมบัติให้ดียิ่งขึ้นมีเพียงแค่งroups ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) กลุ่มอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) และกลุ่มดีบุกออกไซด์ (SnO) ซึ่งเทคนิคในการสร้างฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส นั้นประกอบด้วยหลายกระบวนการ เช่น การเคลือบโดยไอเชิงเคมี สเป็คเตอริ่ง โซล-เจล การเคลือบด้วยเลเซอร์และวิธีการพ่นสเปรย์ไพโรไลซิส เป็นต้น ดังงานวิจัยต่อไปนี้

สำหรับฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าแบบโปร่งใสในกลุ่มซิงค์ออกไซด์นั้น โดยส่วนมากจะศึกษาฟิล์มซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจืออะลูมิเนียม (ZnO: Al หรือ AZO) เป็นส่วนมาก ตัวอย่างเช่น การศึกษาของ Jim และคณะ [28] ในปี ค.ศ. 1999 ซึ่งเปรียบเทียบสมบัติทางแสงและไฟฟ้าของฟิล์ม ZnO และ AZO ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยด้วยความร้อน (thermal evaporation method) โดยทำการเตรียมฟิล์มจากซิงค์อะซิเตต ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และอะลูมิเนียมคลอไรด์ (AlCl_3) บนซับสเตรตแก้ว (glass substrate) ผลการทดลองพบว่า จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะพบว่ามีปัจจัยอยู่ 2 ปัจจัย คือ อุณหภูมิของซับสเตรตแก้วและการเจืออะลูมิเนียม ที่มีผลต่อทิศทางการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกและความเข้มของระนาบผลึกของฟิล์ม ซึ่งในงานวิจัยนี้อุณหภูมิของซับสเตรตแก้วสูงสุด คือ $450 \text{ }^\circ\text{C}$ จะให้ผลของระนาบผลึกหลักมีความเข้มสูงกว่าซับสเตรตแก้วที่อุณหภูมิ $350 \text{ }^\circ\text{C}$ และการเจืออะลูมิเนียมจะทำให้ความเข้มของระนาบผลึกหลักสูงขึ้นและมีการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกทิศทางเดียว ขนาดเกรนอยู่ในช่วง 20-40 nm ความหนาของฟิล์มจะอยู่ในช่วง 320 และ

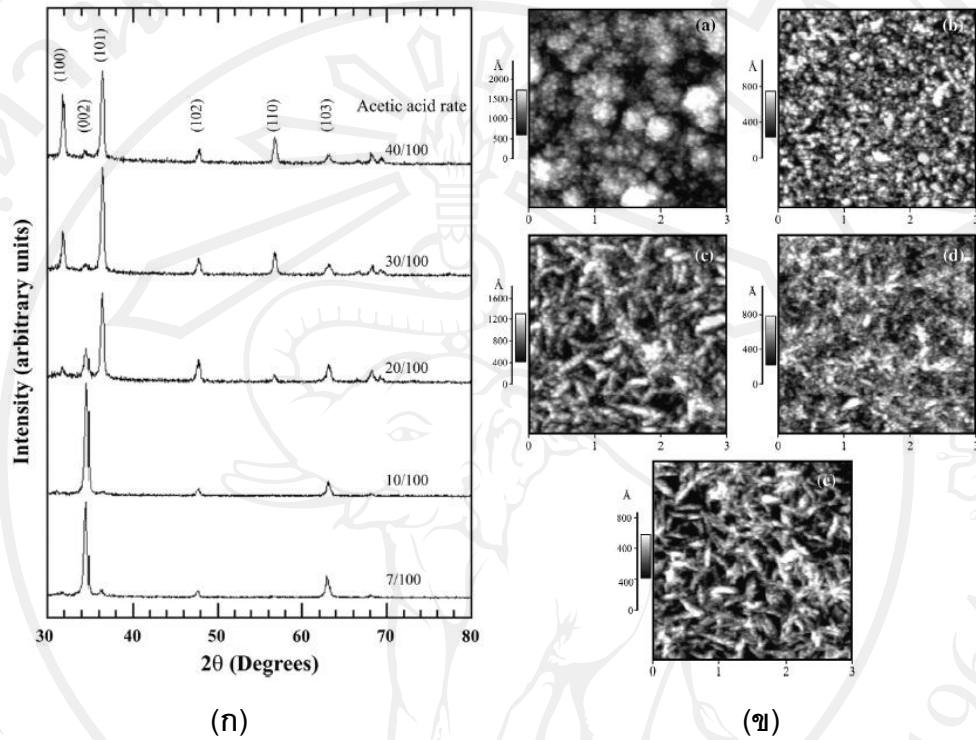
340 nm สำหรับฟิล์ม ZnO และ AZO ตามลำดับ เมื่อนำไปศึกษาสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าการส่องผ่านของแสงของฟิล์มทั้ง 2 ชนิดในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm (visible range) ไม่แตกต่างกัน โดยมีค่ามากกว่า 80% ส่วนความต้านทานไฟฟ้าจะลดลงเมื่อทำการเจืออะลูมิเนียม โดยความต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดมีค่าเท่ากับ $4.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ดังรูปที่ 2.4



รูป 2.4 อัตราส่วนของ Al/Zn (at.%) ที่มีต่อสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ความหนาแน่นประจุพาหะ (n) และสภาพคล่องของประจุพาหะ (μ) ของฟิล์ม AZO [28]

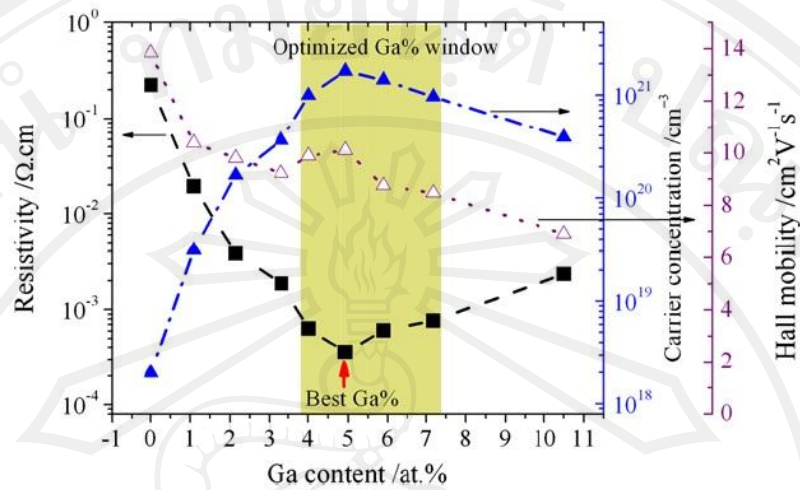
ในปี ค.ศ. 2003 Agura และคณะ [29] ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจืออะลูมิเนียม บนซับสเตรตแก้วอุณหภูมิ $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยวิธีตกสะสมด้วยเลเซอร์ (pulsed laser deposition) โดยทำการเจืออะลูมิเนียม 1-2 wt.% ผลการทดลองพบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มต่ำสุดเท่ากับ $8.54 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ที่ความหนาฟิล์ม 280 nm และการส่องผ่านของแสงมากกว่า 88% ในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm นอกจากนี้ในงานวิจัยหลายงานยังได้ทำการเจือสารในกลุ่มอื่นนอกจากอะลูมิเนียม เช่น กลุ่มฟลูออรีน (F) กลุ่มแกลเลียม (Ga) และกลุ่มซิลิกา เป็นต้น ดังตัวอย่างการเจือฟลูออรีนในงานวิจัยของ R. Báez และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลของกรดอะซิติก (acetic acid) ที่มีต่อฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือฟลูออรีน (FZO) โดยจะทำเคลือบฟิล์มลงบนซับสเตรตแก้ว โดยตามธรรมชาติจะเกิดฟิล์มที่เป็นผลึกเชิงซ้อนแต่เมื่อเติมกรดอะซิติกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทิศทางของการจัดเรียงตัวของผลึกจากระนาบ (002) ไปเป็น (101) ดังผลการทดลองรูปที่ 2.5 (ก) อีกทั้งยังส่งผลให้ความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มที่มีการเติมกรดอะซิติกน้อยที่สุดจะมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดเท่ากับ $6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ สำหรับพื้นผิวฟิล์มพบว่าจะเป็นการที่มีลักษณะคล้าย

แท่ง (rod-like) มากขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของกรดอะซิติก ดังรูป 2.5 (ข) ในขณะที่การส่องผ่านของแสงในทุกเงื่อนไขของการเติมกรดอะซิติกจะมีค่าไม่เกิน 80%



รูป 2.5 (ก) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง ZnO: F ตกสะสมบนซับสเตรตอุณหภูมิ 500 °C ที่อัตราส่วนของการเติมกรดอะซิติกแตกต่างกัน (ข) ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์สัณฐานแบบแรงอะตอมของฟิล์มบาง ZnO: F ตกสะสมบนซับสเตรตอุณหภูมิ 500 °C ที่อัตราส่วนของการเติมกรดอะซิติก (a) 7/100, (b) 10/100, (c) 20/100, (d) 30/100 และ (e) 40/100 [30]

Zhao และคณะ [31] ได้ศึกษาสมบัติการส่องผ่านของแสง การนำไฟฟ้าและการสะท้อนกลับของแสงช่วงอินฟราเรดของฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์เจือแกดเลียม (GZO) ที่เสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยวิธีตกสะสมด้วยไอทางเคมีของโลหะอินทรีย์ (metal organic chemical vapor deposition) ผลการทดลองพบว่าการเจือ Ga ที่ความเข้มข้นสูงสุด (~4.9 at.%) ฟิล์มจะมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุด คือ $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และมีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้สูงถึง 90% และในช่วงอินฟราเรดการส่องผ่านของแสงจะต่ำที่สุดเพียงแค่ 1% ที่ความยาวคลื่น 2500 nm และเกิดการสะท้อนกลับได้ดีที่สุดถึง 70% ที่ความยาวคลื่น 2500 nm นอกจากนี้การพัฒนาสมบัติฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือแกดเลียมสามารถรักษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าและทางแสงที่ดีได้ในสภาพแวดล้อมการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงถึง 500 °C

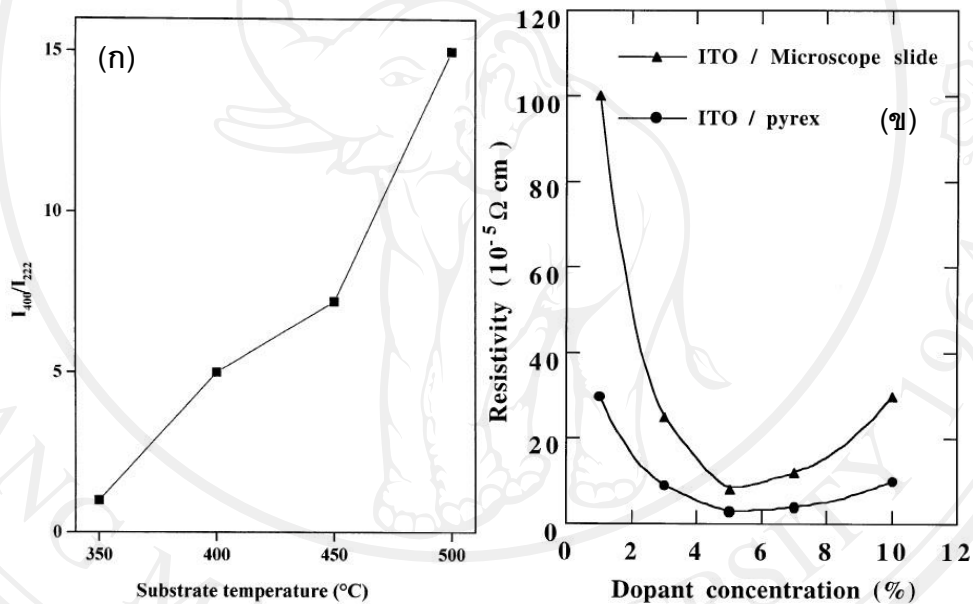


รูป 2.6 ปริมาณการเจือ Ga (at.%) ที่มีต่อสภาพต้านทานไฟฟ้า ความหนาแน่นประจุพาหะและสภาพคล่องของประจุพาหะของฟิล์ม GZO [31]

สำหรับตัวอย่างการเจือซิลิกอน จากงานวิจัยของ Clatot และคณะ [32] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มซิงค์ออกไซด์เจือซิลิกอน (SZO) ที่อุณหภูมิต่ำโดยวิธีการเคลือบด้วยพัลส์เลเซอร์ (PLD) การเติมซิลิกอนจะนำไปสู่การเกิดฟิล์มอสัญฐานและมีความหนาแน่นสูง จากผลการทดลองจะได้ค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดเท่ากับ $7.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ สำหรับฟิล์ม SZO ที่ตกสะสมบนซับสเตรตที่อุณหภูมิ 100°C ภายใต้ความดันของก๊าซออกซิเจน 1.0 Pa และอุณหภูมิตกสะสมจะมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้สูง ซึ่งเมื่อเทียบกับอุณหภูมิห้องการส่องผ่านของแสงอยู่ประมาณ 77% และจะเพิ่มขึ้นเป็นประมาณ 86% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิตกสะสมเป็น $100\text{-}150^\circ \text{C}$

สำหรับฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสในกลุ่มอินเดียมออกไซด์ ส่วนใหญ่จะให้ความสนใจในการศึกษาฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือดีบุก (ITO) เป็นหลักและมีการศึกษาวิจัยกันอย่างกว้างขวางมายาวนาน เช่น ในปี ค.ศ. 1999 Benamer และคณะ [13] ได้ศึกษาโครงสร้าง สมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง ITO ที่เตรียมด้วยเทคนิคการสเปรย์ไพโรไลซิสบนซับสเตรตแก้วไพเร็กซ์ (pyrex) และกระจกสไลด์สำหรับกล้องจุลทรรศน์ (microscope slide) ที่อุณหภูมิของซับสเตรต $350\text{-}500^\circ \text{C}$ จากการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าโครงสร้างของฟิล์มจะมีลักษณะเป็นผลึกเชิงซ้อน (polycrystal) แบบลูกบาศก์ มีทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ (400) และระนาบ (222) เป็นหลัก เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนความเข้มของพลังงานระหว่างระนาบทั้งสอง (I_{400}/I_{222}) จะพบว่าฟิล์มที่มีโครงสร้างดีที่สุดที่อุณหภูมิซับสเตรต

500 °C จะมีอัตราส่วนความเข้มของพลังงานสูงที่สุด นั่นคือมีโครงสร้างผลึกที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวในระนาบ (400) มากที่สุด ดังรูปที่ 2.7 (ก) และสอดคล้องกับผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (atomic force microscope: AFM) ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C จะมีขนาดขงเกรน (grain sizes) ใหญ่ที่สุด 390 nm นอกจากนี้เมื่อนำไปวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า จะพบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดและปริมาณการเจือปนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับฟิล์มที่มีการนำไฟฟ้าสูงสุด คือ 5 at.% ดังรูปที่ 2.7 (ข) ในขณะที่ค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ประมาณ 85-90% ทุกเงื่อนไขของชั้นสเตรตที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

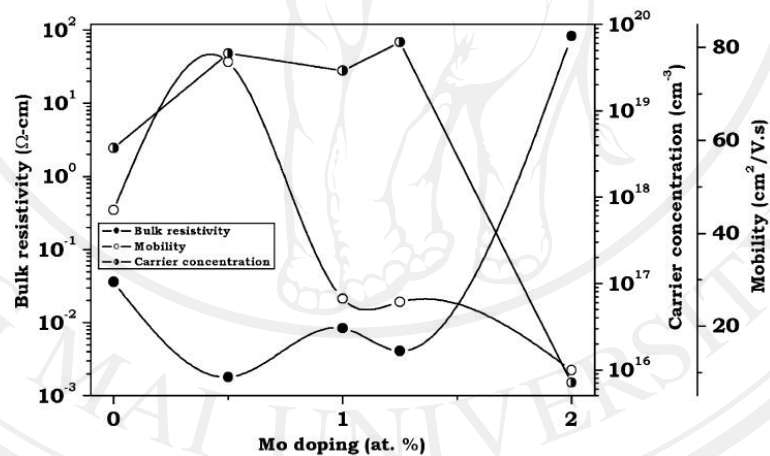


รูป 2.7 (ก) อัตราส่วนความเข้มของพลังงานระหว่างระนาบ (400) และระนาบ (222) (I_{400}/I_{222}) ของฟิล์มบาง ITO ที่อุณหภูมิชั้นสเตรตแตกต่างกัน (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือปนในสารละลายที่มีต่อสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง ITO [13]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2002 Y. Sawada และคณะ [33] ได้ศึกษาฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสจาก ITO ด้วยวิธีตกสะสมด้วยไอทางเคมี (CVD) ที่อุณหภูมิของชั้นสเตรตเท่ากับ 350 °C พบว่าลักษณะโครงสร้างของฟิล์มจะมีทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ (400) และมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดและค่าการส่องผ่านของแสงสูงที่สุดสำหรับฟิล์มที่มีการเจือปนเท่ากับ 5 at.% ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการศึกษาของ Benamer นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการสะท้อนแสงในช่วงอินฟราเรด ซึ่งพบว่าค่าการสะท้อนแสง (reflection) ในช่วงอินฟราเรดจะมีค่าต่ำในช่วงก่อนความยาว

คลื่น 1000 nm หลังจากนั้นการสะท้อนแสงในช่วงอินฟราเรดจะสูงขึ้นตามความยาวของคลื่นที่สูงขึ้น นอกจากการใช้ดีบุกเป็นสารเจือในอินเดียมออกไซด์แล้ว ยังมีสารตัวอื่นที่ถูกนำมาใช้เป็นสารเจือ ตัวอย่างเช่น โมลิบดีนัม (Mo)

ดั่งงานวิจัยของ Parthiban และคณะ [34] ในปี ค.ศ. 2009 เป็นการศึกษาการส่องผ่านของแสงในช่วงใกล้อินฟราเรดของอินเดียมออกไซด์เจือโมลิบดีนัม (IMO) บนซับสเตรตที่อุณหภูมิ 450 °C โดยการตกสะสมฟิล์มด้วยเทคนิคสเปร์รี่ไพโรโรซิสในอัตราส่วนการเจือโมลิบดีนัม 0.5-2 at.% ซึ่งได้ผลึกที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (body center cubic: BCC) ของอินเดียมออกไซด์ เมื่อทำการเจือโมลิบดีนัม ≥ 1.25 at% จะทำให้ทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกของอินเดียมออกไซด์เกิดการเคลื่อนที่จากระนาบ (222) ไปเป็น (400) และฟิล์มที่เจือโมลิบดีนัม 0.5 at% จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดเท่ากับ $1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ดังรูปที่ 2.8 การส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 1500 nm ใกล้แสงช่วงอินฟราเรดของทุกเงื่อนไขในการเจือโมลิบดีนัมจะมีการส่องผ่านของแสงมากกว่า 85% และจะลดลงไปถึง 80% ที่ความยาวคลื่นในช่วง 2500 nm

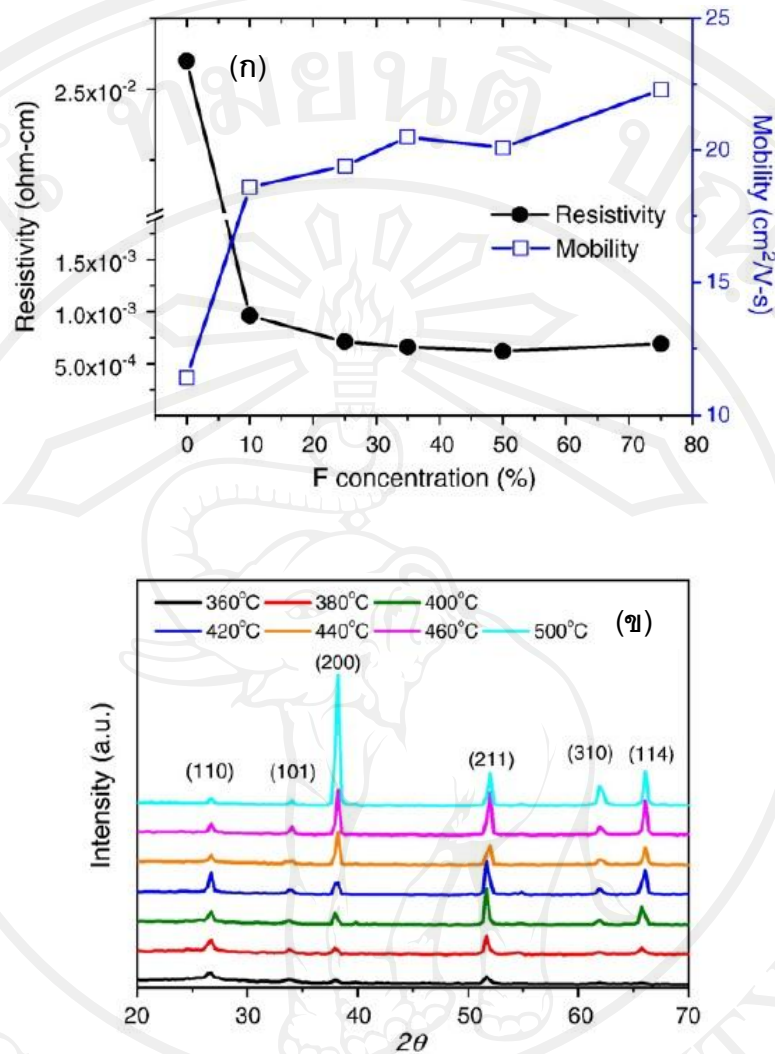


รูป 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือโมลิบดีนัมที่มีต่อสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพคล่องของประจุพาหะของฟิล์ม IMO [34]

Ogi และคณะ [35] ทำการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคขนาดนาโนสารนำไฟฟ้าโปร่งใสด้วยวิธีสเปร์รี่ไพโรโรซิส ซึ่งศึกษาสารนำไฟฟ้าโปร่งใสหลายชนิดเปรียบเทียบกันระหว่างกลุ่มอินเดียมออกไซด์ คือ อินเดียมออกไซด์เจือดีบุก (ITO) กับอินเดียมออกไซด์เจือซิงค์ (IZO) และกลุ่มซิงค์ออกไซด์ คือ ซิงค์ออกไซด์เจืออะลูมิเนียม (AZO) กับซิงค์ออกไซด์เจือแกลเลียม ที่สร้างด้วยวิธีสเปร์รี่ไพโรโรซิสที่ความดันบรรยากาศในช่วง 6.7-12 kPa และอุณหภูมิเตาไฟฟ้าที่รองรับสารอยู่

ในช่วง 1073-1573 K (~800-1300 °C) และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพาที่มีอุณหภูมิในช่วง 373-573 K (~100-300 °C) จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารในกลุ่มอินเดียมออกไซด์เจือดีบุกจะพบว่า ระบายผลึก (222) จะมีความเข้ม (intensity) สูงที่สุดและความเข้มจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ ซึ่งในงานวิจัยนี้คือที่ความดันบรรยากาศ 12 kPa และอุณหภูมิ 1573 K (~1300 °C) มีความเข้มสูงที่สุด ขนาดอนุภาคก็มีขนาดเล็กถึง 19.4 nm นอกจากนี้อุณหภูมิของแก๊สตัวพาที่อุณหภูมิ 573 °C มีผลทำให้ขนาดของอนุภาคลงลงได้ถึง 16.9 nm จากการศึกษา ระบายผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) ของสารนำไฟฟ้าโปร่งใสทั้ง 4 ประเภท พบว่า อินเดียมออกไซด์เจือดีบุก อินเดียมออกไซด์เจือซิงค์ ซิงค์ออกไซด์เจืออะลูมิเนียมและซิงค์ออกไซด์เจือแคลเซียม จะมีทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ [211] [321] [101] และ [101] ตามลำดับ และจากการศึกษาค่าความต้านทานไฟฟ้าของสารทั้ง 4 ประเภท จะพบว่าอินเดียมออกไซด์เจือดีบุกมีค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุด คือ $5.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ เมื่อเทียบกับ อินเดียมออกไซด์เจือซิงค์ ซิงค์ออกไซด์เจืออะลูมิเนียมและซิงค์ออกไซด์เจือแคลเซียมที่มีค่าเท่ากับ 2.4×10^1 , 2.7×10^4 และ $2.2 \times 10^4 \Omega \text{ m}$ ตามลำดับ จากการศึกษาของ Ogi จะพบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารนำไฟฟ้าโปร่งใสอื่นๆ อินเดียมออกไซด์เจือดีบุกจะมีสมบัติที่ดีที่สุดจึงเป็นสารนำไฟฟ้าโปร่งใสที่ได้รับความนิยมและถูกนำมาวิจัยกันอย่างกว้างขวาง

