

การเพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ที่บดงอได้โดย  
การเจือทองแดงปลูกโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงโดยใช้เป้าสารเคลือบ  
แบบโมเสก

ENHANCED THERMOELECTRIC PROPERTIES IN FLEXIBLE CU-DOPED  
 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  THICK FILMS DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING  
TECHNIQUE USING MOSAIC TARGET



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2564

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านนี้ เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ENHANCED THERMOELECTRIC PROPERTIES IN FLEXIBLE CU-DOPED  
 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  THICK FILMS DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING  
TECHNIQUE USING MOSAIC TARGET



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE  
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE PROGRAM IN APPLIED PHYSICS  
DEPARTMENT OF PHYSICS SCHOOL OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2021

KMITL-2021-SC-M-030-022

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2021

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ที่บดงอได้โดยการเจือทองแดงปลูกโดยวิธีดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงโดยใช้เป้าสารแบบโมเสก
ชื่อนักศึกษา	นาย ประภัสสร ชมสภาพ
รหัสประจำตัว	62605037
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2564
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์.ดร.อาภาภรณ์ สกกุลการะเวก

### บทคัดย่อ

ฟิล์มหนาของ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ที่ทำการเจือด้วยทองแดงจะทำการเตรียมลงบนฐานรองรับโพลีไธไมด์ที่สามารถบดงอได้วิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่ใช้เป้าสารแบบโมเสก โดยที่เป้าโมเสกนั้นจะทำการติดแผ่นทองแดงขนาดรัศมี 0 6 8 และ 10 มิลลิเมตรไว้ที่บริเวณกึ่งกลางของเป้าสารบิสมัทเทลลูไรด์ สัณฐานวิทยาของพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึกและคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับการตรวจสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ซึ่งติดตั้งด้วยเอ็กซ์เรย์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) การวัดเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เครื่องวัดฮอลล์ (Hall effect) และ เครื่องวัด ZEM – 3 (direct current (DC) four-terminal method) ผลจากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เตรียมได้นั้นแสดงโครงสร้างผลึกบิสมัทเทลลูไรด์ โดยที่ตำแหน่งของพีคนั้นได้มีการเคลื่อนเล็กน้อยเป็นผลมาจากการรวมตัวของทองแดงในบิสมัทเทลลูไรด์ การเพิ่มขึ้นของขนาดรัศมีของแผ่นทองแดงนั้นมีผลทำให้ปริมาณของทองแดงในฟิล์มมีค่าที่มากขึ้น จากการวัดผลทางเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นแสดงให้เห็นค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์มีค่าที่มากที่สุดอยู่ที่  $1.11 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$  ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

คำสำคัญ : ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง เทอร์โมอิเล็กทริก บิสมัทเทลลูไรด์ เป้าโมเสก ฟิล์มหนา

Thesis Title	Enhanced Thermoelectric Properties in Flexible Cu-doped Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Thick Films Deposited by DC Magnetron Sputtering Technique using mosaic target
Student Name	Paphat Chomstaporn
Student ID	62605037
Degree	Master of Science (Applied physics)
Department	Physics
Year	2021
Thesis Advisor	Assoc.Prof.Dr. Aparporn Sakulkalavek

### Abstract

Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films were deposited on polyimide flexible substrates by DC Magnetron Sputtering using mosaic target. The mosaic target composed of copper piece with diameter of 0,6,8 and 10 mm, pasted at the center of alloy Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> target. The surface morphologies, chemical composition, microstructure, and thermoelectric properties were investigated by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Hall effect and direct current (DC) four-terminal method (ZEM-3). The XRD spectra of the as-deposited films show single-phase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> structure with slightly shift of the peak position due to the incorporation of Cu on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. The increasing of copper plate radius result in the increased of copper content in films. The measurement results indicated that the thermoelectric properties of the Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films have maximum power factor of  $1.11 \times 10^{-3}$  W/mK<sup>2</sup> at 250 °C.

Keywords: DC magnetron sputtering, thermoelectric, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, mosaic target, thick films.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาช่วยเหลือ ให้คำปรึกษาในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ซึ่งต้องขอกล่าวขอขอบพระคุณบุคคลดังต่อไปนี้

ท่านแรก รศ.ดร.อาภาภรณ์ สกฤตกระเวก ภาควิชาฟิสิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาของข้าพเจ้าในการดำเนินการวิทยานิพนธ์นี้ ทั้งนี้ยังให้คำปรึกษาเพื่อให้ข้าพเจ้าเกิดไอเดียใหม่ๆและอีกทั้งแนวทางในการแก้ปัญหา และยังรวมถึงค่าใช้จ่ายต่างๆ ในกระบวนการดำเนินงานวิจัย

ท่านที่สอง รศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ ภาควิชาเทคโนโลยีระบบการผลิต วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อนุเคราะห์ในการให้ยืมใช้เครื่องมือต่างๆ รวมถึงวัสดุอุปกรณ์เพื่อการดำเนินงานวิจัย

สุดท้าย ข้าพเจ้าต้องขอบพระคุณเพื่อนๆและรุ่นพี่ทุกคนในแลปที่คอยช่วยให้กำลังใจและยังช่วยในการเสนอแนวคิดใหม่ให้ข้าพเจ้าได้นำไปใช้ในการดำเนินงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วง

คุณค่าทั้งหลายที่ได้รับจากวิทยานิพนธ์นี้ ผู้เขียนขอมอบแก่บิดามารดา รวมทั้งผู้มีพระคุณทุกท่าน



นาย ประภัสสร ชมสถาพร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>4</b>
2.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	4
2.1.1 เซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric cell)	4
2.2 ปฏิกิริยาการแผ่รังสีพื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก	6
2.2.1 ปฏิกิริยาการแผ่รังสีซีเบค (Seebeck effect)	7
2.2.2 ปฏิกิริยาการแผ่รังสีเพลเทียร์ (Peltier effect)	8
2.3 คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก	10
2.3.1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)	10
2.3.2 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)	12
2.3.3 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity)	14
2.4 บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride)	15
2.5 ข้อบกพร่องของผลึก	17
2.5.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (Point defect)	17
2.5.2 ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้น (Line defect)	18
2.5.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (Planar defect)	19
2.6 การเคลือบฟิล์มบางและกระบวนการสปัตเตอริง	19
2.6.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของกระบวนการสปัตเตอริง	20
2.6.2 อัตราการสปัตเตอริง (Sputtering yield)	21
2.6.3 ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering)	22
2.6.4 การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ (Reactive Sputtering)	24
2.6.5 อาร์เอฟ สปัตเตอริง (RF Sputtering)	26
2.7 เทคนิคการวัดต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย	28
2.7.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD)	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)	30
2.7.3 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement)	33
2.7.4 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient /Electric Resistance Measuring System)	36
2.8 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)	40
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย</b>	<b>46</b>
3.1 การเตรียมวัสดุรองรับ	46
3.2 ทำการสังเคราะห์ฟิล์มหนาของบิทมัสบิทมัทเทอลูไรด์ ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์โดยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสเปตโตริง	48
3.3 การวัดและวิเคราะห์ผลฟิล์มหนาฟิล์มหนาของบิทมัสบิทมัทเทอลูไรด์ ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์	50
3.3.1 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray diffraction)	51
3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning micro Electron Microscope) และอุปกรณ์วิเคราะห์ ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-rays Spectrometer)	52
3.3.3 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement)	52
3.3.4 เครื่องวัด ZEM-3	52
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล</b>	<b>56</b>
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของฟิล์มหนาบิทมัสบิทมัทเทอลูไรด์ ที่ทำการเจือทองแดงด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-rays Spectrometer)	56
4.2 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการ เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)	57
4.3 ผลการวัดความหนาแน่นของพาหะและค่าความคล่องตัว ของพาหะด้วยวิธีการฮอลล์ (Hall measurement)	58
4.4 ผลการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning micro Electron Microscope)	60
4.5 ผลการวัดสภาพการนำไฟฟ้าและคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ด้วยเครื่องวัด ZEM-3	61
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>	<b>64</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย	64
5.2 ข้อเสนอแนะ	65
เอกสารอ้างอิง	66
ภาคผนวก	70

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านอื่น  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงคุณสมบัติพื้นฐานของบิสมัทเทลลูไรด์	16
2.2 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ธาตุของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์	44
3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มหนาของบิสมัทบิสมัทเทลลูไรด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์	50
4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน	56
4.2 ค่าขนาดของโครงสร้างผลึก, ความเครียด และ ความบกพร่องแบบเส้นของฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์	58
4.3 ผลการวัดความหนาแน่นและความคล่องตัวของพาหะด้วยวิธีการฮอลล์และค่าแลตทิสปารามิเตอร์	59



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 หลักการทำงานของเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกในการผลิตกระแส (a) และการทำความเย็น (b)	5
2.2(a) เทอร์โมอิเล็กทริกแบบก้อน	6
2.2(b) เทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางที่โค้งงอยยืดหยุ่นได้	6
2.3 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า	8
2.4 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ กรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ	9
รูปที่ 2.5 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่ง ตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก	9
2.6(a) โครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ของเฟส $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (b) โครงสร้างของเฟส $\text{BiTe}$	16
2.7 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่างๆ	18
2.8 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู	19
2.9 แสดงไดอะแกรมสำหรับเทคนิคต่างๆในการเตรียมฟิล์มบาง	20
2.10 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อน ที่ของ ประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ ของอิเล็กตรอน ประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า	22
2.11 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก	23
2.12 ระบบดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง	23
2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วคาโทดกับค่าอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน	25
2.14 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD)	29
2.15 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ภายในผลึก	30
2.16 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F	31
2.17 แสดงสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image (SEI), Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI) ตามลำดับ	32
2.18 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่	33
2.19 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000	34
2.20 แสดงปรากฏการณ์ฮอลล์	34
2.21 แสดงเครื่องวัด ZEM -3 รุ่น ULVAC-RIKO	37
2.22 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง	39
2.23 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง	40
2.24 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์กับอุณหภูมิ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ	41
2.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น	42
2.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์กับปริมาณทองแดงที่เพิ่มขึ้น	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.27 เป้าสารแบบโมเสกของไทเทเนียมและโครเมียม	44
2.28 เป้าสารเคลือบบิสมีสเทลลูไรด์ที่ทำการติดแผ่นคอปเปอร์	45
3.1 แผ่นวัสดุโพลีโอมายด์	47
3.2 การยึดติดแผ่นวัสดุโพลีโอมายด์ลงบนกระจกสไลด์โดยใช้เทปอลูมิเนียม	48
3.3 เป้าสารเคลือบบิสมีสเทลลูไรด์ที่ทำการติดแผ่นคอปเปอร์	49
3.4 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ	49
3.5 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO	52
3.6 (a) แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (b) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว	53
3.7 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง	53
3.8 แสดงภาพก่อนปิดห้องความร้อน	54
3.9 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วปล่อยออก	54
3.10 โปรแกรม Seebeck coefficient and Electrical Resistance Measurement System V3.5 for SDC35	55
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มที่ไม่ได้ทำการเจือคอปเปอร์ และฟิล์มที่ทำการเจือคอปเปอร์ที่รัศมี 6,8 และ 10 มิลลิเมตร	57
4.2 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นและความคล่องตัวของพาหะกับรัศมีของแผ่นทองแดง	59
4.3 ภาพตัดขวางของฟิล์มบิสมัทเทลลูไรด์ที่ไม่ได้ทำการเจือทองแดง(a) และที่ทำการเจือทองแดงโดยการเปลี่ยนแปลงรัศมีของแผ่นทองแดงที่ 6(b) 8(c) และ 10(d) มิลลิเมตร	60
4.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (a) ค่าสภาพความนำไฟฟ้า (b) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ (c) ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มหนาบิสมัทเทลลูไรด์ ทั้งที่ไม่ได้ทำการเจือทองแดงและที่ทำการเจือทองแดงโดยใช้รัศมีแผ่นทองแดง เท่ากับ 6 8 และ 10 มิลลิเมตร	62

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

จากกระแสสังคมโลกในช่วงนี้ที่เริ่มให้ความสำคัญกับการผลิตพลังงานสะอาดเป็นอย่างมาก ทำให้อุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการสร้างพลังงานนั้นเป็นที่นิยมมากขึ้นโดยที่หนึ่งในนั้นคืออุปกรณ์ผลิตไฟฟ้าจากความร้อนคือเทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์ (Thermoelectric generator) [1] ซึ่งมีข้อดีในหลายด้านเช่น ค่าบำรุงรักษาที่น้อย มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลายรูปแบบ โดยกระบวนการที่ทำให้เทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์นั้นสามารถผลิตไฟฟ้าได้นั้นเกิดขึ้นจาก ปรากฏการณ์ซีเบค ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิที่ สองด้านของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุพาหะข้างมากของตัววัสดุและทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้น ขึ้นจะไปทำให้เกิดการไหลของกระแส [2] ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานได้นั้นเรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) ซึ่งจะประกอบไปด้วยสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) และ ชนิดพี (P-type) ชิ้นเล็กๆ มาต่อกันเป็นคู่ๆ วางสลับกันโดยมีแผ่นเซรามิกประกบทั้งสองด้าน โดยสารที่เลือกใช้นั้นเป็นสารประกอบบิสมัทเทลลูไรด์ ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) เป็นที่รู้จักกันดีในเรื่องของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูง ณ อุณหภูมิห้อง [3,4] ซึ่งค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะถูกกำหนดด้วยค่า  $ZT$  (figure of merit) ดังแสดงในสมการ

$$ZT = S^2 \sigma T / K \quad (1.1)$$

เมื่อ

$S$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient,  $\text{V/K}$ )

$\sigma$  คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity,  $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$ )

$T$  คือ อุณหภูมิ (Temperature,  $\text{K}$ )

$K$  คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity,  $\text{W/Km}$ )

ซึ่งรูปแบบการสร้างเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลนั้นในปัจจุบันจะมีอยู่ด้วยกันสองแบบคือ ก้อนผลึก (Bulk) และ ฟิล์ม (films) โดยในปัจจุบันเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประสบปัญหาด้านการนำไปใช้กับแหล่งความร้อนที่มีรูปร่างโค้งงอ ดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นการผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้ (Flexible) [5] การสร้างเทอร์โมอิเล็กทริกแบบบดงอได้จะต้องเตรียมวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) และชนิดพี (P-type) ให้อยู่ในรูปฟิล์มบาง (thin film) โดยในรูปแบบของการเตรียมฟิล์มเอกสารนี้เน้นมีหลากหลายประเภทหนึ่งในวิธีที่นิยมกันมากเพราะทำให้ได้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติที่ดีคือ าวีธีการไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สปีดเตอริง [6,7] แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปฟิล์มบางนอกจากจะต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูงแล้วยังไม่สามารถรักษาความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิที่ปลายทั้งสองด้านได้ทำให้ได้กำลังผลิตที่น้อยลง ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาต่อยอดในการทำฟิล์มให้หนามากขึ้นเป็นฟิล์มหนา (thick film) แต่ผลที่เกิดขึ้นคือกลับทำให้ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้านั้นมีค่าที่ลดลงเมื่อเทียบกับในรูปแบบของฟิล์มบาง [8]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกที่จะใช้สปาร์ทองแดง (Cu) ที่ความสามารถในการที่นำไฟฟ้าที่ดี มีราคาถูกและหาได้ง่าย เข้าไป โดยที่ฟิล์มของบิสมัทเทอร์โมอิเล็กทริกที่ทำการสปาร์ทองแดงนั้นจะทำการสังเคราะห์โดยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง (DC-magnetron sputtering) โดยใช้เป้าสารเป็นบิสมัทเทลลูไรด์ ที่ทำการติดแผ่นทองแดงที่ถูกตัดด้วยรัศมีที่ต้องการไว้ที่กึ่งกลางในรูปแบบเป้าโมเสก(Mosaic Target) [9]

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงรัศมีของแผ่นคอปเปอร์ที่มีผลต่อปริมาณของทองแดงในฟิล์มที่ทำการเตรียมได้และทำการศึกษาผลจากปริมาณทองแดงที่เปลี่ยนแปลงไปในฟิล์มทางด้านคุณสมบัติทางด้าน การนำไฟฟ้า ด้านโครงสร้างผลึกและด้านเทอร์โมอิเล็กทริก

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยทองแดงโดยกระบวนการสปีดเตอริงโดยทำการเปลี่ยนรัศมีของแผ่นคอปเปอร์ที่ทำการติดที่หน้าเป้าสารบิสมัทเทลลูไรด์ที่ 0 6 8 และ 10 มิลลิเมตร
2. วัดและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มโดย X-ray diffraction spectroscopy (XRD)
3. วัดและวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวาง และความหนาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)
4. วัดและวิเคราะห์ปริมาณของสารประกอบในเนื้อฟิล์มด้วย Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)
5. วัดและวิเคราะห์ความหนาแน่นและความคล่องตัวของพาหะด้วย Hall effect measurement
6. วัดและวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วย Seebeck & Electric Resistivity Measurements (ZEM-3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้มีองค์ความรู้ในสมบัติเชิงโครงสร้างโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาบิหม้ทเทอสลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยทองแดงเตรียมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

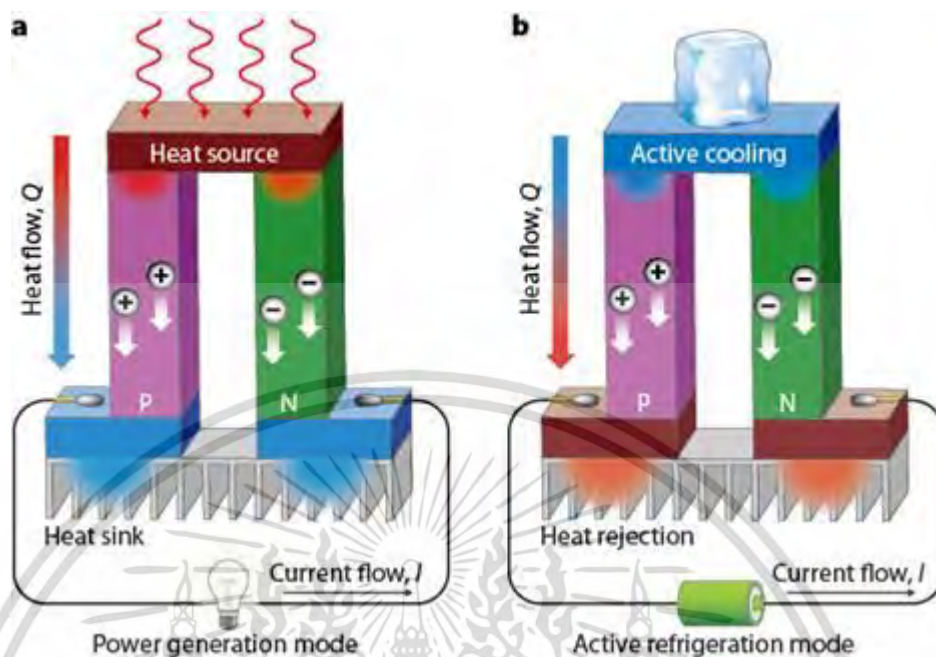
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะทำการพูดถึงทฤษฎีต่างๆ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยมีส่วนประกอบได้แก่ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ปฏิกิริยาการแผ่รังสีพื้นฐานของเทอร์โมอิเล็กทริก คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก โครงสร้างของบิสมัทเทลลูไรด์ ความบกพร่องของโครงผลึก กระบวนการสปีตเตอริงและการเคลือบฟิล์ม เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย และ การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

##### 2.1.1 เซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric cell)

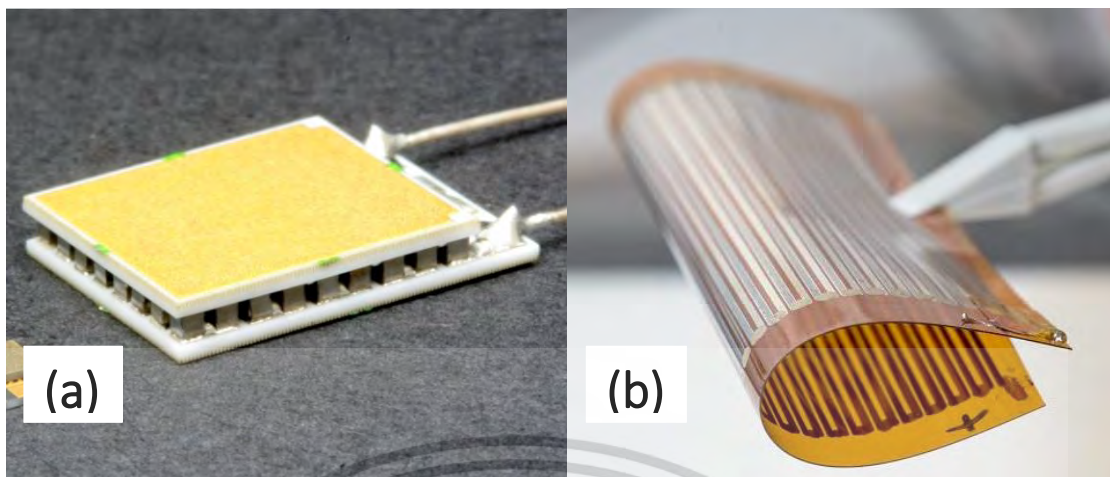
เซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่สามารถสร้างพลังงานไฟฟ้าได้จากพลังงานความร้อน และในทางกลับกันก็สามารถที่จะจ่ายพลังงานไฟฟ้าเข้าไปเพื่อเป็นพลังงานความร้อนได้เช่นกัน สำหรับคำว่า "เทอร์โมอิเล็กทริก" มาจากคำว่า "เทอร์โม (thermo)" ที่มีความหมายว่าความร้อน กับคำว่า "อิเล็กทริก (electric)" ที่มีความหมายว่าไฟฟ้า ซึ่งเมื่อนำคำทั้งสองมารวมกันก็จะมีความหมายว่า "ความร้อนและไฟฟ้า" ดังนั้นเทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นปรากฏการณ์ที่จะมีการเปลี่ยนแปลงไปมาระหว่างพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้า โดยผ่านวัสดุที่มีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ที่เรียกว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) โดยในรูปแบบของการสร้างเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกจะทำการใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิดมาประกอบกันคือ ชนิดพี (P-type) ซึ่งมีประจุพาหะข้างมากเป็นโฮล(Hole) และชนิดเอ็น (N-type) ที่มีประจุพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน นำมาต่อกันในรูปแบบของรอยต่อแบบพีเอ็น (p-n junction) โดยหลักการทำงานคือเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่าง มีผลทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนในวัสดุด้านร้อนนั้นมีพลังงานจลน์สูงกว่าทางด้านเย็นและเคลื่อนที่เร็วกว่า จากนั้นปลายทั้งสองข้างจะเกิดการเคลื่อนที่ของประจุพาหะข้างมากของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งสองชนิด ทำให้เกิดความต่างศักย์ในวัสดุและกำเนิดกระแสที่พร้อมจะจ่ายให้โหลด (Load) โดยมีลักษณะดังรูปที่ 2.1(a) ซึ่งในส่วนของการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นความร้อนนั้นจะเกิดขึ้นจากใน ขณะที่กระแสไฟฟ้า ไหลผ่านสารชนิดเอ็นไปยังสารชนิดพี อุณหภูมิที่จุดรอยต่อจะมีค่าลดลงและทำหน้าที่ในการดูดความร้อนจากสภาพแวดล้อมโดยรอบเข้ามา ซึ่งความร้อนที่ถูกดูดเข้ามาจะถูกพาไปด้วยอิเล็กตรอนและปล่อยออกไปที่ด้านตรงข้าม โดยที่ประสิทธิภาพของการทำความเย็นนั้นขึ้นอยู่กับกระแสที่ทำการจ่ายเข้าไปและจำนวนของรอยต่อ โดยรูปการทำงานจะแสดงดังรูปที่ 2.1(b)



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกในการผลิตกระแส (a) และการทำความเย็น (b) [10]

