

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎี

2.1 ฟิสิกส์ของพลาสมา (plasma physics) [6]

พลาสมาคือ ก๊าซที่ถูกทำให้แตกตัวเป็นอนุภาคที่มีประจุและเป็นกลางทางไฟฟ้า อาจประกอบด้วยอิเล็กตรอน ไอออนบวก ไอออนลบ อะตอมหรือโมเลกุล ในพลาสมาโดยเฉลี่ยจะมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า (quasi-neutral plasma) เนื่องจากความไม่สมดุลของประจุจะส่งผลให้สนามไฟฟ้าซึ่งมีแนวโน้มที่จะเคลื่อนย้ายประจุไปในทิศทางที่จะช่วยกำจัดความไม่สมดุล ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรวมกับความหนาแน่นของไอออนลบจะเท่ากับความหนาแน่นของไอออนบวก ตัวแปรที่สำคัญอย่างหนึ่งของการเกิดพลาสมาคือ อัตราการแตกตัวเป็นไอออน (degree of ionization) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอะตอมและ/หรือโมเลกุลที่ถูกทำให้แตกตัว พลาสมาที่มีระดับการแตกตัวน้อยกว่าเอกภาพ (unity) จะถูกเรียกว่า weakly ionized (ไม่ค่อยแตกตัวเป็นไอออน) การปรากฏของกลุ่มประชากรขนาดใหญ่ของอนุภาคที่เป็นกลางจะครอบงำพฤติกรรมของพลาสมาประเภทนี้ ในพลาสมาที่ถูกทำให้แตกตัวอย่างเต็มที่ อัตราการแตกตัวจะเข้าใกล้เอกภาพและอนุภาคที่เป็นกลางจะมีบทบาทน้อยหรือไม่มีเลย

เพื่อที่จะสร้างและคงสถานะพลาสมาไว้จำเป็นต้องมีแหล่งพลังงาน (energy source) บางอย่างในการทำให้เกิดการแตกตัวที่จำเป็นในสถานะคงที่ (steady state) โดยอัตราการแตกตัวต้องสมดุลกันระหว่างไอออนและอิเล็กตรอนที่สูญเสียจากพลาสมาโดยการรวมตัวกลับ (recombination) และการแพร่ (diffusion) หรือการพา (convection) ที่บริเวณรอยต่อ (boundary)

หน่วยที่ใช้สำหรับอุณหภูมิอิเล็กตรอนคือ อิเล็กตรอน โวลต์ (eV) ซึ่งเท่ากับ 11,604 เคลวิน สำหรับกระบวนการพลาสมาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในช่วง 1×10^9 ถึง $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ และ

พลังงานของอิเล็กตรอนเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 1 ถึง 10 eV ส่วนอัตราการแตกตัวเป็น ไอออนสำหรับ พลาสมาตั้งแต่ 10^{-6} จนสูงถึง 0.3

2.1.1 การสั่นของพลาสมา (Plasma oscillations)

ถ้ามีความไม่สมดุลของประจุเกิดขึ้นในพลาสมาแล้ว อิเล็กตรอนจะย้ายออกไปเพื่อป้องกัน ความไม่สมดุลของประจุ ซึ่งไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในช่วงเวลาสั้นๆ ดังนั้นการประมาณที่เหมาะสม ของเวลาที่ต้องใช้สำหรับป้องกันนี้ จะเป็นเวลาที่จำเป็นสำหรับอิเล็กตรอนที่จะย้ายความยาวเดบายด์ (Debye length; λ_D) คือ เวลา (t_p) ดังสมการที่ 2.1

$$t_p = \frac{\lambda_D}{v} = \left(\frac{\epsilon_0 m_e}{n e^2} \right)^{1/2} \quad \text{สมการที่ 2.1}$$

- เมื่อ
- v คือ ความเร็วของอิเล็กตรอน
 - ϵ_0 คือ ความนำไฟฟ้าของสุญญากาศ
 - m_e คือ มวลของอิเล็กตรอน
 - e คือ ประจุของอิเล็กตรอน
 - n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

นอกจากนี้ เราอาจคิดว่าอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ภายใต้แรงของสนามไฟฟ้า จากความไม่สมดุล ของประจุอาจเกิดการพุ่งเกิน (overshoot) หรือเกิดการเคลื่อนที่แบบสั่น (oscillatory motion) โดย อิเล็กตรอนจะสั่นที่ความถี่ซึ่งเป็นส่วนกลับของเวลา (t_p) เรียกว่า ความถี่พลาสมา (plasma frequency; ω_p) ดังนี้

สำหรับอิเล็กตรอน

$$\omega_{pe} = t_p^{-1} = 5.64 \times 10^4 \sqrt{n_e} \left(\text{cm}^{-3} \right) \quad \text{สมการที่ 2.2}$$

สำหรับไอออน

$$\omega_{pi} = \left(\frac{Z^2 e^2}{m_i \epsilon_0} \right)^{1/2} (n_i)^{1/2} \quad \text{สมการที่ 2.3}$$

พลาสมาจะแสดงสนามการสั่น (oscillatory field) ด้วยความถี่ต่ำกว่า ω_p แต่ที่ความถี่สูงกว่านี้ อิเล็กตรอนจะไม่สามารถตอบสนองได้อย่างรวดเร็วพอที่จะประสบความสำเร็จในการป้องกัน

2.1.2 ผลกระทบของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก (Effects of electric fields and magnetic fields)

ในการแสดงของสนามไฟฟ้า (E) และสนามแม่เหล็ก (B) อนุภาคของประจุ (q) และความเร็ว (v) จะได้รับแรง (F) จาก

$$F = qE + qv \times B \quad \text{สมการที่ 2.4}$$

ทั้งปริมาณ (quantities) แรง สนามไฟฟ้า ความเร็ว และสนามแม่เหล็ก ทั้งหมดเป็นเวกเตอร์ วงโคจรของอนุภาค (particle orbit) ถูกคำนวณ โดยการใช้อีกข้อที่สองของนิวตัน (Newton's second law) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของความเร่งของอนุภาค (a) กับแรง จะได้

$$F = ma \quad \text{สมการที่ 2.5}$$

เมื่อ m คือ มวลของอนุภาค

หลายๆกรณีที่กำลังจะถูกพิจารณาต่อไปนี้จะแสดงให้เห็นถึงการเคลื่อนที่ของอนุภาคโดยทั่วไป กรณีที่ 1 เมื่อ E เป็นค่าคงที่ และ B เป็นศูนย์

ในกรณีนี้อนุภาคจะมีความเร่งคงที่ในทิศทางของแรง F โดย

$$a = \frac{qE}{m} \quad \text{สมการที่ 2.6}$$

กรณีที่ 2 เมื่อ E เป็นศูนย์ และ B เป็นค่าคงที่

แรงแม่เหล็กกระทำในทิศทางความเร็วของอนุภาคที่มีประจุ ถ้าอนุภาคมีความเร็วเท่ากับศูนย์แล้วจะไม่มีแรงกระทำเลย แต่สำหรับอนุภาคที่ความเร็วไม่เป็นศูนย์ ให้เรากำหนดองค์ประกอบของความเร็วนอนของอนุภาคที่ขนานกับสนามแม่เหล็กเป็นความเร็วขนาน (v_{\parallel}) และองค์ประกอบของความเร็วนอนของอนุภาคที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กเป็นความเร็วตั้งฉาก (v_{\perp}) สำหรับในกรณีของ v_{\parallel} เท่ากับศูนย์

อนุภาคจะเคลื่อนที่เป็นวงกลม (circular orbit) ตั้งฉากกับทิศของสนามแม่เหล็ก โดยรัศมีของวงโคจร คือ วงแหวนที่มีรัศมี (R) โดย

$$R = \frac{mv_{\perp}}{q|B|} \quad \text{สมการที่ 2.7}$$

$$R = \frac{(2mE)^{1/2}}{q|B|} \quad \text{สมการที่ 2.8}$$

เมื่อ E คือ พลังงานจลน์ของอนุภาค โดย $E = \frac{mv_{\perp}^2}{2}$

สำหรับอนุภาคที่มีพลังงานเท่ากันแล้ว อนุภาคที่หนักกว่าจะมีวงโคจรเป็นวงกลมที่ใหญ่กว่า

ความถี่ของการหมุนรอบสนามแม่เหล็กของอนุภาคจะถูกเรียกว่า ความถี่ไซโร (gyro frequency) หรือความถี่ไซโครตรอน แทนด้วย ω_c จะได้

สำหรับ อิเล็กตรอน

$$\omega_{ce} = \frac{qB}{m_e} = 1.756 \times 10^{11} \text{ B} \quad (\text{B หน่วย เทสลา}) \quad \text{สมการที่ 2.9}$$

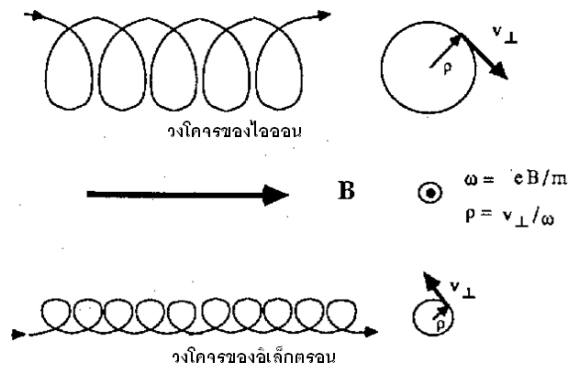
สำหรับ ไอออน

$$\omega_{ci} = \frac{ZqB}{m_i} \quad \text{สมการที่ 2.10}$$

เมื่อ Z คือ เลขประจุ (charge number) ของไอออน

ความถี่ไซโร (ω) จะถูกใช้ในหน่วยของ เรเดียนต่อวินาที (radians/sec) และสัมพันธ์กับความถี่ f ในหน่วย เฮิร์ต (Hz) ดังนี้

$$\omega = 2\pi f \quad \text{สมการที่ 2.11}$$



ภาพที่ 2.1 แสดงวงโคจรของไอออนและอิเล็กตรอน ในสนามแม่เหล็กคงที่ (B) [6]

ส่วนอนุภาคจะเคลื่อนที่ตามวงโคจรแบบเกลียวหมุน (Helica orbit) ด้วยความถี่โร ω ที่ไม่ขึ้นกับพลังงานของอนุภาค ในขณะที่รัศมีโรจะเพิ่มขึ้นตามพลังงานของอนุภาค

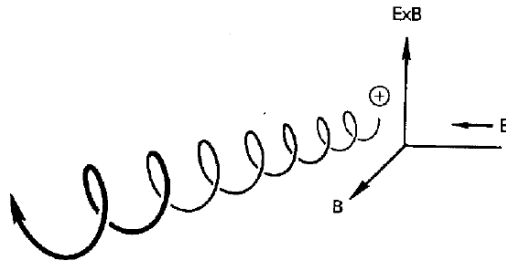
ส่วนประกอบความเร็วของอนุภาคต่อสนามแม่เหล็ก ถ้า v_{\parallel} ไม่ได้รับผลกระทบจากสนามแม่เหล็ก ดังนั้นวงโคจรโดยทั่วไปของอนุภาคที่มีประจุในสนามแม่เหล็กจึงเป็นแบบเกลียวหมุนเหมือนภาพที่ 2.1 โดยสัญลักษณ์ของประจุจะเป็นตัวกำหนดทิศทางของการหมุน ซึ่งอิเล็กตรอนและไอออนจะมีทิศทางการหมุนที่ตรงข้ามกัน

กรณีที่ 3 E เป็นค่าคงที่ และ B เป็นค่าคงที่

ถ้าทิศทางของสนามไฟฟ้าขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็กแล้ว จะกระทำต่ออนุภาคเหมือนกับกรณีที่ 1 โดยที่สนามแม่เหล็กไม่มีผลกระทบต่อส่วนประกอบของความเร็วที่ขนานกับตัวเอง

ถ้าสนามไฟฟ้าตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กแล้ว อนุภาคจะมีการเคลื่อนที่แบบเลื่อน (drift motion) ซึ่งตั้งฉากกับทั้งสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก และมีขนาด (magnitude) ที่ได้จาก $v_{E \times B}$ โดย

$$v_{E \times B} = \frac{E}{B} \quad \text{สมการที่ 2.12}$$



ภาพที่ 2.2 แสดงการเคลื่อนที่แบบเลื่อนของอนุภาคในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก (particle drift in crossed E and B field) [6]

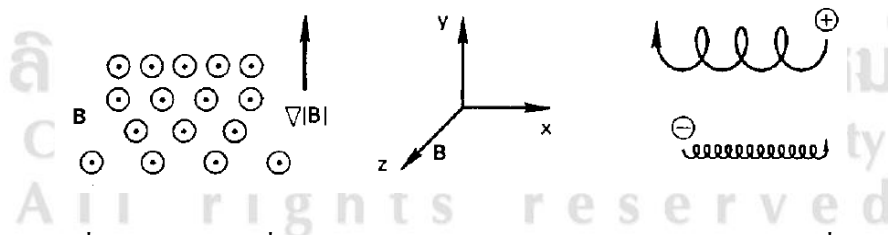
ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) จะไม่ขึ้นกับประจุและมวลของอนุภาค ตามสมการที่ 2.12 ซึ่งอนุภาคมีอิสระที่จะได้รับการเคลื่อนที่แบบ ไจโร (gyro motion) โดยการชนกันอาจขัดขวางการเคลื่อนที่แบบ ไจโร ซึ่งในสมการที่ 2.12 จะไม่ถูกต้อง อีกทั้งการเคลื่อนที่นี้จะกระทำต่ออิเล็กตรอนในบริเวณแคโทด (cathode region) ของแมกนีตรอนที่ซึ่งสนามไฟฟ้าตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก

กรณีที่ 4 สนาม ไม่คงที่ (Nonuniform field)

