

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

บทนี้จะนำเสนอเกี่ยวกับผลการทดลอง โดยจะแบ่งผลการทดลองออกเป็น 2 ส่วนตามเงื่อนไขของการศึกษา ซึ่งได้แก่

1. ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและเฟส โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม (ITiO) เมื่อปริมาณการเจือไทเทเนียมเท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.1 at.% ที่เคลือบบนกระจกสไลด์ที่มีอุณหภูมิ 400 °C และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min
2. ผลการศึกษาสมบัติของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม (ITiO) โดยเลือกปริมาณการเจือไทเทเนียมจากฟิล์มที่มีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าดีที่สุดจากผลการทดลองในข้อที่ 1 มาทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 250, 300, 350 และ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min แล้วนำไปตรวจสอบวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและเฟส โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองไว้เป็นลำดับดังนี้

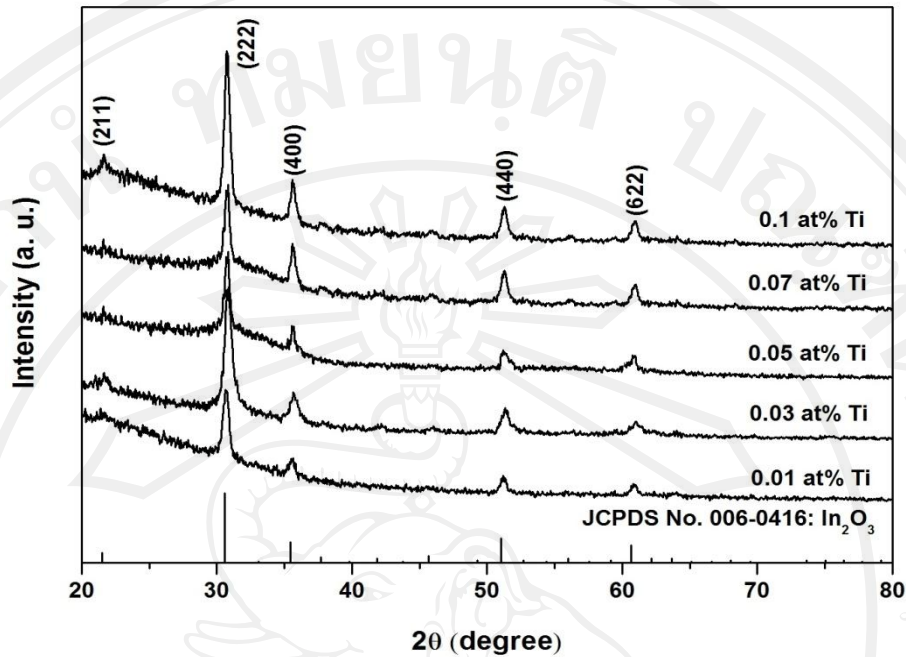
4.1 การเตรียมฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม โดยมีเงื่อนไขการเจือไทเทเนียมแตกต่างกัน

4.1.1 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการนำสารตั้งต้น ได้แก่ สารละลายอินเดียมเตตระคลอไรด์ (InCl_3) และสารละลายไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) ที่อัตราส่วนการเจือ Ti ต่างกันมาผสมกันที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เอทานอล 100% เป็นตัวทำละลายและใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวช่วยให้สารมีความสามารถในการละลาย (solubility) ดีขึ้น จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้มาพ่นละอองด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไพโรไลซิสบนกระจกสไลด์ (microscope slide) ที่มีอุณหภูมิ 400 °C อัตราการพ่น 12 นาที่ต่อหนึ่งแผ่นฟิล์ม แล้วนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min จากนั้นทำการตรวจสอบเฟสของฟิล์มที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C ที่ได้ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลดังรูป 4.1 ซึ่งพบว่าฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งห้าเงื่อนไขจะมีรูปแบบ

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร In_2O_3 ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 006-0416 ที่เป็นผลึกเชิงซ้อนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (body center cubic) เหมือนกัน ดังแสดงรายละเอียดในภาคผนวก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อทำการเจือ Ti ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก 0.01 at.% ถึง 0.1 at.% จะมีผลให้พีคที่ระนาบผลึก (222), (400), (440) และ (622) มีความเข้มที่สูง นั่นหมายความว่า การเพิ่มปริมาณการเจือ Ti จะมีผลทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่าลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มไม่ปรากฏพีคการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกที่สอดคล้องกับอะตอมของไทเทเนียมในโครงสร้าง แม้ว่า จะเพิ่มปริมาณการเจือ Ti ที่มากขึ้น นั้นแสดงว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุเกิดขึ้น ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นนี้อาจเป็นเพราะการเจืออะตอมที่มีขนาดของรัศมีไอออนต่างกัน โดยเมื่อพิจารณาขนาดของรัศมีไอออนของอินเดียม (In^{+3}) และไทเทเนียม (Ti^{+4}) พบว่ารัศมีไอออนของไทเทเนียมมีขนาดน้อยกว่ารัศมีไอออนของอินเดียม โดย In^{+3} มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.94 Å และไทเทเนียม (Ti^{+4}) มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.74 Å [56] ซึ่งเมื่อเจือ Ti มากขึ้น อาจส่งผลให้ค่าคงที่ระนาบผลึกระหว่างอะตอมไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไป จึงทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ M.F. van Hest และคณะ [56] ที่ได้ทำการศึกษาโครงสร้างเฟสของฟิล์ม ITiO โดยพบว่าเมื่อทำการเจือ Ti ในปริมาณ 0-8 at.% จะเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกเชิงซ้อนของ In_2O_3 และไม่พบการเปลี่ยนโครงสร้างของฟิล์ม เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti มากขึ้น ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นนี้อาจเป็นเพราะอะตอมของธาตุทั้งสองมีรัศมีไอออนต่างกันดังที่กล่าวข้างต้น นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ M.P. Taylor และคณะ [57] ที่ได้ทำการศึกษาโครงสร้างเฟสของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือสังกะสี (Zn-doped In_2O_3) โดยพบว่าโครงสร้างของฟิล์มและค่าคงที่ระนาบผลึกจะไม่มีการเปลี่ยนแปลง เมื่อทำการเจือ Zn น้อยกว่า 10%



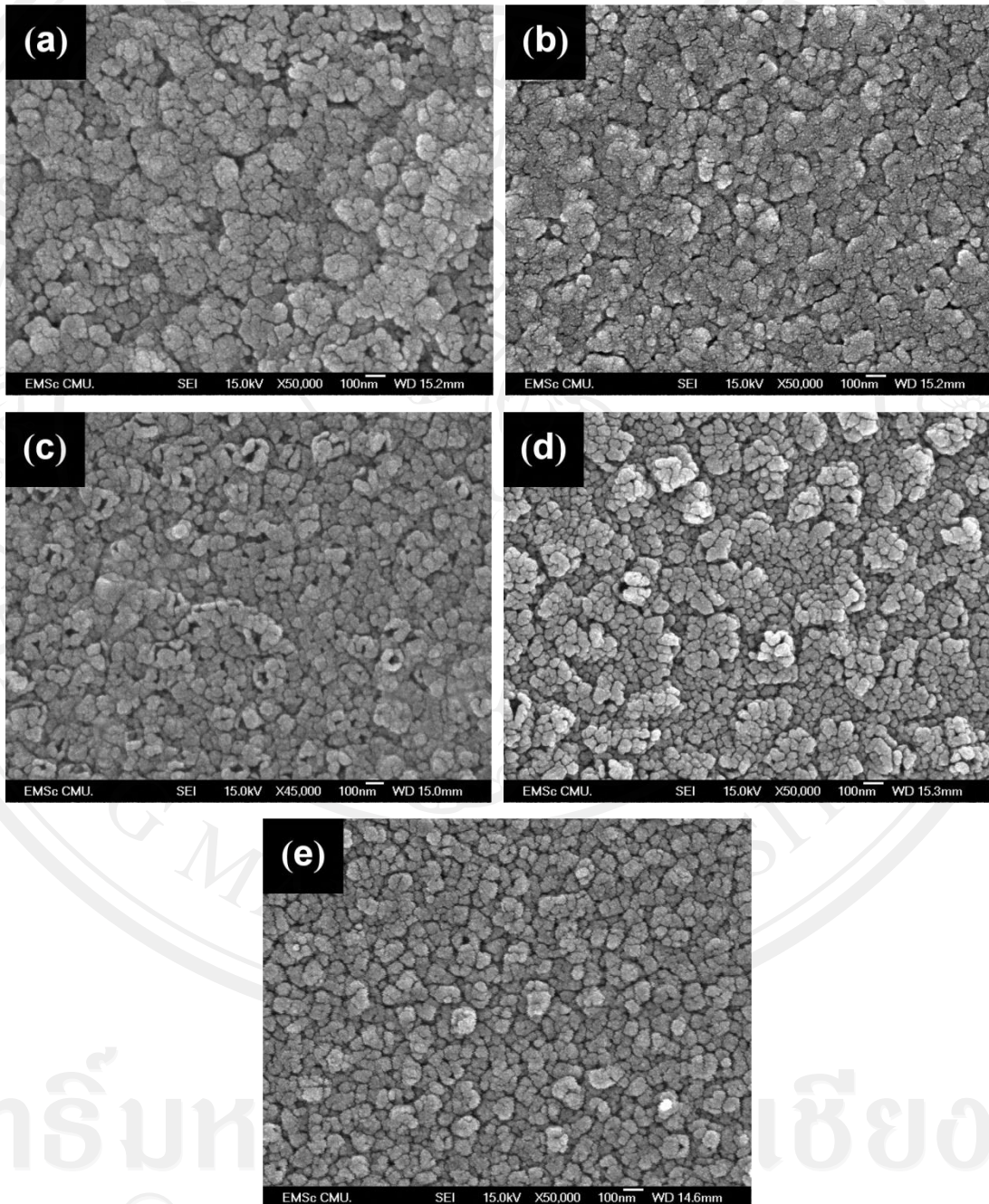
รูป 4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์ม ITiO ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C เมื่อเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS

4.1.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

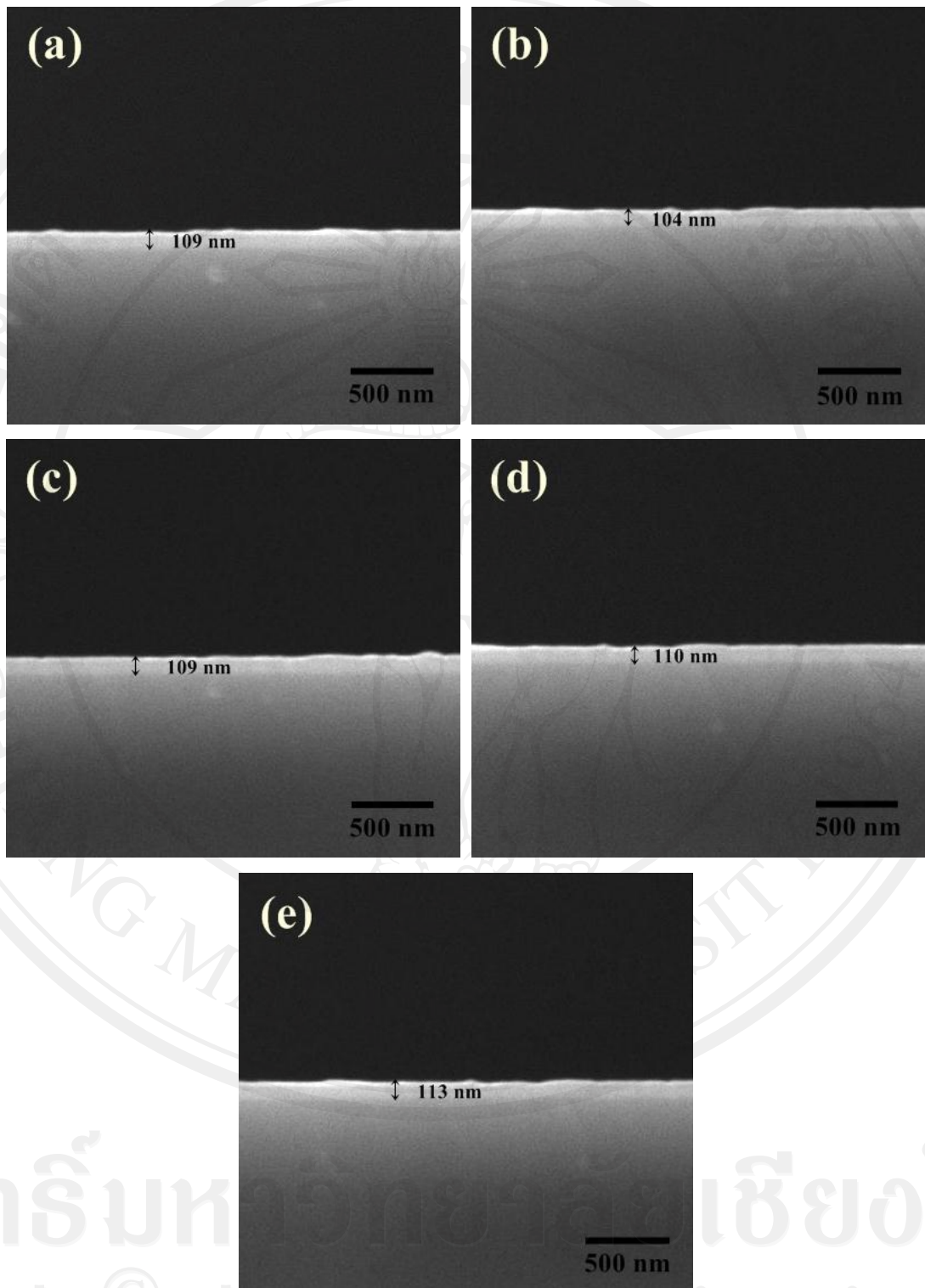
เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวฟิล์ม ITiO ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า ดังรูป 4.2 พบว่า ฟิล์ม ITiO จะมีลักษณะรูปร่างคล้ายเกาะ (island-like structure) โดยทั่วไปแล้วพบว่า การเจือ Ti ลงในอินเดียมออกไซด์จะส่งผลให้อนุภาคของฟิล์มมีลักษณะกลมและสม่ำเสมอมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของภาคตัดขวางฟิล์ม ITiO ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า พบว่าฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.1 at.% จะมีความหนาประมาณ 109, 104, 109, 110 และ 113 nm ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 4.3

จากรูป 4.2 พบว่าฟิล์มที่ทำการเจือ Ti เท่ากับ 0.01 และ 0.03 at.% ฟิล์มจะมีรูปร่างคล้ายเกาะและเห็นขอบเกรนไม่ค่อยชัดเจน สังเกตเห็นรูพรุนในเนื้อฟิล์มค่อนข้างมาก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.05 at.% พบว่ารูปร่างของอนุภาคจะกลมขึ้น มีความใกล้เคียงกันมากขึ้นและยังสังเกตเห็นได้ว่าปริมาณของรูพรุนนั้นลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.07 และ 0.1 at.% พบว่าฟิล์มมีความแน่นตัว (densely packed) มากขึ้น ปริมาณของรูพรุนในเนื้อฟิล์มลดลง ลักษณะรูปร่างของอนุภาคจะกลม (granular shape) และมีความใกล้เคียงกันสูง โดยฟิล์มที่ทำการเจือ Ti

เท่ากับ 0.1 at.% จะมีรูปร่างอนุภาคกลม มีลักษณะใกล้เคียงกันและมีความสม่ำเสมอ (uniform) มากที่สุด อีกทั้งยังพบว่าฟิล์มมีความแน่นตัวสูงสุด เนื่องจากไม่พบรูพรุนในเนื้อฟิล์ม



รูป 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวฟิล์ม ITiO เมื่อเจือ Ti ในปริมาณ (a) 0.01 at.% (b) 0.03 at.% (c) 0.05 at.% (d) 0.07 at.% และ (e) 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

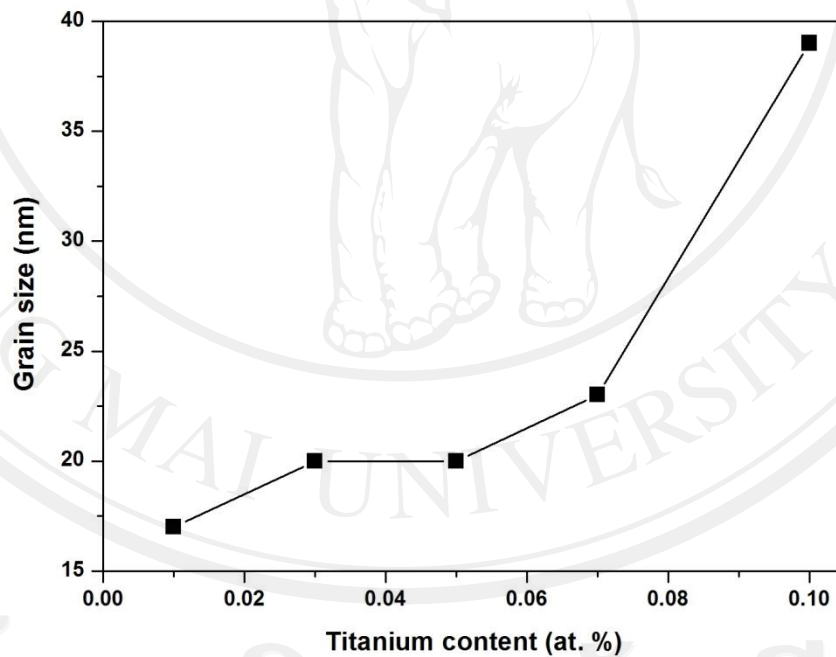


รูป 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของภาคตัดขวางฟิล์ม ITiO เมื่อเจือ Ti ในปริมาณ (a) 0.01 at.% (b) 0.03 at.% (c) 0.05 at.% (d) 0.07 at.% และ (e) 0.1 at.% อบอ่อนที่ อุณหภูมิ 450 °C ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า