ซึ่งการนำเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกจำนวนหลายๆ ชิ้นมาทำการต่อรวมกันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานนั้นเรียกว่าเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (thermoelectric module) โดยรูปแบบของการต่อนั้นจะเป็นไปตามความเหมาะสมกับรูปแบบในการใช้งานเช่น การประยุกต์ใช้งานในด้านการผลิตไฟฟ้านั้นจะต้องนำเซลล์มาทำการต่อกันในรูปแบบอนุกรม ส่วนในรูปแบบการใช้งานทางด้านการทำ ความเย็นนั้นจะทำการนำเอาเซลล์มาต่อกันในรูปแบบขนาน โดยที่รูปแบบในการสร้างเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลนั้นจะมีอยู่ทั้งหมดสองแบบคือในรูปแบบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบก้อน (bulk thermoelectric) หรือทางการค้าเรียกว่า “แผ่นร้อนเย็น” ดังรูปที่ 2.2(a) และในรูปแบบเทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางที่โค้งงอหรือยืดหยุ่นได้ (flexible thin film thermoelectric) ดังรูปที่ 2.2(b) ซึ่งกำลังเป็นที่นิยมอย่างมากเพราะสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนได้หลายรูปแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2(a) เทอร์โมอิเล็กทริกแบบก้อน [12] 2.2(b) เทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางที่โค้งงอยืดหยุ่นได้ [13]

## 2.2 ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric) คือปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า ในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้เป็นความร้อนและความเย็นได้เช่นกัน โดยผ่านวัสดุที่เรียกว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) โดยกระบวนการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าและความร้อนจะอาศัยหลักการสั่นของโครงสร้างภายในวัสดุเชิงฟิสิกส์ควอนตัม เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างด้าน 2 ด้านจะพบว่ามี การถ่ายเทความร้อนจากบริเวณที่อุณหภูมิสูงไปยังบริเวณอุณหภูมิต่ำ ซึ่งในการถ่ายเทความร้อนนั้นจะอาศัยการสั่นของอนุภาคโฟนอน (phonon) และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron) โดยที่ผลจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ทำให้ที่บริเวณอุณหภูมิต่ำนั้นมีอิเล็กตรอนสะสมอยู่เป็นจำนวนมาก ซึ่งแตกต่างจากบริเวณที่อุณหภูมิสูงนั้นจึงทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้น และเกิดกระแสไฟฟ้าเมื่อนำเอาอุปกรณ์ที่ใช้ไฟฟ้ามาทำการเชื่อมต่อ ในทางตรงข้ามเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต่างศักย์ไฟฟ้า จะมีการถ่ายเทความต่างศักย์ไฟฟ้าจากความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าจะได้ด้านที่อุณหภูมิต่ำและต่ำออกมา ออกมาเป็นไปตามหลักการของเพลเทียร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์ที่มีพื้นฐานเกี่ยวกับเปลี่ยนแปลงความร้อนเป็นไฟฟ้า โดยการพิจารณาการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิให้ไหลสม่ำเสมอไปตามตัวนำ ซึ่งเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาประจุ แต่ภายใต้อุณหภูมิเกรเดียนต์ (gradient temperature) หนึ่ง พาหะอิสระต่างๆ ที่ปลายด้านร้อน (hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น ซึ่งการเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (back electromotive force หรือ back e.m.f.) ซึ่งตรงข้ามกับการไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรเปิดเมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage)

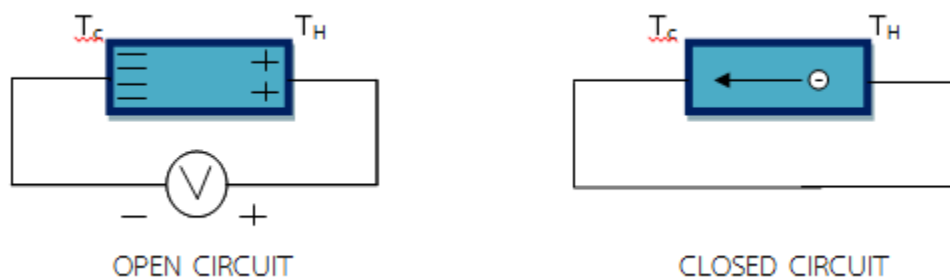
สำหรับสมการของปรากฏการณ์ซีเบค ถ้าเขียนในรูปของผลต่างของความต่างศักย์ไฟฟ้ากับผลต่างอุณหภูมิจะได้ว่า

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

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

เมื่อ	$\Delta V$	คือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)
	S	คือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (V/K)
	$\Delta T$	คือค่าผลต่างของอุณหภูมิ (K)

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เป็นศูนย์จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นมีค่าได้ทั้งบวกและลบ เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบแต่สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก



รูปที่ 2.3 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า [14]

### 2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

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

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \pi_{ab} I \quad (2.3)$$

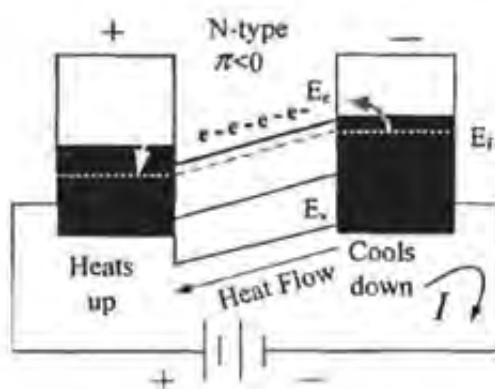
โดยที่  $\pi_{ab}$  คือ สัมประสิทธิ์เพลเทียร์ (Peltier coefficient) หาได้จาก

$$\pi = ST \quad (2.4)$$

$\pi < 0$ ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

เมื่ออิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมได้รับพลังงานสูง จะมีการเคลื่อนย้ายจากขวาไปซ้ายการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางตรงกันข้ามกัน ดังรูป 2.4

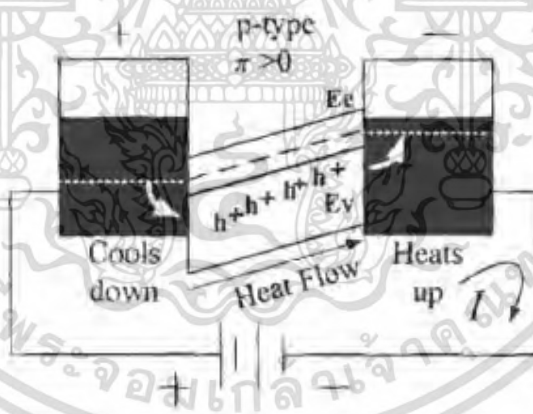
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ [14]

$\pi > 0$ ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

โวลของอะตอมพลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากซ้ายมาขวา การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามีทิศทางเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก [15]

คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกจะถูกกำหนดด้วยค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกหรือ Figure of merit (ZT) จะสามารถหาได้จากสมการที่ 2.5

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2.5)$$

เมื่อ

S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient, V/K)

$\sigma$  คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity,  $\Omega \cdot m^{-1}$ )

K คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, W/Km)

T คือ อุณหภูมิ (Temperature, K)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพที่สูงควรจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงเพื่อให้มีแรงดันไฟฟ้าที่เพียงพอและมีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูงเพื่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่โดยรวมทั้งมีการนำความร้อนที่ต่ำเพื่อลดการสูญเสียความร้อนในตัววัสดุทำให้รักษาความแตกต่างของอุณหภูมิได้ดี

### 2.3.1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุเกิดจากความต่างของอุณหภูมิสองจุดทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของโฟนอนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังอุณหภูมิต่ำกว่าและเกิดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $\Delta V$ ) ซึ่งทำให้เกิดค่านิยามของสัมประสิทธิ์ซีเบคว่าเกิดจากอัตราส่วนของความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อผลต่างของอุณหภูมิที่ด้านร้อนและด้านเย็น ( $\Delta T$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.6

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (2.6)$$

ซึ่งนอกจากผลต่างของอุณหภูมิและความต่างศักย์ไฟฟ้าแล้วยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เช่น ค่าความหนาแน่นของพาหะ ค่าความบกพร่องของผลึก และค่าความหนาของเอกซารีนฟิล์มดังแสดงในสมการที่ 2.7 2.8 และ 2.10 ตามลำดับนั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความหนาแน่นของพาหะ

$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{N(E)}{n} + \left( \frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \right] \quad (2.7)$$

กำหนดให้	$k_B$	ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant)
	$n$	ค่าความหนาแน่นของพาหะ
	$e$	ค่าประจุของอิเล็กตรอน
	$N(E)$	ค่าความหนาแน่นของสถานะ
	$T$	ค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการวัด

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความบกพร่องของผลึก

$$S = \frac{I}{eT} \left[ \frac{\langle E_\tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - E_F \right] \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{N_{dist} (1+2\alpha E) b_c^2}{4\pi h^3} \left( \frac{1-2v}{1-v} \right)^2 \int_0^{2\pi} \frac{H_{i,mn}(q)}{q^2} (1-\cos \theta) d\theta \quad (2.9)$$

กำหนดให้	$E_\tau$	ค่าพลังงานรวมของพาหะก่อนเกิดการชน
	$\tau$	เวลาก่อนที่จะเกิดการชน
	$N_{dist}$	ค่าความบกพร่องของผลึก
	$b_c$	ค่าขนาดเวกเตอร์ของเบอร์เกอร์สำหรับมุมที่เกิดความบกพร่อง
	$v$	ค่าความเร็ว

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความหนาแน่นของฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$S_f = S_b \left[ 1 - \frac{3\lambda_b}{8t} (1-p) \frac{U}{1+U} \right] \quad (2.10)$$

$$S_b = -\frac{\pi^2 k_b^2 T}{3eE_F} (1+U) \quad (2.11)$$

$$U = \left( \frac{\partial \ln \lambda_b}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (2.12)$$

กำหนดให้	$S_f$	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค
	$S_b$	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของความหนาฟิล์มที่ไม่จำกัด
	$\lambda_b$	ค่าระยะอิสระเฉลี่ย (mean free path) ของพาหะในวัสดุที่เป็นก้อน (bulk)
	$p$	ค่าพารามิเตอร์ของ specularity ซึ่งมีค่าระหว่าง 0 ถึง 1
	$E_F$	ค่าพลังงานเฟอร์มิ
	$U$	ค่าพลังงานที่อยู่ในรูปของระยะอิสระเฉลี่ยของพาหะในวัสดุที่เป็นก้อน

### 2.3.2 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำจะถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า ( $\sigma$ ) คืออัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density,  $J$ ) ต่อสนามไฟฟ้า (electric field,  $E$ ) ที่ใส่เข้าไป ดังสมการ (2.13)

$$Q = \frac{J}{E} \quad (2.13)$$

$$J = nqv \quad (2.14)$$

โดยที่	$n$	คือ จำนวนอิเล็กตรอน
	$q$	คือ ประจุของอิเล็กตรอน
	$v$	คือ ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) ของอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนในแถบนำ คือ

$$\sigma_n = nq\mu_n \quad (2.15)$$

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

$$\sigma_p = nq\mu_p \quad (2.16)$$

เมื่อ  $\mu_p = v/E$  เรียกว่า สภาพคล่องตัวของโฮล

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮล คือ

$$\sigma = nq\mu_n + nq\mu_p \quad (2.17)$$

ในกรณีที่เป็นสารกึ่งตัวนำแบบบริสุทธิ์ (intrinsic) สภาพนำไฟฟ้าจะเป็นไปตามสมการ

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

หรือ

$$\ln \sigma = \ln \left[ N_c q (\mu_n + \mu_p) \frac{-E_g}{2kT} \right] \quad (2.19)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.3 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity) [16]

ค่าสภาพนำความร้อนคือความสามารถในการนำความร้อนของสารจะมีหน่วยคือ W/mK ซึ่งสารจำพวกโลหะจะมีค่าสภาพนำความร้อนที่สูง ส่วนสารจำพวกฉนวนหรือโลหะจะมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ โดยที่ความร้อนภายในวัสดุของแข็งนั้นจะถูกถ่ายเทได้โดยการสั่นของโครงผลึก (phonon) และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระตามที่แสดงในสมการที่ 2.20

$$K = K_l + K_e \quad (2.20)$$

เมื่อ  $K_l$  คือค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก  
 $K_e$  คือค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

ค่าการนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของโครงผลึกหรือเรียกอีกอย่างว่าการนำความร้อนของแลตทิซ (Lattice thermal conductivity) สามารถคำนวณได้จากแบบจำลองโมเดลของคาลาเวย์ (Callway Model) ดังแสดงในสมการที่ 2.21

$$K_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \tau_c \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.21)$$

กำหนดให้  $\theta_D$  คืออุณหภูมิเดอบาย (Debye temperature)  
 $\hbar$  คือค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant)  
 $\omega$  คือค่าความถี่ของโฟนอน (phonon frequency)  
 $x$  คือ (dimensionless parameter)  
 $\tau_c$  คือค่าคาบเวลารวมในขณะยังไม่เกิดการชน (combined relaxation time)

ค่าคาบเวลารวมในขณะยังไม่เกิดการชนนั้นเป็นส่วนกลับของอัตราการชนของโฟนอนตามกฎของแมทเทเชน (Matthiessen's rule) โดยที่จะเขียนอยู่ในรูป  $(\tau_c^{-1})$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\tau_c^{-1} = \tau_p^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_{EP}^{-1} \quad (2.22)$$

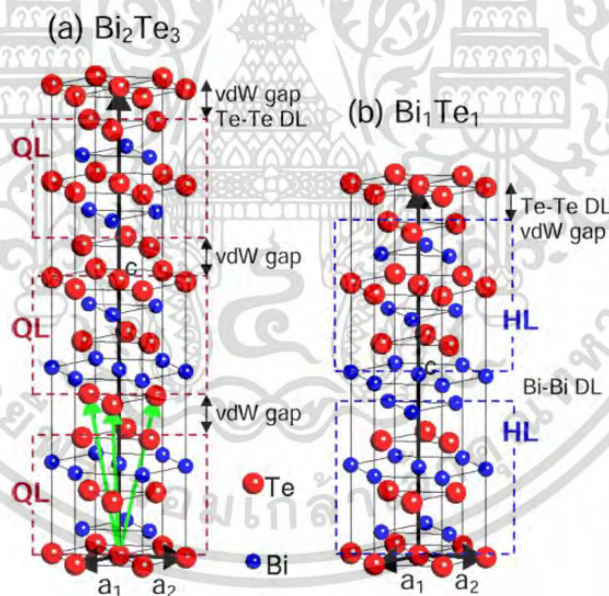
กำหนดให้	$\tau_c^{-1}$	คือผลรวมของอัตราการชนของโฟนอน
	$\tau_p^{-1}$	คืออัตราการชนกันของโฟนอนและโฟนอน (phonon-phonon scattering)
	$\tau_D^{-1}$	คืออัตราการชนของโฟนอนจุดบกพร่องภายในผลึก (point defect scattering)
	$\tau_B^{-1}$	คืออัตราการชนของโฟนอนและขอบของเกรน (grain boundary scattering)
	$\tau_{EP}^{-1}$	คืออัตราการชนของอิเล็กตรอนและโฟนอน (electron-phonon scattering)

## 2.4 บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride)

บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride) เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในการนำมาทำการศึกษาเนื่องจากมีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงเนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพ (Figure of Merit, ZT) ที่สูง ณ อุณหภูมิห้อง ซึ่งบิสมัทเทลลูไรด์นั้นมีโครงสร้างของผลึกหลากหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับความเป็นสัดส่วนของปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric Composition) ของวัสดุตั้งแต่โครงสร้างโดยทั่วไปจะอยู่ในเฟส (Phase) ของ BiTe และ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.5 แต่ในเฟสของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนของปริมาณสารของ Bi:Te เป็น 2:3 จะแสดงประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้ดีที่สุด โดยที่จะมีลักษณะทางโครงสร้างอะตอมแบบห้าชั้น (quintuple layer) แต่ละชั้นจะมีการจับกันของ Te-Bi ด้วยพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) โดยที่แต่ละชั้นจะจับกันด้วย Te-Te ที่จับกันด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ (van der waals bond) ซึ่งเป็นพันธะที่มีแรงจับกันอ่อน ยูนิทเซลล์ของบิสมัทเทลลูไรด์อยู่ใน space group ของ  $R\bar{3}m$

ที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติพื้นฐานของบิสมัทเทลลูไรด์

คุณสมบัติพื้นฐานของบิสมัทเทลลูไรด์	
น้ำหนักของโมเลกุล	800.67 g/mol
ลักษณะโครงสร้างของผลึก	Hexagonal - Rhombohedral
ค่าคงที่ของแลตทิซ	$a = 4.38 \text{ \AA}$ , $c = 30.45 \text{ \AA}$
แถบช่องว่าง	0.21 eV
สภาพคล่องของอิเล็กตรอน	$1,140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
สภาพคล่องของโฮล	$680 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
ค่าสภาพการนำความร้อน	$3 \text{ W/mK}$
ค่าความหนาแน่น	$7.73 \text{ g/cm}^3$
จุดหลอมเหลว	$585 \text{ }^\circ\text{C}$



รูปที่ 2.6(a) โครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ของเฟส  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  และ 2.6(b) โครงสร้างของเฟส  $\text{BiTe}$  [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 ข้อบกพร่องของผลึก

ความไม่สมบูรณ์ของผลึกมีความสำคัญต่อสมบัติของฟิล์มบาง ได้แก่ สมบัติทางไฟฟ้า ปฏิกริยาเคมี และพฤติกรรมในกระบวนการอีกมาก ซึ่งการเกิดข้อบกพร่องของโครงผลึกนั้นเกิดขึ้นได้หลายแบบ ตัวอย่างเช่น ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (Point defect) ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้น (Line defect) ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (Planar defect)

### 2.5.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (Point defect)

ข้อบกพร่องของผลึกแบบจุดจะเกี่ยวข้องกับการพิจารณาอะตอมที่ผิดเพี้ยนไปจากตำแหน่งเดิมในโครงสร้างผลึกในสามมิติซึ่งประมาณระยะเป็นสองถึงสามเท่าตัวของระยะห่างอะตอม ดังรูปที่ 2.7

#### 1. ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดว่าง (Vacancy defect)

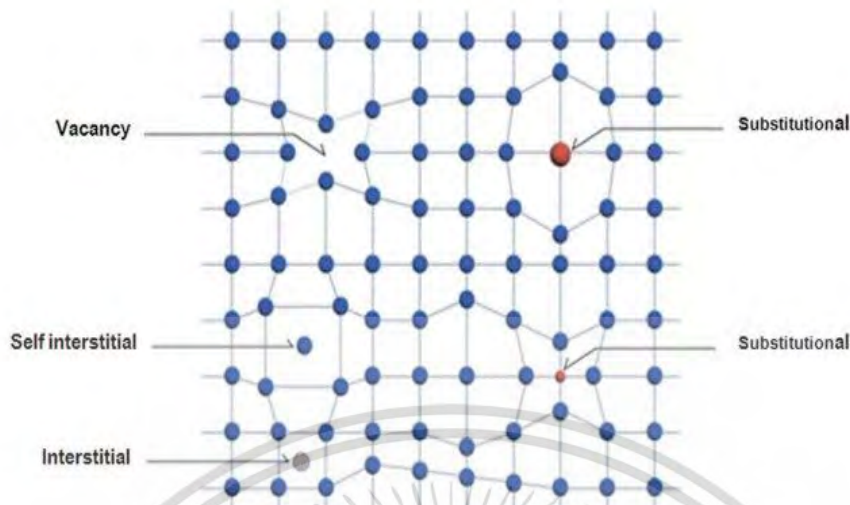
ข้อบกพร่องผลึกที่เกิดจากการที่อะตอมหรือไอออนหลุดหายไปจากโครงผลึกซึ่งแบ่งออกเป็นสองแบบคือ ข้อบกพร่องโครงผลึกแบบชอตต์กี (Schottky defect) ที่เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนที่อยู่บริเวณโครงผลึกภายในผลึกเคลื่อนย้ายออกไปยังผิวหน้าของผลึก และข้อบกพร่องผลึกแบบเฟรเนเคิล (Frenkel defect) เกิดจากการที่อะตอมหรือไอออนหลุดออกไปจากโครงผลึกที่อยู่ในผลึกเคลื่อนย้ายไปยังบริเวณที่ควรจะเป็นที่ช่องว่างโครงผลึก

#### 2. ข้อบกพร่องผลึกแบบอินเตอร์สติเชียล (Interstitial defect)

ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่เกิดจากอะตอมหรือไอออนที่ไม่อยู่ที่ตำแหน่งของโครงผลึก แต่จะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างตำแหน่งที่ควรจะเป็นที่ช่องว่างโครงผลึกโดยทั่วไปแล้วรัศมีอะตอมที่เข้าไปแทรกอยู่จะเท่ากับหรือน้อยกว่ารัศมีของอะตอมหลัก

#### 3. ข้อบกพร่องผลึกแบบซบสติติวชัน (Substitution defect)

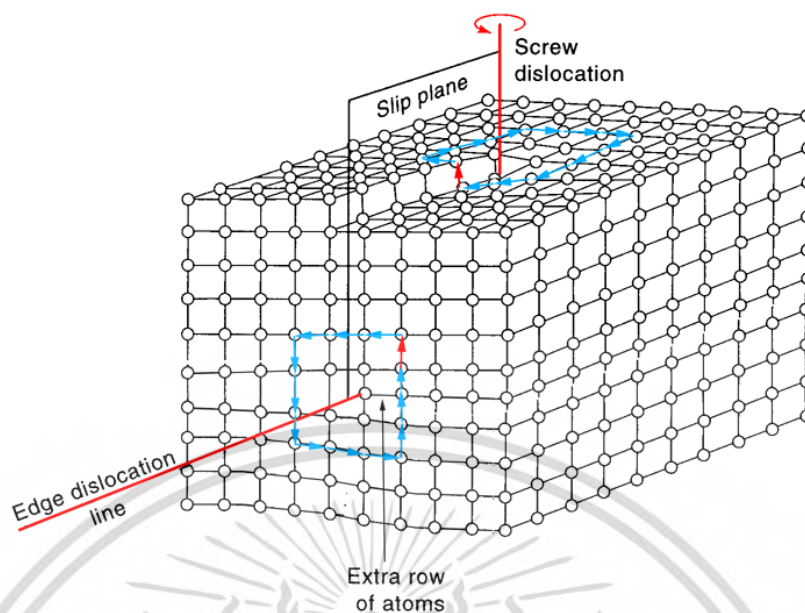
ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนเข้าไปแทนที่อะตอมหรือไอออนของแลตทิซเจ้าของบ้าน (Host lattice)



รูปที่ 2.7 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่าง ๆ [18]

### 2.5.2 ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้น (Line defect)

ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้นอาจเรียกได้อีกชื่อว่า ดิสโลเคชัน เกิดจากข้อบกพร่องของผลึกแบบจุดตั้งแต่ 2 จุดขึ้นไปอาจจะเป็นการขาดหายหรือเพิ่มขึ้นมา ซึ่งมีผลทำให้เกิดการบิดปกติของโครงผลึกแบบเชิงเส้น การเกิดดิสโลเคชันแบ่งออกได้ตามลักษณะรูปร่างที่สังเกตเห็น คือ ดิสโลเคชันแบบขอบ (Edge dislocations) และดิสโลเคชันแบบสกรู (Screw dislocations) ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู [19]

### 2.5.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (Planar defect)

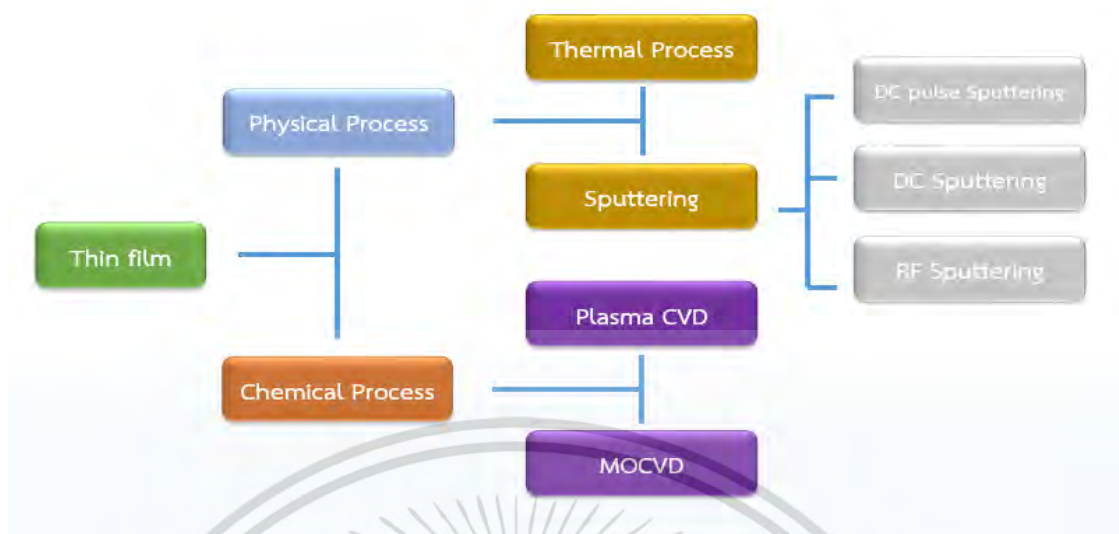
เป็นลักษณะของความผิดปกติของผลึกแบบระนาบแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ การเรียงระนาบผิดพลาด (Stacking faults) ระนาบทวิน (Twin planar) เกรนและขอบของเกรน (Grain and grain boundaries) ข้อบกพร่องผลึกชนิดนี้มักอาจเกิดขึ้นในโครงผลึกแบบผสม (Polycrystalline) ที่มีหลายเกรน ซึ่งในแต่ละเกรนจะมีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางเดียวกันและมีแนวแบ่งระหว่างแต่ละเกรนที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางต่างกัน [20]