แยกได้เป็น 2 กรณีคือ กรณีสนามแม่เหล็กไม่คงที่และกรณีสนามไฟฟ้าไม่คงที่

กรณีที่ 4.1 สนามแม่เหล็กไม่คงที่

สนามแม่เหล็กที่ไม่คงที่จะก่อให้เกิดการเคลื่อนที่แบบเลื่อน ดังภาพที่ 2.3

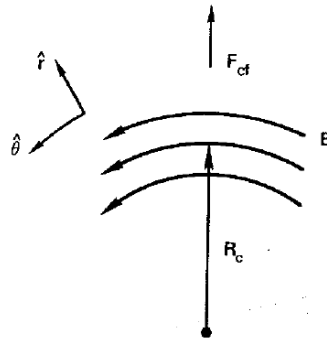


ภาพที่ 2.3 แสดงการเคลื่อนที่ของอนุภาคแบบ ไจโรในสนามแม่เหล็กไม่คงที่ [6]

การเคลื่อนที่ของอนุภาคแบบ ไจโรในสนามแม่เหล็กไม่คงที่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกรเดียนท์สนาม จะสร้างความเร็วลอยเลื่อน (v_g) ซึ่งตั้งฉากกับทั้งสนามและเกรเดียนท์ จะได้

$$v_g = \left(\frac{v_{\perp}^2}{\omega} \right) \left(\frac{B \times \nabla B}{2B^2} \right) \quad \text{สมการที่ 2.13}$$

ไม่เหมือน $E \times B$ drift โดยเกรเดียนท์จะขึ้นอยู่กับมวล ประจุ และความเร็วของอนุภาค ถ้าสนามแม่เหล็กโค้งดังภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 แสดงสนามแม่เหล็กโค้ง [6]

อนุภาคจะได้รับความเร็วลอยเลื่อน (v_c) ซึ่งจะตั้งฉากกับทั้งสนามและทิศทางของเส้นโค้ง โดย

$$v_c = \left(\frac{v_{\parallel}^2}{\omega} \right) \left(\frac{R_c \times B}{BR_c^2} \right)$$

สมการที่ 2.14

เมื่อ R_c เป็น รัศมีความโค้งของสนาม

ในขณะที่ gradient drift และ v_c ขึ้นกับมวล ประจุ และความเร็วของอนุภาค ส่วนในกรณีของ $E \times B$ drift นั้นมีความหมายว่าจากทั้งสมการที่ 2.13 และ 2.14 โดยอนุภาคจะได้รับรัศมีไจโร (gyro radii) อย่างเต็มที่

ในการดิสรจของระบบแมกนีตรอน สนามแม่เหล็กมักจะมีทั้งความโค้งและเกรเดียนต์ ดังนั้นการเลื่อน (drift) ในทั้งสมการที่ 2.13 และ 2.14 (ทั้ง $v_{g,c}$, v_c) จะส่งผลกระทบต่ออิเล็กตรอนในการดิสรจ โดยมีเงื่อนไขว่าอัตราของการชนต้องต่ำพอที่จะยอมให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ตามการเคลื่อนที่แบบไจโรของมัน สำหรับกรณีนี้ที่สนามแม่เหล็กมีทั้งความโค้งและเกรเดียนท์เหมือนในการดิสรจในระบบแมกนีตรอนทั่วไปจะได้

$$v_{g,c} = \frac{m}{q} \left(v_{\parallel}^2 + \frac{1}{2} v_{\perp}^2 \right) \frac{B \times R_c}{B^2 R_c^2}$$

สมการที่ 2.15

กรณี 4.2 สนามไฟฟ้าไม่คงที่

ถ้าสนามแม่เหล็กคงที่ และสนามไฟฟ้าไม่คงที่ เช่น ความแตกต่างของพื้นที่ของขั้วไฟฟ้า (electrode) หรือการแยกประจุ (charge separation) เนื่องจากการกระจายความหนาแน่น (density distribution) ในพลาสมาระหว่างการเคลื่อนที่แบบคลื่น (wave motion) โดยจะได้ความเร็วลอยเลื่อนในกรณีนี้แทนด้วย v_E คือ

$$v_E = \left(1 + \frac{1}{4} R^2 \nabla^2\right) \frac{E \times B}{B^2} \quad \text{สมการที่ 2.16}$$

เทอมที่สองถูกเรียกว่า finite-larmor(gyro)-radius effect เนื่องจาก R มีขนาดใหญ่กว่าอิลเล็กตรอนมาก v_E จึงไม่ขึ้นกับชนิดของอนุภาค ถ้าการกระจายความหนาแน่นเกิดขึ้นในพลาสมาแล้ว สนามไฟฟ้าสามารถทำให้ไอออนและอิเล็กตรอนแยกออกจากกัน แล้วสร้างสนามไฟฟ้าต่างหาก

อีกกรณีหนึ่งคือสนามไฟฟ้าที่เวลาต่างๆ กับสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กที่เหมือนกันในสุญญากาศ การเคลื่อนที่มี 2 ส่วนประกอบ หนึ่งคือส่วนที่ตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กเป็น $E \times B$ drift แบบปกติ หมายความว่า v_E สันที่ความถี่ ω ส่วนการสั่นของสนามไฟฟ้า (electric field oscillation) สองคือส่วนประกอบตามทิศทางของสนามไฟฟ้าเป็นการเคลื่อนแบบใหม่ ที่ถูกเรียกว่า polarization drift (v_p) โดยจะถูกกำหนดเป็น

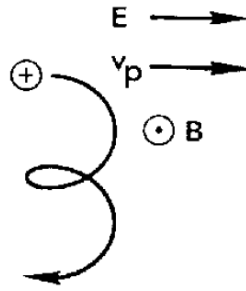
$$v_p = \pm \frac{1}{\omega_c B} \frac{dE}{dt} \quad \text{สมการที่ 2.17}$$

เมื่อ v_p เป็นไปในทางตรงกันข้าม สำหรับ ไอออนและอิเล็กตรอน

และนี่คือ polarization current สำหรับ $Z = 1$

$$J_p = ne (v_{ip} - v_{ep}) = \frac{ne}{eB^2} (M+m) \frac{dE}{dt} = \frac{\rho}{B^2} \frac{dE}{dt} \quad \text{สมการที่ 2.18}$$

ความหมายทางฟิสิกส์สำหรับ polarization แสดงดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 แสดง polarization drift [6]

เมื่อพิจารณาไอออนที่เคลื่อนในสนามแม่เหล็ก ถ้าสนามไฟฟ้าถูกใช้อย่างกะทันหัน สิ่งแรกที่เกิดขึ้นคือไอออนจะไม่สามารถเคลื่อนที่ในทิศทางของสนามไฟฟ้าได้ โดยเฉพาะหลังจากการเพิ่มขึ้นของความเร็ว ทำให้ไอออนเป็นไปตาม Lorentz force คือ $e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ และเริ่มที่จะซ้าลง ถ้าสนามไฟฟ้าถูกทำให้คงที่แล้ว ไม่ต้องเพิ่ม v_p drift และมีเพียง v_E drift เท่านั้น อย่างไรก็ตามถ้าสนามไฟฟ้าถูกทำให้ย้อนกลับแล้ว จะเกิดการเลื่อนชั่วขณะ (momentary drift) อีกครั้ง

2.1.3 ศักย์ไฟฟ้าในการดิสชาร์จแบบเรืองแสง (Potentials in glow discharge)

ความต่างศักย์นั้นเป็นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการพลาสมา ซึ่งได้แก่ ความต่างศักย์พลาสมา (plasma potential; v_p) และความต่างศักย์ลอย (floating potential; v_f)

ศักย์พลาสมาเป็นศักย์ที่บริเวณ glow region ของพลาสมา ถือว่าเป็นปกติใกล้เคียงกับค่าสมศักย์ (equipotential) ซึ่งเป็นศักย์บวก (positive potential) มากที่สุดในอู่วิเคราะห์และเป็นศักย์อ้างอิง (reference potential) สำหรับการดิสชาร์จแบบเรืองแสง

ศักย์ลอยเป็นศักย์ที่บริเวณฟลักซ์ของอนุภาคทั้งชนิดบวกและลบที่มาถึงผิวศักย์ลอย (electrically floating surface) ที่เชื่อมต่อกับพลาสมามีค่าเท่ากัน โดยเกณฑ์สำหรับการได้กระแสสุทธิเป็นศูนย์ (net zero current) คือ

$$\left(n_e \exp - \frac{e(v_p - v_f)}{kT_e} \right) \frac{v_e}{4} = n_i 0.6 \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad \text{สมการที่ 2.19}$$

$$\therefore v_p - v_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i}{2.3m_e} \right) \quad \text{สมการที่ 2.20}$$

เมื่อ	n	คือ ความหนาแน่นประจุ
	m	คือ มวล
	T_e	คือ อุณหภูมิอิเล็กตรอน
	v_e	คือ thermal velocity ของอิเล็กตรอน (ห้อย e สำหรับ อิเล็กตรอน และ i สำหรับ ไอออน)

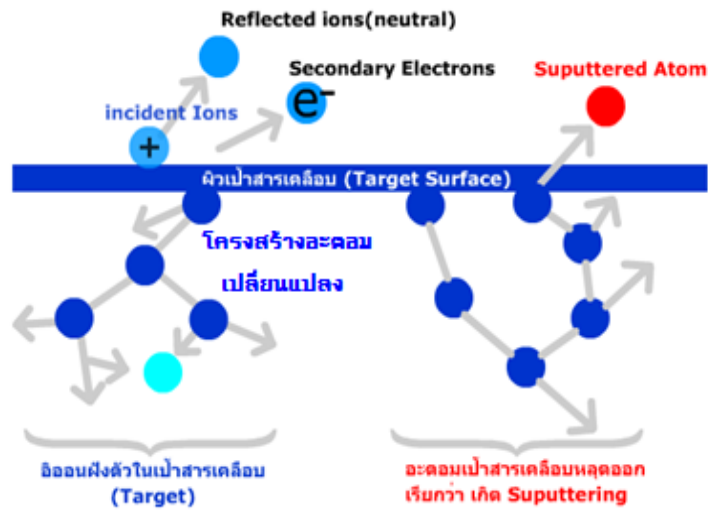
ในพลาสมาของอาร์กอน ($m_{Ar} = 6.63 \times 10^{-26}$ kg, $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg) ดังนั้นจะได้ $v_p - v_f$ คือ

$$v_p - v_f \approx 5kT_e \quad \text{สมการที่ 2.21}$$

จากสมการที่ 2.21 สามารถใช้เพื่อประมาณพลังงานสูงสุด เมื่อ ไอออนบวกพุ่งเข้าชนผนังอุโมงค์ โดยขึ้นอยู่กับเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์น้อยที่สุด เนื่องจากฟลักซ์ไอออนที่เพิ่มขึ้น พลังงานเริ่มต้นสูงสุดของช่วงการสปีดเตอริงคือระหว่าง 20 - 30 eV ค่าของ $v_p - v_f$ น้อยกว่า 20 - 30 V จะเป็นประโยชน์ในการหลีกเลี่ยงการสปีดเตอริงผนังของอุโมงค์ ซึ่งอาจทำให้เกิดการปนเปื้อนที่ฟิล์ม

2.2 กระบวนการสปีดเตอริง [5, 6]

การสปีดเตอริงเป็นหนึ่งในวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุดสำหรับการตกสะสมฟิล์มของวัสดุที่ต้องการ โดยการสปีดเตอริงเป็นการทำให้อนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุเป้าสารเคลือบหลุดออก เนื่องจาก การชนของอนุภาคที่มีพลังงานมากกว่าพลังงานพันธะระหว่างอะตอมของวัสดุเป้าสารเคลือบ ซึ่งอนุภาคที่มีพลังงานสูงนี้มักจะอยู่ในรูป ไอออน อะตอมที่เป็นกลาง โมเลกุล อิเล็กตรอน นิวตรอน และ/หรือโฟตอนพลังงานสูง โดยการส่งผ่านพลังงานนี้จะก่อให้เกิดลำดับการชนในวัสดุเป้าสารเคลือบที่จะนำไปสู่การหลุดออกของอะตอม, ไอออน, โมเลกุล, อิเล็กตรอนทุติยภูมิ และโฟตอน ซึ่งอะตอมของวัสดุเป้าสารเคลือบที่ถูกสปีดเตอริงจะเป็นขั้นสุดท้ายในลำดับการชน ดังภาพที่ 2.6 ดังนั้นกระบวนการนี้จึงถูกนำไปใช้ในการตกสะสมฟิล์มของวัสดุที่หลากหลายได้ และโดยทั่วไปเทคนิคการสปีดเตอริงนี้จะมีผลกระทบจากการปนเปื้อนน้อย เมื่อเทียบกับเทคนิคการตกสะสมทางเคมีและอื่นๆ



ภาพที่ 2.6 แสดงอันตรกิริยาระหว่างไอออนกับผิวเป้าสารเคลือบ

อันตรกิริยาระหว่างผิววัสดุเป้าสารเคลือบกับไอออนที่เข้าชนมีดังนี้

1. ถ้าไอออนบวกชนเป้าสารเคลือบแบบยึดหยุ่น ไอออนบวกจะสะท้อนกลับออกมาและส่วนใหญ่จะรวมตัวกับอิเล็กตรอนบริเวณหน้าเป้าสารเคลือบ แล้วจึงสะท้อนออกมาในรูปอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นกลางทางไฟฟ้า
2. ถ้าไอออนบวกมีพลังงานสูงมากชนกับเป้าสารเคลือบ ไอออนบวกอาจจะฝังตัวในเป้าสารเคลือบที่ความลึกต่างๆ ขึ้นอยู่กับพลังงานของไอออนที่เข้าชน
3. ถ้าไอออนบวกที่เข้าชนกับเป้าสารเคลือบมีพลังงานสูงพอที่จะทำให้เกิดการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบแล้วจะเกิดการปลดปล่อยอะตอมของเป้าสารเคลือบออกจากเป้าสารเคลือบ จึงเรียกกระบวนการนี้ว่า การสเปตเตอริง
4. จากอันตรกิริยาในข้อ 3. หากเป็นการชนแบบไม่ยึดหยุ่น นอกจากอะตอมของเป้าสารเคลือบจะหลุดออกแล้ว อาจจะมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ออกมาด้วย