4.1.3 ขนาดเกรน

จากการนำฟิล์ม ITiO ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C ไปวิเคราะห์ขนาดของเกรนด้วยวิธีการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ย (average grain size, \bar{d}) จากสมการของเดอบาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti จะส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยจะแสดงผลดังตาราง 4.1 และเมื่อนำค่าที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยกับปริมาณการเจือ Ti (at.%) จะได้ผลดังรูป 4.4

เมื่อพิจารณารูป 4.4 แสดงขนาดของเกรนที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เพียงเล็กน้อย (0.01 at.%) ฟิล์มจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 17 nm แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.05 at.% พบว่าฟิล์มจะมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้นเล็กน้อย โดยมีขนาดเท่ากับ 20 nm และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.07 และ 0.1 at.% จะพบว่าขนาดของเกรนจะเพิ่มตามปริมาณการเจือ Ti ที่เพิ่มขึ้น โดยมีขนาดเท่ากับ 23 และ 39 nm ตามลำดับ



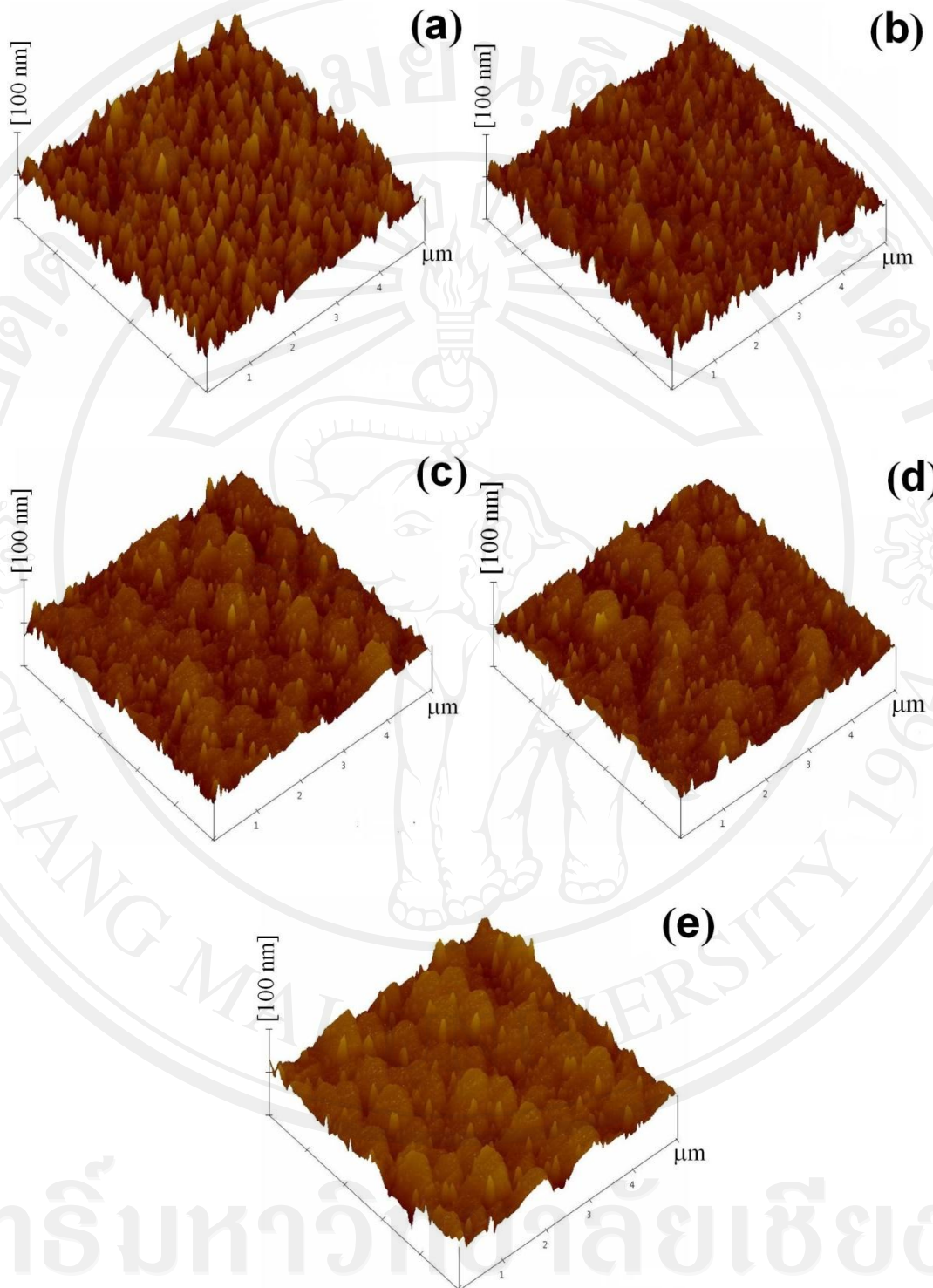
รูป 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ti ที่มีต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์ม ITiO หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C

ตาราง 4.1 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของฟิล์ม ITiO ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C

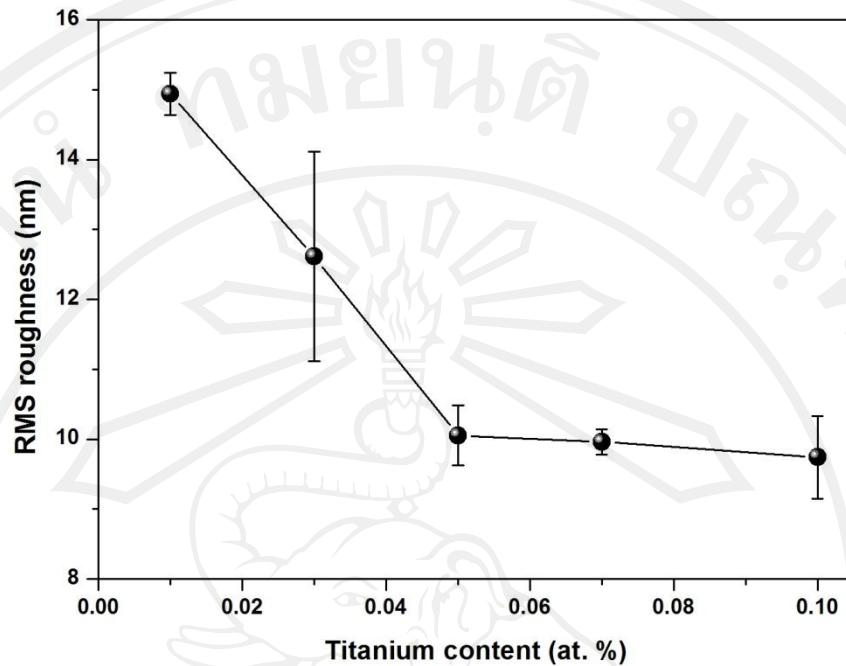
Ti content (at.%)	Grain size (nm)
0.01	17
0.03	20
0.05	20
0.07	23
0.1	39

4.1.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม
เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอมของผิวฟิล์ม ITiO ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ขนาดการส่องกราด (scan size) เท่ากับ 5×5 μm ดังรูป 4.5 พบว่าเมื่อเจือ Ti ในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลให้ค่าเฉลี่ยกำลังสอง (root mean square; RMS) ของความหยาบผิว (roughness) ของฟิล์ม มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อนำค่าที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ti (at.%) ที่มีต่อค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวได้ผลดังรูป 4.6

จากรูป 4.5 ภาพที่ได้มีลักษณะของพื้นผิวที่แตกต่างกัน โดยความแตกต่างพิจารณาจากสีของพื้นผิว โดยสีเข้มแสดงพื้นผิวที่เป็นบริเวณหลุมลึก (valley) ส่วนสีอ่อนแสดงถึงพื้นผิวบริเวณที่นูนขึ้น (peak) ซึ่งผลการทดลองพบว่าฟิล์มที่ทำการเจือ Ti เท่ากับ 0.01 at.% จะมีค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวเท่ากับ 14.93 nm เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.03 at.% จะส่งผลให้ค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวลดลงเล็กน้อย โดยมีค่าเท่ากับ 12.61 nm และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.07 และ 0.1 at.% พบว่าฟิล์มจะมีความเรียบ (smooth) มากขึ้นและค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวจะลดลงตามปริมาณการเจือ Ti ที่เพิ่มขึ้น โดยมีเท่ากับ 9.96 และ 9.74 nm ตามลำดับ



รูป 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอมของฟิล์ม ITiO เมื่อเจือ Ti ในปริมาณ (a) 0.01 at.% (b) 0.03 at.% (c) 0.05 at.% (d) 0.07 at.% และ (e) 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C ที่ขนาดการส่องกราด 5×5 μm



รูป 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ti ที่มีต่อค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวของฟิล์ม ITiO หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C

