

การเคลือบและการวิเคราะห์ฟิล์มบางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เจอร์แมนเนียมแอน-
ติโมนีเทลลูไรด์เตรียมด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง
DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THERMOELECTRIC
Ge₂Sb₂Te₅ THIN FILMS PREPARED BY PULSED DC MAGNETRON
SPUTTERING PROCESS

อินทิรา นวลขำ

INTIRA NUALKHAM

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-030-022

การเคลือบและการวิเคราะห์ฟิล์มบางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เจอร์แมนเนียมแอน-
ติโมนีเทลลูไรด์เตรียมด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THERMOELECTRIC
Ge₂Sb₂Te₅ THIN FILMS PREPARED BY PULSED DC MAGNETRON
SPUTTERING PROCESS

อินทิรา นวลขำ

INTIRA NUALKHAM

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-030-022

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THERMOELECTRIC
 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ THIN FILMS PREPARED BY PULSED DC MAGNETRON
SPUTTERING PROCESS

INTIRA NUALKHAM

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2019

KMITL-2019-SC-M-030-022

COPYRIGHT 2019

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเคลือบและการวิเคราะห์ฟิล์มบางเทอร์โมอิเล็กทริกเจอร์แมน-เนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์เตรียมด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง
ชื่อนักศึกษา	นางสาวอินทิรา นวลขำ
รหัสประจำตัว	59605085
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
พ.ศ.	2562
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.มติ ห่อประทุม

บทคัดย่อ

ในงานนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง GeSbTe (GST) โดยใช้เทคนิคดีซีพัลส์แมกนีตรอนสปัตเตอริง แบบพัลส์ซึ่งจากเป้า $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ศึกษาผลของอุณหภูมิการอบที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ของฟิล์มบาง GeSbTe ขั้นตอนการอบ จะทำการอบในเตาเผาแบบสูญญากาศ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิการอบที่แตกต่างกัน ฟิล์มที่ได้อยู่นั้นแสดงองค์ประกอบองค์ประกอบที่ไม่ใช่แบบเดียวกันกับเป้าสารเคลือบ ซึ่งเป็นผลมาจากอัตรา การเคลือบ ที่แตกต่างกันของ Ge, Sb และ Te ฟิล์มบาง GeSbTe แสดงโครงสร้างเฟสแบบอสัณฐานและเปลี่ยนเป็นเฟส เป็น polycrystalline หลังจากการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ขั้นตอนการ อบทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นแบบ Face Center Cubic ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพ นำไฟฟ้าที่สูงและค่า Power factor 10^5 S/cm และ 9.8×10^{-3} W/mK² ตามลำดับ เมื่อได้รับการอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

คำสำคัญ : ความถี่พัลส์ เจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ ดีซีพัลส์ เทอร์โมอิเล็กทริกส์

Thesis Title	Deposition and characterization of thermoelectric $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films prepared by pulsed DC magnetron sputtering process
Student Name	Miss Intira Nualkham
Student ID	59605085
Degree	Master of Science (applied physics)
Department	Physics
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Year	2562
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Aparporn Sakulalavek
Thesis Co-advisor	Dr. Mati Horprathum

Abstract

In this work, GeSbTe (GST) thin films were prepared by pulsed DC magnetron sputtering technique using a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ target. The effects of annealing temperature on microstructural, electrical and thermoelectrical properties of the GeSbTe thin films were investigated. The annealing process was performed in a vacuum furnace under argon gas atmosphere at different annealing temperatures. The as-deposited films showed a non-stoichiometric composition of the target, resulting from the different sputtering yields of the Ge, Sb, and Te. As-deposited GST thin films exhibited an amorphous one and were then transform into a polycrystalline phase after annealing at the temperature of 200°C . The annealing process driven a phase transition to metastable cubic phase that played an important role in enhancing the Seebeck coefficient. The maximum electrical conductivity and power factor of 10^5 S/cm and 9.8×10^{-3} W/mK², respectively were obtained at the annealing temperature of 250°C .

Keywords : DC pulsed, GeSbTe, pulse frequency, thermoelectric

กิตติกรรมประกาศ

สำหรับความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. อภาภรณ์ สุกุลกระเวก ดร. มติ ท่อประทุม และ ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดาณูภาพ เป็นอย่างมาก สำหรับแนวทางและคำแนะนำที่มีส่วนสำคัญในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอขอบพระคุณสถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังและหน่วยปฏิบัติการ Optical thin film (OTL) สวทช. ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณคณาจารย์ในสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้ความรู้และให้คำปรึกษา รวมทั้งแนะนำแนวทางในการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้น

ขอขอบคุณบทความวิจัย หนังสือ รวมทั้งเอกสารอ้างอิงต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ซึ่งข้าพเจ้าได้ใช้ศึกษาหาความรู้ไขข้อข้องใจเกี่ยวกับการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ และพนักงานทุกคน ในสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังและหน่วยปฏิบัติการ Optical thin film (OTL) สวทช. สำหรับคำปรึกษา และความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์พร้อมทั้งกำลังใจที่มีให้กันตลอดมา

สุดท้ายคุณงามความดีที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แก่บิดา มารดา และครอบครัว ที่เคารพ ที่คอยให้การสนับสนุน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า

อินทิรา นวลขำ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย (TH SarabunPSK 16).....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก	4
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect).....	4
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)	6
2.1.3ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect).....	6
2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	7
2.2.1 สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์	7
2.2.2 สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์	8
2.2.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบเซลล์คู่ควบพี-เอ็น.....	9
2.3 สมบัติทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	10
2.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)	10
2.3.2 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity).....	11
2.2.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)	11
2.2.4 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริต (Figure of Merit)	11
2.4 สมบัติของวัสดุเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe).....	12
2.5 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง.....	13
2.5.1 การก่อเกิดฟิล์มบาง.....	15
2.6 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering).....	17
2.6.1 กระบวนการสปัตเตอริง.....	17
2.6.2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ	19
2.6.3 ค่าyield ของสปัตเตอริง (sputtering yield: S)	19
2.6.4 โกลว์ดีสชาร์จ	20
2.6.5 ระบบเคลือบแบบ พัลส์ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (pulsed DC - Magnetron puttering).....	22

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7 การวิเคราะห์และการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	23
2.7.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Driffractrometer.....	23
2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field EmissionElectron Microscope, FE-SEM)	25
2.7.3 การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (energy dispersive x-ray Spectro- photometry,EDS)	26
2.7.4 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค (ZEM-3).....	28
2.8 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review).....	30
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	33
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	40
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	52
เอกสารอ้างอิง	53
ภาคผนวก	56
ภาคผนวก ก	57
ประวัติผู้เขียน.....	58

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงตัวอย่างสารประกอบซาลโคจีนไนด์ที่เกิดจากการรวมกันของธาตุใน หมู่ที่ 6 (ซาลโคเจน).....	12
ตารางที่ 2.2 แสดงพลังงานขีดเริ่มของเป่าสารเคลือบแต่ละชนิด	20
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง GeSbTe	36
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขที่ใช้ในการอบฟิล์มบาง GeSbTe	37
ตารางที่ 4.1 แสดงความหนาของฟิล์มบาง GeSbTe ของความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 200 kHz	40
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนา (thickness) ของความถี่พัลส์ที่ 25, 50, 100 และ 200 kHz ที่นำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส	42
ตารางที่ 4.3 แสดงความเข้มข้นของอะตอม (atomic concentration atomic concentration atomic concentration atomic concentration) ของความถี่พัลส์ที่ 25, 50, 100 และ 200 kHz ที่นำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส	46
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง $Ge_2Sb_2Te_5$ แต่ละอุณหภูมิการวัดและแต่ละ อุณหภูมิการอบ	49
ตารางที่ 4.5 แสดงค่า Seebeck coefficient ของฟิล์มบาง $Ge_2Sb_2Te_5$ แต่ละอุณหภูมิการวัดและแต่ ละอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ	50
ตารางที่ 4.6 แสดงค่า Power factor ของฟิล์มบาง $Ge_2Sb_2Te_5$ แต่ละอุณหภูมิการวัดและแต่ละ อุณหภูมิที่ใช้ในการอบ	51

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 วงจรอย่างง่ายของการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค	5
รูปที่ 2.2 วงจรอย่างง่ายของการเกิดปรากฏการณ์เพลทีเยอร์	6
รูปที่ 2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน	7
รูปที่ 2.4 ซิลิกอน (Si) ที่เจือปนด้วยโบรอน (B) ทำให้ขาดิเล็กตรอน 1 ตัว เป็นสารกึ่ง- ตัวนำชนิดพี	8
รูปที่ 2.5 ภาพซิลิกอน (Si) ที่เจือปนด้วยแอนติโมนี (Sb) ทำให้เกิดิเล็กตรอนอิสระเกินมา 1 ตัวเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น	9
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของเทอร์โมอิเล็กทริกแบบเซลคู่ควบพี-เอ็น	10
รูปที่ 2.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	10
รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของวัสดุ GeSbTe (ก) โครงสร้างแบบอสัณฐาน (ข) โครงสร้างแบบ FCC (ค) โครงสร้างแบบ HCP	13
รูปที่ 2.9 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสญญากาศ	14
รูปที่ 2.10 การก่อเกิดฟิล์มบาง	16
รูปที่ 2.11 กระบวนการเกิดสปัตเตอร์ริง	18
รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าทะลายและผลคูณระหว่างความดัน (p) และระยะระหว่างอิเล็กโทรด (d)	22
รูปที่ 2.13 สัญญาณการทำงานของพัลส์ดีซี	23
รูปที่ 2.14 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD)	24
รูปที่ 2.15 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก	24
รูปที่ 2.16 เครื่อง Field Emission Electron Microscope (FE-SEM)	25
รูปที่ 2.17 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง FE-SEM	26
รูปที่ 2.18 ผลที่ได้จากการวัด EDS	27
รูปที่ 2.19 แสดงเครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3	28
รูปที่ 2.21 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	28
รูปที่ 2.22 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน	29
รูปที่ 2.23 แสงวงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า	29
รูปที่ 3.1 Si wafer และ SiO ₂ บน Si ที่ติดลงบนฐานรอง	33
รูปที่ 3.2 แผนภาพประกอบการอธิบาย	36
รูปที่ 3.3 ชิ้นงานที่ถูกใส่ไว้ในท่อควอตซ์	37
รูปที่ 3.4 เครื่องอบที่ใช้ในการอบชิ้นงาน	37
รูปที่ 3.5 เครื่องมือการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer : XRD)	38
รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชั่น (Field Emission Electron Microscope, FESEM)	39
รูปที่ 3.7 แสดงการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	39

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะโครงสร้างแบบอสมฐานของฟิล์มบาง GeSbTe ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกัน คือ 25, 50, 100 และ 200 kHz จากการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	40
รูปที่ 4.2 แสดงถึงความหนาที่ลดลงเมื่อความถี่พัลส์เพิ่มมากขึ้น	41
รูปที่ 4.3 แสดงถึงคาบเวลาที่ต่างกันเมื่อความถี่พัลส์แตกต่างกันเมื่อให้คาบเวลาของ pulse-off เป็น 1 μ s เท่ากัน.....	42
รูปที่ 4.4 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบาง Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ ที่ทำการเคลือบด้วยความถี่พัลส์ 200 KHz ที่อบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่ทำการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FE-SEM).....	42
รูปที่ 4.5 แสดงถึงความหนาที่แตกต่างกันของฟิล์ม Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 300 kHz จากนั้นนำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	43
รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะโครงสร้างแบบอสมฐานของฟิล์มบาง GeSbTe ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 200 kHz จากการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	44
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบาง Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 200 kHz และทั้งหมดทำการอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ (a) 150, (b) 200, (c) 250 และ (d) 300 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์, XRD โดยมีระนาบเด่นคือ (200), (220) และ (111) นั่นคือโครงสร้างแบบ Face – center cubic.....	45
รูปที่ 4.8 แสดงความเข้มข้นของอะตอม (atomic concentration) ของความถี่พัลส์ที่ 25, 50, 100 และ 200 kHz ที่นำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	46
รูปที่ 4.9 แสดงค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ ที่อบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ (a) 200, (b) 250 และ (c) 300 องศาเซลเซียส.....	48
รูปที่ 4.10 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง GeSbTe ที่ 50 kHz ที่อบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	49
รูปที่ 4.11 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แตกต่างกันของฟิล์มบาง Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ ที่ความถี่พัลส์ 100 kHz และอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	50

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.12 แสดงค่า Power factor ที่แตกต่างกันของฟิล์มบาง GeSbTe ที่ความถี่พัลส์ 100 kHz และอับด้วยอุณหภูมิที่ต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	51

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

วัสดุชาลโคจีไนด์ (Chalcogenide materials) โดยเฉพาะวัสดุที่ประกอบไปด้วยเจอร์เมเนียม (Ge) แอนติโมนี (Sb) และเทลลูเรียม (Te) เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจมากในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนเป็นสองโครงสร้างที่มั่นคงอย่างโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) และโครงสร้างแบบผลึก (crystalline) ได้ [1] โดยโครงสร้างแบบผลึกจะแสดงในรูปของโครงสร้างแบบ face-centered-cubic (FCC) และโครงสร้างแบบ hexagonal-close-pack (HCP) [2] วัสดุเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) นั้น สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย โดยสมบัติเด่นของวัสดุเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) คือการที่เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี จึงนิยมนำไปใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric material)

โดยจะใช้ค่า ZT หรือ Dimensionless figure of merit ในการกำหนดประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งสามารถหาค่า ZT ได้จากสมการ

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (1.1)$$

เมื่อ	S	คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient, V/K)
	σ	คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, $\Omega \cdot m^{-1}$)
	K	คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, W/Km)
	T	คือ อุณหภูมิ (Temperature, K)

จากสมการที่ (1.1) การที่จะทำให้ค่า ZT มีค่าที่ดีนั้น ควรจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับสภาพนำไฟฟ้าที่สูง ในขณะที่เดียวกันก็ต้องมีสภาพนำความร้อนที่ต่ำด้วย เจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีสภาพนำไฟฟ้าที่สูง [3] และมีสภาพนำความร้อนที่ต่ำ [4] โดยทั่วไปนิยมทำเป็นฟิล์มบาง (Thin film) จากการศึกษาของหลายงานวิจัย พบว่าฟิล์มบาง GeSbTe จะมีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีก็ต่อเมื่ออัตราส่วนของฟิล์มเป็น $Ge_2Sb_2Te_5$ และวิธีที่ปลูกฟิล์มสามารถควบคุมอัตราส่วนของฟิล์มบาง GeSbTe ได้เป็นอย่างดีนั้น คือการเตรียมด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง (sputtering) เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถควบคุมง่ายและสามารถกำหนดความหนาของฟิล์มได้ ซึ่งการเตรียมฟิล์มบาง GeSbTe ในขั้นต้น ฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งสามารถปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์มให้กลายเป็นโครงสร้างแบบผลึก (crystalline) ได้หลายวิธีด้วยกัน โดยวิธีที่นิยมใช้คือการนำไปอบ (Annealing) จากการศึกษาวิจัยอื่นๆ ทำให้ทราบว่า โครงสร้างผลึกที่ให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุดนั้น คือโครงสร้างแบบ face-

centered-cubic อย่างไรก็ตาม เพื่อประสิทธิภาพที่ดีของฟิล์ม การเตรียมฟิล์มในขั้นแรกจึงมีความสำคัญอย่างมาก ปัจจุบันเริ่มมีการเตรียมฟิล์มบาง GeSbTe ด้วยวิธีการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสเปคโตริง สิ่งที่น่าสนใจของแหล่งจ่ายพลังงานแบบดีซีพัลส์นั้นคือ ให้พลังงานการสเปคโตริงสูงและมีการทำงานเป็นแบบเปิด (pulse on) กับปิด (pulse off) โดยระยะเวลาเปิดปิดนี้ จะทำให้มีการสะสมความร้อนบนฐานรองฟิล์มต่ำ ทั้งยังมีระยะเวลาในช่วงของ pulsed off ให้อะตอมของเป้าสารเคลื่อนที่ตกลงบนฐานรองรับสามารถจัดเรียงตัวได้ดีขึ้น

งานวิจัยนี้สนใจการเคลือบฟิล์มบาง GeSbTe ด้วยวิธีการดีซีพัลส์แมกนีตรอนสเปคโตริง เพื่อให้ได้ส่วนของฟิล์มบาง GeSbTe ให้อยู่ในอัตราส่วน Ge : Sb : Te เป็น 2 : 2 : 5 โดยตัวแปรที่ต้องการศึกษาคืออิทธิพลของความถี่พัลส์ (pulse frequency) ที่มีผลต่อฟิล์มบาง GeSbTe จากนั้นจะศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ (Annealing temperature) ที่มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง GeSbTe

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาความถี่พัลส์ (pulse frequency) ที่มีผลต่อโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง GeSbTe ซึ่งเคลือบโดยวิธีดีซีพัลส์แมกนีตรอนสเปคโตริง
- 2) เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ออบที่มีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง GeSbTe

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมฟิล์มบาง GeSbTe บนซิลิกอน (silicon wafer) และซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide) โดยวิธีดีซีพัลส์แมกนีตรอนสเปคโตริง และกำหนดให้ความถี่พัลส์ (pulse frequency) เป็น 25, 50, 100 และ 200 kHz
- 2) อบฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 150, 200, 250, และ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (Ar) เป็นเวลา 30 นาที
- 3) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)
- 4) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

- 5) วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive Spectrometry, EDS)
- 6) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้มีองค์ความรู้เกี่ยวกับอิทธิพลของความถี่พัลส์ (pulse frequency) ที่มีผลต่ออัตราส่วนของฟิล์มบาง GeSbTe ที่เคลือบโดยวิธีดีซีพัลส์แมกนีตรอนสปัตเตอริง
- 2) ทำให้มีองค์ความรู้ด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมากขึ้น
- 3) เพื่อนำความรู้ที่ได้ ไปใช้พัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น
- 4) เพื่อให้เกิดกระบวนการคิดวิเคราะห์ รวมทั้งฝึกการแก้ปัญหาให้เป็นระบบ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ผู้วิจัยกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก สมบัติที่จำเป็นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและประสิทธิภาพในการผันพลังงาน รวมถึงการพัฒนาสมบัติ บางประการของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกใช้ในงานวิจัยให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ทั้งนี้ผู้วิจัยได้แบ่งหัวข้อ เพื่อเรียบเรียงให้เกิดความเข้าใจดังหัวข้อต่อไปนี้

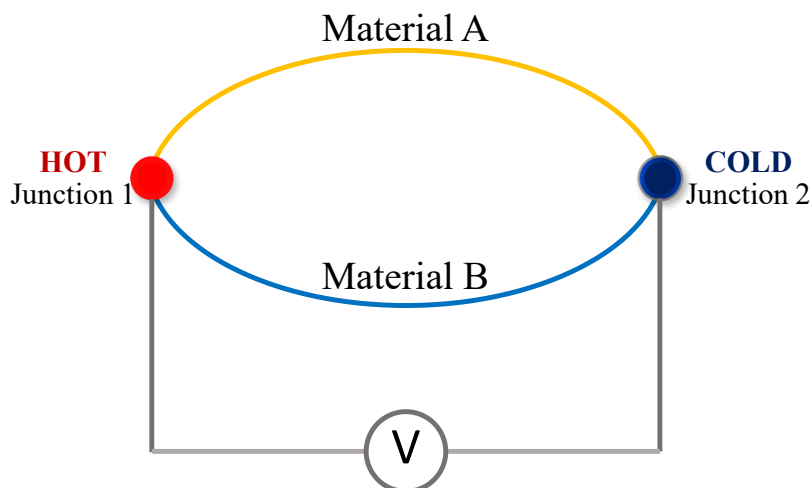
- 2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.3 สมบัติทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.4 สมบัติของฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe)
- 2.5 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง
- 2.6 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering)
- 2.7 การวิเคราะห์และการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.8 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริก เป็นสมบัติของวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า หรือสามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็นได้ โดยอาศัยการสั่นของอนุภาคโฟนอน (phonon) ภายในโครงสร้างของวัสดุที่เป็นของแข็งและเป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอน (electron) และ โฮล (hole) จากที่มีอุณหภูมิสูงไปยังที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า การเคลื่อนดังกล่าวจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าออกมา ซึ่งประกอบไปด้วยสามปรากฏการณ์ ได้แก่ ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect) และ ปรากฏการณ์ ทอมสัน (Thomson effect) โดยทั้งสามปรากฏการณ์มีหลักการพื้นฐานดังต่อไปนี้

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ปรากฏการณ์ซีเบคถูกค้นพบโดย โทมัส โยฮันน์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ในปี ค.ศ.1821 โดยกล่าวว่า เมื่อให้ความร้อนที่รอยต่อของตัวนำสองชนิดจะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรปิด



รูปที่ 2.1 วงจรอย่างง่ายของการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค

จากรูปที่ 2.1 แสดงการต่อกันของเส้นลวดจากวัสดุตัวนำสองชนิด จากนั้นให้อุณหภูมิบริเวณรอยต่อทั้งสองด้านไม่เท่ากัน โดยอุณหภูมิด้านหนึ่งจะสูงกว่าอุณหภูมิอีกด้านหนึ่ง จึงเกิดการถ่ายเทอุณหภูมิจากรอยต่อที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังรอยต่อที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าเพื่อให้ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล ส่งผลให้พาหะอิสระเคลื่อนที่ตามทิศทางการถ่ายเทของอุณหภูมิ (Temperature Gradient) และเนื่องด้วยวัสดุตัวนำของ เส้นลวดที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ต่างกัน ส่งผลให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างจุดเชื่อมต่อของเส้นลวดวัสดุตัวนำทั้งสอง ดังเป็นไปตามสมการที่ 2.1

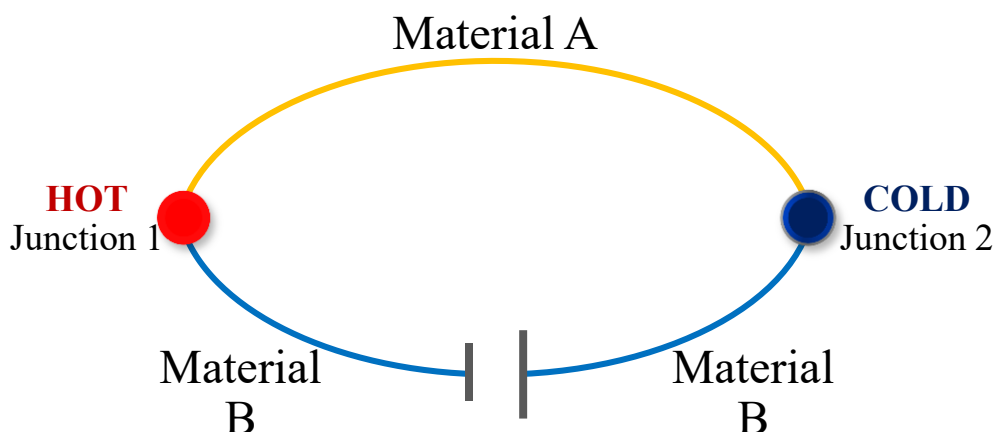
$$S_{AB} = \frac{V_S}{\Delta T} = S_A - S_B \quad (2.1)$$

เมื่อ	V_S	คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างจุดสองจุด (V)
	S_A	คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุตัวนำชนิด A (V/K)
	S_B	คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุตัวนำชนิด B (V/K)
	S_{AB}	คือ ผลต่างของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุตัวนำสองชนิด (V/K)
	ΔT	คือ ผลต่างอุณหภูมิระหว่างจุดสองจุด (K)

โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะสามารถเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่นำมาใช้งาน ถ้าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) จะให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เป็นลบ และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) จึงจะให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ถูกค้นพบโดย ยีน เพลทีเยอร์ ชาร์เลส อะธานเนส (Jean Charles Athanase Peltier) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ในปี ค.ศ.1834 โดยกล่าวไว้ว่า เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำ ความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางไหลของกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 2.2 วงจรอย่างง่ายของการเกิดปรากฏการณ์เพลทีเยอร์

จากรูปที่ 2.2 แสดงการต่อกันของเส้นลวดจากวัสดุตัวนำสองชนิด โดยจะจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงให้กับเส้นลวดตัวนำทั้งสองชนิด ส่งผลให้บริเวณรอยต่อของวัสดุตัวนำเกิดการคายความร้อนหรือดูดความร้อนขึ้น ซึ่งอัตราการดูดหรือการคายความร้อนจะเป็นสัดส่วนกับกระแสไฟฟ้า ดังเป็นไปตามสมการที่ 2.2

$$\pi_{AB} = \frac{q}{I} \quad (2.2)$$

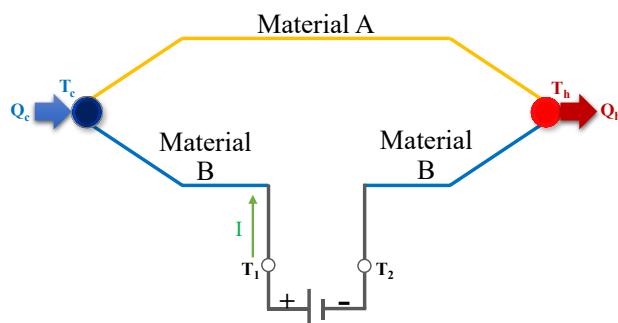
เมื่อ q คือ พลังงานความร้อนที่เข้าหรือออกบริเวณรอยต่อ (J)

π_{AB} คือ สัมประสิทธิ์ของเพลทีเยอร์ของระบบ (J/A)

I คือ กระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบ (A)

2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect)

ปรากฏการณ์ทอมสันถูกค้นพบโดย วิลเลียม ทอมสัน (William Thomson) นักฟิสิกส์ชาวสก็อต ในปี ค.ศ. 1954 โดยกล่าวไว้ว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำไฟฟ้าสองจุดที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน ทิศทางความร้อนขึ้นอยู่กับการไหลของกระแสไฟฟ้าจากจุดเย็นไปจุดร้อนหรือจากจุดร้อนไปจุดเย็น”



รูปที่ 2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน

2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์

วัสดุที่นำมาใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์นั้น จะเป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) คือ วัสดุที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างวัสดุที่เป็นตัวนำไฟฟ้ากับวัสดุที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ นั่นคือ ที่อุณหภูมิเข้าใกล้ศูนย์เคลวิน (K) สารกึ่งตัวนำจะไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ เนื่องจาก เนื้อวัสดุกึ่งตัวนำจะเป็นผลึกโควาเลนซ์ อิเล็กตรอนทั้งหมดที่อยู่ในเนื้อวัสดุจะถูกตรึงอยู่ในพันธะโควาเลนซ์ ซึ่งเป็นพันธะที่ทำให้อะตอมสามารถยึดเหนี่ยวอยู่ด้วยกันได้ ทำให้ไม่มีอิเล็กตรอนที่เป็นอิสระอยู่ในผลึก เมื่อไม่มีอิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ จึงทำให้สารกึ่งตัวนำไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ แต่ในอุณหภูมิสูงกว่าปกติ อิเล็กตรอนบางส่วนจะได้รับพลังงานจากความร้อนเพียงพอที่จะทำให้หลุดออกจากพันธะกลายเป็นอิเล็กตรอนที่อิสระและสามารถเคลื่อนที่ได้ สารกึ่งตัวนำจึงสามารถนำไฟฟ้าได้

นอกจากการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแล้ว ยังขึ้นอยู่กับสิ่งไม่บริสุทธิ์ที่เจือปนอยู่ในเนื้อสารด้วย ดังนั้นเราจึงแบ่งประเภทสารกึ่งตัวนำได้เป็น 2 ประเภท คือ สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ และสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์

2.2.1 สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ที่เรียกว่า สารกึ่งตัวนำชนิด Intrinsic จะมีค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากับค่าความหนาแน่นของโฮล ดังที่กล่าวไปในตอนต้นว่าที่อุณหภูมิเข้าใกล้ศูนย์เคลวินหรือ ศูนย์องศาสัมบูรณ์ จะไม่มีอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเคลื่อนที่ได้ภายในโครงสร้างของวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ทำให้สารกึ่งตัวนำไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่าศูนย์องศาสัมบูรณ์ หรือมีการผ่านสนามไฟฟ้าที่มีความเข้มของสนามมากพอเข้าไป วิธีการนี้จะทำให้อิเล็กตรอนบางส่วนหลุดออกจากพันธะ เมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกมา จะทำให้เกิดช่องว่างขึ้น เรียกแทนช่องว่างนี้ว่า โฮล (Hole) และเมื่อมีช่องว่างเกิดขึ้น จะมีอิเล็กตรอนตัวอื่นเคลื่อนที่เข้ามาแทนในตำแหน่งโฮลถัด ๆ กัน การเคลื่อนที่เข้ามาแทนที่ของอิเล็กตรอนเป็นเส้นตรง ทำให้มองได้ว่าโฮลมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงในทิศตรงข้ามกับทิศที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วย

เช่นกัน ทั้งที่จริงแล้วโฮลนั้นอยู่กับที่ ถ้าใส่สนามไฟฟ้าให้สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ อิเล็กตรอนอิสระจะเคลื่อนที่ตรงข้ามกับทิศของสนามไฟฟ้า ส่วนโฮลจะเคลื่อนที่ทิศเดียวกับทิศของสนามไฟฟ้า การนำไฟฟ้าจึงเกิดขึ้นได้จากการเคลื่อนของอิเล็กตรอนอิสระและโฮล

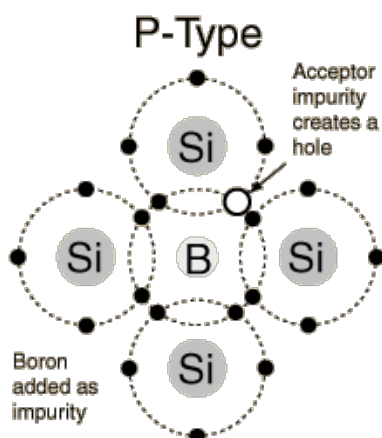
2.2.2 สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์

การนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์นั้นเกิดได้บางสถานะเท่านั้น และเนื่องจากสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์นั้น มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระอยู่น้อย จึงทำให้การนำไฟฟ้าเป็นไปได้ไม่ดีนัก ดังนั้นเพื่อเป็นการปรับปรุงสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ให้มีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น จึงมีการผสมสารเจือปนบางอย่างให้กับสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ จึงเรียกสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการใส่สารเจือปนว่า สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ สารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) และสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type)

1) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (P-type)

สารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) เกิดจากสารกึ่งตัวนำที่เจือเอาอะตอมของสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่าเข้าไป จะทำให้ขาดอิเล็กตรอนไปหนึ่งตัว เกิดเป็นช่องว่างหรือโฮล (hole) อิสระขึ้น ที่ทำหน้าที่นำไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำชนิดนี้จะมีความหนาแน่นของโฮล มากกว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

สารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-Type) ทำได้โดยการผสมสารเจือปนแอกเซ็ปเตอร์ (Acceptor) ในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ในอัตราส่วนที่พอเหมาะ ซึ่งสารเจือปนแอกเซ็ปเตอร์จะทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนอิสระ (Acceptor) เป็นธาตุหมู่ III ได้แก่ โบรอน (B) แกลเลียม (Ga) อลูมิเนียม (Al) และอินเดียม (In) ซึ่งหลังจากการเจือปนแอกเซ็ปเตอร์ ที่เป็นธาตุหมู่ III ไปในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ที่เป็นธาตุในหมู่ IV ซึ่งมีอิเล็กตรอนในวงนอกสุด 4 ตัว จะทำให้อิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำหายไป 1 ตัว ทำให้เกิดช่องว่าง หรือ โฮล ขึ้นในสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ และเนื่องจากมีอิเล็กตรอนในผลึกหายไป ทำให้ประจุลบน้อยกว่าประจุบวก ดังนั้น สารกึ่งตัวนำชนิด P จึงมีประจุเป็นบวก

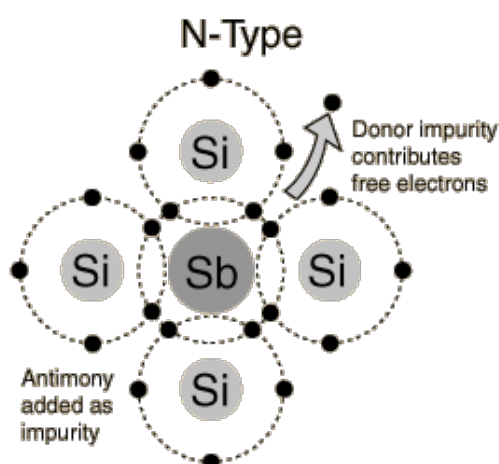


รูปที่ 2.4 ซิลิกอน (Si) ที่เจือปนด้วยโบรอน (B) ทำให้อิเล็กตรอน 1 ตัว เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี

2) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (N-type)

สารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) เกิดจากสารกึ่งตัวนำที่เจือเอาอะตอมของธาตุที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าเข้าไฟ และเหลืออิเล็กตรอนอิสระเกินมาหนึ่งตัวทำหน้าที่นำไฟฟ้า การกึ่งตัวนำชนิดนี้ จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากกว่าความหนาแน่นของโฮล

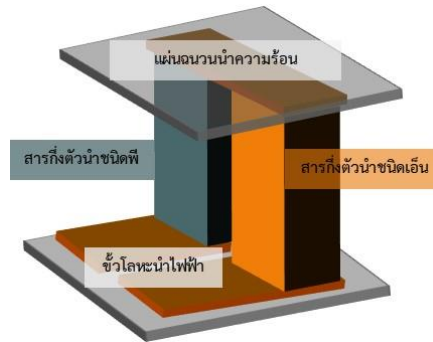
สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-Type) ทำได้โดยการผสมสารเจือปนโดเนอร์ (Donor) ในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ ในอัตราส่วนที่พอเหมาะ ซึ่งสารเจือปนโดเนอร์จะทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนอิสระ (Donor) เป็นธาตุหมู่ V ได้แก่ ฟอสฟอรัส (P) อาเซนิก (As) และแอนติโมนี (Sb) ซึ่งหลังจากการเจือปนโดเนอร์ที่เป็นธาตุหมู่ V ไปในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ที่เป็นธาตุในหมู่ IV ซึ่งมีอิเล็กตรอนในวงนอกสุดเพียง 4 ตัว จึงทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระเกินมาในสารกึ่งตัวนำ 1 ตัว โดยอิเล็กตรอนอิสระที่เกินมานั้น สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระในผลึกของสารกึ่งตัวนำชนิดนี้ ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ และเนื่องจากในผลึกมีอิเล็กตรอนเกินมา ทำให้มีประจุลบมากกว่าประจุบวก ดังนั้น สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จึงมีประจุเป็นลบ



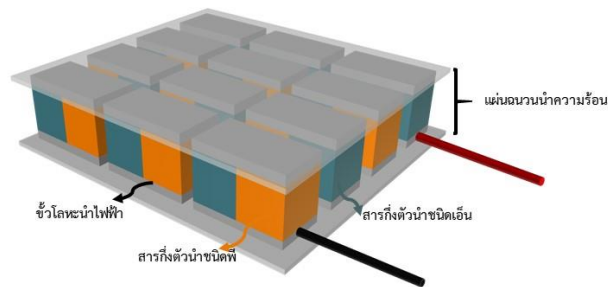
รูปที่ 2.5 ภาพซิลิกอน (Si) ที่เจือปนด้วยแอนติโมนี (Sb) ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระเกินมา 1 ตัวเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

2.2.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบเซลล์คู่ควบพี-เอ็น

โดยทั่วไปเทอร์โมอิเล็กทริกแบบเซลล์คู่ควบพี-เอ็นนั้น จะทำงานโดยอาศัยปรากฏการณ์ซีเบค ดังที่ได้กล่าวมาในหัวข้อ 2.1.1 ซึ่งจะประกอบขึ้นจากวัสดุสารกึ่งตัวนำสองชนิดด้วยกันคือสารกึ่งตัวนำชนิดพี และสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยจะนำทั้งสองตัวมาเชื่อมต่อกันด้วยวงจรแบบอนุกรม รวมทั้งใช้วัสดุที่ทำจากโลหะนำไฟฟ้ามาเชื่อมต่อสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดเข้าด้วยกันเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าให้กระแสไหลผ่าน จากนั้นจึงนำแผ่นฉนวนที่สามารถนำความร้อนได้ดีมาประกบทั้งบนและล่างเพื่อสร้างความต่างกันของอุณหภูมิให้เกิดขึ้นภายในระบบ



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของเทอร์โมอิเล็กทริกแบบเซลล์คู่ควบพี-เอ็น



รูปที่ 2.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

2.3 สมบัติทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

2.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) คือค่าเฉพาะของวัสดุตัวอย่างนั้นๆ ศึกษาโดยการวัดแรงดันไฟฟ้าของวัสดุเมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิ (ด้านร้อนกับด้านเย็น) จึงเกิดการแพร่ของอิเล็กตรอนจากด้านที่มีอุณหภูมิสูงไปด้านที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ซึ่งเป็นผลให้ความหนาแน่นของพาหะเปลี่ยนไปด้วย ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะขึ้นอยู่กับสภาพการนำไฟฟ้า และค่าความหนาแน่นของพาหะ ดังสมการ

$$s(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{N(E)}{n} + \left(\frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \right] \quad (2.3)$$

เมื่อ	k_B	คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann's
	e	คือ ประจุอิเล็กตรอน
	$N(E)$	คือ ความหนาแน่นของสถานะพลังงาน
	n	คือ ความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า
	T	คือ อุณหภูมิที่ใช้วัด

จากสมการจะเห็นได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค จะแปรผกผันกันกับค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า นั่นคือ เมื่อค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้ามากจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อยลง ดังนั้น สำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นสารกึ่งตัวนำนั้น จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงมาก เมื่อเทียบกับวัสดุที่เป็นโลหะ

2.3.2 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

ค่าสภาพนำความร้อน (κ) คือความสามารถในการถ่ายเทความร้อนของวัสดุ จากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า โดยค่าสภาพนำความร้อนจะขึ้นอยู่กับค่าความนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระกับค่าความนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (โฟนอน) โดยมีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (2.4)$$

เมื่อ κ คือ ค่าสภาพนำความร้อน

κ_l คือ ค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (โฟนอน)

κ_e คือ ค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

2.3.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

ค่าสภาพนำไฟฟ้า (σ) เป็นสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) ในภาวะที่วัสดุยอมให้ประจุไฟฟ้าไหลผ่าน หรือถ่ายโอนประจุไฟฟ้าได้ มีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\sigma = ne\mu \quad (2.5)$$

เมื่อ σ คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า

n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

μ คือ สภาพคล่องของพาหะ

e คือ ประจุของอิเล็กตรอน

2.3.4 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริต (Figure of Merit)

จากที่ได้กล่าวมาในสมการที่ 1.1 นั้น ว่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถวัดได้จากค่า ZT หรือ Dimensionless figure of merit ซึ่งจะพิจารณาความสัมพันธ์จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ที่แบ่งเป็นค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ (κ_e) กับค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (โฟนอน) (κ_l) และค่า

สภาพนำไฟฟ้า (σ) นอกจากนี้ยังพิจารณาในค่าของ เพาเวอร์แฟกเตอร์ (Power factor) นั่นคือ-
เทอมของ $s^2\sigma$ ด้วย โดยค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์จะเป็นค่าที่ใช้ในการบ่งบอกกำลังไฟฟ้าความร้อนใน
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

2.4 สมบัติของวัสดุเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe)

วัสดุจำนวนมากที่สามารถเปลี่ยนเฟสกลับไปกลับมาได้ระหว่างสถานะสองสถานะ
ยกตัวอย่างเช่นวัสดุในกลุ่มของโลหะออกไซด์ต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นนิกเกิล ออกไซด์ (Nickel oxide)
แทนทาลัม ออกไซด์ (Tantalum oxide) หรือจะเป็นวัสดุในกลุ่มสารกึ่งตัวนำก็สามารถเปลี่ยนเฟสได้
อาทิ amorphous silicon หรือ metal-semiconductor-metal structure เป็นต้น นอกจากนี้วัสดุ
ทั้ง 2 กลุ่มข้างต้นแล้ว ยังมีวัสดุอีกกลุ่มหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนเฟสได้เช่นกันและกำลังได้รับความสนใจ
อยู่ในขณะนี้คือวัสดุในกลุ่มซัลโคจีไนด์ (Chalcogenide)

สารในกลุ่มซัลโคจีไนด์ถูกค้นพบและนำออกมาเผยแพร่เป็นครั้งแรกในปี ค.ศ.1968 โดย S.R.
Ovshinsky ซัลโคจีไนด์เป็นโลหะผสมที่เกิดจากการรวมกันของธาตุในหมู่ที่ 6 ของตารางธาตุแบบเพ
อริออดิก (periodic) ตั้งแต่ 1 ธาตุขึ้นไป ซึ่งมีคุณลักษณะพิเศษเฉพาะตัวที่สามารถเปลี่ยนเฟสกลับไป
กลับมาระหว่างโครงสร้างของวัสดุที่มีความเป็นระเบียบกับความไม่เป็นระเบียบได้ วัสดุในกลุ่มซัลโค-
จีไนด์เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในการนำไปใช้งานมากที่สุดโดยเฉพาะการนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์เก็บ
ข้อมูลสารสนเทศแบบแสง ซึ่งการเปลี่ยนเฟสของสารสามารถควบคุมได้จากขนาดและช่วงเวลาในการ
ให้ความร้อนที่ได้จากเลเซอร์ ผลที่ได้จะทำให้ค่าการสะท้อนของแสงมีค่าแตกต่างกันไป ซึ่งสารในกลุ่ม
ซัลโคจีไนด์นั้นสามารถแยกย่อยออกไปได้อีกหลายกลุ่ม ตามจำนวนของสารที่นำมาาร่วมกันเป็น
สารประกอบ เช่นสารประกอบที่เกิดจากการรวมกันของธาตุ 2 ธาตุ, 3 ธาตุ หรือ 4 ธาตุ ดังแสดงใน
ตารางที่ 1.1

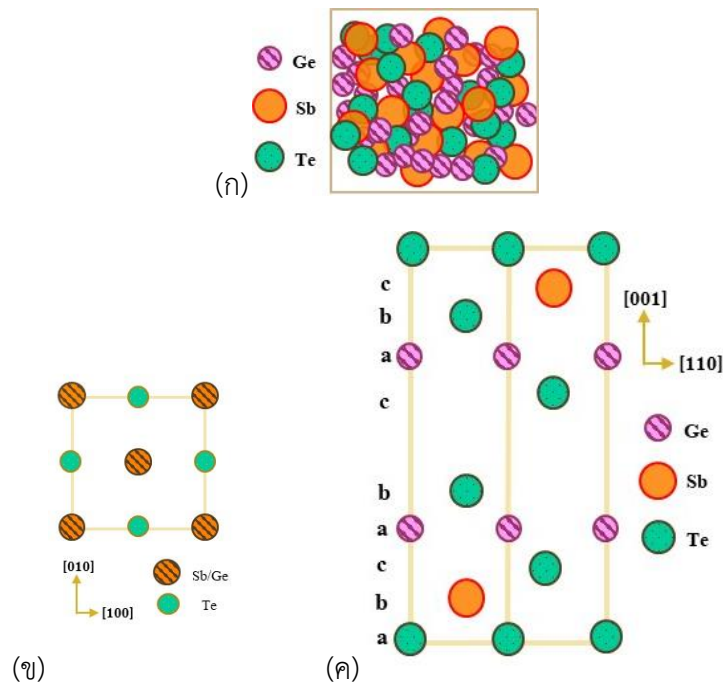
ตารางที่ 1.1 ตารางแสดงตัวอย่างสารประกอบซัลโคจีไนด์ที่เกิดจากการรวมกันของธาตุในหมู่ที่ 6
(ซัลโคเจน)

Binary	Ternary	Quaternary
GaSb	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	AgInSbTe
InSb	InSbTe	(GeSn)SbTe
InSe	GeSeTe	GeSb(SbTe)
Sb ₂ Te ₃	SnSb ₂ Te ₄	Te ₈₁ Ge ₁₅ Sb ₂ S ₂
GeTe	InSbGe	

นอกจากนี้ สารประกอบซัลโคจีไนด์ยังมีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีอีกด้วย วัสดุ
เจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด

พี (P-type) ที่นำไฟฟ้าได้ดี ทั้งยังให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง และที่สำคัญคือค่าสภาพนำความร้อน เนื่องจากการสั่นของผลึก (lattice thermal conductivity) ที่ต่ำ จึงเป็นวัสดุที่ดีที่นิยมนำมาใช้เป็น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเป็นสามแบบ ด้วยกันคือ โครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) โครงสร้างแบบ face-centered-cubic (FCC) และโครงสร้างแบบ hexagonal-close-pack (HCP)



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของวัสดุ GeSbTe (ก) โครงสร้างแบบอสัณฐาน (ข) โครงสร้างแบบ FCC (ค) โครงสร้างแบบ HCP [5]

ซึ่งโครงสร้างทั้งสามแบบสามารถเปลี่ยนไปเมื่อมีการให้พลังงานแก่อะตอมของสาร ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ การให้พลังงานนั้นมีได้หลายรูปแบบ แต่ที่ได้รับความนิยมคือการให้ความร้อนแก่ฐานรองรับขณะเคลือบ (heat substrate) และการอบ (Annealing)

2.5 เทคนิคการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบในสุญญากาศหรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการตกเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยวบนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางในระดับนาโนเมตร ทั้งนี้ “ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกันเป็นชั้นบางๆ” ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย โดยพื้นฐานแล้วกระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

1) การสร้างสารเคลือบ (Source) ทั้งนี้สารเคลือบอาจอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอ หรือแก๊ส แต่สารเคลือบขณะทำการเคลือบนั้นจำเป็นต้องอยู่ในรูปของไอ ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อนหรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

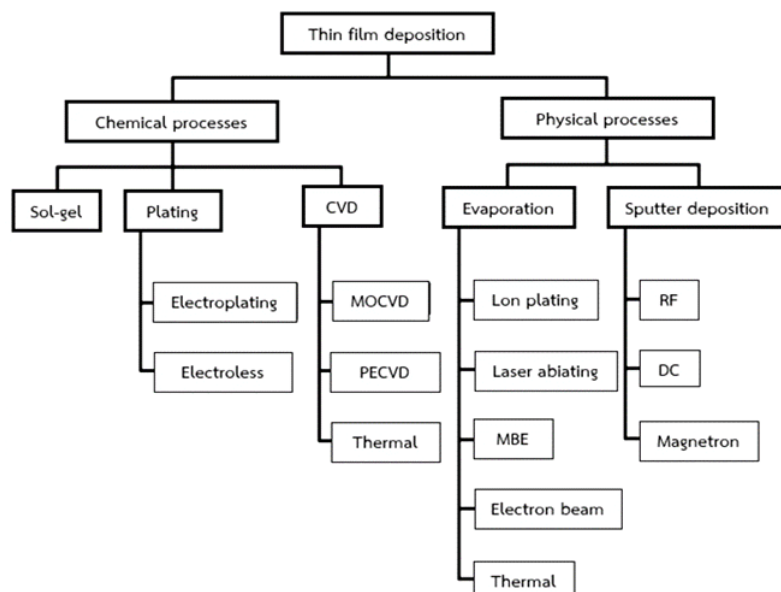
2) การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมาก็ได้

3) การสะสมพอกพูน (Deposition) เป็นขั้นตอนการพอกพูนของสารเคลือบและโตขึ้นจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ ขั้นตอนนี้จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ

การเคลือบฟิล์มบางมีวิธีการเตรียมฟิล์มบางหลายแบบทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเทคโนโลยี ปริมาณและคุณภาพของฟิล์มบาง สำหรับเทคโนโลยีในการเตรียมฟิล์มบางในสุญญากาศ นั้นแบ่งได้ 2 วิธีดังนี้ คือ

1) วิธีทางเคมี (Chemical process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของก๊าซและเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ตกเคลือบบนแผ่นรองรับ ซึ่งรวมถึงการพ่นสเปรย์ไพโรไลซิส (Spray pyrolysis) กระบวนการเคลือบไอเคมี (Chemical vapor deposition) และวิธี โซลเจล (Sol-gel)

2) วิธีทางกายภาพ (Physical process) เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของแผ่นรองรับ โดยการใช้ความร้อน (Thermal) และระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน (Electron beam evaporation) รวมถึงวิธีการใช้แสงเลเซอร์ (Laser ablation) และวิธีการสปัตเตอริง (Sputtering)



รูปที่ 2.9 ประเภทของกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ [6]

โดยการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์นั้นอาศัยการทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดจากผิวของสารตั้งต้นแล้วฟุ้งกระจายไปยึดติดผิววัสดุรองรับแล้วพอกพูนเป็นชั้นของฟิล์มบางในที่สุด สามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีหลักๆ คือ

1) การเคลือบฟิล์มโดยวิธีระเหยสาร (Evaporation) เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ทำให้ระเหยซึ่งเกิดขึ้นในสุญญากาศ โดยการให้ความร้อนที่มากพอที่จะทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอซึ่งไอสารเคลือบนี้จะฟุ้งไปกระทบกับวัสดุที่มีอุณหภูมิเหมาะสมก็จะเกิดการควบแน่นของสารเคลือบและพอกพูนโตเป็นชั้นของฟิล์มบางต่อไป ข้อเสียของการเคลือบวิธีนี้คือ แรงแยัดติตรหว่างสารเคลือบและแผ่นรองรับจะไม่สูง นอกจากนี้ฟิล์มบางที่ได้อาจมีการปนเปื้อนของสารที่ใช้ทำภาชนะสารเคลือบได้ ถ้าภาชนะบรรจุสารเคลือบมีจุดหลอมเหลวต่ำหรือใกล้เคียงกับสารเคลือบ

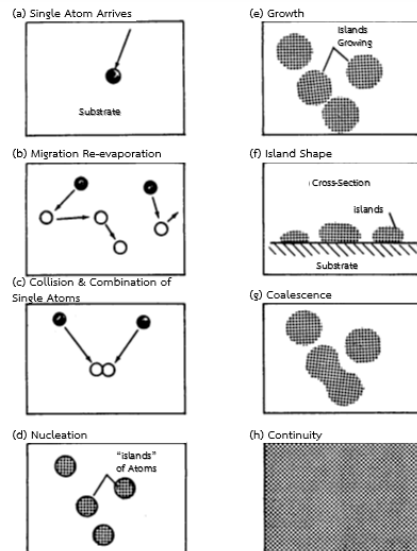
2) การเคลือบฟิล์มโดยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบจากกระบวนการสปัตเตอริง ซึ่งการเคลือบด้วยวิธีนี้จะเกิดขึ้นเมื่อไอออนสารเคลือบจากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งชนแผ่นรองรับและมีการพอกพูนเป็นฟิล์มบาง เนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่อไอออนของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นรองรับก็ฝังตัวแน่นลงในแผ่นรองรับมากกว่าวิธีระเหยสาร ส่งผลให้การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง จะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับแผ่นรองรับดีกว่า

2.5.1 การก่อเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ [7] ได้อธิบายไว้ดังนี้ เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดสารเคลือบเคลื่อนที่มาถึงวัสดุรองรับ สารเคลือบที่กระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล (รูปที่ 2.10 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding Energy)

ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดูรองรับและอุณหภูมิของวัสดูรองรับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิววัสดูรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดูรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่าตำแหน่งการดูดจับ (Adsorption Site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจกระโดดข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป (รูปที่ 2.10 (b)) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกกลับและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (รูปที่ 2.10 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single Atom) ซึ่งการรวมตัวกันของอะตอมนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือ สี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า สภาวะการเกิดนิวเคลียส (รูปที่ 2.10 (d)) ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-Stable Islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มโตขึ้นเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Island Growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (รูปที่ 2.10 (e) และ 2.10 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมนี้เกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (รูปที่ 2.10 (g)) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อนอะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-Like Behaviour) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic Orientation) ด้วยการรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (รูปที่ 2.10 (h)) การเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ $0.04 - 0.05 \mu m$ ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินเขาและหุบเขา เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสถานะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าอาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดูรองรับที่เป็นวัสดูหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบลงบนวัสดูรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy)

ถ้าอะตอมที่ผิวของวัสดูรองรับมีพลังงานเพียงพอ อะตอมเหล่านั้นจะเคลื่อนที่เพื่อเลือกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ ทั้งนี้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดูรองรับสูงขึ้น นอกจากนี้การลดอัตราเคลือบยังสามารถช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดียิ่งขึ้น เพราะอะตอมมีเวลาในการโตมากพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของวัสดูรองรับสูงและมีอัตราเคลือบต่ำจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น มีข้อบกพร่องในเกรนน้อยลงและได้ฟิล์มที่มีความหนาพอสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิวัสดูรองรับต่ำแต่อัตราเคลือบสูงก็จะให้ผลลักษณะเดียวกัน



รูปที่ 2.10 การก่อเกิดฟิล์มบาง [7]

2.6 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง (Sputtering)

การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงเป็นการพอกพูนของสารเคลือบจากกระบวนการสปัตเตอริง โดยการเคลือบเกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและพอกพูนโตเป็นฟิล์มบาง กระบวนการสปัตเตอริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงแล้วมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบโดยอนุภาคที่เข้าชนมีพลังงานสูง ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งกระทบวัสดุรองรับจะฝังลงในเนื้อวัสดุทำให้การยึดเกาะดีมาก

เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกกระทบด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสีกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้าปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปัตเตอริง (Sputter) หรือสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการสปัตเตอริงนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย grove ซึ่งในขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดดิสชาร์จแต่ปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface Cleaning) การกัดเซาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface Layer Analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง อธิบายได้ดังนี้

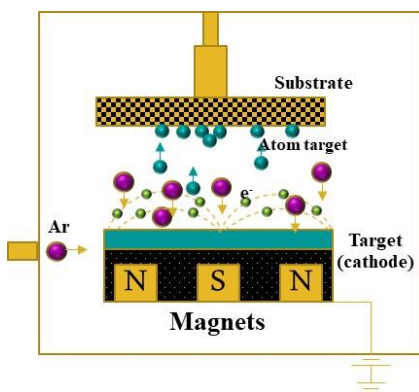
2.6.1 กระบวนการสปัตเตอริง

เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุ ดังกล่าว กระบวนการนี้อ่อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอริง คือ

1) มีสารเคลือบเป็นเป้า (Target) ให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ

2) มีอนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ โดยปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอริงนั้นทำได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่ยอมรับทั่วไป คือการเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคประจุชนิดหนึ่งที่ย่างต่อการผลิตและเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมาก ทำให้การถ่ายโอนพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพ และไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชนระหว่าง 2 อนุภาค จะมีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมที่ดีที่สุดเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของก๊าซในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

3) อนุภาคพลังงานสูงนี้ต้องถูกผลิตขึ้นมาอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มบางเคลือบตามต้องการซึ่งสามารถทำได้โดยการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออน (Iron gun) เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูง และให้ไอออนได้ในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลว์ดีสชาร์จ (Glow discharge) ในการให้ไอออนในกระบวนการเคลือบ



รูปที่ 2.11 กระบวนการเกิดสปัตเตอริง

2.6.2 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ

ขณะที่ไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังนี้

1) การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (reflected ions and neutrals) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

2) การปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิจากเป้าสารเคลือบ ถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

3) การฝังตัวของไอออน (ion implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นไอออนอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่าประมาณ 10 อังสตรอมต่อพลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง

4) การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (lattice defect) เรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า altered surface layers

5) การสปัตเตอร์ การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ ซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปัตเตอร์

2.6.3 ค่าyield ของสปัตเตอร์ (sputtering yield: S)

ค่าyield ของกระบวนการสปัตเตอร์ คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน โดยการวัดค่าyield นี้สามารถทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลือบ หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสปัตเตอร์ หรืออาจหาได้จากการตรวจวัดสปัตเตอร์อะตอม (sputter atom) ขณะที่ยังพุ่งกระจาย ค่าyield ของกระบวนการสปัตเตอร์จะเปลี่ยนไปตามภาวะต่างๆ ดังนี้

1) พลังงานไอออน (Ion Energy) การชนตรงของอนุภาค 2 อนุภาคและการถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคจะเป็นไปตามสมการ (2.6)

$$\Delta E = \frac{4 M m}{(m + M)^2} \quad (2.6)$$

เมื่อ ΔE คือ พลังงานที่ถ่ายเทระหว่างอนุภาค

m คือ มวลอะตอมที่ถูกชน

M คือ มวลอะตอมที่วิ่งเข้าชน

เมื่อพลังงานไอออนมีค่าต่ำมากค่าyield จากกระบวนการสปัตเตอร์จะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลือบได้ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงขึ้นเกินกว่า 4 eV (eV คือค่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการกระเหิด 1 อะตอม จากผิวของสารเคลือบ) ถ้าพลังงานไอออนสูงมากพอในการทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมสารเคลือบและเริ่มมี

การปลดปล่อยอะตอมสารเคลือบ เรียกพลังงานค่านี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (threshold energies) ซึ่งเปลี่ยนแปลงไประหว่างคู่การชนของอนุภาค ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2.2 แสดงพลังงานขีดเริ่มของเป้าสารเคลือบแต่ละชนิด