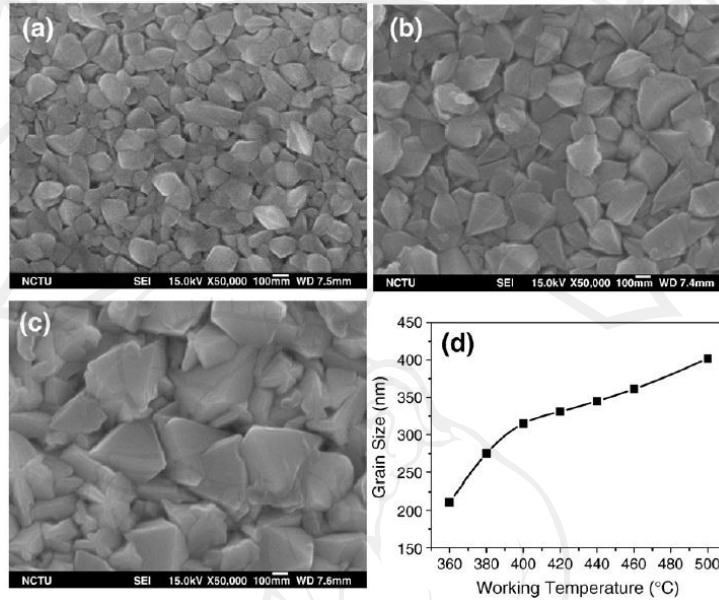
นอกจากฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือดีบุก ฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใสจากดีบุกออกไซด์เจือฟลูออรีน (FTO) ก็เป็นฟิล์มนำไฟฟ้าแบบโปร่งใสอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง ดังเช่น ในปี ค.ศ. 2009 Lin และคณะ [36] ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อฟิล์ม FTO จากเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิส (ultrasonic spray pyrolysis) โดยเริ่มต้นจะศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นของฟลูออรีนที่เจือเข้าไปในดีบุกออกไซด์ที่ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของฟิล์ม โดยจะทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของฟลูออรีนตั้งแต่ 0-75% (0-0.75 M) เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของฟลูออรีน ซึ่งสภาพต้านไฟฟ้าที่ต่ำที่สุดเท่ากับ $6.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ เมื่อทำการเจือฟลูออรีนที่ความเข้มข้น 0.5 M แต่เมื่อทำการเจือฟลูออรีนเพิ่มขึ้นอีกจะส่งผลให้สภาพต้านไฟฟ้ากลับมาเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.9 (ก) ต่อมาจึงได้ทำการศึกษาโครงสร้างของฟิล์มที่เจือฟลูออรีน 0.5 M บนชั้นสเตรตที่อุณหภูมิแตกต่างกันจาก 360-500 °C จากวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่าจะเกิดเฟสของดีบุกออกไซด์ (Sn_2O) ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ (rutile structure) ทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบต่างๆ จะมีความเข้มสูงขึ้นตามอุณหภูมิของชั้นสเตรตที่เพิ่มขึ้นและที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 °C ขึ้นไปจะพบว่าระนาบ (211) และ (200) จะสูงมากกว่าระนาบอื่นๆ โดยมีระนาบ (200) เป็นระนาบหลัก ดังผลการทดลองรูปที่ 2.9 (ข)



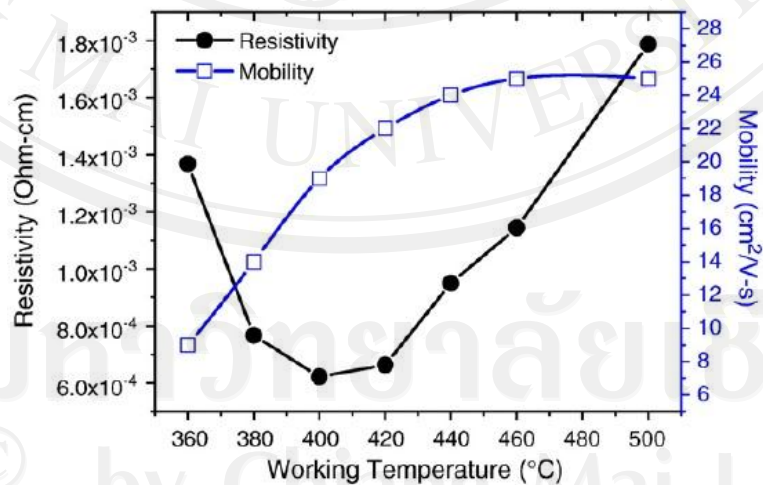
รูป 2.9 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือฟลูออรีนที่มีต่อสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพคล่องของประจุพาหะของฟิล์ม FTO ที่อุณหภูมิยับยั้งสเตรดเท่ากับ 400°C และความหนาฟิล์มเท่ากับ 550 nm (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์ม FTO (ปริมาณการเจือฟลูออรีน 0.5 M) ที่อุณหภูมิยับยั้งสเตรดแตกต่างกัน [36]

เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าโครงสร้างของเกรนเรียงตัวอย่างสม่ำเสมอที่อุณหภูมิยับยั้งสเตรด 400°C เป็นต้นไป ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิยับยั้งสเตรดที่สูงขึ้น โดยเกรนมีขนาดใหญ่ที่สุดที่อุณหภูมิยับยั้งสเตรดเท่ากับ 500°C (รูปที่ 2.10) จากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิยับยั้งสเตรดเพิ่มขึ้น โดยมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดที่อุณหภูมิ 400°C แต่เมื่ออุณหภูมิยับยั้ง

ตรงสูงกว่า $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ สภาพต้านไฟฟ้าก็จะกลับมาเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.11 ในขณะที่การส่องผ่านของแสงจะสูงที่สุดประมาณร้อยละ 77% ที่อุณหภูมิของชั้นสเตรตเท่ากับ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูป 2.10 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์ม FTO (ปริมาณการเจือฟลูออรีน 0.5 M) ที่อุณหภูมิชั้นสเตรตแตกต่างกัน (a) $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ (d) ขนาดเกรนฟิล์ม FTO ที่เคลือบบนชั้นสเตรตที่อุณหภูมิแตกต่างกัน [36]



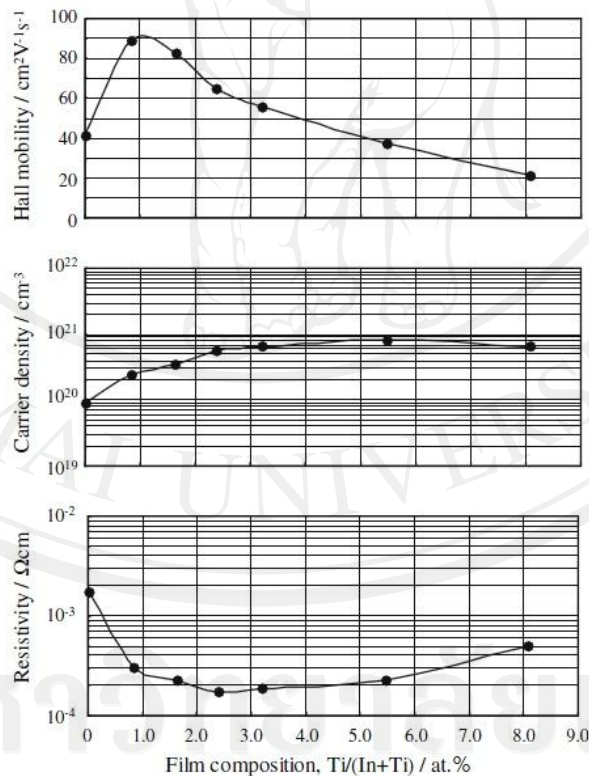
รูป 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของชั้นสเตรตที่มีต่อสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพคล่องของประจุพาหะของฟิล์ม FTO (ปริมาณการเจือฟลูออรีนเท่ากับ 0.5 M) [36]

ในปีเดียวกัน Aouaj และคณะ [6] ได้ศึกษาเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มบาง ITO และ FTO ที่เตรียมด้วยเทคนิคสเปรย์ไพโรไลซิส จากการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าฟิล์ม ITO จะมีลักษณะของโครงสร้างเป็นผลึกเชิงซ้อนแบบลูกบาศก์ที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ (400) เป็นระนาบหลัก ในขณะที่ฟิล์ม FTO จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นผลึกเชิงซ้อนแบบเตตระโกนอลที่มีทิศทางการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ (110) เป็นระนาบหลัก จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะพบว่าฟิล์ม ITO จะมีขนาดเกรนใหญ่ที่สุดเท่ากับ 257 nm เมื่อเจือติบุก 6 at.% และ FTO ขนาดเกรนใหญ่ที่สุดเท่ากับ 190 nm เมื่อเจือฟลูออรีน 2.5 at.% อีกทั้งฟิล์มที่มีอัตราส่วนการเจือติบุกและฟลูออรีนในปริมาณดังกล่าวยังมีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงดีที่สุด คือ มีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดและมีการส่องผ่านของแสงสูงที่สุด โดยสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITO และฟิล์ม FTO ค่าเท่ากับ $8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ และ $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ตามลำดับ ส่วนสมบัติทางแสง ฟิล์ม ITO จะมีการส่องผ่านของแสงสูงถึง 85% ในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ ซึ่งมีค่าสูงกว่าฟิล์ม FTO ที่มีการส่องผ่านของแสง 70% แต่เมื่อพิจารณาค่าการสะท้อนแสงในช่วงอินฟราเรด จะพบว่าฟิล์ม FTO จะสามารถสะท้อนแสงในช่วงอินฟราเรดได้สูงมากเมื่อเทียบกับฟิล์ม ITO

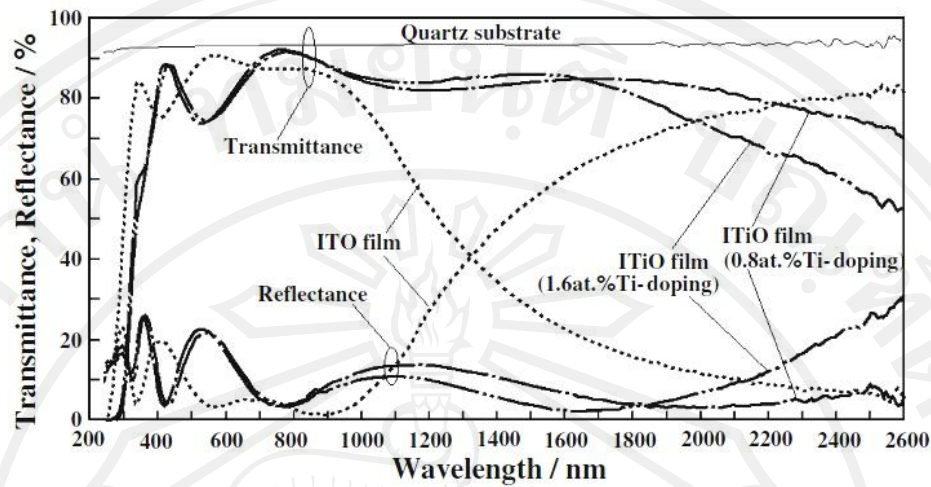
ปัจจุบันงานวิจัยหลายงาน ต้องการปรับปรุงฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งใสให้มีค่าสภาพคล่องของประจุพาหะ (Hall mobility) สูงและมีความหนาแน่นของประจุพาหะต่ำ ซึ่งจะทำให้ฟิล์มมีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นกว้างเพิ่มขึ้น โดยที่ไม่สูญเสียการนำไฟฟ้า สำหรับการเลือกธาตุหรือสารเคมีที่มีสมบัติเหมาะสมสำหรับการปลูกฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส เป็นที่ทราบกันดีว่าดังที่กล่าวถึงในข้างต้นว่าในปัจจุบันมีสารออกไซด์หลายชนิด เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ติบุกออกไซด์ (SnO₂) และอินเดียมออกไซด์ (In₂O₃) ที่มีได้รับความนิยมและมีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับใช้สร้างฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งใส โดยเฉพาะอินเดียมออกไซด์ที่เป็นตัวโดดเด่นที่สุด เนื่องจากเมื่อทำการเจือสารชนิดอื่นลงไป เช่น โมลิบดีนัม (Mo) เซอร์โคเนีย (Zr) ทังสเตน (W) และไทเทเนียม (Ti) จะทำให้ฟิล์มมีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำได้ อีกทั้งยังสามารถแสดงสมบัติการส่องผ่านของแสงช่วงใกล้รังสีอินฟราเรด (NIR transmission) ได้สูง [16] โดยอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม (Ti-doped In₂O₃; ITiO) ก็เป็นตัวอย่างของฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งใสที่มีสภาพคล่องของประจุพาหะสูง มีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงใกล้รังสีอินฟราเรดสูงและยังสามารถนำไฟฟ้าได้ดีหรือมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำ (ประมาณ $10^{-4} \Omega \text{ cm}$) ซึ่งจะได้นำเสนอต่อไปในหัวข้อ 2.8

2.8 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม

Y. Abe และ N. Ishiyama [37] ได้ทำการสร้างฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม (ITiO) ลงบนซับสเตรตควอตซ์ (quartz substrate) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C ขึ้นในปี ค.ศ. 2006 ด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบกระแสตรง (d.c. magnetron sputtering) โดยการใช้เป้าเซรามิก จากการตรวจสอบสมบัติพบว่าฟิล์มที่มีปริมาณไทเทเนียมเพิ่มมากขึ้น (อุณหภูมิของซับสเตรตเท่ากับ 300 °C) จะมีสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น กล่าวคือ ทำให้ฟิล์มมีสภาพคล่องของประจุพาหะเพิ่มขึ้นมากและทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง โดยฟิล์มที่ทำการเจือไทเทเนียม 2.4 at.% จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุด คือ $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ และฟิล์มที่ทำการเจือไทเทเนียม 0.8-1.6 at.% (อุณหภูมิของซับสเตรตกว่า 150 °C) จะมีสภาพคล่องของประจุพาหะสูงประมาณ $82-89.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ นอกจากนี้ยังทำให้ฟิล์มมีการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นใกล้รังสีอินฟราเรดสูงถึง 80% (ความหนาฟิล์มประมาณ 500 nm) ดังรูป 2.12 และ 2.13 ตามลำดับ

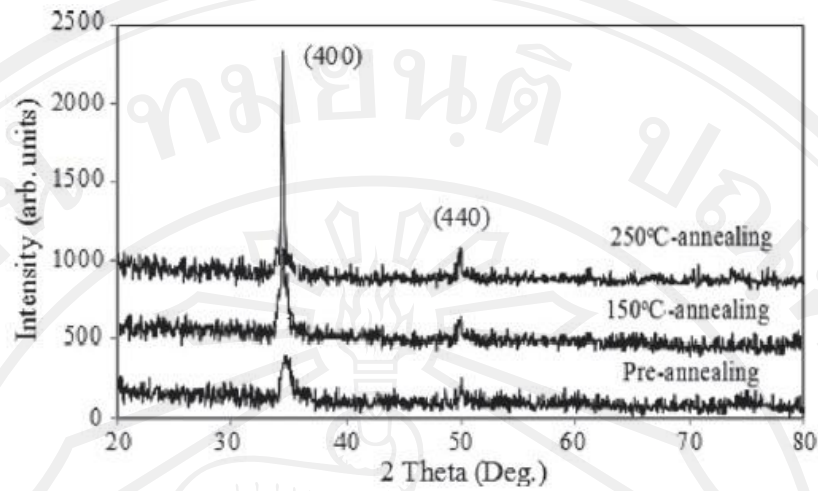


รูป 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือไทเทเนียมที่มีต่อสภาพต้านทานไฟฟ้า ความหนาแน่นประจุและสภาพคล่องของประจุพาหะของฟิล์ม ITiO ที่เคลือบภายใต้ความดันของก๊าซ 0.6 Pa ปริมาณของออกซิเจนในก๊าซสปัตเตอริง 1 vol% ตกสะสมบนซับสเตรตที่อุณหภูมิห้องและ 300 °C และความหนาฟิล์ม 500 nm [37]

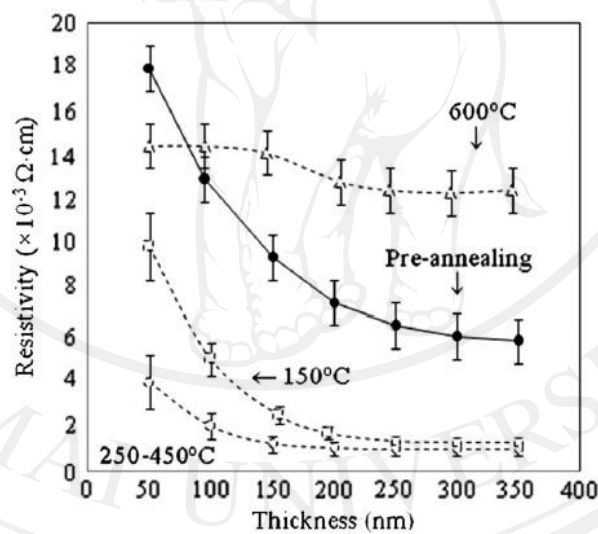


รูป 2.13 สเปกตรัมการส่องผ่านและการสะท้อนของฟิล์ม ITiO เจือไทเทเนียม 0.8 at.% และ 1.6 at.% และฟิล์ม ITO ในช่วงความยาวคลื่น 200-2600 nm ภายใต้ความดันของก๊าซ 0.6 Pa ปริมาณของออกซิเจนในก๊าซสเปคเตอร์ริง: 1 vol% ตกสะสมบนชั้นสเตรตที่อุณหภูมิห้องและ 300 °C และความหนาฟิล์ม ITiO เจือไทเทเนียม 0.8 at.%, 1.6 at.% และฟิล์ม ITO เท่ากับ 204, 212 และ 158 nm ตามลำดับ [37]

ในปี ค.ศ. 2009 J.H. Heo และคณะ [38] ได้ทำการสร้างฟิล์ม ITiO บนแก้วโซดาไลม์ สำหรับใช้ในงานเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคเตอร์ริง (RF magnetron sputtering) โดยใช้เป้า ITiO (ประกอบด้วย In_2O_3 90 wt.% และ TiO_2 10 wt.%) หลังจากนั้นนำชั้นสเตรตแก้วไปผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 150 และ 250 °C ในระบบสุญญากาศเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นจะทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มลดลง นอกจากนี้จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน จะทำให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้น ดังรูป 2.14 โดยฟิล์มที่มีความหนา 200 nm จะมีความต้านทานไฟฟ้า $7.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ แต่หลังจากนำไปผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250 °C ทำให้ฟิล์มมีสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง มีค่าเท่ากับ $1.25 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ดังรูป 2.15 และเมื่อนำไปทดสอบสมบัติทางแสงพบว่า ฟิล์มที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250 °C จะมีค่าการส่องผ่านของแสงเพิ่มขึ้นจาก 80% ที่ความยาวคลื่น 450 nm ไปเป็น 90% ที่ความยาวคลื่น 700 nm



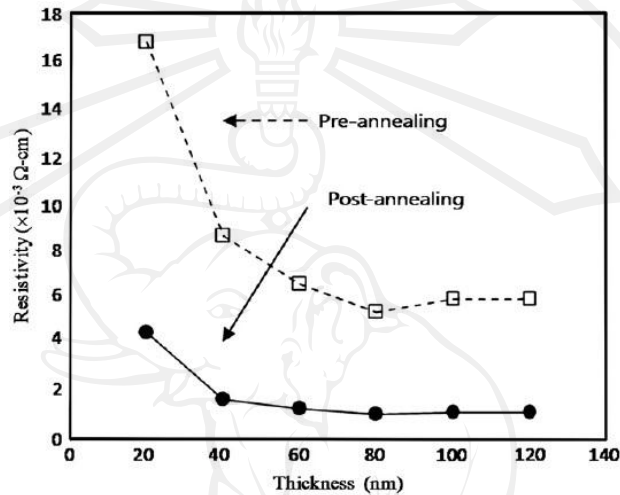
รูป 2.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์ม ITiO ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 150 °C และ 250 °C ตามลำดับ [38]



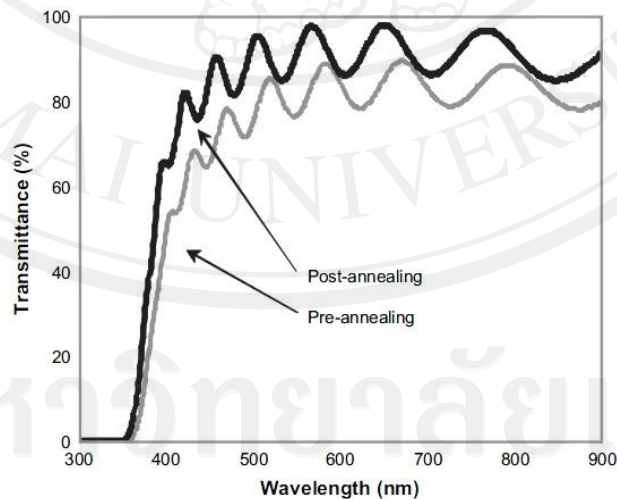
รูป 2.15 สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ที่ความหนาฟิล์มแตกต่างกัน [38]

ในปี ค.ศ. 2009 Y.M. Sung และคณะ [39] ได้ทำการสร้างฟิล์ม ITiO บนซับสเตรตโซดาไลม์ ด้วยเทคนิคแมกเนติกนูลดิสชาร์จสปัตเตอริง (magnetic null discharge sputtering) โดยใช้เป้า ITiO (ประกอบด้วย In_2O_3 90 wt.% และ TiO_2 10 wt.%) จากนั้นนำซับสเตรตแก้วไปผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในระบบสุญญากาศ จากการตรวจสอบสมบัติพบว่า เมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นจะทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่ผ่านกระบวนการอบอ่อน จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง โดยฟิล์มที่มีความหนา 100 nm จะมีความ

ต้านทานไฟฟ้า $6.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ แต่หลังจากนำไปผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C ทำให้ฟิล์มมีความต้านทานไฟฟ้าลดลง โดยมีค่าเท่ากับ $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ดังรูป 2.16 และเมื่อนำไปทดสอบสมบัติทางแสงพบว่า ฟิล์มที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C จะมีค่าการส่องผ่านของแสงเพิ่มขึ้นจาก 70% ที่ความยาวคลื่น 450 nm ไปเป็น 80% ที่ความยาวคลื่น 700 nm ดังรูป 2.17



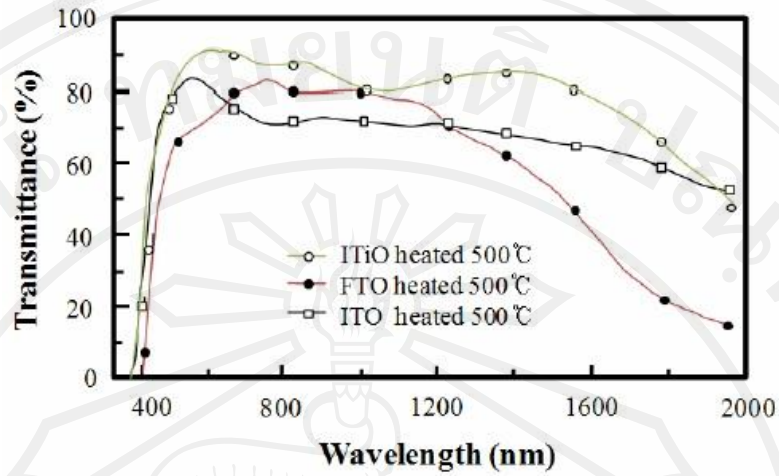
รูป 2.16 สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C ที่ความหนาฟิล์มแตกต่างกัน [39]



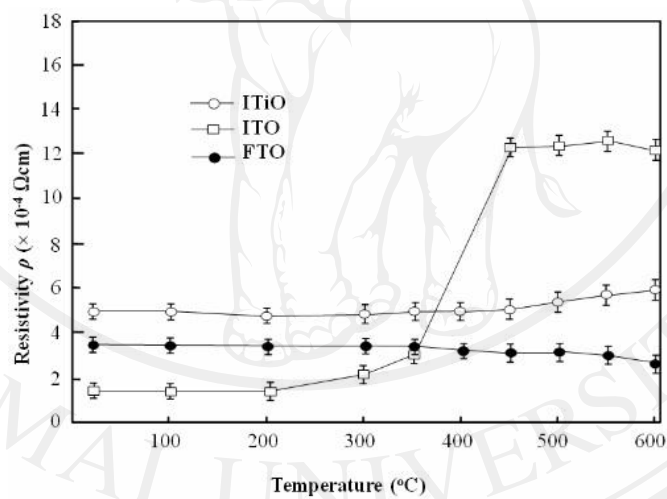
รูป 2.17 สเปกตรัมการส่องผ่านของแสงของฟิล์ม ITiO ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300°C [39]

ปี ค.ศ. 2010 J.S. Marcos และคณะ [40] ทำการสร้างฟิล์ม ITiO บนซับสเตรตควอตซ์ (fused quartz substrate) ด้วยเทคนิคการตกสะสมแบบไอด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam physical vapour deposition) จากก้อนเซรามิกความหนาแน่นต่ำที่เตรียมจากผงไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) และอินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) ที่มีปริมาณไทเทเนียมแตกต่างกัน จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ $500\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในระบบสุญญากาศ ที่ความดัน 1×10^{-6} mbar จากนั้นปล่อยให้สอออกซิเจนไหลผ่านซับสเตรตแก้วที่ความดัน 1×10^{-2} mbar จากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจะทำให้ซับสเตรตแก้วมีสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง โดยฟิล์มที่ทำการเจือไทเทเนียม 6.6 at.% จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำที่สุดคือ $3.9 \times 10^{-5}\ \Omega\ \text{cm}$ แต่ถ้าหากเจือไทเทเนียมในปริมาณเกิน 9 at.% จะทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้ากลับมาเพิ่มสูงขึ้นและเมื่อทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงจะพบว่ามี การส่องผ่านของแสงมากกว่า 75% ที่ความยาวคลื่น 350 nm สำหรับฟิล์มที่มีความหนา 50 nm

ในปี ค.ศ. 2011 D.J. Kwak และคณะ [41] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์ม ITO, ITiO และ FTO สำหรับใช้ในงานด้านเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสง โดยได้ทำการสร้างฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม จากเป่าเซรามิกที่ประกอบด้วย In_2O_3 90 wt.% และ TiO_2 5 wt.% ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (RF magnetron sputtering) บนซับสเตรตโซดาไลม์ ที่อุณหภูมิของซับสเตรตเท่ากับ $300\text{ }^\circ\text{C}$ จากนั้นนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน ตั้งแต่ $100\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 10 นาที จากการวิเคราะห์สมบัติพบว่า เมื่อซับสเตรตโซดาไลม์ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ $500\text{ }^\circ\text{C}$ จะทำให้ฟิล์มทั้ง 3 ชนิด มีความหยาบผิวลดลง อีกทั้งยังพบว่าฟิล์ม ITiO ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ $500\text{ }^\circ\text{C}$ จะมีค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นได้ประมาณ 85% และมีการส่องผ่านของรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้สูงกว่าฟิล์ม ITO และ FTO ดังรูป 2.22 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียมจนถึง $800\text{ }^\circ\text{C}$ จะทำให้ฟิล์มมีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่ประมาณ $4.15 \times 10^{-4}\ \Omega\ \text{cm}$ ดังรูป 2.19 ซึ่งเมื่อนำไปใช้เป็นซับสเตรตแก้วในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสียอมไวแสงแล้วนั้น จะทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เท่ากับ 5.64% ซึ่งมีค่ามากกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ซับสเตรตแก้วเคลือบฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือดีบุกที่มีประสิทธิภาพเพียงแค่ 2.73% เท่านั้น



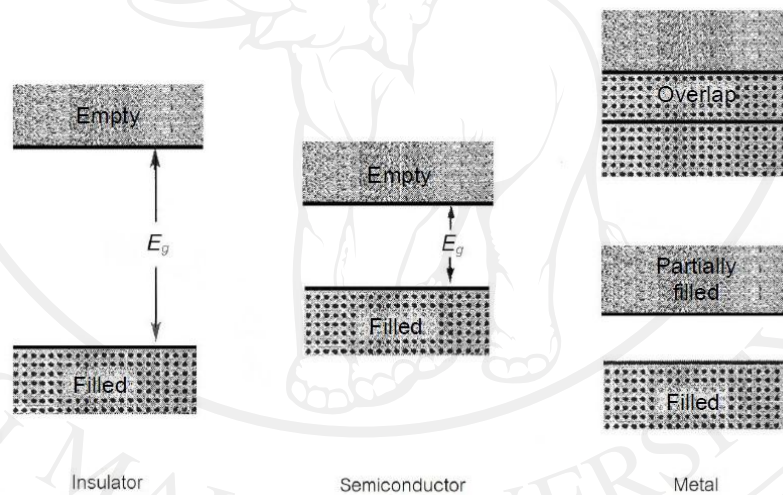
รูป 2.18 สเปกตรัมการส่องผ่านของแสงของฟิล์ม ITiO, ITO และ FTO หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500 °C 10 นาที [41]



รูป 2.19 สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO, ITO และ FTO หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 500 °C 10 นาที [41]

2.9 สารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เป็นวัสดุที่มีสภาพนำไฟฟ้าสูงกว่าไดอิเล็กทริกแต่ต่ำกว่าตัวนำ ลักษณะแถบพลังงาน (energy band) โดยทั่วไปจะประกอบไปด้วยแถบวาเลนซ์ (valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (conduction band) ที่มีช่องว่างพลังงาน (energy gap; E_g) ซึ่งมีความกว้างไม่เกิน 4 eV กั้นระหว่างแถบทั้งสองนี้ ดังรูปที่ 2.20 หน่วยของพลังงาน คือ อิเล็กตรอนโวลต์ (electron volt; eV) ซึ่งหมายถึงพลังงานที่ใช้งานในการทำให้อิเล็กตรอนหนึ่งตัววิ่งผ่านสนามศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์ เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ได้รับพลังงานมากพอก็สามารถข้ามช่องว่างพลังงานไปยังแถบการนำและทำให้เกิดการนำกระแสได้ ซึ่งสารกึ่งตัวนำแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) และสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor)

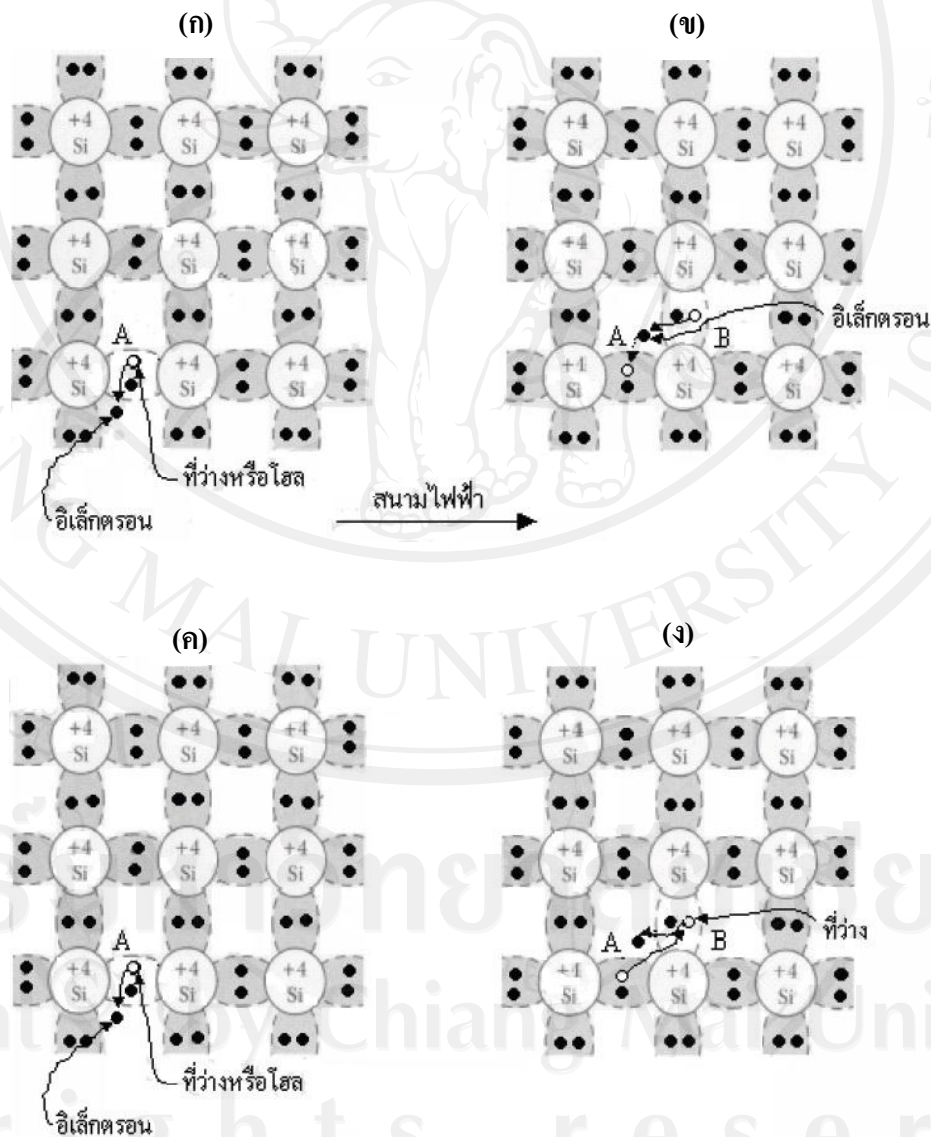


รูป 2.20 แสดงช่องว่างแถบพลังงานของสารไดอิเล็กทริก สารกึ่งตัวนำและโลหะ [42]

2.9.1 สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) จะยึดเหนี่ยวด้วยพันธะโควาเลนซ์ เช่น ซิลิกอน หรือเจอร์มาเนียม ซึ่งอยู่ในธาตุหมู่ 4A การนำไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ อธิบายได้โดยพิจารณาแถบพลังงาน ที่ 0 K สารกึ่งตัวนำมีแถบวาเลนซ์ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม แต่แถบการนำจะว่างเปล่าไม่มีพาหะอยู่เลย แต่ถ้าทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ผลึกเกิดการสั่นสะเทือน วาเลนซ์อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่หลุดออกจากพันธะโควาเลนซ์กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระและสามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้ เนื่องช่องว่างพลังงานในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์มีความ

กว้างไม่มากนักจึงไม่จำเป็นต้องให้พลังงานสูงแก่อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนก็สามารถเคลื่อนที่ไปยังแถบการนำได้ การเคลื่อนที่ของวาเลนซ์อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะทำให้เกิดโฮล (hole) เกิดขึ้นเท่ากันเสมอ ดังรูปที่ 2.21 [43] เมื่อสารกึ่งตัวนำพลังงานจากสนามไฟฟ้าภายนอกที่สมดุลความร้อนค่าหนึ่ง อิเล็กตรอนก็จะหลุดจากพันธะ A ทำให้ในพันธะ A เกิดที่ว่างหรือโฮลขึ้น ดังในรูป ก ต่อมาในรูป ข อิเล็กตรอนจากพันธะ B ก็จะหลุดแล้วเข้าไปแทนที่ว่างในพันธะ A ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากพันธะ A ไปพันธะ B ในทิศทางสวนกลับสนามไฟฟ้า ส่วนในรูป ค และง แสดงให้เห็นถึงการเคลื่อนที่ของโฮลจากพันธะ B ไปพันธะ A ซึ่งมีทิศตรงข้ามกับอิเล็กตรอน นี่ก็คือ การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ



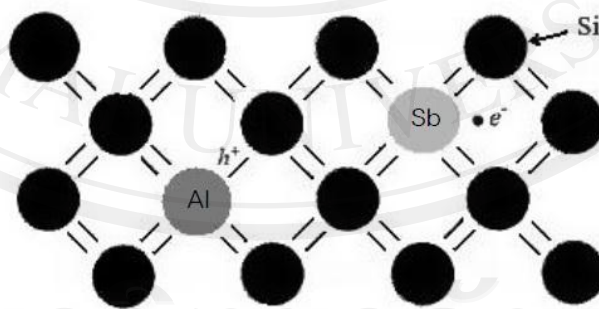
รูป 2.21 แสดงการนำไฟฟ้าโดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลขณะอยู่ในสนามไฟฟ้า [43]

2.9.2 สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์

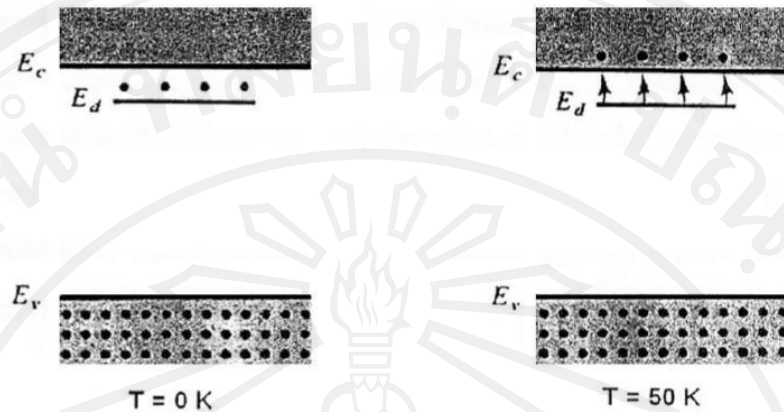
สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor) สามารถแสดงคุณสมบัติการนำไฟฟ้าได้ โดยการเติมสารเจือลงในอะตอมตัวทำละลายทำให้เกิดการละลายของแข็งแบบแทนที่ (substitution) หรือการแทรก (interstitial) สารเจือที่เติมลงไปช่วยให้ไอเล็กตรอนหรือโฮลเกิดขึ้นมาในแลตทิซก่อนให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ โดยสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ชนิดเอ็น (n-type) และชนิดพี (p-type)

2.9.2.1 สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดเอ็น (n-type semiconductor) คือ สารกึ่งตัวนำที่มีพาหะประจุลบมากกว่าพาหะประจุบวก เพราะมีไอเล็กตรอนเพิ่มมาจากสารเจือ ตัวอย่างเช่น พลวง (Sb) ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัวถูกเติมลงไปในซิลิกอน (Si) ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว ดังรูปที่ 2.26 ไอเล็กตรอนจากสองอะตอมจับคู่กันด้วยพันธะโควาเลนต์ 4 พันธะ และจะเหลือวาเลนซ์อิเล็กตรอนของพลวง 1 ตัวดึงดูดกับนิวเคลียสของพลวงอย่างหลวมๆ ด้วยพลังงานพันธะเพียง 0.044 eV ไอเล็กตรอนของพลวงต้องการพลังงานเพิ่มขึ้นอีกเพียง 0.044 eV ก็จะกลายเป็นไอเล็กตรอนอิสระและสามารถนำกระแสได้ เรียกสารที่เจือพลวงว่า ตัวให้ (donor) โดยมีระดับพลังงานอยู่ที่แถบการนำ เรียกว่า ระดับบตัวให้ (donor level; E_d) ดังรูปที่ 2.23