ในการพิจารณาการชนกันของอนุภาคที่เกี่ยวข้อง มักจะอธิบายด้วยแบบจำลองการชนแบบยึดหยุ่นของลูกบิลเลียด ด้วยฟังก์ชันการส่งผ่านพลังงานระหว่างการชน ซึ่งโมเมนตัมจะถูกส่งผ่านจากอนุภาคที่เข้าชนไปยังอนุภาคที่ถูกชน โดยกลไกการถ่ายเทพลังงานและ โมเมนตัม ดังสมการที่ 2.22

$$E_{TF} = \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \quad \text{สมการที่ 2.22}$$

- เมื่อ E_{TF} คือ พลังงานของการถ่ายเทพลังงาน
 m_i คือ มวลของอนุภาคที่เข้าชน
 m_t คือ มวลของอนุภาคที่เป็นเป้า

ในกรณีที่เป็นการชนของอนุภาคที่มีมวลเท่ากัน (การชนแบบยืดหยุ่น) จะสามารถถ่ายเทพลังงานได้ทั้งหมด ทำให้มีการแลกเปลี่ยนพลังงานจลน์อย่างมีประสิทธิภาพ

ในกรณีที่เป็นการชนของอนุภาคที่มีมวลแตกต่างกันมาก (การชนแบบไม่ยืดหยุ่น) หลังจากการชนจะมีพลังงานจลน์รวมหายไปบางส่วน โดยพลังงานจลน์ที่หายไปจากการชนกันนี้ จะเปลี่ยนเป็นพลังงานศักย์ของอนุภาคตัวใดตัวหนึ่ง ซึ่งจะส่งผลให้เกิดสถานะต่างๆของอนุภาคที่ถูกชน เช่น สถานะการกระตุ้นและสถานะการแตกตัวเป็นไอออน เป็นต้น

เพื่อความเข้าใจรูปแบบของฟิล์มชนิด nanocrystalline ควรพิจารณาการส่งพลังงาน (energy delivery) และการส่งผ่านโมเมนตัมต่อการเติบโตของฟิล์ม (momentum transfer to growing film) โดยอะตอมและไอออนที่เข้าชนเป้าสารเคลือบ จึงจำเป็นต้องรู้ระยะทางการเคลื่อนที่อิสระเฉลี่ย (mean free path) ของอนุภาคในอู่วิเคราะห์ก่อน โดยการประมาณจากสมการที่ 2.23

$$l_m = \frac{c}{p}$$

สมการที่ 2.23

- เมื่อ l_m คือ ระยะทางการเคลื่อนที่อิสระเฉลี่ย
 c คือ ค่าคงที่ก๊าซ (สำหรับอาร์กอน มีค่าประมาณ 6.3×10^{-3} cm·mbar)
 p คือ ความดันของก๊าซ

อัตราการสเปตเตอริง (sputtering yield)

อัตราการสเปตเตอริง เป็นอัตราส่วนระหว่างค่าเฉลี่ยของจำนวนอะตอมที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบต่อจำนวนไอออนที่เข้าชน ดังสมการที่ 2.24

$$Y = N_2/N_1$$

สมการที่ 2.24

- เมื่อ Y คือ อัตราการสเปตเตอริง
 N_2 คือ จำนวนอะตอมโดยเฉลี่ยที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบ

N_1 คือ จำนวนไอออนที่เข้าชน

โดยอัตราการสเป็คเตอรืงนี้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง ดังนี้

- ค่าพลังงานของไอออนในการชน
- ชนิด, ระยะเวลาผลึก และความแข็งแรงพันธะของผิวเป้าสารเคลื่อน
- ชนิดของไอออนบวก
- มุมตกกระทบของไอออนบนผิวเป้าสารเคลื่อน

นอกจากนี้อัตราการสเป็คเตอรืงนั้นจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของพลังงานจลน์ของอนุภาคที่ตกกระทบ

2.2.1 เทคนิคแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงกระแสตรงเป็นห้วงแบบรีแอกทีฟ [6,7,8,21]

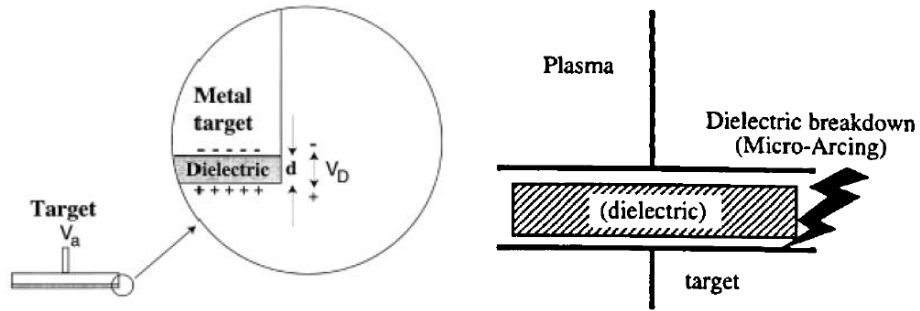
เทคนิคแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงกระแสตรงแบบเป็นห้วงเป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนาขึ้นมาตั้งแต่ช่วงปี 1990 เพื่อใช้ตกสะสมฟิล์มของวัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้าหรือฟิล์มไดอิเล็กทริก โดยเทคนิคนี้ได้รวมข้อดีของทั้งเทคนิคแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงกระแสตรงและกระแสลับเข้าไว้ด้วยกัน คือเมื่อพูดถึงเทคนิคแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงกระแสลับที่ถึงแม้จะให้ฟิล์มฉนวนที่มีประสิทธิภาพดีกว่า แต่ก็มีอัตราการตกสะสมที่ต่ำมาก อีกทั้งระบบกระแสลับยังซับซ้อนและยุ่งยากสำหรับนำไปใช้เพื่อเพิ่มผลผลิตในเชิงพาณิชย์ ส่วนปัญหาหลักของการตกสะสมฟิล์มด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงกระแสตรงแบบรีแอกทีฟของฟิล์มที่เป็นฉนวนจากเป้าสารเคลื่อนที่เป็นโลหะ ในพลาสมาของก๊าซผสมระหว่างก๊าซอาร์กอนและก๊าซรีแอกทีฟ ก็คือการอาร์คที่เกิดเนื่องจากการสะสมประจุบนผิวฟิล์มฉนวนที่อาจจะก่อตัวบนผิวของเป้าสารเคลื่อน ซึ่งจะขัดขวางการตกสะสมฟิล์ม นอกจากนี้การอาร์คยังเป็นอันตรายกับแหล่งจ่ายไฟ (power supply) ซึ่งการใช้เทคนิคแมกนีตรอนสเป็คเตอรืงกระแสตรงแบบเป็นห้วงจะช่วยลดการอาร์คซึ่งจะช่วยป้องกันคุณสมบัติการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางและรักษากระบวนการสเป็คเตอรืงให้คงที่ ส่งผลให้อัตราการตกสะสมฟิล์มสูงขึ้นและได้ฟิล์มที่มีคุณภาพดี

นี่จึงแสดงให้เห็นว่ามีข้อจำกัดมากมายที่สัมพันธ์กับผลกระทบของการสะสมประจุ (charging effects) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการตกสะสมวัสดุฉนวนหรือวัสดุไดอิเล็กทริก เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์และอะลูมินา (alumina) แต่สามารถแก้ไขได้โดยการใช้ความถี่แบบเป็นห้วงในช่วง 10 – 250 กิโลเฮิร์ต (kHz) ซึ่งเป็นที่รู้กันดีว่าเทคนิคนี้จะให้อัตราการแตกตัวเป็นไอออนสูง โดยปราศจากการ

ปนเปื้อนบนผิวหน้าวัสดุเป้าสารเคลือบ (target poisoning) และสามารถปรับปรุงคุณภาพฟิล์ม โดยการลดจำนวนอนุภาคขนาดใหญ่ (macroparticle) ที่เกิดจากการอาร์คในระดับจุลภาค (microarcs) ได้

แหล่งจ่ายไฟกระแสตรงแบบเป็นห้วง สามารถสร้างเงื่อนไขที่สามารถกำจัดการอาร์คที่เป้าสารเคลือบได้ โดยการการประยุกต์ใช้พัลส์บวกช่วงสั้นๆ (short positive pulse) กับเป้าสารเคลือบ ซึ่งพัลส์บวกนี้จะดึงคู่อิเล็กตรอนมายังเป้าสารเคลือบ และปลั๊กซ์ของอิเล็กตรอนจะคิซาร์จชั้นของฉนวนบนผิวหน้าเป้าสารเคลือบทั้งหมดหรือเพียงบางส่วน ซึ่งวิธีนี้สามารถหลีกเลี่ยงการอาร์คได้ โดยช่วงของพัลส์ย้อนกลับ (reverse pulses; τ_r) จะถูกกำหนดโดยความต้องการที่จะคิซาร์จฟิล์มไดอิเล็กทริกที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบทั้งหมด จากงานวิจัยต่างๆ แสดงให้เห็นว่า เวลาที่ต้องใช้อาจจะสั้นแค่ 1 ไมโครวินาที หรืออาจยาวถึง 10 ไมโครวินาทีก็ได้

การคำนวณอย่างง่ายสำหรับการเลือกใช้ความถี่พัลส์ (pulse frequency) ที่เหมาะสม เมื่อกระบวนการแมกนีตรอนแบบบริแอกทีฟถูกดำเนินการด้วยแหล่งจ่ายไฟกระแสตรงแบบเป็นห้วง สำหรับการประมาณอันดับแรก (first order approximation) ชั้นของฟิล์มไดอิเล็กทริกบนผิวเป้าสารเคลือบอาจถูกอธิบายเป็นตัวเก็บประจุแบบคู่ขนานคือเมื่อวัสดุฉนวนตกสะสมบนผิวเป้าสารเคลือบแล้วหน้าเป้าสารเคลือบจะเป็นเหมือนตัวเก็บประจุ (capacitor) โดยเป้าสารเคลือบทำตัวเป็นเหมือนตัวนำไฟฟ้า (conductor) ตัวหนึ่ง ส่วนพลาสติกเป็นตัวนำไฟฟ้าอีกตัวหนึ่ง และฟิล์มฉนวนก่อตัวเป็นไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุ ทำให้ไฟฟ้ากระแสตรง (dc current) ไม่สามารถไหลได้ตลอดตัวเก็บประจุ ด้วยเหตุนี้ถ้าไม่มีไอออนของอาร์กอนชนพื้นผิวไดอิเล็กทริกแล้ว อะตอมของเป้าสารเคลือบจะไม่สามารถหลุดออกมาได้ ทำให้ไม่มีการสปีดเตอริงเกิดขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาชั้นของฟิล์มไดอิเล็กทริกที่มีความหนาเท่ากับ d อยู่ระหว่างแผ่นคู่ขนานดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 แสดงวิวัฒนาการเคลือบขณะรีแอคทีฟดิซีแมกนีตรอนสเปดเตอริงของวัสดุฉนวน ซึ่งชั้นของไดอิเล็กทริก (dielectric layer) จะถูกชาร์จด้วยไอออนบวก ทำให้เกิด voltage build up (V_D) ผ่านชั้นของฉนวน (insulating layer) ด้วยความหนา d [6,21]

voltage build up (V_D) บนตัวเก็บประจุจะเป็นไปตามความสัมพันธ์อย่างง่ายคือ

$$Q = V_D C \quad \text{สมการที่ 2.25}$$

เมื่อ Q คือ ประจุบนตัวเก็บประจุ C ที่ถูกสร้างโดยไดอิเล็กทริก
 C คือ ตัวเก็บประจุ สามารถหาได้จาก

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{สมการที่ 2.26}$$

และ ศักย์ไฟฟ้า (V_D) เขียนได้เป็น

$$V_D = Fd \quad \text{สมการที่ 2.27}$$

เมื่อ F คือ ความแรงของสนามไฟฟ้าในชั้นไดอิเล็กทริก

เนื่องจากความหนาแน่นกระแสของไอออน (ion current density; \mathcal{J}) ในช่วงลบ (negative part) ของ duty cycle ประจุจะถูกเก็บสะสมในตัวเก็บประจุ ซึ่ง charge build up สามารถเขียนได้เป็น

$$Q = \mathcal{J}At \quad \text{สมการที่ 2.28}$$

เมื่อ t คือ เวลาที่ซึ่งความหนาแน่นกระแส (\mathcal{J}) คงที่ เมื่อกระแสไฟฟ้าผ่านไปยังชั้นไดอิเล็กทริก

จากการรวมสมการข้างต้นจะได้ F คือ

$$F = \left(\frac{J}{\epsilon \epsilon_0} \right) t$$

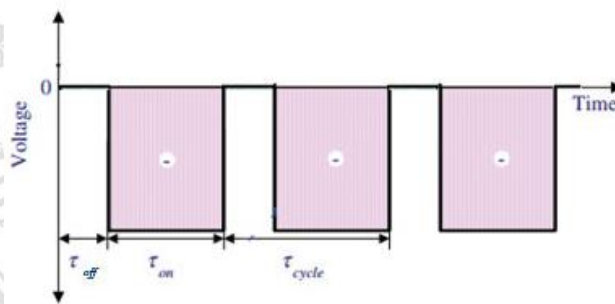
สมการที่ 2.29

การที่ความเร็วในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสูงกว่าไอออนมาก เนื่องจากอิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าเมื่อเทียบกับไอออน ซึ่ง discharge current (positive period) โดยทั่วไปมักจะสูงกว่า charging current (negative period) ดังนั้นการดิสชาร์จมักจะเกิดขึ้นในเวลาสั้นกว่าการชาร์จ จากความต่างของการเคลื่อนที่นี้ จึงสามารถสันนิษฐานได้ว่า การดิสชาร์จมักเกิดขึ้นภายใน 10 % ของ charging time