Gas	Normal Glow	Abnormal Glow Discharge		
		500 V	1000 V	2000 V
H ₂	0.9	0.46	0.25	0.2
He	1.3	0.8	0.6	0.5
N ₂	0.4	0.17	0.1	0.1
Hg	0.3	0.2	0.12	-
O ₂	0.3	0.1	0.07	0.07
A	0.25	0.07	-	-

2) เปลี่ยนแปลงตามระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยว ค่าอิเล็กต์จะมีค่ามากที่สุดเมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำในระนาบที่มีอะตอมเบาบาง ในทองแดงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (face centered cubic) พบว่าการชนบนระนาบ (111) ซึ่งมีความหนาแน่นอะตอมสูงสุดอิเล็กต์จะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ค่าพลังงานไอออนในการชนค่าเดียวกัน ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มวิ่งฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากขึ้น

3) เปลี่ยนแปลงตามชนิดของไอออนที่ชนเป้าสารเคลือบ ค่าอิเล็กต์จากเป้าสารเคลือบชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ไอออนต่างชนิดกันวิ่งชนจะมีค่าแตกต่างกันออกไป แม้สมการ (2.6) จะแสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทพลังงานระหว่าง 2 อนุภาคที่ชนกันจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำตัวเสมือนมีมวลยังผลสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยว พบว่าอิเล็กต์มีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ

4) เปลี่ยนแปลงตามมุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ ทั้งนี้จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้ามากขึ้นอิเล็กต์จะมีค่าสูงขึ้นตามมุมที่เอียง เนื่องจากอะตอมเป้าสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจากการกระเจิงกลับ (back scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (forward scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่าทำให้อิเล็กต์สูงขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่องศาการเอียงมากกว่า 450 จากนั้นอิเล็กต์จะมีค่าลดลงเมื่อมุมสูงขึ้น และเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า 900 โดยขณะนั้นพื้นที่การชนเมื่อมองจากไอออนมีค่าเป็นศูนย์

2.6.4 โกลว์ดิสชาร์จ

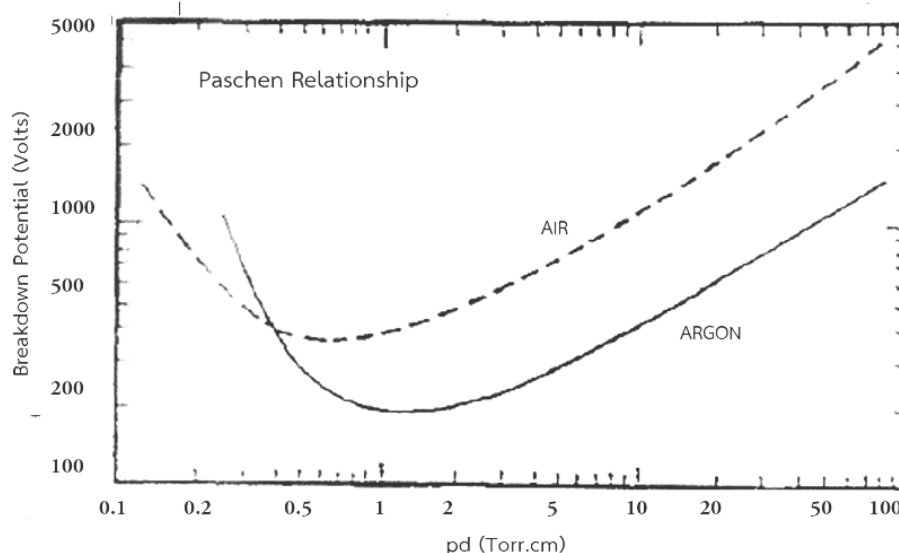
เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกันเป็นระยะ d ภายใต้ความดันประมาณ 1.33 mbar ของแก๊สนีออน พบว่าช่วงแรกที่เพิ่มแรงดันไฟฟ้าจะมีกระแสไหลในวงจรมีน้อยมาก กระแสส่วนนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของแก๊สที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศเนื่องจากการชนของรังสีคอสมิก และถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสนี้มีค่าค่อนข้างคงที่เพราะอัตราการเกิดประจุขึ้นกับความเข้มของรังสี เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นใกล้ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลาย (breakdown voltage : VB) พลังงานของประจุที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของแก๊สให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งจะถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีการชนและเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนของไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนแคโทดจนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง เรียกกระบวนการช่วยนี้ว่า ทาวนเซนต์ดิสชาร์จ (Townsen discharge)

ในเวลาต่อมาเมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มถึงศักย์ไฟฟ้าทะลายก็จะเกิดกระบวนการถล่ม (avalanche) ทำให้ปริมาณไอออนบวกวิ่งเข้าชนแคโทดมากขึ้นและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมามากขึ้นด้วยซึ่งจะถูกเร่งให้วิ่งเข้าหาแอโนด ขณะเดียวกันอิเล็กตรอนชุดที่สองนี้ก็จะชนกับโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดไอออนออกมามากขึ้น ซึ่งสุดท้ายไอออนบวกที่เพิ่มมากขึ้นก็จะวิ่งเข้าชนแคโทดแล้วเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองเพิ่มขึ้นตามมาด้วยและชนโมเลกุลแก๊สทำให้เกิดผลิตไอออนเพิ่มขึ้น ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากเพียงพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่ ช่วงนี้ระบบสามารถรักษาสภาพดิสชาร์จได้ด้วยตัวเองโดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดรังสีจากภายในการผลิตไอออนช่วงนี้แก๊สภายในระบบเกิดการเรืองแสง แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดลดค่าลงและกระแสเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกการเรืองแสงปกติหรือนอร์มอลโกลว์ (normal glow) สมภาวะนี้อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองต่ออัตราการชนของไอออนมีค่าค่อนข้างต่ำ (ประมาณ 0.1) สำหรับเป้าแคโทดที่ทำจากวัสดุทั่วไป โดยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์ การชนของไอออนบนแคโทดจะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวการเรืองแสงอาจเลื่อนไปมาได้และการชนของไอออนบนแคโทดไม่มีความสม่ำเสมอโดยจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบ หรือมุมของแคโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูงเพื่อรักษาสภาพการโกลว์ (self-sustaining) บางบริเวณไว้ เมื่อกระแสไฟฟ้ามามีค่าเพิ่มขึ้นแนวการชนของไอออนจะค่อยๆ ขยายตัวเพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวแคโทด จนกระทั่งมีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดคงที่

หลังจากการชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดของแคโทดแล้วการเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามามีค่าเพิ่มขึ้นเรียกว่า ช่วงการเรืองแสงผิดปกติ การเปล่งแสงจ้าขึ้นหรือแอบนอร์มอลโกลว์ (abnormal glow) ซึ่งเป็นช่วงที่ใช้กับระบบสเปกโตรริงและอีกหลายๆ ระบบของกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับโกลว์ดิสชาร์จ ในช่วงนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับแคโทด เมื่อความหนาแน่นกระแสของแคโทดเพิ่มสูงขึ้นประมาณ $0.1 A/cm^2$ ความร้อนที่เกิด

จากการชนของไอออนบวกบนผิวแคโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดกระบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิกเสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและติดตามด้วยกระบวนการถล่มอีกครั้งหนึ่ง ทำให้ความนำไฟฟ้าของแก๊สในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดลดลงมาก ขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงและเปล่งประกายจ้าของการอาร์ค (arc discharge)

ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลายในกระบวนการโกลว์ดีสชาร์จมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง d ระหว่างอิเล็กโทรด และระยะปลอดการชนระหว่างอิเล็กตรอนชุดที่สองและโมเลกุลของแก๊ส (ระยะทางปลอดการชนของอิเล็กตรอนชุดที่สองนี้แปรผกผันกับความดันแก๊สและมีค่ามากกว่าระยะปลอดการชนกันเองระหว่างโมเลกุลแก๊ส) ปกติอิเล็กตรอนชุดที่สองแต่ละตัวควรมีความสามารถในการผลิตไอออนบวกได้ระหว่าง 10 ถึง 20 ตัว เพื่อให้เกิดกระบวนการถล่มในช่วงของนอร์มอลโกลว์ ถ้าความดันแก๊สต่ำเกินไป (ระยะปลอดการชนยาวขึ้น) หรือ ระยะทาง d มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนชุดที่สองจะไม่สามารถผลิตไอออนได้มากพอก่อนการชนกับแอโนด ถ้าความดันแก๊สสูงเกินไป (ระยะปลอดการชนสั้นลง) หรือระยะ d มากเกินไปอิเล็กตรอนชุดที่สองไม่สามารถเพิ่มพลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอสำหรับการออไอไนซ์แก๊ส เมื่อเกิดการชนพลังงานจะถูกถ่ายทอดให้โมเลกุลแก๊สในรูปการกระตุ้น (excite) ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ไม่สามารถผลิตไอออนบวกได้มากเพียงพอ ดังนั้นทั้งสองกรณีจะต้องใช้แรงดันไฟฟ้าที่ละลายที่มีค่าค่อนข้างสูงโดยมีจุดหนึ่งระหว่างนี้ที่ใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลายต่ำที่สุดตามกฎของปาส์เซน (Paschen's law) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าที่ละลายและผลคูณระหว่างความดันแก๊ส (p) และระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (d) ดังแสดงในภาพที่ 2.12



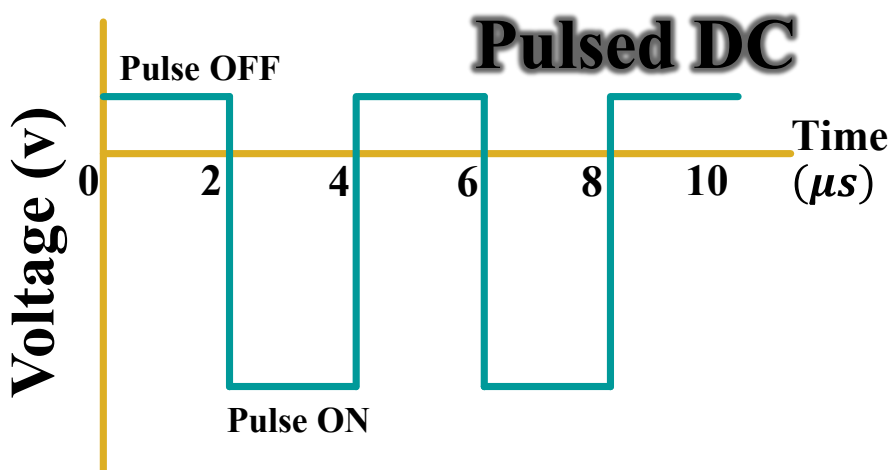
รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าที่ละลายและผลคูณระหว่างความดัน (p) และระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (d)

ในระบบสปัตเตอร์ริงทั่วไปสภาวะของการเกิดโกลว์ดิสชาร์จมักจะกระทำในช่วงที่ผลคูณของความดันกับระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด (pd) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าจุดต่ำสุดของกราฟมาก (เนื่องจากการเคลื่อนฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพดี การแทรกตัวของแก๊สในเนื้อฟิล์มน้อยและลดปริมาณสารปลอมปนในฟิล์ม) จึงต้องการแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นค่อนข้างสูง บางครั้งยังมีความจำเป็นต้องใช้การเพิ่มความดันชั่วขณะเพื่อให้เริ่มการดิสชาร์จได้ที่แรงดันไฟฟ้าต่ำ (ไซยยันต์ โอรส, 2548)

2.6.5 ระบบเคลือบแบบ พัลส์ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง (pulsed DC magnetron Sputtering)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยระบบพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง เป็นวิธีหนึ่งที่สามารถเคลือบฟิล์มบางจากเป่าสารเคลือบที่เป็นได้ทั้งโลหะบริสุทธิ์และอัลลอย (alloys) ทั้งยังมีการสะสมความร้อนที่วัสดุรองรับ (substrate) ต่ำ ให้อิทธิพลของฟิล์มที่เรียบ ราคาไม่แพง และยังให้อัตราการเคลือบที่สูงของฟิล์มที่ปราศจากการบกร่องของผลึกอย่างเซรามิกเมื่อเทียบกับกระบวนการอาร์เอฟ แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง (RF magnetron sputtering) [8]

การทำงานของระบบพัลส์ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอร์ริง จะมีการทำงานของการจ่ายกระแสไฟฟ้าที่แตกต่างจากระบบอื่นตรงที่มีการจ่ายกระแสเป็นแบบคลื่นพัลส์ (pulse) คือสัญญาณทางไฟฟ้าที่มีรูปร่างหรือลักษณะเป็นคลื่นรูปสี่เหลี่ยม (Square wave) ที่มีอยู่สองสถานะคือ high และ low ซ้ำกันไปเรื่อยๆ



รูปที่ 2.13 สัญญาณการทำงานของพัลส์ดีซี

การทำงานของพัลส์ดีซีจะส่งผลต่อการเกิดพลาสมา เนื่องจากในช่วง high นั้น จะให้เป็นช่วงของพัลส์ปิด (pulse off) และในช่วง low จะเป็นช่วงของพัลส์เปิด (pulse on) การเกิดพลาสมาของช่วงพัลส์เปิดจะให้พลาสมาที่เข้ม และเมื่อถึงตอนสลับไปในช่วงของพัลส์ปิด ความเข้มของพลาสมาจะลดลง เป็นสาเหตุให้อะตอมมีระยะเวลาพอที่จะจัดเรียงตัวได้เป็นระเบียบขึ้น ไม่เหมือนกับการใช้ไฟ

แบบดีซีทั่วไป ที่มีช่วงเวลาการเคลือบที่ต่อเนื่อง ส่งผลให้อะตอมที่ตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับไม่มีเวลาการจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบ ด้วยเหตุนี้ การสเปกตรัมด้วยพัลส์ ดีซี จึงให้การสะสมความร้อนที่วัสดุรองรับต่ำ เมื่อเทียบกับวิธีแบบดีซีทั่วไป

2.7 การวิเคราะห์และการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

2.7.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง

นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง, คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell, ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบาง ได้อีกด้วย

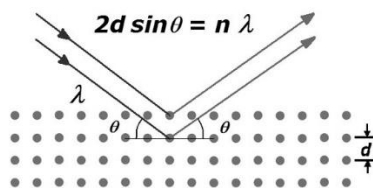


รูปที่ 2.14 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

- หลักการทำงาน

เครื่องมือใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่างๆ ในชิ้นงานได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อลำรังสีตก

กระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาค เท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังแสดงในรูปที่ 12.15



รูปที่ 2.15 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก

จากภาพที่ 2.15 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg 's Law คือ

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.7)$$

- เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
 n คือ ลำดับการสะท้อน
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใดโดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัวเปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกันจากหลักการทำงานของ XRD มีการนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน

2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field Emission Electron Microscope, FE-SEM)

เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษา โครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิต ภาคอุตสาหกรรม FE-SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FE-SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FE-SEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัด อื่นๆ เพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัว

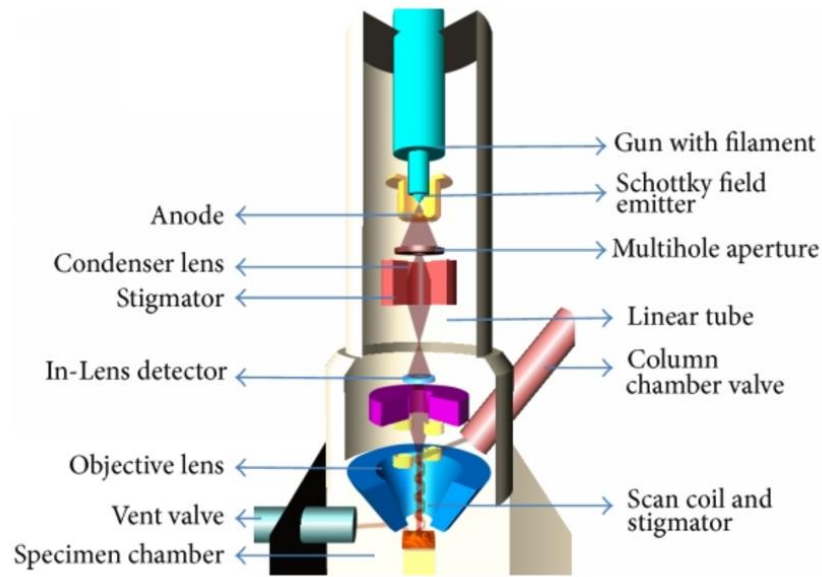
ของ ผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FE-SEM ยังสามารถประยุกต์โดยเชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลาย ขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography) จะเห็นได้ว่า FE-SEM เป็นเครื่องมือที่มีความจำเป็นต่อการศึกษาวิจัยด้วยกำลังขยายที่สูง และสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและครอบคลุมการศึกษาวิจัยในระดับจุลภาค



รูปที่ 2.16 เครื่อง Field Emission Electron Microscope (FE-SEM)

- หลักการทำงาน

จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตระทัศน์ได้เลย ดังแสดงในรูปที่ 12.17



รูปที่ 2.17 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง FE-SEM

2.7.3 การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (energy dispersive x-ray spectrophotometry, EDS)

หลักการของ energy dispersive x-ray spectrophotometry (EDS) การวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิค EDS เป็นระบบที่นิยมใช้กันมากในกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัตถุ และใช้เวลาไม่นานในการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDS มีหลักการวิเคราะห์คือ เมื่อลำอิเล็กตรอน พลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของชั้นโคจรอิเล็กตรอนจึงหลุดจากวงโคจรทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร หลังจากนั้นอะตอมที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นจะลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ สำหรับการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS สามารถกระทำได้ 3 วิธีคือ

- 1) การวิเคราะห์ส่องกราดเฉพาะพื้นที่ (area scan analysis) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าเอกซ์เรย์ แมปปิง (x-ray mapping) ซึ่งจะเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่างเป็นพื้นที่เล็กๆ โดยความกว้างของพื้นที่ขึ้นกับกำลังขยายที่ใช้ลักษณะการส่องกราดเป็นแนว

จากซ้ายไปขวาและจากบนลงล่าง ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะแสดงลักษณะการกระจายของธาตุบนพื้นที่นั้นๆ

2) การวิเคราะห์สองกราดตามแนวเส้น (line scan analysis) เป็นการวิเคราะห์ที่ใช้การส่องกราดลำอิเล็กตรอนตามแนวนอนตัวอย่างตรงตำแหน่งที่สนใจเพื่อวัดความเข้มข้นของรังสีเอกซ์เฉพาะตัว นิยมใช้ในกรณีที่ต้องการจะหาขอบเขตของรอยต่อหรือเฟสของโครงสร้าง

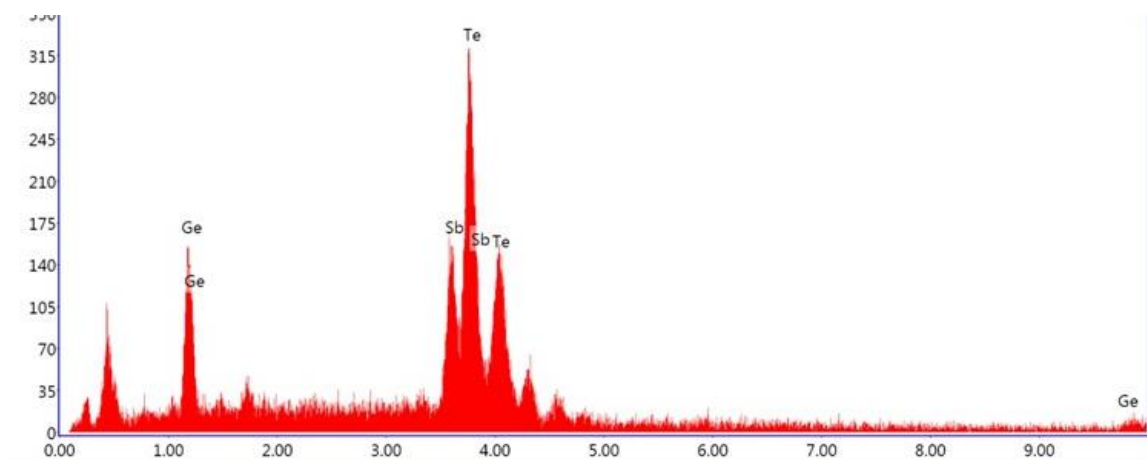
3) การวิเคราะห์เฉพาะจุดเป็นการวิเคราะห์ที่ให้ลำอิเล็กตรอนกระทบอยู่หนึ่งกับที่บนพื้นผิวตัวอย่าง ตรงจุดที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อวัดค่าปริมาณรังสีเอกซ์เฉพาะตรงจุดที่ต้องการรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดจากตัวอย่างจะมีพลังงานตามสมการ

$$E = h\nu \quad (2.8)$$

เมื่อ E คือ พลังงานของรังสีเอกซ์

h คือ Planck's constant

ν คือ ความถี่ของรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.18 ผลที่ได้จากการวัด EDS

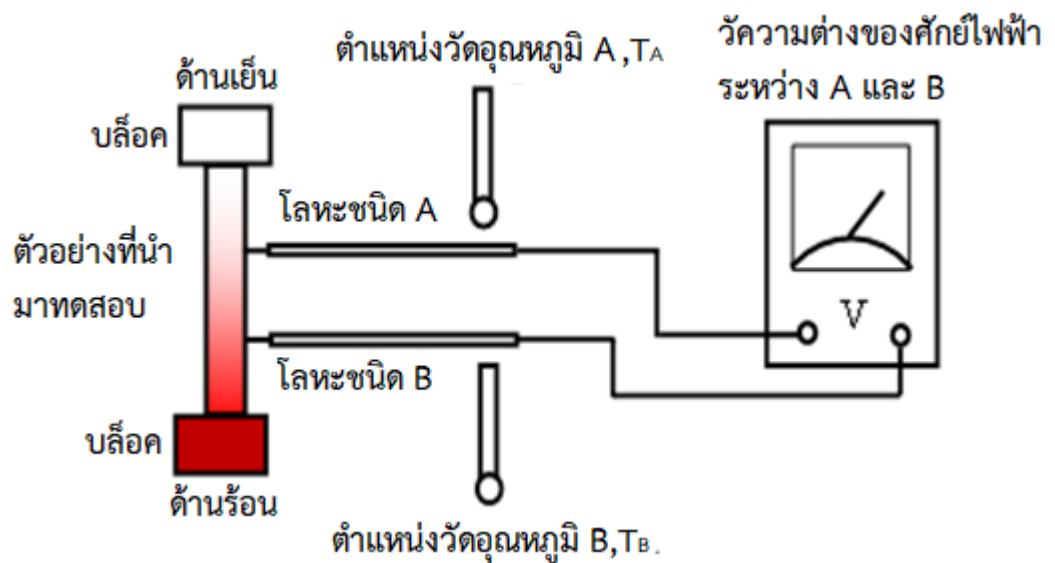
2.7.4 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค (ZEM-3)

เครื่อง ZEM -3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยการวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิและค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของวัตถุแต่ละชนิด ควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ ตัวเครื่องประกอบยึดอยู่บนฐานเดียวกันและสามารถแยกส่วนออกจากกันได้เป็นอิสระ ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.19 แสดงเครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3

การวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีหลักการดังต่อไปนี้ คือ สารตัวอย่างหรือชิ้นงานมาวางอยู่ในแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบนและด้านล่างของเตาให้ความร้อน ดังรูปที่ 2.20 ขณะที่สารตัวอย่างได้รับความร้อนจากเตาจะส่งผลให้ด้านล่างมีอุณหภูมิสูงกว่า จากนั้นจะใช้หลักการของเทอร์โมคัปเปิลมาทำการหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยทำการต่อโลหะต่างชนิดกัน A และ B บริเวณ 2 จุดบนสารตัวอย่าง จากนั้นทำการวัดอุณหภูมิบริเวณบริเวณพื้นผิวของโลหะทั้งสองชนิด กำหนดให้เป็นตัวแปร T_A และ T_B ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันทำการวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมโลหะทั้งสอง



รูปที่ 2.20 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [9]

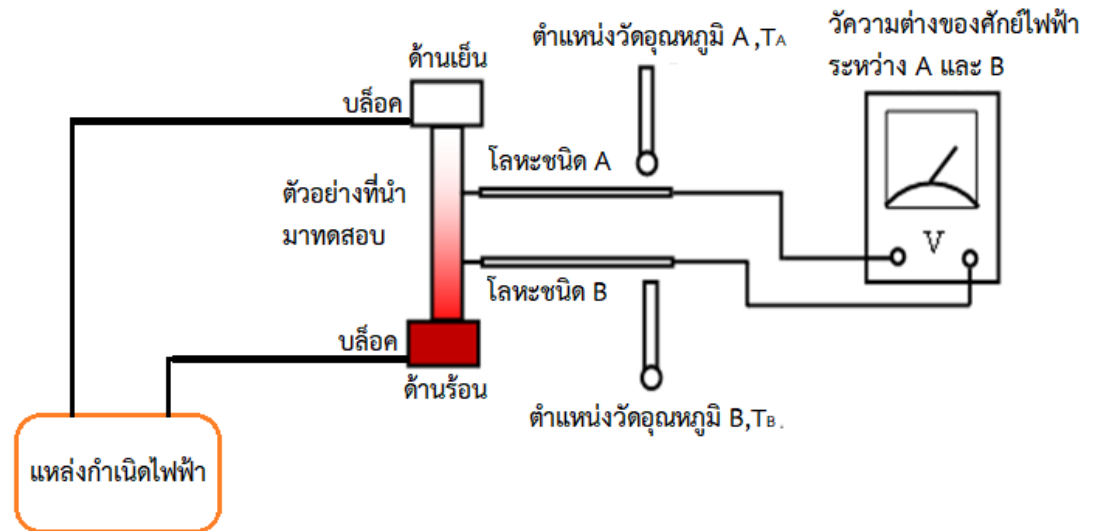
เมื่อได้ค่าต่างๆ แล้ว นำมาหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามสมการ

$$S = \frac{V_B - V_A}{T_B - T_A} \quad (2.9)$$

ทั้งนี้ ยังสามารถหาอุณหภูมิเฉลี่ยที่ได้จากการวัด, T จากสมการ

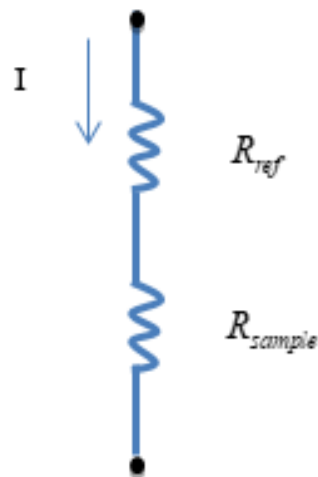
$$T = \frac{T_B + T_A}{2} \quad (2.10)$$

ในส่วนของการหาค่าความสภาพนำไฟฟ้าจะมีการเพิ่มเติมกระบวนการเพียงเล็กน้อย กล่าวคือ ต้องหาค่าสภาพต้านทานก่อนจึงจะนำมาคำนวณหาค่าสภาพนำไฟฟ้าต่อไป โดยใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้กับวงจรบริเวณบล็อกด้านบนและบล็อกด้านล่าง ดังรูปที่ 2.23 และกำหนดความต้านอ้างอิงขึ้นมากำหนดให้เป็น R_{ref} เพื่อที่จะหาความต้านทานของสารตัวอย่างซึ่งกำหนดให้เป็น R_{sample} จากนั้นทำการวัดความต่างศักย์ตกรวมความต้านทานอ้างอิง



รูปที่ 2.21 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน [9]

อาศัยกฎการแบ่งแรงดันทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.23 แสดงวงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า

จากรูปที่ 2.23 เมื่อจ่ายกระแสผ่านตัวต้านทาน R_{ref} และ R_{sample} กระแสที่ไหลเข้าจะมีค่าเท่ากัน

$$I_{ref} = I_{sample} \quad (2.11)$$

เมื่อได้ค่าจากการทดลองต่างๆ แล้วจะนำใช้กับกฎของโอห์ม, $V = IR$ เพื่อเปรียบเทียบค่าแรงดันไฟฟ้าและความต้านทานของสารตัวอย่างกับค่าที่อ้างอิง ดังสมการ

$$\frac{V_{ref}}{R_{ref}} = \frac{V_{sample}}{R_{sample}} \quad (2.12)$$

ดังนั้น ความต้านทานของชิ้นงานตัวอย่างจึงมีค่าเป็นไปตามสมการ

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.13)$$

จากสมการค่าความต้านทานของสารตัวอย่างที่ได้ เราสามารถนำมาหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ดังสมการ

$$\rho_{sample} = \frac{R_{sample} \times L_{sample}}{A_{sample}} \quad (2.14)$$

เมื่อ	ρ_{sample}	คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (โอห์มต่อเมตร)
	A_{sample}	คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน (ตารางเมตร)
	L_{sample}	คือ ความยาวของชิ้นงาน (เมตร)

เมื่อได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแล้ว เราจะสามารถหาสภาพนำไฟฟ้าได้ดังสมการ

$$\sigma_{sample} = \frac{1}{\rho_{sample}} \quad (2.15)$$

2.8 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

Zheng Zhang และคณะ (2012) [10] ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) ด้วยวิธีการสปัตเตอร์ริง จากนั้นทำการอบฟิล์มด้วยความร้อนตั้งแต่ 100 ถึง 240 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่ทำการอบตั้งแต่อุณหภูมิ 100 ถึง 150 องศาเซลเซียส จะให้โครงสร้างเป็นแบบเฟสเซนเตอร์คิวบิก (face center cubic) และจะให้โครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal phase) ตั้งแต่อุณหภูมิ 200 ถึง 220 องศาเซลเซียส และเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) เมื่ออุณหภูมิเข้าสู่ 240 องศาเซลเซียส จากการศึกษาอัตราส่วนอะตอมของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ พบว่า ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เกิดการละลายของ Te ทำให้เหลือแต่ Ge จึงทำให้โครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนไป

Gotoh และคณะ (2014) [11] ได้ศึกษาอุณหภูมิการอบที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) โดยเคลือบฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ โดยวิธีการดีซีสปัตเตอร์ริง และทำการอบด้วยอุณหภูมิ 90 ถึง 210 องศาเซลเซียส พบว่าสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สภาพต้านทานทางไฟฟ้า และสภาพนำไฟฟ้า จะมีสมบัติที่ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิการอบสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มที่จะดีขึ้นเมื่อ อุณหภูมิเพิ่มมากกว่า 210 องศาเซลเซียสขึ้นไป โดยอธิบายการเพิ่มขึ้นของสมบัติทางไฟฟ้านี้ว่า เป็นเพราะโครงสร้างของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ เริ่มเปลี่ยนเฟสไปเป็นแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal phase)

Arthorn Vora-ud และคณะ (2015) [12] ได้ศึกษากลุ่มแบบจำลองของหน่วยเซลล์ของฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) ในหน่วยเซลล์ที่แตกต่างกัน โดยกำหนดหน่วยเซลล์เป็น $\text{Ge}_{13}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{52}$, $\text{Ge}_7\text{Sb}_{12}\text{Te}_{40}$ และ $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_6\text{Te}_{26}$ ให้สอดคล้องกับองค์ประกอบของ GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 และ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ จากนั้นทำการหาค่าสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า โครงสร้างของฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) ที่ให้สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือ โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal phase) ในเฟสของ $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_6\text{Te}_{26}$ หลังจากนั้น เขาทำการเปรียบเทียบค่าทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_6\text{Te}_{26}$ กับงานวิจัยของ J.lee และคณะ ซึ่งทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ พบว่า มีค่าที่ใกล้เคียงกัน จึงสรุปได้ว่า การเคลือบฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) ที่ให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือต้องทำให้ได้เป็นอัตราส่วน $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ซึ่งจะให้ค่า figure of merit (ZT) ที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับโครงสร้างอื่น

Arthorn Vora-ud และคณะ (2015) [13] ได้ทำการศึกษาอุณหภูมิการอบที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของฟิล์ม GeSbTe โดยทำการเคลือบฟิล์มบาง GeSbTe ด้วยวิธีการพัลส์ ดีซี แมกนีตรอน สเปคโตรริง จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 573, 623, 673 และ 723 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3600 วินาที จากการศึกษา พบว่า ฟิล์มบาง GeSbTe ที่อุณหภูมิ 573 องศาเซลเซียส ให้โครงสร้างแบบเพนเซนเตอร์คิวบิก (face center cubic) ในขณะเดียวกัน ที่อุณหภูมิ 623 ให้โครงสร้างที่ผสมกันระหว่างโครงสร้างแบบเพนเซนเตอร์คิวบิก (face center cubic) กับ แบบเฮกซะโกนอล (hexagonal phase) และที่อุณหภูมิ 673 กับ 723 องศาเซลเซียส จะให้โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal phase) จากงานวิจัยได้ทำการวัดค่าซีเบค พบว่า ที่อุณหภูมิ 673 องศาเซลเซียส จะให้ค่าซีเบคที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่เหลือ แต่อย่างไรก็ตาม ทางผู้วิจัยได้ทำการเทียบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับอีกงานหนึ่ง พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจากงานของ Manish และคณะ ให้ค่าที่ดีกว่าทั้งๆ ที่โครงสร้างฟิล์มบาง GeSbTe ของงานนี้ ได้โครงสร้างเป็นแบบเพนเซนเตอร์คิวบิก (face center cubic)

So-Hyun Kang และคณะ (2017) [14] ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง เนื่องจากฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ หลังทำการเคลือบจะให้โครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) จึงต้องทำการให้ความร้อนต่อฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ เพื่อปรับปรุงโครงสร้าง จึงทำการให้ความร้อนของฟิล์มในระหว่างการเคลือบด้วยอุณหภูมิที่ต่างกันคือ 50 ถึง 300 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่า การให้ความร้อนต่อฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ จะให้โครงสร้างแบบเพนเซนเตอร์คิวบิก (face center cubic) เมื่ออุณหภูมิ 100 ถึง 200 องศาเซลเซียส และจะเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal phase) ตั้งแต่อุณหภูมิ 200 ขึ้นไปจนถึง 300 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการทดสอบหาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า ฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่เคลือบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะให้ค่า figure of merit (ZT) ที่สูงที่สุด และจะตกลงเมื่ออุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

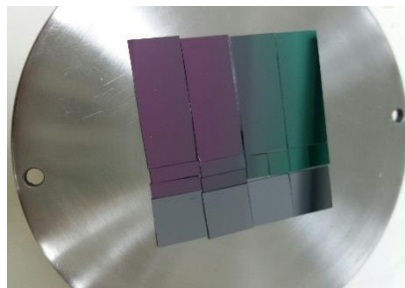
วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้กล่าวถึงวิธีการดำเนินงานวิจัย รวมทั้งอุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ โดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น ส่วน ประกอบไปด้วย (1) การเตรียมฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) ด้วยวิธีการดีซีพัลส์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (2) การอบฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) ด้วยกระบวนการอบอ่อน และ (3) การวิเคราะห์ผล ได้แก่ 1. วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD), วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) และวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive Spectrometry, EDS) 2. วิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้าเพื่อหาความหนาแน่นของพาหะโดยใช้ Hall effect measurement และวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3) ซึ่ง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1. การเตรียมฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) ด้วยวิธีการดีซีพัลส์แมกนีตรอนสปัตเตอริง

3.1.1 การเตรียมวัสดุรองรับ (substrate)

วัสดุรองรับที่ใช้จะเป็น Si wafer และ SiO₂ บน Si โดยจะใช้เครื่องตัดเลเซอร์เพื่อตัดวัสดุรองรับให้ได้ขนาดตามที่ต้องการ จากนั้นจึงติดวัสดุรองรับลงบนฐานรอง (substrate holder)



รูปที่ 3.1 Si wafer และ SiO₂ บน Si ที่ติดลงบนฐานรอง

3.1.2 ขั้นตอนการใช้งานเครื่อง SP45C

1. เสียบปลั๊กป้อนลม และ เครื่อง cooling

- เปิดสวิตช์ปั๊มลมให้ปั๊มลมเริ่มทำงาน
 - เปิดสวิตช์ COOL และ PUMP ของเครื่อง cooling ตั้งค่าอุณหภูมิไว้ที่ 18 °C (ระหว่างทำการเคลือบต้องคอยดูไม่ให้อุณหภูมิที่แสดงบน cooling สูงกว่าอุณหภูมิห้อง) และเปิดวาล์ว น้ำ
 - เปิดถังแก๊ส (ให้หมุน 4 รอบ) ซึ่งแก๊สจะตั้งค่าการไหลของแก๊สไว้ที่ 1 mbar
 - สับสวิตช์ไฟหลักขึ้น ON
2. เปิดเครื่อง กดปุ่ม ON
 3. หมุนเปิด vent valve (VV) เพื่อเอาอากาศเข้าไปใน chamber และเปิดฝา chamber (สับสวิตช์มอเตอร์ขึ้น) เมื่อเปิดสุดแล้วให้ค้างสวิตช์ไว้ตรงกลาง
 4. ติด sample ติด holder ที่ด้านบน chamber ให้ตรงกับตำแหน่งที่ mark ไว้ ชันน็อตให้แน่น และเช็ดขอบฝา chamber ด้วย isopropanol (หมุนไปทิศเดียว) เพื่อไม่ให้มีคราบไขมันและสิ่งสกปรกติดที่ขอบของ chamber
 5. ปิดฝา chamber โดยสับสวิตช์มอเตอร์ลงมาที่ OFF จนฝา chamber ปิดสนิท จึงสับสวิตช์มาที่ตรงกลาง
 6. กดเปิดสวิตช์ Rotary pump (RP) ที่ตัวเครื่อง
 7. เปิด Backing valve (BV) ทำให้ในระบบท่อและ Turbo pump อยู่ในสถานะเป็น Low vacuum (ประมาณ 2 นาที)
 8. เปิด Turbo pump (TBP) ที่ Chanel 023 ให้สถานะเป็น ON
 - ไปที่ Chanel 707 ปรับการทำงานของ Turbo pump ให้เป็น 100% จากนั้นไปที่ Chanel 308 เพื่อตรวจสอบจำนวนรอบที่สมควรจะได้ (โดยรอบ 100% = 833 Hz)
 - ไปที่ Chanel 309 ซึ่งจะระบุว่า ณ ขณะนี้ จำนวนรอบของ Turbo pump อยู่ที่เท่าไร โดยรอให้จำนวนรอบเพิ่มขึ้นจนถึง 833 Hz (100%)
 9. ปิด Backing valve ลงมาที่ off (ประมาณ 5 วินาที) *****ลองสับสวิตช์ขึ้นลง BV—off เพื่อเช็ค valve (ซึ่ง valve อาจค้างได้)**
 10. เปิด Lave valve (LV) (สังเกตด้วยว่าความถี่ลดลงรีเปลา่ ถ้าความถี่ของ Turbo ลดลงแสดงว่าระบบมีปัญหา) ในขณะที่เปิด LV ต้องบีบบริเวณฝาของ Chamber เพื่อช่วยให้ chamber ปิดสนิท

*****ถ้าความถี่ลดลง 100-200 Hz ให้รีบปิด ไปเปิด Backing valve ทันที**
 11. รอจนได้ Base pressure = 5×10^{-1} mbar
 12. ปิด Lave valve มาที่ off ทิ้งไว้ 5 วินาที
 13. เปิด Backing valve ทิ้งไว้ 5 วินาที
 14. สับสวิตช์ HV ขึ้น เพื่อทำให้เป็นระบบอยู่ในสถานะ High vacuum
 15. รอจนได้ Working pressure = 8×10^{-6} mbar
 16. ปรับไปที่ Chanel 707 ปรับ Turbo pump เป็น 60% (309 = 499 Hz) (ขึ้นอยู่กับกรณี การเคลือบว่าจะปรับหรือไม่ปรับก็ได้ การลดเปอร์เซ็นต์ของ Turbo pump คือเพื่อไม่ให้

Turbo สูบแก๊สที่เรา flow เข้าไปจนเหลือน้อย ในสภาวะต้องการ pressure สูงๆ ต้องลดเปอร์เซ็นต์ของ Turbo ลง)

17. สับสวิตช์ gas ขึ้น (สีเหลือง) เปิดสวิตช์ Supply ให้หมุน
18. สับสวิตช์ CH1 ของเครื่อง control gas ขึ้น (Ar = ON) สังเกตว่าเกิด plasma หรือไม่ และทิ้งไว้ 2 นาที เรียกว่าเป็นการ pre-sputter ทำความสะอาดหน้าเป้า *** ในการรันครั้งแรก ให้ flow gas ที่ ประมาณ 5 นาที เพื่อไล่แก๊สต่างๆที่ค้างอยู่ในท่อ
19. สับสวิตช์ CH2 ขึ้น (O₂ = ON) ทิ้งไว้ 1 นาที
20. ตั้งค่าของระบบจ่ายไฟ (แล้วแต่ว่า DC , DC pulse , RF , HiPIMS) เริ่มการจ่ายไฟ เปิด shutter และเริ่มจับเวลา (ตั้งเวลาตามต้องการ)

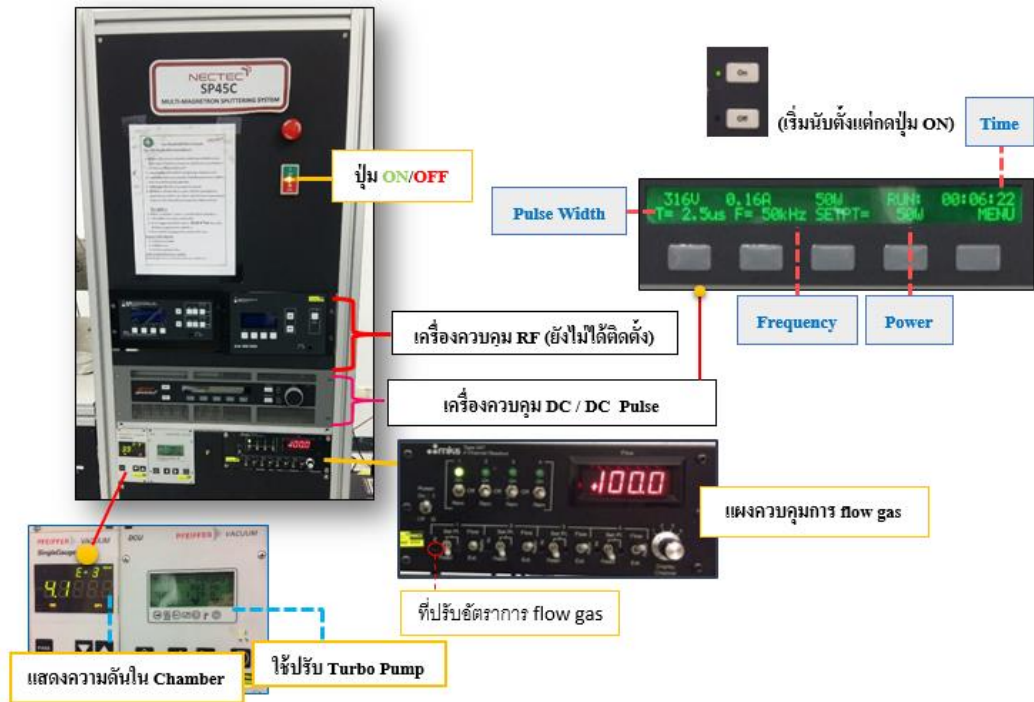
หลังจากทำการเคลือบชิ้นงานเสร็จเรียบร้อยแล้ว (ต้องการเคลือบต่อ)

21. สับสวิตช์ gas ลง (สีเหลือง) ปิด CH1 , CH2 (Ar,O₂) ปิด shutter (จะปิดก่อนก็ได้ แต่บางครั้งตัว shutter ชอบค้าง จึงต้องปิดแหล่งจ่ายไฟก่อนเพื่อหยุดการเคลือบ) จากนั้นปิดมอเตอร์ให้ฐานรองชิ้นงานหยุดหมุน และรออีกประมาณ 5 นาที (เพื่อให้สารพิษที่เกิดจากการเคลือบถูกดูดทิ้งไปก่อน บางงานต้องทิ้งไว้สักนิดเพื่อให้เกิดการคายความร้อนออกจากชิ้นงาน ถ้าเอาออกมาเลยอาจทำให้ฟิล์มเย็นตัวอย่างรวดเร็วเกินไปจนทำให้ฟิล์มเสียหายได้)
22. สับสวิตช์ HV ลง เพื่อปิด High vacuum valve และปรับไปที่ Chanel 707 ปรับรอบการทำงานของ Turbo pump ให้เป็น 100% แล้วจึงค่อยๆ หมุนคลาย vent valve (VV) เพื่อเอาอากาศเข้าไปภายใน chamber
23. เปิดฝา chamber (สับสวิตช์มอเตอร์ขึ้น) เอาชิ้นงานออก แล้วรีบปิดฝา chamber ทันทีเพื่อไม่ให้อากาศภายนอกเจือปนเข้าไป

เมื่อสิ้นสุดการเคลือบแล้ว (ไม่ทำต่อ)

24. สับสวิตช์ gas ลง (สีเหลือง) ปิด CH1, CH2 (Ar, O₂) ปิด shutter ปิดมอเตอร์หยุดหมุน ปิด Power รออีกประมาณ 5 นาที (เพื่อให้สารพิษที่เกิดจากการเคลือบถูกดูดทิ้งไปก่อน)
 - ปิด Turbo pump (TBP) ที่ channel 023 ให้เป็น OFF รอจนกว่า ที่ channel 309 ความถี่จะประมาณ 200 Hz หรือน้อยกว่า
 - สับสวิตช์ HV ลง ค่อยๆหมุนคลาย vent valve (VV) เพื่อเอาอากาศเข้าไป (ความดันค่อยๆเพิ่มเป็น 36)
 - เปิดฝา chamber (สับสวิตช์มอเตอร์ขึ้น) และค้ำสวิตช์ไว้ที่ off เอาชิ้นงานออกมา
25. ปิด Backing valve ลงมาที่ off (ประมาณ 5 วินาที) *** ลองสับขึ้นลง BV—off เพื่อเช็ค valve
26. เปิด Lave valve (LV) (สังเกตว่าความถี่ลดลงรีเปลา) ถ้าไม่ลดลง ก็ไปบีบช่วยปิด chamber ให้ปิดสนิท
 - *** ถ้าความถี่ลดลง 100-200 Hz ให้รีบปิด ไปเปิด Backing valve ทันที
27. รอจนได้ pressure = 5×10^{-1} mbar

- 28. ปิด Lave valve มาที่ off ทิ้งไว้ 5 วินาที
- 29. ปิด Rotary pump ปิดสวิตช์เครื่อง OFF ปิด cooling (COOL , PUMP) และปิดปั๊มลม



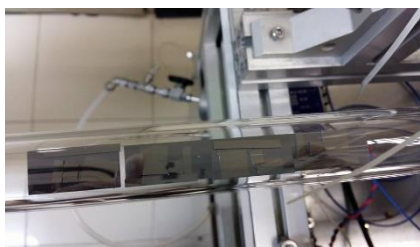
รูปที่ 3.2 แผนภาพประกอบการอธิบาย

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง GeSbTe

พารามิเตอร์การเคลือบฟิล์ม	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์ม
เป้าสารเคลือบ (Target)	GeSbTe ที่มีอัตราส่วนเป็น 2: 2: 5
ความดันก่อนการเคลือบฟิล์ม (Base pressure)	8×10^{-6} Torr
ความดันในการเคลือบฟิล์ม (Operating pressure)	7 mTorr
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน (Ar)	100 sccm
กำลังไฟฟ้าในการเคลือบฟิล์ม (Power)	50 W
ช่วงพัลส์ปิด (Pulse width)	1 μ S
ความถี่พัลส์ (pulse frequency)	25, 50, 100, 200 kHz
เวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม (Coating time)	20 min

3.2 การอบฟิล์มบางเจอร์เมเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ (GeSbTe) ด้วยกระบวนการอบอ่อน

- นำชิ้นงานใส่ลงในท่อควอตซ์ เพื่อป้องกันไม่ให้สารอื่นมาปนเปื้อนกับฟิล์มบาง



รูปที่ 3.3 ชิ้นงานที่ถูกใส่ไว้ในท่อควอตซ์

- นำท่อควอตซ์ใส่เข้าไปในท่อของเครื่องอบ เปิด cooling
- ปิดท่อด้วยฝาของเครื่อง เปิดโรตารีปั๊ม และรอจนความดันได้เท่ากับ 5×10^{-2} mbar แล้วเปิดเทอร์โบปั๊ม รอให้ความดันลดลงจนถึง 8×10^{-6} mbar
- ใส่แก๊สอาร์กอนเข้าไป 1 sccm แล้วรอเพื่อไล่แก๊สออกจากสาย จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิ
- เพิ่มอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จึงทำการจับเวลา 30 นาที
- เมื่อครบเวลาแล้วให้ทำการลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง จนกระทั่งอุณหภูมิลดจึงจะปิดเทอร์โบปั๊ม
- รอจนใบพัดหยุดหมุน จึงจะปิดโรตารีปั๊ม และทำการปิดแก๊ส นำชิ้นงานออก



รูปที่ 3.4 เครื่องอบที่ใช้ในการอบชิ้นงาน

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขที่ใช้ในการอบฟิล์มบาง GeSbTe

พารามิเตอร์การเคลือบฟิล์ม	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์ม
ความดันก่อนการอบฟิล์ม (Base pressure)	8×10^{-6} Torr
ความดันในการอบฟิล์ม (Operating pressure)	7 mTorr
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน (Ar)	1 sccm
อุณหภูมิที่ใช้ออบ (Annealing temperature)	150, 200, 250, 300 °C
เวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม (Coating time)	30 min

3.3 การวิเคราะห์ผล

1. การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer : XRD)

รุ่น : Rigaku TTRAX III

สถานที่ตั้งอุปกรณ์ : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติและโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง CeO_2 โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แบบ θ - 2θ โดยใช้ต้นกำเนิดรังสีเอกซ์เรย์ เป็น $\text{Cu K}\alpha$ โดยวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เรย์ ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างมุมเลี้ยวเบน (2θ) กับความเข้ม (Intensity)



รูปที่ 3.5 เครื่องมือการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer : XRD)

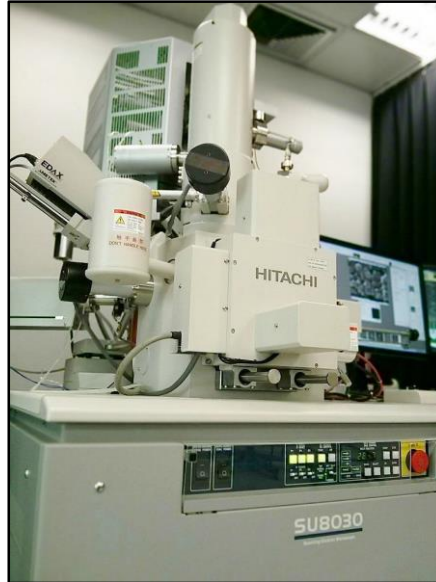
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Electron Microscope, FE-SEM)

รุ่น : SU-8030

ผลิตโดยบริษัทฮิตาชิ (HITACHI)

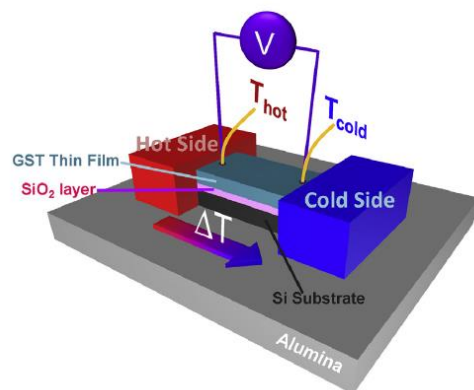
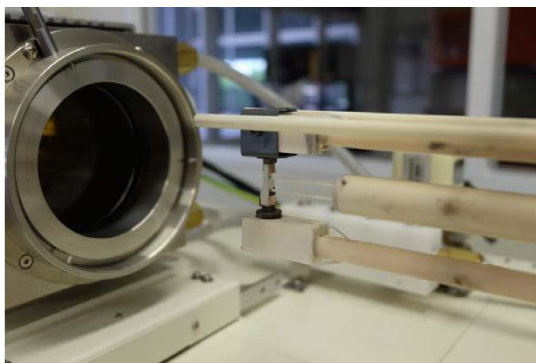
สถานที่ตั้งอุปกรณ์ : ศูนย์บริการวิเคราะห์ทดสอบ สวทช. (NCTC) อาคารกลุ่มนวัตกรรม 2 (INC2) ตึก C ชั้น 3

ในการทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบาง CeO_2 ด้วยเครื่อง FE-SEM เพื่อศึกษาภาพตัดขวาง (cross-section : ดูความหนา) และพื้นผิวของฟิล์ม (ดูขนาดเกรน) โดยเตรียมชิ้นงานขนาด $1.5 \times 5 \text{ mm}^2$ นำไปติดบนแท่นวางชิ้นงาน แล้วนำไปถ่ายภาพด้วยกล้อง FE-SEM ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะ 3 มิติ



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field Emission Electron Microscope, FESEM)

3. หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแพดเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3) ทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก โดยการให้อุณหภูมิที่ต่างกันของปลายทั้งสองด้านของฟิล์ม ทำการจ่ายกระแสและวัดแรงดันที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3.7 แสดงการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

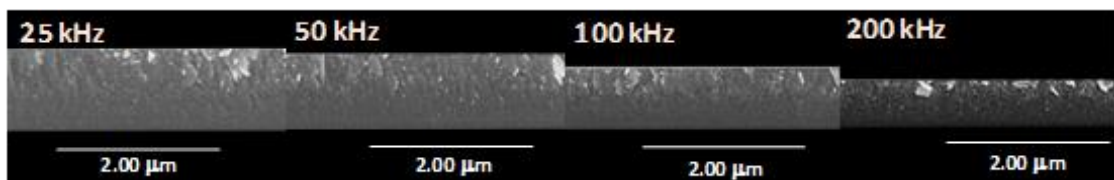
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเคลือบและการวิเคราะห์ ชั้นฟิล์มเทอร์โมอิเล็กทริกเจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ เตรียมด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ในบทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเคลือบและการวิเคราะห์ชั้นฟิล์มเทอร์โมอิเล็กทริกเจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) ที่เตรียมด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาอิทธิพลของความถี่พัลส์และอุณหภูมิการอบที่มีผลต่อโครงสร้าง และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางเจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) โดยการนำเสนอจะแบ่งตามหัวข้อดังต่อไปนี้

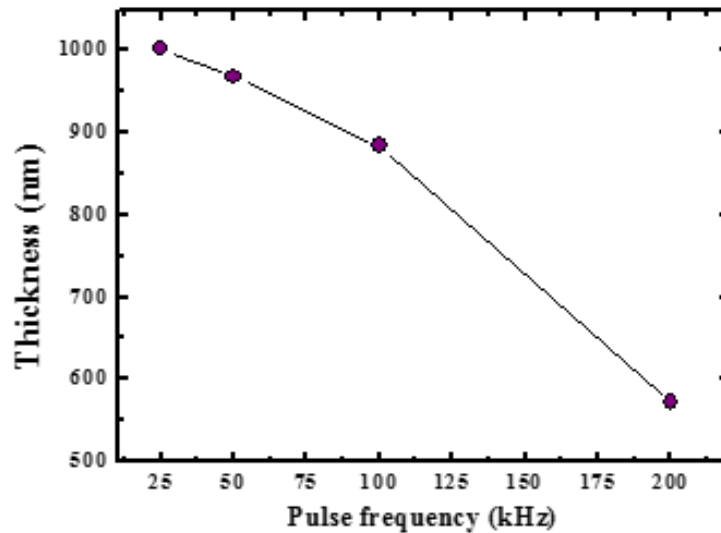
- 4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์
- 4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางเจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์

4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางเจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์



รูปที่ 4.1 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่ทำการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FE-SEM)

การเตรียมฟิล์มบาง GeSbTe ด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกัน คือ 25, 50, 100 และ 200 kHz เมื่อนำไปทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FE-FEM) ผลการทดสอบพบว่า ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ แสดงถึงฟิล์มที่แน่นและยึดเกาะกันดีกับวัสดุฐานรองรับ เมื่อนำมาวัดความหนาจะได้ประมาณ 1003 ถึง 572 นาโนเมตร โดยความหนาจะลดลงตามความถี่พัลส์ที่เพิ่มมากขึ้น ดังรูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.2 แสดงถึงความหนาที่ลดลงเมื่อความถี่พัลส์เพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 4.1 แสดงความหนาของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ของความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 200 kHz

Pulsed frequency (kHz)	Thickness (nm)
25	1003
50	968
100	884
200	572

ผลของความถี่พัลส์ที่นำมาคำนวณตามคาบเวลาของการสปีดเตอร์จะนำมาจากสมการที่ 4.1

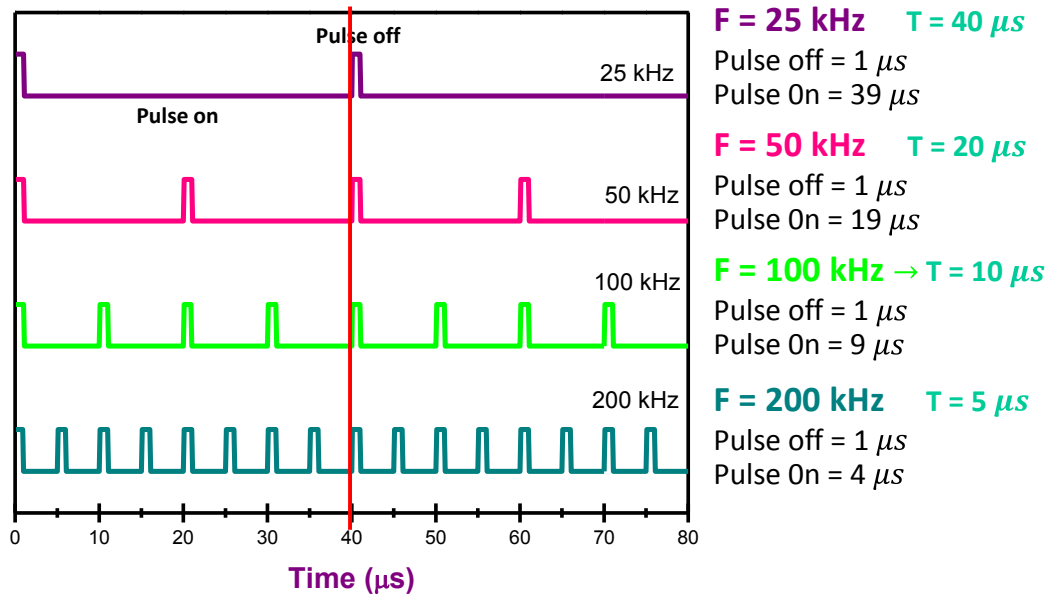
$$F = \frac{1}{T} \quad 4.1$$

เมื่อ

F คือ ความถี่ (Hz)

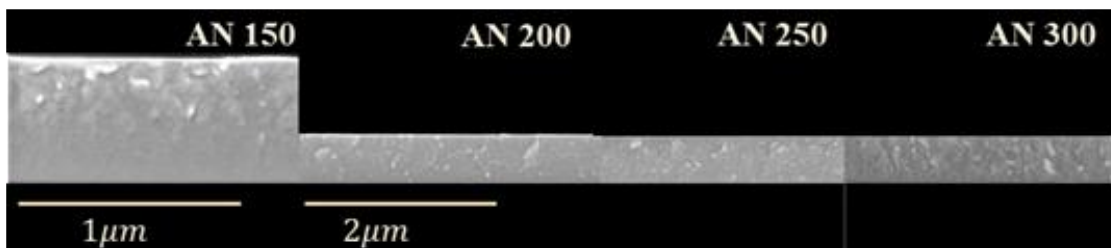
T คือ คาบของเวลา (s)

เมื่อทำการคำนวณจะทำให้ทราบว่า ถ้าความถี่พัลส์ที่แตกต่างกัน จะให้คาบเวลาที่แตกต่างกัน ในที่นี้คือ เมื่อความถี่พัลส์ที่ 25 kHz จะให้คาบเวลาอยู่ที่ $40 \mu\text{s}$ และความถี่พัลส์ที่ 50, 100, 200 kHz จะให้คาบเวลาที่ต่างกันคือ 20, 10 และ $5 \mu\text{s}$ ตามลำดับ จากผลของการคำนวณจะสอดคล้องกับความหนาที่ได้ โดยที่ความถี่พัลส์ที่ต่ำ จะให้คาบเวลาของการเคลือบที่ยาวกว่าความถี่พัลส์ที่สูง แสดงดังรูป 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงถึงคาบเวลาที่ต่างกันเมื่อความถี่พัลส์แตกต่างกันเมื่อให้คาบเวลาของ pulse off เป็น $1 \mu s$ เท่ากัน

และเมื่อนำฟิล์มบาง $Ge_2Sb_2Te_5$ ไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FE-SEM) แสดงดังรูปที่ 4.4

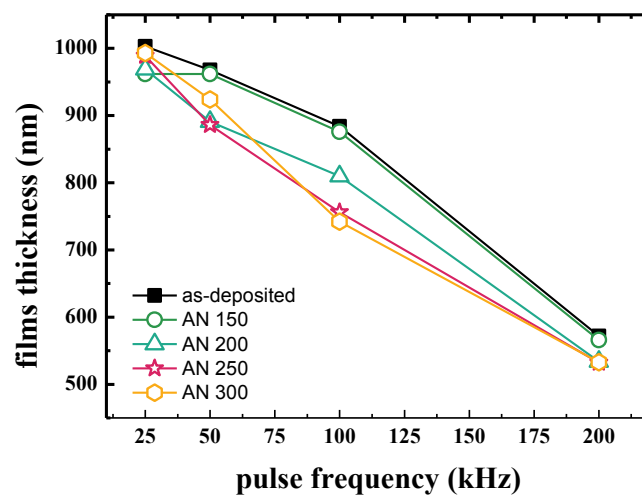


รูปที่ 4.4 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบาง $Ge_2Sb_2Te_5$ ที่ทำการเคลือบด้วยความถี่พัลส์ 200 KHz ที่อบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่ทำการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FE-SEM)

จากการทดสอบฟิล์มบาง $Ge_2Sb_2Te_5$ ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 200 kHz แล้วนำฟิล์มที่ได้ทั้งหมดไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 300 และ 400 องศาเซลเซียส ทำให้ทราบว่าชั้นฟิล์มที่มีลักษณะที่เรียบขึ้นและยังคงยึดเกาะดีกับวัสดุฐานรองรับ แต่ความหนาที่ได้กลับลดลง นั่นอาจเป็นเพราะเมื่อได้รับพลังงานที่เพียงพอที่จะทำให้อะตอมเคลื่อนที่และเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ หรืออาจจะเกิดการระเหยของสารบางตัวในฟิล์มบาง $Ge_2Sb_2Te_5$ ซึ่งความหนาจะแสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.5

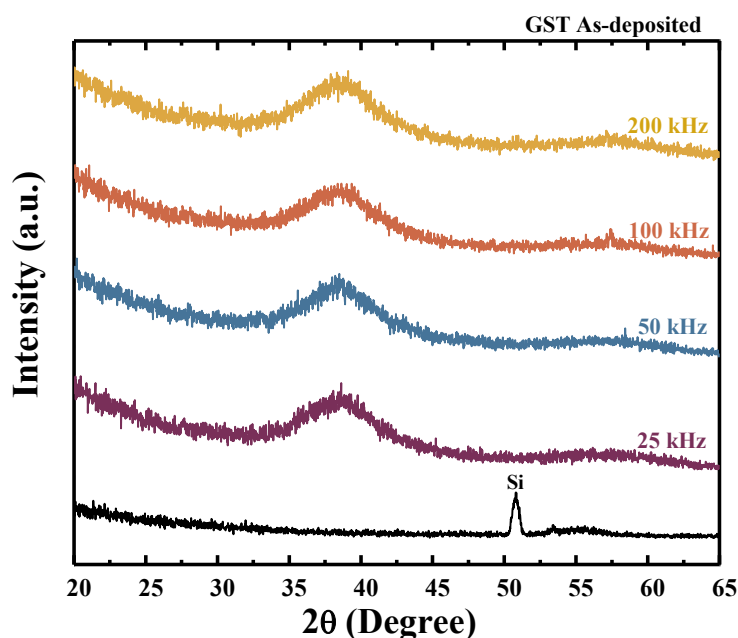
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนา (thickness) ของความถี่พัลส์ที่ 25, 50, 100 และ 200 kHz ที่นำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

Pulsed frequency (kHz)	Annealing Temperature (°C)	Thickness (nm)
25	As-deposited	1003
	150	962
	200	969
	250	989
	300	993
50	As-deposited	968
	150	962
	200	891
	250	886
	300	924
100	As-deposited	884
	150	876
	200	810
	250	756
	300	742
200	As-deposited	572
	150	566
	200	534
	250	532
	300	533



รูปที่ 4.5 แสดงถึงความหนาที่แตกต่างกันของฟิล์ม $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 300 kHz จากนั้นนำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

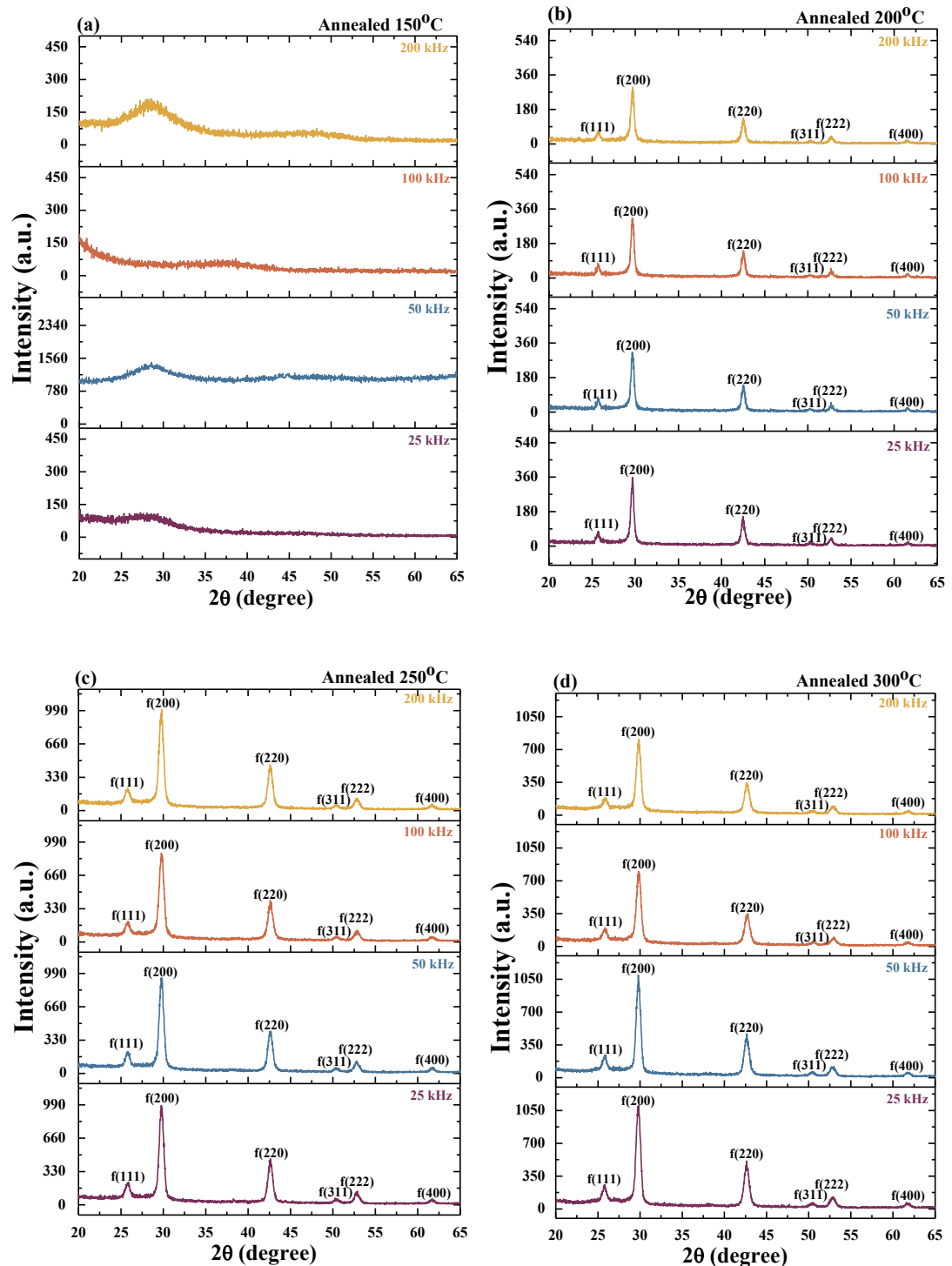
จากนั้นทำการทดสอบโครงสร้างของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์, XRD ที่ทำการเคลือบด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงแล้วนั้น ผลปรากฏว่าฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ จะได้โครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) เหมือนกันทุกความถี่พัลส์แสดงดังรูปที่ 4.6 เนื่องจากพลังงานของอะตอมของสารเคลือบนั้น มีไม่เพียงพอที่จะทำให้อะตอมฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างผลึกได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานของคุณ Arthorn Vora-ud. และคณะ [13] ซึ่งทำการเคลือบฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ เหมือนกัน และได้ฟิล์มตั้งต้นเป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน โดยที่งานนี้จะทำการวัดตั้งแต่มุม $2\theta = 2\theta$ ถึง 65 องศาโดยใช้โหมดฟิล์มบาง



รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะโครงสร้างแบบอสัณฐานของฟิล์มบาง GeSbTe ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 200 kHz จากการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

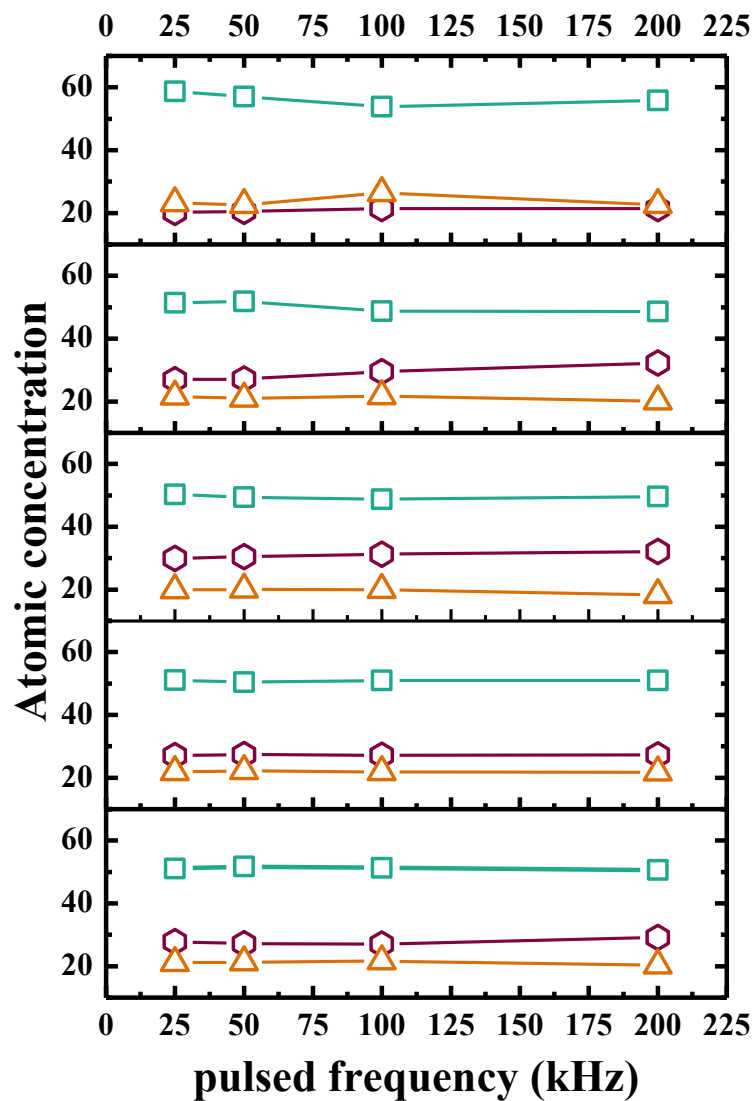
และเมื่อทำการอบฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียสตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.7 จากการวิเคราะห์พบว่าฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสนั้น โครงสร้างยังไม่เปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึก เนื่องจาก อะตอมยังมีพลังงานไม่พอที่จะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวจนกลายเป็นโครงสร้างผลึกได้ อย่างไรก็ตามฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ได้โครงสร้างผลึกแบบ Face center cubic ส่วนฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะให้ค่าความเป็นผลึกที่สูงที่สุด และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิการอบสูงถึง 300 องศาเซลเซียส อาจเป็นเพราะโครงสร้างของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ กำลังจะเปลี่ยนโครงสร้างจาก face center cubic ไปเป็นแบบ Hexagonal close

pack โดยระนาบเด่นของฟิล์มบางที่ได้หลังการอบจะเป็น (220), (200) และ (111) โดยเทียบจากข้อมูลมาตรฐาน (ตรวจสอบจากเอกสารอ้างอิง PDF #54-0484) ซึ่งรูปแบบ XRD ที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานของคุณ Kumar และคณะ[15]



รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่เคลือบด้วยความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันคือ 25, 50, 100 และ 200 kHz และทั้งหมดทำการอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ (a) 150, (b) 200,

(c) 250 และ (d) 300 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์, XRD โดยมีระนาบเด่นคือ (200), (220) และ (111) นั่นคือโครงสร้างแบบ Face center cubic



รูปที่ 4.8 แสดงความเข้มข้นของอะตอม (atomic concentration) ของความถี่พัลส์ที่ 25, 50, 100 และ 200 kHz ที่นำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นถึงความเข้มข้นของอะตอม Ge, Sb และ Te ในฟิล์มบาง GeSbTe ที่ได้จากการวัด EDS องค์ประกอบของเป้า GeSbTe คือ 2: 2: 5 อัตราส่วนของอะตอมที่เคลือบได้อยู่ที่ประมาณ 2.0: 1.6: 3.9 ซึ่งเป็นองค์ประกอบของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบแบบ stoichiometry เนื่องจากการเคลือบที่แตกต่างกัน โดยปกติแล้ว Ge มีพลังงานที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ต่ำกว่า Sb และ Te [16] ดังนั้นอะตอมของ Ge จึงมีเปอร์เซ็นต์อัตราการเคลือบที่สูงขึ้นบนพื้นผิวฟิล์ม สำหรับฟิล์มที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสฟิล์มนั้น มีผลต่อการยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวที่อ่อนแอลงเนื่องจากการสร้างความยาวของพันธะของ Ge-O สูงกว่าของ Sb-O และ Te-O [17] นอกจากนี้ฟิล์มที่ผ่านการอบมีความหนาของฟิล์มลดลง ซึ่งส่งผลต่อความเป็นไปได้ที่อะตอมของ

Ge จะถูกระเหยออกไปจากฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ดังนั้นการเคลือบฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ แล้วนำมาอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันสามารถทำให้โครงสร้าง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ เกิดการตกผลึกใหม่ ทำให้เปอร์เซ็นต์ Ge ลดลงด้วยและส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์ของ Sb และ Te แสดงดังตารางที่ 4.3

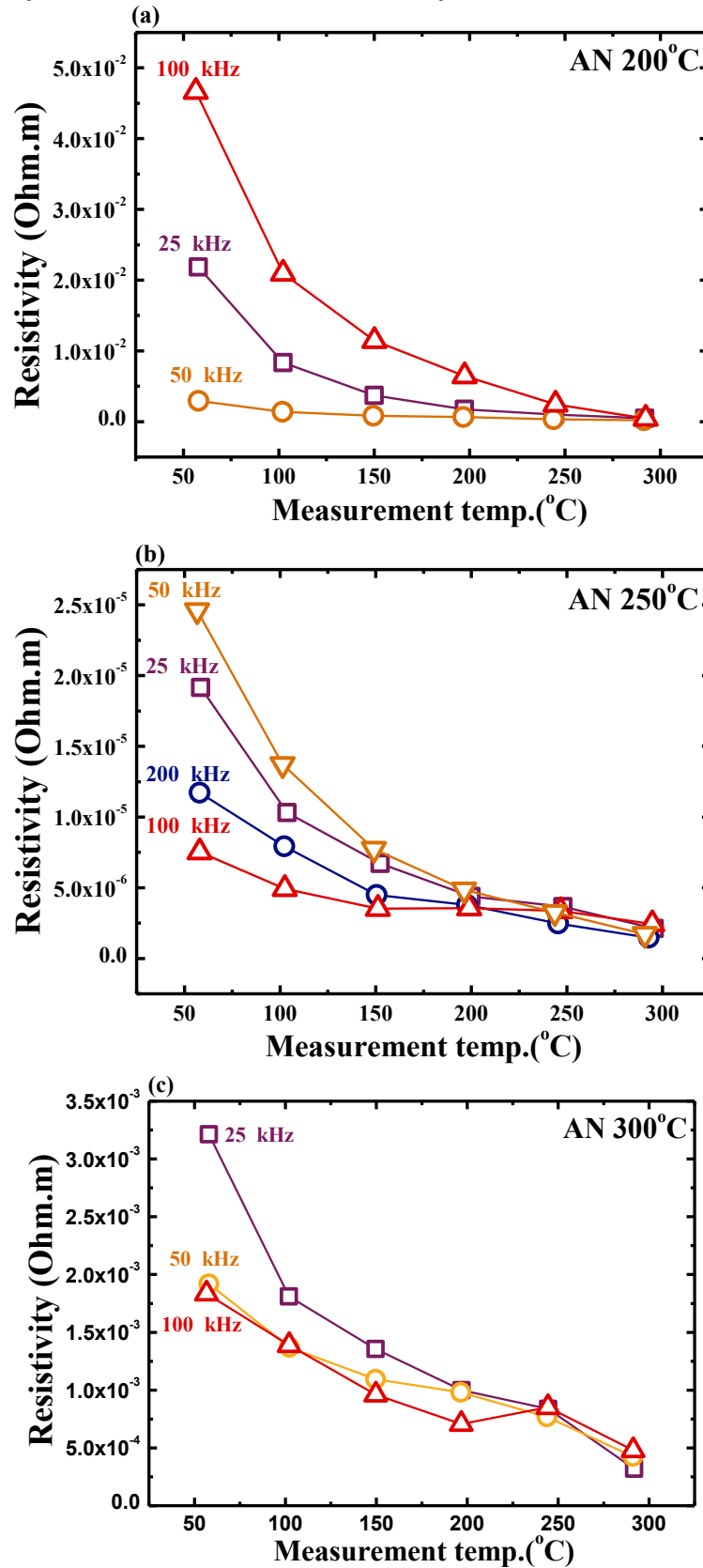
ตารางที่ 4.3 แสดงความเข้มข้นของอะตอม (atomic concentration) ของความถี่พัลส์ที่ 25, 50, 100 และ 200 kHz ที่นำไปอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

Pulsed frequency (kHz)	Annealing Temperature (°C)	Atomic concentration		
		Ge	Sb	Te
25	As-deposited	27.84	21.07	51.1
	150	27.1	21.83	51.05
	200	29.92	19.83	50.26
	250	26.9	21.65	51.44
	300	20.18	23.14	58.7
50	As-deposited	27.2	21.3	51.77
	150	27.4	22.14	50.46
	200	30.49	20.09	49.43
	250	27.20	21.01	51.79
	300	20.54	22.59	57.01
100	As-deposited	27.1	21.58	51.32
	150	27.16	21.85	51.0
	200	31.27	19.95	48.78
	250	29.50	21.77	48.73
	300	21.42	26.39	53.85
200	As-deposited	29.10	20.3	50.62
	150	27.28	21.78	50.95
	200	32.16	18.26	49.58
	250	32.22	20.09	48.69
	300	21.45	22.67	55.88

4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางเจอร์แมนเนียมแอนติโมนีเทลลูไรด์

จากการทำสอบค่าสภาพต้านทานของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ZEM-3 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.9 จากค่าที่ได้ ทำให้เราทราบว่าอิทธิพลของความถี่พัลส์ไม่ได้ส่งผลต่อการค่าสภาพต้านทานของฟิล์ม ประกอบกับเมื่อมีความถี่พัลส์ต่างกันซึ่งไม่ได้ให้ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากฟิล์มได้ผ่านการอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกัน จึงมีผลให้โครงสร้างของฟิล์ม

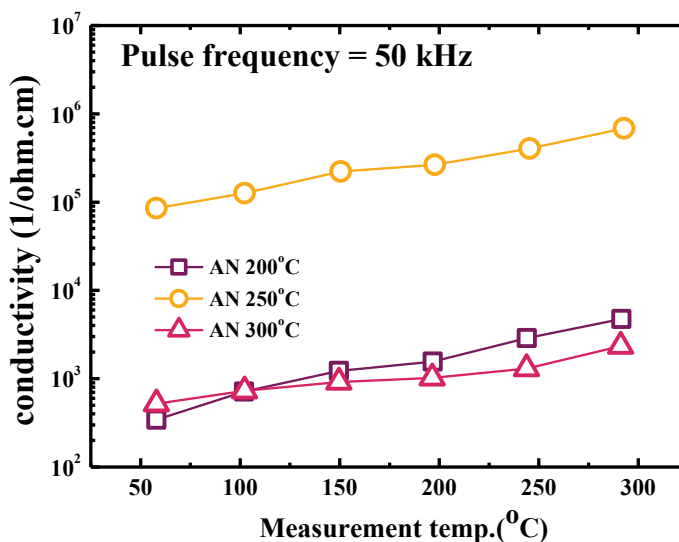
เปลี่ยนไป อย่างไรก็ตาม การเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการดีซีพัลส์แมกนีตรอนสเปตเตอร์ริงนั้น ยังคงมีผลทางด้านการนำไฟฟ้าของฟิล์ม ซึ่งได้ค่าสภาพต้านทานที่ต่ำมาก เมื่อเทียบกับรายงานอื่น โดยค่าสภาพต้านทานที่ต่ำที่สุดจะอยู่ที่ฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.9 (b)



รูปที่ 4.9 แสดงค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ (a) 200, (b) 250 และ (c) 300 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ แต่ละอุณหภูมิการวัดและแต่ละอุณหภูมิการอบ

Measurement temperature (°C)	Conductivity (1/ohm.cm)		
	Annealing temperature (°C)		
	200	250	300
56.48081	0.01929	3.96322	0.43186
102.25	0.06809	9.40767	1.25545
150.1438	0.13001	9.06815	1.35043
197.3674	0.19158	8.83737	1.59927
245.0103	0.03263	2.58699	0.1507
292.2721	0.03263	0.20184	0.12808

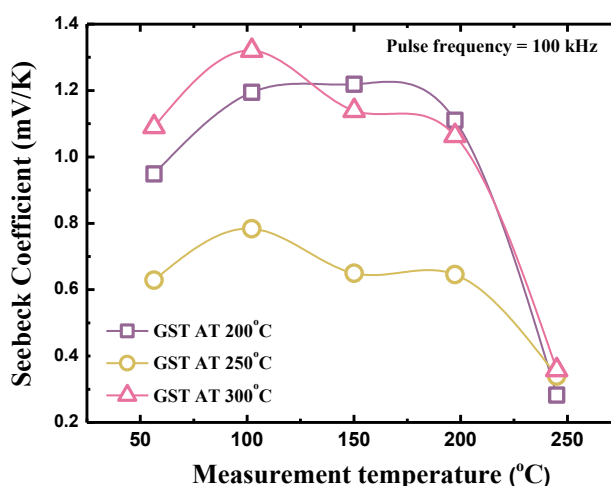


รูปที่ 4.10 แสดงผลของค่าสภาพนำไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิการวัดของฟิล์มบางของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่ความถี่พัลส์ 50 kHz และอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.10 ยกตัวอย่างของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่ความถี่พัลส์ 50 kHz ที่อบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ทำการวัดด้วยอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้อง จนถึง 300 องศาเซลเซียส พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการวัดเพิ่มมากขึ้น นั่นเพราะสมบัติเฉพาะของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิสูงจะยิ่งนำไฟฟ้าได้ดีเนื่องจากพาหะที่เพิ่มมากขึ้น และผลที่ได้ก็สอดคล้องกับผลของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ให้ค่าสภาพต้านทานที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับการอบด้วย 200 และ 300 องศาเซลเซียส ประกอบกับค่าความเป็นผลึกของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่ให้ความเป็นผลึกที่ดีที่สุดอีกด้วย โดยให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าถึง 10^5 S/cm

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า Seebeck coefficient ของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ แต่ละอุณหภูมิการวัดและแต่ละอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ

Measurement temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Seebeck coefficient (mV/K)		
	Annealing temperature ($^{\circ}\text{C}$)		
	200	250	300
56.48081	0.94845	0.62837	1.0907
102.25	1.19456	0.78349	1.32042
150.1438	1.21866	0.64959	1.13948
197.3674	1.1104	0.64513	1.06362
245.0103	0.2823	0.33918	0.35821

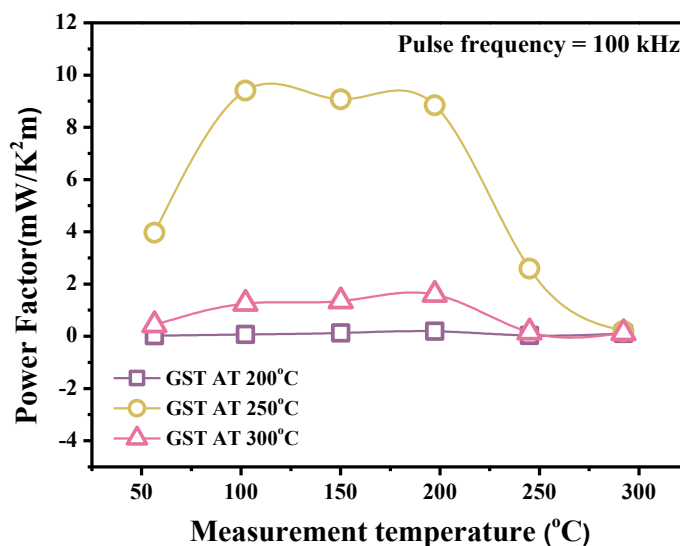


รูปที่ 4.11 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แตกต่างกันของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่ความถี่พัลส์ 100 kHz และอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

เราพบว่า ความถี่พัลส์ที่แตกต่างกันนั้นไม่ได้ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ จึงนำผลของสภาพนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิแตกต่างกันมาแสดงดังรูปที่ 4.10 ซึ่งแสดงค่าซีเบคแสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แตกต่างกันของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่ความถี่พัลส์ 100 kHz และอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ มาแสดงจากผลทดสอบพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นค่าบวก หมายความว่าฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ นั้นมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type ซึ่งที่อุณหภูมิการวัดที่ 50 จนถึง 250 องศาเซลเซียส ของฟิล์มที่อบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงกว่า 0.6 mV/K และในช่วงอุณหภูมิการวัดที่ 50 ถึง 150 องศาเซลเซียส ของฟิล์มที่อบด้วยอุณหภูมิ 200 และ 300 องศาเซลเซียส ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงกว่า 1.0 mV/K ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แสดงค่าที่เทียบเท่ากับค่าของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่มีโครงสร้างแบบอสังฐาน [18] และทำให้ทราบว่าโครงสร้างแบบ face center cubic นั้นมีผลอย่างมากต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [19]

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า Power factor ของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ แต่ละอุณหภูมิการวัดและแต่ละอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ

Measurement temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Power factor ($\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$)		
	Annealing temperature ($^{\circ}\text{C}$)		
	200	250	300
56.48081	0.01929	3.96322	0.43186
102.25	0.06809	9.40767	1.25545
150.1438	0.13001	9.06815	1.35043
197.3674	0.19158	8.83737	1.59927
245.0103	0.03263	2.58699	0.1507
292.2721	0.11079	0.20184	0.12808



รูปที่ 4.12 แสดงค่า Power factor ที่แตกต่างกันของฟิล์มบาง GeSbTe ที่ความถี่พัลส์ 100 kHz และอบด้วยอุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

ค่า Power factor ที่ได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้า ($s^2\sigma$) โดยผลข้างต้นแสดงให้เห็นชัดแล้วว่า ฟิล์ม $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสจะให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด ดังรูปที่ 4.10 ค่าของฟิล์มที่ผ่านการอบด้วยอุณหภูมิ 200 และ 300 องศาเซลเซียส ให้ค่าที่ต่ำกว่า $2.0 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าสูงสุดของงานนี้อยู่ในช่วงอุณหภูมิการวัดที่ 100 องศาเซลเซียสของฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ที่อบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยแสดงค่าถึง $9.8 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$ ดังนั้น ฟิล์มบาง GeSbTe ที่ใช้วิธีเคลือบด้วยกระบวนการพัลส์ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง และผ่านการอบด้วยอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยให้โครงสร้างแบบ face center cubic เป็นกระบวนการที่เหมาะสมที่สุดต่อการเคลือบฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

ฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ถูกเตรียมโดยเทคนิคการสปัตเตอร์แบบดีซีพัลส์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง โดยทำการศึกษาความถี่พัลส์ที่ส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มบาง พบว่าผลของความถี่พัลส์ส่งผลต่อความหนาของฟิล์ม $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ เพียงอย่างเดียว เนื่องจากหลังการเคลือบได้ทำการอบฟิล์มบาง $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ส่งผลให้ผลกระทบจากความถี่พัลส์หายไป ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการอบจะช่วยเพิ่มการตกผลึกของฟิล์มและทำให้สมบัติทางไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และได้โครงสร้างผลึกของฟิล์ม $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ แบบ face center cubic หลังจากการอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่า Power factor สูงสุดเท่ากับ 0.6 mV/K และ 9.8×10^{-3} W/mK² ตามลำดับสำหรับการอบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

เอกสารอ้างอิง

- [1] J. Lee, T. Kodama, Y. Won, M. Asheghi and K. Goodson 2012. "Phase purity and the thermoelectric properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films down to 25 nm thickness" *Appl. Phys.* 112(1) : 014902-1-014902-6
- [2] S. Mukhopadhyay, G. Lindsay and D. J. Angus 2018."Thermoelectric and phonon transport properties of two-dimensional IV–VI compounds" *SCI REP-UK.* 7(1) : 1-8.
- [3] S.Hyun Kang , V. Jella , S.V.N. Pammi, J.Ho Eom, J.Seok Choi, J.Ryul Jeong and S. Gil Yoon 2017. "Enhanced thermoelectric properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films through the control of crystal structure" *Curr. Appl. Phys.* 17(5) : 744-750.
- [4] K.Takayuki and T.Keiji 2005. "Electronic properties of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films" *JJAP.* 44(10) : 7340.
- [5] J. Lee, Z. Li, J.P. Reifenberg, S. Lee, R. Sinclair, M. Asheghi and K.E. Goodson 2011. "Thermal conductivity anisotropy and grain structure in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films" *Appl. Phys* 109(8) : 084902.
- [6] J. Sun, S. Mukhopadhyay, A. Subedi, T. Siegrist and D. J. Singh 2015. "Electronic properties of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films" *Appl. Phys. Lett.* 106(12) : 1-4.
- [7] Y. Huai, F. Albert, P. Nguyen, M. Pakala, and T. Valet 2004. "Observation of spin-transfer switching in deep submicron-sized and low-resistance magnetic tunnel junctions" *APL.* 84(16) : 3118-3120.
- [8] M. Kumar, A. Vora-ud, T. Seetawan and J. Geon Han 2018. "Thermoelectric Power Factor Enhancement by Pulsed Plasma Engineering in Magnetron Sputtering Induced $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films" *ACS AEM.* 1(8) : 4025-4031.
- [9] M. Kyung Han, K. Ahn, H. Kim, J. Soo Rhyeec and S. Jin Kim 2011. "Formation of Cu nanoparticles in layered Bi_2Te_3 and their effect on ZT enhancement" *J. Mater. Chem.* 21(30) : 11365-11370.

- [10] Z. Zhang, J. Pana, L. Wei-Wei Fang, Y. Chia Yeo, Y. Lim Foo, R. Zhao, L. Shic and E. Soon Tok 2012. "Temperature-dependent phase separation during annealing of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films in vacuum." *Appl. Surf. Sci.* 258(16) : 6075-6079
- [11] T. Gotoh, K. Sugawara and K. Tanaka 2004. "Minimal Phase-Change Marks Produced in Amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films" *Jpn. J. Appl. Phys.* 43(6B) : L818.
- [12] A. Vora-ud, M. Rittirum, M. Kumar, J. Geon Han and T. Seetawan 2016. "Molecular simulation for thermoelectric properties of c-axis oriented hexagonal GeSbTe model clusters" *Mater. Des.* 89 : 957-963.
- [13] A. Vora-ud, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Muthitamongkol, B. Chayasombat, C. Thanachayanont, A. Pankiew, A. Klamchuen, D. Naenkieng, T. Plirdpring, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee, W. Somkhunthoth and T. Seetawan 2015. "Thermoelectric properties of c- $\text{GeSb}_{0.75}\text{Te}_{0.5}$ to h- $\text{GeSbTe}_{0.5}$ thin films through annealing treatment effects" *J ALLOY COMPD.* 649 : 380-386.
- [14] S. Hyun Kang, V. Jella, S.V.N. Pammia, J. Ho Eoma, J. S. Choia, J. Ryu Ueong, S. Gil Yoon 2017. "Enhanced thermoelectric properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films through the control of crystal structure. *CURR APPL PHYS.* 17(5) : 744-750.
- [15] M. Kumar, A. Vora-ud, T. Seetawan and J. Geon Han 2016. "Enhancement in Thermoelectric Properties of Cubic $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films by Introducing Structural Disorder" *Energy Technol.* 4(3) : 375-379.
- [16] L. Bo, S. Zhi-Tang, Z. Ting, F. Song-Lin and C. Bomy 2004. "Raman spectra and XPS studies of phase changes in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films" *Chin. Phys. Lett.* 13(11) : 1947.
- [17] B. Joon Choi, S. Choi, T. Eom†, S. Wook Ryu, D. Yong Cho, J. Heo, H. Joon Kim, C. Seong Hwang, Y. Jung Kim and S. Kyoung Hong 2009. "Influence of substrates on the nucleation and growth behaviors of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films by combined plasma-enhanced atomic layer and chemical vapor deposition" *Chem. Mater.* 21(12) : 2386-2396.
- [18] S.A. Baily, D. Emin and H. Lic 2006. "Hall mobility of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ " *Solid State Commun.* 139(4) : 161-164.

[19] M. Kumar, A. Vora-uda, T. Seetawan and J. Geon Han 2016. "Study of pulsed-DC sputtering induced $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films using facile thermoelectric measurement" Mater. Des. 98 : 254-261.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

The 44th Congress on Science and Technology of Thailand (STT 44)



Oral presentation

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวอินทรา นวลขำ
วัน เดือน ปีเกิด	21 พฤศจิกายน 2536
ที่อยู่ปัจจุบัน	24/2 หมู่ 5 ตำบลบางตะไนย์ อำเภอปากเกร็ด จังหวัดนนทบุรี 11120
ประวัติการศึกษา	(2558) วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขา ฟิสิกส์ประยุกต์ เกรดเฉลี่ย 2.4 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1. Effect of Annealing Temperature on Thermoelectric Properties of Germanium Antimony Telluride Thin Films Prepared by Pulsed DC Magnetron Sputtering