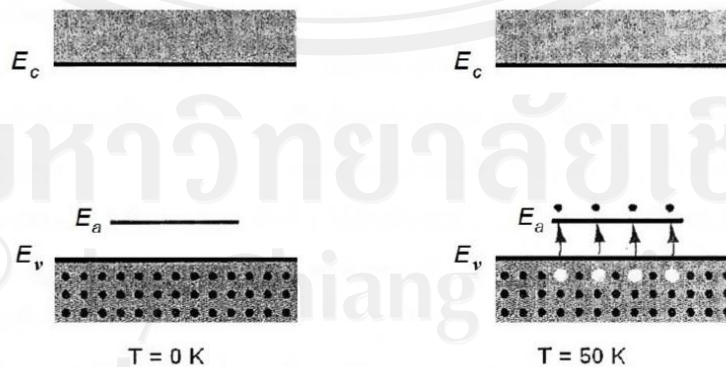
รูป 2.22 แสดงตัวรับและตัวให้อิเล็กตรอนในพันธะโควาเลนต์ของผลึกซิลิกอน [42]



รูป 2.23 แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น [42]

2.9.2.2 สารกึ่งตัวนำชนิดพี

สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ชนิดพี (p-type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีการเติมสารเจือเพื่อให้มีพาหะประจุบวกมากกว่าพาหะประจุลบ ตัวอย่างเช่น การเติมธาตุหมู่ 3A อันได้แก่ อลูมิเนียม (Al) อินเดียม (In) ลงในซิลิกอน เมื่ออะตอมซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัวของสารเจือมีพันธะโควาเลนต์กับอะตอมที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว ทำให้เกิดโฮล 1 โฮลขึ้นในโครงสร้างและพร้อมที่จะรับอิเล็กตรอน จึงเรียกสารเจือเหล่านี้ว่าตัวรับ (acceptor) ดังรูปที่ 2.24 โดยมีระดับพลังงานเหนือแถบวาเลนซ์อิเล็กตรอนเล็กน้อย เรียกว่า ระดับตัวรับ (acceptor level; E_a) อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์เข้าไปอยู่ในระดับตัวรับนี้ได้ง่ายกว่าเข้าไปอยู่ในแถบการนำ เนื่องจากใช้พลังงานน้อยกว่า เมื่ออิเล็กตรอนออกไปจากแถบวาเลนซ์แล้วจะทำให้เกิดโฮลที่มีสภาพเคลื่อนที่ได้ ซึ่งทำให้มีการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้



รูป 2.24 แถบพลังงานสารกึ่งตัวนำชนิดพี [42]

2.10 สมบัติทางแสง

2.10.1 สมบัติการดูดกลืนแสง

แสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงความถี่หนึ่งซึ่งสามารถมีปฏิกิริยากับสสารได้และสามารถใช้ทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของแมกซ์เวลล์ (Maxwell) อธิบายปรากฏการณ์ทางแสงต่างๆ ที่เกิดขึ้นในเนื้อสารได้ [44] จากทฤษฎีนี้ทำให้สามารถอธิบายสมบัติเชิงแสงของตัวกลาง ซึ่งเป็นตัวบอกลถึงการหน่วง การย่นยอม หรือการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ผ่านเข้ามาในเนื้อสารนั้น สมบัติดังกล่าว คือ ดัชนีหักเห (refractive index) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ซึ่งถ้ารู้สมบัติอย่างหนึ่งจะรู้สมบัติอีกอย่างหนึ่งได้

สสารสามารถดูดกลืนแสงได้ นิยามค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในระดับมหภาค (macroscopic) คือ สัดส่วนของความเข้มแสงที่ลดลงต่อหนึ่งหน่วยระยะทางของตัวกลาง ดังสมการ

$$\alpha = -\frac{dI}{I dx} \quad (2.1)$$

โดยที่ I คือ ความเข้มแสงที่ระยะทาง x ใดๆ ในตัวกลาง

เนื่องจากความเข้มแสงเป็นปริมาณที่ตรงกันข้ามกับกำลังสองของศักย์เวกเตอร์ A ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง จะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์เอ็กซ์ติงกชัน (extinction coefficient: K) ดังสมการ

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (2.2)$$

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นแสง

เมื่อฉายแสงเข้าไปในตัวกลางใดๆ ความเข้มแสงจะลดลง เมื่อแสงเดินทางลึกเข้าไปในเนื้อสาร เนื่องจากอิเล็กตรอนดูดกลืนพลังงานแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวกลางแล้วย้ายสถานะพลังงานไปอยู่ในระดับที่สูงขึ้นไป ลักษณะการดูดกลืนแสงของตัวกลางแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน การดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็ง จากทฤษฎีแถบพลังงานของของแข็งการดูดกลืนแสงจะเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำได้ เมื่อพลังงานของแสงเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานพอดี ขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (fundamental absorption edge) นิยามโดยพลังงานที่น้อยที่สุดของแสงที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากจุดสูงสุดของแถบวาเลนซ์

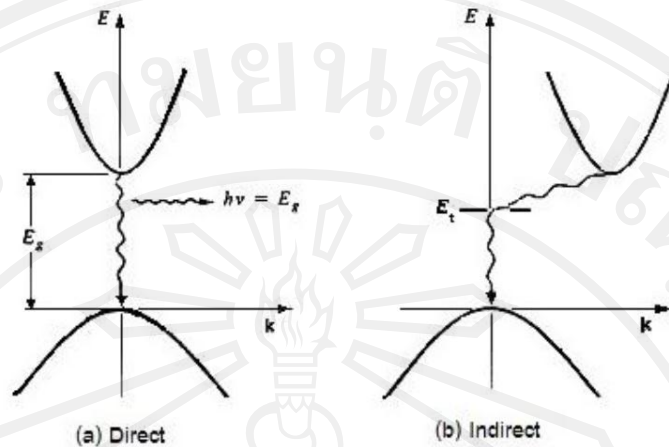
ไปยังจุดต่ำสุดของแถบการนำ การดูดกลืนนี้จะขึ้นอยู่กับโอกาสในการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถแบ่งการย้ายสถานะของการย้ายอิเล็กตรอนได้ 2 แบบ ได้แก่ การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะในแถบพลังงานเดียวกัน (intraband transition) และการดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะไปยังแถบพลังงานอื่น (band-to-band transition) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะในแถบพลังงานเดียวกัน (intraband transition)

ปกติในแถบพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มแล้วจะเกิดการย้ายสถานะของอิเล็กตรอนเพิ่มอีกไม่ได้ แต่สำหรับแถบพลังงานที่ยังมีสถานะพลังงานที่ว่างอยู่ เช่น ในแถบนำจะสามารถเกิดการย้ายสถานะได้ โดยอิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานแสงแล้วย้ายไปอยู่ที่ระดับสถานะพลังงานสูงขึ้น ซึ่งอาจเกิดได้หลายกรณี เช่น การดูดกลืนแสงของอิเล็กตรอนอิสระ (free-carrier absorption)

2. การดูดกลืนแสงเนื่องจากอิเล็กตรอนย้ายสถานะไปยังแถบพลังงานอื่น (band-to-band transition)

การดูดแสงในกรณีนี้มีหลายลักษณะ ในที่นี้จะกล่าวถึงกรณีสำคัญและสามารถสังเกตได้เด่นชัด ได้แก่ การดูดกลืนแสงพื้นฐาน เมื่ออิเล็กตรอนย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ข้ามช่องพลังงานไปยังแถบนำ เรียกว่า การดูดแสงหลัก พลังงานของโฟตอนที่ถูกดูดกลืนกรณีนี้จะเท่ากับค่าช่องว่างแถบพลังโดยประมาณ ซึ่งสามารถแบ่งการดูดกลืนนี้ออกเป็น 2 แบบ ขึ้นกับลักษณะของการย้ายสถานะและโครงสร้างแถบพลังงานของสาร ได้แก่ การย้ายสถานะแบบตรง (direct transition) และการย้ายสถานะแบบไม่ตรง (indirect transition) ดังรูปที่ 2.25 ในการทดลองวัดการดูดกลืนแสงของสารกึ่งตัวนำ สามารถพบการดูดกลืนแสงทั้งสองลักษณะ ขึ้นกับลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำนั้นๆ



รูป 2.25 ลักษณะของการย้ายสถานะพลังงานของสาร (a) การย้ายสถานะแบบตรง (b) การย้ายสถานะแบบไม่ตรง [45]

การย้ายสถานะพลังงานแบบตรง เป็นการย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ โดยมีค่า \vec{k} (wave vector) เดียวกัน ปรากฏเด่นชัดในสารที่มีช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบตรง โดยการใช้แบบจำลองโครงสร้างแถบพลังงานที่เป็นแบบพาราโบลาอย่างง่าย (simple parabolic band) โดยสามารถหาความสัมพันธ์ของการดูดกลืนแสงในกรณีนี้ได้

$$\alpha_d h\nu = \begin{cases} A(h\nu - E_g)^{1/2}, & h\nu > E_g \\ 0, & h\nu < E_g \end{cases} \quad (2.3)$$

เมื่อ ν คือ ความถี่ของแสง หน่วย Hz

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (4.136×10^{-15} eV·s)

A คือ ค่าคงที่

E_g คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน หน่วย eV

สำหรับการย้ายสถานะพลังงานแบบยอมรับได้ (allowed transition) ความสัมพันธ์นี้จะใช้ได้ทั้งบริเวณใกล้ๆ กับขอบการดูดกลืนพื้นฐาน (fundamental absorption edge) เท่านั้น

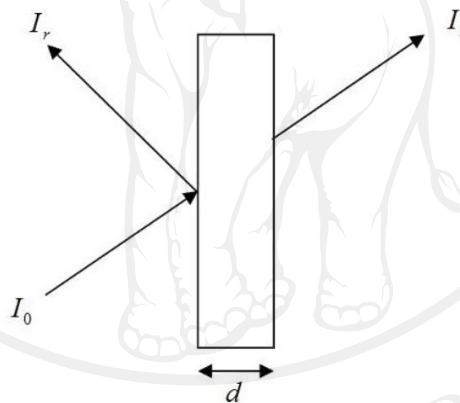
การย้ายสถานะพลังงานแบบไม่ตรง เป็นการย้ายสถานะพลังงานจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ โดยมีค่า \vec{k} เปลี่ยนไป ซึ่งการย้ายสถานะแบบนี้เกิดจากการช่วยเหลือของโฟนอน (phonon assisted) ซึ่งสามารถหาความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงกับความถี่ของแสงในกรณีนี้ได้

$$\alpha_1 hv = \begin{cases} B(hv - E_g)^2, & hv > E_g \\ 0, & hv < E_g \end{cases} \quad (2.4)$$

เมื่อ B คือ ค่าคงที่

2.10.2 การวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ สามารถนำมาหาขนาดและประเภทช่องว่างแถบพลังงานได้ [44] เมื่อมีพลังงานโฟตอนมากระทบสารตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.26 ถ้าให้ความเข้มแสงตกกระทบเป็น I_0 ความเข้มแสงที่สะท้อนออกมาเป็น I_r และความเข้มแสงที่ทะลุผ่านเป็น I_t จะได้ความสัมพันธ์ของความเข้มแสงดังกล่าวในรูปของการสะท้อน (reflection: R) และการส่องผ่าน (transmission: T) ดังนี้



รูป 2.26 การทดลองการวัดสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง [46]

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (2.5)$$

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-(\alpha d)}}{1 + R^2 e^{-(2\alpha d)}} \quad (2.6)$$

เมื่อ d คือ ความหนาของฟิล์ม ในกรณีที่ชิ้นงานมีความหนาเหมาะสมที่ทำให้ สมการ (2.6) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{I_t}{I_o} = (1-R)^2 e^{(-\alpha d)} \quad (2.7)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{I_o}{I_t} \right] + A \quad (2.8)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่

ถ้ากำหนดความเข้มเป็น I_0 เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างกำหนดความเข้มแสงที่วัดได้เป็น

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.9)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient) ดังนั้นจะได้ค่าการส่องผ่านแสง

$$T = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (2.10)$$

จะได้

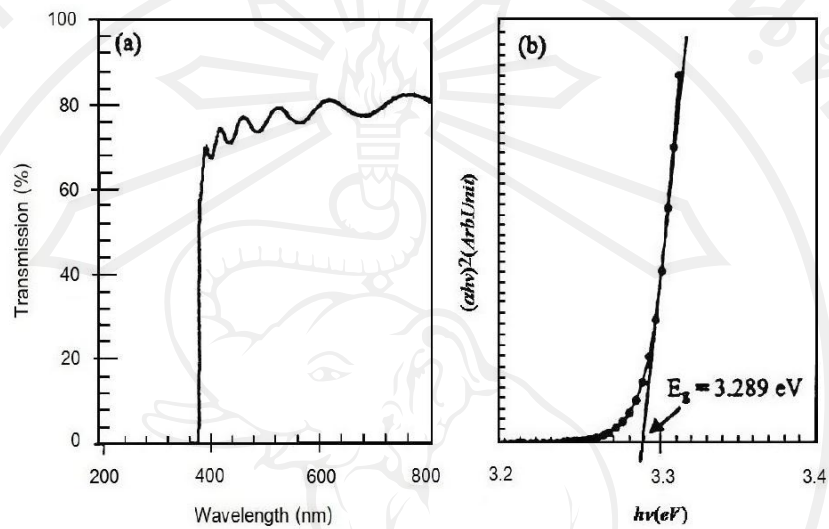
$$\alpha = \frac{(-\ln T)}{d} \quad (2.11)$$

จากสเปกตรัมของการส่องผ่านแสงจึงสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) ของฟิล์มได้ สำหรับ interband transition ของสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap)

$$\alpha = \frac{(hv - E_g)^{1/2}}{hv} \quad (2.12)$$

$$(\alpha hv)^2 = (hv - E_g) \quad (2.13)$$

จะเห็นได้ว่า $(\alpha hv)^2 \propto (hv - E_g)$ จึงสามารถหาค่าช่องว่างแถบพลังงานได้โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับพลังงานของโฟตอน hv และประมาณค่าช่องว่างแถบพลังงานโดยการลากเส้นตรงตัดพลังงานโฟตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.30



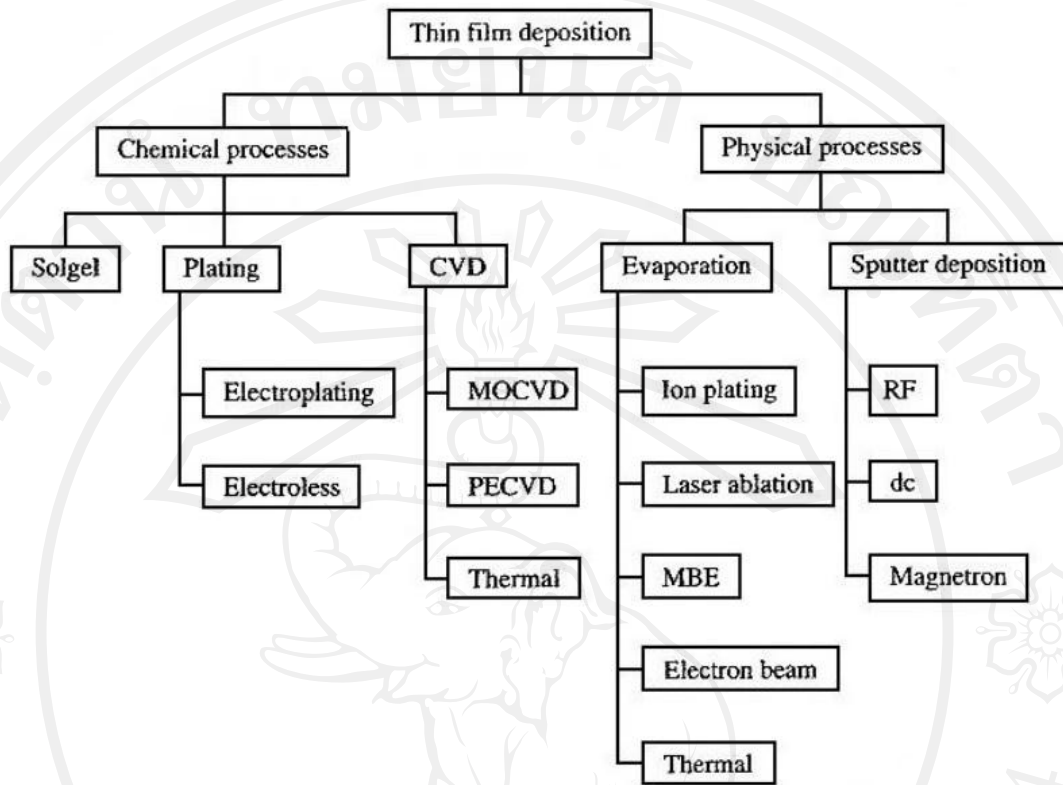
รูป 2.27 สเปกตรัมการส่องผ่านของแสงของฟิล์ม ZnO (a) สเปกตรัมการส่องผ่านของแสงของฟิล์ม ZnO (b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และ hv ซึ่งจะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานจากส่วนตัดของแกนของพลังงานโฟตอน [47]

2.11 การเคลือบฟิล์มบาง

วิธีการเตรียมฟิล์มบางมีหลายแบบ [48] ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเทคโนโลยี ปริมาณและคุณภาพของฟิล์มบาง สำหรับเทคโนโลยีในการเตรียมฟิล์มบางนั้นแบ่งได้ 2 วิธี ดังนี้

1. **วิธีทางเคมี (chemical process)** เป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของก๊าซและเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ตกเคลือบบนแผ่นซับสเตรต ซึ่งรวมถึงการพ่นสเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) กระบวนการเคลือบไอเคมี (chemical vapor deposition) และวิธีโซล-เจล (sol gel)

2. **วิธีทางกายภาพ (physical process)** เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของแผ่นซับสเตรต โดยการใช้ความร้อนและระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam evaporation) รวมถึงวิธีการใช้แสงเลเซอร์ (laser ablation) และ วิธีการสปัตเตอริง (sputtering)

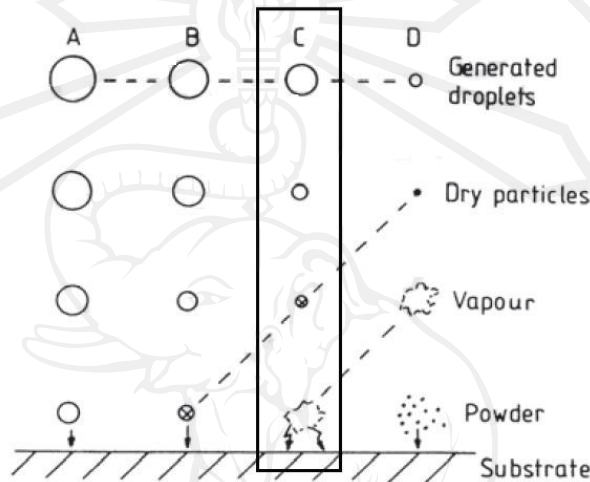


รูป 2.28 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง [49]

2. 11.1 หลักการของการพ่นเคลือบวิธีแยกสลายด้วยความร้อนหรือสเปรย์ไพโรไลซิส

ปฏิกิริยาเคมีที่เป็นพื้นฐานของการพ่นเคลือบวิธีแยกสลายด้วยความร้อน คือ การสลายสารตั้งต้น(initial material) ด้วยความร้อน หลังจากนั้นเป็นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลาย(decomposition product) และตามมาด้วยการเกิดขึ้นของฟิล์มบางของสารตั้งต้นที่ต้องการ เพื่อให้แน่ใจว่าการแยกสลายด้วยความร้อนจะเกิดขึ้นที่ใกล้ผิวของซับสเตรต (substrate) จึงต้องรักษาอุณหภูมิของสารตั้งต้นให้ต่ำกว่าอุณหภูมิแยกสลาย (decomposition temperature) จนกว่าสารตั้งต้นจะตกถึงผิวของซับสเตรต โดยการละลายสารตั้งต้นในตัวทำละลายแล้วพ่นสารละลายให้แตกเป็นละอองเล็ก ๆ (fine droplet) ลงบนผิวของซับสเตรต ในขณะที่ละอองสารผสมระหว่างตัวทำละลายและสารตั้งต้นเข้าไปใกล้ผิวซับสเตรต ตัวทำละลายจะกลายเป็นไอจนหมด สารตั้งต้นจะมีอุณหภูมิใกล้กับจุดเดือดของสารละลาย และเกิดอนุภาคขนาดเล็กขององค์ประกอบเคมีที่ต้องการ อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาแยกสลายด้วยความร้อน ดังนั้นเพื่อให้สามารถเกิดขึ้นฟิล์มบางของสารตั้งต้นได้จะต้อง ประกอบด้วยปัจจัยหลักที่สำคัญสองประการ คือ ขนาดละอองที่เหมาะสม และอุณหภูมิซับสเตรตที่สูงกว่าอุณหภูมิแยกสลายเล็กน้อย

การเกิดฟิล์มบนชั้นสเตรตจะเป็นไปตามทฤษฎีที่ต่อเมื่อละอองของสารละลายมีขนาดที่แน่นอนและสามารถกลายเป็นไอได้ทั้งหมดก่อนถึงผิวชั้นสเตรตเล็กน้อย อย่างไรก็ตามการทำให้ละอองมีขนาดตามความต้องการนั้นเกิดขึ้นได้ยาก และอุณหภูมิของละอองเองก็ขึ้นอยู่กับมวลของละอองด้วย กระบวนการเกิดขึ้นของฟิล์มจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับขนาดของละอองดังรูปที่ 2.37



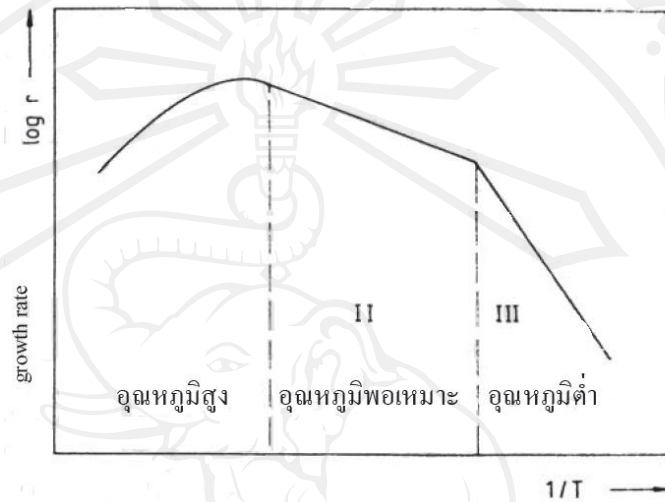
รูป 2.29 โคอะแกรมเปรียบเทียบกลไกต่าง ๆ ที่เป็นไปได้ในกระบวนการพ่นเคลือบวิธีแยกสลายด้วยความร้อนเมื่อละอองสารมีขนาดต่างๆ [50]

จากรูปที่ 2.29 สามารถอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นจากการพ่นละอองสารบนชั้นสเตรตที่จำแนกกลไกตามขนาดของละอองสาร ซึ่งแบ่งไว้เป็นสี่ช่วงดังนี้

เริ่มจากกระบวนการ A ซึ่งเป็นสดมภ์ซ้ายมือของรูปที่ 2.29 จะเห็นว่าละอองสารมีขนาดใหญ่มากจนทำให้ละอองสารกลายเป็นไอเพียงบางส่วน และเมื่อตกถึงชั้นสเตรตละอองยังอยู่ในสถานะของเหลว ละอองนี้กลายเป็นไอต่อขณะอยู่บนผิวชั้นสเตรตทำให้อุณหภูมิชั้นสเตรตลดลง (เนื่องจากการพาความร้อนออกไปของไอ) อุณหภูมิที่ลดลงมีผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (kinetic of reaction) โดยขณะที่ตัวทำละลายกลายเป็นไอหมดแล้วจะเหลือไว้เพียงตะกอนแห้งของสารตั้งต้นซึ่งจะมีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอ ผิวฟิล์มขรุขระ การส่องผ่าน (transmission) ของแสงลดลงอย่างเห็นได้ชัด

กระบวนการ B ละอองของสารละลายมีขนาดเล็กลง เป็นผลให้ละอองของสารละลายเปลี่ยนสถานะเป็นไอทั้งหมดพอดีที่ตกกระทบผิวชั้นสเตรต เหลือไว้เพียงอนุภาคของสารตั้งต้นที่มีการกระจายตัวตามหลักสถิติ บางอนุภาคจะกลายเป็นไอแล้วควบแน่นลงในช่องว่างระหว่างอนุภาค

ตรงบริเวณพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยา (surface reaction) ในขณะที่บางอนุภาคกลายเป็นไอจะทำให้
 อุณหภูมิชั้นสเตรตลดลง แต่อุณหภูมิชั้นสเตรตจะสูงกว่ากรณีแรก เปรียบเทียบการส่องผ่านดีขึ้นเมื่อ
 เทียบกับกรณีแรก ฟิล์มที่ได้ยังคงมีผิวที่ขรุขระ



รูป 2.30 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วการปลูก (growth rate) ฟิล์มกับส่วนกลับของอุณหภูมิ [50]

กระบวนการ C เมื่อละอองมีขนาดเล็กพอเหมาะจนทำให้ละอองสารละลายกลายเป็นไอ
 ทั้งหมด และได้อนุภาคของสารตั้งต้นก่อนถึงผิวชั้นสเตรต ในระยะห่างที่เหมาะสมจะเกิด
 กระบวนการที่เรียกว่าการตกสะสมไอเคมีแบบฉบับ (classical chemistry vapor deposition, cCVD)
 ระยะห่างที่เหมาะสมดังกล่าวจะเป็นปัจจัยให้อนุภาคของสารตั้งต้นได้สะสมความร้อนแล้ว
 หลอมเหลว และกลายเป็นไอ เกิดปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันหรือปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
 (heterogeneous reaction) ซึ่งกระบวนการนี้แบ่งออกเป็นขั้นตอนต่างๆ ได้ดังนี้

1. เกิดการแพร่ของโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา (reaction molecule) ไปยังชั้นสเตรต
2. เกิดการดูดซับ (adsorption) ของ โมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา (อาจหนึ่งหรือหลายโมเลกุล)
 ที่ชั้นสเตรต
3. อาจเกิดการแพร่ที่ผิว เกิดปฏิกิริยาเคมี และการเข้าไปรวมกับแลตทิซ
4. เกิดการคายโมเลกุลผลิตภัณฑ์ (product molecule) จากพื้นผิว
5. เกิดการแพร่ของโมเลกุลผลิตภัณฑ์ออกจากผิวฟิล์ม ไปสู่สภาวะการเป็นไอ (vapor space)

กราฟในรูปที่ 2.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วการปลูกชั้นฟิล์ม (growth rate) กับ ส่วนกลับของอุณหภูมิของกระบวนการ C ของรูปที่ 2.29 สามารถอธิบายกลไกในแต่ละช่วง อุณหภูมิ ดังนี้

ในกรณีที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งตรงกับพื้นที่หมายเลข III ของรูปที่ 2.30 กล่าวได้ว่าอัตราเร็วการปลูกชั้นฟิล์มถูกควบคุมด้วยกระบวนการกระตุ้น (activation processes) เช่น การดูดซับ การแพร่ที่ผิว ปฏิกิริยาเคมี และการคายโมเลกุล (desorption) กล่าวคือ ถูกควบคุมด้วยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (reaction kinetics) เป็นผลให้โมเลกุลที่เคลื่อนตัวจากการแพร่ เกิดการสะสมตัว กระจายตามผิวของชั้นสเตรต เป็นผลให้เกรเดียนต์ความเข้มข้นของโมเลกุลเกือบคงที่ (flattened gradient) คำอธิบายนี้สนับสนุนความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reaction)

ในกรณีที่อุณหภูมิพอเหมาะ ซึ่งตรงกับพื้นที่หมายเลข II ของรูปที่ 2.38 โมเลกุลที่กำลังแพร่ที่ผิวชั้นสเตรตจะเกิดการตกสะสม (deposition) กระบวนการกระตุ้นเกิดขึ้นเร็วมากจนโมเลกุลที่ตกสะสมก่อนหน้าไม่สกัดกั้นหรือไม่เป็นอุปสรรคต่อโมเลกุลที่ตกสะสมใหม่ เกรเดียนต์ของความเข้มข้นมีความชันมากขึ้น กรณีนี้อัตราเร็วของการปลูกชั้นฟิล์มจะถูกจำกัดด้วยกลไกการแพร่ การที่อุณหภูมิสูงขึ้นนี้เป็นปัจจัยที่ทำให้การแพร่ของโมเลกุลที่ถูกดูดซับที่ผิวรุนแรงขึ้น และส่งผลให้ผิวฟิล์มเรียบมากขึ้น

กรณีสุดท้ายที่อุณหภูมิสูงเกิน ซึ่งตรงกับพื้นที่หมายเลข I ของรูปที่ 2.30 กล่าวได้ว่าส่วนของปฏิกิริยาเอกพันธ์ในสภาวะไอขยายบริเวณที่ผิวหน้าชั้นสเตรตมากขึ้น จนทำให้ผลที่ได้กลายเป็นการตกตะกอนของผงฝุ่น (powder) ซึ่งเป็นตัวจำกัดอัตราเร็วการปลูกฟิล์ม

กระบวนการ D ของรูปที่ 2.29 เป็นกรณีที่ละอองของสารละลายมีขนาดเล็กมากจนกลายเป็นไอทั้งหมดที่ระยะห่างจากชั้นสเตรตมาก จากนั้นอนุภาคสารตั้งต้นมีเวลาที่จะหลอมเหลวและกลายเป็นไอ และเกิดปฏิกิริยาเคมีในขณะที่เป็นไอก่อนถึงผิวชั้นสเตรต เรียกปฏิกิริยาในกระบวนการนี้ว่าปฏิกิริยาเอกพันธ์ล้วนๆ เพราะว่าทั้งโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยาและโมเลกุลผลิตผลต่างก็อยู่ในสภาวะไอ จากนั้นโมเลกุลผลิตผลจะเกิดการควบแน่นและกลายเป็นไมโครคริสตัล (micro crystallites) ผลที่ได้จึงเป็นสภาพของการตกตะกอนผงฝุ่น (powdery precipitate) บนชั้นสเตรต ตะกอนผงฝุ่นนี้จะรบกวนการสร้างชั้นฟิล์มและทำให้การส่องผ่านมีเปอร์เซ็นต์ลดลง ดังนั้นปฏิกิริยาเอกพันธ์ของกระบวนการนี้จึงเป็นตัวลดอัตราการตกสะสมของฟิล์ม และที่สำคัญปฏิกิริยาของกระบวนการนี้เกิดได้เร็วกว่ากระบวนการอื่น อันเนื่องมาจากละอองมีขนาดเล็กนั่นเอง

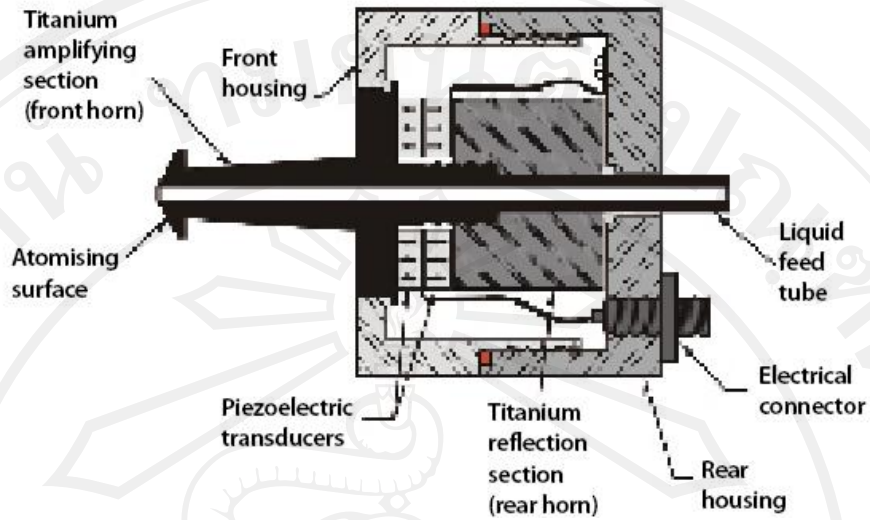
ในทางปฏิบัติแล้วเป็นการยากที่จะควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ C อย่างแม่นยำ เพราะหัวฉีดระบบแอร์อินดิคซ์จะให้ละอองที่มีขนาดต่างๆ หลายขนาด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงมีทั้งปฏิกิริยาเอกพันธ์และปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ดังนั้นเพื่อให้สามารถควบคุมขนาดละอองเพื่อให้เป็นไป

ตามกระบวนการ C ได้นั้นจำเป็นต้องปรับปรุงพัฒนาเทคนิคที่เหมาะสมให้กับหัวฉีด เช่น กรอง เฉพาะขนาดที่ต้องการโดยแยกละอองที่มีขนาดใหญ่และเล็กทิ้งไป ซึ่งสิ้นเปลืองสารเคมีเป็นจำนวนมาก หรือใช้วิธีอัลตราโซนิก [51] ซึ่งมีขนาดละอองสม่ำเสมอ และสิ้นเปลืองสารเคมีน้อยมาก

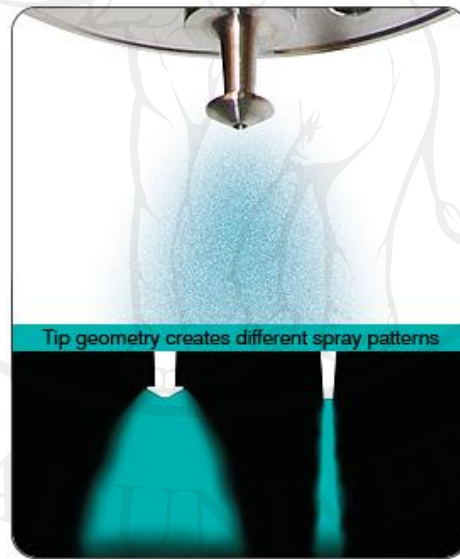
2.11.2 หัวทำละอองแบบอัลตราโซนิก

วัตถุประสงค์ของการทำละออง คือ ทำให้สารที่ป้อนกลายเป็นเม็ดเล็กๆ จำนวนมาก เพื่อที่เม็ดของเหลวจะได้ถูกทำให้แห้งภายในเวลาสั้น หัวทำละอองที่ใช้มีหลายชนิด เช่น หัวพ่นความดันสูง หัวพ่นแบบของไหลคู่และจานหมุนความเร็วสูง ทั้งสามชนิดสามารถทำเม็ดของเหลวให้มีขนาดในช่วง 2-500 μm [52] นอกจากนี้ยังมีหัวทำละอองแบบอัลตราโซนิกอีกด้วย การทำละอองของหัวทำละอองแบบอัลตราโซนิกจะอาศัยหลักการของความถี่สูง โดยใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ช่วยในการให้กำเนิดความถี่สูงแล้วส่งสัญญาณความถี่สูงไปตามสายส่งที่เชื่อมต่อกับหัวที่ใช้ในการทำละออง ซึ่งที่บริเวณหัวหัวทำละอองจะเป็นตัวที่สัมผัสกับของเหลวที่ต้องการทำละอองตามกลไกการเกิดละอองในรูปที่ 2.31 และจากนั้นละอองก็จะถูกพ่นออกมาดังลักษณะในรูปที่ 2.32 ซึ่งการสั่นแบบความถี่สูงจะช่วยให้การกระจายตัวของหยดของเหลวที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วงที่ดำและได้หยดของเหลวที่มีขนาดเล็ก สามารถนำไปในทิศทางที่ต้องการได้ง่ายโดยใช้อุปกรณ์ช่วยอื่นๆ สามารถที่จะทำละอองได้แม้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงและสารที่มีความแตกต่างกันระหว่างหัวทำละลายและตัวถูกละลายมาก เช่น สารละลายชั้นบางๆ ที่มีตัวถูกละลายตกตะกอนอยู่ที่ผิวหน้าถือว่าเป็นเทคนิคการทำละอองที่สามารถประยุกต์ใช้ได้กับงานที่หลากหลาย แต่ราคาจะสูงกว่าหัวทำละอองที่ใช้หลักการของแรงดัน [53]

สาเหตุที่มีการนำเอาคลื่นย่านอัลตราโซนิกมาใช้ก็เพราะว่าเป็นคลื่นที่มีทิศทาง ทำให้เราสามารถเล็งคลื่นเสียงไปยังเป้าหมายที่ต้องการได้โดยเจาะจง เรื่องนี้เป็นคุณสมบัติของคลื่นอย่างหนึ่งซึ่งคลื่นมีความถี่สูงขึ้นความยาวคลื่นก็จะยิ่งสั้นลง ถ้าความยาวคลื่นยาวกว่าช่องเปิด (ที่ให้เสียงนั้นออกมา) ของตัวกำเนิดเสียงความถี่นั้น เช่น คลื่นความถี่ 300 Hz ในอากาศจะมีความยาวถึงประมาณ 1 เมตรเศษๆ ซึ่งจะยาวกว่าช่องที่ให้คลื่นเสียงออกมาจากตัวกำเนิดเสียงโดยทั่วไปมากมาย คลื่นจะเกิดการเลี้ยวเบนที่ขอบด้านนอกของตัวกำเนิดเสียงทำให้เกิดการกระจายทิศทางของคลื่น แต่ถ้าความถี่สูงขึ้นมาอยู่ในย่านอัลตราโซนิก ตัวอย่าง เช่น 40 Hz จะมีความยาวคลื่นในอากาศเพียงประมาณ 8 mm เท่านั้นซึ่งเล็กกว่ารูเปิดของตัวที่ให้กำเนิดเสียงความถี่นี้มาก คลื่นเสียงจะไม่มีกรเลี้ยวเบนที่ขอบจึงพุ่งออกมาเป็นลำแคบ ๆ หรือที่เราเรียกว่า มีทิศทาง



รูป 2.31 ส่วนประกอบของตัวทำละอองอัลตราโซนิก [54]



รูป 2.32 ลักษณะการเกิดละอองจากตัวทำละอองอัลตราโซนิก [55]