4.1.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม

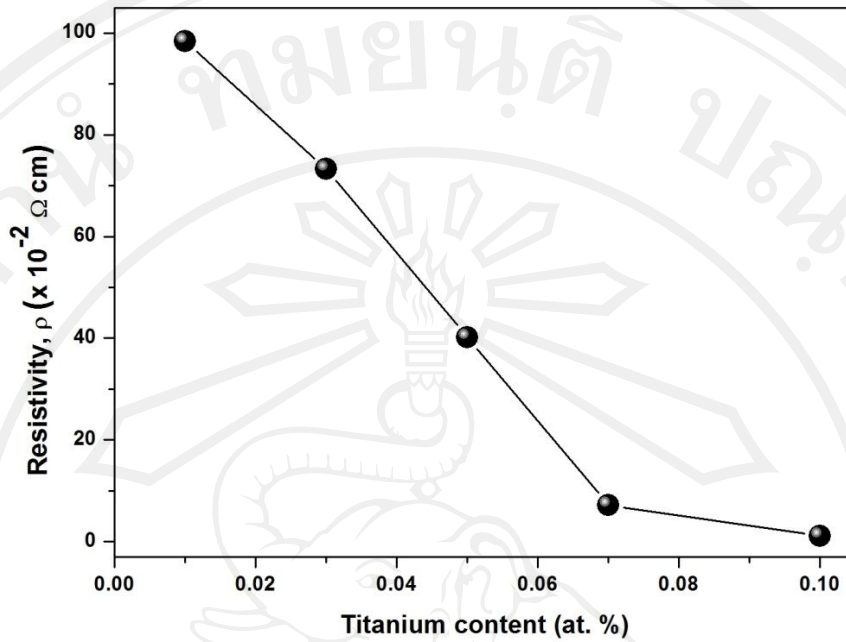
4.1.5.1 สภาพต้านทานไฟฟ้า

เมื่อนำฟิล์ม ITiO ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C มาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า โดยทำการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิคแวนเดอร์พาว แล้วนำมาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการ 3.9 และสมการ 3.10 เมื่อนำข้อมูลค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ti ที่มีต่อค่าสภาพการต้านไฟฟ้าจะได้รับความสัมพันธ์ดังรูป 4.7

เมื่อพิจารณารูป 4.7 พบว่าการเจือ Ti ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ที่เผาอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C มีค่าลดลง โดยฟิล์มที่มีปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01 at.% จะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า $98.4 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงเหลือ $1.1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ โดยค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดอยู่ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% ทั้งนี้อาจจะเป็นเนื่องจากพฤติกรรมกรรมการนำไฟฟ้าของสาร ITiO เป็นชนิด n-type ซึ่งเป็นการนำไฟฟ้าโดยใช้อิเล็กตรอนอิสระ (electron free) เป็นประจุพาหะ (carrier charge) ปกติโครงสร้างของ In_2O_3 จะมีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นจากช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) โดยช่องว่างออกซิเจน 1 ตำแหน่ง จะให้อิเล็กตรอนอิสระ 2 ตัว แต่เมื่อทำการเจือ

ด้วย Ti จะทำให้อะตอมของ Ti^{+4} เข้าไปแทนที่ (substitution) ตำแหน่งประจุบวก (cation) ของอะตอมของ In^{+3} ในแลตทิซ ซึ่งการแทนที่ของอะตอม Ti^{+4} ในตำแหน่งของอะตอม In^{+3} 1 อะตอมจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระ 1 ตัว และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti อะตอมของ Ti^{+4} จะเกิดการแทนที่ในตำแหน่งของอะตอม In^{+3} มากขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนอิสระ (carrier density) เพิ่มขึ้นตาม ดังนั้นค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจึงมีค่าต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti

นอกจากนี้สาเหตุที่การเจือ Ti สามารถช่วยลดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO นั้นอาจเกิดจากการเพิ่มปริมาณการเจือ Ti ส่งผลให้ความเป็นผลึกของฟิล์มเพิ่มขึ้น ซึ่งจากผลการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูป 4.1 จะสังเกตเห็นว่าความเข้มของพีคระนาบผลึก (222), (400), (440) และ (622) จะสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti และจากผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบแรงอะตอมรวมทั้งขนาดเกรนเฉลี่ย ดังรูป 4.2, 4.5 และ 4.4 ตามลำดับ พบว่าเมื่อทำการเจือ Ti ในปริมาณที่มากขึ้น จะทำให้ฟิล์มมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้น มีความสม่ำเสมอและมีความแน่นตัวมากขึ้น เนื่องจากรูพรุนในเนื้อฟิล์มลดลง อีกทั้งยังทำให้ฟิล์มมีผิวหน้าที่เรียบขึ้น ค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวของฟิล์มมีค่าลดลง ดังนั้นเมื่อฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้น จุกบกพร่อง (defect) จากรูพรุนและขอบเกรนลดลง จึงส่งผลให้การกระเจิงของอิเล็กตรอนอิสระหรือประจุพาหะ (charge carrier) ที่บริเวณจุกบกพร่องและขอบเกรนลดลง อีกทั้งเมื่อความหยาบผิวของฟิล์มลดลงจะทำให้การสะสมของประจุบริเวณผิวหน้าลดลง เนื่องจากอิเล็กตรอนถูกกักที่ผิวของฟิล์มลดลง ทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (hall mobility) ในฟิล์มเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงตามไปด้วย [58]



รูป 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ti ที่มีต่อค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C

ตาราง 4.2 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C

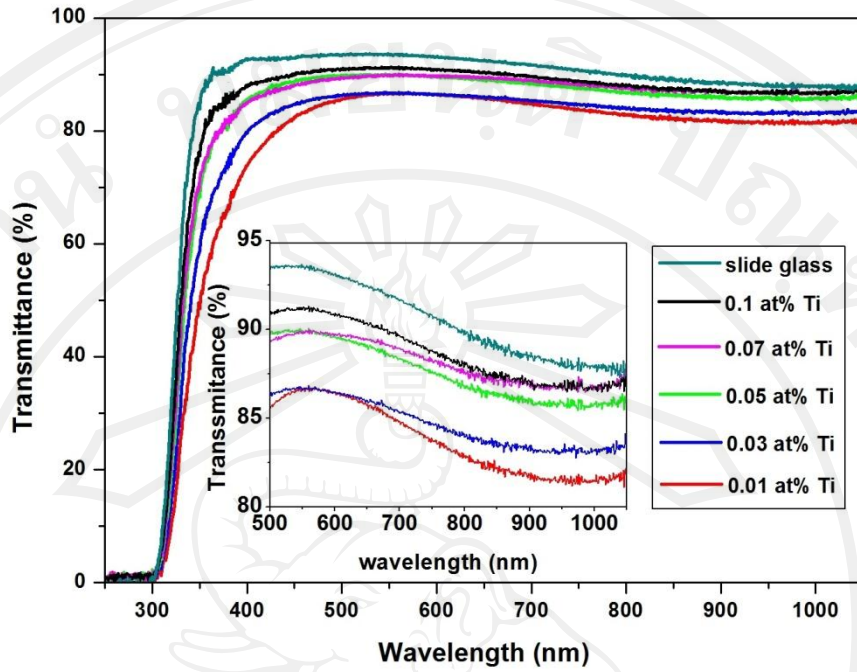
Ti content (at.%)	Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)
0.01	98.4×10^{-2}
0.03	77.3×10^{-2}
0.05	40.2×10^{-2}
0.07	7.2×10^{-2}
0.1	1.1×10^{-2}

4.1.6 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียม

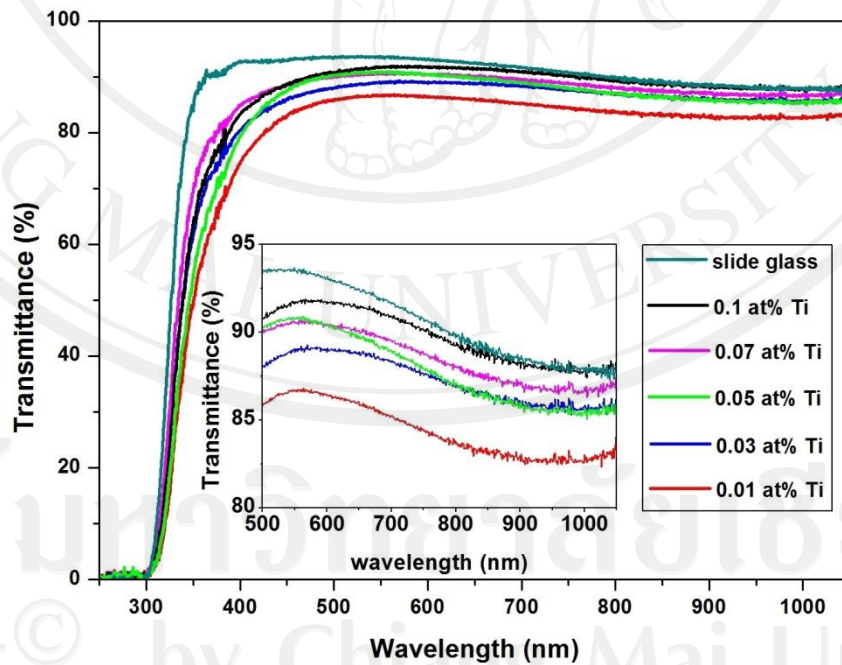
4.1.6.1 ร้อยละการส่องผ่านแสง

เมื่อนำฟิล์ม ITiO ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% ก่อนการอบอ่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C มาศึกษาสมบัติทางแสง โดยทำการวัดค่าร้อยละการส่องผ่านของแสง ในช่วงความยาวคลื่น 250-1100 nm ด้วยเทคนิค UV-Vis-NIR spectrophotometer เมื่อนำข้อมูลค่าร้อยละการส่องผ่านแสงของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ti ที่มีต่อค่าร้อยละการส่องผ่านแสงจะได้ความสัมพันธ์ดังรูป 4.8 และ 4.9 พบว่าการเพิ่มปริมาณการเจือ Ti ลงใน In_2O_3 ส่งผลให้แนวโน้มของการส่องผ่านแสงมีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจนและมีค่าสูงสุดที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% และเมื่อนำฟิล์มมาผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C พบว่าเมื่อทำการเจือ Ti ในปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้ค่าการส่องผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ (visible light) และช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้ (near infrared; NIR) สูงขึ้นมากกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบอ่อน

เมื่อพิจารณารูป 4.8 และ 4.9 พบว่าก่อนการอบอ่อนฟิล์มที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01 และ 0.03 at.% ค่าการส่องผ่านของแสงจะประมาณ 84% ในช่วงความยาวคลื่นแสง 400-800 nm เมื่อนำฟิล์มมาทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C จะพบว่าการส่องผ่านแสงของจะเพิ่มขึ้นจาก 84% เป็น 86% และ 88% ตามลำดับ ในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.07 at.% พบว่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm จะเพิ่มขึ้นเป็น 89% โดยฟิล์มที่มีปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% จะมีการส่องผ่านแสงสูงสุดประมาณ 91% นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเจือ Ti จะส่งผลให้การส่องผ่านแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้ (ความยาวคลื่นแสง 800-1100 nm) มีค่าสูงขึ้นตาม โดยฟิล์มที่ทำการเจือ Ti ตั้งแต่ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.07 at.% จะมีการส่องผ่านแสงประมาณ 83.2%, 86.10%, 86.05% และ 87.26% ตามลำดับ ในช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้ และจะมีค่าสูงสุดประมาณ 88.41% ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% สาเหตุที่ทำให้ฟิล์ม ITiO ที่มีปริมาณการเจือ Ti เพิ่มขึ้นแสดงสมบัติทางแสงออกมาเช่นนี้น่าจะเป็นเพราะพบว่าเมื่อทำการเจือ Ti ในปริมาณที่มากขึ้น จะทำให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้น เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น มีจุดบกพร่องที่เกิดจากรูพรุนในเนื้อฟิล์มลดลง อีกทั้งยังทำให้ฟิล์มมีผิวหน้าที่เรียบขึ้น ค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวของฟิล์มมีค่าลดลง ดังนั้นจึงทำให้การกระเจิงของแสงลดลง ส่งผลให้การส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้สูงขึ้น



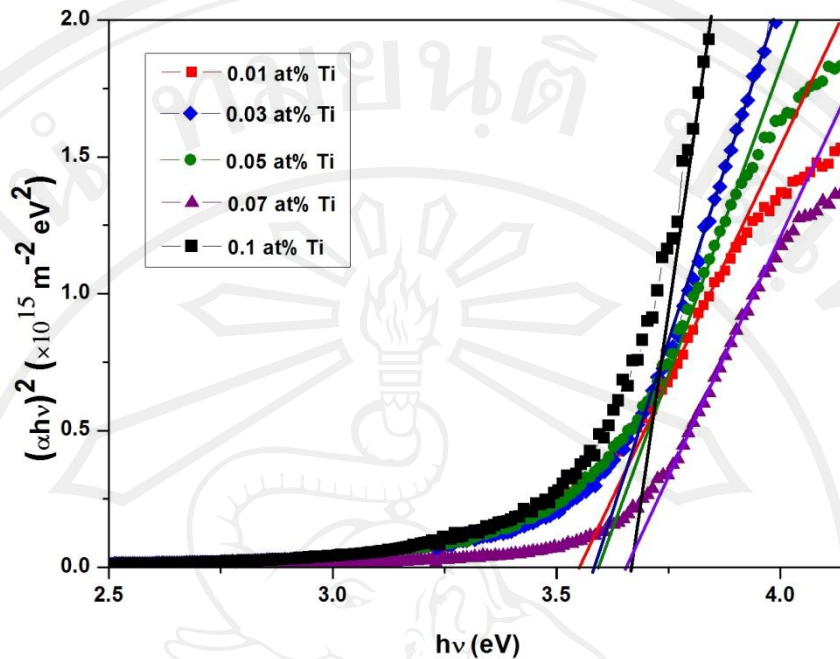
รูป 4.8 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% ก่อนอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C



รูป 4.9 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C

4.1.6.2 การประมาณค่าแถบช่องว่างพลังงาน

เมื่อนำฟิล์ม ITiO ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% หลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C มาศึกษาสมบัติทางแสง โดยทำการวัดค่าร้อยละการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 250-1100 nm ด้วยเทคนิค UV-Vis-NIR spectrophotometer เมื่อนำข้อมูลค่าร้อยละการส่องผ่านแสงของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเจือ Ti ที่มีต่อค่าร้อยละการส่องผ่านแสงจะให้ความสัมพันธ์ดังรูป 4.9 โดยค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) สามารถหาได้จากการนำค่าการส่องผ่านแสงที่ได้ไปคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจากสมการ 2.11 และสามารถหาค่าประมาณช่องว่างแถบพลังงานจากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ พลังงานของโฟตอน ($h\nu$) จะให้ความสัมพันธ์ดังรูป 4.10 จากนั้นลากเส้นตรงตัดแกนพลังงานโฟตอนจะได้ค่าประมาณของช่องว่างแถบพลังงาน จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti จะส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มที่ทำการเจือ Ti เท่ากับ 0.01 at.% จะมีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.55 eV เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.03 at.% จะส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้น โดยมีค่าประมาณ 3.58 eV และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.07 และ 0.1 at.% พบว่าฟิล์มจะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานมากขึ้นตามปริมาณการเจือ Ti ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าประมาณ 3.65 และ 3.67 eV ตามลำดับ ซึ่งค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงขอบเขตการดูดกลืนแสง (absorption edge) หรือระดับพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (valence band) ย้ายสถานะพลังงานไปยังแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ซึ่งค่าช่องว่างพลังงานนี้จะเป็นตัวกำหนดตำแหน่งในการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสงโฟตอน เมื่อพลังงานที่ได้รับจากช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบมีค่าน้อยกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์ม ITiO ฟิล์มก็จะมีส่งผ่านแสงออกมาทั้งหมด จึงเกิดการส่องผ่านแสงที่ตำแหน่งความยาวคลื่นที่ต่างกัน โดยความยาวคลื่นแสงที่จะถูกดูดกลืนเพื่อใช้เป็นพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนระดับชั้นพลังงานสามารถหาได้ความสัมพันธ์ของสมการ 3.8 จะพบว่าเมื่อช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้นจะทำให้ขอบเขตการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นสั้นลง นั้นหมายความว่าต้องใช้พลังงานมากขึ้น หรือเกิดการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นลงในกระบวนการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน โดยฟิล์มที่ทำการเจือ Ti เท่ากับ 0.01 at.% จะมีขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 349 nm เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.03 at.% จะมีขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 347 nm และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Ti เป็น 0.07 และ 0.1 at.% พบว่าฟิล์มจะมีขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 339 และ 338 nm ตามลำดับ



รูป 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และพลังงานโฟตอน (hv) ของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.01-0.1 at.% หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 450 °C

4.2 การเตรียมฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียมโดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิต่างกัน

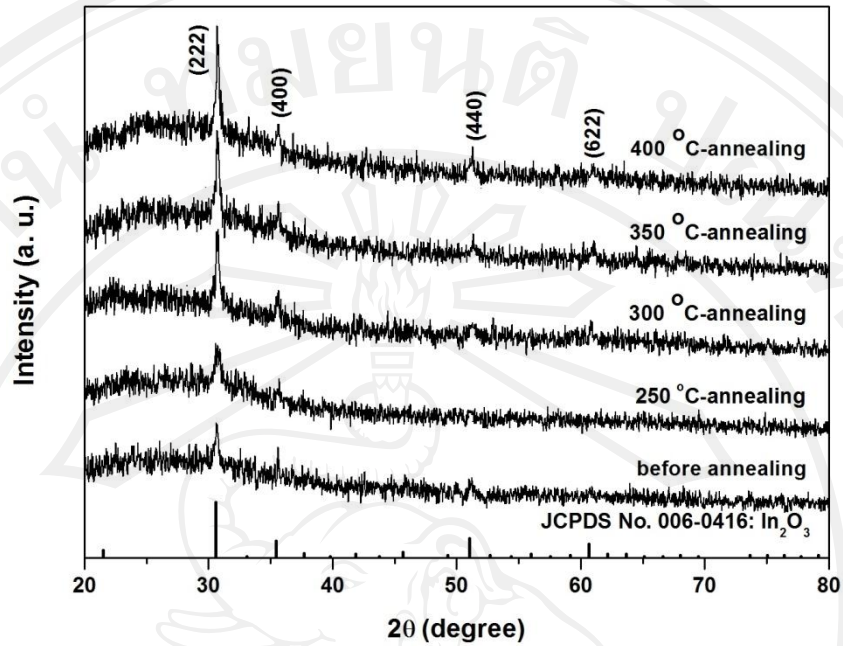
จากหัวข้อที่ 4.1 ที่ผ่านมามีได้นำเสนอผลการเจือของไทเทเนียมในฟิล์มอินเดียมออกไซด์จะพบว่าปริมาณการเจือที่เหมาะสมที่จะทำให้ฟิล์มอินเดียมออกไซด์มีสมบัติที่ดีนั้น น่าจะเป็นฟิล์มที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% ซึ่งฟิล์มนี้จะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูงขึ้นและมีค่าการส่องผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้และช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นสั้นสูงขึ้น ดังนั้นงานวิจัยขั้นต่อไปจึงได้ฟิล์มอินเดียมออกไซด์เจือไทเทเนียมที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% มาทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 250, 300, 350 และ 400 °C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่างกันที่มีต่อสมบัติของฟิล์ม โดยนำไปตรวจสอบการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและเฟส โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์ม พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองไว้เป็นลำดับดังนี้

4.2.1 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการนำสารตั้งต้น ได้แก่ สารละลายอินเดียมเตตระคลอไรด์ (InCl_3) และสารละลายไทเทเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) ที่อัตราส่วนการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% มาผสมกันที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เอทานอล 100% เป็นตัวทำละลายและใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวช่วยให้สารมีความสามารถในการละลาย (solubility) ดีขึ้น จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้มาพ่นละอองด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรไลซิสบนกระจกสไลด์ (microscope slide) ที่มีอุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ อัตราการพ่น 12 นาที่ต่อหนึ่งแผ่นฟิล์ม แล้วนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 250, 300, 350 และ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จากนั้นทำการตรวจสอบเฟสของฟิล์มที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ได้ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลดังรูป 4.11 ซึ่งพบว่าฟิล์มที่เตรียมได้ทั้งสิ้นจะจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร In_2O_3 ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 006-0416 ที่เป็นผลึกเชิงซ้อนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (body center cubic) เหมือนกัน ดังแสดงรายละเอียดในภาคผนวก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะมีผลให้ฟลักที่ระนาบผลึก (222), (400), (440) และ (622) มีความเข้มที่สูง นั้นหมายความว่า การเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนส่งผลทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิอบอ่อนฟิล์มสูงขึ้นจะเป็นการเพิ่มพลังงานกระตุ้นให้อะตอมสามารถจัดเรียงตัวในระนาบผลึกที่เกิดง่าย ส่งผลให้ผลึกมีความสมบูรณ์มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจะพบว่าลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มไม่ปรากฏฟลักการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกที่สอดคล้องกับอะตอมของไทเทเนียมในโครงสร้าง นั้นแสดงว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุเกิดขึ้น ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นนี้อาจเป็นเพราะการเจืออะตอมที่มีขนาดของรัศมีไอออนต่างกัน โดยเมื่อพิจารณาขนาดของรัศมีไอออนของอินเดียม (In^{+3}) และไทเทเนียม (Ti^{+4}) พบว่ารัศมีไอออนของไทเทเนียมมีขนาดน้อยกว่ารัศมีไอออนของอินเดียม โดย In^{+3} มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.94 \AA และไทเทเนียม (Ti^{+4}) มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.74 \AA [56] ซึ่งอาจส่งผลให้ค่าคงที่ระนาบผลึกระหว่างอะตอมไม่เกิดการเปลี่ยนไป จึงทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังที่ได้อธิบายในผลการทดลองที่

4.1.1

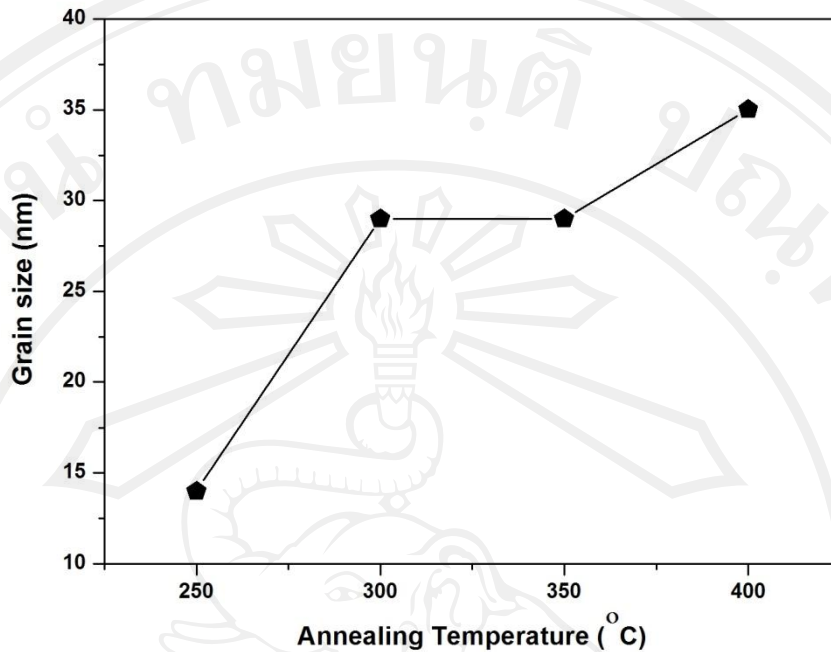


รูป 4.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์ม ITiO ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250-400 °C เมื่อเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS

4.2.2. ขนาดเกรน

จากการนำฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ 400 °C ไปวิเคราะห์ขนาดของเกรนด้วยวิธีการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ย (average grain size, δ) จากสมการของเดอบาย-เชอร์เรอร์ (Debye-Scherrer) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไป จะส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยขนาดของเกรนเฉลี่ยจะแสดงดังตาราง 4.3 และเมื่อนำค่าที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิต่อไปที่มีต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์ม จะได้ผลดังรูป 4.12

เมื่อพิจารณาจากรูป 4.12 แสดงขนาดเกรนของฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250-450 °C พบว่า เมื่อทำการอบอ่อนฟิล์มที่อุณหภูมิ 250 °C ฟิล์มจะมีขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ 14 nm แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปเป็น 300 °C ฟิล์มจะมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น โดยขนาดเท่ากับ 29 nm และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปเป็น 400 °C จะพบว่าขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ Ti ที่เพิ่มขึ้น โดยมีขนาดเท่ากับ 35 nm



รูป 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.%

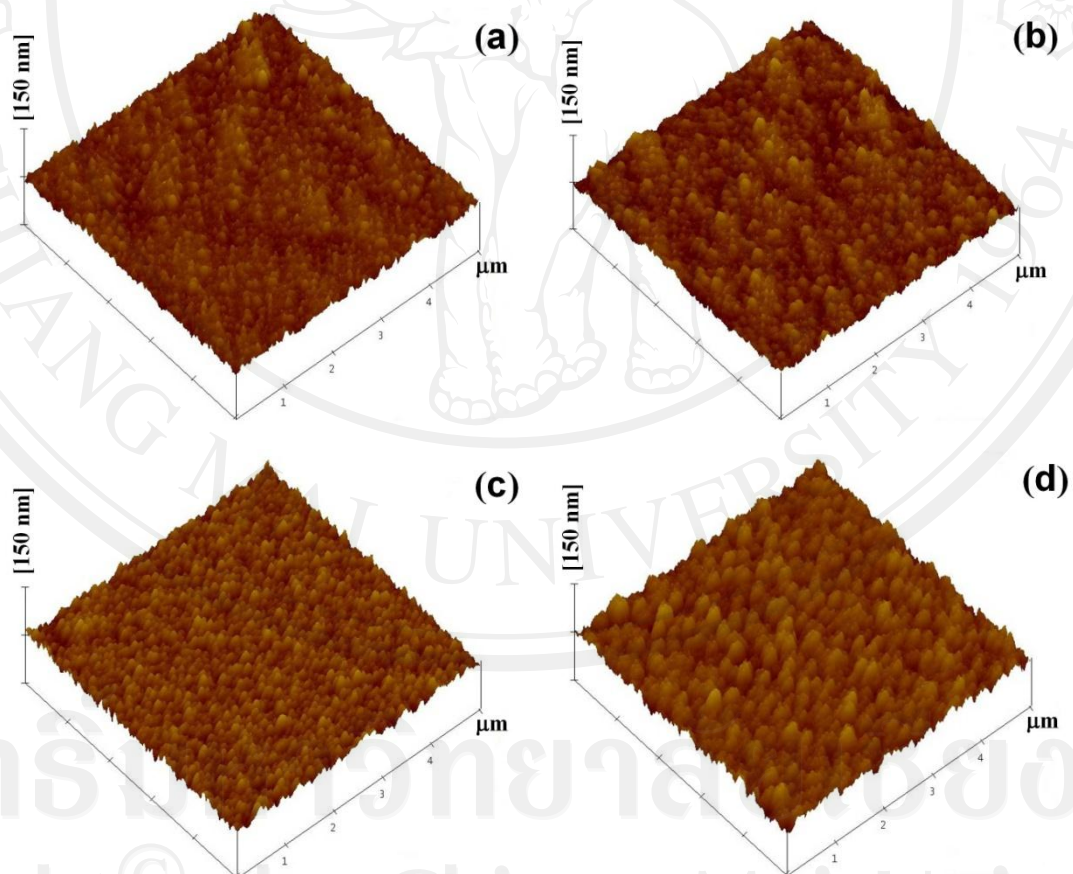
ตาราง 4.3 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250-400 °C

Annealing Temperature (°C)	Grain size (nm)
250	14
300	29
350	29
400	35

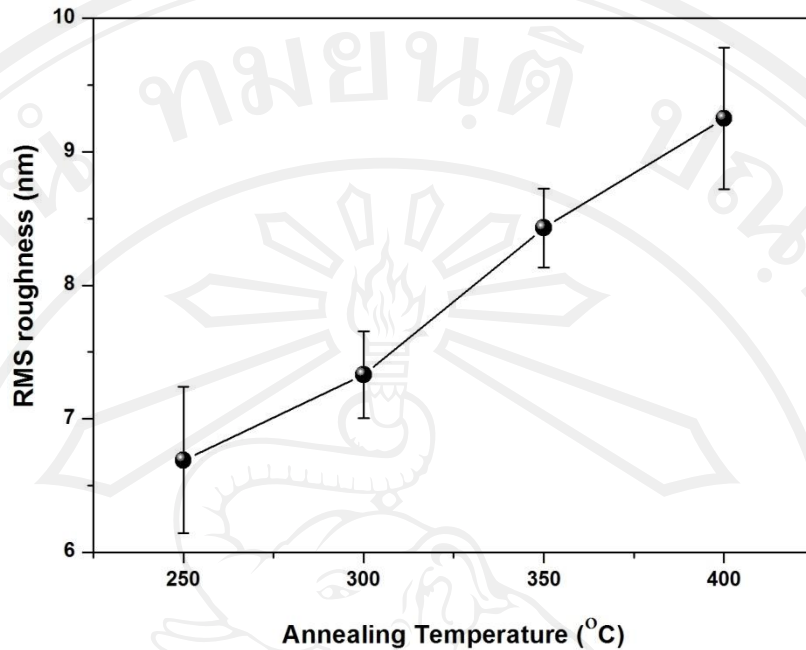
4.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอม เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอมของผิวฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ขนาดการส่องกราด (scan size) เท่ากับ 5×5 μm ดังรูป 4.13 พบว่าเมื่ออบอ่อนด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้น จะส่งผลให้ค่าเฉลี่ยกำลังสอง (root mean square; RMS) ของความหยาบผิว (roughness) ของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากอุณหภูมิลอบอ่อนที่สูงขึ้นจะเป็นการเพิ่ม

พลังงานกระตุ้นให้การก่อตัวขึ้นเป็นผลึก (crystal nucleation) ของฟิล์มมีค่ามากขึ้น เมื่อนำค่าที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวจะได้ผลดังรูป 4.14

จากรูป 4.13 ภาพที่ได้มีลักษณะของพื้นผิวที่แตกต่างกัน โดยความแตกต่างพิจารณาจากสีของพื้นผิว โดยสีเข้มแสดงพื้นผิวที่เป็นบริเวณหลุมลึก (valley) ส่วนสีอ่อนแสดงถึงพื้นผิวบริเวณที่นูนขึ้น (peak) ซึ่งผลการทดลองพบว่าฟิล์มที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250°C จะมีค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวเท่ากับ 6.69 nm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนเป็น 300°C จะส่งผลให้ค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยมีค่าเท่ากับ 7.33 nm และเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเป็น 350 และ 400°C พบว่าฟิล์มจะมีความขรุขระมากขึ้นและค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อนที่เพิ่มขึ้น โดยมีเท่ากับ 8.43 และ 9.26 nm ตามลำดับ



รูป 4.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบแรงอะตอมของฟิล์ม ITiO เมื่อปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ $0.1\text{ at.}\%$ อบอ่อนที่อุณหภูมิ (a) 250°C (b) 300°C (c) 350°C และ (e) 400°C ที่ขนาดการส่องกราด $5 \times 5\ \mu\text{m}$



รูป 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.%

4.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

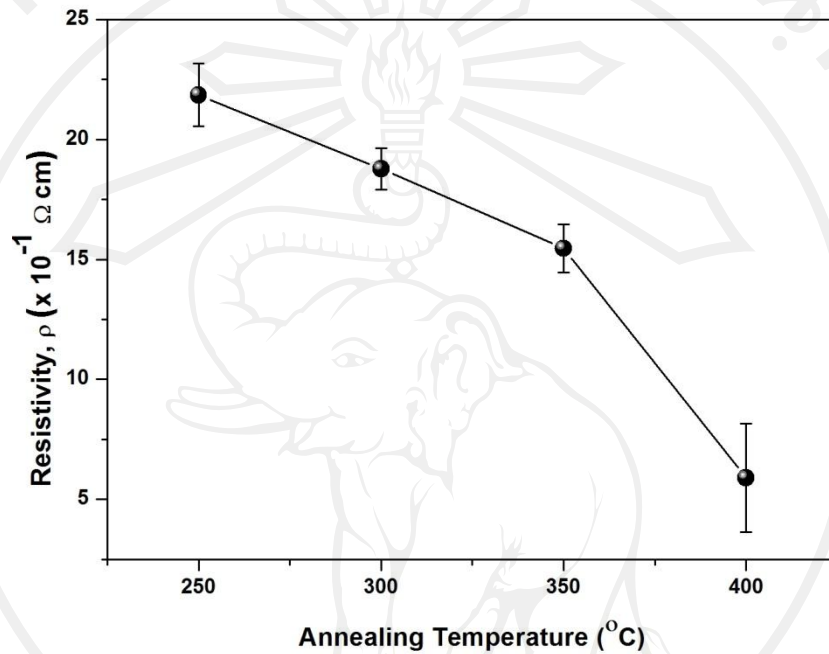
4.2.4.1 สภาพต้านทานไฟฟ้า

เมื่อนำฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า โดยทำการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิคโพร์พอยท์โพรบ แล้วนำมาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการ 3.11 และสมการ 3.12 เมื่อนำข้อมูลค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อค่าสภาพการต้านไฟฟ้ากับจะได้ความสัมพันธ์ดังรูป

4.15

เมื่อพิจารณารูป 4.15 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนจะส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO มีค่าลดลง โดยฟิล์มที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250 °C จะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ $21.9 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนฟิล์มจนถึง 400 °C ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงเหลือ $5.9 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนจะส่งผลให้ความเป็นผลึกของฟิล์มเพิ่มขึ้น ซึ่งจากผลการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูป 4.11 จะสังเกตเห็นว่าความเข้มของพีคระนาบผลึก (222), (400), (440) และ (622) จะสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้นจึงส่งผลให้การกระเจิงของอิเล็กตรอนอิสระ

หรือประจุพาหะ (charge carrier) ที่บริเวณจุดบกพร่องลดลง ทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (hall mobility) ในฟิล์มเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงตามไปด้วย [58]



รูป 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อค่าสภาพต้านไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.%

ตาราง 4.4 ค่าสภาพต้านไฟฟ้าของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250-400 °C

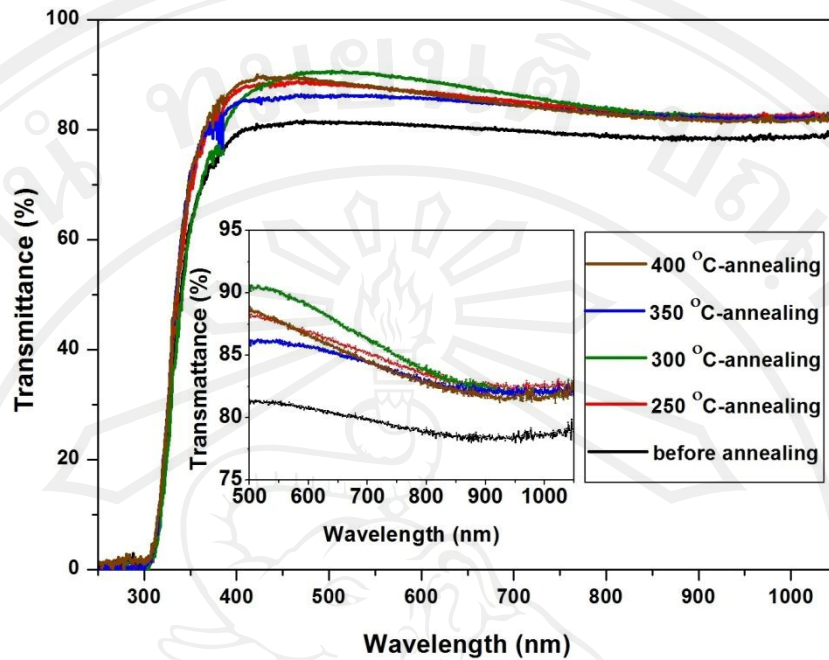
Annealing temperature (°C)	Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)
250	21.9×10^{-1}
300	18.8×10^{-1}
350	15.5×10^{-1}
400	5.8×10^{-1}

4.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแสง

4.2.5.1 ร้อยละการส่องผ่านแสง

เมื่อนำฟิล์ม ITiO₂ ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาศึกษาสมบัติทางแสง โดยทำการวัดค่าร้อยละการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 250-1100 nm ด้วยเทคนิค UV-Vis-NIR spectrophotometer เมื่อนำข้อมูลค่าร้อยละการส่องผ่านแสงของฟิล์มแต่ละเงื่อนไข มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อค่าร้อยละการส่องผ่านแสงจะได้รับความสัมพันธ์ดังรูป 4.16 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนจะส่งผลให้แนวโน้มของค่าการส่องผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้ และช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้สูงขึ้นมากกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบอ่อนอย่างชัดเจน โดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ 300 °C แต่หลังจากเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนสูงกว่า 300 °C พบว่าค่าการส่องผ่านแสงจะลดลง

เมื่อพิจารณารูป 4.16 พบว่าก่อนการอบอ่อนฟิล์ม ค่าการส่องผ่านของแสงจะประมาณ 80.5% ในช่วงความยาวคลื่นแสง 400-800 nm เมื่อนำฟิล์มมาทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250 °C จะพบว่าการส่องผ่านแสงของจะเพิ่มขึ้นจาก 80.5% เป็น 86.5% ในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ 300 °C พบว่าการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm จะเพิ่มขึ้นเป็น 87.8% ซึ่งเป็นค่าการส่องผ่านแสงสูงสุด แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนสูงขึ้นเป็น 350 และ 400 °C พบว่าการส่องผ่านแสงจะลดลงเหลือประมาณ 85.1% และ 86.5% ตามลำดับ สาเหตุที่ทำให้ฟิล์ม ITiO₂ ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 °C มีค่าการส่องผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 nm ลดลง น่าจะเป็นเพราะการอบอ่อนฟิล์มด้วยอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้นจะเป็นการเพิ่มพลังงานกระตุ้นให้การก่อตัวขึ้นเป็นผลึก (crystal nucleation) ของฟิล์มมากขึ้นจึงส่งผลให้ค่าเฉลี่ยกำลังสองความหยาบผิวของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นตาม ดังนั้นจึงทำให้การกระเจิงของแสงเพิ่มขึ้น การส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวจึงมีค่าลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า ก่อนการอบอ่อนฟิล์มค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้ (ความยาวคลื่นแสง 800-1100 nm) จะประมาณ 78.7% แต่เมื่อนำฟิล์มมาทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250 °C จะทำให้การส่องผ่านแสงเพิ่มขึ้นจาก 78.7% เป็น 80.57% แต่หลังจากเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนสูงกว่า 250 °C จะพบว่าการส่องผ่านของแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้แทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลง โดยฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300, 350 และ 400 °C จะมีการส่องผ่านแสงประมาณ 83.3%, 83.3%, 83.2% และ 83.4% ตามลำดับ ในช่วงรังสีอินฟราเรดช่วงใกล้

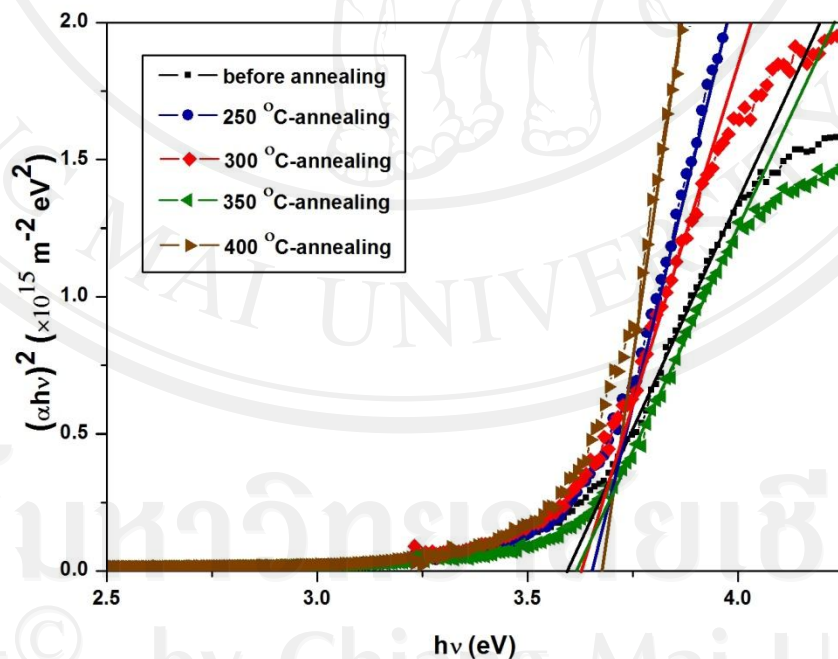


รูป 4.16 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250-400 °C

4.2.5.2 การประมาณค่าแถบช่องว่างพลังงาน

เมื่อนำฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% อบอ่อนที่อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ 400 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มาศึกษาสมบัติทางแสง โดยทำการวัดค่าร้อยละการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 250-1100 nm ด้วยเทคนิค UV-Vis-NIR spectrophotometer เมื่อนำข้อมูลค่าร้อยละการส่องผ่านแสงของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อค่าร้อยละการส่องผ่านแสงจะให้ความสัมพันธ์ดังรูป 4.16 โดยค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap) สามารถหาได้จากการนำค่าการส่องผ่านแสงที่ได้ไปคำนวณหาสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงจากสมการ 2.11 และสามารถหาค่าประมาณช่องว่างแถบพลังงานจากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานของโฟตอน ($h\nu$) จะให้ความสัมพันธ์ดังรูป 4.17 จากนั้นลากเส้นตรงตัดแกนพลังงานโฟตอนจะได้ค่าประมาณของช่องว่างแถบพลังงานจากการทดลองพบว่าการอบอ่อนฟิล์มจะส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มเพิ่มขึ้น โดยก่อนการอบอ่อนฟิล์ม จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.59 eV เมื่อนำฟิล์มมาทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250 °C จะส่งผลให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้น โดยมีค่าประมาณ 3.65 eV แต่หลังจากเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนสูงกว่า 250 °C จะพบว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลง โดยฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 300, 350 และ 400 °C จะมีช่องว่าง

แถบพลังงานเท่ากับ 3.63, 3.62 และ 3.67 eV ตามลำดับ ซึ่งค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ได้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงขอบเขตการดูดกลืนแสง (absorption edge) หรือระดับพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์ (valence band) ย้ายสถานะพลังงานไปยังแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ซึ่งค่าช่องว่างพลังงานนี้จะเป็นตัวกำหนดตำแหน่งในการปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสงโฟตอน เมื่อพลังงานที่ได้รับจากช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบมีค่าน้อยกว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์ม ITiO ฟิล์มก็จะมีส่งผ่านแสงออกมาทั้งหมด จึงเกิดการส่งผ่านแสงที่ตำแหน่งความยาวคลื่นที่ต่างกัน โดยความยาวคลื่นแสงที่จะถูกดูดกลืน เพื่อใช้เป็นพลังงานในการกระตุ้นอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนระดับชั้นพลังงานสามารถหาได้ความสัมพันธ์ของสมการ 3.8 จะพบว่าเมื่อช่องว่างแถบพลังงานเพิ่มขึ้นจะทำให้ขอบเขตการดูดกลืนแสงเกิดที่ความยาวคลื่นสั้นลง หมายความว่าต้องใช้พลังงานมากขึ้นหรือเกิดการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นลง เพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน โดยก่อนการอบอ่อนฟิล์มจะมีขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 345 nm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนเป็น 250 °C จะมีขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 340 nm และเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเป็น 300, 350 และ 400 °C พบว่าฟิล์มจะมีขอบเขตการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 342, 343 และ 338 nm ตามลำดับ



รูป 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และพลังงานโฟตอน (hv) ของฟิล์ม ITiO ที่ปริมาณการเจือ Ti เท่ากับ 0.1 at.% หลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 250-400 °C