

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดฟิล์มบางแบบบีดงอโดยเทคนิคแมกนีตรอน
สปีดเตอริง

รองศาสตราจารย์ ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากทุนวิจัยเงินรายได้ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประจำปีงบประมาณ 2562

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบพระคุณทุนสนับสนุนงานวิจัยจากทุนวิจัยเงินรายได้ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ทำให้ผลงานวิจัยสำเร็จลุล่วง และหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่ได้อ่านและผู้ที่เกี่ยวข้องโดยทั่วไป หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้เขียนขอน้อมรับเพื่อนำไปปรับปรุงแก้ไขต่อไป

รศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	I
สารบัญ.....	II
สารบัญตาราง.....	IV
สารบัญรูปภาพ.....	V
Abstract	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 ขั้นตอนและวิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect).....	5
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect).....	7
2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect).....	8
2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	9
2.2.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์.....	9
2.2.2 ชนิดของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	11
2.2.3 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	11
2.2.4 การคำนวณประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	13
2.3 ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect)	22
2.4 กระบวนการสปีดเตอร์ริงและการเคลือบฟิล์มบาง.....	27
2.4.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของสปีดเตอร์ริง.....	24
2.4.2 อัตราการสปีดเตอร์ริง.....	29
2.4.3 ดีไซน์แมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง.....	30
2.4.4 ระบบเคลือบแบบ อัมบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง.....	32
2.4.5 การสปีดเตอร์ริงแบบรีแอคทีฟ.....	33
2.4.6 อาร์ เอฟ สปีดเตอร์ริง	36

2.5	วัสดุที่มีมิติต่ำ	38
2.6	ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก	41
2.6.1	จำแนกตามลักษณะทางเรขาคณิต	41
2.7	เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย	44
2.7.1	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	44
2.7.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง	46
2.7.3	เครื่อง ZEM-3	50
2.7.4	เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า ETO	54
2.8	คุณสมบัติของโพลีอิมิต	59
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย		
3.1	การเตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3	57
3.2	การเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตอนสเปคโตรริง	59
3.3	การวิเคราะห์ผล	62
3.3.1	วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง	62
3.3.2	วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า	63
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล		
4.1	สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)	68
4.2	วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ	69
4.3	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	72
4.4	วิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้า	78
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ		
5.1	สรุปผลการวิจัย	86
เอกสารอ้างอิง		87

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดย้อมไวแสง.....	17
3.1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 การทดลองที่ 1.....	28
3.2 ข้อมูลการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 การทดลองที่ 2.....	29
4.1 องค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากเครื่อง EDS ของฟิล์มแอนติโมนีเทลลูไรด์.....	70
4.2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของฟิล์มแอนติโมนีเทลลูไรด์.....	74
4.3 ผลการวิเคราะห์จาก XRD ที่คำนวณด้วยระนาบ (015).....	77



สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
1.1 (a) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน (b) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตรงอได้.....	1
2.1 โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค.....	5
2.2 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....	6
2.3 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....	6
2.4 ยีน ชาร์เลส อะธานเนส เฟลเทียร์.....	7
2.5 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ.....	8
2.6 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ.....	8
2.7 วิลเลียม ทอมสัน.....	8
2.8 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน.....	9
2.9 (a) แสดงการผันกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็น (b) แสดงการผันความร้อน.....	10
2.10 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบต่างๆ.....	10
2.11 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล.....	11
2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Power factor และ Seebeck coefficient.....	13
2.13 สารประกอบที่สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก.....	13
2.14 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง.....	18
2.15 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้ว.....	19
2.16 แสดงการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น.....	20
2.17 แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์.....	22
2.18 แรงลอเรนซ์มีทิศทางในแกน $-y$ มีขนาด qvB	23
2.19 ประจุต่างชนิดกันเคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกันผ่านสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกับทิศทาง.....	24
2.20 ประจุ $+q$ และ $-q$ วิ่งเข้าสู่สนามแม่เหล็กในทิศทางตรงข้ามกัน.....	24
2.21 วงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์.....	24
2.22 พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแส.....	25
2.23 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง.....	27
2.24 การเปลี่ยนแปลงอัตราการสับเตอริงของผิวทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออน.....	29
2.25 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่.....	31
2.26 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอกคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก.....	32
2.27 ระบบดีซีแมกนีตรอนสับเตอริง.....	32
2.28 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอันบาลานซ์ แมกนีตรอน.....	33
2.29 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วคาโทดกับค่าอัตราการไหล.....	35
2.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานกับความหนาแน่นของสถานะ.....	40

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.31 (a) แสดงความไม่สมบูรณ์แบบจุดที่เกิดเป็นช่องว่าง Vacancy.....	41
2.32 การเกิด Frenkel defect และ Schottky defect.....	42
2.33 Edge dislocation	42
2.34 แสดงการเกิด screw dislocation.....	43
2.35 Twin boundaries	45
2.36 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ.....	44
2.37 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยผลึก.....	45
2.38 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบสองกราด ความละเอียดสูง	47
2.39 สัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image	48
2.40 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่.....	49
2.41 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa	50
2.42 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน	50
2.43 เครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO	50
2.44 แผนภาพของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง	52
2.45 แผนภาพของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง.....	53
2.46 เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab).....	55
2.47 การสังเคราะห์โพลีอิมิตจากการควบแน่นระหว่างไพโรเมลิกทิกไดแอนไฮไดรด์.....	55
3.1 แสดงภาพแสดงอุปกรณ์ในการเตรียมแผ่นรองรับ.....	57
3.2 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมิตที่มีขนาดเท่ากับกระจกสไลด์.....	58
3.3 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมิตที่ติดกับกระจกสไลด์.....	58
3.4 แสดงภาพเครื่องอัลตราโซนิคขณะกำลังทำความสะอาด.....	58
3.5 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องอาร์เอฟแมกนีตรอนสเป็คเตอริง.....	59
3.6 เป้าสารเคลือบ Sb_2Te_3 ความบริสุทธิ์ 99.99%.....	59
3.7 แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสเป็คเตอริง.....	60
3.8 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อน.....	60
3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง Sb_2Te_3	62
3.10 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบสองกราด ความละเอียดสูง	62
3.11 (a) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า	63
3.12 เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab).....	63
3.13 ฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ติดบนแท่นวางชิ้นงาน	64

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.14 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO	65
3.15 (ก) แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (ข) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว.....	65
3.16 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง	66
3.17 แสดงภาพก่อนปิดห้องความร้อน	66
3.18 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วปล่อยออก	67
3.19 โปรแกรม Seebeck coefficient and Electrical Resistance Measurement System	67
4.1 (a) ภาพถ่ายแผ่นโพลีอิมมิตและ (b) โพลีอิมมิตที่เคลือบด้วยฟิล์ม Sb_2Te_3	68
4.2 ปริมาณเทลลูเรียม (Te%) ของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 จากเครื่อง EDS	69
4.3 Response surface curve (a) และ contour plots (b) ของปริมาณ Te ในฟิล์ม Sb-Te	71
4.4 ผลกระทบจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อฟิล์ม Sb_2Te_3	72
4.5 ผลกระทบจากการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกต่อฟิล์ม	72
4.6 XRD สเปกตรัมของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่เตรียมโดยใช้ความดันสปีดเตอริง	74
4.7 ภาพตัดขวางของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 จากเครื่อง SEM ที่เตรียมโดยใช้ความดัน	75
4.8 XRD spectra ของฟิล์มที่ปลูกด้วยอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน	77
4.9 ค่าความหนาแน่นพาหะ และค่าสภาพคล่องตัวของฟิล์มบาง Sb_2Te_3	79
4.10 ค่าสภาพการนำไฟฟ้า และ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบาง Sb_2Te_3	79
4.11 ค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เตรียมโดยใช้ความดันสปีดเตอริง	80
4.12 (a) ค่าความหนาแน่นของพาหะ และ (b) ค่าความคล่องตัว ณ อุณหภูมิห้อง	82
4.13 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เปลี่ยนแปลง ณ อุณหภูมิต่างๆ ของฟิล์ม A,B,C และ	83
4.14 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง ณ อุณหภูมิต่างๆ ของฟิล์ม	83
4.15 ค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง ณ อุณหภูมิต่างๆ ของฟิล์ม	84

Abstract

The microstructural, electrical, and thermoelectric properties of antimony telluride (Sb_2Te_3) thin films have been investigated for thermoelectric applications. Sb_2Te_3 thin films were deposited on flexible substrate (polyimide) by radio frequency (RF) magnetron sputtering from a Sb_2Te_3 target using different sputtering pressures, preheat temperature and Ar flow rates. The crystal structure, [Sb]:[Te] ratio, and electrical and thermoelectric properties of the films were analyzed by grazing-incidence x-ray diffraction (XRD) analysis, energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS), and Hall effect and Seebeck measurements, respectively. The XRD spectra of the films demonstrated polycrystalline structure with preferred orientation of (015), (110), and (1010). A high-intensity spectrum was found for the film deposited at lower sputtering pressure. EDS analysis of the films revealed the effects of the sputtering pressure on the [Sb]:[Te] atomic ratio, with nearly stoichiometric films being obtained at higher sputtering pressure. Micro-strain and dislocation density were enhanced using high Ar flow rate and low pre-heat temperature. The dislocation density and stoichiometry contributed to the substantially enhanced Seebeck coefficient and electrical conductivity of the films, respectively. The temperature dependence of the power factor is strongly dominated by electrical conductivity, leading to the highest value for a stoichiometric film of $2.0 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ at 250°C .

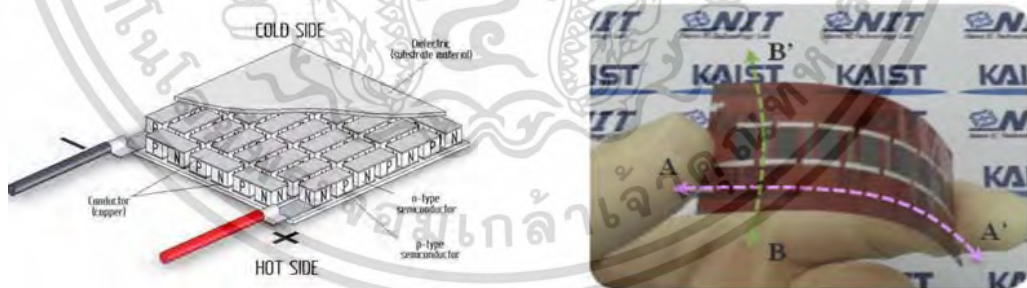
Keywords: Magnetron sputtering, Sb_2Te_3 , Flexible thermoelectric

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ภาวะโลกร้อนเป็นปัญหาที่สำคัญและจะทวีความรุนแรงขึ้นเรื่อยๆ สาเหตุหลักมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงต่างๆ เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น โดยที่เชื้อเพลิงเหล่านี้ในวันจะยิ่งหายากและมีราคาแพง นักวิจัยจึงได้พยายามหาพลังงานทางเลือกใหม่ที่ช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric material) คือวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ การประกอบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานได้นั้นเรียกว่าเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) โดยการนำสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) และชนิดพี (P-type) ขึ้นเล็กๆมาต่อกันเป็นคู่ๆ วางสลับกัน โดยมีแผ่นเซรามิกประกบทั้งสองด้าน เมื่อนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลมาสัมผัสกับแหล่งความร้อนและต่อกับโหลดภายนอกจะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ข้อดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคือมีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา ไม่มีส่วนที่เคลื่อนไหวจึงไม่เกิดเสียงดัง ค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาต่ำและที่สำคัญเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [1,2] อย่างไรก็ตามเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้กันในปัจจุบันจะไม่สามารถสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่มีรูปร่างโค้งหรือผิวขรุขระ (เช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์) ได้ เนื่องจากมีลักษณะทางกายภาพที่แข็งจึงไม่สามารถบิดงอได้ (ดังรูปที่ 1(a)) ปัญหาดังกล่าวจึงเป็นปัญหาหลักที่ทำให้การประยุกต์ใช้งานมีขีดจำกัด ปัจจุบันจึงมีแนวคิดที่จะผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ (Flexible) ดังรูปที่ 1 (b) เพื่อสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่างๆได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 1.1 (a) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน [3] (b) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ [4]

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกกำหนดด้วยค่า ZT (Thermoelectric figure of merit) แสดงดังสมการ (1.1)

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

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) จะพบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีนั้นจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าสูง แต่สภาพนำความร้อนต่ำ อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration) [5] ในขณะที่สภาพนำไฟฟ้าจะแปรผันตรงกับความหนาแน่นพาหะ ในทางปฏิบัติจึงไม่สามารถทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้นพร้อมกันได้ ดังนั้นเราจึงต้องหาวัสดุที่มีมิติต่ำ (Low dimensional) เพื่อให้มีสภาพการนำความร้อน (K) ที่น้อยลง [6] จึงจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ Sb_2Te_3 เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้าเนื่องจากมีค่า ZT สูงที่อุณหภูมิห้อง [7,8] ปัจจุบันมีการสังเคราะห์ Sb_2Te_3 อยู่หลายวิธีทั้งการเตรียมแบบก้อนผลึก (Bulk) และแบบฟิล์มบาง (Thin film) ซึ่งการเตรียมแบบฟิล์มบางจะทำให้ได้วัสดุที่มีมิติต่ำ [9] จากการศึกษาพบว่าการเตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงจะเป็นวิธีที่เหมาะสมเนื่องจากสามารถควบคุมโครงสร้างและความหนาของฟิล์มบาง ตลอดจนสามารถเตรียมฟิล์มให้มีพื้นที่ใหญ่ (Large scale) เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงได้ [10]

ในการประดิษฐ์ Sb_2Te_3 เพื่อเป็นอุปกรณ์ใช้งานนั้น จำเป็นต้องมีความเข้าใจดีในด้านสมบัติต่างๆ รวมไปถึงสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งจะส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพในการทำงานของอุปกรณ์ [11,12]

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบาง Sb_2Te_3 โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุที่สามารถโค้งงอได้ ในที่นี้เลือกโพลีอิมิด (Polyimide, PI) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพนำความร้อนค่อนข้างต่ำเท่ากับ 0.12 W/Km ทนต่ออุณหภูมิได้สูงและมีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) ที่ใกล้เคียงกับ Sb_2Te_3 [13] โดยตัวแปรที่จะศึกษาคือ ความดันทำงาน (working pressure) อุณหภูมิที่ให้กับแผ่นรองรับ (pre-heat temperature) และอัตราการไหลของแก๊ส Ar จากนั้นจะศึกษาผลกระทบต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อเตรียมฟิล์มบาง Sb_2Te_3 โดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงลงบนวัสดุรองรับที่โค้งงอได้
- 2) เพื่อศึกษาผลเงื่อนไขกระบวนการสปัตเตอร์ริงต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง Sb_2Te_3

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมฟิล์มบาง Sb_2Te_3 บนโพลีอิมมิด (PI) โดยวิธี DC magnetron sputtering โดยเปลี่ยนแปลงค่าความดันทำงาน ในช่วง 4.0×10^{-3} - 1.2×10^{-2} mbar
- 2) เตรียมฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 200 °C, 300 °C, 350 °C และ 400 °C ด้วยกำลังไฟฟ้า 45 W และปรับอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน
- 3) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)
- 4) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)
- 5) วิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะโดยใช้ Hall effect measurement
- 6) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้มีองค์ความรู้ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงลงบนวัสดุโค้งงอได้
- 2) เพื่อนำความรู้ที่ได้ไปประดิษฐ์ Thermoelectric module แบบบดงอได้และนำไปประยุกต์กับแหล่งความร้อนที่มีรูปแบบต่างๆได้
- 3) ทำให้มีองค์ความรู้ด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อที่จะสามารถพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 4) ทำให้เกิดทักษะกระบวนการคิดวิเคราะห์และการแก้ไขปัญหาอย่างเป็นระบบ

1.5 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- | | |
|--------------|--|
| ขั้นตอนที่ 1 | ศึกษาทฤษฎีและทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง |
| ขั้นตอนที่ 2 | ศึกษาขั้นตอนการทำงานและกระบวนการเคลือบของเครื่องอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง |
| ขั้นตอนที่ 3 | ทดลองเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เพื่อหาเงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่ |

- เหมาะสมในการเคลือบ
- ขั้นตอนที่ 4 เมื่อได้เงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางแล้ว ทำการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ตามเงื่อนไขที่กำหนดลงบนวัสดุรองรับที่เป็นโพลีอิมมิด
- ขั้นตอนที่ 5 ศึกษาเงื่อนไขของความดันทำงาน การให้ความร้อนกับแผ่นรองรับ อัตราการไหลของแก๊ส Ar ต่อดังประกอบทางเคมี
- ขั้นตอนที่ 6 ฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก
- ขั้นตอนที่ 7 สรุปผลของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เพื่อเขียนบทความวิชาการ
- ขั้นตอนที่ 8 จัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีต่างๆ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 9 ส่วน ได้แก่ (1) ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก (2) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (3) ปรากฏการณ์ฮอลล์(Hall Effect) (4) กระบวนการสับแต่อร์ริงและการเคลือบฟิล์มบาง (5) วัสดุที่มีมิติต่ำ (low dimensional material) (6) ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก (7) เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย (8) การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องและ (9) คุณสมบัติของโพลีอิมิด ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric) เป็นคำที่เกิดจากการผสมกันระหว่างคำว่าเทอร์โม (thermo) ซึ่งมีความหมายว่าความร้อน และอิเล็กทริก (electric) ซึ่งมีความหมายว่าไฟฟ้า ดังนั้นจึงเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนและไฟฟ้า กล่าวคือปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นการเปลี่ยนความร้อนให้เป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง และในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าให้เป็นความเย็นได้โดยตรง โดยผ่านวัสดุตัวกลางที่มีสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกเรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) โดยกระบวนการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าและความเย็นจะอาศัยหลักการสั่นของโครงสร้างภายในวัสดุเชิงพอลิคริสตัลไลน์ เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างปลายทั้ง 2 ข้าง พบว่าจะมีการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำกว่า นั่นคือการสั่นของอนุภาคโฟนอน (phonon) และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron) จะได้พลังงานไฟฟ้าออกมา ในทางตรงข้ามเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต่างศักย์ไฟฟ้าจะมีการถ่ายเทความต่างศักย์ไฟฟ้าจากความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าจะได้รับความเย็นออกมาเป็นไปตามหลักการของเพลเทียร์

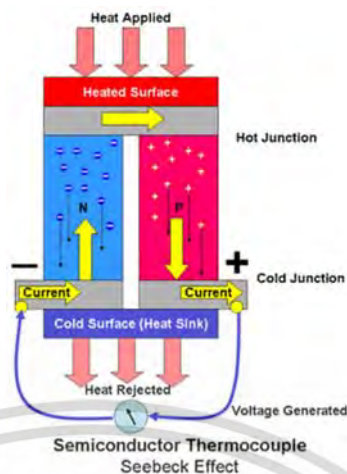
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี พ.ศ. 2346 โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck, German Physicist) กล่าวว่า “เมื่อให้ความร้อนที่รอยต่อของตัวนำ 2 ชนิดจะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรปิด”



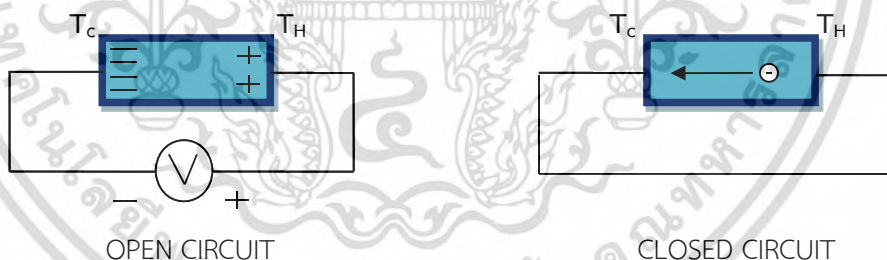
รูปที่ 2.1 โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า [15]

ปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์ที่มีรากฐานเกี่ยวกับการผันความร้อนเป็นไฟฟ้า โดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิให้ไหลอย่างสม่ำเสมอไปตามตัวนำจำกัด ซึ่งเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาประจุ แต่ภายใต้อุณหภูมิเกรเดียนต์ (gradient temperature) หนึ่ง พาหะอิสระต่างๆที่ปลายด้านร้อน (hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งการเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (back electromotive force หรือ back e.m.f.) ซึ่งตรงข้ามกับการไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรเปิดเมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage)



รูปที่ 2.3 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า

สำหรับสมการของปรากฏการณ์ซีเบค ถ้าเขียนในรูปของผลต่างของความต่างศักย์ไฟฟ้าและผลต่างอุณหภูมิจะได้ว่า

$$\frac{dv}{dx} = S \frac{dT}{dx} \quad (2.1)$$

$$\Delta V = S \Delta T \quad (2.2)$$

สมการ (2.1) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของขนาดสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิเกรเดียนต์ได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E = S \nabla T \quad (2.3)$$

เมื่อ ΔV	คือ	ผลต่างความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)
E	คือ	สนามไฟฟ้า ($V m^{-1}$)
S	คือ	สัมประสิทธิ์ซีเบค ($V K^{-1}$)
ΔT	คือ	ผลต่างอุณหภูมิ (K)
∇T	คือ	อุณหภูมิเกรเดียนต์ (K)

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบแต่สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

ในปี ค.ศ. 1834 ยีน ชาร์ลส อะธานเนส เพลเทียร์ (Jean Charles Athanase Peltier, French Physicist) กล่าวว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำ ความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า”



รูปที่ 2.4 ยีน ชาร์ลส อะธานเนส เพลเทียร์ [14]

ปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์หนึ่งซึ่งเกิดคู่กันกับปรากฏการณ์ซีเบคและถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการทำระบบหล่อเย็นจากการเปลี่ยนไฟฟ้าเป็นความเย็น (thermoelectric refrigeration) ในที่นี้อัตราของการดูดซับความร้อนแบบกลับได้ (rate of reversible heat absorption, \dot{Q}) ซึ่งส่งมาพร้อมกับการผ่านกระแสไฟฟ้า (I) ผ่านรอยต่อคือ

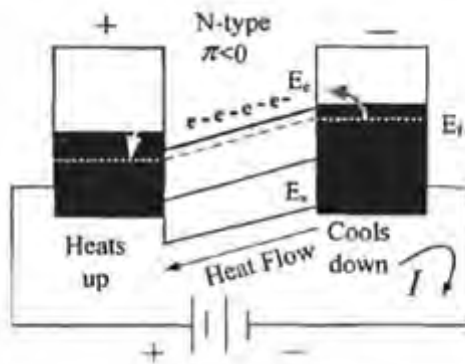
$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \pi_{ab} I \quad (2.4)$$

โดยที่ π_{ab} คือ สัมประสิทธิ์เพลเทียร์ (Peltier coefficient) ของรอยต่อหาได้จาก

$$\pi = ST \quad (2.5)$$

$\pi < 0$; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

เมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมได้รับพลังงานสูง จะมีการเคลื่อนย้ายจากขวาไปซ้าย การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางตรงกันข้ามกัน ดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ [14]

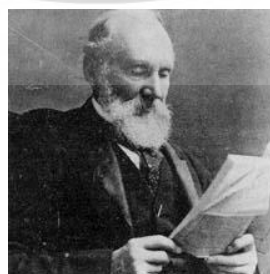
$\pi > 0$; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

โหนดของอะตอมพลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากซ้ายมาขวา การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามักทิศทางเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก [14]

2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect)

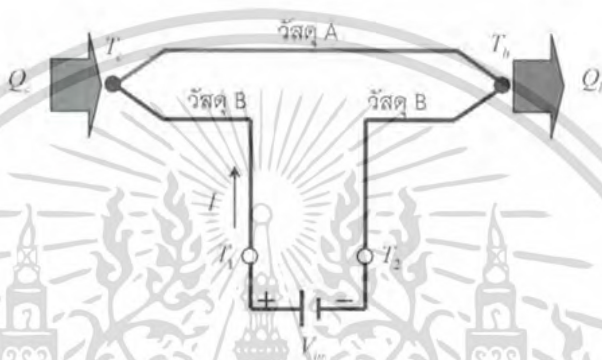


รูปที่ 2.7 วิลเลียม ทอมสัน [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใน ค.ศ. 1954 วิลเลียม ทอมสัน (William Thomson, British Mathematical Physicist, 1824-1907) หรือลอร์ด เคลวิน (Lord Kelvin) กล่าวว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำไฟฟ้า 2 จุดที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน ทิศทางการเคลื่อนที่ของความร้อนขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าจากจุดเย็นไปจุดร้อนหรือจากจุดร้อนไปจุดเย็น”

ปรากฏการณ์ทอมสันเกี่ยวข้องกับอัตราการแปรของความร้อนแบบกลับได้ $\Delta Q = Q_h - Q_c$ ซึ่งเกิดขึ้นมาเนื่องจากการผ่านของกระแสไฟฟ้าตามตัวนำเดี่ยวอันหนึ่งเมื่อมีอุณหภูมิเกรเดียนต์ $\Delta T = T_h - T_c$ ดังแสดงในรูปที่ 2.8

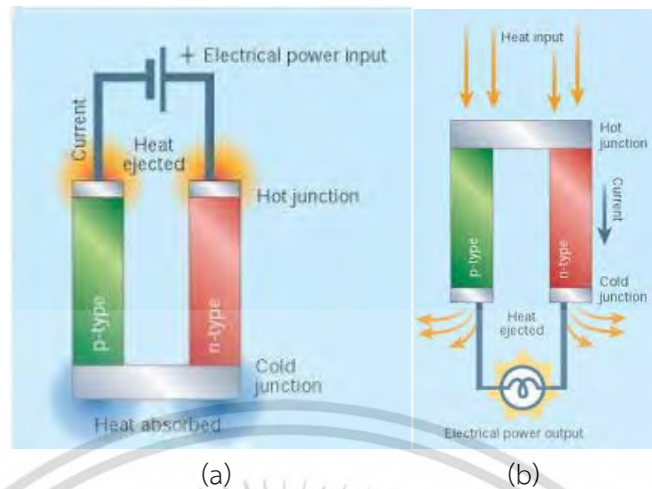


รูปที่ 2.8 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน [14]

2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

2.2.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์

เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์อาศัยปรากฏการณ์ซีเบค เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์เป็นสิ่งประดิษฐ์จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด คือ ชนิดพีและเอ็น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำต่อกันแบบอนุกรมเป็นขั้วไฟฟ้า เรียกว่า รอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) กล่าวคือเมื่อให้ความร้อนที่รอยต่อของเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์ ความร้อนที่ไหลผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต่างชนิดกันจะส่งผลต่างอุณหภูมิและความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นระหว่างขั้วทั้งสอง เกิดจากการไหลของอิเล็กตรอนและโฮล และในขณะเดียวกันก็จะเกิดการดูดกลืนความร้อน (absorbed heat) จากอีกด้านหนึ่งของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไประบายความร้อนออก (released heat) ที่ปลายของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอีกด้านหนึ่ง การไหลของโฮลของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะมีทิศทางตรงกันข้ามกับการไหลของอิเล็กตรอน กล่าวคือ เมื่อให้ความร้อนเข้าสู่รอยต่อพี-เอ็น จะเกิดการไหลของอิเล็กตรอนและโฮลจากทางด้านร้อนไปยังด้านเย็น หรือเกิดการดูดความร้อนจากประจุบวกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีแล้วไประบายความร้อนออกทางประจุลบของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น จึงได้มีการนำเอาขั้วดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งสองมาใช้รวมกันเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์ แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 (a) แสดงการผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อน (b) แสดงการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [16]

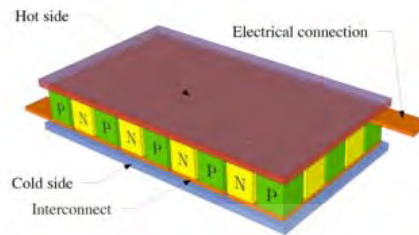
เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric Module) เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่ได้จากการนำเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์มาต่อรวมกัน (อนุกรมหรือขนาน) เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้าสูงสุด โดยอาศัยหลักการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนของเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์ ตัวอย่างของเทอร์โมอิเล็กทริก-โมดูล แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบต่างๆ [17]

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าและเครื่องทำความเย็นขนาดเล็กได้ การนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเดียว เช่น ชนิดเอ็นหลายก้อนมาต่อขนานกันนั้นก็ทำได้ง่ายมาก อย่างไรก็ตาม การไหลและทิศทางของด้านร้อนส่วนหนึ่งจะไหลย้อนกลับมาทางด้านเย็นตามสายต่อระหว่างประจุบวกและประจุลบของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหรือเรียกว่าการลัดวงจรของความร้อน ซึ่งเป็นการยากที่จะป้องกันการไหลย้อนกลับของความร้อน นั่นคือต้องเป็นการต่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี-เอ็นที่มีลักษณะการต่อเป็นคู่ๆแบบอนุกรมหรือแบบขนาน โดยทางด้านไฟฟ้าการต่อแบบอนุกรมเพื่อให้ได้ขนาดของพลังงานไฟฟ้าที่เหมาะสมกับความต้องการ ส่วนการทำความเย็นและความร้อนเป็นการต่อแบบขนานเพื่อเพิ่มความสามารถในการทำความเย็นให้ดีขึ้น

โครงสร้างของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล



รูปที่ 2.11 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล [18]

จากภาพที่ 2.11 จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพีจะอยู่แบบเรียงกันเป็นคู่ มีโลหะนำไฟฟ้าเป็นจุดเชื่อม (Interconnect) ระหว่าง (Interconnect) สารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด

2.2.2 ชนิดของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

1) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (P-type)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีเป็นวัสดุที่มีพาหะโฮลอิสระมากหรือมีประจุบวกจะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ แต่ในกรณีนี้ทำให้ขาดอิเล็กตรอน 1 ตัวที่จะจับตัวกับอะตอมข้างเคียงจึงทำให้เกิดหลุมว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกหลุมว่างนี้ว่าโฮลและมีประจุเป็นบวก เมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิเกิดขึ้นในวัสดุจะทำให้โฮลเกิดการเคลื่อนที่จะได้กระแสไฟฟ้าออกมา

2) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (N-type)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นเป็นวัสดุที่มีพาหะอิเล็กตรอนอิสระมากหรือมีประจุลบจะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ ทำให้เหลืออิเล็กตรอน 1 ตัวที่ไม่สามารถจับตัวกับอะตอมข้างเคียงเรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระซึ่งจะแสดงประจุลบออกมา เมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิเกิดขึ้นในวัสดุจะทำให้อิเล็กตรอนอิสระเกิดการเคลื่อนที่จะได้กระแสไฟฟ้าออกมา

2.2.3 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแบ่งกลุ่มออกได้เป็น 2 ลักษณะคือ แบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งานและลักษณะของวัสดุดังนี้

- การแบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งาน

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารกึ่งตัวนำที่นิยมในปัจจุบันมีหลายองค์ประกอบ สามารถแบ่งกลุ่มของสารตามอุณหภูมิการใช้งานออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

1. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือที่อุณหภูมิห้อง เช่น Bi-Te, Sb-Te, Sb-Se เป็นต้น โดยสารในกลุ่มนี้จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานได้หลากหลายและสะดวก เนื่องจากทำงานได้ดีและมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิห้อง จึงทำให้ได้รับความนิยมและสนใจในการศึกษากันอย่างมาก
 2. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง เช่น Pb-Te, Pb-Sn-Te, TAGS เป็นต้น
 3. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น Si-Ge เป็นต้น
- วัสดุในกลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิห้อง เป็นวัสดุที่เป็นที่นิยมและมีการใช้งานเป็นจำนวนมาก สารที่นิยมใช้เพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น Bi-Te, Sb-Te เป็นต้น

- การแบ่งกลุ่มตามลักษณะของวัสดุ

1. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มโลหะ

ในโลหะที่มีเพียงสถานะใกล้เคียงระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระ เรียกว่าระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level, E_F) เมื่ออะตอมของธาตุที่เป็นโลหะมารวมตัวอยู่เป็นก้อน อะตอมแต่ละตัวจะให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนอกสุดของอะตอมออกมา ซึ่งเรียกว่าวาเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาไม่ได้ถูกจำกัดให้เคลื่อนที่อยู่เฉพาะใกล้ๆกับอะตอมเท่านั้น แต่สามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งก้อน ทำให้บางครั้งเราเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งในโลหะแถบวาเลนซ์ (valance band) และแถบการนำ (conduction band) มีลักษณะวางตัวซ้อนทับกัน ทำให้อิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งก้อน ถ้ามีสนามไฟฟ้ามากระทำกับอิเล็กตรอนก็จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่งได้ง่าย ทำให้เกิดอิทธิพลต่อกระแส และสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าต่ำที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ดังนั้นโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้ในงานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

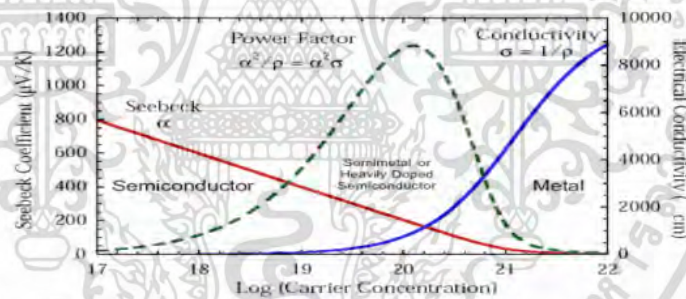
2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มกึ่งตัวนำและฉนวน

สารกึ่งตัวนำและฉนวนมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงกว่าโลหะ กล่าวคือ แถบวาเลนซ์และแถบการนำอยู่ห่างกันและไม่ซ้อนทับกัน ทำให้เกิดช่องว่างหวงห้าม (Forbidden gap) ส่งผลให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในช่องว่างหวงห้าม ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนโดยการทำให้พลังงานเฟอร์มิมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าจำกัดของสัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกจำกัดโดยค่าของช่องว่างพลังงาน ในขณะที่ระดับพลังงานเฟอร์มิในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นใกล้เคียงกับกึ่งกลางของช่องว่าง การกระจายตัวของพลังงานต่างๆต่อสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเกิดจากพาหะประจุ ได้แก่ พาหะประจุของอิเล็กตรอนและพาหะประจุของโฮลในแถบวาเลนซ์ ถ้ามีพาหะประจุของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นมาก ยิ่งส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงควรจะพบในวัสดุที่มีพลังงานกว้างๆ เช่น วัสดุจำพวกฉนวน ซึ่งสามารถมีค่าพลังงานเฟอร์มิมากๆ และนำไปสู่การมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคใน ระดับ ~ 1 mV/K หรือสูงกว่าได้ อย่างไรก็ตามสภาพการนำไฟฟ้าสำหรับฉนวนค่อนข้างต่ำ ปรกติอยู่ในระดับ $10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ หรือต่ำกว่า ดังนั้นอาจทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูง

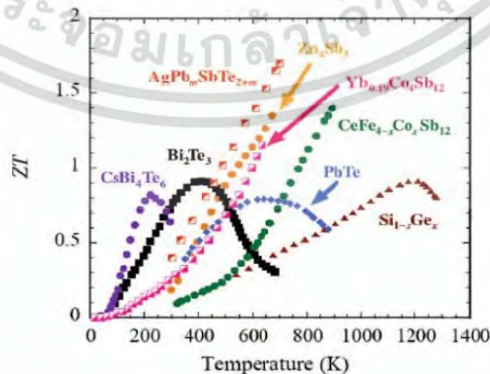
2.2.4 การคำนวณประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [19]

ประสิทธิภาพหรือคุณสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกกำหนดด้วยค่า Figure of Merit (Z) หรือ FOM ถ้าวัสดุมีค่า Z สูงแสดงว่าวัสดุมีประสิทธิภาพหรือคุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการ (1.1)