2.2.2 ประเภทของแมกนีตรอนสปีดเทอริงกระแสตรงแบบเป็นห่วง

แมกนีตรอนสปีดเทอริงกระแสตรงแบบเป็นห่วงมี 2 ประเภทคือ

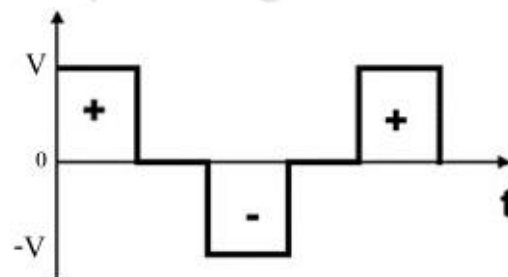
1. Unipolar คือศักย์ไฟฟ้าที่เป้าสารเคลื่อนจะเป็นพัลส์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้าสารเคลื่อน (normal operating voltage) กับศักย์ไฟฟ้าที่กราวด์ (ground) ดังภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 แสดงศักย์ไฟฟ้าแบบ unipolar

2. Bipolar คือศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเป้าสารเคลื่อนมีการย้อนกลับ (reverse voltage) และกลายเป็นบวกในระหว่าง pulsed-off period แบ่งเป็น 2 แบบคือ

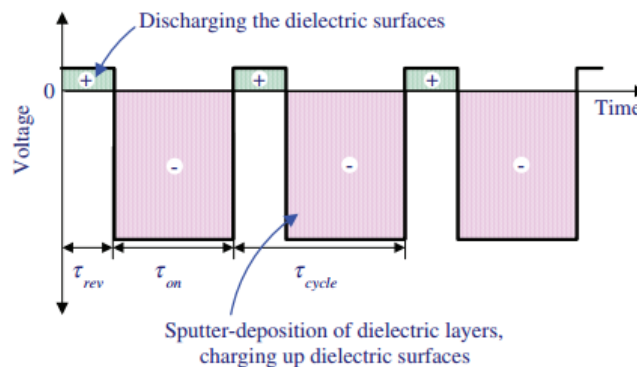
2.1 Symmetric bipolar



ภาพที่ 2.9 แสดงศักย์ไฟฟ้าแบบ symmetric bipolar

แมกนีตรอนกระแสตรงแบบเป็นห้วงประเภทนี้ ความสูงของพัลส์จะมีขนาดเท่ากันทั้งพัลส์บวกและพัลส์ลบ ส่วนในช่วงระหว่างพัลส์จะเป็น off time และความกว้างของพัลส์บวกมักจะแคบกว่าความกว้างของพัลส์ลบ โดยหลักการก็คือเพื่อให้มีเวลาเพียงพอที่จะดิสชาร์จผิวเป้าสารเคลือบด้วยพัลส์บวก เนื่องจากไม่มีการสเปคเตอริงเกิดขึ้นในช่วงนี้ ความกว้างของพัลส์บวกจึงต้องเล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ดังนั้นระบบนี้จึงเหมาะที่จะใช้กับระบบสองแคโทด (dual cathodes) ซึ่งทั้งสองแคโทดจะวางอยู่ข้างๆกัน และทั้งสองต่ออยู่กับแหล่งจ่ายไฟกระแสตรงแบบเป็นห้วง (symmetric bipolar pulsed dc power supply) ที่เหมือนกัน โดยหนึ่งแหล่งจ่ายจะจ่ายให้กับหนึ่งแคโทด โดยการต่อกันทางไฟฟ้านี้ (electrical hookup) หนึ่งคือแอโนดสำหรับระบบ ในขณะที่ส่วนอื่นๆ เป็นแคโทด เมื่อ polarity ของศักย์ไฟฟ้าที่เป้าสารเคลือบเปลี่ยนไป แอโนดและแคโทดจะสลับกัน โดยการดำเนินการแบบนี้ทำให้กระบวนการมีเสถียรภาพ (คงที่) ได้นาน

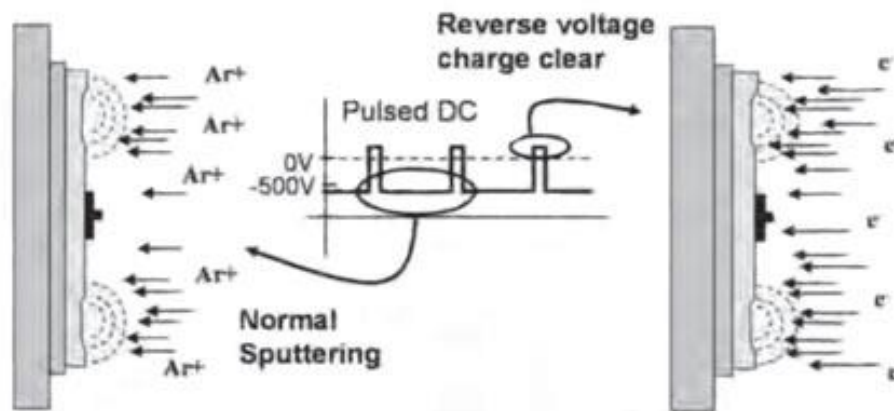
2.2 Asymmetric bipolar



ภาพที่ 2.10 แสดงศักย์ไฟฟ้าของ asymmetric bipolar

จากภาพที่ 2.10 แสดงให้เห็นศักย์ไฟฟ้าที่ให้กับเป้าสารเคลือบในระบบนี้ ซึ่งจะเห็นว่าความสูงของพัลส์มีขนาดไม่เท่ากันทั้งพัลส์บวกและพัลส์ลบ ส่วนความกว้างของพัลส์บวกมักจะแคบกว่าพัลส์ลบ โดยจะจ่ายศักย์ไฟฟ้าให้กับเป้าสารเคลือบในช่วงศักย์ลบ (negative pulse voltage) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าช่วง on time; τ_{on} เพื่อสเปคเตอริงเป้าสารเคลือบ และเมื่อสิ้นสุดช่วง on time แหล่งจ่ายไฟจะหยุดจ่ายแล้วเข้าสู่ช่วง off time หรืออาจจ่ายศักย์บวกเล็กน้อย เพื่อดิสชาร์จผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ โดยศักย์บวกหรือศักย์ย้อนกลับ จะเป็นเพียงเศษเสี้ยวของศักย์ลบ ดังภาพที่ 2.11

สำหรับศักย์ย้อนกลับมักจะตั้งไว้ที่ 10-20 % ของศักย์ที่จ่ายให้กับเป้าสารเคลือบเพื่อทำให้เกิดการสเป็คเตอรืง (normal operating voltage)



ภาพที่ 2.11 แสดงตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงพัลส์ดีซีในช่วงการสเป็คเตอรืงปกติและช่วงแรงดันย้อนกลับ สำหรับคิสซาร์จันของฉนวนบนผิวหน้าเป้าสารเคลือบ เพื่อช่วยหลีกเลี่ยงการอาร์ค [20]

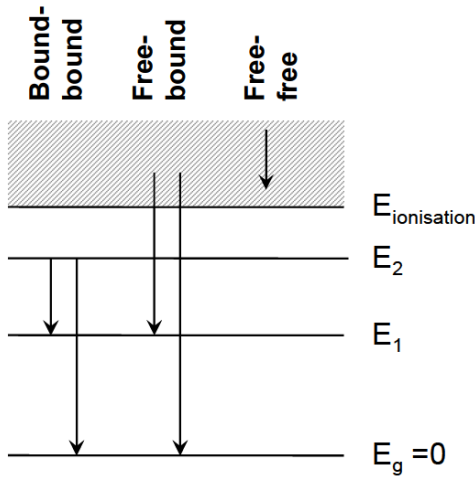
เนื่องจากการที่จะตกสะสมฟิล์มฉนวนหรือฟิล์มไดอิเล็กทริกอย่างมีประสิทธิภาพนั้น คุณแจสำคัญก็คือการกำจัดการปนเปื้อนที่ผิวของเป้าสารเคลือบ ดังนั้นระบบแมกนีตรอนแบบจ่ายไฟกระแสตรงเป็นหัวแบบรีแอคทีฟนี่ จึงเป็นระบบที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้ตกสะสมฟิล์มฉนวนหรือฟิล์มไดอิเล็กทริก จากระบบแมกนีตรอนเดี่ยว เนื่องจากสามารถแก้ปัญหาการปนเปื้อนบนผิวเป้าสารเคลือบได้ อีกทั้งยังได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเป็นประโยชน์อย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการเพิ่มคุณภาพของฟิล์ม

2.3 Optical Plasma Emission [11]

การวิเคราะห์แสงที่ถูกปล่อยออกมาจากพลาสมา (optical emission) เป็นการวิเคราะห์ที่สำคัญมากสำหรับการศึกษาลักษณะของคุณสมบัติของพลาสมา โดยใช้ประโยชน์ของการวัดระยะไกลเพื่อไม่ให้เป็นการรบกวนพลาสมาในระหว่างกระบวนการวัด โดยสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาจะให้ข้อมูลซึ่งเกี่ยวข้องกับชนิดของอนุภาคทั้งที่เป็นกลางและไอออนภายในพลาสมา ตลอดจนข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับความหนาแน่นของพลาสมา อุณหภูมิ และอัตราการแตกตัวเป็นไอออนด้วย

สเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาจากพลาสมามักจะถูกพิจารณาใน 2 ส่วน ได้แก่ สเปกตรัมเส้น (spectral line emission) และสเปกตรัมต่อเนื่อง (continuum emission) โดยสเปกตรัมเส้นเกิดขึ้นเมื่อ

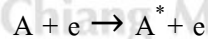
พันธะอิเล็กตรอน (bound electron) ในสถานะกระตุ้นคายพลังงานลงสู่สถานะพลังงานที่ต่ำกว่า โดยการปล่อยโฟตอนที่มีความยาวคลื่นเฉพาะออกมา ส่วนสเปกตรัมต่อเนื่องเกิดเนื่องจาก free - free transitions (หรือเรียกอีกอย่างว่า Brehmstrahlung radiation) และ free-bound transitions (หรือเรียกอีกอย่างว่า recombination radiation) ดังภาพที่ 2.12



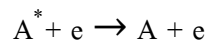
ภาพที่ 2.12 แสดงประเภทของการเปลี่ยนระดับพลังงานในอะตอมหรือไอออน โดย E_g แทนสถานะพื้นของอะตอมหรือไอออน E_1 และ E_2 แทนพลังงานของสถานะกระตุ้น และ $E_{ionization}$ แทนพลังงานที่ทำให้อะตอม แยกตัวเป็นไอออน [11]

Bound-bound transitions เกิดเมื่อพันธะอิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นคายพลังงาน (โฟตอน) ลงสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า โดยมีปฏิกิริยาหลักๆ ดังนี้

- Collisional de-excitation



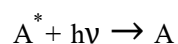
- Collisional excitation



- Spontaneous and stimulated emission

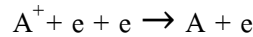


- Photoexcitation

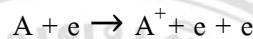


Free-bound radiations จะถูกปล่อยออกมาในระหว่างการรวมตัวกลับ (recombination) ของ อิเล็กตรอนอิสระในระดับพลังงานของไอออนหรืออะตอม ซึ่งอิเล็กตรอนจะให้พลังงานส่วนเกินของมันออกมาในรูปของโฟตอน โดยมีปฏิกิริยาหลักๆ ดังนี้

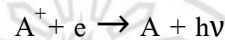
- Three-body recombination



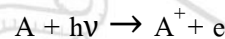
- Collisional ionization



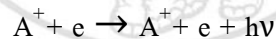
- Radiative recombination



- Photoionization



Free-free transitions โฟตอนจะถูกปล่อยออกมาโดยอิเล็กตรอนอิสระ (ที่ไม่เป็นพันธะภายในอะตอม ไอออน หรือ โมเลกุล) ซึ่งถูกเร่งหรือถูกหน่วงโดยผลกระทบของไอออนโดยรอบ ตามปฏิกิริยาดังนี้



2.3.1 สเปกโทรสโกปีแบบเปล่งแสง (OES)

จากความต้องการที่จะสร้างฟิล์มที่มีคุณภาพสูง เราจึงจำเป็นที่จะต้องศึกษาพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับพลาสมาในระหว่างการตกสะสมฟิล์มด้วยระบบแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริง ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่จะช่วยวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของลักษณะเฉพาะของฟิล์มที่ได้กับคุณสมบัติของกระบวนการพลาสมา ดังนั้นเทคนิคสเปกโทรสโกปีแบบเปล่งแสงหรือเรียกสั้นๆว่า เทคนิค OES จึงถูกนำมาใช้เพื่อวัดองค์ประกอบทางเคมีของพลาสมา เพื่อวินิจฉัยพลาสมา เช่น ศึกษาอุณหภูมิของอิเล็กตรอน (electron temperature) และเพื่อควบคุมกระบวนการพลาสมา

เทคนิค OES เป็นเทคนิคที่ไม่รบกวนระบบพลาสมา หรือก็คือไม่ทำปฏิกิริยากับพลาสมา ใช้งานง่ายและตรวจวัดได้อย่างสะดวกและรวดเร็ว นอกจากนี้สนามไฟฟ้า สนามแม่เหล็ก ความต่างศักย์ และอื่นๆของระบบพลาสมายังไม่รบกวนการบันทึกสเปกตรัมอีกด้วย โดยขั้นตอนการทำงานของ

เทคนิค OES นั้นจะอยู่บนพื้นฐานของการบันทึกแสง (สเปกตรัม) ที่ถูกปล่อยออกมาจากพลาสมา เนื่องจากเมื่อมีการชนกันของอนุภาคในพลาสมากับอิเล็กตรอน แล้วอนุภาคในพลาสมาจะได้รับพลังงานจำนวนหนึ่ง ทำให้มีระดับพลังงานสูงขึ้น จากนั้นจะคายพลังงานและปล่อยโฟตอนที่มีความยาวคลื่นเฉพาะออกมา ซึ่งสามารถวัดและวิเคราะห์ได้โดยการบันทึกสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมา ซึ่งพื้นฐานของเทคนิคนี้ก็คือ ความเข้มของสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาจะมีความยาวคลื่นเฉพาะจากสถานะกระตุ้น และเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของอนุภาคที่อยู่ในสถานะกระตุ้น โดยการวัดความเข้มของสเปกตรัมที่ปล่อยออกมานี้ จึงเป็นตัวบ่งชี้คุณภาพของความเข้มข้นของอนุภาคชนิดต่างๆในพลาสมาได้

พลังงานของ โฟตอนที่ถูกปล่อยออกมา จะมีค่าเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานระหว่างชั้นพลังงานทั้งสอง และสัมพันธ์กับความยาวคลื่นของเส้นสเปกตรัม ดังสมการที่ 2.30

$$\lambda = \frac{hc}{E_p - E_k}$$

สมการที่ 2.30

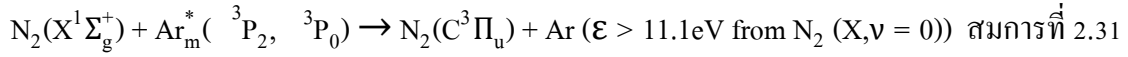
เมื่อ	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) มีค่า 6.626×10^{-34} j·s
	c	คือ ความเร็วของแสง
	E_p	คือ พลังงานของชั้นพลังงานที่สูงกว่า
	E_k	คือ พลังงานของชั้นพลังงานที่ต่ำกว่า

เนื่องจากค่าพลังงานของการเปลี่ยนชั้นพลังงานนี้เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละอนุภาค ดังนั้นการวิเคราะห์พลังงานของโฟตอนจึงสามารถบอกองค์ประกอบของพลาสมาได้

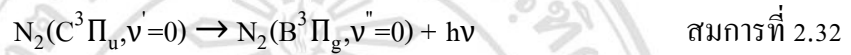
2.3.2 ประชากรของสถานะการแผ่รังสี (radiative state) และความเข้มแสงที่ถูกปล่อยออกมา (emission intensity) ของพลาสมาก๊าซผสมระหว่างอาร์กอนและไนโตรเจน [10]

ในพลาสมาก๊าซผสมระหว่างอาร์กอนและไนโตรเจน ประชากรของสถานะการแผ่รังสี $N_2(C^3\Pi_u)$ มาจากการถูกกระตุ้นจากหลายกระบวนการเช่น การกระตุ้นจากการชนของอิเล็กตรอนจากโมเลกุลที่อยู่สถานะพื้น ($X^1\Sigma_g^+$) และสถานะกึ่งเสถียรลำดับแรก ($A^3\Sigma_u^+$), associative excitation, pooling reactions, การส่งผ่านพลังงานในระหว่างชนกัน และ Penning excitation เป็นต้น นอกจากนี้ ประชากรของ $N_2(C^3\Pi_u)$ ในสถานะกระตุ้นมักเป็นผลมาจากการถ่ายโอนพลังงานภายในจากสถานะ

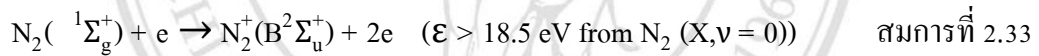
กึ่งเสถียรของอะตอมอาร์กอนไปสู่สถานะพื้นของโมเลกุลไนโตรเจนโดยให้ $Ar_m^* ({}^3P_2, {}^3P_0)$ แทนสถานะกึ่งเสถียรของอาร์กอน เมื่อ “m” แทนสถานะกึ่งเสถียรที่มีพลังงาน 11.55 และ 11.72 eV ซึ่งสูงกว่าพลังงานการกระตุ้นเริ่มต้น (11.1 eV) ของโมเลกุลไนโตรเจน ดังนั้นโดยการเพิ่มไนโตรเจนในอาร์กอนพลาสมาสามารถอธิบายได้ด้วย Penning effect



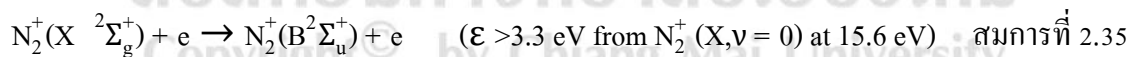
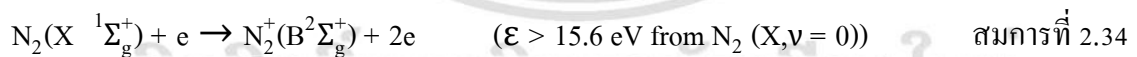
หลังจากการสลายตัวการแผ่รังสีจะปล่อยโฟตอนเฉพาะของไนโตรเจนที่ถูกกระตุ้นออกมาที่มีความยาวคลื่น 337.1 nm ดังสมการที่ 2.32



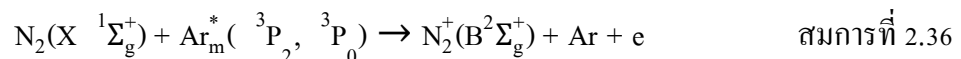
ผลที่ตามมาคือการปลดปล่อยความเข้มแสงของไนโตรเจนที่ถูกกระตุ้นเป็นสัดส่วนกับความหนาแน่นประชากรของสถานะ $N_2(C^3\Pi_u)$ ส่วนสถานะกระตุ้น $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ สามารถเกิดได้โดยการกระตุ้นจากการชนของอิเล็กตรอนโดยตรงจากสถานะพื้นของโมเลกุลไนโตรเจน $N_2 (X^1\Sigma_g^+)$



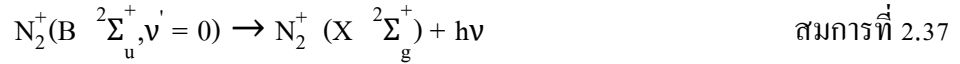
หรือเป็นขั้นตอนจากการชนกันของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลของไนโตรเจนที่แตกตัวเป็นไอออน ต่อจากนั้นอิเล็กตรอนจะชนกับไอออนของโมเลกุลที่ได้อีกครั้ง



และนอกจากนี้สถานะ $N_2^+(B^2\Sigma_g^+)$ ยังสามารถเกิดได้จากอะตอมของอาร์กอนในสถานะกึ่งเสถียร (${}^3P_2, {}^3P_0$) โดย Penning ionization



สถานะ $N_2^+(B^2\Sigma_g^+)$ ถูกกระตุ้นเป็นสถานะแผ่รังสี $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ได้โดยการชนกับอิเล็กตรอนหรือโดยการชนกับอะตอมของอาร์กอนในสถานะกึ่งเสถียร หลังจากการสลายตัวการแผ่รังสีของสถานะกระตุ้นจะปล่อยโฟตอนเฉพาะที่มีความยาวคลื่น 391.4 nm ออกมา



และยังมีความเข้มแสงเป็นสัดส่วนกับประชากรของสถานะ ($B \ ^2\Sigma_u^+$)

ส่วนสถานะกระตุ้นของอาร์กอน Ar^+ สามารถเกิดได้โดยกระบวนการเดียว (one-step process) คือ



หรือโดย 2 กระบวนการ (two-step process) คือ



สำหรับพลาสมาอุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 4 eV) จะมีอิเล็กตรอนน้อยมากที่มีพลังงาน 35 eV ซึ่งเป็นที่ต้องการสำหรับทำให้เกิดกระบวนการกระตุ้นและแตกตัวเป็นไอออนพร้อมกัน ดังนั้นจากการกระตุ้นของไอออนในสถานะพื้นโดย 2 กระบวนการ และความเข้มของสถานะการแผ่รังสีของอาร์กอน Ar^+ จึงจะให้ข้อมูลของความหนาแน่นของไอออนอาร์กอนในสถานะพื้น Ar^+

2.3.3 Plasma model [11, 12, 13, 14]

เพื่อที่จะได้รับข้อมูลเชิงปริมาณที่มากขึ้นเกี่ยวกับพลาสมา เราจึงจำเป็นต้องหาความสัมพันธ์ของสเปกตรัมที่ได้กับกระบวนการทางฟิสิกส์ในพลาสมา ในการวิเคราะห์สเปกตรัมจากพลาสมามี 2 โมเดลที่นิยมใช้กันคือ

1. Local thermal equilibrium (LTE)

พลาสมาที่มีความหนาแน่นสูง มีทั้งการกระตุ้น (excitation) และการผ่อนคลาย (deexcitation) ระหว่างระดับพลังงานในอะตอมโดยการชนของอิเล็กตรอน ถ้ากระบวนการชนเป็นกระบวนการหลักที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการแผ่รังสีสำหรับทุกระดับควอนตัมของระบบอะตอมแล้ว ประชากรของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานจะมีการแจกแจงแบบ Boltzmann ตามอุณหภูมิอิเล็กตรอน ดังนี้

$$\frac{n_n}{n_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T_e}\right) \quad \text{สมการที่ 2.41}$$

เมื่อ	n_n และ n_m	คือ ความหนาแน่นของประชากรในชั้น n และ m ตามลำดับ
	g_n และ g_m	คือ ตัวถ่วงเชิงสถิติของระดับชั้น n และ m ตามลำดับ
	E_n และ E_m	คือ พลังงานของระดับชั้น n และ m ตามลำดับ
	T_e	คือ อุณหภูมิอิเล็กตรอน
	k_B	คือ ค่าคงที่ของโบลซ์มาน (Boltzmann's constant) มีค่า $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิอิเล็กตรอนมีความจำเป็นในการใช้อธิบายพลาสมา ซึ่งสามารถหาค่าอุณหภูมิอิเล็กตรอนได้โดยการใช้ Boltzmann's Plot ดังนี้

$$\ln \left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}} \right) = - \frac{E_k}{k_B T_e} + C \quad \text{สมการที่ 2.42}$$

เมื่อ	λ_{ki}	คือ ความยาวคลื่น
	I_{ki}	คือ ความเข้มสเปกตรัมที่วัดได้
	A_{ki}	คือ transition probability
	g_k	คือ ตัวถ่วงเชิงสถิติของระดับพลังงานที่สูงกว่า (statistical weight of the upper level)
	E_k	คือ พลังงานของระดับพลังงานที่สูงกว่า (first excited state)

และเมื่อเรารู้อุณหภูมิอิเล็กตรอนแล้ว เราจะสามารถหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้จากสมการของ Saha หรือ Saha-Eggert ดังนี้

$$\frac{n_z n_e}{n_{z-1}} = 2 \frac{U_z}{U_{z-1}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{E_z - \Delta E_z}{k_B T_e} \right) \quad \text{สมการที่ 2.43}$$

เมื่อ	n_e	คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density)
	n_z, n_{z-1}	คือ ความหนาแน่นของไอออนในสถานะ z และ $z - 1$ ตามลำดับ
	U_z, U_{z-1}	คือ partition functions ของไอออนของสถานะ z และ $z - 1$ ตามลำดับ
	m_e	คือ มวลอิเล็กตรอน มีค่า $9.109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
	E_z	คือ พลังงานที่ใช้ในการแตกตัวเป็นไอออน (ionization energy)
	ΔE_z	คือ พลังงานต่ำสุดที่ใช้ในการแตกตัวเป็นไอออน (minimum ionization energy)

2. Corona equilibrium(CE)

คล้ายกับ โคลนาของดวงอาทิตย์ เนื่องจากเป็นพลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงมาก แต่มีความหนาแน่นต่ำ ดังนั้นสเปกตรัมที่ถูกปล่อยออกมาจึงเป็นได้เฉพาะแบบพร้อมเพียง(spontaneous emission)เท่านั้น อีกทั้งโฟตอนที่ถูกปล่อยออกมาจะทะลุผ่านออกไปจากพลาสมาที่บาง ก่อนที่จะได้กระตุ้นอะตอมอื่นๆ ดังนั้นทางเดียวที่จะทำให้เกิดสถานะกระตุ้นในพลาสมาแบบนี้ได้คือจากการชนกันเท่านั้น

ดังนั้นการวิเคราะห์พลาสมาส่วนใหญ่จึงใช้แบบจำลอง Local thermal equilibrium เนื่องจากแบบจำลอง Corona equilibrium เหมาะกับพลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงมาก เช่นใน tokamak

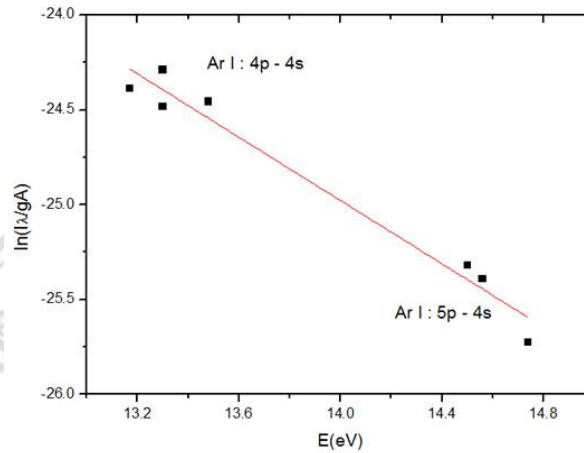
2.3.4 อุณหภูมิลีเก็คตรอน (Electron temperature) [11, 14, 15]

วิธีการที่นิยมใช้ในการคำนวณอุณหภูมิลีเก็คตรอนก็คือ Boltzmann's plot โดยการใช้ความเข้มของเส้นสเปกตรัมหลายๆเส้นมาคำนวณอุณหภูมิลีเก็คตรอน โดยสมมติว่าประชากรของ emitting levels เป็นไปตามการกระจายตัวของโบลซ์มาน โดยการใช้จำนวนของเส้นสเปกตรัม Ar-I ซึ่งอุณหภูมิลีเก็คตรอนจะได้จากความชันของ Boltzmann's plot ดังสมการที่ 2.42 จะเห็นว่ามีรูปแบบเป็นสมการเส้นตรง ($y = mx + c$) ที่มีความชัน (m) คือ $-\frac{1}{k_B T_e}$ ถ้าทำการเขียนกราฟของ $\ln \left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}} \right)$ เป็นแกน y เทียบกับ E_k เป็นแกน x แล้วจะได้กราฟเส้นตรง โดยปัจจัยที่สำคัญมากที่จะทำให้ได้ Boltzmann's plot ที่ดี (ได้อุณหภูมิลีเก็คตรอนที่แม่นยำ) ก็คือ การวัดความเข้มเส้นสเปกตรัมที่แม่นยำ และความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนสถานะที่แม่นยำ รวมถึงการเลือกกลุ่มของเส้นสเปกตรัมด้วย ซึ่งการเลือกกลุ่มของเส้นสเปกตรัมมีวิธีการพิจารณาดังนี้

- ต้องเป็นเส้นสเปกตรัมที่มีค่า transition probability ที่เชื่อถือได้ พุด่ง่ายๆก็คือเส้นสเปกตรัมที่สามารถสังเกตได้อย่างชัดเจน
- เลือกกลุ่มของสเปกตรัม 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีพลังงานกระตุ้นต่ำและกลุ่มที่มีพลังงานกระตุ้นสูง โดยในแต่ละกลุ่มเส้นสเปกตรัมที่เลือกต้องอยู่ใกล้กัน เพื่อหลีกเลี่ยงความคลาดเคลื่อนของการวัด

- ระดับพลังงานกระตุ้นที่สูงกว่าควรมีค่าต่างกันมากๆ กับระดับพลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่า เพื่อให้ได้ค่าอุณหภูมิที่แม่นยำขึ้น

ตัวอย่าง กราฟ Boltzmann's plot ของพลาสมาอาร์กอน



ภาพที่ 2.13 แสดง Boltzmann plot เพื่อประมาณอุณหภูมิอิเล็กตรอนของพลาสมา [15]

2.4 ทฤษฎีการก่อเกิดฟิล์มบาง

2.4.1 ฟิล์มบาง (thin film)

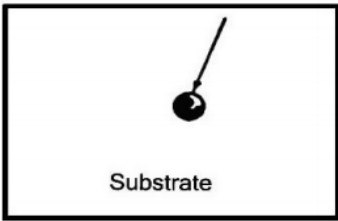
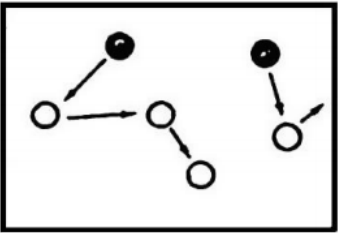
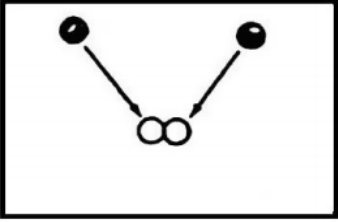
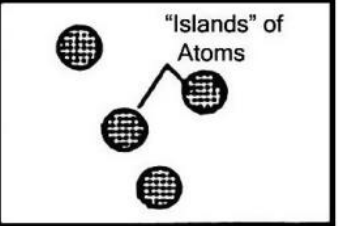
ฟิล์มบาง คือ “ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่มาจัดรวมกันเป็นชั้นบางๆ” โดยการทำให้สารเคลือบจากเป่าสารเคลือบ ตกสะสมลงบนวัสดุรองรับในรูปของอะตอม โมเลกุล หรืออนุภาค และเมื่อสารเคลือบตกกระทบบนผิวของวัสดุรองรับก็จะเกิดการควบแน่นและพอกพูนเป็นชั้นของฟิล์มบาง ซึ่งการจำแนกความหนาของฟิล์มนั้นจะขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน เช่น ถ้าใช้ฟิล์มด้วยสมบัติเชิงผิว (surface properties) จะเรียกว่า ฟิล์มบาง ส่วนถ้าใช้ฟิล์มด้วยสมบัติเชิงปริมาตร (bulk properties) จะเรียกว่า ฟิล์มหนา ดังนั้นฟิล์มเดียวกันอาจเป็นได้ทั้งฟิล์มหนา หรือฟิล์มบางก็ได้ [1]

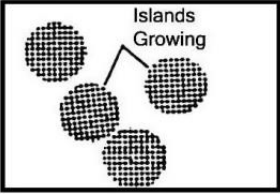
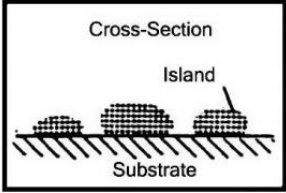

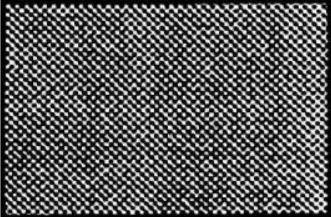
2.4.2 การเกิดและการโตของฟิล์มบาง

1. ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง [5]

ฟิล์มบางมักจะถูกสร้างบนวัสดุรองรับโดยกระบวนการเกิดนิวเคลียสฝล็ก (อธิบายโดยละเอียดในข้อ 2.) และการเติบโตของฟิล์ม ซึ่งการเกิดฟิล์มบางในกระบวนการสเปคโตรริงนั้น

ส่วนใหญ่สารเคลือบที่ตกกระทบผิวของวัสดุรองรับจะอยู่ในรูปของอะตอมและโมเลกุล โดยตัวกำหนดความสามารถในการก่อตัวของฟิล์มบางได้แก่ พลังงานพันธะระหว่างอะตอมสารเคลือบกับวัสดุรองรับ และอะตอมสารเคลือบด้วยกัน (Bonding energy) อุณหภูมิของแผ่นรองรับ พลังงานจลน์ของอะตอมสารเคลือบ และตำแหน่งของอะตอมสารเคลือบที่ตกกระทบ โดยการเกิดและการโตของฟิล์มบางสามารถแบ่งออกเป็นลำดับขั้นอย่างง่าย ๆ ได้ดังนี้

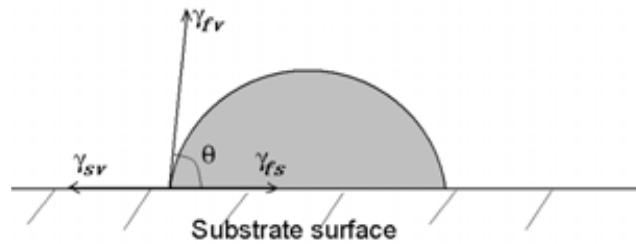
<p>(a) Single Atom Arrives</p> 	<p>อนุภาคที่มีพลังงานสูงชนเข้าสารเคลือบ ทำให้สารเคลือบหลุดออกแล้วเคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์ผ่านพลาสมาและอนุภาคของก๊าซ จากนั้นตกกระทบผิววัสดุรองรับ เนื่องจากสารเคลือบที่ตกลงมาได้รับการถ่ายเทโมเมนตัม ทำให้สามารถเคลื่อนที่บนผิววัสดุรองรับ เพื่อหาตำแหน่งที่เหมาะสมต่อการเกิดนิวเคลียสได้</p>
<p>(b) Migration Re-evaporation</p> 	<p>อะตอมสารเคลือบอาจถูกชนจากอะตอมที่เข้ามาใหม่หรืออาจเกิดการระเหยกลับ</p>
<p>(c) Collision & Combination of Single Atoms</p> 	<p>เมื่ออะตอมเดี่ยวเกิดการชนกันและรวมตัวกันอาจกลายเป็นเป็นอะตอมคู่ ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว ทั้งนี้การรวมตัวกันของอะตอมจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบ (Deposition rate)</p>
<p>(d) Nucleation</p> 	<p>อะตอมคู่ที่เกิดขึ้นอาจมีการรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวแล้วเกิดเป็นสามอะตอม (Triplets) สี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่นๆ โดยการรวมตัวกันในลักษณะนี้จะเรียกว่า การเกิดนิวเคลียส ซึ่งจะทำให้เกิดกลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-stable island)</p>

<p>(e) Growth</p>  <p>(f) Island Shape</p> 	<p>จากนั้นกลุ่มอะตอมดังกล่าวจะเริ่มเติบโตขึ้นจนกลายเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งจะเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Islands growth)</p>
<p>(g) Coalescence</p> 	<p>กลุ่มอะตอมจะโตขึ้นเรื่อยๆ จนแตะและชนกับกลุ่มข้างๆ แล้วเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของกลุ่มอะตอม ซึ่งจะเรียกว่า การรวมกลุ่มกันของอะตอม (Coalescence) ขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกัน อะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายกับของเหลว (Liquid like behavior) ในระหว่างการรวมกันของกลุ่มอะตอมจะมีการจัดเรียงตัวในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic orientation)</p>
<p>(h) Continuity</p> 	<p>การรวมกันของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งฟิล์มเกิดการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง ลักษณะผิวของฟิล์มโดยทั่วไป ในขณะที่เกิดการรวมกลุ่มของอะตอมจะมีลักษณะเป็นหุบเขาและเนินเขา</p>

2. กลไกการเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) [9]

การเกิดนิวเคลียสผลึกขึ้นอยู่กับปฏิริยาระหว่างอะตอมอิสระและวัสดุรองรับ และเป็นผลมาจาก surface mobility ของอนุภาคชนิดต่างๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของวัสดุรองรับ อัตราการตกสะสม และพลังงานของอะตอมที่มายังวัสดุรองรับ ส่วนรูปร่างของนิวเคลียสจะขึ้นอยู่กับ relative interfacial free energies ระหว่างฟิล์มบางกับวัสดุรองรับ (γ_{fs}) ฟิล์มบางกับไอระเหย (γ_{fv}) และวัสดุรองรับกับไอ

ระเหย (γ_{sv}) เมื่อพลังงานที่พื้นผิวสมดุลกันจะได้ $\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos\theta$ เมื่อ θ คือมุมตกกระทบ ดังภาพที่ 2.14

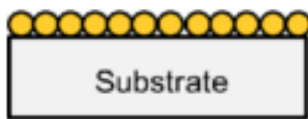


ภาพที่ 2.14 แสดงลักษณะของนิวเคลียสและพลังงานที่สอดคล้องกันของวัสดุรองรับ ฟิล์ม และไอระเหย [9]

โดยในช่วงต้นของการก่อตัวและการเติบโตของฟิล์มบางมักจะมี 3 รูปแบบหลักๆ ได้แก่

ถ้า $\gamma_{sv} \geq \gamma_{fv} + \gamma_{fs}$ และ $\theta = 0$

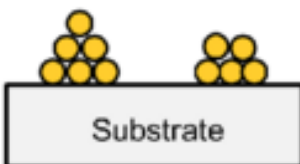
เมื่ออะตอมหรือโมเลกุลของฟิล์มที่กำลังเติบโตมีพันธะที่แข็งแกร่งกับวัสดุรองรับมากกว่ากับอะตอมหรือโมเลกุลด้วยกัน แล้วจะเกิดการเติบโตใน 2 มิติแบบ Frank-van der Merwe (FM) หรือการโตแบบชั้นต่อชั้น (layer-by-layer growth) โดย monolayer ที่ต่อเนื่องจะเกิดขึ้นก่อนที่จะมีการทับถมของชั้นถัดไป มักพบในระบบฟิล์มโลหะและสารกึ่งตัวนำที่ตกสะสมบนแผ่นรองรับที่เป็นวัสดุออกไซด์



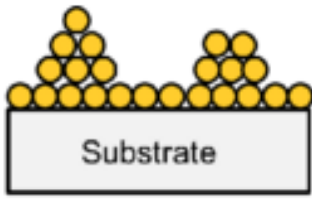
แบบ Frank - van der Merwe (FM)

ถ้า $\gamma_{sv} < \gamma_{fv} + \gamma_{fs}$ และ $\theta > 0$

เมื่ออะตอมหรือโมเลกุลของฟิล์มที่กำลังเติบโตมีพันธะที่แข็งแกร่งกับอะตอมหรือโมเลกุลด้วยกันมากกว่าวัสดุรองรับ แล้วจะมีการเติบโตแบบ 3 มิติ ที่ถูกเรียกว่าแบบ Volmer-Waber (VW) หรือการโตแบบเป็นกลุ่มก้อน เมื่ออะตอมที่ตกสะสมมีแนวโน้มที่จะรวมเข้ากับกลุ่มก้อนด้วยความหนาของหลาย monolayers



แบบ Volmer - Waber (VW)



แบบ *Stranski - Krastanov*

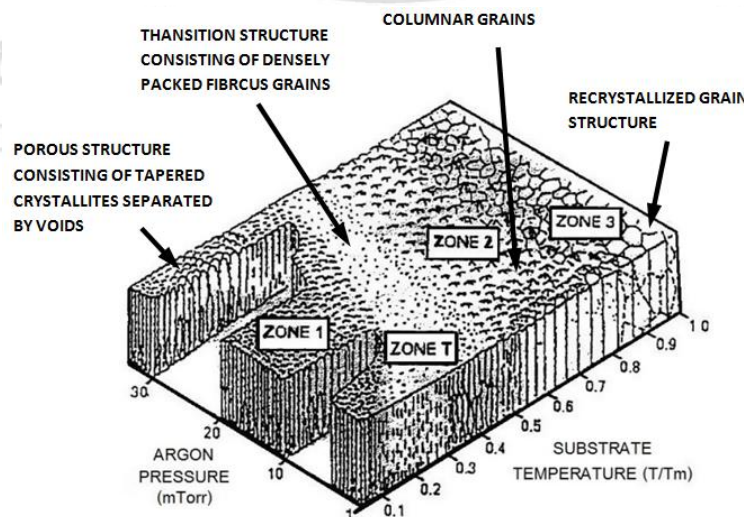
สุดท้ายเป็นการรวมกันแบบ Stranski-Krastanov (SK) ซึ่งมักพบในระบบฟิล์มโลหะกับโลหะและระบบฟิล์มโลหะกับสารกึ่งตัวนำ โดยเริ่มต้นจากการโตแบบ monolayer ชั้นเดียวหรือหลายชั้นก่อน แล้วเปลี่ยนเป็นการโตแบบกลุ่มก้อน

(SK)

สำหรับการเติบโตทั้ง 3 แบบนี้ เป็นเหมือนกลไกที่ใช้ควบคุมการตกสะสมและการรวมตัวกันของอะตอมที่เข้ามาในตอนเริ่มต้นและ stationary growth phases

3. Structure zone model [5, 6]

ฟิล์มบางที่ได้จากเทคนิคสเป็คเตอริง พบว่ามีโครงสร้างที่หลากหลายมากทั้งในด้านขนาดรูปร่าง และการจัดเรียงตัวของผลึก รวมทั้ง microchemistry ของฟิล์มด้วย โดยโครงสร้างที่ไม่สม่ำเสมอ (structural inhomogeneity) ตลอดความหนาของฟิล์มนั้นมักถูกแสดงด้วย structure zone model (SZM) ซึ่งสร้างขึ้นจากการรวบรวมผลการทดลองต่างๆ โดยจะแสดงแนวทางที่สำคัญสำหรับการจัดการระบบ รวมทั้งผลการทดลองและโครงสร้างที่ขึ้นกับอุณหภูมิขณะตกสะสม (deposition temperature) โดยพิจารณา homologous temperature คือ T_s/T_m ในหน่วย เคลวิน (K) เมื่อ T_s คือ อุณหภูมิวิสตอร์งรับ และ T_m คือ จุดหลอมเหลวของฟิล์ม ซึ่ง structure zones ต่างๆ สามารถแบ่งได้เป็น 4 zone ได้แก่ zone 1, zone 2, zone T และ zone 3 ดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 แสดง structure zone model ของฟิล์มบาง [6]

Zone 1:

เป็นฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) หรือเป็นฟิล์มแบบผลึกรวม (polycrystalline) ที่มีความหนาแน่นของความบกพร่องของผลึกสูง (crystallographic defects) เนื่องจากเกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำและมีการแพร่บนพื้นผิวต่ำ ซึ่งจะมีผลต่อความพรุนและความขรุขระของฟิล์ม

Zone 2:

เป็นบริเวณที่ฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์ (columnar) หนาแน่น มีพื้นผิวเรียบเนียนซึ่งเป็นผลมาจากการแพร่บนพื้นผิวคอยควบคุมการเติบโต โดยที่ผลึกแบบเรียวยาวนี้มีโอกาสสูงมากที่พื้นผิวจะเป็นเหลี่ยมเนื่องจากพลังงานพื้นผิวมีสมบัติที่ขึ้นอยู่กัทิศทาง (anisotropy) ส่วนขนาดของเกรนโดยทั่วไปจะเพิ่มขึ้นเมื่อ T_s เพิ่มขึ้น

Zone T:

เป็นโครงสร้างต้นแบบของฟิล์มบางที่ได้จากกระบวนการสเป็คเตอริง อยู่ระหว่างบริเวณที่ 1 และบริเวณที่ 2 โดยลักษณะของเกรนจะเริ่มเป็นเกรนยาว (Fibrous grain) ขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงมาก มีการแพร่บนพื้นผิวผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งมักจะเกิดเมื่อความดันของก๊าซลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากเมื่อความดันของก๊าซลดลงจะส่งผลกระทบต่ออะตอมที่อยู่บนวัสดุรองรับซึ่งได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นจากการระดมยิงของไอออน (ion bombardment) โดยการระดมยิงของไอออนจะมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของฟิล์ม

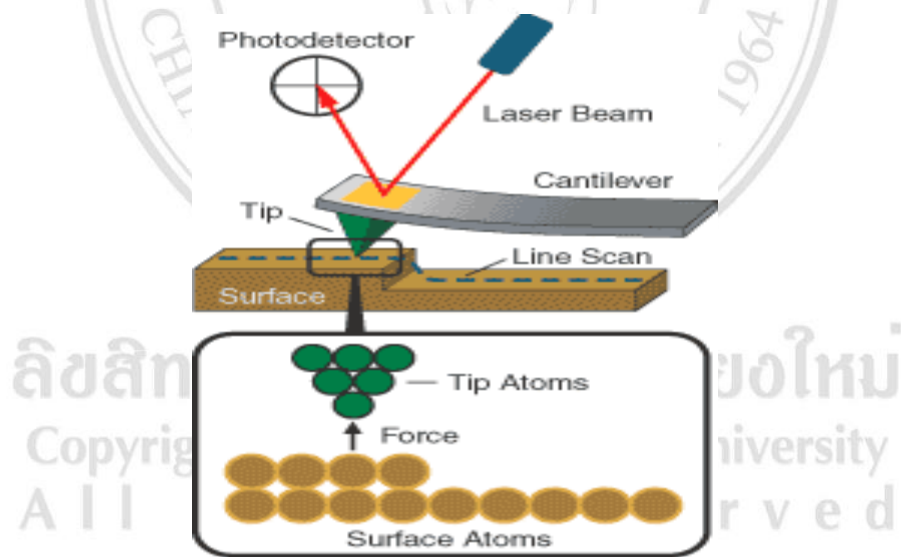
Zone 3:

เป็นบริเวณที่เกิดเมื่อมีอุณหภูมิสูง ทำให้มีการแพร่กระจายบนผิวสูง ส่งผลให้ฟิล์มมีโครงสร้างเป็นคอลัมน์ขนาดใหญ่ เกรนมีด้านเท่ากันหมด และมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดผลึกใหม่ (Recrystallization) เนื่องจากพลังงานสะสมของความเครียด (Stored strain energy) ในขั้นตอนที่จะเปลี่ยนจากคอลัมน์เป็นผลึกเดี่ยว

2.5 การวิเคราะห์ฟิล์มบาง (Thin film characterization)

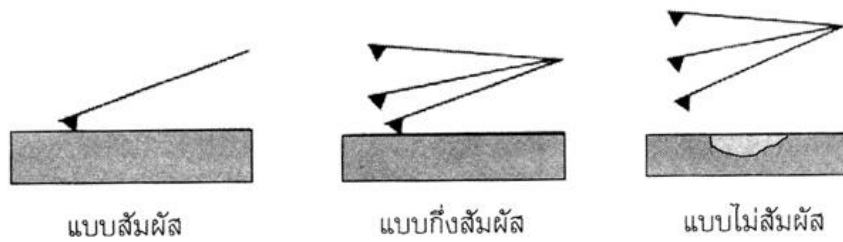
2.5.1 เทคนิค Atomic force microscopy (AFM) [9]

AFM เป็นเทคนิควิเคราะห์ที่อยู่บนพื้นฐานของการตรวจสอบแรงกระทำระหว่างผิวชิ้นงานกับปลายแหลมที่ติดอยู่บนคานที่มีความยืดหยุ่น และทำการสร้างภาพพื้นผิวชิ้นงานในระดับอะตอมด้วยความละเอียดถึง 3 มิติ เมื่อปลายแหลมเลื่อนไปบนผิวชิ้นงาน จะมีแรงแวนเดอวาล์ว (Van der Waals) ระหว่างอะตอมที่ปลายแหลมกับอะตอมที่ผิวของชิ้นงานทำให้คานเบนไป แต่เนื่องจากแรงนี้มีค่าน้อยมาก ทำให้ไม่สามารถวัดค่าแรงได้โดยตรง ดังนั้นจึงอาศัยแสงเข้าไปตกกระทบและสะท้อนจากกระจกที่ติดอยู่ด้านหลังของคาน เมื่อคานเอียงหรือกระดกขึ้นลงจะทำให้ตำแหน่งที่แสงสะท้อนจากกระจกด้านหลังคานเข้าสู่โฟโตดีเทคเตอร์จะต่างกัน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของคานเพียงเล็กน้อยจะทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางของแสงสะท้อนเป็นอย่างมาก ส่วนขนาดของการสะท้อนขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างปลายแหลมกับผิวชิ้นงาน ดังภาพที่ 2.16 โดยทั่วไปเทคนิค AFM สามารถวิเคราะห์ได้ถึงในระดับ 1 นาโนเมตร



ภาพที่ 2.16 แสดงลักษณะการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค AFM [26]

สำหรับการทำงานของ AFM นั้นมี 3 โหมดได้แก่ แบบสัมผัส (Contact mode), แบบไม่สัมผัส (Non-contact) และแบบกึ่งสัมผัส (Tapping Mode) ดังภาพที่ 2.17



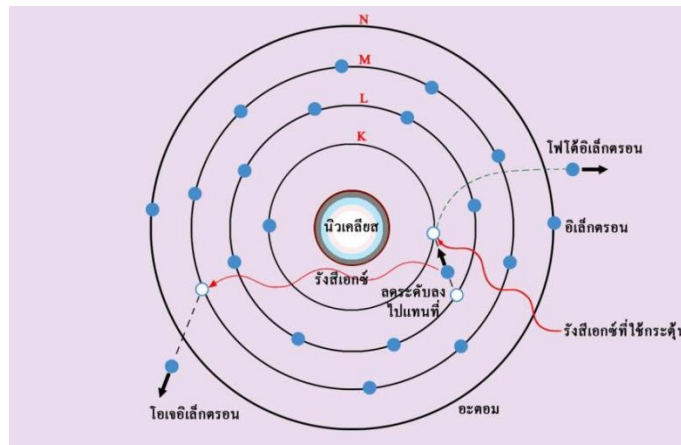
ภาพที่ 2.17 แสดงรูปแบบการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค AFM

- Contact mode มักใช้กับชิ้นงานที่มีพื้นผิวแข็ง โดยปลายแหลมจะติดอยู่กับผิวตัวอย่างตลอดการวิเคราะห์ เนื่องจากยิ่งปลายแหลมอยู่ใกล้ชิ้นงานมากเท่าไร ประสิทธิภาพการวิเคราะห์ก็จะยิ่งมากขึ้น ดังนั้น โหมดนี้จึงเหมาะกับการใช้งานในระดับอะตอมมากที่สุด แต่ก็มีข้อเสียคือ หากใช้กับวัสดุที่อ่อนจะทำให้ผิวหน้าของชิ้นงานถูกทำลาย
- Non-contact mode มักนิยมใช้กับชิ้นงานที่อ่อน ผิวหน้าของชิ้นงานเสียหายได้ง่าย โดยปลายแหลมจะไม่สัมผัสพื้นผิวของชิ้นงาน ขณะใช้งานปลายแหลมจะอยู่เหนือชิ้นงานประมาณ 50-150 อังสตรอม แต่สำหรับการใช้งานที่ต้องการความละเอียดสูง การใช้โหมดนี้อาจเกิดการผิดพลาดขึ้นได้ เนื่องจากโดยปกติแล้วพื้นผิวของชิ้นงานจะมีชั้นของน้ำและสารอื่นเคลือบอยู่ ซึ่งจะมีผลต่อแรง Van der Waals ที่วัดได้
- Tapping mode โหมดนี้สามารถใช้กับชิ้นงานที่ต้องการความละเอียดสูงและชิ้นงานที่เสียหายง่ายได้ โดยการที่ปลายแหลมมีการสัมผัสชิ้นงานเพื่อวิเคราะห์และมีการยกเพื่อเลื่อนตำแหน่ง ซึ่งโหมดนี้คานจะสั่นด้วยความถี่สั่นพ้อง (resonance frequency) หรือความถี่ที่ใกล้เคียง ซึ่งคานจะสั่นด้วยความถี่ 50,000 ถึง 500,000 รอบต่อวินาที โดยจะสั่นด้วยแอมพลิจูดสูง (มักจะมากกว่า 20 นาโนเมตร) เมื่อปลายแหลมไม่ได้สัมผัสผิวชิ้นงาน จากนั้นเมื่อเลื่อนปลายแหลมเข้าใกล้ชิ้นงานและแตะที่ชิ้นงาน จะทำให้แอมพลิจูดของการสั่นลดลง การลดลงของแอมพลิจูดของคานนี้จะแสดงถึงลักษณะของพื้นผิว

2.5.2 เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [16]

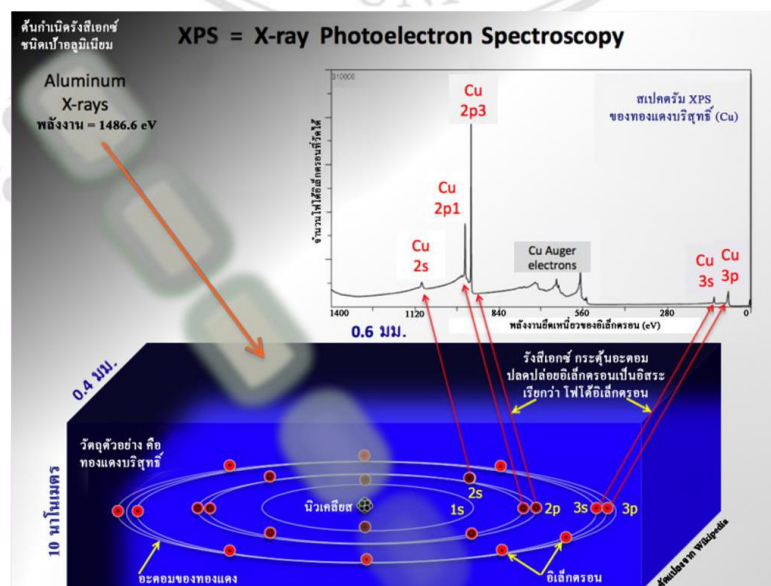
XPS หรือสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยสามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุได้หลากหลาย เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น นอกจากนี้ยังรวมถึงความสม่ำเสมอของธาตุองค์ประกอบ

สภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนไปหลังถูกกระทบด้วยความร้อน สารเคมี ลำไอออน พลาสมา หรือรังสี UV เป็นต้น



ภาพที่ 2.18 แสดงการเกิด โฟโตอิเล็กตรอน [16]

หลักการพื้นฐานของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS นั้นเริ่มจากการยิงรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวที่รู้ค่าพลังงานแน่นอนใส่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ โดยรังสีเอกซ์จะทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมหลุดเป็นอิสระ เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ดังภาพที่ 2.18 และมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการดังนี้
พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน \approx พลังงานของรังสีเอกซ์ - พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม

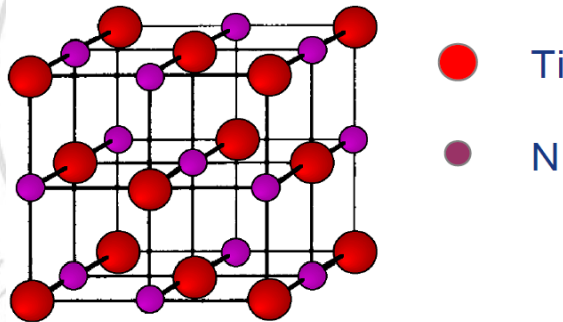


ภาพที่ 2.19 แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์พื้นผิวทองแดงด้วยเทคนิค XPS [16]

จากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่รู้ค่าพลังงานแน่นอน ทำให้เรารู้ว่า โฟโตอิเล็กตรอนตัวนี้เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด จากนั้นนำไปสู่การทราบว่าจะอะตอมนี้คืออะตอมของธาตุอะไร รวมถึงรวมถึงข้อมูลอื่นๆ ดังภาพที่ 2.19 โดยใช้ Software และ Data base ของเกือบทุกธาตุที่มีผู้ทำไว้แล้วช่วยในการวิเคราะห์ฐานข้อมูลหนึ่งที่น่าสนใจเป็นของ National Institute of Standards and Technology (NIST) ของกระทรวงพาณิชย์แห่งสหรัฐอเมริกา [26]

2.6 ไทเทเนียมไนไตรด์ (Titanium nitride; TiN)

ไทเทเนียมไนไตรด์เป็นวัสดุเซรามิกส์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Rock salt structure) โดยโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์แสดงดังภาพที่ 2.20



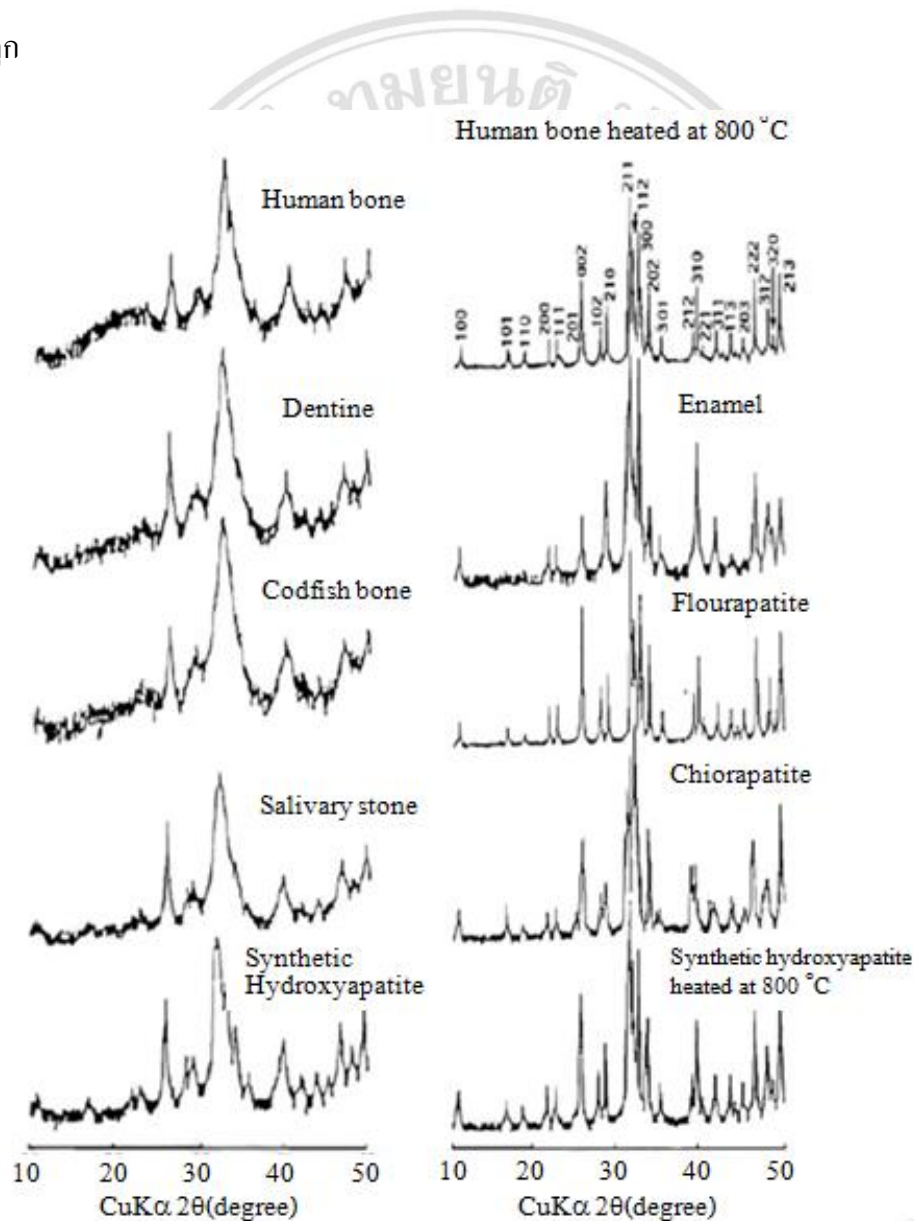
ภาพที่ 2.20 แสดงโครงสร้างผลึกแบบ Rock salt ของไทเทเนียมไนไตรด์ [25]

ไทเทเนียมไนไตรด์มีคุณสมบัติเชิงกลและคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่น่าสนใจอย่างมาก โดยเป็นเซรามิกส์ที่มีความแข็งแรงสูง มีเสถียรภาพทางเคมีที่ดี ทนต่ออุณหภูมิสูง ทนต่อการกัดกร่อน ทั้งยังสามารถนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านชีวการแพทย์ได้อีกด้วย เนื่องจากไทเทเนียมไนไตรด์มีคุณสมบัติที่สามารถเข้ากันได้ดีกับเนื้อเยื่อในร่างกายของสิ่งมีชีวิต (high biocompatibility properties) ดังนั้นจึงมีการเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ลงบนวัสดุเพื่อที่จะนำไปใส่ในร่างกายสิ่งมีชีวิต

2.7 ไฮดรอกซีอะพาไทต์ [17]

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite; HA) หรือสูตรเคมีคือ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ เป็นแร่ธาตุหลักที่เป็นส่วนประกอบของกระดูกและฟัน โดยมีสัดส่วนประมาณ 69% ของน้ำหนักระดูก ที่

สำคัญ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ยังสามารถเข้ากันได้ดีกับร่างกายมนุษย์ และสามารถเชื่อมกับทั้งกระดูก และเนื้อเยื่อโดยรอบได้ ดังนั้นจึงนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในด้านชีวการแพทย์ โดยเฉพาะใช้เป็นสารทดแทนกระดูก หรือทำเป็นส่วนประกอบในกระดูกและฟัน รวมทั้งข้อต่อเทียมต่างๆ เป็นต้น โดยภาพที่ 2.21 แสดงให้เห็นกราฟ XRD ของ HA กับกระดูกและฟัน รวมถึงสารประกอบอะพาไทต์ชนิดอื่นๆ จะเห็นว่า HA นั้นมีลักษณะ โครงสร้างคล้ายคลึงกับกระดูกและฟันเป็นอย่างมาก และตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างที่คล้ายคลึงกันระหว่าง HA, ชั้นเคลือบฟัน(enamel), ฟัน, และกระดูก



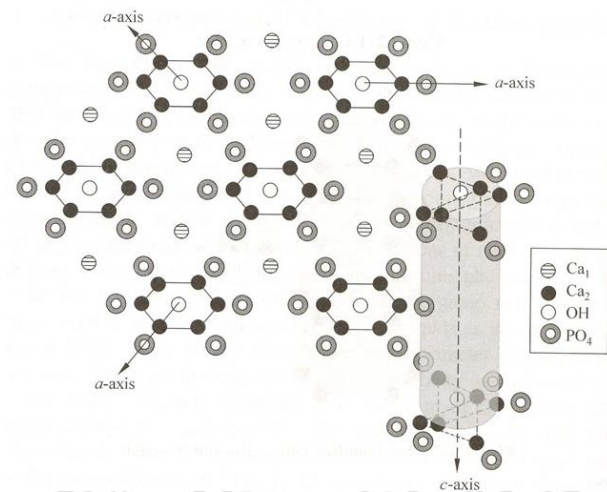
ภาพที่ 2.21 แสดงให้เห็นกราฟ XRD ของ HA กับกระดูกและฟัน รวมถึงสารประกอบอะพาไทต์ชนิดอื่นๆ http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/phymat30955wk_ch2.pdf 19 มกราคม 2559

ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างที่คล้ายคลึงกันระหว่าง HA, ชั้นเคลือบฟัน (enamel), ฟัน, และกระดูก [17]

องค์ประกอบ, wt%	ชั้นเคลือบฟัน	ฟัน	กระดูก	HA
แคลเซียม	36.5	35.1	34.8	39.6
ฟอสฟอรัส	17.1	16.9	15.2	18.5
Ca/P ratio	1.63	1.61	1.71	1.67
Total inorganic (%)	97	70	65	100
Total organic (%)	1.5	20	25	-
Water (%)	1.5	10	10	-
Crystallographic properties: Lattice parameters ($\pm 0.003 \text{ \AA}$)				
<i>a</i> -axis (\AA)	9.441	9.421	9.41	9.430
<i>c</i> -axis (\AA)	6.880	6.887	6.89	6.891
Crystallinity index, (HA=100)	70-75	33-37	33-37	100

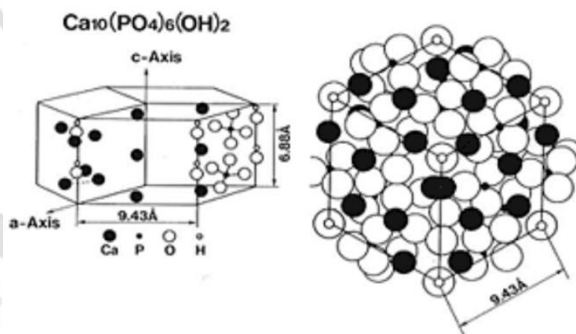
2.7.1 โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ [17, 18, 19]

ไฮดรอกซีอะพาไทต์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล โดยโครงสร้างผลึกแสดงดังภาพที่ 2.22 เมื่อพิจารณาคำแหน่งของหน่วยเซลล์พบว่า อะตอมแคลเซียมมีทั้งหมด 10 อะตอม แบ่งเป็น 2 ประเภท (ตำแหน่ง) คือ Ca_1 และ Ca_2 โดยที่ตำแหน่ง Ca_1 มีอะตอมแคลเซียมจำนวน 4 อะตอม วางอยู่ตรงตำแหน่งของออกทระฮีดรอล ส่วนที่ตำแหน่ง Ca_2 มีอะตอมแคลเซียมจำนวน 6 อะตอม วางอยู่ตรงมุมของผลึกเฮกซะโกนอล โดยมีอะตอมของ OH ล้อมรอบไว้ที่ตำแหน่ง $z = 0.75$ สำหรับอะตอมแคลเซียมทั้ง 6 อะตอมนั้นไม่ได้เรียงตัวอยู่ในระนาบเดียวกัน แต่มีการจัดเรียงแบบขดเกลียวจากระดับ $z = 0.25$ ถึง $z = 0.75$ โดยเรียงเป็นรูปสามเหลี่ยม 2 รูป ส่วนกลุ่มของหมู่ฟอสเฟตทำให้เกิดเป็นร่องแหของไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่เสถียร



ภาพที่ 2.22 โครงสร้างผลึกของไฮดรอกซีอะพาไทต์ [17]

โครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์แสดงตำแหน่งธาตุที่แน่นอนในผลึก ถูกกำหนดโดย Beevers และ Malntype และต่อมาได้มีการกำหนดตำแหน่งของอะตอมขึ้นมาใหม่ โดยโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์จะเป็นระบบผลึกแบบเฮกซะโกนอลด้วยกลุ่มปริภูมิ (space group) P6₃/m ที่ความยาวของหน่วยเซลล์ในแกนต่างๆเป็นดังนี้ $a = b \neq c$ โดยที่ $a = b = 9.43\text{\AA}$ และ $c = 6.88\text{\AA}$ ส่วนมุมจะเป็น $\alpha = \beta = 90^\circ$ และ $\gamma = 120^\circ$ ดังภาพที่ 2.23



ภาพที่ 2.23 แสดงโครงสร้างของไฮดรอกซีอะพาไทต์ [18]