

ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์
ที่เตรียมโดยวิธีรีเอากทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง

พลากร ขวัญสูงเนิน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์


คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

ธันวาคม 2559

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณา
วิทยานิพนธ์ของ พลากร ขวัญสูงเนิน ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

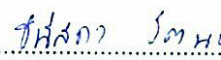
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์


..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



..... ประธาน
(ดร.วิเชียร ศิริพรม)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ)


..... กรรมการ
(ดร.ธนัสถา รัตนะ)


..... กรรมการ
(ดร.การะเกด เทสศรี)

คณะวิทยาศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพา


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกรัฐ ศรีสุข)

วันที่ 28 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2559

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือ และแนะนำอย่างดียิ่งจาก ผู้เกี่ยวข้องหลายท่าน ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ ที่ให้ความกรุณาเป็น อาจารย์ที่ปรึกษา ขอขอบคุณ ดร.วิเชียร ศิริพรหม ที่ให้ความกรุณามาเป็นประธานกรรมการสอบ ขอขอบคุณ ดร.ชนัดดา รัตนะ และ ดร.การะเกด เทศศรี ที่ให้ความกรุณาเป็นกรรมการสอบ ผู้วิจัย รู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์นี้ทุกท่าน ซึ่งให้ข้อเสนอแนะในการ ปรับปรุงแก้ไขทำให้โครงงานนี้มีความถูกต้องและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

เนื่องจากงานวิจัยครั้งนี้ส่วนหนึ่งได้รับทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์ของมหาวิทยาลัยบูรพา และได้รับการสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จึง ขอขอบพระคุณ ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา คุณยาย รวมถึงผู้ที่ไม่ได้เอ่ยนามในที่นี้ที่คอยให้ความ ช่วยเหลือและสนับสนุนในทุก ๆ เรื่อง และเป็นกำลังใจที่ดีมาโดยตลอด ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลงได้ด้วยดี

คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูกตเวทิตาแด่ บุพการี บูรพาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้มีการศึกษา และประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้

พลากร ขวัญสูงเนิน

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์หรือคุษฎีนิพนธ์

จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

ปีงบประมาณ 2559

และ

ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์หรือคุษฎีนิพนธ์

จากมหาวิทยาลัยบูรพา

ปีงบประมาณ 2559

57912246: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; วท.ม. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: ฟิ์มบาง/ คอปเปอร์ออกไซด์/ โค-สปัตเตอริง

พลาการ ขวัญสูงเนิน: ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิ์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธี รีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปัตเตอริง (EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON PROPERTIES OF CuAlO_2 THIN FILMS PREPARED BY REACTIVE DC MAGNETRON CO-SPUTTERING METHOD) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: สุรสิงห์ ไชยคุณ, ปร.ค. 100 หน้า. ปี พ.ศ. 2559.

ฟิ์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิกอน ด้วยเทคนิครีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปัตเตอริง โดยให้ความร้อนแก่ตัวสุรองรับขณะเคลือบฟิ์มที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที หลังจากนั้นอบอ่อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 800 , 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิ์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ โดยวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ความหนาผิว องค์ประกอบธาตุ ลักษณะพื้นผิว และสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค XRD, AFM, EDX, FESEM และ Four-point probe ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่าฟิ์มที่เคลือบปกติอยู่ในรูปแบบออสฐาน ในขณะที่ฟิ์มซึ่งผ่านการอบอ่อนพบว่าเกิดฟิ์มของ 2H-CuAlO_2 ที่ ระนาบ (100) และ (101) ฟิ์มของ 3R-CuAlO_2 ที่ ระนาบ (0111) นอกจากนี้ยังพบฟิ์มของ CuAl_2O_4 , CuO และ Al_2O_3 อีกด้วย ความหนาของฟิ์มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้น ความหนาผิวมีค่าอยู่ในช่วง 2.63-5.97 นาโนเมตร องค์ประกอบธาตุของฟิ์มที่เคลือบปกติและอบที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 1000 องศาเซลเซียส องค์ประกอบธาตุในเนื้อฟิ์มมีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก และขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการอบอ่อน สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิ์มที่เคลือบปกติมีค่าต่ำที่สุด อยู่ในช่วง 2.81-3.57 $\Omega\cdot\text{cm}$

57912246: MAJOR: PHYSICS; M.Sc. (PHYSICS)

KEYWORDS: THIN FILM/ COPPER ALUMINIUM OXIDE/ CO-SPUTTERING

PHALAKORN KHWANSUNGNOEN: EFFECT OF ANNEALING

TEMPERATURE ON PROPERTIES OF CuAlO_2 THIN FILMS PREPARED BY REACTIVE DC MAGNETRON CO-SPUTTERING METHOD. ADVISORY COMMITTEE: SURASING CHAIYAKUN, Ph.D. 100 P. 2016.

Copper aluminium oxide (CuAlO_2) thin films were deposited on Si (100) by reactive dc magnetron co-sputtering technique under substrate temperature of 200 °C for 60 minutes. After the deposition, specimens were annealed at temperature of 800, 900 and 1000 °C in the air ambience for 60 minutes. The effect of annealing temperature on properties of CuAlO_2 thin films were studied. Crystal structure, roughness, elemental composition and surface morphology were determined by using XRD, AFM, EDX, FE-SEM and Four-point probe techniques, respectively. The XRD results indicated that as-deposited films were amorphous while postannealing films showed that 2H- CuAlO_2 peaks at (100) and (101), 3R- CuAlO_2 peak at (0111). In addition, the peak of CuAl_2O_4 , CuO and Al_2O_3 can be detected as well. The film thickness increases with increasing annealing temperature. The roughness of thin films were in the range of 2.63 - 5.97 nm. Elemental composition of the as-deposited film and postannealed films at temperature of 800 and 900 °C have a similar proportion, but when the annealing temperature was increase to 1000 °C affect the elemental composition has changed dramatically and the average grain size increases with increase of annealing temperature. Resistivity of the as-deposited film is the lowest in the range of 2.81-3.57 $\Omega\cdot\text{cm}$.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	จ
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉุ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
ขอบเขตของการวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ.....	4
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสเป็คเตอรืง.....	7
การโกล์วดิศซาร์จ.....	13
โครงสร้างของฟิล์มบาง.....	19
ระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอรืง.....	20
ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สเป็คเตอรืง.....	22
ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สเป็คเตอรืง	26
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี รีแอกทีฟ สเป็คเตอรืง.....	29
การอบอ่อน.....	30
การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง.....	31
คอปเปอร์ลูมิเนียมออกไซด์.....	47
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	49

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3	53
วิธีดำเนินการวิจัย.....	53
กรอบแนวคิดการวิจัย.....	53
เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง.....	54
เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบ รีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปัตเตอริง.....	59
การสร้างภาวะสุญญากาศ.....	60
การเตรียมวัสดุรองรับสำหรับเคลือบฟิล์มบาง.....	63
การเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	63
การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	65
4	67
ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	67
ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนฟิล์มบาง.....	67
5	76
สรุปผล.....	76
ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนฟิล์มบาง.....	76
บรรณานุกรม.....	78
ภาคผนวก.....	81
ภาคผนวก ก.....	82
ภาคผนวก ข.....	87
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	100

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 ค่าพลังงานขีดเริ่มของเป่าสารเคลือบชนิดต่าง ๆ	10
3-1 เงื่อนไขการเคลือบและอบอ่อนฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์.....	65
4-1 ความหนาและความหยาบผิว (R_{rms}) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ อุณหภูมิการอบอ่อนต่างกัน.....	74
4-2 สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เมื่อให้กระแสไหล ผ่านฟิล์มบาง 1-4 μA	75

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1	กระบวนการในการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ..... 5
2-2	อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิวเป้าสารเคลือบ..... 8
2-3	การเปลี่ยนค่ายึดของผิวทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนอาร์กอนที่พลังงานค่าต่าง ๆ 10
2-4	การเปลี่ยนแปลงค่ายึดของเป้าทองแดง (Cu), เงิน (Ag) และแทนทาลัม (Ta) เมื่อใช้ไอออนพลังงาน 45 keV จากธาตุที่มีเลขอะตอมค่าต่าง ๆ 12
2-5	การเปลี่ยนแปลงของค่าสปีดเตอริงยึดเมื่อใช้ไอออนปรอทพลังงาน 200 eV วิ่งชนเป้านิเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo), ทังสแตน (W) และทองคำขาว (Pt) ที่มุมตกกระทบค่าต่าง ๆ เมื่อวัดเทียบกับแนวชนตั้งฉาก..... 12
2-6	ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของกระบวนการเกิด คีซีโกล์วดีสซาร์จในหลอดสุญญากาศบรรจุแก๊สไนออน..... 15
2-7	ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าพังทลาย (breakdown voltage; V_B) และผลคูณระหว่างความดันแก๊ส (P) และระยะทางระหว่างอิเล็กโตรด (d) 16
2-8	การเกิดออร์มอลโกล์วดีสซาร์จของหลอดแก๊สไนออนยาว 50 cm ที่ความดัน 1.33 mbar ความเข้มของการเรืองแสงแสดงด้วยแถบดำในภาพ..... 17
2-9	โครงสร้างของฟิล์มบางในรูปแบบต่าง ๆ 20
2-10	ระบบสปีดเตอริง แบบคีซี สปีดเตอริง..... 21
2-11	ผลของความดันในระบบที่มีต่ออัตราเคลือบ ค่ายึดและกระแสไฟฟ้าในระบบสปีดเตอริงของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm..... 22
2-12	การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก..... 23
2-13	การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดย a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ 24
2-14	สนามแม่เหล็กและแนวการกักตร้อนของเป้าสารเคลือบแบบพลาสมาแมกนีตรอนสปีดเตอริง..... 26
2-15	ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอับบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง..... 28

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2-16 ลักษณะพลาสมาของระบบสปัตเตอร์ริง.....	28
2-17 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นสารประกอบระหว่างแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมเป้าสารเคลือบในบริเวณต่าง ๆ	29
2-18 เงื่อนไขการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามสมการของแบรกก์.....	33
2-19 วิธี θ - 2θ ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ การจัดวางตัวอย่างเมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์และอุปกรณ์ตรวจวัด.....	34
2-20 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Electron Microscope.....	35
2-21 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง.....	37
2-22 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่าง ๆ	37
2-23 การลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้นต่าง ๆ มายังชั้น K ซึ่งเส้นที่บีบเป็นไปตามกฎการเลือก และเส้นที่ไม่เป็นไปตามกฎการเลือก.....	39
2-24 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope ในแบบAFM.....	40
2-25 ลักษณะของแรงที่กระทำระหว่างอะตอมที่ระยะห่างระหว่างวัตถุต่างกัน.....	40
2-26 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) แบบ Multimode.....	41
2-27 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธี โฟร์พอยท์โพรบ.....	44
2-28 เครื่องวัดแบบ โฟร์พอยท์โพรบ (Four-point probe).....	45
2-29 แสดงโครงสร้างของชั้นสารกึ่งตัวนำชั้นบาง ๆ ที่อยู่บนแผ่นวัสดุรองรับ.....	47
2-30 โครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ออกไซด์เฟสต่าง ๆ	48
3-1 กรอบแนวคิดการวิจัย.....	54
3-2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบ โค-สปัตเตอร์ริง ที่ใช้ในงานวิจัย.....	56
3-3 เตาสำหรับอบอ่อนฟิล์มบาง.....	56
3-4 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)	57
3-5 เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)	57
3-6 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM)	58
3-7 เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)	58
3-8 โฟร์พอยท์โพรบเชิงเส้นที่ใช้ในงานวิจัย.....	58

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3-9	59
3-10	60
3-11	62
3-12	63
4-1	70
4-2	70
4-3	72
4-4	73
4-5	75

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำ หรือ Semiconductor สร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีลักษณะโปร่งใสและนำไฟฟ้า (Transparent conducting) เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Opto-electronics) อย่างกว้างขวาง เช่น จอแสดงผลของคอมพิวเตอร์ และโทรศัพท์มือถือ เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) และกระจกอัจฉริยะ (Smart windows) เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้จะต้องมีคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้า คือมีการส่งผ่านแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดีด้วย ฟิล์มบาง (Thin film) เป็นอีกรูปแบบหนึ่งของวัสดุที่จะนำมาประยุกต์ใช้เพื่อสร้างอุปกรณ์เหล่านี้ ดังนั้น จึงได้มีการนำเทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศมาใช้ในกระบวนการผลิตฟิล์มบางที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเพื่อที่จะใช้ในการสร้างอุปกรณ์ทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ โดยสารกึ่งตัวนำนั้นเมื่อจำแนกตามการนำไฟฟ้ามี 2 ชนิด ได้แก่ สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) และสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ซึ่งเมื่อนำสารกึ่งตัวนำชนิดพีและชนิดเอ็นมาต่อกันก็จะเรียกว่าเป็นอุปกรณ์รอยต่อพีเอ็น (p-n junction) เช่น ไดโอดทรานซิสเตอร์ เป็นต้น แต่ในปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่าฟิล์มบางที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีการใช้จริงในเชิงพาณิชย์แล้ว ขณะที่ชนิดพียังอยู่ในเชิงวิจัยเนื่องจากสร้างขึ้นได้ยากและมีความไม่เสถียร จึงต้องมีการวิจัยและพัฒนาเพื่อที่จะนำไปสู่การสร้างอุปกรณ์รอยต่อพีเอ็นให้มีความเสถียรมากยิ่งขึ้น

ฟิล์มบางที่จะนำมาใช้ในงานด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์นั้นเป็นประเภทฟิล์มบางออกไซด์โปร่งใสนำไฟฟ้า (Transparent Conducting Oxide : TCO) ซึ่งมีทั้งฟิล์มบางประเภทสารประกอบสองชนิด (Binary compound) เช่น TiO_2 , ZnO , Cu_2O , InO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , NiO และ SiO เป็นต้น และที่เป็นสารประกอบสามชนิด (Ternary compound) เช่น $CuFeO_2$, $CuInO_2$, $CuAlO_2$ และ $CuAl_2O_4$ เป็นต้น ซึ่งสารประกอบแต่ละชนิดก็จะมีสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงที่ต่างกัน ได้แก่ ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้า (Resistivity) ค่าการส่งผ่าน (Transmittance) และดุดกคลื่นแสง , แถบช่องว่างพลังงาน (Energy band gap) และอื่น ๆ

ฟิล์มบางที่เป็นสารประกอบออกไซด์สามชนิดที่อยู่ในรูปแบบ ABO_2 ซึ่งบริเวณ A นั้นเป็นโลหะทรานซิชัน ได้แก่ ทองแดง (Cu) และบริเวณ B เป็นธาตุในหมู่ 3A ซึ่งในที่นี้จะเลือกอลูมิเนียม (Al) เลือกลูกข่ายในเฟสที่เป็น $CuAlO_2$ เนื่องจากฟิล์มบาง $CuAlO_2$ นั้นมีสมบัติการ

ส่งผ่านของแสงในช่วงที่ตามองเห็นและอินฟราเรดได้สูงและเป็นตัวนำชนิดพี (p-type) ได้ดีที่อุณหภูมิห้อง จึงเป็นที่สนใจของนักวิจัยหลาย ๆ ท่าน และได้มีการเตรียมฟิล์มบาง CuAlO_2 ขึ้นในหลากหลายวิธีที่แตกต่างกัน ทั้งกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ ซึ่งมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป เช่น Pulsed Laser Deposition (PLD), Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Wet Chemical Method, Sputtering, Hydrothermal Method และอื่นๆ แต่การเคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริง นั้นเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งกระบวนการนั้นเกิดขึ้นภายใต้ความดันประมาณ $10^{-3} - 10^{-2}$ mbar โดยอาศัยการดีสชาร์จไฟฟ้าของแก๊สทำให้แตกตัวเป็นไอออน แล้วถูกเร่งให้วิ่งชนแผ่นเป้าสารเคลือบ (Target) ซึ่งต่ออยู่กับขั้วลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้า อนุภาคของเป้าสารเคลือบที่ถูกชนด้วยไอออนของแก๊สพลังงานสูงจะหลุดออกจากเป้าสารเคลือบด้วยความเร็วสูงเข้าชนและพอกพูน (Deposition) เกิดเป็นชั้นของฟิล์มบางเคลือบลงบนวัสดุรองรับ (Substrate) และเนื่องจากพลังงานของอนุภาคสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบนี้สูงมาก จึงทำให้เมื่อตกกระทบลงบนวัสดุรองรับจะฝังตัวลงในเนื้อของวัสดุรองรับ ทำให้การยึดเกาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นดีมาก และเนื่องจากกระบวนการนี้เกิดภายใต้สุญญากาศทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง

จากการวิจัยที่ผ่านมาพบว่าฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) และแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) และมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นคือ มีการนำไฟฟ้าชนิดพี มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ และมีสภาพคล่องสูง (High mobility) จึงมีการนำฟิล์มบางชนิดนี้ไปใช้ในด้านฟิล์มบางแสงและไฟฟ้าเป็นอย่างมาก เพราะต้นทุนในการผลิตต่ำและสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตก็หาง่าย ราคาไม่แพง และไม่เป็นอันตรายอีกด้วย

ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาโครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมจากวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง ซึ่งเคลือบบนแผ่นซิลิกอนและผ่านการอบอ่อนในบรรยากาศปกติเพื่อปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เพื่อพัฒนาและนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบได้
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบขั้นตอนในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีแอทไฟลด์ซีแมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง และลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD , EDX , AFM , FE-SEM, และ Four-point probe เพื่อนำมาเป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยต่อไป

ขอบเขตของการวิจัย

ทำการเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยวิธีแอทไฟลด์ซีแมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง ลงบนแผ่นซิลิกอน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 800 , 900 และ 1000 องศาเซลเซียส แล้วนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction : XRD) ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope : AFM) ตรวจสอบความหนา พื้นผิว และภาคตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope : FESEM) และตรวจสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าโดยใช้เทคนิค โฟร์พอยท์โพรบ (Four-point probe)

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ ซึ่งประกอบด้วย การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสเปคโตรริง กระบวนการสเปคโตรริง การโกล์ดดิซซาร์จ การก่อเกิดฟิล์มบาง โครงสร้างของฟิล์มบาง ระบบเคลือบด้วยกระบวนการสเปคโตรริง การอบอ่อนฟิล์มบาง การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ

เทคนิคการเคลือบด้วยกระบวนการ PVD (Physics vapor deposition) เป็นเทคนิคหนึ่งของการเคลือบในสุญญากาศ ชั้นเคลือบที่ได้จากกระบวนการ PVD นั้นเรียกว่า “ฟิล์มบาง Thin Film” เนื่องจากเป็นชั้นเคลือบที่มีความหนาน้อยมาก การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศครั้งแรกทำโดย Bunsen และ Grove ในปี ค.ศ. 1852 โดยแนวคิดพื้นฐานแล้วการเคลือบฟิล์มบางก็คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะของอะตอมเดี่ยวบนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มบางที่บางมาก (ระดับไมครอน) ปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ฟิล์มบางในงานด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น อุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น สารกึ่งตัวนำ ฟิล์มตัวนำและฟิล์มตัวต้านทาน หรืออุปกรณ์ทางแสง เช่น เลนส์ กระจกเลเซอร์ กระจกสะท้อนแสง กระจกกรองแสงเฉพาะบางช่วงความถี่ เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางนี้ในการเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นฟิล์มบางและความเป็นระเบียบสำหรับใช้ศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุต่าง ๆ ในรูปของฟิล์มบาง ซึ่งสมบัติบางประการไม่สามารถวัดได้เมื่ออยู่ในสภาพเป็นก้อน ข้อมูลเหล่านี้มีประโยชน์มากในการพัฒนาวัสดุเพื่อนำไปใช้ในทางอุตสาหกรรม

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบลงบนผิววัสดุรองรับที่ต้องการ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งกระบวนการทางเคมีและกระบวนการทางฟิสิกส์ โดยพื้นฐานแล้วกระบวนการเคลือบฟิล์มบางมี 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้

1. การสร้างสารเคลือบ โดยทั่วไปแล้วสารเคลือบอาจจะอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอหรือแก๊สก็ได้ แต่สารเคลือบขณะทำการเคลือบนั้นจำเป็นต้องอยู่ในรูปของไอระเหยเท่านั้น ซึ่งวิธีที่ทำให้สารเคลือบเกิดเป็นไอระเหยได้ คือ การให้ความร้อนหรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง

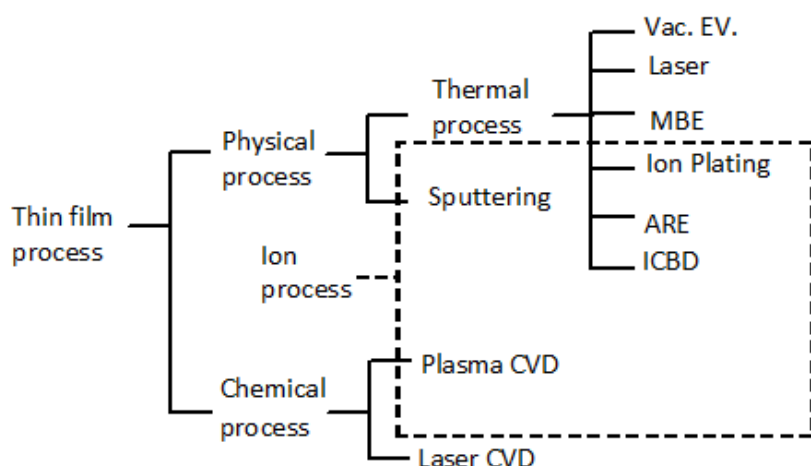
2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศ ไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่ไปในลักษณะของของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาวะสุญญากาศ นอกจากนี้ ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมา

3. การควบแน่น พอกพูนและโตขึ้นจนกลายเป็นชั้นฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ ส่วนของการควบแน่นและพอกพูนของชั้นฟิล์มบางนั้น จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ

การเคลือบฟิล์มในสุญญากาศอาจแบ่งได้เป็น 2 ประเภท (Wasa & Hayakawa, 1992) (ภาพที่ 2-1) ได้แก่

1. การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สและเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ (New species) ตกเคลือบบนวัสดุรองรับ เช่น วิธี plasma CVD และ วิธี Laser CVD เป็นต้น

2. การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physics process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ เช่น วิธีการระเหยสาร (Evaporation) และวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นต้น



ภาพที่ 2-1 กระบวนการในการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ (Wasa & Hayakawa, 1992)

สำหรับการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์นั้นอาศัยการทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดจากผิวสารเคลือบตั้งต้น แล้วพุ่งกระจายวิ่งไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ แล้วพอกพูนเป็นชั้นของฟิล์มบางในที่สุด แบ่งเป็น 2 วิธีหลัก ๆ (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547; Wasa & Hayakawa, 1992) คือ

1. การเคลือบด้วยวิธีระเหยสาร (Evaporation) เป็นการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ทำให้ระเหยซึ่งเกิดขึ้นในสุญญากาศ ทำได้โดยการให้ความร้อนที่มากพอที่จะทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอ ซึ่งไอของสารเคลือบนี้จะพุ่งไปกระทบกับวัสดุรองรับที่มีอุณหภูมิเหมาะสม ก็จะเกิดการควบแน่นของสารเคลือบและพอกพูนโตเป็นชั้นของฟิล์มบางต่อไป การให้ความร้อนในการระเหยสารเคลือบทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้และไม่ยุ่งยากคือการให้ความร้อนแก่ภาชนะบรรจุสารเคลือบด้วยวิธีทางไฟฟ้านอกจากนี้ยังมีวิธีอื่น เช่น การให้ความร้อนจากตัวต้านทาน (Resistive heating) การระเหยแบบวาบแสง (Flash evaporation) การระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser evaporation) การระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (Electron beam evaporation) การระเหยด้วยการอาร์ค (Arc evaporation) การให้ความร้อนด้วยคลื่นความถี่วิทยุ (Radio frequency heating) การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีนี้นิยมใช้เคลือบสารไดอิเล็กตริก (Dielectric) เช่น แมกนีเซียม ไดฟลูออไรด์ (MgF_2) หรือ ออกไซด์ (Oxide) ของโลหะที่มีสมบัติโปร่งใสบนวัสดุที่ต้องการเคลือบ เช่น เลนส์ กล้องถ่ายรูป แวนตา และกระจกเลเซอร์ ฯลฯ สำหรับข้อเสียของการเคลือบวิธีนี้คือแรงยึดติดระหว่าง สารเคลือบและวัสดุรองรับจะไม่สูงนักจึงต้องอาศัยกระบวนการอบด้วยความร้อนหรือวิธีอื่นช่วยให้ การยึดเกาะของสารเคลือบดีขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มบางที่ได้ อาจมีการปนเปื้อนของสารที่ใช้ทำภาชนะบรรจุสารเคลือบได้ ถ้าภาชนะบรรจุสารเคลือบมีจุดหลอมเหลวต่ำหรือใกล้เคียงกับสารเคลือบ

2. การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริง การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนเป็นฟิล์มบางในที่สุด กระบวนการสปัตเตอริง คือ การทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงโดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ เนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นวัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุ ที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง จะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริง (ความดันประมาณ 10^{-3} ถึง 10^{-1} mbar) การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริง วิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนเป็นฟิล์มบางในที่สุด (พิเศษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนา รัตนะ, 2547) กระบวนการสปัตเตอริง คือ กระบวนการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุซึ่งอนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ปรากฏการณ์ที่อนุภาคของสารเคลือบที่ผิวหน้าวัสดุหลุดออกมาเรียกว่า สปัตเตอร์ (Sputter) หรือ สปัตเตอริง (Sputtering) ซึ่งกระบวนการนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย Grove ซึ่งในขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับแคโทดและกริดในหลอดคิซซาร์จแต่ปัจจุบันมีการนำเอากระบวนการนี้มาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface cleaning) การกัดเซาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface layer analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง

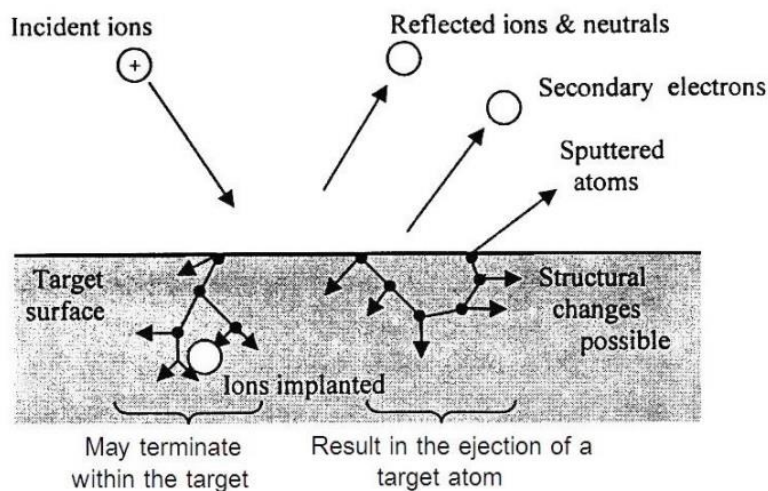
สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง อธิบายได้ดังต่อไปนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ อย่างไรก็ดีเมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนผิวหน้าเป้าสารเคลือบจะเกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 2-2

1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ions And Neutrals) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากพื้นผิวหน้าของวัสดุ ซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิววัสดุ

1.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติย (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยจากผิววัสดุถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

1.3 การฝังตัวของไอออน (Ion Implantation) ไอออนที่วิ่งชนพื้นผิววัสดุอาจฝังตัวลงในผิววัสดุด้วยความลึกประมาณ 10 \AA ต่อพลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง



ภาพที่ 2-2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิวเป้าสารเคลือบ (Chapman, 1980)

1.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Target material structural rearrangements) บางครั้งการชนของไอออนบนผิวเป้าสารเคลือบอาจทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวเป้าสารเคลือบใหม่ และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice defect) เราเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า Altered surface layers

1.5 การสปัตเตอร์ (Sputter) บางครั้งการชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่อง ระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจาก เป้าสารเคลือบ ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า “สปัตเตอร์ริง”

2. กระบวนการสปัตเตอร์ริงจำเป็นต้องมีองค์ประกอบพื้นฐานอย่างน้อย 3 อย่างคือ

2.1 สารเคลือบทำหน้าที่เป็นเป้า (Target) ให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชน จนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูงซึ่งจะวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบแล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมาปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอนหรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอร์ริงทำได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่นิยมคือ การเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้าซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นได้ง่ายและสามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมาก ทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพและไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอร์ริงเกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีฟิสิกส์การชนระหว่าง 2 อนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุด จะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้ง

สองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจึงนิยมเลือกการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูงอย่างต่อเนื่องทั้งนี้อนุภาคพลังงานสูงในระบบสเปคเตอร์ริงต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ฟิล์มที่มีความหนาตามต้องการ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีเช่น การใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออน (Ion gun) ที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือผลิตจากกระบวนการโกลด์ดิสชาร์จ (Glow discharge) แต่เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบ ดังนั้นในกระบวนการสเปคเตอร์ริงในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลด์ดิสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูงแทน

3. ค่าyield ของสเปคเตอร์ริง (Sputtering Yield; S) คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน โดยการวัดค่าyield นี้ สามารถทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลือบ หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสเปคเตอร์ หรืออาจหาได้จากการตรวจวัดสเปคเตอร์อะตอม (Sputter atom) ขณะที่ยังฟุ้งกระจาย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547) ค่าyield ของกระบวนการสเปคเตอร์ริงจะเปลี่ยนแปลงไปตามภาวะต่าง ๆ ดังนี้

3.1 เปลี่ยนแปลงตามพลังงานไอออน การชนในแนวเดียวกันของอนุภาค 2 อนุภาค การถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคจะเป็นไปตามสมการที่ 2-1

$$\Delta E = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (2-1)$$

เมื่อ ΔE คือ พลังงานที่ถ่ายเทระหว่างอนุภาค

m คือ มวลของอะตอมที่ถูกชน

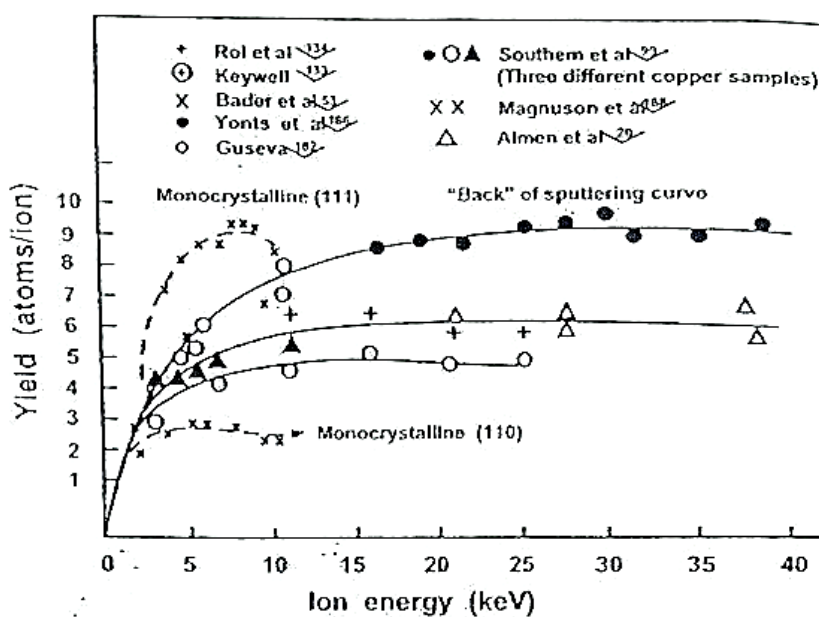
M คือ มวลของอะตอมที่วิ่งเข้าชน

เมื่อพลังงานไอออนมีค่าต่ำมาก ค่าyield จากกระบวนการสเปคเตอร์ริงจะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลือบได้ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงเกินกว่า $4H$ (H คือ ค่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการระเหิด 1 อะตอม จากผิวเป้าสารเคลือบ) ถ้าพลังงานไอออนสูงมากพอในการทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมสารเคลือบและเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมสารเคลือบ เรียกพลังงานนี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (Threshold energy) ซึ่งเปลี่ยนแปลงไประหว่างคู่การชนของอนุภาค (ตารางที่ 2-1)

ตารางที่ 2-1 ค่าพลังงานขีดเริ่มของเป้าสารเคลือบชนิดต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)

	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg		Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
Be	12	15	15	15		Mo	24	24	28	27	32
Al	13	13	15	18	18	Rh	25	24	25	25	
Ti	22	20	17	18	25	Pd	20	20	20	15	20
V	21	23	25	28	25	Ag	12	15	15	17	
Cr	22	22	18	20	23	Tn	25	26	30	30	30
Fe	22	20	25	23	25	W	35	33	30	30	30
Co	20	25	22	22		Re	35	35	25	30	35
Ni	23	21	25	20		Pt	27	25	22	22	25
Cu	17	17	16	15	20	Au	20	20	20	18	
Ge	23	25	22	18	25	Th	20	24	25	25	
Zr	23	22	18	25	30	U	20	23	25	22	27
Nb	27	25	26	32							

*Boldface values are those for which the energy-transfer factor $4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$ is 0.9 or higher



ภาพที่ 2-3 การเปลี่ยนค่าขีดของผิวทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนอาร์กอนที่พลังงานค่าต่าง ๆ

(Maissel & Glang, 1970)

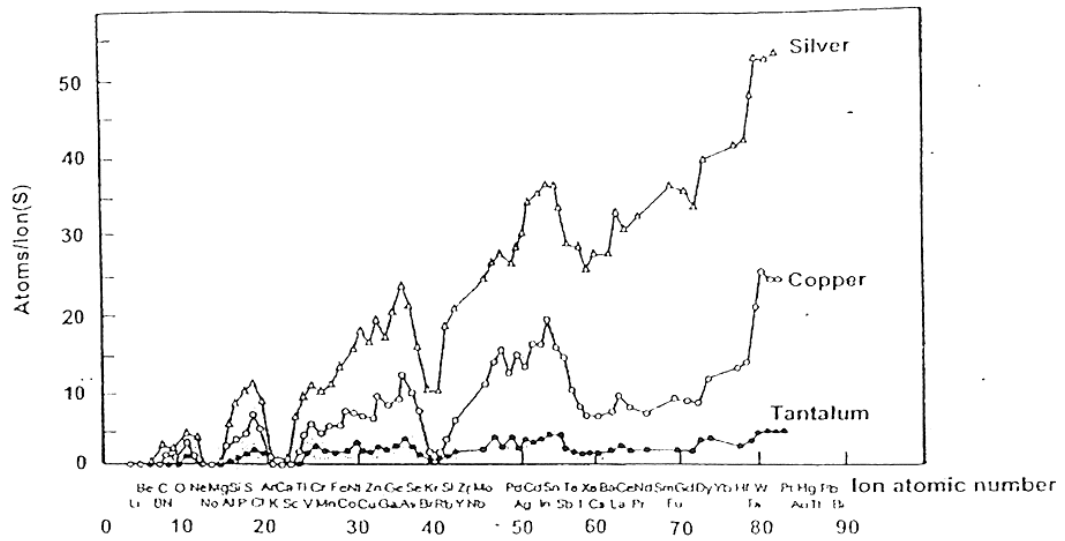
เมื่อเพิ่มพลังงานของ ไอออนให้สูงขึ้นยึดจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล (Exponential) ในช่วงแรกและจะเปลี่ยนเป็นเชิงเส้น (Linear) จากนั้นจึงเริ่มมีการอิ่มตัว (Saturation) ของค่ายึดเมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงมาก ทั้งนี้เนื่องจากไอออนพลังงานสูงมีโอกาสในการฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบสูงขึ้น ทำให้ยึดของสารเคลือบมีค่าคงที่ จากนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มพลังงานของไอออนให้สูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-3

3.2 เปลี่ยนแปลงตามระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวค่ายึดจะมีค่ามากที่สุดเมื่อ ไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำในระนาบที่มีอะตอมเบาบาง ในทองแดงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (Face Centered Cubic) พบว่าการชนบนระนาบ (111) ซึ่งมีความหนาแน่นอะตอมสูงสุด ยึดจะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ค่าพลังงานไอออนในการชนค่าเดียวกัน ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากขึ้น

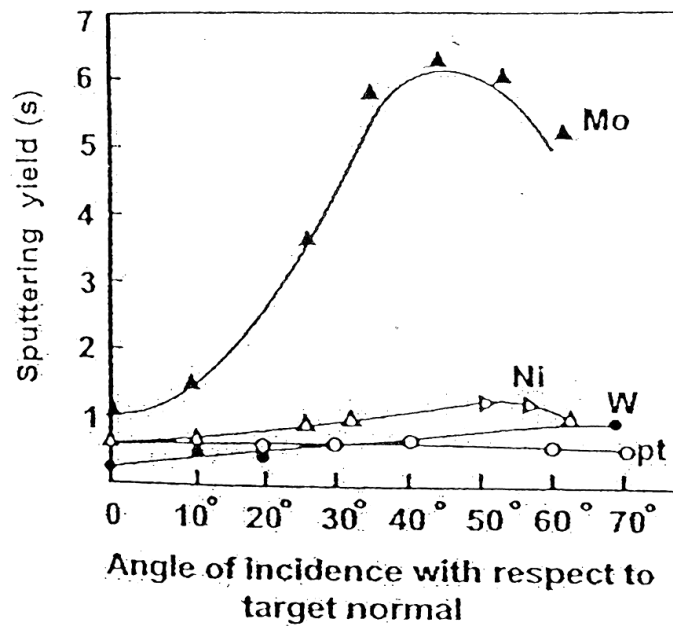
3.3 เปลี่ยนแปลงตามชนิดของ ไอออน ค่ายึดจากเป้าสารเคลือบชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ ไอออนต่างชนิดกันวิ่งชนจะมีค่าแตกต่างกันออกไป แม้สมการที่ 2-1 จะแสดงให้เห็นว่าการถ่ายโอนพลังงานระหว่างสองอนุภาคที่ชนกันจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่ อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียง จึงทำตัวเสมือนมีมวลยังผลสูงกว่ามวลอะตอมเดี่ยว ดังนั้น จึงพบว่ายึดมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่าอะตอมเป้าสารเคลือบ ภาพที่ 2-4 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่ายึดพบว่า มีค่าสูงสุดเป็นช่วง ๆ ณ ตำแหน่งที่ใช้ไอออนจากแก๊สเฉื่อย คือ Ne, Ar, Kr และ Xe ซึ่งเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครบแปลในวงนอกสุด สาเหตุของการเกิดจุดสูงสุดของค่ายึดเป็นช่วง ๆ นี้ยังไม่มีการอธิบายที่ชัดเจน

3.4 เปลี่ยนแปลงตามมุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มมุมเอียงของการชนจาก ไอออนบนเป้ามากขึ้นยึดจะมีค่าสูงขึ้นตามมุมที่เอียง เนื่องจากอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจากการกระเจิงกลับ (Back scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (Forward scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่าทำให้ยึดสูงขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่องศาการเอียงมากกว่า 45 องศา จากนั้นยึดจะมีค่าลดลงเมื่อมุมสูงขึ้น และเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า 90 องศา โดยขณะนั้นพื้นที่การชนเมื่อมองจาก ไอออนมีค่าเป็นศูนย์ ภาพที่ 2-5

4. ความเร็วและพลังงานของอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์หลุดออกจากผิวหน้าเป้าสารเคลือบ ด้วยวิธีการสปัตเตอร์มีพลังงานจลน์ค่อนข้างสูงและมากกว่าพลังงานของอะตอมที่หลุดออกด้วยวิธีการระเหยสารประมาณ 50-100 เท่า อะตอมมีการกระจายพลังงานแบบ Maxwellian โดยที่พลังงานส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่า 10 eV และอีกส่วนหนึ่งมีพลังงานระหว่าง 10-40 eV ถ้าไอออนที่ใช้มี



ภาพที่ 2-4 การเปลี่ยนแปลงค่าyieldของเป้าทองแดง (Cu), เงิน (Ag) และแทนทาลัม (Ta) เมื่อใช้ไอออนพลังงาน 45 keV จากธาตุที่มีเลขอะตอมค่าต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)



ภาพที่ 2-5 การเปลี่ยนแปลงของค่าสปีดเตอริงยิลด์เมื่อใช้ไอออนปรอทพลังงาน 200 eV วิ่งชนเป้า นิกเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo), ทังสแตน (W) และทองคำขาว (Pt) ที่มุมตกกระทบค่าต่าง ๆ เมื่อวัดเทียบกับแนวขนตั้งฉาก (Maissel & Glang, 1970)

พลังงานสูงขึ้น พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากสปัตเตอร์จะมีค่าสูงขึ้นจนเมื่อ ไอออนที่วิ่งชนมี พลังงานเกิน 1 keV พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากการสปัตเตอร์จะไม่เพิ่มขึ้นและเป้าที่มีค่ายึดสูงมี แนวโน้มทำให้พลังงานเฉลี่ยของอะตอมที่หลุดออกมามีค่าต่ำ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนเมื่อเฉลี่ย พลังงานให้กับอะตอมที่หลุดออกมาจำนวนมาก อะตอมแต่ละตัวจะรับพลังงานเฉลี่ยจากไอออน ได้น้อยลง

เนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอร์ในการเคลือบด้วยวิธีการสปัตเตอร์นั้น จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก เมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่น วัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบดีกว่า การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์นี้ยัง แบ่งได้หลายแบบ เช่น วิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ (RF Sputtering) เป็นการ ใช้ระบบไฟฟ้าความถี่ คลื่นวิทยุในการทำให้ไอออนของสารเคลือบหลุดจากผิวของเป้าสารเคลือบ หรือ วิธีไอออนบีม สปัตเตอร์ (Ion Beam Sputtering) เป็นระบบที่ใช้วิธีกำเนิดไอออนในห้องไอออนแล้วเร่งให้ชนกับ ขั้วแคโทดซึ่งเป็นสารเคลือบด้วยศักย์สูงในสุญญากาศจากนั้น ไอออนที่หลุดจากขั้วแคโทดจะวิ่งไป เกาะวัสดุที่ต้องการอีกต่อหนึ่ง วิธีการนี้จะได้สารเคลือบผิวที่บริสุทธิ์มาก ทั้งนี้จะเห็นว่าฟิล์มบางที่ ได้จากการเคลือบนั้นขึ้นอยู่กับหลายตัวแปร ซึ่งรวมถึงกระบวนการเคลือบด้วย

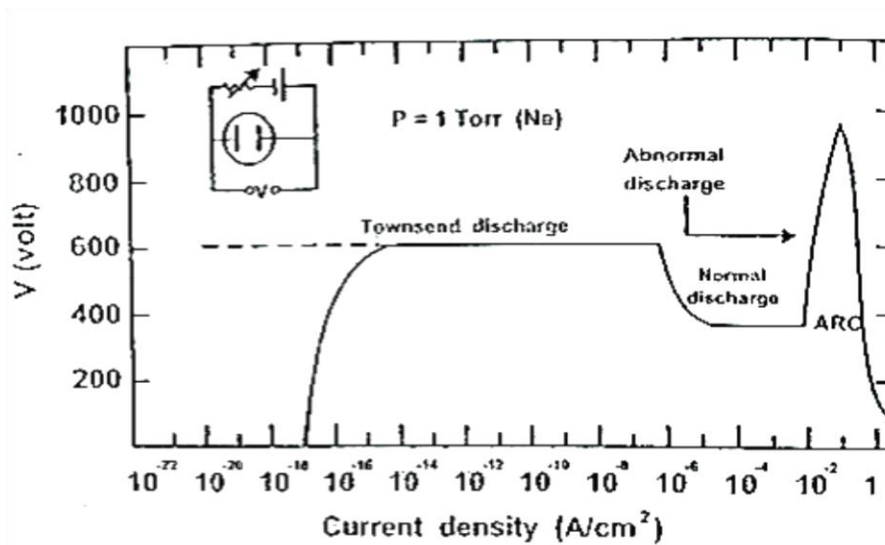
การโค่งวติสซาร์จ

พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสธา รัตนะ (2547) ได้อธิบายกระบวนการโค่งวติสซาร์จไว้ ดังนี้ เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโตรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกันเป็นระยะทาง d ภายใต้ความดันประมาณ 1.33 mbar ของแก๊สไนออน พบว่าในขณะที่ทำการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าจะ มีกระแสไหลในวงจรน้อยมาก กระแสส่วนนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของ แก๊สที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศ เนื่องจากการชนของรังสีคอสมิก เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โกล์ ค่าแรงดันไฟฟ้าพังทลาย (Breakdown voltage; V_B) พลังงานของประจุที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า จะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของแก๊สให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกกับอิเล็กตรอนและ จะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีการชน และเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนของไอออนบวกจะถูก เร่งเข้าชนแคโทดจนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron) กระบวนการช่วง นี้เรียกว่า ทาวน์เซนด์ดิสซาร์จ (Townsend discharge)

เมื่อแรงดันไฟฟ้าถูกเพิ่มจนถึงศักย์ไฟฟ้าพังทลายจะเกิดกระบวนการถล่ม (Avalanche) ขึ้น ไอออนบวกจะวิ่งชนแคโทดมากขึ้นทำให้มีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมามากขึ้น ด้วย ซึ่งอิเล็กตรอนชุดที่สองก็จะถูกเร่งให้วิ่งเข้าหาแอโนดและเกิดการชนกับโมเลกุลของแก๊สและ ผลิตไอออนบวกเพิ่มมากขึ้น และไอออนบวกที่เพิ่มมากขึ้นนี้ก็จะวิ่งชนแคโทดเกิดการปลดปล่อย

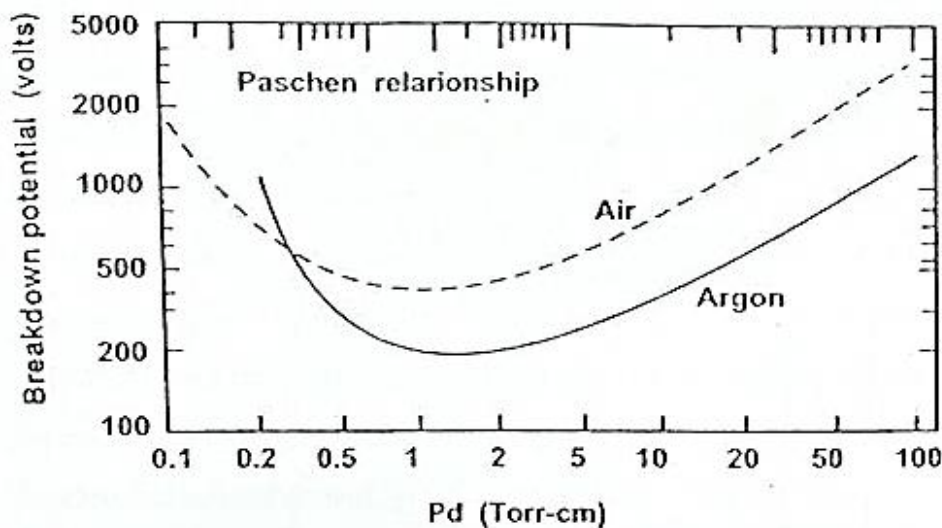
อิเล็กตรอนชุดที่สองเพิ่มขึ้นตามมาด้วย และชน โมเลกุลแก๊สทำให้ได้ไอออนบวกเพิ่มขึ้น ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนมีปริมาณ ไอออนมากเพียงพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนครั้งที่ช่วงนี้ระบบรักษาสภาพดิสชาร์จได้โดยตัวเองโดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดรังสีจากภายนอกในการผลิตไอออน แก๊สภายในระบบเกิดการเรืองแสง แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมระหว่างอิเล็กโตรดลดค่าลง และกระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จุดนี้เราเรียกว่า การเรืองแสงปกติ หรือ นอร์มอลโกลว์ (Normal glow) โดยสภาวะนี้อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองต่ออัตราการชนของไอออนมีค่าค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 0.1 สำหรับเป้าแคโทดที่ทำจากวัสดุทั่วไป โดยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์ (Glow) แนวการเรืองแสงอาจเลื่อนตำแหน่งไปมาได้ และการชนของไอออนบนแคโทดไม่มีความสม่ำเสมอ โดยมักจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบหรือมุมของแคโทดที่สนามไฟฟ้าสูง เพื่อรักษาสภาพการโกลว์ (Self-sustaining glow discharge) บางบริเวณไว้เมื่อกระแสไฟฟ้ามียิ่งเพิ่มขึ้น แนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัวเพิ่มพื้นที่ครอบคลุมตลอดผิวแคโทด จนกระทั่งมีความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่ ช่วงการเรืองแสงปกติที่ค่าแรงดันไฟฟ้าไม่เปลี่ยนแปลงนี้เรานำมาประยุกต์ใช้งานในการสร้างหลอดควบคุมแรงดันไฟฟ้าให้คงที่ (Voltage regulator tube)

หลังจากที่การชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ของแคโทดแล้วการเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามียิ่งเพิ่มขึ้น เรียกว่า ช่วงการเรืองแสงผิดปกติ เปล่งแสงจ้าขึ้นหรือแอบนอร์มอลโกลว์ (Abnormal glow) ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมใช้กับระบบสเปคโตรอิงและอีกหลาย ๆ ระบบของกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับโกลว์ดิสชาร์จ ในช่วงนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับแคโทดเมื่อความหนาแน่นกระแสของแคโทดเพิ่มขึ้นประมาณ 0.1 A/cm^2 ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบวกบนผิวแคโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดกระบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic electron emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง และติดตามมาด้วยกระบวนการถล่มอีกครั้งหนึ่ง ทำให้ความนำไฟฟ้าของแก๊สในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดตกลงมากในขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูง และเปล่งประกายจ้าของการอาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge) ดังภาพที่ 2-6 ค่าแรงดันไฟฟ้าพังทลายในกระบวนการโกลว์ดิสชาร์จมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง d ระหว่างอิเล็กโตรด และระยะทางปลดปล่อยการชนระหว่างอิเล็กตรอนชุดที่สอง และ โมเลกุลของแก๊ส (ระยะทางปลดปล่อยการชนของอิเล็กตรอนชุดที่สองนี้แปรผกผันกับความดันแก๊ส และมีค่ามากกว่าระยะทางปลดปล่อยการชนของกันเองระหว่างโมเลกุลแก๊ส) ปกติอิเล็กตรอนชุดที่สองควรมีความสามารถในการผลิตไอออนบวกได้ระหว่าง 10 ถึง 20 ตัว เพื่อให้เกิดกระบวนการถล่มในช่วงนอร์มอลโกลว์ ถ้าความดันแก๊สต่ำเกินไป (ระยะปลดปล่อยการชนยาวขึ้น) หรือระยะทาง d มีค่าน้อย



ภาพที่ 2-6 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของกระบวนการเกิด คีซีโกล์วดีสชาร์จ์ในหลอดสุญญากาศบรรจุแก๊สนีออน (Vossen & Kerns, 1978)

เกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองจะไม่สามารถผลิตไอออนได้มากพอก่อนการชนกับแอโนด ถ้าความดันแก๊สสูงเกินไป (ระยะปลอดการชนสั้นลง) หรือระยะทาง d มากเกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอในการไอออไนซ์แก๊สเมื่อเกิดการชนพลังงานจะถูกถ่ายเทคให้โมเลกุลแก๊สในรูปการกระตุ้น (Excite) ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ไม่สามารถผลิตไอออนบวกได้มากเพียงพอเช่นกัน ดังนั้นทั้งสองกรณีจะต้องใช้แรงดันไฟฟ้าพังทลายที่มีค่าค่อนข้างสูง โดยมีจุดหนึ่งระหว่างนี้ที่ใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าพังทลายต่ำที่สุดตามกฎของปาสเชน (Paschen's Law) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าพังทลายและผลคูณระหว่างความดันแก๊ส (P) และระยะทางระหว่างอิเล็กโทรด (d) ดังแสดงในภาพที่ 2-7

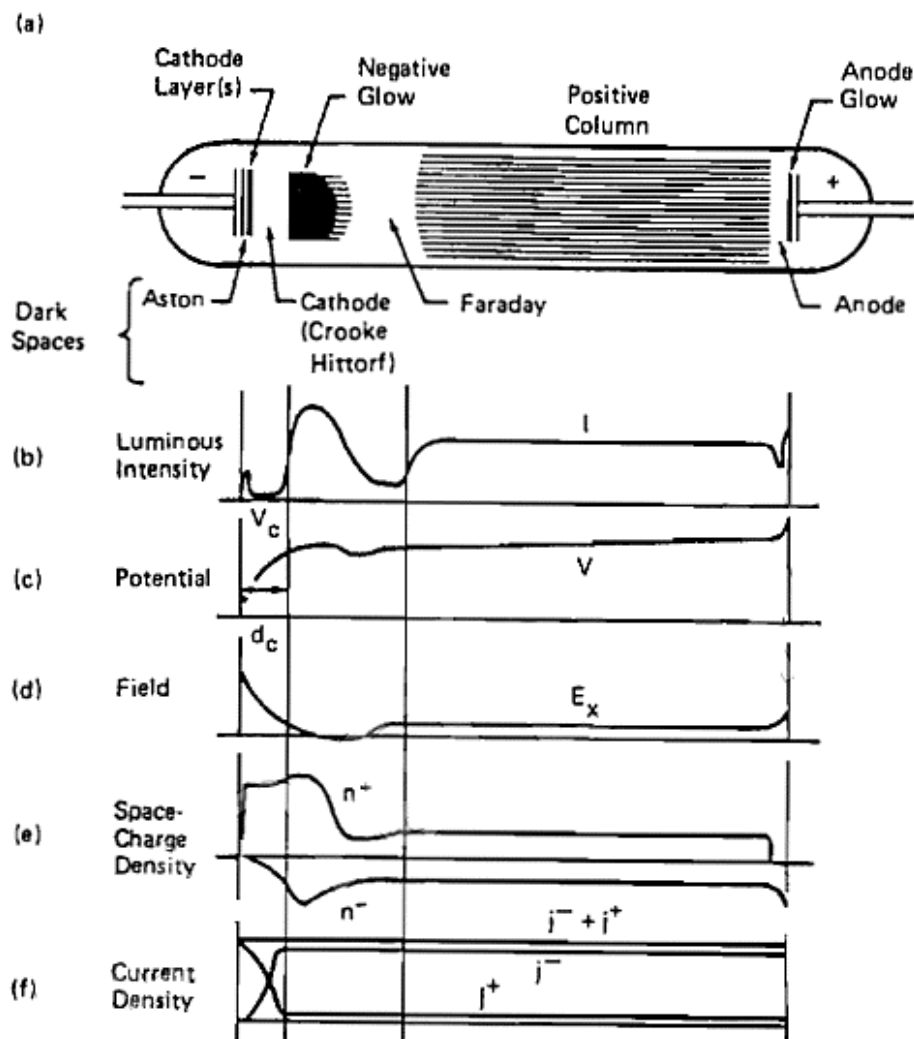


ภาพที่ 2-7 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าพังทลาย (breakdown voltage; V_B) และผลคูณระหว่างความดันแก๊ส (P) และระยะทางระหว่างอิเล็กโทรด (d) (Bunshah, 1994)

ในระบบสปัตเตอร์ริงทั่วไปสภาพของการเกิดโกลว์ดิซซาร์จ จะกระทำในช่วงที่ผลคูณ $P \times d$ มีค่าต่ำกว่าจุดต่ำสุดของกราฟมาก (เนื่องจากการเคลือบฟิล์มที่ความดันต่ำ ทำให้ฟิล์มเคลือบมีคุณภาพดี การแทรกตัวของแก๊สในเนื้อฟิล์มน้อย และลดปริมาณสารปลอมปนในฟิล์มเคลือบ) จึงต้องการแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นค่อนข้างสูง บางครั้งจึงมีความจำเป็นต้องใช้การเพิ่มความดันแก๊สชั่วคราว เพื่อให้เริ่มการดิซซาร์จได้ที่แรงดันไฟฟ้าต่ำลง

ภาพที่ 2-8 แสดงส่วนต่าง ๆ ของกระบวนการโกลว์ดิซซาร์จซึ่งแต่ละส่วนอธิบายได้ดังนี้ ช่วงแรก คือ บริเวณมืดแอสตัน (Aston dark space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนถูกปลดปล่อยออกจากแคโทดด้วยพลังงานต่ำประมาณ 1 eV ซึ่งไม่สามารถกระตุ้นหรือไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สได้ ทำให้เกิดเป็นบริเวณมืดขึ้น ถัดออกมาจากผิวแคโทดเป็นบริเวณที่มีการเปล่งแสงออกมาด้วยความเข้มสูงมาก เรียกว่า แคโทด โกลว์ (Cathode glow) เป็นบริเวณที่ไอออนของแก๊สจากการดิซซาร์จ และไอออนของอะตอมสารเคลือบซึ่งถูกผลิตขึ้นบริเวณแคโทด เกิดการรวมตัวเป็นกลางกับอิเล็กตรอน โกลว์ผิวแคโทดด้วยกระบวนการต่าง ๆ มากมาย ทำให้เกิดการปลดปล่อยแสงซึ่งเป็นความถี่เฉพาะของสารที่ทำแคโทดและแก๊สที่ใช้ในระบบสปัตเตอร์ เช่น เมื่อแคโทดเป็นทองแดง การเรืองแสงของแคโทด โกลว์ให้สีเขียว ทองคำให้สีส้มแดง แก๊สอาร์กอนให้สีน้ำเงินฟ้าและแก๊สไนโตรเจนให้สีม่วงแดง เป็นต้น

ถัดจากแคโทด โกลว์ เรียกว่า บริเวณมืดครุคหรือช่วงมืดแคโทด (Crook or cathode dark space) พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าสูงกว่าพลังงานในการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สเมื่อถูกเร่ง



ภาพที่ 2-8 การเกิดนอร์มอล โกลว์ดิสชาร์จของหลอดแก๊สนีออนยาว 50 cm ที่ความดัน 1.33 mbar ความเข้มของการเรืองแสงแสดงด้วยแถบดำในภาพ (Chapman, 1980)

ผ่านสนามไฟฟ้าในระยะทางเฉลี่ยปลดการชนออกมา ทำให้บริเวณปราศจากการชนนั้นไม่มีกระบวนการกระตุ้นหรือไอออไนเซชันเกิดขึ้น การปลดปล่อยแสงจึงไม่เกิดขึ้นในช่วงนี้กลายเป็นบริเวณมืด ระยะระยะปลดการชนออกไปอีเล็กตรอนชุดที่สองจะสูญเสียพลังงานส่วนใหญ่โดยการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สและไอออนบวกที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนมีการสะสมของไอออนบวกอยู่มาก ศักย์ไฟฟ้าเกือบทั้งหมดตกคร่อมช่วงมืดแคโทดนี้ ทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณนี้สูงขึ้นมากเกินพอในการเร่งอิเล็กตรอนชนและไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สในเวลาถัดมา จึงทำให้ภายหลังการเกิดนอร์มอล โกลว์แรงดันไฟฟ้าที่ตก

คร่อมข้ออิเล็กโทรมีค่าลดลงตามกราฟในภาพที่ 2-6 ส่วนอิเล็กตรอนเมื่อเลขออกไปจากบริเวณผลิตไอออนของบริเวณมืดคาร์คสเปซ (Dark space) แล้วจะมีพลังงานลดลงมาก ดังนั้น พลังงานที่เหลือจึงเพียงใช้ในการกระตุ้นโมเลกุลของแก๊ส และเกิดการเรืองแสงขึ้น แม้อิเล็กตรอนจะเป็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ได้เร็ว แต่พลังงานที่เหลือน้อยลงมาก รวมทั้งประจุบวกจากประจุสะสมของไอออนด้านซ้ายมือในบริเวณมืดคาร์คสเปซ ทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลาในการเคลื่อนที่ผ่านช่วงที่เรืองแสงนานขึ้นและมีการสะสมประจุบริเวณนี้จึงเรียกบริเวณนี้ว่า เนกาทีฟโกลว์ (Negative glow) หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะมีพลังงานลดลงจนไม่สามารถแม้แต่จะกระตุ้นโมเลกุลของแก๊สให้เปลี่ยนไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นได้ ทำให้เกิดบริเวณมืดอีกช่วงหนึ่ง เรียกว่า บริเวณมืดฟาราเดย์ (Faraday dark space) ถัดจากบริเวณมืดฟาราเดย์ กระบวนการที่เกิดขึ้นค่อนข้างคล้ายกับการดิซชาร์จของทาวน์เซนดท์ ซึ่งมีปริมาณอิเล็กตรอนค่อนข้างคงที่ ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าค่าต่ำ ๆ ทำให้อิเล็กตรอนถูกเร่งเข้าสู่แอโนด และมีพลังงานสูงพอในการกระตุ้นโมเลกุลของแก๊ส หรือไอออนซ์แก๊สได้ และเกิดการเรืองแสงขึ้นที่บริเวณนี้อีกครั้งหนึ่ง อิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่เร็วจะถูกกวาดเข้าสู่แอโนดโดยเร็วทำให้สภาวะพลาสมาบริเวณนี้มีประจุบวกสูงกว่าจึงเรียกว่า คัมเรืองแสงศักย์ไฟฟ้าบวก (Positive glow column)

เนื่องจากการรักษาสภาวะโกลว์ดิซชาร์จขึ้นกับปริมาณของอิเล็กตรอนที่ผลิตขึ้นบริเวณแคโทดจากการชนของไอออนที่ถูกผลิตบริเวณ เนกาทีฟโกลว์ จึงพบว่าการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งแอโนดเพียงเล็กน้อยจะไม่มีผลต่อกระบวนการโกลว์ดิซชาร์จ และเมื่อเลื่อนแอโนดเข้าหาแคโทดจนพ้นช่วงมืดฟาราเดย์และเข้าสู่เนกาทีฟโกลว์จนเข้าสู่ช่วงมืดแคโทด ทำให้ปริมาณไอออนที่ถูกผลิตจากอิเล็กตรอนชุดที่สองมีปริมาณน้อยลง ในการรักษาสภาวะโกลว์ดิซชาร์จไว้จำเป็นต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่สูงขึ้นในการเร่งไอออนเข้าชนแคโทดด้วยพลังงานสูงและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองปริมาณสูงขึ้น อันจะส่งผลถึงปริมาณไอออนที่ถูกผลิตสูงขึ้นด้วย การโกลว์ลักษณะนี้เรียกว่า การโกลว์แบบกีดกัน (Obstructed glow) เมื่อเลื่อนแอโนดเข้าใกล้แคโทดต่อมาจนพ้นขอบของช่วงมืดแคโทด ซึ่งระยะทางสั้นกว่าระยะทางปลอดการชนของอิเล็กตรอนไม่มีการผลิตไอออนเกิดขึ้นเลย และกระบวนการโกลว์ดิซชาร์จสิ้นสุด ทั้งนี้ แม้ว่าจะเพิ่มแรงดันไฟฟ้าขึ้นอีกเท่าใดก็ตามจะไม่สามารถคงสภาพโกลว์ดิซชาร์จไว้ได้ถ้ามีสิ่งสกปรกบริเวณแคโทด การอาร์คจะเกิดได้โดยไม่มีกรโกลว์ดิซชาร์จเกิดขึ้น

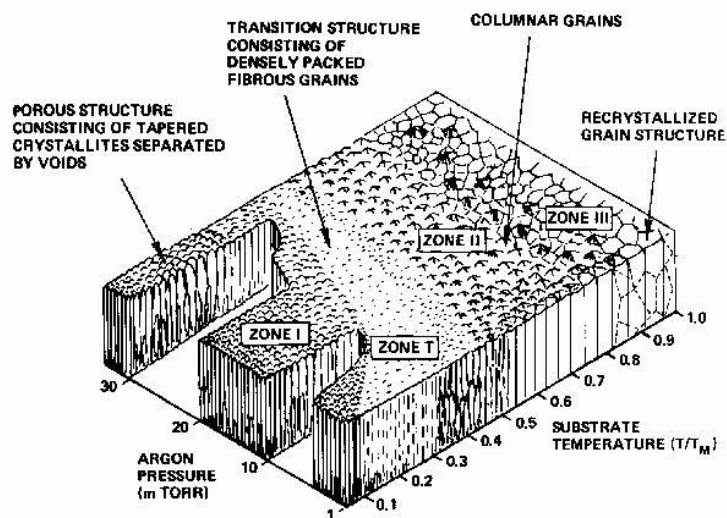
โครงสร้างของฟิล์มบาง

โครงสร้างของฟิล์มบางจะเป็นไปตามเงื่อนไขของอัตราส่วนระหว่างอุณหภูมิเคลือบกับอุณหภูมิหลอมเหลว (T/T_m) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามลักษณะ โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพ (ชีวารัตน์ ม่วงพัฒน์ , 2544) ดังภาพที่ 2-9

1. บริเวณ 1 (Zone I) เป็นการเคลือบที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ และความดันแก๊สขณะเคลือบมีค่าสูง อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มเล็ก ๆ กระจัดกระจาย และเกิดเป็น โครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเรียวยแหลมแบบ *tapers crystallines* จากนิวเคลียสที่มีปริมาณจำกัด ทำให้เกิดความหนาแน่นของ โครงสร้างต่ำ มีช่องว่างขนาดความกว้างในระดับร้อยอังสตรอม ที่ T/T_m เท่ากับ 0-0.1 ที่ความดัน 1 mTorr ถ้าความดันแก๊สสูง บริเวณนี้จะขยายกว้างสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น ถ้า T/T_m เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูง ความหนาแน่นของแก๊สในภาชนะสุญญากาศมีมากขึ้น อนุภาคจะเคลื่อนที่ตกลงมาได้ยากขึ้น ทำให้อนุภาคของสารเคลือบตกลงมาได้ น้อย และขณะที่ตกลงมาอาจรวมตัวกับอนุภาคอื่น ทำให้อนุภาคที่ตกลงมามีขนาดใหญ่ และมีเวลานานขึ้นในการเคลื่อนที่เพื่อก่อตัวเป็นนิวเคลียส จึงทำให้ช่องว่างระหว่างระหว่างเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ผิวฟิล์มที่ขรุขระมักจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการโตของนิวเคลียส โดยอุณหภูมิที่มีผลต่อการ โตของฟิล์มมักจะมาจาก ไอออนที่ระดมยิงเป็นส่วนใหญ่

2. บริเวณ T (Zone T) เป็นบริเวณต้นแบบสำหรับการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสปัตเตอร์ริง โดยที่ T/T_m อยู่ในช่วง 0.1-0.5 ที่ความดันแก๊สขณะเคลือบ 1 mTorr เกิดในช่วงระหว่างบริเวณ 1 และบริเวณ 2 อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีปริมาณมากขึ้น และได้รับพลังงานการชน อุณหภูมิของแผ่นรองรับจะเพิ่มขึ้น ค่า Surface Mobility ก็เพิ่มขึ้น และ โครงสร้างในบริเวณ 1 ก็จะเข้าสู่ บริเวณ T ซึ่งจะเริ่มมีเกรนยาว (Fibrous grain) เต็มพื้นที่ และขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงขึ้น จึงมีการแพร่ของอะตอมผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงนั้นเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จนกลายเป็นคอลัมน์าร์ต่อไปโดยปราศจากช่องว่างที่บริเวณขอบ

3. บริเวณ 2 (Zone II) ที่บริเวณ 2 จะมีค่า T/T_m อยู่ระหว่าง 0.5-0.8 ที่ความดันแก๊สขณะเคลือบ 1 mTorr จะเกิดการแพร่ที่รอยต่อระหว่างขอบเกรน จนเกิดเป็น โครงสร้างคอลัมน์าร์ ที่เกิดจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของผลึกทั้งหลาย ขนาดของเกรนและความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิและอัตราการเคลือบเพิ่มขึ้น (มีผลต่อ Surface Mobility ของอะตอม) และขนาดคอลัมน์าร์จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างคอลัมน์าร์

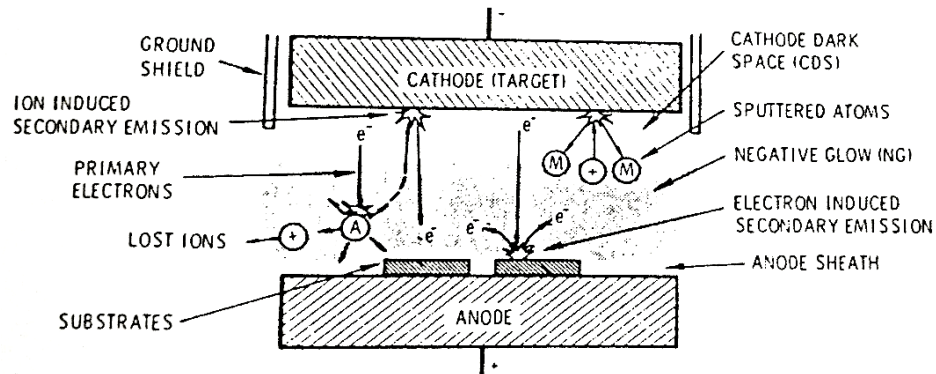


ภาพที่ 2-9 โครงสร้างของฟิล์มบางในรูปแบบต่าง ๆ (เข้าถึงได้จาก <http://vs08154.virtualserver.priorweb.be/index.php?p=124&m=82>)

4. บริเวณ 3 (Zone III) บริเวณนี้อุณหภูมิสูงสุด T/T_m อยู่ระหว่าง 0.8-1.0 ที่ความดันแก๊สขณะเคลือบ 1 mTorr การแพร่จะมีค่าสูง และส่งผลต่อโครงสร้างสุดท้าย โครงสร้างที่ได้จะเป็นเกรนที่มีความต้านทานเท่ากันหมด ขนาดของคอลัมน์นาร์จะมีขนาดใหญ่ และความหนาแน่นเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้เกิดผลึกใหม่ (Recrystallization) เนื่องจากพลังงานสะสมของความเครียด (Stored strain energy) ที่เกิดขึ้นตั้งแต่ตอนเคลือบ เกรนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้จะเปลี่ยนจากคอลัมน์นาร์เป็นผลึกเดี่ยว

ระบบเคลือบแบบ ดีซี สปีดเตอริง

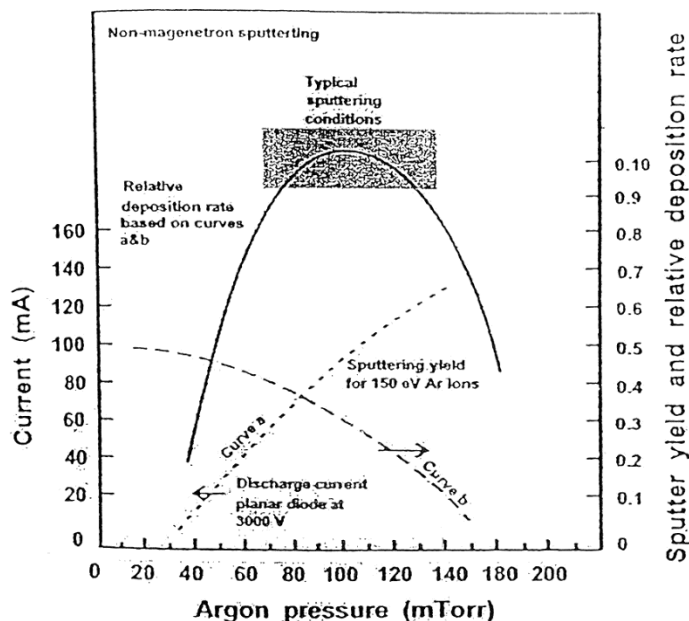
ระบบเคลือบแบบ ดีซี สปีดเตอริง แบบง่ายที่สุด (พิเศษฐ ลี้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547; Bunshah, 1994; Smith, 1995) สามารถแสดงได้ดังภาพที่ 2-10 ซึ่งประกอบด้วยแคโทดแผ่นเป้าสารเคลือบและแอโนดไ้เป็นที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบปกติระยะระหว่างแคโทดและวัสดุรองรับจะอยู่ระหว่าง 4.0-10.0 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบข้างหรือผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปซอยู่ระหว่าง 1.0-4.0 cm โดยแอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโกลว์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานในช่วงแอนนอร์มอลโกลว์ แก๊สที่ใช้เป็น แก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยึดสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับเป้าสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกลว์ดิสชาร์จที่ความดันค่าหนึ่งกระบวนการไอออไนซ์จะรักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์จไว้ตราบที่ระยะคาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะระหว่างแคโทดและแอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรด



ภาพที่ 2-10 ระบบสปัตเตอร์แบบคิซี สปัตเตอร์ (Bunshah, 1994)

สูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะคาร์คสเปซขยายตัวออก และแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสไฟฟ้าจะลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์มีปริมาณลดลงตามปริมาณไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรดและกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้การผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอร์อีก

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คสเปซจะหดสั้นลง บริเวณการผลิตไอออนมีปริมาณสูงขึ้นกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสปัตเตอร์เกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน (ภาพที่ 2-11 เส้นกราฟ A) ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลงอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับเข้าสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียดู่นองภาชนะสุญญากาศทำให้ค่ายึดจากการสปัตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น (ภาพที่ 2-11 เส้นกราฟ B) ผลรวมระหว่างอิเล็กตรอนและกระแสไอออนจะทำให้อัตราเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่ง ทั้งนี้พบว่าการสปัตเตอร์นิกเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า 2.6×10^{-4} mbar และที่ความดันสูงกว่า 1.6×10^{-5} mbar โดยอัตราเคลือบมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสปัตเตอร์ คือ บริเวณที่ให้อัตราเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 2-11 ความดันที่เหมาะสมสำหรับเคลือบ คือ 1.0×10^{-5} mbar ความหนาแน่นกระแส 1.0 mA/cm^2 ด้วยอัตราเคลือบ $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$ ซึ่งเป็นอัตราเคลือบที่ค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตน์, 2547)

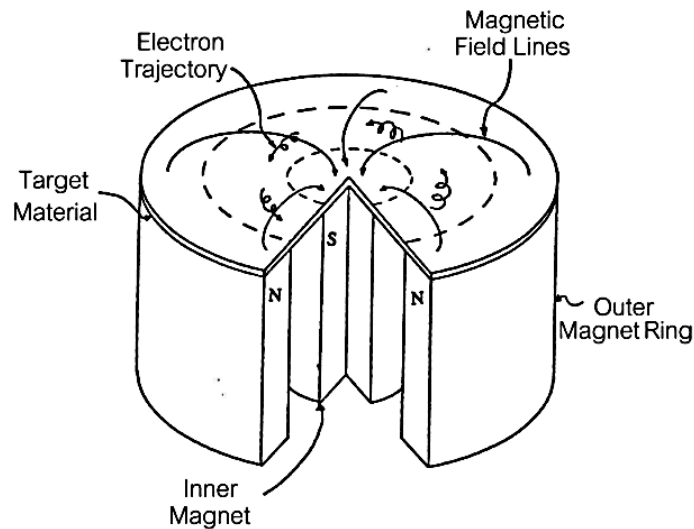


ภาพที่ 2-11 ผลของความดันในระบบที่มีต่ออัตราเคลือบ ค่าyield และกระแสไฟฟ้าในระบบ สปีดเตอริงของนิกเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโทรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง อัตราการเกิดสปีดเตอริงนั้นจะขึ้นอยู่กับ ผลคูณระหว่างyield และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปีดเตอริงนั้น นอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มyield แล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณ ไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบ ดีซี สปีดเตอริง ปกติ นั้น ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรด หรือเพิ่ม ความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ 1mA/cm² และความดันประมาณ 1.33x10⁻⁵ mbar นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบดีซี สปีดเตอริง ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่เกิดจากการไอ ออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัว ในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (พิเชษฐ ลีมสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547)

ต่อมาได้ได้มีการพัฒนาระบบใหม่ที่เรียกว่า ระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศ ตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของ สนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ภาพที่ 2-12 ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจาก



ภาพที่ 2-12 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Bunshah, 1994)

การชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปีดเตอร์สูงขึ้นด้วย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิศธา รัตนะ, 2547; Bunshah, 1994; Smith, 1995)

ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม (ภาพที่ 2-13(a)) ด้วยรัศมี

$$r = \frac{3.37(W)^{1/2}}{B} \quad (2-2)$$

เมื่อ W คือ พลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV

B คือ ความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss หมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน

$$\nu = 2.8 \times 10^6 \text{ Hz}$$

ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่าเท่ากับ 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้มข้นเท่ากับ 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ 2.8×10^8 Hz ภาพที่ 2-13(b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวนานกับสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส ภาพที่ 2-13(c) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าที่มีทิศทางเคลื่อนที่ตั้งฉากกัน อำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้ว

ยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเรียกว่า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift motion) มีค่าเท่ากับ

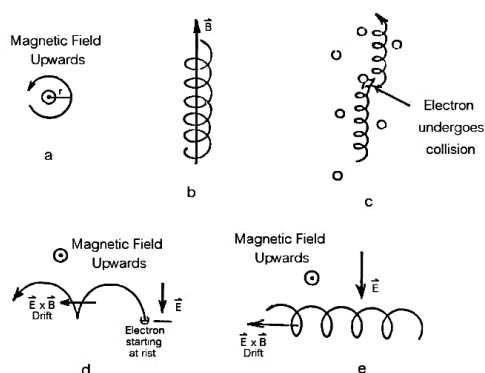
$$V_E = \frac{10^8 E}{B} \quad (2-3)$$

เมื่อ E คือ สนามไฟฟ้าหน่วยเป็น V/cm

B คือ ความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณคาร์คสเปซมีค่าประมาณ 1000 V/cm และสนามแม่เหล็ก 100 gauss ค่าความเร็วลอยเลื่อนเท่ากับ 10^7 m/s ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงกรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูปไซคลอยด์ (Cycloid) ดังภาพที่ 2-13(d) ถ้าอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้าการเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนจะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในภาพที่ 2-13(e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กมีค่าน้อย ๆ ระหว่าง 50-500 gauss แต่จะมีผลในการเบี่ยงเบนแนวทางการเดินของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) อย่างไม่เด่นชัด

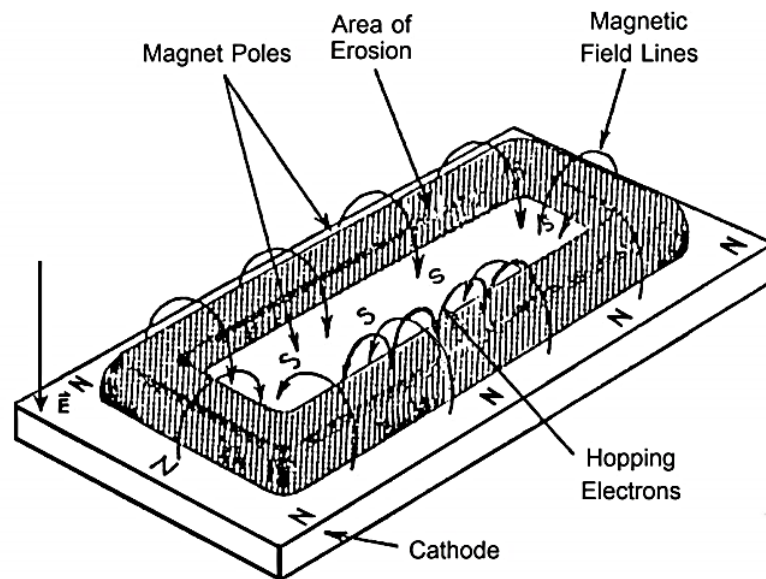
ระบบสปีดเทอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณ ไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal field) จะทำให้การเพิ่มประสิทธิภาพในไอออนไม่สูงนัก แต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลว์ดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยัง



ภาพที่ 2-13 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดย a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ (Bunshah, 1994)

รักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจาก ไอออนบวกเข้าชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิออกมา อิเล็กตรอน ทุติยภูมิจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับภาพที่ 2-13(d) ทำให้ อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณ สนามแม่เหล็กใกล้แคโทดและเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนไปตามแนวผิวหน้าของแคโทด ภาพที่ 2-14 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณ ไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชน โมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวง โค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนทุติยภูมิมากขึ้นเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณ สูงมากและเกิดใกล้ผิวแคโทด ทำให้เกิดสเปซชาร์จ (Space charge) จากไอออนบวกสูงที่ผิวแคโทด ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลดปล่อยการชนของระบบดีซี สปีดเตอริงที่ความดันใช้งานมาก แรงเคลื่อนไฟฟ้า เกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้ และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณคาร์คสเปซใน ดีซี สปีดเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมาก ทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ลดลง มีค่าประมาณ 300-800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอน ทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปีดเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical magnetron sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซี สปีดเตอริงที่ใช้เป้าแผ่นราบจะเรียกว่า พลานาร์แมกนีตรอน สปีดเตอริง (Planar magnetron sputtering)

ในระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริง ไอออนและพลาสมาที่เกิดขึ้นมีความเข้มสูงมากบริเวณ เป้าสารเคลือบทำให้อัตราการสปีดเตอริงมีค่าสูง ขณะที่ใช้ความดันต่ำและแรงดันไฟฟ้าระหว่าง อิเล็กโตรดมีค่าเกือบคงที่ แมกนีตรอนสปีดเตอริงทรงกระบอกทั่วไปมีอัตราการสปีดเตอริงสูงกว่า 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ และมีอัตราเคลือบสูงกว่า 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ ความหนาแน่นกระแสที่ผิวแคโทดประมาณ 20.0 mA/cm^2 แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าประมาณ 300-800 V ที่ความดันประมาณ 5.3×10^{-5} mbar ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มประสิทธิภาพการเคลือบสูงขึ้นกว่า 10 เท่าตัว นอกจากนี้ยังสามารถขยายใช้กับระบบสปีดเตอริงขนาดใหญ่ได้ง่าย ส่วนข้อเสียของระบบ แมกนีตรอน สปีดเตอริงคือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าต่ำ จึงมีข้อจำกัดในการเคลือบวัสดุบางชนิดที่ ต้องการแรงดันไฟฟ้าสูงเพื่อควบคุมคุณภาพฟิล์ม แต่มีข้อได้เปรียบที่สามารถคุมอิเล็กตรอนส่วน ใหญ่ให้อยู่ภายในกรอบสนามแม่เหล็กจึงมีอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาและวิ่งเข้าสู่วัสดุรองรับปริมาณ น้อยซึ่งช่วยลดปัญหาความร้อนบนวัสดุรองรับเนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนลงได้มาก



ภาพที่ 2-14 สนามแม่เหล็กและแนวการกัดกร่อนของเป้าสารเคลือบแบบพลาสมาแมกนีตรอน สปีดเตอริง (Chapman, 1980)

ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง

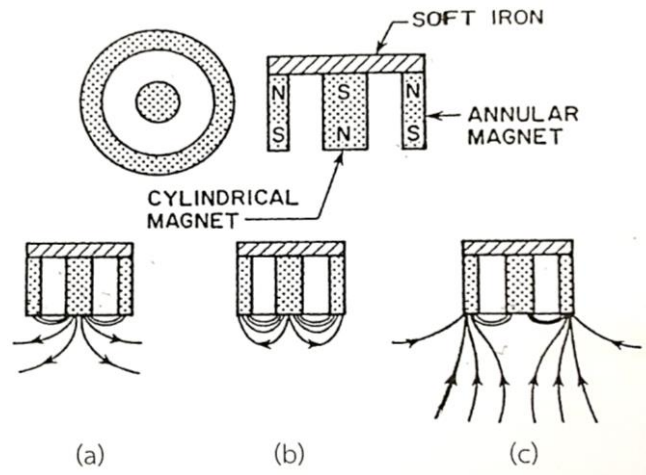
ในกระบวนการเคลือบฟิล์มนั้นพบว่าหากการระดมยิงไอออนระหว่างที่สารเคลือบมีการตกเคลือบและการก่อตัวเป็นฟิล์มนั้นจะเป็นการเปลี่ยนแปลงสมบัติของฟิล์มหลายอย่างเช่น พฤติกรรมการเกิดนิวเคลียส (Nucleation behavior) สัณฐานวิทยา (Morphology) องค์ประกอบ (Composition) ทิศทางการจัดเรียงตัวและสมบัติเชิงกลเป็นต้น เช่น ในกรณีแมกนีตรอน สปีดเตอริง ไอออนที่ใช้ในการระดมยิงวัสดุรองรับจะมาจากประจุไฟฟ้าที่อยู่รอบวัสดุรองรับ ซึ่งทำได้โดยการจ่ายศักย์ไฟฟ้าลบประมาณ -1 ถึง -500 V ให้กับวัสดุรองรับทั้งนี้ความหนาแน่นกระแสที่ฟิล์มหรือผิวหน้าของวัสดุรองรับ สำหรับระบบดีซีแมกนีตรอน ปกติจะมีค่าต่ำประมาณ 0.05-0.10 ไอออน/อะตอมสารเคลือบ แต่การใช้งานจริงต้องมีค่าสูงกว่านี้

สำหรับการเคลือบแข็ง (Hard coating) ฟิล์มที่ต้องการนั้นจะมีช่องว่าง (Voide) ในเนื้อฟิล์มน้อยที่สุดซึ่งจะทำให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความทนต่อการกัดกร่อน (Corrosion) และทนต่อการขัดสี (Wear resistance) มากขึ้นการลดช่องว่างในเนื้อฟิล์มนี้ทำได้โดยการเพิ่มความต่างศักย์ไบแอสให้กับวัสดุรองรับแต่ก็จะทำให้เกิดความเค้นและความบกพร่อง (Defects) ภายในเกรน (Grain) ของฟิล์มมากขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไบแอสเพิ่มขึ้นด้วยทำให้คุณภาพของฟิล์มและการยึดติดของฟิล์มกับ

วัสดุรองรับลดลงปัญหานี้แก้ได้โดยเพิ่มความหนาแน่นของกระแสไอออนที่ใช้ ซึ่งทำได้โดยใช้ระบบเคลือบแบบอับบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง (Unbalanced magnetron sputtering)

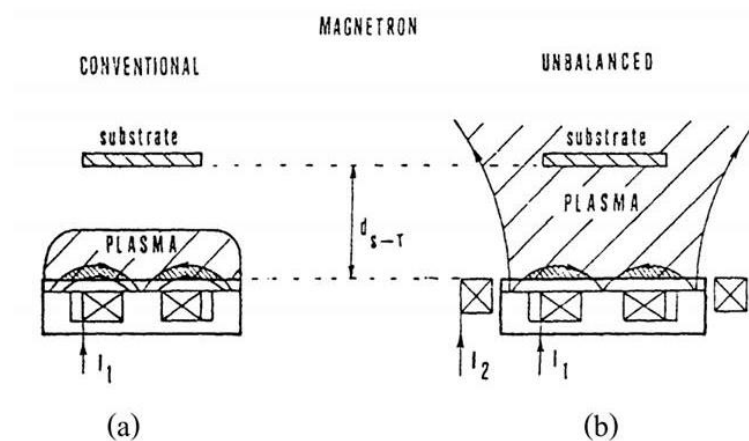
ระบบอับบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ได้รับการคิดค้นและเผยแพร่โดย Window และ Savvides ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1986 โดยทั้งสองพบว่าการติดตั้งแม่เหล็กที่แคโทด ของระบบ สปีดเตอริงปกติ หากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากกว่าอีกด้านหนึ่งแล้วสนามแม่เหล็กที่แคโทดมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณ ไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงที่วัสดุรองรับ (ฟิล์มบาง) นั้นมีปริมาณมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มบางที่เคลือบได้โดยตรง การจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ด้านในมากกว่าด้านนอก ภาพที่ 2-15(a) หรือกลับกันภาพที่ 2-15(c) หรือใกล้เคียงกันภาพที่ 2-15(b) การจัดแม่เหล็กตาม ภาพที่ 2-15(a) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วนไอออน/อะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25:1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตาม ภาพที่ 2-15(c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราส่วนไอออน/อะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นประมาณ 2:1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ) ทั้งนี้จากการศึกษาของ Musil และ Kadlec ซึ่งใช้ระบบเคลือบแบบอับบาลานซ์ พลาตาร์ แมกนีตรอนเดี่ยวและขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า 2 ขด เคลือบฟิล์มไททานเนียมไนไตรด์ที่ระยะเป้าสารเคลือบและวัสดุรองรับประมาณ 200.0 mm ใช้ความต่างศักย์ไบแอสในช่วง -5 ถึง -100 V พบว่าความหนาแน่นกระแสสูงถึง 6.0 mA/cm^2 ซึ่งสูงมากพอสำหรับใช้ในงานอุตสาหกรรม (Münz, 1991)

หากเปรียบเทียบระบบสปีดเตอริงทั้ง 3 ระบบ พบว่าระบบสปีดเตอริงปกตินั้น อิเล็กตรอนที่ได้จากการไอออไนซ์จะวิ่งไปจับแอโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสปีดเตอริงเลย ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปีดเตอริงมีประสิทธิภาพมากขึ้นจึงมีแนวคิดที่จะนำอิเล็กตรอนเหล่านี้เข้ามาช่วยในกระบวนการสปีดเตอริงโดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วย จึงเกิดระบบ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ซึ่งใช้สนามแม่เหล็กช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าแคโทดมากขึ้น (เนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้มีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปีดเตอริงคงอยู่อย่างต่อเนื่อง) อำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้การไอออไนซ์แก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำ ๆ ต่อเนื่องกันทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิปริมาณนี้มากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการสปีดเตอริงมากตามไปด้วย แต่ก็ยังมีอิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงสามารถหลุดจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้วิ่งเข้าหาขั้วแอโนดโดยทันที สำหรับระบบอับบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริงนั้น อิเล็กตรอนพลังงานสูงที่หลุดจากสนามแม่เหล็กนี้จะถูกยึดติดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้วเคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของ



ภาพที่ 2-15 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอเนบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง
(Rickerby & Matthews, 1991)

แก๊สเฉื่อยและเกิดการไอออไนซ์เป็นพลาสมาบริเวณผิวหน้าวัสดุรองรับทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่าสูงกว่าระบบแมกนีตรอน สปีดเตอริงมาก (ประมาณ $5.0\text{-}10.0\text{ mA/cm}^2$ ปกติมีค่าน้อยกว่า 1.0 mA/cm^2) โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้ (ภาพที่ 2-16) จะมีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า Ion-Assisted Deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดี (Münz, 1991)



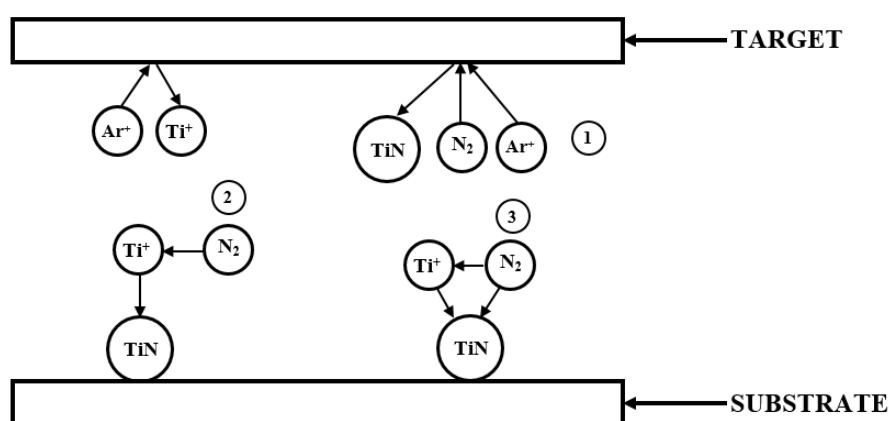
ภาพที่ 2-16 ลักษณะพลาสมาของระบบสปีดเตอริง (Münz, 1991)

- (a) ระบบบาลานซ์แมกนีตรอน สปีดเตอริง
- (b) ระบบอเนบาลานซ์แมกนีตรอน สปีดเตอริง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี รีแอกทีฟ สเปคเตอริง

สำหรับกระบวนการรีแอกทีฟ สเปคเตอริง (Reactive sputtering) มติ ห่อประทุม (2548) ได้อธิบายไว้ว่า เป็นกระบวนการสเปคเตอริงที่ป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive gas) เข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดสารประกอบของฟิล์มเคลือบบนชิ้นงานหรือวัสดุรองรับ การสเปคเตอริงที่มีเป้าสารเคลือบเป็นโลหะบริสุทธิ์ โดยการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา จะทำให้เกิดสารประกอบต่าง ๆ ของโลหะได้ เช่น การป้อนแก๊สไนโตรเจนอาจทำให้เกิดโลหะไนไตรด์ การป้อนแก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) หรือ มีเทน (CH_4) อาจเกิดเป็นสารประกอบของโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น โดยปกติความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่ใช้มีค่าค่อนข้างต่ำจนไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะปกติ อย่างไรก็ตามคาดกันว่า อิเล็กตรอนในพลาสมาที่มีส่วนในการกระตุ้นหรือไอออไนซ์แก๊สไวปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับโลหะได้สูงกว่าภาวะปกติมาก แก๊สไวปฏิกิริยาอาจรวมตัวกับอะตอมโลหะและเกิดเป็นสารประกอบได้ 3 ลักษณะ ดังภาพที่ 2-17 คือ

1. แก๊สไวปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับอะตอมที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบเป็นสารประกอบแล้ว ถูกสเปคเตอริงให้หลุดออกเคลือบลงบนวัสดุรองรับ ปฏิกิริยาส่วนนี้เกิดขึ้นสูงเมื่อความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาในระบบมีค่าสูง พบว่าในการเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ เมื่อป้อนแก๊สไนโตรเจนที่มีปริมาณต่ำจะปรากฏฟิล์มสีทองของไทเทเนียมบริเวณนั้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า การเป็นพิษของเป้า (Target poisoning) มีผลทำให้อัตราการเคลือบลดลง เนื่องจากยึดเกาะในการสเปคเตอริงไทเทเนียมไนไตรด์มีค่าต่ำกว่ายึดเกาะของการสเปคเตอริงโลหะไทเทเนียม



ภาพที่ 2-17 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นสารประกอบระหว่างแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมเป้าสารเคลือบในบริเวณต่าง ๆ (มติ ห่อประทุม, 2548)

2. แก๊สไวปฏิกิริยารวมตัวกับอะตอมที่ถูกสปีดเตอร์ในระหว่างทางวิ่งสู่วัสดุรองรับแล้วลงเคลือบบนวัสดุรองรับ กระบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดได้น้อยมาก เนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ที่การรวมตัวของสารประกอบจะเกิดในช่วงนี้

3. แก๊สไวปฏิกิริยารวมตัวกับสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับหรือชิ้นงาน การทำรีแอกทีฟสปีดเตอร์ โดยทั่วไปความดันของแก๊สไวปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับการเกิดสารประกอบที่ต้องการมีค่าต่ำกว่าช่วงที่เกิดกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จ ในกระบวนการจึงใช้แก๊สไวปฏิกิริยาผสมกับแก๊สเฉื่อย ทำให้รักษาสถานะ โกลว์ดีสชาร์จไว้ได้ในเวลาเดียวกัน ช่วยให้อายุสปีดเตอร์สูงขึ้นด้วยการทำรีแอกทีฟสปีดเตอร์ยังมีสิ่งที่จะต้องคำนึงถึงคือความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาต้องมีค่าพอเหมาะกับการเกิดฟิล์มสารประกอบที่ต้องการ เช่น การเคลือบสารประกอบ Ferroferric Oxide (Fe_2O_3) ถ้าน้อยเกินไปจะเกิดสารประกอบ Ferrous Oxide (FeO) หรือฟิล์มของเหล็ก (Fe)

การอบอ่อน

การอบอ่อน (Annealing) มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับคุณสมบัติของวัสดุให้มีความสม่ำเสมอตลอดชิ้นงาน, ปรับขนาดของผลึกให้ละเอียดขึ้น, ทำให้วัสดุอ่อนตัวลง, ทำให้วัสดุมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กสม่ำเสมอ, หรือในบางกรณีอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการรับแรงเฉือนของวัสดุ นอกจากนี้การอบอ่อนยังสามารถนำมาใช้เพื่อลดความเครียดในวัสดุ หากวัสดุมีความเครียดมากอาจทำให้เกิดความบกพร่องของผลึกได้

การอบอ่อนนั้นเป็นการให้ความร้อน (Heating) และปล่อยให้เย็นตัว (Cooling) โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้สมบัติตามต้องการ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนนั้นขึ้นอยู่กับวัสดุที่เลือกใช้ เมื่อวัสดุได้รับความร้อน อะตอมจะมีการเคลื่อนที่เพราะได้รับพลังงานจากความร้อนนั้น ทำให้เกิดการก่อตัวเป็นผลึกได้และเมื่อปล่อยให้เย็นตัวอย่างช้า ๆ ก็จะทำให้กลุ่มของผลึกจับตัวกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ขึ้น โดยการอบอ่อนนั้นสามารถทำได้ในรูปแบบที่แตกต่างกันของบรรยากาศการอบได้แก่ บรรยากาศปกติ, ใช้แก๊สเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สชนิดอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ หรืออาจจะทำการอบในสุญญากาศ เป็นต้น

การอบอ่อนในบรรยากาศปกติมักจะเป็นตัวเลือกที่ถูกใช้บ่อยที่สุดเพราะกระบวนการนั้นมีราคาถูก แต่มีข้อเสียคือ พื้นผิวของชิ้นงานจะถูกออกซิไดซ์ ซึ่งทั่วไปหมายถึงการเปลี่ยนแปลงสีของชิ้นงาน แต่การอบอ่อนโดยใช้แก๊สป้องกันหรือภายใต้สุญญากาศจะไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

หรือปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ไม่พึงประสงค์ ทำให้พื้นผิวของชิ้นงานยังคงเดิมซึ่งการอบอ่อนวิธีนี้เรียกว่า Bright Annealing

การอบอ่อนในสุญญากาศยังมีข้อได้เปรียบในด้านการควบคุมการให้ความร้อนและการเย็นตัวของชิ้นงาน นอกจากนี้ หลังจากทำการอบอ่อนในสุญญากาศยังสามารถใช้แก๊สไนโตรเจน หรือแก๊สอาร์กอนในการทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วเมื่อเปรียบเทียบกับการอบอ่อนในบรรยากาศปกติ หรือเรียกว่าการใช้แก๊สป้องกัน

การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

ลักษณะเฉพาะหรือสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบาง สามารถหาได้จากวิธีหรือเทคนิคต่าง ๆ หลายเทคนิค ในงานวิจัยนี้จะศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้

1. การศึกษาโครงสร้างวัสดุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)

ลักษณะที่สำคัญของฟิล์มบางอย่างหนึ่งคือการศึกษาโครงสร้างผลึก ซึ่งสามารถใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในการวิเคราะห์โดยอาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ของสารนั้น ๆ สูตรรวม ศรีหล่มตัก (2554) ได้อธิบายไว้ว่า ในสมัยก่อนการศึกษาโครงสร้างผลึกทำได้แต่คุณลักษณะภายนอกของผลึกที่ปรากฏตามธรรมชาติเท่านั้น จนกระทั่งปี ค.ศ.1912 นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ชื่อ Max von Laue เป็นคนแรกที่มีแนวคิดว่าการจัดตัวของอะตอมภายในผลึกน่าจะจัดเป็นระเบียบเหมือนกับรูปร่างภายนอกที่ปรากฏให้เห็นด้วยตาเปล่า ซึ่งถ้าเป็นเช่นนั้นจริง ผลึกน่าจะสามารถทำให้เกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) ของแสงได้โดยเฉพาะแสงที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะระหว่างอะตอมในผลึก เขาจึงจัดการทดลองขึ้น โดยฉายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic X-ray) ผ่านไปยังผลึกของ Copper sulfate (CuSO_4) แล้วพบว่าผลึก Copper sulfate (CuSO_4) สามารถทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามที่คาดไว้จริง ๆ ต่อมานักฟิสิกส์พ่อลูก W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิด เราสามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอม ซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ โดยลำคลื่นที่สะท้อนออกไปจะมีความเข้มสูง หากผลต่างทางเดิน (Path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ และได้ใช้สมการคณิตศาสตร์อย่างง่าย ๆ มาอธิบายผลการทดลองของ Laue และนำไปคำนวณหาโครงสร้างผลึกของ NaCl ได้ผลสำเร็จเป็นครั้งแรก

ภาพที่ 2-18 แสดงการเกิดการเลี้ยวเบนของคลื่นเริ่มจากลำแสงรังสีเอกซ์ AX และ BY ตกกระทบบนผลึกระนาบ P,Q ตามลำดับ มุมตกกระทบบเท่ากับ θ ตามทฤษฎีการสะท้อนแสง มุมตก

กระทบเท่ากับมุมสะท้อน ดังนั้นมุมสะท้อนเท่ากับ θ ด้วย เมื่อสะท้อนได้ลำแสงสะท้อน XD และ YE ออกมา เนื่องจากระนาบ Q อยู่ลึกกว่าระนาบ P ดังนั้นลำแสง BYE จะยาวกว่า AXD อยู่ $GY + YH$ ตามทฤษฎีเรขาคณิตมุม GXY และมุม YXH เท่ากับ θ ด้วย ดังนั้น GY และ $YH = d \sin\theta$ เพราะฉะนั้น ระยะทางที่ BYE เดินทางยาวกว่า $AXD = d \sin\theta$ เมื่อ d คือ ระยะระหว่างระนาบ (Interplanar spacing)

เนื่องจากการเลี้ยวเบนคือการที่แสงเกิดการสะท้อนแบบเสริมกัน ดังนั้น การเลี้ยวเบนจะเกิดต่อเมื่อเฟส (Phase) ของคลื่นที่สะท้อนออกมาซ้อนตรงกันพอดี กรณีดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ ต่อเมื่อ

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2-4)$$

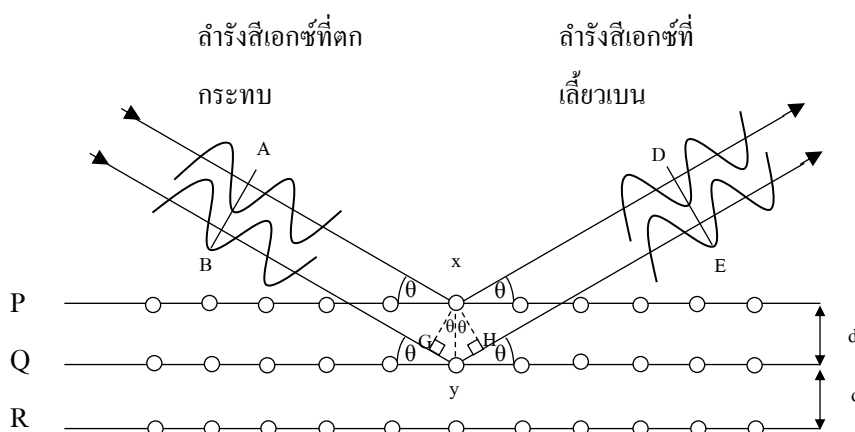
เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

n คือ ลำดับการเลี้ยวเบน โดยเท่ากับ 1,2,3,4,5,... ฯลฯ

เรียกสมการข้างต้นว่า สมการของแบรกก์ ถ้าฉายรังสีเอกซ์ไปยังผลึกเชิงเดี่ยว (Single Crystal) ซึ่งประกอบด้วยระนาบต่าง ๆ หลายผลึก โดยหมุนผลึกไปรอบ ๆ จะมีบางมุมที่ระนาบบางระนาบในผลึกสามารถเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามสมการของแบรกก์พอดีที่มุม θ นั้นก็จะเกิดจุดบนฟิล์มที่เอาไปติดไว้ที่รอบ ๆ ผลึกถ้าวัดมุม θ แล้วแทนค่า θ นั้นไปตามสมการของแบรกก์ ก็จะคำนวณหา d ของระนาบที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ นำค่า d ของหลาย ๆ ระนาบไปคำนวณหา ค่า a, b, c ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบกับค่าคงที่แลตทิซที่เลี้ยวเบนในแต่ละระนาบ และมุม α, β, γ ซึ่งเป็นยูนิตเซลล์ของพารามิเตอร์บนผลึกได้ และเมื่อคำนวณค่ายูนิตเซลล์พารามิเตอร์ได้ก็จะบอกโครงสร้างของผลึกได้ อีกทั้งยังสามารถคำนวณหาขนาดของผลึกจากความกว้างของพีคที่เกิดจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ซึ่งแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-5)$$

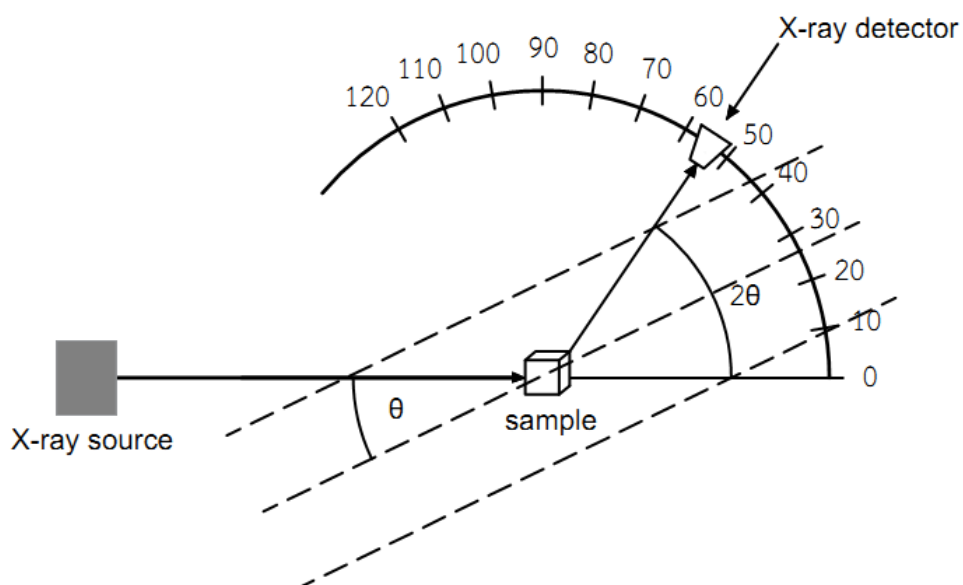
- เมื่อ L คือ ขนาดของผลึก
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
 k คือ ค่าคงที่ของเซอร์เรอร์ที่ขึ้นกับรูปร่างของผลึก (Shape Factor)
 β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half Maximum ; FWHM) ซึ่งอยู่ในหน่วยเรเดียน
 θ คือ ครึ่งของมุมที่ศูนย์กลางพีค



ภาพที่ 2-18 เงื่อนไขการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามสมการของแบรกก์

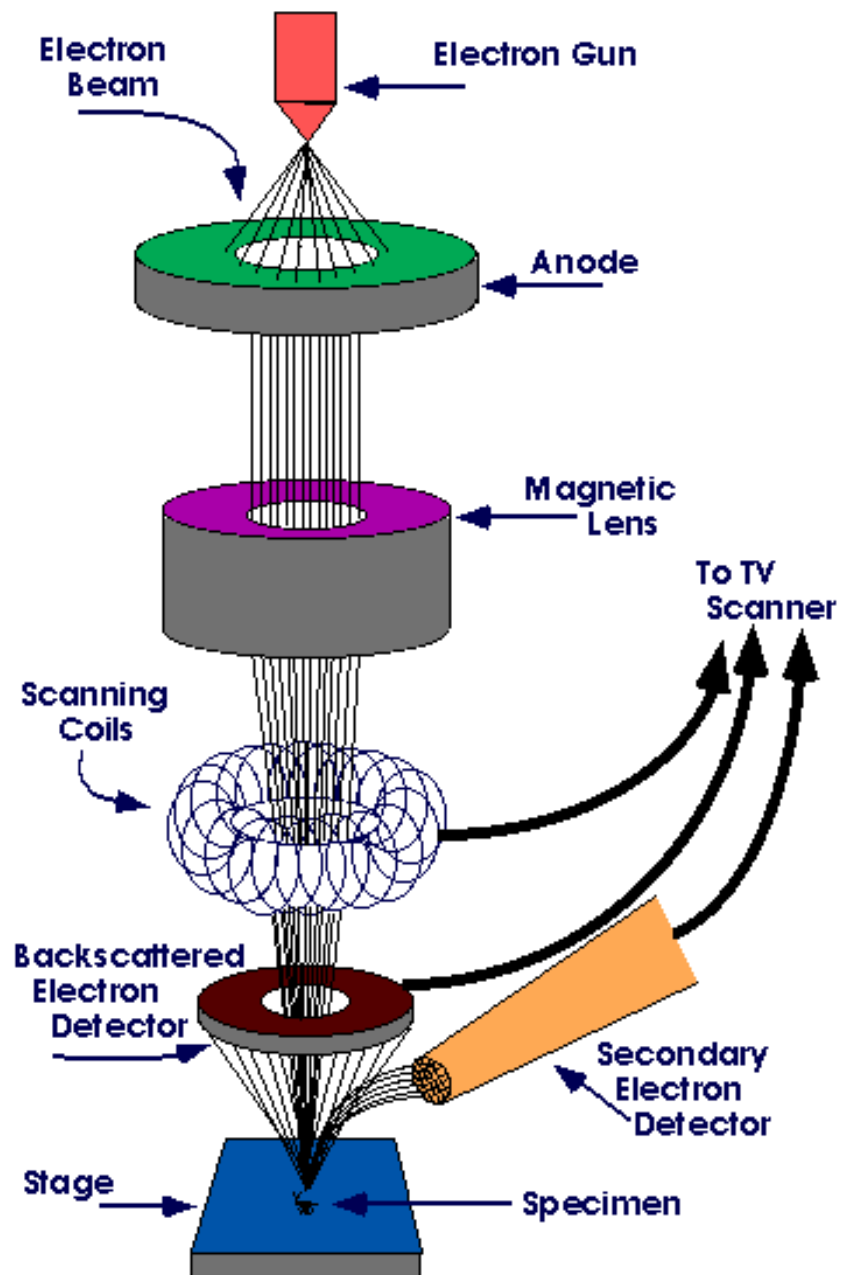
ในการทดสอบบางครั้ง มุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์อาจมีการเลื่อนไปในตำแหน่งมุมที่สูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของความเค้นตกค้าง (Residual stress) ในผิวของสารเคลือบ ส่วนความเข้ม (Intensity) ของสัญญาณที่ได้นั้นอาจจะไม่เป็นไปตามค่ามาตรฐาน JCPDS เพราะเกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ชอบ (Prefer orientation) ต่างกันของอะตอมในชั้นเคลือบ นอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังสามารถให้ข้อมูลที่บ่งบอกถึงส่วนผสมทางเคมีของเฟส (Phase composition) และค่าแลตทิซ (Lattice) อีกด้วย

ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้วิธี θ - 2θ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (θ - 2θ Diffractometer Method) เทคนิคนี้ตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม θ ในขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณของรังสีเอกซ์ (X-ray detector) จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ (บัญชา ชนบุญสมบัติ, 2544) ดังแสดงในภาพที่ 2-19



ภาพที่ 2-19 วิธี θ - 2θ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ การจัดวางตัวอย่างเมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์และอุปกรณ์ตรวจวัด

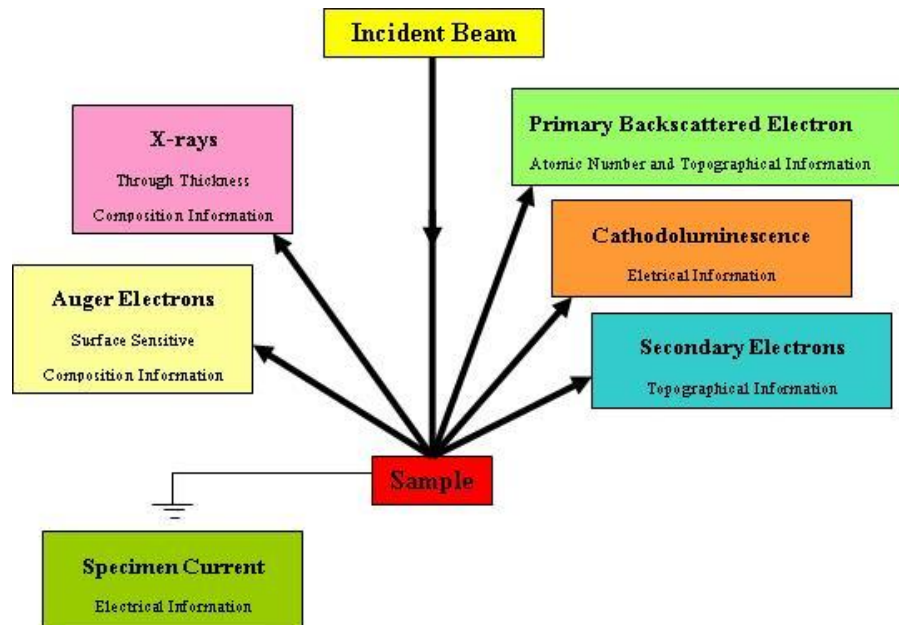
2. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ซึ่ง วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา (2543) ได้อธิบายหลักการทำงานของเครื่องไว้ดังนี้ เทคนิค Scanning Electron Microscope สัญญาณภาพที่เกิดจากการใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron detector; SE detector) มาจับสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดขึ้น หรือใช้ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscatter Electron detector; BSE detector) มาจับสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่เกิดขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2-20



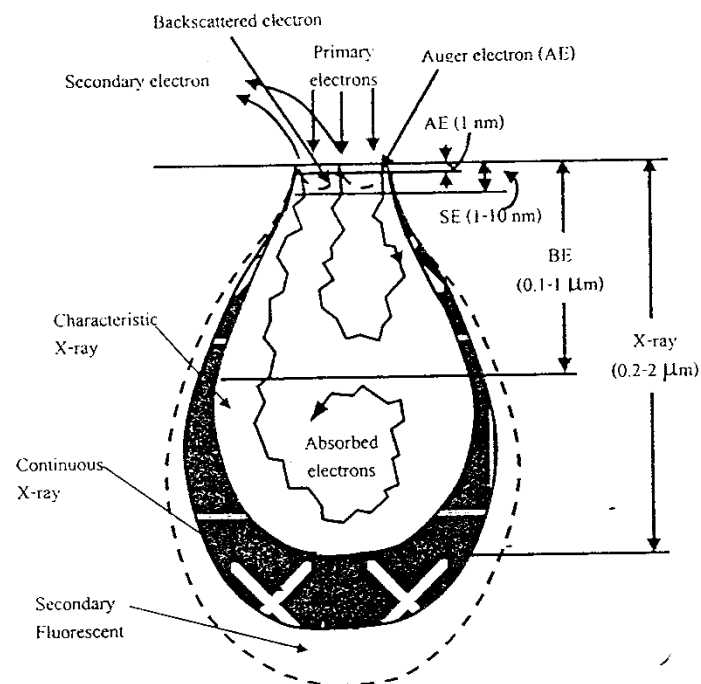
ภาพที่ 2-20 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Electron Microscope
(อมรรัตน์ คำบุญ, 2551)

อิเล็กตรอนทุติยภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูงที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนดภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} ถึง 10^{-7} torr และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนทุติยภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 nm โดยมีชุดลดควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ควบคุมทิศทางและการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิกับอะตอมของธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ออกมา (ภาพที่ 2-21 และภาพที่ 2-22) สัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิด คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image; SEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 ถึง 5 eV เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวดำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image; BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานเป็นบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา
3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-ray Electron Image; XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้น โคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้นหรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้น โคจรถัดไปมาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายใน เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่ระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับวงโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพที่ 2-21 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง
(วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)



ภาพที่ 2-22 การเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับตัวอย่างที่ระดับชั้นความลึกต่าง ๆ
(วีรศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 2543)

3. การศึกษาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิครังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX or EDS) การศึกษาลักษณะเฉพาะที่สำคัญอีกประการหนึ่งของฟิล์มบางคือ องค์ประกอบธาตุที่มีในเนื้อฟิล์มที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค EDX ซึ่งมีหลักการทำงานดังต่อไปนี้ คือ เมื่ออะตอมถูกไอออนไนซ์โดยการระดมยิงด้วยอิเล็กตรอนเข้าไปในวงโคจรของอิเล็กตรอนชั้น K ทำให้อิเล็กตรอนในชั้น K หลุดออกทำให้เกิดช่องว่าง จากนั้นอะตอมจะเกิดความไม่เสถียร และอิเล็กตรอนวงนอกจะเข้ามาแทนที่ การที่อิเล็กตรอนวงนอกจะเข้ามาแทนที่ได้ นั้นจะต้องมีพลังงานเท่ากัน อิเล็กตรอนวงนอกนั้นมีพลังงานสูงกว่าจึงต้องปลดปล่อยพลังงานออกมา และพลังงานที่ปล่อยออกมานั้นอยู่ในรูปรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเฉพาะตัว (Characteristic X-ray) (ภาพที่ 21 และภาพที่ 22) หากอิเล็กตรอนที่เข้ามาแทนที่นั้นมาจากชั้น L จะเรียกรังสีเอกซ์ที่ได้ นั้นว่า รังสีเอกซ์ $K\alpha$ ถ้าหากอิเล็กตรอนที่เข้ามาแทนที่นั้นมาจากชั้น M ก็จะได้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานอีกค่าหนึ่ง เราเรียกรังสีเอกซ์ที่ได้นั้นว่า รังสีเอกซ์ $K\beta$ แต่ถ้าหากรังสีเอกซ์ที่ปลดปล่อยออกมานั้นมีพลังงานที่จะสามารถไปกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดออกมาจากอะตอมอีก เราจะเรียกอิเล็กตรอนตัวที่หลุดออกมานั้นว่า โอเจอร์อิเล็กตรอน (Auger electron) ซึ่งผลรวมของทั้งสองปรากฏการณ์นี้คิดเป็น 100% ผลการเรืองของรังสีเอกซ์จะเพิ่มขึ้นตามเลขอะตอม (Atomic number ; Z) ในขณะที่การปลดปล่อยโอเจอร์อิเล็กตรอนนั้นตรงกันข้าม สำหรับการเกิดไอออนไนซ์ที่ชั้น L แล้วอิเล็กตรอนที่อยู่ในวง M หรือ N เข้ามาแทนที่ จะปลดปล่อยรังสีเอกซ์ที่เรียกว่า รังสีเอกซ์ $L\alpha$ หรือ $L\beta$ ตามลำดับ สำหรับธาตุหนัก อิเล็กตรอนวงนอกอื่น ๆ ยังสามารถเข้ามาแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในนั้นหลุดออกได้ แม้จะไม่ทั้งหมด ซึ่งต้องเป็นไปตาม กฎการเลือก (Selection rules) ในวิชาทฤษฎีควอนตัม

$$1) \Delta n > 0 \text{ เช่น } L \rightarrow K, M \rightarrow K \text{ ห้าม } L_3 \rightarrow L_2$$

$$2) \Delta l = \pm 1 \text{ และ } \Delta j = -1, 0, +1$$

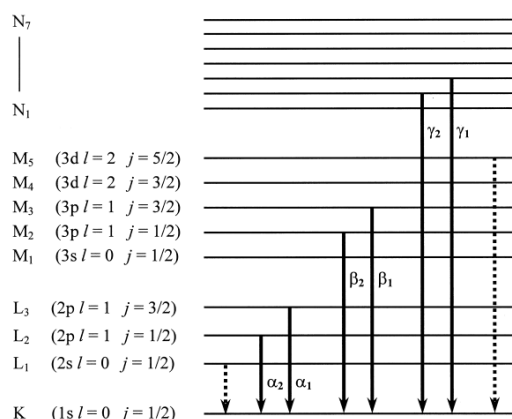
เมื่อ n คือ เลขควอนตัมหลัก (Principle quantum number)

l คือ เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number)

j คือ เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม (Total angular momentum quantum number)

$$j = l \pm s$$

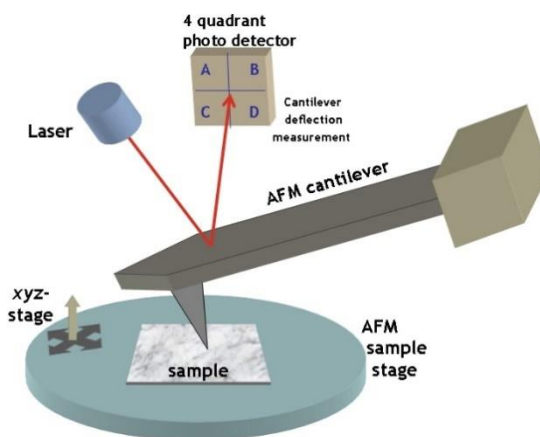
เช่น การรวมกันของโมเมนตัมออร์บิทัลและสปิน ซึ่งเรียกว่า กฎการเลือกคู่ที่ช่วยให้การคาดการณ์ของการเปลี่ยนวงโคจรที่เป็นไปได้ทั้งหมดระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและพลังงานของรังสีเอกซ์ แสดงได้ดังภาพที่ 2-23 ซึ่งเป็นการลดระดับลงมาที่ชั้น K ที่เส้นที่บ่งชี้ได้ พลังงานออกมาในรูปรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเฉพาะค่าและเส้นประนั้น ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เพราะไม่เป็นไปตามกฎการเลือก



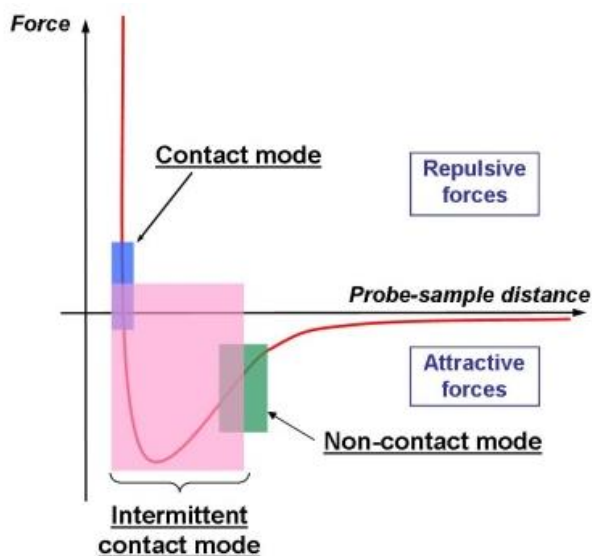
ภาพที่ 2-23 การลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้นต่าง ๆ มายังชั้น K ซึ่งเส้นทึบเป็นไปตามกฎการเลือก และเส้นประไม่เป็นไปตามกฎการเลือก (Bubert & Jenett, 2003)

ในระบบการวิเคราะห์ในปัจจุบันนิยมใช้หัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1-30 keV หรือหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High purity)

4. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope ; AFM) ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่สำคัญคือ ลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์ม เทคนิคที่นิยมใช้ในการหาลักษณะเฉพาะอันนี้ คือ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope) หรือ AFM เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวอ่านส่องกราด (Scanning Probe Microscopes, SPMs) ชนิดหนึ่ง ซึ่ง จดพร วุฒิกนกกาญจน์ (2542) ได้อธิบายหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ไว้ดังนี้ คือ AFM เป็นเทคนิคประเภทหนึ่งในกลุ่มของ Scanning Probe Microscopy ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการดูสภาพพื้นผิวของวัสดุประเภทต่าง ๆ ได้ โดยมีหลักการพื้นฐาน คือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็ก (Probe tip) ที่ทำจากวัสดุ Silicon nitride (Si_3N_4) ซึ่งเป็นเข็มขนาดเล็กประมาณ 10 นาโนเมตร เคลื่อนที่สแกน (Scanning) ไปทั่วบริเวณต่าง ๆ ของผิววัสดุโดยการควบคุมของตัว Piezoelectric scanner จะเกิดแรงที่กระทำต่อคาน (Cantilever) ของเข็มตรวจวัด ซึ่งสภาพผิวของวัสดุที่แตกต่างกันไป จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัด แตกต่างกันไป (ตัวคานที่มีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอ (Bending) เกิดขึ้น ทำให้เลเซอร์ที่ยิงไปบนคานของเข็มตรวจวัดเปลี่ยนแปลงตามสภาพพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งสามารถถูกตรวจวัดได้โดย Photodetector ดังภาพที่ 2-24 จากนั้นคอมพิวเตอร์ก็จะแปลงสัญญาณออกมาเป็นภาพของพื้นผิวที่ทำการตรวจสอบ จึงทำให้ได้ภาพที่ออกมาสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณ โดย AFM มีความสามารถพิเศษคือสามารถใช้ได้กับพื้นผิวที่หลากหลายทั้งที่เป็นฉนวนและพื้นผิวนำไฟฟ้าได้



ภาพที่ 2-24 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope ในแบบ AFM
(เข้าถึงได้จาก <http://www.physics.ncsu.edu/wang/>)



ภาพที่ 2-25 ลักษณะของแรงที่กระทำระหว่างอะตอมที่ระยะห่างระหว่างวัตถุต่างกัน
(เข้าถึงได้จาก <http://perso.univ-lemans.fr/~bardeau/IMMM-PEC/afm/afmintroduction.html>)

สำหรับเทคนิค AFM นั้น สิ่งที่ทำให้คานของเข็มตรวจวัด (Cantilever) นั้นเกิดการโค้งงอเมื่อลากไปบนผิวของวัสดุ คือ แรงที่กระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักรก็ได้ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มตรวจวัด (Tip) กับผิววัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 2-25

ดังนั้น เทคนิค AFM จึงสามารถที่จะใช้ทำการศึกษาค้นคว้าได้หลายวิธี อย่างไรก็ตามไม่ว่าจะเป็นการใช้ AFM ในวิธีใด แรงกระทำที่เกิดขึ้น ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพรูปทรง Topography ของพื้นผิวงาน และทำให้ได้ภาพที่สอดคล้องกับสภาพผิวของวัสดุเช่นกัน

ภาพที่ 2-26 แสดงตัวอย่างเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope) ซึ่งจากภาพบริเวณตรงกลางก็คือบริเวณที่จะใช้วางชิ้นงานและก็เป็นบริเวณที่จะมีเข็มวัด (Probe tip) วางอยู่ด้วย ส่วนที่บริเวณด้านบนของเครื่องมือจะมีกล้อง Video Microscope ติดตั้งไว้เพื่อใช้สำหรับดูตำแหน่งของเข็มที่จะทำการวางลงบนบริเวณต่าง ๆ บนผิว ส่วนภาพที่เกิดขึ้นจากกล้องจะแสดงออกมาทางจอแสดงผล นอกจากนี้ทางด้านบนยังมีแหล่งให้กำเนิดแสงเลเซอร์ที่จะใช้สำหรับเป็นตัวบอกตำแหน่งของเข็มที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการเคลื่อนที่



ภาพที่ 2-26 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) แบบ Multimode

(เข้าถึงได้จาก <https://sjhsr.com/wikispaces.com/AFM?responseToken=d0fe8c810e5c9a263a3ddde790eb69f2>)

AFM จะสามารถศึกษาได้อย่างน้อย 4 รูปแบบ (Mode) ที่สำคัญ คือ

1. Contact mode เป็นการวัดรูปทรงของสภาพผิวชิ้นงาน (Topography) โดยการขยับให้เข็มไถล (Slide) ไปบนผิวงานซึ่งจะทำให้มีแรงผลักรวมเกิดขึ้น เนื่องจากว่า เข็มกับผิวงานจะอยู่ใกล้กัน

มาก (ประมาณ 1-2 Angstrom) ซึ่งแรงผลัสดังกล่าวนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของผิวงาน (ภาพที่ 25) ซึ่งจะทำให้มีการ โค้งงอ (Deflection) ของคาน (Cantilever) ที่มีเข็มตรวจวัดยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยมีขนาดของการเปลี่ยนแปลงสอดคล้องเป็นไปตามลักษณะรูปทรงของผิวงาน อย่างไรก็ตาม เทคนิคแบบ Contact Mode นี้จะมีข้อเสีย คือ ในการที่จะลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไกลเข้าไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน อาจจะทำให้เกิดตำหนิ หรือสภาพพื้นผิววัสดุที่ต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง (Artifact) และความเสียหายเกิดขึ้นแก่ผิวงานได้ยกตัวอย่างเช่น ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติ ที่ซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศ จะเกิดหยดน้ำหรือสิ่งสกปรกติดอยู่บนผิวงาน ซึ่งเมื่อเกิดการเคลื่อนที่สแกนของเข็มตรวจวัดไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบาง ๆ ของหยดน้ำ และสิ่งสกปรกดังกล่าวเกาะอยู่ จะทำให้มีแรงดึง (แรงไฟฟ้าสถิตย์ และแรงดึงผิว) ดึงให้ตัวคานที่มีเข็มยึดอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้มีผลต่อค่าแรงระหว่างเข็มกับผิวงานที่เกิดขึ้นโดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังทำให้ผิวงานถูกทำลาย เช่น การฉีกขาด จากการลากเข็มไปบนผิวงาน

2. Non-Contact mode เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคแบบ Non-Contact mode ขึ้นมา โดยในที่นี้ ตัวเข็มปลายแหลม จะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือ ประมาณ 10-100 Angstrom จึงไม่มีปัญหาเรื่อง การทำลายโครงสร้างผิวงาน โดยในกรณีนี้ แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลมยึดเกาะอยู่กับผิวงาน จะเป็นลักษณะแรงดึงดูด (ภาพที่ 25) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงานเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม วิธีนี้จะมีข้อจำกัดที่เกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้น คือ แรงดึงดูดประเภท Van der Waals ที่เกิดขึ้นระหว่างเข็มกับพื้นผิว ในกรณีนี้ จะเป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลัสดังกล่าวที่เกิดขึ้นในกรณีของ Contact Mode (ปกติอยู่ที่ประมาณ 10-12 N) ดังนั้น สัญญาณการเปลี่ยนแปลงจึงอาจจะไว (Sensitive) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน อย่างเช่น หยดน้ำที่เกาะอยู่บนผิวงาน

3. Tapping Mode เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดทั้งในแบบของ Contact Mode และ Non-Contact Mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวงานในระยะที่ใกล้กันมาก เหมือนกับกรณีของ Contact Mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ในขณะที่เดียวกันก็ยังมี การสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน ดังนั้น จึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไกลเข็มปลายแหลมซึ่งจะทำให้เกิดการ ทำลายสภาพของผิวงานได้ ดังที่เคยเป็นปัญหาใน Contact Mode

4. Force Modulation Mode สำหรับพื้นผิวของวัสดุ ที่มีองค์ประกอบหลายสถานะ พบว่า การใช้เทคนิค AFM ในวิธีแบบ Force Modulation Mode จะเป็นที่ยอมรับใช้มาก โดยเทคนิคนี้จะเป็น การวัดและสร้างภาพของพื้นผิวชิ้นงานที่มีความแตกต่างของความแข็ง (Stiffness) ในระหว่างเฟส

สูง โดยในกรณีนี้ ตัวเข็มตรวจวัด (Tip) จะถูกสแกนไปในลักษณะที่มีการสั่นในแนวตั้งฉากกับผิววัสดุด้วยแอมพลิจูด (Amplitude) ขนาดเล็กน้อย แต่จะมีความเร็วในการสั่นที่สูงกว่าการเคลื่อนที่สแกนของเข็มตรวจวัด และเมื่อตัวเข็มถูกนำเข้ามาแตะสัมผัสกับผิววัสดุ ก็จะเกิดแรงต่อต้านจากผิวของวัสดุที่เกิดจากการสั่น และทำให้ตัวคานงอ และถ้าหากว่าเราให้แรงที่ทำให้ตัวคานสั่นลงที่พื้นผิวบริเวณที่แข็งกว่าก็จะทำให้เกิดการต่อต้านต่อการสั่นในแนวตั้งของตัวคานมากกว่า และจึงทำให้ตัวคานงอมากกว่า ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูด (Amplitude) ที่เกิดจากการบิดงอ (deflection) ของตัวคานจึงนำมาใช้วัดเปรียบเทียบความแข็งที่บริเวณต่าง ๆ ของผิวงาน

หลักการของวิธี Tapping Mode กับ Force Modulation Mode จะคล้าย ๆ กันตรงที่มีการสั่นของตัวเข็มตรวจวัดในแนวตั้งพร้อม ๆ กับมีการสแกน (Scan) ไปบนผิวชิ้นงาน อย่างไรก็ตาม ทั้ง 2 เทคนิค จะมีความแตกต่างกันตรงที่ ในกรณีของ Force Modulation Mode นั้น จะมีการสั่นด้วยความเร็วสูงกว่า (สูงกว่าความเร็วในการสแกน) และการวัดแอมพลิจูดที่เกิดจากการบิดงอของคานจะเป็นการวัดเนื่องมาจากผลของแรงต้านของการสั่นเมื่อมีการสัมผัสของเข็มตรวจวัดกับผิวงาน ในขณะที่ Tapping Mode จะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการสั่นของคานที่เปลี่ยนแปลงไป(ลดลง) เนื่องมาจากมีการสูญเสียพลังงานไป เมื่อมีการสัมผัสผิวงานที่มีระดับความสูงต่ำแตกต่างกัน

5. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีโพรบที่โพรบ (Four-point probe) ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity; ρ) ของแท่งสารกึ่งตัวนำ สามารถทำได้หลายวิธี ซึ่ง สมเกียรติ ศุกเดช (2556) ได้อธิบายการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีโพรบที่โพรบไว้ดังนี้ คือ ในกรณีที่สามารถเตรียมให้แท่งสารนั้น มีลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่หน้าตัด A มีขนาดยาว l และที่สำคัญก็คือ ต้องทำขั้วไฟฟ้า (Metal contact) ที่ปลายทั้งสองด้านของแท่งสารให้สมบูรณ์เป็นรอยสัมผัสโอห์มิก (Ohmic contact) ได้ เพื่อให้กระแสไฟฟ้าสามารถไหลโดยตั้งฉากกับพื้นที่หน้าตัดของแท่งสาร ซึ่งกรณีนี้ เมื่อให้ความต่างศักย์แก่แท่งสารนี้ V โวลต์ และวัดกระแสที่ไหลผ่านแท่งสารกึ่งตัวนำ I จะได้ว่า

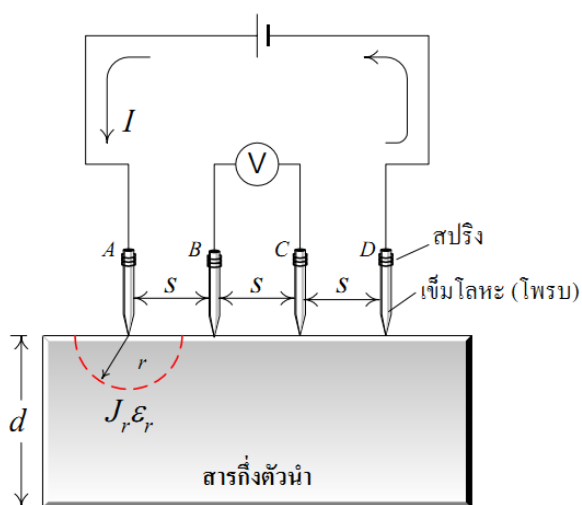
$$J = \sigma \mathcal{E} \quad (2-6)$$

$$\frac{I}{A} = \frac{1}{\rho} \frac{V}{l} \quad (2-7)$$

ดังนั้น สภาพต้านทาน

$$\rho = \frac{A V}{I l} \quad (2-8)$$

ซึ่งเมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงไปในสมการที่ (2-8) เราสามารถคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำนั้นได้ อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปแล้ว ในทางปฏิบัติเราไม่สามารถแยกสารกึ่งตัวนำออกมาจากแผ่นผลึกและทำให้อยู่ในสภาพที่เป็นรูปทรงแท่งสี่เหลี่ยมได้ เพราะจะทำให้แผ่นผลึกเสียหายได้และการทำจุดสัมผัสโอห์มิกที่ปลายของแท่งผลึกให้สม่ำเสมอก็ทำได้ยากและเมื่อทำรอยสัมผัสแล้วสารกึ่งตัวนำนั้นก็ไม่สามารถนำกลับไปใช้งานอื่นได้อีก รวมทั้งการกำหนดขนาดความยาวหรือพื้นที่หน้าตัดให้แน่นอนก็ทำได้ยาก ดังนั้นการวัดด้วยวิธีนี้จึงเป็นปัญหาและไม่นิยมกัน วิธีที่ได้รับความนิยมสูงคือ “วิธีโฟร์พอยท์โพรบ” (Four-point probe) ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยาก ทำการวัดได้ง่ายและสะดวก สามารถวัดได้ทุกขนาดของแท่งสารไม่ว่าจะมีขนาดรูปร่างอย่างไร โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สามารถวัดบนแผ่นผลึก ที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นผลึกได้และไม่ต้องตัดแยกออกมา ยิ่งกว่านั้น ยังเป็นวิธีการวัดที่ไม่จำเป็นต้องทำรอยสัมผัสโอห์มิก จึงไม่สิ้นเปลืองเวลาและวัสดุอีกด้วย อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดและทดลอง ประกอบด้วยเข็มโลหะจำนวน 4 เข็ม มีปลายแหลมและอาจมีสปริงช่วยทำให้ปลายของเข็มถูกกดและสามารถสัมผัสกับระนาบผิวหน้าด้านที่ขัดมันของชิ้นสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดี เข็มทั้ง 4 คือ A, B, C และเข็ม D อยู่ห่างกันเป็นระยะ s เท่า ๆ กัน ซึ่งในทางปฏิบัติทั่ว ๆ ไปจะมีค่าราว 0.5-1.0 มม. ดังแสดงในภาพที่ 2-27 และอยู่ในแนวระนาบเดียวกัน ในการวัดจะเริ่มจากการปล่อยกระแสที่เข้าที่เข็มด้านนอกสุด คือเข็ม A และ D ทำให้มีกระแสไหลจากขั้ว A ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำไปยังเข็ม D จึงเกิดมีแรงดันตกคร่อมเนื้อสารและถูกวัดออกมาที่ขั้ว B และ C นำค่ากระแสที่ I และแรงดัน V ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้



ภาพที่ 2-27 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีโฟร์พอยท์โพรบ

(สมเกียรติ สุขเดช, 2556)



ภาพที่ 2-28 เครื่องวัดแบบ โฟร์พอยท์โพรบ (Four-point probe)

(เข้าถึงได้จาก <http://www.bridgetec.com/4ptprobe.html>)

ในการวิเคราะห์ทำได้โดยพิจารณาว่าขนาดของชิ้นสารกึ่งตัวนำนี้มีขนาดใหญ่และมีความหนา (d) มากกว่าระยะห่างระหว่างเข็ม (s) หรือ $d \gg s$ กระแสจากขั้ว A จึงสามารถผ่านออกไปที่ขั้ว D ได้ ความหนาแน่นของกระแสจากขั้ว A จะกระจายออกไปยังเนื้อสารกึ่งตัวนำซึ่งความหนาแน่นของกระแส (J_r) ที่รัศมี r ใด ๆ ที่กระจายออกไปจากจุด A คือ

$$J_r = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (2-9)$$

โดย $2\pi r^2$ คือ ครึ่งหนึ่งของพื้นที่ผิวของทรงกลมที่มีรัศมี r จากกฎของโอห์ม สนามไฟฟ้า \mathcal{E}_r ที่จุด r คือ

$$\mathcal{E}_r = \frac{J}{\sigma} = \frac{I}{2\pi r^2 \cdot \sigma} \quad (2-10)$$

โดย σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ของแท่งสารนี้ และจากนิยามที่ว่า ศักย์ไฟฟ้าที่ตำแหน่งใด ๆ ในรัศมี a คือ

$$V_a = - \int_{-\infty}^a \mathcal{E}_r dr = - \frac{I}{2\pi\sigma} \int_{-\infty}^a \frac{1}{r^2} dr = \frac{I}{2\pi\sigma a} \quad (2-11)$$

ดังนั้น เมื่อมีกระแสไหลจากขั้ว A ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำ ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้ว B และขั้ว C ที่เกิดเนื่องจากกระแส I ไหลผ่าน คือ

$$V_{B-C} = \frac{I}{2\pi\sigma \cdot s} - \frac{I}{2\pi\sigma \cdot 2s} = \frac{I}{4\pi\sigma \cdot s} \quad (2-12)$$

และเมื่อพิจารณาว่ามีกระแสไหลออกที่ปลายเข็ม D โดยผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำและทำให้เกิดมีความแตกต่างของศักย์ที่ขั้ว B และ C อีกครั้งหนึ่ง ซึ่งเหมือนกับการพิจารณาครั้งแรก ดังนั้นความต่างศักย์ไฟฟ้ารวมระหว่างขั้ว B และขั้ว C จะเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่า นั่นคือ

$$V_{B-C-Total} = 2 \left(\frac{I}{4\pi\sigma \cdot s} \right) = \frac{I}{2\pi\sigma \cdot s} \quad (2-13)$$

หรือ สภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) $\sigma = \frac{1}{2\pi \cdot s} \frac{I}{V_{B-C(Total)}} = \frac{1}{2\pi \cdot s} \frac{I}{V}$ (2-14)

และ สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) $\rho = \frac{1}{\sigma} = 2\pi \cdot s \frac{V}{I}$ (2-15)

อย่างไรก็ดี สมการที่ (2-14) และ (2-15) จะใช้ได้ดีและถูกต้อง ในกรณีที่ความหนาของชั้นสาร (d) มีค่ามากกว่าระยะห่างของเข็ม (s) หากไม่เป็นไปตามเงื่อนไขนี้ เช่น ในการวัดชั้นสารที่มีขนาดความหนา (d) บาง ๆ ค่าที่วัดได้จะผิดพลาดจากความเป็นจริง ซึ่งจะได้ว่า

$$\rho_{corrected} = \rho_{measured} \cdot F \quad (2-16)$$

โดย $\rho_{corrected}$ คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ถูกต้อง

$\rho_{measured}$ คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้ ตามสมการที่ 2-16

และ F คือ แฟกเตอร์ความถูกต้อง (Correction factor)

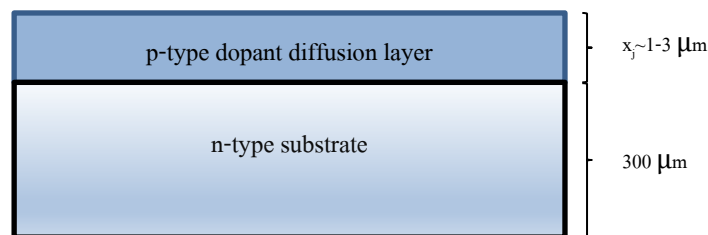
สำหรับค่าแฟกเตอร์ความถูกต้อง F จะขึ้นอยู่กับขนาด ความหนา และรูปร่างของชั้นสารกึ่งตัวนำที่ทำการวัด โดยเฉพาะอัตราส่วนของค่า d/s ในกรณีของการวัดชั้นสารกึ่งตัวนำที่มีความหนาน้อย ๆ หรือ บางมาก ๆ เช่น การวัดชั้นบาง ๆ ของสารกึ่งตัวนำที่ถูกแพร่ด้วยอะตอมสารเจือปนวัสดุรองรับ ดังในภาพที่ 2-29 ซึ่งในกรณีนี้ ความหนาของชั้นสาร (x_j) มีค่าน้อยกว่าระยะห่างระหว่างเข็ม หรือ $x_j \ll s$ ดังนั้น ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเฉลี่ยหาได้จากสมการที่ (2-17)

$$\bar{\rho} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} x_j = 4.532 \frac{V}{I} x_j \quad (2-17)$$

โดย x_j คือ ความหนาของชั้นสารกึ่งตัวนำที่ทำการวัด หรือ เท่ากับความลึกของรอยต่อ พี-เอ็น นอกจากนี้แล้ว จากสมการที่ (2-17) “สภาพต้านทานแผ่น” หรือ Sheet resistivity ρ_s สามารถแสดงได้ว่า

$$\rho_s = \frac{\bar{\rho}}{x_j} = 4.532 \frac{V}{I} \quad (2-18)$$

ซึ่งในทางปฏิบัติ สมการที่ (2-18) เป็นสมการที่ถูกนำมาใช้มากที่สุด เพราะในกระบวนการสร้างอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำจะเกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์ ชั้นสารกึ่งตัวนำที่ถูกแพร่ด้วยสารเจือ ซึ่งมีขนาดบาง ๆ ราว 1-3 ไมโครเมตรอยู่ด้านบนของแผ่นผลึก สมการนี้จึง สะดวกต่อการนำไปใช้ เพื่อคำนวณและวิเคราะห์หาพารามิเตอร์อื่น ๆ ต่อไป



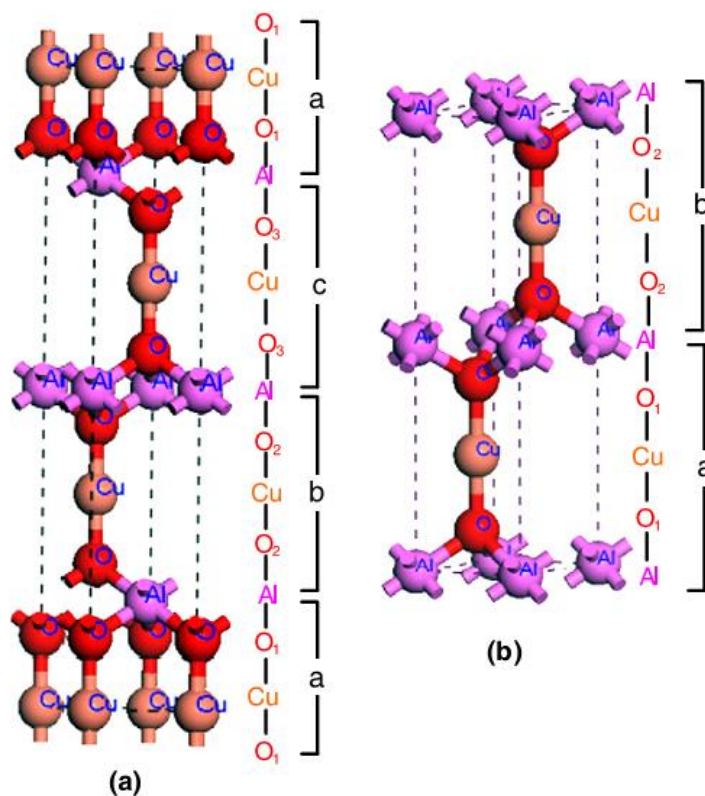
ภาพที่ 2-29 แสดงโครงสร้างของชั้นสารกึ่งตัวนำชั้นบาง ๆ ที่อยู่บนแผ่นวัสดุรองรับ

คอปเปอร์ออกไซด์

Poopanya (2015) ได้อธิบายว่า คอปเปอร์ออกไซด์ (CuAlO₂) เป็นวัสดุในกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเดลตาฟอสไฟต์ (Delafossite-structured) ซึ่งมีสูตรทั่วไปทางเคมีเป็น ABO₂ โดยที่ตำแหน่ง A คือ ธาตุที่มีประจุบวกหนึ่ง (Monovalent cation) เช่น Cu, Ag, Pd และ Pt เป็นต้น และตำแหน่ง B คือ ธาตุที่มีประจุบวกสาม (Trivalent cation) เช่น Al, Co, Cr, Ga, In, Y และอื่น ๆ โดยมีชั้น A⁺ เรียงสลับกับชั้น (BO₂)⁻ ซ้ำ ๆ ตามแนวแกน c ซึ่งโครงสร้างของชั้นที่เรียงกันซ้ำ ๆ แบบ ababab จะมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล (2H-Hexagonal) ซึ่งเป็นหน่วยเซลล์ และชั้นที่เรียงกันซ้ำ ๆ แบบ abcabcabc จะมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล (3R-Rhombohedral) ซึ่งเป็นเซลล์ปฐมภูมิ

และเฟส 3R นั้นมีความเสถียรกว่าเฟส 2H แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของความดันก็สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก 3R เป็น 2H ได้

Zhang, Liu, Zang, and Feng (2014) ได้กล่าวว่า ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ (CuAlO₂) จัดเป็นฟิล์มโปร่งใสในกลุ่มออกไซด์สามชนิด (Ternary oxide films) ที่มี Cu⁺ และ Al³⁺ เป็นองค์ประกอบ และมีสภาพการนำไฟฟ้าชนิดพี ซึ่งในปัจจุบันอุปกรณ์รอยต่อพีเอ็น (p-n junction) เป็นอุปกรณ์ที่น่าสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาใช้งานในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพราะมีน้ำหนักเบาและเป็นวัสดุที่ราคาไม่แพง คุณสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์นั้นประกอบด้วย สภาพการต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำและการส่งผ่านแสงในช่วงที่มองเห็นได้สูง รวมไปถึงปรากฏการณ์การปล่อยสนาม (Field emission effect) และคุณสมบัติทางพลศาสตร์ไฟฟ้า มีค่าแถบพลังงานในช่วงกว้าง ดังนั้น ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์จึงได้กลายเป็นที่ต้องการใน



ภาพที่ 2-30 โครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เฟสต่าง ๆ (Poopanya, 2015)

(a) รอมโบฮีดรอล (3R)

(b) เฮกซะโกนอล (2H)

การประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง และยังมีการส่งผ่านแสงในช่วงอินฟราเรดใกล้ได้ดี จึงเป็นที่ต้องการสำหรับอุปกรณ์บางชนิด เช่น เครื่องตรวจจับอินฟราเรดและหน้าต่างอินฟราเรด อย่างไรก็ตาม ในการค้นคว้าส่วนใหญ่ คุณสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์มีแนวโน้มออกไซด์มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อปรับปรุงด้านการเป็นตัวนำชนิดพี และการส่งผ่านแสง ในช่วงที่มองเห็นได้เพื่อนำไปใช้ในด้านอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

Tsuboi et al. (2003) กล่าวว่า ในการเตรียมฟิล์มบางที่โปร่งใสและนำไฟฟ้า (TCO films) ชนิดฟิล์มส่วนใหญ่จะใช้เทคนิค Pulse Laser Deposition (PLD) และเทคนิคอาร์เอฟสปัตเตอริงโดยใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นโลหะผสม (Alloy target) เช่น Cu_2O หรือ CuO กับ Al_2O_3 ในอัตราส่วนต่าง ๆ ซึ่งมาจากการเผาโลหะออกไซด์สองชนิด ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction) แต่ก็เป็นทางเลือกที่จะทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหลายวัน และมีการเตรียมโดยใช้เทคนิคการเคลือบด้วยไอทางเคมี (CVD) เช่น คอปเปอร์อะซิเตทไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และอลูมิเนียมไนเตรทไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) โดยในการเตรียมนั้นต้องใช้ อุณหภูมิที่สูงมากและต้องทำในบรรยากาศอาร์กอน เพื่อไม่ให้สารเคลือบนั้นเกิดการออกซิเดชันกับออกซิเจนในบรรยากาศปกติ แต่หากทำในบรรยากาศปกติต้องทำที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ จึงจะเกิดเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์ได้

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ (CuAlO_2) นั้นมีการวิจัยเป็นครั้งแรกโดย Kawazoe et al. (1997) โดยวิธี Pulse Laser Deposition ด้วยความดันย่อยของออกซิเจน 100 mTorr กำลังของเลเซอร์ 200 mJ/cm^2 และความถี่ 20 Hz ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าได้เฟสที่บริสุทธิ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ ได้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเป็น 1 S/cm และแสดงพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีได้ดีที่อุณหภูมิห้อง โดยคาดหวังว่าจะเป็นจุดเริ่มต้นของการพัฒนาฟิล์มบางที่มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าชนิดพี เพื่อพัฒนาเป็นอุปกรณ์รอยต่อพีเอ็น

Tsuboi et al. (2003) ทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยวิธี ดีซีรีแอคทีฟ สปัตเตอริง โดยใช้แผ่นควอทซ์เป็นวัสดุรองรับ ใช้เป้าสารเคลือบเป็นทองแดงและอลูมิเนียม อัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเป็น 4:1 โดยจ่ายกระแสให้กับเป้าที่เป็นทองแดง 10 mA และอลูมิเนียม 60 mA และชั้นงานนั้นหมุนไปรอบ ๆ โดยกำหนดให้หมุนไปที่เป้าของทองแดง 1 วินาที และเป้าอลูมิเนียม 3-15 วินาที และนำไปอบอ่อนในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 500-1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าฟิล์มที่เคลือบโดยปกติที่อัตราส่วน $\text{Cu/Al} \sim 1$ มีลักษณะอสัณฐาน แต่ฟิล์ม

ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส แสดงพิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CuAlO_2 ในขณะที่ฟิล์มที่เคลือบโดยปกติที่อัตราส่วน Cu/Al มากกว่า 1 พบพิกของสารประกอบ Cu_2O ร่วมด้วย เปรอ์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อฟิล์มถูกอบ เนื่องจากการเปลี่ยนของ ฟิล์มจากน้ำตาลเป็นใสมากขึ้นตามอุณหภูมิการอบ มีค่าแถบพลังงานแบบตรงประมาณ 3.5 eV ฟิล์มที่เคลือบปกติมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามากกว่า $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ในขณะที่ฟิล์มที่ผ่านการอบมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10-10^2 \Omega \cdot \text{cm}$

Ong and Gong (2003) ทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธี อาร์ เอฟ แมกนีตรอน ริแอกทีฟ โค-สปัตเตอริง ใช้เป้าสารเคลือบเป็น โลหะทองแดงและอลูมิเนียม โดยผสมแก๊สออกซิเจน 5 % ให้กำลังไฟฟ้าแก่เป้าทองแดงคงที่ 30 W และแปรค่ากำลังไฟฟ้าของเป้า อลูมิเนียมในช่วง 60-110 W ภายใต้อุณหภูมิวัศดุรองรับ 100 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์พบว่า ฟิล์มที่เคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าเป้าอลูมิเนียม 60 และ 70 W พบเพียงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่สอดคล้องกับ CuO เท่านั้น ในขณะที่กระแสไฟฟ้าที่เป้าอลูมิเนียม 80-100 W จะพบรูปแบบการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CuO และ CuAlO_2 ด้วย และเมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าแก่เป้าอลูมิเนียม 110 W จะพบเพียง CuAlO_2 เท่านั้น ผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์ แรงอะตอมแสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 40-60 นาโนเมตร การส่งผ่านแสงในช่วงความ ยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร มีค่าอยู่ในช่วง 20-80 % มีค่าแถบพลังงานอยู่ในช่วง 2.9-3.3 eV โดย ค่าแถบพลังงานเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอะตอมของอลูมิเนียมเพิ่มขึ้น

Reddy et al. (2009) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียม ด้วยวิธีรีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เป้าผสมระหว่างทองแดงและอลูมิเนียมใน อัตราส่วน 1:3 จ่ายกระแสให้กับเป้าสารเคลือบ 3.0 A และให้ความร้อนแก่วัศดุรองรับในช่วง 30-375 องศาเซลเซียส ในขณะที่ทำการเคลือบฟิล์ม จากการวิเคราะห์พบว่าฟิล์มที่เคลือบที่ อุณหภูมิห้องนั้นแสดงลักษณะอสัณฐาน โดยธรรมชาติเนื่องจากพลังงานในการแพร่ของอะตอมสาร เคลือบบนวัศดุรองรับนั้นไม่เพียงพอสำหรับการเกิด โครงสร้างผลึกในเนื้อฟิล์ม ในขณะที่เดียวกัน ฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิวัศดุรองรับมากกว่า 100 องศาเซลเซียส แสดงลักษณะเป็นพหุผลึก (Polycrystalline) ของเฟส CuAlO_2 ที่เป็น โครงสร้างแบบ รอมโบฮีดรอล ซึ่งความเข้มของการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิวัศดุรองรับที่เพิ่มขึ้นและที่อุณหภูมิวัศดุรองรับ 375 องศา เซลเซียส พบพิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ Cu_2O อีกด้วย ผลจากกล้องจุลทรรศน์ แรง อะตอมแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมที่อุณหภูมิห้องนั้นมีผิวค่อนข้างเรียบเนื่องจากมีความเป็นผลึก ต่ำ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิวัศดุรองรับจะพบเกรนขนาดใหญ่ขึ้นเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงนั้นลดลงเมื่อ เพิ่มอุณหภูมิวัศดุรองรับ โดยฟิล์มที่เคลือบที่อุณหภูมิห้องมีการส่งผ่านในช่วงความยาวคลื่น

มากกว่า 700 นาโนเมตร ประมาณ 83 % ที่อุณหภูมิวัสดูรองรับ 300 องศาเซลเซียส มีเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงประมาณ 69 % และฟิล์มที่เคลือบภายใต้อุณหภูมิวัสดูรองรับ 375 องศาเซลเซียส มีค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านต่ำที่สุดเพียง 60 % และมีค่าแถบพลังงาน (E_g) ลดลงจาก 3.87 เป็น 3.46 eV เมื่อเพิ่มอุณหภูมิวัสดูรองรับจาก 100 เป็น 300 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงจาก 34.1 เป็น $1.95 \Omega \cdot \text{cm}$ เมื่ออุณหภูมิวัสดูรองรับเพิ่มจาก 100 เป็น 300 องศาเซลเซียส

Lan et al. (2009) ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ โดยวิธี อาร์เอฟ แมกนีตรอน สเปคเตอริง โดยเป่าสารเคลือบสร้างขึ้นจาก $\text{Al}(\text{OH})_3$ และ Cu_2O ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reactions) บนแผ่นควอตซ์ ซึ่งให้ความร้อนแก่วัสดูรองรับที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จ่ายกำลังไฟฟ้าแก่เป่าสารเคลือบ 100 วัตต์ อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อออกซิเจนเป็น 4:1 เคลือบเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นอบอ่อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และอบอ่อนในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 700, 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า ฟิล์มที่เคลือบปกติมีเพียงฟิสิกของ CuAlO_2 ที่ระนาบ (015) ฟิล์มที่อบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ฟิสิก CuAlO_2 (015) นั้นหายไป แต่กลับพบฟิสิกที่สอดคล้องกับ CuAl_2O_4 และ CuO อีกหลายฟิสิก แต่ฟิล์มที่อบในบรรยากาศไนโตรเจนนั้นจะมีเพียงฟิสิกที่สอดคล้องกับ CuAlO_2 เท่านั้น เนื่องจากบรรยากาศการอบนั้นป้องกันการเกิดออกซิเดชันของอลูมิเนียมกับอากาศ ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิการอบ 900 องศาเซลเซียส เกิดฟิสิกความเข้มสูงที่สุดและมีความชอบในการจัดเรียงตัวตามระนาบ (006) เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มที่เคลือบปกติและอบในบรรยากาศไนโตรเจนในช่วงความยาวคลื่น 500-800 นาโนเมตร มีค่าอยู่ระหว่าง 50-80 % แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า 500 นาโนเมตร มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนที่ความยาวคลื่นประมาณ 353 นาโนเมตร โดยที่มีค่าแถบพลังงานประมาณ 3.00, 3.15, 3.50 และ 3.75 eV ได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า 4.62×10^4 , 2.28×10^3 , 5.21×10^2 , 3.70×10^1 และ $3.78 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ สำหรับฟิล์มที่เคลือบปกติ และอบอ่อนในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 700, 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

Zhang et al. (2013) ได้เตรียมฟิล์มด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคเตอริง โดยใช้เป่าสารเคลือบเป็นเป่าผสมระหว่างทองแดงและอลูมิเนียม ที่มีอัตราส่วน Cu/Al เป็น 7% หลังจากเคลือบฟิล์มแล้วนำไปอบในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยืนยันว่าฟิล์มที่เคลือบโดยปกติมีลักษณะอสังฐานสอดคล้องกับงานวิจัยของ Reddy et al. (2009) แต่เมื่อผ่านการอบที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบฟิสิกของ CuAlO_2 (104) และยังพบฟิสิกของ Al_2O_3 (113) อีกด้วย เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเป็น 800 องศาเซลเซียส ฟิสิก CuAlO_2 (104) มีความเข้มลดลงแต่ที่ระนาบ (018) กลับมีความเข้มสูงขึ้น

เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเพิ่มเป็น 900 องศาเซลเซียส ความเข้มของพีคระนาบ (018) นั้นโดดเด่น แสดงว่าฟิล์มมีความชอบในการจัดเรียงตัวตามระนาบ (018) และพีค Al_2O_3 (113) นั้นหายไป เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 1000 องศาเซลเซียส พบว่าพีค $CuAlO_2$ (018) นั้นมีความเข้มลดลง แต่พีค Al_2O_3 (113) กลับมีความเข้มเพิ่มสูงขึ้น ภาพจากการวิเคราะห์ด้วย SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบปกติ นั้นไม่ตรวจพบขอบเกรน มีความหยาบผิวเพียง 0.38 นาโนเมตร แต่เมื่อผ่านการอบจะพบขอบเกรน อย่างชัดเจน และที่อุณหภูมิการอบ 1000 องศาเซลเซียส จะพบรอยแตกในขนาดไมครอน (Micro-cracks) เนื่องจากอุณหภูมิการอบที่สูงการปล่อยความเค้นตกค้างที่มีอยู่ในขณะเคลือบฟิล์ม การส่งผ่านแสงนั้นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการอบ ซึ่งฟิล์มที่อบด้วยอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส แสดงการส่งผ่านแสงได้ดีที่สุด ประมาณ 80 % และมีแถบพลังงานแบบตรง 3.5 eV แต่ที่อุณหภูมิการอบ 1000 องศาเซลเซียส มีการส่งผ่านลดลง เนื่องจากเกิดการแตกร้าว และมีเฟสของ Al_2O_3 อีกด้วย จึงทำให้ กระจิงได้มากขึ้น จากการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีการวัดฮอลล์ (Hall measurement) ซึ่งฟิล์ม ที่ผ่านการอบอ่อนแสดงคุณสมบัติการนำไฟฟ้าชนิดพีทีเอ็ลลิวร สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงจาก 128.3 เป็น $79.7 \Omega \cdot cm$ เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มจาก 700 เป็น 900 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิการอบ เพิ่มสูงขึ้นเป็น 1000 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น $144.8 \Omega \cdot cm$ เนื่องจากมี เฟสของ Al_2O_3 เกิดขึ้นมาก

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

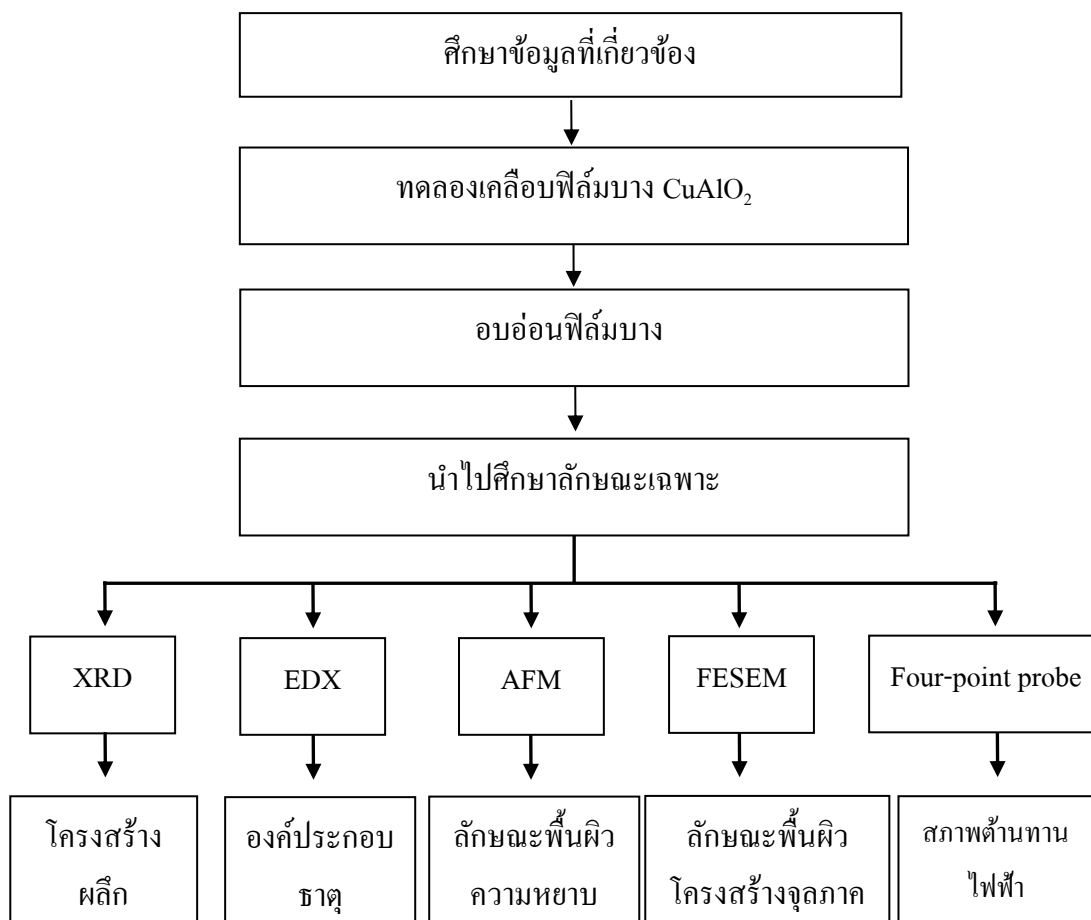
บทนี้กล่าวถึง อุปกรณ์ เครื่องมือ และวัสดุที่ใช้ในการวิจัยตลอดจนถึงขั้นตอนและวิธีการทดลองตั้งแต่การเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ การศึกษาผลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ และศึกษาลักษณะเฉพาะฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

กรอบแนวคิดการวิจัย

ในส่วนกรอบแนวคิดของการวิจัยนั้นผู้วิจัยจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ซึ่งสรุปได้ดังนี้

(1) การเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ ในส่วนนี้จะเริ่มจากศึกษาข้อมูลและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ จากนั้นทดลองเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ แล้วนำไปอบอ่อนเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์

(2) การศึกษาผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก เทคนิค EDX ศึกษาองค์ประกอบธาตุที่มีในเนื้อฟิล์ม ความหยาบและลักษณะพื้นผิว ใช้เทคนิค AFM โครงสร้างจุลภาคและความหนา ใช้เทคนิค FESEM และสภาพต้านทานไฟฟ้าใช้เทคนิคโพร์พอยท์โพรบ



ภาพที่ 3-1 กรอบแนวคิดการวิจัย

เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือ วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ (1) อุปกรณ์และวัสดุในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์และ (2) อุปกรณ์และวัสดุที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง (3) เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. อุปกรณ์และวัสดุในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

1.1 เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง โดยเป็นเครื่องที่ออกแบบและสร้างขึ้นโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 3-2)

1.2 เป้าสารเคลือบ (target) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว มี 2 ชนิด คือ

- ทองแดง (Copper ; Cu) ความบริสุทธิ์ 99.97 %
- อลูมิเนียม (Aluminium ; Al) ความบริสุทธิ์ 99.9995 %

1.3 วัสดุรองรับ (Substrate)

- แผ่นซิลิกอน (Silicon wafer) ขนาด $1 \times 1 \text{ cm}^2$

1.4 แก๊ส (Gas) ประกอบด้วยแก๊ส 2 ชนิด คือ

- แก๊สอาร์กอน เป็นแก๊สสปัตเตอร์ (Sputtered gas) มีความบริสุทธิ์ 99.999 %
- แก๊สออกซิเจน เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive gas) มีความบริสุทธิ์ 99.999 %

2. อุปกรณ์และวัสดุที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง ใช้เตา Furnace ยี่ห้อ Carbolite รุ่น

Contral 201 ของหน่วยบริการนวัตกรรมทางวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 3-3)

3. เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์

3.1 X-Ray Diffractometer (XRD) สำหรับศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8-Discover ของสาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (ภาพที่ 3-4)

3.2 Energy Dispersive X-ray Spactroscopy สำหรับศึกษาองค์ประกอบเคมีของธาตุในเนื้อฟิล์มโดยใช้เครื่อง EDAX ซึ่งต่อพ่วงกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ LEO รุ่น LEO 1450VP ของศูนย์กล้องจุลทรรศน์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (ภาพที่ 3-5)

3.3 Atomic Force Microscope (AFM) สำหรับศึกษาลักษณะและความหยาบผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ยี่ห้อ Park Systems รุ่น XE-120 ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (ภาพที่ 3-6)

3.4 Field Emission Scanning Electron Microscope สำหรับศึกษาโครงสร้างจุลภาคและความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ยี่ห้อ Hitachi รุ่น S-4700 ของศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Thai Microelectronics Center; TMEC) (ภาพที่ 3-7)

3.5 Four-point probe สำหรับวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง โดยใช้มัลติมิเตอร์ยี่ห้อ SRT รุ่น YX-360RT และ VICTOR 202 (ภาพที่ 3-8)



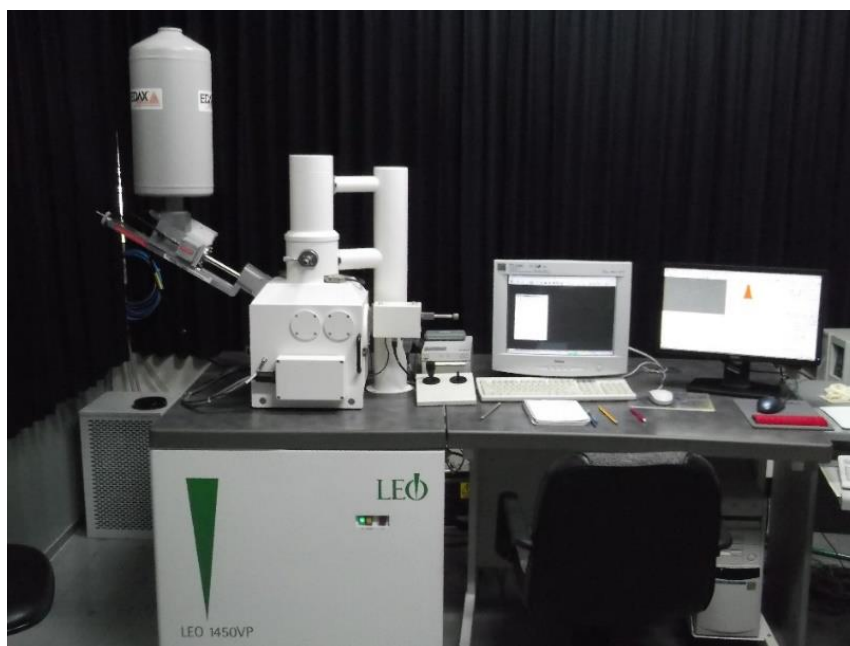
ภาพที่ 3-2 เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบ โค-สปัตเตอริง ที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 3-3 เตาสำหรับอบอ่อนฟิล์มบาง



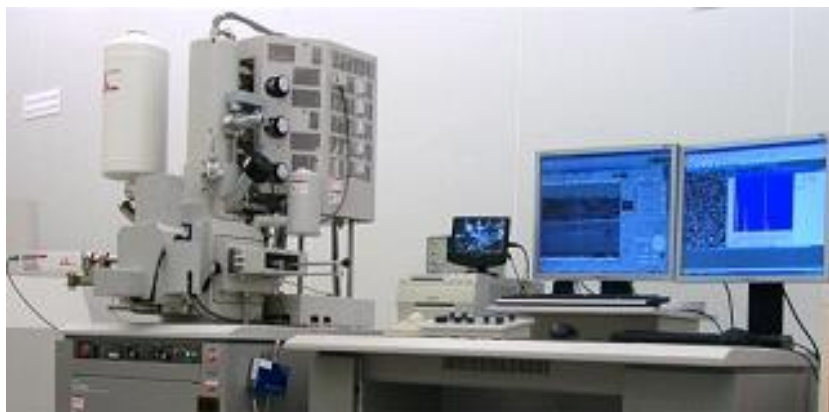
ภาพที่ 3-4 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)



ภาพที่ 3-5 เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)



ภาพที่ 3-6 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM)



ภาพที่ 3-7 เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

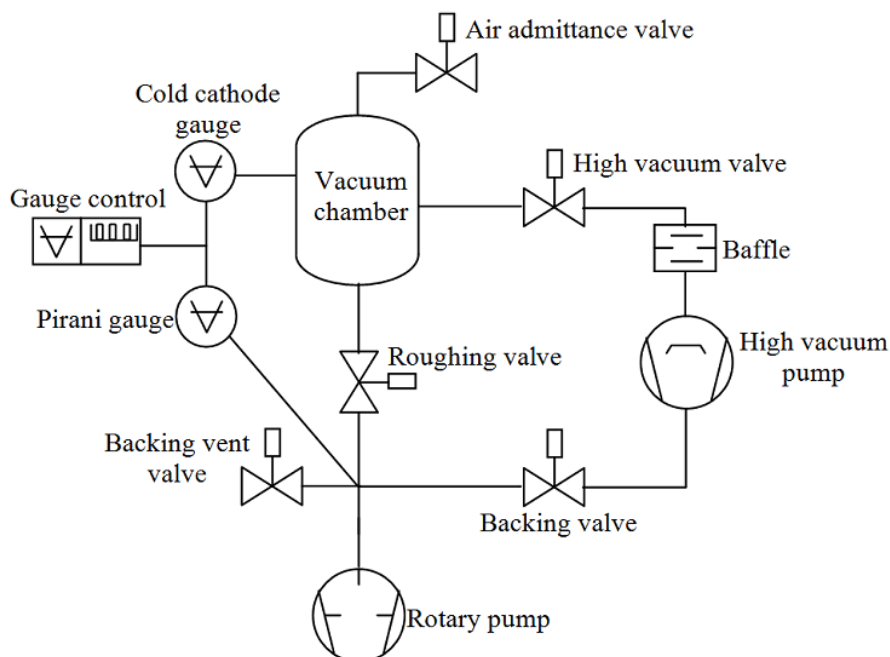


ภาพที่ 3-8 โฟร์พอยท์โพรบเชิงเส้นที่ใช้ในงานวิจัย

เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบ รีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบ รีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง ในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ เครื่องเคลือบฟิล์มบางนี้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

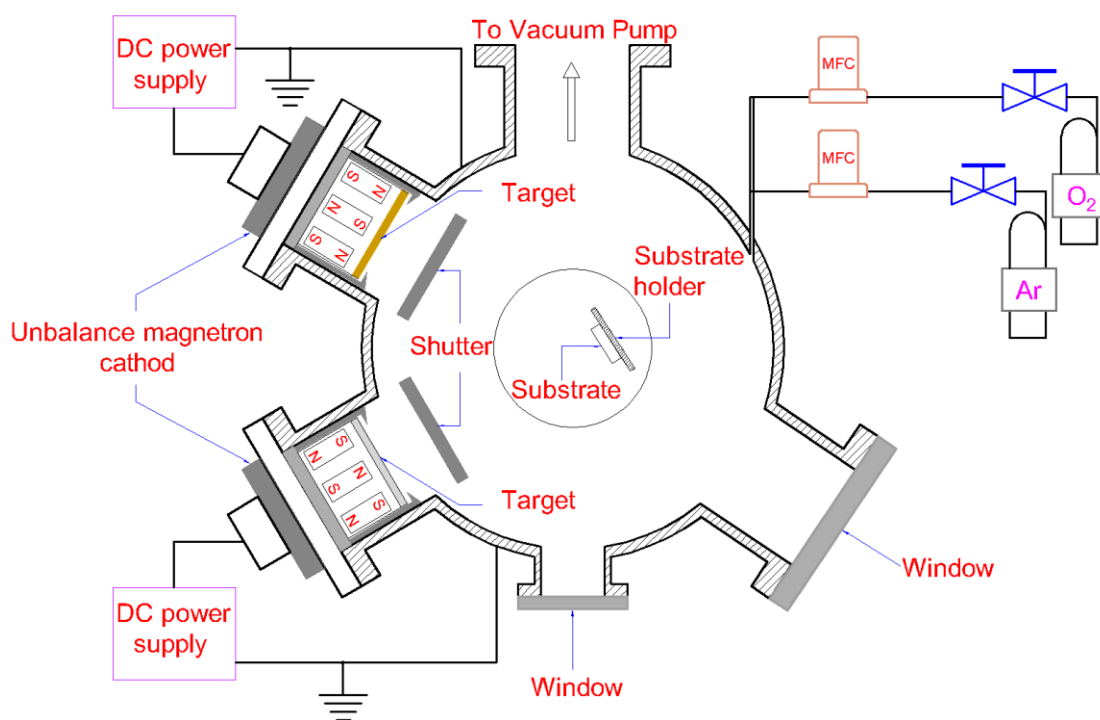
1. ระบบสุญญากาศ (Vacuum system) ประกอบด้วย ภาชนะสุญญากาศ (Vacuum chamber) มีลักษณะเป็นทรงกระบอก ทำจากสแตนเลส มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 310.0 mm สูง 370.0 mm ภายในภาชนะสุญญากาศ มีแท่นสำหรับวางวัสดุรองรับ และเครื่องสูบลสุญญากาศ (Vacuum pump) ทำหน้าที่สูบลอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ ซึ่งประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพร่ ไอ ระบายความร้อนด้วยน้ำและเครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบลหนุนหลัง ในส่วนของการวัดความดันใช้มาตรวัดความดันของ Balzers รุ่น TPG 300 โดยใช้หัววัดแบบพิรานี รุ่น TPR 010 และหัววัดแบบเพนนิ่ง รุ่น IKR 050 ภาพที่ 3-9 เป็นผังแสดงระบบสุญญากาศ



ภาพที่ 3-9 ผังแสดงระบบสุญญากาศที่ใช้ในงานวิจัย

2. ระบบเคลือบ (Coating system) เป็นส่วนเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ประกอบด้วยวัสดุรองรับ แมกนีตรอนแคโทดแบบระบายความร้อนด้วยน้ำ เป้าสารเคลือบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว จำนวนสองชุด ระบบจ่ายไฟฟ้า (Power supply) กระแสตรง แรงดันสูง

1000 โวลต์ 3 แอมแปร์ ระบบควบคุมแก๊ส (Mass flow controller) ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส ด้วยเครื่องควบคุมการไหลมวลแก๊สของ BOC-EDWARDS รุ่น 825 Series B ภาพที่ 3-10 แสดงไดอะแกรมของระบบเคลือบฟิล์มบางแบบ โค-สปีดเตอริง ที่ใช้ในงานวิจัย



ภาพที่ 3-10 ไดอะแกรมแสดงระบบเคลือบฟิล์มบางแบบ โค-สปีดเตอริง

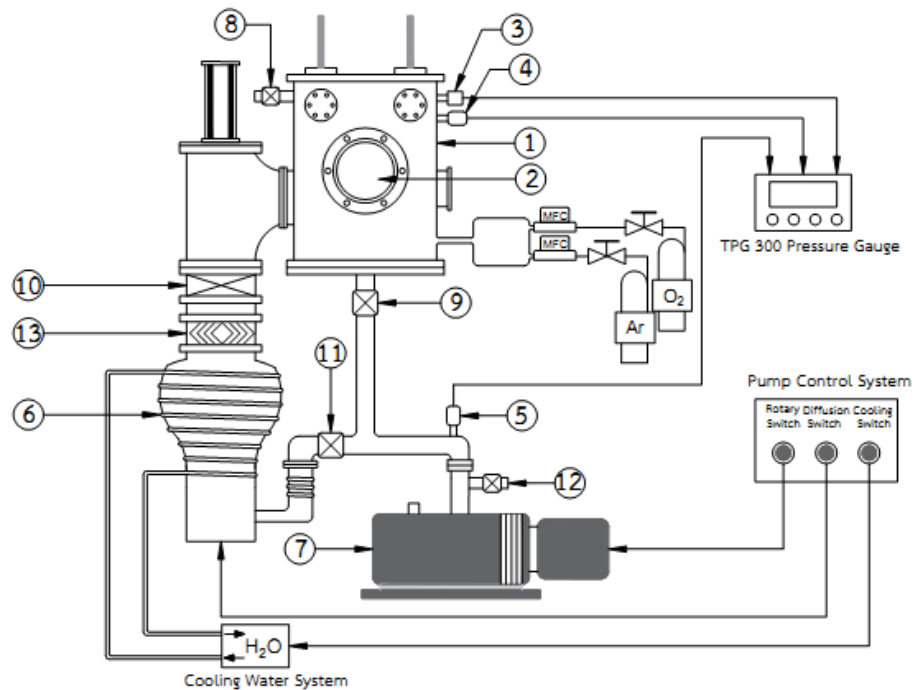
การสร้างภาวะสุญญากาศ

การเคลือบฟิล์มในภาชนะสุญญากาศด้วยวิธีสปีดเตอริง จำเป็นต้องลดความดันในห้องเคลือบให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศที่ระดับสุญญากาศสูง (High vacuum) ความดันประมาณ 10^{-3} – 10^{-5} mbar เพื่อลดการปนเปื้อนของฟิล์มที่เคลือบได้เนื่องจากการคงค้างของแก๊สในภาชนะสุญญากาศ (Residual gas) โดยการสร้างสภาวะสุญญากาศจะใช้ระบบเครื่องสุญญากาศ ประกอบด้วยเครื่องสูบแบบแพร่ไอ (Diffusion pump) หนุนหลังด้วยเครื่องสูบลูกโรตารี (Rotary pump) ที่ต่อเข้ากับภาชนะสุญญากาศด้วยท่อและมีวาล์วควบคุมการปิด-เปิดดังรูปที่ 3-11 โดยในตอนต้นจะใช้เครื่องสูบลูกโรตารีเพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศจากความดันบรรยากาศเป็น

ความดันต่ำประมาณ 10^{-2} mbar จากนั้นจึงใช้เครื่องสูบบแบบแพร่ไอลดความดันต่อจาก 10^{-2} mbar ให้อยู่ในช่วงความดัน 10^{-5} mbar

สำหรับขั้นตอนการสร้างภาวะสุญญากาศมีดังนี้

1. ตรวจสอบเช็ควาล์วหยาบ (หมายเลข 9) วาล์วท้าย (หมายเลข 11) และวาล์วสุญญากาศสูง (หมายเลข 10) ให้อยู่ในสภาพปิดทั้งหมด
2. เปิดสวิตช์หลัก เพื่อจ่ายไฟฟ้าให้แก่ระบบต่างๆของเครื่อง เช่น ระบบวัดความดันและระบบควบคุมการทำงานของระบบเครื่องสุญญากาศ เป็นต้น หลังจากนั้นเปิดสวิตช์ Rotary เพื่อให้เครื่องสูบกกลโรตารี (หมายเลข 7) ทำงาน
3. สูบอากาศออกจากเครื่องสูบบแบบแพร่ไอ โดยใช้เครื่องสูบกกลโรตารี โดยเปิดวาล์วท้าย เพื่อให้เครื่องสูบกกลโรตารีสูบอากาศออกจากเครื่องสูบบแบบแพร่ไอ (หมายเลข 6) จนความดันในเครื่องสูบบแบบแพร่ไอ เมื่ออ่านจากมาตรวัดความดันแบบพิรานี (หมายเลข 4) มีค่าน้อยกว่า 10^{-2} mbar ซึ่งเป็นความดันที่เครื่องสูบบแบบแพร่ไอ สามารถทำงานได้ พร้อมทั้งเปิดสวิตช์ Diffusion เพื่อให้ตัวทำความร้อนของเครื่องสูบบแบบแพร่ไอทำงานเป็นการเริ่มต้นคัม น้ำมัน ใช้ประมาณ 20 นาที
4. ในระหว่างการคัมน้ำมันนำวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบวางในภาชนะสุญญากาศโดยก่อนวางวัสดุรองรับต้องตรวจความดันใน ภาชนะสุญญากาศยังคงอยู่ในสถานะเป็นสุญญากาศหรือไม่ ถ้ายังเป็นสุญญากาศก็ทำการเปิดวาล์วปล่อย เพื่อให้อากาศเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ จนความดันในภาชนะสุญญากาศเท่ากับความดันบรรยากาศ หลังจากนั้นทำการเปิดฝาครอบภาชนะสุญญากาศออก นำวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบไปวาง ปิดฝาครอบและปิดวาล์วปล่อยให้สนิท
5. สร้างภาวะสุญญากาศขั้นต้นในภาชนะสุญญากาศโดยใช้เครื่องสูบกกลโรตารี โดยการปิดวาล์วท้าย แล้วเปิดวาล์วหยาบเพื่อให้เครื่องสูบกกลโรตารีสูบอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ จนความดันในภาชนะสุญญากาศ มีค่าประมาณ 10^{-2} mbar เมื่ออ่านความดันจากมาตรวัดความดันแบบช่วงกว้าง (หมายเลข 3)
6. เมื่อคัมน้ำมันจนครบ 20 นาที ทำการสร้างภาวะสุญญากาศสูงเพื่อให้เครื่องสูบบแบบแพร่ไอสูบอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศเพื่อความดันในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในระดับสถานะสุญญากาศสูง หรืออยู่ในช่วง 10^{-5} – 10^{-6} mbar
7. จับเวลาและรอจนความดันในภาชนะสุญญากาศมีค่าประมาณ 5×10^{-5} mbar ซึ่งกำหนดให้เป็นค่าความดันพื้นฐาน P_0 ก่อนเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบางต่อไป

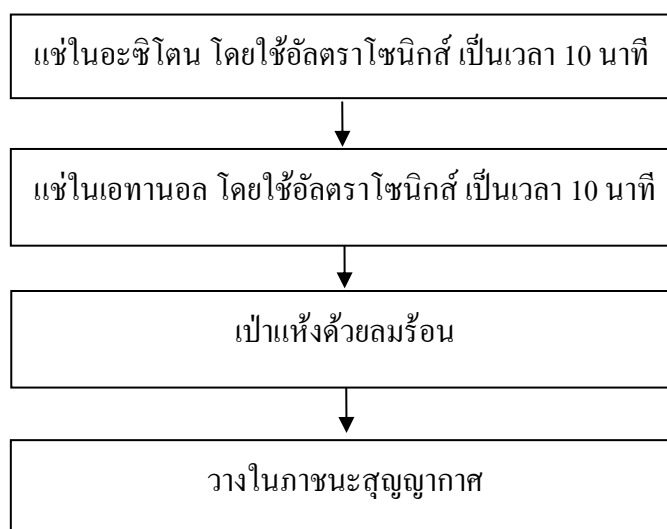


ภาพที่ 3-11 ไดอะแกรมระบบเครื่องสูบลู่วสุญญากาศ ของระบบเคลือบแบบสปัตเตอร์ริง

1. ภาชนะสุญญากาศ (Vacuum Chamber)
2. หน้าต่าง (Window)
3. มาตรวัดความดันแบบเพนนิ่ง (Penning Gauge)
4. มาตรวัดความดันแบบพิรานี (Pirani Gauge)
5. มาตรวัดความดันแบบพิรานี (Pirani Gauge)
6. เครื่องสูบลู่วแบบแพร่ไอ (Diffusion Pump)
7. เครื่องสูบลู่วโรตารี (Rotary Pump)
8. วาล์วปล่อย (Vent Valve)
9. วาล์วหยาบ (Roughing Valve)
10. วาล์วสุญญากาศสูง (High Vacuum Valve)
11. วาล์วท้าย (Backing Valve)
12. วาล์วปล่อย (Vent Valve)
13. แบริล (Baffle)

การเตรียมวัสดุรองรับสำหรับเคลือบฟิล์มบาง

วัสดุรองรับที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ในสภาวะสุญญากาศในงานวิจัยนี้ คือ แผ่นซิลิกอน ซึ่งก่อนที่จะนำมาเคลือบฟิล์มบางนั้นจะต้องมีการทำความสะอาดเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่อาจติดอยู่บนผิวของวัสดุรองรับเหล่านั้น ได้แก่ คราบไขมัน ผุ่น และสารอินทรีย์ต่าง ๆ เพื่อให้ผิวของวัสดุรองรับนั้นสะอาดทำให้ฟิล์มที่ขึ้นยึดติดแน่นลงบนผิววัสดุรองรับ การทำความสะอาดวัสดุรองรับนั้นเริ่มจากทำความสะอาดด้วยการแช่ในอะซิโตน โดยใช้อัลตราโซนิกส์ เป็นเวลา 10 นาที และแช่ในเอทานอล โดยใช้อัลตราโซนิกส์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นใช้คีมคีบขึ้นแล้วเป่าให้แห้งด้วยลมร้อน และนำวัสดุรองรับวางในภาชนะสุญญากาศเพื่อเตรียมเคลือบฟิล์มบางต่อไป



ภาพที่ 3-12 ขั้นตอนการล้างวัสดุรองรับ

การเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ในสภาวะสุญญากาศ

การเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศด้วยวิธี ริแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง มีรายละเอียดซึ่งสรุปได้ดังนี้ คือ แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงถูกติดตั้งเข้ากับระบบเคลือบโดยสัปดาห์ไฟฟาลบต่อเข้ากับแมกนีตรอนแคโทด และสัปดาห์ไฟฟ้าบวกต่อลงกราวด์ร่วมกับภาชนะสุญญากาศ เป้าทองแดงและอลูมิเนียมจะถูกติดตั้งเข้ากับแมกนีตรอนแคโทด โดยด้านหลังจะมีระบบไหลเวียนน้ำเย็นเพื่อใช้ระบายความร้อนที่เกิดขึ้นบริเวณหน้าเป้าสารเคลือบเนื่องจากถูกสปีดเตอริงด้วยไอออนอาร์กอน ส่วนวัสดุรองรับถูกวางบนแผ่นรองรับซึ่งสามารถปรับระยะห่าง

ระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับได้ โดยจะมีแผ่นบัง (Shutter) กั้นระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับในขณะที่ทำการสputter เพื่อทำความสะอาดผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Pre-sputtering) และอุปกรณ์ควบคุมการไหลของแก๊ส Mass Flow Controller (MFC) จะต่อเข้ากับระบบเพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจนที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศอย่างละเอียด โดยมีหน่วยเป็น Standard Cubic Centimeter per Minute at STP (sccm)

ขั้นตอนในการเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. นำวัสดุรองรับที่ทำความสะอาดแล้ว วางบนแผ่นวางวัสดุรองรับ แล้วนำไปวางในภาชนะสุญญากาศตามระยะที่กำหนด แล้วปิดฝาภาชนะสุญญากาศ
2. ลดความดันภายในภาชนะสุญญากาศเท่ากับ 5×10^{-5} mbar กำหนดเป็นค่าความดันพื้นฐาน (P_0) ของระบบก่อนทำการเคลือบฟิล์ม บันทึกค่าความดัน P_0 ที่อ่านได้
3. ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับด้วยการป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ขดลวดความร้อนที่ติดตั้งภายในภาชนะสุญญากาศให้ได้อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส พร้อมกับเปิดระบบระบายความร้อนของภาชนะสุญญากาศ
4. ปลดแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ระบบตามเงื่อนไขการทดลอง ปิดแผ่นบังแล้วป้อนศักย์ไฟฟ้าลบให้แก่โตนเจนเกิดการโคล์ดวิสซาร์จ เพื่อทำความสะอาดหน้าเป้าสารเคลือบด้วยกระบวนการ Pre-sputtering เป็นเวลา 5 นาที พร้อมกับเปิดระบบระบายความร้อนของแมกนีตรอนแคโทด
5. เริ่มปลดแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศตามค่าที่กำหนดไว้ในเงื่อนไขการทดลอง (ตารางที่ 3-1) โดยแผ่นบังยังคงปิดอยู่
6. ปรับค่ากระแสไฟฟ้าให้คงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้ในตารางที่ 3-1 จากนั้นเปิดแผ่นบังที่ปิดหน้าเป้าสารเคลือบและเริ่มจับเวลา บันทึกผลค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) กระแสไฟฟ้า (I) และความดันรวม (P_t) ที่เกิดขึ้นขณะเริ่มเคลือบฟิล์มและทำการเคลือบฟิล์มตามเวลา (t) ที่กำหนด
7. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์ม ปิดแหล่งจ่ายไฟฟ้า ปิดแก๊สออกซิเจนและแก๊สอาร์กอน รอให้อุณหภูมิภายในภาชนะสุญญากาศลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ปลดอากาศเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ เพื่อนำวัสดุรองรับที่เคลือบฟิล์มบางออก
8. หลังจากนำฟิล์มบางออกจากภาชนะสุญญากาศแล้ว นำไปอบอ่อน (Annealing) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตามเงื่อนไขในตาราง 3-1 โดยเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และปล่อยให้เย็นตัวตามธรรมชาติ

ตารางที่ 3-1 เงื่อนไขการเคลือบและอบอ่อนฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

เงื่อนไข	รายละเอียด
ความดันพื้นฐาน (mbar)	5×10^{-5}
เป้าสารเคลือบ	ทองแดงและอลูมิเนียม
อัตราการใช้ของแก๊ส Ar : O ₂ (sccm)	5 : 7
กระแสไฟฟ้า	
- เป้าทองแดง (mA)	400
- เป้าอลูมิเนียม (mA)	1500
วัสดุรองรับ	กระจกสไลด์ แผ่นซิลิกอน แผ่นควอทซ์
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับชิ้นงาน (cm)	13
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ (min)	60
เวลาที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง (min)	60
อุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง (°C)	800 , 900 , 1000

การศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

1. การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

นำวัสดุรองรับซิลิกอนที่ผ่านการเคลือบและทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เกิดขึ้น โดยใช้วิธี θ -2 θ ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (θ -2 θ Diffractometer) ซึ่งจะทำการวิเคราะห์ในโหมด Low Angle กำหนดมุมตกกระทบเฉียง (Grazing incidence angle) ของลำรังสีเอกซ์ 2 องศา และทำการสแกนมุม 2 θ ในช่วง 10-80 องศา ข้อมูลที่ได้จะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2 θ และความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดการเลี้ยวเบนจากผลึก และเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS

2. การศึกษาองค์ประกอบธาตุที่มีในเนื้อฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

นำวัสดุรองรับซิลิกอนที่ผ่านการเคลือบและทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์แบบกระจายพลังงาน (EDX) โดยจะวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ข้อมูลที่ได้จะเป็นการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของธาตุที่มีอยู่ในเนื้อฟิล์ม

3. การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

นำวัสดุรองรับชนิดกอนที่ผ่านการเคลือบและทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ใช้พื้นที่ในการวิเคราะห์ $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ พร้อมทั้งวัดค่าความหยาบของผิวฟิล์ม

4. การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและความหนาของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

นำวัสดุรองรับชนิดกอนที่ผ่านการเคลือบและทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ไปวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FESEM) พร้อมทั้งวัดความหนาของฟิล์ม

5. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

นำวัสดุรองรับชนิดกอนที่ผ่านการเคลือบและทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ไปวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีโพร์พอยท์โพรบ แบบเชิงเส้น โดยให้กระแสไหลผ่านฟิล์มบางด้วยโพรบคู่ นอก $1-4 \mu\text{A}$ แล้ววัดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างโพรบคู่ใน จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการ 2-17

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

บทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลที่ได้จากการทดลองตามแนวทางการศึกษาในบทที่ 3 โดยเริ่มจากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สเปคเตอริง ที่เคลือบโดยปกติและผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนฟิล์มบาง

ส่วนนี้เป็นข้อมูลจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟ แมกนีตรอน โค-สเปคเตอริง โดยแปรค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง คือ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วย โครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว ความหนา องค์ประกอบธาตุของฟิล์ม และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เคลือบได้

1. โครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4-1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบโดยปกติ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่เคลือบโดยปกตินั้นพบเพียงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ความเข้มต่ำที่มุม 38.9 และ 53.4 องศา ตรงกับระนาบ (200) และ (020) ของสารประกอบ CuO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก (Monoclinic) ซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 48-1548 ซึ่งไม่ตรวจพบพีคที่สอดคล้องกับสารประกอบ CuAlO_2

เมื่อนำฟิล์มบางไปอบอ่อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ตรวจพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ความเข้มต่ำที่มุม 35.8 และ 37.2 องศา ตรงระนาบ (100) และ (101) ของสารประกอบ CuAlO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (2H-Hexagonal) สอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 77-2494 ซึ่งระนาบ (101) ของ CuAlO_2 นั้นไม่เด่นชัดมากนักเนื่องจากมันซ้อนทับกับระนาบ (200) ของ CuO และที่มุม 72.6 องศา พบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ความเข้มต่ำตรงกับระนาบ (0111) ของสารประกอบ CuAlO_2 ที่ซึ่งที่ระนาบนี้มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล (3R-Rhombohedral) ซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-1401 และพบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CuO ที่ระนาบ (200) มีความเข้มเพิ่มขึ้นสูงมากอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ระนาบ (020) นั้นมีความเข้มลดลงเล็กน้อย และยังพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 68.3 องศา ซึ่ง

ตรงกับระนาบ (220) ของสารประกอบ CuO และยังตรวจพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 45.2 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (400) ของสารประกอบ Al_2O_3 เฟส γ ซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 50-0741 อีกด้วย

สำหรับฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นั้นตรวจพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $CuAlO_2$ ที่ระนาบ (100) นั้นมีความเข้มสูงขึ้น เนื่องจากมีการก่อตัวเป็นผลึกได้ดีขึ้น และพีคที่ระนาบ (101) ก็แยกจากพีค (200) ของ CuO อย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 60.1 องศา ตรงกับระนาบ (511) ของสารประกอบ $CuAl_2O_4$ ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 33-0448 และพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 32.8, 38.7, 53.6, 66.5 และ 68.3 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (110), (200), (020), (310) และ (220) ของ CuO ตามลำดับ และความเข้มของพีคที่ระนาบ (400) ของ $\gamma-Al_2O_3$ ยังเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย เนื่องจากการอบอ่อนไปเพิ่มพลังงานในการแพร่ของอะตอมสารเคลือบที่พื้นผิวสำหรับการก่อตัวเป็นผลึก

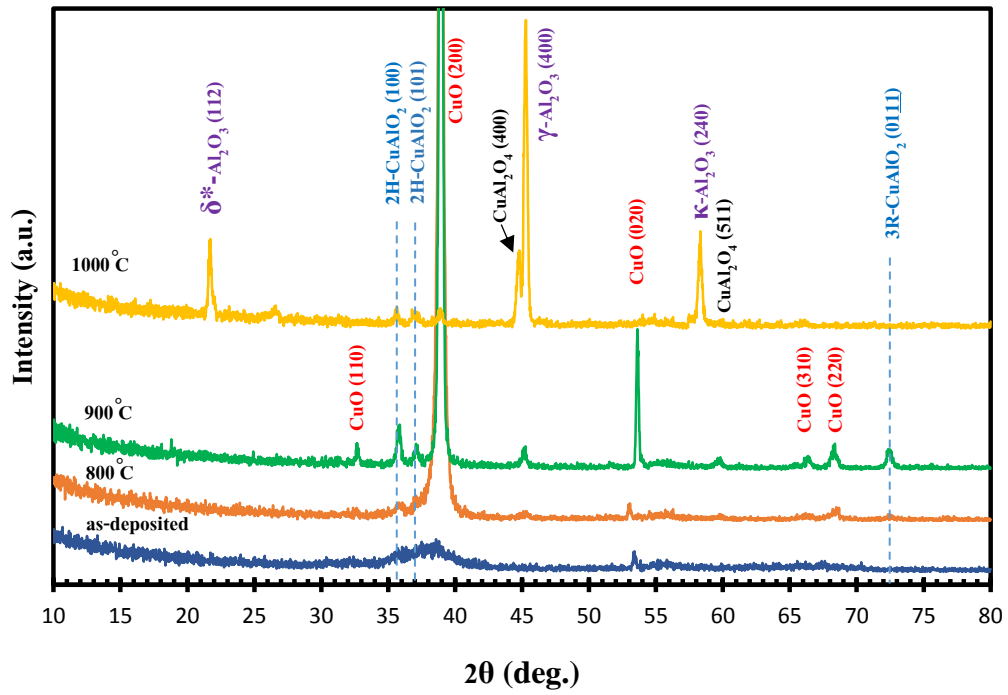
ตัวอย่างฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นั้นพบว่าพีคที่ระนาบ (100) และ (101) ของ $CuAlO_2$ นั้นมีความเข้มลดลง พีคที่ระนาบ (0111) ของ $CuAlO_2$ พีคที่ระนาบ (511) ของ $CuAl_2O_4$ และพีคที่ระนาบ (020), (310) และ (220) ของ CuO นั้นหายไป นอกจากนั้นพีคที่ระนาบ (200) ของ CuO มีความเข้มลดลงอย่างมาก เนื่องจากพลังงานจากความร้อนที่สูงมากทำให้พันธะระหว่างทองแดงและออกซิเจนถูกทำลาย และตรวจพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (400) ของ $\gamma-Al_2O_3$ ความเข้มสูงที่สุด พร้อมกับพีคที่มุม 44.8 องศา ตรงกับระนาบ (400) ของ $CuAl_2O_4$ ที่ความเข้มสูงอีกด้วย นอกจากนี้ ที่มุม 21.7 องศา ยังพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตรงกับระนาบ (112) ของสารประกอบ $\delta^*-Al_2O_3$ สอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 46-1215 ที่ความเข้มสูงอีกด้วย และที่มุม 58.3 องศา ยังพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตรงกับระนาบ (240) ของสารประกอบ $\kappa-Al_2O_3$ ที่ความเข้มสูง สอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 88-0107 ซึ่งยืนยันว่าที่อุณหภูมิการอบ 1000 องศาเซลเซียส ทำให้ฟิล์มบางเกิดเป็นผลึกอลูมิเนียมออกไซด์

จากงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางเกิดเฟสของคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิการอบอ่อน 900 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับงานวิจัยของ Tsuboi et al. (2003) ซึ่งเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธี ดีซีรีแอคทีฟ สเปคเตอริง และอบอ่อนในบรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบอ่อนความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น และเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิการอบอ่อน 900 องศาเซลเซียส แล้วลดลงเมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเกิน 1000 องศาเซลเซียส และทำนองเดียวกันกับงานวิจัยของ Zhang et al. (2013) ซึ่งเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธี อาร์เอฟ แมกนีตรอน สเปคเตอริง และอบอ่อนในบรรยากาศแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สูงขึ้นเมื่อ

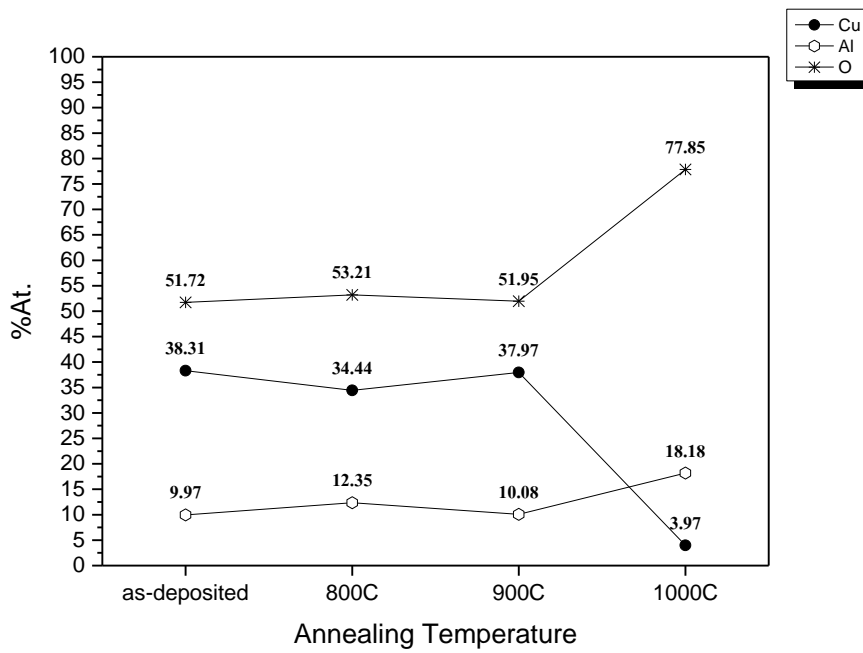
อุณหภูมิการอบอ่อนสูงขึ้น และที่อุณหภูมิการอบอ่อน 1000 องศาเซลเซียสพบว่า มีฟิสิกของ อลูมิเนียมออกไซด์ที่สูงมาก อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้พบว่าอบอ่อนในบรรยากาศปกติก็สามารถเกิด เฟสคอปเปอร์ออกไซด์ได้ และสาเหตุที่ไม่เกิดเป็นผลึกคอปเปอร์ออกไซด์เพียง อย่างเดียว เนื่องจากขณะที่ทำการอบอ่อนนั้น ไม่ได้ใช้บรรยากาศแก๊สป้องกันการเกิดออกซิเดชัน ของอลูมิเนียมกับออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นอลูมิเนียมจึงอาจก่อตัวเป็นอลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งอยู่ใน รูปแบบอสัณฐาน เราจึงตรวจพบอลูมิเนียมออกไซด์เพียงเล็กน้อย ขณะที่งานวิจัยของ Lan et al. (2009) ที่ทำการอบอ่อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนี้พบเพียงรูปแบบการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับสารประกอบ CuAl_2O_4 และ CuO เท่านั้น

2. องค์ประกอบธาตุที่มีอยู่ในฟิล์มบาง

ภาพที่ 4-2 แสดงถึงองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบ โดยปกติ และอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX พบว่าฟิล์มบางที่ เคลือบได้ทั้งหมดมี ทองแดง (Cu) อลูมิเนียม (Al) และออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วน ต่าง ๆ กัน ซึ่งจากฟิล์มที่เคลือบ โดยปกติ และฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มี ปริมาณอะตอมของทองแดงลดลงเล็กน้อย ในขณะที่อะตอมของอลูมิเนียม และออกซิเจนเพิ่มขึ้น เล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มเป็น 900 องศาเซลเซียส ปริมาณอะตอมของทองแดงเพิ่มขึ้น เล็กน้อย ในขณะที่อลูมิเนียมกับออกซิเจนนั้นลดลง แต่เมื่ออุณหภูมิของการอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 1000 องศาเซลเซียส ปริมาณของทองแดงลดลงอย่างมาก จากที่เคลือบโดยปกติ 38.31% เป็น 3.97% ปริมาณอลูมิเนียมเพิ่มขึ้นจาก 9.97% เป็น 18.18% ในขณะที่ปริมาณของออกซิเจนนั้นเพิ่มขึ้นอย่าง มาก จาก 51.72% เป็น 77.85% เนื่องจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงมากใกล้จุดหลอมเหลวของ ทองแดงทำให้เกิดการระเหิดของอะตอมทองแดง เนื่องจากความร้อนที่สะสมในระหว่างการอบ อ่อน ซึ่งไปสนับสนุนผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ว่าอุณหภูมิการอบอ่อน 1000 องศาเซลเซียสนั้น พบฟิสิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์เพียงเล็กน้อยและพบฟิสิก ของอลูมิเนียมออกไซด์ที่ความเข้มสูงมาก แสดงว่าฟิล์มส่วนใหญ่เกิดเป็นอลูมิเนียมออกไซด์



ภาพที่ 4-1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบปกติ และผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส

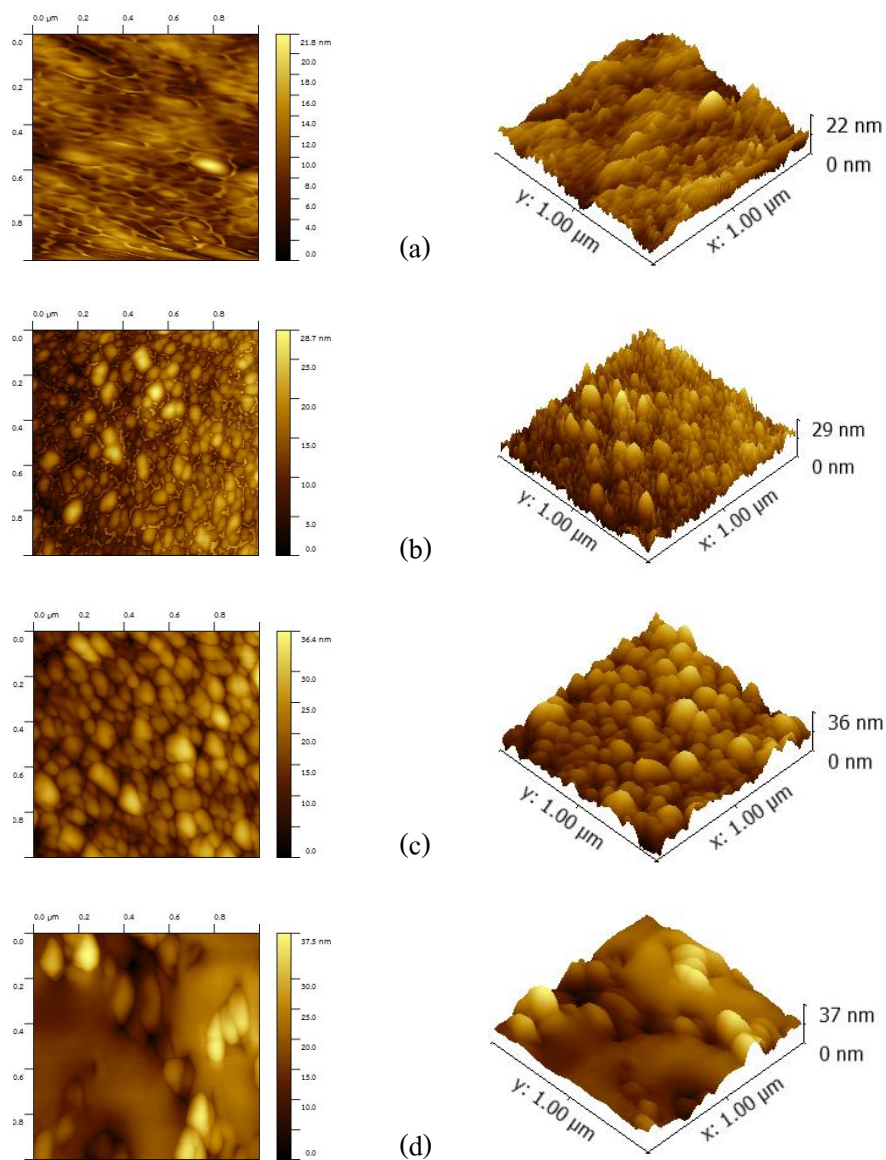


ภาพที่ 4-2 องค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่เคลือบโดยปกติและอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

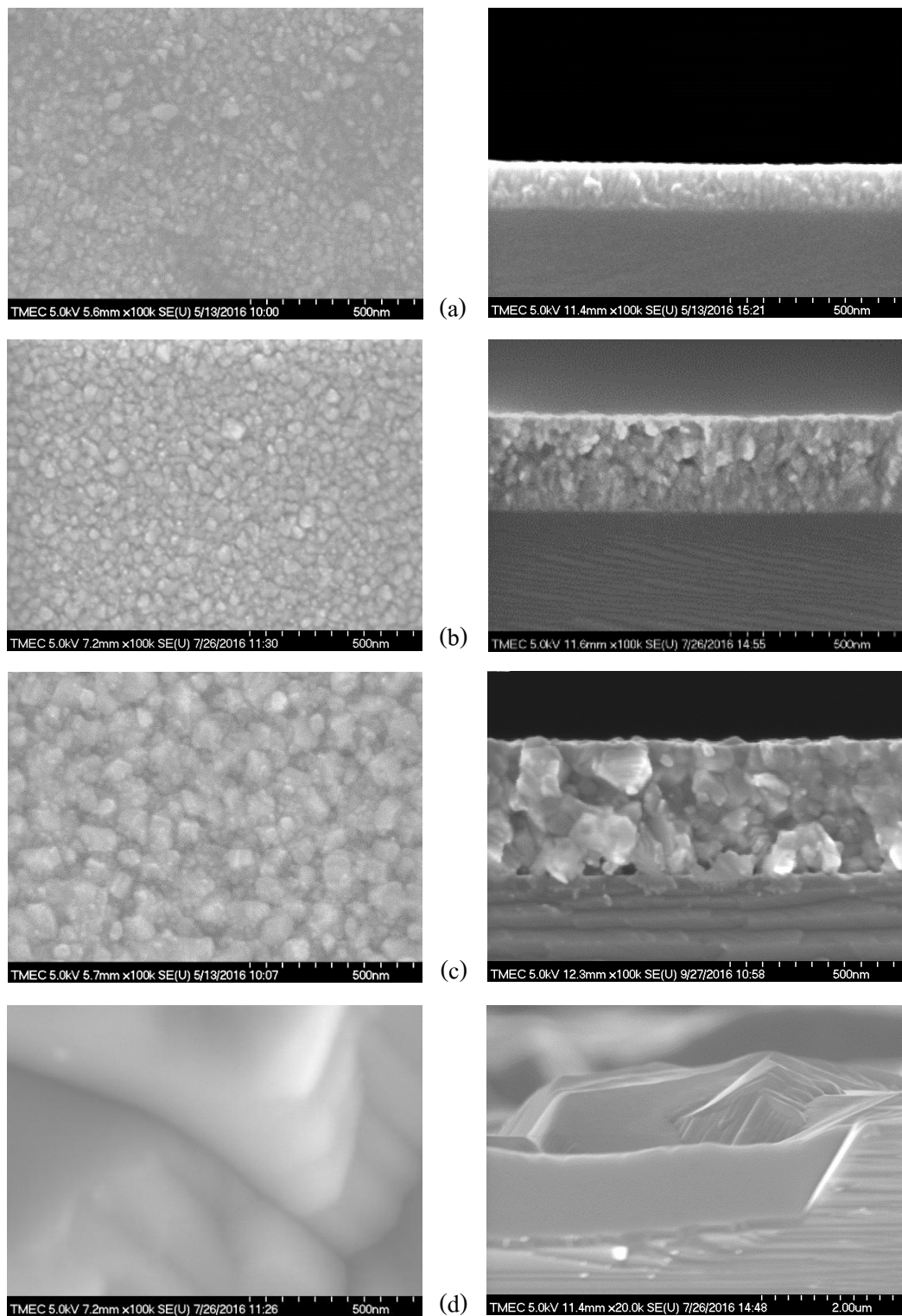
3. ความหนาและลักษณะพื้นผิว

ภาพที่ 4-3 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) พบว่า มีเกรนขนาดเล็กกระจายทั่วพื้นผิวฟิล์ม เมื่ออุณหภูมิของการอบอ่อนเพิ่มขึ้น พบว่าเกรนมีการเกาะกลุ่มกันมากขึ้นและมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากผล XRD ที่ว่าเมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มขึ้นพบพีคมีความเข้มสูงขึ้น ส่วนค่าความหยาบผิวเฉลี่ยกำลังสอง (R_{rms}) ของฟิล์มที่เคลือบโดยปกตินี้มีค่าอยู่ที่ 2.63 nm และเมื่อนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ความหยาบผิวมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 4.58, 5.17 และ 5.97 nm ตามลำดับ เนื่องจากมีการก่อตัวของเกรนใหญ่ขึ้น โดยที่อุณหภูมิการอบอ่อน 1000 องศาเซลเซียส จะเห็นขอบของเกรนได้ชัดเจนและมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งค่าความหยาบผิวแสดงดังตารางที่ 4-1

ภาพที่ 4-4 เป็นการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิตชัน พบว่า โครงสร้าง ขนาดเกรน และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเปลี่ยนไป และความหนานี้เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มบาง ฟิล์มบางที่เคลือบปกตินั้นมีเกรนขนาดเล็กกระจายทั่วไปบนผิวฟิล์มแบบไม่สม่ำเสมอ สำหรับฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าเกรนมีความหนาแน่นมากขึ้นขนาดสม่ำเสมอและใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มเป็น 900 องศาเซลเซียส เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น มีลักษณะกลมและกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวฟิล์ม แต่เมื่ออุณหภูมิของการอบเป็น 1000 องศาเซลเซียส พบเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างมากซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค AFM สำหรับภาคตัดขวางของฟิล์มบางนั้นสังเกตได้อย่างชัดเจนว่ามีความหนาแน่นของเกรนมากขึ้นตามอุณหภูมิของการอบอ่อน โดยฟิล์มบางที่เคลือบปกตินั้นมีโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์ แบบ Z1 มีความหนาน้อยที่สุดเท่ากับ 146 นาโนเมตร ฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีลักษณะโครงสร้างด้านที่ติดกับวัสดุรองรับเป็นคอลัมน์าร์ แต่ด้านผิวฟิล์มนั้นเกรนเริ่มจับตัวกันเป็นก้อนขนาดโตขึ้น และมีความหนาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการอบอ่อน ซึ่งมีความหนาประมาณ 298 นาโนเมตร ฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างเข้าสู่ Z3 โดยเริ่มจับตัวกันเป็นก้อนกลมขนาดใหญ่มากขึ้นตามอุณหภูมิการอบ และมีความหนาประมาณ 420 นาโนเมตร สุดท้ายฟิล์มบางที่อบด้วยอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างเป็นแบบ Z3 โดยสมบูรณ์ ซึ่งที่อุณหภูมิการอบสูงมากนี้ทำให้ผลึกเกิดการหลอมรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค EDX และ XRD ที่ยืนยันว่ามีอะตอมของทองแดงอยู่เพียงเล็กน้อย และเกิดเป็นผลึกของออกไซด์โดยพีคมีความเข้มสูง แสดงว่ามีเกรนขนาดใหญ่ โดยฟิล์มมีความหนามากที่สุดถึง 4,740 นาโนเมตร แสดงดังตารางที่ 4-1



ภาพที่ 4-3 ภาพที่ได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ของฟิล์มบางคอปเปอร์
 อลูมิเนียมออกไซด์ (a) เคลือบปกติ และ (b), (c), (d) อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800, 900 และ
 1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



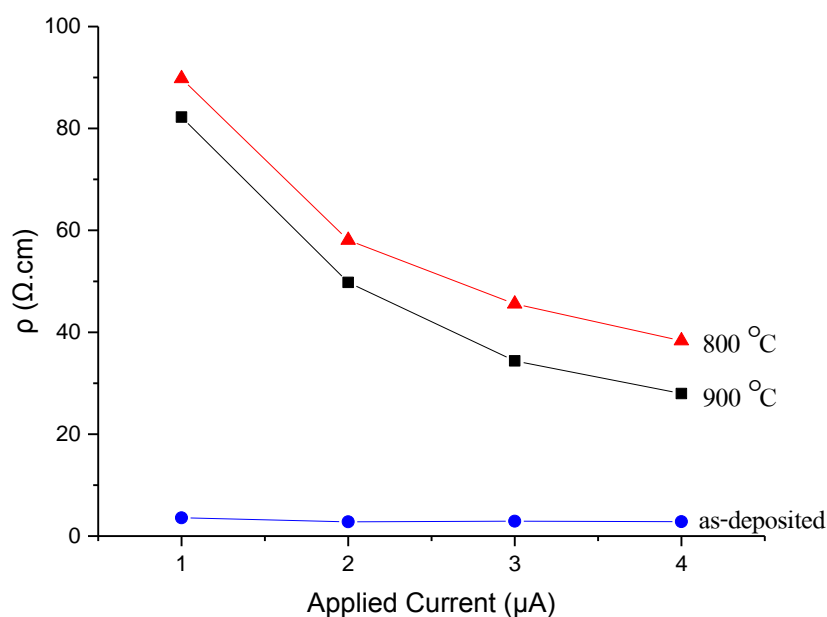
ภาพที่ 4-4 ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางที่ได้จากเทคนิค FESEM (a) เคลือบปกติ และ (b), (c), (d) ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ตารางที่ 4-1 ความหนาและความหยาบผิว (R_{ms}) ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิการอบอ่อนต่างกัน

อุณหภูมิการอบอ่อน (°C)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)
เคลือบปกติ	146	2.63
800	298	4.58
900	420	5.17
1000	4740	5.97

4. สมบัติทางไฟฟ้า

จากการทดสอบสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยวิธีโพร์พอยท์โพรบ ซึ่ง โพรบวางเรียงกันเชิงเส้นมีระยะห่างที่เท่ากัน 1 มิลลิเมตร และจ่ายกระแสให้แก่โพรบคู่นอก 1-4 ไมโครแอมแปร์ พบว่าฟิล์มที่เคลือบปกติมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วง 2.81-3.57 $\Omega \cdot \text{cm}$ ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเปลี่ยนกระแสที่ไหลผ่านฟิล์มบาง เนื่องจากฟิล์มบางที่เคลือบปกตินั้นแสดงพฤติกรรมเป็นฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ จึงสามารถนำไฟฟ้าได้ ในขณะที่ฟิล์มบางที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียสมีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าฟิล์มบางที่เคลือบปกติ แต่ลดลงเมื่อเพิ่มกระแสที่ไหลผ่านฟิล์มบางไปในทิศทางเดียวกัน และฟิล์มบางที่อบด้วยอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสนั้นมีสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำกว่า ฟิล์มที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สังเกตได้จากภาพที่ 4-5 แสดงว่าการอบอ่อนฟิล์มบางนั้นมีผลต่อการนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง ส่วนฟิล์มที่อบด้วยอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นั้นไม่สามารถวัดความต่างศักย์ได้เมื่อให้กระแสไหลผ่าน เนื่องจากฟิล์มเป็นผลึกออกไซด์ซึ่งเป็นเซรามิกส์ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบปกติและอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 4-2 ซึ่งสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มที่เคลือบปกติที่ได้มีค่าต่ำกว่าขณะที่ Lan et al. (2009) ได้สภาพต้านทานไฟฟ้าสำหรับฟิล์มที่เคลือบปกติเท่ากับ $4.62 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$



ภาพที่ 4-5 สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์อัลูมิเนียมออกไซด์ที่เคลือบปกติ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เมื่อให้กระแสไหลผ่าน 1-4 μA

ตารางที่ 4-2 สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคอปเปอร์อัลูมิเนียมออกไซด์ เมื่อให้กระแสไหลผ่านฟิล์มบาง 1-4 μA

กระแสที่ไหลผ่านฟิล์มบาง (μA)	สภาพต้านทานไฟฟ้าตามอุณหภูมิการอบอ่อน ($\Omega\cdot\text{cm}$)		
	เคลือบปกติ	800 °C	900 °C
1	3.57	89.81	82.23
2	2.81	58.07	49.78
3	2.91	45.56	34.39
4	2.85	38.36	27.98

บทที่ 5

สรุปผล

บทนี้เป็นการสรุปผลการวิจัย ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนในบรรยากาศปกติ ที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนฟิล์มบาง

ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ทั้งหมดในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมขึ้นจากเงื่อนไขเดียวกัน ภายใต้อุณหภูมิวัสดุรองรับ 200 องศาเซลเซียส โดยจ่ายกระแสให้แก่เป้าสารเคลือบทองแดงและออกไซด์ 400 และ 1500 mA ตามลำดับ และถูกนำไปอบอ่อนในบรรยากาศปกติด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน คือ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาโดยสรุปพบว่า

1. ฟิล์มที่เคลือบปกตินั้นมีผลึกคอปเปอร์ออกไซด์ขนาดเล็ก แสดงว่าเนื้อฟิล์มส่วนใหญ่อยู่ในรูปแบบอสัณฐาน แต่เมื่อนำไปอบอ่อนพบว่าเกิดเป็นฟิล์มบางแบบหลายผลึก ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และออกไซด์ เนื่องจากมีพลังงานที่ผิววัสดุรองรับเพียงพอในการก่อเกิดเป็นโครงสร้างผลึกต่าง ๆ และที่อุณหภูมิการอบอ่อน 900 องศาเซลเซียสพบว่าเกิดเฟสคอปเปอร์ออกไซด์ได้ดีที่สุด ทั้งโครงสร้างเฮกซะโกนอลและรอมโบอีดรอล และที่อุณหภูมิการอบอ่อน 1000 องศาเซลเซียสเกิดเฟสของออกไซด์ความเข้มฟูดสูงมาก ซึ่งการเกิดออกไซด์นั้นต้องใช้พลังงานที่สูงมาก จากผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการอบอ่อนมีผลต่อการเกิดเฟสต่าง ๆ ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

2. ฟิล์มที่เคลือบปกติและอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุแต่ละชนิดใกล้เคียงกัน แต่ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 1000 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์อะตอมของทองแดงลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากอุณหภูมิสูงมาก เข้าไปทำลายพันธะระหว่างทองแดงและออกซิเจน และเกิดความร้อนสะสมทำให้อะตอมของทองแดงระเหิดไปจากฟิล์ม

3. ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มที่ได้อยู่ในช่วง 146-4740 นาโนเมตร และ มีค่าไม่เท่ากัน ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบอ่อน เนื่องจากการโตของเกรนที่ไม่เท่ากัน ฟิล์มที่เคลือบปกติมีลักษณะเป็นคอลลิมาร์ขนาดเล็ก และเมื่ออบอ่อนมีการเปลี่ยนโครงสร้างในระดับจุลภาค เข้าสู่โครงสร้างแบบ Z3 ตามอุณหภูมิการอบที่เพิ่มขึ้น โดยเข้าสู่โครงสร้างแบบ Z3 โดยสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเป็น 1000 องศาเซลเซียส เนื่องจากการหลอมรวมเป็นเกรนขนาดใหญ่

4. สภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางที่วัดด้วยวิธีโพร์พอยท์โพรบเมื่อให้กระแส $1 \mu\text{A}$ เคลือบปกตินั้นมีค่า $3.57 \Omega \cdot \text{cm}$ แต่เมื่อฟิล์มบางถูกอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส จะมีสภาพต้านทานไฟฟ้า 89.81 และ $82.83 \Omega \cdot \text{cm}$ ตามลำดับ แสดงว่าอุณหภูมิการอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบาง เนื่องจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างกันทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบธาตุที่มีในเนื้อฟิล์ม

บรรณานุกรม

- จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. (2542). การศึกษาสภาพพื้นผิวของโพลีเมอร์โดยใช้เทคนิค Atomic Force Microscopy. *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ*, (15), 46-50.
- ชีวารัตน์ ม่วงพัฒน์. (2544). *การสร้างและศึกษาลักษณะของอิเล็กโทรดประเภทฟิล์มบางโปร่งแสง*. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีและวัสดุ, คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- บัญชา ชนบุญสมบัติ. (2544). *การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดีฟเฟรกชัน*. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น).
- พิเชษฐ ลิ่มสุวรรณ (2551). *เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- พิเชษฐ ลิ่มสุวรรณ และธนิศธา รัตนะ. (2547). *การวิจัยและพัฒนาการเคลือบผิวโลหะด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรม ระยะที่ 2 รายงานการวิจัยประจำปี 2547 ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยร่วมกับสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- มดี ห่อประทุม. (2548). *การศึกษาฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์โดยการเตรียมด้วยวิธี ดีซี รีแอคทีฟ แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง*. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา. (2543). *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการเบื้องต้น (Materials science research instruments: theories and basic principles)*. กรุงเทพฯ: สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สมเกียรติ สุกเดช. (2556). *เซมิคอนดักเตอร์ฟิสิกส์ (พิมพ์ครั้งที่ 6)*. กรุงเทพฯ: ภาควิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- สุธรรม ศรีหล่มลัก. (2554). *เอกซเรย์ดีฟเฟรกชันเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Bubert, H., & Jenett, H. (Eds.). (2003). *Surface and thin film analysis*. Dortmund Germany: Federal Republic of Germany.
- Bunshah, R. F. (1994). *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (2nd ed.). New Jersey: Noyes Publications.

- Chapman, B. (1980). *Glow discharge processes*. New York: John Wiley & Sons.
- Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H., & Hosono, H. (1997). P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Nature*, 389(6654), 939-942.
- Lan, W., Cao, W. L., Zhang, M., Liu, X. Q., Wang, Y. Y., Xie, E. Q., & Yan, H. (2009). Annealing effect on the structural, optical, and electrical properties of CuAlO₂ films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Materials Science*, 44(6), 1594-1599.
- Maissel, L. I., & Glang, R. (1970). *Handbook of Thin Film Technology*. New York: Mc Graw-Hill Book.
- Münz, W. D. (1991). The Unbalanced Magnetron: Current Status of Development. *Surface & Coatings Technology*, 48, 81-94.
- Ong, C. H., & Gong, H. (2003). Effects of aluminum on the properties of p-type Cu–Al–O transparent oxide semiconductor prepared by reactive co-sputtering. *Thin Solid Films*, 445(2), 299-303.
- Poopenya, P. (2015). First-principles study of electronic structures and thermoelectric properties of 2H–CuAlO₂. *Physics Letters A*, 379(9), 853-856.
- Reddy, A. S., Park, H.-H., Rao, G. M., Uthanna, S., & Reddy, P. S. (2009). Effect of substrate temperature on the physical properties of dc magnetron sputtered CuAlO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1-2), 401-405.
- Rickerby, D. S., & Matthews, A. (1991). *Advanced surface coatings: A handbook of surface engineering*. New York: Chapman and Hall.
- Smith, D. L. (1995). *Thin-film deposition: Principle and practice*. New York: McGraw-Hill.
- Tsuboi, N., Takahashi, Y., Kobayashi, S., Shimizu, H., Kato, K., & Kaneko, F. (2003). Delafossite CuAlO₂ films prepared by reactive sputtering using Cu and Al targets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9-10), 1671-1674.
- Vossen, J. L., & Kerns, W. (1978). *Thin Film Processes*. New York: Academic Press.
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: Principles technology and applications*. New Jersey: Noyes.
- Zhang, Y., Liu, Z., Zang, D., & Feng, L. (2014). Structural and opto-electrical properties of Cu–Al–O thin films prepared by magnetron sputtering method. *Vacuum*, 99, 160-165.

Zhang, Y. J., Liu, Z. T., Zang, D. Y., Che, X. S., Feng, L. P., & Bai, X. X. (2013). Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(12), 1672-1677.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามมาตรฐาน JCPDS ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

35-1401		Wavelength= 1.5418						*		
CuAlO ₂	2 _θ	Int	h	k	l	2 _θ	Int	h	k	l
Copper Aluminum Oxide	15.690	10	0	0	3	112.994	1	0	1	17
	31.696	40	0	0	6	115.187	2	2	1	4
	36.720	47	1	0	1	128.637	3	1	2	8
	37.861	100	0	1	2	138.417	3	3	0	0
	42.316	23	1	0	4	140.688	2	2	1	10
	46.351	9	0	0	9	146.765	1	0	2	16
	52.914	4	1	0	7	148.234	1	0	1	20
	57.271	30	0	1	8					
	65.321	26	1	1	0					
	66.161	5	0	0	12					
	66.930	15	1	0	10					
	67.632	1	1	1	3					
	72.488	1	0	1	11					
	74.418	9	1	1	6					
	77.330	2	0	2	1					
	78.051	6	2	0	2					
	80.968	2	0	2	4					
	85.284	3	1	1	9					
	90.318	2	0	1	14					
	92.398	3	2	0	8					
	100.305	3	1	1	12					
	101.009	3	0	2	10					
	104.724	2	1	0	18					
	109.964	2	0	0	18					
	111.325	1	2	1	1					
	112.087	4	1	2	2					

Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.
 Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.:
 Ref: Ishizawa, N., Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, Private Communication, (1984)
 Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)
 a: 2.8567(1) b: c: 16.943(1) A: C: 5.9310
 α: β: γ: Z: 3 mp:
 Ref: Ishiguro, T. et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 39, 564 (1983)
 Dx: 5.097 Dm: 5.060 SS/FOM: F₃₀ = 45(.0159 , 42)
 Color: Dark blue
 Prepared by solid state reaction of Cu₂O and Al₂O₃ at 1373 K in N₂ atmosphere. Chemical analysis (wt.%): Cu 51.8, Al 22.1, O 26.1. 3R polytype. Silicon used as an external stand. PSC: hR4. To replace 9-185. See ICSD 37261 (PDF 76-2398). Mwt: 122.53. Volume[CD]: 119.74.

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

ภาพที่ ก-1 มาตรฐาน JCPDS ของสารประกอบ CuAlO₂ แบบรอมโบฮีดรอล

77-2494		Wavelength= 1.54060						C		
CuAlO ₂	2 _θ	Int	h	k	l	2 _θ	Int	h	k	l
Copper Aluminum Oxide	15.652	109	0	0	2					
	31.607	306	0	0	4					
	36.20	49	1	0	0					
	37.090	999*	1	0	1					
	39.657	448	1	0	2					
	43.654	88	1	0	3					
	48.222	64	0	0	6					
	48.805	3	1	0	4					
	54.887	233	1	0	5					
	61.757	191	1	0	6					
	65.110	191	1	1	0					
	66.004	30	0	0	8					
	67.431	7	1	1	2					
	69.348	98	1	0	7					
	74.184	96	1	1	4					
	76.830	1	2	0	0					
	77.375	55	2	0	1					
	77.665	29	1	0	8					
	79.003	38	2	0	2					
	81.697	9	2	0	3					
	85.00	30	1	1	6					
	85.818	1	0	0	10					
	86.788	9	1	0	9					

Rad.: CuKα λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 4.08
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)
 Ref: Koehler, B.U., Jansen, M., Z. Anorg. Chem., 543, 73 (1986)
 Sys.: Hexagonal S.G.: P6₃/mmc (194)
 a: 2.863(2) b: c: 11.314(2) A: C: 3.9518
 α: β: γ: Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.
 Dx: 5.067 Dm:
 Peak height intensity. Heated above 1323-1573 K. R-factor: 0.019. PSC: hP8. See PDF 40-1037. Mwt: 122.53. Volume[CD]: 80.31.

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

ภาพที่ ก-2 มาตรฐาน JCPDS ของสารประกอบ CuAlO₂ แบบเฮกซะโกนอล

33-0448		Wavelength= 1.54056					*
CuAl ₂ O ₄		2 _θ	Int	h	k	l	
Copper Aluminum Oxide		19.029	4	1	1	1	
		31.294	55	2	2	0	
		36.867	100	3	1	1	
		44.855	16	4	0	0	
		55.695	16	4	2	2	
		59.420	25	5	1	1	
		65.292	35	4	4	0	
		74.219	3	6	2	0	
		77.465	7	5	3	3	
		82.772	3	4	4	4	
		91.071	4	6	4	2	
		94.214	8	7	3	1	
		99.478	3	8	0	0	
		111.424	6	7	5	1	
Rad.: CuKα1	λ: 1.54056	Filter:	d-sp: Diff.				
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ICor.: 1.1					
Ref: Lambert, Eysel, Mineralogical-Petrograph. Institute, Universitat Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1980)							
Sys.: Cubic	S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)						
a: 8.075	b:	c:	A:	C:			
α:	β:	γ:	Z: 8	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 4.579	Dm:	SS/FOM: F ₁₄ = 37(.0166 , 23)					
Color: Brown							
Under Ar-atmosphere decomposition starts at 870 C following the equation: 4 Cu Al ₂ O ₄ =4 Cu Al O ₂ +2 Al ₂ O ₃ +O ₂ . CuO (p.a., Merck)+ Al (O H) ₃ (reinst, Merck) heated for eight days at 950 C. Spinel type. Silicon used as an internal stand. PSC: cF56. To replace 2-1414. Mwt: 181.51. Volume[CD]: 526.54.							

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

ภาพที่ ก-3 มาตรฐาน JCPDS ของสารประกอบ CuAl₂O₄

48-1548		Wavelength= 1.540598					*
CuO		2 _θ	Int	h	k	l	
Copper Oxide		32.509	13	1	1	0	
		35.418	37	0	0	2	
		35.544	100	1	1	1	
		38.709	99	1	1	1	
		38.903	21	2	0	0	
		46.260	3	1	1	2	
		48.717	30	2	0	2	
		51.344	1	1	1	2	
		53.487	7	0	2	0	
		56.743	<1	0	2	1	
		58.265	10	2	0	2	
		61.526	20	1	1	3	
		65.813	10	0	2	2	
		66.222	15	3	1	1	
		66.449	<1	3	1	0	
		67.905	6	1	1	3	
		68.125	14	2	2	0	
		68.907	<1	2	2	1	
		71.683	<1	3	1	2	
		72.373	5	3	1	1	
		72.944	<1	2	2	1	
		74.978	6	0	0	4	
		75.245	5	2	2	2	
		79.733	<1	0	2	3	
		80.157	2	2	0	4	
		80.241	<1	1	1	4	
		82.362	4	3	1	3	
		83.065	2	2	2	2	
		83.568	2	3	1	2	
		83.568	1	4	0	0	
		86.533	1	4	0	2	
		86.775	<1	2	2	3	
		87.968	<1	1	1	4	
		88.054	<1	1	3	0	
		89.790	3	1	3	1	
		91.729	1	1	3	1	
		95.565	<1	2	0	4	
		98.392	1	2	2	3	
		98.392	0	2	2	4	
		99.684	2	3	1	3	
		101.935	<1	4	0	2	
		103.357	2	1	1	5	
		103.565	2	2	2	4	
		107.049	2	4	2	0	
		109.519	<1	1	3	3	
		110.170	3	4	2	2	
		111.191	<1	4	0	4	
		113.489	2	1	1	5	
		114.060	<1	4	2	1	
		114.060	3	3	1		
		115.744	1	1	3	3	
		116.838	<1	5	1	1	
		120.221	1	2	2	4	
		120.509	3	3	3	1	
Dx: 6.505	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 66(.0148 , 31)					
Integrated intensities. Cu ₂ (OH) ₃ N O ₃ was thermally decomposed to form CuO. This was annealed at 1000 C in air for 5 hours. CuO type. C.D. Cell: a=5.132, b=3.423, c=4.688, β=99.51, α/b=1.4993, c/b=1.3697, S.G.=A2/a(15). BaF ₂ used as an external stand. PSC: mC8. To replace 5-661. Mwt: 79.55. Volume[CD]: 81.22.							

2_θ Int h k l
120.509 3 1 5

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

ภาพที่ ก-4 มาตรฐาน JCPDS ของสารประกอบ CuO

50-0741		Wavelength= 1.54056					i
γ -Al ₂ O ₃		2 ₀	Int	h	k	l	
Aluminum Oxide		19.347	50	1	1	1	
		31.854	75	2	2	0	
		37.536	90	3	1	1	
		39.276	30	2	2	2	
		45.667	100	4	0	0	
		56.743	50	4	2	2	
		60.545	75	5	1	1	
		66.60	100	4	4	0	
		84.466	30	4	4	4	
Rad.: CuK α	λ : 1.54056	Filter: Quartz Mono	d-sp: Guinier				
Cut off:	Int.: Estimation	I/ICor.:					
Ref: Liddell, K., Univ. of Newcastle, Dept. of Mechanical, Materials & Manufacturing Engineering, England, UK, Private Communication. (1996)							
Sys.: Cubic	S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)						
a: 7.939(3)	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 11	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 3.722	Dm:	SS/FOM: F _g = 73(.0082 , 15)					

Al₂ Mg O₄ type. KCl used as an internal stand. PSC: cF55. See 10-425 for additional reflections below 1.146. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 500.38.

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

ภาพที่ ก-5 มาตรฐาน JCPDS ของสารประกอบ Al₂O₃ เฟส γ

46-1215		Wavelength= 1.5418					i
δ^* -Al ₂ O ₃		2 ₀	Int	h	k	l	
Aluminum Oxide		11.101	10	0	1	0	
		11.101	1	0	0		
		13.518	10	0	1	1	
		13.518	1	0	1		
		17.526	50	1	1	1	
		18.816	5	0	1	2	
		18.816	1	0	2		
		21.924	10	1	1	2	
		23.700	5	0	2	1	
		23.700	2	0	1		
		25.084	5	1	2	0	
		25.084	2	1	0		
		26.257	10	1	2	1	
		26.257	2	1	1		
		27.170	10	0	2	2	
		27.170	2	0	2		
		27.791	10	1	1	3	
		29.719	10	1	2	2	
		29.719	2	1	2		
		30.584	5	0	0	4	
		31.869	10	2	2	0	
		32.115	50	0	2	3	
		32.115	2	0	3		
		32.792	50	2	2	1	
		34.130	10	1	2	3	
		34.130	2	1	3		
		34.550	80	1	1	4	
		36.572	80	1	3	1	
Sys.: Orthorhombic	S.G.: P222 (16)						
a: 7.934	b: 7.956(1)	c: 11.711(2)	A: 0.9972	C: 1.4720			
α :	β :	γ :	Z: [16]	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 3.665	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 6(0.043 , 120)					
α -Alumina powder with a narrow particle size distribution was plasma sprayed into water. Contains small amount of α phase. Cell parameters determined by least squares refinement. Contains a domain structure derived from a quasi-periodic antiphase boundary of a defective spinel lattice. C.D. Cell: a=7.956, b=11.711, c=7.934, a/b=0.6794, c/b=0.6775, S.G.=P222(16). PSC: oP80. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 739.23.							


2 ₀	Int	h	k	l
65.918	5	1	1	8
66.553	80	4	4	0
67.257	100	0	4	6
67.312	100	4	0	6

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

ภาพที่ ก-6 มาตรฐาน JCPDS ของสารประกอบ Al₂O₃ เฟส δ^*

88-0107		Wavelength= 1.54060										C				
κ-Al ₂ O ₃		2 _θ	Int	h	k	l	2 _θ	Int	h	k	l	2 _θ	Int	h	k	l
Aluminum Oxide																
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		14.511	136	0	1	1	43.832	157	2	1	2	43.832	157	2	1	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 0.83		19.813	65	0	0	2	44.401	8	2	2	1	44.401	8	2	2	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		21.201	20	1	1	0	44.530	5	0	3	3	44.530	5	0	3	3
Ref: Olivier, B et al., J. Mater. Chem., 7, 1049 (1997)		21.316	13	0	2	0	45.989	8	1	1	4	45.989	8	1	1	4
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pna2 ₁ (33)		23.434	11	1	1	1	45.989	37	0	2	4	45.989	37	0	2	4
a: 4.8437(2) b: 8.33(3) c: 8.9547(4) A: 0.5815 C: 1.0750		28.236	59	1	2	0	47.485	32	2	2	2	47.485	32	2	2	2
α: β: γ: Z: 8 mp:		29.177	182	1	1	2	47.928	74	0	4	2	47.928	74	0	4	2
Ref: Ibid.		29.262	311	0	2	2	48.152	74	0	4	2	48.152	74	0	4	2
Dx: 3.749 Dm:		29.979	53	1	2	1	48.358	123	2	0	3	48.358	123	2	0	3
Peak height intensity, R-factor: 0.033. C.D. Cell: a=8.330, b=8.955, c=4.844, a/b=0.9302, c/b=0.5409, S.G.=Pc21n(33), PSC: oP40. At least one TF implausible. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 361.30.		31.821	514	0	1	3	48.525	198	1	3	3	48.525	198	1	3	3
		33.770	30	0	3	1	48.625	99	1	4	1	48.625	99	1	4	1
		34.734	999*	1	2	2	49.656	86	2	1	3	49.656	86	2	1	3
		36.954	116	1	1	3	49.693	39	1	2	4	49.693	39	1	2	4
		37.092	115	2	0	0	49.693	39	1	2	4	49.693	39	1	2	4
		37.296	50	1	3	0	51.027	5	2	3	1	51.027	5	2	3	1
		38.476	141	2	0	1	51.933	38	1	4	2	51.933	38	1	4	2
		38.676	246	1	3	1	52.200	43	0	1	5	52.200	43	0	1	5
		38.676	246	1	3	1	53.411	35	2	2	3	53.411	35	2	2	3
		40.024	7	2	1	1	54.229	1	2	3	2	54.229	1	2	3	2
		40.252	30	0	0	4	55.883	137	2	0	4	55.883	137	2	0	4
		41.599	122	1	2	3	56.034	201	1	3	4	56.034	201	1	3	4
		42.398	244	2	0	2	57.141	14	1	4	3	57.141	14	1	4	3
		42.583	639	1	3	2	58.152	5	3	0	0	58.152	5	3	0	0
		43.175	7	2	2	0	58.397	17	2	4	0	58.397	17	2	4	0
		43.418	42	0	4	0	58.543	9	1	5	0	58.543	9	1	5	0

2 _θ	Int	h	k	l	2 _θ	Int	h	k	l
59.146	12	3	1	1	78.045	33	1	1	7
59.268	10	1	2	5	78.320	18	0	5	5
59.268	2	3	3		78.839	2	0	4	6
59.387	11	2	4	1	79.007	2	4	0	0
59.532	10	1	5	1	79.515	8	2	6	0
60.688	5	0	4	4	79.870	15	4	0	1
61.570	18	3	2	0	80.004	8	4	1	0
61.570	0	3	5		80.376	11	2	6	1
62.065	59	3	1	2	81.035	16	1	2	7
62.301	42	2	4	2	81.138	17	3	3	4
62.513	29	1	5	2	81.138	2	4	5	
62.513	3	2	1		81.265	10	1	5	5
63.944	153	0	5	3	81.517	6	0	6	4
63.944	1	4	4		81.517	0	7	1	
64.679	212	2	0	5	81.779	4	1	4	6
64.817	468	1	3	5	82.072	9	3	4	3
65.345	20	3	2	2	82.339	16	2	5	4
65.758	11	2	1	5	82.444	23	4	0	2
65.986	9	2	3	4	82.947	24	2	6	2
66.993	382	3	3	0	82.947	4	2	0	
66.993	2	4	3		83.269	14	3	5	0
67.129	206	1	5	3	83.431	30	4	1	2
67.399	165	0	6	0	83.629	17	2	3	6
67.912	12	3	3	1	83.894	10	4	2	1
68.944	8	2	2	5	83.894	3	2	5	
69.188	16	2	5	1	84.123	5	3	5	1
69.622	30	1	2	6	84.457	15	1	6	4
69.931	123	3	2	3	84.457	1	7	1	
70.505	17	1	6	0	85.843	2	2	0	7
71.028	1	0	6	2	85.967	1	1	3	7
71.402	4	1	6	1	86.384	2	4	2	2
71.886	93	2	5	2	86.704	11	3	5	2
73.307	3	2	4	4	86.704	4	0	3	
73.437	2	1	5	4	86.825	18	2	1	7
74.112	5	1	6	2	86.971	26	0	0	8
74.112	2	3	5		86.971	1	7	2	
74.269	5	3	4	0	87.203	23	2	6	3
74.640	28	2	0	6	87.685	2	4	1	3
74.769	51	1	3	6	87.893	3	4	3	0
75.065	27	0	1	7	88.351	1	0	7	3
75.065	3	3	3		88.805	4	4	3	1
75.654	5	2	1	6	88.805	3	3	5	
76.296	39	2	5	3	89.766	7	2	2	7
77.765	5	3	4	2	89.994	4	2	5	5

 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
 PCPDFWIN v. 2.4

ภาพที่ ก-7 มาตรฐาน JCPDS ของสารประกอบ Al₂O₃ เฟส κ

ภาคผนวก ข
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่



วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม

มอบเกียรติบัตรฉบับนี้เพื่อแสดงว่า

พลาการ ขวัญสูงเนิน

นำเสนอผลงานวิจัย ภาคบรรยาย

ในการประชุมวิชาการระดับชาติ ครั้งที่ ๒

“นวัตกรรมการศึกษาเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน”

ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติสมเด็จพระนางเจ้าสิริกิติ์ พระบรมราชินีนาถ วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม

ให้ไว้ ณ วันที่ ๑๑ พฤศจิกายน ๒๕๕๙

รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ ดวงเดือน
รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ
ประธานคณะกรรมการดำเนินงาน

อาจารย์พรพิสุทธิ์ มงคลวนิช
อธิการบดีวิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม
ประธานคณะกรรมการอำนวยการ





Proceeding

การประชุมวิชาการระดับชาติ ครั้งที่ 2

STCCON 2016

**The 2nd National Conference 2016
on Innovative Education
for Sustainable Development**

“นวัตกรรมการศึกษา
เพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน”

วันที่ 11 พฤศจิกายน 2559

ณ หอประชุมใหญ่ ชั้น 4 อาคารเฉลิมพระเกียรติฯ
วิทยาลัยเทคโนโลยีสยาม

www.siamtechu.net



ผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดย
วิธี รีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปัตเตอร์ริง

Effect of Annealing Temperature on Properties of CuAlO_2 Thin Films
Prepared by Reactive DC Magnetron Co-sputtering Method

พลากร ขวัญสูงเนิน^{1,*} สุรสิงห์ ไชยคุณ¹ และ ธนัสถา รัตนะ¹

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา 169 ถนนลงหาดบางแสน ตำบลแสนสุข อำเภอเมือง
จังหวัดชลบุรี 20131

*ผู้ติดต่อ: gapjung16@gmail.com, 0801689842

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิกอน ด้วยเทคนิครีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปัตเตอร์ริง โดยให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับขณะเคลือบฟิล์มที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที หลังจากนั้นอบอ่อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 800 , 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงและศึกษาผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ โดยวิเคราะห์โครงสร้างผลึก ความหนาผิว องค์ประกอบธาตุ และลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค XRD, AFM, EDX และ FE-SEM จากผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบปกติอยู่ในรูปแบบอสัณฐาน ในขณะที่ฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนพบว่าเกิดพีคของ 2H-CuAlO_2 ที่ ระนาบ (100) และ (101) พีคของ 3R-CuAlO_2 ที่ระนาบ (0111) นอกจากนี้ยังพบพีคของ CuAl_2O_4 , CuO และ Al_2O_3 อีกด้วย ความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มขึ้น ความหนาผิวมีค่าอยู่ในช่วง 2.632 - 5.967 นาโนเมตร องค์ประกอบธาตุของฟิล์มที่เคลือบปกติและอบที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 1000 องศาเซลเซียส องค์ประกอบธาตุในเนื้อฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก และขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยมีขนาดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการอบอ่อน

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ โค-สปัตเตอร์ริง

Abstract

Copper aluminium oxide (CuAlO_2) thin films were deposited on Si (100) by reactive dc magnetron co-sputtering technique under substrate temperature of 200 °C for 60 minutes. After the deposition, specimens were annealed at temperature of 800, 900 and 1000 °C in the air ambience for 60 minutes. Preparation of thin films by sputtering method and the effect of annealing temperature on properties of CuAlO_2 thin films were studied. Crystal structure, roughness, elemental composition and surface morphology were determined by using XRD, AFM, EDX and FE-SEM techniques, respectively. The XRD results indicated that as-deposited films were amorphous while postannealing films showed that



2H-CuAlO₂ peaks at (100) and (101), 3R-CuAlO₂ peak at (0111). In addition, the peak of CuAl₂O₄, CuO, Al₂O₃ can be detected as well. The film thickness increases with increasing annealing temperature. The roughness of thin films were in the range of 2.632 - 5.967 nm. Elemental composition of the as-deposited film and postannealed films at temperature of 800 and 900 °C have a similar proportion, but when the annealing temperature was increase to 1000 °C affect the elemental composition has changed dramatically and the average grain size increases with increase of annealing temperature.

Keywords: Thin films; Copper Aluminium Oxide; Co-Sputtering

บทนำ

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีลักษณะโปร่งใสและนำไฟฟ้า (Transparent Conducting) เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronics) อย่างกว้างขวาง เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ [1], เซนเซอร์แก๊ส [2] และอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ [3] เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้จะต้องมีคุณสมบัติทางแสงและไฟฟ้า คือมีการส่งผ่านแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดีอีกด้วย จึงได้มีการนำเทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศมาใช้ในกระบวนการผลิตฟิล์มบางที่มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเพื่อที่จะใช้ในการสร้างอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ โดยสารกึ่งตัวนำนั้นมี 2 ชนิด จำแนกตามการนำไฟฟ้า ได้แก่ สารกึ่งตัวนำชนิดพี และสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งเมื่อนำสารกึ่งตัวนำชนิดพีและชนิดเอ็นมาต่อกันก็จะเรียกว่าเป็นอุปกรณ์รอยต่อพีเอ็น (p-n junction) เช่น ไดโอด ทรานซิสเตอร์ เป็นต้น

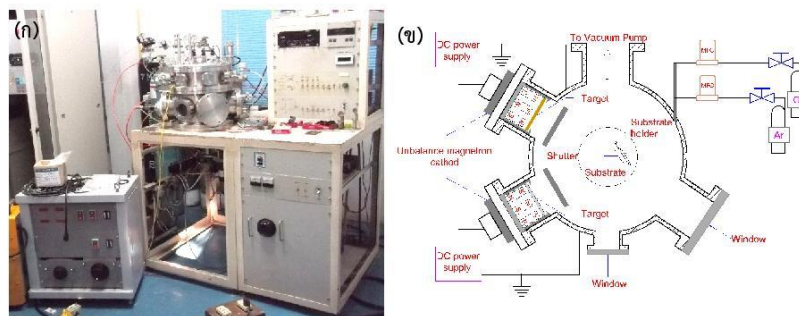
ฟิล์มบางที่จะนำมาใช้งานด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์นั้นเป็นประเภทฟิล์มบางออกไซด์โปร่งใสนำไฟฟ้า (Transparent Conducting Oxide : TCO) ซึ่งในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการค้นพบวัสดุตัวหนึ่งที่ น่าสนใจ คือ คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ (Copper Aluminium Oxide; CuAlO₂) ที่มีโครงสร้างแบบเดลลาฟอสไซด์ (Delafossite structure) จากการวิจัยโดย Kawazoe et al. [4] ด้วยเทคนิค Pulse Laser Deposition (PLD) โดยเคลือบลงบนแผ่นแซฟไฟร์ (Sapphire (001)) แสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีได้ดีที่อุณหภูมิห้อง ด้วยสภาพนำไฟฟ้า 1 S/cm จากนั้นก็ได้มีนักวิจัยหลายท่านสนใจที่จะศึกษาสมบัติเฉพาะอีกหลายด้านของคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน เช่น สมบัติทางแสง ไฟฟ้า และเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น Pulse Laser Deposition [4, 5], Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) [6], Wet-Chemical [7], Sputtering [8-10], Hydrothermal Method [11], Spray technique [12], Sol-Gel [13] และอื่นๆ แต่การเคลือบด้วยวิธีสปีดเตอริงนั้นเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง เพราะชั้นเคลือบแทรกลงไปในตัวสุบรองรับด้วย จึงยึดเกาะกับตัวสุบรองรับได้ดี และวิธีที่โดดเด่นวิธีหนึ่งของเทคนิคสปีดเตอริง คือ วิธีโค-สปีดเตอริง (Co-sputtering) [14] เนื่องจากเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถควบคุมอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มได้สะดวกและไม่ยุ่งยาก เนื่องจากใช้เป้าสารเคลือบสองชุด คือ ทองแดงและอลูมิเนียม ให้กระแสไฟฟ้าแก่เป้าสารเคลือบในอัตราส่วนที่ต้องการโดยเปรียบเทียบกับค่าyieldของสปีดเตอริง (Sputtering Yield) [15] บทความวิจัยนี้เป็นรายงานการผลการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ ด้วยวิธีเอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-

สปีดเตอริง เพื่อศึกษาโครงสร้างและผลของอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำวิจัยต่อไป

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ในงานนี้เตรียมด้วยวิธีอีพ็อกซ์ ดีซี แมกนีตรอน โคสปีดเตอริง ด้วยเครื่องเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศระบบ ดีซี อินบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ดังรูปที่ 1 ภาชนะสุญญากาศ (Vacuum Chamber) มีลักษณะเป็นทรงกระบอก ทำจากสแตนเลส มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 310.0 mm สูง 370.0 mm ภายในมีแท่นสำหรับวางวัสดุรองรับ ติดตั้งเป้าสารเคลือบ ทองแดง ความบริสุทธิ์ 99.97% และอลูมิเนียม ความบริสุทธิ์ 99.97% ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.0 นิ้ว ใช้อแก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอร์ (Sputtered Gas) และแก๊สออกซิเจน (99.999%) เป็นแก๊สไอพริกิริยา เครื่องสุญญากาศประกอบด้วย เครื่องสูบลอโรตารีเป็นเครื่องสูบลูกหลังและเครื่องสูบลูกไอเป็นเครื่องสูบลูกสูง ในส่วนของการวัดความดันใช้มาตรวัดความดันของ Balzers รุ่น TPG 300 โดยใช้หัววัดแบบพิรานี รุ่น TPR 010 และหัววัดแบบเพนนิ่ง รุ่น IKR 050 อัตราการไหลของแก๊สควบคุมด้วยเครื่องควบคุมการไหลมวลแก๊สของ BOC-EDWARDS รุ่น 825 Series B



รูปที่ 1 (ก) ลักษณะเครื่องเคลือบฟิล์มบาง และ (ข) ไดอะแกรมของระบบ ดีซี แมกนีตรอน โคสปีดเตอริง

ในส่วนการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เริ่มจากทำความสะอาดวัสดุรองรับ ซึ่งประกอบด้วย แผ่นซิลิกอน (100) และกระจกสไลด์ ก่อนนำไปวางในภาชนะสุญญากาศที่ตำแหน่งห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบ 13 cm แล้วลดความดันในภาชนะสุญญากาศให้ได้ความดันพื้นฐาน 5.0×10^{-5} mbar จากนั้นปล่อยแก๊สอาร์กอนให้ได้ความดัน 3.0×10^{-3} mbar ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับในขณะที่ทำการเคลือบฟิล์มที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จ่ายกระแสไฟฟ้าแก่เป้าทองแดง (I_C) 400 mA และเป้าอลูมิเนียม (I_A) 1500 mA โดยก่อนการเคลือบจะต้องทำการสปัตเตอร์เพื่อทำความสะอาดหน้าเป้าสารเคลือบ (pre-sputtering) ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนบริเวณหน้าเป้าสารเคลือบเป็นเวลา 2 นาที โดยปิดแผ่นบัง (shutter) ที่ติดตั้งอยู่ระหว่างเป้าสารเคลือบกับแท่นวางวัสดุรองรับ และปล่อยแก๊สออกซิเจนให้ได้ความดัน 3.5×10^{-3} mbar แล้วจึงเริ่มเคลือบฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ เป็นเวลา 60 นาที ตามเงื่อนไขที่



กำหนดไว้ดังตารางที่ 1 พิล์มบางที่เคลือบได้บางส่วนจะถูกนำไปอบอ่อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

ฟิล์มบางทั้งหมดจะนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ยี่ห้อ BRUKER AXS รุ่น D8 DISCOVER ใช้ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.540600 \text{ \AA}$) ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียงคงที่เท่ากับ 2 องศา ทำการสแกนมุม 2 θ จาก 10 - 80 องศา ศึกษาลักษณะพื้นผิวและความหยาบผิว (R_{rms}) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM) ยี่ห้อ Park Systems รุ่น XE-120 ลักษณะพื้นผิว ภาคตัดขวางและความหนาของฟิล์มบาง ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) ยี่ห้อ Hitachi รุ่น s4700 ศึกษาองค์ประกอบธาตุของฟิล์มด้วย EDAX ซึ่งต่อพ่วงกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ LEO รุ่น 1450VP

ตารางที่ 1 เงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์

ตัวแปรในการเตรียมฟิล์มบาง	รายละเอียด (หน่วย)
ความดันพื้นฐาน	5.0×10^{-5} mbar
เป้าสารเคลือบ	ทองแดง (99.97%) และอลูมิเนียม (99.9995%)
อัตราการไหลของแก๊ส Ar : O ₂	5.0 : 7.0 sccm
กระแสไฟฟ้า	
- เป้าทองแดง	400 (mA)
- เป้าอลูมิเนียม	1500 (mA)
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับชิ้นงาน	13 (cm)
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ	60 (min)
เวลาที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง	60 (min)
อุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง	800, 900, 1000 (°C)

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์เคลือบบนแผ่นซิลิกอน (100) ที่อบอ่อนที่อุณหภูมิการต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD รูปที่ 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่เคลือบปกติ และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่เคลือบปกตินั้นพบเพียงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ความเข้มต่ำที่มุม 2 θ ประมาณ 53.4 องศา ซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 48-1548 ของสารประกอบ CuO ที่มีโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก (Monoclinic) ที่ระนาบ (020) เท่านั้น แสดงว่าเนื้อฟิล์มส่วนใหญ่อยู่ในรูปแบบอสัณฐาน

เมื่อนำฟิล์มบางไปอบอ่อนในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ตรวจพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ความเข้มต่ำที่มุม 2 θ ประมาณ 35.8 และ 37.2 องศา สอดคล้องกับสารประกอบ CuAlO₂ ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 77-2494 ที่ระนาบ (100) และ (101) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) โดยระนาบ (101) ของ CuAlO₂ นั้นไม่เด่นชัดมากนักเนื่องจากมันซ้อนทับกับระนาบ (200)

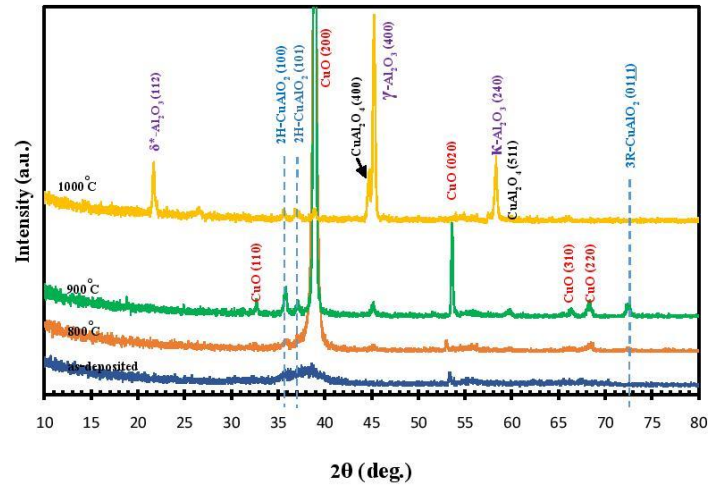


ของ CuO และที่มุม 2θ เท่ากับ 72.6 องศา พบที่การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ความเข้มต่ำซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-1401 ของสารประกอบ CuAlO₂ ที่ระนาบ (0111) ซึ่งที่ระนาบนี้มีโครงสร้างเป็นแบบบรอมไบฮีดรัล (Rhombohedral) และพบว่าที่การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CuO ที่ระนาบ (200) มีความเข้มเพิ่มขึ้นสูงมากอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ระนาบ (020) นั้นมีความเข้มลดลงเล็กน้อย และยังพบที่การเลี้ยวเบนที่มุม 2θ ประมาณ 68.3 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (220) ของสารประกอบ CuO และที่มุม 2θ เท่ากับ 45.2 องศา ยังตรวจพบที่การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับระนาบ (400) ของสารประกอบ Al₂O₃ เฟส γ ซึ่งสอดคล้องกับมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 50-0741 อีกด้วย

สำหรับฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นั้นตรวจพบที่การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CuAlO₂ ที่ระนาบ (100) นั้นมีความเข้มสูงขึ้น เนื่องจากมีการก่อตัวเป็นผลึกได้ดีขึ้น และที่ที่ระนาบ (101) ก็แยกจากที่ (200) ของ CuO อย่างชัดเจน นอกจากนั้นยังพบที่การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ CuAl₂O₄ ที่มุม 2θ เท่ากับ 60.1 องศา สอดคล้องกับระนาบ (511) ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 33-0448 และที่ของ CuO ที่มุม 2θ ประมาณ 32.8, 38.7, 53.6, 66.5 และ 68.3 องศา สอดคล้องกับระนาบ (110), (200), (020), (310) และ (220) ตามลำดับ และความเข้มของที่ γ-Al₂O₃ ที่ระนาบ (400) ยังเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย

ตัวอย่างฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าที่ของ CuAlO₂ ที่ระนาบ (100) และ (101) นั้นมีความเข้มลดลง ที่ของ CuAlO₂ ที่ระนาบ (0111) ที่ของ CuAl₂O₄ ที่ระนาบ (511) และที่ของ CuO ที่ระนาบ (110), (020), (310) และ (220) นั้นหายไป นอกจากนั้นที่ของ CuO ที่ระนาบ (200) มีความเข้มลดลงอย่างมาก เมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส แต่กลับพบที่ของ CuAl₂O₄ ที่ระนาบ (400) ที่มุม 2θ เท่ากับ 44.8 องศา ที่ของ γ-Al₂O₃ มีความเข้มสูงขึ้นอย่างมาก และยังพบที่ของ δ*-Al₂O₃ (JCPDS เลขที่ 46-1215) และ κ-Al₂O₃ (JCPDS เลขที่ 88-0107) ที่มุม 2θ เท่ากับ 21.7 และ 58.3 องศา ตามลำดับ

เมื่อนำฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ไปวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดมี ทองแดง (Cu) อลูมิเนียม (Al) และออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบในสัดส่วนต่างๆ กัน ซึ่งจากฟิล์มที่เคลือบปกติ และฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีปริมาณอะตอมของทองแดงลดลงเล็กน้อย ในขณะที่อะตอมของอลูมิเนียม และออกซิเจนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มเป็น 900 องศาเซลเซียส ปริมาณอะตอมของทองแดงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่อลูมิเนียมกับออกซิเจนนั้นลดลง แต่เมื่ออุณหภูมิของการอบเพิ่มเป็น 1,000 องศาเซลเซียส ปริมาณของทองแดงลดลงอย่างมาก จากที่เคลือบปกติ 38.31% เป็น 3.97% ปริมาณอลูมิเนียมเพิ่มขึ้นจาก 9.97% เป็น 18.18% ในขณะที่ปริมาณของออกซิเจนนั้นเพิ่มขึ้นอย่างมาก จาก 51.72% เป็น 77.85% ดังตารางที่ 2



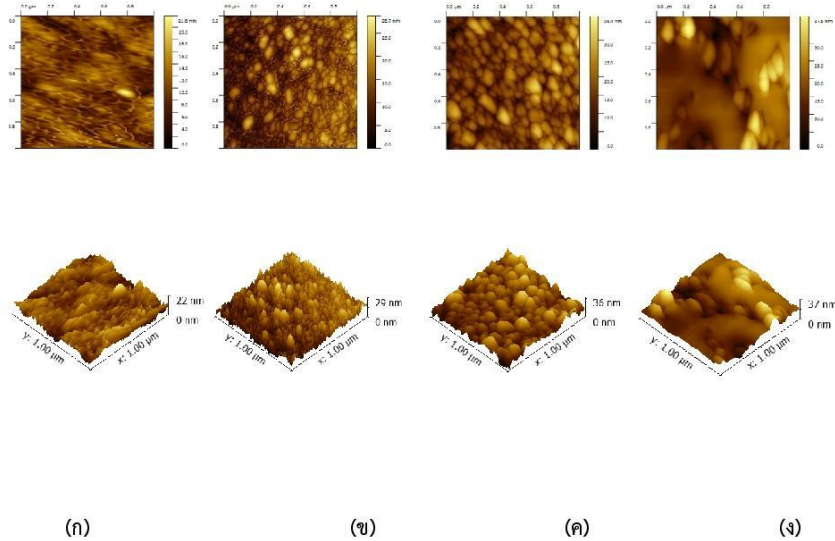
รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิการอบต่าง ๆ

ตารางที่ 2 องค์ประกอบธาตุที่มีอยู่ในเนื้อฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิการอบต่าง ๆ

อุณหภูมิการอบ (°C)	Cu (At.%)	Al (At.%)	O (At.%)	Cu/Al
เคลือบปกติ	38.31	9.97	51.72	3.84
800	34.44	12.35	53.21	2.79
900	37.97	10.08	51.95	3.77
1000	3.97	18.18	77.85	0.22

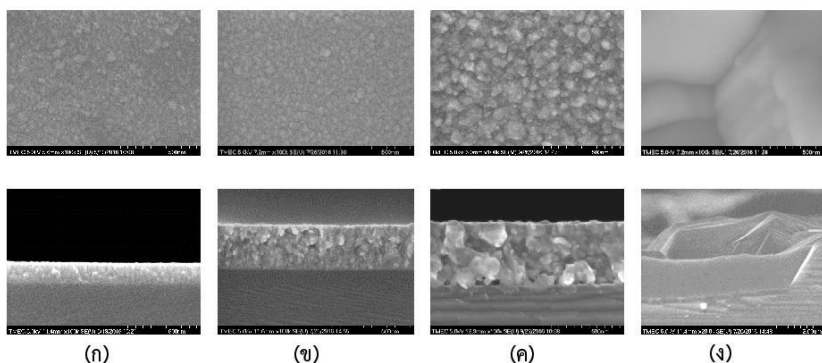
รูปที่ 3 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิต่างๆ

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM พบว่า ฟิล์มที่เคลือบปกติมีเกรนขนาดเล็กและแหลมกระจายทั่วพื้นผิวฟิล์ม แต่ฟิล์มบางที่อบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าเกรนมีการเกาะกลุ่มกัน มีลักษณะกลม มีทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่กระจายทั่วพื้นผิว เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มเป็น 900 องศาเซลเซียส เกรนมีลักษณะกลม ขนาดใหญ่ และเกาะกลุ่มกันมากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มสูงขึ้นเป็น 1000 องศาเซลเซียส เกรนมีลักษณะหลอมรวมกัน และมีเม็ดกลม กระจายอยู่ทั่วไป ส่วนรากที่สองของความหยาบผิวเฉลี่ยกำลังสอง (R_{rms}) ของฟิล์มที่เคลือบปกติมีค่า 2.632 nm และเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส ความหยาบผิวนั้นเพิ่มขึ้นตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 3



รูปที่ 3 ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์
(ก) เคลือบปกติ, (ข) 800 °C, (ค) 900 °C และ (ง) 1000 °C

รูปที่ 4 เป็นการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มบางคอปเปอร์ออกไซด์ ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าโครงสร้าง เกรน และลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเปลี่ยนแปลง และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มบาง ฟิล์มบางที่เคลือบปกติมีเกรนขนาดเล็กกระจายทั่วไป บนผิวฟิล์มแบบไม่สม่ำเสมอ สำหรับฟิล์มบางที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าเกรนมีความหนาแน่นมากขึ้นขนาดสม่ำเสมอและใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มเป็น 900 องศาเซลเซียส เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น มีลักษณะกลมและกระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วผิวฟิล์ม แต่เมื่ออุณหภูมิของการอบเป็น 1000 องศาเซลเซียส พบเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างมาก สำหรับภาคตัดขวางของฟิล์มบางนั้นสังเกตได้อย่างชัดเจนว่ามีความหนาแน่นของเกรนมากขึ้นตามอุณหภูมิของการอบอ่อน โดยฟิล์มบางที่เคลือบปกติมีความหนาแน่นน้อยที่สุดเท่ากับ 146 นาโนเมตร และมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการอบอ่อน ซึ่งมีความหนาแน่นมากที่สุด 4740 นาโนเมตร เมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4 ภาพลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางที่ได้จากเทคนิค FE-SEM ของฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ (ก) เคลือบปกติ, (ข) 800 °C, (ค) 900 °C และ (ง) 1000 °C

ตารางที่ 3 ความหนาและรากที่สองของความหยาบผิวเฉลี่ยของฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ที่อุณหภูมิการอบอ่อนต่างกัน

อุณหภูมิการอบอ่อน (°C)	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)
เคลือบปกติ	146	2.632
800	298	4.579
900	420	5.168
1000	4740	5.967

สรุปผลและเสนอแนะ

ฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ในงานวิจัยนี้เตรียมโดยวิธี รีเอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง ที่อุณหภูมิของวัสดุรองรับเท่ากับ 200 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิของการอบอ่อนนั้นมีผลต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่ได้ ฟิล์มบางที่เคลือบปกตินั้นมีลักษณะอสัณฐาน เมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเป็นโครงสร้าง CuAlO_2 ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิของการอบ 900 องศาเซลเซียส ความหนาและความหยาบของผิวฟิล์มที่เคลือบปกติเท่ากับ 146 นาโนเมตร และ 2.632 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อฟิล์มบางผ่านการอบอ่อนทำให้ความหนาและความหยาบผิวเพิ่มขึ้นและเพิ่มขึ้นมากที่สุดเท่ากับ 4740 นาโนเมตร และ 5.967 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อฟิล์มบางถูกอบที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

การเตรียมฟิล์มบางในปัจจุบันสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งในแต่ละวิธีนั้นก็จะมีข้อดี-ข้อเสียแตกต่างกันออกไป ซึ่งในบทความวิจัยนี้ได้นำเสนอการเตรียมฟิล์มบางคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธี รีเอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน โค-สปีดเตอริง ด้วยการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ และหลังจากการเคลือบก็ผ่านการอบอ่อนในบรรยากาศปกติ เพื่อให้มีการเกิดผลึกใหม่อีกครั้ง ซึ่งข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถควบคุมองค์ประกอบธาตุได้จากการให้กระแสไฟฟ้าที่เป้าสารเคลือบตามต้องการ ผลงานวิจัยนี้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการวิจัยและพัฒนาการเตรียมฟิล์มบางของสารประกอบออกไซด์ ทั้งนี้ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในเชิงลึกเกี่ยวกับเงื่อนไขที่มีผลต่อ



โครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบาง เช่น บรรยากาศที่ใช้ในการอบอ่อนฟิล์มบาง ความดันย่อยของแก๊สไอปฏิกิริยา กระแสไฟฟ้าที่ให้แก่เป้าสารเคลือบ เป็นต้น เพื่อนำไปศึกษาและพัฒนาสมบัติของฟิล์มบางในด้านต่างๆ เช่น แสง ไฟฟ้า และเทอร์โมอิเล็กทริกส์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ 2559 และผู้วิจัยขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ในแก๊สครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Suriwong, T., Thongtem, T., Thongtem, S. (2015). CuAlO₂ powder dispersed in composite gel electrolyte for application in quasi-solid state dye-sensitized solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 39, pp. 348-354.
- [2] Thirumalairajan, S. and Mastelaro, V.R. (2016). A novel organic pollutants gas sensing material p-type CuAlO₂ microsphere constituted of nanoparticles for environmental remediation, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 223, pp. 138-148.
- [3] Banerjee, A.N., Maity, R., Ghosh, P.K. and Chattopadhyay, K.K. (2005). Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p-CuAlO₂ thin films, *Thin Solid Films*, vol. 474, pp. 261-266.
- [4] Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H. and Hosono, H. (1997). P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature*, vol. 389, pp. 939-942.
- [5] Neumann-Spallart, M., Pai, S.P. and Pinto, R. (2007). PLD growth of CuAlO₂, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8641-8644.
- [6] Wang, Y., Gong, H., Zhu, F., Liu, L., Huang, L. and Huan, A.C.H. (2001). Optical and electrical properties of p-type transparent conducting Cu-Al-O thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 85, pp. 131-134.
- [7] Banerjee, A., Chattopadhyay, K.K. and Joo, S.W. (2011). Wet-chemical dip-coating preparation of highly oriented copper-aluminum oxide thin film and its opto-electrical characterization, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 406, pp. 220-224.
- [8] Lan, W., Cao, W.L., Zhang, M., Liu, X.Q., Wang, Y.Y., Xie, E.Q. and Yan, H. (2009). Annealing effect on the structural, optical, and electrical properties of CuAlO₂ films deposited by magnetron sputtering, *Journal of Materials Science*, Vol. 44, pp. 1594-1599.
- [9] Reddy, A.S., Park, H.-H., Rao, G.M., Uthanna, S. and Reddy, P.S. (2009). Effect of substrate temperature on the physical properties of dc magnetron sputtered CuAlO₂ films, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 474, pp. 401-405.



- [10] Zhang, Y.J., Liu, Z.T., Zang, D.Y., Che, X.S., Feng, L.P. and Bai, X.X. (2013). Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 74, pp. 1672-1677.
- [11] Sato, T., Sue, K., Tsumatori, H., Suzuki, M., Tanaka, S., Kawai-Nakamura, A., Saitoh, K., Aida, K. and Hiaki, T. (2008). Hydrothermal synthesis of CuAlO₂ with the delafossite structure in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 46, pp. 173-177.
- [12] Bouzidi, C., Bouzouita, H., Timoumi, A. and Rezig, B. (2005). Fabrication and characterization of CuAlO₂ transparent thin films prepared by spray technique, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 118, pp. 259-263.
- [13] Bu, I.Y.Y. (2013). Optoelectronic properties of novel amorphous CuAlO₂/ZnO NWs based heterojunction, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 60, pp. 160-168.
- [14] Ong, C.H. and Gong, H. (2003). Effects of aluminum on the properties of p-type Cu–Al–O transparent oxide semiconductor prepared by reactive co-sputtering, *Thin Solid Films*, Vol. 445, pp. 299-303.
- [15] พิเชษฐ ลีสมุวรรณ (2551). เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ, กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี