

การศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มบางอะมอร์ฟัสซิลิคอน

บทนำ

เพื่อที่จะทราบว่าอะมอร์ฟัสซิลิคอนที่ผลิตขึ้น มีคุณภาพเหมาะสมเพียงพอ ที่จะนำไปผลิตต่อไปเป็นสิ่งประดิษฐ์ได้หรือไม่ เราจะต้องตรวจวัดคุณสมบัติพื้นฐานต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับ ได้แก่ (6)

- คุณสมบัติทางโครงสร้าง เช่น จำนวนที่เหมาะสมของอะตอมของ H ใน a-Si:H และลักษณะพันธะ ของการจับตัวของ H และ S ตลอดจนจำนวนของแขนขาด (dangling bond) หรือ localized state density ซึ่งควรจะมีจำนวนน้อยที่สุด
- คุณสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สภาพนำไฟฟ้าเมื่อถูกแสง ควรมีค่ามากจึงจะเป็นฟิล์มที่ดี และความสามารถในการโด๊ปให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p และ n
- คุณสมบัติทางแสง เช่น สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ควรมีค่ามาก ความกว้างช่องว่างพลังงานต้องมีค่าที่เหมาะสม เป็นต้น

ในงานวิจัยในระดับปริญญาบัณฑิต (7) ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้าง คุณสมบัติทางไฟฟ้า และคุณสมบัติทางแสงไปบ้างแล้ว ดังนั้นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงขอศึกษาเน้นด้านคุณสมบัติทางโครงสร้าง ต่อเนื่องจากที่เคยทำมาแล้ว โดยจะทำการทดลองหาจำนวนของแขนขาด (dangling bond) ด้วยวิธี ESR ซึ่งจะเป็นตัวบอกคุณสมบัติทางโครงสร้างของ a-Si:H ที่สำคัญตัวหนึ่ง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของ a-Si:H ด้วยการวัดจำนวนของแขนขาดด้วยวิธี Electron Spin Resonance (ESR) และนำผลที่ได้มาวิเคราะห์เปรียบเทียบกับผลของการวัดสภาพนำไฟฟ้าเมื่อถูกแสง (photoconductivity)

ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับอะมอร์ฟัสซิลิคอน

1. อะมอร์ฟัสคืออะไร

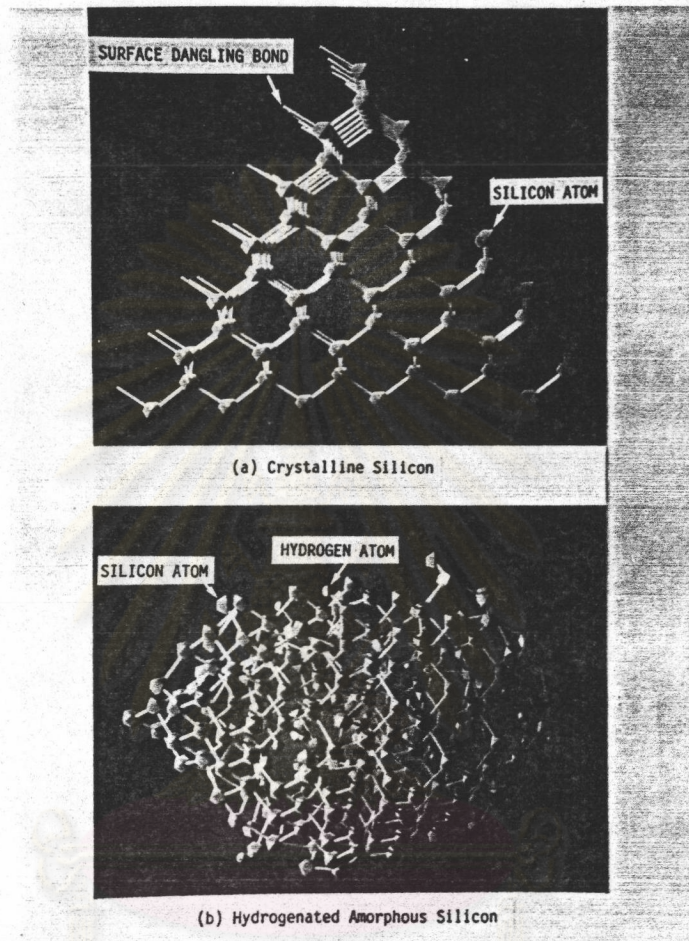
คำว่า **อะมอร์ฟัส (amorphous)** มีรากศัพท์มาจากภาษากรีกว่า a-morphe แปลว่าสิ่งซึ่งมีรูปร่างไม่แน่นอน หรือวัสดุอสัณฐาน วัสดุอะมอร์ฟัสมีโครงสร้างของอะตอมที่เรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบในช่วงระยะยาวของอะตอม (ไม่มี long range order) แต่จะมีการเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบในช่วงระยะสั้นของอะตอม (มี short range order) คำว่าช่วงระยะยาวของอะตอมนั้นหมายถึงช่วงระยะอะตอมหลาย ๆ ลิปตัว ส่วนช่วงระยะสั้นของอะตอมนั้น หมายถึงช่วงระยะอะตอมสองสามตัว รูปที่ 3.1 แสดงการเปรียบเทียบให้เห็นถึงความแตกต่างระหว่างโครงสร้างของอะตอมของวัสดุผลึกเดี่ยว และ วัสดุอะมอร์ฟัส โดยยกตัวอย่างกรณีซิลิคอนผลึกเดี่ยว (single crystal silicon) (a) และ อะมอร์ฟัสซิลิคอน (amorphous silicon) (b) ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าผลึกเดี่ยวซิลิคอนมีการเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบ ในขณะที่อะมอร์ฟัสซิลิคอนมีการเรียงตัวของอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบ

2. คุณสมบัติของวัสดุอะมอร์ฟัส

วัสดุอะมอร์ฟัสมีโครงสร้างอะตอม ที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ในช่วงระยะสั้นของอะตอมแต่ไม่เป็นระเบียบในช่วงระยะยาวของอะตอม การเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบในระยะสั้นนี้มีผลสำคัญทำให้วัสดุนี้มีคุณสมบัติคล้ายผลึกที่เกิดจากธาตุชนิดเดียวกัน แต่ในขณะที่เดียวกันเนื่องจากไม่มีระเบียบในระยะยาวของอะตอม วัสดุอะมอร์ฟัสจึงมีคุณสมบัติแปลกใหม่เพิ่มเติมไปจากผลึกดังจะได้อธิบายต่อไปนี้(3)

1. ค่าคงที่ต่าง ๆ ทางฟิสิกส์สามารถเปลี่ยนแปลงได้

ถ้าเป็นผลึกเดี่ยว เช่นผลึกซิลิคอน หรือผลึกเยอรมันเนียม ค่าคงที่ต่าง ๆ ของผลึกจะถูกกำหนดแน่นอน และการจะเติมผสมธาตุอื่นใดลงไป เพื่อให้เป็นสารประกอบ ก็มีขอบเขตอัตราส่วนที่จำกัด แต่ถ้าเป็นอะมอร์ฟัส เราสามารถสร้างสารประกอบใด ๆ ก็ได้ตามใจชอบ



รูปที่ 3.1 ลักษณะโครงสร้างของอะตอมซิลิคอนผลึกเดี่ยว a) และอะมอร์ฟัสซิลิคอน b)