ในยุคแรกช่วงปี ค.ศ. 1950 ถึง 1960 งานวิจัยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมุ่งไปที่โลหะผสมกลุ่ม บิสมัทเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3), เลดเทลลูไรด์ (PbTe) และ ซิลิกอนเจอร์เมเนียม (SiGe) ซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ ที่ให้ค่า figure-of-merit ดีที่สุดขณะนั้นอย่างเด่นชัด โดยโลหะผสม Sb_2Te_3 เหมาะกับการนำมาใช้ในระบบทำความเย็นและระบบผลิตไฟฟ้าขนาดเล็กที่มีช่วงอุณหภูมิใช้งานระหว่าง 180 K (-93 °C) ถึง 450 K (177 °C) ส่วนวัสดุ PbTe และ SiGe เหมาะกับการนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน อุณหภูมิสูง โดยเฉพาะระบบผลิตไฟฟ้าด้วยแหล่งความร้อนเหลือทิ้งเกรดสูงและในยานอวกาศซึ่งมีช่วงอุณหภูมิใช้งานตั้งแต่ 500 K (227 °C) ถึง 900 K (627 °C) และตั้งแต่ 800 K (527 °C) ถึง 1300 K (1027 °C) ตามลำดับ ในรูปที่ 2.12 เป็นเส้นกราฟเปรียบเทียบค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ (Power Factor) ซึ่งมาจากการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า ($\text{PF} = S^2\sigma$) และสัมประสิทธิ์ซีเบคระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำให้ค่า power factor สูงกว่าโลหะ (metal) โดยสารกึ่งตัวนำส่วนใหญ่ที่ใช้ได้แก่ Sb-Te, Bi-Sb, Pb-Te และ Si-Ge เป็นต้น ค่า power factor จะสูงที่สุดถ้าวัสดุเป็น Semimetal (Metal alloys) หรือ สารกึ่งตัวนำที่มีการเจือเข้มข้น (Heavily doped semiconductor)



รูปที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Power factor และ Seebeck coefficient [19]



รูปที่ 2.13 สารประกอบที่สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (1.1) จะเห็นว่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties) ประกอบไปด้วย

1) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient; S) เกิดขึ้นเนื่องจากมีความต่างของอุณหภูมิ ความต่างของอุณหภูมินั้นจะทำให้โฟนอนเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าสู่บริเวณที่เย็นกว่า แต่อิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งสองทิศทาง โดยอิเล็กตรอนกลุ่มแรกจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าไปสู่บริเวณที่เย็นกว่า เนื่องจากถูกขับเคลื่อนโดยพลังงานความร้อนที่ได้รับ ต่อมาการสะสมของอิเล็กตรอนร้อนนี้ จะทำให้อุณหภูมิในเขตเย็นสูงขึ้น และก่อให้เกิดแรงดันไฟฟ้า (V) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงถูกนิยามว่าเป็นอัตราส่วนของผลต่างของความต่างศักย์ (ΔV) กับผลต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ดังสมการ 2.6 และ 2.7

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.6)$$

$$S = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (2.7)$$

2) สมบัติทางความร้อน [20]

- ค่าสภาพนำความร้อน

การนำความร้อนเป็นปรากฏการณ์ที่ความร้อนถ่ายเทในเนื้อวัสดุจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ คุณสมบัติที่แสดงคุณลักษณะความสามารถของวัสดุในการถ่ายเทความร้อน คือ ค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity) นิยามได้ดังสมการที่ (2.8)

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (2.8)$$

เมื่อ q คือฟลักซ์ความร้อน (heat flux) หรือความร้อนไหลต่อหน่วยเวลาต่อพื้นที่ (พื้นที่ที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล) k คือค่าสภาพนำความร้อนและ dT/dx คือการกระจายหรือความแตกต่างอุณหภูมิตลอดตัวกลางที่นำความร้อน หน่วยของ q และ k คือ W/m^2 (Btu/ft^2-h) และ $W/m-K$ (Btu/ft^2-h-F) ตามลำดับ จากสมการ (2.8) ใช้ได้กับกรณีความร้อนไหลคงที่ นั่นคือ สภาวะที่ฟลักซ์ความร้อนไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา เครื่องหมายลบในสมการแสดง ทิศทางการไหลความร้อนจากร้อนสู่เย็น หรือลดการกระจายอุณหภูมิ (ความแตกต่างอุณหภูมิ) สมการ (2.8) คล้ายกับกฎข้อหนึ่งของฟิค (Fick's first law) สมการ (2.9)

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.9)$$

การแพร่ของอะตอมสำหรับสมการนี้ค่า k เปรียบได้กับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) และการกระจายอุณหภูมิเปรียบกับการกระจายความเข้มข้น dC/dx กลไกการนำความร้อนคือ ความร้อนถูกถ่ายเทในวัสดุของแข็งโดยคลื่นการสั่นของผลึก (โฟนอน) และอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งการนำความร้อนทั้งหมดเป็นผลรวมของค่าสภาพนำความร้อนของกลไกทั้งสอง

$$k = k_l + k_e \quad (2.10)$$

เมื่อ k_l คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (โฟนอน)

k_e คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

อิเล็กตรอนอิสระหรืออิเล็กตรอนตัวนำเกี่ยวข้องกับการนำความร้อนทางไฟฟ้าโดยที่อิเล็กตรอนอิสระในบริเวณที่ร้อนของตัวอย่างได้รับพลังงานจลน์ ดังนั้น จึงเคลื่อนที่สู่บริเวณที่เย็นกว่า ซึ่งพลังงานจลน์นี้บางส่วนถูกถ่ายเทไปสู่อะตอมเดียวกัน (ในรูปพลังงานการสั่น) โดยเป็นผลจากการชนกับโฟนอนหรือส่วนที่ไม่สมบูรณ์ของผลึก ผลของค่า k_e ต่อค่าความนำความร้อนทั้งหมด เพิ่มตามความเข้มข้นของอิเล็กตรอนอิสระเพราะมีอิเล็กตรอนอิสระที่ช่วยในการนำความร้อนเพิ่มขึ้น

สภาพนำความร้อน (thermal conductivity) เป็นความสามารถในการนำความร้อนของสาร โดยทั่วไปแสดงด้วยปริมาณที่เรียกว่า ค่าการนำความร้อน หรือใช้ตัวย่อว่า k ซึ่งจะมีหน่วยเป็น W/mK ในระบบ SI สารที่มีความสามารถในการนำความร้อนสูง เช่น โลหะ จะมีค่าของ k สูง ส่วนสารที่มีความสามารถในการนำความร้อนต่ำ เช่น สารจำพวกอโลหะก็จะมีค่า k ต่ำ ดังนั้น k จึงเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวของสารที่สำคัญมาก โดยทั่วไปสารที่มีค่า k สูงจะเรียกกันว่าตัวนำ (conductor) และสารที่มีค่า k ต่ำ จะเรียกว่า ฉนวน (Insulator)

2.1) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของวัสดุ

2.1.1) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของของแข็ง

ค่าความสามารถในการนำความร้อนของโลหะในเฟสที่เป็นของแข็ง จะขึ้นอยู่กับค่าอุณหภูมิเท่านั้น โดยทั่วไปค่า k ในโลหะบริสุทธิ์จะมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิลดลงแต่สำหรับธาตุที่เป็นส่วนประกอบของโลหะผสมมีแนวโน้มในทางกลับกัน ค่าความสามารถในการนำความร้อนของโลหะปกติจะแสดงค่าอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่เป็นช่วงกว้างๆ ดังนี้

$$-k = k_0 (1 + b\theta^2 + c\theta^2) \quad (2.11)$$

ซึ่ง $\theta = T - T_{ref}$ และ k_0 เป็นค่าการนำความร้อนที่พิจารณาจากค่าอุณหภูมิที่จุดอ้างอิง (Reference temperature, T_{ref})

ค่าความสามารถในการนำความร้อนของวัสดุที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Non-homogeneous) ตามปกติจะกำหนดให้มีค่าที่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นทั่วทั้งก้อนวัตถุที่ปรากฏจริง (Apparent bulk density) ซึ่งหาได้จากการนำเอามวลของวัตถุหารด้วยปริมาตรของวัตถุทั้งหมด ปริมาตรรวมของวัตถุทั้งหมดนี้จะรวมทั้งปริมาตรของส่วนที่เป็นช่องว่าง (Void volume) ดังเช่น ช่องว่างของอากาศ (Air pockets) ภายในขอบเขตทั้งหมดชิ้นวัตถุ ดังนั้น ค่าความสามารถในการนำความร้อนจะเปลี่ยนแปลงตามค่าอุณหภูมิสำหรับกฎทั่วไป ค่า k ในวัตถุที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและยังเพิ่มขึ้นตามค่าความหนาแน่นทั่วทั้งก้อนวัตถุที่ปรากฏจริงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

2.1.2) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของของเหลว

การนำความร้อนของของเหลวนั้น โดยส่วนใหญ่จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ยกเว้นในกรณีที่เป็น้ำ ค่า k จะเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}\text{F}$ และหลังจากนั้นค่า k ของน้ำจะมีค่าลดลง น้ำจะมีค่าการนำความร้อนที่สูงที่สุดในบรรดาของเหลวทั้งหมด ยกเว้นในกรณีของโลหะเหลว จะมีค่าการนำความร้อนที่สูงกว่าน้ำ

2.1.3) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของแก๊ส

ค่าความสามารถในการนำความร้อนของแก๊สขึ้นกับการเคลื่อนที่ของแก๊สซึ่งจะเห็นว่าโมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่เร็วมากเท่าใด โมเลกุลจะยิ่งชนถ่ายพลังงานมากเท่านั้น ดังนั้นค่าการนำความร้อนของแก๊สจึงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จากการวิเคราะห์จะเห็นว่าค่าการนำความร้อนของแก๊สจะแปรตามรากที่สองของอุณหภูมิสมบูรณ์ ($k \propto T^{1/2}$) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของแก๊สจะเพิ่มขึ้นเมื่อแก๊สอยู่ในระบบที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และจะไม่ขึ้นกับค่าความดัน ค่าการนำความร้อนของแก๊สเหล่านี้จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิแต่เพียงอย่างเดียว

3) สมบัติทางไฟฟ้า

3.1) สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, σ)

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำจะสนองต่อสนามไฟฟ้านี้ ทำให้เกิดการเคลื่อนที่และมีกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า (σ) คืออัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density, J) ต่อสนามไฟฟ้า (electric field, E) ที่ใส่เข้าไป ดังสมการ (2.12)

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.12)$$

$$J = nqv \quad (2.13)$$

โดยที่ n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

Q คือ ประจุของอิเล็กตรอน

V คือ ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) ของอิเล็กตรอน

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนในแถบนำ คือ

$$\sigma_n = nq\mu_n \quad (2.14)$$

เมื่อ $\mu_n = v/E$ เรียกว่า สภาพคล่องตัว (mobility) ของอิเล็กตรอน มีหน่วยเป็นเซนติเมตรต่อโวลต์-วินาที และสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำ จากโฮลในแถบเวเลนซ์ คือ

$$\sigma_p = nq\mu_p \quad (2.15)$$

เมื่อ $\mu_p = v/E$ เรียกว่า สภาพคล่องตัวของโฮล

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮล คือ

$$\sigma = nq\mu_n + nq\mu_p \quad (2.16)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีที่เป็นการกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิก สภาพนำไฟฟ้าจะเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = N_c q (\mu_n + \mu_p) e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (2.17)$$

หรือ

$$\ln \sigma = \ln [N_c q (\mu_n + \mu_p) e^{\frac{-E_g}{2kT}}] \quad (2.18)$$

จากสมการที่ (2.18) จะเห็นว่า สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิก จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งเป็นสมบัติของวัสดุกึ่งตัวนำที่ต่างไปจากสารชนิดอื่นๆ ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงโดยมีความชันเท่ากับ $-(E_g/2k)$ ดังนั้นจะสามารถทราบค่าของช่องว่างแถบพลังงานได้

สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นพาหะข้างมากจะเป็นอิเล็กตรอนในแถบนำ ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าโดยประมาณ คือ

$$\sigma_n = n q \mu_n \quad (2.19)$$

$$\sigma_n = \frac{q \mu_n (N_D + N_A)}{2 N_A} N_c e^{\frac{-E_d}{kT}} \quad (2.20)$$

$$\sigma_n = q \mu_n \sqrt{\frac{N_D N_c}{2}} e^{\frac{-E_d}{2kT}} \quad (2.21)$$

สำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดพี พาหะข้างมากจะเป็นโฮลในแถบเวเลนซ์ ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าโดยประมาณ คือ

$$\sigma_p = n q \mu_p \quad (2.22)$$

$$\sigma_p = \frac{q \mu_p (N_A - N_D)}{2 N_D} N_v e^{\frac{-E_d}{kT}} \quad (2.23)$$

$$\sigma_p = q \mu_p \sqrt{\frac{N_A N_v}{2}} e^{\frac{-E_d}{2kT}} \quad (2.24)$$

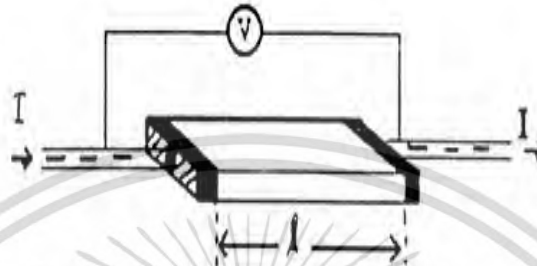
ดังนั้น เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma_n$ หรือ $\ln \sigma_p$ กับ $1/T$ จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงโดยมีความชันเท่ากับ $-(E_d/2k)$ หรือ $-(E_d/2k)$ ซึ่งจะสามารถทราบค่าพลังงานไอออนไนซ์ของระดับพลังงานสารเจือปนได้ในทำนองเดียวกัน

3.2) สภาพต้านทานไฟฟ้า

วิธีการวัดสภาพความต้านทานกระทำได้หลายวิธี โดยการใช้การผ่านกระแสเข้าไปในชิ้นงานแล้ววัดความต่างศักย์ระหว่างจุดสองจุดบนชิ้นงานนั้น วิธีที่มีมาตรฐานและใช้กันอยู่ทั่วไป ซึ่งขึ้นกับ ชนิด รูปร่างและขนาดของสารตัวอย่าง มีดังต่อไปนี้

1. การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง (Direct resistivity method) [21]

การวัดวิธีนี้จะต้องทำให้สารตัวอย่างที่ต้องการวัดมีรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอนเพื่อที่จะวัดค่าพื้นที่หน้าตัดและความยาวให้ได้แน่นอน เช่น แท่งกลมทรงกระบอก แท่งสี่เหลี่ยม เป็นต้น จากนั้นจึงให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปที่ปลายด้านหนึ่ง และให้กระแสไหลออกผ่านสารตัวอย่างที่ปลายอีกด้านหนึ่ง แล้ววัดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จุดปลายทั้งสองนั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง [21]

เมื่อทราบค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าแล้ว สามารถนำมาคำนวณหาค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าได้ดังสมการ (2.20) และ (2.21) เมื่อกำหนดให้ R เป็นความต้านทานรวม จะมีความสัมพันธ์กับความต้านทานจำเพาะ ρ คือ พื้นที่หน้าตัดบริเวณที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าไหลเข้าไป และ l คือ ระยะระหว่างขั้วของศักย์ไฟฟ้าที่วัด

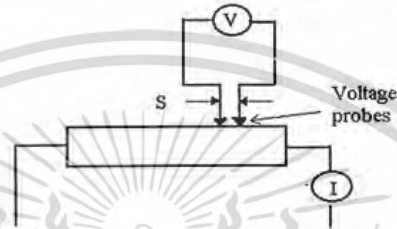
$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.25)$$

$$\rho = R \times \frac{A}{l} = \left(\frac{V}{I}\right) \left(\frac{A}{l}\right) \quad (2.26)$$

จะเห็นว่าวิธีนี้เป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็ว แต่ค่าที่ได้เป็นค่าโดยประมาณซึ่งต้องคำนึงถึงองค์ประกอบอื่นๆ ด้วย ความถูกต้องในการวัดด้วยวิธีนี้ขึ้นอยู่กับบริเวณผิวสัมผัสที่กระแสไฟฟ้าไหลเข้าและออกนั้นมีลักษณะเป็นโอห์มมิกที่ดีหรือไม่ ถ้าไม่มีคุณสมบัติโอห์มมิกที่ดีแสดงว่าที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีความต้านทานเกิดขึ้นด้วย ค่าความต้านทาน R ที่วัดได้จึงเป็นค่าความต้านทานรวมทั้งหมด ดังนั้นค่าความต้านทานจริงของสารกึ่งตัวนำจะน้อยกว่าค่าที่วัดได้ ความถูกต้องอีกส่วนหนึ่งขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างความต้านทานของสารที่ต้องการวัดและความต้านทานภายใน (impedance) ของโวลต์มิเตอร์ที่ใช้วัด หากความต้านทานนี้ใกล้เคียงกับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้จะมีค่าน้อยกว่าความเป็นจริง ซึ่งในทางปฏิบัติจะคำนึงถึงผิวสัมผัสโอห์มมิกมากกว่าความผิดพลาดของโวลต์มิเตอร์ เนื่องจากที่ผิวสัมผัสจะดีหรือไม่ (เป็นโอห์มมิกหรือไม่) นั้นตรวจสอบได้ยากมาก จึงแก้ไขด้วยการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสเพื่อลดความต้านทานที่ผิวสัมผัสลง จากนั้นจึงวัดศักย์ไฟฟ้าด้วยโวลต์มิเตอร์ โดยเลือกโวลต์มิเตอร์ที่มีความต้านทานภายในสูงๆ เท่าที่จะหาได้เพื่อลดความผิดพลาด

2. การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้ว (Two point probes method)

การวัดด้วยวิธีนี้จะกำจัดปัญหาเรื่องความต้านทานที่รอยต่อออกไปได้และกำจัดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อหัวท้ายของผิวสัมผัสให้น้อยลงและสามารถตรวจสอบความสกปรกบนพื้นผิวของชิ้นสารตัวอย่างได้ด้วยการวัดด้วยวิธีนี้มีลักษณะใกล้เคียงกับวิธีการวัดโดยตรงแต่แตกต่างกันที่การวัดศักย์ไฟฟ้าจะวัดบนสารตัวอย่าง วิธีการวัดทำได้โดยวางขั้วสัมผัสของโวลต์มิเตอร์ไปบนสารตัวอย่างที่ตำแหน่งต่างๆ โดยห่างจากรอยต่อของโลหะที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าพอสมควรเพื่อหลีกเลี่ยงจากการบิดเบี้ยวของเส้นสมศักย์ (equipotential line) บริเวณปลายทั้งสองข้างของสารตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้ว [21]

ข้อจำกัดของการวัดด้วยวิธีนี้คือ

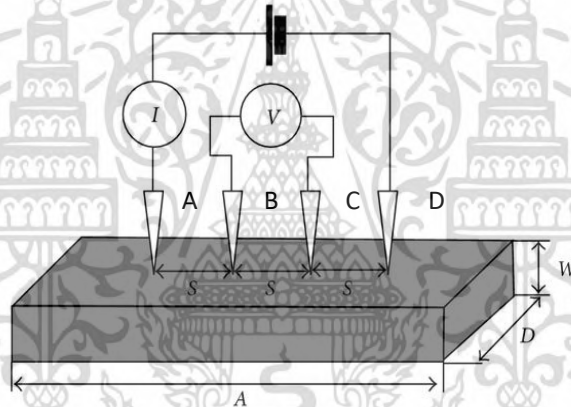
- 1) จะต้องวัดบนสารตัวอย่างที่มีความหนาสม่ำเสมอและมีรูปทรงเรขาคณิตแน่นอน
 - 2) สารตัวอย่างต้องมีลักษณะเป็นรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน
 - 3) ให้กระแสผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างมีค่าน้อยที่สุดเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนขึ้นภายในสารเพราะค่าความต่างศักย์ที่วัดได้อาจจะไม่ถูกต้อง
 - 4) การวัดทุกครั้งจะต้องใช้โวลต์มิเตอร์ที่มีค่าความต้านทานภายในสูง
 - 5) จุดที่ต้องการวัดศักย์ไฟฟ้าควรจะอยู่ห่างจากจุดที่ป้อนกระแสไฟฟ้าเข้า-ออกพอสมควรเพื่อป้องกันสารเจือเข้าไปทำการรวมตัวกันบริเวณที่วัด ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดการรวมกับพาหะข้างน้อย (minority carriers) บริเวณนั้น ทำให้การวัดค่าความต้านทานจำเพาะที่วัดได้สูงเกินความเป็นจริง
- ข้อดีของการวัดด้วยวิธีนี้ คือ สามารถกำจัดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อหัวท้ายของผิวสัมผัสให้น้อยลงและสามารถตรวจสอบความสกปรกบนพื้นผิวของสารตัวอย่างได้ นอกจากนี้ยังสามารถแยกสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สภาพผิวระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำและความต้านทานจำเพาะภายในของสารกึ่งตัวนำได้ สามารถคำนวณหาได้จาก

$$R = \rho L/A \quad (2.27)$$

- เมื่อ R คือ ความต้านทานไฟฟ้า
 ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า
 L คือ ความยาวของชิ้นงาน
 A คือ พื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่าง

3. วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น (Linear four point probe method)

เป็นวิธีวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะที่นิยมมากที่สุดในการอุตสาหกรรมเนื่องจากเป็นวิธีที่ดี ไม่ยุ่งยาก ทำการวัดได้ง่ายสะดวก สามารถวัดสารได้ทุกขนาด ไม่ว่าจะมีความหนา รูปร่างอย่างไรและที่สำคัญคือไม่ทำลายชิ้นงานที่นำมาวัด อุปกรณ์ที่นำมาใช้ในการวัดประกอบด้วยขั้วปลายแหลมจำนวน 4 ขั้ว อาจมีสปริงช่วยให้ปลายของขั้วถูกกดและสามารถสัมผัสกับระนาบผิวหน้าของสารตัวอย่างได้เป็นอย่างดี โดยวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วในแนวเส้นตรงนี้จะใช้ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วในการให้กระแสเข้า-ออก และอีก 2 ขั้วที่เหลือจะใช้วัดความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยขั้วจะอยู่บนผิวหน้าของสารตัวอย่าง เป็นโลหะแข็งโดยทั่วไปจะใช้เส้นลวดโลหะทั้งสแตน มีลักษณะเส้นเล็กและแหลมเป็นแนวเส้นตรงในระนาบเดียวกัน วางด้วยระยะห่างเท่ากันทั้งหมด ในบางกรณีอาจจะวางห่างไม่เท่ากันแต่ต้องทราบระยะห่างระหว่างขั้วที่วัดศักย์ไฟฟ้าด้วยค่าที่แน่นอน จากรูปที่ 2.16 ถ้าให้ขั้วทั้ง 4 คือ A, B, C และ D การวัดเริ่มจากป้อนกระแสที่เข้าที่ขั้วด้านนอกสุด ซึ่งก็คือขั้ว A และ D ทำให้มีกระแสไหลจากขั้ว A ผ่านเนื้อของสารตัวอย่างไปยังขั้ว D จึงเกิดแรงดันตกคร่อมเนื้อสารและถูกวัดออกมาที่ขั้ว B และ C นำค่ากระแสที่ I และแรงดัน V ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าต่อไป



รูปที่ 2.16 แสดงการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น [21]

ข้อจำกัดในการวัดความต้านทานจำเพาะโดยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น คือ

1) ขั้วทั้ง 4 ต้องมีลักษณะแหลม มีพื้นที่หน้าตัดตรงรอยสัมผัสสารตัวอย่างเท่ากันหมด ลวดที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าจะต้องเป็นโลหะมีความต้านทานทางไฟฟ้าน้อย

2) สารตัวอย่างตรงบริเวณที่ขั้วทั้ง 4 วางอยู่จะต้องสม่ำเสมอทั่วบริเวณไม่เกิดรูกลวงด้านใน และจะคิดว่าการกระจายของกระแสเป็นไปในลักษณะครึ่งทรงกลม โดยอาศัยหลักไฟฟ้าสถิต ข้อเสียในการวัดด้วยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น คือ อาจทำให้ผิวหน้าของสารตัวอย่างมีริ้วรอยและเสียหายได้ เพราะถูกปลายแหลมของเข็มจี้ทับ

ข้อผิดพลาดที่ควรระวัง ในการวัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าของวิธีวัดแบบสี่ขั้วเชิงเส้นคือ

- ขนาดของสารตัวอย่าง

ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นกับขนาดของสารตัวอย่างนี้จะรวมถึงรูปร่างของสารตัวอย่างด้วย ควรจะวัดบนสารตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่พอที่จะวางหัววัดได้และรูปทรงของสารตัวอย่างควรจะมี ความสม่ำเสมอหรือมีรูปทรงทางเรขาคณิตเพราะความยาวและพื้นที่หน้าตัดมักจะถูกนำมาใช้ในการคำนวณหา ค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าเสมอ

- การรั่วไหลของกระแส

การรั่วไหลของกระแสอาจจะเกิดขึ้นได้ทั้งที่บริเวณขอบและบริเวณฐานอันเกิดจากมีสิ่งสกปรกที่มีความต้านทานน้อยกว่าสารตัวอย่างมาเกาะติด ทำให้เกิดการลัดวงจร ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้น้อยกว่าความเป็นจริงจึงได้ค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าน้อยกว่าความเป็นจริงไปด้วย นอกจากนั้นการเกิดกระแสรั่วไหลอาจเกิดจากความผิดปกติของผลึกภายในอีกด้วย

- อุณหภูมิ

สารตัวอย่างแทบทุกชนิด ความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันต่ออุณหภูมิทั้งสิ้น อาจจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง ดังนั้นในการวัดความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าทุกครั้ง ควรจะมีการบันทึกอุณหภูมิขณะทำการวัดไว้ด้วยเสมอ หากนำมาจัดซื้อหรือตรวจสอบอีกครั้ง ควรจะทำการวัดที่อุณหภูมิเดียวกัน

- แสง

ขณะทำการวัดควรจะมีส่วนป้องกันแสงตกกระทบสารตัวอย่าง เพราะแสงเป็นพลังงานสามารถกระตุ้นทำให้เกิดพาหะอิสระขึ้นได้ ส่งผลให้เกิดแรงดันทางแสงรวมกัน แรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้สารตัวอย่าง ทำให้วัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าผิดพลาดได้

- ปรากฏการณ์ความร้อนทางไฟฟ้า

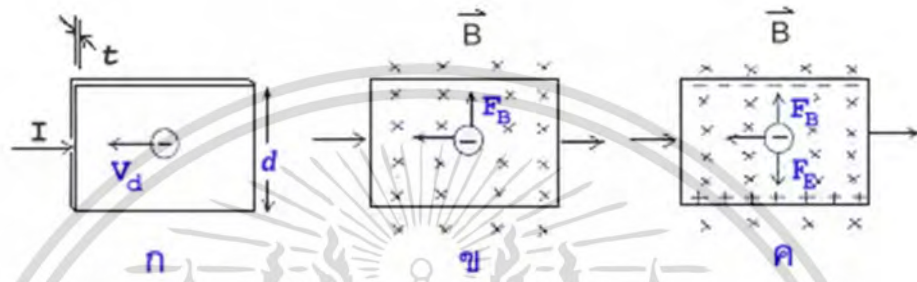
ปรากฏการณ์หลีกเลี่ยงได้้น้อยมาก สำหรับการวัดความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าด้วยกระแสตรง การเกิดแรงดันขึ้นเนื่องจากมีความแตกต่างของอุณหภูมิในสารตัวอย่างจะมีค่าน้อยสำหรับสารตัวอย่างจำพวกโลหะ แต่จะมีค่ามากสำหรับสารตัวอย่างที่เป็นฉนวน ดังนั้นควรวัดในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิ

- ผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารตัวอย่าง

ข้อผิดพลาดชนิดนี้มักเกิดขึ้นกับสารตัวอย่างที่เป็นฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำมักจะมีแรงดันตกคร่อมเกิดขึ้นบริเวณหัวสัมผัส แรงดันนี้มีก็จะต้านการไหลของกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดข้อผิดพลาดของการวัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าขึ้น ดังนั้นควรจะมีการทดสอบหรือเลือกชนิดของโลหะที่ใช้มาเป็นหัวสัมผัสเสียก่อน

2.3 ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) [22]

ใน ค.ศ. 1879 เอ็ดวิน ฮอลล์ (Edwin Hall) ได้พบว่า เมื่อนำแผ่นตัวนำบางที่มีกระแสไฟฟ้า ผ่านไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก พาหะประจุ (charge carriers) ในตัวนำสามารถเบนไปจาก แนวทางเดิมได้ และการเบนนี้มีผลทำให้เกิดสนามไฟฟ้าในตัวนำบางในทิศตั้งฉากกับทั้งกระแสไฟฟ้า และสนามแม่เหล็ก การค้นพบนี้เรียกว่า ปรากฏการณ์ฮอลล์



รูปที่ 2.17 แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์ [22]

การเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์อธิบายได้โดยใช้รูป 2.17 ก ถึง 2.17 ค ดังนี้

รูป 2.17 ก แสดงสารกึ่งตัวนำที่มีความกว้าง d หนา t และมีกระแสไฟฟ้า I ไหลผ่านใน ทิศทางจากด้านซ้ายไปด้านขวา มีพาหะประจุ คือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วลอยเลื่อน V_d ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้า I คือเคลื่อนที่จากด้านขวาไปด้านซ้าย

รูป 2.17 ข เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก B ในทิศพุ่งเข้าและตั้งฉากกับระนาบของสารกึ่งตัวนำจะ เกิดแรงแม่เหล็ก F_B กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางขอบด้านบนของสารกึ่งตัวนำ

รูป 2.17 ค เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ขอบด้านบนจำนวนมาก ส่วนขอบ ด้านล่างจะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน

การที่มีประจุไฟฟ้าต่างชนิดกันที่ขอบทั้งสอง ทำให้เกิดสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามไฟฟ้าฮอลล์ (hall field, E_H) ในสารกึ่งตัวนำมีทิศจากขอบด้านล่างไปขอบด้านบน สนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดแรง ไฟฟ้า F_E กระทำกับอิเล็กตรอน ซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนถูกผลักไปทางขอบด้านล่าง เมื่อแรงไฟฟ้าและ แรงแม่เหล็กมีขนาดเท่ากัน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ในทิศไปทางซ้ายโดยไม่เบน สนามไฟฟ้าที่เกิดใน สารกึ่งตัวนำมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์หรือโวลเตจ V ดังนี้

$$E_H = \frac{V}{d} \quad (2.28)$$

ความต่างศักย์หรือโวลเตจที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า ความต่างศักย์ฮอลล์ (hall potential difference หรือ hall voltage, V_H) หากสารกึ่งตัวนำที่วัดได้เป็นชนิด p แสดงว่ามีพาหะข้างมากคือโฮล ขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟก็จะผลักให้โฮล (Hole) เคลื่อนที่จากด้านล่างขึ้นไปด้านบน คือเคลื่อนที่เข้าหาอิเล็กตรอน และในทางตรงกันข้ามหากสารกึ่งตัวนำที่วัดได้เป็นชนิด n แสดงว่ามีพาหะข้างมากเป็น อิเล็กตรอน ขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟก็จะผลักให้อิเล็กตรอน (electron) เคลื่อนที่จากด้านบนลงไป ด้านล่างคือเคลื่อนที่เข้าหาโฮล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. แรงลอเรนซ์ (Lorentz force)

แรงลอเรนซ์ (Lorentz force) เป็นแรงที่เกิดขึ้นเนื่องจากประจุไฟฟ้าผ่านสนามแม่เหล็ก ซึ่งมีสมการดังนี้

$$\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.29)$$

$$|\mathbf{F}_{\text{Lorentz}}| = qvB \sin\theta \quad (2.30)$$

จะเห็นว่าแรงที่เกิดขึ้นบนประจุ q วิ่งด้วยความเร็ว v ผ่านสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ B พบว่าทิศทางของแรงนี้กระทำบนประจุ q จะเป็นไปตามกฎมือขวา เนื่องจากปรากฏการณ์ของฮอลล์จะสามารถพิจารณาได้ง่ายขึ้นโดยพยายามจัดสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ B ให้อยู่ในแนวตั้งฉากกับทิศการเคลื่อนที่ของประจุ q ดังนั้นค่าของแรงลอเรนซ์นี้จึงคำนวณได้ ดังนี้

$$\begin{aligned} F &= qvB\sin 90 \\ &= qvB \end{aligned} \quad (2.31)$$

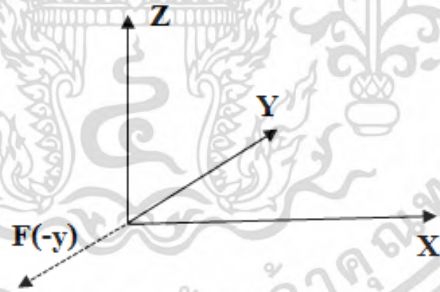
เมื่อ q คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน

v คือ ทิศทางของประจุ

B คือ ทิศทางของสนามแม่เหล็ก

θ คือ มุมระหว่างสนามแม่เหล็กกับทิศทางของประจุ (โดยทั่วไปจะพิจารณาที่มุมตั้งฉาก)

แต่สำหรับทิศทางนั้นให้ถือหลักกฎมือขวาไว้เป็นสิ่งสำคัญ เช่น ถ้าประจุ $+q$ วิ่งไปทางแกน x และมีสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ B มีทิศทางไปตามแกน z เราจะทราบได้ทันทีว่าแรงของลอเรนซ์นี้จะกระทำในแนวทิศทางดังรูปที่ 2.18

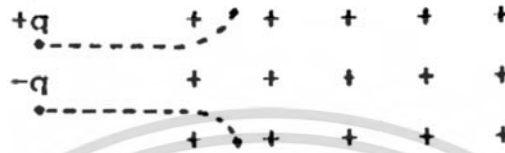


รูปที่ 2.18 แรงลอเรนซ์มีทิศทางในแกน $-y$ มีขนาด qvB [22]

ทำนองเดียวกันถ้าประจุ $-q$ วิ่งเหมือนเดิมในทิศทางแกน x และสนาม B ก็เหมือนเดิมเช่นกันไปในทางแกน Z ดังนั้นแรงลอเรนซ์ที่กระทำบนประจุ $-q$ จะมีทิศทาง $+y$ และมีขนาดเท่ากันคือ qvB เพียงแค่ทิศทางตรงข้ามกับประจุ $+q$ ข้อสังเกตคือ ถ้าวิ่งไปในทิศทางเดียวกันผ่านสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกับทิศทางการวิ่งของประจุลบและประจุบวกจะเห็นว่าแรงลอเรนซ์ซึ่งกระทำบนประจุทั้งสองนี้จะทำให้ประจุทั้งสองเบี่ยงเบนไปในทิศทางที่ตรงกันข้ามกันดังแสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 ประจุต่างชนิดกันเคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกันผ่านสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกับทิศทางของการเคลื่อนที่ของประจุทั้งสอง [15]

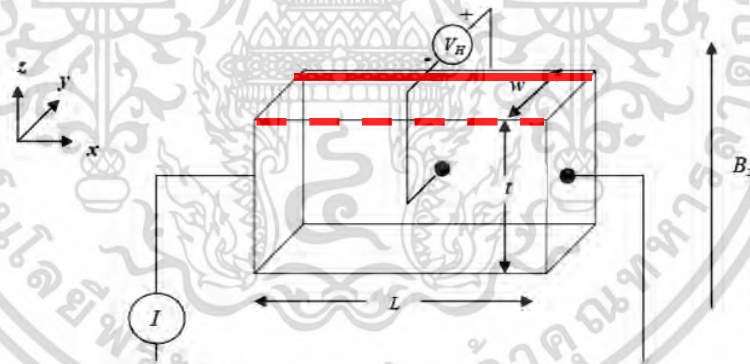


รูปที่ 2.20 ประจุ +q และ -q วิ่งเข้าสู่สนามแม่เหล็กในทิศทางตรงข้ามกัน [22]

ถ้าทิศทางการวิ่งเข้าสู่สนามแม่เหล็กเป็นทิศทางในลักษณะตรงกันข้าม ดังรูปที่ 2.20 พบว่าประจุทั้งสองจะโค้งไปในทิศทางเดียวกัน สิ่งนี้เองที่พบในสารกึ่งตัวนำทั่วไปที่นำมาวัดปรากฏการณ์ฮอลล์

2. แรงดันไฟฟ้าฮอลล์, สัมประสิทธิ์ฮอลล์, ความหนาแน่น และสภาพคล่องของพาหะ

- แรงดันไฟฟ้าฮอลล์



รูปที่ 2.21 วงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์ [22]

จากรูปที่ 2.21 แสดงแผ่นตัวนำที่มีความกว้าง t , ยาว L และหนา W ในกรณีนี้ยกตัวอย่างสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) โดยมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในทิศจากด้านซ้ายไปด้านขวา ทำให้มีสนามไฟฟ้าคือ $E=V/L$ (พาหะประจุคืออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้าจากด้านขวาไปด้านซ้าย)

เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก B ในทิศพุ่งขึ้นและตั้งฉากฐานของแผ่นตัวนำ จะเกิดแรงแม่เหล็ก F_B กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางด้านหน้าของแผ่นตัวนำ (เส้นประทึบ)

เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ด้านหน้าจำนวนมาก ส่วนด้านหลัง (เส้นทึบ) จะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน การที่มีประจุไฟฟ้าต่างชนิดกันที่ทั้งสองด้าน ทำให้เกิด

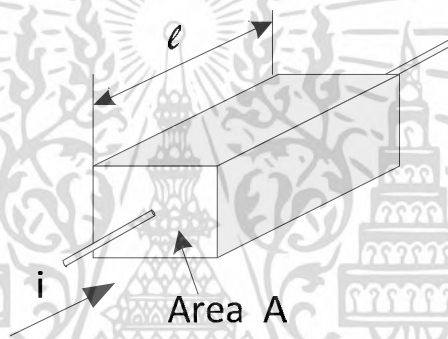
สนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามไฟฟ้าฮอลล์ (hall field, E_H) ในแผ่นตัวนำ สนามไฟฟ้าที่เกิดในแผ่นตัวนำมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์ V_H คือ $V_H = E_H W$ ดังนั้นการต่อขั้วของมัลติมิเตอร์เพื่ออ่านค่าแรงดัน V_H ดังรูปที่ 2.21 ค่าแรงดันจะเป็นลบ และในกรณีที่แผ่นตัวนำมีคุณสมบัติเป็นชนิดพี (p-type) ค่าแรงดัน V_H จะมีค่าเป็นบวก ดังนั้นเราจึงสามารถระบุชนิดของสารกึ่งตัวนำได้ ถ้าหากเราทราบทิศทางของกระแสและทิศทางของสนามแม่เหล็ก โดยอัตราเร็วลอยเลื่อนของประจุพาหะ (Carrier drift velocity) สามารถเขียนได้เป็น

$$I_x = qn v_x A \quad (\text{n-type}) \quad \text{หรือ} \quad I_x = qp v_x A \quad (\text{p-type}) \quad (2.32)$$

เมื่อ I_x คือ กระแสในทิศ $+x$ ที่เกิดจากสนามไฟฟ้า

n หรือ p คือ ปริมาณของพาหะ / cm^3 (carrier concentration/ cm^3)

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีกกระแสในหน่วย cm^2 (ขยายความดังรูปที่ 2.22)



รูปที่ 2.22 พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีกกระแส

จากสมการที่ 2.32 หากเราใช้ความสัมพันธ์ของ

$$q|E_H| = q|v_x \cdot B_z| \quad (2.33)$$

จะสามารถจัดรูปของค่า E_H ได้เป็น

$$E_H = \frac{-I_x B_z}{|q| n A} \quad (\text{n-type}) \quad (2.34)$$

$$E_H = \frac{+I_x B_z}{|q| p A} \quad (\text{p-type}) \quad (2.35)$$

และเป็นที่ยอมรับกันว่าพื้นที่หน้าตัด A เกิดจาก กว้าง x ยาว โดยในรูปที่ 3 ก็คือ $w \cdot t$ นั่นเองและหากใช้ความสัมพันธ์ของ $V_H = E_H W$ จะได้เป็น

$$V_H = E_H W = \frac{-I_x B_z}{|q| n t} \quad (\text{n-type}) \quad (2.36)$$

$$V_H = E_H W = \frac{+I_x B_z}{|q| p t} \quad (\text{p-type}) \quad (2.37)$$

จะพบว่าในสมการที่ (2.37) V_H , B_z , I_x , t และ q สามารถทราบได้ทั้งหมดแล้วจากการจัดเตรียมการทดลอง ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่เราจะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นของพาหะ (n หรือ p) แต่จะพบว่ายังคงมีพจน์ที่เกี่ยวข้องอยู่หลายพจน์ ดังนั้นจึงมีการพิจารณาเป็นค่าสัมประสิทธิ์เพื่ออำนวยความสะดวก

- ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall Coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์สามารถเขียนได้เป็น

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B_z} \quad (2.38)$$

และหากแทนค่า V_H จากสมการที่ 2.32 ในสมการที่ 2.33 จะได้เป็นค่าความหนาแน่นหรือปริมาณของพาหะ n หรือ p ดังสมการ

สำหรับสารกึ่งตัวนำ n-type

$$R_H = \frac{-1}{qn} \quad (2.39)$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำ p-type

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (2.40)$$

- ความหนาแน่น และสภาพคล่องของพาหะ

หลังจากที่เราทราบความหนาแน่นของพาหะและชนิดของสารกึ่งตัวนำแล้ว หลังจากนั้นเราสามารถที่จะหาสภาพคล่องของพาหะ (carrier mobility) ได้จาก

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2.41)$$

สภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะแสดงความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

- สารกึ่งตัวนำชนิด p

$$\mu_n = \frac{1}{qn\rho} \quad (2.42)$$

- สารกึ่งตัวนำชนิด n

$$\mu_p = \frac{1}{qp\rho} \quad (2.43)$$

เมื่อ q คือ ประจุของอิเล็กตรอน

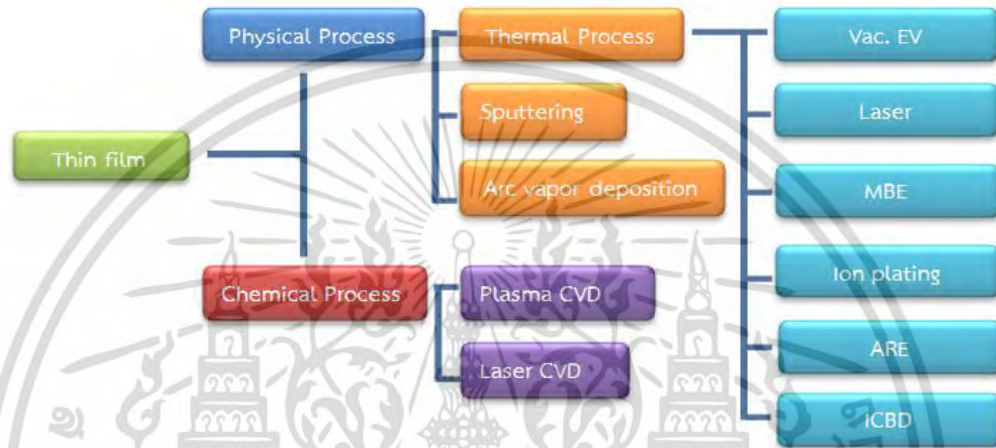
ρ คือ สภาพต้านทาน

n หรือ p คือ ปริมาณของพาหะต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 กระบวนการสเปตเตอริงและการเคลือบฟิล์มบาง [23]

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบบนวัสดุรองรับ โดยที่คุณสมบัติและคุณภาพของฟิล์มขึ้นกับวิธีการเคลือบฟิล์ม การเคลือบฟิล์มบางสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภท คือการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการทางเคมี (chemical vapor deposition process, CVD) และการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition process, PVD) เช่น วิธีไอออนเพลตติง (ion plating) และวิธีสเปตเตอริง เป็นต้น



รูปที่ 2.23 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

2.4.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของสเปตเตอริง

สเปตเตอริง (sputtering) เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมหรือกลุ่มของอะตอมบริเวณผิวหน้าของวัสดุของแข็งหลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคที่มีพลังงานสูง อนุภาคที่ใช้เป็นตัวชนนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ แต่เนื่องจากการทำอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงเพื่อใช้ในกระบวนการสเปตเตอริงทำได้ค่อนข้างยาก จึงนิยมใช้วิธีเร่งอนุภาคที่มีประจุภายใต้สนามไฟฟ้าซึ่งยังสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ อนุภาคพลังงานสูงนี้จะต้องถูกผลิตอย่างต่อเนื่องเพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้ต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มสารเคลือบตามต้องการซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น โดยการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออน ที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือผลิตได้จากใช้กระบวนการโกลด์ดิสชาร์จ (glow discharge) ซึ่งนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง (DC magnetron sputtering) เป็นต้น

กระบวนการสับแต่อร์ริง

สับแต่อร์ริงเป็นผลของลำดับชั้นการชนระหว่างอะตอมของเป้าที่เกิดขึ้นต่อเนื่องหลังจากผิวเป้าถูกชนด้วยไอออนบวก อะตอมซึ่งเกี่ยวข้องกับการชนจะเป็นส่วนที่อยู่ลึกจากเป้าไม่มากนัก โดยประมาณไม่เกิน 10 อังสตรอม และอะตอมของผิวเป้าซึ่งถูกสับแต่อร์ริงจะเป็นชั้นสุดท้ายในลำดับการชนอันตรกิริยาระหว่างผิวเป้าสารเคลือบกับไอออนที่วิ่งเข้าชนด้วยพลังงานต่างๆกันจะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังนี้

1. ไอออนบวกที่เข้าชนอะตอมของเป้าแบบยึดหยุ่นจะสะท้อนกลับออกจากผิวหน้าของเป้า ซึ่งส่วนใหญ่รวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบและสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า

2. ไอออนบวกที่มีพลังงานสูงมากเมื่อชนกับเป้าสารเคลือบอาจฝังตัวในเป้าสารเคลือบโดยที่ระดับความลึกของการฝังตัวจะแปรผันตรงกับพลังงานของไอออนที่เข้าชน

3. ไอออนบวกที่มีพลังงานสูงพอที่เข้าชนอะตอมของเป้า ทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบ ทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ เรียกกระบวนการนี้ว่า การสับแต่อร์ริง

4. ไอออนบวกที่มีพลังงานสูงพอที่เข้าชนอะตอมของเป้า ทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบ ทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ รวมทั้งมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ด้วย

ในการพิจารณาการชนระหว่างอนุภาคที่เกี่ยวข้องแต่ละคู่ทั้งระหว่างไอออนบวกกับอะตอมของเป้า และระหว่างอะตอมของเป้าด้วยกัน ยึดถือตามแบบจำลองการชนแบบยึดหยุ่นของแบบจำลองลูกบิลเลียดซึ่งอธิบายด้วยฟังก์ชันการส่งผ่านพลังงาน ระหว่างการชนโมเมนตัมจะถูกส่งผ่านจากอนุภาคที่เข้าชนไปยังอนุภาคที่ถูกชนในทิศของแนวฉากที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคทั้งสองในขณะที่ยึดติดกัน

กลไกการถ่ายเทโมเมนตัมที่สามารถนำไปสู่การสับแต่อร์ริง เริ่มตั้งแต่จากไอออนบวกชนเป้าแล้วถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมที่ผิวเป้าซึ่งอยู่นิ่ง อะตอมที่ถูกไอออนบวกชนในลักษณะการชนแบบพลังงานต่ำจะได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในแนวขนานกับผิวเป้าเป็นส่วนใหญ่จึงเคลื่อนตัวออกในแนวเฉียงด้านข้าง และสามารถกระแทกอะตอมที่ผิวของเป้าให้หลุดจากผิวเป้าได้จากการชนเพียงลำดับแรก การชนกันระหว่างไอออนบวกกับอะตอมนี้เรียกว่า การชนปฐมภูมิ (Primary knock-on) ส่วนอะตอมที่ได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในทิศพุ่งเข้าสู่เป้าเป็นส่วนใหญ่จะเคลื่อนตัวลึกเข้าไปชนกับอะตอมในชั้นถัดไปและอาจสะท้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวเป้าให้หลุดออกได้ หรือทำให้เกิดการชนกันอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมเป้าสารเคลือบ จนกระทั่งทำให้อะตอมอื่นได้รับโมเมนตัมในทิศที่เปลี่ยนไปมากกว่า 90 องศา เมื่อเทียบกับโมเมนตัมของไอออนบวกตกกระทบ อะตอมเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ย้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวให้หลุดออกในที่สุด

2.4.2 อัตราการสputtering (Sputtering yield, Y)

อัตราการสputtering คืออัตราส่วนระหว่างค่าเฉลี่ยของปริมาณอะตอมที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบต่อปริมาณไอออนที่เข้าชน ดังสมการ

$$Y = N_a/N_i \quad (2.44)$$

โดยที่ Y คือ อัตราการสputtering

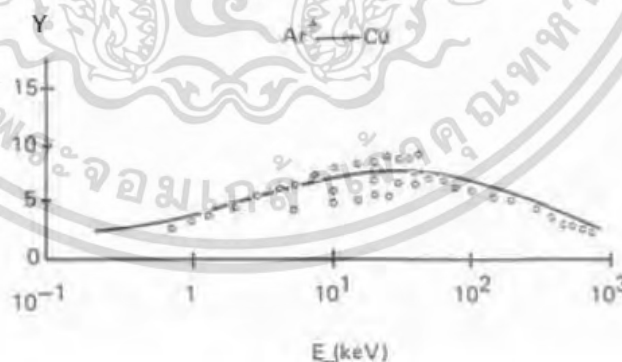
N_a คือ จำนวนอะตอมโดยเฉลี่ยที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบ

N_i คือ จำนวนไอออนที่เข้าชน

อัตราการสputteringนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะต่างๆในกระบวนการสputteringดังนี้

2.4.2.1 ค่าพลังงานของไอออนที่เข้าชน

ในการชนระหว่างอนุภาค 2 อนุภาคแบบโดยตรง จะมีฟังก์ชันการถ่ายเทพลังงาน โดยไอออนบวกที่มีสูงมากพอจนถึงระดับที่เริ่มทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องกับอะตอมสารเคลือบ และเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบ เรียกพลังงานค่านี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (threshold energies) ซึ่งปกติจะมีค่ามากกว่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการระเหิดอะตอมของสารชนิดเดียวกันออกจากผิวสารเคลือบ 1 อะตอม พลังงานขีดเริ่มนี้มีค่าต่างกันขึ้นกับชนิดของไอออนบวกและอะตอมสารเคลือบแต่ละคู่ที่ชนกัน เมื่อพลังงานของไอออนบวกมีค่าเพิ่มขึ้นเข้าใกล้พลังงานขีดเริ่ม อัตราการสputteringจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล แล้วเปลี่ยนเป็นเพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้นเมื่อไอออนบวกมีพลังงานระหว่าง 0.1 ถึง 1 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หลังจากนั้นอัตราการสputteringจะเพิ่มขึ้นช้าลงจนคงที่ เมื่อไอออนบวกมีพลังงานระหว่าง 10 ถึง 100 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ และเมื่อไอออนบวกมีพลังงานสูงมากกว่า 100 กิโลอิเล็กตรอน อัตราการสputteringก็กลับลดลง ทั้งนี้เนื่องจากไอออนที่พลังงานสูงมีแนวโน้มที่จะฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบมากขึ้น



รูปที่ 2.24 การเปลี่ยนแปลงอัตราการสputteringของผิวทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากก๊าซอาร์กอนที่มีพลังงานค่าต่างๆ (Chapman 1980) [23]

2.4.2.2 ชนิดและระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ

นอกจากนี้อัตราการสputteringเปลี่ยนแปลงตามชนิดและระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ โดยเป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวจะมีอัตราการสputteringมากที่สุด เมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมแน่นที่สุด ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นของอะตอมต่ำ ไอออนบวกที่เข้าชนจะมีแนวโน้มที่จะวิ่งเข้าฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากทำให้อัตราการสputteringมีค่าต่ำ สำหรับชนิดของสารเคลือบพบว่า ทองแดง สังกะสี ดีบุก มีอัตราการสputteringใกล้เคียงกัน แต่มีค่ามากกว่าอะลูมิเนียมหรือไททาเนียมเมื่อใช้ไอออนชนิดเดียวกันและมีพลังงานเท่ากัน

2.4.2.3 ชนิดของไอออนบวก

เมื่อใช้ไอออนบวกต่างชนิดกันวิ่งเข้าชนจะมีค่าอัตราการสputteringที่แตกต่างกันออกไป แสดงให้เห็นว่าการถ่ายโอนพลังงานระหว่างอนุภาค 2 อนุภาคที่เกิดการชนจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่เนื่องจากอะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำเสมือนมีมวลประสิทธิภาพสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยวจึงพบอัตราการสputteringจะสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ

2.4.2.4 มุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ

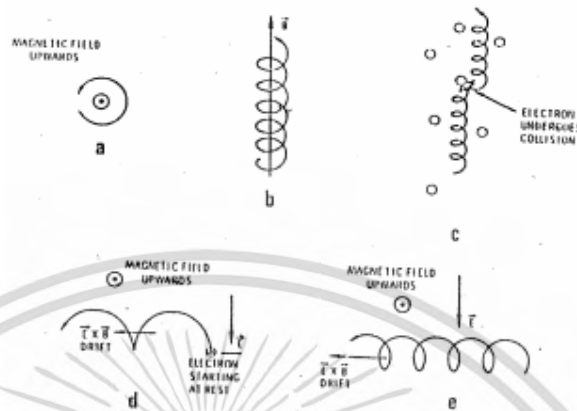
เมื่อทำการเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้าสารเคลือบที่หลุดออกมาจะมีการเปลี่ยนจากการกระเจิงกลับ (Back scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (forward scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่า จึงทำให้อัตราการสputtering สูงขึ้นจนถึงจุดๆหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่มุมของการเอียงมากกว่า 45 องศา จากนั้นอัตราการสputteringจะลดลงและเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า 90 องศา

2.4.3 ดีซีแมกนีตรอนสputtering (DC Magnetron Sputtering)

ในช่วงต้นของการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีสputteringใช้ระบบดีซีไดโอดสputteringซึ่งเป็นแบบที่ง่ายที่สุด โดยจัดตำแหน่งของอานอดให้อยู่ในบริเวณเนกาทีฟโกลว์ และใช้ช่วงแอมบอร์มอลโกลว์ ดิสชาร์จในการเคลือบฟิล์มบาง เนื่องจากอัตราการเกิดสputteringแปรผันตรงกับอัตราสputteringและปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบในระบบดีซีไดโอดสputteringสามารถทำได้โดยการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าและความดันก๊าซ โดยค่าความดันก๊าซที่ต้องใช้ในการทำงานมีค่าที่ค่อนข้างสูง ($10^{-2} - 10^{-1}$ mbar) ทำให้การระเหยปลดการชนกับอะตอมเฉลี่ยมีค่าต่ำกว่า 10 มิลลิเมตร เป็นผลให้อะตอมจากเป้าที่หลุดออกมาเกิดการชนกับอะตอมของก๊าซในระบบมาก และค่าอิมพีแดนซ์ของพลาสมามีค่าที่สูง ทำให้ค่าความต่างศักย์ที่ให้กับระบบจำเป็นต้องมีค่าสูงด้วย (อยู่ในระดับ kV) อัตราการสputteringในการเคลือบฟิล์มจึงมีค่าต่ำเมื่อใช้ระบบการสputteringแบบนี้

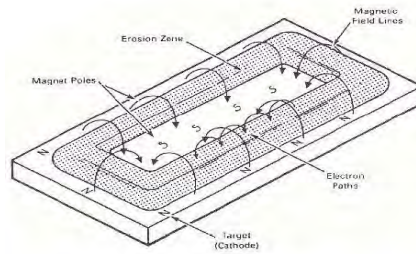
ในการแก้ปัญหาเรื่องนี้จึงมีการใช้สนามแม่เหล็กมาช่วยทำให้ระบบเกิดการดิสชาร์จดีขึ้น โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศทางกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้การไอออนเนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉลี่ยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสputteringสูงขึ้นด้วย ทำให้โอกาสในการที่อิเล็กตรอนจะไปชนและเกิดการไอออนไนซ์มี

ค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าระบบที่ไม่มีสนามแม่เหล็ก และค่าความดันก๊าซที่ใช้จะมีค่าต่ำกว่าความดันก๊าซที่ใช้ในระบบไดโอดติสซาร์จโดยมีค่าความดันอยู่ในช่วงประมาณ 10^{-2} ถึง 10^{-4} มิลลิบาร์

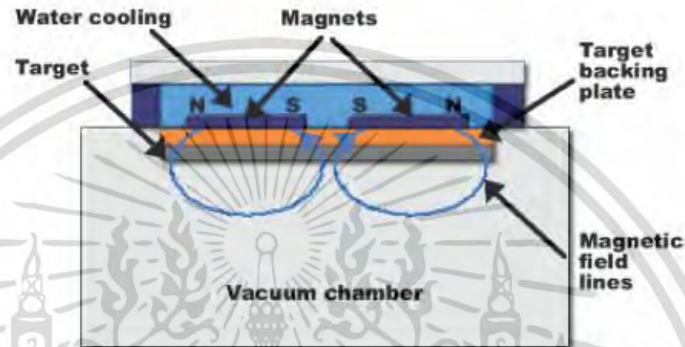


รูปที่ 2.25 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาค ประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ร่วมกันในลักษณะต่างๆ [23]

ระบบสปัตเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) ทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลด์ติสซาร์จเปลี่ยนไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) กระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ตามรูปที่ 2.25 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักในบริเวณสนามแม่เหล็ก โกลด์คาโทดและเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนตามแนวผิวหน้าของคาโทด ดังรูปที่ 2.26 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้น เป็นผลให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงและเกิดโกลด์คาโทด ทำให้เกิดสเปซชาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งสั้นกว่าระยะปลดการชน ใน ดีซี สปัตเตอริงที่ความดันสูง แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณดาร์คสเปซใน ดีซี สปัตเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมาก ทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงลดลง ทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปัตเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซี สปัตเตอริงที่ใช้ เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาเนียร์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)



รูปที่ 2.26 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก [23]



รูปที่ 2.27 ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง [23]

2.4.4 ระบบเคลือบแบบ อับบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง

ระบบอับบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง ได้รับการคิดค้นและตีพิมพ์เผยแพร่โดย Window และ Savides ครั้งแรกในปี ค.ศ.1986 โดยทั้งสองพบว่าการติดตั้งแม่เหล็กที่คาโทดของระบบสปัตเตอริงปกติ นั้น หากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากกว่าอีกด้านหนึ่งแล้ว สนามแม่เหล็กที่คาโทดจะมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงวัสดุรองรับนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มโดยตรง การจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือความเข้มสนามของแม่เหล็กที่ด้านในมากกว่าด้านนอก (รูปที่ 2.28 (a)) หรือกลับกัน (รูปที่ 2.28 (c)) หรือใกล้เคียงกัน (รูปที่ 2.28 (b)) ถ้าจัดแม่เหล็กตามรูปที่ 2.28 (a) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วนไอออนต่ออะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25 : 1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตามรูปที่ 2.28 (c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น ทำให้อัตราส่วนไอออนต่ออะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นคือประมาณ 2 : 1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบเอสต้า) ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่นำแนวคิดนี้ไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งมีทั้งที่ใช้แม่เหล็กแบบถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า หากพิจารณาเปรียบเทียบระบบสปัตเตอริง ในกรณีระบบสปัตเตอริงปกติ นั้น อิเล็กตรอนที่เกิดจากการไอออไนซ์จะวิ่งไปจับที่แอโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสปัตเตอริ่ง ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปัตเตอริงมีประสิทธิภาพมากขึ้น จึงมีการนำอิเล็กตรอนเหล่านี้เข้ามาช่วยในกระบวนการสปัตเตอริ่งซึ่งทำได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วย จึงเกิดระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งสนามแม่เหล็กจะช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าคาโทดเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปัตเตอริงคงอยู่อย่างต่อเนื่อง จากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้เกิดการไอออไนซ์อะตอม

แก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำๆ ต่อเนื่องกัน ทำให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมาในปริมาณมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการสputtering มากตามไปด้วย แต่ก็ยังมีอิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงซึ่งสามารถหลุดออกจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้ได้ โดยจะวิ่งเข้าหาขั้วอานอดโดยทันที สำหรับในระบบอับบาลานซ์แมกนีตรอนสputtering นั้น อิเล็กตรอนพลังงานสูงที่หลุดออกจากสนามแม่เหล็กจะถูกยึดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้วเคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยและเกิดการไอออไนซ์เป็นพลาสมาชุดที่สองบริเวณผิวหน้าของวัสดุรองรับ ทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่าสูงมากกว่าในระบบแมกนีตรอนสputtering ปกติมาก โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้จะมีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า Ion-Assisted Deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดีมาก [24]



รูปที่ 2.28 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอับบาลานซ์ แมกนีตรอน สputtering [25]

2.4.5 การสputtering แบบรีแอคทีฟ (Reactive Sputtering)

การสputtering แบบรีแอคทีฟ เป็นขบวนการสputtering ที่มีสารที่ใช้เคลือบอย่างน้อย 1 ชนิดใส่เข้าไปในระบบโดยจะอยู่ในรูปของก๊าซ หรือเป็นการเพิ่มก๊าซรีแอคทีฟเข้าไปในระบบอย่างน้อย 1 ชนิด เพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะที่ใช้ในการเคลือบ ทำให้ได้ฟิล์มของสารประกอบที่มีโลหะและชนิดของก๊าซที่ป้อนเข้าไปเป็นส่วนประกอบ เช่น สารประกอบออกไซด์ของโลหะและสารประกอบไนไตรด์ของโลหะ เป็นต้น สำหรับประโยชน์หรือข้อได้เปรียบที่ได้จากการสputtering แบบรีแอคทีฟ ได้แก่

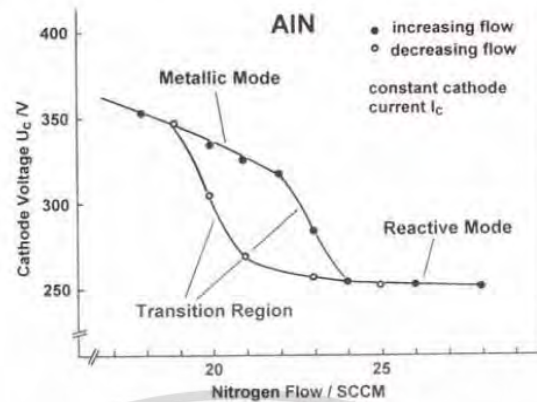
1. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนโดยการรีแอคทีฟเป้าโลหะ ซึ่งเป็นขบวนการที่สะดวกและง่าย
2. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวน โดยใช้เครื่องเคลือบฟิล์มแบบสputtering ที่มีแหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบกระแสตรงได้ แทนที่จะใช้แหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบอาร์เอฟ (RF radio frequency)
3. สามารถควบคุมขบวนการในระหว่างการเคลือบฟิล์มได้สะดวกและง่าย ทำให้ได้ฟิล์มที่มีสมบัติต่างๆตามต้องการได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้นมีความแตกต่างจากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีไอระเหยแบบรีแอคทีฟตรง ปฏิริยาที่เกิดขึ้นของขบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้น จะเกิดขึ้นที่เป้าของโลหะที่ใช้ในการสปีดเตอริง นอกเหนือจากปฏิริยาที่เกิดขึ้นที่วัสดุรองรับ เป็นผลให้โลหะ ที่เกิดปฏิริยาแล้วนั้น ถูกสปีดเตอริงออกมาด้วย เมื่อการสปีดเตอริงที่มีส่วนผสมของก๊าซรีแอคทีฟเข้ากับสปีดเตอริงก๊าซในขั้นตอนของการปฏิบัติงาน สิ่งหนึ่งที่ต้องควรระวังก็คือ ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้กับอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ให้กับระบบ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันแบบไม่เป็นเชิงเส้น และขึ้นกับรูปทรงและรูปแบบของระบบที่ใช้ค่อนข้างมากรวมทั้งขึ้นกับขั้นตอนในระหว่างการปฏิบัติงานด้วย ซึ่งมาจากเหตุผลสองประการ ได้แก่ ประการแรก เมื่อฟิล์มในระหว่างการทำสปีดเตอริงนั้นมีความอึดตัว หรือฟิล์มโลหะและก๊าซรีแอคทีฟทำปฏิริยากันอย่างสมบูรณ์ จะทำให้ฟิล์มนั้นประพัตต์ตัวคล้ายกับเป็นปั๊มที่เพิ่มเติมเข้ามาในระบบเกตเตอร์ปั๊ม (getter pump) ซึ่งจะทำให้ก๊าซรีแอคทีฟในระบบมีจำนวนเพิ่มขึ้น แต่ถ้าฟิล์มนั้นยังไม่อึดตัวก็จะทำให้ก๊าซรีแอคทีฟในระบบนั้น มีจำนวนลดลง โดยอัตราเร็วในการปั๊มของเกตเตอร์ปั๊มนั้นจะขึ้นกับอัตราในการเคลือบ ส่วนประกอบของฟิล์ม โครงสร้างฟิล์มและอุณหภูมิของฟิล์มในระหว่างการเคลือบ ประการที่สอง ปฏิริยาที่ผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป้าสามารถเปลี่ยนอัตราการสปีดเตอริงของเป้าโลหะนั้นๆ ในระบบดีซีไดโอดนี้โลหะที่ใช้เป็นเป้าจะทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วย และปฏิริยาที่เกิดขึ้นผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป้าจะมีผลต่อพลาสมาดีสชาร์จที่เกิดขึ้นในระบบ

ค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟเป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญในระบบของการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟ ในการปฏิบัติงานจะใช้หรือบันทึกค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟก่อนที่ระบบจะมีการทำงาน ซึ่งจะทำการหาในภาชนะสุญญากาศที่ใช้เคลือบสารอยู่ในสถานะของพลาสมาและทำให้ความดันมีค่าเปลี่ยนแปลงไป สำหรับความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟอาจใช้ค่าอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ไหลเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศแทนได้เพราะค่าทั้งสองจะเป็นสัดส่วนกัน

ในการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟ มีความจำเป็นที่ต้องให้ความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟมีค่ามากเพื่อเพิ่มอัตราการชนของก๊าซรีแอคทีฟกับฟิล์มของโลหะในขณะก่อตัว ซึ่งเป็นการเพิ่มอัตราการทำปฏิริยาที่ผิวของสารที่ใช้เคลือบให้ได้ฟิล์มตามต้องการ แต่ขณะเดียวกันปริมาณของก๊าซรีแอคทีฟที่เพิ่มขึ้นในระบบนี้จะเข้าไปชนและทำปฏิริยากับเป้าโลหะซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วยนั้นมีความเพิ่มมากขึ้น ทำให้พื้นผิวของโลหะที่เป็นเป้าบางส่วนเปลี่ยนเป็นสารประกอบของโลหะ ซึ่งเป็นผลให้ผลลัพท์ของอัตราการสปีดเตอริงมีค่าลดลงและปฏิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป้านี้ยังสามารถใช้เป็นข้อกำหนดส่วนประกอบของฟิล์มแบบต่างๆที่ต้องการ



รูปที่ 2.29 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดกับค่าอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน (N₂) (Hummel and Guenther 1995) [23]

จากรูปที่ 2.29 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน (N₂) ที่เข้าสู่สถานะสุญญากาศ โดยควบคุมให้กระแสดีสชาร์จมีค่าคงที่

เมื่ออัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนมีค่าน้อย ก๊าซไนโตรเจนจะถูกขจัดออกจากระบบโดยเกตเตอร์บีมหรือฟิล์มของโลหะที่เกิดขึ้นนั่นเอง เป็นผลให้ปริมาณความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนในสถานะสุญญากาศมีค่าต่ำ ซึ่งการเคลือบฟิล์มในสถานะที่อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนมีค่าต่ำนี้จะเป็นเคลือบฟิล์มในโหมดทำงานแบบโลหะ (metallic mode) และเมื่ออัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนมีค่าถึงขีดจำกัดค่าหนึ่งที่ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวโลหะที่วัสดุรองรับและเป้าโลหะกับก๊าซไนโตรเจนมีความอึดตัว ก็จะทำให้ความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนในสถานะสุญญากาศมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ไหลเข้าสู่สถานะสุญญากาศ ผลที่ตามมาก็คือ จะทำให้บริเวณผิวหน้าของเป้าโลหะเปลี่ยนเป็นสารประกอบประเภทฉนวน ซึ่งจะทำให้ขบวนการสปัตเตอริงในโหมดการทำงานแบบโลหะมีค่าลดลง และจะทำให้การสปัตเตอริงสารประกอบของโลหะลดลงตาม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป้าโลหะ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสภาพของโลหะไปเป็นสารประกอบ ซึ่งส่วนใหญ่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Target Poisoning

โดยปกติแล้วการเกิด Target Poisoning จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ และขึ้นกับสถานะที่ใช้ในระหว่างเกิดการสปัตเตอริง และการลดลงของอัตราการสปัตเตอริงนี้เนื่องจากพลังงานพันธะของอะตอมในสารประกอบนี้ส่วนใหญ่มีค่าสูง และเนื่องจากมวลของไอออนของก๊าซไนโตรเจนเหล่านี้จะมีค่าน้อยกว่ามวลของก๊าซอาร์กอนที่ใช้เป็นสปัตเตอริงไอออนปกติแล้วผิวของเป้าโลหะที่มีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนหุติยภูมิสูง จะทำให้ความต่างศักย์ดีสชาร์จและไอออนซึ่งเป็นส่วนประกอบของกระแสดีสชาร์จมีค่าลดลง

แต่ในกรณีที่ใช้โลหะทอง ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนหุติยภูมิมีค่าคงที่เป็นเป้าโลหะ เนื่องจากไม่เกิดสารประกอบของออกไซด์เมื่ออัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ไม่มีผลต่อความต่างศักย์ดีสชาร์จและอัตราการเคลือบของฟิล์ม นอกจากนี้ยังพบว่าการลดลงของอัตราการเคลือบในกรณีใช้เป้าโลหะที่สัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนหุติยภูมิมีค่าสูงจะไม่ขึ้นกับรูปทรงทางเรขาคณิตของขั้วแคโทดที่ใช้

การที่ผิวของขั้วแคโทดสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติจากโลหะไปเป็นฉนวนนั้นจะทำให้เกิดอนุภาคพลังงานสูงซึ่งประกอบด้วยอะตอมก๊าซรีแอคทีฟ อะตอมที่สะท้อนจากผิวเป้า รวมทั้งส่วนที่เป็นสารประกอบที่เกิดบริเวณผิวของเป้า ที่เคลื่อนที่ไปตกเคลือบยังวัสดุรองรับ ทำให้เราสามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ก๊าซรีแอคทีฟอื่นๆ เพิ่มเข้าไปในระบบเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยากับโลหะที่ต้องการ ทำให้สามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบได้

2.4.6 อาร์ เอฟ สปีตเตอริง (RF Sputtering)

อาร์ เอฟ สปีตเตอริง คือ การใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าสลับความถี่สูง เพิ่มปริมาณไอออนให้กับระบบ เมื่อบ่อนไฟฟ้ากระแสสลับเข้าระหว่างคู่อิเล็กตรอนซึ่งมีขนาดเท่ากัน ดาร์คสปอตจะปรากฏขึ้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดทั้งสอง ซึ่งในความเป็นจริงสภาพ ดี ซี โกลว์ดีสชาร์จ์ เกิดขึ้นในแต่ละช่วงเวลาสั้นๆ สลับกันไปมา เมื่อความถี่ของไฟฟ้ากระแสสลับยังมีค่าต่ำ แต่ครั้งละครั้งไซเคิลมีเวลายาวนานพอกับกระบวนการเกิด ดี ซี โกลว์ดีสชาร์จ์ โดยโกลว์ดีสชาร์จ์ที่เกิดขึ้นยังอาศัยอิเล็กตรอนชุดที่สองที่ถูกผลิตขึ้นจากอิเล็กโทรดแต่ละด้าน เพื่อรักษาสภาพดีสชาร์จ์ไว้และการดีสชาร์จ์จะไม่เกิดขึ้นเมื่อความดันก๊าซภายในระบบต่ำกว่า 20 มิลลิทอร์ เช่นเดียวกับใน ดี ซี โกลว์ดีสชาร์จ์

เมื่อความถี่ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงกว่า 50 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าความดันก๊าซต่ำสุดที่ยังคงรักษาสภาพโกลว์ดีสชาร์จ์ไว้ได้มีค่าลดลงอย่างช้าๆ และลดลงมากขึ้นเมื่อความถี่สูงในระดับเมกะเฮิร์ตซ์ แสดงถึงปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นนอกเหนือจากอิเล็กตรอนชุดที่สองที่ถูกผลิตจากผิวอิเล็กโทรด ซึ่งเป็นผลจากการที่อิเล็กตรอนสามารถรับพลังงานจากสนามไฟฟ้าความถี่สูงและไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซได้จากการที่อิเล็กตรอนรับพลังงานในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กมีความถี่สูงจากสนามและเกิดการสั่น (Oscillate) ด้วยเฟสของความเร็วต่างจากสนามไฟฟ้า 90 องศา ในสภาวะนี้อิเล็กตรอนจะรับพลังงานเฉลี่ยจากสนามเป็นศูนย์ ถ้าระหว่างช่วงการรับพลังงานของสนามอิเล็กตรอนเกิดการชนกับโมเลกุลของก๊าซ พลังงานจะถูกถ่ายเทให้กับโมเลกุลของก๊าซก่อนการรับพลังงานในช่วงลบของไซเคิล และถ้าการรับพลังงานจากสนามและการส่งถ่ายพลังงานสู่โมเลกุลของก๊าซมีความสัมพันธ์ที่เหมาะสม พลังงานจากสนามไฟฟ้าจะถูกสะสมในโมเลกุลของก๊าซและถูกเปลี่ยนเป็นการไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซแทน พบว่าเมื่อความถี่สูงขึ้นโอกาสการเกิดไอออนไนซ์เซชันจะสูงขึ้นตามไปด้วย ที่ความถี่ที่ปริมาณการเกิดไอออนไนซ์เซชันแปรผันตามกำลังสองของความเข้มสนามไฟฟ้าสลับนี้ และเนื่องจากการดีสชาร์จ์ที่เกิดขึ้นไม่ขึ้นกับปริมาณอิเล็กตรอนชุดที่สองจากอิเล็กโทรด แม้แรงดันไฟฟ้ามีค่าต่ำมากสามารถทำให้กระบวนการ อาร์ เอฟ โกลว์ดีสชาร์จ์ เกิดขึ้นได้ และความดันต่ำสุดที่รักษาสภาพ อาร์ เอฟ โกลว์ดีสชาร์จ์ ไว้ได้มีค่าต่ำประมาณ 0.5 มิลลิทอร์

สภาพพลาสมาที่ผลิตจากกระบวนการอาร์ เอฟ โกลว์ดีสชาร์จ์ จะมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกสูงกว่า ดี ซี โกลว์ดีสชาร์จ์ เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าไอออนมาก และสามารถเคลื่อนเข้าสู่อิเล็กโทรด ดังนั้นกระแสส่วนใหญ่ใน อาร์ เอฟ โกลว์ดีสชาร์จ์ คือกระแสอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่สู่อิเล็กโทรดในแต่ละครึ่งไซเคิล คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ห่างจากผิวอิเล็กโทรดภายในระยะทาง L เมื่อเริ่มต้นไซเคิล

$$\text{ขนาดของแอมพลิจูด} \quad L = \mu \cdot E_m / w \quad (2.45)$$

เมื่อ μ คือ ค่า mobility ของอิเล็กตรอนที่ความดันก๊าซขณะใช้งาน
 E_m คือ ค่าสูงสุดของสนามไฟฟ้าสลับ
 w คือ ความเร็วเชิงมุมของไฟฟ้ากระแสสลับ

เพื่อให้การดิสชาร์จเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพพระยะระหว่างอิเล็กโทรด d ควรมีความสูงกว่า $2L$ มิฉะนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นจาก อาร์ เอฟ ดิสชาร์จจะถูกกวาดเข้าสู่อิเล็กโทรดทั้งหมด ในหนึ่งไซเคิลสภาพพลาสมาของอาร์ เอฟ ดิสชาร์จมีความเข้มสูงภายในระยะทาง $d-2L$ ซึ่งห่างจากผิวอิเล็กโทรดแต่ละด้านเป็นระยะทาง L และมีปริมาณอิเล็กตรอนคงที่ปริมาณอิเล็กตรอนลดลงอย่างรวดเร็วในระยะทาง L จากผิวอิเล็กโทรด ในแต่ละครึ่งไซเคิลของการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของพลาสมามีค่าเป็นบวก แปรผันโดยตรงกับแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายเข้าสู่ขั้วอิเล็กโทรดและแปรผกผันกับความดันก๊าซภายในระบบ ไอออนที่เกิดขึ้นในพลาสมาภายในระยะทาง L จากขั้วอิเล็กโทรดจะวิ่งเข้าหาอิเล็กโทรดด้านนั้นด้วยสนามไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดและสเปซชาร์จ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละครึ่งไซเคิลลบของอิเล็กตรอน ส่วนในครึ่งไซเคิลบวกไอออนไม่ได้ถูกผลักออกจากอิเล็กโทรดเนื่องจากสภาพพลาสมาครอบคลุมมาถึงอิเล็กโทรด จึงทำให้ไอออนยังคงเคลื่อนตัวเข้าหาอิเล็กโทรดเดิมโดยเกิดการหน่วงจากสนามไฟฟ้าของพลาสมาอย่างมาก ขณะที่ไอออนถึงขั้วอิเล็กโทรด พลังงานของไอออนอาจมีค่าสูงเป็น 2 เท่าของศักย์ไฟฟ้าสูงสุดจากแหล่งกำเนิด อาร์ เอฟ

การทำอาร์ เอฟ สเปคเตอร์ริง ยังสามารถใช้กับการสเปคเตอร์สารไดอิเล็กตริกหรือฉนวนไฟฟ้าได้ในขณะที่ ดี ซี สเปคเตอร์ริงทำไม่ได้ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนสารไดอิเล็กตริกในระบบ ดี ซี จะสะสมศักย์ไฟฟ้าบวกที่ผิวหน้าของฉนวนจนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับอาโนดและทำให้กระบวนการสเปคเตอร์สิ้นสุดลง ส่วนระบบ อาร์ เอฟจะพาอิเล็กตรอนเข้าสู่ผิวไดอิเล็กตริกทำให้ผิวหน้าเป็นกลางหรือเป็นลบในช่วงไซเคิลบวกเพื่อพร้อมจะเกิดกระบวนการสเปคเตอร์ได้อีกในช่วงไซเคิลลบถัดไป

ความถี่ที่ใช้ในระบบ อาร์ เอฟ สเปคเตอร์ คือ 13.56, 27.12, 40.68 เมกะเฮิร์ตซ์ ตามข้อตกลงของ International Agreement for Unlimited Radiation ซึ่งเป็นเครื่องกำเนิดที่ผลิตขึ้นในทางการค้า มีความถี่ที่ให้อัตราการไอออนไนซ์สูงและรบกวนระบบโทรคมนาคมน้อยที่สุด มีความสามารถทำให้เกิดกระบวนการก๊าซดิสชาร์จที่ความดัน 0.5 มิลลิทอร์และเพิ่มอัตราการสเปคเตอร์ให้สารเคลือบได้สูงถึง 20 เท่าตัวของ ดี ซี สเปคเตอร์ริง

2.5 วัสดุที่มีมิติต่ำ (low dimensional material) [26,27,28]

วัสดุหรือโครงสร้างที่มีขนาดในระดับนาโน ถูกจัดว่าเป็นโครงสร้างที่มีระบบมิติต่ำ (Low dimensional systems, LDSs) ทั้งนี้เนื่องจากมิติทางกายภาพ (กว้าง ยาว และสูง) ของวัสดุหรือโครงสร้างนาโนอย่างน้อยหนึ่งมิติ จะถูกจำกัดขนาดอยู่ในช่วง 1 ถึง 100 นาโนเมตรเท่านั้น ซึ่งจะทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ภายในวัสดุหรือโครงสร้างนาโนแตกต่างไปจากวัสดุแบบก้อนใหญ่ (bulk materials) โดยที่สามารถใช้ LDSs ในการแบ่งวัสดุและโครงสร้างนาโนออกเป็นกลุ่มๆ ดังนี้

1. ระบบศูนย์มิติ (zero-dimensional (0D) systems) คือวัสดุหรือโครงสร้างที่มีมิติทางกายภาพทั้งสามมิติถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตร เช่น กลุ่มก้อนของโลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโนเมตรซึ่งวางอยู่บนชั้นกราฟไฟต์
2. ระบบหนึ่งมิติ (one-dimensional (1D) systems) คือวัสดุหรือโครงสร้างที่มีมิติทางกายภาพสองมิติถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตรแต่มิติที่เหลืออีกหนึ่งมิติไม่ถูกจำกัดขนาด ยกตัวอย่างเช่น ลวดนาโน (nanowires) หรือท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโนเมตรแต่มีความยาวของท่ออยู่ในระดับไมโครเมตรหรือมิลลิเมตร เป็นต้น
3. ระบบสองมิติ (two-dimensional (2D) systems) คือวัสดุหรือโครงสร้างที่มีมิติทางกายภาพหนึ่งมิติถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตรแต่มิติที่เหลืออีกสองมิติไม่ถูกจำกัดขนาด ยกตัวอย่างเช่น ฟิล์มบางในระดับนาโน (nano-thin film) ที่เกิดจากการประกอบตัวเองของอะตอมหรือโมเลกุล เป็นต้น

วัสดุหรือโครงสร้างที่มีระบบมิติต่ำ จะมีสภาวะอิเล็กทรอนิกส์ที่มีลักษณะไม่ต่อเนื่อง แต่จะมีค่าได้อย่างจำเพาะเท่านั้น ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า ควอนไทเซชัน (quantization) การเกิดควอนไทเซชันของสภาวะอิเล็กทรอนิกส์ จะนำไปสู่การเกิดสมบัติใหม่ๆ และปรากฏการณ์ใหม่ๆ เช่น การแสดงผลของปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effects) อิทธิพลอิเล็กตรอนเดี่ยว (single electron effect) การปิดกั้นแรงระหว่างประจุไฟฟ้า (Coulomb blockade) การกักขังเอ็กซิตอน (exciton confinement) ปรากฏการณ์การขยับเคลื่อนของสเปกตรัม (spectrum shift) ควอนไทเซชันของโฟนอน (phonon quantization) เป็นต้น จากแนวคิดการกักเก็บควอนตัมของตัวพาหะในวัสดุของแข็งสามารถอธิบายโครงสร้างของแถบอิเล็กตรอนในของแข็งที่มีมิติขนาดเล็กได้ ซึ่งจะสามารถนำไปใช้ในการจำแนกหรือทำนายคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุขนาดนาโนทางการนำไฟฟ้าและการนำความร้อน

ความหนาแน่นสถานะ (density of states: DOS) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับจำนวนสถานะพลังงานที่อิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ได้ (allowed energy states) ในช่วงพลังงานที่สนใจ ตัวอย่างเช่น จำนวนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ทั้งหมดที่มีพลังงานอยู่ในช่วง E ถึง $E + \Delta E$ ซึ่งจำนวนสถานะอิเล็กทรอนิกส์ที่อยู่ในช่วงพลังงานนี้จะเกี่ยวข้องโดยตรงกับกลศาสตร์สถิติ สำหรับการอธิบายโอกาสที่สถานะพลังงานเหล่านั้นจะถูกครอบครองโดยอิเล็กตรอน แนวคิดเกี่ยวกับความหนาแน่นของสถานะและกลศาสตร์สถิติของอนุภาคมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในวัสดุ

- ระบบสองมิติ

สำหรับการคำนวณความหนาแน่นสถานะในระบบสองมิติหรือควอนตัมเวลล์ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกกักในโครงสร้างควอนตัมเวลล์จะถูกจำกัดในบริเวณ 1 มิติ ดังนั้นจำนวนสถานะทั้งหมดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่หน้าตัดสามารถคำนวณได้จากผลคูณของสถานะซ้อนสถานะของสปิน (สปินขึ้นและสปินลง) กับพื้นที่ของวงกลมรัศมี k ทหารด้วยพื้นที่ที่ถูกแทนที่ด้วย 1 สถานะในปริภูมิ k -space และหารด้วยพื้นที่ในปริภูมิจริง

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{dN(k)}{dk} \frac{dk}{dE} \propto \sqrt{E} \frac{1}{\sqrt{E}} \propto 1 \quad (2.46)$$

จากสมการจะเห็นว่าความหนาแน่นของสถานะในควอนตัมเวลล์มีลักษณะเป็นฟังก์ชันขั้นบันได ความหนาแน่นของสถานะอิเล็กตรอนในของแข็งสองมิติแตกต่างจากสามมิติมาก ปริภูมิระหว่างระดับพลังงานที่ยอมให้มีได้ในแถบพลังงานนั้นเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีระดับพลังงานจำนวนหนึ่งเกิดขึ้น เมื่อหนึ่งมิติถูกลดขนาดลงจนถึงขนาดนาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงที่น่าสนใจเกี่ยวกับการกักเก็บควอนตัมก็เกิดขึ้น

- ระบบหนึ่งมิติ

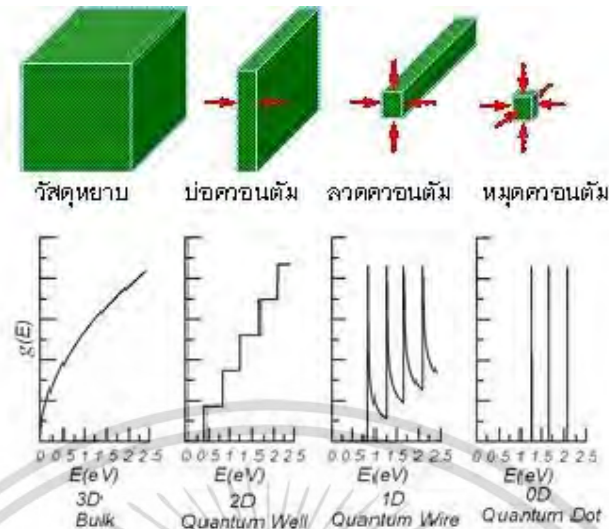
เมื่อมิติของการกักอนุภาคเพิ่มขึ้นจาก 1 มิติในควอนตัมเวลล์ เป็น 2 มิติในควอนตัมไวร์หรือระบบหนึ่งมิติ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของอนุภาค ซึ่งความหนาแน่นสถานะถูกนิยามในเทอมของจำนวนสถานะต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อปริมาตรในปริภูมิจริง (real space) ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับควอนตัมเวลล์จะพบว่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอนที่ถูกกักใน 1 มิติจะมีรูปร่างเป็นวงกลมใน k -space

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{dN(k)}{dk} \frac{dk}{dE} \propto 1 \cdot 1/\sqrt{E} \propto 1/\sqrt{E} \quad (2.47)$$

โดยความหนาแน่นของสถานะได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.30 ในระบบแบบหนึ่งมิตินั้นความหนาแน่นสถานะขึ้นอยู่กับ $E^{-1/2}$

- ระบบศูนย์มิติ

เมื่อพาหะประจุและการกระตุ้นถูกกักเก็บไว้ในสามมิติทั้งหมด ระบบนี้เรียกว่า จุดควอนตัม (quantum dot) การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในจุดควอนตัมถูกกักเก็บทั้งหมดในมิติทั้งสามและมีเพียงสถานะที่ไม่ต่อเนื่อง ฟังก์ชันความหนาแน่นสถานะในจุดควอนตัมสามารถอธิบายได้ด้วยฟังก์ชันเดลต้า (Delta fuction) แสดงดังรูปที่ 2.30



รูปที่ 2.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานกับความหนาแน่นของสถานะ (density of states, DOS) อิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุต่างๆที่มีการเปลี่ยนแปลงไปตามการลดขนาดมิติใดมิติหนึ่งของวัสดุให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโน ยกตัวอย่างเช่น หมดควอนตัม (quantum dot) ซึ่งเป็นวัสดุนาโนที่มีมิติทางกายภาพทั้งสามมิติอยู่ในระดับนาโนจะมีลักษณะความหนาแน่นของสถานะอิเล็กทรอนิกส์แยกออกจากกันเป็นขั้นๆ อย่างชัดเจนคล้ายกับลักษณะที่พบในอะตอม ซึ่งแตกต่างไปจากวัสดุชนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่อย่างสิ้นเชิง [26]

สมบัติพิเศษของวัสดุที่มีระบมิติต่ำหรือวัสดุนาโนหลายชนิดเกิดจากอิทธิพลของขนาดควอนตัม การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะส่งผลต่อการนำไฟฟ้าและการนำความร้อน โดยเมื่อวัสดุมีขนาดเล็กหรือมีมิติต่ำ จะทำให้การนำไฟฟ้าดีขึ้นและมีการนำความร้อนที่ลดลง ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทำให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ซึ่งสัมพันธ์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกอธิบายด้วย Mott relation ดังสมการ (2.48)

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{q} k_B T \left\{ \frac{d[\ln(\sigma(E))]}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (2.48)$$

และ

$$\sigma(E) = n(E) e \mu(E) = n(E) e^2 \frac{\tau(E)}{m^*} \quad (2.49)$$

โดยที่	S	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค
	k_B	คือ	ค่าคงที่โบลทซ์มันน์
	q	คือ	ประจุของอิเล็กตรอน
	σ	คือ	สภาพนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการจะเห็นได้ว่าเราสามารถทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงขึ้นได้โดย $dn(E)/d(E)$ ซึ่งจากกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของสถานะ (Density of states, DOS) กับพลังงานของวัสดุ แบบ 3 มิติ วัสดุระบบ 2 มิติ วัสดุระบบ 1 มิติ และวัสดุระบบศูนย์มิติ พบว่ายิ่งระบบที่มีมิติต่ำ ผลรวมของ $dn(E)/d(E)$ จะมีค่ามาก ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่ามากตามไปด้วย ซึ่งจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกให้สูงขึ้น

2.6 ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก

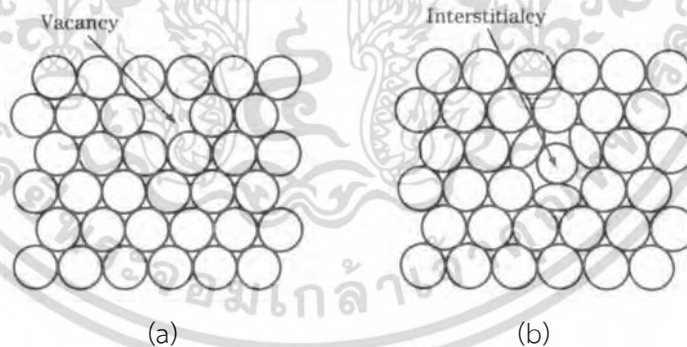
โครงสร้างของผลึกที่มีอนุภาคหรืออะตอมเรียงตัวกันอยู่อย่างเป็นระเบียบถูกต้องตามระบบผลึกอาจเรียกได้ว่าเป็น Perfect crystals แต่ในทางปฏิบัติแล้วผลึกที่สมบูรณ์ทุกอย่างนั้นหาได้ยาก เพราะมักจะพบข้อบกพร่องของผลึกอยู่เสมอ

2.6.1 จำแนกตามลักษณะทางเรขาคณิต

ความไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งออกได้เป็นตามลักษณะเรขาคณิต ซึ่งในที่นี้จะพิจารณาถึงความไม่สมบูรณ์ในผลึก 3 ลักษณะ คือ

2.6.1.1 ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (Point defects) แบ่งออกเป็น

1) Vacancy เกิดจากอะตอมในโครงสร้างผลึกบางตัวหลุดออกไปจากตำแหน่งเสถียรหรือตำแหน่งที่อะตอมมีพลังงานต่ำสุดในโครงสร้างผลึก จึงทำให้เกิดช่องว่างขึ้น สาเหตุของการเกิดช่องว่างของอะตอม เกิดขึ้นระหว่างการเกิดผลึกที่อุณหภูมิสูง การทำให้ผลึกเย็นตัวอย่างรวดเร็ว การขึ้นรูป หรือเกิดขึ้นเนื่องจากการสั่นสะเทือนของอะตอม (Thermal Vibration) แสดงดังรูปที่ 2.31 (a)



รูปที่ 2.31 (a) แสดงความไม่สมบูรณ์แบบจุดที่เกิดเป็นช่องว่าง Vacancy [29]

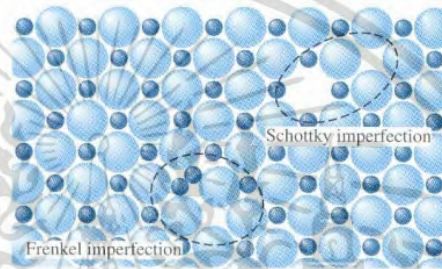
(b) แสดงการเกิด self-interstitial หรือ Interstitialcy point defect [29]

2) Self-Interstitial หรือ interstitialcy เป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึกแบบจุดที่เกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมหนึ่งเข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่องระหว่างอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 29 (b) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วปรากฏการณ์เช่นนี้มักจะไม่มีเกิดขึ้นเพราะเมื่อเกิดขึ้นแล้วมักจะทำให้โครงสร้างผลึกไม่เสถียรและเกิดการบิดเบี้ยว (distortion)

3) Substitutional defect เกิดจากอะตอมของธาตุหนึ่งเข้าไปแทนที่อะตอมของอีกธาตุหนึ่งในตำแหน่งเดิมของอะตอม ซึ่งการแทนที่ของอะตอมตัวใหม่อาจจะมีขนาดที่เล็กกว่าหรือโตกว่าก็ได้ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นเช่นกัน

4) Frenkel defect เป็นจุดบกพร่องที่เกิดจากการย้ายที่ของไอออนบวกจากที่เดิมไปแทรกอยู่ร่วมกับไอออนลบและบวกของอีกที่หนึ่ง ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดช่องว่างที่เป็นประจุบวกเกิดขึ้น หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า vacancy-interstitial pair เกิดขึ้นเมื่อไอออนที่ตำแหน่งปกติเคลื่อนที่ไปยัง interstitial site

5) Schottky defect เกิดจากข้อเป็นคู่ทั้งประจุบวกและประจุลบหลุดออกจากตำแหน่งเดิม เพื่อรักษาประจุโครงสร้างให้เป็นกลางหรือเป็นการอนุรักษ์ประจุ ทำให้เกิดช่องว่างทั้งบวกและลบเกิดขึ้น

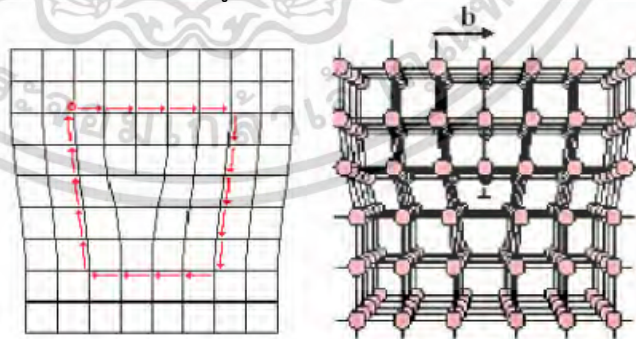


รูปที่ 2.32 การเกิด Frenkel defect และ Schottky defect [29]

2.6.1.2 ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line defects)

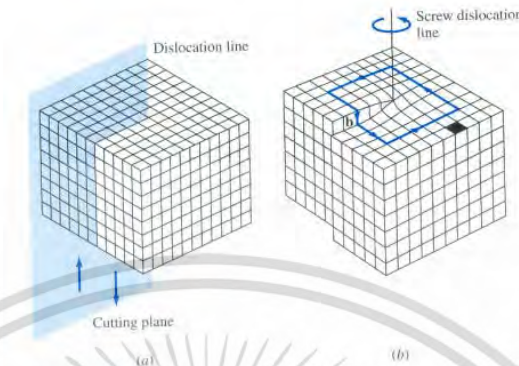
เป็นความไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอยู่ผิดสภาพหรือผิดที่ของกลุ่มอะตอมตลอดทั้งแถวหรือระนาบภายในผลึก บางครั้งเรียกว่า Dislocations อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะคือ

1) Edge dislocation เกิดจากการที่มีแถวหรือระนาบของอะตอมมากกว่าปกติ (Extra half-plane of atoms) เข้ามาในผลึก ทำให้เกิดแรงและความไม่สมดุลขึ้นและเกิดการบิดเบี้ยว (Lattice distortion) ภายในผลึก แสดงดังรูปที่ 2.33



รูปที่ 2.33 Edge dislocation [29]

2) Screw dislocation เป็นลักษณะที่แถวหรือระนาบของอะตอมที่อยู่ผิดสภาพ โดยมีรูปร่างคล้ายเกลียวหรือเป็นขั้ววน (Helicoidal plane) แทนที่จะเป็นระนาบซึ่งขนานกัน แสดงดังภาพที่ 2.34



รูปที่ 2.34 แสดงการเกิด screw dislocation [29]

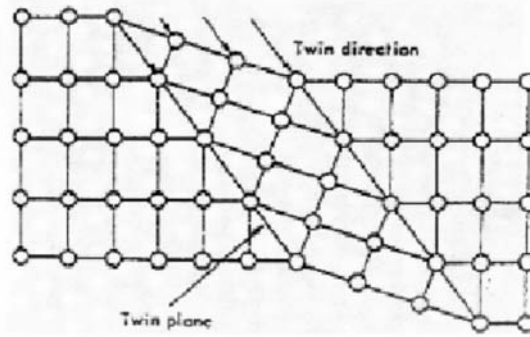
จากภาพที่ 2.34 แสดงโครงสร้างที่รับแรงอัด (Compression) บนด้านของระนาบซึ่งมีระนาบส่วนเกินอยู่ (Edge dislocation) และด้านตรงข้ามจะได้รับแรงดึง (Tension) ส่วน screw dislocation ไม่มีแรงดึงหรือแรงอัดแต่มีเฉพาะแรงเฉือน (shear)

2.6.1.3 ความไม่สมบูรณ์ตามผิวหน้า (Surface defects)

ความไม่สมบูรณ์แบบนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของระนาบอะตอมที่กองรวมกันอยู่การเปลี่ยนแปลงอาจเป็นการจัดตัว หรือการจัดลำดับของระนาบที่รวมตัวอัดกันอยู่ ซึ่งความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีหลายชนิดดังนี้

1) ขอบเกรน (Grain boundaries) เป็นความไม่สมบูรณ์ที่ผิวหน้าซึ่งแบ่งผลึกที่มีการเรียงตัวทิศทางต่าง ๆ กันออกเป็นหลายๆเกรน อะตอมที่ขอบของทั้งสองเกรนที่มีการเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ จะมีอะตอมล้อมรอบอย่างไม่สมบูรณ์ ดังนั้นขอบเขตที่อะตอมอัดตัวกันไม่สมบูรณ์จะเป็นความไม่สมบูรณ์ในสามมิติ การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดข้ามผิวที่แบ่งระหว่างเกรน นับว่าเป็น ความไม่สมบูรณ์ตามธรรมชาติของขอบเกรน

ความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีการเรียงตัวแตกต่างกันแบ่งออกเป็น 2 ส่วนและมีลักษณะคล้ายกับว่าส่วนหนึ่งเป็นเงาของอีกส่วนหนึ่ง (เมื่อมองดูจากกระจก) เรียกว่า Twin boundaries ดังรูปที่ 35



รูปที่ 2.35 Twin boundaries [29]

2) Stacking fault เป็นความไม่สมบูรณ์แบบผิวที่เป็นผลมาจากการที่ระนาบของอะตอมหนึ่งไม่เรียงลำดับกับระนาบอื่นๆ ในขณะที่โครงสร้างผลึกบนด้านใดด้านหนึ่งของระนาบอื่นนั้นสมบูรณ์

2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย

2.7.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

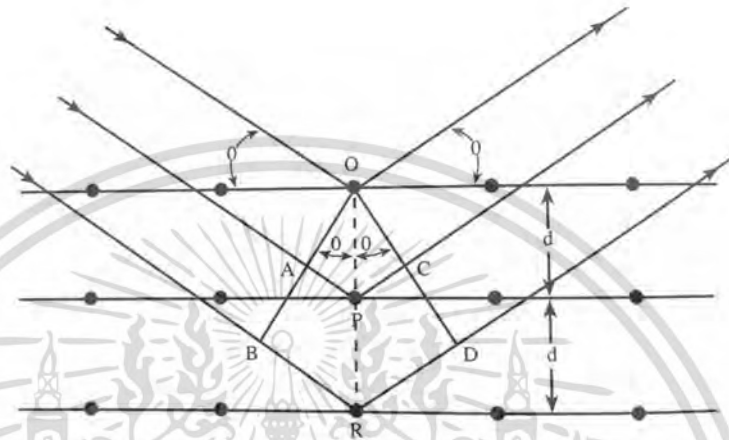
เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐานซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัว ของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะช่วยให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลำดับขององค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่าง สามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้น ฟิล์มบางได้อีกด้วย



รูปที่ 2.36 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยหลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ คือ
 เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการ
 กระจ่างด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม
 ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระจ่าง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงใน
 รูปที่ 2.35



รูปที่ 2.37 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยผลึก [30]

ลำแสงรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน
 ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบและห่างเท่าๆกัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการ
 เลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สิ่งสำคัญในการเกิด
 เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนและเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ 1912 W.L.Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้
 เกิดการเลี้ยวเบน และการกระจ่าง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R ถ้า

$$AP + PC = n\lambda \quad (2.57)$$

เมื่อ n = ตัวเลขจำนวนเต็ม

รังสีที่กระจ่างจะอยู่ในเฟส (phase) ที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (2.58)$$

เมื่อ d = ระยะระหว่างชั้นของผลึก

ดังนั้น อาจเขียนเสียใหม่ว่า เมื่อคลื่นแสงเกิกอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (constructive interference) ที่มุม θ ได้เป็น

$$n = 2d\sin\theta \quad (2.59)$$

สมการนี้เรียกว่าสมการ Bragg equation

รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกเป็นแบบเสริม

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.60)$$

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.61)$$

ส่วนมุมอื่นๆจะเกิดการหักล้างกัน (destructive interference)

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อหาปริมาณหรือองค์ประกอบของตัวอย่างที่เป็น Amorphous ได้เนื่องสารตัวอย่างกลุ่มนี้จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เราอาจสามารถให้ XRD คำนวณหา ปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนกี่เปอร์เซ็นต์ ได้โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 คำนวณหาของผลึก (Crystal size) สามารถทำได้โดยการใช้สมการเชอร์เรอร์ (scherrer equation) ดังนี้

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.62)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก

λ คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าเท่ากับ 0.154 นาโนเมตร,

β คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟ (Full width at half maximum, FWHM) และ θ คือ มุมแบรกก์ (Bragg's angle)

2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope) [31]

Field Emission Scanning Electron Microscope หรือ FESEM เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษา โครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิต ภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FESEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัด อื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FESEM ยังสามารถประยุกต์โดยเชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography)

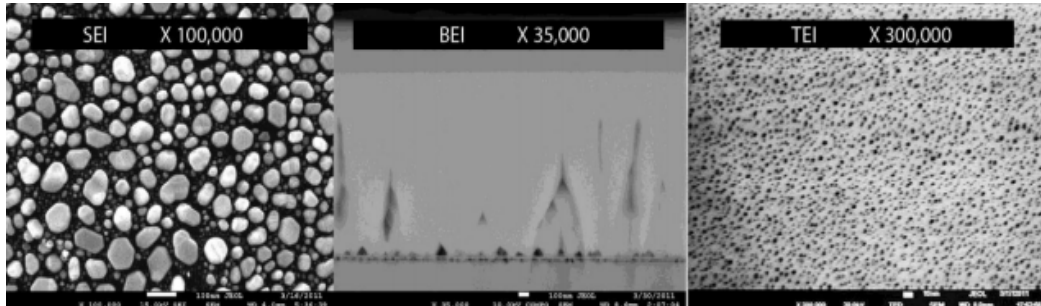


รูปที่ 2.38 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F [31]

Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) รุ่น JSM-7001F เป็น กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Schottky type field-emission (T-FE) มี resolution สูงถึง 1.2 nm ที่ 30 kV เหมาะสำหรับงานทางวิทยาศาสตร์ ภายภาคย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ง่ายต่อการใช้งานเพราะควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์ ระบบสุญญากาศในระบบลำอิเล็กตรอน ใช้ sputter-ion pump ส่วนห้องชิ้นงาน (sample chamber) ใช้ diffusion pump หัววัดหลักสำหรับการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของระบบประกอบด้วย 3 หัววัด คือ

1. Secondary Electron Detector
2. Backscattered Electron Detector
3. Scanning Transmission Electron Detector

สัญญาณภาพที่ได้จาก FESEM รุ่น JSM-7001F แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน ได้แก่ 1. Secondary Electron Image (SEI) 2. Backscattered Electron Image (BEI) และ 3. Transmission Electron Image (TEI)



รูปที่ 2.39 สัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image , Backscattered Electron Image และ Transmission Electron Image ตามลำดับ [31]

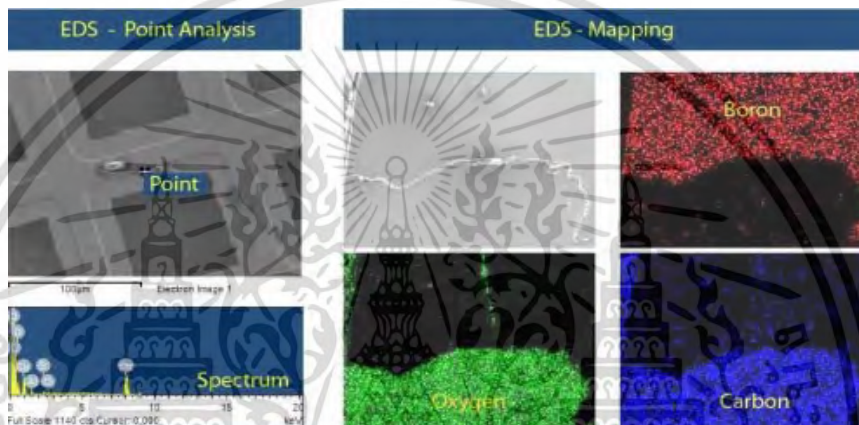
1. Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงาน เมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) ศักย์เร่ง อิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ตามประเภทของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้อัตราขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า และยังสามารถเลือกโหมดป้องกันการสะสมของประจุบนชิ้นงานโดยใส่ความต่างศักย์ไปยังชิ้นงาน เพื่อไล่ประจุสะสม

2. Backscattered Electron Image (BEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับเอาพลังงานจาก Backscattered Electron ที่สะท้อนจากพื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้ จึงมีความสว่างเข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึง สามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้ หัววัด BED เป็นแบบ retractable สั่งการให้เลื่อนเข้าไปยังตำแหน่งเหนือชิ้นงานในระหว่างใช้งานและเลื่อนออกเมื่อไม่ได้ใช้งานได้เพื่อความปลอดภัยของหัววัด

3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ FESEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ศักย์เร่ง อิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 เท่า นอกจากนี้ FESEM รุ่น JSM-7001F จะสามารถใช้เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่ให้ภาพตามหัววัดทั้ง สามชนิด (SEI, BEI และ TEI) ที่ติดตั้งมาพร้อมกับเครื่องแล้ว เครื่องนี้ยังได้ติดตั้งชุดอุปกรณ์พิเศษเพิ่มเติมดังนี้ 1. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของบริษัท Oxford รุ่น INCA PentaFETx3 การทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

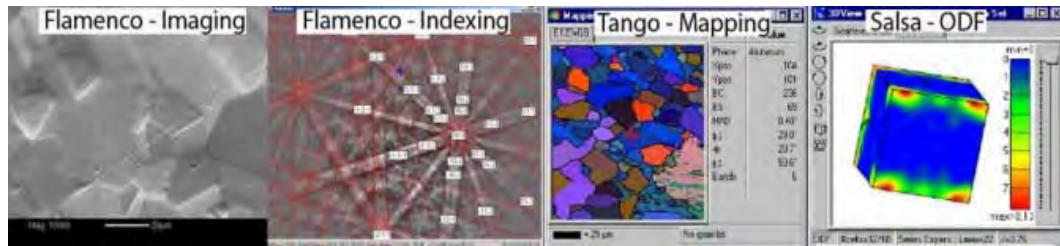
แล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่ อิเล็กตรอนที่เหลือออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุ โดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดย แสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 นี้มี resolution 133 eV



รูปที่ 2.40 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่ [31]

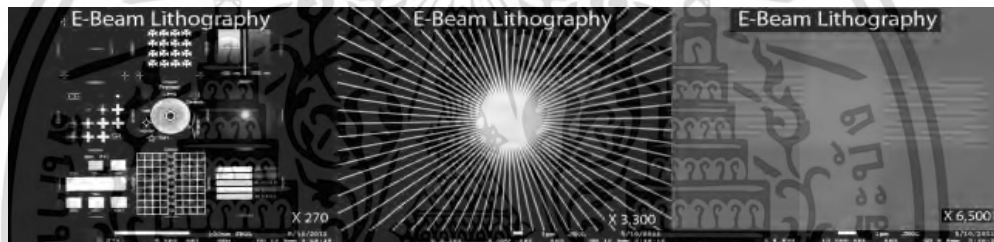
2. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) ของบริษัท Oxford ชุดอุปกรณ์นี้ถูกติดตั้งและใช้งานร่วมกับ FESEM ประกอบด้วยกล้องฟอสเฟอร์ติดตั้งเพื่อใช้รับสัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ ชุดโปรแกรม CHANAEL 5 ที่ประกอบด้วยโปรแกรมย่อยๆ ได้แก่

1. Flamenco เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุมภาพที่ได้จาก FESEM แสดงภาพ Electron Backscatter Pattern (EBSP) และทำการระบุการเรียงตัวของผลึก (Indexing)
2. Twist เป็นโปรแกรมสำหรับสร้างข้อมูลเพื่อใช้สำหรับการระบุการเรียงตัวของผลึก
3. Mambo เป็นโปรแกรมที่นำข้อมูล EBSP มาสร้างเป็น Pole Figure และ Inverse Pole Figure ซึ่งเป็นการวิเคราะห์การจัดเรียงผลึกแบบสามมิติ
4. Tango เป็นโปรแกรมที่ใช้ประมวลผลและแสดงผลภาพแผนที่ (Mapping) หลายแบบ เช่น แผนที่ การจัดเรียงตัวของผลึก แผนที่ขอบเขตของเกรน แผนที่ของเฟส นอกจากนี้ยังสามารถวัดขนาดของเกรนด้วยโปรแกรมนี้
5. Salsa เป็นโปรแกรมคำนวณและสร้างภาพการกระจายทางสถิติของการเรียงตัวของผลึก



รูปที่ 2.41 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa [31]

3. ชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography; EBL) ของบริษัท Raith รุ่น ELPHY QUANTUM ประกอบด้วยระบบควบคุมลำอิเล็กตรอน คอมพิวเตอร์และโปรแกรมออกแบบลวดลาย EBL สามารถเขียนลวดลายด้วยการบังคับลำอิเล็กตรอนไปตามแบบที่ออกแบบไว้ลงบนชิ้นงานที่เคลือบสาร PMMA เมื่อนำชิ้นงานออกมาจุ่ม developer และ stopper ชิ้นงาน ก็จะมีลวดลายตามที่ออกแบบไว้ EBL นี้ให้ความเที่ยงตรงและแม่นยำสูงเนื่องจากผ่านการวัดเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน



รูปที่ 2.42 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน [37]

2.7.3 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO



รูปที่ 2.43 เครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่อง ZEM-3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุแต่ละชนิด (Seebeck - Coefficient) และค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Electric Resistance, Resistivity) ควบคุมการทำงาน ด้วยระบบคอมพิวเตอร์ ตัวเครื่องประกอบยึดอยู่บนฐานเดียวกันและสามารถแยกส่วนออกจากกันได้เป็นอิสระ ประกอบด้วย 7 ส่วน

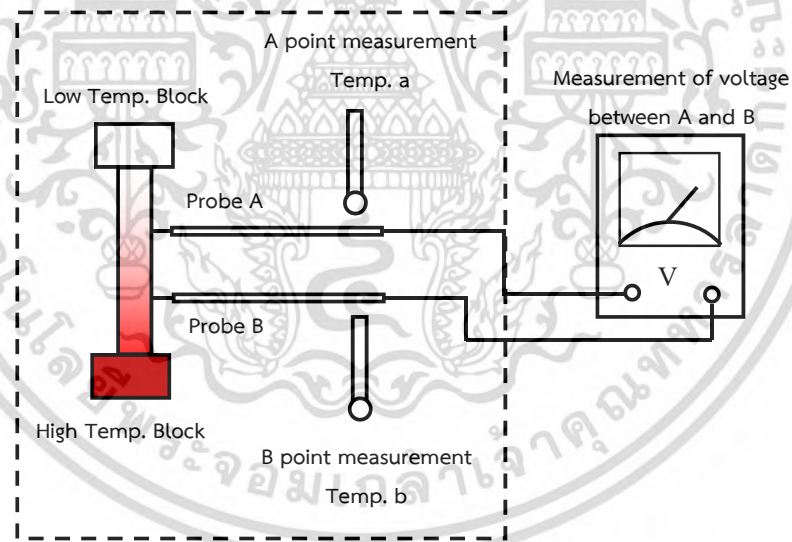
1. ส่วนระบบการวัดหลัก (Main Measurement Unit , Main Body)
 - สามารถวัดอุณหภูมิชิ้นงานตัวอย่างจากอุณหภูมิห้อง ไปถึง 800 องศาเซลเซียส
 - สามารถวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุเมื่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอยู่ในระดับคงที่
 - สามารถวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยเซ็นเซอร์ 4 หัวแต่ละหัวประกอบด้วย R type Thermocouple
 - สามารถใช้ซอฟต์แวร์กำหนดค่ากระแสไฟฟ้า ของชิ้นงานตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการวัดค่าความต้านทานในแต่ละจุดแตกต่างของอุณหภูมิ
 - สามารถวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างได้ทั้งเมื่อมีการแตกต่างของอุณหภูมิและไม่มีความแตกต่างของอุณหภูมิ
 - มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ทรงกลมอยู่ด้านบนและด้านล่าง โดยด้านล่างมีชุดกำเนิดความร้อนติดตั้ง เพื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานตัวอย่างที่สามารถติดตั้งในแนวตั้งอยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กทรอนิกส์
 - มีเทอร์โมคัปเปิลเพื่อใช้วัดความแตกต่างของอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่าง
 - สามารถใช้กับชิ้นงานตัวอย่างความกว้างสำหรับขนาดสี่เหลี่ยม หรือทรงกลม 2-4 มิลลิเมตร และความยาว 6-22 มิลลิเมตร
 - สามารถคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศโดยใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ (99.9999%) พร้อมชุดวาล์วลดแรงดัน
 - มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ชิ้นงานตัวอย่างทำด้วยนิเกิล ทั้งด้านบนและด้านล่าง
2. ส่วนควบคุมอุณหภูมิ (Programmable Temperature Controller)
 - มี Infrared Image Furnace ที่ประกอบด้วย Inch Tungsten Lamp มีค่า Heating Length ไม่น้อยกว่า 140 มิลลิเมตรและมีชุดสะท้อนความร้อนทำด้วยอลูมิเนียมชุบทอง
 - ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการควบคุมอุณหภูมิ ความแตกต่างอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่างตามจุดที่ต้องการ
3. ส่วนวงจรไฟฟ้า (Electric Circuit Unit) ประกอบด้วย Digital Multimeter มีลักษณะดังนี้
 - สามารถวัดค่าอุณหภูมิทั้ง 2 ตำแหน่ง และสามารถวัดค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากหัวเซ็นเซอร์ เพื่อประมวลผลอัตราค่าเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุ
 - สามารถวัดค่ากระแสไฟตรง (DC) จากชิ้นงานตัวอย่างและความต่างศักย์ (Voltage) ระหว่างหัวเซ็นเซอร์ เพื่อวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า
 - มีความละเอียดในการวัดที่ 10 nV/200mV
4. ส่วนควบคุมบรรยากาศ (Atmosphere Controller)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- มีปั๊มสุญญากาศ และชุดวาล์วที่มีอัตราการบีบอัดอากาศไม่น้อยกว่า 20 ลิตรต่อนาที และสามารถทำความดันต่ำสุดที่ 10^{-2} ทอร์ (Torr)
 - มีชุดวัดค่าสุญญากาศที่มีช่วงของการวัดอยู่ระหว่าง -0.1 ถึง 0 และ 0 ถึง 0.2 MPa
5. ส่วนประมวลผล (Processing unit)
 - มีโปรแกรมคอมพิวเตอร์สามารถป้อนค่า ชื่อชิ้นงานตัวอย่าง, ขนาด, ชนิดของ thermocouple, ระยะห่างของหัวเซ็นเซอร์, อุณหภูมิที่ใช้วัดและสามารถบันทึกผลของการวัดในแบบ Text format
 6. ระบบเครื่องทำน้ำเย็น (Water Chiller)
 7. สามารถใช้กับน้ำหล่อเย็น ที่แรงดัน 7 ลิตรต่อนาที ระบบคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศ (Measurement Atmosphere Unit)
 - ก๊าซฮีเลียม (Helium Gas) 9.9999%

หลักการการทำงานของเครื่อง ZEM-3 [32]

ใช้วัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยจ่ายกระแสคงที่ (I) กับปลายทั้ง 2 ด้านของสารตัวอย่าง และทำการวัดประจุในความต่างศักย์ (ΔV) ระหว่างปลายหนึ่งสายของแต่ละคู่ของเทอร์โมคัปเปิล ดังแสดงในรูปที่ 2.45



รูปที่ 2.44 แผนภาพของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง [32]

จากรูปที่ 2.44 แสดงตัวอย่างการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยจะใช้เทอร์โมคัปเปิลในการวัดอุณหภูมิด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานแสดงเป็น T_A และ T_B แนบด้านข้างของพื้นผิวตัวอย่าง และวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างสายเดียวกันในเครื่องเตาเผาความร้อน สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ ดังสมการที่ (2.67)

$$S = \frac{\Delta V}{\text{Temp B} - \text{Temp A}} \quad (2.63)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้านี้เราสามารถหาค่าสภาพนำไฟฟ้าได้จาก

$$R = \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}}\right)R_{\text{ref}} \quad (2.64)$$

เมื่อ V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมแท่งสารตัวอย่าง
 V_{ref} คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมตัวต้านทานอ้างอิง
 R_{ref} คือ ความต้านทานอ้างอิง

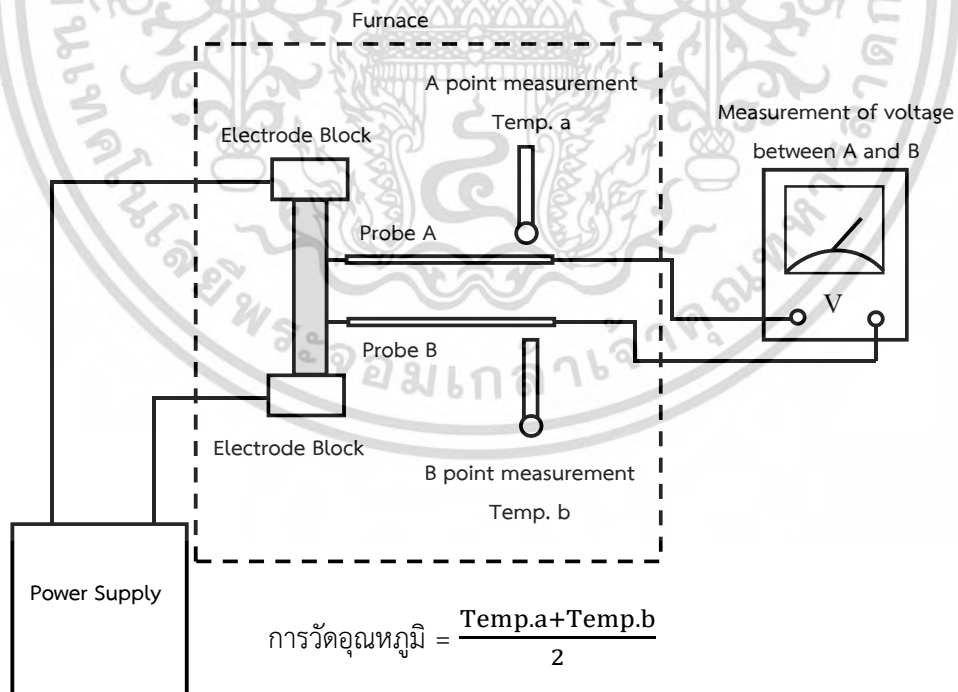
ดังนั้นสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.65)$$

เมื่อ R คือ ความต้านทานของสารตัวอย่าง
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่าง
 l คือ ความยาวของตัวอย่าง

ดังนั้นค่าสภาพนำไฟฟ้าหาได้จากสมการ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.66)$$



รูปที่ 2.45 แผนภาพของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง [32]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.4 เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า ETO (Electrical Transport Option) เพื่อวัดความหนาแน่นของพาหะ

เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ หรือเครื่อง VersaLab มีความสามารถในการควบคุมอุณหภูมิของชิ้นงานได้ตั้งแต่ 50 K - 400 K โดยไม่ต้องใช้ในโตรเจนเหลว สามารถให้สนามแม่เหล็กสูงสุดได้ถึง 3 T มีความสามารถในการวัดทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็ก เครื่อง VersaLab ควบคุมผ่านเครื่องคอมพิวเตอร์ผ่านโปรแกรม MutiVu โดยสามารถวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุได้ทั้งหมด 3 โหมดการทำงาน คือ 1. โหมดการวัดสมบัติแม่เหล็กโดยเทคนิคการสั่นชิ้นงาน (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) 2. โหมดการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Transport Option, ETO) และ 3. โหมดการวัดคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Transport) โดยในโหมดการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าจะแบ่งออกเป็น 3 ประเภทคือ

- วัดสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistance)
- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ (IV Curves)
- Differential Resistance

เราสามารถคำนวณหาความต้านทานได้จากกฎของโอห์ม

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.67)$$

เมื่อ V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมชิ้นงาน

I คือ กระแสที่ผ่านชิ้นงาน

และคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการ

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (2.68)$$

เมื่อ R คือ ความต้านทานไฟฟ้า

L คือ voltage lead separation

A คือ พื้นที่หน้าตัดที่กระแสผ่าน

หาค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์

เมื่ออนุภาคของประจุเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก แรงจะกระทำตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าและทิศทางการเคลื่อนที่ของอนุภาค แสดงดังสมการ

$$\vec{F} = q\vec{V} \times \vec{B} \quad (2.69)$$

$$R_H = \frac{E_H}{j_B} = \frac{V_H A}{I l B} \quad (2.70)$$

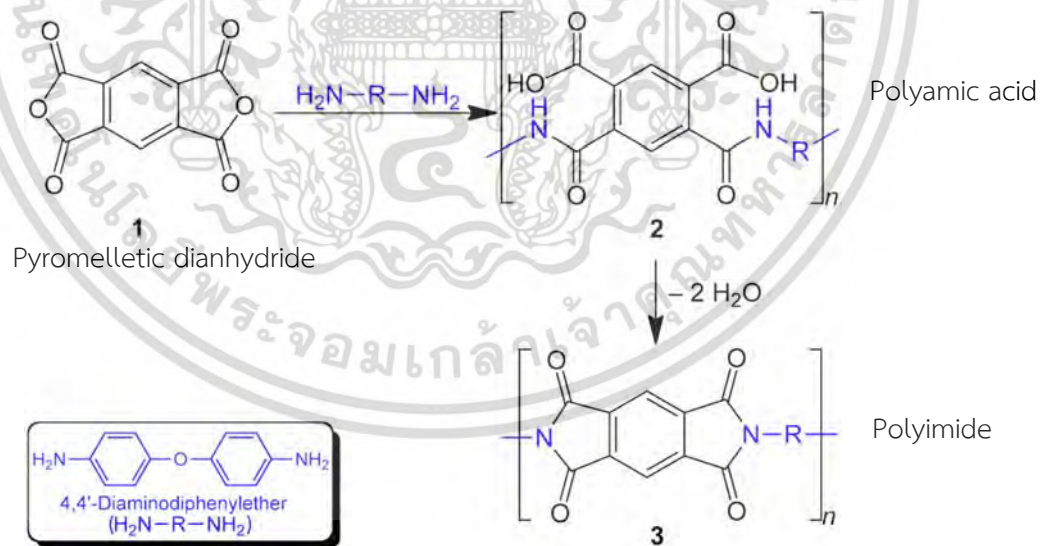
$$R_H = \frac{RA}{lB} \quad (2.71)$$



รูปที่ 2.46 เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab)

2.8 คุณสมบัติของโพลีอิมิด (Polyimide) [33]

โครงสร้างของโพลีอิมิดประกอบด้วยสารที่เป็นวงแหวน จึงเหมาะกับการใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติต้านทานความร้อนและตัวทำละลายเป็นพิเศษ โพลีอิมิดเชิงการค้าผลิตครั้งแรกโดยบริษัท Du Pont ในปี ค.ศ. 1960 ผลิตภัณฑ์ที่จำหน่ายอยู่ในรูปของเรซินและแผ่นฟิล์ม โพลีอิมิดคือเทอร์โมพลาสติกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation polymerization) ของไพโรเมเลติกไดแอนไฮไดรด์ (pyromellitic dianhydride) และไดเอมีนปฐมภูมิ (primary diamine) การสังเคราะห์โพลีอิมิดแสดงดังรูปที่ 2.40



รูปที่ 2.47 การสังเคราะห์โพลีอิมิดจากการควบแน่นระหว่างไพโรเมลิกทิกไดแอนไฮไดรด์และไดเอมีนแบบวงแหวน

การสังเคราะห์เริ่มจากการควบแน่นระหว่าง ไพโรเมลิกทิกไดแอนไฮไดรด์ (Pyromellitic dianhydride) กับเอมีนแบบวงแหวน (aromatic amines) เอมีนแบบวงแหวนที่ใช้มากในการผลิต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คือ 4,4'-ไดแอมิโนไดฟีนีลอีเทอร์ (4,4'-diaminodiphenyl ether) ผลของการควบแน่นในขั้นตอนแรกได้ผลิตภัณฑ์คือ โพลีอิมิดที่อยู่ในรูปของกรด ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจึงจำเป็นต้องให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิห้องในตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับโพลีเมอร์ เช่น ไดเมทิลฟอร์มาลไมด์ ไดเมทิลอะซิตาไมด์ หรือไดเมทิลซัลฟอกไซด์ จากนั้นจึงทำให้เกิดวงแหวนขึ้นในโครงสร้างของกรดโพลีเมอร์ด้วยการขจัดน้ำออก ทำให้ได้โพลีเมอร์ที่เสถียรเชิงความร้อนและตัวทำละลาย และสุดท้ายเป็นการเปลี่ยนกรดโพลีเมอร์ให้เป็นโพลีอิมิดซึ่งเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นพร้อมกับการแปรรูปให้เป็นผลิตภัณฑ์

โพลีอิมิดมีสมบัติทนต่อตัวทำละลาย (solvent) เปลวไฟ (flame) รอยขีดข่วน (abrasion) ความร้อน (heat) การเสื่อมสภาพจากการออกซิเดชัน (oxidative degradation) เคมีภัณฑ์ต่างๆ ยกเว้นเบสแก่ได้ดีมาก และทนต่อการแผ่รังสี (radiation) ที่มีพลังงานสูงๆ ได้ดีมาก มีสมบัติทางกายภาพที่ดีเยี่ยมและสามารถใช้งานในสภาวะแวดล้อมที่รุนแรง (harsh environment) โดยโพลีอิมิดนี้จะเสถียรจนถึงอุณหภูมิ 400 °C ในอากาศ และ 500 °C ในไนโตรเจน เช่น จะยังคงความแข็งแรงแรงดึงเริ่มต้น (initial tensile strength) และความแข็งแรงไดอิเล็กทริกเริ่มต้น (initial dielectric strength) ถึง 90% เมื่อถูกความร้อนถึง 300 °C เป็นเวลาถึง 1,000 ชั่วโมง และไม่เปลี่ยนแปลงทางกายภาพเลยเมื่อถูกรังสีขนาด 10^{10} rad เมื่อติดไฟหรือถูกเผาสามารถดับได้เอง ทนต่อความดันไฟฟ้าได้สูงมาก มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี อีกทั้งยังมีค่าขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับ Sb_2Te_3 แต่มีข้อควรระวังประการหนึ่งในการใช้ประโยชน์จากโพลีอิมิด คือ ความทนแรงกระแทกค่อนข้างต่ำ นอกจากนี้ยังสามารถดูดซับน้ำได้สูง ทำให้มีข้อจำกัดการใช้งานในน้ำหรือไอน้ำสูงกว่า 100 °C

บทที่ 3

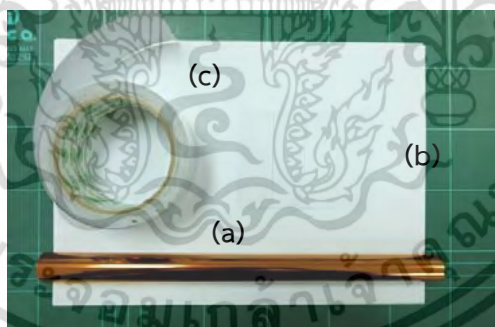
วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึง อุปกรณ์ เครื่องมือ และวิธีการดำเนินงานวิจัย โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ซึ่งมีหัวข้อดังต่อไปนี้ (1) การเตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 (2) การเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตอนสปีดเตอริงและ (3) การวิเคราะห์ผล ได้แก่ 1. วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบธาตุ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) 2. วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะโดยใช้เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (Versalab) วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (ZEM3) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 การเตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3

เนื่องจากปัจจุบันมีแนวคิดที่จะผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตงอได้ (Flexible) เพื่อสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผู้วิจัยจึงเลือกวัสดุรองรับเป็นโพลีอิมิต โดยมีอุปกรณ์และวิธีการเตรียมชิ้นงานสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ดังต่อไปนี้

- 1) อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับ



รูปที่ 3.1 แสดงภาพแสดงอุปกรณ์ในการเตรียมแผ่นรองรับ (a) แผ่นโพลีอิมิต (b) กระจกสไลด์ และ (c) เทปอลูมิเนียม

- 2) ขั้นตอนการเตรียมแผ่นโพลีอิมิต

1. ตัดแผ่นโพลีอิมิตให้มีขนาดเท่ากับกระจกสไลด์ (25.4 x 76.2 มิลลิเมตร) โดยผู้วิจัยต้องสวมถุงมือทุกครั้งเพื่อป้องกันสิ่งสกปรกและคราบไขมันจากมือขณะตัดที่อาจติดแผ่นโพลีอิมิต



รูปที่ 3.2 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมิดที่มีขนาดเท่ากระจกสไลด์

2. นำแผ่นโพลีอิมิดที่ตัดได้ขนาดแล้วไปติดกับกระจกสไลด์ โดยใช้เทปอลูมิเนียมยึดติดทั้ง 2 ด้านของกระจกสไลด์ (ด้านบนและด้านล่าง) ดังรูปที่ 3.3 ระวังอย่าให้แผ่นโพลีอิมิดงอควรตั้งให้ตั้งและเรียบไปกับกระจกสไลด์ เพื่อให้ขณะทำการเคลือบฟิล์มบางแต่ละจุดมีอัตราการตกเคลือบที่เท่ากัน



รูปที่ 3.3 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมิดที่ติดกับกระจกสไลด์

3) การทำความสะอาดแผ่นโพลีอิมิด เพื่อขจัดสิ่งสกปรกและทำความสะอาดผิวหน้าของชิ้นงานสำหรับใช้ในการเคลือบฟิล์มบางบิสเมทเทลลูไรด์ มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำชิ้นงานเรียงใส่ในบีกเกอร์โดยหงายด้านที่ติดโพลีอิมิดไว้และเทสารละลายเมทานอลให้ท่วมชิ้นงาน โดยระวังอย่าให้ชิ้นงานซ้อนทับกัน จากนั้นใส่บีกเกอร์ลงในเครื่องอัลตราโซนิกที่เตรียมไว้ แล้วจับเวลา 15 นาที



รูปที่ 3.4 แสดงภาพเครื่องอัลตราโซนิกขณะกำลังทำความสะอาดแผ่นโพลีอิมิดด้วยเมทานอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เมื่อครบ 15 นาที นำแผ่นโพลีอิมมิดมาฉีดล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นและนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
3. นำชิ้นงานที่ทำความสะอาดแล้วเก็บลงในกล่อง และนำไปเก็บไว้ในตู้เก็บความชื้นเพื่อป้องกันความชื้นและฝุ่นละอองที่อาจเกิดขึ้นได้

3.2 การเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงโครงสร้าง ผลึก สมบัติทางไฟฟ้า และองค์ประกอบทางเคมี ภายใต้เงื่อนไขกระบวนการสปีดเตอร์ริง ที่ความดันทำงาน (working pressure) ในช่วง $4 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}$ mbar และอุณหภูมิ ในช่วง $200^\circ C - 400^\circ C$ และปรับอัตราการไหลของแก๊ส Ar โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.5 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

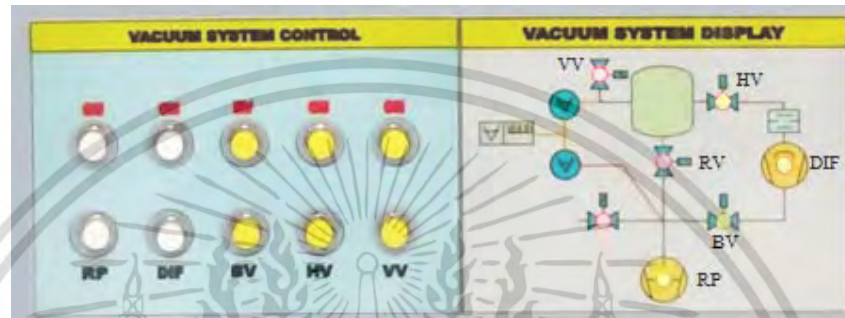
1. นำแผ่นโพลีอิมมิดที่ทำความสะอาดแล้ว ไปวางลงบนจานใส่แผ่นรองรับในห้องเคลือบ โดยให้ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับห่างกัน 5 เซนติเมตร ตรวจสอบตำแหน่งของเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน ในที่นี้ใช้เป้าสารเคลือบ Sb_2Te_3 ความบริสุทธิ์ 99.99% ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว



รูปที่ 3.6 เป้าสารเคลือบ Sb_2Te_3 ความบริสุทธิ์ 99.99%
ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว หนา 0.125 นิ้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ติดตั้งโคมไฟฮาโลเจนและวางตำแหน่งของเทอร์โมคัปเปิ้ลที่ใช้อัดอุณหภูมิให้ใกล้กับชิ้นงาน เพื่อให้ได้อุณหภูมิในการอบที่ใกล้เคียงมากที่สุด
3. เมื่อใส่ชิ้นงานและติดตั้งทุกอย่างครบแล้ว ต่อมาทำการสร้างสภาวะสุญญากาศในห้องเคลือบ โดยเปิดสวิทช์ไปสถานะ ON จากนั้นใช้เครื่องสูบลสุญญากาศ (Rotary pump) บั้มจนให้ความดันภายในห้องเคลือบมีค่าประมาณ 4×10^{-2} mbar และในขณะนั้นต้องลดความดันเครื่องสูบลสุญญากาศแบบไอน้ำมันให้มีค่าประมาณ 6×10^{-1} mbar โดยทำการกดวาล์ว RV (Roughing Valve) สลับกับ BV เพื่อลดความดัน



รูปที่ 3.7 แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสเป็คเตอรืง

4. เมื่อความดันในห้องเคลือบลดถึงระดับที่ต้องการ จึงเข้าสู่ขั้นตอนการทำความสะอาดห้องเคลือบโดยการล้างห้องเคลือบด้วยแก๊สอาร์กอนที่ความดัน 4×10^{-3} mbar เพื่อให้ก๊าซอาร์กอนดันโมเลกุลอากาศที่ตกค้างภายในห้องเคลือบ ใช้เวลาประมาณ 5 นาที ทำซ้ำสองครั้ง
5. ขั้นตอนต่อมาคือการทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากฝุ่นละอองและออกไซด์โดยการสเป็คเตอรืงที่ระดับความดันก๊าซอาร์กอน 1.3×10^{-2} mbar ใช้กำลังไฟฟ้า 45 วัตต์ ความถี่ที่ใช้ในระบบอาร์เอฟสเป็คเตอรืงคือ 13.56 เมกะเฮิร์ต เป็นเวลา 3 นาที
6. ทำการเปิดสเป็คเตอรืงเพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ตามเงื่อนไขที่กำหนดโดยใช้เวลาในการเคลือบ 30 นาที แบ่งเป็น 3 ช่วงๆละ 10 นาที
7. หลังจากเคลือบเสร็จแล้ว ให้ปิดแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ และรอให้ชิ้นงานที่เคลือบเย็นตัวก่อนเปิดห้องเคลือบ จึงนำชิ้นงานออกมา



รูปที่ 3.8 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 การทดลองที่ 1

ตัวแปร	ค่าที่กำหนด
ความดันพื้น (Base pressure)	2.0×10^{-5} mbar
ความดันที่ทำงาน (Working pressure)	$4 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}$ mbar
ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ	50 mm
กำลังไฟฟ้าขณะเคลือบ (RF power)	45 watt
เวลาในการเคลือบ	30 min
อุณหภูมิที่ใช้ให้ความร้อนก่อนเคลือบ (Preheat Temperature °C)	250, 300, 350, 400

ตารางที่ 3.2 ข้อมูลการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 การทดลองที่ 2

Run	Factor		Z: Responses (Te content)
	A: Ar flow rate (sccm)	B: Substrate temperature (°C)	
1	60	400	51.22
2	83.25	300	54.20
3	83.25	441.421	57.80
4	83.25	300	53.50
5	83.25	300	53.80
6	50.369	300	49.85
7	106.5	400	58.60
8	83.25	300	54.70
9	106.5	200	54.62
10	60	200	51.43
11	83.25	158.579	54.82
12	83.25	300	53.20
13	116.13	300	57.00

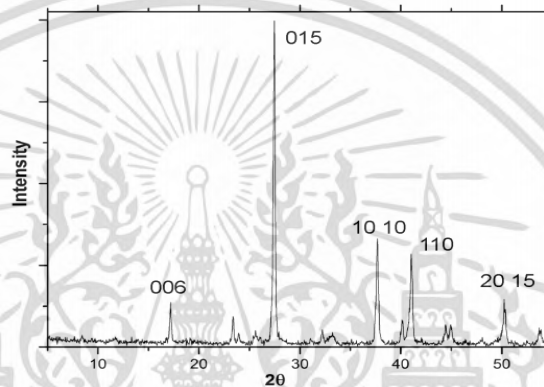
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การวิเคราะห์ผล

3.3.1 วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง

3.3.1.1) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

นำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Discover ซึ่งใช้รังสีเอกซ์ $\text{CuK}\alpha$ ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.541 \AA ที่ตำแหน่ง 2θ ตั้งแต่ 20 ถึง 60 องศา ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่างและใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ



รูปที่ 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง Sb_2Te_3

3.3.1.2) กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope)

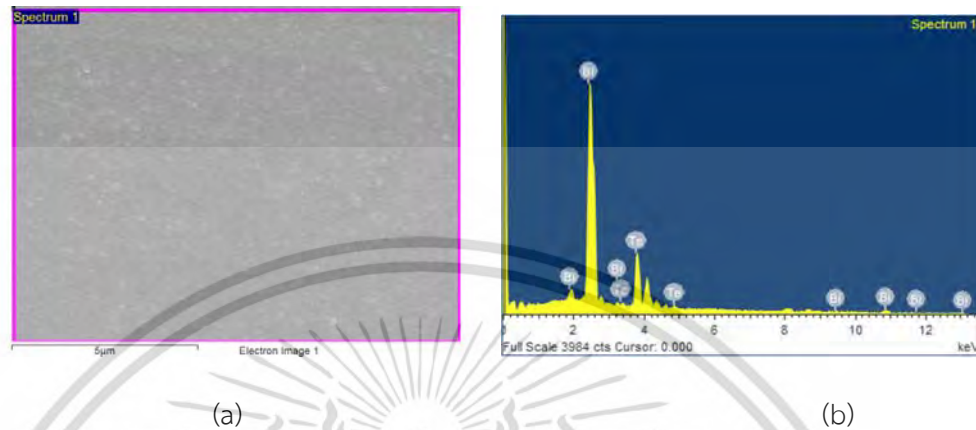


รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F

ในงานวิจัยนี้ใช้กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F เพื่อ วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์ม ด้วยกำลังขยายระดับ 50,000 เท่า โดยใช้หัววัด Secondary Electron Detector ถ่ายภาพออกมาในโหมด Secondary Electron Image (SEI) ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนได้ และยังเชื่อมต่อกับอุปกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์ ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษาปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบของธาตุที่ศึกษาได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้าง โดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ



รูปที่ 3.11 (a) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า ในโหมด SEI
(b) แสดงการกระจายตัวขององค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ในโหมด EDS

3.3.2 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

3.3.2.1 เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า

วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ด้วยเครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (Versalab) ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้าโดยเทคนิค four-terminal resistance measurement (ETO, Electrical Transport Option) เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะ



รูปที่ 3.12 เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab) ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า (ETO, Electrical Transport Option) เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ ความหนาแน่นของพาหะและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาพคล่องของพาหะ เมื่อเปิดโปรแกรม ถ้าต้องการวัดสมบัติทางไฟฟ้า ให้ทำการ activate Electrical Transport option โปรแกรมจะทำการเชื่อมต่อกับตัวเครื่อง รอสักครู่จนหน้าต่าง ETO Console ขึ้นมา ทำการติดตั้งตัวอย่างโดยเข้าไปที่ Sample installation Wizard จากนั้นกด Open chamber เพื่อทำการใส่ชิ้นงาน แล้วบ่มเพื่อให้ห้องวัดสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสุญญากาศ

ขั้นตอนการตั้งค่าโปรแกรมเพื่อใช้ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าในโหมด ETO

1. เปิดโปรแกรมและตั้งค่าอุณหภูมิที่ทำการวัด (Set Temp) โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง (300 K)
2. เลือกโหมดการวัดในโหมดการนำไฟฟ้า Electrical transport โดยกดไปที่ Utilities → Activate option → Electrical transport → Activate
3. หน้าจอจะปรากฏ ETO Control ให้ทำการตั้งค่า Channel 1 และ Channel 2 เป็น 4 Wire
4. เลือกช่วงกระแสและความต่างศักย์ที่เหมาะสมสำหรับวัดชิ้นงาน โดยโปรแกรมจะแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (V) กับกระแส (mA) ออกมาเป็นเส้นตรงตัดจุดกำเนิด
5. เมื่อได้ช่วงกระแสและความต่างศักย์ที่เหมาะสมสำหรับวัดชิ้นงานแล้ว ต่อมาจึงป้อนชุดคำสั่งที่จะทำการวัด
6. กดเริ่มทำการวัด (Run , ▶)



รูปที่ 3.13 ฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ติดบนแท่นวางชิ้นงาน สำหรับวัดสมบัติทางไฟฟ้า

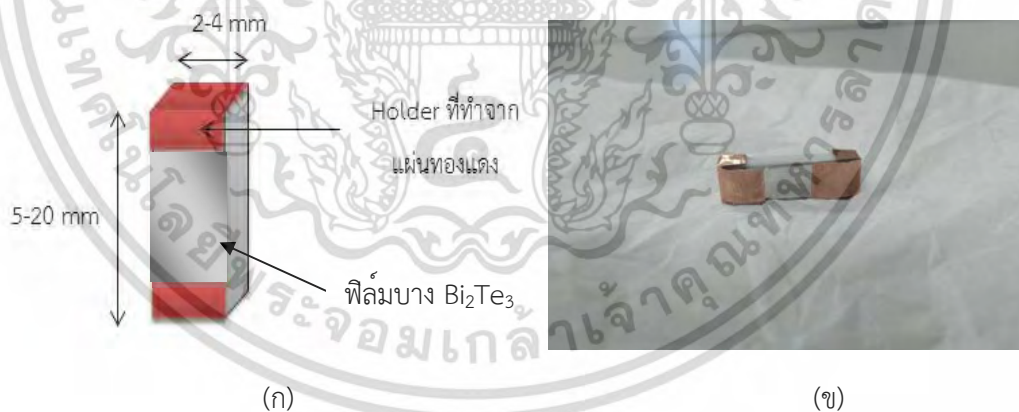
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2.2) หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3)



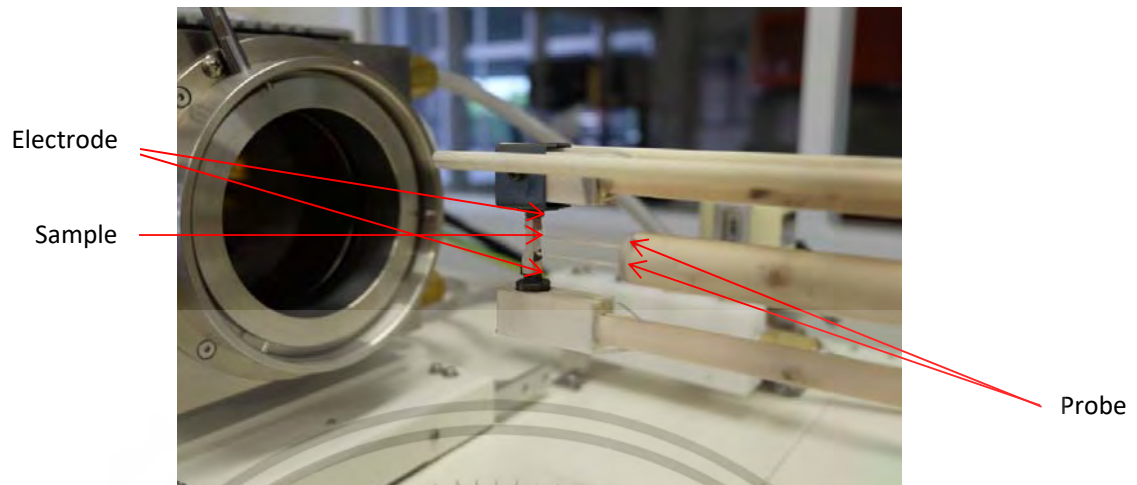
รูปที่ 3.14 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO

1. ผู้วิจัยต้องสวมถุงมือทุกครั้งขณะสัมผัสชิ้นงานเพื่อป้องกันสิ่งไขมันและสิ่งสกปรก จากนั้นตัดชิ้นงานใหม่มีขนาดกว้างประมาณ 2-4 มิลลิเมตรและยาวประมาณ 5-22 มิลลิเมตร
2. ติด holder ที่ทำจากแผ่นทองแดงด้านบนและด้านล่างของชิ้นงาน เพื่อให้บริเวณรอยต่อมีการนำไฟฟ้าที่ดี ควรใช้กาวเงิน (silver paint) ทาที่บริเวณรอยต่อระหว่างชิ้นงานกับแผ่นทองแดงอีกครั้ง



รูปที่ 3.15 (ก) แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (ข) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว

3. ก่อนวางชิ้นงานบนขั้วไฟฟ้า ควรขัดเบาๆบริเวณผิวหน้าของจุดสัมผัสขั้วไฟฟ้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 เพื่อไม่ให้เกิดการออกซิไดซ์ในการวัดชิ้นงาน จากนั้นวางชิ้นงานไว้ตรงขั้วไฟฟ้า แล้วค่อยๆเลื่อนโพรบให้ชิดกับสารตัวอย่างพอดี



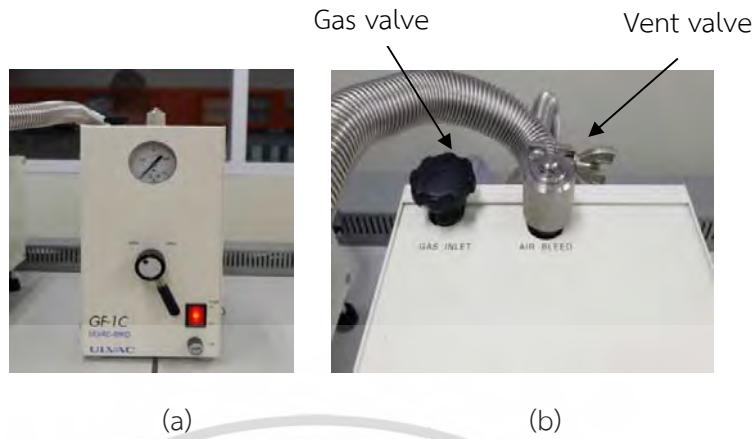
รูปที่ 3.16 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง

4. ใส่ฝาครอบ (Temperature equalizing cap) ที่ทำจากอลูมิเนียมเพื่อให้ชิ้นงานมีอุณหภูมิเท่ากัน แล้วเลื่อนห้องความร้อนให้ปิดครอบสารตัวอย่าง จากนั้นล็อกให้แน่นเพื่อป้องกันอากาศที่จะเข้าไป



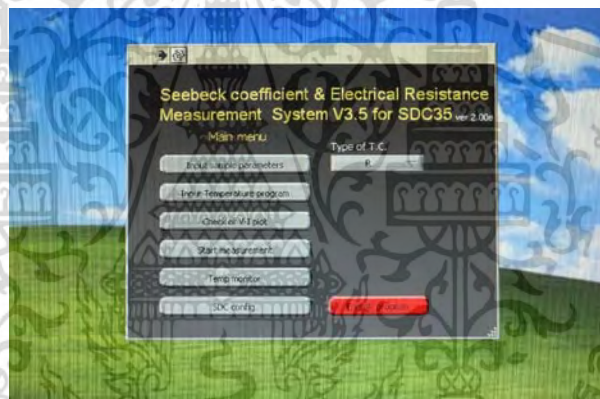
รูปที่ 3.17 แสดงภาพก่อนปิดห้องความร้อน

5. ต่อมาทำการปั๊มเอาอากาศออกเพื่อให้ระบบเป็นสุญญากาศ โดยหมุนเกจวัดความดันต่ำ (compound gauge) ไปที่เปิด OPEN เพื่อดูดเอาอากาศออกจากห้องความร้อนประมาณ 20 นาที แล้วหมุนไปที่ SHUT หลังจากนั้นจึงใส่ก๊าซฮีเลียม (99.999%) โดยหมุน gas inlet ให้เกจวัดอยู่ที่เลข 0 รอบประมาณ 10 นาที ทำซ้ำ 2 รอบ เพื่อทำความสะอาดระบบและไล่ออกไฮโดรเจนซึ่งเป็นอีกหนึ่งสาเหตุทำให้เกิดข้อผิดพลาดในการวัดได้ จากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการเริ่มวัดชิ้นงาน



รูปที่ 3.18 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วปล่อยออก

6. จากนั้นไปที่โปรแกรมควบคุมระบบวัด (Measurement System) เพื่อใส่ค่าเงื่อนไขในการวัด (Input sample parameters) ประกอบไปด้วย ความกว้างของชิ้นงาน ความหนาของชิ้นงาน และระยะห่างระหว่างโพรบ



รูปที่ 3.19 โปรแกรม Seebeck coefficient and Electrical Resistance Measurement System V3.5 for SDC35

7. กำหนดค่าอุณหภูมิที่ทำการวัด (Input Temperature program) โดยวัดทั้งหมด 5 อุณหภูมิ ได้แก่ 50, 100, 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส

8. ตรวจสอบสถานะของการเขียนกราฟ V-I (Check of V-I plot) และเริ่มทำการวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริง ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนด ได้แก่ ความดันทำงานในช่วง $4.0 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}$ mbar การให้ความร้อนกับแผ่นรองรับในช่วงอุณหภูมิ $200 - 400$ °C และการปรับอัตราการไหลของแก๊ส Ar ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ซึ่งจากการวิเคราะห์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ (1) วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบธาตุ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) (2) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะโดยใช้เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (ZEM3) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)

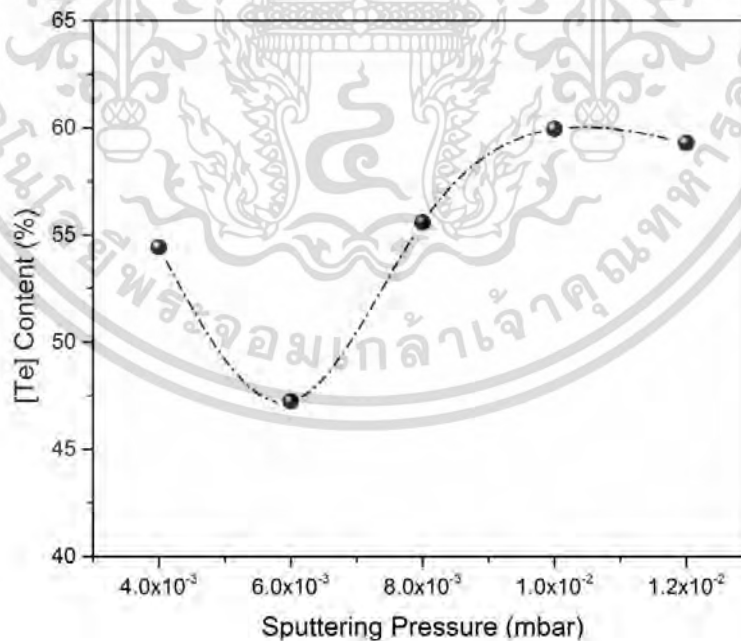
ฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่เคลือบได้ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ และเพื่อเป็นการควบคุมการทดลองเพื่อให้ได้ผลคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ในการวิเคราะห์เราจึงเลือกตัดบริเวณตรงกลางของฟิล์มที่เคลือบได้เพื่อนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ดังรูปที่ 4.1 (b)



รูปที่ 4.1 (a) ภาพถ่ายแผ่นโพลีอิมิตและ (b) โพลีอิมิตที่เคลือบด้วยฟิล์ม Sb_2Te_3

4.2 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)

สัดส่วนของอะตอม [Sb] : [Te] ของฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง EDS จะแสดงในรูปที่ 3. และ ตารางที่ 2. ความดันขณะสเป็คเตอรืงที่ใช้ในกระบวนการปลูก ต้องมีการปรับให้เหมาะสมเพื่อที่จะปลูกฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ได้สัดส่วนทางเคมีนั่นคือ สัดส่วนของอะตอม [Sb] : [Te] ต้องเป็น 2:3. จากการศึกษางานวิจัยต่างๆ ได้พบว่าฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ได้สัดส่วนทางเคมี จะมีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี. ข้อมูลการตรวจสอบสัดส่วนของอะตอมจากเครื่อง EDS แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มที่ใช้ความดันขณะสเป็คเตอรืงต่ำ เช่น 4×10^{-3} mbar, 6×10^{-3} mbar และ 8×10^{-3} mbar จะแสดงลักษณะของฟิล์มที่ไม่ได้สัดส่วนทางเคมี (non-stoichiometric), ในขณะที่ฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันขณะสเป็คเตอรืง 1×10^{-2} mbar และ 1.2×10^{-2} mbar จะมีสัดส่วนทางเคมี [Sb] : [Te] เข้าใกล้ 2:3 นอกจากนี้ปริมาณเทลลูเรียมของฟิล์มจะลดลงจาก 2.389 ไปเป็น 1.790 ตามความดันขณะสเป็คเตอรืงที่เพิ่มขึ้นจาก 4×10^{-3} mbar ถึง 6×10^{-3} mbar และจะเพิ่มขึ้นไปถึง 2.993 ที่ความดันขณะสเป็คเตอรืงที่ 1×10^{-2} mbar. ปริมาณเทลลูเรียมของฟิล์มจะเข้าสู่สภาวะอิ่มตัวที่ความดันขณะสเป็คเตอรืงสูง นั่นแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของความดันขณะสเป็คเตอรืงส่งผลให้อัตราการปลูก และ ปริมาณแอนติโมนีของฟิล์มลดลง เนื่องจากการชนกันของอะตอมใหญ่ (Sb) ในขณะที่ฟิล์มเกิดการเติบโต นอกจากนี้ยังส่งผลถึงองค์ประกอบ และ โครงสร้างของฟิล์มอีกด้วย. นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของปริมาณเทลลูเรียมสามารถอธิบายได้จาก ความดันไอของเทลลูเรียมที่สูงกว่าแอนติโมนี ดังนั้นที่ความดันขณะสเป็คเตอรืงสูงๆ จะส่งผลให้ไอของเทลลูเรียมลดลง สำหรับกลไกการเติบโตของโครงสร้างที่เกิดจากความดันขณะสเป็คเตอรืงที่แตกต่างกันจะคล้ายกับการเกิดฟิล์มบิสมีสเทลลูไรด์ ตามรายงานวิจัยของ Lee และ คณะ.



รูปที่ 4.2 ปริมาณเทลลูเรียม (Te%) ของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 จากเครื่อง EDS ที่เตรียมโดยใช้ความดันสเป็คเตอรืงที่แตกต่างกัน.

ตารางที่ 4.1. องค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากเครื่อง EDS ของฟิล์ม Sb_2Te_3

Sputtered pressure (mbar)	[Sb]:[Te] ratio
4.0×10^{-3}	2 : 2.389
6.0×10^{-3}	2 : 1.790
8.0×10^{-3}	2 : 2.503
1.0×10^{-2}	2 : 2.993
1.2×10^{-2}	2 : 2.913

ผลกระทบจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน

รูปที่ 4.3 แสดงผลกระทบของอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อปริมาณเทลลูเรียมของฟิล์ม Sb_2Te_3 , จะเห็นได้ว่าปริมาณเทลลูเรียมของฟิล์มจะมีการเพิ่มขึ้นตามปริมาณอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มขึ้นได้อีก จากการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนปลูกที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในกระบวนการสับเตอริง อาร์กอนไอออนจะเข้ามามีบทบาทมากขึ้น นั่นคือ ที่สภาวะความดันสูงๆ ระบบจะเต็มไปด้วยอะตอมของแก๊ส ดังนั้นไอออนหลายๆ ชนิดจะพุ่งชนไปกับเป้า อีกทั้งยังมีการชนกันเองระหว่างอะตอมส่งผลให้พลังงานของไอออนที่จะชนกับเป้าหมายนั้นลดลง ดังนั้นที่ความดันสูงๆ (ที่พลังงานเท่าเดิม) จะส่งผลต่ออัตราการปลูกของฟิล์มที่ลดลง เนื่องมาจากความน่าจะเป็นที่จะเกิดการชนกัน และ อะตอมที่ขัดขวาง (แอนติโมนี (Sb) และ เทลลูเรียม Te) ระหว่างเดินทางไปถึงแผ่นรองรับ. ปกติแล้วมวลอะตอมของแอนติโมนี นั้นมากกว่าเทลลูเรียม ดังนั้นการกระเจิงกับอาร์กอนไอออนระหว่างเดินทางไปถึงแผ่นรองรับจะสะท้อนกลับระหว่างอะตอมของแอนติโมนีมากกว่าเทลลูเรียม จนในที่สุดธาตุแอนติโมนีจะลดลง และ ส่งผลต่อองค์ประกอบของฟิล์ม.

ผลกระทบจากการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูก

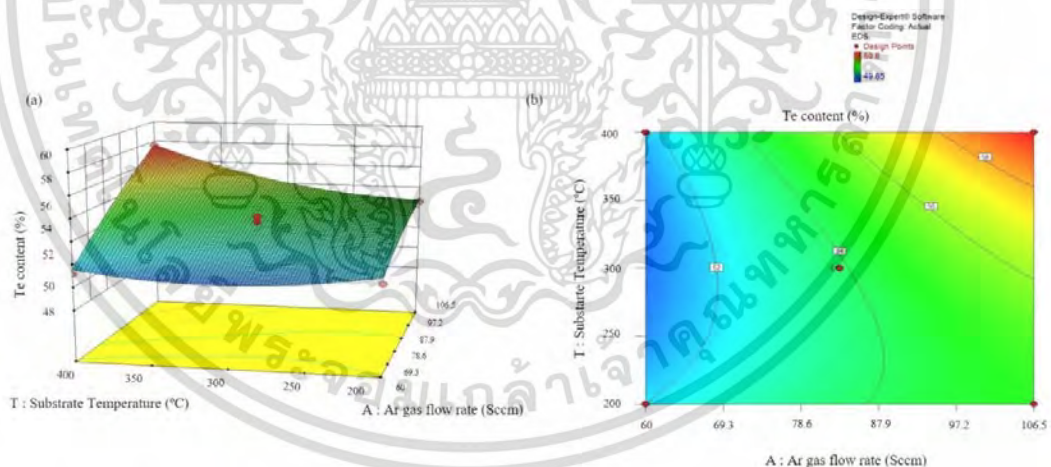
ผลกระทบจากการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกต่อปริมาณเทลลูเรียมของฟิล์มจะแสดงใน รูปที่ 3 เราพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยจะขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน และการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูก

1. ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน 60 sccm, พบว่า %Te จะลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกจาก 200 ถึง $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. ซึ่งจะคล้ายกับฟิล์มที่ใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน 83.25 sccm, %Te จะลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกจาก 150 ถึง $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. กระบวนการระเหยของเทลลูเรียมจะถูกนำมาอธิบายเกี่ยวกับกลไกที่เกิดขึ้นนี้ โดยปกติแล้วจะพบว่าการระเหยจะเกิดจากอะตอมที่มีความดันไอสูงบนแผ่นรองรับที่ยังร้อนอยู่

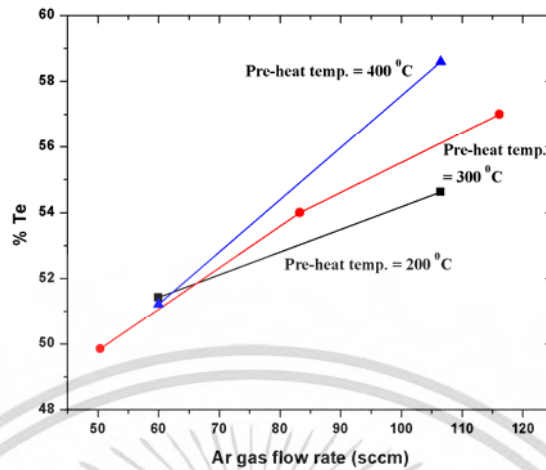
นอกจากนี้ความดันไอของเทลลูเรียมจะสูงกว่าแอนติโมนี ดังนั้นการระเหยของเทลลูเรียมจึงส่งผลให้ %Te ลดลง ในขณะที่การระเหยของแอนติโมนีนี้นั้นจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 °C.

2. ที่อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนที่ 106.5 sccm และให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกที่สูงพอ จะส่งผลให้ %Te เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกเพิ่มขึ้นจาก 200 ถึง 400 °C. ซึ่งจะคล้ายกับฟิล์มที่ใช้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน 83.25 sccm, %Te จะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกเพิ่มขึ้นจาก 300 ถึง 450 °C. กลไกนี้สามารถอธิบายได้ด้วยการการ รั่ว-สเปค ของเทลลูเรียมที่สะสมในพลาสมา สำหรับช่วงแรก ที่ให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกสูงๆ จะทำให้อะตอมของเทลลูเรียมเกิดการระเหยขึ้น โดยอะตอมเหล่านั้นจะไม่สามารถตกกลับลงมาได้ เนื่องจากแผ่นรองรับที่ยังคงร้อนอยู่ จึงทำให้เกิดการสะสมไอของเทลลูเรียมมากขึ้น จนกระทั่งอุณหภูมิของแผ่นรองรับลดลง จึงทำให้อะตอมเหล่านั้นตกกลับ และ ส่งผลให้สัดส่วนองค์ประกอบของเทลลูเรียมเพิ่มขึ้นอย่างมาก.

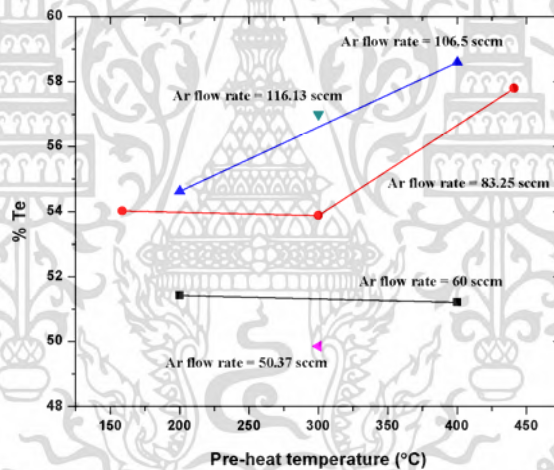
ปกติแล้วสเปคเตอรียิลด์ (อะตอม/ไอออน) ของแอนติโมนีนี้นั้นมากกว่าเทลลูเรียม ดังนั้นการสเปคเตอรียิลด์จากเป้าที่เป็นอัลลอยจะทำให้เกิดฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่มีความบกพร่องของเทลลูเรียม, อย่างไรก็ตามการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกที่สูงขึ้น รวมไปถึงความดันขณะสเปคเตอรียิลด์ที่สูง จะช่วยเพิ่มการแพร่ของอะตอมสเปคเตอรียิลด์อะตอม และ การฟอร์มตัวของฟิล์ม Sb_2Te_3



รูปที่ 4.3 Response surface curve (a) และ contour plots (b) ของปริมาณ Te ในฟิล์ม Sb-Te ที่พยายากรณ์จากแบบจำลองสมการกำลังสอง.



รูปที่ 4.4. ผลกระทบจากอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนต่อฟิล์ม Sb_2Te_3



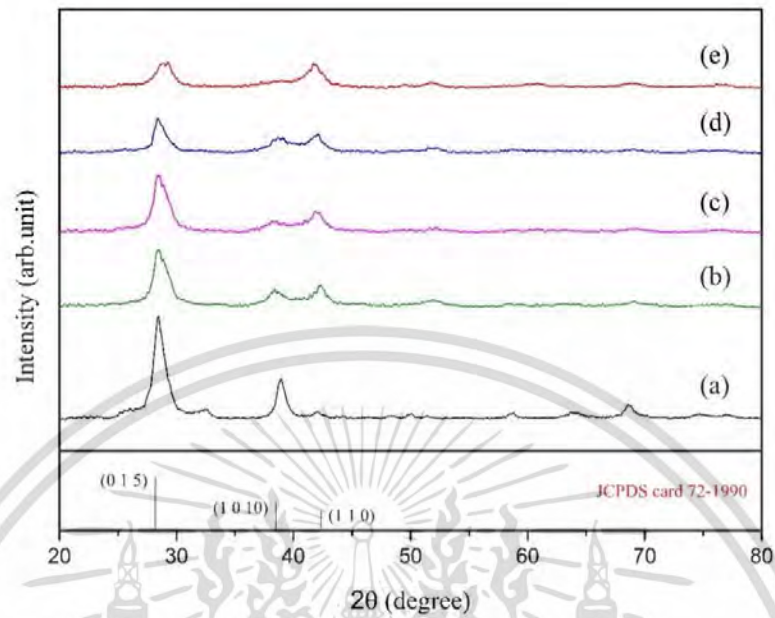
รูปที่ 4.5 ผลกระทบจากการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกต่อฟิล์ม Sb_2Te_3

4.3 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)

รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ปลูกด้วยความดันขณะสเป็คเตอริงที่แตกต่างกันโดยกำหนดให้ (a) 4×10^{-3} mbar, (b) 6×10^{-3} mbar (c) 8×10^{-3} mbar, (d) 1.0×10^{-2} mbar และ (e) 1.2×10^{-2} mbar. พีคของการเลี้ยวเบนทั้งสามจุดบ่งบอกถึง โครงสร้างของ Sb_2Te_3 [Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) card 72-1990] ที่มีมุม 2θ 28.40° , 38.73° และ 42.40° ซึ่งสะท้อนออกมาจากระนาบของ Sb_2Te_3 (015), (1010) และ (110). สเปกตรัม XRD ของฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ความดันขณะสเป็คเตอริงที่ 4×10^{-3} mbar (รูปที่ 4.6 (a)) แสดงให้เห็นถึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

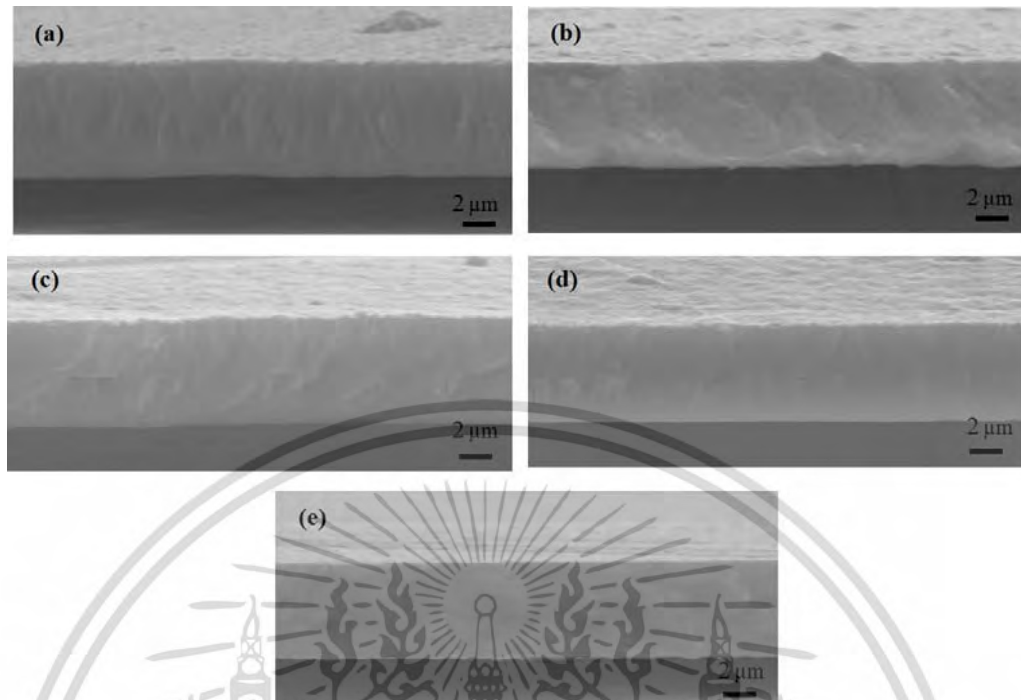
โครงสร้างแบบพหุผลึกที่ระนาบ (015), (1010) และ (110). เมื่อเทียบกับฟิล์มตัวอื่นๆ ที่ปลูกด้วยความดันขณะสับเตอริงที่สูงขึ้นจาก 6×10^{-3} ถึง 1.2×10^{-2} mbar จะเห็นได้ว่าความเป็นผลึกของฟิล์มที่ลดลง ซึ่งจะสามารถสังเกตได้จากทั้งสามระนาบ (015), (1010) และ (110) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (b-e). ขนาดเกรนของฟิล์มจะถูกคำนวณจากระนาบโดดเด่น (015) โดยสมการ Debye-Scherrer equation $D = k\lambda/\beta\cos\theta$, โดยที่ k คือ ค่าคงที่ 0.9, λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (0.154056 nm), β คือ การวัดค่าความยาวคลื่นบริเวณกึ่งกลางจากยอดคลื่น (Full-width at half-maximum (FWHM)), และ θ คือ มุมตกกระทบ. ขนาดของเกรนมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยจาก 6.34 ไปเป็น 4.77 nm ตามการเพิ่มขึ้นของความดันขณะสับเตอริงจาก 4×10^{-3} mbar ไปถึง 1.2×10^{-2} mbar, ตามลำดับ. จะเห็นได้ว่าฟิล์มที่ใช้ความดันขณะสับเตอริงที่สูง จะส่งผลให้ขนาดของเกรนนี้นั้นเล็กลง รวมไปถึงความเป็นผลึกของฟิล์ม จากตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์จาก XRD ของฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่คำนวณจากระนาบโดดเด่น (015) ความเครียดภายในโครงสร้าง (ϵ) และ ความบกพร่องของผลึก (δ) ของฟิล์มสามารถประมาณการได้จากสมการ $\epsilon = \beta\cos\theta/4$ และ $\delta = 1/D^2$ ความเครียดของฟิล์มบ่งบอกถึง ความไม่สมบูรณ์ภายในแลคทิกซ์ ที่ถูกสร้างขึ้นในระหว่างกระบวนการปลูก โดยจะขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ในการสับเตอริง ความเครียดของฟิล์มในงานวิจัยนี้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความดันสับเตอริงที่เพิ่มขึ้น ซึ่งฟิล์มที่มีความเครียดน้อยที่สุด จะถูกพบในฟิล์มที่ปลูกโดยใช้ความดันสับเตอริง 6×10^{-3} mbar นั้นบ่งบอกถึงการจัดเรียงตัวที่ดีของแลคทิกซ์. สำหรับความบกพร่องของผลึกคือ ความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่เกิดขึ้นในระหว่างการเติบโตของฟิล์มบาง ซึ่งความบกพร่องของผลึก หรือ ความเครียด ภายในฟิล์มจะเพิ่มขึ้นตามความดันสับเตอริงแบบแปรผันตรงต่อกัน จากผลลัพธ์นี้สามารถสรุปได้ว่า การใช้ความดันสับเตอริงต่ำๆ จะช่วยเพิ่มความเป็นผลึก และขนาดของเกรนของฟิล์ม Sb_2Te_3 เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพลังงานจลน์ของอะตอม ที่หลุดออกมาจากเป้า Sb_2Te_3 ที่ความดันสับเตอริงต่ำๆ จึงส่งผลให้ฟิล์มมีโครงสร้างผลึกที่ดีขึ้น โดยปกติแล้ว เมื่อความดันสับเตอริงสูงขึ้น ความหนาแน่นของแก๊สอาร์กอนภายในตู้สุญญากาศ จะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ระยะทางอิสระเฉลี่ย (mean free path) ของอนุภาคสับเตอริงมีคาลดลง เนื่องจากความหนาจะเป็นในการที่อนุภาคสับเตอริงเกิดการชน กับ โมเลกุลของแก๊สอาร์กอนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้พลังงาน และความคล่องตัวของอนุภาคในระหว่างกระบวนการแพร่สู่พื้นผิวของแผ่นรองรับนั้น มีค่าลดลง ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างผลึกขนาดเล็ก.



รูปที่ 4.6 XRD สเปกตรัมของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่เตรียมโดยใช้ความดันสputtering ที่แตกต่างกัน: (a) 4×10^{-3} mbar, (b) 6×10^{-3} mbar, (c) 8×10^{-3} mbar, (d) 1×10^{-2} mbar และ (e) 1.2×10^{-2} mbar.

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของฟิล์ม Sb_2Te_3

Sample: Sb_2Te_3 Sputtering Pressures(mbar)	2θ (degrees)	FWHM (radian)	Grain size D (nm)	Dislocation density δ (E^{+15} lin/m^2)	Strain ($\text{lin}^{-2}\text{m}^{-4}$) (E^{-3})
4.0×10^{-3}	28.53°	0.0225	6.34	24.87	5.46
6.0×10^{-3}	28.64°	0.0275	5.18	37.26	6.68
8.0×10^{-3}	28.58°	0.0226	6.32	25.03	5.48
1.0×10^{-2}	28.64°	0.0273	5.23	36.55	6.61
1.2×10^{-2}	28.94°	0.0299	4.77	43.95	7.25



รูปที่ 4.7. ภาพตัดขวางของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 จากเครื่อง SEM ที่เตรียมโดยใช้ความดันสปีดเตอริงที่แตกต่างกัน: (a) 4×10^{-3} mbar, (b) 6×10^{-3} mbar, (c) 8×10^{-3} mbar, (d) 1×10^{-2} mbar และ (e) 1.2×10^{-2} mbar.

รูปที่ 4.7. แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มจากเครื่อง SEM ของฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ปลูกโดยใช้ความดันสปีดเตอริงที่แตกต่างกัน โดยกำหนดให้ (a) 4×10^{-3} mbar, (b) 6×10^{-3} mbar (c) 8×10^{-3} mbar, (d) 1.0×10^{-2} mbar และ (e) 1.2×10^{-2} mbar. โดยฟิล์มที่ปลูกด้วยความดันสปีดเตอริงแตกต่างกัน จะแสดงความแตกต่างของลักษณะทางสัณฐานวิทยาเพียงเล็กน้อย และ ที่สภาวะความดันขณะสปีดเตอริงต่ำๆ ฟิล์มจะมีเกรนที่ใหญ่, ลักษณะพื้นผิวที่เรียบ รวมถึงมีลักษณะการยึดติดกันของอนุภาค. สำหรับความหนา และ อัตราการปลูกของฟิล์ม จะมีค่าลดลงเล็กน้อย เมื่อความดันขณะสปีดเตอริงมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ความหนาของฟิล์มมีค่าประมาณ 630 – 700 nm และ อัตราการปลูกมีค่าประมาณ 31 ถึง 35 nm ต่อ min.

เราได้ทำการเลือกฟิล์มตัวอย่างทั้งหมด 4 ชั้น ที่มี %Te แตกต่างกัน โดยจะกำหนดเป็นฟิล์ม A,B,C และ D สำหรับการวิเคราะห์เชิงโครงสร้าง และ พิจารณา. จากการวิเคราะห์ฟิล์มด้วย XRD ค่าต่างๆ ที่เกี่ยวข้องจะถูกสรุปอยู่ในตารางที่ 4.3

XRD สเปกตร้าของฟิล์มที่มี %Te แตกต่างกันจะแสดงอยู่ในรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่าฟิล์ม A,B,C และ D แสดงลักษณะของพหุผลึกโดยมีระนาบที่โดดเด่นอยู่ที่มุม 28.28° , 28.33° , 28.29° และ 28.20° ตามลำดับ. จากฐานข้อมูล (JCPDS 72-1990) พบว่าที่มุม 28.28° แสดงระนาบ (015) ของโครงสร้างฟิล์ม Sb_2Te_3 มุมการเลี้ยวเบนของฟิล์มจะมีการเลื่อนไปทางมุมที่ต่ำลงเพียงเล็กน้อย นั้นแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นขึ้นของระยะห่างระหว่างชั้นของอนุภาคภายในโครงสร้างผลึก สำหรับขนาดเกรนของฟิล์มสามารถคำนวณได้จากสมการ Debye-Scherrer equation ดังแสดงในสมการ

$D = k\lambda/\beta\cos\theta$ โดยที่ k คือ ค่าคงที่ 0.9, λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (0.154056 นาโนเมตร), β คือ การวัดค่าความยาวคลื่นบริเวณกึ่งกลางจากยอดคลื่น (Full-width at half-maximum (FWHM)), และ θ คือ มุมตกกระทบ จากการคำนวณจะเห็นได้ว่าฟิล์ม A,B,C และ D แสดงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก เกรนขนาดใหญ่จะถูกพบภายในฟิล์ม A โดยมีขนาด 21.03 nm และขนาดผลึกจะลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการใช้ของแก๊สอาร์กอน โดยปกติแล้วการลดลงของความดันขณะสเปคโตริง จะส่งผลให้ความหนาแน่นของอนุภาคแก๊สในระบบเบาบางขึ้น จึงทำให้พลังงานของอนุภาคเพิ่มขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นจะเป็นที่เกิดการชนกันระหว่างอนุภาคนั้นลดลง ส่งผลให้อนุภาคมีพลังงาน และ ความคล่องตัวสูงสำหรับการแพร่บนพื้นผิวฟิล์ม สุดท้ายจึงส่งผลให้เกิดโครงสร้างผลึกที่มีขนาดใหญ่ อันเนื่องมาจากการแพร่บนพื้นผิวฟิล์มของอะตอม.

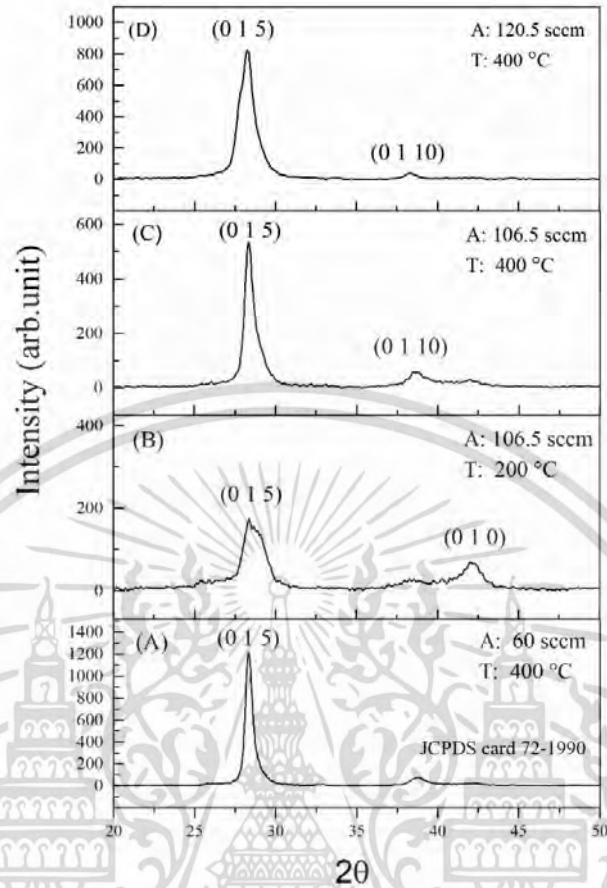
ผลกระทบจากการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์ม Sb_2Te_3 ได้ถูกตรวจสอบ และ พบว่าการให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นได้ไปส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น จากการเปรียบเทียบฟิล์ม B และ C จะเห็นได้ว่าฟิล์ม C ที่ให้อุณหภูมิ 400 °C มีขนาดของเกรน 13.73 nm ซึ่งใหญ่กว่า B ที่ให้อุณหภูมิ 200 °C. ความเครียดภายในโครงสร้างขนาดเล็กของฟิล์ม (ε) หมายถึง สัดส่วนของแลคทิซพารามิเตอร์ กับ ผลึกเดี่ยวมาตรฐานที่มีองค์ประกอบของอะตอมเหมือนกัน สำหรับความเครียดของโครงสร้างขนาดเล็กสามารถประมาณการได้จากสมการ

$$\varepsilon = \beta \cos \frac{\theta}{4}$$

พีคของระนาบ (015) ที่แสดงอยู่ในฟิล์มทุกตัวแสดงถึงการเลื่อนไปทางมุมที่ต่ำลง นั่นแสดงว่า แลคทิซพารามิเตอร์ของฟิล์มมีการขยายออก นอกจากนั้นความเครียดภายในโครงสร้างขนาดเล็กของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ได้ถูกทำการตรวจสอบเมื่อไม่นานมานี้ โดยมีการรายงานว่าผลกระทบจากความเครียดภายในโครงสร้างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการระบายความร้อน นอกจากนี้ความหนาแน่นของการผิดรูป (δ) คือ ความยาวของระยะการผิดรูปของผลึกต่อหนึ่งหน่วยของผลึกดังแสดงในสมการ

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

การผิดรูปคือ ความบกพร่องของผลึกที่เกิดขึ้นในขณะการเจริญเติบโตของฟิล์ม หน่วยกำลังของ δ จะอยู่ที่ 10^{15} m^{-2} . จากการพิจารณาฟิล์ม A,C และ D ค่า δ จะเพิ่มขึ้นตามอัตราการใช้ของแก๊สอาร์กอนที่เพิ่มขึ้น และ ผลลัพธ์นี้ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของพวกเราก่อนหน้านี้ นอกจากนี้ค่า δ จะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของแผ่นรองรับก่อนการปลูก (ฟิล์ม B และ C) ปกติแล้วในวัสดุประเภทผลึกอะตอมของการผิดรูปจะครอบครองพื้นที่บริเวณใกล้เคียงกับขอบเขตของเกรน การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแผ่นรองรับ จะช่วยเพิ่มการแพร่ของอนุภาคบนพื้นผิว และ ช่วยลดการผิดรูปของผลึก จากผลลัพธ์นี้สามารถสรุปได้ว่าค่า ε และ δ จะเพิ่มขึ้นโดยการใช้อัตราการใช้ของแก๊สอาร์กอนที่สูง และ อุณหภูมิของแผ่นรองรับที่ต่ำ.



รูปที่ 4.8 XRD spectra ของฟิล์มที่ปลูกด้วยอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน และการให้อุณหภูมิกับแผ่นรองรับก่อนการปลูกที่แตกต่างกัน.

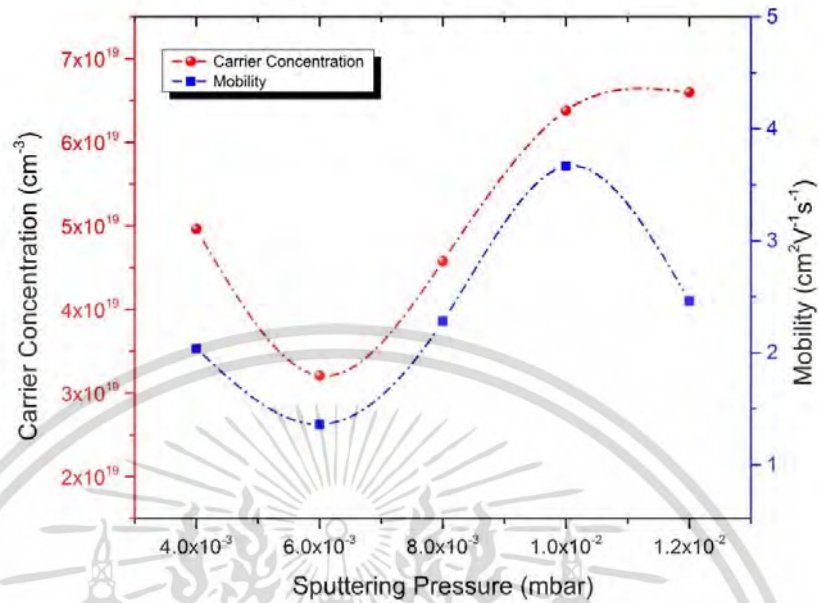
ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์จาก XRD ที่คำนวณด้วยระนาบ (015)

Sample number	Ar gas flow-rate : substrate temperature	2θ (degrees)	FWHM (radian)	Crystal size (nm)	Dislocation density δ (E^{+15} lin/ m^2)	Strain ($lin^{-2}m^{-4}$) (E^{-3})
A	60 sccm : 400 °C	28.2875°	0.00679	21.03	2.259	1.647
B	106.5 sccm : 200 °C	28.3383°	0.01678	8.51	13.793	4.070
C	106.5 sccm : 400 °C	28.2967°	0.01040	13.73	5.301	2.523
D	121.5 sccm : 400 °C	28.2059°	0.01120	12.75	6.148	2.717

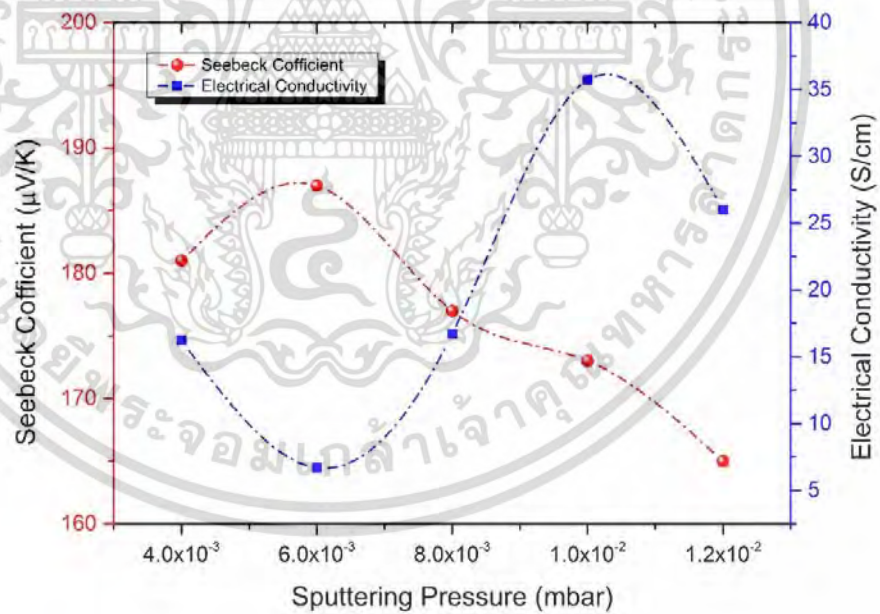
4.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties)

สมบัติเชิงไฟฟ้าในที่นี่จะพูดถึง สภาพความนำไฟฟ้า (σ), ความหนาแน่นของพาหะ (n), และ ความคล่องตัว (μ) ของฟิล์ม ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับ สมบัติเชิงโครงสร้าง และองค์ประกอบทางเคมี นั่นคือ สัดส่วนอะตอมของ [Sb] : [Te]. ค่าความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มมีค่าลดลงจาก 4.97×10^{19} ถึง $3.21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ตามความดันขณะสับเตอริงที่เพิ่มขึ้นจาก 4×10^{-3} ถึง $6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. หลังจากนั้น ค่าความหนาแน่นของพาหะจะเพิ่มขึ้นไปถึง $6.38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ภายในฟิล์มที่ได้สัดส่วนทางเคมี หรือที่ความดันขณะสับเตอริง $1.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, ดังแสดงในรูปที่ 4.9 การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะ นั้นเกิดจากลดลงของความบกพร่องผลึก แบบแอนติไซด์ ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของแอนติโมนีด้วยเทลลูเรียมภายในฟิล์มที่ได้สัดส่วนทางเคมี. สำหรับความสัมพันธ์ของความคล่องตัว และความดันขณะสับเตอริง จะแสดงในรูปที่ 4.9 ความคล่องตัวของพาหะจะมีค่าอยู่ในช่วง 1.3 ถึง $3.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามความดันขณะสับเตอริงแบบแปรผันตรงต่อกัน โดยปกติแล้วความคล่องตัวของพาหะจะเกี่ยวข้องกับ ความหนาแน่นของพาหะ อีกทั้งยังขึ้นอยู่กับความบกพร่องของผลึกในวัสดุเซมิคอนดักเตอร์. สำหรับฟิล์มที่ไม่ได้สัดส่วนทางเคมี ผลึกที่บกพร่องจำนวนมากจะทำให้ความหนาแน่นของพาหะมีค่าลดลง นอกจากนี้การที่ความคล่องตัวของพาหะ จะมีค่าลดลงเนื่องมาจากการลดลงของขนาดเกรนอีกที ปกติแล้วเกรนขนาดเล็กจะส่งผลต่อความหนาแน่นของขอบผลึก (grain-boundary density) และ การกระเจิงของพาหะ. อย่างไรก็ตามค่าความคล่องตัวในงานวิจัยนี้มีค่าต่ำกว่างานวิจัยอื่นๆ เนื่องจากเกรนที่มีขนาดเล็ก และ ความเป็นผลึกต่ำ. สำหรับค่าสภาพความนำไฟฟ้าของฟิล์ม สามารถหาได้จากสมการ $\sigma = n\mu q$, ซึ่ง q คือ พาหะของประจุไฟฟ้า, ดังแสดงในรูปที่ 4.10 การนำไฟฟ้าจะสอดคล้องกับความหนาแน่นของพาหะ และ สภาพคล่องตัวของพาหะ โดยฟิล์มที่ได้สัดส่วนทางเคมีที่ใช้ความดันขณะสับเตอริงที่ $1.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ จะแสดงการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ 35.7 S cm^{-1} .

ปกติแล้วค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเกี่ยวข้องกับ ความหนาแน่นของพาหะ ในกรณีที่เป็นผลึกเซมิคอนดักเตอร์ชนิด P ซึ่งอ้างอิงจากสถิติของโบลทซ์มันน์, สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสามารถหาได้จากสมการ $S = \left(\frac{k}{q}\right) [r + C - \ln n]$, ซึ่ง k คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์, q คือ พาหะของประจุไฟฟ้า, r คือ ค่าการกระเจิงขึ้นอยู่กับกลไกของการกระเจิง ($r = -\frac{1}{2}$ สำหรับการกระเจิงในแลคทิกซ์, $r = \frac{3}{2}$ สำหรับการกระเจิงของสารเจือที่ถูกล้ออินซ์), C คือค่าคงที่. จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ. และ การเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเกี่ยวข้องกับการลดลงของความหนาแน่นพาหะ ซึ่งผลลัพธ์นี้จะเห็นได้ถึง ความสอดคล้องกับทฤษฎี. สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ได้สัดส่วนทางเคมีจะอยู่ที่ $173 \text{ } \mu\text{V/K}$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าซีเบคจากฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ได้สัดส่วนทางเคมี จากงานวิจัยของฟานบิง และคณะ. นอกจากนี้ค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า ($S^2\sigma$) ของฟิล์มสามารถคำนวณได้จากการคูณกันของ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคยกกำลังสอง กับ ค่าสภาพการนำไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าของฟิล์มที่ได้สัดส่วนทางเคมีจะมีค่าสูงสุดจะอยู่ที่ $1.06 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ อย่างไรก็ตามค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ยังมีค่าที่ต่ำกว่างานวิจัยอื่น ที่มีการนำฟิล์มไปทำการแอลนิตที่ 400 และ $250 \text{ } ^\circ\text{C}$. (22.6×10^{-4} และ $18.02 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$). ความเป็นผลึกต่ำจะส่งผลต่อค่าสภาพคล่องตัว และ การนำไฟฟ้าที่แย่มาก การทำงานวิจัยนี้เราจึงแนะนำว่ากำลังไฟฟ้าของสับเตอริง และ อุณหภูมิของการแอลนิต ควรจะได้รับการปรับหาเงื่อนไขที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มความเป็นผลึกที่ดีขึ้น.

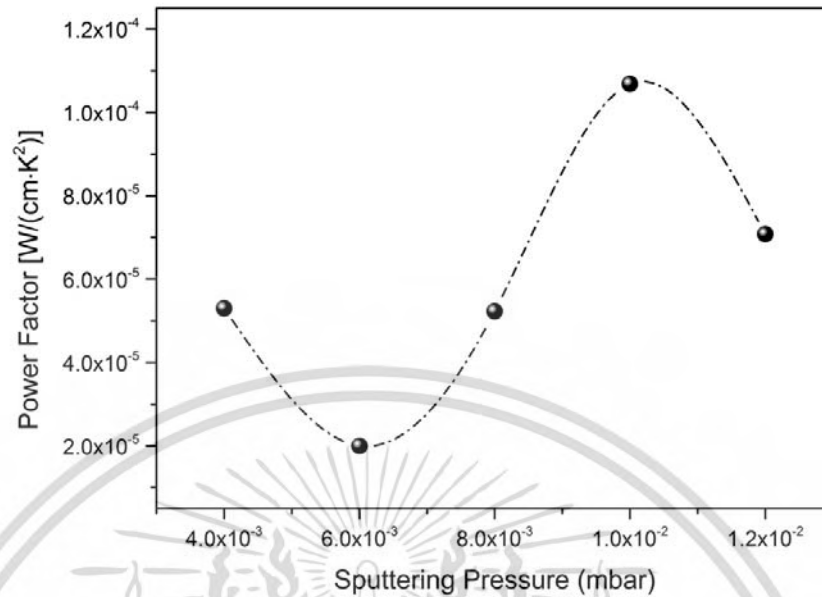


รูปที่ 4.9 ค่าความหนาแน่นพาหะ และค่าสภาพคล่องตัวของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ที่เตรียมโดยใช้ความดันสputtering ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.10 ค่าสภาพการนำไฟฟ้า และ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เตรียมโดยใช้ความดันสputtering ที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 ค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เตรียมโดยใช้ความดันสเปตเตอริงที่แตกต่างกัน

เพื่อความเข้าใจที่ดีขึ้นในเรื่องของสมบัติการส่งถ่ายพลังงานภายในฟิล์ม Sb_2Te_3 จึงได้ทำการตรวจสอบปรากฏการณ์ฮอลล์ ณ อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาเกี่ยวกับความหนาแน่น และความคล่องตัวของพาหะ ซึ่งจะเห็นได้ถึงความแตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างฟิล์ม A, B, C และ D.

รูปที่ 4.12 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของพาหะ กับ ปริมาณเทลลูเรียม (%Te) จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของพาหะเพิ่มขึ้นจาก 3.6×10^{19} ถึง $2.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ตามปริมาณเทลลูเรียมที่เพิ่มขึ้นจาก 51.22 ถึง 58.60% การเพิ่มขึ้นนี้เกิดจากการแทนที่ของแอนติโมนี ด้วยเทลลูเรียมทำให้เกิดความบกพร่องของผลึก (การที่อะตอมของเทลลูเรียมเข้าไปแทรกตัวที่แลตทิซของแอนติโมนี) ภายในบริเวณของเกรน ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ Fang และ คณะ. อย่างไรก็ตามความหนาแน่นของพาหะของฟิล์ม D จะอยู่ที่ประมาณ $5.10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. นั่นแสดงว่าการเข้าแทนที่ของเทลลูเรียมในแอนติโมนีนั้นลดลง เมื่อ %Te เข้าใกล้สัดส่วนทางเคมี ดังนั้นการที่ฟิล์มได้สัดส่วนทางเคมีที่เหมาะสม จะแสดงบทบาทในการลดความหนาแน่นของพาหะลง จากงานวิจัยอื่นๆ ได้รายงานว่าฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ได้สัดส่วนทางเคมี จะมีค่าความหนาแน่นของพาหะอยู่ที่ประมาณ $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

รูปที่ 4.12 (b) แสดงความคล่องตัวของพาหะ (μ) ตามปริมาณเทลลูเรียม (%Te) จะเห็นได้ว่าฟิล์ม B มีค่าความคล่องตัวที่ต่ำ เนื่องจากโครงสร้างผลึกที่ไม่ดี ซึ่งจะเห็นได้ชัดจากรูปที่ 4, จากงานวิจัยของ Bassi และ คณะได้รายงานว่าค่าความคล่องตัวที่ดีจะพบอยู่ในฟิล์มที่ได้สัดส่วนทางเคมีเท่านั้น นั่นหมายความว่าฟิล์มที่ไม่ได้สัดส่วนทางเคมีจะมีค่าความคล่องตัวที่ต่ำกว่า, ดังนั้นการได้สัดส่วนทางเคมีของฟิล์มจะส่งผลดีต่อความคล่องตัวของพาหะ.

รูปที่ 4.13 แสดงถึงศักยภาพของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณอุณหภูมิในการวัดที่เพิ่มขึ้นจาก 50 ถึง 250 °C. โดยจะเห็นได้ว่าค่าซีเบคจะแสดงแนวโน้มเชิงบวกตลอดช่วงอุณหภูมิ นั่นแสดงถึงการนำของโฮล. ค่าซีเบคที่สูงที่สุดจะพบในฟิล์ม B โดยมีค่าอยู่ที่ 200 ถึง 220 $\mu\text{V/K}$. อย่างไรก็ตามฟิล์ม A แสดงค่าซีเบคที่ต่ำที่สุดอยู่ที่ประมาณ 110 ถึง 120 $\mu\text{V/K}$

โดยปกติแล้วค่าซีเบค จะแปรผันตรงกับอุณหภูมิของการวัด และ จะแปรผกผันกับความหนาแน่นของพาหะ. แต่จากงานวิจัยของ Jeremy และที่คณะได้พบว่าความหนาแน่นของการผิดรูป เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคอีกด้วย ดังแสดงในสมการ

$$S_i = \frac{1}{(eT)} \left[\frac{\langle E_T \rangle}{\langle I \rangle} - E_F \right]$$

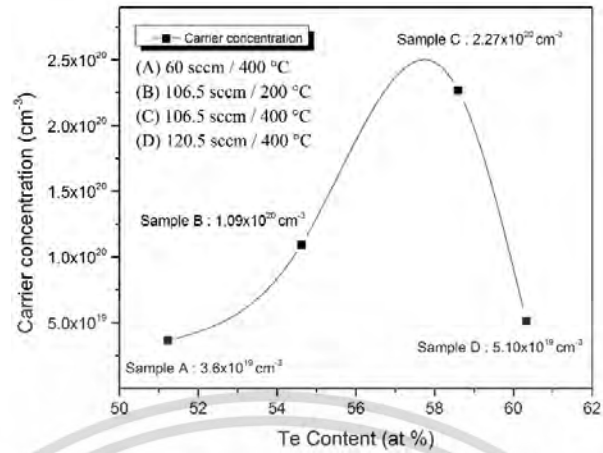
โดยที่ E_T คือ Fermi energy
 e คือ magnitude of the electron charge
 $\langle I \rangle$ คือ relaxation time
 T คือ absolute temperature

ค่า $\langle I \rangle$ จะลดลงตามความหนาแน่นของการผิดรูปที่เพิ่มขึ้น จากผลลัพธ์นี้ทำให้เราเข้าใจมากขึ้นเกี่ยวกับการกระเจิงกับผลึกที่บกพร่อง แล้วไปส่งผลให้เอนโทรปี หรือ ความไม่เป็นระเบียบที่อาจจะเกิด นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นพร้อมด้วยการไหลของประจุภายในระบบ นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นของการผิดรูปของฟิล์ม A,B,C และ D มีค่า 2.26×10^{15} , 13.79×10^{15} , 5.30×10^{15} และ $6.15 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, ตามลำดับ. แม้ว่าความหนาแน่นของการผิดรูปของฟิล์ม C จะใกล้เคียงกับฟิล์ม D แต่หว่าค่าความหนาแน่นของพาหะของฟิล์ม C นั้นน้อยกว่าฟิล์ม D ประมาณหนึ่งอเดอร์, ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์ม C นั้นมีนัยสำคัญแตกต่างจากฟิล์ม D. สำหรับฟิล์ม A จะเป็นกรณีที่ค่าความหนาแน่นของการผิดรูปมีความสำคัญมากกว่าความหนาแน่นของพาหะ แม้ว่าค่าความหนาแน่นของพาหะน้อยที่สุด แต่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคก็ยังคงต่ำกว่าฟิล์มตัวอื่นๆ. ซึ่งจากผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่า ค่าความหนาแน่นของการผิดรูปนั้นส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค.

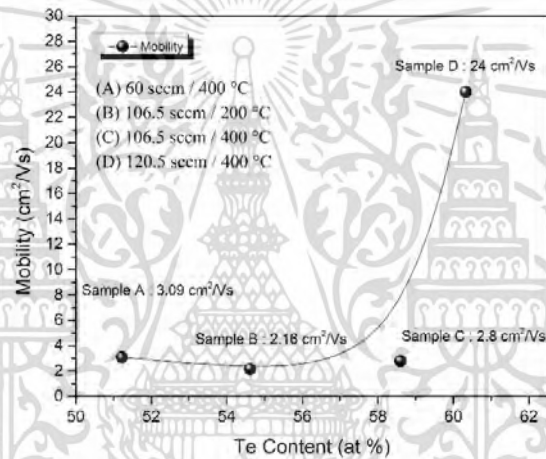
นอกจากนี้ เราได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสภาพความนำไฟฟ้าของฟิล์ม พบว่ามีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.14 แสดงถึงลักษณะของสารกึ่งตัวนำ โดยจะเห็นได้ว่าฟิล์ม D มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด เนื่องจากได้ผลประโยชน์จากการลดลงของความหนาแน่นของพาหะ และ การเพิ่มขึ้นของความคล่องตัว ดังนั้นฟิล์ม D จึงมีค่าสภาพความนำไฟฟ้าจะมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 600 S/cm ที่อุณหภูมิ $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

รูปที่ 4.15 แสดงค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (PF) ของฟิล์ม Sb_2Te_3 ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน ค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าคือ ความสามารถที่วัสดุสามารถผลิตพลังงานออกมาเนื่องจากอุณหภูมิที่ต่างกัน โดยสามารถคำนวณได้จากการคูณกันของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสอง และ สภาพความนำไฟฟ้า ($S^2\sigma$) ณ อุณหภูมิที่กำหนด จะเห็นได้ว่าค่าอุณหภูมินั้นมีผลอย่างมาก กับค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าเนื่องจากสภาพการนำไฟฟ้า จึงทำให้ฟิล์ม D มีค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ $2.0 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ ที่อุณหภูมิ $250 \text{ }^\circ\text{C}$. ซึ่งเมื่อเทียบกับงานของ Zheng และ คณะ พวกเขาได้ทำการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม ZnSb ที่ปลูกโดยเทคนิค magnetron co-sputtering และ แอลนีลด้วยอุณหภูมิ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 h . ซึ่งค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าสูงสุดจะใกล้เคียงกับงานวิจัยนี้โดยจะอยู่ที่ $1.87 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^2$ อย่างไรก็ตามข้อดีของงานนี้คือ เราไม่ได้ใช้การแอลนีล และใช้อุปกรณ์ในการทดลองน้อยกว่า.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



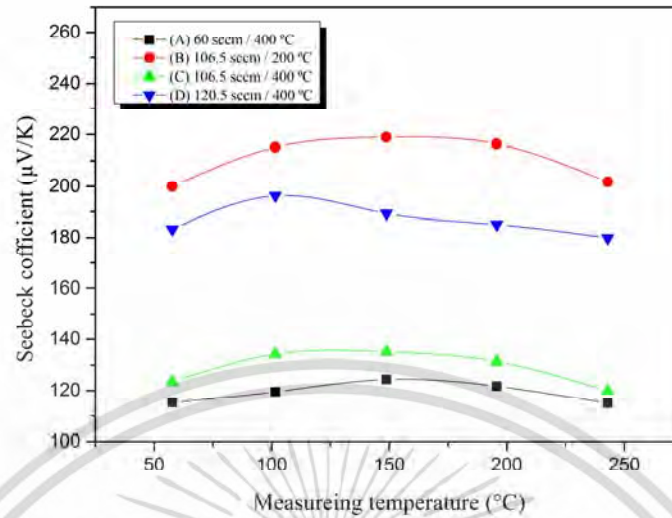
(a)



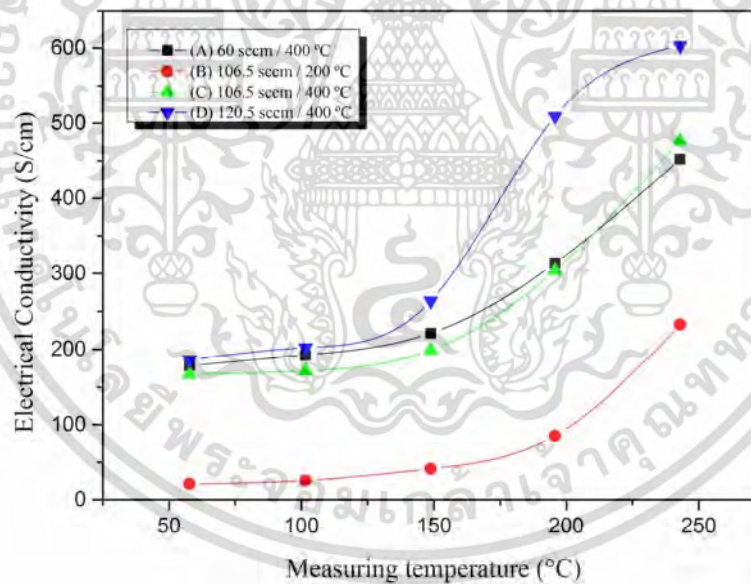
(b)

รูปที่ 4.12 (a) ค่าความหนาแน่นของพาหะ และ (b) ค่าความคล่องตัว ณ อุณหภูมิห้องของฟิล์ม A,B,C และ D ที่มี %Te แตกต่างกัน.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

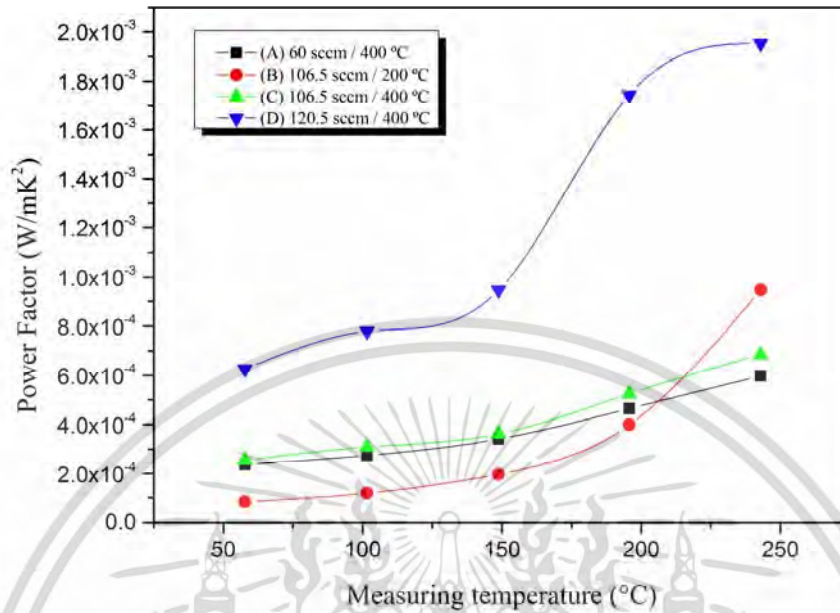


รูปที่ 4.13 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เปลี่ยนแปลง ณ อุณหภูมิต่างๆ ของฟิล์ม A, B, C และ D ที่มี %Te แตกต่างกัน



รูปที่ 4.14 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง ณ อุณหภูมิต่างๆ ของฟิล์ม A,B,C และ D ที่มี %Te แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 ค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง ณ อุณหภูมิต่างๆ ของฟิล์ม A,B,C และ D ที่มี %Te แตกต่างกัน.

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการเคลือบฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเป็คเตอริงลงบนโพลีอิมิต (PI) เพื่อศึกษาผลของความดันทำงาน การให้ความร้อนกับแผ่นรองรับและอัตราการไหลของแก๊สต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 โดยกำหนดความดันทำงานในช่วง $4.0 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}$ mbar อุณหภูมิแผ่นรองรับ 200 - 400 °C จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นที่กล่าวมานั้นสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1) การเปลี่ยนแปลงความดันทำงาน (working pressure) ในกระบวนการสเป็คเตอริงสามารถควบคุมโครงสร้างฟิล์มในระดับจุลภาค และองค์ประกอบทางเคมี (stoichiometric) ของฟิล์มบาง Sb_2Te_3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางพบว่าการเพิ่มความดันทำงานส่งผลต่อการลดลงของความเป็นผลึกและขนาดของเกรนที่เล็กลง โดยฟิล์มที่มีอัตราส่วนของ [Sb]:[Te] ที่เหมาะสมจำเป็นต้องเตรียมที่ความดันทำงานสูง

2) อุณหภูมิที่ให้กับแผ่นรองรับและอัตราการไหลของแก๊สส่งผลโดยตรงต่อ อัตราส่วนของ [Sb]:[Te] ภายในฟิล์ม รวมถึงสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก เราสามารถหาเงื่อนไขของกระบวนการเตรียมฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เพื่อให้ได้สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือ การปรับอัตราการไหลของแก๊ส Ar ที่ 120 sccm และใช้อุณหภูมิที่ 375 °C

เอกสารอ้างอิง

- [1] Rowe, D.M. 1999. "Thermoelectric an environmentally-friendly source of electrical power." Renewable Energy. 16 : 1251-1256.
- [2] Lon, E.B. 2008. "Generating power and recovering waste heat with thermoelectric systems." Science. 321 : 1457-1461.
- [3] Kryotherm. 1998. Thermoelectric modules. [online]. Available : <http://www.kryotherm.ru>
- [4] Nano electronics and energy device lab. 2015. Thermoelectric Generator. [online]. Available : <https://need.kaist.ac.kr/?mid=Research03>
- [5] T. Liu, H. Deng, H. Cao, W. Zhou, J. Zhang, J. Liu, P. Yang, J. Chu, Structural, optical and electrical properties of Sb_2Te_3 films prepared by pulsed laser deposition, J. Cryst. Growth 416 (2015) 78-81.
- [6] Heremans, J.P. 2005. "Low-dimensional Thermoelectricity." Acta physica polonica. A 108 : 609-634
- [7] P. Fan, Z.-H. Zheng, G.-X. Liang, D.-P. Zhang, X.-M. Cai, Thermoelectric characterization of ion beam sputtered Sb_2Te_3 thin films, J. Alloys Compd. 505 (2010) 278-280.
- [8] Goldsmid, H.J. 1964. Thermoelectric Refrigeration. Newyork : Plenum.
- [9] Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S. 1993. " Effect of quantum well-structure on the thermoelectric figure of merit." Physical Review. B47 : 12727-12731.
- [10] J.-E. Hong, S.-K. Lee, S.-G. Yoon, Enhanced thermoelectric properties of thermal treated Sb_2Te_3 thin films, J. Alloys Compd. 583 (2014) 111-115.
- [11] M. Tan, Y. Deng, Y. Hao, Enhanced thermoelectric properties and layered structure of Sb_2Te_3 films induced by special (00 l) crystal plane, Chem. Phys. Lett. 584 (2013) 159-164.
- [12] N.W. Park, W.Y. Lee, J.E. Hong, T.H. Park, S.G. Yoon, H. Im, H.S. Kim, S.K. Lee, Effect of grain size on thermal transport in post-annealed antimony telluride thin films, Nanoscale Res. Lett. 10 (2015) 20.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] Goncalves, L.M., Couto, C., Alpuim, P., Rowe, D.M., and Correia, J.H. 2006. "Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ Thin Films." Materials Science. 2006 (514-516) : 156-160
- [14] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [15] Electropaedia. 2005. Seebeck and Peltier Effect Thermocouples. [online]. Available : <http://www.mpoweruk.com/semiconductors.htm>
- [16] Idtechex. 2012. The Seebeck or Peltier effects. [online]. Available : <http://www.idtechex.com/research/articles/thermoelectricgenerators-a-750-million-market-by-2022-00004631.asp>
- [17] Laird. 2016. Thermoelectric modules. [online]. Available : <http://www.lairdtech.com/product-categories/thermalmanagement/thermoelectric-modules>
- [18] Wikimedia commons. 2013. Peltierelement. [online]. Available : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Peltierelement.png>
- [19] โครงสร้างของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [online]. Available : <http://km.signalschool.net/wp-content/uploads/2015/01/ch2.pdf>
- [20] แจ็ค พี. ฮอลแมน. 2545. การถ่ายเทความร้อน. แปลจาก Heat Transfer. โดย อนาคต สุนทรชัยนาคแสง. กรุงเทพฯ : McGraw Hill Education.
- [21] Runyan, W.R., 1975. In Semiconductor Measurements and Instrumentation. New York : McGraw-Hill
- [22] Hall, E.H. 1879. "On a new action of the magnet on electric currents." American Journal of mathematics. 2 : 287-292.
- [23] Wasa, K. and Hayakawa. 1992. Handbook of sputter deposition technology. New Jersey : Noyes Publications.
- [24] Munz, W.D. 1991. "The Unbalanced Magnetron : Current Status of Development. ".Surface and Coating Technology. 48 : 81-94.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[25] Rickerby, D.S., and Matthews, A. 1991. Advanced Surface Coatings : a Handbook of Surface Engineering. New York : Chapman and Hall.

[26] ณัฐพันธ์ สุภกา. 2006. “ไขปริศนา นาโนเทคโนโลยี.” [online]. Available : <http://www.vcharkarn.com/varticle/324>

[27] ศรัญญา พรหมโคตร. 2557. เทคโนโลยีนาโนประกอบ. พิมพ์ครั้งที่ 1. ขอนแก่น : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

[28] ธีระพงษ์ พวงมะลิ. 2557. นาโนฟิสิกส์. กรุงเทพฯ : McGraw Hill Education.

[29] แหลมทอง เหล่าคงถาวร และสุพจน์ ศรีนิล. 2553. วัสดุวิศวกรรมก่อสร้าง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : หจก. มิน เซอร์วิส ซัพพลาย. [30] Cox, P.A. 2010. Transition metal oxides : an introduction to their electronic structure and properties. Oxford : Clarendon Press

[30] KS Analytical systems. 2010. XRD Instrumentation. [online]. Available : <http://ksanalytical.com/xrd-instrumentation>

[31] ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์. 2015. Filed emission scanning electron microscope. [online]. Available : <http://thepcenter.org/src2/files/eq/fesem.pdf>

[32] Sakulalavek, A. 2010. “Thermoelectric Properties of Iron Silicide Synthesized by Thermal Method.” Master’s Degree. Thesis of Chulalongkorn University

[33] Gupta, Rakesh K. 2010. Polymer nanocomposites handbook. Boca Raton : CRC Press.



แบบรายงานผลผลิตโครงการวิจัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สัญญาเลขที่.....

ชื่อโครงการ

(ภาษาไทย) การพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดฟิล์มบางแบบบิงงอโดยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

(ภาษาอังกฤษ) Development of flexible thermoelectric thin films deposited by magnetron sputtering technique.....

หัวหน้าโครงการ ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ตักตวนภาพ

หน่วยงานต้นสังกัด วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง

งบประมาณการวิจัยที่ได้รับ 250,000 บาท

แหล่งทุนที่ได้รับการจัดสรร

- เงินงบประมาณแผ่นดิน/งบบูรณาการวิจัยและนวัตกรรม
 เงินรายได้ (คณะ/วิทยาลัย/วิทยาเขต/สำนัก) กองทุนวิจัย สจล. อื่นๆ ระบุ

ความสอดคล้องกับกลุ่มวิจัยของ สจล.

- Biomedical Agriculture & Food Renewable Energy
 ICT Robotics & Automation ICT Smart City & IoT Battery & EV
 Creative Economy Materials Logistics

ผลสำเร็จที่ได้จากการวิจัย

ประเภทผลสำเร็จ	จำนวนผลสำเร็จ	รายละเอียด
<input type="checkbox"/> ต้นแบบผลิตภัณฑ์ <input type="checkbox"/> ระดับอุตสาหกรรม <input type="checkbox"/> ระดับกึ่งอุตสาหกรรม <input type="checkbox"/> ระดับภาคสนาม <input type="checkbox"/> ระดับห้องปฏิบัติการ <input type="checkbox"/> อื่นๆ		
<input type="checkbox"/> ต้นแบบเทคโนโลยี <input type="checkbox"/> ระดับ <input type="checkbox"/> ระดับกึ่งอุตสาหกรรม <input type="checkbox"/> ระดับภาคสนาม <input type="checkbox"/> ระดับห้องปฏิบัติการ <input type="checkbox"/> อื่นๆ		
<input type="checkbox"/> กระบวนการใหม่ <input type="checkbox"/> ระดับอุตสาหกรรม <input type="checkbox"/> ระดับกึ่งอุตสาหกรรม <input type="checkbox"/> ระดับภาคสนาม <input type="checkbox"/> ระดับห้องปฏิบัติการ		

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของสถาบันฯ สำหรับการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประเภทผลสำเร็จ	จำนวนผลสำเร็จ	รายละเอียด
<input type="checkbox"/> อื่นๆ		
<input type="checkbox"/> องค์ความรู้		
<input type="checkbox"/> การใช้ประโยชน์เชิงพาณิชย์ <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> งานวิจัยนำไปสู่การพัฒนาสิ่งประดิษฐ์ <input type="checkbox"/> งานวิจัยนำไปสู่การพัฒนาผลิตภัณฑ์ซึ่งก่อให้เกิดรายได้ <input type="checkbox"/> งานวิจัยนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพการผลิต <input type="checkbox"/> การถ่ายทอดเทคโนโลยี <input type="checkbox"/> การฝึกอบรม <input type="checkbox"/> การสัมมนา <input type="checkbox"/> อื่นๆ 		
<input type="checkbox"/> การใช้ประโยชน์เชิงสาธารณะ/สังคม/ชุมชน <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> งานวิจัยสร้างองค์ความรู้แก่สาธารณชนในเรื่องต่างๆ เช่น องค์ความรู้ด้านศิลปวัฒนธรรม สาธารณสุข การบริการจัดการสำหรับวิสาหกิจ (SME) ประชาธิปไตยภาคประชาชน วิถีชีวิตแบบเศรษฐกิจพอเพียง เป็นต้น <input type="checkbox"/> การนำองค์ความรู้ไปพัฒนาคุณภาพชีวิตของประชาชนให้ดีขึ้น <input type="checkbox"/> การถ่ายทอดเทคโนโลยี <input type="checkbox"/> การฝึกอบรม <input type="checkbox"/> การสัมมนา <input type="checkbox"/> อื่นๆ 		
<input type="checkbox"/> การพัฒนากำลังคน <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> นักศึกษา ป.โท <input checked="" type="checkbox"/> นักศึกษา ป.เอก <input type="checkbox"/> นักวิจัยหลังปริญญาเอก <input type="checkbox"/> นักวิจัยภาคเอกชน/ภาคบริการและภาคสังคม 	1 คน	นายธนกร ชุมทอง หลักสูตร วิศวกรรมระบบการผลิตขั้นสูง
<input type="checkbox"/> ทรัพย์สินทางปัญญา <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> สิทธิบัตร <input type="checkbox"/> อนุสิทธิบัตร <input type="checkbox"/> ลิขสิทธิ์ <input type="checkbox"/> เครื่องหมายทางการค้า <input type="checkbox"/> ความลับทางการค้า <input type="checkbox"/> พันธุ์พืช <input type="checkbox"/> อื่นๆ 		

เอกสารที่ส่งมอบไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประเภทผลสำเร็จ	จำนวนผลสำเร็จ	รายละเอียด
<input checked="" type="checkbox"/> บทความทางวิชาการ <input checked="" type="checkbox"/> วารสารระดับนานาชาติ <input type="checkbox"/> วารสารระดับชาติ	1 บทความ	“Effect of real working environment/formation of oxide phase on thermoelectric properties of flexible Sb ₂ Te ₃ films” Ceramics International 45 (2019) 15860–15865 (WOS:Q1)
<input type="checkbox"/> การประชุม/สัมมนาระดับนานาชาติ <input type="checkbox"/> นำเสนอปากเปล่า <input type="checkbox"/> นำเสนอแบบโปสเตอร์		
<input type="checkbox"/> การประชุม/สัมมนาระดับชาติ <input type="checkbox"/> นำเสนอปากเปล่า <input type="checkbox"/> นำเสนอแบบโปสเตอร์		

ลงชื่อ.....หัวหน้าโครงการ

(.....รศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ.....)

วันที่.....30 ส.ค. 2562.....

ให้แนบเอกสารอ้างอิง/หลักฐานที่เกี่ยวข้อง ท้ายเอกสารการรายงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Effect of real working environment/formation of oxide phase on thermoelectric properties of flexible Sb_2Te_3 films



Nuttakrit Somdock^a, Adul Harnwungmoung^b, Aparporn Sakulkalavek^{a,c},
Rachsak Sakdanuphab^{c,d,*}

^a Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^b Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Nonthaburi, 11000, Thailand

^c Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, Bangkok, 10400, Thailand

^d College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Flexible film
 Sb_2Te_3 film
Air annealing
Oxide formation
Thermoelectric

ABSTRACT

Flexible Sb_2Te_3 thin films, for thermoelectric generator applications, were deposited by DC magnetron sputtering. As-deposited films were annealed in air to simulated a realistic operating environment. The oxidation behavior of the films was studied by monitoring their phase change on exposure to air at different temperatures between 50 and 300 °C for annealing times from 1 to 15 h. Oxidation of Sb and Te formed Sb_2Te_4 and TeO_2 phases when annealing above 100 °C and Sb_2Te_3 decomposed into oxide phases at an annealing temperature of 250 °C for 15 h. The thermoelectric performance decreased as the content of Sb_2O_4 and TeO_2 phases increased. These findings show the limitations of Sb_2Te_3 films operating in air without vacuum or a protective environment. We propose that the kinetic growth of oxide formation on the Sb_2Te_3 thin films depend on chemical activation energy and oxygen diffusion through the oxide barrier by the variation of annealing temperature and annealing time, respectively.

1. Introduction

Energy harvesting technology that can convert waste energy into electrical energy, has been recently considered as an attractive power source for devices with requirements in the range of nano- to milliwatts [1]. This technology has been developed for modern electronic applications with low energy consumption such as, smart sensors [2–5], mobile medical devices [6]. Various waste energy sources, including mechanical [6,7], electromagnetic [8,9], and thermal energies [10–12] have been investigated for energy harvesting systems. Thermal waste heat is considered to be the most attractive of these energy types owing to the fact that thermoelectric generators can be integrated with other energy harvesting systems [13,14]. The advantages of thermoelectric generators include their compact structure, small size, lack of noise and moving parts, and easy maintenance [15–18].

Generally, thermoelectric generators can be divided into two types: bulk thermoelectric generators [19,20] and thin-film thermoelectric generators [21,22]. Thin-film generators have advantages over bulk thermoelectric generators, such as their lightweight, low-material used and low thermal conductivity owing to highly disordered structures, and this is a desirable feature for thermoelectric generators [23].

Moreover, thermoelectric modules based on flexible films have attracted attention in recent years because they can be applied to various heat sources [24–26]. Optimization of the structure and composition is important for improving the performance of thermoelectric devices [27]. The thermoelectric efficiency of a material is typically reported as the figure of merit (ZT), defined by the equation $ZT = S^2\sigma T/k$, where S , σ , T , and k are the Seebeck coefficient, electrical conductivity, absolute temperature, and thermal conductivity, respectively [28,29]. Hence, it is necessary to either lower the thermal conductivity or increase the power factor ($S^2\sigma$) of thermoelectric materials to enhance their efficiency.

P-type antimony telluride (Sb_2Te_3) has been used as a thin-film thermoelectric generator element owing to its high-performance as a near-room-temperature thermoelectric material [27–29]. To date, research has mainly focused on improving the thermoelectric properties of this material. For real-world applications, it would be desirable for the device to operate directly in air without a vacuum or protective environment. In addition, the effects of the ambient air and operating temperature of the thermoelectric generator are important to the performance and the thermoelectric properties. Therefore, we tested the operation of Sb_2Te_3 thin films in air at various temperatures. Here, the

* Corresponding author. College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand.
E-mail address: rachsak.sa@kmitl.ac.th (R. Sakdanuphab).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.090>

Received 16 April 2019; Received in revised form 30 April 2019; Accepted 8 May 2019

Available online 09 May 2019

0272-8842/ © 2019 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

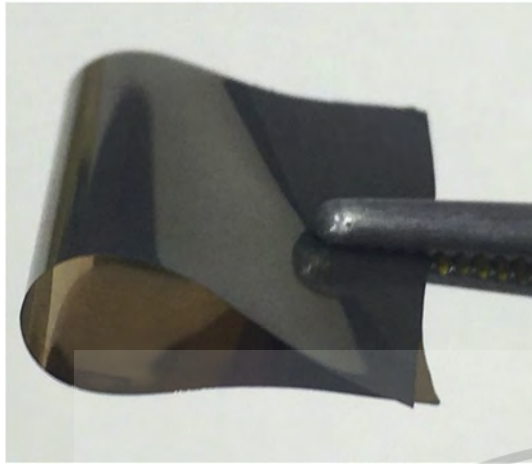


Fig. 1. Photograph of Sb_2Te_3 thin film deposited by DC magnetron sputtering on flexible polyimide-film substrate.

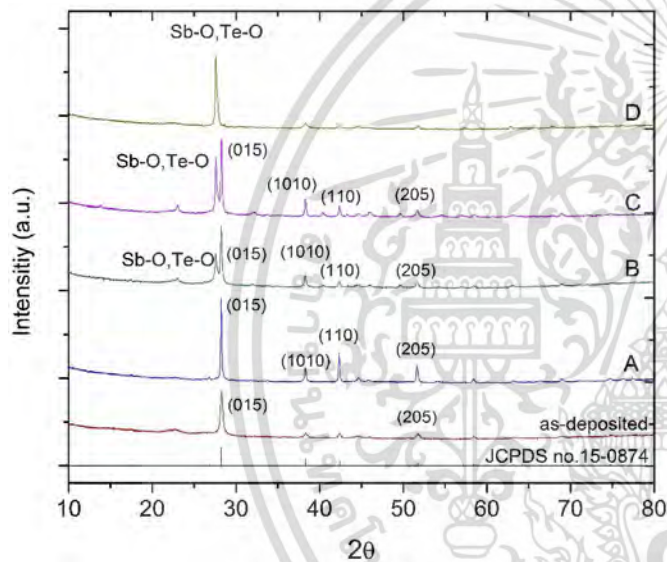
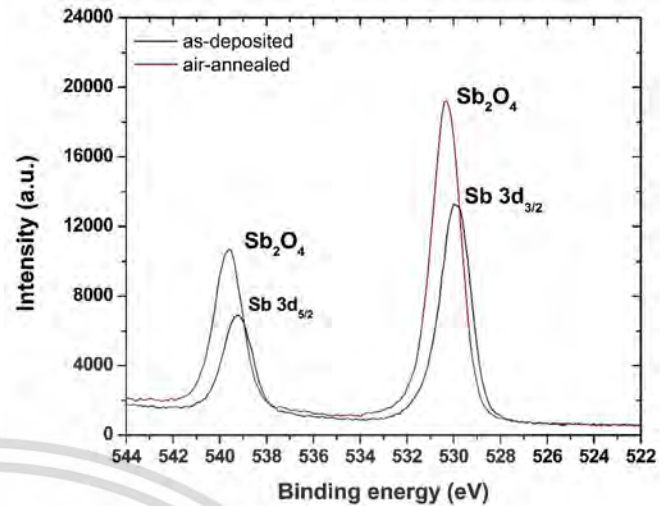


Fig. 2. XRD patterns of as-deposited and air-annealed film treated at various annealing temperatures and times.

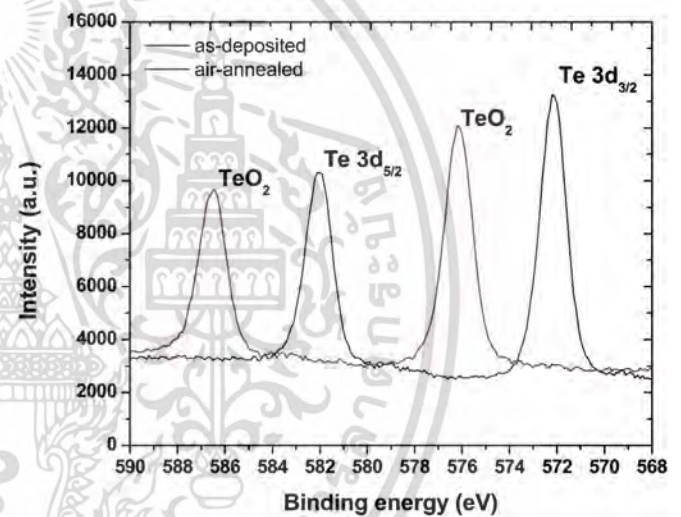
oxidation behavior and thermoelectric properties of Sb_2Te_3 were studied by monitoring its phase change during air exposure over different times at eight different temperatures between 50 and 250 °C.

2. Experimental

Antimony telluride thin films were deposited on polyimide-film substrate (DuPont™ Kapton®) by a DC magnetron sputtering technique. An high purity antimony telluride target (99.9%, 3-inch diameter) was used and the substrate to target distance was maintained at 50 mm and the Sb_2Te_3 target was connected to a DC power source at 45 W. The polyimide-film substrates were cleaned in an ultrasonic bath with methanol and deionized water for 10 min, and following dried with N_2 gas. The vacuum chamber was evacuated to 6.0×10^{-6} mbar by a diffusion pump, and prior to deposition, the substrate was preheated in the vacuum chamber at 300 °C for 15 min with the use of a halogen lamp. Antimony telluride films were deposited at an optimized sputtering pressure of 1.8×10^{-2} mbar for 6 min. The as-deposited films were annealed in air at temperatures of 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, and 250 °C for 1, 5, 10 and 15 h. Digital Photograph of flexible Sb_2Te_3 thin film was shown in Fig. 1 and the film could withstand the high levels of



(a)



(b)

Fig. 3. XPS results from the surface of the as-deposited film and those annealed at 250 °C for 15 h: (a) Sb 3d and (b) Te 3d.

deformation by bending. The microstructure and the thermoelectric properties of the resulting films were characterized by X-ray diffraction (XRD, PANalytical EMPYREAN) with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5405980$) in the range 2θ from 10 to 80° and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Kratos, Axis ultra DLD). The microstructural characterization was performed on a field emission scanning electron microscope (FESEM, JEOL JSM-7001F). Electrical conductivity and Seebeck coefficient were obtained by measurements with an ULVAC-RIKO ZEM-3 under a helium atmosphere. The rectangular shape samples with dimension of 3 mm \times 14 mm were used in the measurements.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows the XRD patterns of as-deposited and films annealed in air for 5 h at 100 °C (film A), 5 h at 200 °C (film B), 5 h at 250 °C (film C), and 15 h at 250 °C (film D). The as-deposited film exhibited a polycrystalline structure with a preferred orientation located at 28.23°, which corresponds to (015) plane of the Sb_2Te_3 structure (JCPDS card 15-0874). On annealing at 100 °C for 5 h (film A), the crystal structure of the film improved and the diffraction peaks were located at 28.23°,

Table 1

Analysis results of the XRD diffraction peaks and the thermoelectric properties at room temperature of the as-deposited and air annealed films for 5 h at 100 °C (film A), for 5 h at 200 °C (film B), for 5 h at 250 °C (film C) and for 15 h at 250 °C (film D).

Films	XRD results		σ ($\times 10^4$ S/cm)	S (μ V/K)	PF ($\times 10^{-4}$ W/mK ²)
	% (Sb ₂ Te ₃)	% (Sb ₂ O ₄ + TeO ₂)			
As-deposited	100	0	2.72	165	7.39
A	100	0	3.41	174	8.23
B	59	41	1.78	182	5.87
C	51	49	0.66	240	3.79
D	0	100	0.08	385	1.19

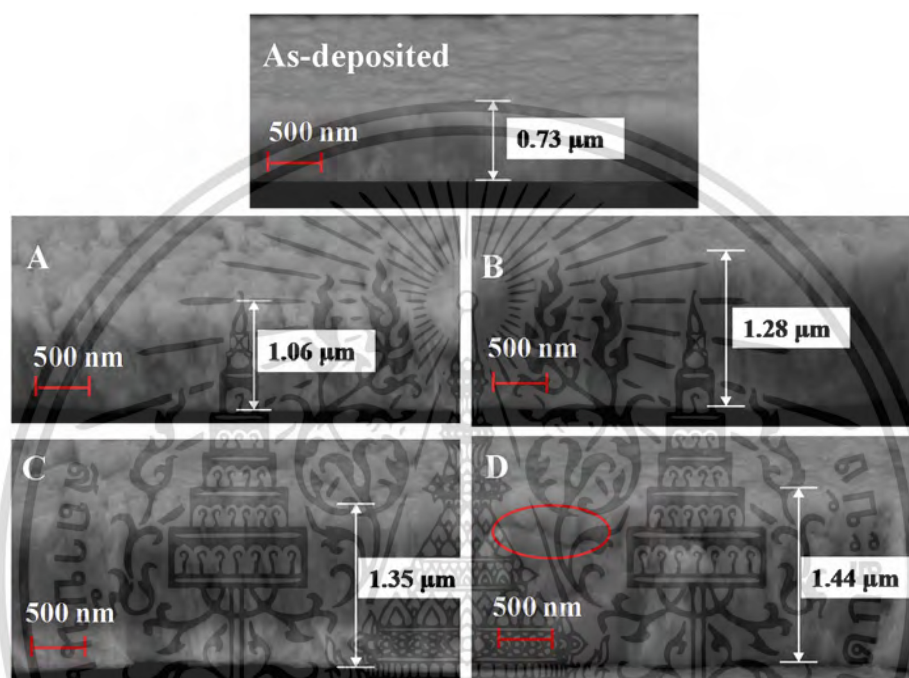


Fig. 4. Cross-sectional morphology of the as-deposited film and those annealed in air for 5 h at 100 °C (film A), 5 h at 200 °C (film B), 5 h at 250 °C (film C), and 15 h at 250 °C (film D).

38.30°, 42.38°, and 51.69°, which correspond to (015), (1010), (110), and (205) planes. On annealing at temperatures in the range of 200–250 °C for 5 h, oxide phases of antimony oxide and tellurium dioxide emerged, as indicated by peaks in the range of 27.4°–27.6°. Hence, these films consisted of binary phases with Sb₂Te₃ and oxides (Sb–O and Te–O). Notably, the oxidation of Sb and Te yielded the Sb–O and Te–O phases at the temperatures above 100 °C. Moreover, the decomposition of Sb₂Te₃ into oxide phases was observed in the film annealed at 250 °C for 15 h (film D).

Fig. 3 shows the XPS spectra of the as-deposited and annealed at 250 °C for 15 h of Sb₂Te₃ thin films. The clean surface of the as-deposited film showed both Sb 3d and Te 3d peaks as single-component doublets. The signals from Sb 3d_{3/2}, Sb 3d_{5/2}, Te 3d_{3/2} and Te 3d_{5/2} had binding energies at approximately 530, 539, 572, and 582 eV, respectively. These results are in good agreement with a previously reported Sb₂Te₃ structure [30]. For a film annealed in air at 250 °C for 15 h, a detailed non-linear curve fitting for the Sb 3d core level indicated that Sb-oxide appeared in the +4 (Sb₂O₄) valence form, with peak positions at 530.5 eV (Sb₂O₄) [31]. TeO₂ 3/2 and 5/2 peaks were observed from the surface of the annealed samples. No Te metal peak appeared at approximately 573 eV [32], presumably because of complete oxidation, as indicated by the presence of Te in TeO₂. The XPS results confirmed that the oxide phases of Sb and Te can be described by relation (1):

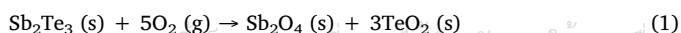


Table 1 shows percentage of Sb₂Te₃, percentage of oxide phases and the corresponding thermoelectric properties at room temperature of air annealed films. The percentage was determined by the area under the XRD peaks through least-squares curves fitting. The thermoelectric parameters such as electrical conductivity (σ), Seebeck coefficient (S), and power factor (PF) are directly related to the ratio of binary phases. The electrical conductivity and power factor of the film annealed at 100 °C for 5 h (film A) was higher than that of the as-deposited film. We attribute this result to the improved crystal structure and grain size, as seen in XRD spectra [1]. At annealing temperatures greater than 100 °C, the formation of oxide phases directly decreased the electrical conductivity and power factor. The electrical conductivity exponentially decreased whereas the Seebeck coefficient (S) linearly increased as the ratio of the binary phases increased. The value of PF decreased as the ratio of binary phases increased. This result indicates that the oxide phases from the oxidation reaction of Sb₂Te₃ decreased the thermoelectric performance.

Fig. 4 shows the cross-sectional morphology of the as-deposited and samples A, B, C, and D. The results of the thermal oxidation of Sb₂Te₃ films in air at different temperatures are shown. The thickness of the as-deposited film was approximately 0.73 μm and the layer was dense, uniform, and continuous. After annealing, the film thickness gradually increased with the annealing temperature. The thicknesses of the annealed films increased to 1.06 μm (A), 1.28 μm (B), 1.35 μm (C), and 1.44 μm (D). Hence, the film thickness effectively doubled when

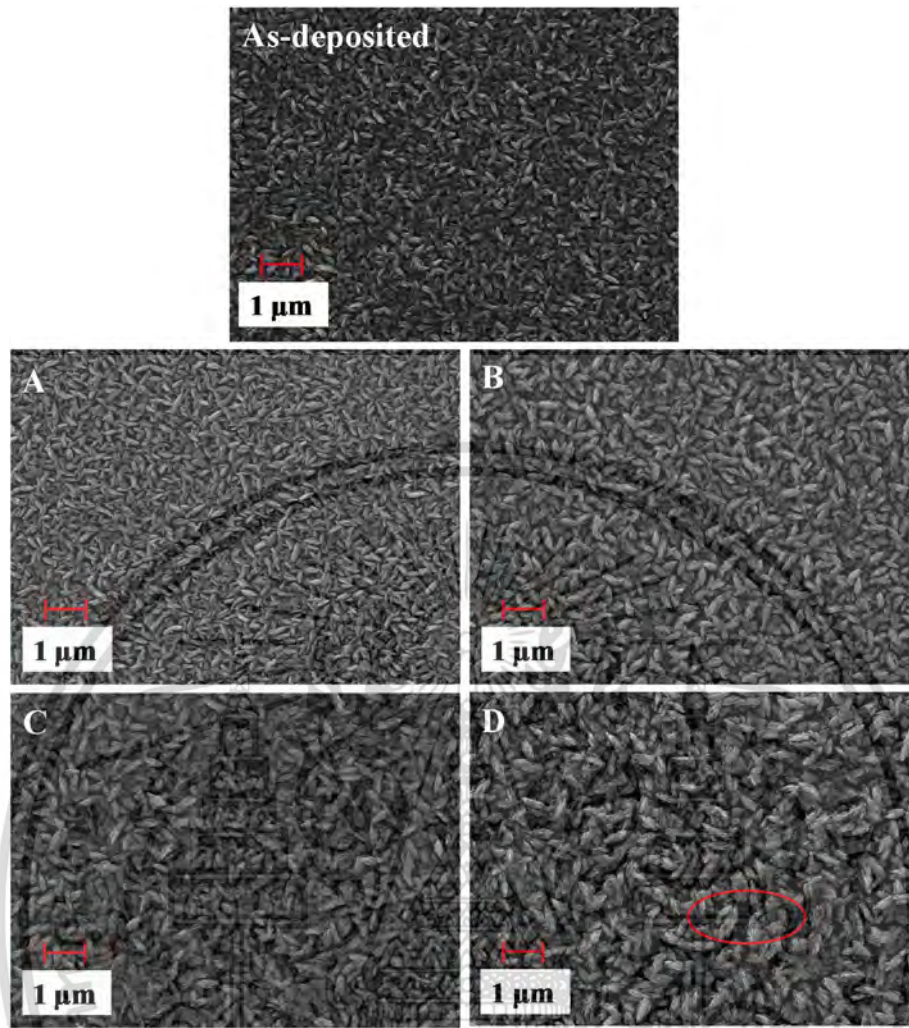


Fig. 5. Surface morphology of the as-deposited film and those annealed in air for 5 h at 100 °C (film A), 5 h at 200 °C (film B), 5 h at 250 °C (film C), and 15 h at 250 °C (film D).

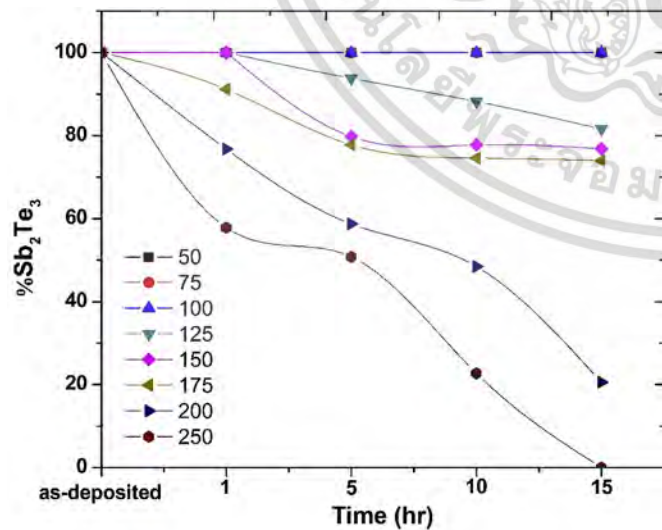


Fig. 6. Percentage of Sb_2Te_3 phase relative to other oxide phases present in air annealed films at temperatures in the range 50–300 °C from 1 to 15 h.

annealed at 250 °C for 15 h. The oxide phase formed in the Sb_2Te_3 film, affected the microstructure development. The annealing temperature in air appeared to increase the grain size and decrease the film density. Cracks in the film were observed when the film was annealed at 250 °C, as shown in Fig. 4(D).

Fig. 5 shows the surface morphology of the as-deposited and air-annealed films treated at different temperatures and times. The as-deposited film surface showed small elongated grains with a dense surface. After the air annealing process, the grains became much larger as the annealing temperature increased. However, the density of the film decreased as it became more porous. The surface roughness of the films increased after annealing at various temperatures.

Fig. 6 shows the percentage of Sb_2Te_3 phase relative other to oxide phases after annealing in air at different temperatures from 1 to 15 h. For 50 °C–100 °C, the ratio of the Sb_2Te_3 phase was unchanged over the annealing time. The ratio of the Sb_2Te_3 phase changed at an annealing temperature of 125 °C for 5 h and then linearly decreased over longer annealing times. At annealing temperatures in the range of 150–175 °C, the ratio rapidly decreased on annealing over 5 h and appeared to saturate with further annealing. Annealing at 200 and 250 °C caused the ratio to gradually decrease, leading to formation of complete oxide phases.

From the above results, we developed a mechanism of oxide formation for the Sb_2Te_3 thin films. Oxide formation depends on the annealing temperature and time. The annealing temperature initially

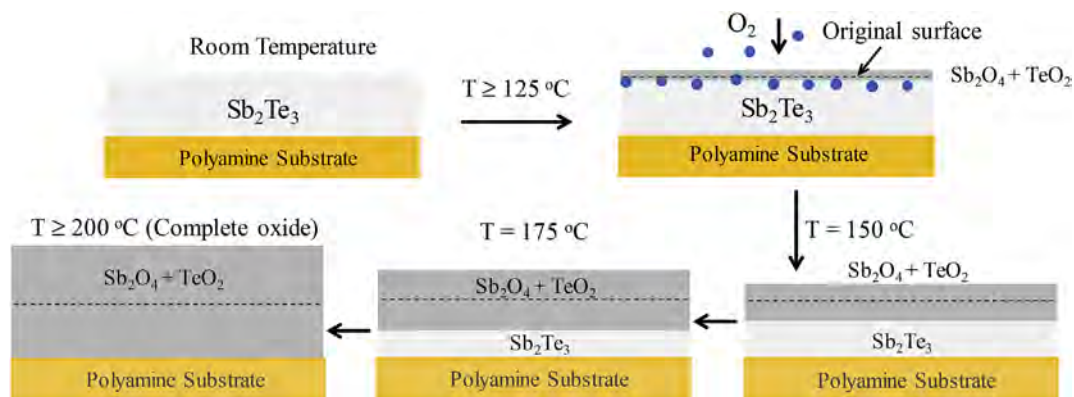


Fig. 7. Schematic diagram of the mechanism of oxide formation at different annealing temperatures.

affects the chemical activation energy of the oxide phase formation whereas the annealing time affects the kinetic growth of the oxide phase. The oxide formation of Sb_2Te_3 can be determined by the Gibbs free energy change (ΔG) given by equation (2):

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S), \quad (2)$$

Where ΔH is the change in enthalpy, ΔS is the entropy, and T is the absolute temperature. The free energy (ΔG) becomes negative when the absolute temperature increases and an oxide phase forms. From the results in Fig. 6, we suppose that ΔG is positive when annealing below 100 °C for a long time (15 h). For annealing above 125 °C, ΔG becomes negative for Sb_2O_4 and TeO_2 formation. The ratio of the oxide phase increases with annealing temperature and time. For annealing temperatures of 125, 150, and 175 °C, the oxidation reaction was limited by the diffusion of O_2 through the surface oxide layer. The kinetic growth of the oxide phase does not play any notable role. For annealing above 200 °C, the kinetic growth is continuous because the thermal energy overcomes the diffusion barrier of the surface oxide layer. The Sb_2Te_3 changes to the oxide phase after a long annealing time on reaching thermodynamic equilibrium.

A schematic diagram of the mechanism of oxide formation under thermodynamic equilibrium is shown in Fig. 7. The formation of Sb_2O_4 and TeO_2 starts at annealing temperatures above 100 °C through a chemical reaction to create an oxide layer on the Sb_2Te_3 film. The thickness of the oxide layer increases with annealing temperature and time. However, as the oxide thickness increases, it acts as a diffusion barrier for O_2 , which blocks the oxidation. The growth of oxide was limited below 175 °C. The diffusion kinetics of O_2 through the oxide barrier reached a steady state as the annealing temperature was increased above 200 °C, and the Sb_2Te_3 film completely converted to an oxide phase. In this case, the oxide thickness dependence is similar to oxidation of silicon and can be represented by the quadratic equation (3):

$$x^2 + Ax - Bt = 0, \text{ for which } A = 2Dk, \text{ and } B = 2DC_0/C_1 \quad (3)$$

Where, x is the oxide thickness, t is the oxidation time, k is the reaction rate, D is the diffusion coefficient of the oxidizing species, and C_0 and C_1 are the concentration of the oxidizing species in air and Sb_2Te_3 and $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{TeO}_2$ interface, respectively. The oxide formation obeys a parabolic growth rate law [33]. The oxide growth rate was rapid at the beginning of the oxidation process, and then slows toward the end of oxide formation.

4. Conclusion

In this work, the oxidation behavior of flexible Sb_2Te_3 film was studied by monitoring its phase change during exposure to air for different temperatures between 50 and 300 °C in 1–15 h. XRD patterns and

XPS spectra indicated that Sb_2Te_3 phase for an air annealed film from 50 to 100 °C was unchanged over the long time. The Sb_2Te_3 phase changed to Sb_2O_4 and TeO_2 at on annealing at 125 °C for 5 h. The thickness of oxide phase acted as a diffusion barrier leading to the limit oxide growth. At annealing temperatures above 200 °C, the Sb_2Te_3 phase completely changed to oxide phases. The thermoelectric performance decreased as the ratio of Sb_2O_4 and TeO_2 phases increased. The film thickness and cracking in the film gradually increased as the annealing temperature was increased. The film thickness increased effectively doubled on annealing at 250 °C for 15 h. The annealing temperature affects the chemical activation energy of the oxide phase formation whereas annealing time affects the kinetic growth of the oxide phase.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their financial support.

References

- [1] K. Takayama, M. Takashiri, Multi-layered-stack thermoelectric generators using p-type Sb_2Te_3 and n-type Bi_2Te_3 thin films by radio-frequency magnetron sputtering, *Vacuum* 144 (2017) 164–171.
- [2] D. Milić, A. Pribić, L. Vračar, Z. Pribić, Characterization of commercial thermoelectric modules for application in energy harvesting wireless sensor nodes, *Appl. Therm. Eng.* 121 (2017) 74–82.
- [3] A. Elefsiniotis, N. Kokorakis, T. Becker, U. Schmid, A thermoelectric-based energy harvesting module with extended operational temperature range for powering autonomous wireless sensor nodes in aircraft, *Sensor. Actuator. A* 206 (2014) 159–164.
- [4] L. Francioso, C.D. Pascalia, I. Farella, C. Martucci, P. Creti, P. Siciliano, A. Perrone, Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors, *J. Power Sources* 196 (2011) 3239–3243.
- [5] S. Francisco, N. Amin, V. Daryoosh, Ö.C. Mehmet, Designing thermoelectric generators for self-powered wearable electronics, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2099–2113.
- [6] J. Carioli, A. Delnavaz, Z.J. Ricardo, J. Voix, Power capacity from ear canal dynamic motion, *AIP Adv.* 6 (2016) 125203.
- [7] N. Abinias, P. Baskaran, S. Harish, R. Sankar Ganesh, M. Navaneethan, K.D. Nisha, S.C. Ponnusamy, 0.8 V Nanogenerator for mechanical energy harvesting using Bismuth Titanate – PDMS nanocomposite, *Appl. Surf. Sci.* 418 A (2017) 362–368.
- [8] F. Erkmn, T.S. Almonneef, O.M. Ramahi, Scalable electromagnetic energy harvesting using frequency-selective surfaces, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 66 (5) (2018) 2433–2441.
- [9] B. Alavikia, T.S. Almonneef, O.M. Ramahi, Electromagnetic energy harvesting using complementary split-ring resonators, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 163903.
- [10] M. Lallart, L. Wang, G. Sebald, L. Petit, D. Guyomar, Analysis of thermal energy harvesting using ferromagnetic materials, *Phys. Lett.* 378 (2014) 3151–3154.
- [11] M.A. Lazar, D. Al-Masri, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, Enhanced thermal energy harvesting performance of a cobalt redox couple in ionic liquid–solvent mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1404–1410.
- [12] A.R.M. Siddique, R. Rabari, S. Mahmud, B. Van Heyst, Thermal energy harvesting from the human body using flexible thermoelectric generator (FTEG) fabricated by a dispenser printing technique, *Energy* 115 (2016) 1081–1091.
- [13] K.T. Settalur, H. Lo, R.J. Ram, Thin thermoelectric generator system for body

- energy harvesting, *J. Electron. Mater.* 41 (6) (2012) 984–988.
- [14] P. Aranguren, A. Roch, L. Stepien, M. Abt, M. von Lukowicz, I. Dani, D. Astrain, Optimized design for flexible polymer thermoelectric generators, *Appl. Therm. Eng.* 102 (2016) 402–411.
- [15] S. Shittu, G. Li, X. Zhou, X. Ma, Y. Golizadeh Akhlaghi, E. Ayodele, High performance and thermal stress analysis of a segmented annular thermoelectric generator, *Energy Convers. Manag.* 184 (2019) 180–193.
- [16] W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, Z. Zhao, Recent development and application of thermoelectric generator and cooler, *Appl. Energy* 143 (2015) 1–25.
- [17] W. Chen, C. Liao, C. Wang, C. Hung, H. Chen-I, Evaluation of power generation from thermoelectric cooler at normal and low-temperature cooling conditions, *Energy Sustain. Develop.* 25 (2015) 8–16.
- [18] S. Lv, W. He, L. Wang, G. Li, J. Ji, H. Chen, G. Zhang, Design, fabrication and feasibility analysis of a thermo-electric wearable helmet, *Appl. Therm. Eng.* 109A (2016) 138–146.
- [19] A. Fabián-Mijangos, M. Gao, J. Alvarez-Quintana, Enhanced performance thermoelectric module having asymmetrical legs, *Energy Convers. Manag.* 148 (2017) 1372–1381.
- [20] K. Park, J.W. Choi, C.-W. Lee, Characteristics of thermoelectric power modules based on p-type $\text{Na}(\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_2\text{O}_4$ and n-type $\text{Zn}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}$, *J. Alloy. Comp.* 486 (2009) 785–789.
- [21] S. Jin Kim, H. Eol Lee, H. Choi, Y. Kim, J. Hyung We, J. Seon Shin, K. Jae Lee, B. Jin Cho, High-performance flexible thermoelectric power generator using laser multi-scanning lift-off process, *ACS Nano* 10 (2016) 10851–10857.
- [22] K. Kuk jung, Y. Jung, C. Jun Choi, J. Min Lee, J. Soo Ko, Flexible thermoelectric generator with polydimethyl siloxane in thermoelectric material and substrate, *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 1442–1448.
- [23] J. Bahk, H. Fang, K. Yazawa, A. Shakouri, Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 10362–10374.
- [24] X. Cheng, X. Wang, G. Chen, A convenient and highly-tunable way to n-type carbon nanotube thermoelectric composite film using common alkylammonium cationic surfactant, *J. Mater. Chem.* 6 (2018) 19030–19037.
- [25] L. Liang, C. Gao, G. Chen, C.-Y. Guo, Large-area, stretchable, super flexible and mechanically stable thermoelectric films of polymer/carbon nanotube composites, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 526–532.
- [26] G. Wu, Z.-G. Zhang, Y. Li, C. Gao, X. Wang, G. Chen, Exploring high-performance n-type thermoelectric composites using amino-substituted rylene dimides and carbon nanotubes, *ACS Nano* 11 (2017) 5746–5752.
- [27] S. LeBlane, Thermoelectric generators: linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications, *Sustainable Mater Technol* 1–2 (2014) 26–35.
- [28] Z. Cai, P. Fan, Z. Zheng, P. Liu, T. Chen, X. Cai, J. Luo, G. Liang, D. Zhang, Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of annealed N-type bismuth telluride thin film, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 225–228.
- [29] T. Khumtong, A. Sakulalavek, R. Sakdanuphab, Empirical modelling and optimization of pre-heat temperature and Ar flow rate using response surface methodology for stoichiometric Sb_2Te_3 thin films prepared by RF magnetron sputtering, *J. Alloy. Comp.* 715 (2017) 65–72.
- [30] G. Gupta, J. Kim, Facile synthesis of hexagonal Sb_2Te_3 nanoplates using Ph_2SbTeR ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) single source precursors, *Dalton Trans.* 42 (2013) 8209–8211.
- [31] E.R. Cleveland, L.B. Ruppalt, B.R. Bennett, S.M. Prokes, Effect of an in situ hydrogen plasma pre-treatment on the reduction of GaSb native oxides prior to atomic layer deposition, *Appl. Surf. Sci.* 277 (2013) 167–175.
- [32] H. Kong, J.-B. Yeo, H.-Y. Lee, A study on the properties of tellurium-oxide thin films based on the variable sputtering gas ratio, *J. Korean Phys. Soc.* 66 (2015) 1744–1749.
- [33] G.S. May, S.M. Sze, *Fundamentals of Semiconductor Fabrication*, Wiley, New York, 1981.