

บทที่ 4

การศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของวัสดุ a-Si:H

4.1 บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการวัด spin density (จำนวนของ defects) ในวัสดุอะมอร์ฟิซซิลิคอน ด้วยวิธี Electron Spin Resonant (ESR) ซึ่งเป็นการวัดที่ได้ความแม่นยำสูง [11] ข้อมูลที่ได้จะนำมาเปรียบเทียบกับข้อมูลที่คำนวณได้จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงด้วยวิธี Constant Photocurrent Method (CPM) จากบทที่ 3

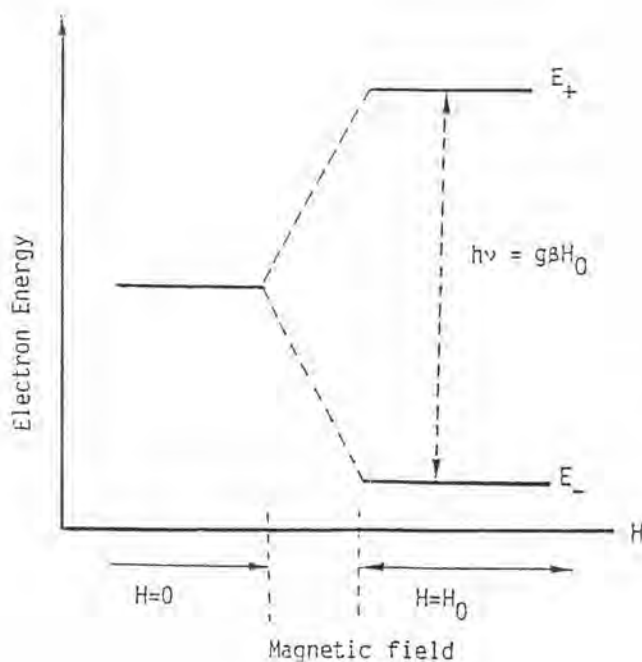
การศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุอะมอร์ฟิซซิลิคอน คือการวัดจำนวนของ defects ชนิดแขนขาด (dangling bonds) ว่ามีจำนวนเท่าไรเพราะแขนขาดมีอิทธิพลในการกำหนดคุณสมบัติทั้งทางแสงและทางไฟฟ้าของวัสดุอะมอร์ฟิซซิลิคอน เช่น ทำให้เกิด defect states ขึ้นภายใน gap ของวัสดุอะมอร์ฟิซซิลิคอน เป็นตัวจับพาหะที่วิ่งเข้าใกล้ ทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าด้วยแสง (photoconductivity) ลดลง ทำให้ประสิทธิภาพของการลูมิเนสเซนซ์ลดลง และทำให้ประสิทธิภาพของสิ่งประดิษฐ์ลดลงในที่สุด

4.2 หลักการวัด Electron Spin Resonant (ESR)

อิเล็กตรอนในวัสดุจะมีการหมุนรอบนิวเคลียสเป็นวงโคจร และอิเล็กตรอนจะมีการหมุนรอบตัวเองด้วย เรียกการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอนว่า electron spin และการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอนทำให้เกิด magnetic moment จากกฎของ Pauli ในวงโคจรของอิเล็กตรอน 1 วงจะมีอิเล็กตรอนได้สูงสุด 2 ตัว โดยต้องมี spin ตรงกันข้าม อิเล็กตรอน 2 ตัวที่มี spin ตรงข้ามกันและจับคู่กันเรียกว่า pair electrons (อิเล็กตรอนคู่) ถ้าเราป้อนสนามแม่เหล็กเข้าไป ระดับพลังงานของ lone pair electrons จะถูกแยกเป็น 2 ระดับ (ปรากฏการณ์ Zeeman Effect) ซึ่งได้แก่ระดับพลังงานต่ำและระดับพลังงานสูงดังแสดงในรูปที่ 4.1 ความแตกต่างของระดับพลังงานทั้งสองคือ $g\beta H_0$ (H_0 คือความเข้มของสนามแม่เหล็ก, β คือ Bohr Magneton และ g คือค่าคงที่ของวัสดุ นิยมเรียกว่า g factor) ในขณะเดียวกันถ้าเราป้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (microwave : GHz) เข้าไปถ้าความถี่ (V) ของคลื่น microwave สอดคล้องกับเงื่อนไขดังนี้

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (4.1)$$

ทำให้ lone pair electrons ดูดกลืนคลื่น microwave และเปลี่ยนสถานะขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูงขึ้นเท่ากับ $g\beta H_0$ และเราเรียกปรากฏการณ์การนี้ว่า Electron Spin Resonance (ESR)



รูปที่ 4.1 การเกิดปรากฏการณ์ Zeeman effect ใน lone pair electrons

ปรากฏการณ์ ESR สามารถนำไปตรวจหา lone pair electrons ในวัสดุ และจากค่า g และรูปร่างของสเปกตรัมก็สามารถนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุล หาค่าความเร็วของปฏิกิริยากลไกของปฏิกิริยา ได้เป็นต้น

ลักษณะเด่นของ ESR ได้แก่

- 1) สามารถตรวจวัดวัสดุแบบไม่ทำลาย (nondestructive) และวัดซ้ำๆ ได้
- 2) มีความไวสูง (10^{10} - 10^{11} spin/ 10^{-4} Tesla)
- 3) วัดได้ทั้งวัสดุชนิด ผลึก ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ
- 4) ขณะวัดสามารถเปลี่ยน อุณหภูมิ ส่องแสงเข้าวัสดุ หรือ ผสมกับวัสดุอื่นได้ด้วย

ในทางปฏิบัติ ในการวัด ESR จะรักษาให้ความถี่คลื่น microwave มีค่าคงที่ไว้แล้วเปลี่ยนความเข้มของสนามแม่เหล็กที่สร้างด้วยขดลวดไฟฟ้า และวัดการดูดกลืนคลื่น microwave ดังนั้นสเปกตรัม ESR นั้นแกนนอนคือ ความเข้มสนามแม่เหล็ก (gauss) และแกนตั้งคือปริมาณการดูดกลืนคลื่น microwave

ในวัสดุอะมอร์ฟิซซิลิคอน lone pair electrons เป็นจุดบกพร่องชนิดแขนขาภายใน โลกอลไลซด์สเตต แขนขาภายในวัสดุอะมอร์ฟิซซิลิคอนนี้เกิดจากการแตกตัวของ weak silicon bonds ซึ่งสามารถเกิดจากการถูกฉายด้วยแสงนานๆ หรือ จากการฉีดกระแสไฟฟ้ามากๆ หรือ ผลจากการได้ไปในฟิล์มอะมอร์ฟิซซิลิคอน [12, 13]

ฟิล์มอะมอร์ฟิซซิลิคอนชนิดบริสุทธ์ที่ใช้วัด ESR ปลูกบนแผ่นฐานชนิดกระจก (micro glass) ขนาด $1.8 \times 1.8 \times 0.1 \text{ cm}^3$ อุณหภูมิแผ่นฐานที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม $T_s = 100^\circ\text{C}$, 200°C และ 300°C ความหนาของฟิล์มอะมอร์ฟิซซิลิคอนที่ปลูกที่อุณหภูมิแผ่นฐาน 100°C , 200°C และ 300°C คือ 3.39 micron, 2.82 micron, 2.94 micron ตามลำดับ แผ่น micro glass ที่มี a-Si:H เคลือบติดอยู่จะถูกตัดให้เป็นชิ้นเล็กๆ แล้วบรรจุลงใน tube ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 5 mm และเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3 mm

ขั้นตอนการวัด ESR คือ

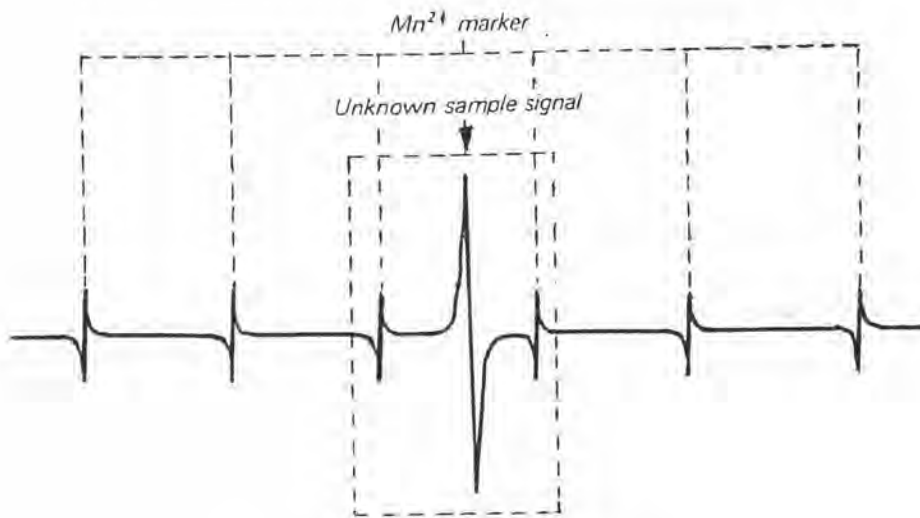
- 1 ใส่วัดลงใน cavity ของเครื่องวัด
- 2 ปล่อกคลื่น microwave เข้าสู่ cavity ด้วยความถี่ และ power ที่เหมาะสม
- 3 scan ความเข้มของสนามแม่เหล็กเช่น จากประมาณ 3,100 ถึง 3,300 gauss
- 4 บันทึกสเปกตรัม การดูคลื่นคลื่น microwave ด้วย plotter และ computer

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขสำหรับการวัด ESR ในฟิล์ม a-Si:H

Temperature	room temperature
Magnetic Field	3,100-3,300 gauss
Microwave Frequency	9.044 GHz
Microwave Power	1.5 mW
Time constant	0.03 second

4.3 การวัดความหนาแน่นของแขนขาในฟิล์ม a-Si:H

ปกติการวัด ESR จะเสียบ tube ของ marker ที่มี Mn^{2+} บรรจุอยู่ ลงใน cavity ใกล้เคียงงาน ด้วยเพื่อให้สเปกตรัม ESR มีสัญญาณของ Mn^{2+} เป็นการบอกค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก ลักษณะสัญญาณของ Mn^{2+} จะมี 6 peak ด้วยกัน และมีเฟสตรงข้ามกับของชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 4.2 ปกติสัญญาณ ESR ของฟิล์ม a-Si:H จะปรากฏที่ช่องกลางระหว่างสัญญาณ Mn^{2+} ตัวที่ 3 และ 4 ข้อมูลสำคัญที่ได้จากการวัด ESR คือจำนวนความหนาแน่นของของสปิน ของฟิล์มอะมอร์ฟิซซิลิคอน



รูปที่ 4.2 ภาพสัญญาณ ESR ของ Mn^{2+} marker

4.4 การวัดค่า g-factor ของฟิล์ม a-Si:H

จากสมการของการเกิด resonant คือ $h\nu = g\beta H_0$ โดยที่ค่า g เป็นค่าคงที่ของวัสดุที่เรากำลังวัด ถ้าวัสดุแตกต่างกัน ค่า g ก็แตกต่างกัน เพราะฉะนั้นถ้าเราทราบค่า g ก็จะช่วยให้เราทราบว่าพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในการเกิด Zeeman Effect นี้มีคุณสมบัติแตกต่างกัน

โดยทั่วไปค่า g-value ของอิเล็กตรอนอิสระ (free electron) มีค่า $g_0 = 2.0023$ ซึ่งค่า g ของอิเล็กตรอนสามารถเกิดการเลื่อน (shift) ไปได้เล็กน้อยตามจำนวนของอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่รอบข้างตามชนิดของวัสดุต่างๆ เนื่องจากการเกิด spin orbital coupling กับอิเล็กตรอนตัวอื่นๆ ค่าการเลื่อนไปของค่า g (g-shift) สามารถเขียนได้เป็น $\Delta g = g - g_0$ ค่า g-shift สามารถบอกถึงรายละเอียดเกี่ยวกับคุณลักษณะพันธะของ defects ได้เช่น ค่าฟังก์ชันคลื่น (wave function) แต่สำหรับในวัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอน ข้อมูลต่างๆ จะสูญเสียไปกับ ความไม่เป็นระเบียบ และทิศทางที่ไม่แน่นอนของพันธะแขนขา

รูปที่ 4.3 เป็นการสเก็ชภาพสัญญาณ ESR โดยทั่วไปการวัดค่า g ของวัสดุอะมอร์ฟัสซิลิคอนอาจทำได้โดยการเปรียบเทียบกับค่า g ของวัสดุที่เราทราบค่าแน่ชัดแล้ว เช่น ใช้ MgO เป็นวัสดุอ้างอิง สัญญาณ ESR ของ Mn^{2+} จะเกิดถึง 6 ตัวด้วยกัน และค่า g ของตัวที่ 4 มี $g = 1.981$ ในย่านความถี่คลื่นไมโครเวฟ 9,200 MHz - 9,400 MHz ค่า g นี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง นอกจากนั้นสัญญาณตัวที่ 3 จะห่างจากตัวที่ 4 ประมาณ 86.9 ± 0.1 Gauss ดังนั้นเราสามารถคำนวณค่า g ของวัสดุ a-Si:H ได้ดังนี้

1 วัดระยะห่างของสัญญาณกลางของ a-Si:H และของ Mn^{2+} ตัวที่ 4 และสมมติว่าเท่ากับ ΔH (Gauss)

2 เงื่อนไขสัญญาณ ESR ของ Mn^{2+} ตัวที่ 4 คือ

$$h\nu = g_{Mn} \beta H_0 \quad (4.2)$$

โดยค่า H_0 เป็นสนามแม่เหล็กที่ศูนย์กลางสัญญาณ

g_{Mn} เป็นค่า g-value ของ Mn^{2+}

เงื่อนไขสัญญาณ ESR ของ a-Si:H คือ

$$h\nu = g_{Si} \beta H \quad (4.3)$$

$$h\nu = g_{Si} \beta (H_0 - \Delta H) \quad (4.4)$$

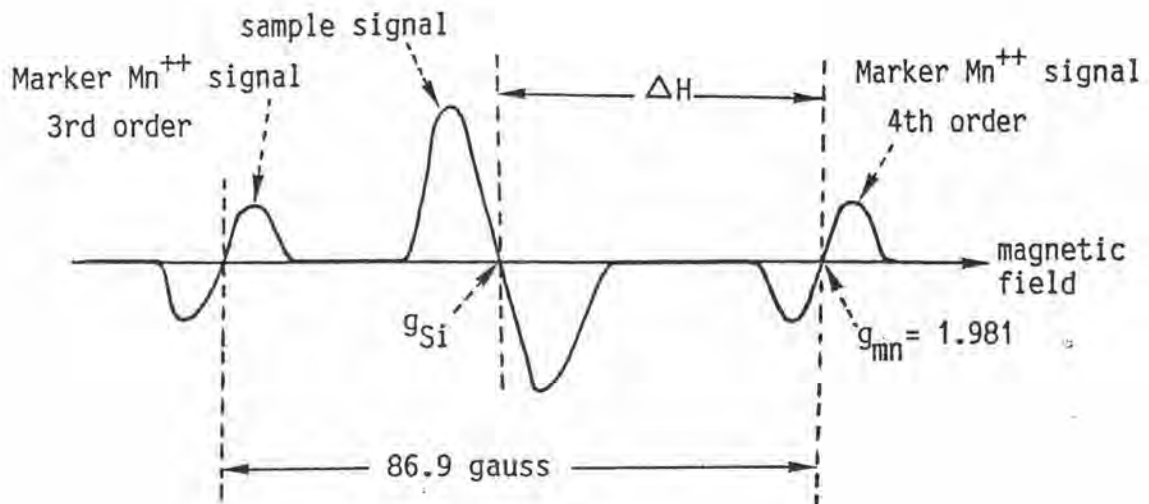
$$g_{Si} = h\nu / \beta (H_0 - \Delta H) \quad (4.5)$$

โดยค่า g_{Si} เป็นค่า g-value ของ a-Si:H

จากสมการที่ (4.2) และ (4.5)

$$\text{ดังนั้น} \quad g_{Si} = [h\nu / \beta] / [h\nu / (g_{Mn} \beta - \Delta H)] \quad (4.6)$$

โดยค่าของ $g_{Mn} = 1.981$, $\beta = 9.27 \times 10^{-21}$ erg./Gauss



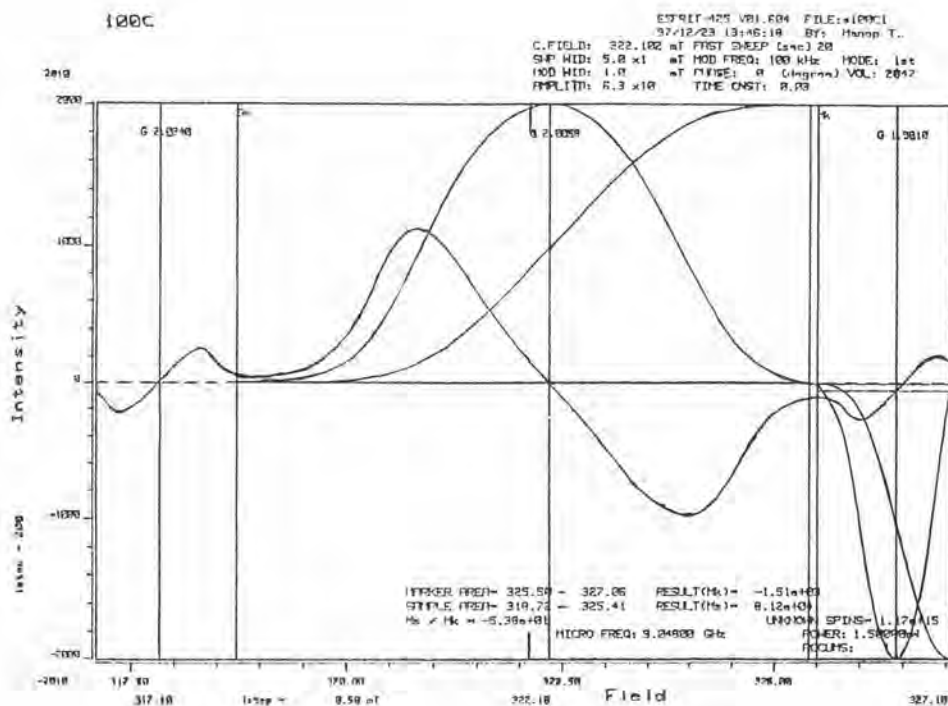
รูปที่ 4.3 ตัวอย่างสเปกตรัมของสัญญาณ ESR ทั้งหมด

4.5 ผลการวัดความหนาแน่นของแขนขาด และค่า g-factor ในฟิล์ม a-Si:H

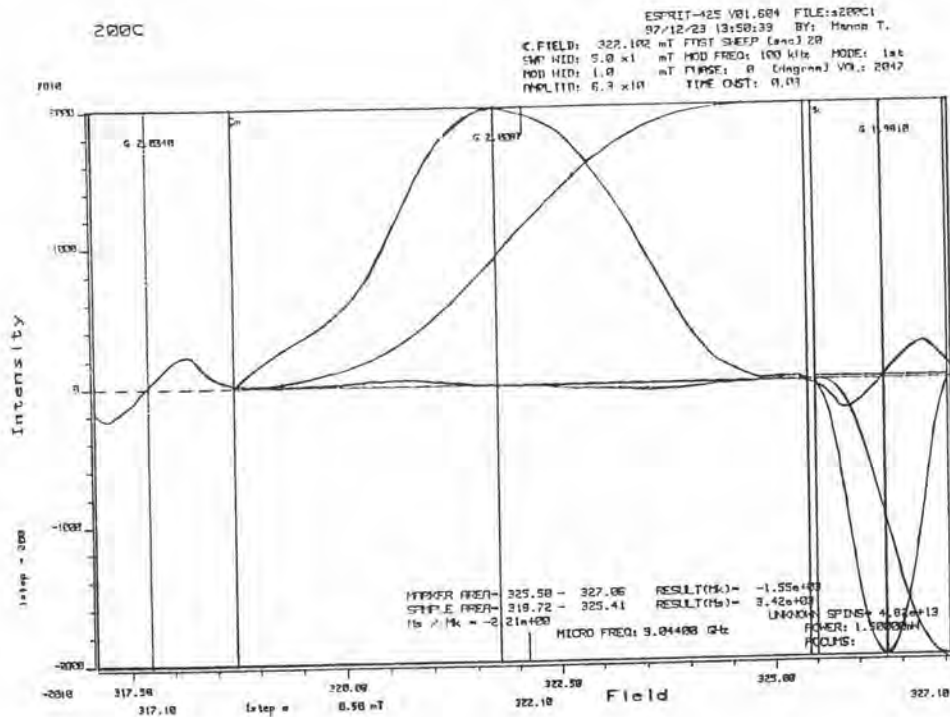
ฟิล์ม a-Si:H ถูกนำมาวัดความหนาแน่นของสปินด้วยเครื่อง Electron Spin Resonance (ESR) ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ค่า spin density ที่วัดได้สามารถนำมาศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มอะมอร์ฟัสซิลิคอนที่ปลูกด้วยเงื่อนไขต่างๆ คือที่อุณหภูมิแผ่นฐาน 100°C , 200°C และ 300°C ตามลำดับ จากรูปที่ 4.4 เป็นสัญญาณ ESR ของฟิล์ม a-Si:H ชนิดบริสุทธิ์ที่ปลูกด้วยอุณหภูมิแผ่นฐาน $T_s = 100^{\circ}\text{C}$, 200°C และ 300°C ตามลำดับ

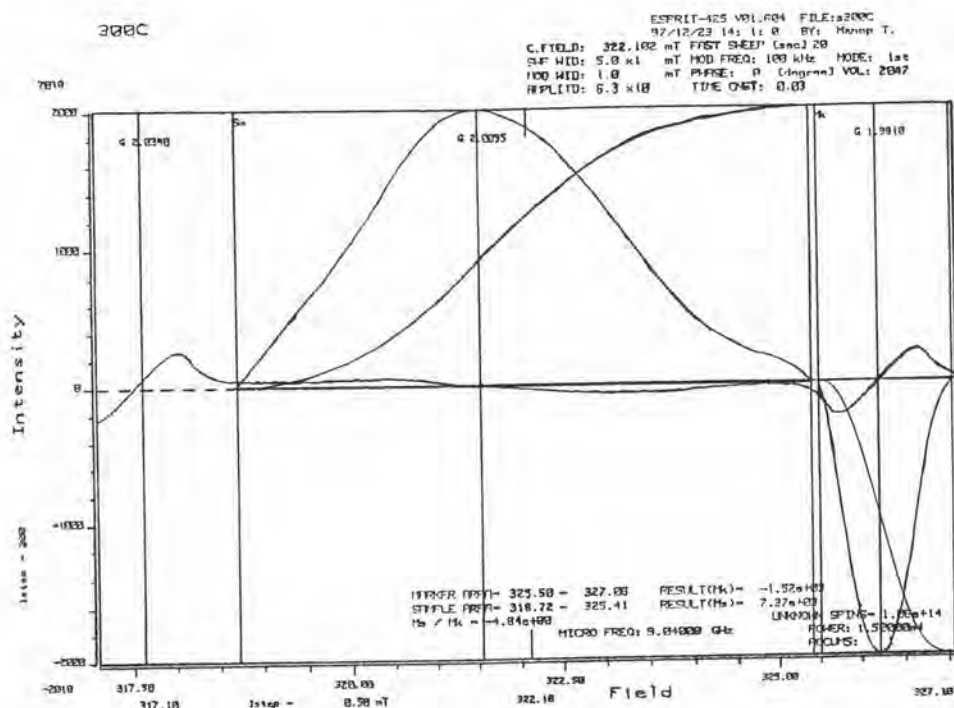
การคำนวณค่าความหนาแน่นของสปินสามารถคำนวณจากจำนวนสปิน และปริมาตรของฟิล์ม a-Si:H ค่าความหนาแน่นของสปินของฟิล์ม a-Si:H ชนิดบริสุทธิ์ที่ปลูกด้วยอุณหภูมิแผ่นฐาน $T_s = 100^{\circ}\text{C}$, 200°C และ 300°C คือ $1.06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $5.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ และ $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ตามลำดับ และค่า g-factor ของฟิล์มที่ได้คือ คือ 2.0056, 2.0087 และ 2.0095 ตามลำดับ



(ก) $T_s = 100^{\circ}\text{C}$



(ข) $T_s = 200^\circ\text{C}$



(ค) $T_s = 300^\circ\text{C}$

รูปที่ 4.4 สัญญาณ ESR จากฟิล์ม a-Si:H ชนิดบริสุทธิ์: ปุ๊กที่

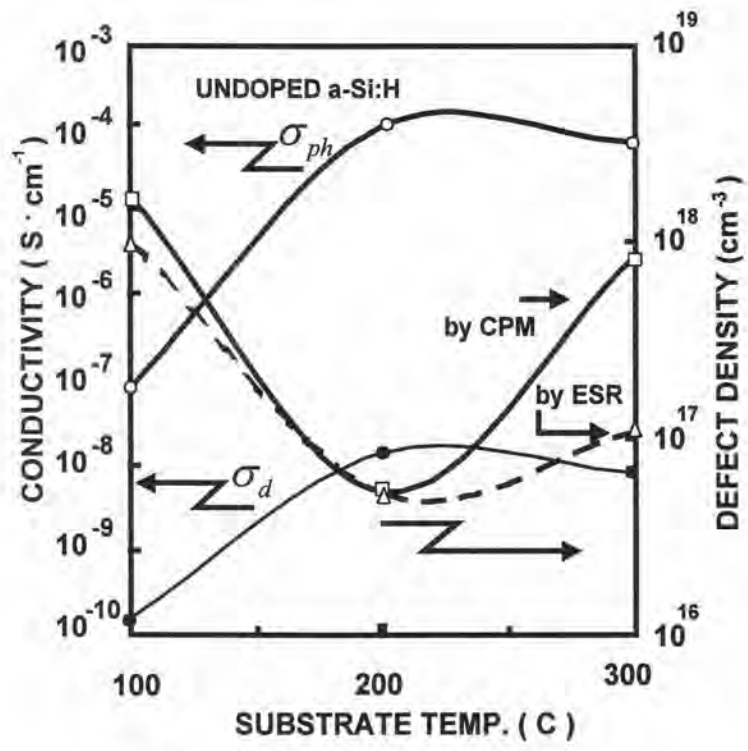
(ก) $T_s = 100^\circ\text{C}$

(ข) $T_s = 200^\circ\text{C}$

(ค) $T_s = 300^\circ\text{C}$

4.6 สรุป

ได้มีการวัดความหนาแน่นของสปีนชนิดแกนขาดในฟิล์ม a-Si:H เตรียมที่อุณหภูมิแผ่นฐานต่างๆ คือ 100°C, 200°C และ 300°C ตามลำดับด้วยวิธี ESR จากรูปที่ 4.5 พบว่า ค่าความหนาแน่นสปีนของฟิล์ม a-Si:H เตรียมที่อุณหภูมิแผ่นฐาน 100°C, 200°C และ 300°C มีค่าคือ $1.06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $5.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ และ $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ตามลำดับ โดยที่ค่าความหนาแน่นของสปีนของฟิล์ม a-Si:H เตรียมที่อุณหภูมิแผ่นฐาน 200°C มีค่าน้อยที่สุดและสอดคล้องกับความหนาแน่นของจุดบกพร่องที่คำนวณได้จากการวัดด้วยวิธี CPM ในบทที่ 3 คือ $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $5.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ และ $8.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ตามลำดับ ส่วนค่า photoconductivity นั้นแปรผกผันกับความหนาแน่นของจุดบกพร่องของฟิล์ม a-Si:H และค่า photoconductivity ของฟิล์ม a-Si:H เตรียมที่อุณหภูมิแผ่นฐาน 200°C มีค่ามากที่สุด



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง photoconductivity, darkconductivity, defect density จาก CPM และ ESR

ข้อมูลที่ได้จากค่าความหนาแน่นของจุดบกพร่องสามารถนำมาเป็นเงื่อนไขในการประดิษฐ์เซลล์แสงอาทิตย์แบบฟิล์มบางชนิด a-Si:H ในบทต่อไป ซึ่งใช้อุณหภูมิแผ่นฐานประมาณ 200°C