ทำให้สามารถผลิตวัสดุใหม่ๆ ที่ผลิตจากผลึกไม่ได้ อาทิเช่น ผลึกซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) มีอัตราของจำนวนของซิลิคอนต่อคาร์บอนเท่ากับ 1:1 เท่านั้น ในขณะที่อะมอร์ฟัสซิลิคอนคาร์ไบด์ ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) สามารถเปลี่ยนค่า x ได้ตั้งแต่ 0 ถึง 1 จึงทำให้เราสามารถออกแบบและผลิตวัสดุที่มีค่าคงที่ทางฟิสิกส์ต่าง ๆ ตามต้องการได้ เช่น

- ค่าคงที่ทางกลศาสตร์ เช่น ถ.พ. ความแข็งแกร่ง อุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะ
- ค่าคงที่ทางไฟฟ้าเช่น สภาพนำไฟฟ้า ความกว้างของช่องว่างพลังงาน ค่าคงที่ทางแม่เหล็กและไดอิเล็กตริกต่าง ๆ
- ค่าคงที่ทางแสง เช่น ดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดูดกลืน เป็นต้น

2. การเป็นเนื้อเดียวกันตลอด

ในวัสดุพวกผลึกเดี่ยวหรือผลึกโพลี คุณสมบัติพื้นฐานต่างๆ ทางฟิสิกส์ จะขึ้นกับทิศทางของแกนผลึกและลักษณะของเส้นพรมแดน (grain boundary) แต่สำหรับวัสดุอะมอร์ฟัส เนื่องจากอะตอมเรียงตัวกันอย่างไรเป็นระเบียบ คุณสมบัติต่างๆ ทางฟิสิกส์จึงเหมือนกันตลอดทุกทิศทางของวัสดุ ในอะมอร์ฟัสไม่มีกลุ่มผลึก (grain) หรือเส้นพรมแดน ไม่มีหน้าแตกของผลึก (cleavage) ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ วัสดุอะมอร์ฟัสจึงมีข้อม้อีกหลายอย่างเช่น

- สามารถผลิตเป็นพื้นที่ใหญ่ ๆ ได้ง่าย (ทำให้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์พื้นที่ใหญ่ ๆ ได้)
- มีความแข็งแกร่ง (ทำให้ทนต่อการเสียดทาน เช่น ใช้เคลือบวัสดุ)
- มีความสามารถในการดูดกลืนแสงได้สูง (ทำให้ผลิตเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ได้)
- มีผลตอบสนองเป็นแม่เหล็กได้ดี (เช่น อะมอร์ฟัสของ FeNiSiB)

3. ในระบบเทอร์โมไดนามิกส์ จัดว่าอยู่ในภาวะไม่สมดุล

วัสดุอะมอร์ฟัสอาจเตรียมได้ด้วยวิธี หลอมวัสดุคิบให้เหลว แล้วลดยุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมิให้อะตอมมีเวลาเรียงตัวกันเป็นระเบียบ ดังนั้นพลังงานที่อยู่ภายในอะมอร์ฟัส (free energy) จึงมีค่าสูงกว่าในผลึก เป็นเหตุให้อะมอร์ฟัสมีคุณสมบัติไม่สมดุลย์ในเชิงระบบเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อเวลาผ่านไปนานๆ free energy ของอะมอร์ฟัสจะค่อยๆ ลดลง และใน

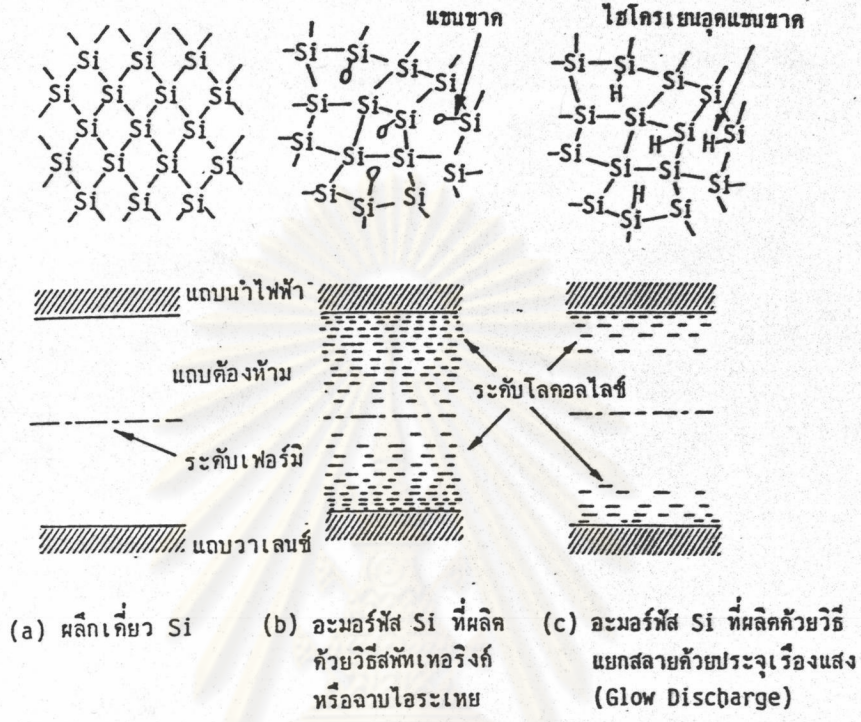
ที่สุดวัสดุอะมอร์ฟิสนั้นจะเปลี่ยนสภาพเป็นผลึกได้ ตัวอย่างที่เราพบเห็นได้แก่ แก้วบางชนิด เมื่อเวลาผ่านไปมันจะค่อยๆ เปลี่ยนสภาพเป็นผลึก (แต่ต้องใช้เวลานานมากเป็นร้อย ๆ พัน ๆ ปี)

3. โครงสร้างของ a-Si:H

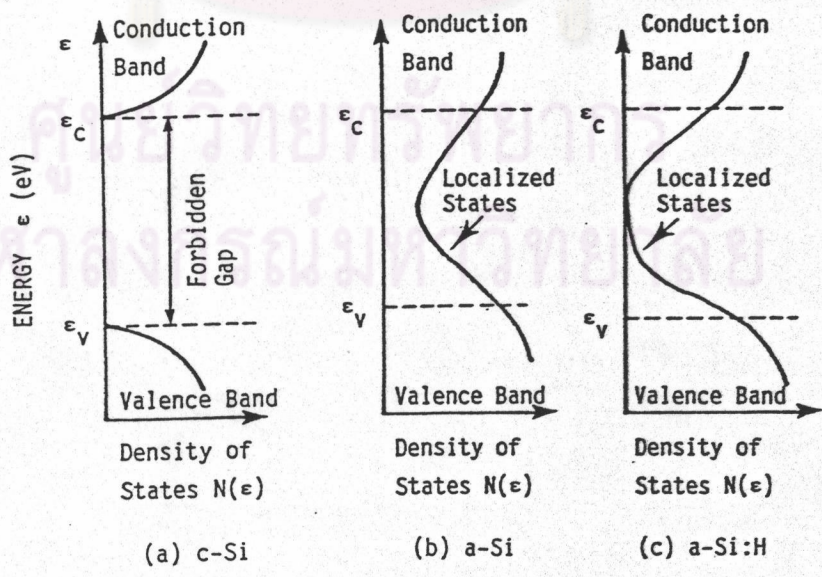
รูปที่ 3.2 แสดงเปรียบเทียบโครงสร้างทางอะตอมของ (a) ผลึกเดี่ยว Si (b) ของอะมอร์ฟิสนิลิคอนที่เตรียมด้วยวิธี evaporation และ (c) ของอะมอร์ฟิสนิลิคอนที่เตรียมด้วยวิธี glow discharge (ในงานวิจัยนี้) ตามปกติการเรียงตัวของอะมอร์ฟิสนิลิคอนไม่เป็นระเบียบในช่วงระยะยาวของอะตอม (ไม่มี long range order) แต่จะมีการเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบ ในช่วงระยะสั้นของอะตอม (มี short range order) อะมอร์ฟิสนิลิคอน ที่เตรียมด้วยวิธี evaporation หรือ sputtering มักจะมีซิลิคอนเป็นจำนวนมากที่บางแขนไม่มีคู่จับแบบโควาเลนต์ จึงทำให้เกิด "แขนขาด" (dangling bond) เป็นจำนวนมาก แขนขาดเหล่านี้จะคอยดักจับอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าใกล้ ทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าด้วยแสงมีค่าต่ำ และภายในช่องว่างพลังงานมี states ที่เกิดจากแขนขาด (เรียกว่า localized states) มาก ทำให้คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ไม่ดีเท่าที่ควร แต่สำหรับฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธี glow discharge จากก๊าซ SiH_4 ในงานวิจัยนี้ มีอะตอมของไฮโดรเจนเกาะกับซิลิคอนด้วย จึงช่วยลดจำนวน dangling bond ได้มาก และทำให้มีค่าสภาพนำไฟฟ้าด้วยแสงสูง จำนวนของ localized states ก็ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 3.3 เราเรียกไฮโดรเจนว่าเป็น "terminator" ของแขนขาด

การศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของ a-Si:H ด้วย Electron Spin Resonance (ESR)

ในการผลิตสิ่งประดิษฐ์ต่าง ๆ ด้วย a-Si:H ให้ได้คุณภาพดีนั้น สิ่งที่สำคัญที่สุดก็คือ อะมอร์ฟิสนิลิคอนนั้นจะต้องมีคุณภาพดี อาทิเช่น ให้ค่า photoconductivity สูง ไปได้ และ มีจำนวนของจุดบกพร่อง (defect) ในโครงร่างแหของอะตอมน้อยที่สุด จุดบกพร่องที่สำคัญ ได้แก่การมีแขนขาด (dangling bond) กล่าวคือ ในกรณีซิลิคอนปกติ มีแขน (bond) 4 แขน ถ้า 3 แขนเท่านั้นสร้างพันธะจับกับแขนของซิลิคอนตัวอื่น แขนที่ 4 จะไม่มีคู่จับจึงเรียกว่า แขนขาด แขนขาดนี้จะเป็นตัวทำให้ค่า photoconductivity เลวลง และประสิทธิภาพการโต้ปฏิก



รูปที่ 3.2 เปรียบเทียบโครงสร้างทางอะตอมของวัสดุชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 3.3 ลักษณะ density of states ของผลึก และอะมอร์ฟัสซิลิคอน

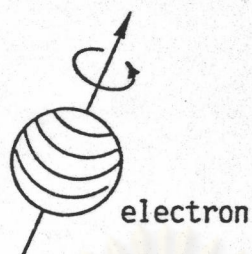
เลวลงด้วย เพราะฉะนั้น ถ้าเราสามารถวัดจำนวนของแขนขาดได้ เราก็สามารถหาวิถีหรือกระบวนการผลิตหรือเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ฟิล์มที่ดีได้

ในหัวข้อนี้จะได้กล่าวถึงวิธีการวัดจำนวนของแขนขาดด้วยเครื่องมือ Electron Spin Resonance และแสดงผลการทดลองเปลี่ยนเงื่อนไขการผลิต เช่น อุณหภูมิ กำลังไฟฟ้า เพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีแขนขาดจำนวนน้อยที่สุด

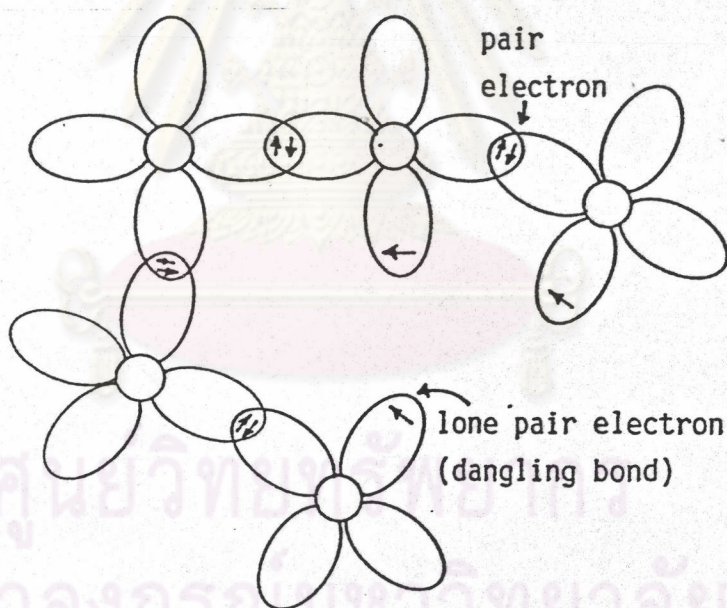
1. หลักการของ ESR

จากวิชากลศาสตร์ควอนตัม เราทราบว่า อะตอมประกอบด้วย อิเล็กตรอนและนิวเคลียส อิเล็กตรอนนั้นจะวิ่งวนเป็นวงโคจรรอบ ๆ นิวเคลียส ใน ค.ศ. 1925 Goudsmit ได้ค้นพบว่า อิเล็กตรอนก็มีการหมุนรอบตัวเองด้วย การหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอนนี้เรียกว่า อิเล็กตรอนสปิน (electron spin) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 การหมุนรอบตัวเองเช่นนี้ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กขึ้น อาจแทนขนาดและทิศทางของโมเมนต์แม่เหล็กด้วยสัญลักษณ์เป็นลูกศรชี้ขึ้น ถ้าในวงโคจรหนึ่งมีอิเล็กตรอน 2 ตัว และสปินมีทิศทางตรงข้ามกัน (อิเล็กตรอนตัวหนึ่งหมุนตามเข็มนาฬิกา และอีกตัวหนึ่งหมุนทวนเข็มนาฬิกา) โมเมนต์แม่เหล็กก็จะหักล้างกันกลายเป็นศูนย์ ในวงโคจรที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เราเรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่า lone pair electron (อิเล็กตรอนไร้คู่) ใน a-Si:H อิเล็กตรอนไร้คู่ได้แก่ อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรนอกสุด และไม่ได้สร้างพันธะจับคู่กับอิเล็กตรอนของอะตอมตัวอื่น นั่นคืออิเล็กตรอนที่ไม่มีพันธะแบบโควาเลนต์ดังแสดงในรูปที่ 3.5 นั่นเอง ถ้าเราป้อนสนามแม่เหล็กจากภายนอกเข้าไป ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนไร้คู่นั้นจะแตกออกเป็นหลายระดับ (split) เรียกว่าเกิดปรากฏการณ์ Zeeman Effect และถ้าป้อนคลื่นไมโครเวฟ (ความถี่ 8,800 - 9,600 MHz : X band) เข้าไปด้วย อิเล็กตรอนที่อยู่ระดับพลังงานล่างก็จะดูดกลืนพลังงานจากคลื่นไมโครเวฟแล้วกระโดดขึ้นไปสู่ระดับพลังงานข้างบน ทำให้คลื่นไมโครเวฟถูกดูดกลืน เราเรียกปรากฏการณ์เช่นนี้ว่า Electron Spin Resonance (ESR) รูปที่ 3.6 แสดงปรากฏการณ์ Zeeman Effect และการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟเงื่อนไขการเกิดรีโซแนนซ์ของสปินคือ(8)