### 2.6 การเคลือบฟิล์มบางและกระบวนการสปัตเตอริง

การเคลือบฟิล์มบางคือกระบวนการที่ทำให้สารที่ต้องการตกลงบนวัสดุรองรับ โดยคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. การเคลือบด้วยกระบวนการกลายเป็นไอทางเคมี (chemical vapor deposition process) เป็นเคลือบที่เกิดจากการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สและเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดมาเป็นสารใหม่ตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับ
2. การเคลือบด้วยกระบวนการกลายเป็นไอทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition process) เป็นกระบวนการเคลือบที่เกิดจากการทำให้อะตอมของสารตั้งต้นหลุดออกจากผิวและตกลงไปเคลือบยังวัสดุฐานรองรับ ตัวอย่างเช่น กระบวนการใช้ความร้อน (Thermal Process) และวิธีการสปัตเตอริง (sputtering) เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 แสดงไดอะแกรมสำหรับเทคนิคต่างๆในการเตรียมฟิล์มบาง

### 2.6.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของกระบวนการสปัตเตอริง [21]

การสปัตเตอริง (sputtering) เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมบริเวณผิวหน้าของวัสดุของแข็งหลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคที่มีพลังงานสูง ส่วนใหญ่จะนิยมใช้วิธีการเร่งอนุภาคที่มีประจุซึ่งอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้ารวมทั้งยังสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามความต้องการ โดยในกระบวนการเคลือบฟิล์มจะต้องสร้างอนุภาคพลังงานสูงอย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการซึ่งสามารถทำได้โดยกระบวนการดิสชาร์จ (Glow discharge) และนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซีแมกเนตรอนสปัตเตอริง (DC magnetron sputtering)

ในการพิจารณาการชนระหว่างอนุภาคที่เกี่ยวข้องแต่ละคู่ทั้งระหว่างไอออนบวกกับอะตอมของเป้า และระหว่างอะตอมของเป้าด้วยกันฟังก์ชันการส่งผ่านพลังงาน ระหว่างการชนโมเมนตัม จะถูกส่งผ่านจากอนุภาคที่เข้าชนไปยังอนุภาคที่ถูกชนในทิศของแนวลากที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคทั้งสองในขณะที่ยึดกัน เริ่มต้นจากไอออนบวกชนเป้าสารแล้วทำการถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมที่ผิวเป้าซึ่งอยู่นิ่ง อะตอมที่ถูกไอออนบวกชนในลักษณะการชนแบบพลังงานต่ำจะได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในแนวขนานกับผิวเป้าเป็นส่วนใหญ่จึงเคลื่อนตัวออกในแนวเฉียงด้านข้าง และสามารถกระแทกอะตอมที่ผิวของเป้าให้หลุดจากผิวเป้าได้จากการชนเพียงลำดับแรก การชนกันระหว่างไอออนบวกกับอะตอมนี้เรียกว่า การชนปฐมภูมิ (Primary knock-on) ส่วนอะตอมที่ได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในทิศพุ่งเข้าสู่เป้าเป็นส่วนใหญ่จะเคลื่อนตัวลึกลงไปชนกับอะตอมในชั้นถัดไปและอาจสะท้อนกลับออกไปชนอะตอมที่ผิวเป้าให้หลุดออกได้อีก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.6.2 อัตราการสputtering (Sputtering yield) [22]

อัตราการสputtering คือปริมาณของอะตอมที่หลุดออกจากเป้าต่อปริมาณของอะตอมที่พุ่งเข้าชนเป้าโดยเป็นไปตามพลังงานของไอออนดังแสดงในสมการที่ (2.23)

$$Y(E_i) = \frac{3.56}{U_0} \frac{Z_t Z_p}{(Z_t^3 + Z_p^3)^{\frac{1}{2}}} \frac{M_p}{M_t + M_p} \alpha \left( \frac{M_t}{M_p} \right) S_n(\varepsilon) \quad (2.23)$$

โดยที่	$Y(E_i)$	คือ อัตราการสputtering
	$U_0$	คือ ค่าพลังงานยึดเกาะพื้นผิวต่ออะตอม
	$Z_t$	คือ เลขอะตอมของตัวเป้าสารเคลือบ
	$Z_p$	คือ เลขอะตอมของธาตุที่พุ่งชน
	$M_t$	คือ มวลของตัวเป้าสารเคลือบ
	$M_p$	คือ มวลของธาตุที่พุ่งชน
	$\alpha$	คือ ประสิทธิภาพของการสputtering
	$S_n(\varepsilon)$	คือ ค่าพลังงานที่สูญเสียของอะตอมที่เกิดการชนกันต่ออะตอม
	$E_i$	คือค่าพลังงานของไอออน (eV)

โดยประสิทธิภาพของการสputtering ดังในสมการที่ 2.24

$$\alpha = 0.08 + 0.164 \left( \frac{M_t}{M_p} \right)^{0.4} + 0.0145 \left( \frac{M_t}{M_p} \right)^{1.29} \quad (2.24)$$

และค่าพลังงานที่สูญเสียไปของอะตอมที่เกิดการชนกันต่ออะตอม Wilson, Haggmark และ Biersack แสดงดังสมการที่ 2.25

$$S_n(\varepsilon) = \frac{0.5 \ln(1 + \varepsilon)}{\varepsilon + 0.14 \varepsilon^{0.42}} \quad (2.25)$$

โดย  $\varepsilon$  คือค่าพลังงานลดทอนซึ่งแสดงดังสมการที่ 2.26

$$\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_t Z_p (Z_t^3 + Z_p^3)^{\frac{1}{2}}} \frac{M_t}{M_t + M_p} E_i \quad (2.26)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.6.3 ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (DC Magnetron Sputtering)

ในช่วงต้นของการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีสปัตเตอร์ริงใช้ระบบดีซีไดโอดสปัตเตอร์ริง โดยจัดตำแหน่งของอาโนดให้อยู่ในบริเวณเนกาทีฟโพล์ และใช้ช่วงแอมบอร์มอลโกลด์ดิสชาร์จในการเคลือบฟิล์มบาง เนื่องจากอัตราการเกิดสปัตเตอร์ริงแปรผันตรงกับอัตราสปัตเตอร์ริงและปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบในระบบดีซีไดโอดสปัตเตอร์ริงสามารถทำได้โดยการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าและความดันก๊าซ โดยค่าความดันก๊าซที่ต้องใช้ในการทำงานมีค่าที่ค่อนข้างสูงอยู่ในช่วง  $10^{-2} - 10^{-1}$  ทำให้อะตอมจากเป้าที่หลุดออกมาเกิดการชนกับอะตอมของก๊าซในระบบมาก และค่าอิมพีแดนซ์ของพลาสมามีค่าที่สูง ทำให้ค่าความต่างศักย์ที่ให้กับระบบจำเป็นต้องมีค่าสูงด้วย ทำให้อัตราการสปัตเตอร์ริงในการเคลือบฟิล์มจึงมีค่าต่ำ

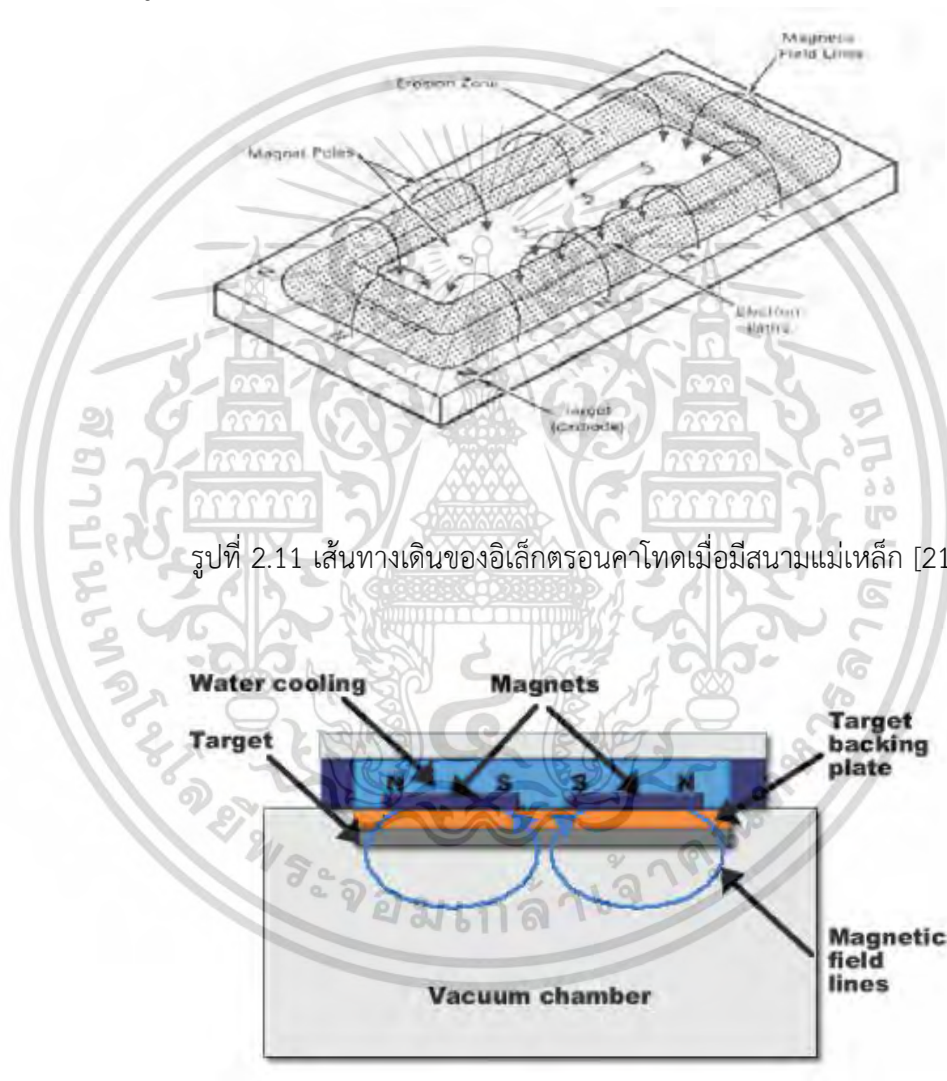
ในการแก้ปัญหาข้างต้นจึงมีการใช้สนามแม่เหล็กมาช่วยทำให้ระบบเกิดการดิสชาร์จดีขึ้น โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอร์สูงขึ้นมากกว่าระบบที่ไม่มีสนามแม่เหล็ก และค่าความดันก๊าซที่ใช้จะมีค่าต่ำกว่าความดันก๊าซที่ใช้ในระบบไดโอดดิสชาร์จโดยมีค่าความดันอยู่ในช่วงประมาณ  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-4}$  มิลลิบาร์



รูปที่ 2.10 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่ของ ประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบบสปัตเตอร์ริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ตามรูปที่ 2.10 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักในบริเวณสนามแม่เหล็ก ใกล้คาโทดและเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนตามแนวผิวหน้าของคาโทด ดังรูปที่ 2.11 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นช่วยเพิ่มปริมาณไอออนให้สูงมากขึ้น อิเล็กตรอนที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้น เป็นผลให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงและเกิดใกล้ผิวคาโทด



รูปที่ 2.11 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก [21]

รูปที่ 2.12 ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.6.4 การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ (Reactive Sputtering)

การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟเป็นกระบวนการสปัตเตอริงที่จะทำการจ่ายก๊าซที่สามารถทำปฏิกิริยาได้เข้าไปในระหว่างกระบวนการเคลือบเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับสารที่ใช้เคลือบและทำให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นองค์ประกอบใหม่ ซึ่งรูปแบบฟิล์มที่นิยมใช้วิธีนี้ในการสังเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างเช่น สารประกอบออกไซด์ของโลหะและสารประกอบไนไตรด์ของโลหะ เป็นต้น สำหรับประโยชน์หรือข้อได้เปรียบที่ได้จาก สปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ ได้แก่

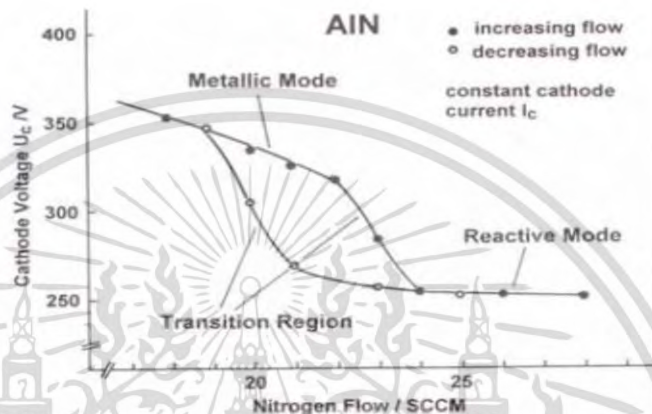
1. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนโดยการรีแอคทีฟเป้าโลหะ ซึ่งเป็นกระบวนการที่สะดวกและง่าย
2. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวน โดยใช้เครื่องเคลือบฟิล์มแบบสปัตเตอริงที่มีแหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบกระแสตรงได้ แทนที่จะใช้แหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบอาร์เอฟ (RF radio frequency)
3. สามารถควบคุมขอบเขตการเคลือบฟิล์มได้สะดวกและง่าย ทำให้ได้ฟิล์มที่มีสมบัติต่างๆตามต้องการได้

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของขอบเขตการรีแอคทีฟสปัตเตอริงนั้น จะเกิดขึ้นที่เป้าของโลหะที่ใช้ในการสปัตเตอริงเป็นผลให้โลหะที่เกิดปฏิกิริยาแล้วนั้นถูกสปัตเตอริงออกมาด้วย เมื่อการสปัตเตอริงที่มีส่วนผสมของก๊าซรีแอคทีฟเข้ากับสปัตเตอริงก๊าซในระหว่างการเคลือบสิ่งหนึ่งที่ต้องควรระวังก็คือความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้กับอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ให้กับระบบ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันแบบไม่เป็นเชิงเส้น และขึ้นกับรูปทรงและรูปแบบของระบบที่ใช้ค่อนข้างมากรวมทั้งขึ้นกับขั้นตอนในระหว่างการทำงานด้วย ซึ่งมาจากเหตุผลสองประการ ได้แก่ ประการแรก เมื่อฟิล์มในระหว่างการทำการสปัตเตอริงนั้นมีความอึดตัว หรือฟิล์มโลหะและก๊าซรีแอคทีฟทำปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์ซึ่งจะทำให้ก๊าซ รีแอคทีฟในระบบมีจำนวนเพิ่มขึ้น แต่ถ้าฟิล์มนั้นยังไม่อึดตัวก็จะทำให้ก๊าซรีแอคทีฟในระบบนั้นมีจำนวนลดลง ประการที่สอง ปฏิกิริยาที่ผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป้าสามารถเปลี่ยนอัตราการสปัตเตอริงของเป้าโลหะนั้นๆ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป้าจะมีผลต่อพลาสมาดีสชาร์จที่เกิดขึ้นในระบบ

ค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟเป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญในระบบของการสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ ในการปฏิบัติงานจะใช้หรือบันทึกค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟก่อนที่ระบบ จะมีการทำงาน ซึ่งจะทำให้ก๊าซในสถานะสุญญากาศที่ใช้เคลือบสารอยู่ในสถานะของพลาสมาและทำให้ความดันมีค่าเปลี่ยนแปลงไป สำหรับความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟอาจใช้ค่าอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ไหลเข้าสู่สถานะสุญญากาศแทนได้เพราะค่าทั้งสองจะเป็นสัดส่วนกัน

ในการสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ มีความจำเป็นที่ต้องให้ความดันย่อยของ ก๊าซรีแอคทีฟมีค่าเอกสารนี้เิ่มากเพื่อเพิ่มอัตราการชนของก๊าซรีแอคทีฟกับฟิล์มของโลหะในขณะก่อตัว ซึ่งเป็นกรเพิ่มอัตราการไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำปฏิกิริยาที่ผิวของสารที่ใช้เคลือบให้ได้ฟิล์มตามต้องการ แต่ขณะเดียวกันปริมาณของก๊าซรีแอคทีฟที่เพิ่มขึ้นในระบบนี้จะเข้าไปชนและทำปฏิกิริยากับ เป้าโลหะซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วยนั้นมีความเพิ่มมากขึ้น ทำให้พื้นผิวของโลหะที่เป็นเป้าบางส่วนเปลี่ยนเป็นสารประกอบของโลหะ ซึ่งเป็นผลให้ผลลัพธ์ของอัตราการสเปกโตรริงมีค่าลดลงและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป้าหมายยังสามารถใช้เป็นข้อกำหนดส่วนประกอบของฟิล์มแบบต่างๆที่ต้องการ



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดกับค่าอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน [21]

จากรูปที่ 2.13 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟ ( $N_2$ ) ที่เข้าสู่สถานะสุญญากาศ โดยควบคุมให้กระแสดีสชาร์จมีค่าคงที่ เมื่ออัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟมีค่าน้อยก๊าซรีแอคทีฟจะถูกขจัดออกจากระบบ โดยฟิล์มของโลหะที่เกิดขึ้นนั่นเอง เป็นผลให้ปริมาณความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟในสถานะสุญญากาศมีค่าต่ำ ซึ่งการเคลือบฟิล์มในสถานะที่อัตราการไหลของ ก๊าซรีแอคทีฟมีค่าต่ำนี้จะเป็นเคลือบฟิล์มในโหมดทำงานแบบโลหะ (metallic mode) และเมื่ออัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟมีค่าถึงขีดจำกัดค่าหนึ่งที่ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวโลหะที่วัสดุรองรับและเป้าโลหะกับก๊าซรีแอคทีฟมีความอึดตัว ก็จะทำให้ความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟในสถานะสุญญากาศมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ไหลเข้าสู่สถานะสุญญากาศ ผลที่ตามมาก็คือ จะทำให้บริเวณผิวหน้าของเป้าโลหะเปลี่ยนเป็นสารประกอบประเภทฉนวน ซึ่งจะทำให้ขบวนการสเปกโตรริงในโหมดการทำงานแบบโลหะมีค่าลดลง และจะทำให้การสเปกโตรริงสารประกอบของโลหะลดลงตาม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป้าโลหะ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสภาพของโลหะไปเป็นสารประกอบ ซึ่งส่วนใหญ่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Target Poisoning โดยปกติแล้วการเกิด Target Poisoning จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและก๊าซรีแอคทีฟที่ใช้และขึ้นกับสถานะที่ใช้ในระหว่างเกิดการสเปกโตรริง ซึ่งการลดลงของอัตราการสเปกโตรริงนี้เนื่องจากพลังงานพันธะของอะตอมในสารประกอบนี้ส่วนใหญ่มีเอกสารนี้ค่าสูง และเนื่องจากมวลของไอออนของก๊าซรีแอคทีฟเหล่านี้จะมีค่าน้อยกว่ามวลของก๊าซอาร์กอนที่ใช้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นสปีดเตอริงไอออนปกติแล้วผิวของเป้าโลหะที่มีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิสูง จะทำให้ความต่างศักย์ดิสชาร์จและไอออนซึ่งเป็นส่วนประกอบของกระแสดิสชาร์จมีค่าลดลง

การที่ผิวของขั้วแคโทดสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติจากโลหะไปเป็นฉนวนนั้นจะทำให้เกิดอนุภาคพลังงานสูงซึ่งประกอบด้วยอะตอมก๊าซรีแอกทีฟ อะตอมที่สะท้อนจากผิวเป้า รวมทั้ง ส่วนที่เป็นสารประกอบที่เกิดบริเวณผิวของเป้า ที่เคลื่อนที่ไปตกเคลือบยังวัสดุรองรับ ทำให้เราสามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ก๊าซรีแอกทีฟอื่นๆ เพิ่มเข้าไปในระบบเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยากับโลหะและกลายเป็นสารประกอบที่ต้องการได้

### 2.6.5 อาร์เอฟ สปีดเตอริง (RF Sputtering)

อาร์ เอฟ สปีดเตอริง คือ การใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าสลับความถี่สูง เพิ่มปริมาณไอออนให้กับระบบ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับเข้าระหว่างคู่อิเล็กตรอนซึ่งมีขนาดเท่ากัน ดาร์คสเปซจะปรากฏขึ้นที่ผิวหน้าอิเล็กโทรดทั้งสอง ซึ่งในความเป็นจริงสภาพ ดี ซี โกลว์ดิสชาร์จ เกิดขึ้นในแต่ละช่วงเวลาสั้นๆ สลับกันไปมา เมื่อความถี่ของไฟฟ้ากระแสสลับยังมีค่าต่ำ แต่แต่ละครึ่งไซเคิลมีเวลายาวนานพอที่กระบวนการเกิด ดี ซี โกลว์ดิสชาร์จ โดยโกลว์ดิสชาร์จที่เกิดขึ้นยังอาศัยอิเล็กตรอนชุดที่สองที่ถูกผลิตขึ้นจากอิเล็กโทรดแต่ละด้าน เพื่อรักษาสภาพดิสชาร์จไว้และการดิสชาร์จจะไม่เกิดขึ้นเมื่อความดันก๊าซภายในระบบต่ำกว่า 20 มิลลิทอร์ เช่นเดียวกับใน ดี ซี โกลว์ดิสชาร์จ

เมื่อความถี่ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงกว่า 50 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าความดันก๊าซต่ำสุดที่ยังคงรักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์จไว้ได้มีค่าลดลงอย่างช้าๆ และลดลงมากขึ้นเมื่อความถี่สูงในระดับเมกะเฮิร์ตซ์ แสดงถึงปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นนอกเหนือจากอิเล็กตรอนชุดที่สองที่ถูกผลิตจากผิวอิเล็กโทรด ซึ่งเป็นผลจากการที่อิเล็กตรอนสามารถรับพลังงานจากสนามไฟฟ้าความถี่สูงและไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซได้จากการที่อิเล็กตรอนรับพลังงานในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กมีความถี่สูงจากสนามและเกิดการสั่น (Oscillate) ด้วยเฟสของความเร็วต่างจากสนามไฟฟ้า 90 องศา ถ้าระหว่างช่วงการรับพลังงานของสนามอิเล็กตรอนเกิดการชนกับโมเลกุลของก๊าซ พลังงานจะถูกถ่ายทอดให้กับโมเลกุลของก๊าซก่อนการรับพลังงานในช่วงลบของไซเคิล และถ้าการรับพลังงานจากสนามและการส่งถ่ายพลังงานสู่โมเลกุลของก๊าซมีความสัมพันธ์ที่เหมาะสม พลังงานจากสนามไฟฟ้าจะถูกสะสมในโมเลกุลของก๊าซ และถูกเปลี่ยนเป็นการไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซแทน พบว่าเมื่อความถี่สูงขึ้นโอกาสการเกิดไอออนไนซ์เซชันจะสูงขึ้นตามไปด้วย ที่ความถี่คงที่ปริมาณการเกิดไอออนไนซ์เซชันแปรผันตามกำลังสองของความเข้มสนามไฟฟ้าสลับนี้ และเนื่องจากการดิสชาร์จที่เกิดขึ้นไม่ขึ้นกับปริมาณอิเล็กตรอนชุดที่สองจากอิเล็กโทรด แม้แรงดันไฟฟ้ามีค่าต่ำมากสามารถทำให้กระบวนการอาร์ เอฟ โกลว์ดิสชาร์จ เกิดขึ้นได้ และความดันต่ำสุดที่รักษาสภาพ อาร์ เอฟ โกลว์ดิสชาร์จ ไว้ได้มีค่าต่ำประมาณ 0.5 มิลลิทอร์

สภาพพลาสมาที่ผลิตจากกระบวนการอาร์ เอฟ โกลว์ดิสชาร์จ จะมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกสูงกว่าเอกสารนี้ดี ซี โกลว์ดิสชาร์จ เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าไอออนมาก และสามารถเคลื่อนเข้าสู่ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กโตรด ดังนั้นกระแสส่วนใหญ่ใน อาร์ เอฟ โกลว์ดีสชาร์จ คือกระแสอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่สู่อิเล็กโตรดในแต่ละครึ่งไซเคิล คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ห่างจากผิวอิเล็กโตรดภายในระยะทาง  $L$  เมื่อเริ่มต้นไซเคิลขนาดของแอมพลิจูด

$$L = \frac{\mu \cdot E_m}{w} \quad (2.27)$$

เมื่อ  $\mu$  คือ ค่า mobility ของอิเล็กตรอนที่ความดันก๊าซขณะใช้งาน  
 $E_m$  คือ ค่าสูงสุดของสนามไฟฟ้าสลับ  
 $w$  คือ ความเร็วเชิงมุมของไฟฟ้ากระแสสลับ

เพื่อให้การดีสชาร์จเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพระยะระหว่างอิเล็กโตรด  $d$  ควรมีค่าสูงกว่า  $2L$  มิฉะนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นจาก อาร์ เอฟ ดีสชาร์จจะถูกกวาดเข้าสู่อิเล็กโตรดทั้งหมด ในหนึ่งไซเคิลสภาพพลาสมาของอาร์ เอฟ ดีสชาร์จมีความเข้มสูงภายในระยะทาง  $d-2L$  ซึ่งห่างจากผิวอิเล็กโตรดแต่ละด้านเป็นระยะทาง  $L$  และมีปริมาณอิเล็กตรอนคงที่ปริมาณอิเล็กตรอนลดลงอย่างรวดเร็วในระยะเวลา  $L$  จากผิวอิเล็กโตรด ในแต่ละครึ่งไซเคิลของการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของพลาสมามีค่าเป็นบวก แปรผันโดยตรงกับแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายเข้าสู่ขั้วอิเล็กโตรดและแปรผกผันกับความดันก๊าซภายในระบบ ไอออนที่เกิดขึ้นในพลาสมาภายในระยะทาง  $L$  จากขั้วอิเล็กโตรดใดจะวิ่งเข้าหาอิเล็กโตรดด้านนั้นด้วยสนามไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดและสเปซชาร์จ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละครึ่งไซเคิลลบของอิเล็กตรอน ส่วนในครึ่งไซเคิลบวกไอออนไม่ได้ถูกผลักออกจากอิเล็กโตรดเนื่องจากสภาพพลาสมาครอบคลุมมาถึงอิเล็กโตรด จึงทำให้ไอออนยังคงเคลื่อนตัวเข้าหาอิเล็กโตรดเดิมโดยเกิดการหน่วงจากสนามไฟฟ้าของพลาสมาน้อยมาก ขณะที่ไอออนถึงขั้วอิเล็กโตรด พลังงานของไอออนอาจมีค่าสูงเป็น 2 เท่าของศักย์ไฟฟ้าสูงสุดจากแหล่งกำเนิด อาร์ เอฟ การทำอาร์ เอฟ สเปตเตอร์ริงยังสามารถใช้กับการสเปตเตอร์สารไดอิเล็กตริกหรือฉนวนไฟฟ้าได้ในขณะที่ ดี ซี สเปตเตอร์ริงทำไม่ได้เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนสารไดอิเล็กตริกในระบบ ดี ซี จะสะสมศักย์ไฟฟ้าบวกที่ผิวหน้าของฉนวนจนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับอานอดและทำให้กระบวนการสเปตเตอร์สิ้นสุดลง ส่วนระบบ อาร์ เอฟ จะพาอิเล็กตรอนเข้าสู่ผิวไดอิเล็กตริกทำให้ผิวหน้าเป็นกลางหรือเป็นลบในช่วงไซเคิลบวกเพื่อพร้อมจะเกิดกระบวนการสเปตเตอร์ได้อีกในช่วงไซเคิลลบถัดไป

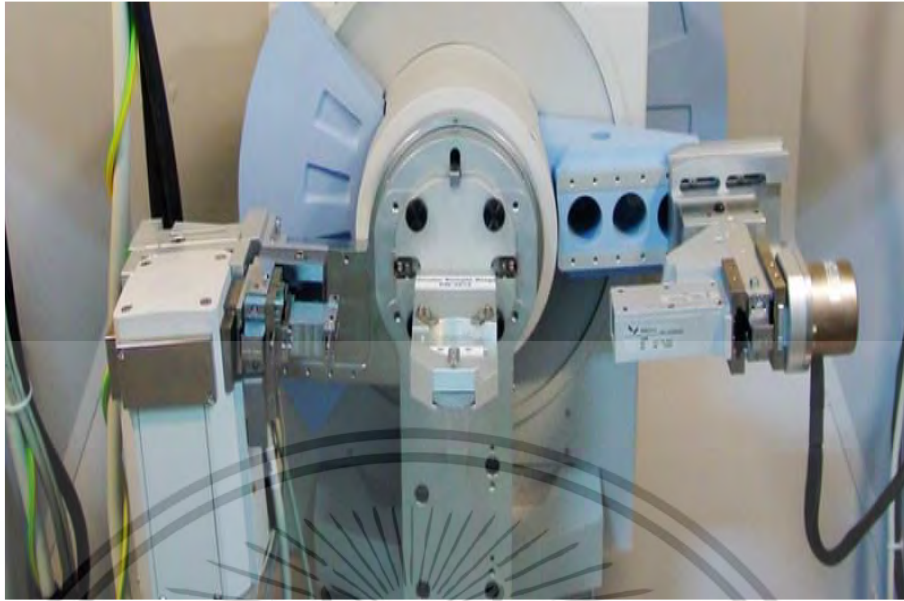
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความถี่ที่ใช้ในระบบ อาร์ เอฟ สปีดเตอร์ คือ 13.56, 27.12, 40.68 เมกะเฮิรตซ์ ตามข้อตกลงของ International Agreement for Unlimited Radiation ซึ่งเป็นเครื่องกำเนิดที่ผลิตขึ้นในทางการค้า มีความถี่ที่ให้อัตราการไอออนไนซ์สูงและรบกวนระบบโทรคมนาคมน้อยที่สุด มีความสามารถทำให้เกิดกระบวนการก๊าซดิสชาร์จที่ความดัน 0.5 มิลลิทอร์และเพิ่มอัตราการสปีดเตอร์ให้สารเคลือบได้สูงถึง 20 เท่าตัวของ ดี ซี สปีดเตอร์

## 2.7 เทคนิคการวัดต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย

### 2.7.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD)

เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติแบบไม่ทำลายชิ้นงาน (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัว ของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาไม่เหมือนกัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลำดับของอะตอมของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาคของ แต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่าง สามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้น ฟิล์มบางได้อีกด้วย



รูปที่ 2.14 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [23]

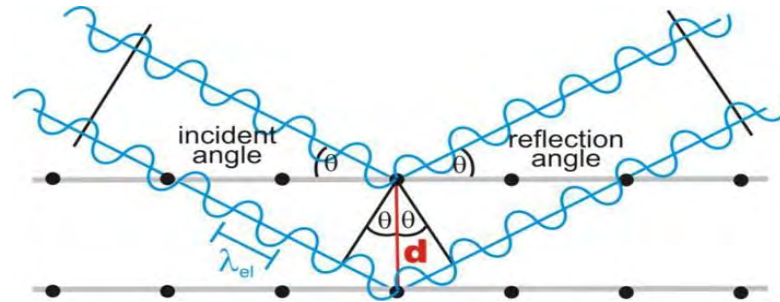
รวมถึงการจัดเรียงตัวของผลึกโดยอธิบายด้วยระนาบของแลตทิซ (hkl) กับระนาบของมุมที่สะท้อนแตกต่างกันซึ่งเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.28)$$

โดยกำหนดให้

d	คือระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก
$\theta$	คือมุมแบรกก์ซึ่งเกิดจากการสะท้อนของระนาบ
n	คือจำนวนครั้งที่เกิดการเลี้ยวเบน
$\lambda$	คือค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายในผลึก [23]

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณหรือองค์ประกอบของตัวอย่างที่เป็น Amorphous ได้เนื่องสารตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากโครงผลึก ซึ่งผลการวัดจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถนำมาคำนวณหาขนาดของผลึกโดยใช้สมการของเซอร์เรอร์ (Scherrer equation) ซึ่งแสดงในสมการที่ 2.29

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.29)$$

เมื่อ	$D$	คือขนาดของผลึก
	$K$	คือค่าคงที่ซึ่งมีค่าประมาณ 0.94
	$\lambda$	คือความคลื่นของรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไปจะมีค่าประมาณ 0.154 nm.
	$\beta$	คือค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงที่สุดของกราฟ (full width at half maximum, FWHM)
	$\theta$	คือค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบน

### 2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) [24]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope) หรือ FESEM เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กหรือรูปร่างของพื้นผิวของชิ้นงานโดยที่ตัวอุปกรณ์นั้นมีกำลังขยายระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถถ่ายภาพขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้ อีกทั้งในส่วนในตัวเครื่องนั้นยังได้ทำการติดตั้งอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิง

พลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบ ชนิด  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการแจ้ง คุ้มครองทางปัญญาเท่านั้น เมื่อผู้ยูสเซอร์เห็นแปะใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และปริมาณของธาตุที่อยู่ภายในชิ้นงาน Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) รุ่น JSM-7001F เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Schottky type field-emission (T-FE) มี resolution 1.2 nm ที่ 30 kV

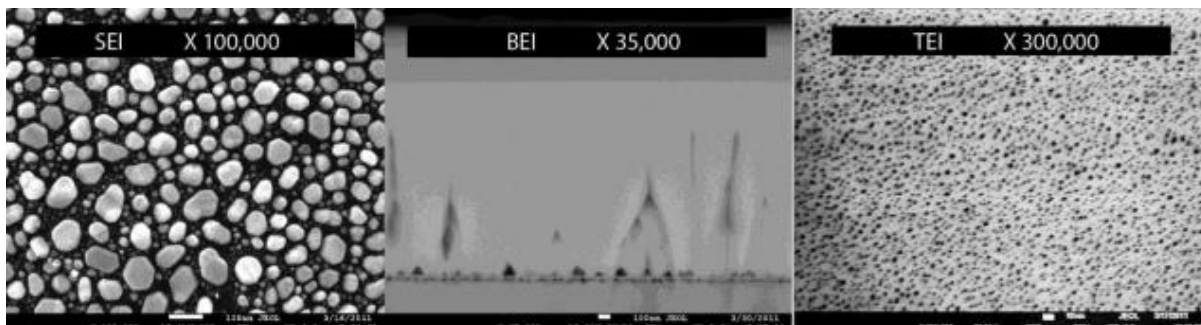


รูปที่ 2.16 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F [24]

ภาพที่ได้จากเครื่องนี้จะแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของสัญญาณที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน ได้แก่ Secondary Electron Image (SEI) Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI)

1. Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของชิ้นงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

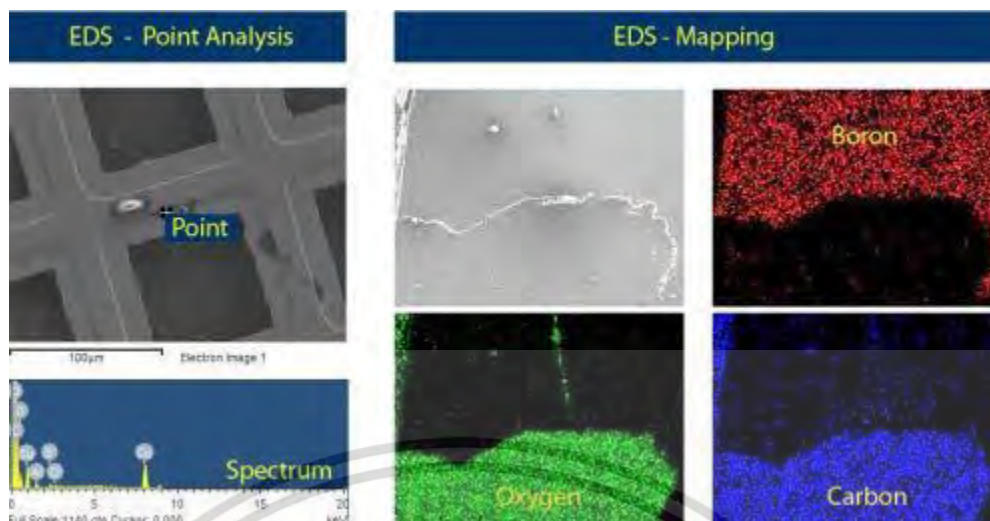


รูปที่ 2.17 แสดงสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image (SEI), Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI) ตามลำดับ [24]

2. Backscattered Electron Image (BEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับพลังงานจาก Backscattered Electron ที่สะท้อนออกจากพื้นผิวของชิ้นงาน โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้ จึงมีความสว่างเข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้
3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ FESEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ชิ้นงานจะต้องมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน

FESEM รุ่น JSM-7001F ได้ติดตั้งชุดอุปกรณ์เพิ่มเติมคือ ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของบริษัท Oxford รุ่น INCA PentaFETx3 การทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงและพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออก หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาพร้อมกับเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไปในชั้นระดับที่ต่ำกว่า พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด โดยที่จะแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่ [24]

### 2.7.3 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement)

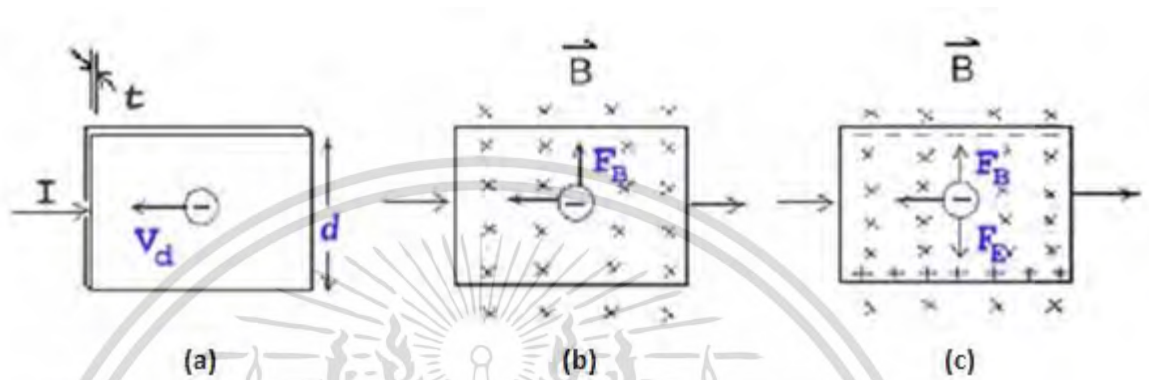
เครื่องวัดฮอลล์สามารถวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุได้โดยอาศัยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) เช่น ความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration) ชนิดของพาหะ และค่าสภาพคล่องของพาหะ (Mobility) ซึ่งปรากฏการณ์ของฮอลล์นั้นเกิดขึ้นเมื่อกระแสไฟฟ้าไหลผ่านชิ้นงานที่อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กทำให้เกิดแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) ขึ้นจะทำให้พาหะข้างมากเคลื่อนที่ไปด้านข้างซึ่งทำให้เกิดความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าสองจุดที่เรียกว่าศักย์ฮอลล์ (Hall voltage) โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าความต่างศักย์ฮอลล์ด้วยเครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia model HMS-3000



รูปที่ 2.19 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) ในปีค.ศ. 1879 เอ็ดวิน ฮอลล์ (Edwin Hall) ได้พบว่า เมื่อนำแผ่นตัวนำบางที่มีกระแสไฟฟ้าผ่านไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กพาดผ่านจะเกิดแรงดันไฟฟ้าในทิศทางตั้งฉากกับทั้งกระแสไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กการค้นพบนี้เรียกว่า “ปรากฏการณ์ฮอลล์”



รูปที่ 2.20 แสดงปรากฏการณ์ฮอลล์ [25]

การเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์อธิบายได้โดยใช้รูป (a) ถึง (c) ดังนี้

- แสดงสารกึ่งตัวนำที่มีความกว้าง  $d$  หน้า  $t$  และมีกระแสไฟฟ้า  $I$  ไหลผ่านในทิศทางจากด้านซ้ายไปด้านขวา มีพาหะประจุ คือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วลอยเลื่อน  $v_d$  ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้า  $I$  คือเคลื่อนที่จากด้านขวาไปด้านซ้าย
- เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก  $B$  ในทิศพุ่งเข้าและตั้งฉากกับระนาบของสารกึ่งตัวนำจะเกิดแรงแม่เหล็ก  $F_B$  กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางขอบด้านบนของสารกึ่งตัวนำ
- เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ขอบด้านบนจำนวนมาก ส่วนขอบด้านล่างจะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน

การที่มีประจุไฟฟ้าต่างชนิดกันที่ขอบทั้งสองทำให้เกิดสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามไฟฟ้าฮอลล์ ในสารกึ่งตัวนำมีทิศจากขอบด้านล่างไปขอบด้านบนสนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดแรงไฟฟ้ากระทำกับอิเล็กตรอน ซึ่งจะให้อิเล็กตรอนถูกผลักไปทางขอบด้านล่าง เมื่อแรงไฟฟ้าและแรงแม่เหล็กมีขนาดเท่ากัน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ในทิศไปทางซ้ายโดยไม่เบน สนามไฟฟ้าที่เกิดในสารกึ่งตัวนำมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์หรือโวลเตจดังนี้

$$E_H = \frac{V}{d} \quad (2.30)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความต่างศักย์หรือโวลเตจที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า ความต่างศักย์ฮอลล์ หากสารกึ่งตัวนำที่วัดได้เป็นชนิดพีแสดงว่ามีพาหะข้างมากคือโฮล ขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟก็จะผลักให้โฮลเคลื่อนที่จากด้านล่างขึ้นไปด้านบนคือเคลื่อนที่เข้าหาอิเล็กตรอน และในทางตรงกันข้ามหากสารกึ่งตัวนำที่วัดได้เป็นชนิดเอ็นแสดงว่ามีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน ขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟก็จะผลักให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากด้านบนลงไปที่ด้านล่างคือเคลื่อนที่เข้าหาโฮล

แรงลอเรนซ์ (Lorentz force) เป็นแรงที่เกิดขึ้นเนื่องจากประจุไฟฟ้าผ่านสนามแม่เหล็ก ซึ่งมีสมการดังนี้

$$F_{Lorentz} = qE + qv \times B \quad (2.31)$$

$$F_{Lorentz} = qvB \sin \theta \quad (2.32)$$

จะเห็นได้ว่าแรงที่เกิดขึ้นบนประจุวิ่งด้วยความเร็วผ่านสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำพบว่าทิศทางของแรงนี้กระทำบนประจุจะเป็นไปตามกฎมือขวา เนื่องจากปรากฏการณ์ของฮอลล์จะสามารถพิจารณาได้ง่ายขึ้นโดยพยายามจัดสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำให้อยู่ในแนวตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของประจุ ดังนั้นค่าของแรงลอเรนซ์นี้จึงคำนวณได้ ดังนี้

$$F = qvB \sin 90 \quad (2.33)$$

เมื่อ	q	คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน
	v	คือ ทิศทางของประจุ
	B	คือ ทิศทางของสนามแม่เหล็ก
	$\theta$	คือ มุมระหว่างสนามแม่เหล็กกับทิศทางของประจุ

ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall Coefficient) โดยค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์สามารถเขียนได้เป็น

$$R_H = \frac{V_H t}{IB} \quad (2.34)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และสามารถหาค่าความหนาแน่นของพาหะได้จากสมการที่ 2.35 สำหรับพาหะชนิดเอ็นและสมการที่ 2.36 สำหรับพาหะชนิดพี

$$R_H = \frac{-1}{qn} \quad (2.35)$$

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (2.36)$$

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

โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านไฟฟ้าด้วยเครื่อง ZEM - 3 ยี่ห้อ ULVAC - RIKO เครื่อง ZEM-3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุแต่ละชนิด (Seebeck - Coefficient) และค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Electric Resistance, Resistivity) ควบคุมการทำงาน ด้วยระบบคอมพิวเตอร์ ตัวเครื่องประกอบด้วย 7 ส่วน



รูปที่ 2.21 แสดงเครื่องวัด ZEM -3 รุ่น ULVAC-RIKO

ส่วนระบบการวัดหลัก (Main Measurement Unit, Main Body )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สามารถวัดอุณหภูมิชิ้นงานได้ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 800 องศาเซลเซียส
- สามารถวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุเมื่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอยู่ในระดับคงที่
- สามารถวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยเซ็นเซอร์ 4 หัวแต่ละหัวประกอบด้วย R type Thermocouple
- สามารถใช้ซอฟต์แวร์กำหนดค่ากระแสไฟฟ้า ของชิ้นงานตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการวัดค่าความต้านทานในแต่ละจุดแตกต่างของอุณหภูมิ
- สามารถวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างได้ทั้งเมื่อมีการแตกต่างของอุณหภูมิและไม่มี ความแตกต่างของอุณหภูมิ
- มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ทรงกลมอยู่ด้านบนและด้านล่าง โดยด้านล่างมีชุดกำเนิดความร้อนติดตั้ง เพื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานตัวอย่างที่สามารถติดตั้งในแนวตั้งอยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กทรอนิกส์
- มีเทอร์โมคัปเปิลเพื่อใช้วัดความแตกต่างของอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่าง
- สามารถใช้กับชิ้นงานตัวอย่างความกว้างสำหรับขนาดสี่เหลี่ยม หรือทรงกลม 2-4 มิลลิเมตร และความยาว 6-22 มิลลิเมตร
- สามารถคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศโดยใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ (99.9999%) พร้อมชุดวาล์วลดแรงดัน
- มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ยึดชิ้นงานตัวอย่างทำด้วยนิเกิล ทั้งด้านบนและด้านล่าง

#### ส่วนควบคุมอุณหภูมิ (Programmable Temperature Controller)

- มี Infrared Image Furnace ที่ประกอบด้วย Inch Tungsten Lamp มีค่า Heating Length ไม่น้อยกว่า 140 มิลลิเมตรและมีชุดสะท้อนความร้อนทำด้วยอลูมิเนียมชุบทอง
- ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการควบคุมอุณหภูมิ ความแตกต่างอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่างตามจุดที่ต้องการ

#### ส่วนวงจรไฟฟ้า (Electric Circuit Unit) ประกอบด้วย Digital Multimeter มีลักษณะดังนี้

- สามารถวัดค่าอุณหภูมิทั้ง 2 ตำแหน่ง และวัดค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากหัวเซ็นเซอร์ เพื่อประมวลผลอัตราค่าเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุ
- สามารถวัดค่ากระแสไฟตรง (DC) จากชิ้นงานตัวอย่างและความต่างศักย์ (Voltage) ระหว่างหัวเซ็นเซอร์ เพื่อวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า
- มีความละเอียดในการวัดที่ 10 nV/200mV

#### ส่วนควบคุมบรรยากาศ (Atmosphere Controller)

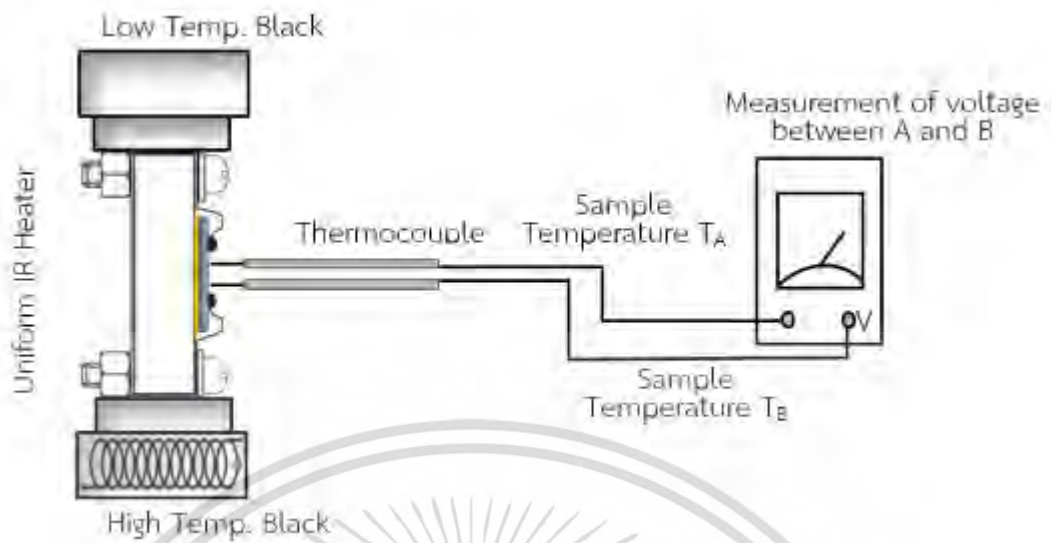
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- มีปั๊มสุญญากาศ และชุดวาล์วที่มีอัตราการปั๊มอากาศไม่น้อยกว่า 20 ลิตรต่อนาที และสามารถทำความดันต่ำสุดที่ 10<sup>-2</sup> ทอร์ (Torr)
  - มีชุดวัดค่าสุญญากาศที่มีช่วงของการวัดอยู่ระหว่าง -0.1 ถึง 0 และ 0 ถึง 0.2 MPa ส่วนประมวลผล (Processing unit)
  - มีโปรแกรมคอมพิวเตอร์สามารถป้อนค่า ชื่อชิ้นงานตัวอย่าง, ขนาด, ชนิดของ thermocouple, ระยะห่างของหัวเซ็นเซอร์, อุณหภูมิที่ใช้วัดและสามารถบันทึกผลของการวัดในแบบ Text format
- ระบบเครื่องทำน้ำเย็น (Water Chiller)  
สามารถใช้กับน้ำหล่อเย็น ที่แรงดัน 7 ลิตรต่อนาที ระบบคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศ (Measurement Atmosphere Unit)
- ก๊าซฮีเลียม (Helium Gas) 9.9999%

ซึ่งหลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 จะใช้การวัดอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุแต่ละชนิดหรือที่เรียกว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient) และค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistance) ในขณะวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยจ่ายกระแสคงที่ (I) กับปลายทั้ง 2 ด้านของสารตัวอย่างหลังจากนั้นจะทำการวัดค่าความต่างศักย์ ( $\Delta V$ ) ระหว่างปลายหนึ่งของสายแต่ละคู่ของเทอร์โมคัปเปิลในการวัดอุณหภูมิในด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานแสดงเป็น  $T_A$  และ  $T_B$  ซึ่งเป็นค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) ดังแสดงในรูปที่โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นขึ้นอยู่กับค่าความชันระหว่างค่าความต่างศักย์ต่อความแตกต่างของอุณหภูมิสองจุดดังแสดงในสมการที่ 2.37

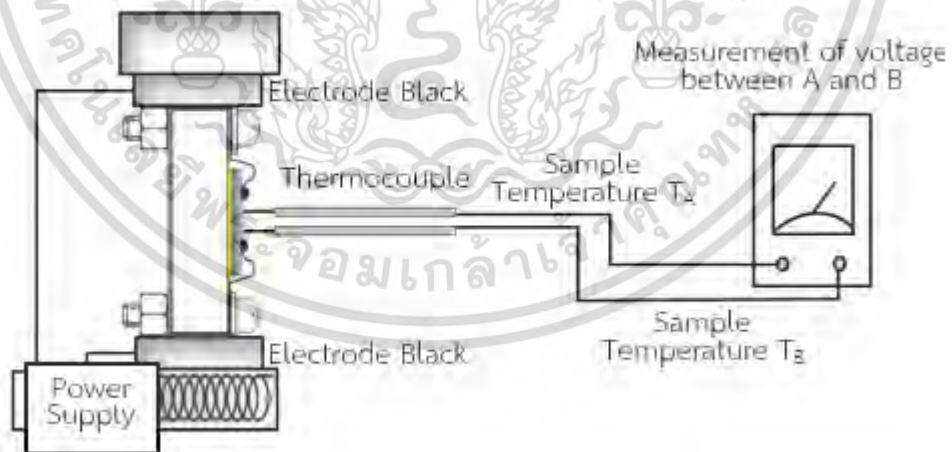
$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.37)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง

การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานจะทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ (Constant Current,  $I$ ) เข้าไปแล้วทำการวัดค่าความต่างศักย์ของสองจุดที่  $V_A$  และ  $V_B$  ( $\Delta V$ ) ดังแสดงในรูปภาพที่ 2.25



รูปที่ 2.23 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการคำนวณค่าความต้านทาน ( $R$ ) และสภาพต้านไฟฟ้า ( $\rho$ ) จะนำกฎของโอห์ม (Ohm's law) มาใช้โดยพิจารณาค่าความยาวระหว่างโพรบ (probe) สองอัน ( $L$ ) และพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน ( $A$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.38, 2.39 และ 2.40

$$V = IR, I_{ref} = I_{sample} \quad (2.38)$$

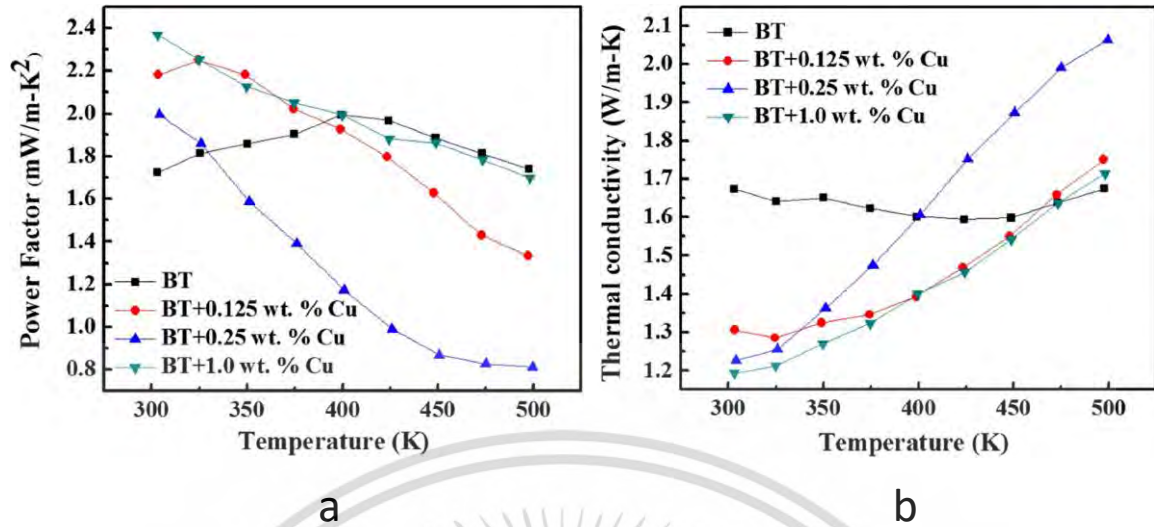
$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.39)$$

$$\rho_{sample} = \frac{R_{sample} \times L_{sample}}{A_{sample}} \quad (2.40)$$

## 2.8 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

ในส่วนของการเตรียมฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์นั้นได้ทำการอ้างอิงจากงานของคุณ S. Kianwimol ที่ได้ทำการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนาอยู่ที่ประมาณ 10 ไมโครเมตรโดยที่ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $13.5 \times 10^{-4} \text{ W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$  [26] ซึ่งในส่วนของการเจือทองแดงนั้นได้ทำการอ้างอิงจากงานดังนี้

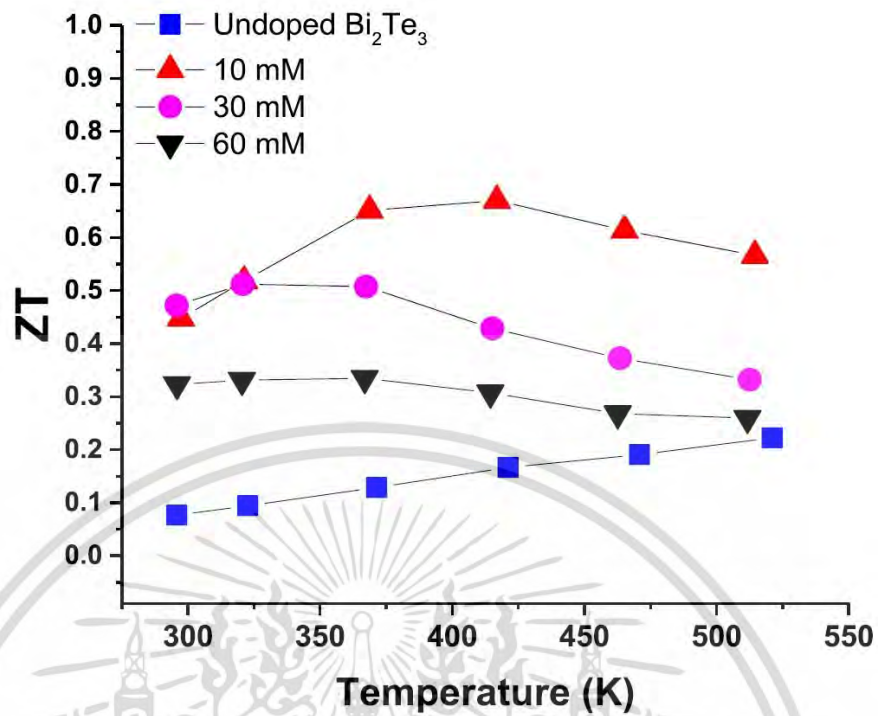
1. งานวิจัยของ F.R. SIE และคณะ ซึ่งได้ทำการเตรียมบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยทองแดงด้วยวิธีการ nanoparticle decoration and spark plasma sintering โดยที่เงื่อนไขที่ดีที่สุด ซึ่งทำการเจือทองแดงเข้าไปที่ 2.67 at% ได้ค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกและเพาเวอร์แฟกเตอร์ที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 0.6 และ  $2.4 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2 \text{ m}$  ตามลำดับ [26] โดยที่กราฟแสดงดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์กับอุณหภูมิ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ [27]

- งานวิจัยของ Juhee An และคณะ ที่ได้ทำการเจือทองแดงเข้าไปในบิสมัทเทลลูไรด์ในลักษณะที่เป็นการเจืออย่างมาก โดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารประกอบเกลือของทองแดง (Cu(II)) ซึ่งได้ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายทองแดงที่ 10 30 และ 60 มิลลิโมลาร์ จากผลการวัดผลประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นแสดงให้เห็นถึงค่าที่ดีที่สุดอยู่ที่ 0.67 ที่อุณหภูมิ 415 เคลวินโดยมีปริมาณทองแดงอยู่ที่ 15.6 at% กราฟแสดงดังรูปที่ 2.25

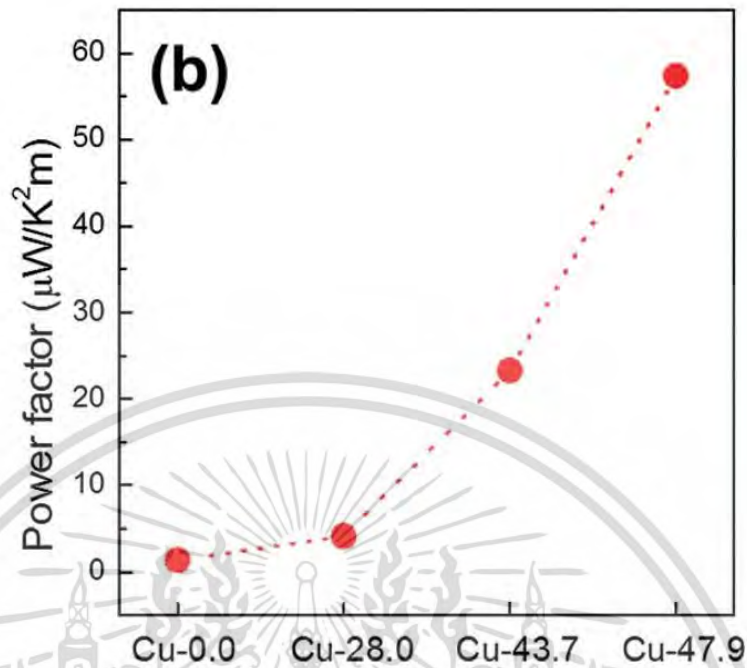
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น [28]

- งานวิจัยของ Kang Hyun Seo และคณะ ที่ได้ทำการเตรียมฟิล์มของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือทองแดงอย่างหนักโดยวิธีการ ดีซีและอาร์เอฟ แมกนีตรอนโค-สปีดเตอริง ซึ่งได้ทำการจ่ายกำลังของแหล่งจ่ายอาร์เอฟไปที่เป้าสารบิสมัทเทลลูไรด์ที่ 40 วัตต์ และทำการจ่ายกำลังของแหล่งจ่ายดีซีไปที่เป้าสารทองแดงซึ่งได้ทำการเปลี่ยนแปลงกำลังที่จ่ายไปเท่ากับ 0 4 8 และ 12 วัตต์ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ธาตุแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของทองแดงที่สัมพันธ์กับการเพิ่มกำลังของแหล่งจ่ายที่ 0 28 43.7 และ 47.9 ตามลำดับ โดยที่เงื่อนไขที่ทำให้ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $58 \times 10^{-6} \text{ W/K}^2 \text{ m}^2$  ที่ อุณหภูมิห้อง คือฟิล์มที่ทำการเจือทองแดงเข้าไปเท่ากับ 47.9 at% โดยที่กราฟแสดงดังรูปที่ 2.26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

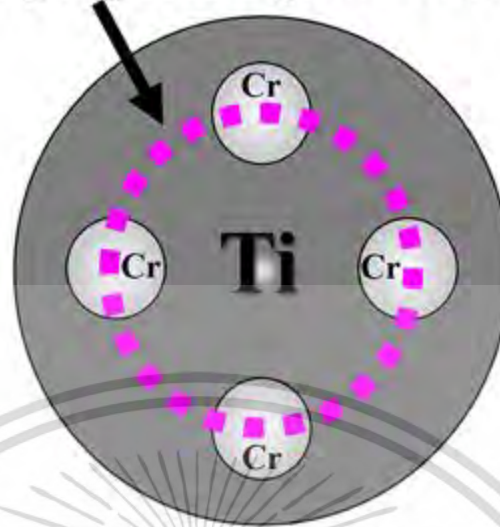


รูปที่ 2.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์กับปริมาณทองแดงที่เพิ่มขึ้น [29]

แต่เนื่องด้วยจากการที่เราจะทำการเจือทองแดงเข้าไปในบิสมัทเทลลูไรด์ในรูปแบบฟิล์มนั้น จำเป็นต้องใช้กระบวนการโค-สปีดเตอริงแต่เนื่องด้วยระบบที่เรามีอยู่ปัจจุบันนั้นไม่สามารถที่จะทำได้ดังนั้นเราจึงต้องทำการประยุกต์เป่าสารที่มีอยู่ปัจจุบันให้สามารถทำการเคลือบได้ในลักษณะที่เหมือนกับระบบโค-สปีดเตอริง โดยที่เราได้ทำการศึกษารูปแบบของการใช้เป่าสารแบบโมเสก ซึ่งได้ทำการอ้างอิงจากงานวิจัยของคุณ Siriwat Alaksanasuwan ที่ได้ทำการเตรียมฟิล์มของไทเทเนียมโครเมียมไนไตรด์ด้วยวิธีการรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง โดยใช้เป่าสารแบบโมเสกที่แสดงดังรูปที่ 2.27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### High sputtering rate zone



รูปที่ 2.27 เป้าสารแบบโมเสกของไทเทเนียมและโครเมียม [9]

ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ธาตุนั้นได้แสดงให้เห็นว่ามีปริมาณของโครเมียมอยู่ที่ประมาณ 25 at% โดยที่ตารางของผลการวัดนั้นแสดงดังตารางที่ 2.2 แต่ทว่าจากงานวิจัยที่ได้ทำการเจือทองแดงที่ได้ทำการศึกษาไปก่อนหน้านี้ต้องการที่จะทำการเจือทองแดงเข้าไปในปริมาณที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยนั้น ดังนั้นเราจึงได้ทำการประยุกต์รูปแบบการวางตำแหน่งของทองแดงจากงานวิจัยของคุณ Siritwat Alaksanasuwan โดยเปลี่ยนตำแหน่งการวางของทองแดงเพื่อเลี่ยงตำแหน่งของ High sputtering rate zone และนำแผ่นทองแดงไปติดที่ตำแหน่งกึ่งกลางของเป้าสารบิสมัทเทลลูไรด์ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.28

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ธาตุของฟิล์มไทเทเนียมโครเมียมไนโตรเจน [9]

ความดันรวม (mbar)	องค์ประกอบธาตุ (at%)		
	ไทเทเนียม	โครเมียม	ไนโตรเจน
$3.5 \times 10^{-3}$	13.8	25.0	61.2
$5.0 \times 10^{-3}$	10.4	26.8	62.8
$6.5 \times 10^{-3}$	9.1	25.4	65.5
$8.0 \times 10^{-3}$	8.9	25.1	66.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.28 เป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการติดแผ่นคอปเปอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

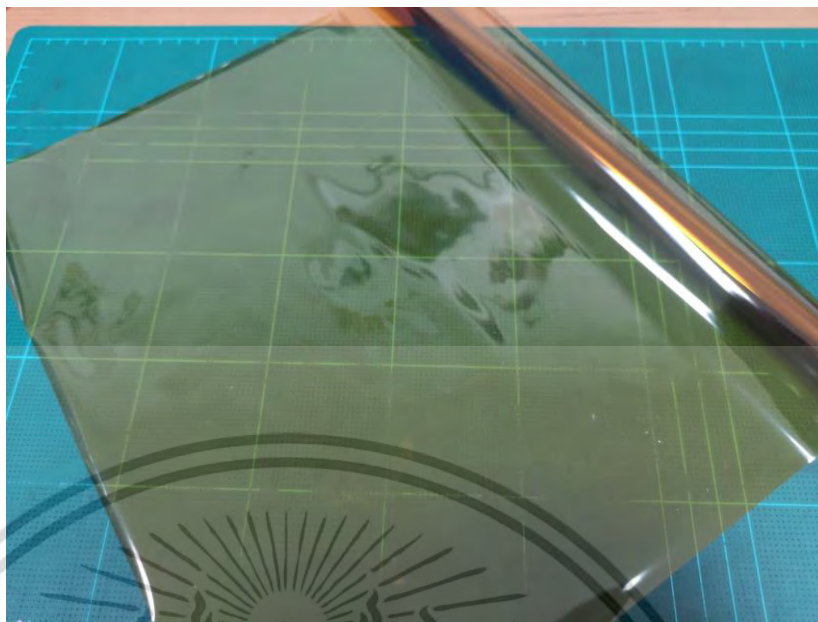
ในการสังเคราะห์ฟิล์มฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์โดยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงโดยใช้เป้าสารเป็นบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการติดแผ่นทองแดงที่ถูกตัดด้วยรัศมีที่ต้องการโดยจะทำการปล่อยก๊าซอาร์กอน โดยก๊าซอาร์กอนนั้นจะทำหน้าที่ในการแตกตัวเป็นพลาสมา(Plasma)เพื่อที่จะทำให้เกิดการสปัตเตอริงที่เป้า ทางด้านอะตอมของคอปเปอร์จะเข้าไปแทรกอยู่ภายในของฟิล์มบางที่เกิดขึ้นเปรียบเสมือนการโด๊ป(Doping)

โดยในโครงการพิเศษนี้จะทำการติดตั้งและศึกษาโครงสร้างและการเตรียมฟิล์มหนาของบิสมัทบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์ โดยที่กระบวนการทั้งหมดนี้จะสามารถแบ่งออกได้เป็นดังนี้

1. ทำการเตรียมวัสดุรองรับ
2. ทำการสังเคราะห์ฟิล์มหนาของบิสมัทบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์ โดยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง
3. นำฟิล์มที่ทำการเตรียมเรียบร้อยแล้วไปทำการวัดและวิเคราะห์ผล

#### 3.1 การเตรียมวัสดุรองรับ

โดยวัสดุรองรับที่จะเลือกนำมาใช้ในการเคลือบนั้นคือ โพลีอิมายด์ (Polyimide/Kapton®) เพราะว่าเป็นวัสดุประเภทโพลิเมอร์จึงมีความสามารถในการบดงอได้และยังสามารถทนต่อความร้อนได้ถึง 400 องศาเซลเซียส อีกทั้งยังมีความสามารถนำความร้อนที่ต่ำจึงเหมาะสมกับการนำไปใช้ในการเคลือบวัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่จำเป็นต้องอาศัยความแตกต่างของอุณหภูมิ โดยที่แผ่นวัสดุโพลิอิมายด์มีลักษณะดังรูปที่ 3.1

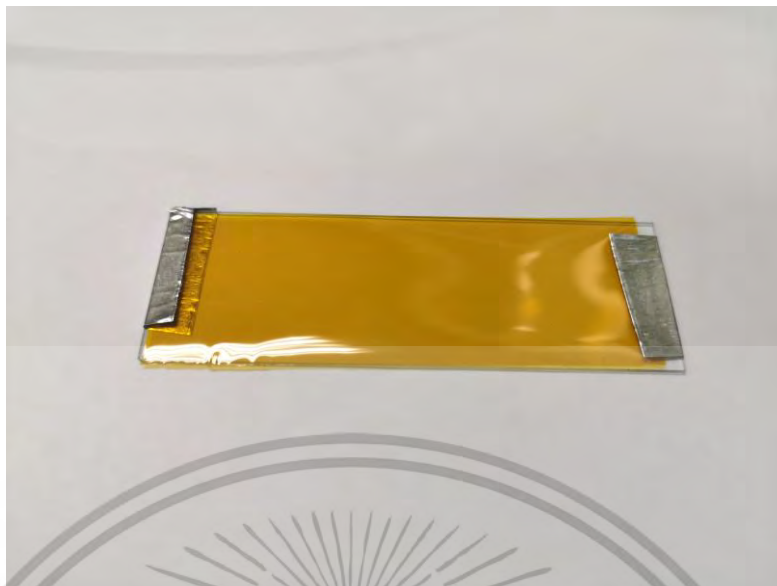


รูปที่ 3.1 แผ่นวัสดุโพลีเอทิลีน

ซึ่งขั้นตอนในการเตรียมแผ่นวัสดุโพลีเอทิลีนสำหรับการนำไปเคลือบนั้นมีขั้นตอนดังนี้

1. ทำการตัดแผ่นวัสดุโพลีเอทิลีนให้ได้ขนาดเท่ากับแผ่นกระจกสไลด์ที่ 25.4 x 76.2 มิลลิเมตร
2. ทำการนำเอาแผ่นวัสดุโพลีเอทิลีนที่ทำการตัดได้ขนาดแล้วไปทำการยึดติดลงบนกระจกสไลด์ โดยใช้เทปอลูมิเนียมยึดติดทั้งทางด้านหัวและท้ายเพื่อทำให้แผ่นวัสดุโพลีเอทิลีนมีความสม่ำเสมอและเรียบบนกระจกสไลด์ดังรูปที่ 3.2
3. ทำการนำเอากระจกสไลด์ที่ได้ทำการยึดติดแผ่นวัสดุโพลีเอทิลีนแล้วไปทำความสะอาดสิ่งสกปรกออกโดยการใส่ลงในเมทานอลและนำไปสั่นในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นจึงนำไปล้างด้วยน้ำสะอาดและนำมาทำการเป่าให้แห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่3.2 การยึดติดแผ่นวัสดุโพลีอิมายด์ลงบนกระจกสไลด์โดยใช้เทปอลูมิเนียม

### 3.2 ทำการสังเคราะห์ฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์โดยกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

โดยในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ฟิล์มหนาของบิสมัทบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือคอปเปอร์เข้าไปโดยใช้แผ่นคอปเปอร์ติดไปที่เป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ซึ่งจะทำการเปลี่ยนแปลงรัสมิของแผ่นคอปเปอร์เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณการเจือคอปเปอร์ต่อคุณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งขั้นตอนในกระบวนการสังเคราะห์นี้มีดังนี้

1. ทำการตัดแผ่นคอปเปอร์ให้ได้ตามขนาดที่ต้องการและนำไปทำการติดที่หน้าเป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยเทปคาร์บอน (Carbon tape) ดังรูปที่3.3
2. นำแผ่นวัสดุรองรับไปวางลงที่ฐานรองในการเคลือบฟิล์ม (substrate holder) ที่อยู่ภายในแชมเบอร์สุญญากาศ (Vacuum Chamber) จากนั้นจึงทำการปรับตำแหน่งของจุดที่วางฐานรองให้ตรงกับหน้าเป้าสารเคลือบโดยที่ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบและวัสดุรองรับนั้นจะต้องห่างกันเป็นระยะ 5 เซนติเมตร
3. เมื่อทำการติดตั้งวัสดุรองรับและทำการจัดตำแหน่งเป็นที่เรียบร้อยแล้วให้ทำการปิดแชมเบอร์สุญญากาศและทำการเปิดปั๊มกลโรตารี (Rotary pump) และสับวาล์วไปที่ RV (Roughing Valve) เพื่อทำการสร้างสุญญากาศระดับต่ำที่ประมาณ  $4 \times 10^{-2}$  มิลลิบาร์
4. เมื่อความดันภายในแชมเบอร์สุญญากาศลงมาใกล้เคียงกับ  $4 \times 10^{-2}$  มิลลิบาร์ ให้ทำการเปิดปั๊มไอฟุ้งกระจาย (Diffusion pump) และทำการรอเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้ น้ำมันได้รับความร้อนและกลายเป็นไอได้อย่างเต็มที่ ซึ่งที่ในระหว่างนี้ให้ทำการปั๊มให้ภายในปั๊มไอฟุ้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจายนั้นมีค่าความดันประมาณ  $6 \times 10^{-1}$  มิลลิบาร์ โดยการสับวาล์วจาก RV ไปที่ BV (Backing Valve)

5. เมื่อครบเวลาที่กำหนดให้ทำการเปิดวาล์ว HV (High Vacuum) เพื่อจะทำการปั๊มสุญญากาศระดับสูง ที่  $3 \times 10^{-5}$  มิลลิบาร์ เป็นความดันพื้น (Base Pressure) ที่ใช้สำหรับในการเคลือบ
6. จากนั้นจึงทำการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าไปในแชมเบอร์สุญญากาศเพื่อสร้างความดันสำหรับการสปัต (Working Pressure) ที่  $2.6 \times 10^{-2}$  มิลลิบาร์ แล้วจึงทำการทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ (Pre-sputter) โดยใช้กำลังที่ 45 วัตต์ เป็นเวลา 5 นาที
7. หลังจากนั้นจึงทำการปิดการป้อนก๊าซอาร์กอนและทำการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ (Pre-heat) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที



รูปที่ 3.3 เป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการติดแผ่นคอปเปอร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารรูปที่ 3.4 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. เมื่อครบเวลาที่กำหนดให้หยุดทำการให้ความร้อนและทำการป้อนก๊าซอาร์กอนเข้าไปให้ได้ความดันเท่ากับในขั้นตอนที่ 6 และทำการจุดพลาสมาอีกครั้งด้วยกำลังที่ 45 วัตต์ แล้วจึงทำการเปิดอุปกรณ์ปิดหน้าหัวแมกนีตรอน (shutter) เพื่อเริ่มทำการเคลือบฟิล์มโดยที่ใช้เวลาในการเคลือบทั้งหมด 60 นาที
9. เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบให้ทำการปิดพลาสมา, ปิดอุปกรณ์ปิดหน้าหัวแมกนีตรอน (shutter) และปิดการป้อนก๊าซอาร์กอน เพื่อให้ภายในแชมเบอร์สุญญากาศกลับไปสู่สภาวะสุญญากาศระดับสูงและทำการรอจนอุณหภูมิของฐานรองลดลงจนมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องแล้วจึงทำการเปิดวาล์ว VV (Vent Valve) ปลอ่ยให้อากาศจากภายนอกเข้าไปในแชมเบอร์สุญญากาศ เพื่อทำการเปิดและนำชิ้นงานออก

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์

ตัวแปร	ค่าที่กำหนด
เทคนิคในการเคลือบฟิล์ม (Technique)	DC magnetrons puttering
รัศมีของแผ่นคอปเปอร์	0 6 8 และ 10 มิลลิเมตร
ความดันพื้น (Base Pressure)	$3 \times 10^{-5}$ มิลลิบาร์
ความดันสำหรับการสปัต (Working Pressure)	$2.6 \times 10^{-2}$ มิลลิบาร์
ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ	5 เซนติเมตร
การให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบ (Pre-heat)	400 องศาเซลเซียส 15 นาที
กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ (Sputtering Power)	45 วัตต์
เวลาในการเคลือบ (Sputtering time)	60 นาที

### 3.3 การวัดและวิเคราะห์ผลฟิล์มหนาฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์

ฟิล์มทั้งในส่วนที่สังเคราะห์แล้วและในส่วนที่ได้ผ่านกระบวนการอบนั้นจะถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD, PANalytical-EMPYREAN) ตรวจสอบคุณภาพตดขวางและความหนา รวมถึงการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM, JSM-7001F) ร่วมกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) วัดความหนาแน่นของพาหะและคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยด้วยเทคนิค Van der Pauw ร่วมกับเครื่องวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยอาศัยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Ecopia, HMS3000) และวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกโดยเครื่อง ZEM-3 (ULVAC-RIKO)

### 3.3.1 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray diffraction)

ในงานวิจัยวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์รุ่น PANalytical-EMPYREAN โดยใช้รังสีเอ็กซ์  $\text{CuK}\alpha$  ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นเท่ากับ  $1.514 \text{ \AA}$  ที่ตำแหน่งของมุมอยู่ในช่วง 10 ถึง 80 องศา อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายในผลึกของฟิล์มที่เกิดการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆและใช้ Detector เป็นตัวรับสัญญาณ และเมื่อทำการวัดเรียบร้อยแล้วจึงนำข้อมูลที่ได้จากตัวอุปกรณ์มาทำการคำนวณเป็นค่าขนาดของโครงผลึก (D) ค่าความเครียดในฟิล์ม (strain,  $\epsilon$ ) และค่าความบกพร่องแบบเส้น (dislocation,  $\rho$ ) ตามสมการที่ 3.1 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (3.2)$$

$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (3.3)$$

โดยที่  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (0.154056 นาโนเมตร)

$\beta$  คือ ความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟระฆัง หรือ full width half maximum (FWHM)

$\theta$  คือ มุมของแบรค (Bragg's angle)

$k$  คือ ค่าคงที่ของเซอร์เรอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning micro Electron Microscope) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-rays Spectrometer)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความรุ่น JSM-7001F เพื่อทำการถ่ายภาพตัดขวางฟิล์มด้วยกำลังขยายในช่วง 20,000 – 50,000 เท่า และทำการหาความหนาของฟิล์ม โดยใช้หัววัด Secondary Electron Detector แล้วถ่ายภาพออกมาในโหมด Secondary Electron Image และหลังจากนั้นจึงใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อทำการศึกษาองค์ประกอบของธาตุพร้อมทั้งปริมาณ

### 3.3.3 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement)

ในงานวิจัยนี้ได้วัดความหนาแน่นของพาหะและคุณสมบัติทางไฟฟ้าในอุณหภูมิห้องด้วยเครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000 โดยประยุกต์ใช้กับเทคนิคการวัดแบบ Van Der Pauw โดยใช้ค่าความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ 0.55 เทสลาโดยขนาดของชิ้นงานขนาดไม่เกิน 1x1 เซนติเมตร. โดยที่การตัดชิ้นงานนั้นจำเป็นต้องทำการตัดให้มีความสมมาตรกันมากที่สุดเพื่อความถูกต้องของค่าที่ทำการวัดมาได้

### 3.3.4 เครื่องวัด ZEM – 3

ในการวัดชิ้นงานด้วยเครื่อง ZEM – 3 จะมีขั้นตอนดังนี้

1. ตัดชิ้นงานให้มีขนาดกว้างประมาณ 3 มิลลิเมตรและยาวประมาณ 13 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.5 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO

2. ติด holder ที่ทำจากแผ่นทองแดงด้านบนและด้านล่างของชิ้นงาน ใช้กาวเงิน (silver paint) ทาที่บริเวณรอยต่อระหว่างชิ้นงานกับแผ่นทองแดงอีกครั้ง เพื่อช่วยในการทำให้ชิ้นงานนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.6 (a) แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (b) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว

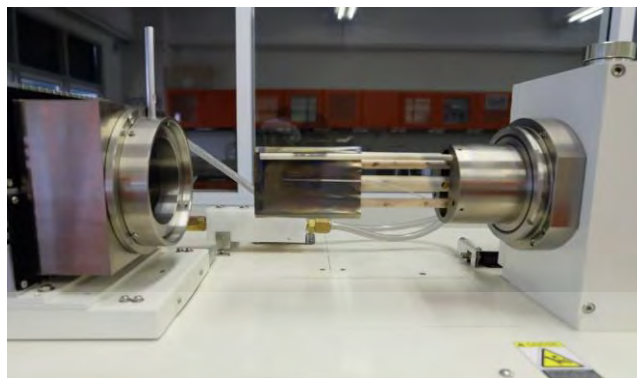
3. ก่อนวางชิ้นงานบนขั้วไฟฟ้า ควรขีดบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 เพื่อทำความสะอาดออกไซด์ซึ่งที่อาจจะเกิดจากการวัดชิ้นงานก่อนหน้า จากนั้นวางชิ้นงานไว้ตรงขั้วไฟฟ้าและเลื่อนปลายโพรบให้ติดกับชิ้นงาน



รูปที่ 3.7 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง

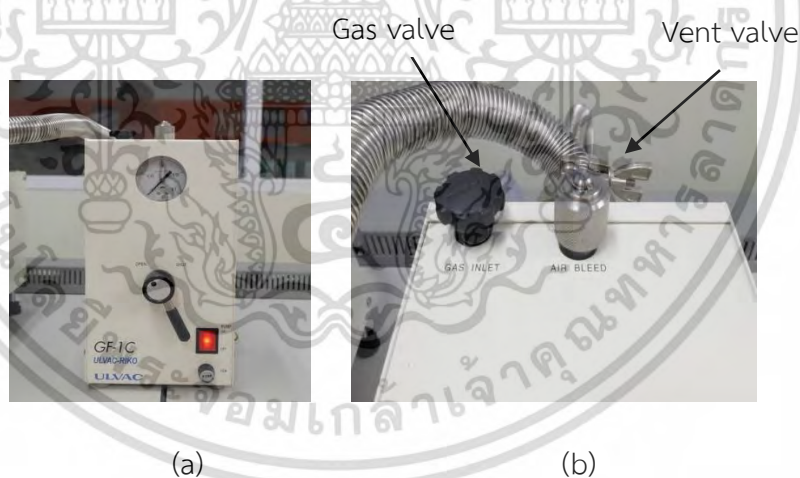
4. ใส่ฝาครอบ (Temperature equalizing cap) ที่ทำจากอลูมิเนียมเพื่อให้ชิ้นงานมีอุณหภูมิเท่ากัน แล้วเลื่อนห้องความร้อนให้ปิดครอบสารตัวอย่าง จากนั้นล็อกให้แน่นเพื่อป้องกันอากาศที่จะเข้าไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 แสดงภาพก่อนปิดห้องความร้อน

5. ต่อมาทำการปั๊มเอาอากาศออกเพื่อให้ระบบเป็นสุญญากาศ โดยหมุนเกจวัดความดันต่ำ (compound gauge) ไปที่เปิด OPEN เพื่อดูดเอาอากาศออกจากห้องความร้อนประมาณ 20 นาที แล้วหมุนไปที่ SHUT หลังจากนั้นจึงใส่ก๊าซซีเลียม (99.999%) โดยหมุน gas inlet ให้เกจวัดอยู่ที่เลข 0 รอประมาณ 10 นาที ทำซ้ำ 2 รอบ เพื่อทำความสะอาดระบบและไล่ออกไซด์ออก



รูปที่ 3.9 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วปล่อยออก

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.10 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย และอภิปรายผล

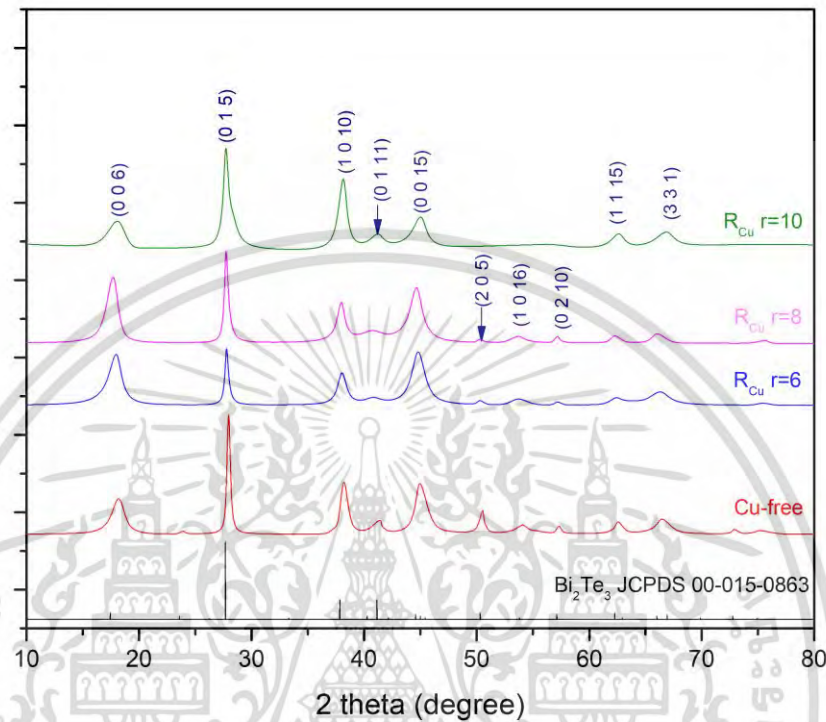
#### 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของฟิล์มหนาบิทมัทเทอลูไรด์ที่ทำการเจือทองแดงด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-rays Spectrometer)

ผลขององค์ประกอบธาตุที่ได้จากการวัดด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานนั้นแสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มริ้คมีของแผ่นทองแดงนั้นจะส่งผลทำให้ปริมาณทองแดงที่เข้าไปเจืออยู่ในเนื้อฟิล์มนั้นมีปริมาณมากขึ้น แต่ทว่าที่ริ้คมีเท่ากับ 6 มิลลิเมตรนั้นไม่สามารถตรวจวัดปริมาณของทองแดงได้ทั้งนี้อาจจะเกิดจากที่ในฟิล์มนั้นมีปริมาณของทองแดงที่น้อยกว่าค่าต่ำสุดที่ตัวอุปกรณ์สามารถวัดได้

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

ริ้คมีแผ่นทองแดง (มิลลิเมตร)	บิทมัท (%at)	เทลลูเรียม (%at)	ทองแดง (%at)
0	42.90	57.10	0
6	42.66	57.34	N/A
8	40.30	56.27	3.43
10	39.91	54.59	5.5

## 4.2 ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มที่ไม่ได้ทำการเจือคอปเปอร์และฟิล์มที่ทำการเจือคอปเปอร์ที่รัศมี 6 8 และ 10 มิลลิเมตร

โดยที่จากรูปที่ 4.1 นั้นจะเห็นได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของทุกตัวอย่างนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของบิทมัทเทลลูไรด์ ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) อยู่ในสเปซกรุป  $R\text{-}3m$  (166) ตามข้อมูล JCPDS 00-015-0863 ซึ่งสอดคล้องกับระนาบหลักที่ (0 0 6) (0 1 5) (1 0 10) และ (0 0 15) ตามลำดับ โดยที่ไม่มีการแสดงถึงพีคของสารแปลกปลอมหรือพีคของทองแดง ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าพีคของตัวอย่างทั้งหมดนั้นได้มีการเคลื่อนไปทางด้านขวาเมื่อเทียบกับเส้นกราฟของตัวอย่างอ้างอิง เหตุผลนั้นอาจจะเกิดจากการที่ฟิล์มที่ทำการเตรียมได้นั้นมีความเป็นโครงสร้างผลึกที่ต่ำ [29] เมื่อทำการเทียบกับค่าอ้างอิง หลังจากนั้นค่าที่ได้จากการวัดนี้จะถูกนำไปคำนวณเป็นค่าขนาดของโครงสร้างผลึก (D) ค่าความเครียดในฟิล์ม (strain,  $\epsilon$ ) และค่าความบกพร่องแบบเส้น (dislocation,  $\rho$ ) ตามสมการที่ 3.1 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

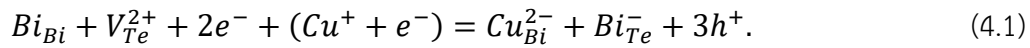
ซึ่งค่าที่ได้ทำการคำนวณแล้วนั้นแสดงดังตารางที่ 4.2 โดยที่จะเห็นได้ว่าจากการที่เราทำการเจือคอปเปอร์เข้าไปนั้นทำให้ขนาดของโครงผลึกนั้นเล็กลงตามปริมาณของคอปเปอร์ที่ใส่เข้า[28] เกิดจากการที่เราทำการได้ป็นั้นเปรียบเสมือนการเพิ่มสิ่งแปลกปลอมเข้าไปในเนื้อฟิล์มจะไปทำให้เกิดข้อบกพร่องอยู่ในโครงผลึก(defect) ซึ่งสามารถยืนยันได้จากค่าความเครียด และค่าความบกพร่องแบบเส้นที่เพิ่มมากขึ้น[30]

ตารางที่ 4.2 ค่าขนาดของโครงผลึก ความเครียด และ ความบกพร่องแบบเส้นของฟิล์มหนาของ บิสมัทเทลลูไรด์ที่ทำการเจือด้วยคอปเปอร์

รัศมีแผ่นทองแดง (มิลลิเมตร)	ขนาดของโครงผลึก (นาโนเมตร)	ความเครียด	ความบกพร่องแบบเส้น (lines/m <sup>2</sup> )
0	23.69	1.52	1.78
6	21.98	1.64	2.06
8	20.45	1.77	2.39
10	18.51	1.95	2.91

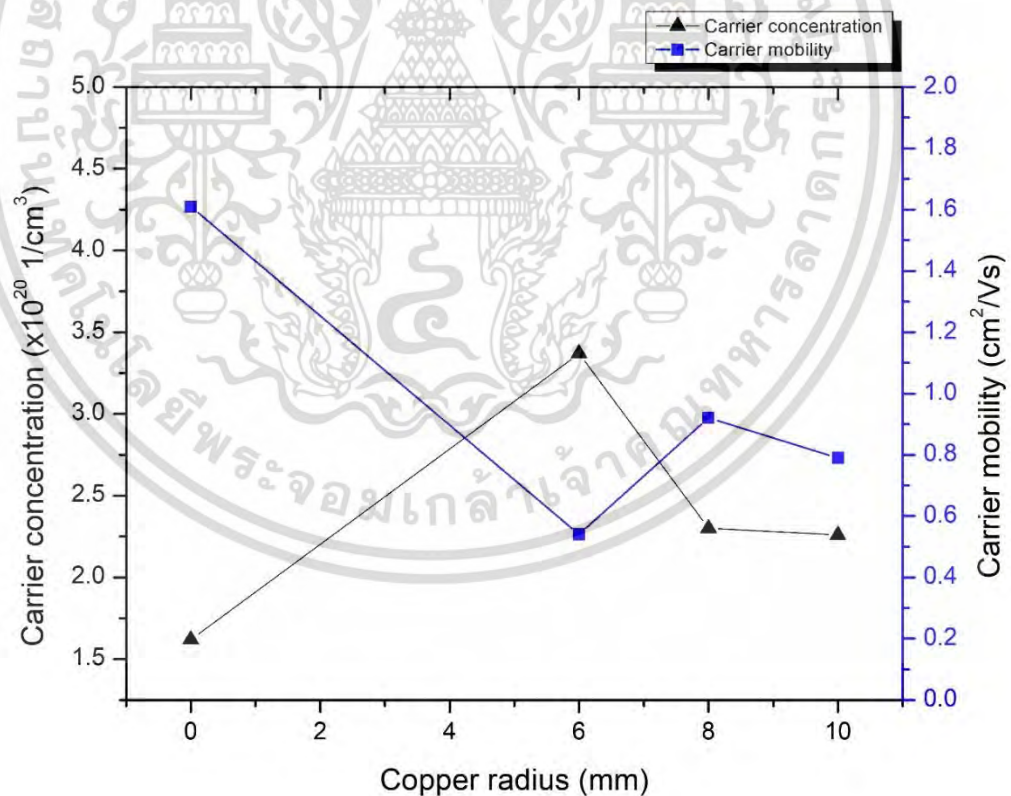
### 4.3 ผลการวัดความหนาแน่นของพาหะและค่าความคล่องตัวของพาหะด้วยวิธีการฮอลล์ (Hall measurement)

ผลจากการวัดแสดงดังตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเจือทองแดงเข้าไปที่รัศมี 6 มิลลิเมตรนั้นทำให้ค่าความหนาแน่นของพาหะนั้นมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น นั้นเกิดจากการที่อะตอมของทองแดงเข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างตำแหน่ง  $Te^1-Te^1$  [31,33] ภายในโครงผลึกของบิสมัทเทลลูไรด์ที่เป็นรูปแบบ N-type ที่มีประจุพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน ซึ่งจะเป็นการเพิ่มอิเล็กตรอนเพิ่มอิเล็กตรอนเข้าไปในระบบเนื่องจากตัวของทองแดงนั้นมีอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งการที่ทองแดงเข้าไปแทรกตัวอยู่ที่ตำแหน่งนี้สามารถยืนยันได้ด้วยค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในแกน c ที่เพิ่มมากขึ้น[27] แต่ทว่าเมื่อเราทำการเพิ่มรัศมีของแผ่นทองแดงไปที่ 8 มิลลิเมตรนั้นกลับทำให้ค่าของความหนาแน่นของพาหะนั้นมีค่าที่ลดลง ทั้งนี้เกิดจากการที่มีอะตอมของทองแดงส่วนหนึ่งได้เข้าไปทำการแทนที่ตำแหน่งของอะตอมบิสมัทที่ว่างอยู่[34,36] โดยที่อะตอมของทองแดงนั้นมีเลขออกซิเดชันที่น้อยกว่าบิสมัทจริงทำให้เมื่อเกิดการแทนที่แล้วทำให้เกิดโฮล (Hole) ขึ้นมาจริงเป็นการลดค่าความหนาแน่นของพาหะ ซึ่งสามารถยืนยันการเข้าไปแทนที่ได้จากการลดลงของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในแกน c แต่ทั้งนี้ที่รัศมี 8 มิลลิเมตรนั้นไม่แสดงถึงการลดลงของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในแกน c [28] นั้นอาจจะเกิดจากกระบวนการแทนที่ตัวยังเกิดขึ้นเป็นส่วนน้อยเมื่อเทียบกับในส่วนของกระบวนการแทรกตัว ซึ่งตัวอย่างที่เห็นได้ชัดถึงการที่อะตอมของทองแดงได้เข้าไปทำการแทรกตัวนั้นคือที่รัศมี 10 มิลลิเมตร จะเห็นได้ว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในแกน c ลดลงไปอย่างชัดเจน ซึ่งก็ได้ทำให้ค่าความหนาแน่นของพาหะเอกสารนี้ลดลงไป ซึ่งกระบวนการนี้สามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 4.1 [37] ญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการคำนวณว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ตารางที่ 4.3 ผลการวัดความหนาแน่นและความคล่องตัวของพาหะด้วยวิธีการฮอลล์และค่าแลตทิสพารามิเตอร์

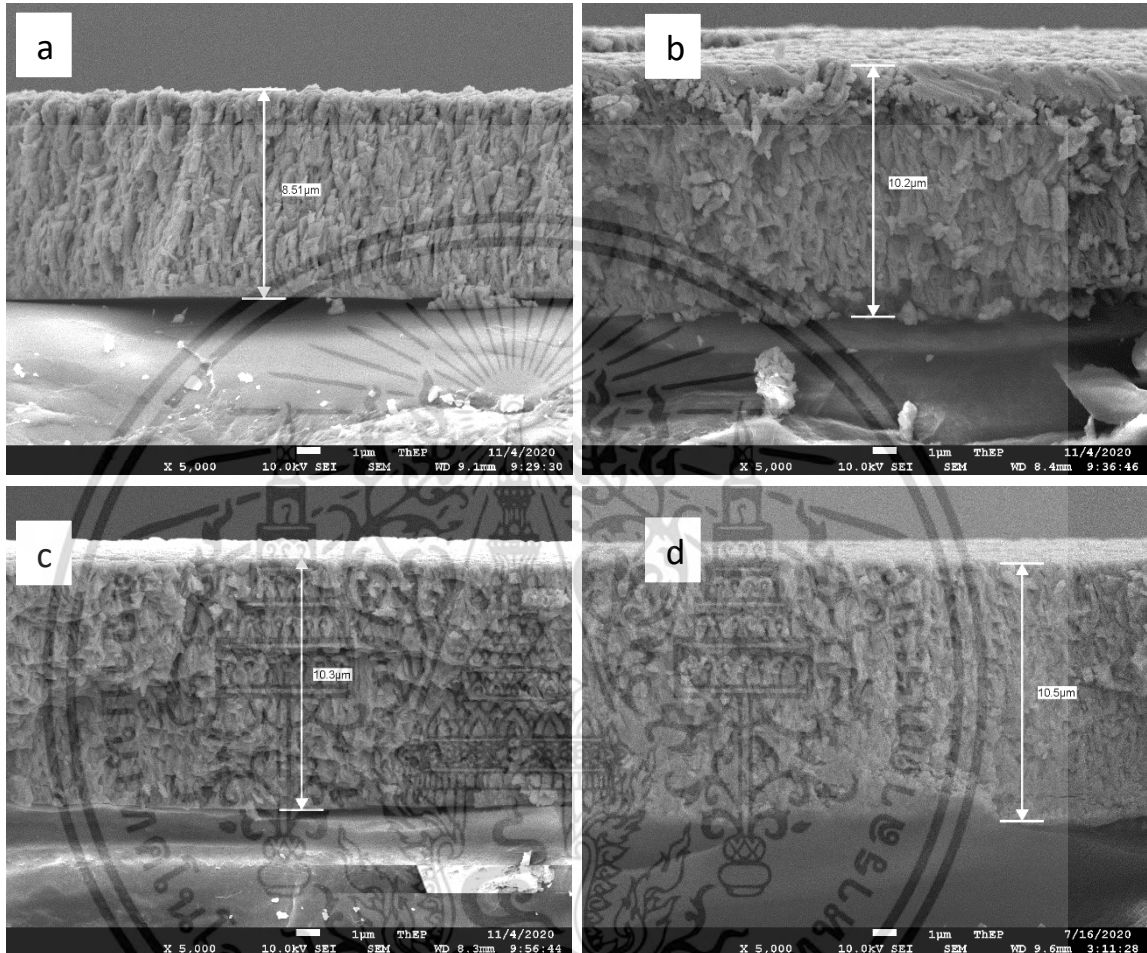
รัศมีแผ่นทองแดง (มิลลิเมตร)	แลตทิซพารามิเตอร์ แกน a	แลตทิซพารามิเตอร์ แกน c	ความหนาแน่นของพาหะ ( $\times 10^{20} 1/cm^3$ )	ความคล่องตัวของพาหะ ( $cm^2/Vs$ )	สภาพการนำไฟฟ้า ( $1/Vs \cdot m$ )
0	4.34	30.10	1.62	1.61	41.73
6	4.37	30.22	3.37	0.54	29.12
8	4.37	30.33	2.30	0.92	33.86
10	4.36	30.22	2.26	0.79	28.56



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นและความคล่องตัวของพาหะกับรัศมีของแผ่นทองแดง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.4 ผลการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning micro Electron Microscope)

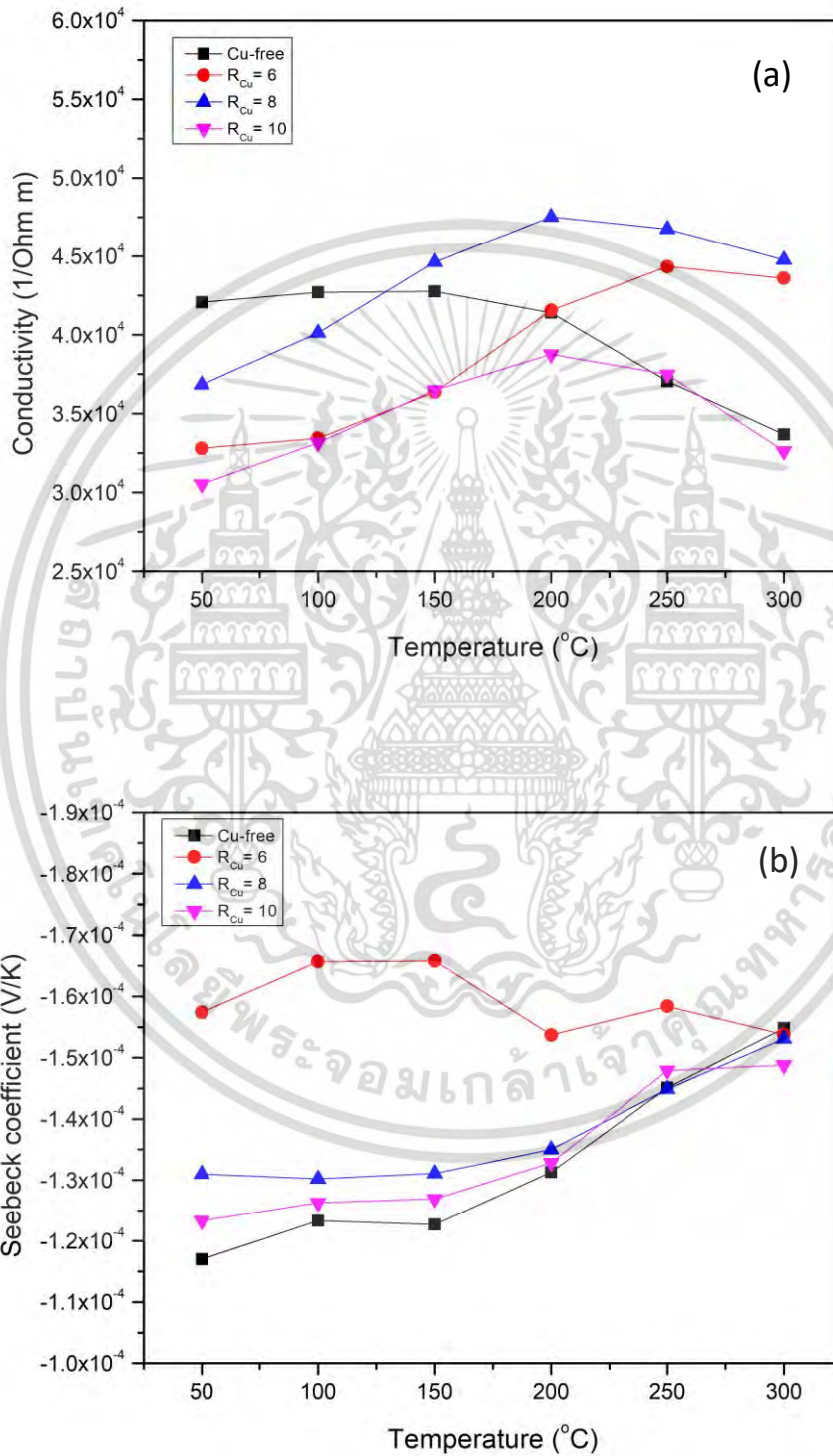


รูปที่ 4.3 ภาพตัดขวางของฟิล์มบิสมีทเทลลูไรด์ที่ไม่ได้ทำการเจือทองแดง(a) และที่ทำการเจือทองแดงโดยการเปลี่ยนแปลงรัศมีของแผ่นทองแดงที่ 6(b) 8(c) และ 10(d) มิลลิเมตร

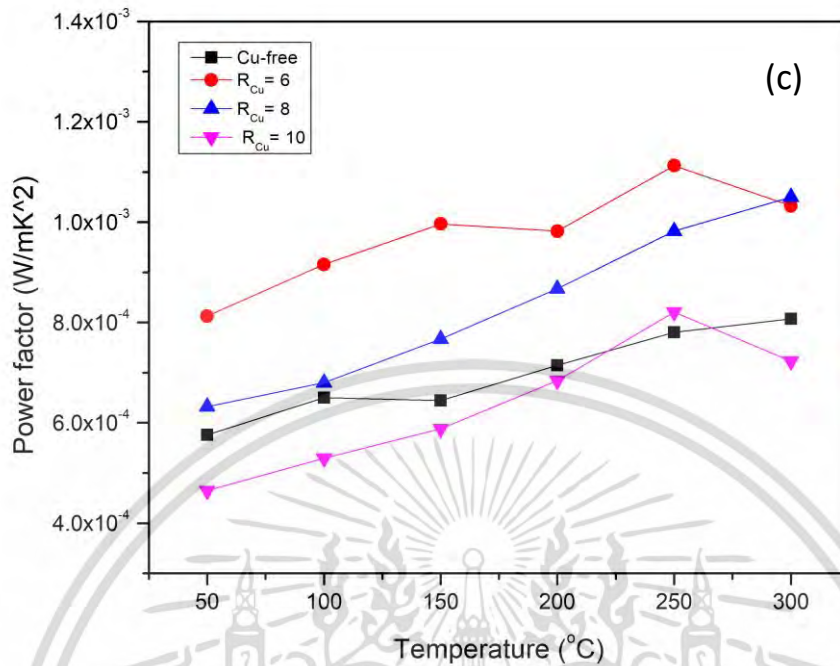
จากรูปที่ 4.3 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบิสมีทเทลลูไรด์ในทุกเงื่อนไขที่ทำการวัดจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยที่จะแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ไม่ได้ทำการเจือทองแดงนั้นมีความหนาอยู่ที่ 8.51 ไมโครเมตร และ เมื่อทำการเจือทองแดงไปที่ 6 8 และ 10 ไมโครเมตรจะให้ความหนาอยู่ที่ 10.2 10.3 และ 10.5 ไมโครเมตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.5 ผลการวัดสภาพการนำไฟฟ้าและคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่องวัด ZEM-3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่

4.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (a) ค่าสภาพความนำไฟฟ้า (b) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ (c) ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มหนาบิสมัทเทลลูไรด์ซึ่งไม่ได้ทำการเจือทองแดงและที่ทำการเจือทองแดงโดยใช้รัศมีแผ่นทองแดงเท่ากับ 6 8 และ 10 มิลลิเมตร

จากรูปที่ 4.4(a) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสภาพความนำไฟฟ้า จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับฟิล์มที่ไม่ได้ทำการเจือทองแดง (Cu-free) จะเห็นว่าค่าสภาพความนำไฟฟ้านั้นมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นไปซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมของโลหะ[28] แต่ในส่วนของฟิล์มที่ได้ทำการเจือทองแดงไปนั้นได้แสดงค่าที่เพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำ[27] โดยที่ จะเห็นได้ว่าฟิล์มที่มีค่าสภาพความนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดคือเงื่อนไขที่ทำการเจือทองแดงเข้าไปโดยใช้รัศมีของแผ่นทองแดงที่ 8 มิลลิเมตร โดยมีค่าเท่ากับ  $4.75 \times 10^{-4} \text{ 1/Ohm}\cdot\text{m}$  ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.4(b) แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ จะเห็นว่าค่าที่ออกมานั้นมีค่าเป็นลบในทุกเงื่อนไขจึงสามารถสรุปได้ว่าฟิล์มที่เตรียมได้นั้นเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (N-type) ซึ่งจากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อเราทำการเจือทองแดงเข้าไปแล้วนั้นมีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นมีค่าที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้ทำการเจือโดยที่เงื่อนไขที่ทำให้ได้ค่าที่มากที่สุดคือที่ทำการเจือด้วยแผ่นทองแดงรัศมี 6 มิลลิเมตรได้ค่าเท่ากับ  $1.658 \times 10^{-4} \text{ V/K}$  ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการเจือทองแดงในปริมาณที่มากขึ้นนั้นพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นมีค่าที่ลดลงตามปริมาณของทองแดงที่ได้ทำการเจือเข้าไป ซึ่งพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นจากการลดลงของความนำไฟฟ้าซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นส่วนกลับของค่าเอกสารนี้สัมประสิทธิ์ซีเบคที่แสดงดังสมการที่ 4.2 4.3 และ 4.4 [29] ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m * T \frac{\pi^{2/3}}{3n} \quad (4.2)$$

$$\sigma = ne\mu \quad (4.3)$$

โดยที่เมื่อทำการแทนที่สมการที่ 4.3 ลงในสมการที่ 4.2 จะได้ว่า

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m * T \left( \frac{\pi e \mu}{3\sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.4)$$

จากนั้นผลการคำนวณระหว่างค่าสภาพความนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ออกมาอยู่ในรูปของค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์แสดงดังรูปที่ 4.4(c) ในการเจือทองแดงที่ดีที่สุดนั้นอยู่ที่การใช้รัศมีของแผ่นทองแดงที่ 6 มิลลิเมตรซึ่งทำให้ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดอยู่ที่  $1.11 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$  ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส โดยจะเห็นได้ว่าเมื่อเราทำการเพิ่มปริมาณการเจือของทองแดงเข้าไปนั้นทำให้ค่าของเพาเวอร์แฟกเตอร์นั้นมีค่าสูงขึ้นแต่ทว่าเมื่อทำการเจือโดยใช้รัศมีของแผ่นทองแดงที่มากกว่า 6 มิลลิเมตรนั้นกลับทำให้ค่ามีการลดลงทั้งนี้เป็นผลมาจากค่าสภาพความนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่น้อยลงของฟิล์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการเจือทองแดงเข้าไปในฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์โดยการใส่เป้าสารแบบโมเสกในกระบวนการดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมายด์ เพื่อทำการศึกษาปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงรัศมีของแผ่นทองแดงที่ทำการติดไว้ที่หน้าเป้าสาร และศึกษาผลทางด้านโครงสร้างผลึกกับคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณของทองแดง โดยที่ได้ทำการเปลี่ยนแปลงรัศมีของแผ่นทองแดงไปที่ 0 6 8 และ 10 มิลลิเมตร ซึ่งได้ทำการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ทำการจ่ายไปที่เป้าสารไว้ที่ 45 วัตต์ กำหนดค่าความดันภายในระบบไว้ที่  $2.6 \times 10^{-2}$  มิลลิบาร์ ซึ่งเมื่อได้ทำการวัดและวิเคราะห์ผลจากการทดลองข้างต้นแล้วสามารถสรุปผลงานวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1. จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ได้ทำการเปลี่ยนแปลงรัศมีของแผ่นทองแดงนั้นแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณทองแดงในเนื้อฟิล์มเมื่อเราได้ทำการเพิ่มรัศมีของแผ่นทองแดง
2. ผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างผลึกนั้นพบว่าสิ่งที่เราทำการเจือทองแดงเข้าไปในฟิล์มนั้นทำให้น้ำหนักของโครงสร้างผลึกนั้นมีขนาดที่เล็กลงเกิดจากความบกพร่องทางโครงสร้างผลึกที่มากขึ้น แต่ทั้งนี้การเจือทองแดงเข้าไปนั้นไม่ได้ทำให้เกิดโครงสร้างผลึกของทองแดงหรือโครงสร้างผลึกแปลกปลอม
3. ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะและค่าความคล่องตัวของพาหะแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณของทองแดงนั้นทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของประจุพาหะ แต่เมื่อทำการเพิ่มรัศมีของแผ่นทองแดงที่มากกว่า 6 มิลลิเมตร นั้นจะเริ่มทำให้ค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าที่ลดลง
4. ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่า สภาพการนำไฟฟ้าสูงสุดนั้นได้ค่าเท่ากับ  $4.75 \times 10^{-4}$   $1/\text{Ohm} \cdot \text{m}$  ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่เงื่อนไขรัศมี 8 มิลลิเมตร ในส่วนของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่ามากที่สุดอยู่ที่  $1.658 \times 10^{-4}$   $\text{V/K}$  ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่เงื่อนไขรัศมี 6 มิลลิเมตร และเมื่อทำการนำค่าของสภาพความนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาทำการคำนวณเป็นค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์แล้วพบว่าค่าที่มากที่สุดอยู่ที่  $1.11 \times 10^{-3}$   $\text{W/mK}^2$  ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ที่เงื่อนไขรัศมี 6 มิลลิเมตร จึงแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่มีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุดคือที่ทำการเจือทองแดงด้วยรัศมี 6 มิลลิเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าผลของการเจือทองแดงนั้นสามารถที่จะทำการเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาของบิสมัทเทลลูไรด์ได้จริงแต่จำเป็นต้องใช้ปริมาณของทองแดงที่ทำการเจือในปริมาณที่ต่ำกว่า 3 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งในระบบที่งานวิจัยนี้ได้ทำการใช้ในการเตรียมนั้นไม่สามารถที่จะทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณของทองแดงได้อย่างละเอียด ดังนั้นจึงเล็งเห็นว่าควรที่จะทำการพัฒนาหรือทำการเปลี่ยนแปลงรูปแบบการเตรียมฟิล์ม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] G. Jeffrey Snyder. 2008. "Small Thermoelectric Generators." *Electrochemical Society Interface*. 17(3) 54-56.
- [2] X. Zhang, L.-D. Zhao. 2015. "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity." *Journal of Materiomics*. 1, 92.
- [3] H. Huang, L. Wei-ling, T. Shan-tung. 2009. "Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering." *Thin Solid Films*. 517, 3731.
- [4] C. Zhao-kun, F. Ping, Z. Zhuang-hao, L. Peng-juan, C. Tian-bao, C. Xing-min, L. Jing-ting, L. Guang-xing, Z. Dong-ping. 2017. "[Bi]: [Te] Control, Structural and Thermoelectric Properties of Flexible Bi<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures." *Journal of Electronic Materials*. 46, 6444–6450.
- [5] S.H. Lee, H. Shen, S. Han. 2019. "Flexible Thermoelectric Module Using Bi-Te and Sb-Te Thin Films for Temperature Sensors." *Journal of Electronic Materials*. 48, 5464–5470.
- [6] H.J. Lee, H.S. Park, S.W. Han, J.Y. Kim. 2012. "Thermoelectric properties of n-type Bi-Te thin films with deposition conditions using RF magnetron co-sputtering." *Thermochim Acta*. 542, 57-61.
- [7] K. Dong-Ho, E. Byon, L. Gun-Hwan, S. Cho. 2006. "Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering." *Thin Solid Films*. 510,148.
- [8] H. Shen, S. Lee, J.G. Kang, T.Y. Eom, H. Lee, S.W. Han. 2018. "Thickness dependence of the electrical and thermoelectric properties of co-evaporated Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films." *Applied Surface Science*, 429, 115-120.
- [9] S. Alaksanasuwan, A. Buranawong, N. Witit-Anun. 2020. "Effect of Total Pressure on the Structure of TiCrN Thin Films Prepared from Mosaic Target by Reactive DC Magnetron Sputtering." *RSU International Research Conference 2020*.
- [10] K.M. Chaturvedi. 2015. "Synthesis and Investigation of Thermo-Electric properties of Skutterudites CoSb<sub>3</sub>/Graphene particles nanocomposite." *Springer Nature*.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

[12] electronicspecifier.com. Harvesting wasted thermal energy can power sensor and monitoring systems in an energy-efficient way. In this article from ES Design magazine, Sally Ward-Foxton speaks to thermoelectric generator company Nextreme about the technology's potential. 23 October 2013. Scavenger hunt (electronicspecifier.com).

[13] Photonics Spectra January 2017. Industry and Academia Partner to Advance Thin Film Coating Technology

[14] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[15] โครงสร้างของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [online]. Available: <http://km.signalschool.net/wp-content/upload/2015/01/ch2.pdf>

[16] แจ็ค พี ฮอลแมน. 2545. การถ่ายเทความร้อน. แปลจาก Heat transfer. โดย ชนาคม สุนทรชัย นาคแสง. กรุงเทพฯ : McGraw hill Education

[17] S. Khan, M. Chouhan. 2016. "Review of bismuth telluride nanostructures characterization and properties." International Journal of Computer Applications in Technology. 3, 27-31.

[18] อรณิ ช ฝื่อ ก ค ง . 2 0 1 7 . ข อ ง แ ช้ ง ( Solid). [Online]. Available: <http://www.scimath.org.html>.

[19] Murri, R. 2013. "Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique." Bentham Science Publishers 81-107.

[20] ผศ.ดร. สุภาสินี ลิ้มปานภาพ. 2016. ความไม่สมบูรณ์ในของแข็ง. [Online]. Available: <https://www.yumpu.com/en/document/view/48835562/4->

[21] Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno, Hidetoshi Kotera. "Handbook of Sputter Deposition Technology." 2nd rev. Elsevier Inc.; 2012. 660 p.

[22] M. P. Seah, C. A. Clifford, F. M. Green, I. S. Gilmore. 2005. "An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions." Surface and Interface Analysis. 37(5), 444-458.

[23] มั่น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2534. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ.

กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งมอบให้สำหรับใช้ในการเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [24] ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์. 2015. Filed emission scanning electron microscope. [online] Available: <http://thep-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf>
- [25] E. H. Hall. 1879. "On a New Action of the Magnet on Electric Currents." *American Journal of Mathematics*, 2(3), 287-292.
- [ 2 6 ] S. Kianwimola, R. Sakdanuphab, N. Chanleke, A. Harnwungmoungf, A. Sakulkalaveka. 2020. "Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of bismuth telluride thick film deposited by DC magnetron sputtering." *Surface & Coatings Technology*. 393, 125808.
- [27] F.R. Sie, C.H. Kuo, C.S. Hwang, Y.W. Chou, C.H. Yeh, Y.L. LIN, J.Y. Huang. 2016. "Thermoelectric Performance of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / Cu Composites Fabricated by Nanoparticle Decoration and Spark Plasma Sintering." *ELECTRONIC MATERIALS*. 45, 1927-1934.
- [28] J. An, M.K. Han, S.J. Kim. 2019. "Synthesis of heavily Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoparticles and their thermoelectric properties." *Solid State Chemistry*. 270, 407-412.
- [29] K.H. Seo, B.G. Kim, C.H. Lim, S.H. Kim, K.M. Lee, J.Y. Kim, S.M. Choi. 2017. "Doping amount dependence of phase formation and microstructure evolution in heavily Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films for thermoelectric applications." *CrystEngComm*. 19, 2750.
- [30] M. Sarfehjou, D. Souiri. 2021. Co-doped ZnSe: Mn, "Cu quantum dots (QDs)—Eco-friendly synthesis, optical and structural properties besides lattice strain/dislocation density." *Applied Physics A*. 139.
- [31] S. Chen, K.F. Cai, F.Y. Li, S.Z. Shen. 2013. "The Effect of Cu Addition on the System Stability and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ." *Journal of Electronic Materials*. 43,1966-1971.
- [32] J. Bludska, S. Karamazov, J. Navratil, I. Navratil, I. Jakubec, and J. Horak. 2004. "Copper intercalation into  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystals." *Solid State Ionics*. 171, 251.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [32] W.S. Liu, Q.Y. Zhang, Y.C. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D.Z. Wang, G. Chen, and Z.F. Ren. 2011. "Thermoelectric Property Studies on Cu-Doped n-type  $\text{Cu}_x \text{Bi}_2 \text{Te}_{2.7} \text{Se}_{0.3}$  Nanocomposites." *Advanced Energy Materials*. 1, 577.
- [33] J.L. Cui, L.D. Mao, W. Yang, X.B. Xu, D.Y. Chen, and W.J. Xiu. 2007. "Thermoelectric properties of Cu-doped n-type  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}-(\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3)_{0.1}(x=0-0.2)$  alloys." *Journal of Solid State Chemistry*. 180, 3583-3587.
- [34] J.L. Cui. 2006. "Thermoelectric performance of quaternary Cu-Bi-Sb-Te alloys prepared by cold pressing." *The Journal of Alloys and Compounds*. 415, 216-219.
- [35] C. Chen, B.P. Zhang, D.W. Liu, and Z.H. Ge. 2012. "Thermoelectric properties of  $\text{Cu}_y\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x-y}\text{Te}_3$  alloys fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering." *Intermetallics*. 25, 131-135.
- [36] J. Bludská, I. Jakubec, Č. Drašar, P. Lošťák, J. Horák. 2007. "Structural defects in Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystals." *Philosophical Magazine*. 87, 325-335.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**The 5<sup>th</sup> International Conference  
on Smart Materials and Nanotechnology**

1<sup>st</sup> - 4<sup>th</sup> December 2020, Pattaya, Thailand

@Nongnooch Garden, Pattaya



**i-STEM**

**SMART MAT**  
@2020

**E-PROCEEDING BOOK**



**Co-Host:**



**PSU**  
FACULTY OF SCIENCE  
PRINCE OF SIBONGKHA UNIVERSITY

**IEEE**  
**MAGNETICS**  
THAILAND CHAPTER

**SEAGATE**

**Co-Organizer:**

Professor Emeritus.com

**Sponsor:**



**Website:** [www.smartmat-2020.com](http://www.smartmat-2020.com)

**E-mail:** [smartmat.thailand@gmail.com](mailto:smartmat.thailand@gmail.com)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Enhanced thermoelectric properties in Flexible Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films deposited by DC magnetron sputtering using mosaic target

Paphat Chomstaporn<sup>1</sup>, Rachsak Sakdanuphab<sup>2</sup>, Pichet Limsuwan<sup>1</sup>, Adul Harnwungmoung<sup>3</sup>, Pornsiri Wanarattikan<sup>4</sup>, Aparporn Sakulkalavek<sup>4</sup>, Pilaipon Nuthongkum<sup>5,\*</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup> College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup> Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Nonthaburi 11000, Thailand

<sup>4</sup> Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University, Samut Prakarn 10540, Thailand

<sup>5</sup> Faculty of Science and Technology, Rajabhat Rajanagarindra University, Chachoengsao 24000, Thailand

\*Email: miss.pilaipon@gmail.com

**Abstract.** Flexible Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films were deposited by annealing treatment assisted DC magnetron sputtering using Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single target on polyimide substrate. Copper plate (r = 0,6 and 8 mm) was attached to a center of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> target. The effect of post-annealing temperature at 0-300 °C were investigated. The surface morphologies, and composition of the thick film were observed by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The crystal structure was characterized by X-ray diffraction (XRD). The XRD data shows that all sample has Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> structure without impurity phase. A slightly shift of the peak position indicated that the change of structure with incorporation of Cu on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> phase. The increasing of post-annealing temperature led to an increase in the crystalline size of the Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. It was related to grain growth, agglomeration, and surface improvement. The electrical transportation of Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films including carrier concentration and mobility were measured by Hall Effect measurements. The thermoelectric properties such as seebeck coefficients and electrical conductivities measured by a direct current (DC) four-terminal method (ZEM-3). The results indicated that the electrical and thermoelectric properties of the Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films were improved as post-annealing temperature increase.

**Keywords:** Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, thick films, DC magnetron sputtering, thermoelectric, mosaic target.

### Introduction

As the global social trend has begun to focus on producing clean energy, the device used in the power generation process has become increasingly popular, one of which is device that convert heat energy to electric energy it is a thermoelectric generator. The performance of a thermoelectric defined by a figure of merit;  $ZT = S^2\sigma T/K$  and power factor;  $P = S^2\sigma$ , where S,  $\sigma$ , K and T are the Seebeck coefficient (V/K), electrical conductivity (S/m), thermal conductivity (W/mK) and absolute temperature (K), respectively [1]. Bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) is one of the excellent thermoelectric materials that have high figure of merit (ZT). There are many methods for deposited bismuth telluride films, such as electrochemical deposition [2-5], screen printing [6,7] and sputtering [8]. In the application thermoelectric thin films still problems in the case of horizontal use in relation to the difference in the temperature of the hot and cold side, and in the case of the vertical use is the amount of heat flowing into the thermoelectric is small [9]. Therefore, in this research, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films

are prepared in the form of thick film to solve such problems. Cu doped has also been used to improve the  $ZT$  value of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [10-12]. By literature review, Cu have two different locations, first Cu ion has intercalated into the van der Waals gap between Te (1)-Te (1) layer [10,12] and the other  $\text{Cu}^+$  has substitution in  $\text{Bi}^{3+}$  location [13-15]. However, the studies of the Cu doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  film which, deposited from magnetron sputtering by using a mosaic target are still limited.

In this work, flexible Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films were deposited by annealing treatment assisted DC magnetron sputtering using  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single target on polyimide substrate. Copper plate ( $r = 0,6$  and  $8$  mm) was attached to a center of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  target. The structure, composition, and thermoelectric properties of Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films were investigated.

### Experiment

Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films were prepared by DC magnetron sputtering technique using  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sputtering target (diameter of 3 inches and purity of 99.9%). Copper plate ( $r = 0,6$  and  $8$  mm) was attached to a center of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  target as shown in Fig.1.

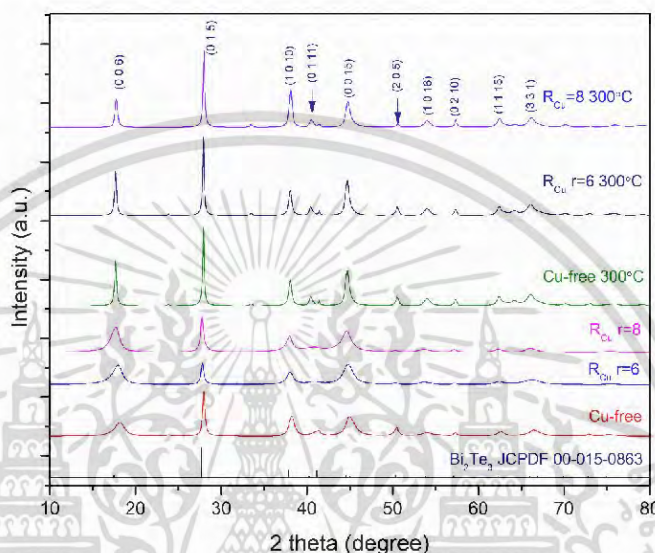


**Figure 1.** Cu- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mosaic target.

The polyimide substrates were cleaned in ultrasonic bath with methanol, acetone and deionized water for 15 min and then dried with nitrogen gas. The base pressure in the deposition chamber before deposition process was  $3.0 \times 10^{-5}$  mbar, and pre-sputtering for 5 min to remove contamination from the target surface. Before deposition process the substrate was pre-heated at  $400$  °C for 15 min. The DC sputtering power and sputtering pressure were kept at  $45$  W and  $2.6 \times 10^{-2}$  mbar, respectively, while sputtering time was fixed at 60 min. The films were annealed at temperatures of  $300$  °C under argon ambient for 30 min.

The crystal structure, crystal orientation, average grain size, lattice parameter, strain, and dislocation were characterized by X-ray diffraction (XRD) a Rigaku diffractometer (Smartlab). The XRD data were recorded in the range of  $10^\circ$  to  $80^\circ$  at room temperature. The cross-sectional morphologies and elemental composition were observed by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-7001F) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS, Oxford Instruments INCA PentaFETx3). The carrier concentration and mobility were measurements by Hall effect measurements (Ecopia, HMS3000) at room temperature. The thermoelectric properties and electrical conductivity were determined by ZEM-3 apparatus (ULVAC-RIKO) at  $50$ – $300$  °C.

## Result and discussion



**Figure 2.** XRD patterns of Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films at difference Cu plate radius at 0, 6 and 8 mm in as-deposited and annealed at 300 °C.

Figure 2 show the XRD patterns of as-deposited and annealed  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films samples with and without Cu addition. All the XRD peak for samples can be indexed to the R-3m (166) space group rhombohedral phase of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (JCPDF 00-015-0863) indicated that the films have major peak corresponding to the (0 0 6), (0 1 5), (1 0 10) and (0 0 15) plane and impurity phase or Cu-related peak was not detected. The crystalline size of all Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films was calculated by the Scherrer equation;

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$  is x-ray wavelength (0.154056 nm),  $\beta$  is full width at half maximum of XRD peak (FWHM),  $\theta$  is the Bragg diffraction angle and  $k$  is Scherrer constant. Structure imperfection in films can be determined by strain ( $\epsilon$ ) and the dislocations ( $\rho$ ) that can calculate by Eq. (2) and (3), respectively.

$$\epsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$



The calculation of strain, crystallite sizes and dislocation of Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films was shown in Table 1. For as-deposited, the crystallite size decreases with increasing Cu-doping concentration. Thus, it implies that increasing Cu-doping concentration could suppress the growth of the grains and decrease the size of the crystallite in the films. It is observed the peaks (015) and (006) have increased with annealing treatment due to the accumulation and diffusion of atoms are accelerated and then the thick films crystallization is clearly improved.

**Table 1** Calculation of strain, crystallite sizes and dislocation of as-deposited and annealed Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films with and without Cu doped.

Conditions		crystallite size (nm)	Strain ( $\times 10^{-9}$ nm)	Dislocations ( $\times 10^{-3}$ m <sup>-2</sup> )
Cu-free	As-deposited	23.69	1.52	1.78
	Annealed at 300°C	37.54	0.96	0.70
R <sub>Cu</sub> =6	As-deposited	21.98	1.64	2.06
	Annealed at 300°C	32.26	1.12	0.96
R <sub>Cu</sub> =8	As-deposited	20.45	1.77	2.39
	Annealed at 300°C	33.45	1.08	0.89

Lattice parameters *a* and *c* of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films were calculated from XRD data as shown in Table 2. For sample without Cu addition, the lattice parameters *a* and *c*-axes are 4.341 and 30.108 Å, respectively. The magnitude of *c*-axis increased with the increase of Cu content (R<sub>Cu</sub>=6: 30.226 Å and R<sub>Cu</sub>=8: 30.335 Å). There were no significant differences in the *a*-axis as the Cu contents increased (R<sub>Cu</sub>=6: 4.379 Å and R<sub>Cu</sub>=8: 4.376 Å). These results indicated that Cu<sup>+</sup> ions has diffused to Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and intercalated into the van der Waals gap between Te<sup>(1)</sup>-Te<sup>(1)</sup> layer when Cu<sup>+</sup> ions interstitial in this location, Cu<sup>+</sup> ions will be donor and generate free electron [16, 17].

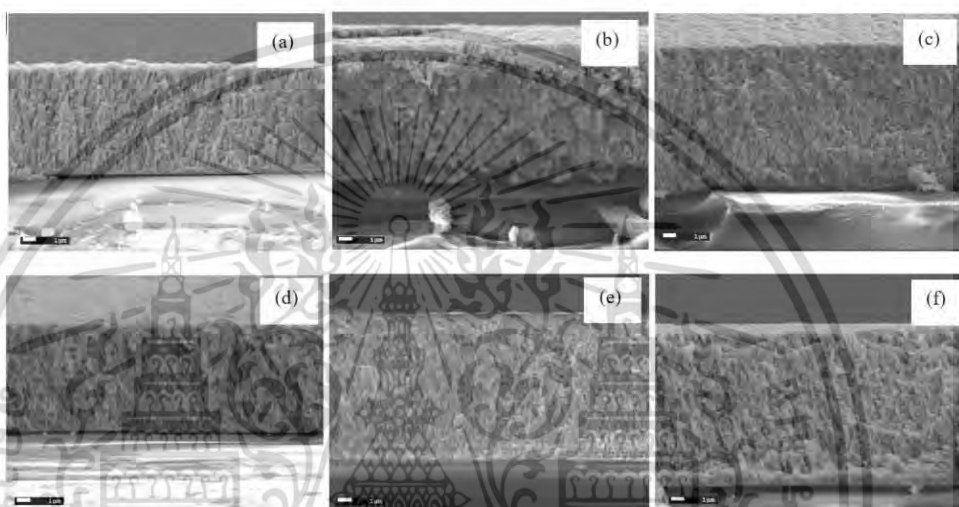
**Table 2** Lattice parameter *a* and *c*-axis of Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films at difference Cu plate radius at 0,6 and 8 mm in as-deposited and annealed at 300 °C.

Conditions		<i>a</i> -axis (Å)	<i>c</i> -axis (Å)
Cu-free	As-deposited	4.340	30.108
	Annealed at 300°C	4.345	30.286
R <sub>Cu</sub> =6	As-deposited	4.379	30.226
	Annealed at 300°C	4.350	30.319
R <sub>Cu</sub> =8	As-deposited	4.376	30.335
	Annealed at 300°C	4.337	30.276

**Table 3** Elemental analysis of Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films at difference Cu plate radius at 0,6 and 8 mm in as-deposited and annealed at 300 °C.

Conditions		Bi content (at%)	Te content (at%)	Cu content (at%)
Cu-free	42.90	57.10	0	As-deposited
	42.93	57.07	0	Annealed at 300°C
R <sub>Cu</sub> =6	42.66	57.34	N/A	As-deposited
	43.68	56.32	N/A	Annealed at 300°C
R <sub>Cu</sub> =8	40.30	56.27	3.43	As-deposited
	40.46	55.66	3.88	Annealed at 300°C

The atomic composition of thick films was measured by EDS as presented in Table 3. The %Te slightly decreases from 57.10% to 56.27% as annealed at 300°C. This is cause by the re-evaporation of volatile element Te during annealing. For  $R_{Cu}=6$  sample, Cu content cannot observe may be due to Cu have less volume than minimum volume that can be detected from EDS spectra.



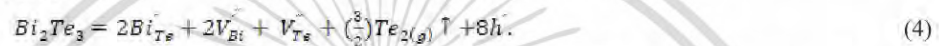
**Figure 3.** Cross section images of as-deposited  $Bi_2Te_3$  thick films of (a) Cu-free, (b)  $R_{Cu}=6$ , (c)  $R_{Cu}=8$  and annealed at 300°C of (d) Cu-free, (e)  $R_{Cu}=6$ , (f)  $R_{Cu}=8$ .

Figure 3 show cross section images of as-deposited and annealed of Cu- doped  $Bi_2Te_3$  thick films which thickness of Cu-free in as-deposited is approximate at 8.5  $\mu m$ . The film thickness has increased with increased Cu content ( $R_{Cu}=6$  is 10.96  $\mu m$  and  $R_{Cu}=8$  is 11.13  $\mu m$ ). After annealed, the film thickness has almost unchanged with annealing treatment.

**Table. 4** Summary table of carrier concentration, mobility of all samples in As-deposited and annealed at 300°C.

	Conditions	Carrier concentration ( $\times 10^{20}$ 1/cm <sup>3</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)
Cu-free	As-deposited	1.62	9.99
	Annealed at 300°C	0.84	21.2
$R_{Cu}=6$	As-deposited	4.62	8.42
	Annealed at 300°C	2.28	11.6
$R_{Cu}=8$	As-deposited	3.28	6.30
	Annealed at 300°C	2.66	14.3

Table. 4 shows carrier concentration and mobility of all samples from Hall-effect measurements. For, as- deposited, the carrier concentrations were  $1.62 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 4.62 and  $3.28 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  for Cu-free,  $R_{\text{Cu}}=6$  and  $R_{\text{Cu}}=8$  sample, respectively. The carrier concentration is related to Cu location in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  film. Generally, the carrier concentration increases when Cu atoms are located at the intercalation sites of the van der Waals layer as a donor. However, for  $R_{\text{Cu}}=8$  film, carrier concentration has slightly decreased may be cause is  $\text{Cu}^+$  has substitution in  $\text{Bi}^{3+}$  location and then generated hole into system. After annealing process, carrier concentration has decreased. The decreasing of carrier concentration with annealing temperature, owing to the evaporation of tellurium resulting in the generating of tellurium vacancy. The formation can be described as Eq. (4) [18]



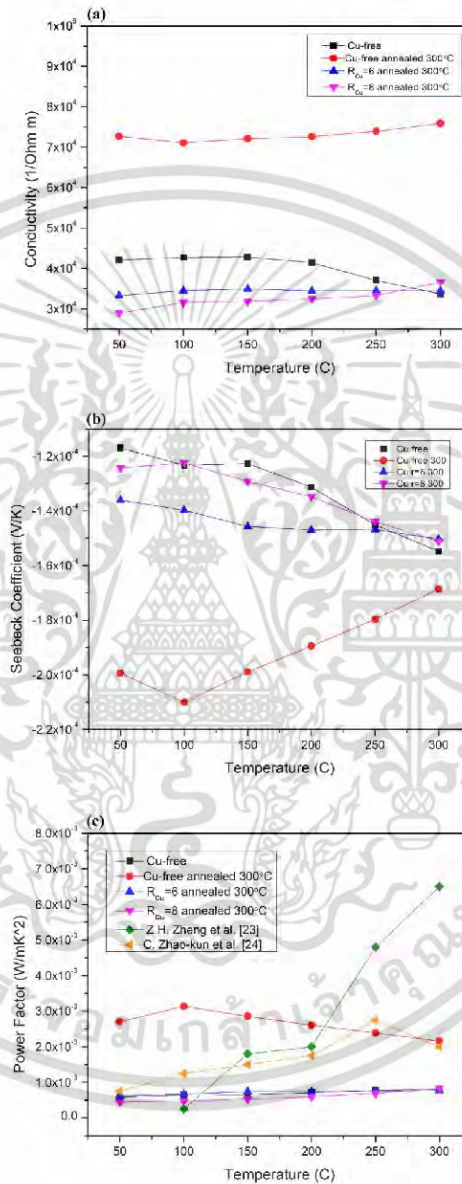
where  $h^{\cdot}$  is the resulting hole and  $\uparrow$  indicates the volatilization of tellurium. From Eq. (4), the volatilization of tellurium was generated hole, resulting to the carrier concentration was reduced by the substitution of hole.

In addition, another effect that Cu will be occupies location Bi from Bi vacancy [19]. The interstitial Cu there is another way of incorporating Cu atoms that can be described by the following equation [20]



For as-deposited films, the carrier mobility decreased from  $9.99 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  to  $6.30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  at room temperature. The decrease in average crystallite size (see Table 1) increases the grain-boundary intensity and increases carrier scattering at the grain boundaries [21,22]. For all annealed film at  $300^\circ\text{C}$ , the mobility increases

Fig. 4(a)-4(c) show the electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor, respectively, as a function of temperature for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films. Fig.4(a) shows the electrical conductivity of all conditions almost constant in range of temperature at  $50$  to  $300^\circ\text{C}$ . For Cu-free sample, the electrical conductivity obtained in range  $3 \times 10^4$  to  $4 \times 10^4 (\text{Ohm}\cdot\text{m})^{-1}$  with as-deposited film and increase to  $(7 \times 10^4 \text{ S/m to } 8 \times 10^4 (\text{Ohm}\cdot\text{m})^{-1})$  when annealing temperature at  $300^\circ\text{C}$ . The electrical conductivity at as-deposited film has low due to the low mobility and low crystallinity. After the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films was improved by annealing treatment, the crystallinity and mobility had increased resulting to the electrical conductivity is improved. However, the lowest electrical conductivity was obtained with the  $R_{\text{Cu}}=8$  annealed at  $300^\circ\text{C}$ , which could be attributed to low carrier concentration due to the volatilization of tellurium and low mobility. Fig. 4(b) show Seebeck coefficient of all conditions have negative value that show they are n-type semiconductors. For Cu-free sample, The Seebeck coefficient obtained in range  $120 \mu\text{V/K}$  to  $160 \mu\text{V/K}$  with as-deposited film and increase to  $(170 \mu\text{V/K to } 220 \mu\text{V/K})$  when annealed at  $300^\circ\text{C}$ . The thermoelectric power factor of Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films all of condition was calculated by using the Seebeck coefficient and the electrical conductivity, the result has shown in Fig. 4(c). The power factor is maximum is  $3.14 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$  at  $100^\circ\text{C}$  of Cu-free films annealed at  $300^\circ\text{C}$ . The results indicated that the electrical and thermoelectric properties of the Cu- free and Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick films were improved as post-annealing temperature increase.



**Figure 4.** Temperature dependent (a) electrical conductivity  $\sigma$ , (b) Seebeck coefficient  $S$ , and (c) power factor

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Conclusion

In this work, we success to prepare Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films by annealing treatment assisted DC magnetron sputtering using Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single target that combine with copper plate ( $r = 0,6$  and 8 mm) on polyimide substrate which thickness was approximate 10  $\mu\text{m}$ . After that samples were annealed at 300 °C in argon atmosphere for 30 min for improve crystal structure and thermoelectric applications. The lattice parameter of the  $c$ -axis has increased corresponding to Cu content whereas in lattice parameter  $a$ -axis is stabilized that show copper has intercalation into van der Waals gaps between Te<sup>(1)</sup>-Te<sup>(1)</sup> layer. When copper was adding and annealed at 300 °C, the electrical conductivity of sample has decrease compare with Cu-free sample. The power factor has shown maximum value is  $3.14 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$  at 100 °C of Cu-free films annealed at 300 °C. The results indicated that the electrical and thermoelectric properties of the Cu- free and Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films were improved as post-annealing temperature increase.

## References

- [1] H.J. Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration, Plenum, New York, 1964.
- [2] J.-P. Fleurial, A. Borshehevsky, M.A. Ryan, W.M. Phillips, J.G. Snyder, T. Caillat, E.A. Kolawa, J.A. Herman, P. Mueller, M. Nicolet, Development of Thick-Film Thermoelectric Microcoolers Using Electrochemical Deposition. Mater. Res. Soc.Symp. Proc. 545 (1999) 493–500.
- [3] P. Ziolkowski, E. Muller, Effects of Annealing and Doping on Nanostructured Bismuth Telluride Thick Films, Chem. Mater. 20 (2008) 4403–4410.
- [4] S. Li, M.S. Toprak, H.M.A. Soliman, J. Zhou, M. Muhammed, D. Platzek, E. Muller, Fabrication of Nanostructured Thermoelectric Bismuth Telluride Thick Films by Electrochemical Deposition, Chem. Mater. 18 (2006) 3627–3633.
- [5] N.H. Trung, K. Sakamoto, N.V. Toan, T. Ono, Synthesis and Evaluation of Thick Films of Electrochemically Deposited Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thermoelectric Materials, Materials 10 (2017) 154.
- [6] J.H. We, S.J. Kim, G.S. Kim, B.J. Cho, Improvement of thermoelectric properties of screen-printed Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick film by optimization of the annealing process, J. Alloys Compd. 552 (2013) 107–110.
- [7] S.J. Kim, J.H. We, G.S. Kim, B.J. Cho, Thermoelectric properties of P-type Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick film processed by a screen-printing technique and a subsequent annealing process, J. Alloys Compd. 582 (2014) 177–180.
- [8] K.H. Seo, B.G. Kim, C.H. Lim, S.H. Kim, K.M. Lee, J.Y. Kim, S.M. Choi, Doping amount dependence of phase formation and microstructure evolution in heavily Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films for thermoelectric applications, CrystEngComm, 19 (2017) 2750.
- [9] H. Shen, S. Lee, J.G. Kanga, T.Y. Eom, H. Lee, S. Hanc, Thickness dependence of the electrical and thermoelectric properties of co-evaporated Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films, Applied Surface Science 429 (2018) 115-120.
- [10] O. Beckman and P. Bergvall, Arkiv Fo"r Fysik 24, 113 (1963).
- [11] J. Bludska, S. Karamazov, J. Navratil, I. Navratil, I. Jakubec, and J. Horak, Solid State Ion. 171 251 (2004).
- [12] W.S. Liu, Q.Y. Zhang, Y.C. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D.Z. Wang, G. Chen, and Z.F. Ren, Adv. EnergyMater. 1, 577 (2011).
- [13] J.L. Cui, L.D. Mao, W. Yang, X.B. Xu, D.Y. Chen, and W.J. Xiu, J. Solid State Chem. 180, 3583 (2007).
- [14] J.L. Cui, J. Alloy. Compd. 415, 216 (2006).



- [15] C. Chen, B.P. Zhang, D.W. Liu, and Z.H. Ge, *Intermetallics* 25, 131 (2012).
- [16] F. R. Sie, C. H. Kuo, C. S. Hwang, Y. W. Chou, C. H. Yeh, Y. L. Lin, J. Y. Huang, Thermoelectric Performance of n-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Cu Composites Fabricated by Nanoparticle Decoration and Spark Plasma Sintering, *Journal of Electronic Materials* 45 (2016) 1927-1934.
- [17] S. Chen, K.F. Cai, F.Y. Li, S.Z. Shen, The Effect of Cu Addition on the System Stability and Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *Journal of Electronic Materials* 43 (2013) 1966-1971.
- [18] Z. Stry, J. Horak, M. Stordeur, M. Stolzer, Antisite defects in Sb<sub>2</sub>-xBi<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> mixed crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 29-34.
- [19] J. An, M.K. Han, S.J. Kim, Synthesis of heavily Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoparticles and their thermoelectric properties, *Journal of Solid State Chemistry* 270 (2019) 407-412.
- [20] J. Bludská, I. Jakubec, Č. Drašar, P. Lošťák, J. Horák, Structural defects in Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single crystals, *Philosophical Magazine* 87 (2007) 325-335.
- [21] S. Liu, N. Peng, Y. Bai, D. Ma, F. Ma, K. Xu, Fabrication of Cu-Doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanoplates and Their Thermoelectric Properties, *Journal of Electronic Material* 46 (2016).
- [22] S. Kianwimol, R. Sakdanuphab, N. Chanlek, A. Harnwunggmoung, A. Sakulkalavek, Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of bismuth telluride thick film deposited by DC magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 393 (2020).
- [23] Z.H. Zheng, P. Fan, T.B. Chen, Z.K. Cai, P.J. Liu, G.X. Liang, D.P. Zhang, X.M. Cai, Optimization in fabricating bismuth telluride thin films by ion beam sputtering deposition, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5245-5248.
- [24] C. Zhao-kun, F. Ping, Z. Zhuang-hao, L. Peng-juan, C. Tian-bao, C. Xing-min, L. Jing-ting, L. Guang-xing, Z. Dong-ping, Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of annealed N-type bismuth telluride thin, *Applied Surface Science* 280 (2013) 225-228.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นาย ประภัสสร ชมสถาพร  
 วัน เดือน ปีเกิด 20 พฤศจิกายน 2540  
 ที่อยู่ปัจจุบัน 16/49 ม.9 ต.นาป่า ถนน สุขประยูร ซอย ท้องคุ้ง-หนองรีซอย2 อ.เมือง  
 ชลบุรี จังหวัดชลบุรี 20000  
 ประวัติการศึกษา (2561) วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ เกรดเฉลี่ย 3.00  
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
 ทุนการศึกษาที่ได้รับ ไม่มี  
 ผลงานทางวิชาการ P. Chomstaporn, R. Sakdanuphab, P. Limsuwan, A.  
 Harnwungmoung, P. Wanarattikan, A. Sakulalavek, P. Nuthongkum. 2021. Enhanced  
 thermoelectric properties in Flexible Cu-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thick films deposited by DC  
 magnetron sputtering using mosaic target. 14-22. In 5<sup>th</sup> International Conference on  
 Smart Materials and Nanotechnology (SmartMat@2020); 2020 Dec 1-Dec 4;  
 Nongnooch Garden, Pattaya, Thailand

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้