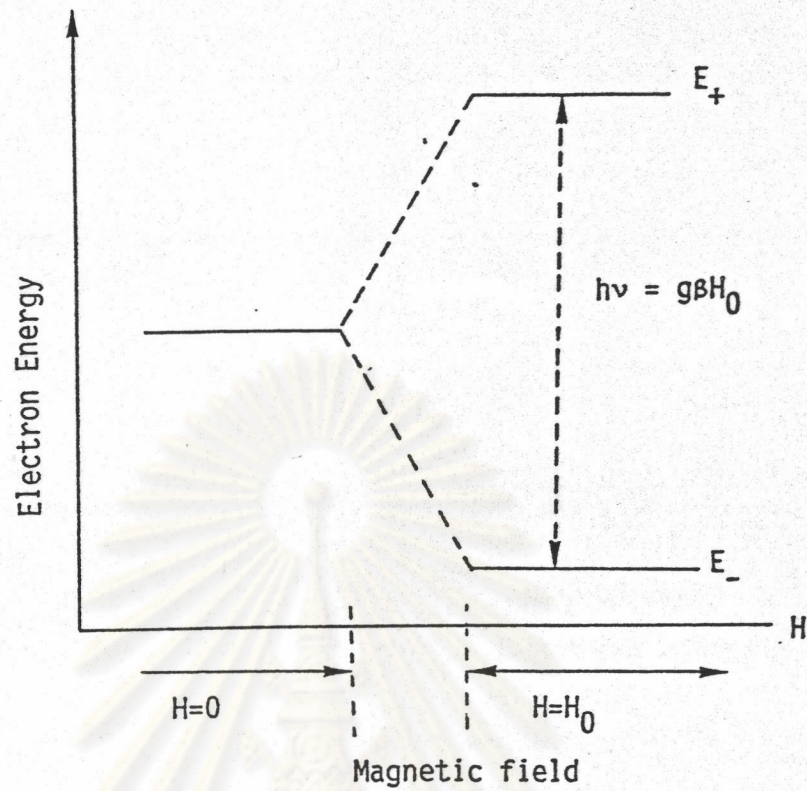
magnetic spin moment



รูปที่ 3.4 การเกิดอิเล็กตรอนสปิน



รูปที่ 3.5 การเกิด pair electron ด้วยพันธะโควาเลนต์ และการเกิด lone pair electron ในอะมอร์ฟัสซิลิคอน



รูปที่ 3.6 ปรากฏการณ์ Zeeman โดยระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะถูกแยกออกเป็นหลายระดับเมื่อมีสนามแม่เหล็กมากกระทำ

Dangling bond state	Spin	ESR signal detectability
D^0	↑	yes
D^-	↓ ↑	no
D^+		no

รูปที่ 3.7 ชนิดต่างๆ ของ dangling bond

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (1)$$

โดยที่ $h\nu$ = พลังงานโฟตอนของคลื่นไมโครเวฟ
 h = ค่าคงที่ของ planck
 ν = ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ
 β = Bohr magneton = 9.2741×10^{-21} erg. G⁻¹
 g = g-factor (spectroscopic splitting factor) ค่าคงที่ในระบบที่กำลังวัด

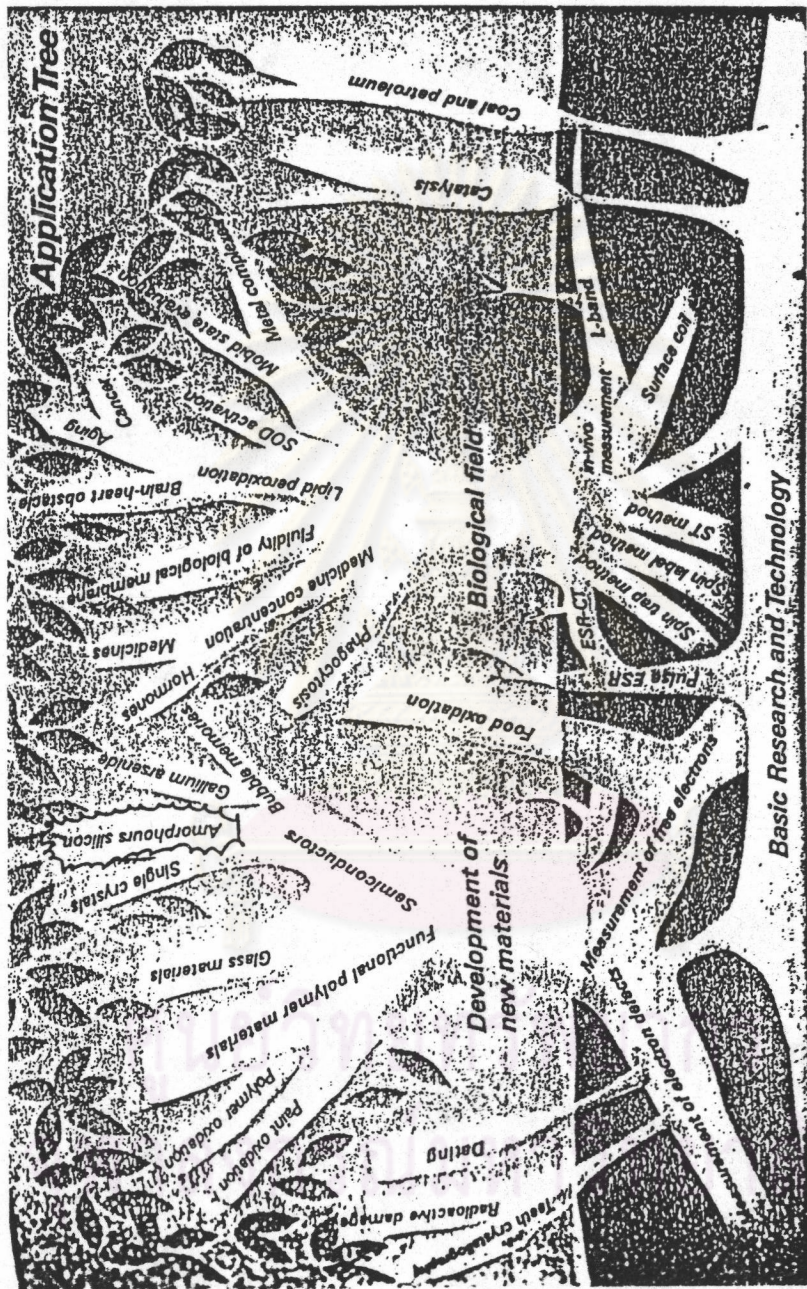
ปริมาณการลดลงของแอมพลิจูดของคลื่นไมโครเวฟ แปรตรงกับจำนวนของอิเล็กตรอนไร้คู่ ดังนั้นถ้าเราวัดการลดลงของคลื่นไมโครเวฟ ก็จะทราบจำนวนของอิเล็กตรอนไร้คู่ได้

อิเล็กตรอนไร้คู่ที่กล่าวมานี้ มีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า แขนขาด (dangling bond) นิยามใช้อักษรย่อว่า "D" ที่ตำแหน่งแขนขาดนี้ถ้ามีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวจะมีสัญลักษณ์ว่า "D⁰" ถ้ามีอิเล็กตรอนอิสระจากที่อื่นวิ่งมาจับคู่ด้วย แขนขาดนั้นจะกลายเป็นมีอิเล็กตรอน 2 ตัวจะมีสัญลักษณ์ว่า "D⁻" ถ้าที่แขนขาดนั้นไม่มีอิเล็กตรอนจะใช้สัญลักษณ์ว่า "D⁺" เนื่องจาก D⁻ มีอิเล็กตรอน 2 ตัว จึงไม่มีโมเมนต์แม่เหล็กและไม่เกิดปรากฏการณ์ ESR(8) รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัมของแขนขาดต่าง ๆ ESR สามารถนำไปประยุกต์วัดอิเล็กตรอนไร้คู่ในวัสดุต่าง ๆ ได้มากมายดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 3.8

2. วิธีการวัด ESR

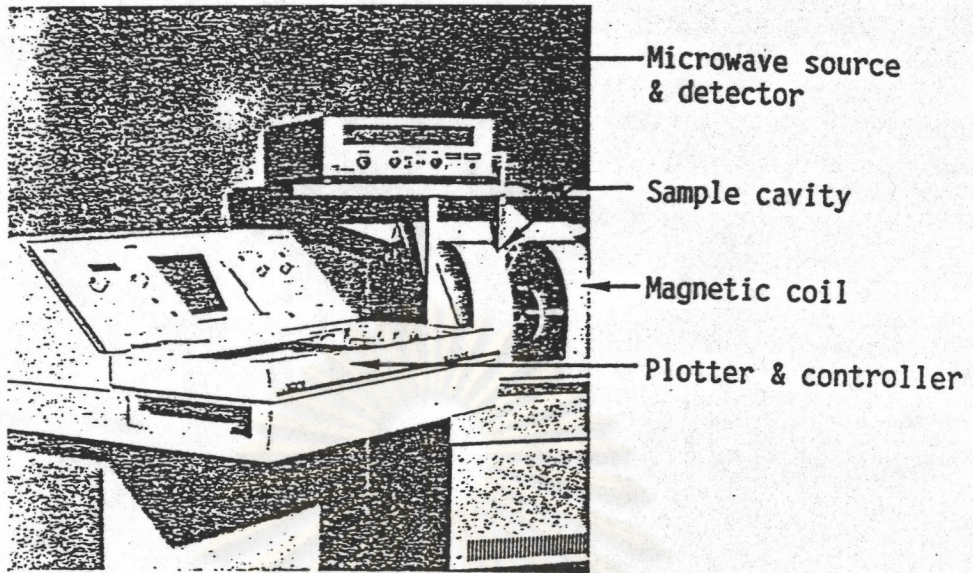
2.1 เครื่องมือวัด ESR

เครื่องมือที่ใช้ในการวัด ESR ได้แก่ ระบบ JES ของบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น ดังแสดงในรูปที่ 3.9 เครื่องมือนี้ประกอบด้วยส่วนสำคัญ ๆ คือ(9)

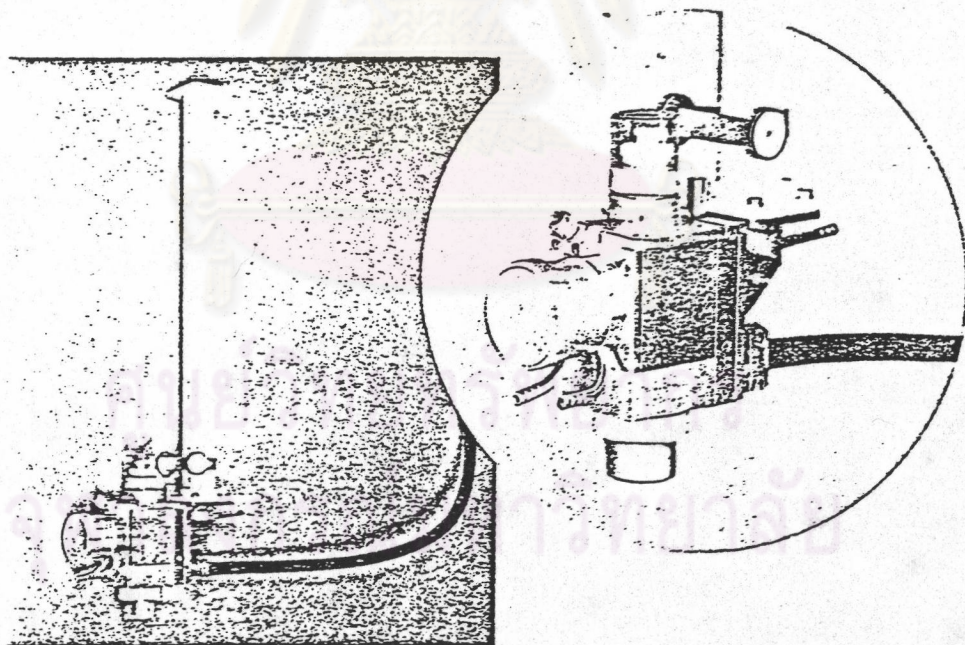


รูปที่ 3.8 ตัวอย่างการวัด Electron Spin Resonance ที่ถูกนำมาใช้ศึกษา

คุณสมบัติของวัสดุต่างๆ



รูปที่ 3.9 ภาพเครื่องมือที่ใช้วัด ESR



รูปที่ 3.10 ภาพกล่อง (cavity) ใส่ sample ที่จะใช้วัด ESR

1. แหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ (เช่น gunn diode, crystron)
2. ขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าปรับค่าได้ (0-65,000 Gauss)
3. ถังใส่ชิ้นงานที่จะวัด (cavity)
4. เครื่องวัดคลื่นไมโครเวฟ (homodyne crystal detection)
5. X-Y plotter

ขั้นตอนการวัด ESR โดยสังเขป คือ

1. a-Si:H ที่เตรียมไว้หนาประมาณ 1 ไมครอน บนแผ่น quartz (20 X 20 X 0.5 มม.³) นั้นหักเป็นชิ้นเล็ก ๆ ให้ได้ขนาดประมาณ 2 X 4 X 0.5 มม.³ แล้วบรรจุในหลอด quartz แล้ววางลงใน cavity ให้ถูกต้อง (รูปที่ 3.10)
2. ปล่องคลื่นไมโครเวฟเข้าสู่ cavity ด้วยความถี่ที่เหมาะสม
3. เปลี่ยนความเข้มของสนามแม่เหล็กจากช่วง 3260 ถึง 3460 Gauss พร้อม ๆ กับวัดการดูดกลืน ESR signal บันทึกสเปกตรัมลงบน plotter โดยแกนแนวนอนคือสนามแม่เหล็ก และแกนแนวตั้งคือ สัญญาณแอมพลิจูดของคลื่นไมโครเวฟที่ถูกดูดกลืนด้วย a-Si:H

2.2 การคำนวณจำนวนของแกนขาด (spin density)

ตามปกติสัญญาณหรือสเปกตรัมของ ESR นั้น แกนในแนวนอนคือความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ป้อนจากภายนอก และแกนในแนวตั้งคือความเข้มของการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟซึ่งปกติจะแสดงผลออกมาในรูปของการถูก differentiate ด้วยสนามแม่เหล็กแล้วหนึ่งครั้ง ดังนั้นการหาจำนวนของแกนขาดหรือ spin density (ตัว/ซม.³) จึงทำได้โดยการ integrate สัญญาณ ESR 2 ครั้ง(๑)

ในทางปฏิบัติในการหาค่า spin density ของ sample ที่ถูกต้องแน่นอน (absolute value) จะต้องเปรียบเทียบผลการวัด กับวัสดุที่เลขรู้ค่าแน่นอนมาก่อน (วัสดุอ้างอิง) วัสดุอ้างอิงที่นิยมใช้มากที่สุดคือ DPPH (Diphenyl Picryl Hydrazyl) มีลักษณะเป็นผงสีดำใน DPPH 1 โมเลกุลมีแกนขาดหรือสปิน 1 ตัว วิธีการทดลองทำดังต่อไปนี้

1. นำ DPPH (มวล = 394 g/mol) มาปริมาณหนึ่ง เช่น 0.127 mg ซึ่งเท่ากับ 3.2×10^{-7} mol
2. ผสม DPPH กับเบนซีน ให้ได้ความเข้มข้นของ DPPH ประมาณ 0.64×10^{-5} mol/litre
3. ใส่สารละลายนี้ลงในหลอดควอทซ์ปริมาตร 0.0987 cm³ ในปริมาตรนี้มี DPPH เท่ากับ 6.317×10^{-10} mol
4. โมเลกุลของ DPPH ขณะนี้มีจำนวนเท่ากับ

$$= 6.02 \times 10^{20} \times 6.317 \times 10^{-10}$$

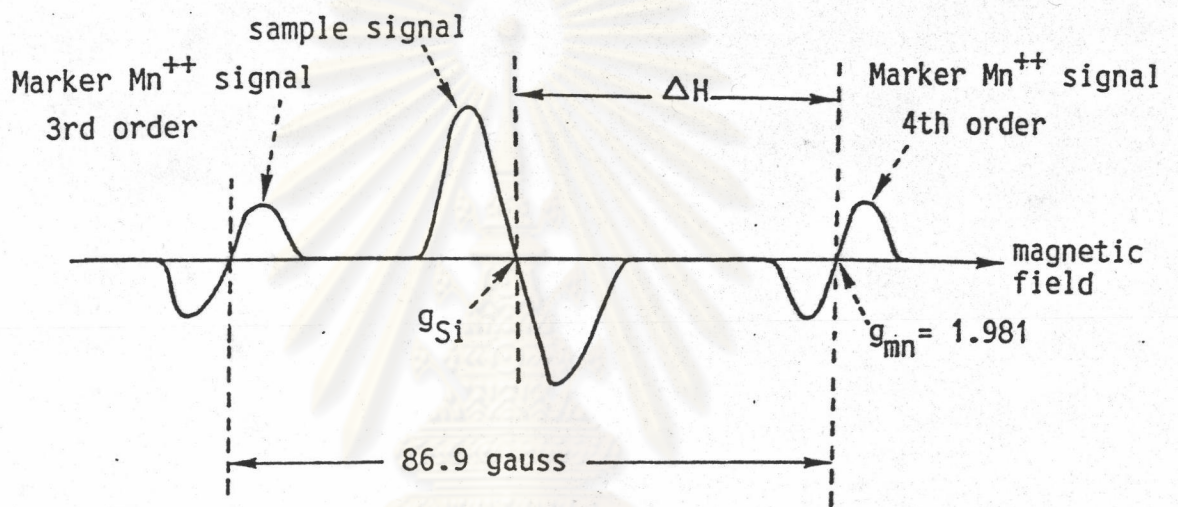
$$= 3.86 \times 10^{15} \text{ ตัว/cm}^3$$
 โดยที่ 6.02×10^{23} คือค่าคงที่ของ Avocadro
5. วัด ESR ของ DPPH และวัด ESR ของ Sample (a-Si:H) แล้วเปรียบเทียบพื้นที่ ESR signal กัน แล้วจึงคำนวณ spin density หรือ dangling bond density ของ sample ได้ว่า

$$= \frac{3.86 \times 10^{15} \times \text{พื้นที่ ESR signal ของ sample (ตัว/cm}^3)}{\text{พื้นที่ ESR signal ของ DPPH} \times \text{ปริมาตรของ sample}} \quad (2)$$

2.3 การวัดค่า g-factor ของ a-si:H

จากสมการที่ (1) เงื่อนไขของการเกิด resonance ได้นั้น คือ $h\nu = g\beta H_0$ โดยที่ g นั้นเป็นค่าคงที่ของระบบหรือวัสดุที่เรากำลังวัด ถ้าวัสดุแตกต่างกัน ค่า g ก็แตกต่างกัน เพราะฉะนั้นถ้าเราทราบค่า g ก็จะช่วยให้เราทราบว่า พฤติกรรมของอิเล็กตรอนในการเกิด Zeeman effect นั้นคุณสมบัติแตกต่างกัน

รูปที่ 3.11 แสดงภาพสเปกตรัม ESR signal โดยทั่ว ๆ ไป การวัดค่า g ของ a-Si:H อาจทำได้โดยการหาค่าเปรียบเทียบกับค่า g ของวัสดุที่เราทราบค่า g แน่ชัดแล้ว เช่น ใช้ MgO เป็นวัสดุอ้างอิง ESR signal ของ Mn^{2+} จะเกิดขึ้น 6 ตัวด้วยกัน และค่า g ของตัวที่ 4 มีค่า $g = 1.981$ ในย่านความถี่คลื่นไมโครเวฟ 9,200 MHz~9,400 MHz ค่า g นี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง นอกจากนั้นสัญญาณตัวที่ 3 ห่างจากตัวที่ 4



รูปที่ 3.11 ภาพสเกตช์ของสัญญาณ ESR ในรูปนี้ มีสัญญาณจาก Mn⁺⁺ ซึ่งใช้เป็น Marker เพื่อวัดค่า g-factor ของอะมอร์ฟัสซิลิคอน.

ศูนย์วิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประมาณ 86.9 ± 0.1 gauss ดังนั้น เราจะคำนวณค่า g ของ $\alpha\text{-Si:H}$ ได้ดังนี้(๑)

1. วัดระยะห่างของ signal (ศูนย์กลาง) ของ $\alpha\text{-Si:H}$ และของ Mn^{2+} ตัวที่ 4 สมมติว่าเท่ากับ ΔH (gauss)

2. เงื่อนไข ESR ของ Mn^{2+} ตัวที่ 4 คือ

$$h\nu = g_{\text{Mn}} \beta H_0 \quad (3)$$

โดยที่ H_0 : สนามแม่เหล็กที่เกิดสัญญาณ(ที่ศูนย์กลาง)

เงื่อนไข ESR ของ $\alpha\text{-Si:H}$ คือ

$$h\nu = g_{\text{Si}} \beta H \quad (4)$$

$$= g_{\text{Si}} \beta (H_0 - \Delta H) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \therefore g_{\text{Si}} &= \frac{h\nu}{\beta (H_0 - \Delta H)} \\ &= \frac{h\nu / \beta}{h\nu / g_{\text{Mn}} \beta - \Delta H} \end{aligned} \quad (6)$$

แทนค่า $g_{\text{Mn}} = 1.981$, $h\nu = 9,300$ MHz, $\beta = 9.27 \times 10^{-21}$ erg./gauss ลงในสมการที่ (6) ได้

$$g_{\text{Si}} = \frac{6651}{3357 - \Delta H} \quad (7)$$

เพราะฉะนั้นจากสมการที่ (7) เพียงแต่วัดค่า H ก็จะทราบค่า g ของ $\alpha\text{-Si:H}$ ได้ตามต้องการ

3. ผลการทดลองวัดจำนวนแขนขาใน a-Si:H

รูปที่ 3.12 แสดงผลการวัด ESR signal ของ a-Si:H ซึ่งผลิตด้วยระบบ glow discharge ที่กำลังไฟฟ้า (RF power) ตั้งแต่ 40 วัตต์~120 วัตต์ และอุณหภูมิขณะผลิต (substrate temperature) เท่ากับ 200 °C

เงื่อนไขสำคัญที่ใช้ในการวัดคือ

At room temperature

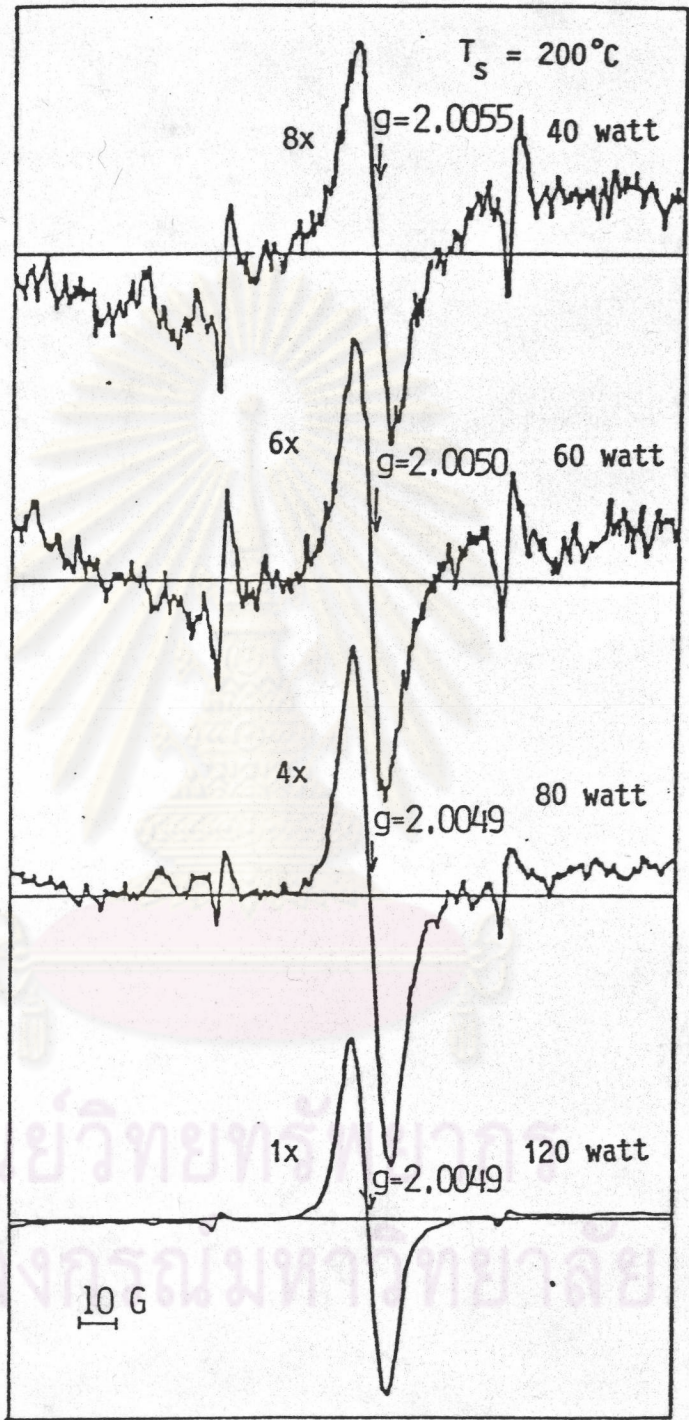
Magnetic field 3360 + 100 Gauss

Response 3 sec

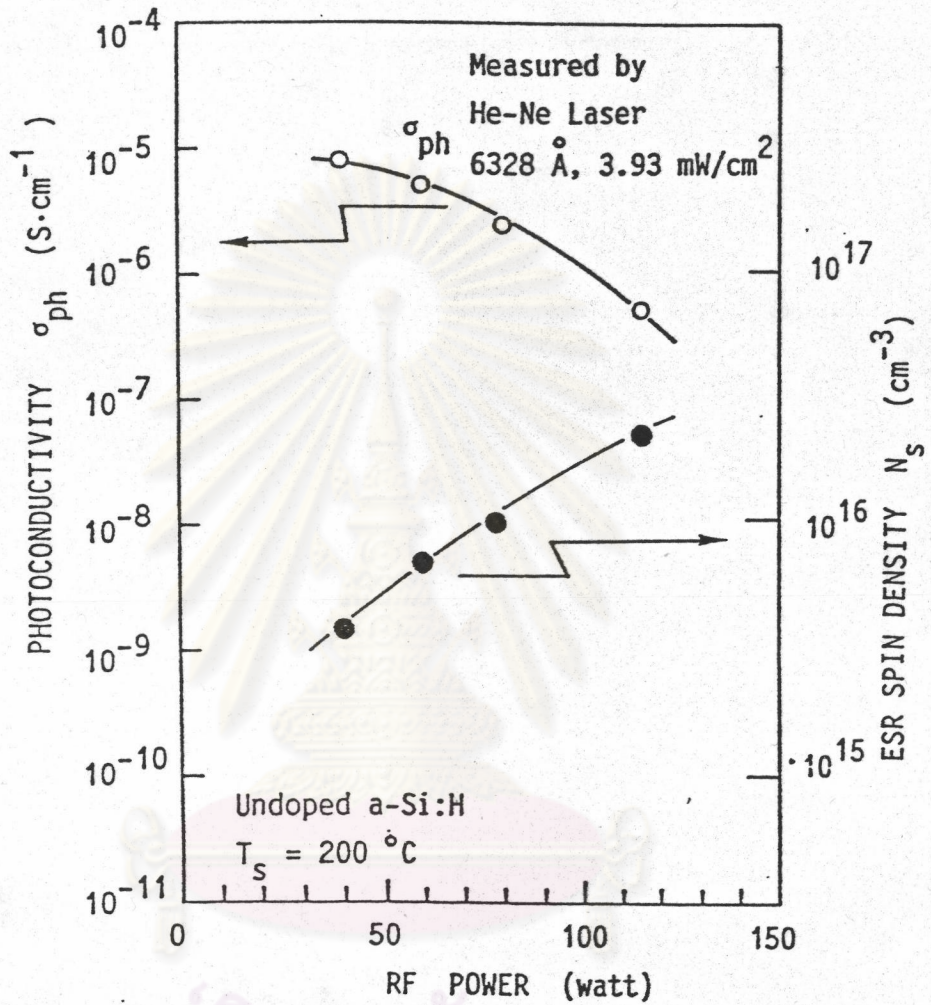
Microwave power 6 mW

จากรูปที่ 3.12 สามารถคำนวณ spin density ได้ โดยการทำการอินทิเกรตพื้นที่ที่อยู่ในสเปกตรัม รูปที่ 3.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง spin density และ rf power เมื่อ rf power มีค่าสูงขึ้นจาก 40 วัตต์ไปจนถึง 120 วัตต์ spin density กล่าวคือจำนวนของ dangling bond ก็มีมากขึ้นจาก 4×10^{15} ตัว/ซม.³ ไปจนถึง 3×10^{16} ตัว/ซม.³ ถ้า dangling bond มีจำนวนมากขึ้นก็จะทำให้คุณภาพของฟิล์มโดยเฉพาะอย่างยิ่ง gap states มีมากขึ้นและทำให้ photoconductivity มีค่าลดลง ค่า photoconductivity นี้ สามารถวัดได้ โดยการส่องแสงที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่าช่องว่างพลังงานของ a-Si:H (ซึ่งในที่นี้ใช้ He-Ne Laser ที่มีความยาวคลื่น 632.8 nm) ให้ไปตกกระทบฟิล์ม a-Si:H และวัดสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มขณะที่มีแสงตกกระทบ (5) ฟิล์ม a-Si:H ที่นำไป ทำเป็นเซลล์แสงอาทิตย์นั้นควรมีค่า photoconductivity ที่สูง เพราะฉะนั้นจากรูปที่ 3.13 เราจะได้ข้อมูลเงื่อนไขของ rf power ว่า ควรมีค่าน้อย ๆ ประมาณ 40 วัตต์ จึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสม

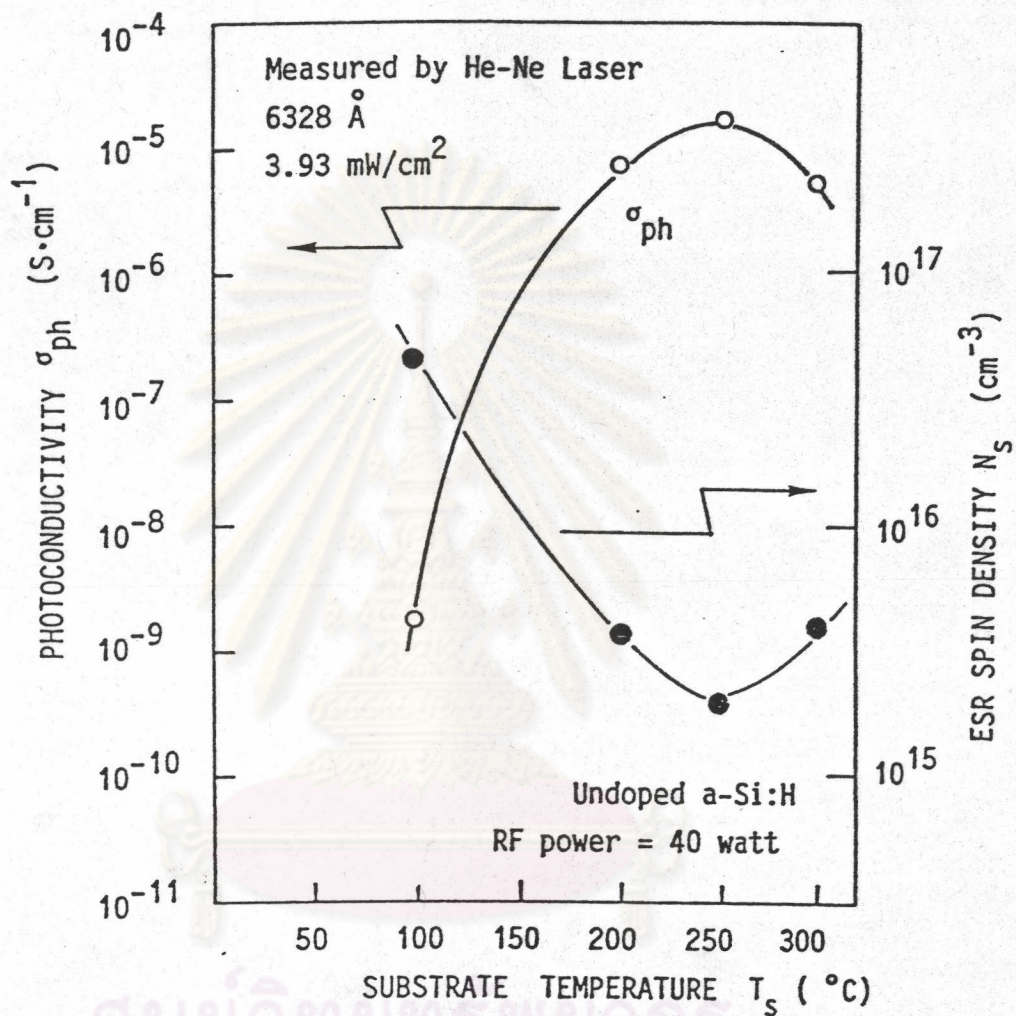
อนึ่งจากการคำนวณค่า g-factor ค่า g-factor ของ a-Si:H ได้ค่า 2.0055 การเพิ่ม rf power ทำให้ค่า g-factor เปลี่ยนแปลงซึ่งแสดงว่าคุณสมบัติของฟิล์มได้เปลี่ยนไปด้วย



รูปที่ 3.12 ผลการวัด สัญญาณของ ESR ของอะมอร์ฟัสซิลิคอนซึ่งปลูกด้วยเงื่อนโซ่ กำลังไฟฟ้าที่ต่างกัน



รูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์ระหว่าง photoconductivity, ESR spin density และ RF power สำหรับปลุกอะมอร์ฟัสซิลิคอน



รูปที่ 3.14 ความสัมพันธ์ระหว่าง photoconductivity, ESR spin density และอุณหภูมิแผ่นฐานของเปลวอะมอร์ฟิซิลิคอน

นอกจาก rf power แล้ว อุณหภูมิแผ่นฐานการผลิต a-Si:H (Substrate temperature) ก็มีอิทธิพลต่อจำนวนของแขนขาดด้วย รูปที่ 3.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิแผ่นฐานและ spin density โดยได้เปลี่ยนอุณหภูมิแผ่นฐานระหว่าง 100-300 °C จากรูปนี้พบว่าถ้าอุณหภูมิเพิ่มจาก 100 °C ไปจนถึง 250 °C spin density จะมีค่าลดลงเรื่อย ๆ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 250 °C spin density จะมีค่าสูงขึ้น การเพิ่มของ spin density ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 °C สามารถวิเคราะห์อธิบายได้ว่า เกิดจากการลดลงของจำนวนของอะตอมไฮโดรเจน (H) ซึ่งสร้างพันธะจับกับ Si ไฮโดรเจนนี้มีประโยชน์ในการเป็น terminator คือ ช่วยจับกับ lone pair electron ของ Si ทำให้ spin มีคู่ครบ ซึ่งจะช่วยให้ photoconductivity มีค่าสูงขึ้น ในรูปที่ 3.14 จึงเห็นได้ชัดเจนว่า ที่อุณหภูมิ 250 °C spin density มีค่าต่ำสุด และ photoconductivity มีค่าสูงสุด ดังนั้นในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ ถ้าผลิตที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 250 °C และ rf power 40 วัตต์ ก็จะทำให้ได้เซลล์ที่มีประสิทธิภาพสูง

สรุปและวิจารณ์

ในการศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของอะมอร์ฟัสซิลิคอน พบว่าจำนวนของแขนขาด (dangling bond) มีอิทธิพลต่อคุณภาพของอะมอร์ฟัสซิลิคอน กล่าวคืออะมอร์ฟัสซิลิคอน ที่จะมีค่า photoconductivity สูงได้นั้น จะต้องมีจำนวนของแขนขาดน้อยที่สุด ในทางปฏิบัติ ผู้ผลิตอะมอร์ฟัสซิลิคอน จะต้องทดลองหาเงื่อนไขเช่น T_s และ rf power ที่เหมาะสม จึงจะได้ อะมอร์ฟัสซิลิคอน ที่มีแขนขาดน้อยที่สุด จากผลการทดลองในบทนี้พบว่า อุณหภูมิแผ่นฐานที่เหมาะสมที่สุดคือ 200-250 °C ซึ่งเป็นตัวเลขที่สอดคล้องกับผลการวิจัยจากแหล่งอื่นในวงการนี้ (10) สิ่งที่จะขอเน้น ณ ที่นี้คือ อุณหภูมิดังกล่าวนี้ว่าต่ำมากเมื่อเทียบกับการปลูกผลึกซิลิคอน ซึ่งต้องใช้ อุณหภูมิสูงถึง 1400 °C เพราะฉะนั้น การผลิตอะมอร์ฟัสซิลิคอน จึงสิ้นเปลืองพลังงานน้อยกว่าผลึกซิลิคอนมาก และเป็นเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ต้นทุนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอะมอร์ฟัสซิลิคอน มีราคาถูกกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอน