

การเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบางฐานเทลลูไรด์สำหรับประยุกต์ใช้งาน

เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก

IMPROVEMENT OF Te-BASED THIN FILMS PERFORMANCE FOR

THERMOELECTRIC GENERATOR APPLICATION



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-D-030-048

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

IMPROVEMENT OF Te-BASED THIN FILMS PERFORMANCE FOR  
THERMOELECTRIC GENERATOR APPLICATION



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

2019

KMITL-2019-SC-D-030-048

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2019

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์           | การเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบางฐานเทลลูไรด์สำหรับ<br>ประยุกต์ใช้งานเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก |
| นักศึกษา                    | นายณัฐกฤษ สมตอก   |
| รหัสประจำตัว                | 57605012  |
| ปริญญา                      | ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)   |
| ภาควิชา                     | ฟิสิกส์ประยุกต์   |
| พ.ศ.                        | 2562  |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาภรณ์ สกุกการะเวก  |

### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้นำเสนอผลของการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพฟิล์มบางฐานเทลลูไรด์เพื่อประยุกต์ใช้งานเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 การเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (ชนิดเอ็น) และฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ (ชนิดพี) ทำการเคลือบฟิล์มบางบนวัสดุรองรับโพลีอิมิตด้วยเทคนิคซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เป้าเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์และเป้าเคลือบแอนติโมนีเทลลูไรด์ และทำการศึกษาผลของการให้ความร้อนกับวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางในช่วง  $300 - 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  และความดันของการเคลือบฟิล์มบางในช่วง  $1.4 \times 10^{-2} - 2.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางและทำการปรับเทียบให้เหมาะสมเพื่อทำให้ฟิล์มบางมีประสิทธิภาพดีที่สุด ฟิล์มบางที่เคลือบได้จะถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ปริมาณสารสัมพันธ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (EDS) และสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) ลักษณะพื้นผิวและภาพตัดขวางของฟิล์มบางวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) สมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง Hall effect measurement และวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมือ ZEM-3 จากผลของการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ พบว่า ฟิล์มบางที่ดีที่สุดถูกเคลือบที่ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.8 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  ให้ความร้อนกับวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบที่อุณหภูมิ  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยฟิล์มบางมีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 2:3 พร้อมทั้งมีการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกในระนาบ (00l) สูงที่สุด ซึ่งมีสภาพคล่องพาหะ  $118 \text{ cm}^2/\text{V}$  สภาพนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$14.90 \times 10^3 \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิ  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์  $12.5 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$  ที่อุณหภูมิ  $300 \text{ }^\circ\text{C}$

ส่วนที่ 2 ศึกษาฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นเทอร์โมอิเล็กทริก เจนเนอเรเตอร์ที่เคลือบด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ได้ถูกจำลองการใช้งานในอากาศที่อุณหภูมิต่าง ๆ และได้ทำการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์เมื่อสัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิ  $50 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $1 - 15$  ชั่วโมง พบว่าขีดจำกัดของการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์โดยไม่เกิดเฟสออกไซด์อยู่ที่อุณหภูมิ  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  เฟสแอนติโมนีและเทลลูเรียมมีการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสออกไซด์ของแอนติโมนีออกไซด์ ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) และเทลลูเรียมออกไซด์ ( $\text{TeO}_2$ ) เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์เปลี่ยนเป็นเฟสออกไซด์โดยสมบูรณ์ เมื่อทำการจำลองการใช้งานที่อุณหภูมิ  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $15$  ชั่วโมง ประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกลดลงเมื่ออัตราส่วนของเฟสแอนติโมนีออกไซด์และเทลลูเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น การเกิดเฟสออกไซด์ของฟิล์มบางขึ้นกับการกระตุ้นพลังงานทางเคมีและการแพร่ของออกซิเจนเข้าไปในฟิล์มบางซึ่งขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์

คำสำคัญ : บิสมัทเทลลูไรด์, แอนติโมนีเทลลูไรด์, ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง, การจำลอง

|                |   |
|----------------|---|
| Thesis Title   | Improvement of Te-based thin films performance for thermoelectric generator application |
| Student        | Mr.Nuttakrit Somdock  |
| Student ID.    | 57605012  |
| Degree         | Doctor of Philosophy (Applied physics)  |
| Department     | Applied physics   |
| Year           | 2019  |
| Thesis Advisor | Asst.Prof.Dr. Aparporn Sakulkalavek   |

### ABSTRACT

In this thesis, improvement of Te-based thin films performance for thermoelectric generator application was studied. In the first study, the optimization of n-type bismuth telluride and p-type antimony telluride thin films were deposited on polyimide substrate by DC magnetron sputtering technique. The effect of preheat substrate (in the range 300–400 °C) and the working pressure (in the range  $1.4 \times 10^{-2}$ – $2.2 \times 10^{-2}$  mbar) on the thermoelectric properties were studied and optimized to obtain the highest thermoelectric performance. The crystal structure, composition, surface morphology and cross-section, electrical and thermoelectric properties of the films were analyzed by x-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) analysis, energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Hall effect measurement and the Seebeck measurements (ZEM-3), respectively. As the results of the deposition of bismuth telluride thin films, stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and highly (00l) orientation structure was obtained by sputtering conditions, preheat temperature at 350 °C, and working pressure of  $1.8 \times 10^{-3}$  mbar. This designed structure of layered compact feature with stoichiometry provide the relatively high mobility. The maximum carrier mobility of  $118 \text{ cm}^2/\text{V}$  was observed for highly (00l) film. The electrical conductivity of thin film has been greatly enhanced, to a maximum of about

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$14.90 \times 10^3$  S/cm at 50 °C. This value is higher than those of hot-pressed or spark plasma sintering n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bulk alloys. The maximum power factor of  $12.5 \times 10^{-3}$  W/m.K<sup>2</sup> was obtained at 300 °C.

In the second study, Flexible  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films, for thermoelectric generator applications, were deposited by DC magnetron sputtering. As-deposited films were annealed in air to simulated a realistic operating environment. The oxidation behavior of the films was studied by monitoring their phase change on exposure to air at different temperatures between 50 and 300 °C for annealing times from 1 to 15 h. Oxidation of Sb and Te formed  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{TeO}_2$  phases when annealing above 100 °C and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  decomposed into oxide phases at an annealing temperature of 250 °C for 15 h. The thermoelectric performance decreased as the content of  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{TeO}_2$  phases increased. These findings show the limitations of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  films operating in air without vacuum or a protective environment. We propose that the kinetic growth of oxide formation on the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films depend on chemical activation energy and oxygen diffusion through the oxide barrier by the variation of annealing temperature and annealing time, respectively.

Keyword : Bismuth telluride, Antimony telluride, DC magnetron sputtering, Simulated

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้เป็นอย่างดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาภรณ์ สกฤการะเวก ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำและคำปรึกษาในการทำงานมาโดยตลอดข้าพเจ้าขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณคณาจารย์สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีพร้อมทั้งได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ที่เป็นประโยชน์กับข้าพเจ้า

ขอขอบคุณเพื่อน พี่ น้อง ทุกคนที่ให้คำแนะนำและคอยช่วยเหลือด้านต่าง ๆ พร้อมทั้งให้กำลังใจให้เสมอมา

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่เลี้ยงดูข้าพเจ้าเป็นอย่างดีตลอดมา และยังให้การสนับสนุน ทั้งกำลังใจที่เป็นค่าใช้จ่ายในด้านต่างๆ พร้อมทั้งให้กำลังใจเมื่อยามท้อและเหน็ดเหนื่อย จนทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี และขอขอบคุณญาติพี่น้องทุก ๆ คนที่คอยเป็นกำลังใจกับข้าพเจ้าตลอดมา

ณัฐฤช สมดอก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

|   | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....                                      | ก    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....                                   | ค    |
| กิตติกรรมประกาศ.....                                      | จ    |
| สารบัญ.....   | ฉ    |
| สารบัญตาราง.....  | ฉ    |
| สารบัญรูป.....  | ญ    |
| บทที่ 1 บทนำ.....   | 1    |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....                   | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....                          | 2    |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....                                | 3    |
| 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....                         | 4    |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....                        | 4    |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....                 | 5    |
| 2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับเทอร์โมอิเล็กทริก.....                  | 5    |
| 2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect).....               | 5    |
| 2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect).....          | 6    |
| 2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Tomson effect).....               | 7    |
| 2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....                           | 7    |
| 2.2.1 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....         | 9    |
| 2.2.2 บิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์.....           | 10   |
| 2.2.3 คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก.....                  | 10   |
| 2.3 กระบวนการสปีดเตอริงและการเคลือบฟิล์มบาง.....          | 15   |
| 2.3.1 เทคนิคดีซีสปีดเตอริง.....                           | 17   |
| 2.3.2 ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริง (Magnetron Sputtering)..... | 18   |
| 2.3.3 การเกิดฟิล์มบาง.....                                | 20   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

|  | หน้า |
|--|------|
| 2.4 เทคนิคการวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัย.....   | 22   |
| 2.4.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD).....  | 22   |
| 2.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน<br>(Transmission Electron Microscope : TEM).....   | 24   |
| 2.4.3 การวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วยเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาค<br>อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์<br>(X-ray photoelectron Spectroscopy: XPS)..... | 28   |
| 2.4.4 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธี โฟร์พอยท์โพรบ<br>(Four point probe).....   | 30   |
| 2.4.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด<br>(Scanning Electron Microscope:SEM).....   | 31   |
| 2.4.6 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค (ZEM-3).....   | 35   |
| บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....   | 41   |
| 3.1 การเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์.....   | 41   |
| 3.1.1 การเตรียมแผ่นโพลีอิมิดเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง<br>บิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์.....  | 42   |
| 3.1.2 เคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคซีซีแมกนีตอนสปัตเตอร์ริง.....   | 43   |
| 3.2 จำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายในเตาอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน...45   |      |
| 3.2.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ.....  | 46   |
| 3.2.2 เงื่อนไขในการทดสอบอุณหภูมิการใช้งานของฟิล์มบาง.....  | 47   |
| 3.3 วิเคราะห์ผล.....   | 48   |
| 3.3.1 วิเคราะห์ผลการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์.....   | 48   |
| 3.3.2 วิเคราะห์ผลการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์.....  | 49   |
| บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลของอุณหภูมิของวัสดุรองรับและความดันของ<br>การเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์.....   | 50   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 4.1  | วิเคราะห์อัตราส่วนทางเคมีด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์..... | 50  |
| 4.2  | วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....  | 52  |
| 4.3  | วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....   | 54  |
| 4.4  | วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....   | 55  |
| 4.5  | วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้า.....  | 58  |
| บทที่ 5 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลของอนุภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางต่อการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์..... |  |     |
| 5.1  | วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....  | 64  |
| 5.2  | วิเคราะห์การเกิดออกไซด์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์.....   | 67  |
| 5.3  | วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....   | 68  |
| 5.4  | วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้า.....  | 71  |
| บทที่ 6 สรุปผลการวิจัย.....  |  |     |
| 6.1  | สรุปผลงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาอิทธิของอนุภูมิของวัสดุรองรับและความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....                                       | 78  |
| 6.2  | สรุปผลงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาอิทธิผลของอนุภูมิและเวลาในการใช้งานฟิล์มบางต่อการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์.....  | 79  |
| เอกสารอ้างอิง.....   |  | 81  |
| ภาคผนวก.....   |  | 86  |
| ภาคผนวก ก.....   |  | 87  |
| ภาคผนวก ข.....   |  | 92  |
| ประวัติผู้เขียน.....   |  | 107 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

| ตารางที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์.....  | 10   |
| 2.2 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุที่เป็นโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวนที่อุณหภูมิ 300 K.....  | 14   |
| 3.1 เงื่อนไขของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์.....  | 45   |
| 3.2 เงื่อนไขของการอบฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์.....   | 48   |
| 4.1 ปริมาณสารสัมพันธ์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์วัดด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาค<br>อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์.....   | 51   |
| 4.2 ปริมาณสารสัมพันธ์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์วัดด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงาน<br>ของรังสีเอกซ์.....  | 51   |
| 4.3 Crystallite size ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ระนาบโครงสร้างผลึก (0015) ที่ถูกเคลือบ<br>ด้วยความดันของการเคลือบต่าง ๆ.....  | 53   |
| 4.4 ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์โดยใช้เครื่อง Versalab เทียบกับ<br>อัตราส่วนทางเคมีของเทลลูเรียม.....   | 58   |
| 4.5 ผลการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้า<br>ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ โดยวัดที่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C.....  | 59   |
| 5.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์ เมื่อทำการจำลอง<br>การใช้งานที่อุณหภูมิในช่วง 50 – 250 °C เป็นเวลา 1 – 15 ชั่วโมง.....   | 65   |
| 5.2 เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์และเฟสออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จากผลของ<br>XRD, สมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบ<br>ด้วยความดันของการเคลือบ $1.8 \times 10^{-2}$ mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลอง<br>การใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง,<br>(c) 200 °C เวลา 5 ชั่วโมง, (d) 250 °C เวลา 5 ชั่วโมง และ<br>(e) 250 °C เวลา 15 ชั่วโมง เมื่อทำการวัดด้วยเครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า..... | 71   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญญรูป

| รูปที่   | หน้า |
|--|------|
| 1.1 (a) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน (b) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้.....   | 1    |
| 2.1 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....  | 6    |
| 2.2 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน.....   | 7    |
| 2.3 ส่วนประกอบของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล.....   | 8    |
| 2.4 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้.....  | 9    |
| 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค.....   | 11   |
| 2.6 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ.....  | 17   |
| 2.7 ระบบดีซีสปีดเตอร์ริง.....  | 18   |
| 2.8 ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง.....   | 19   |
| 2.9 ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม.....   | 22   |
| 2.10 การตกกระทบและสะท้อนของคลื่นรังสีเอกซ์ตามกฎของ W.L. Bragg.....   | 23   |
| 2.11 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....   | 24   |
| 2.12 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....  | 24   |
| 2.13 ตัวอย่างผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....   | 24   |
| 2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....  | 25   |
| 2.15 (a) ภาพจำลองการทำงานของฟิลาเมนต์ (b) ลักษณะของฟิลาเมนต์ชนิด LaB6.....   | 26   |
| 2.16 ภาพเปรียบเทียบ (a) การหักเหของลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์แม่เหล็ก (b) การหักเหของแสงด้วยเลนส์นูน.....   | 26   |
| 2.17 (a) ภาพแสดงตำแหน่งระนาบแบกโฟกัส และระนาบภาพแรกภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (b) การฉายภาพไบรต์ฟิลด์กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน..... | 27   |
| 2.18 (a) ภาพไบรต์ฟิลด์ของอนุภาคนาโนทอง (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน.....  | 28   |
| 2.19 สเปกตรัมสเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ BiSbSTe <sub>2</sub> .....  | 28   |
| 2.20 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องวัดสเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์.....   | 29   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 2.21 การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีเข็มวัด 4 จุด.....  | 31   |
| 2.22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....   | 32   |
| 2.23 ส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....   | 32   |
| 2.24 (a) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ, (b) การกระเจิงกลับของอิเล็กตรอน และ<br>(c) อิเล็กตรอนส่องผ่าน.....  | 34   |
| 2.25 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3.....  | 35   |
| 2.26 ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค.....  | 35   |
| 2.27 ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน.....  | 36   |
| 2.28 วงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า.....  | 36   |
| 3.1 ภาพแผ่นโพลีอิมิตที่ติดกับกระจกสไลด์.....  | 42   |
| 3.2 ระบบเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง.....   | 43   |
| 3.3 (a) เป้าเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์และ (b) แอนติโมนีเทลลูไรด์ ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์<br>ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว หน้า 0.125 นิ้ว.....  | 43   |
| 3.4 แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสปัตเตอริง.....  | 44   |
| 3.5 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ.....  | 44   |
| 3.6 ตัวอย่างฟิล์มบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง.....  | 45   |
| 3.7 องค์ประกอบของเตาเผาฮีท Thermolyne รุ่น 47900 Furnace.....   | 46   |
| 3.8 จอแสดงผลของเตาอบที่อุณหภูมิสูง.....   | 47   |
| 3.9 จุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิ และขดลวดความร้อน ภายในช่องความร้อน.....  | 47   |
| 4.1 (a) สเปกตรัม XPS ของบิสมัท, (b) สเปกตรัม XPS ของเทลลูเรียมของบิสมัทเทลลูไรด์<br>ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง $1.4 \times 10^{-2}$ , $1.6 \times 10^{-2}$ , $1.8 \times 10^{-2}$<br>และ $2.0 \times 10^{-2}$ mbar ตามลำดับ.....   | 51   |
| 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์เคลือบที่ความดันของ<br>การเคลือบ $1.4 \times 10^{-2}$ , $1.6 \times 10^{-2}$ , $1.8 \times 10^{-2}$ และ $2.0 \times 10^{-2}$ mbar โดยเทียบกับ<br>ฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS 15-0863)..... | 52   |
| 4.3 Degree of (00l) orientation ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการ<br>เคลือบฟิล์มบาง $1.4 \times 10^{-2}$ , $1.6 \times 10^{-2}$ , $1.8 \times 10^{-2}$ และ $2.0 \times 10^{-2}$ mbar.....  | 54   |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่   | หน้า |
|--|------|
| 4.4 ลักษณะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง (a) $1.8 \times 10^{-2}$ mbar และ (b) $2.0 \times 10^{-2}$ mbar.....   | 55   |
| 4.5 ภาพพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ (a) $1.6 \times 10^{-2}$ , (b), $1.8 \times 10^{-2}$ และ (c) $2.0 \times 10^{-2}$ mbar ตามลำดับ.....   | 56   |
| 4.6 ภาพพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ (a) $1.6 \times 10^{-2}$ , (b), $1.8 \times 10^{-2}$ และ (c) $2.0 \times 10^{-2}$ mbar ตามลำดับ.....   | 56   |
| 4.7 การจัดเรียงระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 00l ที่สูงของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ เมื่อ (a) ใช้ความดันของการเคลือบฟิล์มบางต่ำ (b) ความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่เหมาะสม.....   | 57   |
| 4.8 สภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ.....<br>$1.6 \times 10^{-2}$ , $1.8 \times 10^{-2}$ และ $2.0 \times 10^{-2}$ mbar.....  | 61   |
| 4.9 ค่าสัมประสิทธิ์ซีบีคของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ<br>$1.6 \times 10^{-2}$ , $1.8 \times 10^{-2}$ และ $2.0 \times 10^{-2}$ mbar.....  | 62   |
| 4.10 ค่าแพกเตอร์กำลังไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ<br>$1.6 \times 10^{-2}$ , $1.8 \times 10^{-2}$ และ $2.0 \times 10^{-2}$ mbar.....  | 63   |
| 5.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ (a) as-deposited, (b) 100 °C 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C 5 ชั่วโมง, (d) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C 15 ชั่วโมง เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS no. 15 – 0874..... | 65   |
| 5.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์ เมื่อทำการจำลองการใช้งานโดยให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, และ 250 °C เวลา 1, 5, 10, และ 15 ชั่วโมง.....   | 66   |
| 5.3 (a) สเปกตรัม XPS ของแอนติโมนี, (b) สเปกตรัม XPS ของเทลลูเรียมของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (as-deposited) และฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง (air-annealed) ตามลำดับ.....   | 67   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

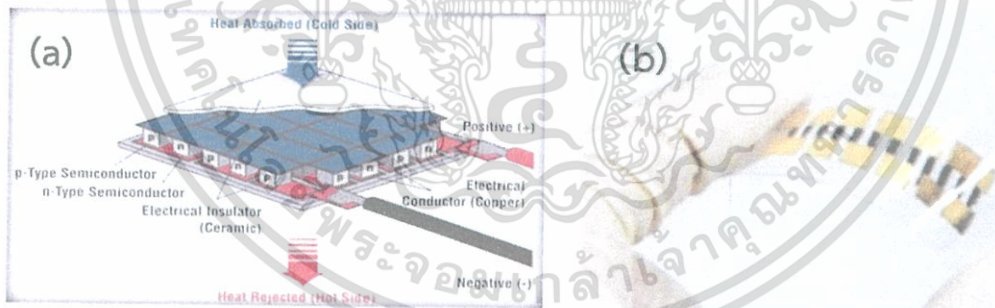
| รูปที่  | หน้า |
|---|------|
| 5.4 ภาพตัดขวางของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลื่อน<br>1.8 x 10 <sup>-2</sup> mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่<br>อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C เวลา 5 ชั่วโมง<br>(d) 250 °C เวลา 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C เวลา 15 ชั่วโมง<br>วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง..... | 69   |
| 5.5 ภาพพื้นผิวของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลื่อน<br>1.8 x 10 <sup>-2</sup> mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่<br>อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C เวลา 5 ชั่วโมง<br>(d) 250 °C เวลา 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C เวลา 15 ชั่วโมง<br>วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง..... | 70   |
| 5.6 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited),<br>(A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง<br>(B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง.  | 72   |
| 5.7 สัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited),<br>(A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง.....<br>(B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง.   | 73   |
| 5.38 ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited),<br>(A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง<br>(B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง.   | 74   |
| 5.9 กลไกการเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายใต้สภาวะสมดุลทาง<br>เทอร์โมไดนามิก.....   | 76   |

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันพลังงานความร้อนเหลือใช้จากกระบวนการต่าง ๆ มีจำนวนมากขึ้น เนื่องจากจำนวนครัวเรือนและโรงงานอุตสาหกรรมที่มากขึ้น พลังงานความร้อนเหลือใช้เหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ด้วยเทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์ (Thermoelectric Generator) โดยเทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์จะประกอบไปด้วยสารกึ่งตัวนำสองชนิดต่อเข้าด้วยกัน ได้แก่ สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) และสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) มาต่อกันเป็นคู่ ๆ วางสลับกัน โดยมีแผ่นเซรามิกประกบทั้งสองด้าน [1] เมื่อเทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์สัมผัสกับแหล่งความร้อนก็จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านโหลด ข้อดีของเทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์ คือ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่มีเสียงรบกวน น้ำหนักเบา มีอายุการใช้งานยาวนาน และมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาที่ต่ำ [2] อย่างไรก็ตาม เทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์ที่ใช้งานในปัจจุบันไม่สามารถสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่ไค้งง้อได้ เนื่องจากมีลักษณะทางกายภาพที่แข็ง ดังรูปที่ 1.1(a) ดังนั้น เทอร์โมอิเล็กทริกเจเนอเรเตอร์แบบบิโด้งอได้ (Flexible) ดังรูปที่ 1.2(b) จึงมีบทบาทสำคัญในการนำไปใช้งานกับแหล่งความร้อนที่มีความไค้งง้อหรือขรุขระ



รูปที่ 1.1(a) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน [1] (b) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิโด้งอได้ [3]

ฟิล์มบางฐานเทลลูไรด์ที่ประกอบไปด้วยบิสมัทเทลลูไรด์ ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) และแอนติโมนีเทลลูไรด์ ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำที่สามารถนำมาทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นและพีได้ ตามลำดับ โดยประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของบิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ มีค่า  $ZT$  สูงที่อุณหภูมิห้อง [4-5] ปัจจุบันจึงมีการสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์หลายวิธีทั้งการเตรียมแบบก้อนผลึก (Bulk) และแบบฟิล์มบาง (Thin film) ซึ่งการเตรียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบฟิล์มบางจะทำให้ได้วัสดุที่มีมิติต่ำและสามารถประยุกต์ใช้งานกับวัสดุที่โค้งงอได้ จากการศึกษาพบว่า การเคลือบฟิล์มบางโดยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริงเป็นวิธีที่เหมาะสมเนื่องจากเป็นวิธีการเคลือบฟิล์มบางที่ง่าย ตลอดจนสามารถเตรียมฟิล์มให้มีพื้นที่ใหญ่ (Large scale) สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงได้ [6] การเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์เพื่อเป็นอุปกรณ์ใช้งานจำเป็นต้องมีความเข้าใจทางด้านสมบัติต่าง ๆ รวมไปถึงสมบัติเชิงกล เพื่อให้ได้ฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพสูง

งานวิจัยนี้จึงสนใจเคลือบฟิล์มบางฐานเทลลูไรด์ที่ประกอบไปด้วยบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ โดยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริงลงบนวัสดุที่สามารถโค้งงอได้ โพลีอิมิด (Polyimide, PI) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพนำความร้อนค่อนข้างต่ำเท่ากับ  $0.12 \text{ W/Km}$  ทนต่ออุณหภูมิได้สูงและมีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) ที่ใกล้เคียงกับบิสมีทเทลลูไรด์ ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ ความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ ,  $2.0 \times 10^{-2}$  และ  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  นอกจากนี้ยังทำการศึกษามวลของอุณหภูมิของวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง โดยการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบ  $300$ ,  $350$  และ  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา  $15$  นาที โดยทำการเคลือบภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน หลังจากนั้นจะทำการเคลือบฟิล์มบางเป็นเวลา  $5$  นาที เมื่อเคลือบฟิล์มบางฐานเทลลูไรด์เรียบร้อยแล้ว นำฟิล์มบางที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง, สมบัติทางไฟฟ้า และวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์

นอกจากนี้การนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้งานจริงที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันก็จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกเช่นกัน ดังนั้นผู้ทำวิจัยจึงสนใจศึกษาอุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางฐานเทลลูไรด์ โดยใช้ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ทำการจำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ  $50$ ,  $75$ ,  $100$ ,  $125$ ,  $150$ ,  $175$ ,  $200$ ,  $250$  และ  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา  $1$ ,  $5$ ,  $10$  และ  $15$  ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นนำฟิล์มบางที่ได้จากการจำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง, สมบัติทางไฟฟ้า และวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1) ศึกษาอิทธิพลของความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางและอุณหภูมิของวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ต่อคุณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการใช้งานต่อฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้าเพื่อทำการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ขอบเขตของงานวิจัยที่เกี่ยวกับฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1.3.1 ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงดังต่อไปนี้

1) ศึกษาอิทธิพลของความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางและอุณหภูมิของวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างสมบัติทางไฟฟ้าและวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์

2) เคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์บนวัสดุรองรับโพลีอิมมิดด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ ,  $2.0 \times 10^{-2}$ ,  $2.2 \times 10^{-2}$  mbar ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ทำการให้ความร้อนกับวัสดุรองรับที่อุณหภูมิ 300 และ 350 °C เป็นเวลา 15 นาที ตามลำดับ

3) วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X - ray diffractometer, XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Transmission Electron Microscope, TEM)

4) วิเคราะห์ขนาดของเกรนและองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

5) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องวัด Hall effect measurement

6) วิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเครื่องมือวิเคราะห์สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS)

7) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมือ ZEM-3

1.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิการใช้งานฟิล์มบางที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลา เมื่อใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์

2) จำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ โดยทำการอบภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 และ 250 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมงตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
- 4) วิเคราะห์สมบัติทางเคมีด้วยเครื่องมือวิเคราะห์สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS)
- 5) วิเคราะห์ขนาดของเกรนและองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
- 6) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมือ ZEM-3

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1) ศึกษาทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2) ศึกษาขั้นตอนการทำงานและกระบวนการเคลือบฟิล์มบางของเครื่องดีซีแมกนิตรอนสเปกโตรริง
- 3) เคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ เพื่อหาเงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเคลือบ
- 4) เมื่อได้เงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางแล้ว ทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ตามเงื่อนไขที่กำหนดลงบนวัสดุรองรับที่เป็นโพลีอิมมิด ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่าง
- 5) เคลือบฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เวลาในการเคลือบ 5 นาที จากนั้นนำฟิล์มบางไปศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางที่มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า และวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์
- 6) สรุปผลงานวิจัยและจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เพื่อสามารถพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 2) มีความรู้ความเข้าใจวิธีการปรับปรุงและการใช้งานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยประกอบไปด้วย (1) ทฤษฎีเกี่ยวกับเทอร์โมอิเล็กทริก (2) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (3) กระบวนการสปีดเตอริงและการเคลือบฟิล์มบาง (4) เทคนิคการวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัย (5) การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับเทอร์โมอิเล็กทริก

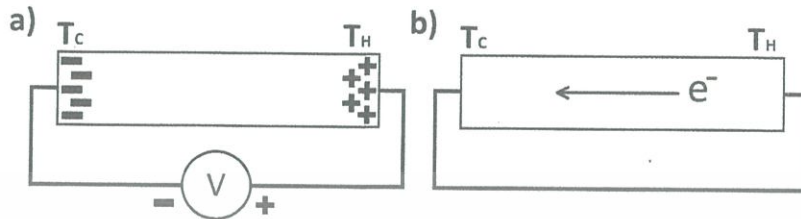
เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric) เกิดจากการร่วมกันระหว่างคำว่า เทอร์โม (thermo : ความร้อน) และอิเล็กทริก (electric : ไฟฟ้า) ซึ่งปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเกิดจากการเปลี่ยนความร้อนให้เป็นไฟฟ้ากระแสตรง โดยวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าได้ เรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างวัสดุทั้ง 2 ข้างจะเกิดการถ่ายเทอุณหภูมิจากที่มีอุณหภูมิสูงไปยังที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนั้นยังเกิดการสั่นของอนุภาคโฟนอน (phonon) และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron) ทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าขึ้นมา ในทางตรงกันข้าม เมื่อทำการป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้กับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะมีการถ่ายเทศักย์ไฟฟ้าจากศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำกว่าทำให้เกิดความเย็นเป็นไปตามหลักการของเพลเทียร์ (Peltier effect)

#### 2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของตัวนำสองชนิดจะทำให้เกิดไฟฟ้าไหลในวงจรปิด ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่มีรากฐานเกี่ยวกับการผันความร้อนเป็นไฟฟ้า โดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิให้ไหลอย่างสม่ำเสมอไปตามตัวนำจำกัด ซึ่งเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาประจุ แต่ภายใต้อุณหภูมิเกรเดียนต์ (gradient temperature) หนึ่ง พาหะอิสระต่างๆ ที่ปลายด้านร้อน (hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น ดังรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าการเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (back electromotive force หรือ back e.m.f.) ซึ่งตรงข้ามกับการไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรเปิดเมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage) สมการของปรากฏการณ์ซีเบค ถ้าเขียนในรูปของผลต่างของความต่างศักย์ไฟฟ้าและผลต่างอุณหภูมิจะได้ว่า

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

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



รูปที่ 2.1 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า

จากสมการที่ (2.1) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปขนาดของสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิเกรเดียนต์ได้ดังสมการดังต่อไปนี้

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

เมื่อกำหนดให้  $\Delta V$  คือ ผลต่างของความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

$E$  คือ สนามไฟฟ้า ( $\text{Vm}^{-1}$ )

$S$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\text{VK}^{-1}$ )

$\Delta T$  คือ ผลต่างของอุณหภูมิ (K)

$\nabla T$  คือ อุณหภูมิเกรเดียนต์ (K)

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์ถือว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุ โดยสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบและสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) มีค่าสัมประสิทธิ์เป็นบวก

### 2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เป็นปรากฏการณ์เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำ ความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้า ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เป็นปรากฏการณ์หนึ่งซึ่งคู่กันกับปรากฏการณ์ซีเบค และถูกนำมาใช้ประโยชน์ทางการทำระบบหล่อเย็นจากการผันความร้อนจากไฟฟ้า (Thermoelectric refrigeration) ในที่นี้ อัตราของการดูดซับความร้อนแบบกลับได้ (Rate of reversible heat absorption,  $Q$ ) ซึ่งส่งมาพร้อมกับการผ่านกระแสไฟฟ้า ( $I$ ) ผ่านรอยต่อ สามารถหาค่าได้ดังสมการที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$Q = \pi_{ab} I \quad (2.4)$$

โดยที่สัมประสิทธิ์เพลทีเยอร์ของรอยต่อ สามารถหาได้จากสมการที่ 2.5

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

เมื่อ  $\pi < 0$ ; ค่าสัมประสิทธิ์ เพลทีเยอร์เป็นลบ  
 $\pi > 0$ ; ค่าสัมประสิทธิ์ เพลทีเยอร์เป็นบวก

### 2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Tomson effect)

เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำไฟฟ้าสองจุดที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน ทิศทางความร้อนจะขึ้นอยู่กับ การไหลของกระแสไฟฟ้าจากจุดเย็นไปจุดร้อนหรือจากจุดร้อนไปจุดเย็น เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์ทอมสัน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับอัตราการแพร่ของความร้อนแบบกลับได้  $\Delta Q$  เกิดขึ้น เนื่องจากการผ่านของกระแสไฟฟ้าตามตัวนำเดียวกันหนึ่งเมื่อมีเกรเดียนต์  $\Delta T$  อุณหภูมิ [7] สามารถ แสดงได้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน

โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\alpha$  และ  $\tau$  สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.6

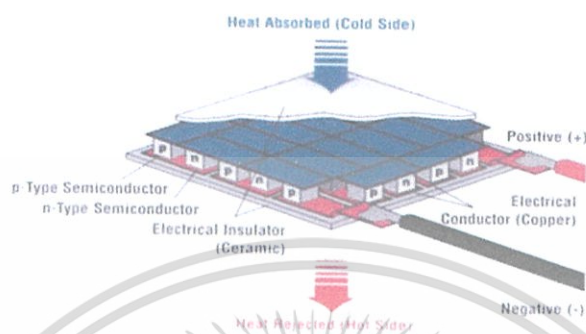
$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.6)$$

กำหนดให้  $\tau$  คือ สัมประสิทธิ์ของทอมสัน (Thomson coefficient : V/K)

## 2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

การประกอบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้งานเป็นแหล่งผลิต พลังงานได้นั้น เรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) เริ่มจากการนำวัสดุ เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนเวลาสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับผูกพันไปใช้ประโยชน์ในการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทอร์โมอิเล็กทริก ชนิดเอ็นและชนิดพี มาต่อเป็นคู่ ๆ วางสลับกัน โดยมีโลหะขนาดเล็กเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกัน แต่ละคู่ที่ต่อกันมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้าตั้งแต่ตัวแรกถึงตัวสุดท้าย เมื่อนำไปต่อกับโหลด ถ้ามีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านก็จะครบวงจรพอดี ด้านบนและด้านล่างของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจะถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิก เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล [1]

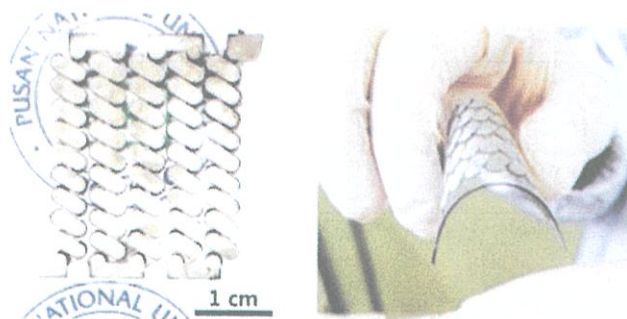
การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล สามารถแบ่งออกเป็น 2 โหมดด้วยกัน ได้แก่

1) โหมดผลิตไฟฟ้า (Generator mode) โดยทำการให้ความต่างของอุณหภูมิบนแผ่นเซรามิกด้านบนและด้านล่างทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหล โดยสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน เมื่อมีความร้อนที่ผิวด้านบนมีค่ามากกว่าด้านล่างทำให้เกิดการไหลของความร้อนจะทำให้เกิดการไหลของพาหะข้างมาก อิเล็กตรอนจะไหลจากผิวด้านบนไปสู่ด้านล่าง สารกึ่งตัวนำชนิดพี มีพาหะข้างมากเป็นโฮลหรือประจุบวก เมื่อมีความร้อนที่ผิวด้านบนมากกว่าด้านล่าง โฮลก็จะไหลจากผิวด้านบนไปด้านล่างเช่นเดียวกัน ดังนั้นทิศทางการกระแสไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจึงไหลตามกันไปทิศเดียวกัน

2) โหมดผลิตความเย็นด้วยไฟฟ้า (Refrigerator mode) เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจะทำให้เกิดความร้อนและความเย็นเกิดขึ้นที่ผิวด้านบนและด้านล่าง เมื่อมีแหล่งจ่ายไฟฟ้าจากภายนอก เช่น แบตเตอรี่ จ่ายพลังงานไฟฟ้าให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกจะทำให้เกิดความแตกต่างของความร้อนและความเย็นที่ผิวแต่ละด้าน เนื่องจากกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากซึ่งเป็นตัวทำให้เกิดการนำความร้อนจากด้านหนึ่งไปอีกด้านหนึ่งของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

ปัจจุบันเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตองได้อหรือแบบฟิล์มบางมีการนำมาประยุกต์ใช้งานมากขึ้น เนื่องจากมีน้ำหนักเบาและบิตองได้อจึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กับแหล่งความร้อนที่มีความไวหรือมีรูปทรงต่าง ๆ ได้อย่างมากขึ้น เช่น ท่อไอเสียรถจักรยานยนต์ รถยนต์ และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนจากร่างกายมนุษย์ได้อีกด้วย ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ [8-9]

### 2.2.1 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะ ดังต่อไปนี้

#### 1) ลักษณะในการนำไปใช้งาน

การแบ่งตามลักษณะในการนำไปใช้งานจะเลือกตามประเภทของสารกึ่งตัวนำที่สามารถนำไปใช้งานช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ

- กลุ่มใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือที่อุณหภูมิห้อง โดยกลุ่มนี้จะมีสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น Bi-Te และ Sb-Te เป็นต้น
- กลุ่มที่นำไปใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง เช่น Pb-Te, Pb-Sn-TE, TAGS เป็นต้น
- กลุ่มที่นำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น Si-Ge เป็นต้น

#### 2) การแบ่งตามลักษณะของวัสดุ

การแบ่งตามลักษณะของวัสดุสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ ดังต่อไปนี้

- วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มโลหะ ในกลุ่มโลหะจะมีสถานะใกล้เคียงระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระหรือระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi Level) เมื่อมีการรวมตัวกันของธาตุโลหะจะเกิดเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและสามารถเคลื่อนที่ได้ง่าย เนื่องจากไม่ได้ถูกบังคับให้เคลื่อนที่ใกล้กับอะตอมแต่จะเคลื่อนที่ทั่วทั้งก้อน เรียกว่า อิเล็กตรอนอิสระ เนื่องจาก กลุ่มโลหะแถบวาเลนซ์ (Valance band) และแถบการนำ (Conduction band) มีการซ้อนทับกันทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ง่าย เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากกระทำ จึงมีผลต่อกระแสไฟฟ้าและทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำ ดังนั้นวัสดุในกลุ่มโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำและฉนวน ซึ่งจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงกว่ากลุ่มของโลหะ เนื่องจากแถบวาเลนซ์และแถบการนำอยู่ห่างกันและไม่มีการซ้อนทับกัน ทำให้เกิดช่องว่าง เรียกว่า ช่องว่างหวงห้าม (Forbidden band) ดังนั้น ระดับพลังงานเฟอร์มีจะอยู่ภายในช่องว่างหวงห้าม จึงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคถูกจำกัดโดยช่องว่างของพลังงาน แต่เนื่องจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฉนวนมีแถบช่องว่างของพลังงานที่กว้างเกินไปทำให้สภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ แต่วัสดุสารกึ่งตัวนำมีแถบของช่องว่างที่แคบกว่าและไม่ซ้อนทับกันและเป็นค่าที่เหมาะสม จึงทำให้วัสดุกลุ่มสารกึ่งตัวนำมีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมากที่สุด [10]

### 2.2.2 บิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์

บิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เพราะมีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูง เนื่องจากมีค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Figure of Merit, ZT) ที่สูงและมีประสิทธิภาพที่ดีที่อุณหภูมิ โดยทั่วไปโครงสร้างผลึกของบิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์จะอยู่ในเฟสของ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  และ  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ตามลำดับ ถ้าอัตราส่วนของปริมาณสารสัมพันธ์ระหว่าง Bi:Te และ Sb:Te เป็น 2:3 จะทำให้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูง โดยลักษณะทางโครงสร้างอะตอมแบบห้าชั้น (quintuple layer) แต่ละชั้นจะมีการจับกันของ Bi-Te, Sb-Te ด้วยพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) อยู่ภายในของแต่ละชั้นและ Te-Te จับกันด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ (van der waals bond) อยู่ระหว่างชั้นแต่ละชั้น โดยยูนิทเซลล์ของบิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์อยู่ใน space group ของ  $R\bar{3}m$  โดยคุณสมบัติพื้นฐานของบิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์แสดงได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของบิสมัทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ [11,12]

| คุณสมบัติพื้นฐาน       | บิสมัทเทลลูไรด์                                     | แอนติโมนีเทลลูไรด์                                   |
|------------------------|---|--|
| น้ำหนักของโมเลกุล      | 800.67 g/mol  | 626.32 g/mol   |
| ลักษณะโครงสร้างของผลึก | Hexagonal - Rhombohedral                            | Hexagonal - Rhombohedral                             |
| ค่าคงที่ของแลตทิซ      | $a = 0.4395 \text{ nm}$ ,<br>$c = 3.044 \text{ nm}$ | $a = 0.4262 \text{ nm}$ ,<br>$c = 3.0435 \text{ nm}$ |
| แถบช่องว่าง            | 0.21 eV   | 0.21 eV  |
| ค่าสภาพการนำความร้อน   | 1.2 W/mK  | 1.65 W/mK  |
| ค่าความหนาแน่น         | 7.74 g/cm <sup>3</sup>                              | 6.50 g/cm <sup>3</sup>                               |
| จุดหลอมเหลว            | 580 °C  | 620 °C   |

### 2.2.3 คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiency) นั้นจะถูกกำหนดด้วยค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริทแสดงได้ดังสมการที่ 2.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (2.7)$$

เมื่อกำหนดให้  $S$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient, V/K)

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

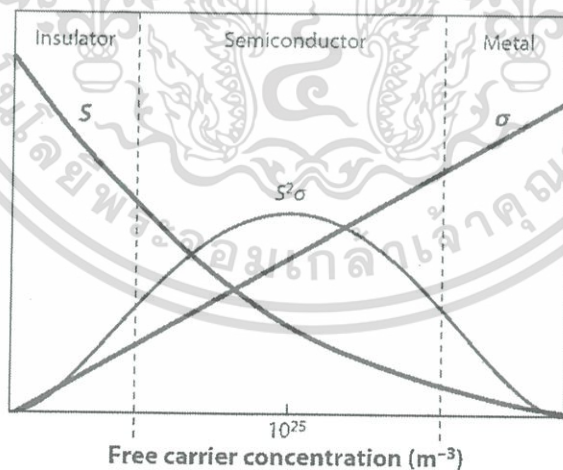
$k$  คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, W/Km)

$T$  คือ อุณหภูมิ (Temperature, K)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีค่า  $ZT$  ที่สูง โดยจะมีคุณสมบัติ 3 ประการด้วยกัน ได้แก่ (1) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง (2) มีสภาพนำไฟฟ้าที่ดี และ (3) มีสภาพการนำความร้อนที่ต่ำ การศึกษาสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกใด ๆ ที่มีค่าสภาพการนำความร้อนต่ำ ๆ เราสามารถหาประสิทธิภาพในการผันพลังงานได้จากค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (Power factor)  $PF$  ได้ดังสมการที่ 2.8

$$PF = S^2 \sigma \quad (2.8)$$

วัสดุที่มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงจะสามารถผันพลังงานได้ดี จากรูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นว่าวัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่สูงกว่าวัสดุกลุ่มฉนวนและกลุ่มโลหะ [13-14]



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

จากรูปที่ 2.5 จะเห็นได้ว่าวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสภาพการนำความร้อนและสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าต่ำสุดและมีค่าสูงสุดสำหรับวัสดุจำพวกโลหะ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าสูงสุดสำหรับวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำและมีค่าต่ำสำหรับวัสดุที่เป็นโลหะ โดยสารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่เหมาะสม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่จะนำมาเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยมีค่าความหนาแน่นของพาหะประมาณ  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  จากสมการที่ 2.7 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ตื้นั้น ต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้

1) มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง

เพื่อให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิภายในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและมีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูง ดังนั้น พลังงานความร้อนต้องถูกขนย้ายโดยประจุไฟฟ้าในปริมาณมาก ซึ่งเป็นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าหารด้วยความต่างของอุณหภูมิ โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนี้ เป็นสมบัติเฉพาะของแต่ละวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกของวัสดุและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น จึงทำให้วัสดุที่เป็นโลหะและสารกึ่งตัวนำมีสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แตกต่างกัน

1.1) โลหะ (Metal)

เนื่องจากวัสดุที่เป็นโลหะไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap,  $E_g$ ) ทำให้สัมประสิทธิ์ซีเบค ลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.9

$$S \approx \left( \frac{k_B T}{e E_F} \right) \quad (2.9)$$

โดยกำหนดให้  $e$  คือ ประจุของพาหะ

$E_F$  คือ พลังงานเฟอร์มิ

$k_B$  คือ ค่าคงที่โบลทซ์มานน์

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะมีค่าน้อยกว่า  $87 \mu\text{V/K}$  ซึ่งเป็นค่านี้น้อยมาก แม้ว่าสารจำพวกโลหะจะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง และมีค่าสภาพนำความร้อนที่สูงด้วยเช่นกัน จึงส่งผลให้มีค่า  $ZT$  ที่ต่ำจึงไม่เหมาะในการนำไปใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

1.2) สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีช่องว่างแถบพลังงานที่แคบ เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นที่มากพอ อิเล็กตรอนจะสามารถข้ามช่องว่างแถบพลังงานนั้นได้ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า โดยสารกึ่งตัวนำจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต้องกันข้ามกับสารจำพวกโลหะ กล่าวคือ ในกรณีที่อุณหภูมิสูงมากกว่า  $100 \text{ K}$  ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง และเมื่อพาหะนำไฟฟ้าเพียงชนิดเดียวแล้วค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารกึ่งตัวนำมีค่าตามสมการที่ 2.10

$$S \approx \left( \frac{\left( \frac{E_g}{2} \right)}{eT} \right) \approx \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{E_g}{2k_B T} \right) \quad (2.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ 2.10 จะเห็นว่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารกึ่งตัวนำมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีช่วงว่างแถบพลังงานที่แคบมาก ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารกึ่งตัวนำประเภทนี้จะแสดงสมบัติเหมือนทั้งสารจำพวกโลหะและสารกึ่งตัวนำ

## 2) มีสภาพต้านไฟฟ้าต่ำ

สภาพต้านไฟฟ้าต่ำหรือเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เพื่อลดการสูญเสียพลังงานกระแสไฟฟ้าที่จะเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อน สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity,  $\rho$ ) เป็นสมบัติเฉพาะของสารแต่ละชนิด สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.11

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.11)$$

กำหนดให้  $\rho$  คือ ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$R$  คือ ความต้านไฟฟ้า ( $\Omega$ )

$A$  คือ พื้นที่หน้าตัด ( $\text{cm}^2$ )

$l$  คือ ความยาว ( $\text{cm}$ )

โดยค่าสภาพนำไฟฟ้าจะเป็นส่วนกลับของสภาพต้านไฟฟ้า ค่าสภาพต้านไฟฟ้าสำหรับสารกึ่งตัวนำสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.12

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu_0 \quad (2.12)$$

กำหนดให้  $\mu_0$  คือ ค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะ (Mobility)

$n$  คือ ความเข้มข้นของพาหะ

การนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้งานนั้นควรมีค่า  $ZT \geq 1$  เมื่อทำการพิจารณาค่า  $ZT$  จากสมการที่ 2.7 พบว่า ค่า  $ZT$  เป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $S$ ) และเป็นส่วนกลับกับสภาพต้านไฟฟ้า ( $\rho$ ) และสภาพนำความร้อน ( $K$ ) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาค่าที่เหมาะสมที่สุด เพื่อให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพต้านไฟฟ้า และ สภาพนำความร้อน มีค่าที่ทำให้ค่า  $ZT$  สูงที่สุด โดยที่โลหะมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี ( $\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) แต่โลหะกลับมีสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำ ( $-5 \mu\text{VK}^{-1}$ ) เนื่องจากโลหะมีสภาพนำความร้อนที่สูง ส่วนสารจำพวกฉนวนมีช่วงว่างแถบพลังงานที่กว้าง มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง ( $\sim 1000 \mu\text{VK}^{-1}$ ) แต่มีสภาพนำไฟฟ้าที่ต่ำ ( $\sim 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) จึงทำให้วัสดุที่เป็นฉนวนจึงเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ไม่ดีเช่นเดียวกับวัสดุจำพวกโลหะ เมื่อพิจารณาวัสดุจำพวกสารกึ่งตัวนำที่ช่วงว่างแถบพลังงานที่แคบจะมีสมบัติอยู่ระหว่างสารกึ่งตัวนำและโลหะจึงเหมาะสมต่อการนำมาเป็นวัสดุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทอร์โมอิเล็กทริก โดยสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุที่เป็นโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวน สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ โลหะ สารกึ่งตัวนำ ฉนวนที่อุณหภูมิ 300 K [15]

| สมบัติ  | โลหะ                    | สารกึ่งตัวนำ            | ฉนวน                     |
|---|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| $S (\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$                       | $\sim 5$                | $\sim 200$              | $\sim 1000$              |
| $\sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$                      | $\sim 10^6$             | $\sim 10^3$             | $\sim 10^{-12}$          |
| $k = k_l + k_e (\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1})$ | $\sim k_e$              | $\sim k_l$              | $\sim k_l$               |
| $Z(\text{K}^{-1})$  | $\sim 3 \times 10^{-6}$ | $\sim 2 \times 10^{-3}$ | $\sim 5 \times 10^{-17}$ |

3) มีสภาพนำความร้อนที่ต่ำ

เพื่อทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิสองด้านของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงความสามารถในการถ่ายเทความร้อนในเนื้อวัสดุจึงเป็นสิ่งจำเป็นต่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสภาพนำความร้อนจะประกอบด้วยการสั่นของโครงสร้างผลึกหรือโฟนอน (Lattice thermal conductivity:  $k_l$ ) และความร้อนที่เกิดจากประจุไฟฟ้าภายในวัสดุ (Electronic thermal conductivity:  $k_e$ ) แสดงได้ดังสมการที่ 2.13

$$k = k_l + k_e \quad (2.13)$$

3.1) ค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (Lattice thermal conductivity:  $k_l$ )

วัสดุจำพวกโลหะความร้อนภายในโลหะส่วนใหญ่เกิดจากการเคลื่อนที่ของพาหะ ค่า  $k_l$  จึงมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $k_e$  แต่สำหรับวัสดุจำพวกสารกึ่งตัวนำและฉนวนความร้อนจากการสั่นของผลึกจะมีผลอย่างมาก สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.14

$$k_l = \frac{1}{3} c_v v l_f \quad (2.14)$$

กำหนดให้  $c_v$  คือ ค่าความร้อนจำเพาะต่อหน่วยปริมาตร (Specific heat per unit volume)

$l_f$  คือ ค่าเฉลี่ยปลอดการชนของโฟนอน (Mean free path)

$v$  คือ ค่าความเร็วเสียง (Sound velocity)

โดยสภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึกสามารถลดได้โดยการเพิ่มการกระเจิงดังวิธีต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.1) การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากความผิดปกติ (Disorder)

เมื่อภายในวัสดุประกอบด้วยธาตุที่มีมวลต่างกันจะทำให้เกิดการผิดรูปของโครงสร้างผลึก ทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของโฟนอนจึงทำให้เกิดการกระเจิงของโฟนอน เนื่องจากการชนกันของโฟนอนข้างเคียง ทำให้ค่าระยะเฉลี่ยปลอดการชนของโฟนอนลดลงทำให้ค่า  $k_f$  ลดลง

### 3.1.2) การกระเจิงเนื่องจากพาหะนำไฟฟ้า (Scattering by charge carriers)

การกระเจิงเนื่องจากพาหะนำไฟฟ้านั้นจะเกิดขึ้น เมื่อมีการเจือธาตุหนัก ธาตุหนักจะทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางการกระเจิงของโฟนอน

### 3.2.3) การกระเจิงเนื่องจากขอบเกรน (Scattering by grain boundary)

การกระเจิงเนื่องจากขอบเกรน เนื่องจากระยะเฉลี่ยปลอดการชนของโฟนอนถูกจำกัดด้วยขนาดผลึก ส่วนมากการกระเจิงเนื่องจากขอบเกรนนั้นจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับสารที่มีโครงสร้างที่ผิดรูปอย่างมาก การกระเจิงเนื่องจากขอบเกรนจะมีผลมากที่อุณหภูมิสูง

### 3.2) สภาพนำความร้อนเนื่องจากพาหะนำไฟฟ้า (Electronic thermal conductivity: $k_e$ )

สภาพนำความร้อนเนื่องจากพาหะนำไฟฟ้าเกิดจากความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับอุณหภูมิสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.15

$$k_e = L\sigma T \quad (2.15)$$

กำหนดให้  $\sigma$  คือ สภาพนำไฟฟ้า

$L$  คือ Lorenz number มีค่าเท่ากับ  $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$

## 2.3 กระบวนการสปีดเตอริงและการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบด้วยเทคนิคสปีดเตอริงเป็นการพอกพูนของสารเคลือบจากกระบวนการสปีดเตอริง การเคลือบจะเกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปีดเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับ และพอกพูนโตขึ้นเป็นฟิล์มบาง โดยกระบวนการสปีดเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดจากผิวเมื่อเกิดการชนของอนุภาคพลังงานสูงและมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวของเป้าสารเคลือบ โดยอนุภาคที่เข้าชนมีพลังงานสูง ดังนั้นเมื่ออะตอมของเป้าสารเคลือบวิ่งกระทบวัสดุรองรับจะฝังลงในเนื้อวัสดุทำให้การยึดเกาะดีขึ้น [16] เมื่อผิวหน้าของเป้าสารเคลือบถูกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสึกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของเป้าสารเคลือบนั้นหลุดออกมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้า ปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมา เรียกว่า สปีดเตอริง (Sputter) หรือ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้เนาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สปัตเตอริง (Sputtering) สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6 [17] และสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

1) อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ เมื่อวิ่งชนผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจะเกิดปรากฏการณ์ดังต่อไปนี้

1.1) การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าโดยส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

1.2) การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

1.3) การฝังตัวของไอออน (Ion Implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่า 10 อังสตรอมต่อพลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในทองแดง

1.4) การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวหน้าเป้าสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangements) การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวหน้าสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของผลึก (Lattice Defect) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า Altered Surface Layer

1.5) การสปัตเตอริง (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบเรียกว่า กระบวนการสปัตเตอริง

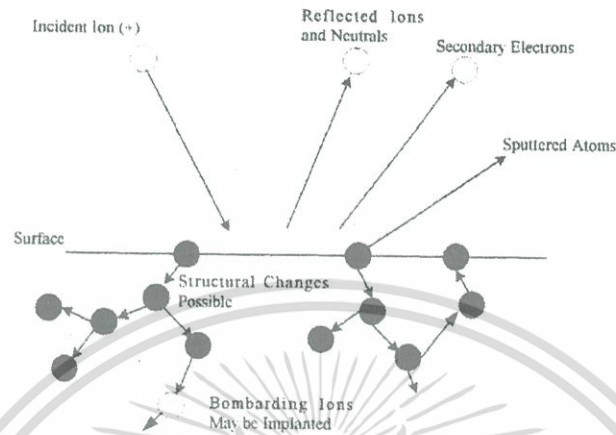
2) กระบวนการสปัตเตอริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของสารเคลือบถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวของเป้าสารเคลือบดังกล่าว กระบวนการนี้อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอริง ได้แก่

2.1) เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบและเคลื่อนที่ลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2) อนุภาคพลังงานสูง โดยวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ โดยการเร่งไอออนของแก๊สในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

2.3) การผลิตอนุภาคพลังงานสูง การผลิตอนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอริงจะถูกผลิตอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้หน้าไปเผยแพร่บนฐานการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัลตราสูง หรือจากกระบวนการโกลด์ติสซาร์จ เนื่องจากป็นไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอริงทั่วไปในอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลด์ติสซาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง



รูปที่ 2.6 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ [17]

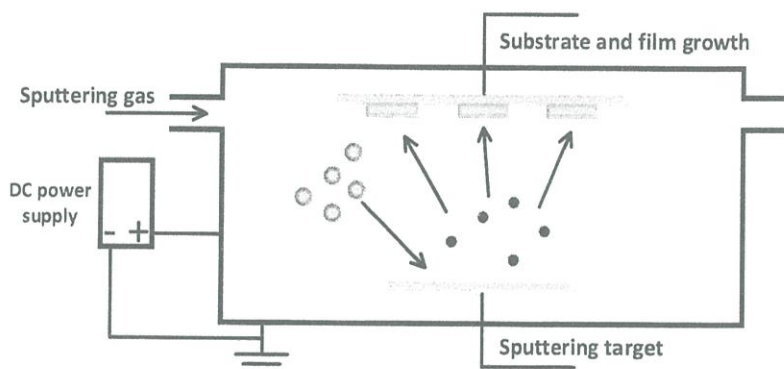
การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการสปัตเตอริง สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ วิธีดีซีสปัตเตอริง (DC Sputtering) และวิธีอาร์เอฟสปัตเตอริง (RF Sputtering) ในที่นี้จะกล่าวถึงวิธีการดีซีสปัตเตอริงซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้ในงานวิจัยและกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

### 2.3.1 เทคนิคดีซีสปัตเตอริง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคดีซีสปัตเตอริงเป็นกระบวนการเคลือบฟิล์มบางโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.7 โดยระบบสปัตเตอริงประกอบไปด้วยคู่ของขั้วไฟฟ้าแบบระนาบ แคโทดเย็น (cold cathode) ที่ผิวหน้าของแคโทดจะถูกปิดด้วยสารที่เป็นเป้า (target) ที่เป็นสารเคลือบ และอีกขั้วหนึ่งเป็นแอโนด (anode) ซึ่งเป็นส่วนของชิ้นงานที่ต้องการเคลือบและมีอุปกรณ์สำหรับให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับในขณะที่เคลือบชั้นฟิล์ม ภายในห้องเคลือบ (chamber) ต้องทำให้อยู่ในสภาวะสุญญากาศ จากนั้นจะถูกเติมด้วยก๊าซเฉื่อยโดยให้ความดันก๊าซต่ำ ซึ่งก๊าซเฉื่อยมักจะใช้ก๊าซอาร์กอนเนื่องจากเป็นธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมค่อนข้างมากจึงเหมาะแก่การระดมยิงเป้าสารเคลือบเมื่อให้ความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดในช่วงที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำ อิเล็กตรอนที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงไม่เพียงพอที่จะไอออไนซ์อะตอมของก๊าซได้ และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีพลังงานสูงขึ้นจนสามารถชนกับอะตอมของก๊าซเฉื่อยและจะถ่ายโอนพลังงานให้กับอะตอมของก๊าซเฉื่อย (A) ทำให้ก๊าซเฉื่อยแตกตัวเป็นไอออนบวก ( $A^+$ ) และอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) เรียกว่าสภาวะพลาสมา ดังสมการที่ 2.16



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



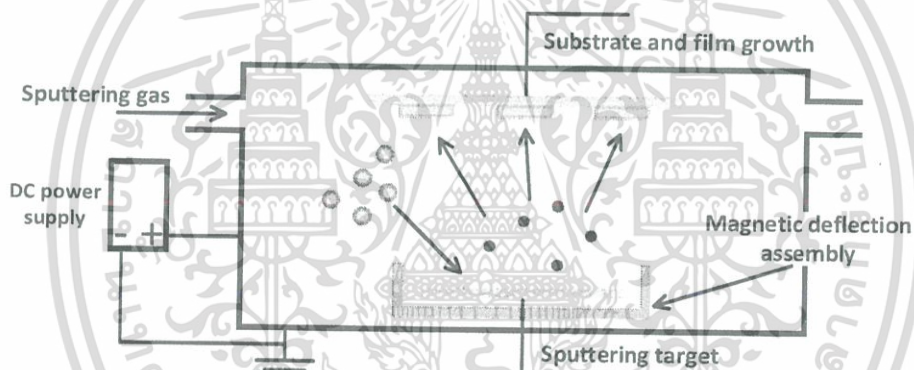
รูปที่ 2.7 ระบบดีซีสปีดเตอร์ริง

อิเล็กตรอน 2 ตัวที่เกิดขึ้นจะถูกเร่งภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังขั้วแอโนดและชนกันกับอะตอมของก๊าซเฉื่อย 2 ตัว เป็นการเพิ่มจำนวนไอออนและอิเล็กตรอนในขณะเดียวกันไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนขั้วแคโทดเกิดการปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่ 2 (secondary electron) เรียกว่ากระบวนการอะวอลานซ์ (avalanche) การชนกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมก๊าซเฉื่อยจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีปริมาณไอออนและอิเล็กตรอนคงที่ และรักษาสภาพสมดุลของการดีสชาร์จได้โดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากภายนอก เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่าทาวน์เซนด์ดีสชาร์จ (townsend discharge) จากนั้นกระแสดีสชาร์จจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงค่า ๆ หนึ่งจึงเริ่มเกิดการเรืองแสงขึ้นเรียกว่าดีซีโกลว์ดีสชาร์จ (DC glow discharge) แรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมจะมีค่าลดลงค่าเฉลี่ยจะต่ำ ในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสง การชนกันของไอออนบนแคโทดจะเกิดขึ้นในบางบริเวณและมีความไม่สม่ำเสมอ ความเข้มของการเรืองแสงจะเกิดขึ้นตามแนวหรือมุมของแคโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูง เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นแนวการชนของไอออนจะค่อยๆ ขยายตัวเพิ่มขึ้นจนครอบคลุมเต็มพื้นที่ของแคโทดจนกระทั่งมีความหนาแน่นของกระแสสม่ำเสมอและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดจะคงที่ด้วย จากนั้นการเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น การเรืองแสงจะเปล่งจ้าขึ้น ซึ่งเป็นช่วงที่นิยมใช้ในระบบสปีดเตอร์ริง ในช่วงขณะนี้ถ้าไม่มีการระบายความร้อนให้กับแคโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสแคโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ 0.1 แอมป์ ต่อตารางเซนติเมตร ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการชนกันของไอออนบวกบนผิวแคโทดจะเกิดขึ้นมากจนเกิดกระบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิโอนิก (thermionic electron emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองและกระบวนการอะวอลานซ์ ทำให้การนำไฟฟ้าของก๊าซในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดจะตกลงมากในขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงและเกิดการเปล่งแสงประกายจ้าของการอาร์ค (arc discharge) [18]

### 2.3.2 ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง (Magnetron Sputtering)

แมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงเป็นการใส่สนามแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปในระบบ ดังรูปที่ 2.8 เพื่อเพิ่มปริมาณไอออน โดยเพิ่มระยะทางในการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุ เนื่องจากแรงลอเรนซ์ทำให้ออกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคมีการเคลื่อนตัวเป็นเกลียวหรือเป็นวงกลม เมื่ออนุภาคเคลื่อนที่ทำมุมกับสนามแม่เหล็กทำให้อนุภาคมีโอกาที่จะไปชนกับอนุภาคอื่นๆ มากขึ้น จึงเพิ่มอัตราการเคลือบฟิล์มได้มากถึง 10-100 เท่า และช่วยลดความดันของก๊าซเฉื่อยเมื่อทำการเคลือบได้มาก ทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีความสะอาดสูง จึงเป็นที่นิยมแพร่หลายในปัจจุบัน ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงสามารถนำไปใช้ได้ทั้งในระบบกระแสตรงและกระแสสลับ ถ้าในระบบกระแสตรง เรียกว่า ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง-ริง (DC Magnetron Sputtering) และกระแสสลับเรียกว่า อาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (RF Magnetron Sputtering) โดยที่สนามแม่เหล็กที่ใช้ในระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงมี 2 แบบ คือ สนามแม่เหล็กมีทิศขนานกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามยาว (longitudinal field) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนไม่สูง แต่สามารถเคลือบฟิล์มได้สม่ำเสมอ และไม่ทำให้เกิดโกลด์ดิสชาร์จเปลี่ยนแปลงไป ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง (transverse field) ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณไอออนดีกว่าสนามตามยาวและเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเคลือบฟิล์ม [17]



รูปที่ 2.8 ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง

โดยปกติการเคลือบฟิล์มบางจะมีความสัมพันธ์กับอัตราการสปัตเตอริง (Sputtering Yield, S) ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดออกของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 ตัว (อะตอม/ไอออน) ซึ่งอัตราการสปัตเตอริงเปลี่ยนแปลงไปตามปัจจัยดังต่อไปนี้

1) พลังงานของไอออนที่พุ่งชน

การชนตรงระหว่างอนุภาค 2 ตัว ฟังก์ชันการถ่ายโอนพลังงานแสดงได้ดังสมการที่ 2.17

$$\frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (2.17)$$

กำหนดให้  $m$  คือ มวลของอนุภาคที่ถูกพุ่งชน

$M$  คือ อนุภาคที่พุ่งชน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพลังงานของไอออนมีค่าน้อยมาก ๆ อัตราการสปีดเตอริงมีค่าเป็นศูนย์เนื่องจากพลังงานที่จะตอมได้รับถ่ายเทจากไอออนไม่พอที่จะเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบ เมื่อพลังงานของไอออนมีค่ามากกว่าสี่เท่าของพลังงานที่ใช้ในการระเหิดอะตอมสารเคลือบหนึ่งอะตอมจะทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องและเกิดการปลดปล่อยอะตอมออกจากผิวเป้าสารเคลือบ เรียกพลังงานนี้ว่าพลังงานขีดเริ่ม (threshold energy)

2) อัตราการสปีดเตอริงแปรเปลี่ยนไปตามระนาบผลึกขอบผิวเป้าสารเคลือบ และมีค่ามากที่สุดที่ระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำที่ระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นน้อยที่สุดเนื่องจากไอออนมีแนวโน้มที่จะฝังตัวในเป้ามากขึ้น

3) อัตราการสปีดเตอริง มีค่าแปรผันตรงกับ พลังงานไอออนพุ่งชน และแปรผกผันกับพลังงานขีดเริ่ม สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 2.18

$$S(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4mM}{(m+M)^2} \frac{E}{U_0} \quad (2.18)$$

กำหนดให้  $S$  คือ อัตราการสปีดเตอริง

$E$  คือ พลังงานไอออนพุ่งชน

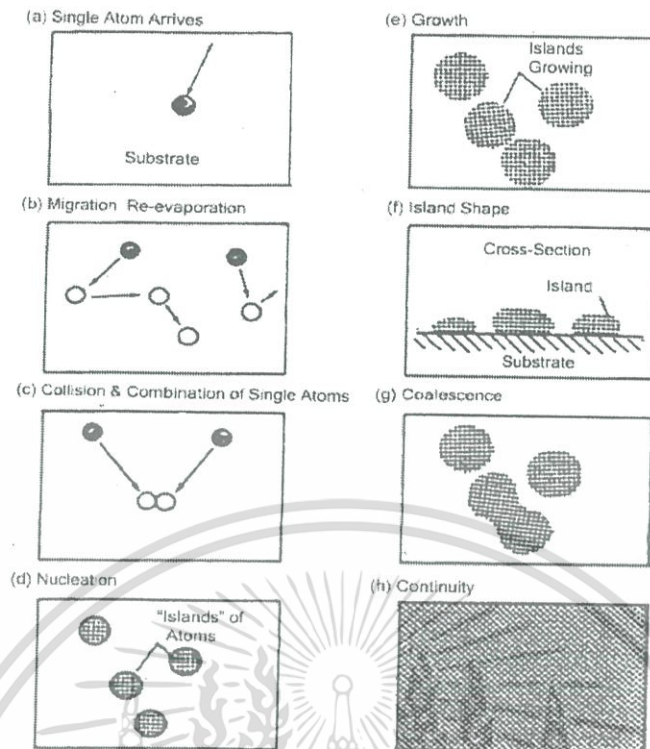
$U_0$  คือ พลังงานขีดเริ่ม

### 2.3.3 การเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ สามารถอธิบายดังรูปที่ 2.9 มีรายละเอียดดังต่อไปนี้ เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่ตกกระทบผิวของวัสดุรองรับ ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุล ดังรูปที่ 2.9(a) ตัวแปรที่กำหนดความสามารถในการแพร่ของสารเคลือบบนผิวของวัสดุรองรับ ได้แก่ พลังงานพันธะ (Bonding energy) และอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่า ตำแหน่งการดูดซับ (Absorption site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจกระโดดข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณข้างเคียงได้หรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป ดังรูปที่ 2.9(b) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมของสารเคลือบอาจเกิดการะเหี่ยกลับและอาจเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกันเป็นอะตอมคู่ ดังรูปที่ 2.9(c) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single atom) การรวมตัวกันของอะตอมจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่รวมอาจรวมตัวกันกับอะตอมเดี่ยวเกิดเป็นสามอะตอม (Triplets), สี่อะตอม (Quadruplets) และลักษณะอื่น ๆ การรวมตัวกันในลักษณะเช่นนี้เรียกว่า สภาวะการเกิดนิวเคลียส ดังรูปที่ 2.9(d) ทำให้เกิดกลุ่มของอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-stable islands) จากนั้น กลุ่มของอะตอมจะเริ่มเติบโตขึ้นจนกลายเป็นกลุ่มก้อน เรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Islands) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น มีจำนวนอะตอมเท่าเดิมหรือมีการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 2.9(e) และ 2.9(f) การโตของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Coalescence) ดังรูปที่ 2.9(g) จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า ขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อน อะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid like behavior) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic orientation) ด้วย การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง ดังรูปที่ 2.9(h) การเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ  $0.04 - 0.05 \mu\text{m}$  ผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะมีลักษณะคล้ายเนินเขาและหุบเขา เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่า อาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้นก็ได้ ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัวของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว โดยเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy) ถ้าอะตอมที่ผิวของวัสดุรองรับมีพลังงานเพียงพอ อะตอมเหล่านั้นจะเคลื่อนที่เพื่อเลือกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ ทั้งนี้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดุรองรับสูงขึ้น นอกจากนั้น การลดอัตราการเคลือบยังสามารถช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดียิ่งขึ้น เพราะอะตอมมีเวลาในการโตมากพอ ดังนั้น ถ้าอุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงและมีอัตราเคลือบต่ำจะทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีลักษณะของเกรนที่ใหญ่ขึ้น มีขอบพร่องในเกรนน้อยลงและฟิล์มบางที่ได้มีความหนามากพอสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางตรงกันข้ามถ้าอุณหภูมิของวัสดุรองรับต่ำแต่อัตราเคลือบสูงก็จะให้ผลในลักษณะเดียวกัน

เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสภาวะที่เป็นกลุ่มอะตอม พบว่า อาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงของของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่มทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มบางก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเกิดฟิล์ม [19]

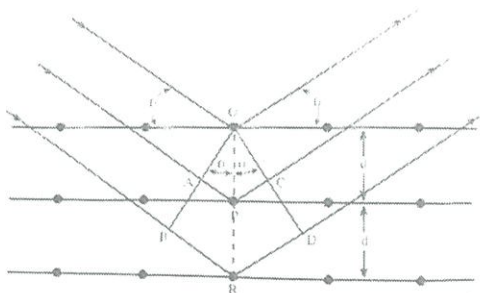
## 2.4 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย

การวิเคราะห์สมบัติฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ โดยจะวิเคราะห์เกี่ยวกับสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก สัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ ซึ่งเป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงความสามารถในการผันพลังงานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้

### 2.4.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆ กัน ซึ่งในปี ค.ศ.1912 W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ (เลี้ยวเบน) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.10 โดยกฎของ W.L. Bragg นั้นแสดงได้ดังสมการที่ 2.19 จากหลักการของ W.L. Bragg ทำให้มีการศึกษารูปแบบ โครงสร้างผลึก จนมีการประดิษฐ์คิดค้นเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ขึ้นในปี ค.ศ.1948 และพัฒนาจนกระทั่งมีการนำเอาคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมการทำงาน และวิเคราะห์ประมวลผล เพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในกลุ่มนักเคมีวิทยา วัสดุศาสตร์ธรณีวิทยา และโลหะวิทยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 การตกกระทบและสะท้อนของคลื่นรังสีเอกซ์ตามกฎของ W.L. Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.19)$$

- เมื่อ  $d_{hkl}$  คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก หรือ d-spacing  
 $n$  คือ ตำแหน่งของการแทรกสอดซึ่งเป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์  
 $\theta$  คือ ค่ามุมตกกระทบหรือมุมสะท้อนจากระนาบที่กำลังพิจารณา

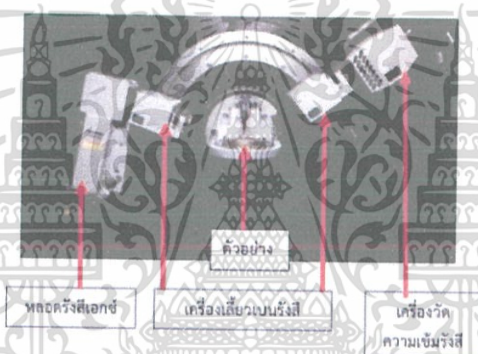
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ได้ทั้งในรูปแบบผง (Powder) และแบบฟิล์มบาง (Thin Film) ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะให้รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก และระนาบผลึกของสารตัวอย่าง โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับ ข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละ ชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว เปรียบเสมือนลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกัน

หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะประกอบไปด้วย หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ที่เป็นหลอดปิดและอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ซึ่งรังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้น ลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวดอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูงทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L-shell และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (detector) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

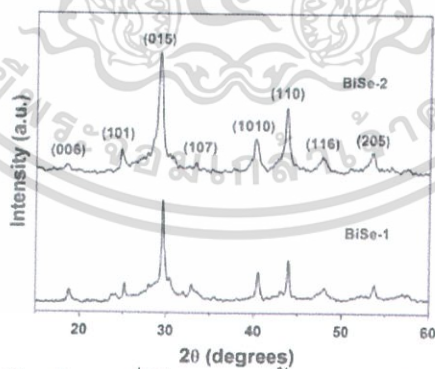
รูปที่ 2.12 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และรูปที่ 2.13 แสดงตัวอย่างผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.11 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [20]



รูปที่ 2.12 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [21]



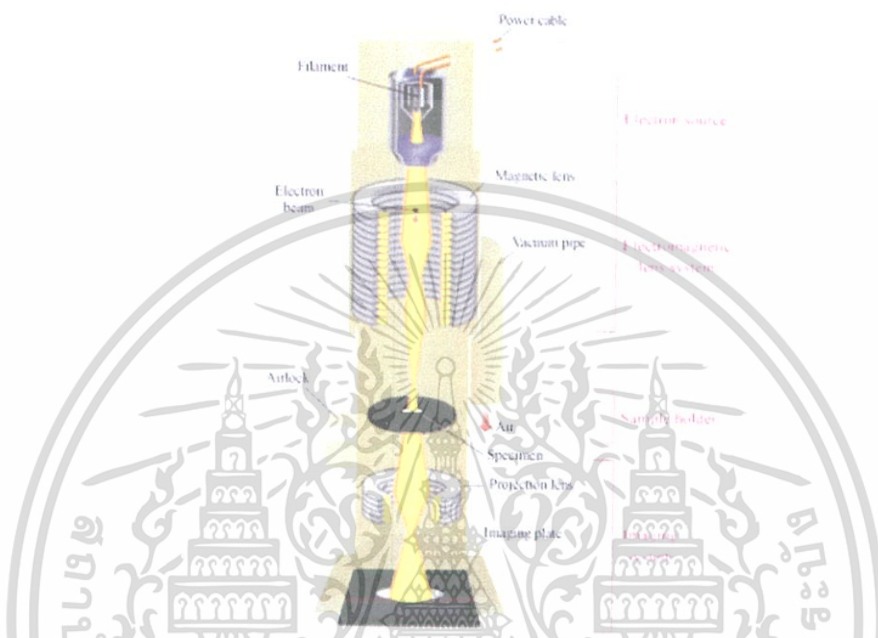
รูปที่ 2.13 ตัวอย่างผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [22]

#### 2.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านสามารถศึกษาสิ่งเล็ก ๆ ในระดับนาโนเมตร โดยอาศัยการยิงลำอิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานตัวอย่างที่บางมาก (น้อยกว่า 100 nm) ซึ่งลำอิเล็กตรอนที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทะลุและเลี้ยวเบนผ่านตัวอย่างจะถูกนำมาสร้างเป็นภาพด้วยการโฟกัสและขยายด้วยเลนส์แม่เหล็ก และฉายลงบนฉากรับภาพ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.14 โดยส่วนประกอบสำคัญของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านประกอบไปด้วย แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ระบบเลนส์แม่เหล็ก ระบบสุญญากาศ และระบบหล่อเย็น เป็นต้น ในที่นี้จะกล่าวถึงส่วนประกอบหลักที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายภาพ และการวิเคราะห์ผล ดังต่อไปนี้ [24]



รูปที่ 2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

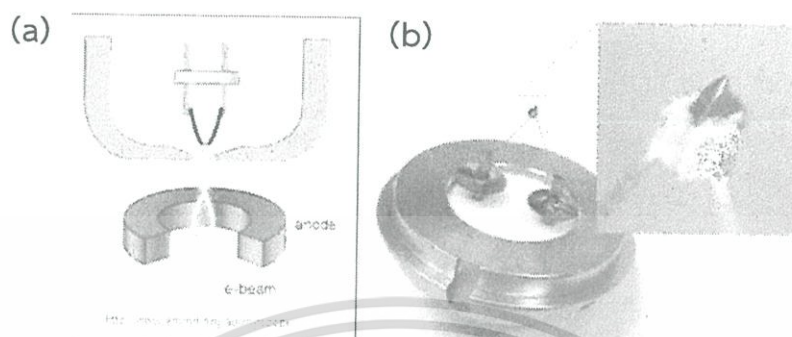
#### 1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน

ส่วนบนสุดของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนหรือฟิลาเมนต์ (filament) ที่มีลักษณะปลายแหลมเพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาได้ง่าย ฟิลาเมนต์อาจทำจาก  $\text{LaB}_6$  (lanthanum hexaboride) โดยขณะใช้งานจะต้องให้ความร้อนที่ปลายฟิลาเมนต์เพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา (thermionic emission) จากนั้นใช้สนามไฟฟ้าดึงดูดเพื่อเร่งอิเล็กตรอนให้พุ่งไปยังตัวอย่างที่อยู่ด้านล่าง

ความแรงสนามไฟฟ้าที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนเรียกว่า ค่าแรงดันเร่ง (accelerating voltage) มีหน่วยเป็นอิเล็กตรอนโวลต์ (electron Volt, eV) ในการใช้งานเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะต้องเลือกเครื่องที่ให้ค่าแรงดันเร่งที่เหมาะสมกับตัวอย่าง เพราะตัวอย่างแต่ละชนิดมีความทนทานต่อพลังงานของลำอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน ตัวอย่างอินทรีย์ที่มีไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ และรวมถึงตัวอย่างโพลิเมอร์บางตัวที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ จะไม่ทนทานต่อพลังงานของลำอิเล็กตรอนจึงถูกทำลายได้ง่าย ดังนั้นจึงต้องใช้พลังงานต่ำ หรือค่าแรงดันเร่งในช่วง 80-160 keV ส่วนตัวอย่างอนินทรีย์ ได้แก่ โลหะ เซรามิก ออกไซด์หรือสารประกอบต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่มีจุดหลอมเหลวสูงสามารถทนทานต่อลำอิเล็กตรอนได้มากกว่าจึงอาจใช้พลังงานสูงหรือค่าแรงดันเร่งในช่วง 160-200 keV เพราะลำอิเล็กตรอนมีพลังงาน เพียงพอที่จะทะลุผ่านตัวอย่างจึงสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างนั้น ๆ ได้



รูปที่ 2.15 (a) ภาพจำลองการทำงานของฟิลาเมนต์ (b) ลักษณะของฟิลาเมนต์ชนิด LaB6 [23]

## 2) เลนส์แม่เหล็ก (Magnetic Lens)

เลนส์แม่เหล็กเป็นส่วนประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านทำหน้าที่เบี่ยงเบนลำอิเล็กตรอนไปยังตำแหน่งต่าง ๆ โดยทั่วไปเลนส์แม่เหล็กประกอบด้วยขดลวดทองแดงขดตัวเป็นวงกลมล้อมรอบบริเวณแก่นกลางของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ลำอิเล็กตรอนวิ่งผ่าน ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะประกอบด้วยเลนส์แม่เหล็กจำนวนมาก เมื่อจ่ายกระแสค่าต่าง ๆ เข้าไปภายในขดลวดทองแดงจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กรอบ ๆ ทางผ่านของลำอิเล็กตรอน โดยสนามแม่เหล็กที่เกิดจากเลนส์แม่เหล็กแต่ละตัวจะควบคุมทิศทางลำอิเล็กตรอนให้เบี่ยงเบนหรือโฟกัสในตำแหน่งที่เหมาะสมได้



รูปที่ 2.16 ภาพเปรียบเทียบ (a) การหักเหของลำอิเล็กตรอนด้วยเลนส์แม่เหล็ก (b) การหักเหของแสงด้วยเลนส์นูน [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักการสร้างภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านโดยทั่วไปมักเป็นภาพไบรต์ฟิลด์ (bright field) ซึ่งเป็นภาพถ่ายกำลังขยายสูงที่เกิดจากลำอิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานและเลี้ยวเบน โดยลำอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างลงมาจะถูกโฟกัสและขยายด้วยเลนส์แม่เหล็ก และฉายลงบนฉากรับเพื่อแสดงภาพบนจอ ในเบื้องต้นควรทำความเข้าใจถึงความสำคัญของระนาบ 2 ระนาบที่ทำให้เกิดภาพ ดังนี้

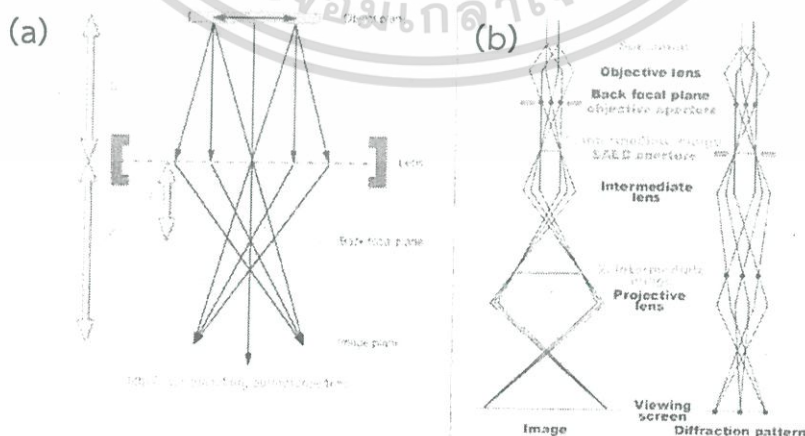
- ระนาบภาพแรก (First Image Plane): เป็นระนาบแรกที่เกิดการสร้างภาพหลังจากลำอิเล็กตรอนวิ่งทะลุผ่านชิ้นงาน ซึ่งภาพแรกนี้จะถูกนำไปเพิ่มกำลังขยายให้มากขึ้นด้วยชุดเลนส์แม่เหล็กถัดไปด้านล่างตาม ความเหมาะสม และฉายเป็นภาพไบรต์ฟิลด์ลงบนฉาก

- ระนาบแบกโฟคัล (Back Focal Plane): เป็นระนาบที่เกิดการรวมกันของลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนหลังจากทะลุผ่านชิ้นงานและฉายลงบนฉาก ภาพที่ได้จากระนาบนี้ คือ รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (diffraction pattern) ซึ่งบ่งถึงโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง ณ บริเวณที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบ

ภาพไบรต์ฟิลด์ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นภาพจริง 2 มิติที่เกิดจากการฉายภาพตัวอย่างโดยใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นตัวกลาง เช่น การวิเคราะห์ตัวอย่างทรงกลม ภาพที่เห็นคือ แผ่นวงกลม ในการวิเคราะห์ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านซึ่งเป็นภาพขาว-ดำ สิ่งสำคัญคือ การปรับคอนทราสต์ของภาพเพื่อให้เห็นความแตกต่างในแต่ละบริเวณของตัวอย่าง คอนทราสต์ที่เกิดขึ้นในการสร้างภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านมี 2 ชนิด คือ

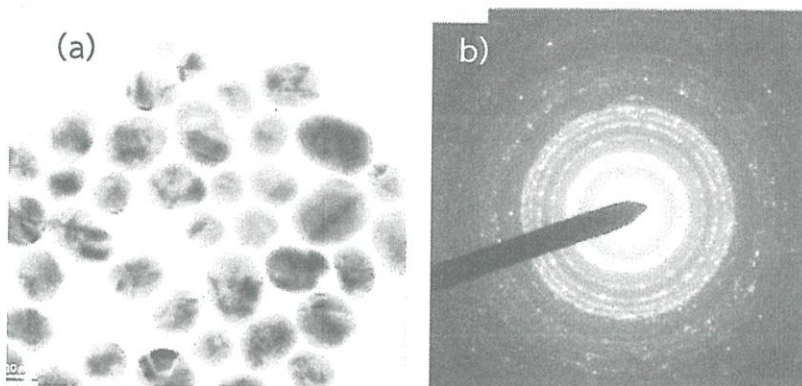
1. แอมพลิจูดคอนทราสต์ (Amplitude Contrast) เป็นคอนทราสต์ที่พบเห็นได้ทั่วไปในภาพไบรต์ฟิลด์

2. เฟสคอนทราสต์ (Phase Contrast) ใช้หลักการแทรกสอดของลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนหลังจาก ทะลุผ่านตัวอย่าง มักแสดงให้เห็นในส่วนของการวิเคราะห์ผลจากภาพที่กำลังแยกแยะสูง (high resolution)



รูปที่ 2.17 (a) ภาพแสดงตำแหน่งระนาบแบกโฟคัล และระนาบภาพแรกภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (b) การฉายภาพไบรต์ฟิลด์กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน [23]

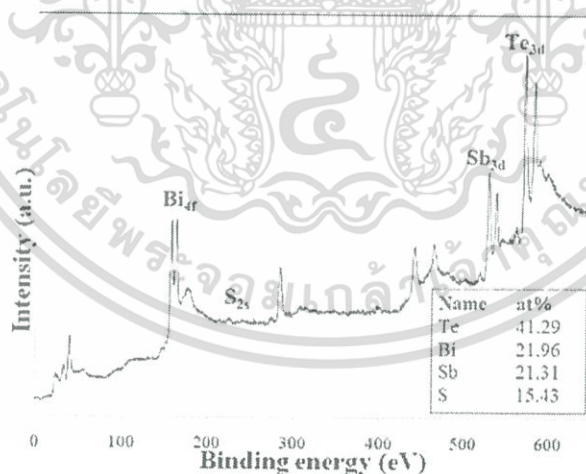
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 (a) ภาพไบรต์ฟิลด์ของอนุภาคนาโนทอง (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน [23]

### 2.4.3 การวิเคราะห์พื้นระทางเคมีด้วยเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

เครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์เป็นเครื่องมือที่ใช้หาองค์ประกอบของอะตอมที่มีว โคจรสร้าง เลขออกซิเดชันของสารประกอบ โดยศึกษาจากพลังงานยึดเหนี่ยวของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง ซึ่งเทคนิคนี้จะทำการบันทึกพลังงานจลน์ของลำอิเล็กตรอนชุดที่สองที่เปล่งออกมา สเปกตรัมของเทคนิคการวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ได้จากการพล็อตจำนวนอิเล็กตรอนที่เปล่งออกมาหรือกำลังของลำอิเล็กตรอนเทียบกับพลังงาน (ความถี่หรือความยาวคลื่น) สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 สเปกตรัมสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์  $\text{BiSbSTe}_2$  [24]

เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์สามารถทำได้โดยการฉายแสงที่มีค่าพลังงานหรือความยาวคลื่นค่าหนึ่งในย่านของ X-ray ลงบนพื้นผิวของวัสดุหรือตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ หากแสงที่ฉายมีค่าพลังงานสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนในอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่าง อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นให้หลุดออกมาจากอะตอมที่พื้นผิวของวัสดุจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเรียกว่าโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกตรวจวัดค่าพลังงานจลน์ด้วย electron energy analyser โดยค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน ดังสมการที่ 2.20

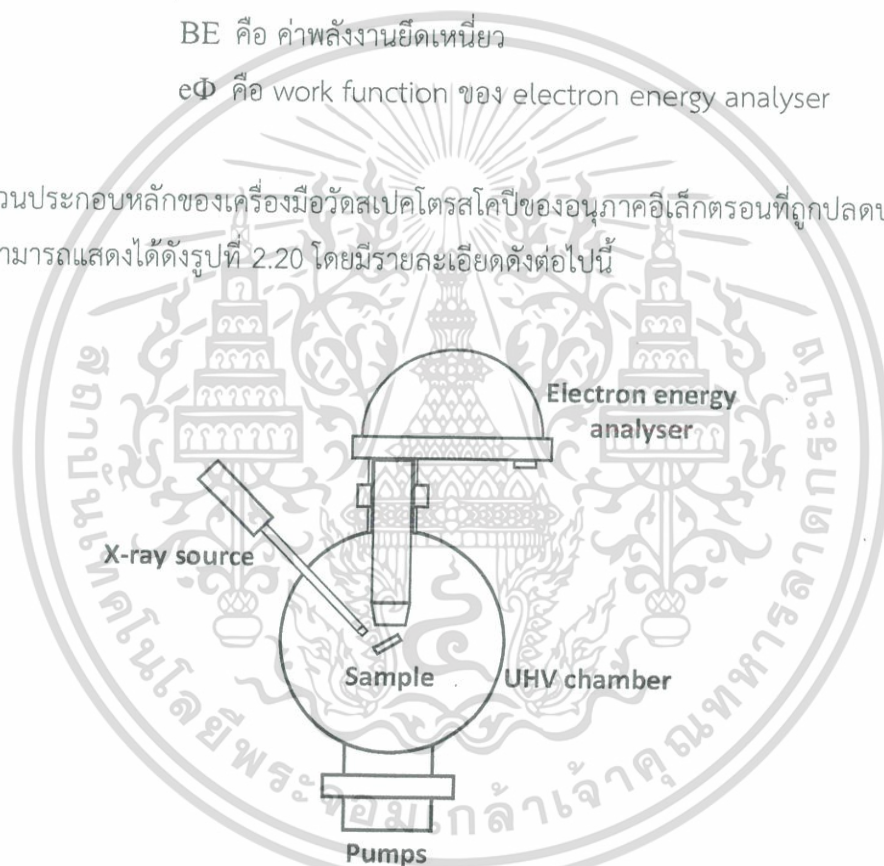
$$KE = h\nu - BE - e\Phi \quad 2.20$$

เมื่อกำหนดให้  $h\nu$  คือ ค่าพลังงานของแสงที่ใช้

$BE$  คือ ค่าพลังงานยึดเหนี่ยว

$e\Phi$  คือ work function ของ electron energy analyser

ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.20 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.20 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

#### 1) แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์

การวัดด้วยเทคนิควัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ต้องใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานคงที่เพียงค่าเดียว (Fixed – energy radiation) โดยแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่นิยมใช้มีด้วยกัน 2 ชนิด คือ ชนิดซ์อานโนดเป็นอะลูมิเนียมและแมกนีเซียม ซึ่งจะให้รังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานโฟตอนมีค่าเท่ากับ 1486.6 และ 1253.6 eV ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2) เครื่องวัดพลังงานของอิเล็กตรอน (electron energy analyser)

โฟโตอิเล็กตรอนจะถูกเหนี่ยวนำโดยเลนส์แม่เหล็กก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องวัดพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) หรือ Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)

## 3) สภาวะสุญญากาศ (High vacuum environment)

สภาพบรรยากาศภายในเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์นั้นต้องเป็นสภาวะสุญญากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาถูกรบกวนจากการชนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ในบรรยากาศ

### 2.4.4 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธี โพรบพอยท์โพรบ

ความต้านทานไฟฟ้าเป็นสมบัติที่สำคัญของวัสดุสารกึ่งตัวนำที่จำเป็นต้องพิจารณา เมื่อต้องการนำวัสดุสารกึ่งตัวนำไปใช้งาน การวัดค่าความต้านทานช่วยให้สามารถประเมินคุณภาพของวัสดุและสิ่งประดิษฐ์ได้ง่าย รวดเร็ว มีความแม่นยำสูง และเป็นการวัดแบบไม่ทำลาย ในทางปฏิบัติการวัดค่าความต้านทานให้มีค่าแม่นยำสูงทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากปัจจัยหลายด้าน เช่น อุณหภูมิ เครื่องมือวัด รวมถึงการติดตั้งเครื่องมือ เป็นต้น การวัดค่าความต้านทานด้วยวิธีเข็มวัด 4 จุด ซึ่งเป็นวิธีมาตรฐานในการวัดค่าความต้านทานของวัสดุสารกึ่งตัวนำ โดยเข็มวัดคู่หนึ่งจะมีการจ่ายกระแสให้กับชิ้นงานทดสอบ ส่วนเข็มวัดอีกหนึ่งคู่จะใช้วัดแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากชิ้นงานทดสอบ ลักษณะเช่นนี้จึงสามารถตัดผลกระทบจากความต้านทานของสายไฟที่ใช้วัดและแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมจุดวัด จึงทำให้ค่าความต้านทานที่คำนวณได้มีความถูกต้องและแม่นยำมากขึ้น ซึ่งการหาค่าความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุกึ่งตัวนำที่มีรูปร่างเป็นแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่หน้าตัด (A) มีขนาดความยาว (L) สามารถหาได้จากสมการที่ 2.21

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.21)$$

กำหนดให้ R คือ ค่าความต้านทาน ( $\Omega$ )

$\rho$  คือ ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

A คือ พื้นที่หน้าตัด ( $\text{cm}^2$ )

L คือ ความยาว (cm)

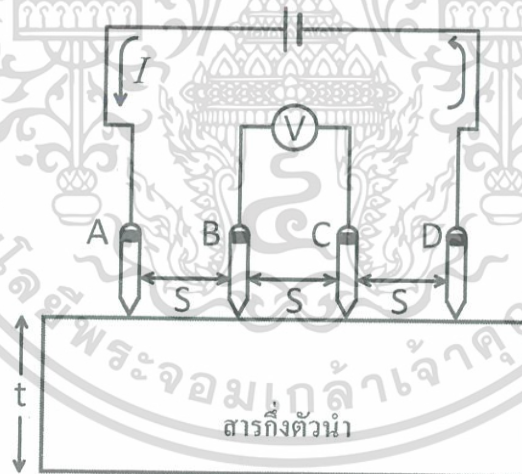
การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าในลักษณะดังกล่าว ขั้วไฟฟ้าที่ปลายทั้งสองของแท่งวัสดุจะต้องเป็นรอยสัมผัสโอห์มมิก (ohmic contact) เพื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลตั้งฉากกับพื้นที่หน้าตัดของวัสดุได้ตลอด แต่ในทางปฏิบัติแล้วนั้นวัสดุสารกึ่งตัวนำไม่ได้มีลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยม การกำหนดความยาวและพื้นที่หน้าตัดรวมไปถึงการสร้างรอยสัมผัสโอห์มมิกจึงทำได้ยากทำให้การวัดด้วยวิธีข้างต้นจึงไม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เหมาะสม วิธีการที่ได้รับความนิยมและนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย คือ การวัดด้วยวิธีเข็มวัด 4 จุด ซึ่งสามารถวัดได้โดยไม่ต้องคำนึงถึงขนาดและรูปร่างของวัสดุ และใช้เข็มวัดแทนการสร้งรอยสัมผัสโอห์มมิค จากรูปที่ 2.21 แสดงให้เห็นถึงการวัดความต้านทานด้วยวิธีเข็มวัด 4 จุด โดยเข็มวัดทั้ง 4 มีระยะห่างระหว่างเข็มเท่ากัน (s) การวัดเริ่มจากการปล่อยกระแสไฟฟ้าคงที่เข้าที่ปลายเข็มด้านนอกสุด (เข็ม A และ D) กระแสไฟฟ้าจะไหลจากเข็ม A ผ่านวัสดุไปยังเข็ม D ทำให้เกิดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อม จึงทำให้สามารถวัดค่ากระแสไฟฟ้าและค่าแรงดันไฟฟ้าที่เข็ม B และ D ที่วัดได้จะนำมาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ตามสมการที่ 2.22 ซึ่งเป็นสมการที่ได้จากการแก้สมการสนามไฟฟ้าบนผิวสารกึ่งตัวนำที่มีขอบเขตแบบกึ่งไม่จำกัด (semi – infinite boundary) [25]

$$\rho = 2\pi F \frac{V}{I} \quad (2.22)$$

เมื่อกำหนดให้  $\rho$  คือ ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )  
 $F$  คือ แฟคเตอร์ความถูกต้อง  
 $V$  คือ แรงดันไฟฟ้า (V)  
 $I$  คือ กระแสไฟฟ้า (A)

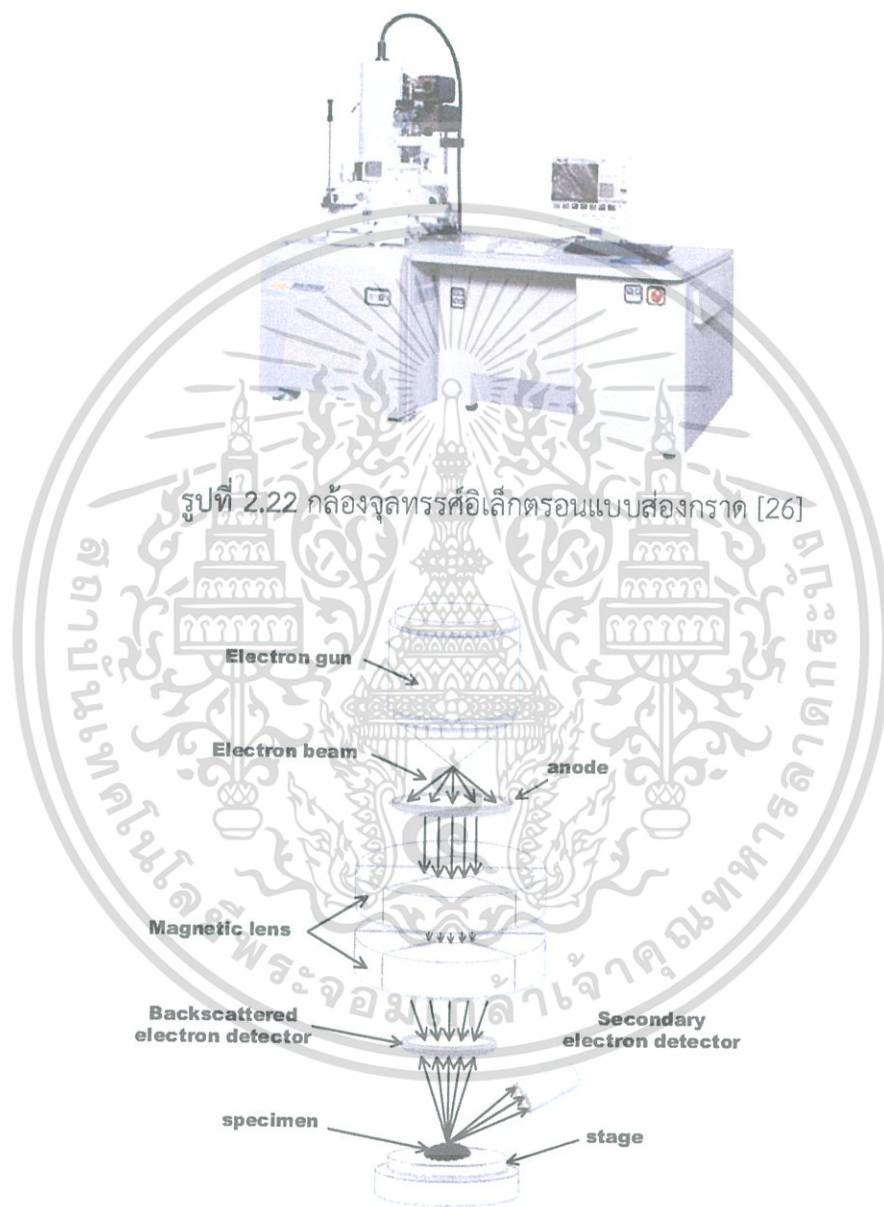


รูปที่ 2.21 การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีเข็มวัด 4 จุด

#### 2.4.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเทคนิคในการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของวัสดุที่ใช้การกวาดลำอิเล็กตรอนบนผิววัสดุและนำสัญญาณที่ได้ เช่น สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image: SEI) และสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิง (Backscattered Electron Image: BEI) กลับไปสร้างเป็นภาพ เทคนิคนี้จะใช้สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอน ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นจึงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สว่นไวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถแยกแยะได้สูงถึง 0.2 nm และด้วยความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบได้ ทำให้ได้ภาพที่มีความชัดสูง รูปที่ 2.22 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และแผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.23 โดยส่วนประกอบหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบไปด้วย



รูปที่ 2.22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [26]

รูปที่ 2.23 ส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

1) แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun)

แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนอยู่ด้านปลายบนสุดของ Column และต่อกับสาย

ไฟฟ้าแรงสูง (110 V หรือ 220 V) เป็นไฟฟ้าที่มีความดันไฟฟ้าสูงระหว่าง 1 ถึง 30 kV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2) เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอน

เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน

## 3) ขดลวดควบคุมการเคลื่อนของลำแสงอิเล็กตรอน (Scan coil)

ขดลวดควบคุมการเคลื่อนของลำแสงอิเล็กตรอนทำหน้าที่รวมอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้เป็นลำแสงรูปกรวยที่เล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ โดยลำแสงดังกล่าวจะไปตกกระทบบนผิวของสารตัวอย่างและใช้สนามแม่เหล็กขับหรือผลักให้ลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิเคลื่อนไปบนผิวตัวอย่างในแนวที่ต้องการ

## 4) ช่องใส่ตัวอย่าง (Specimen Chamber)

ช่องใส่ตัวอย่างเป็นช่องว่างใต้เลนส์สุดท้ายส่วนที่สำคัญของช่องใส่ตัวอย่างคือฐานวางตัวอย่างและปุ่มควบคุมโดยใช้เฟืองขนาดต่าง ๆ เพื่อทำหน้าที่เลื่อนฐานนี้ให้เลื่อนไปมาภายในช่องตัวอย่างได้อย่างน้อย 6 ทิศทางของฐานวางตัวอย่าง

## 5) อุปกรณ์รวมสัญญาณ (Collector and scintillator)

อุปกรณ์รวมสัญญาณเป็นแท่งแก้วโซมิบคายมัน ทำด้วยพลาสติกฉาบผิวด้วยอลูมิเนียม ส่วนปลายของแท่งจะล้อมด้วยตาข่ายโลหะที่ต่อกับวงจรไฟฟ้าประจุบวก ขนาด 30 ถึง 250 V เพื่อดึงดูดประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างประจุอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวของตัวอย่าง

## 6) อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ (Photographic devices)

อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับเป็นภาพ โดยอุปกรณ์สร้างภาพประกอบด้วยท่อนำแสงและเครื่องขยาย ซึ่งจะทำการเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นแสงไฟฟ้า การสร้างภาพเริ่มจากประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งประจุอิเล็กตรอนชุดนี้จะถูกจับและรวมไว้แล้วนำสู่ท่อนำแสงลักษณะของแสงที่ผ่านท่อนำแสงนี้จะเคลื่อนที่สู่เครื่องขยายแสง (Photomultiplier) และจะทำการเปลี่ยนแสงชนิดโฟตอนเป็นประจุอิเล็กตรอนอีกครั้ง อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะผ่านเครื่องขยายให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าให้ปรากฏในจอภาพที่ติดตั้งไว้บน console unit

ลักษณะภาพที่ได้จากเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแบ่งได้เป็น 3 ประเภท จากลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน ดังต่อไปนี้

### 1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

โหมดภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่ได้รับพลังงานจาก secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของสารตัวอย่างเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนและนำมาประมวลผล โดยลักษณะภาพที่ได้จะแสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่เราสนใจบนสารตัวอย่าง ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5 ถึง 30 กิโลแวลต์เป็นเอกสารที่สว่นไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

kV ตามประเภทของสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึง 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม การใช้งานปกติกำลังขยายใช้ถึงประมาณ 300,000 เท่า และยังสามารถเลือกโหมดป้องกันการสะสมของประจุบนชิ้นงานโดยใช้ความต่างศักย์ไปยังชิ้นงานเพื่อไล่ประจุสะสม รูปที่ 2.24(a) แสดงสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED)

## 2) สัญญาณภาพจากการกระเจิงกลับของอิเล็กตรอน

โหมดภาพจากการกระเจิงกลับของอิเล็กตรอนเป็นภาพที่เกิดจากอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับซึ่งเกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มาจากปืนอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมของธาตุในชิ้นงานเพียงบางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกจากชิ้นงานค่าพลังงานต่างๆ ที่กระเจิงกลับจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงานสัญญาณภาพที่ได้จากตัวรับสัญญาณที่รับเอาพลังงานจากการสะท้อนที่พื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอมในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้จึงมีความสว่างเข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) ด้วยเหตุนี้สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงจึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้ แสดงได้ดังรูปที่ 2.24(b)

## 3) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนส่องผ่าน

โหมดภาพจากอิเล็กตรอนส่องผ่าน เป็นสัญญาณภาพที่อาศัยหลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านมาประยุกต์โดยติดตั้งในระบบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยตัวรับสัญญาณจะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจากอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงาน พลังงานศักย์เร่งอิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยังตัวรับสัญญาณได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 แสดงได้ดังรูปที่ 2.24 (c)



รูปที่ 2.24 (a) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ, (b) การกระเจิงกลับของอิเล็กตรอน และ (c) อิเล็กตรอนส่องผ่าน [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

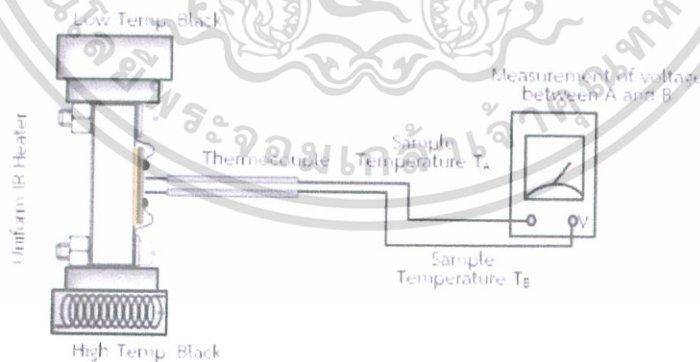
#### 2.4.6 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค

เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยการวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิและค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของวัตถุแต่ละชนิด ควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ ตัวเครื่องประกอบยึดอยู่บนฐานเดียวกันและสามารถแยกส่วนออกจากกันได้เป็นอิสระ ดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3

การวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีหลักการดังต่อไปนี้ คือ สารตัวอย่างหรือชิ้นงานจะนำมาวางอยู่ในแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบนและด้านล่างของเตาให้ความร้อน ดังรูปที่ 2.26 ขณะที่สารตัวอย่างได้รับความร้อนจากเตาจะส่งผลให้ด้านล่างมีอุณหภูมิสูงกว่า จากนั้นจะใช้หลักการของเทอร์โมคัปเปิลมาทำการหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยทำการต่อโลหะต่างชนิดกัน A และ B บริเวณ 2 จุดบนสารตัวอย่าง จากนั้นทำการวัดอุณหภูมิบริเวณพื้นผิวของโลหะทั้งสองด้าน โดยกำหนดให้เป็นตัวแปร  $T_A$  และ  $T_B$  ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันทำการวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมโลหะทั้งสอง



รูปที่ 2.26 ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [27]

เมื่อได้ค่าต่าง ๆ แล้ว ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามสมการ ได้ดังสมการ (2.23)

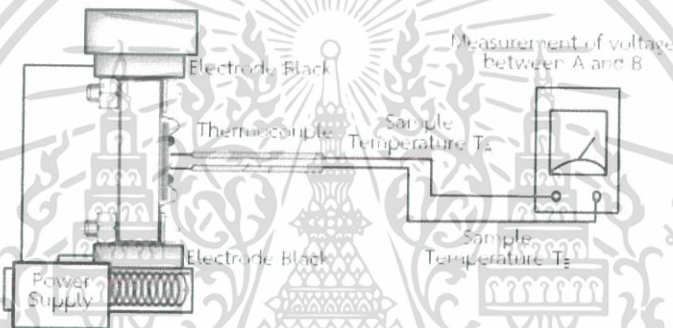
$$S = \frac{V_B - V_A}{T_B - T_A} \quad (2.23)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งนี้ ยังสามารถหาอุณหภูมิเฉลี่ยที่ได้จากการวัด  $T$  จากสมการ (2.24)

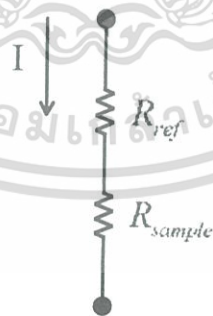
$$T = \frac{T_B - T_A}{2} \quad (2.24)$$

ในส่วนของการหาค่าความสภาพนำไฟฟ้าจะมีการเพิ่มเติมกระบวนการเพียงเล็กน้อย กล่าวคือ ต้องหาค่าสภาพต้านทานก่อนจึงจะนำมาคำนวณหาค่าสภาพนำไฟฟ้าต่อไป โดยการใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้กับวงจรบริเวณบล็อกด้านบนและบล็อกด้านล่าง ดังรูปที่ 2.27 และกำหนดความต้านทานอ้างอิงขึ้นมากำหนดให้เป็น  $R_{ref}$  เพื่อที่จะหาความต้านทานของสารตัวอย่างซึ่งกำหนดให้เป็น  $R_{sample}$  จากนั้นทำการวัดความต่างศักย์ตกรวมความต้านทานอ้างอิง



รูปที่ 2.27 ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน [27]

อาศัยกฎการแบ่งแรงดันทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.28 วงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า

จากรูปที่ 2.28 เมื่อจ่ายกระแสผ่านตัวต้านทาน  $R_{ref}$  และ  $R_{sample}$  กระแสที่ไหลเข้าจะมีค่าเท่ากัน ดังสมการที่ 2.25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$I_{ref} = I_{sample} \quad (2.25)$$

เมื่อได้ค่าจากการทดลองต่างๆ แล้วจะนำใช้กับกฎของโอห์ม,  $V = IR$  เพื่อเปรียบเทียบค่าแรงดันไฟฟ้าและความต้านทานของสารตัวอย่างกับค่าที่อ้างอิง ดังสมการที่ 2.26

$$\frac{V_{ref}}{R_{ref}} = \frac{V_{sample}}{R_{sample}} \quad (2.26)$$

ดังนั้น ความต้านทานของชิ้นงานตัวอย่างจึงมีค่าเป็นไปตามสมการที่ 2.27

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.27)$$

จากสมการค่าความต้านทานของสารตัวอย่างที่ได้ เราสามารถนำมาหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ดังสมการ

$$\rho_{sample} = \frac{R_{sample} \times L_{sample}}{A_{sample}} \quad (2.28)$$

เมื่อ  $\rho_{sample}$  คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

$A_{sample}$  คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน

$L_{sample}$  คือ ความยาวของชิ้นงาน

เมื่อได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแล้ว เราจะสามารถหาสภาพนำไฟฟ้าได้ดังสมการที่ 2.29

$$\sigma_{sample} = \frac{1}{\rho_{sample}} \quad (2.29)$$

## 2.5 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

Phouc Huu Le และคณะ [28] ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคพัลส์เลเซอร์ (Pulsed Laser Deposition : PLD) ใช้วัสดุรองรับเป็นซิลิกอน ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$  100) ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ของก๊าซอาร์กอน ความดันในการเคลือบฟิล์มบางที่ 80 Pa โดยทำการให้ความร้อนกับวัสดุรองรับและทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของวัสดุรองรับตั้งแต่ 30 °C ถึง 380 °C พบว่า การปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิของวัสดุรองรับที่แตกต่างกันจะทำให้มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกที่ต่างกัน เมื่อให้อุณหภูมิกับวัสดุรองรับที่ 30 กับ 120 °C การจัดเรียงตัวของเอกสาร์นี้เป็นเอกสาร์ที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างผลึกมีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (015) และเมื่อทำการให้อุณหภูมิกับวัสดุรองรับที่ 220, 300, 340 และ 380 °C โครงสร้างผลึกจะมีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (00l) หลังจากนั้นได้นำฟิล์มบางไปวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า ฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกในระนาบ (00l) มีค่าสภาพนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 572 ถึง 814 S·cm<sup>-1</sup> และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์อยู่ในช่วง 18.2 ถึง 24.3 μW/cmK<sup>2</sup> ซึ่งมีค่าสูงกว่าการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกในระนาบ (015)

Hsiu-Cheng Chang และ Chun-Hua Chen [29] ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคพัลส์เลเซอร์ (Litron, LPY 664) ใช้ซิลิกอนเป็นวัสดุรองรับในการเคลือบฟิล์มบาง ความดันพื้น 5 × 10<sup>-6</sup> Torr ภายใต้สภาวะสุญญากาศของก๊าซอาร์กอน เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางจะทำการเปลี่ยนแปลงความดันของการเคลือบฟิล์มบางและอุณหภูมิของวัสดุรองรับในช่วง 250 ถึง 550 °C พบว่า เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความดันการทำงานและอุณหภูมิของวัสดุรองรับจะทำฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน โดยฟิล์มบางที่ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับที่ 250 และ 500 °C ความดันการทำงานที่ 6.6 × 10<sup>-3</sup> และ 7.0 × 10<sup>-1</sup> Torr ตามลำดับ เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางจะทำให้ฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (015) และเมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางที่ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับที่ 300 และ 550 °C ความดันการทำงานที่ 1.5 × 10<sup>-1</sup> และ 1.3 Torr ตามลำดับ โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางมีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (00l) หลังจากนั้น นำฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันไปวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า ฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกในระนาบ (015) มีค่าสภาพนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 29 ถึง 78 S·cm<sup>-1</sup> และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์อยู่ในช่วง 0.19 ถึง 1.35 μW/cmK<sup>2</sup> สำหรับฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกในระนาบ (00l) มีค่าสภาพนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 70 ถึง 230 S·cm<sup>-1</sup> และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์อยู่ในช่วง 1.43 ถึง 1.90 μW/cmK<sup>2</sup>

Zhiwei Zhang และคณะ [30] ได้เตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจก เคลือบด้วยเทคนิค co-sputtering ความดันพื้นในการเคลือบฟิล์มบาง 3.0 × 10<sup>-4</sup> Pa การเคลือบฟิล์มบางจะใช้ก๊าซอาร์กอนและความดันที่ใช้เคลือบ 2.0 และ 2.5 Pa ตามลำดับ หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 20 นาที ในสภาวะก๊าซอาร์กอน พบว่า หลังจากทำการอบฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดัน 2.0 และ 2.5 Pa มีการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกในระนาบ (015) และ (00l) ตามลำดับ โดยฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (015) มีค่าสภาพนำไฟฟ้า 4 × 10<sup>4</sup> S·cm<sup>-1</sup> และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ 7.2 μW/cmK<sup>2</sup> ส่วนฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (00l) มีค่าสภาพนำไฟฟ้า 8.4 × 10<sup>4</sup> S·cm<sup>-1</sup> และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ 33.7 μW/cmK<sup>2</sup>

Yuan Deng และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิค co-sputtering โดยได้เคลือบฟิล์มบางลงบนวัสดุรองรับเป็นกระจก ระยะห่างระหว่างเป้าเคลือบกับกระจกที่ 90 mm โดยการปลูกฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกในระนาบ (015) จะทำการเคลือบโดยใช้ความดันที่ 1.0 Pa และให้อุณหภูมิกับวัสดุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รองรับที่ 300 °C และฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกในระนาบ (00l) จะมีการเคลือบที่ความดัน 2.0 Pa และให้ความร้อนกับวัสดุรองรับที่ 350 °C พบว่า ฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (015) สภาพนำไฟฟ้า  $4.3 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์  $8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  สำหรับฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (00l) มีค่าสภาพนำไฟฟ้า  $8.4 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์  $38 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

MING TAN, และคณะ [32] ได้ทำการศึกษาการปลูกฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ให้มีการจัดเรียงกันของโครงสร้างผลึกในระนาบ 00l ด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยได้เคลือบลงบนวัสดุรองรับเป็นซิลิกอน ( $\text{SiO}_2$ ) โดยทำการปลูกฟิล์มบางที่ความดันพื้นประมาณ  $2 \times 10^{-4}$  Pa และความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่ 1 Pa และ 2 Pa ภายใต้สภาวะสุญญากาศของแก๊สอาร์กอน และให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับที่อุณหภูมิ 300 และ 400 °C ขณะทำการเคลือบฟิล์มบาง ตามลำดับ พบว่า การปลูกฟิล์มบางที่ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับที่ 400 °C และความดันการทำงานที่ 2 Pa จะทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างในระนาบ 00l และมีสภาพนำไฟฟ้าที่  $6.7 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , สัมประสิทธิ์ซีเบค  $214 \mu\text{V}/\text{K}$  และสภาพการนำความร้อน  $1.25 \text{ W}/\text{mK}$  ตามลำดับ

PILAIPON NUTHONGKUM และคณะ [33] ได้ศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์บนวัสดุรองรับเป็นโพลีอิมิด (Polyimide) ด้วยเทคนิค RF magnetron sputtering กำหนดให้ระยะห่างระหว่างเป้าเคลือบและวัสดุรองรับที่ 50 มิลลิเมตร ความดันพื้นที่  $2.5 \times 10^{-3}$  Pa ความดันในการเคลือบที่ 0.6 ถึง 1.6 Pa พบว่า ฟิล์มที่เคลือบด้วยความดัน 1.4 Pa มีเปอร์เซ็นต์ของ Te สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 57 เปอร์เซ็นต์ มีค่าสภาพนำไฟฟ้า  $6.74 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์  $9.49 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่มีการเคลือบและมีอัตราส่วนของ Bi และ Te มีค่าเป็น 2:3 จะทำให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ที่ดี

จากงานวิจัยข้างต้นผู้ทำวิจัยจึงได้ทำการศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุรองรับที่เป็นโพลีอิมิด เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถยืดหยุ่นได้มีค่าการนำความร้อนค่อนข้างต่ำเท่ากับ  $0.12 \text{ W}/\text{mK}$  สามารถทนอุณหภูมิได้สูงและมีค่าการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) ที่ใกล้เคียงกับบิสมีเทลลูไรด์ทำให้สามารถสรุปรูปเงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ดังต่อไปนี้

1. เคลือบฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์บนโพลีอิมิด โดยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เป้า  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  และ  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ความบริสุทธิ์ 99.99% โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว
2. กำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้าเคลือบ 45 watt
3. ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ 50 mm
4. ความดันพื้นที่  $2.5 \times 10^{-5}$  mbar
5. ความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. เวลาในการเคลือบ 5 นาที

7. फिल्मบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที นำมาจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 และ 300 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ในอากาศที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของการใช้งานฟิล์มบางที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์และเครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย พร้อมทั้งวิธีการดำเนินงานวิจัย สามารถแบ่งออกเป็น 3 ตอนดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 เคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ ประกอบไปด้วย 2 ส่วน ดังต่อไปนี้

1.1 การเตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์

1.2 การเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคซี-แมกนีตอนสปัตเตอริง

ตอนที่ 2 จำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายในเตาอบที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

ตอนที่ 3 การวิเคราะห์ฟิล์มบาง ตอนที่ 1 และตอนที่ 2 ประกอบไปด้วย 2 ส่วน ดังต่อไปนี้

ตอนที่ 3.1 นำฟิล์มบางจากตอนที่ 1 วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน, วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบธาตุ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด, วิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะเคมีหรือสถานะออกซิเดชันของอะตอม ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนเปกโทรสโคปีวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า เพื่อหาความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะโดยใช้เครื่องวัดสมบัติทางไฟฟ้า, วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแพคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ตอนที่ 3.2 นำฟิล์มบางจากตอนที่ 2 วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์, วิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะเคมีหรือสถานะออกซิเดชันของอะตอม ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนเปกโทรสโคปี, วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแพคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 3.1 การเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์

ปัจจุบันเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตองไวด์สามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่าง ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผู้วิจัยจึงเลือกวัสดุรองรับเป็นโพลีอิมิตเพื่อใช้เป็นวัสดุรองรับ วัสดุอุปกรณ์และวิธีการเตรียมชิ้นงานสำหรับการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ แบ่งออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน ดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.1 การเตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ และแอนติโมนีเทลลูไรด์

1) วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับ

วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมแผ่นโพลีอิมิตเป็นวัสดุรองรับ ประกอบไปด้วย แผ่นโพลีอิมิต, กระจกสไลด์, คัดเตอร์, กรรไกร, เทปอลูมิเนียม

2) ขั้นตอนการเตรียมแผ่นโพลีอิมิต

2.1) ตัดแผ่นโพลีอิมิตขนาด  $25.4 \times 76.2$  mm ซึ่งมีขนาดเท่ากับกระจกสไลด์ ขณะทำการตัดแผ่นโพลีอิมิตต้องสวมถุงมือทุกครั้ง เพื่อป้องกันสิ่งสกปรกและคราบไขมันจากมือผู้ทำวิจัย

2.2 นำแผ่นโพลีอิมิตที่ได้จากข้อ 1 มาติดบนกระจกสไลด์ โดยใช้เทปอลูมิเนียมยึดติด 2 ด้านของกระจกสไลด์ ดังรูปที่ 3.1 ในการติดแผ่นโพลีอิมิตบนกระจกสไลด์ควรดึงแผ่นโพลีอิมิตให้ตึงและเรียบไปกับกระจกสไลด์ เนื่องจากเมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางจะทำให้อัตราการตกเคลือบเท่ากันตลอดทั้งแผ่นโพลีอิมิต



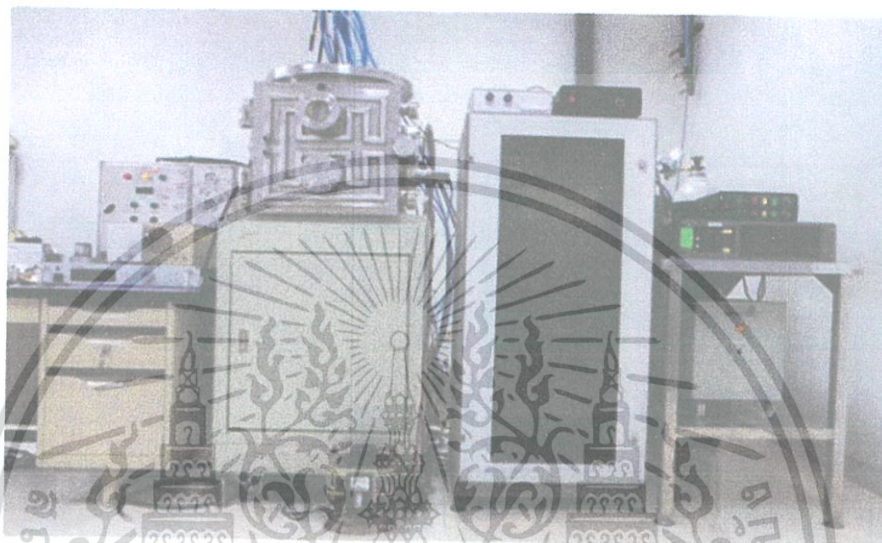
รูปที่ 3.1 ภาพแผ่นโพลีอิมิตที่ติดกับกระจกสไลด์

2.3 ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นโพลีอิมิต เพื่อขจัดสิ่งสกปรกและทำความสะอาดผิวหน้าของแผ่นโพลีอิมิตก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง มีขั้นตอนดังต่อไปนี้ (1) นำแผ่นโพลีอิมิตที่เตรียมไว้เรียงใส่ปิ๊งเกอร์และเทสารละลายเมทานอลให้ท่วมแผ่นโพลีอิมิต ระวังอย่าให้แผ่นโพลีอิมิตทับกัน และนำไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที (2) หลังจากทำความสะอาดแผ่นโพลีอิมิตด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเสร็จเรียบร้อยแล้ว นำแผ่นโพลีอิมิตที่ได้ล้างทำความสะอาดอีกครั้งด้วยน้ำกลั่นแล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน (3) นำชิ้นงานที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วเก็บไว้ในกล่อง เพื่อป้องกันฝุ่นละอองที่อาจเกิดขึ้นกับแผ่นโพลีอิมิต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

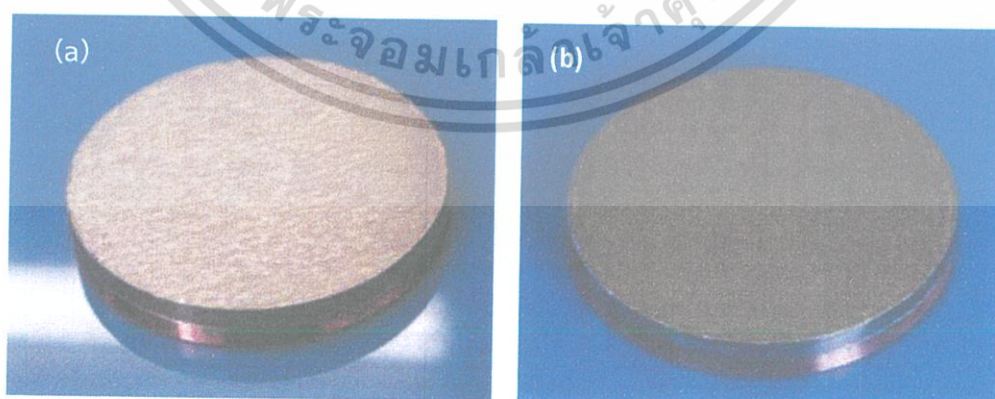
### 3.1.2 เคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง ระบบดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริงสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3.2 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างผลึกสมบัติทางไฟฟ้า ต่อผลของอุณหภูมิของซับสเตรท โดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 ถึง 400 °C เป็นเวลา 15 นาที ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง และความดันขณะทำการเคลือบฟิล์มบางที่  $1.4 \times 10^{-2}$  ถึง  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอน มีขั้นตอนดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.2 ระบบเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง

1) นำแผ่นโพลีอิมิตที่ทำความสะอาดเรียบร้อยวางบนจานใส่แผ่นรองรับในเครื่องดีซีแมกนีตรอนสเปดเตอริง โดยกำหนดให้ระยะห่างระหว่างเป้าเคลือบกับแผ่นโพลีอิมิตห่างกัน 5 cm เป้าเคลือบที่ใช้เคลือบเป็นบิสมีทเทลลูไรด์และแอนติโมนีเทลลูไรด์ ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว แสดงได้ดังรูปที่ 3.3

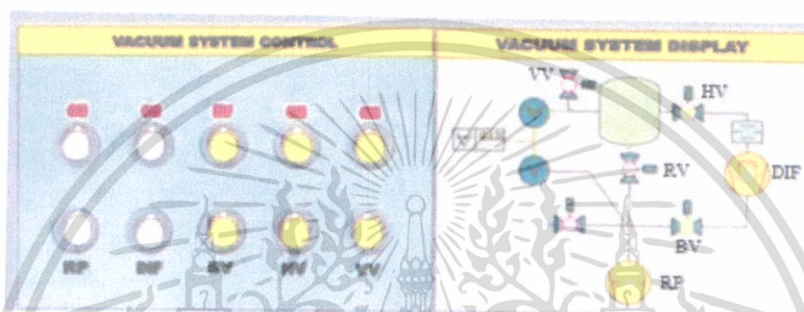


รูปที่ 3.3 (a) เป้าเคลือบบิสมีทเทลลูไรด์และ (b) แอนติโมนีเทลลูไรด์ ความบริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว หนา 0.125 นิ้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) ติดตั้งหลอดไฟฮาโลเจนเพื่อให้ความร้อนก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง และติดตั้งเทอร์โมคัปเปิ้ลเพื่อวัดอุณหภูมิแผ่นโพลีอิมมิดก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง

3) เมื่อใส่แผ่นโพลีอิมมิดและติดตั้งระบบเรียบร้อย ทำการสร้างสภาวะสุญญากาศภายในห้องเคลือบฟิล์มบาง โดยเปิดสวิตช์ให้มีสถานะ ON จากนั้นเปิดเครื่องสูบลสุญญากาศ (Rotary pump) บั้มให้ความดันภายในเครื่องเคลือบฟิล์มบางมีค่าประมาณ  $4 \times 10^{-2}$  mbar และในขณะเดียวกันต้องกดปุ่ม RV (Roughing valve) เพื่อลดความดันเครื่องสูบลสุญญากาศแบบไอน้ำให้มีค่าประมาณ  $6 \times 10^{-2}$  mbar โดยควบคุมผ่านทางแผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสปีดเตอริง ดังรูปที่ 3.4

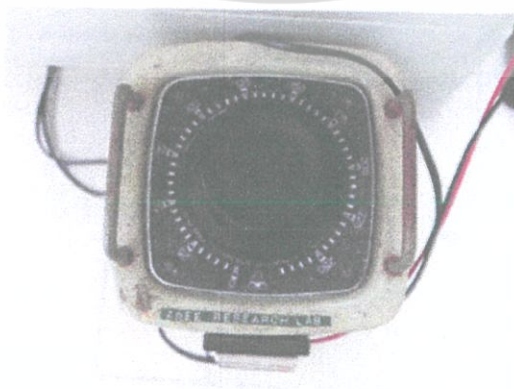


รูปที่ 3.4 แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสปีดเตอริง

4) เมื่อความดันภายในห้องเคลือบลดลงถึงระดับที่ผู้ทำการวิจัยต้องการ หลังจากนั้นจึงทำความสะอาดห้องเคลือบด้วยแก๊สอาร์กอน เป็นเวลา 5 นาที

5) ต่อมาทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากสิ่งสกปรกและออกไซด์ โดยทำการสปีดเตอริงที่ความดัน  $1.4 \times 10^{-2}$  mbar กำลังไฟฟ้าที่ใช้ 45 watt เป็นเวลา 5 นาที

6) ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางจะทำการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับที่อุณหภูมิแตกต่างกันที่ 300, 350 และ 400 °C ด้วยหลอดไฟฮาโลเจนเป็นเวลา 15 นาที ด้วยแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับที่แสดงดังรูปที่ 3.5

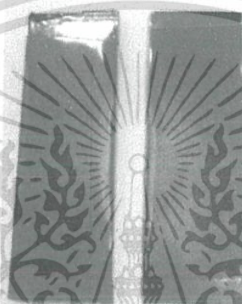


รูปที่ 3.5 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. หลังจากนั้นหยุดการให้ความร้อนกับวัสดุรองรับและทำการปรับความดันภายในห้องเคลือบให้ได้ความดัน  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ ,  $2.0 \times 10^{-2}$  และ  $2.2 \times 10^{-2}$  mbar ตามลำดับ อย่างรวดเร็ว เมื่อความดันภายในห้องเคลือบถึงระดับที่เราต้องการ จึงทำการเคลือบฟิล์มบาง เป็นเวลา 5 นาที

8. เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางเสร็จเรียบร้อยแล้ว รอให้ชิ้นงานที่เคลือบเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง เปิดเครื่องเคลือบฟิล์มบาง นำชิ้นงานออกจากห้องเคลือบและนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป ตัวอย่างฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยเทคนิคซีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง แสดงได้ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างฟิล์มบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยเทคนิคซีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

### ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์

| ตัวแปร   | ค่าที่กำหนด   |
|--|---|
| ความดันพื้น (Base pressure) (mbar)                                       | $2.0 \times 10^{-5}$  |
| ความดันที่ทำงาน (Working pressure) (mbar)                                | $1.4 \times 10^{-2}$ , $1.6 \times 10^{-2}$ ,<br>$1.8 \times 10^{-2}$ , $2.0 \times 10^{-2}$ , $2.2 \times 10^{-2}$ |
| ระยะห่างระหว่างเป้าเคลือบและวัสดุรองรับ (mm)                             | 50  |
| ความร้อนของวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง (Pre-heat Temperature, °C) | 300, 350, 400   |
| กำลังไฟฟ้าขณะทำการเคลือบฟิล์มบาง (watt)                                  | 45  |
| เวลาการเคลือบฟิล์มบาง (นาที)   | 5   |

### 3.2 จำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายในเตาอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

การจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ โดยเลือกฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เวลาในการเคลือบ 5 นาที หลังจากนั้นจำลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ในเตาอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยวัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

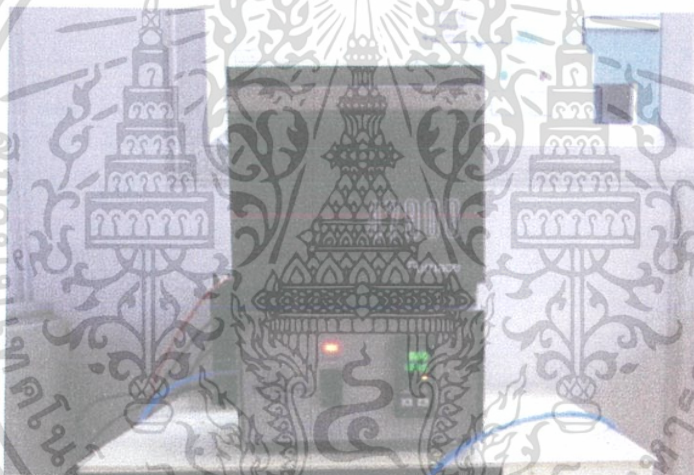
### 3.2.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

#### 1) เตาอบฟิล์มบาง

เตาอบยี่ห้อ Thermolyne รุ่น 47900 Furnace มีระบบควบคุมความร้อนของเตาอบ ดังรูปที่ 3.7 ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 1.1) ส่วนประกอบของเตาอบ

ภายในเตาอบประกอบไปด้วยขดลวดทำความร้อนจำนวน 2 ชุด และมีฉนวนกันความร้อนเพื่อรักษาอุณหภูมิภายในเตาอบให้สม่ำเสมอ โดยมีตัวควบคุมอุณหภูมิเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิแบบสัดส่วน-อินทิเกรต-อนุพันธ์ (Proportional-Integral-Derivative control: PID control) โดยมีเทอร์โมคัปเปิลชนิด K เป็นตัววัดอุณหภูมิภายในเตาอบ โดยการควบคุมแบบสัดส่วนอินทิเกรต-อนุพันธ์ (Proportional-Integral-Derivative control: PID control)

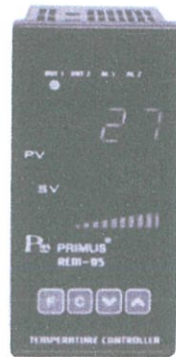


รูปที่ 3.7 องค์ประกอบของเตาอบยี่ห้อ Thermolyne รุ่น 47900 Furnace

#### 1.2) การตั้งค่าอุณหภูมิของเตาอบ

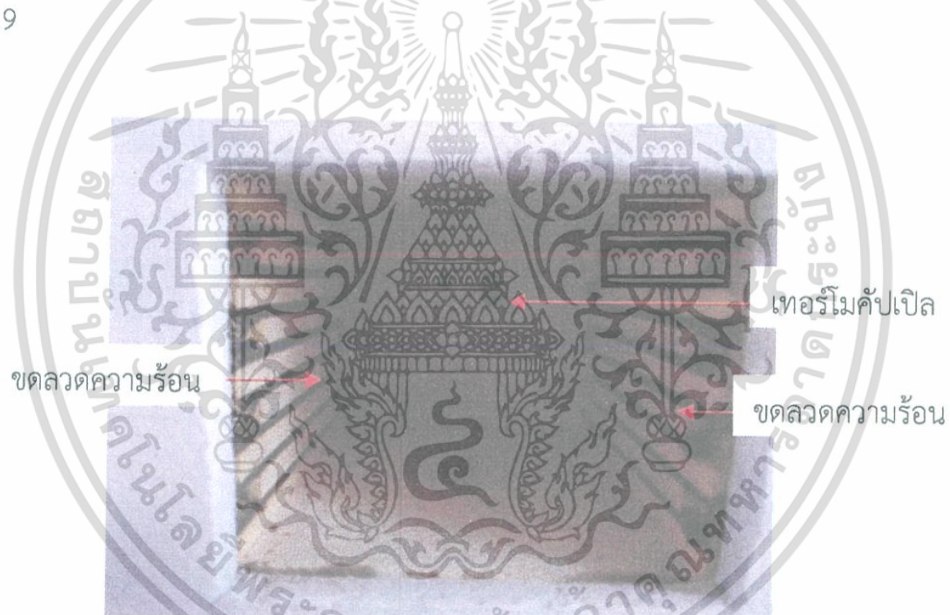
การควบคุมอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การใช้งานทำได้โดยการกดปุ่ม Up Button และ Down Button เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่ต้องการ โดยอุณหภูมิที่ถูกตั้งไว้จะปรากฏออกมาที่จอแสดงผลด้านล่างดังรูปที่ 3.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 จอแสดงผลของเตาอบที่อุณหภูมิสูง

หากต้องการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ให้กดปุ่ม Up Button หรือ Down Button จนกระทั่งอุณหภูมิที่ต้องการแสดงบนจอแสดงผลจึงหยุดกด ในตอนนี้จะเริ่มให้ความร้อนแก่เตาอบ หากอุณหภูมิที่ตั้งใหม่สูงกว่าอุณหภูมิห้องในปัจจุบัน อุณหภูมิของเตาอบถูกรวัดโดยเทอร์โมคัปเปิลที่ตั้งแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 จุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิ และขดลวดความร้อน ภายในช่องความร้อน

### 3.2.2 เงื่อนไขในการทดสอบอุณหภูมิการใช้งานของฟิล์มบาง

1) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 และ 300 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

2) เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิที่ต่าง ๆ เสร็จเรียบร้อยแล้วตามเวลาที่กำหนด รอให้ชิ้นงานเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขของการอบฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์

| ตัวแปร                         | ค่าที่กำหนด                     |
|--------------------------------|---------------------------------|
| อุณหภูมิของการเผา (°C)         | 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 |
| เวลาในการเผาฟิล์มบาง (ชั่วโมง) | 1, 5, 10, 15                    |

### 3.3 วิเคราะห์ผล

การวิเคราะห์ผลจากการวิจัยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนด้วยกัน ดังต่อไปนี้

3.3.1 วิเคราะห์ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบที่  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ ,  $2.0 \times 10^{-2}$  และ  $2.2 \times 10^{-2}$  mbar ให้ความร้อนกับวัสดุรองรับที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 15 นาที ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง และเคลือบฟิล์มบาง 5 นาที มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1) วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบาง โดยมีสภาวะการทดสอบ โดยใช้ Cu-K $\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์กำหนดให้มุมวัดอยู่ในช่วง 20-80 องศา โดยสเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกลงในรูปแบบของ X-ray Diffraction Pattern โดยอ่านค่ามุมที่ตำแหน่งความเข้มสูงโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานอ้างอิงของแฟ้ม JCPDS เพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มต่อไป นอกจากนี้ยังใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกประกอบกัน ศึกษาโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ศูนย์วิจัยทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) เพื่อศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง การจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างฟิล์มบาง

2) วิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบโครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะเคมีหรือสถานะออกซิเดชันของอะตอม ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนเปกโทรสโคปี (ศูนย์บริการวิเคราะห์และทดสอบ วิทยาลัยปิโตรเลียม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า เพื่อหาความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะโดยใช้เครื่องวัดสมบัติทางไฟฟ้า (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)

4) วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 วิเคราะห์ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกจำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 และ 300 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- 1) วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางโดยมีสถานะในการทดสอบ โดยใช้ Cu-K $\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์กำหนดให้มุมวัดอยู่ในช่วง 10-80 องศา สเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกอยู่ในรูปแบบของ X-ray Diffraction Pattern โดยอ่านค่ามุมที่ตำแหน่งความเข้มสูงโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานอ้างอิงของแฟ้ม JCPDS เพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มต่อไป
- 2) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกประกอบกัน ศึกษาโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาสัญญาณและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ความหนาของฟิล์มบาง การจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างฟิล์มบาง
- 3) วิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบโครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะเคมีหรือสถานะออกซิเดชันของอะตอม ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนเปกโทรสโคปี
- 4) วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแพคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า

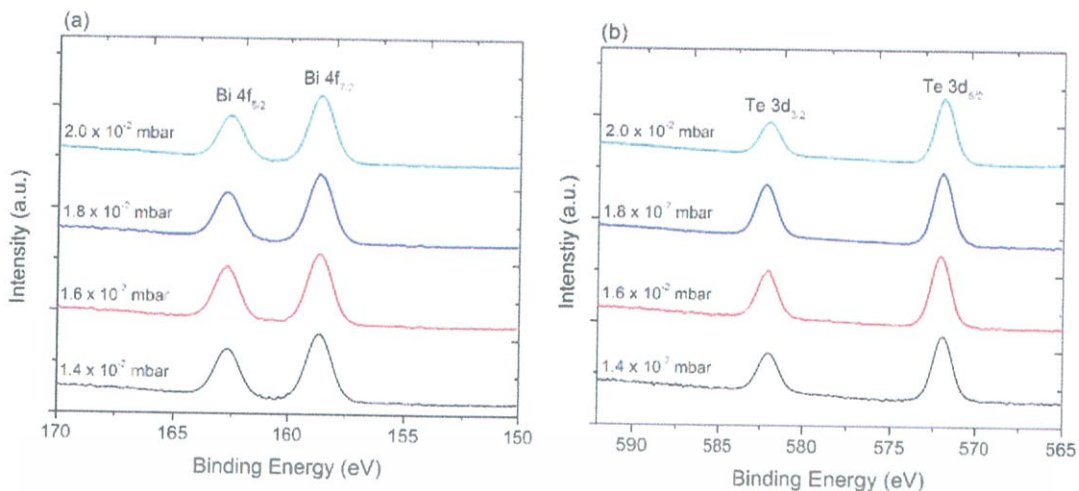
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ผลการวิจัยและการอธิบายผลของอุณหภูมิของวัสดุรองรับ และความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์

ในบทนี้จะนำเสนอผลการวิจัยและการอธิบายผลของอุณหภูมิของวัสดุรองรับที่  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  และความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ด้วยเทคนิคซีแมกนิตรอนสเปกโตรสโกปี เพื่อศึกษาอิทธิของอุณหภูมิของวัสดุรองรับและความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่มีผลคุณสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางเชิงไฟฟ้าและวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ ตามลำดับ

### 4.1 วิเคราะห์อัตราส่วนทางเคมีด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์และเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

ผลของความดันการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ ได้ถูกตรวจสอบด้วยเครื่องวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ พบว่า สเปกตรัม XPS ของ บิสมีทและเทลลูเรียมมีพลังงานยึดเหนี่ยวที่ตำแหน่ง Bi  $4f_{7/2}$ , Bi  $4f_{5/2}$  และ Te  $3d_{5/2}$ , Te  $3d_{3/2}$  ดังรูปที่ 4.1(a) และ 4.1(b) ตามลำดับ จากนั้นนำสเปกตรัม XPS ของบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ไปหาพื้นที่ใต้กราฟเพื่อหาปริมาณสารสัมพันธ์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.1 พบว่าการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 55.46, 57.01 และ 60.98 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากการเพิ่มความดันของการเคลือบฟิล์มบางจะทำให้ระบบมีความหนาแน่นของก๊าซอาร์กอนมากขึ้น ทำให้ความน่าจะเป็นของอะตอมของบิสมีทและเทลลูเรียมเกิดการชนระหว่างอนุภาคของก๊าซที่ใส่เข้าไปมากขึ้น เมื่ออะตอมของก๊าซอาร์กอนที่ใส่เข้าไปมีมากขึ้น จึงไปขัดขวางอะตอมของบิสมีท (Bi=143pm) ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของเทลลูเรียม (Te=123pm) จึงทำให้อะตอมของบิสมีทตกลงมาเคลือบบนวัสดุรองรับน้อยลง ทำให้อะตอมของเทลลูเรียมมีปริมาณมากขึ้นและเปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมมีค่ามากที่สุด มีค่าเท่ากับ 60.98 เปอร์เซ็นต์ เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางที่ความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางที่ความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar เปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมมีค่าลดลง มีค่าเท่ากับ 58.18 เปอร์เซ็นต์ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณก๊าซอาร์กอนที่มากเกินไปทำให้ไปขัดขวางอะตอมของทั้งบิสมีทและเทลลูเรียมจึงทำให้ปริมาณของเทลลูเรียมมีค่าลดลง [33]



รูปที่ 4.1 (a) สเปกตรัม XPS ของบิสมัท, (b) สเปกตรัม XPS ของเทลลูเรียมของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารสัมพันธ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์วัดด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

| ความดันการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (mbar) | บิสมัท (at.%) | เทลลูเรียม (at.%) |
|--|---------------|-------------------|
| $1.4 \times 10^{-2}$                           | 43.97         | 55.46             |
| $1.6 \times 10^{-2}$                           | 42.12         | 57.01             |
| $1.8 \times 10^{-2}$                           | 39.53         | 60.98             |
| $2.0 \times 10^{-2}$                           | 44.44         | 58.18             |

ตารางที่ 4.2 ปริมาณสารสัมพันธ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์วัดด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

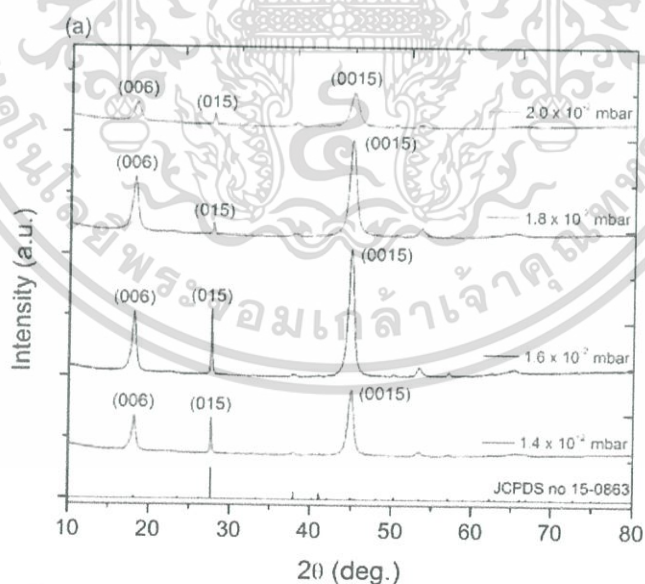
| ความดันการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (mbar) | บิสมัท (at.%) | เทลลูเรียม (at.%) |
|--|---------------|-------------------|
| $1.4 \times 10^{-2}$                           | 43.14         | 56.77             |
| $1.6 \times 10^{-2}$                           | 42.58         | 57.42             |
| $1.8 \times 10^{-2}$                           | 40.79         | 59.21             |
| $2.0 \times 10^{-2}$                           | 41.30         | 58.70             |

นอกจากนั้นได้ทำการวัดอัตราส่วนทางเคมีด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.2 พบว่า เปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 56.77, 57.42 และ 59.21 เปอร์เซ็นต์ เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar ตามลำดับ และเปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมมีค่าลดลง มีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าเท่ากับ 58.18 เปอร์เซ็นต์ เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางที่ความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ซึ่งผลจากการวัดด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์มีความสอดคล้องกับการวัดด้วยเครื่องมือวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์

#### 4.2 วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบที่ความดันของการเคลือบ  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar เมื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยทำการวัดมุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 20 องศา ถึง 80 องศา แสดงได้ดังรูปที่ 4.2 ผลจากการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบที่ความดันของการเคลือบ  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar พบว่า ความเข้มของการเลี้ยวเบนของฟิล์มบาง ที่มุม  $2\theta$  มีค่าตรงกับมุม 18.06, 27.63 และ 53.44 องศา ซึ่งตรงกับระนาบโครงสร้างผลึก (006), (015) และ (0015) ระนาบโครงสร้างผลึกที่มีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ 00l ประกอบไปด้วยระนาบโครงสร้างผลึก (006) และ (0015) ที่เด่นชัดที่สุด เมื่อเคลือบฟิล์มบางด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar อย่างไรก็ตามฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar โครงสร้างระนาบ 00l มีค่าลดลง เนื่องจาก ความน่าจะเป็นของการชนกันระหว่างอนุภาคของบิสมีทเทลลูไรด์กับโมเลกุลของก๊าซเพิ่มขึ้นทำให้พลังงานจลน์ของอะตอมมีค่าลดลงจึงทำให้อนุภาคมีพลังงานไม่เพียงพอในการรวมตัวกันเป็นโครงสร้างผลึกสอดคล้องกับงานวิจัยของ Z. Saroukhani และคณะ [34]



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์เคลือบที่ความดันของการเคลือบ  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS 15-0863)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำผลของ XRD ไปคำนวณหาค่า Crystallite size ของระนาบโครงสร้างผลึก (0015) โดยใช้สมการของ Debye-Scherrer แสดงได้ดังสมการที่ 4.1

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (4.1)$$

- เมื่อ D คือ Crystallite size (nm)  
 k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.9  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ Cu-K $\alpha$  มีค่าเท่ากับ 0.154056 nm  
 $\beta$  คือ ความกว้างกึ่งหนึ่งของพีกที่มีความเข้มสูงสุด (Full width at half maximum, FWHM)  
 $\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน

จากการคำนวณ Crystallite size ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ที่ระนาบโครงสร้างผลึก (0015) โดยใช้สมการที่ 4.1 ผลจากการคำนวณสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.3 พบว่า ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มี Crystallite size ลดลงจาก 10.82, 10.91, 9.24, และ 7.57 nm ตามลำดับ โดยฟิล์มบางที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีค่า Crystallite size น้อยที่สุด เนื่องจากฟิล์มบางที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบที่สูงทำให้การรวมตัวกันของอะตอมของบิสมัทเทลลูไรด์มีค่าลดลง

ตารางที่ 4.3 Crystallite size ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ระนาบโครงสร้างผลึก (0015) ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบต่าง ๆ

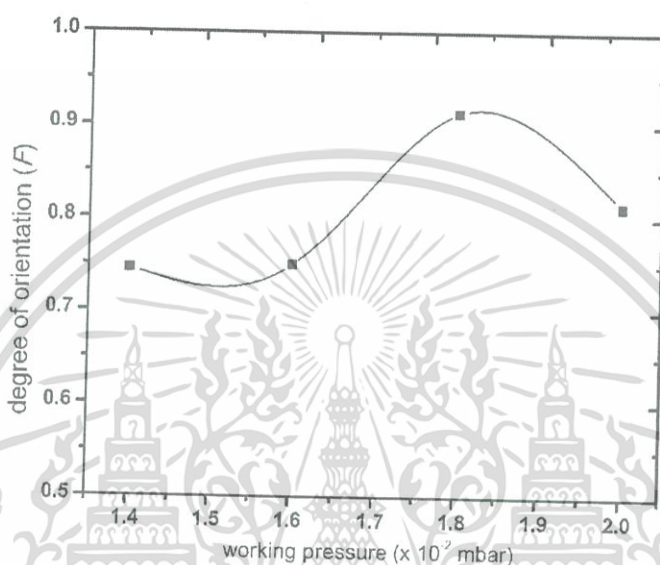
| ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง<br>(mbar) | $2\theta$ | FWHM (rad) | Crystallite size<br>(nm) |
|---------------------------------------|-----------|------------|--------------------------|
| $1.4 \times 10^{-2}$                  | 22.47     | 0.82938    | 10.82                    |
| $1.6 \times 10^{-2}$                  | 22.42     | 0.82257    | 10.91                    |
| $1.8 \times 10^{-2}$                  | 22.42     | 0.99422    | 9.24                     |
| $2.0 \times 10^{-2}$                  | 22.47     | 1.18551    | 7.57                     |

จากผลของ XRD สามารถหาค่า degree of (00l) orientation โดยใช้สมการของ Lotgering สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$F = \frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{hkl}} \quad (4.2)$$

เมื่อ  $F$  คือ degree of (00 $l$ ) orientation  
 $\sum I_{00l}$  คือ ผลรวมความเข้มของระนาบโครงสร้างผลึก 00 $l$   
 $\sum I_{hkl}$  คือ ผลรวมความเข้มของระนาบโครงสร้างผลึก  $hkl$



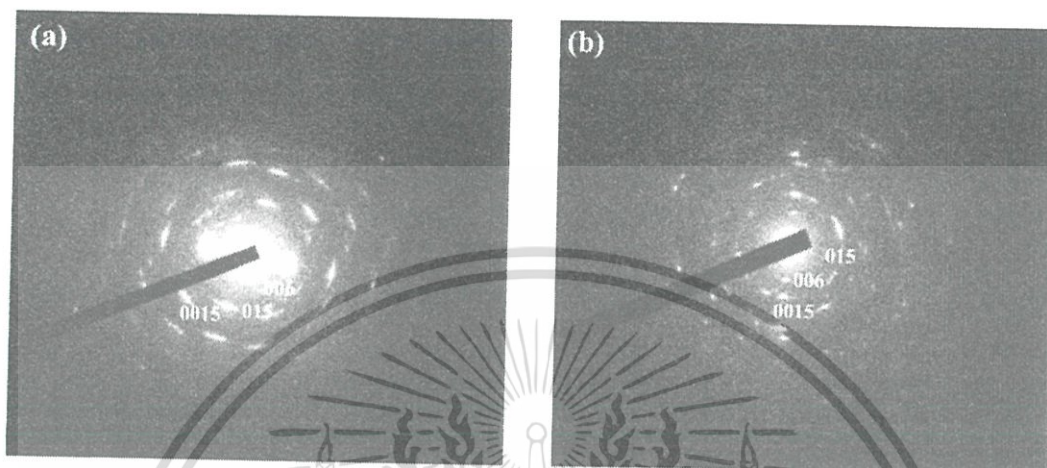
รูปที่ 4.3 Degree of (00 $l$ ) orientation ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar

Degree of (00 $l$ ) orientation ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar เมื่อคำนวณจากสมการที่ 4.2 แสดงได้ดังรูปที่ 4.3 พบว่า ฟิล์มบางที่ถูกเคลือบที่ความดันการทำงาน  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar จะมีค่า degree of (00 $l$ ) orientation เพิ่มขึ้นจาก 0.745, 0.750 และ 0.913 ตามลำดับ และมีค่า degree of (00 $l$ ) orientation ลงลง มีค่าเท่ากับ 0.813 เมื่อเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์

#### 4.3 วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

รูปที่ 4.4 แสดงการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องผ่าน การวิเคราะห์ได้เลือกฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ตามลำดับ พบว่า ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์มีลักษณะการจัดเรียงตัวกันในระนาบโครงสร้างผลึก (006), (015) และ (0015) โดยฟิล์มบางที่ถูกเคลือบด้วยความดันนี้ เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้นของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar จะมีความสว่างของระนาบ (006) และ (0015) สูงกว่าฟิล์มบางที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar แสดงว่าระนาบโครงสร้างผลึกที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar มีระนาบโครงสร้างผลึกที่สูงกว่า ซึ่งสองคล้องกับผลการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.2



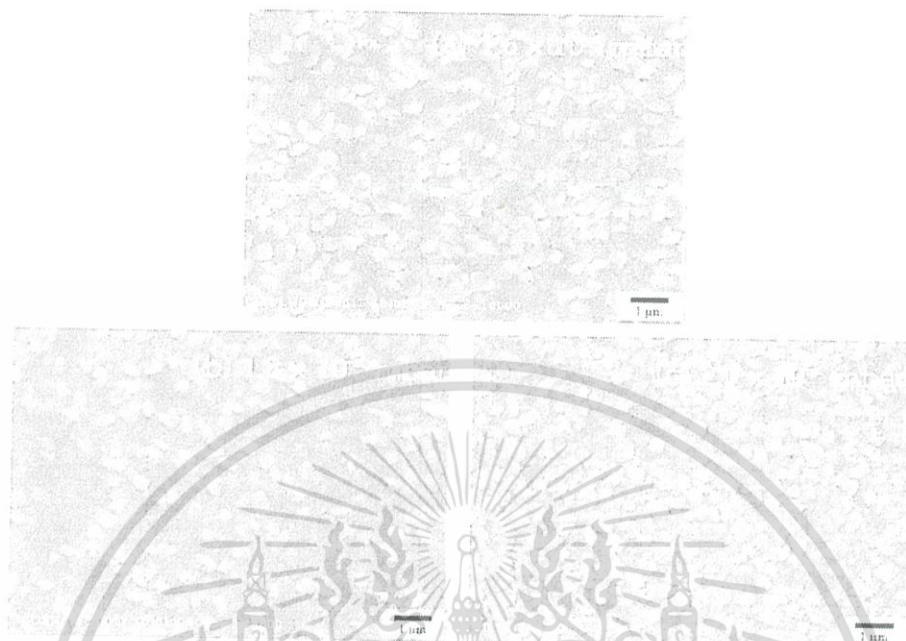
รูปที่ 4.4 ลักษณะทางโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกละเอียดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความดันของการเคลือบฟิล์มบาง (a)  $1.8 \times 10^{-2}$  และ (b)  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar

#### 4.4 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว และความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างผลึกและความหนาของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบที่ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง (a)  $1.6 \times 10^{-2}$ , (b)  $1.8 \times 10^{-2}$  และ (c)  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ได้ถูกละเอียดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F โดยลักษณะพื้นผิวสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.5 พบว่า ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้นเมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางที่ความดันของการเคลือบสูงขึ้น ความขรุขระมากที่สุดเมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางที่ความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ดังรูปที่ 4.5(c) จากรูปที่ 4.6 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มบางที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar พบว่า ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์มีการเกาะกันของฟิล์มบางแบบ island-growth model ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Deng และคณะ [31], J.X. Zhang และคณะ [35] ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีความหนาประมาณ  $1 \mu\text{m}$  ฟิล์มบางที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar ฟิล์มบางจะมีการจัดเรียงตัวกันขนานกับวัสดุรองรับ โดยลักษณะโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็นแบบเฮกซะโกนอลที่มีการจัดเรียงตัวซ้อนทับกัน ซึ่งมีการจัดเรียงตัวกันของอนุภาค แบบ AB แสดงได้ดังรูปที่ 4.6(b) อย่างไรก็ตาม ฟิล์มบางที่ถูกเคลือบที่ความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จัดเรียงตัวกันของฟิล์มบางที่ไม่สมบูรณ์ ดังรูปที่ 4.6(c) ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากการใช้ความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่สูงเกินไปนั่นเอง



รูปที่ 4.5 ภาพพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ (a)  $1.6 \times 10^{-2}$ , (b)  $1.8 \times 10^{-2}$  และ (c)  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ตามลำดับ

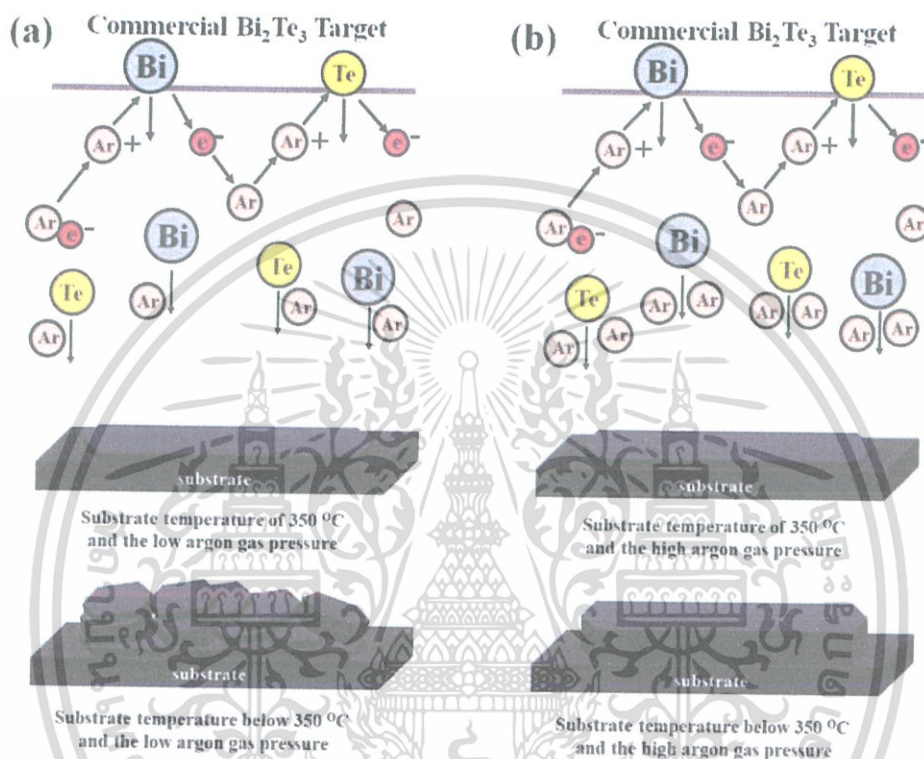


รูปที่ 4.6 ภาพพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ (a)  $1.6 \times 10^{-2}$ , (b)  $1.8 \times 10^{-2}$  และ (c)  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปได้ว่า การเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ให้ได้ปริมาณสารสัมพันธ์ระหว่างบิสมีทและเทลลูเรียมเป็น 2 : 3 และระนาบโครงสร้างผลึก 001 สูงด้วยนั้น ต้องควบคุมความดันของการเคลือบฟิล์มบาง เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์จริง

แบบจำลองการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกของบิสมีทเทลลูไรด์แบบ 001 สามารถอธิบายพฤติกรรมการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกได้ ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 การจัดเรียงระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 001 ที่สูงของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ เมื่อ (a) ใช้ความดันของการเคลือบฟิล์มบางต่ำ (b) ความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่เหมาะสม

การเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์วัสดุรองรับจำเป็นต้องให้ความร้อนก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 350 °C เพื่อทำให้วัสดุรองรับมีพลังงานพื้นผิวต่ำ (surface lowest energy) เนื่องจากการให้ความร้อนก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางทำให้วัสดุรองรับมีอุณหภูมิเริ่มต้นที่มากพอที่จะทำให้ฟิล์มบางชั้นแรกมีการจัดเรียงตัวกันของระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 001 จากนั้นอุณหภูมิของวัสดุรองรับจะค่อย ๆ ลดลง กลไกต่อมาที่มีผลต่อการจัดเรียงตัวกันของระนาบโครงสร้างผลึกจึงเป็นความดันของการเคลือบฟิล์มบาง ความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่  $1.4 \times 10^{-2}$  mbar อนุภาคของของสารเคลือบที่ตกลงมายังวัสดุรองรับยังมีพลังงานมากพอที่จะมีการจัดเรียงกันของระนาบโครงสร้างผลึก จึงมีลักษณะการจัดเรียงตัวกันของอนุภาคแบบสุ่ม แสดงได้ดังรูปที่ 4.7(a) อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางที่ความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar ความหนาแน่นของก๊าซอาร์กอนมีมากขึ้นและความน่าจะเป็นของการชนกันระหว่างก๊าซอาร์กอนและอนุภาคของสารเคลือบเพิ่มขึ้นส่งผลให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคของสารเคลือบมีพลังงานจลน์ต่ำ เมื่อตกลงมาบนชั้นแรกของฟิล์มบางที่มีโครงสร้างผลึก 00l อนุภาคของสารเคลือบจึงมีพลังงานไม่มากพอที่จะแพร่กระจายหรือรวมกันของอนุภาคแบบสุ่ม ดังนั้นฟิล์มบางจึงมีลักษณะการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกแบบ 00l แสดงดังรูปที่ 4.7(b) ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Z. Saroukhani และคณะ [34], M. Ashida และคณะ [36]

#### 4.5 วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้า

ฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีความหนาประมาณ  $1 \mu\text{m}$  เมื่อนำไปวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง เพื่อหาความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration), ความคล่องตัวของพาหะ (carrier mobility) และสภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) แสดงได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์โดยใช้เครื่อง Versalab เทียบกับอัตราส่วนทางเคมีของเทลลูเรียม

| ความดันการเคลือบฟิล์มบาง (mbar) | Te content (at.%) | ความหนาแน่นของพาหะ ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) | ความคล่องตัวของพาหะ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) | สภาพการนำไฟฟ้า ( $\times 10^3 \text{ S/cm}$ ) |
|---------------------------------|-------------------|---|---|---|
| $1.6 \times 10^{-2}$            | 57.01             | 9.42  | 39.9  | 6.02  |
| $1.8 \times 10^{-2}$            | 60.98             | 7.87  | 118.0   | 14.90   |
| $2.0 \times 10^{-2}$            | 58.18             | 9.10  | 25.8  | 3.76  |

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ค่าความหนาแน่นของพาหะสอดคล้องกับความบกพร่องของผลึก ในกรณีที่ความบกพร่องของผลึกมากจะทำให้มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระมากและทำให้ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometric) ของบิสมีทเทลลูไรด์มีอัตราส่วนไม่เป็น 2:3 จะเห็นได้ว่าฟิล์มบางที่ถูกเคลือบที่ความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ซึ่งมีปริมาณสารสัมพันธ์ไม่เป็น 2:3 จะมีค่าความหนาแน่นของพาหะ  $9.42 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  และ  $9.10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ที่สูงกว่าฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 2:3 ค่าความหนาแน่นของพาหะ มีค่าเท่ากับ  $7.87 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ดังนั้น สรุปได้ว่า ปริมาณสารสัมพันธ์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ โดยที่ความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มบางที่มีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 2:3 จะมีค่าน้อยกว่าฟิล์มบางที่มีปริมาณสารสัมพันธ์ไม่เป็น 2:3 สอดคล้องกับงานวิจัยของ P.H. Le และคณะ [37], P.H. Le และคณะ [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าสภาพคล่องของพาหะ  $39.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  และ  $25.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ตามลำดับ สภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าน้อย เนื่องจากการจัดเรียงตัวกันของโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบและมีขนาดเกรนเล็ก จึงทำให้ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะภายในโครงสร้างผลึก สองคล่องกับงานวิจัยของ Y. Deng และคณะ [31] สำหรับฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าสภาพคล่องของพาหะสูง มีค่าเท่ากับ  $118.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  เนื่องจากฟิล์มมีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ 001 ที่สูง ส่งผลให้พาหะอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ดีตามระนาบ ab จึงทำให้สภาพคล่องของพาหะมีค่าสูงตามไปด้วย นอกจากนี้ การที่ฟิล์มบางมีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 2:3 ก็มีส่วนทำให้สภาพคล่องของพาหะมีค่าสูงเช่นกัน ซึ่งสองคล่องกับงานวิจัยของ A. Li Bassi และคณะ [38] ที่กล่าวไว้ว่า การเคลือบฟิล์มบางให้มีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 2:3 ทำให้มีค่าสภาพคล่องของพาหะสูง เมื่อเทียบกับฟิล์มบางที่มีปริมาณสารสัมพันธ์ไม่เป็น 2:3 จากผลของสภาพคล่องของพาหะพบว่าฟิล์มบางที่มีทั้งลักษณะระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 001 และมีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 2:3 ส่งผลให้สภาพคล่องของพาหะมีค่าสูง

วิเคราะห์ค่าสภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ โดยใช้เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแสดงได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ โดยวัดที่อุณหภูมิห้องถึง  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$

| ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง (mbar) | อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | สภาพการนำไฟฟ้า ( $\times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ) | สัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\mu\text{V/K}$ ) | เพาเวอร์แฟกเตอร์ ( $\times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ ) |
|------------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------------|--|
| $1.6 \times 10^{-2}$               | 50                              | 6.02   | -90.0                                 | 4.88   |
|                                    | 100                             | 6.89   | -91.0                                 | 5.70   |
|                                    | 150                             | 7.35   | -97.5                                 | 6.97   |
|                                    | 200                             | 7.46   | -91.1                                 | 7.31   |
|                                    | 250                             | 5.59   | -124                                  | 8.57   |
|                                    | 300                             | 2.83   | -127                                  | 4.56   |
| $1.8 \times 10^{-2}$               | 50                              | 14.90  | -76.0                                 | 8.62   |
|                                    | 100                             | 14.84  | -79.7                                 | 9.43   |
|                                    | 150                             | 14.79  | -84.0                                 | 10.40  |
|                                    | 200                             | 14.64  | -85.9                                 | 10.80  |
|                                    | 250                             | 11.96  | -96.6                                 | 11.20  |
|                                    | 300                             | 11.50  | -104                                  | 12.50  |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ผลการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ โดยวัดที่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C (ต่อ)

| ความดันของการเคลือบฟิล์มบาง (mbar) | อุณหภูมิ (°C) | สภาพการนำไฟฟ้า ( $\times 10^{-3}$ S/cm) | สัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\mu\text{V/K}$ ) | เพาเวอร์แฟกเตอร์ ( $\times 10^{-3}$ W/mK <sup>2</sup> ) |
|------------------------------------|---------------|---|---------------------------------------|---|
| $2.0 \times 10^{-2}$               | 50            | 3.76                                    | -167                                  | 8.55  |
|                                    | 100           | 3.27                                    | -178                                  | 10.20   |
|                                    | 150           | 3.47                                    | -167                                  | 9.72  |
|                                    | 200           | 3.41                                    | -160                                  | 8.73  |
|                                    | 250           | 3.44                                    | -150                                  | 7.73  |
|                                    | 300           | 3.46                                    | -144                                  | 7.21  |

สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับค่าหนาแน่นของพาหะ (carrier concentration) และค่าสภาพคล่องของพาหะ (carrier mobility) ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ 4.3

$$\sigma = neu$$

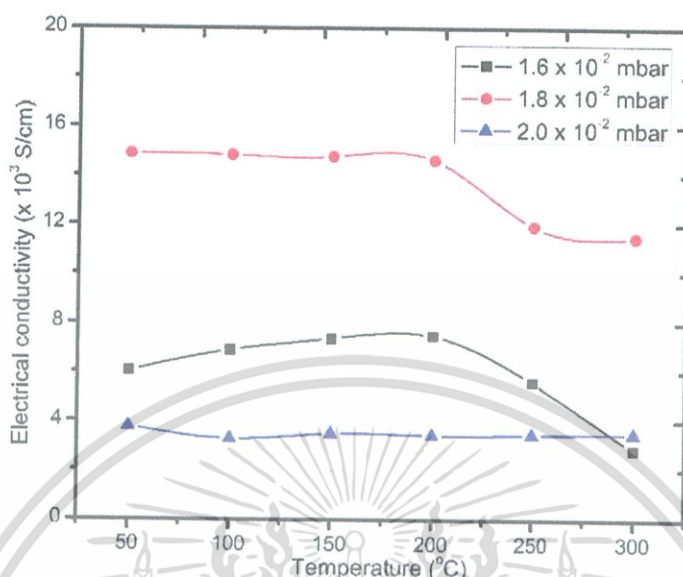
(4.3)

เมื่อกำหนด

- $n$  คือ ความหนาแน่นของพาหะ ( $\text{cm}^{-3}$ )
- $e$  คือ ประจุของอิเล็กตรอน (C)
- $u$  คือ สภาพคล่องของพาหะ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )

จากสมการที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ที่นำไฟฟ้าได้ดี ควรมีความหนาแน่นของพาหะ ( $n$ ) มากและมีความคล่องของพาหะ ( $u$ ) ในการเคลื่อนที่ได้ดี รูปที่ 4.8 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar พบว่า ฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าสภาพคล่องของพาหะมากที่สุด ส่งผลให้สภาพการนำไฟฟ้ามีค่าสูงสุด มีค่าเท่ากับ  $14.90 \times 10^{-3}$  S/cm ที่อุณหภูมิ 50 °C จากผลของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ที่มีระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 001 จะช่วยให้การเคลื่อนที่ของพาหะในระนาบ ab ได้ดีขึ้น ทำให้ความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะและสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar ซึ่งมีระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 001 ที่สูง มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าลดลงที่อุณหภูมิ 250 – 300 °C เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิในการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าทำให้ความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะลดลงเกิดจากโฟนอนจำนวนมากถูกกระตุ้นอาจทำให้เกิดการกระเจิงของพาหะที่อุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้สภาพการนำไฟฟ้าลดลง ฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์มีพฤติกรรมเป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาดเห็นาไปเซบระเขอนตนาการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลหะเนื่องจากมีช่องว่างแถบพลังงานที่แคบจึงทำให้มีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง ดังนั้น สภาพนำการไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่มีระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 00l จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ



รูปที่ 4.8 สภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar

สัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผันตามค่าพารามิเตอร์ของการกระเจิง (scattering parameter) และแปรผกผันกับความหนาแน่นของพาหะ (carrier concentration) สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 4.4

$$S = \frac{k_B}{e} (s - \ln n) + C_1 \quad (4.4)$$

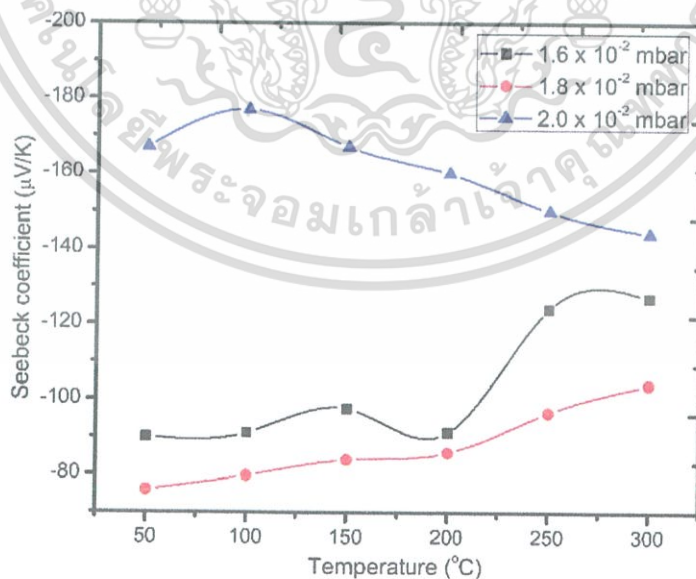
เมื่อกำหนดให้  $k_B$  คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์ (Boltzmann constant)  
 $h$  คือ ค่าคงที่พลังค์ Planck's constant  
 $s$  คือ พารามิเตอร์ของการกระเจิง (scattering parameter)  
 $C_1$  คือ ค่าคงที่

จากรูปที่ 4.9 แสดงสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของกาเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ตามลำดับ ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 50 – 300 °C พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นลบ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยมีพาหะส่วนมากเป็นอิเล็กตรอน ฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากที่สุดมีค่าเท่ากับ  $-178 \mu\text{V/K}$  ที่อุณหภูมิ 100 °C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 150 – 300 °C สัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงแบบเป็นเชิงเส้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง เนื่องจากมีจำนวนขอบเกรน (grain boundary) ที่มากมาเรียงต่อกันดังรูปที่ 4.6(c) จึงทำให้ขอบเกรนไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะในระนาบ ab ส่งผลให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำกว่าฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar ซึ่งฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar มีระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 00l ที่สูงกว่าจึงส่งผลให้การเคลื่อนที่ของพาหะได้ดี เนื่องจากระนาบโครงสร้างผลึกแบบ 00l จะไปช่วยลดการเชื่อมต่อกันของขอบเกรน ดังแสดงในรูปที่ 4.6(b) นอกจากนี้สัมประสิทธิ์ซีเบคยังขึ้นอยู่กับพาหะข้างน้อย ดังสมการที่ 4.5

$$S_t = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_t} \quad (4.5)$$

เมื่อกำหนดให้  $S_t$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)  
 $S_n$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคของอิเล็กตรอน (Seebeck coefficient for electrons)  
 $S_p$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคของโฮล (Seebeck coefficient for holes)  
 $\sigma_t$  คือ สภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity)  
 $\sigma_n$  คือ สภาพการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอน (electrical conductivity for electrons)  
 $\sigma_p$  คือ สภาพการนำไฟฟ้าโฮล (electrical conductivity for holes)

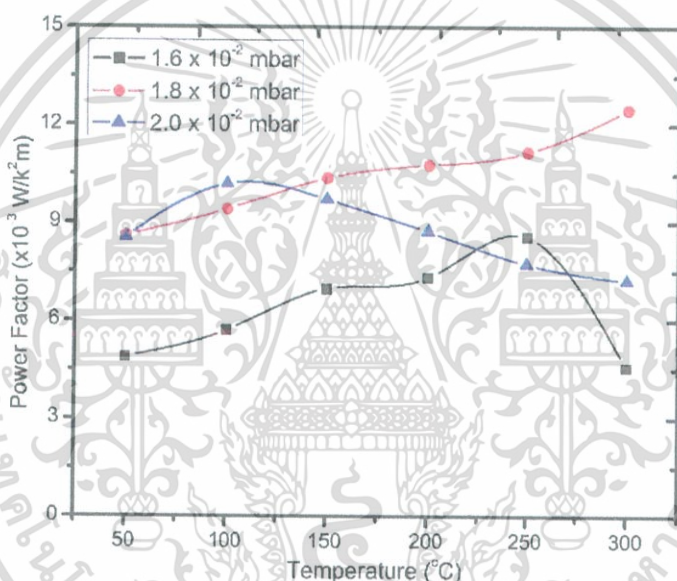


รูปที่ 4.9 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของพหุขั้วน้อยที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้น เนื่องจากการลดลงของสภาพการนำไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

จากรูปที่ 4.10 แสดงค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar วัดที่อุณหภูมิ 50 – 300 °C พบว่า ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar ที่อุณหภูมิห้อง มีเท่ากับ  $8.6 \times 10^{-3}$  W/m.K<sup>2</sup> เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์จะเพิ่มขึ้น และมีค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าสูงสุด มีค่าเท่ากับ  $12.50 \times 10^{-3}$  W/m.K<sup>2</sup> ที่อุณหภูมิ 300 °C



รูปที่ 4.10 ค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

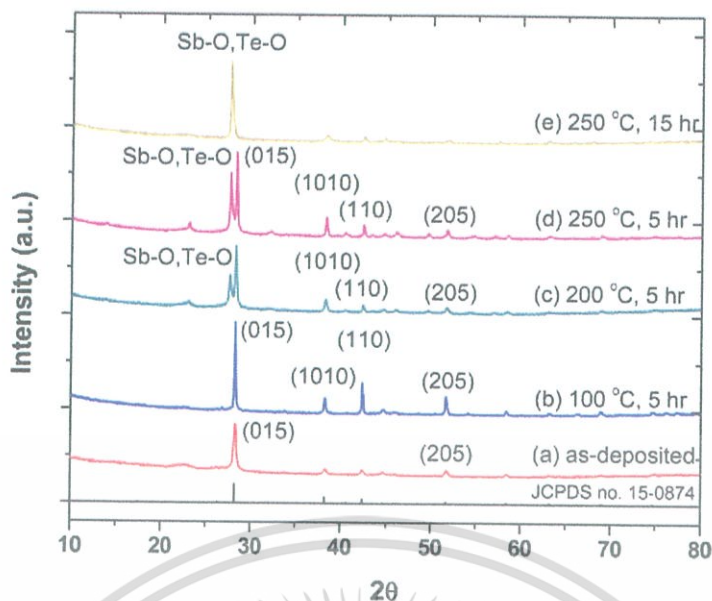
### ผลการวิจัยและการอภิปรายผลของอุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางต่อการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์

ในบทนี้จะนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลของอุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางต่อการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ เมื่อนำฟิล์มบางที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 และ 250 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อทำการศึกษามูลของอุณหภูมิการใช้งานฟิล์มบางและการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ต่อสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้า วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตามลำดับ

#### 5.1 วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 และ 250 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ ลักษณะทางโครงสร้างผลึกเมื่อทำการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ มุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 10 ถึง 80 องศา แสดงได้ดังรูปในภาคผนวก ก. หลังจากนั้นได้ทำการเลือกฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่ 100 °C 5 ชั่วโมง, 200 °C 5 ชั่วโมง, 250 °C 5 ชั่วโมง และ 250 °C 15 ชั่วโมง เพื่อนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้าง สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 5.1

จากรูปที่ 5.1(a) แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited) โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโพลีคริสตัลไลน์ (polycrystalline structure) และมีการจัดเรียงตัวในระนาบ (015) ตรงกับมุม  $2\theta$  เท่ากับ 28.23 องศา เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS no. 15 - 0874 เมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบางเพื่อจำลองการใช้งานภายในเตาอบ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยระนาบโครงสร้างผลึกที่มีการจัดเรียงตัวกันในระนาบ (015), (1010), (110) และ (205) ตรงกับมุม  $2\theta$  เท่ากับ 38.30, 28.23, 42.38 และ 51.69 องศา ตามลำดับ



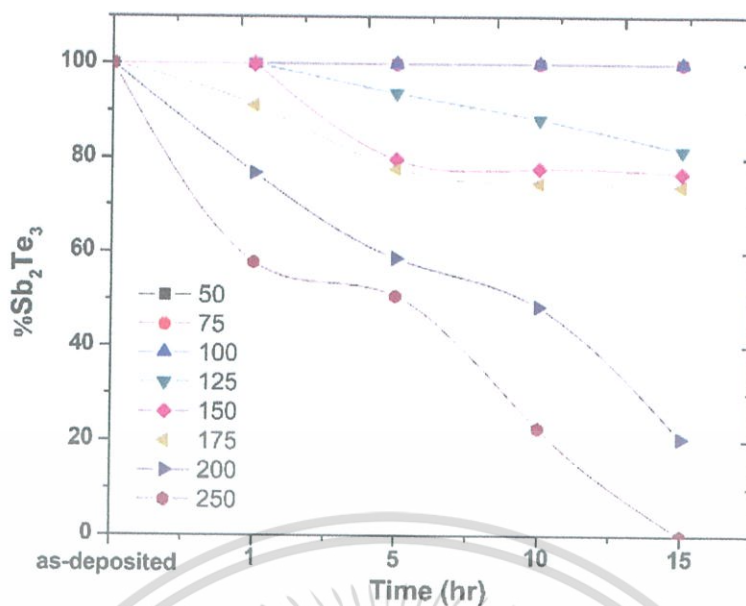
รูปที่ 5.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ (a) ad-deposited, (b) 100 °C 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C 5 ชั่วโมง, (d) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C 15 ชั่วโมง เทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS no. 15 - 0874

เมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบาง 200 และ 250 °C 5 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางมีเฟสออกไซด์คู่กับเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์เกิดขึ้น ซึ่งเฟสออกไซด์ตรงกับมุม  $2\theta$  ในช่วง 27.4 – 27.6 องศา เฟสออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่สูงกว่า 100 °C สิ่งเกิดได้จากรูปภาคผนวก ก. เฟสออกไซด์จะประกอบไปด้วย แอนติโมนีออกไซด์ (Sb-O) และเทลลูเรียมออกไซด์ (Te-O) นอกจากนั้นเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์จะเปลี่ยนเป็นเฟสออกไซด์สมบูรณ์ เมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบาง 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 5.1(e)

ตารางที่ 5.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์ เมื่อทำการจำลองการใช้งานที่อุณหภูมิในช่วง 50 – 250 °C เป็นเวลา 1 – 15 ชั่วโมง

| เวลา<br>(ชั่วโมง)                              | อุณหภูมิ (°C) |     |     |       |       |       |       |       |
|--|---------------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 50            | 75  | 100 | 125   | 150   | 175   | 200   | 250   |
| % เฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์ ( $Sb_2Te_3$ phase) |               |     |     |       |       |       |       |       |
| as-deposited                                   | 100           | 100 | 100 | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 1  | 100           | 100 | 100 | 100   | 100   | 91.18 | 76.79 | 57.81 |
| 5  | 100           | 100 | 100 | 93.81 | 79.74 | 77.79 | 59.00 | 51.00 |
| 10   | 100           | 100 | 100 | 88.27 | 77.77 | 74.62 | 48.47 | 22.75 |
| 15   | 100           | 100 | 100 | 81.65 | 76.80 | 73.97 | 20.53 | 0     |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



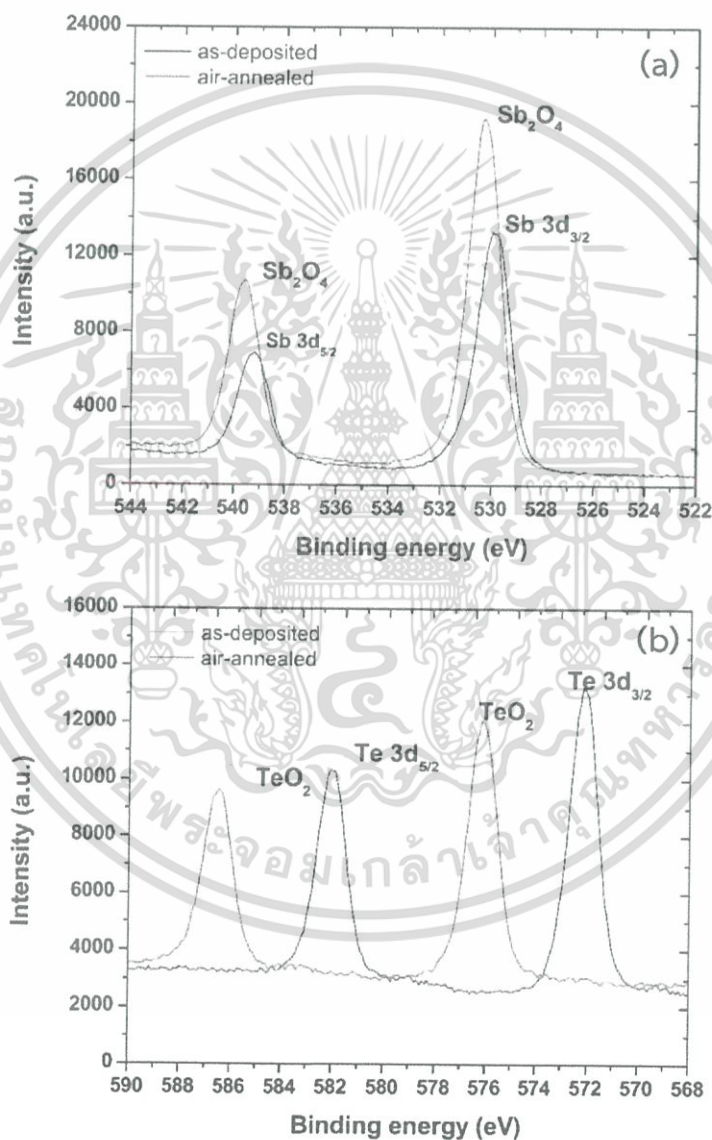
รูปที่ 5.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์ เมื่อทำการจำลองการใช้งานโดยให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, และ 250 °C เวลา 1, 5, 10, และ 15 ชั่วโมง

ตารางที่ 5.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์ เมื่อทำการจำลองการใช้งาน เมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 และ 250 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่า ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานที่อุณหภูมิ 50, 75 และ 100 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานมีเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 125 และ 150 °C เวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานมีเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ เช่นกัน แต่เมื่อจำลองการใช้งานโดยเพิ่มเวลาให้มากขึ้นเป็น 5, 10, และ 15 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางมีเฟสออกไซด์เกิดขึ้นและเฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์ลดลงเมื่อเวลามากขึ้น โดยฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานที่อุณหภูมิ 125 และ 150 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง จะมีเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์ลดลง มีค่าเท่ากับ 81.65 และ 76.80 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เมื่อจำลองการใช้งานโดยให้ความร้อนกับฟิล์มบางสูงขึ้นเป็น 175 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์มีค่าเท่ากับ 91.18, 77.79, 74.73, และ 73.97 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อจำลองการใช้งานฟิล์มบางที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C ฟิล์มบางมีเฟสออกไซด์คงที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงถึงแม้จะมีการเพิ่มเวลาการใช้งาน และเมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบางสูงขึ้นเป็น 200 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, และ 15 ชั่วโมง เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์ลดลงมีค่าเท่ากับ 76.79, 58.76, 48.47, และ 20.53 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และเมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบางสูงขึ้นเป็น 250 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, และ 15 ชั่วโมง เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์ลดลงมีค่าเท่ากับ 57.81, 50.78, 22.75, และ 0 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แสดงว่า ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 °C จะทำให้เกิดเฟสออกไซด์เพิ่มมากขึ้นและมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์ลดลงเมื่อเพิ่มเวลาการใช้งานมากขึ้น นอกจากนั้นการจำลองการใช้งานโดยการให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ทำให้ฟิล์มบางจะมีเฟสของออกไซด์สมบูรณ์ จากตารางที่ 5.1 สามารถนำไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาของการใช้งานฟิล์มบางกับเปอร์เซ็นต์ของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการใช้งานที่ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 และ 250 °C ตามลำดับ ได้ดังรูปที่ 5.2

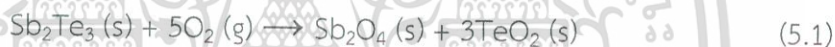
## 5.2 วิเคราะห์การเกิดออกไซด์ด้วยเครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์



รูปที่ 5.3 (a) สเปกตรัม XPS ของแอนติโมนี, (b) สเปกตรัม XPS ของเทลลูเรียมของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (as-deposited) และฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง (air-annealed) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

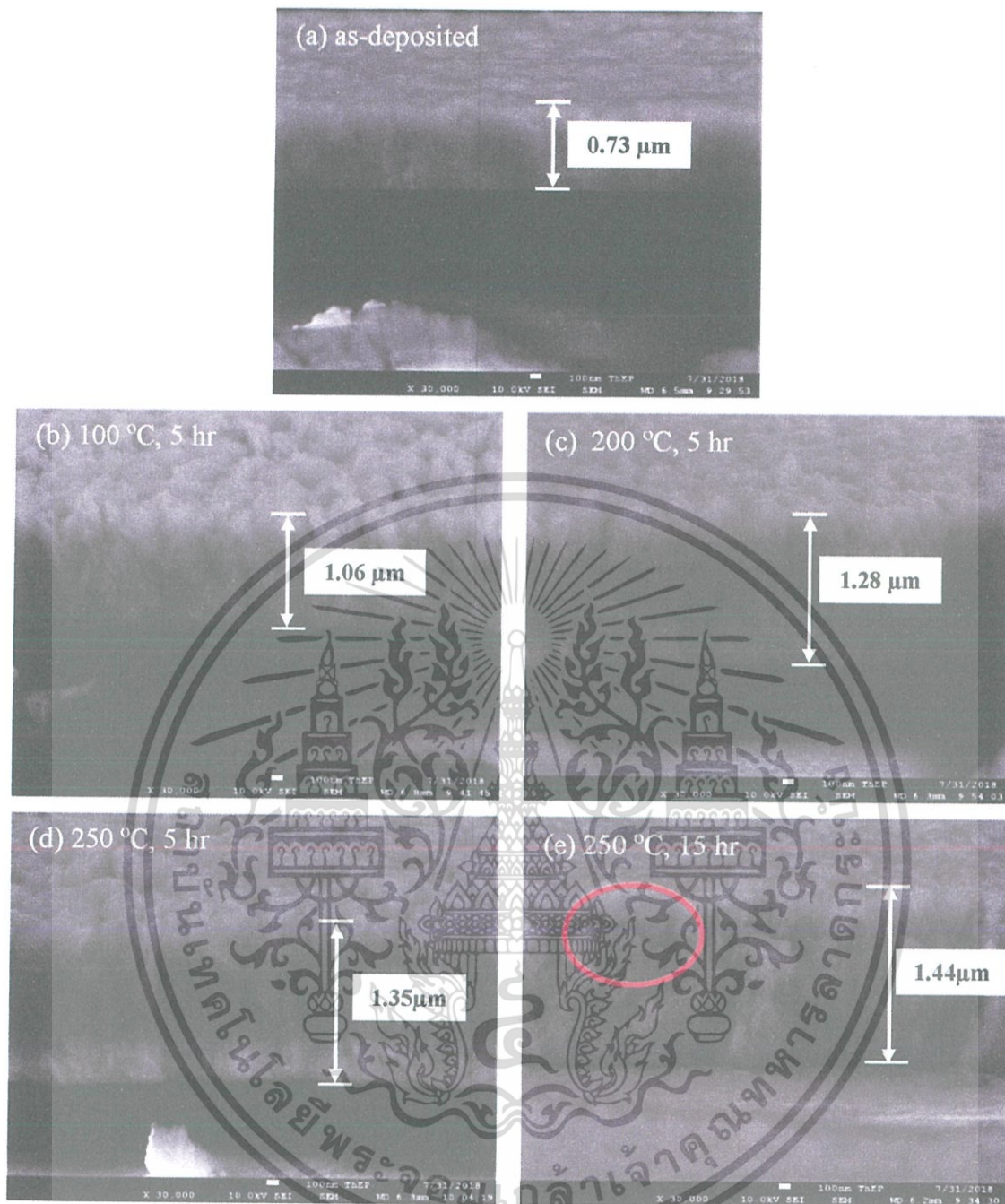
ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้งานที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมงเทียบ และฟิล์มบางที่ยังไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน เมื่อนำไปวิเคราะห์การเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางด้วย เครื่องสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 5.3 พบว่า สเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ยังไม่ผ่านการจำลองการใช้งานมีพีคของ แอนติโมนีที่ตำแหน่ง  $3d_{3/2}$ ,  $5d_{3/2}$ , เทลลูเรียมที่ตำแหน่ง  $3d_{3/2}$  และ  $5d_{3/2}$  มีพลังงานยึดเหนี่ยว ประมาณ 530, 539, 572, และ 582 eV ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์มี พื้นผิวที่สะอาดสอดคล้องกับงานวิจัยของ G. Gupta และ J. Kim [40] เมื่อทำการจำลองการใช้งาน ฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์มีพีคของแอนติ โมนีออกไซด์ตรงกับ  $Sb_2O_4$  โดยที่ตำแหน่งสูงสุดของพีคตรงกับพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 530.5 eV พีค ของเทลลูเรียมมีพีคเทลลูเรียมออกไซด์เกิดขึ้นตรงกับ  $TeO_2$  โดยฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานที่ อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ไม่พบพีคของแอนติโมนีที่ตำแหน่ง  $3d_{3/2}$ ,  $5d_{3/2}$ , และ เทลลูเรียมที่ตำแหน่ง  $3d_{3/2}$ ,  $5d_{3/2}$  สอดคล้องกับงานวิจัยของ H. Kong และคณะ [41] สันนิษฐานว่า ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์เกิดออกซิเดชันที่สมบูรณ์ เฟสออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ จำลองการใช้งานที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เฟสของ  $Sb_2O_4$  และ  $TeO_2$  สามารถแสดง ได้ด้วยสมการที่ 5.1



### 5.3 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความ ละเอียดสูง

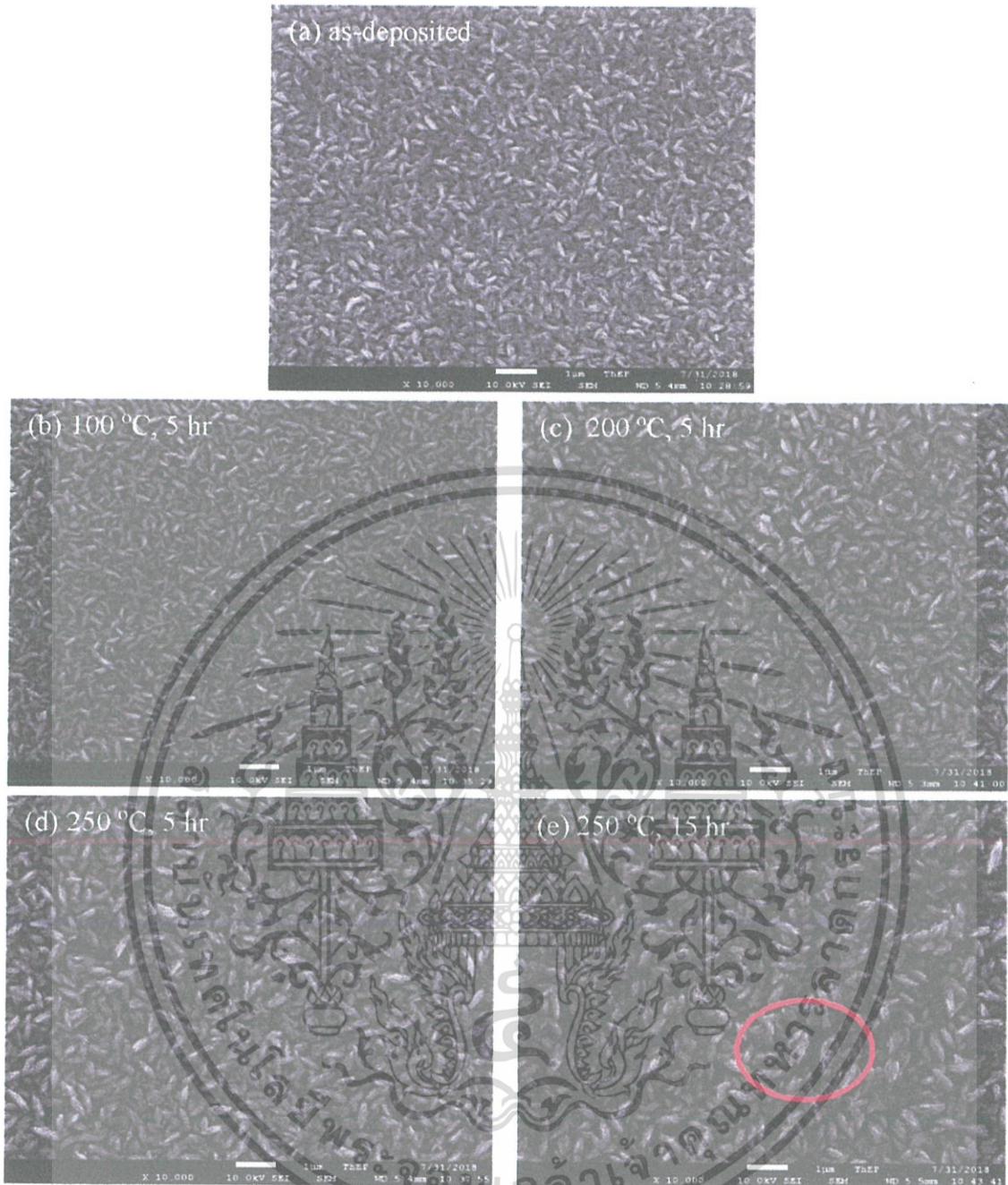
วิเคราะห์ความหนาของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการ เคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C เวลา 5 ชั่วโมง, (d) 250 °C เวลา 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C เวลา 15 ชั่วโมง ด้วยจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงแสดงได้ดังรูปที่ 5.4 พบว่า ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที มีความหนาของฟิล์มบางประมาณ 0.73  $\mu m$  ฟิล์มมีความสม่ำเสมอและมีความต่อเนื่องกัน หลังจากจำลองการใช้งานภายในเตาอบ พบว่า ความหนาของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ (b), (c), (d) และ (e) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.06, 1.28, 1.35, และ 1.44  $\mu m$  ตามลำดับ ซึ่งความหนาของฟิล์ม แอนติโมนีเทลลูไรด์ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยความหนาของฟิล์มแอนติโมนีเทลลู ไรด์เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า เมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง สรุปได้ว่า การเพิ่ม อุณหภูมิในการใช้งานฟิล์มบางจะทำให้ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นและความหนาแน่นของฟิล์มลดลง นอกจากนั้นฟิล์มบางจะเกิดรอยแตกกราวขึ้น เมื่ออุณหภูมิของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นเป็น 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 5.4(e)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.4 ภาพตัดขวางของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c)  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 5 ชั่วโมง, (d)  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 5 ชั่วโมง และ (e)  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 15 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.5 ภาพพื้นผิวของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c)  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 5 ชั่วโมง, (d)  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 5 ชั่วโมง และ (e)  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 15 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c)  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 5 ชั่วโมง, (d)  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 5 ชั่วโมง และ (e)  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 15 ชั่วโมง วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงได้ดังรูปที่ 5.5 พบว่า ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที มีขนาดของเกรนที่เล็กและการเรียงตัวกันของฟิล์มที่หนาแน่น เมื่อทำการจำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ พบว่า เกรนมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และความหนาแน่นของฟิล์มลดลงเพราะมีรูพรุนมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในการใช้งาน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 5.5(b), (c), (d), และ (e) ตามลำดับ โดยที่รูพรุนจะเห็นได้ชัดเจน เมื่อทำการจำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง สามารถสังเกตได้ดังรูปที่ 5.5(e)

#### 5.4 วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้า

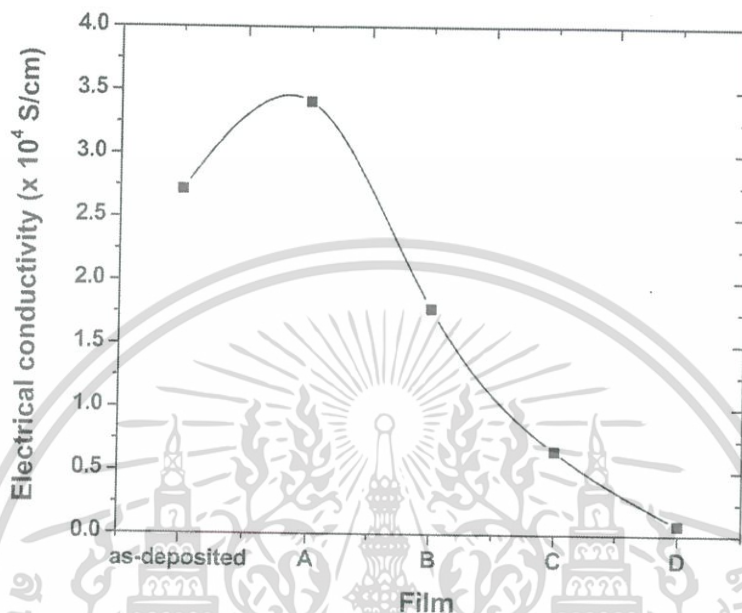
วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้ากับ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C เวลา 5 ชั่วโมง, (d) 250 °C เวลา 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C เวลา 15 ชั่วโมง ตามลำดับ เมื่อทำการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ โดยใช้เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์และเฟสออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จากผลของ XRD, สมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของ (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C เวลา 5 ชั่วโมง, (d) 250 °C เวลา 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C เวลา 15 ชั่วโมง เมื่อทำการวัดด้วยเครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า

| ฟิล์มบาง         | XRD result                      |            | $\sigma$<br>( $\times 10^4$<br>S/cm) | $S$<br>( $\mu$ V/K) | $PF$<br>( $\times 10^{-4}$<br>W/mK <sup>2</sup> ) |
|------------------|---------------------------------|------------|--------------------------------------|---------------------|---|
|                  | Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | Sb-O, Te-O |                                      |                     |   |
| a (as-deposited) | 100                             | 0          | 2.72                                 | 165                 | 7.39  |
| b                | 100                             | 0          | 3.41                                 | 174                 | 8.23  |
| c                | 59                              | 41         | 1.78                                 | 182                 | 5.87  |
| d                | 51                              | 49         | 0.66                                 | 240                 | 3.79  |
| e                | 0                               | 100        | 0.08                                 | 385                 | 1.19  |

จากตารางที่ 5.2 พบว่า (a) ฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบ  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar เป็นเวลา 5 นาที, (b) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง, (c) 200 °C เวลา 5 ชั่วโมง, (d) 250 °C เวลา 5 ชั่วโมง และ (e) 250 °C เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

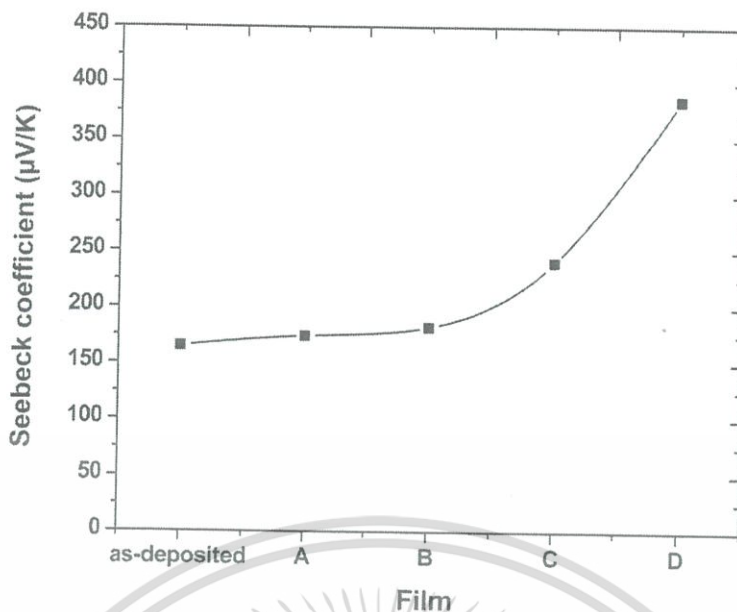
เวลา 15 ชั่วโมง มีอัตราส่วนของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์เท่ากับ 100:0, 100:0, 59:41, 51:49 และ 0:100 มีค่าสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ  $2.72 \times 10^4$ ,  $3.41 \times 10^4$ ,  $1.78 \times 10^4$ ,  $0.66 \times 10^4$  และ  $0.08 \times 10^4$  S/cm , ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเท่ากับ 165, 174, 182, 240 และ 385  $\mu\text{V/K}$ , ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ 7.39, 8.23, 5.87, 3.79 และ  $1.19 \times 10^{-4}$  W/mK<sup>2</sup> ตามลำดับ



รูปที่ 5.6 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited), (A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง, (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง

จากรูปที่ 5.6 แสดงค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited), (A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง, (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง, (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งานมีค่าเท่ากับ  $2.72 \times 10^4$  S/cm ฟิล์มบาง (A) ที่ถูกจำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงขึ้น มีค่าเท่ากับ  $3.41 \times 10^4$  S/cm เนื่องจากการให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง ทำให้เกิดการปรับปรุงโครงสร้างผลึกและขนาดของเกรนให้ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ ดังรูปที่ 5.1(b) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 100 °C ค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะมีค่าลดลง เนื่องจากเกิดเฟสออกไซด์ขึ้นกับฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ โดยสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าน้อยที่สุด เมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มที่ 250 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ  $0.08 \times 10^4$  S/cm แสดงให้เห็นว่า การเกิดเฟสออกไซด์ภายในฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ส่งผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าที่ลดลง

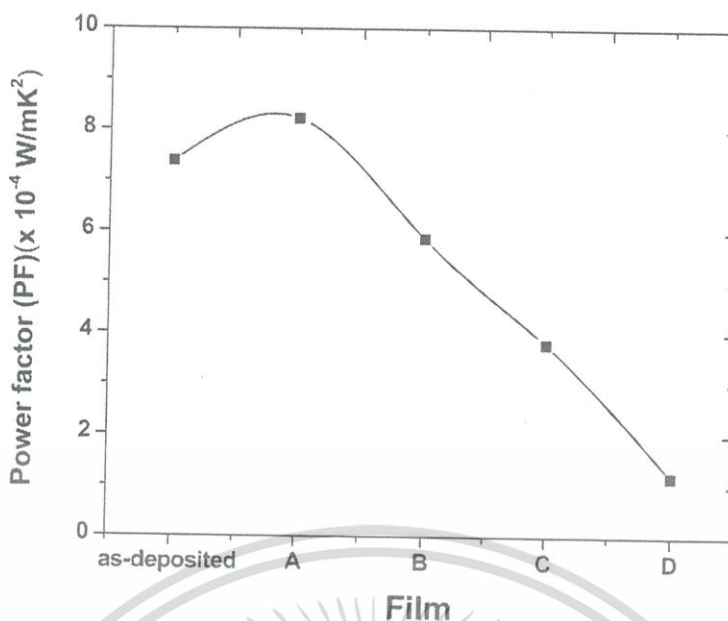
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.7 สัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited), (A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง, (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง, (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited), (A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง, (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง, (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 5.7 พบว่า ฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค มีค่าเท่ากับ 165 μV/K ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง ค่าสัมประสิทธิ์มีค่าเพิ่มขึ้น เป็น 174 μV/K เมื่อจำลองการใช้งานฟิล์มบางที่ (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง, (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีความสอดคล้องกับอัตราส่วนของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์ของฟิล์มบาง (B), (C), (D) มีค่าเท่ากับ 59:41, 51:49, 0:100 ตามลำดับ โดยเฟสออกไซด์จะมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นมีค่าเท่ากับ 182, 240 และ 385 μV/K ของฟิล์มบาง (B), (C) และ (D) ตามลำดับ โดยฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง อัตราส่วนของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์มีค่าเท่ากับ 0:100 และทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุด มีค่าเท่ากับ 385 μV/K แสดงให้เห็นว่าการเกิดเฟสออกไซด์ภายในฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ส่งผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.8 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited), (A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง, (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง, (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง

ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน (as-deposited), (A) ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง, (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง, (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง ดังรูปที่ 5.8 พบว่า ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการจำลองการใช้งาน มีค่าเท่ากับ  $7.39 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$  เมื่อจำลองการใช้งานฟิล์มบาง (A) ในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ มีค่าเท่ากับ  $8.23 \text{ W/mK}^2$  เนื่องจากการให้ความร้อนกับฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง ทำให้เกิดการปรับปรุงโครงสร้างผลึกและขนาดของเกรนให้ดีขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD แสดงได้ดังรูปที่ 5.1(b) ส่งผลให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าดีขึ้นแสดงดังรูปที่ 5.6 จึงทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีเพิ่มขึ้น เมื่อทำการจำลองการใช้งานฟิล์มบาง (A) ในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C 5 ชั่วโมง, และเมื่อจำลองการใช้งานฟิล์มบาง (B) อุณหภูมิ 200 °C 5 ชั่วโมง, (C) 250 °C 5 ชั่วโมง และ (D) อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง อัตราส่วนของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์ของฟิล์มบาง (B), (C), (D) มีค่าเท่ากับ 59:41, 51:49, 0:100 ตามลำดับ โดยเฟสออกไซด์จะมีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาส่งผลให้มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ลดลง มีค่าเท่ากับ 5.87, 3.79 และ  $1.19 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$  ตามลำดับ โดยที่ฟิล์มบางที่จำลองการใช้งานภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง อัตราส่วนของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์มีค่าเท่ากับ 0:100 จะทำให้มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์น้อยที่สุด มีค่าเท่ากับ  $385 \mu\text{V/K}$  แสดงให้เห็นว่าการเกิดเฟสออกไซด์ภายในฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ส่งผลทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปได้ว่า การเกิดเฟสออกไซด์ภายในฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ส่งผลให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีค่าลดลงในทางตรงกันข้ามค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของของฟิล์มบางมีค่าลดลง

จากผลของงานวิจัยข้างต้น เราสามารถอธิบายกลไกการเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จากผลของอุณหภูมิและเวลา โดยอุณหภูมิเป็นตัวแปรเริ่มต้นที่ส่งผลต่อการเกิดออกไซด์ในส่วนของเวลาจะเป็นตัวกำหนดการเจริญเติบโตของออกไซด์ของฟิล์มบาง การเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์สามารถอธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ ( $\Delta G$ ) แสดงได้ดังสมการที่ 5.2

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S) \quad (5.2)$$

เมื่อกำหนดให้  $\Delta G$  คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy change)

$\Delta H$  คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (enthalpy change)

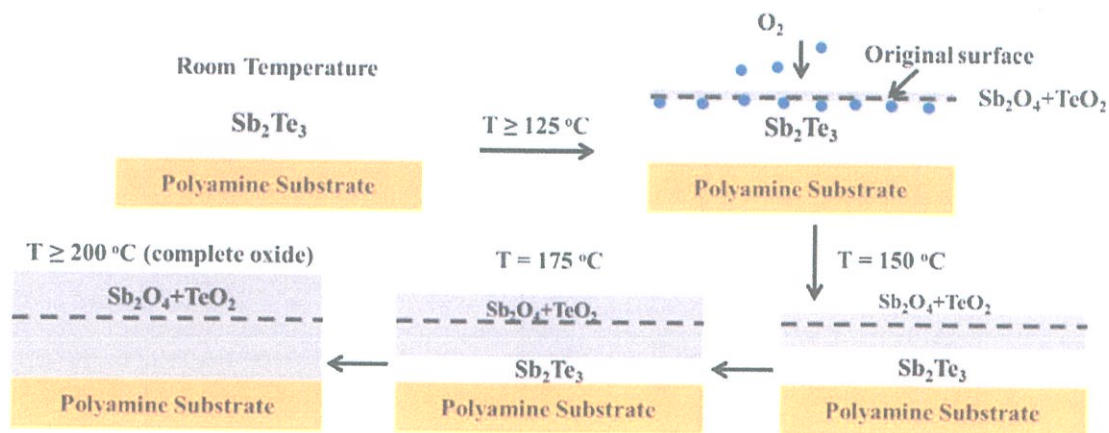
$T$  คือ  $^{\circ}\text{C} + 273 = \text{K}$

$\Delta S$  คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ

โดยที่  $\Delta G < 0$  ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เองในทิศทางไปข้างหน้า,  $\Delta G > 0$  ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้ แต่จะเกิดได้เองในทิศทางย้อนกลับ,  $\Delta G = 0$  ระบบอยู่ในสมดุล ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

จากรูปที่ 5.2 เมื่อจำลองการใช้งานโดยให้ความร้อนในอากาศภายในเตาอบที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $100^{\circ}\text{C}$  15 ชั่วโมง สมมติให้ค่าพลังงานอิสระของกิบส์ ( $\Delta G$ ) มีค่าเป็นบวก เมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มบางมากกว่า  $100^{\circ}\text{C}$  การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบจะมีค่าเพิ่มขึ้นและเกิดเฟสออกไซด์ภายในฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ ฟิล์มบางที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $^{\circ}\text{C}$  พลังงานอิสระของกิบส์ ( $\Delta G$ ) มีค่าเป็นลบและมีเฟสออกไซด์เกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าเฟสออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบาง นอกจากนี้ ฟิล์มบางที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 125, 150 และ  $175^{\circ}\text{C}$  พบว่า การเกิดออกไซด์จะถูกจำกัด โดยออกซิเจนไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปในชั้นออกไซด์ของฟิล์มบางได้ สำหรับฟิล์มบางที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 และ  $250^{\circ}\text{C}$  พบว่า ฟิล์มบางที่ให้ความร้อนที่สูงกว่า  $200^{\circ}\text{C}$  การเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จะมีความต่อเนื่องเพราะความร้อนสามารถกระจายไปได้ทั่วชั้นออกไซด์ของฟิล์มบาง เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์สามารถเปลี่ยนเป็นเฟสออกไซด์ได้มากขึ้น เมื่อเวลาในการให้ความร้อนมากจึงเกิดความสมดุลทางเทอร์โมไดนามิก (thermodynamic) ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 5.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.9 กลไกการเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ภายใต้สภาวะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิก

การเกิดชั้นออกไซด์  $Sb_2Te_4$  และ  $TeO_2$  ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จะเกิดขึ้น เมื่ออุณหภูมิมีค่ามากกว่า  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ความหนาของชั้นออกไซด์จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลา อย่างไรก็ตาม การเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จะถูกจำกัดที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นกับฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จะเป็นตัวขัดขวางไม่ให้ออกซิเจนเข้าไปในฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ได้เพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  การแพร่กระจายของออกซิเจนจะสามารถผ่านชั้นออกไซด์ของฟิล์มบางได้ทำให้เฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์เปลี่ยนเป็นเฟสออกไซด์ได้โดยสมบูรณ์ ความหนาของการเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จะมีลักษณะคล้ายกับการเกิดออกไซด์ของซิลิกอน แสดงดังสมการที่ 5.3

$$x^2 + Ax - Bt = 0, \quad A = 2Dk, \quad B = 2DC_0/C_1 \quad (5.3)$$

เมื่อกำหนดให้  $x$  คือ ความหนาของชั้นออกไซด์ที่ปรากฏอยู่บนพื้นผิว

$t$  คือ เวลาการเกิดออกไซด์ขึ้น

$k$  คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา

$D$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่ (diffusion coefficient of oxidizing species)

$C_0$  คือ ความเข้มข้นของออกซิเจน เมื่อพื้นผิวของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์จะสัมผัสกับแหล่งกำเนิดออกซิเจนในอากาศ

$C_1$  คือ ความเข้มข้นของออกซิเจน เมื่อพื้นผิวของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ของเฟสออกไซด์จะสัมผัสกับแหล่งกำเนิดออกซิเจนในอากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดออกไซด์จะเป็นไปตามกฎอัตราการเกิดออกไซด์แบบพาราโบลาของ G.S. May และ S.M. Sze [42] อัตราการเกิดออกไซด์จะเป็นไปอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้นของกระบวนการเกิดออกซิเดชัน หลังจากนั้นจะช้าลงจนกว่าการเกิดออกไซด์เสร็จสมบูรณ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลการวิจัย

สรุปผลจากงานวิจัยนี้ ประกอบไปด้วย 2 ส่วนด้วยกัน ได้แก่ 1. ศึกษาอิทธิของอุณหภูมิของวัสดุรองรับและความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางโครงสร้างสมบัติทางเชิงไฟฟ้าและวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ โดยทำการให้ความร้อนกับวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบที่อุณหภูมิ 350 °C และทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยความดันของการเคลือบที่  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง 2. ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางต่อการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ สมบัติทางโครงสร้างสมบัติเชิงไฟฟ้า โดยทำการจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ในอากาศภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 และ 250 °C เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมงตามลำดับ

### 6.1 สรุปผลงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาอิทธิของอุณหภูมิของวัสดุรองรับและความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์

การศึกษาอิทธิของอุณหภูมิของวัสดุรองรับและความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่มีผลคุณสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางเชิงไฟฟ้าและวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ โดยทำการให้ความร้อนกับวัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบที่อุณหภูมิ 350 °C และทำการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยความดันของการเคลือบที่  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง จากผลการวิเคราะห์ที่กล่าวมาในบทที่ 4 สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1) อุณหภูมิของวัสดุรองรับและความดันของการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์มีผลต่อการจัดเรียงกันของระนาบโครงสร้างผลึก โดยการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ให้ได้อัตราส่วนปริมาณสารสัมพันธ์ระหว่างบิสมีทและเทลลูเรียมเป็น 2:3 และระนาบโครงสร้างผลึก 00l สูงได้ด้วยการควบคุมความดันของการเคลือบฟิล์มบาง เมื่อทำการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงอุณหภูมิของวัสดุรองรับที่ 350 °C และความดันของการเคลือบฟิล์มบางที่  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar จะทำให้ฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์มีอัตราส่วนของบิสมีทและเทลลูเรียม เป็น 2:3 และมีระนาบโครงสร้างผลึก 00l ที่สูง

2) ผลการการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเคลือบด้วยความดันของการเคลือบฟิล์มบาง  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar อุณหภูมิของวัสดุรองรับที่ 350 °C ซึ่งมีอัตราส่วนของปริมาณสารสัมพันธ์ระหว่างบิสมีทและเทลลูเรียมเป็น 2:3 และมีระนาบโครงสร้างผลึกเป็น 00l ที่สูง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่า พิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์จะมีค่าสภาพคล่องของพาหะ  $118.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ค่าสภาพการนำไฟฟ้า  $14.90 \times 10^3 \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีค่าสูงกว่าฟิล์มบางที่เคลือบด้วยความดันของการเคลื่อน  $1.6 \times 10^{-2}$  และ  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  ตามลำดับ และมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุดมีค่าเท่ากับ  $12.50 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$  วัดที่อุณหภูมิ  $300 \text{ }^\circ\text{C}$

สรุปได้ว่า พิล์มบางที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบ 001 ที่สูง ส่งผลให้พาหะอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ดีตามระนาบ ab จึงทำให้สภาพคล่องของพาหะมีค่าสูงตามไปด้วย นอกจากนี้การที่ฟิล์มบางมีปริมาณสารสัมพันธ์เป็น 2:3 ก็มีส่วนทำให้สภาพคล่องของพาหะมีค่าสูงเช่นกันทำให้ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีค่าสูงขึ้น จึงเหมาะสมที่จะนำฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบได้นำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์แบบโค้งงอได้

## 6.2 สรุปผลงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในการใช้งานฟิล์มบางต่อการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์

การศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการใช้งานฟิล์มบางต่อการเกิดเฟสออกไซด์ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้า โดยทำการจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ในอากาศภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 และ  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1, 5, 10 และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ในบทที่ 5 สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1) อุณหภูมิการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ไม่เกิน  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานฟิล์มบางที่ทำให้ไม่เกิดเฟสออกไซด์ การเกิดเฟสออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิการใช้งานฟิล์มบางสูงกว่า  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  เมื่ออุณหภูมิและเวลาในการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพของฟิล์มบางมีค่าลดลง เนื่องจากการเกิดออกไซด์ภายในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น เฟสของแอนติโมนีเทลลูไรด์จะเปลี่ยนเป็นเฟสออกไซด์ได้โดยสมบูรณ์ เมื่อจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ในเตาอบที่อุณหภูมิ  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  15 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วนของเฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์กับเฟสออกไซด์เป็น 0:100 ซึ่งทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีค่าน้อยที่สุด มีค่าเท่ากับ  $0.08 \times 10^4 \text{ S/cm}$  และ  $1.19 \times 10^{-4} \text{ W/m.K}^2$  ตามลำดับ

2) การใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  การเกิดออกไซด์จะถูกจำกัดด้วยชั้นออกไซด์ของฟิล์มบาง โดยออกซิเจนไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปในชั้นออกไซด์ของฟิล์มบางได้ สำหรับฟิล์มบางที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 และ  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  พบว่า การเกิดเฟสออกไซด์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์เมื่อเพิ่มเวลาการใช้งานเพิ่มขึ้นจะมีความต่อเนื่อง เพราะความร้อนสามารถกระจายไปได้ทั่วชั้นออกไซด์ของฟิล์มบาง เฟสแอนติโมนีเทลลูไรด์สามารถเปลี่ยนเป็นเฟสออกไซด์ได้มากขึ้น เมื่อเวลาการให้ความร้อนเพิ่มมากขึ้นจึงเกิดความสมดุลทางเทอร์โมไดนามิก (thermodynamic)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) อุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ส่งผลต่อโครงสร้างผลึก ฟิล์มบางมีเฟสออกไซด์เกิดขึ้นจะทำให้ความหนาของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงที่สุด เมื่อจำลองการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ในเตาอบที่อุณหภูมิ 250 °C 15 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 1.44  $\mu\text{m}$  พร้อมทั้งฟิล์มบางยังมีขนาดของรูพรุนมากขึ้นและเกิดรอยแตกกว้างขึ้นภายในฟิล์มบาง

สรุปได้ว่า อุณหภูมิการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ไม่เกิน 100 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานฟิล์มบางที่ทำให้ไม่เกิดเฟสออกไซด์ การเกิดเฟสออกไซด์จะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิการใช้งานฟิล์มบางสูงกว่า 100 °C เมื่ออุณหภูมิและเวลาการใช้งานฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลต่อการเกิดเฟสออกไซด์ภายในฟิล์มบางและทำให้ความหนาของฟิล์มบางเพิ่มขึ้น การเกิดออกไซด์ภายในฟิล์มบางจะทำให้ประสิทธิภาพของฟิล์มบางมีค่าลดลง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] F. Kurdesau, G. Khripunov, A.F. da Cunha, M. Kaelin, A.N. Tiwari, 2006 “Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature” *Journal of non-crystalline solids* 352 pp.1466–1470.
- [2] Y. Ashok Kumar, S. Shatrughan, G. Gaurav, 2004 “Solar air-conditioning: design for a compressor-less system using peltier effect” *International journal of advance research and innovation* 2 pp.429–432.
- [3] J. Fei, D. Chong-an, S. Yimeng, S. Peng, X. Wei, Z. Daoben, 2014 “Inkjet-printed flexible organic thin-film thermoelectric devices based on p and n-type poly(metal 1,1,2,2-Ethenetetra-thiolate)s/polymer composites through ball-milling” *Philosophical transactions of the royal society a mathematical physical and engineering sciences* 372.
- [4] H. Julian Goldsmid, 2014 “Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation” *Materials* 7, pp.2577-2592.
- [5] J.-M. Lin, C.-F. Yang, Y.-C. Chen, Wei Chen, 2015 “Effect of Substrate Temperature on the Thermoelectric Properties of the Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films Deposition by Using Thermal Evaporation Method” *Journal of nanomaterials* pp.2–3.
- [6] C Pakpum, 2017 “Preparation of copper thin film mask by sputtering technique assisted by polymer mask photolithography” *Materials science and engineering* pp.1 – 6.
- [7] ทศวรรษ สีตะวัน, 2558 “เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก” พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาฟิสิกส์. คณะวิทยาศาสตร์. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [8] J. Kyung Kuk, J. Young, C. Chang Jun, L. Jae Min, K. Jong Soo, 2016 “Flexible thermoelectric generator with polydimethyl siloxane in thermoelectric material and substrate” *Current applied physics* 16(10), pp.1442 – 1448.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] R. Jhonathan P., C. David, A. Arpys, S. Devendra, F. Ian G., H. Muhammad M., 2017 "Paper-based origami flexible and foldable thermoelectric nanogenerator" *Nano energy* 31 pp.296 – 301.
- [10] จารุวัฒน์ เจริญจิต และ ฐานวิทย์ แนนมใส, 2016 "ศักยภาพระบบความร้อนรังสีอาทิตย์ในการผลิตไฟฟ้าด้วยเทอร์โมอิเล็กทริก" *วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ*, 11(1) หน้า 82 – 89.
- [11] K. Won-Sa, 1997 "Solid state phase equilibria in the Pt-Sb-Te system" *Journal of alloys and compounds*, 252(1-2) pp. 166 – 171.
- [12] T. Desalegne, G. Vivek, B. Alexander A., 2010 "Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi – two – dimensional crystals" *Nano letters*, 10(4) pp. 1209 – 1218.
- [13] Nolas, G.S., Sharp, J., Goldsmid, J., 2001 "Thermoelectrics – basic principles and new materials developments" Springer New York.
- [14] C. Zheng J., 2011 "Recent advances in thermoelectric materials" *Frontiers of physics in china*, 3(3) pp.269 – 279.
- [15] พนม กาสรุนม, 2550 "การศึกษาสมบัติของฟิล์มบางนิกเกิลที่เคลือบด้วยวิธีระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน ดีซีสปัตเตอร์และอาร์เอฟสปัตเตอร์" *วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต*, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ หน้า 87.
- [16] กลม เอี่ยมพนาภิจ, 2547 "การศึกษาการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นที่ให้ค่าการปลดปล่อยรังสีต่ำของเงิน ซิงค์ออกไซด์ โดยวิธีสปัตเตอร์" *วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี*.
- [17] ODAY A. HAMMADI, 2015 "Fundamentals of Plasma Sputtering" [On-line]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/283490139\\_Fundamentals\\_of\\_Plasma\\_Sputtering](https://www.researchgate.net/publication/283490139_Fundamentals_of_Plasma_Sputtering)
- [18] A.G. David, S. Ismat, 1996 "Handbook of Thin Film Process technology" Philadelphia: Institute of Physics Publishing.
- [19] สายัณห์ ผดุงวัฒน์. 2547. "การศึกษาการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นที่ให้ค่าการปลดปล่อยรังสีต่ำของเงินซิงค์-ออกไซด์ โดยวิธีสปัตเตอร์" *วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี*.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [20] จดหมายข่าวศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น ปีที่ 2 ฉบับที่ 4 ประจำเดือน มกราคม 2558. [On-line]. Available: <https://www.kku.ac.th/newsletters/view.php?l=th&did=00434>
- [21] Z. Syed rehan, S. Husin, 2011 “Charcterization of corrosion products in oil and gas facilities using X-ray powder diffraction method” NACE - International Corrosion Conference Series, paper no. 11393.
- [22] K. Kadel, K. Latha, L.WZ, H. Jian Yu, P. Paula P, 2010 “Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Nanostructures” Nanoscale Research Letters, 6:57.
- [23] วิศิษฎ์ ยอดศรี, “การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION” [On-line]. Available: [https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/292\\_67.pdf](https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/292_67.pdf)
- [24] Iowa state university. (2007). “Photoelectron spectroscopy” [On-line]. Available: <http://avogadro.chem.iastate.edu/CHEM571/Lectures/16-Feb28.ppt>
- [25] สุพจน์ สิริอนันตรสกุล และ พิมพ์พร จันทร์พวง แซนเดอร์ส, 2560 “ศึกษาการนำไฟฟ้าและวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยการเผาซินเตอร์” การประชุมวิชาการระดับชาติด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ครั้งที่ 1 หน้า 539 – 548.
- [26] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล, 2559 “Scanning electron microscope (SEM)” [On-line]. Available: <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>
- [27] A. Sakulkalavek. 2010. “Thermoelectric Properties of Iron Silicide Synthesized by Thermal Method.” Master’s Degree. Thesis of Chulalongkorn University.
- [28] L. Phuoc huu, L. Chien-neng, L. Chih wei, L. Jihperng, 2014 “Thermoelectric properties of nanostructured bismuth-telluride thin films grown using pulsed laser deposition” Journal of alloys and compounds, 615 pp.546 – 552.
- [29] C. Hsiu-cheng, C. Chun-hua, 2011 “Self-assembled bismuth telluride films with well-aligned zero- to three-dimensional nanoblocks for thermoelectric applications” CrystEngComm, 13 pp.5956 – 5962.
- [30] Z. Zhiwei, W. Yao, D. Yuan, X. Yibin, 2011 “The effect of (00l) crystal plane orientation on the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film” Solid state communications, 151 pp. 1520 – 1523.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [31] Y. Deng, Z. Zhang, Y. Wang, Y. Xu, 2012 “Preferential growth of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films with a nanolayer structure: enhancement of thermoelectric properties induced by nanocrystal boundaries” *Journal of nanoparticle research*, 14:775.
- [32] T. MING, D. YUAN, W. YAO, L. BINGWEI, L. LIXING, C. LILI, 2012 “Fabrication of highly (0 0 l)-textured Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> film and corresponding thermoelectric device with enhanced performance” *Journal of electronic materials*, 41(11) pp.3031–3038.
- [33] N. Pilaipon, S. Rachsak, H. Mati, S. Aparporn, 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(11) pp. 6444 – 6450.
- [34] Z. Saroukhani, N. Tahmasebi, S.M. Mahdavi, A. Nemati, 2015 “Effect of working pressure and annealing temperature on microstructure and surface chemical composition of barium strontium titanate films grown by pulsed laser deposition” *Bulletin of Materials Science*, 38 (6) pp.645–1650.
- [35] J.X. Zhang, Q. Li, P.J. Niu, Q.X. Yang, B.M. Tan, X.H. Niu, B.H. Gao, 2015 “Effect of annealing temperature on microstructure and thermoelectric properties of bismuth telluride multilayer thin films prepared by magnetron sputtering” *Journal of Materials Research Innovations*, 19 pp. S10-408 – S10-412.
- [36] M. Ashida, T. Hamachiyo, K. Hasezaki, H. Matsunoshita, 2009 “Texture of bismuth telluride-based thermoelectric semiconductors processed by high-pressure torsion” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70 pp.1089–1092.
- [37] P.H. Le, C.-N. Liao, C.W. Luo, J. Leu, 2014 “Thermoelectric properties of nanostructured bismuth telluride thin films grown using pulsed laser deposition” *Journal of alloys and compounds*, 615 pp.546–552.
- [38] Z. Zhang, Y. Wang, Y. Deng, Y. Xu, 2011 “The effect of (00l) crystal plane orientation on the thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film” *Solid state communications*, 151 pp. 1520–1523.
- [39] A. Li Bassi, A. Bailini, C.S. Casari, F. Donati, A. Mantegazza, M. Passoni, V. Russo, C.E. Bottani, 2009 “Thermoelectric properties of BiTe films with controlled
- เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- structure and morphology” *Journal of Applied Physics*, 105 pp.124307-1 - 124307-9.
- [40] G. Gupta, J. Kim, 2013 “Facile synthesis of hexagonal  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanoplates using  $\text{Ph}_2\text{SbTeR}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ) single source precursors” *Dalton Transactions*, 42 pp.8209–8211.
- [41] H. Kong, J.-B. Yeo, H.-Y. Lee, 2015 “A study on the properties of tellurium-oxide thin films based on the variable sputtering gas ratio” *Journal of the Korean Physical Society*, 66 pp.1744–1749.
- [42] G.S. May and S.M. Sze, 1981 “Fundamentals of Semiconductor Fabrication” Wiley, New York.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



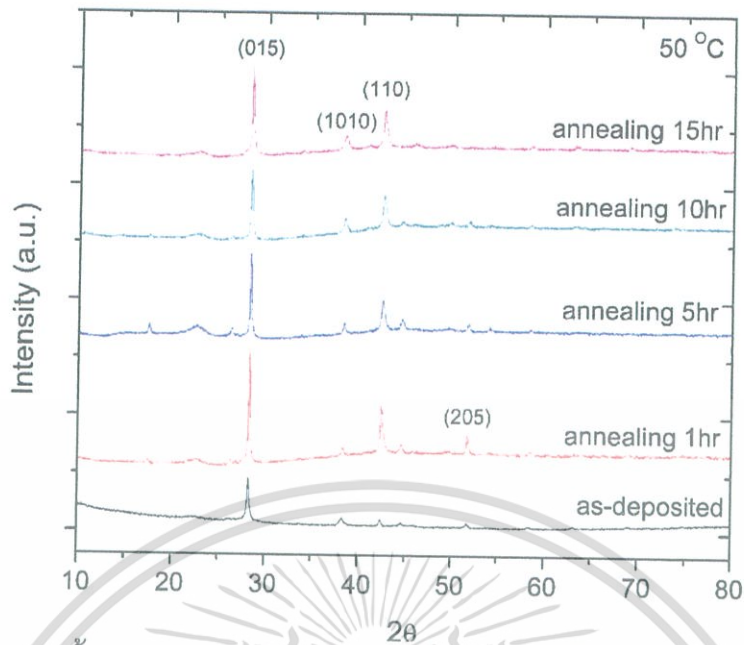
ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

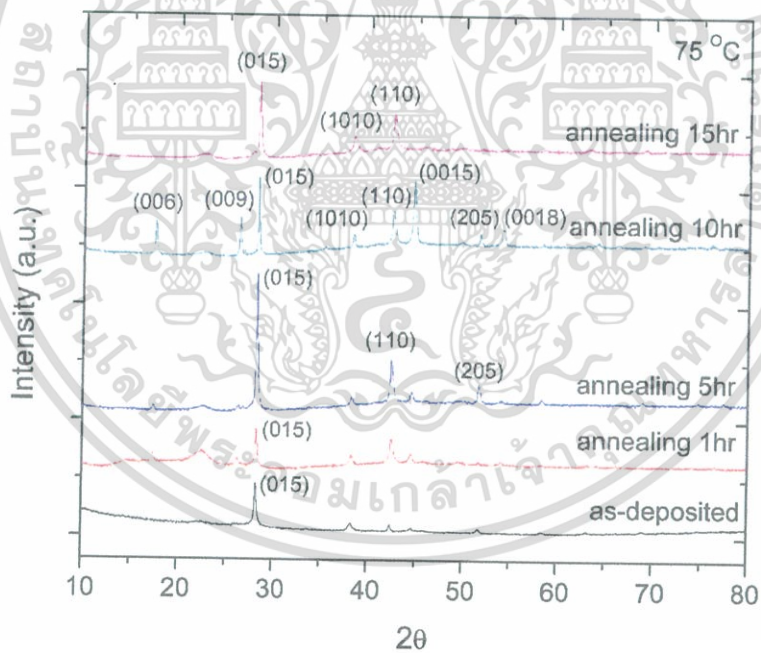


ภาคผนวก ก.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

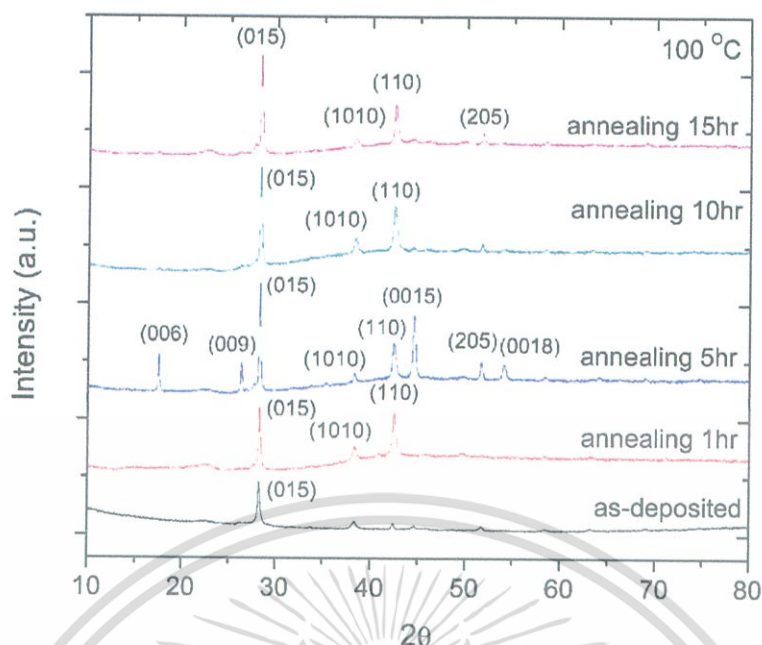


รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

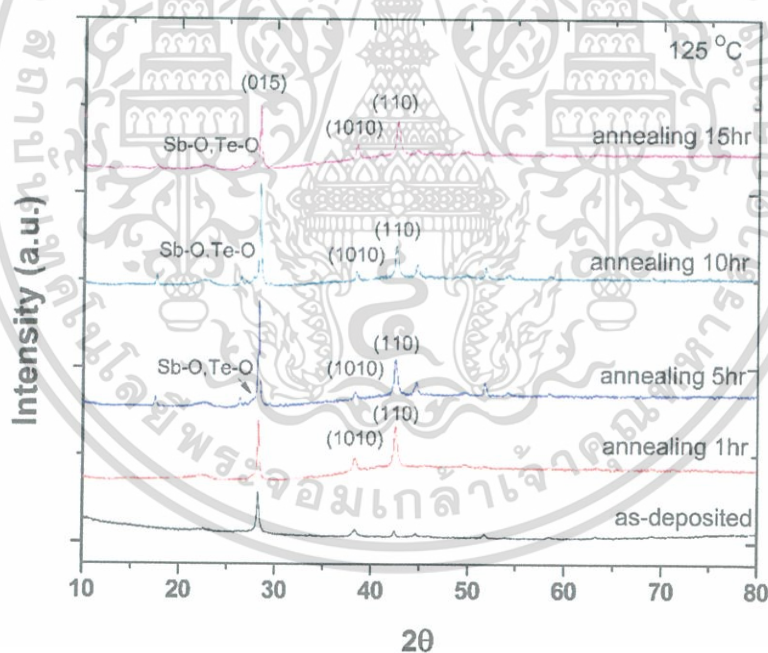


รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 75 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

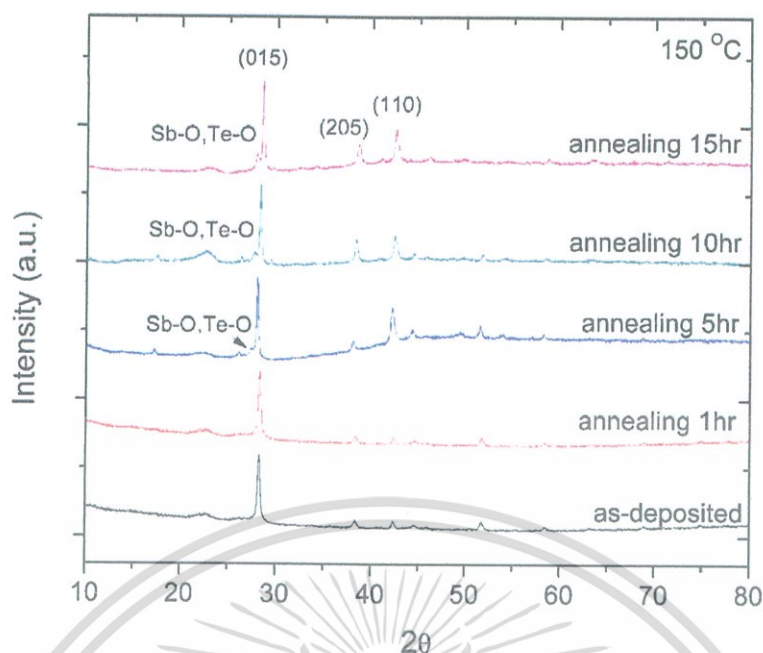


รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

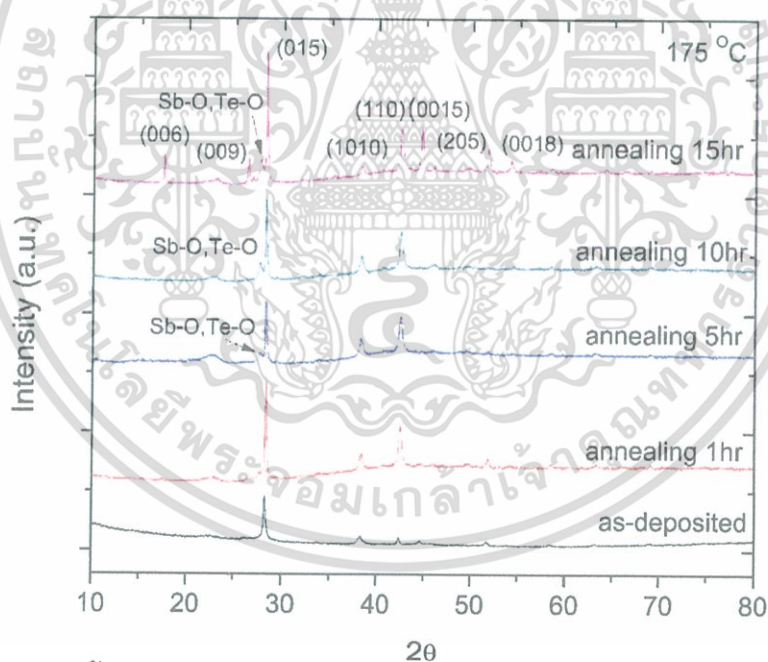


รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 125 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

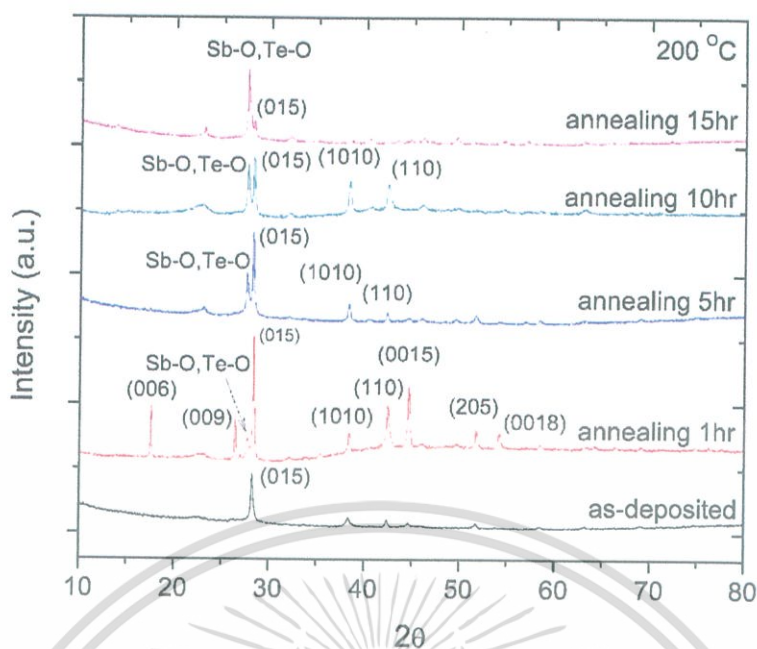


รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

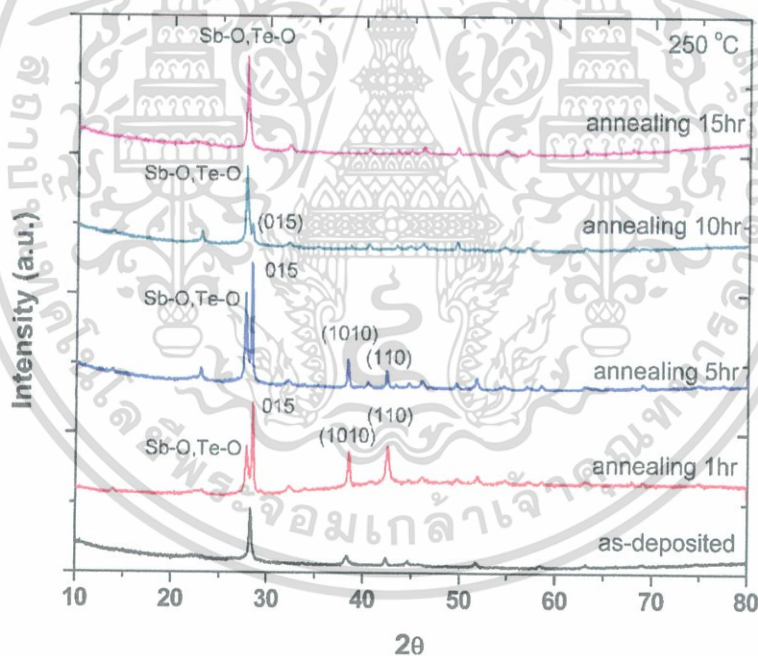


รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 175 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ



รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่จำลองการใช้ภายในเตาอบที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 1, 5, 10, 15 ชั่วโมง ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Simultaneous stoichiometric composition and highly (001) orientation of flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films via optimising the DC magnetron sputter-deposition process

Nuttakrit Somdock<sup>a</sup>, Supasak Kianwimol<sup>a</sup>, Adul Harnwungmoung<sup>b</sup>,  
Aparporn Sakulkalavek<sup>a</sup>, Rachsak Sakdanuphab<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

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

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 April 2018

Received in revised form

4 September 2018

Accepted 17 September 2018

Available online 20 September 2018

#### Keywords:

Flexible bismuth telluride

(001) orientation

DC sputtering

### ABSTRACT

Simultaneous stoichiometric composition and highly (001) orientation of flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films were investigated under the DC magnetron sputtering parameters. Stoichiometric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and highly (001) orientation structure was obtained by sputtering conditions, preheat temperature at 350 °C, and working pressure of  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar. This designed structure of layered compact feature with stoichiometry provide the relatively high mobility. The maximum carrier mobility of 118 cm<sup>2</sup>/V was observed for highly (001) film. The electrical conductivity of thin film has been greatly enhanced, to a maximum of about  $14.90 \times 10^{-3}$  S/cm at 50 °C. This value is higher than those of hot-pressed or spark plasma sintering n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bulk alloys. The maximum power factor of  $12.5 \times 10^{-3}$  W/m.K<sup>2</sup> was obtained at 300 °C.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Thermoelectric (TE) materials can convert heat into electricity directly and reversibly through Seebeck and Peltier effects, respectively. The TE devices have promising applications in power generation and cooling [1–4]. The performance of thermoelectric materials is driven by the figure of merit  $ZT = S^2\sigma T/K$ , where  $S$ ,  $\sigma$ ,  $K$ , and  $T$  are the Seebeck coefficient (V/K), electrical conductivity (S/m), thermal conductivity (W/mK), and the absolute temperature (K), respectively. To enhance thermoelectric performance, the low-dimension thermoelectric materials have been promised due to the recent demonstration of high power factor (PF)  $S^2\sigma$  and low thermal conductivity ( $K$ ) [4]. Thermoelectric thin film is one of the important low-dimensional thermoelectric materials that have been investigated in order to achieve less thermal conductivity ( $K$ ) and increasing the  $ZT$  value [5–7].

Bismuth telluride compound is known to be the best thermoelectric material at room temperature [8,9]. Because the bismuth telluride material is an anisotropic material, the properties of this

material depend on the structure and different orientation plane of thin film. Therefore, the thermoelectric properties along the  $a$ -axis are superior to those along the  $c$ -axis. According to previous studies, it expected that orientation of (001) plane in bismuth telluride thin film will increase the thermoelectric properties [10–13]. For bismuth telluride thin films with a highly (001) orientation plane, the PF values were about  $18.2$ – $38.0 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$  [10–12] while the PF of bismuth telluride thin films with a highly (015) orientation plane with the PF values were about  $4$ – $8 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$  [11,14–16]. Another factor was the chemical composition: bismuth telluride thin films required a stoichiometric ration of [Bi] and [Te] for achieving the best thermoelectric performance.

There are many techniques of preparing the bismuth telluride thin films with highly (001) orientation plane and enhanced thermoelectric properties, such as metal organic chemical vapour phase deposition (MOCVD) [17,18], pulsed laser deposition (PLD) [12,13], molecular beam epitaxy (MBE) [19,20], and sputtering [10,11,22]. The MOCVD, PLD, and MBE equipment are expensive but are good control in the film composition. However, the sputtering technique is a good candidate due to its inexpensive equipment, high deposition rate, good reproducibility, and possibility for scaling to

\* Corresponding author.

E-mail address: [rachsak.sa@kmitl.ac.th](mailto:rachsak.sa@kmitl.ac.th) (R. Sakdanuphab).

commercial [23,24]. In the bismuth telluride sputtering process, the substrate temperature was an important factor. The temperature range of 220–380 °C was suitable for the film deposition because it can create the lowest surface energy of the substrate [12]. The results of the lowest surface energy of the substrate prefer (001) orientation layers [12,13]. However, the temperature affected to the chemical composition, due to the re-evaporation of Te at high temperature. The non-stoichiometric bismuth telluride films were obtained with the low thermoelectric performance. For the composition control of bismuth telluride in a co-sputtering technique, the sputtering power was adjusted on Bi and Te targets [8,25]. For example, Deng et al. [11] have reported special depositing condition to produce *c*-axis oriented Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by co-sputtering method. However, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and additional Te targets were required to obtain the stoichiometric composition. Only a few works studied the control of [Bi] and [Te] ratio from a Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> target [21]. Nuthongkum et al. deposited bismuth telluride on flexible substrate using Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> target by RF magnetron sputtering and reported that the working pressure was significant for controlling composition and improving thermoelectric properties of Bi-Te thin films [21]. However, it is further study of the control both stoichiometric composition and highly (001) orientation of bismuth telluride thin film.

In this paper, the flexible bismuth telluride thin films were deposited by DC magnetron sputtering using the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> target. We suggest a simple deposition condition to control both the chemical composition and preferential growth of different crystal planes. Simultaneous stoichiometric composition and highly (001) orientation of flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films were investigated under the DC magnetron sputtering parameters.

## 2. Experimental

### 2.1. Bismuth telluride thin film deposition

Bismuth telluride thin films were deposited on polyimide-film substrates (DuPont™Kapton<sup>®</sup>) with a dimension of 2.5 × 7.5 cm<sup>2</sup> using the DC magnetron sputtering technique. The polyimide film substrates were (1) attached to a glass slide; (2) cleaned in ultrasonic bath with methanol, acetone, and deionized water for 10 min, and then (3) dried the substrate by nitrogen gas. For the sputtering system, a 3-in diameter of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> target (high purity: 99.9%) was used and the distance between the target and substrate was 50 mm. Before the deposition process, the base pressure of the deposition chamber was below 2.5 × 10<sup>-5</sup> mbar and pre-sputtering was employed for 5 min. The halogen lamp heater was used to

preheat the substrate at 350 °C for 15 min and then was turned off during the deposition. Bismuth telluride thin films were immediately deposited at the DC power of 45 W for 5 min while working pressure was varied from 1.4 × 10<sup>-2</sup>, 1.6 × 10<sup>-2</sup>, 1.8 × 10<sup>-2</sup>, and 2.0 × 10<sup>-2</sup> mbar.

### 2.2. Thin film measurements and characterisation

The surface morphology and cross-section of the bismuth telluride thin films were investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL JSM-7001F). The bismuth telluride films were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Kratos, Axis ultra DLD). The orientation and the crystalline structure of bismuth telluride thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD, PANalytical EMPYREAN) with CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405980$ ) in the range 2 $\theta$  from 10 to 80 and transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-2100). The carrier concentration and Hall mobility at room temperature of the thin films were measured using the four-probe method with the Hall Effect measurement (ECOPIA HMS3000). The electrical conductivity and the Seebeck coefficient were measured with a ZEM-3 (ULVAC-Riko) at 25–300 °C. The uncertainty of the Seebeck coefficient and electrical conductivity measurement is 3% [26].

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XPS spectra of the bismuth telluride thin films. The surface chemical composition was determined by the decomposition of XPS peaks at Te 3d<sub>5/2</sub>, Te 3d<sub>3/2</sub> and Bi 4f<sub>7/2</sub>, Bi 4f<sub>5/2</sub> binding energy, using least-squares curves fitting. The atomic ratio of Bi and Te were calculated and shown in Table 1. The Te content increases as the working pressure increases from 1.4 × 10<sup>-2</sup> to 1.8 × 10<sup>-2</sup> mbar. The nearly stoichiometric bismuth telluride thin films were achieved at Te content 60.98 at.%. However, the working pressure was up to 2.0 × 10<sup>-2</sup> mbar, the Te content was slightly decreased. The results of the Te content increased from 55.46 at.% to 60.98 at.% due to the density of the sputtering gas in the deposition system will also increase the collision probability between sputtered particles. Typically, the atomic mass of the Bi element is larger than Te (Bi = 143pm and Te = 123pm) [5]. Thus, the Bi elements were obstructed by the Ar gas increase, thereby affecting the composition and films composition. However, the Te content of the thin film decreased to 58.18 at.% with deposited at the working pressure 2.0 × 10<sup>-2</sup> mbar. The decrease of Te content may be because both Bi and Te elements were obstructed when Ar gas pressure is relatively high [21]. This result is consistent with our

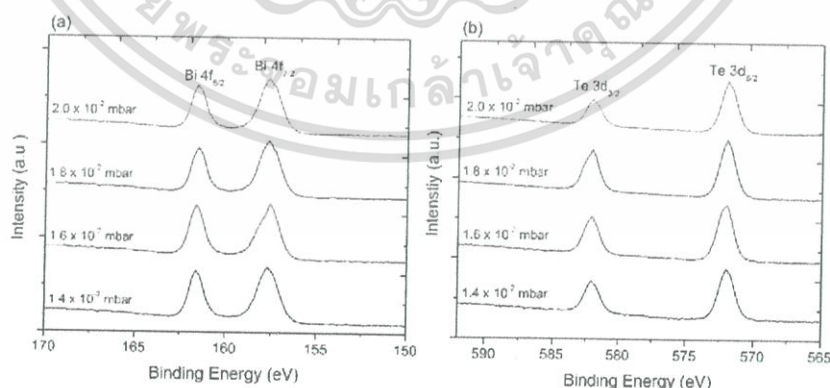


Fig. 1. XPS spectrum of bismuth telluride thin films at different working pressure.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

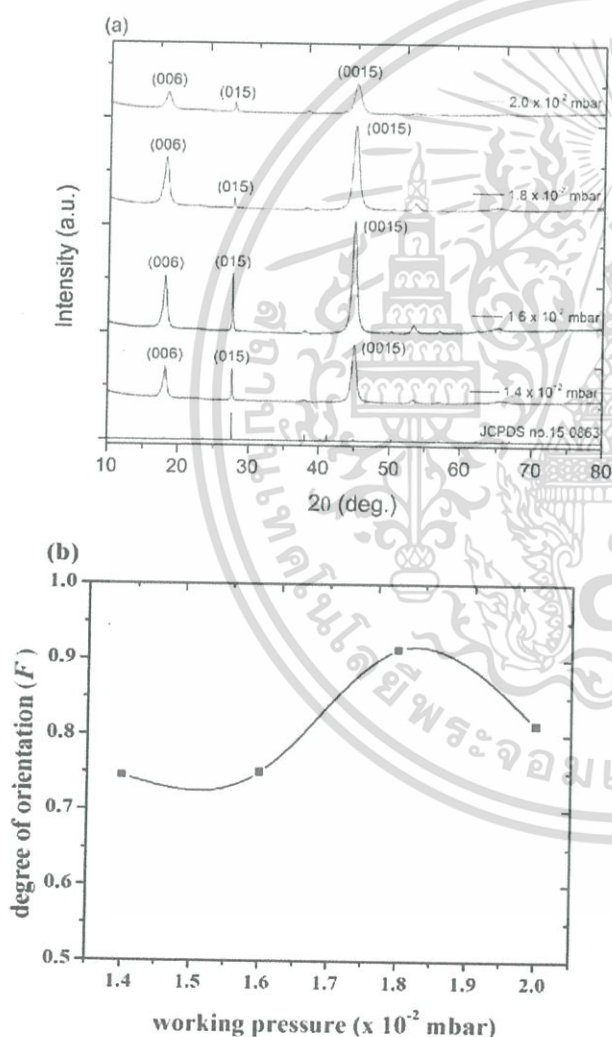
**Table 1**

Elemental composition of bismuth telluride thin films measured by XPS.

| Working pressure (mbar) | Bi (at.%) | Te (at.%) |
|-------------------------|-----------|-----------|
| $1.4 \times 10^{-2}$    | 43.97     | 55.46     |
| $1.6 \times 10^{-2}$    | 42.12     | 57.01     |
| $1.8 \times 10^{-2}$    | 39.53     | 60.98     |
| $2.0 \times 10^{-2}$    | 44.44     | 58.18     |

previous work [21].

Fig. 2(a) shows the XRD patterns of bismuth telluride thin films deposited at different working pressure,  $1.4 \times 10^{-2}$  (bottom),  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar (top). The films exhibited polycrystalline rhombohedral structure of bismuth telluride [JCPDS file no.15-0863]. They have three diffraction peaks associated with (006), (015), and (0015) reflections, of which the intensity was varied by changing the working pressure. The (00l) orientations consist of the (006) and (0015) orientations which are predominant in the films deposited at working pressure of  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar. However, the intensity of XRD spectra decreased



**Fig. 2.** (a) XRD patterns and (b) degree of orientation of bismuth telluride thin films deposited at various working pressure.

with increasing the working pressure to  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar. The high working pressure decreased the mean free path of sputtered particle. The collision probability between sputtered particles and gas molecules increased, resulting in a decrease of the kinetic energy of arriving atoms. Therefore, the particles have insufficient surface energy and mobility to aggregate and crystal grow [27].

The degree of (00l) orientation was determined using the Lotgering method given by Equation (1) [28]:

$$F = \frac{\sum I_{00l}}{\sum I_{hkl}} \quad (1)$$

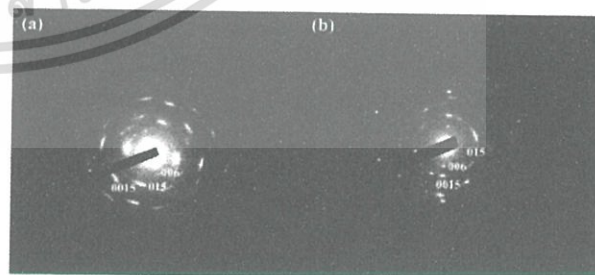
where  $F$  is the degree of (00l) orientation,  $\sum I_{00l}$  is the sum of the 00l reflection intensities, and  $\sum I_{hkl}$  is that of the hkl reflection intensities in the measured range of  $2\theta$ . Fig. 2(b) shows the degree of (00l) orientation of the bismuth telluride thin films deposited at various working pressures. In this work, the degree of (00l) orientation increases from 0.75 to 0.92 with the increase of working pressure from  $1.4 \times 10^{-2}$  to  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar. The film had high crystalline orientation along the (00l) direction which proposed to enhance the thermoelectric property. However, the degree of (00l) orientation decreased to 0.813 as the working pressure was increased to  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar. The crystalline size ( $D$ ) of the bismuth telluride thin films was calculated using the Debye-Scherrer equation, as shown in Equation (2):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

where  $k = 0.9$ ,  $\lambda$  is wavelength of Cu-K $\alpha$  = 0.154056 nm,  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) of (0015), and  $\theta$  is the diffraction angle. The crystalline size of the films deposited at the different working pressures of  $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar is found to be 10.82, 10.91, 9.24, and 7.57 nm, respectively. The crystalline size decreases at high working pressure due to the decrease of aggregation and agglomeration of sputtered atoms.

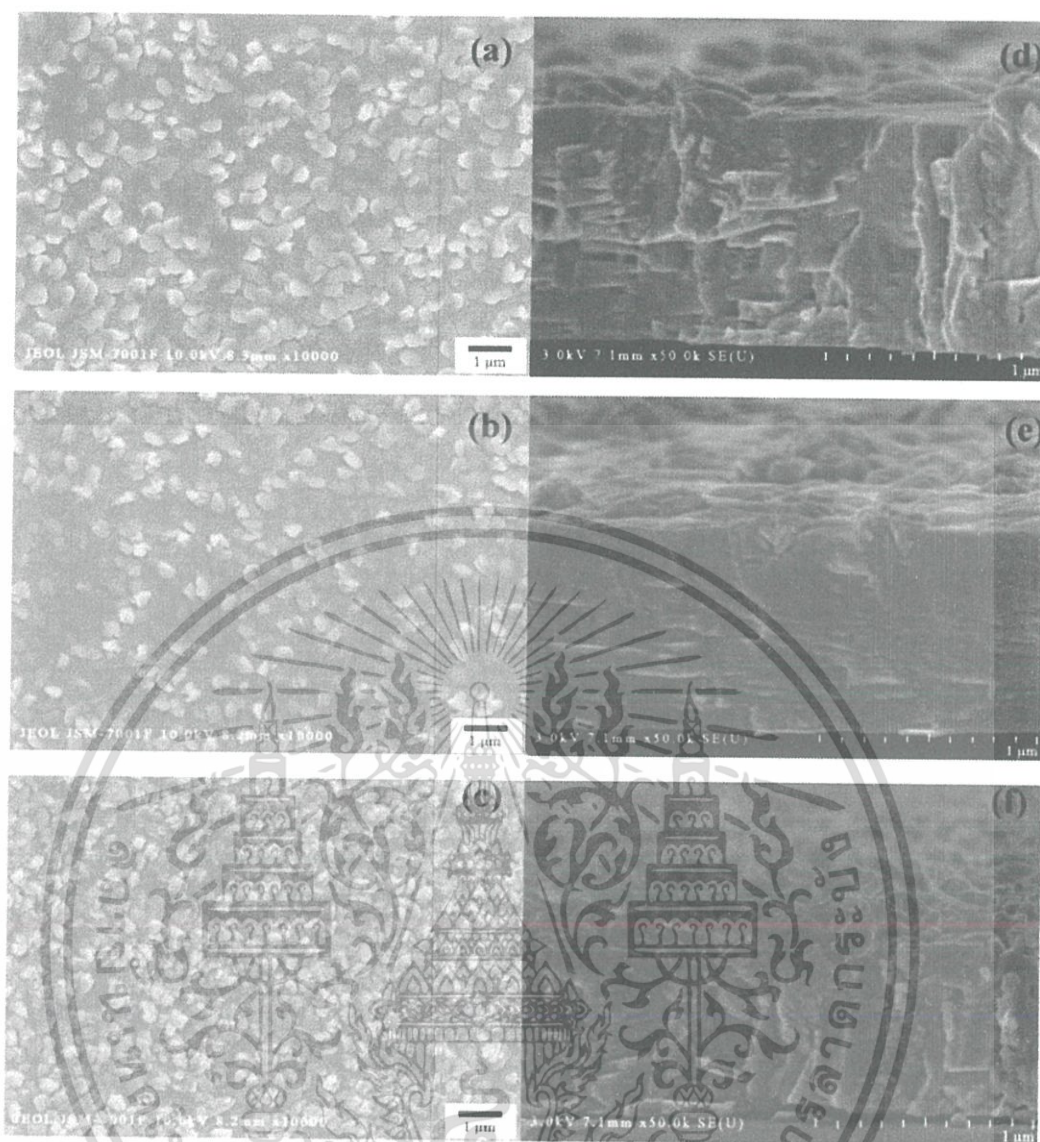
The microstructure of bismuth telluride films was examined by TEM to determine phase distribution. The selective bismuth telluride films at working pressure  $1.8 \times 10^{-2}$  and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar were selected to measure the selected area electron diffraction (SAED) pattern as shown in Fig. 3(a) and (b), respectively. The SAED patterns show dotted rings indicating the polycrystalline nature of the particles. All the SAED patterns of the thin films show the different diffraction spots index to the (006), (015), and (0015) planes of bismuth telluride thin films; these were good in corresponding with the characteristic peaks of XRD pattern.

The surface morphology and cross-section images of bismuth telluride films were obtained by the field emission electron microscopy (FE-SEM) technique, as shown in Fig. 4. The surface morphology shows the effect of working pressure on surface



**Fig. 3.** SAED pattern of bismuth telluride thin films were deposited at various working pressure (a)  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar and (b)  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Fig. 4.** FE-SEM surface images of bismuth telluride thin films deposited at working pressure (a)  $1.6 \times 10^{-2}$  mbar, (b)  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar, and (c)  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar and cross-sectional images of bismuth telluride thin films deposited at working pressure (d)  $1.6 \times 10^{-2}$  mbar, (e)  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar, and (f)  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar.

roughness and grain growth. As the working pressure increases, the film exhibits a rough surface with random distribution of nano-cluster over a top surface, as seen in Fig. 4(a)–(c). The thin film growth mechanism was an island-growth model for forming the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  compound [11,29]. The cross-section images of bismuth telluride thin films deposited at the working pressure of  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar, as shown in Fig. 4(d), (e), and (f), respectively. The thickness of the films is about  $1 \mu\text{m}$  which shows that the working pressure slightly affects the variation of film thickness. As seen in Fig. 4(e), the film deposited at working pressure of  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar shows compact layers parallel to the substrate which causes the mainly hexagonal crystals stack together orderly with the  $ab$  plane preferentially orientation. However, the film deposited at working pressure of  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar were developed containing out-of-plane columnar grain structure, each

columnar grains was constituted by an in-plane layer, as seen in Fig. 4(f). In summary, we obtained a stoichiometric bismuth telluride films with highly (001) orientation structure by controlling the working pressure in DC magnetron sputtering deposition. (001) crystal orientation growth model was suggested to explain this orientation behaviour. The structural evolution of bismuth telluride films is presented in Fig. 5. In our experiment, substrate pre-heating at the temperature of  $350^\circ\text{C}$  was required to create the lowest surface energy. Pre-heat is used to raise the initial temperature of substrate sufficiently to promote (001) orientation seed layer. This layer is eligible as a template to induce preferential direction growth of (001) orientation. Then, the substrate temperature gradually decreases, and the growth mechanism depends on the working pressure. At the working pressure of  $1.4 \times 10^{-2}$  mbar, the energy of the sputtered particles arriving on the substrate has more

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

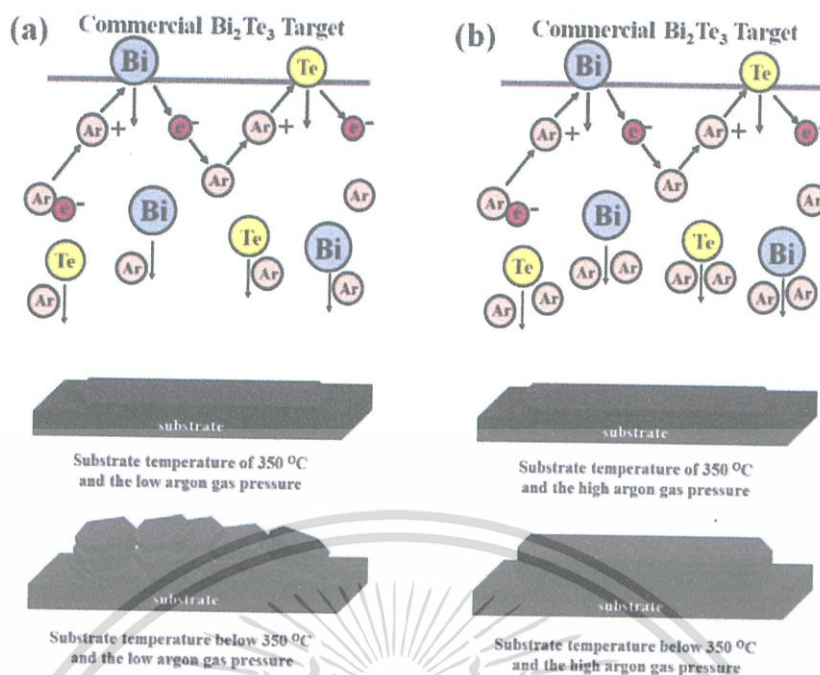


Fig. 5. Illustrates the growth mechanism of highly (001)-oriented  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films, (a) too low working pressure and (b) proper working pressure.

Table 2

Carrier concentration ( $n$ ), carrier mobility ( $\mu$ ), and electrical conductivity ( $\sigma$ ) of bismuth telluride thin films at the room temperature deposited at the working pressure  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar.

| Working pressure (mbar) | Te Content (at.%) | $n$ ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) | $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) | $\sigma$ ( $\times 10^3 \text{ S/cm}$ ) |
|-------------------------|-------------------|--|-----------------------------------|---|
| $1.6 \times 10^{-2}$    | 57.01             | 9.42                                     | 39.9                              | 6.02                                    |
| $1.8 \times 10^{-2}$    | 60.98             | 7.87                                     | 118.0                             | 14.90                                   |
| $2.0 \times 10^{-2}$    | 58.18             | 9.10                                     | 25.8                              | 3.76                                    |

enough for particle rearrangement on the seed layer. The particles can diffuse independently to obtain a random preferred orientation plane, as shown in Fig. 5(a). However, when the working pressure is increased to  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar, the density of the argon gas and the collision probability between argon gas and the particles increase, resulting in the particles having low kinetic energy and are packed with the seed layer. The particles do not have enough energy to diffuse onto the substrate. Therefore, the film exhibits (001) crystal orientation with compact layer [27,28], as shown in Fig. 5(b).

The n-type carrier concentration ( $n$ ) and mobility ( $\mu$ ) of bismuth telluride thin films are shown in Table 2. The  $n$  values correspond to the density of defect on the film for intrinsic semiconductor and directly imply to the off-stoichiometric content of Te. The non-stoichiometric films deposited at working pressure of  $1.6 \times 10^{-2}$  and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar have higher carrier concentration ( $9.42 \times 10^{-20}$  and  $9.10 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-3}$ ) compared to the stoichiometric film deposited at working pressure of  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar. Therefore, the stoichiometry of bismuth telluride thin films plays a vital role in the variation of the carrier concentration ( $n$ ) [12]. The magnitude of  $n$  values in this work agreed well with the result in Zhang et al. [10]. The carrier mobility ( $\mu$ ) of the films deposited at  $1.6 \times 10^{-2}$  and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar was agreed with Y. Deng et al. (preferential (015) plane films) [11]. Because of the strong grain-boundary scattering resulting from the columnar structure with small grain size, it blocks the electron transport in this crystal structure. It is interesting that the  $\mu$  value of bismuth telluride film

deposited at  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar is very high compared to other films. The maximum  $\mu$  value of  $118 \text{ cm}^2/\text{V}$  was obtained and is about 2.3 times higher than that of the report by Zhang et al. [10] ( $52 \text{ cm}^2/\text{V}$ ). The highly (001)-oriented layered structures with in-plane large crystallites provides a preferential way for electron transport along ab-plane and thus promotes the carrier mobility. In addition, Bassi et al. [38] reported that the mobility of bismuth telluride films obtained a high value of about  $100 \text{ cm}^2/\text{V}$  only for stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  film. This result indicated that combining both layered structure and compact feature with stoichiometry enhanced the carrier mobility. In addition, the optimal  $\mu$  value of this work was even comparable with the report maximum  $\mu$  value of layered compact polycrystalline thin film ( $122.3 \text{ cm}^2/\text{V}$ ) [12] and hexagonal polycrystalline thin film ( $125 \text{ cm}^2/\text{V}$ ) [30].

The electrical conductivity ( $\sigma$ ) is determined competitively by carrier concentration ( $n$ ) and carrier mobility ( $\mu$ ), which can be described by Equation (3):

$$\sigma = neu, \quad (3)$$

where  $e$  is the charge of carrier. Fig. 6 shows temperature dependence of electrical conductivity ( $\sigma$ ) for the films deposited at working pressures of  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar. The maximum  $\sigma$  value of  $14.90 \times 10^3 \text{ S/cm}$  at  $50^\circ\text{C}$  was obtained for the film deposited at working pressures of  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar. The  $\sigma$  value dramatically decreased for the films deposited at

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

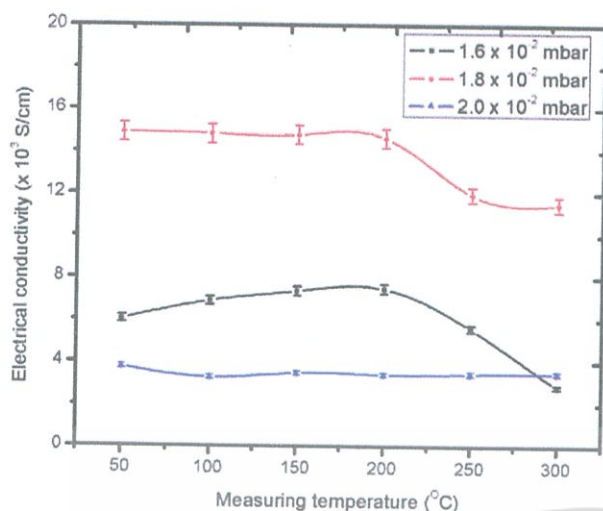


Fig. 6. Temperature dependence of electrical conductivity of the bismuth telluride thin films deposited at different working pressures.

$1.6 \times 10^{-2}$  mbar and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar. The improvement of  $\sigma$  value originated from the substantial increase in  $\mu$  value, while the slight decrease of  $n$  was less dominant. This maximum  $\sigma$  value is higher than those of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bulk alloys prepared by hot-pressed or SPS sintering [31,32]. The results suggested that high-ordered layer growth along in-plane direction ((001) orientation provides a preferential way for carrier transport along the  $ab$ -plane as well as gains in the carrier mobility and electron conductivity.

The  $\sigma$  values of films deposited at working pressures of  $1.6 \times 10^{-2}$  and  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar was constant in the temperature range 50–200 °C and then dropped sharply at 300 °C. The electrical conductivity of highly (001)-oriented  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films decreased at the temperature more than 200 °C, although the carrier concentration slightly increased with increasing the measuring temperature. It caused from the carrier mobility reduction when the more phonons were activated and anticipated in the carriers scattering process at higher temperature. The temperature-dependent conductivity of highly (001)-oriented  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films showed metallic behaviour, resulting in high electrical conductivity of small band gap semiconductors [2].

Fig. 7 shows the temperature dependence of Seebeck coefficient ( $S$ ) for bismuth telluride thin films deposited at different working pressures. Bismuth telluride thin films exhibit n-type semiconductor due to the negative value of Seebeck coefficient. The maximum  $S$  value was  $-178 \mu\text{V/K}$  observed in the film deposited at working pressure of  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar. Seebeck coefficient shows a peak at around 100 °C and linearly decreases at higher temperatures.

Usually, the  $S$  value is determined by the carrier concentration and the scattering parameter. The scattering parameter is positively related with the Seebeck coefficient, while the carrier concentration has an opposite effect on it, which can be described by Equation (4) [2]:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[ s + \frac{5}{2} + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{nh^3} \right] - \frac{k_B}{e} (s - \ln n) + C_1, \quad (4)$$

where  $k_B$ ,  $h$ ,  $s$ ,  $C_1$  are the Boltzmann constant, Planck's constant, the scattering parameter, and the constant, respectively. The films deposited at  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar has much more interfaces and

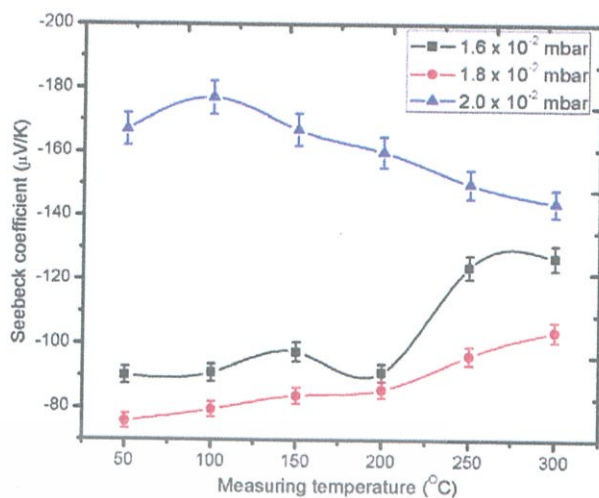


Fig. 7. The temperature dependence of Seebeck coefficient ( $S$ ) for bismuth telluride thin films deposited at working pressures of  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar.

boundaries as seen in SEM cross-section, which leads to an increased scattering parameter. The grain boundaries impeded the carrier transport in the  $ab$  plane, resulting in better Seebeck coefficient. The structure of highly (001) oriented bismuth telluride film deposited at and  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar are beneficial to the carrier transport, which reduced the grain-grain junction. In this case, carriers would be less scattered when they are moving in  $ab$  plane. Therefore, the highly (001) oriented film shows the lowest Seebeck coefficient, as seen in Fig. 7. Moreover, the influence of minority carriers on the transport properties cannot be neglected because of a mixed conduction of electrons and holes. Seebeck coefficient can be given by the following equation:

$$S_T = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_T} \quad (5)$$

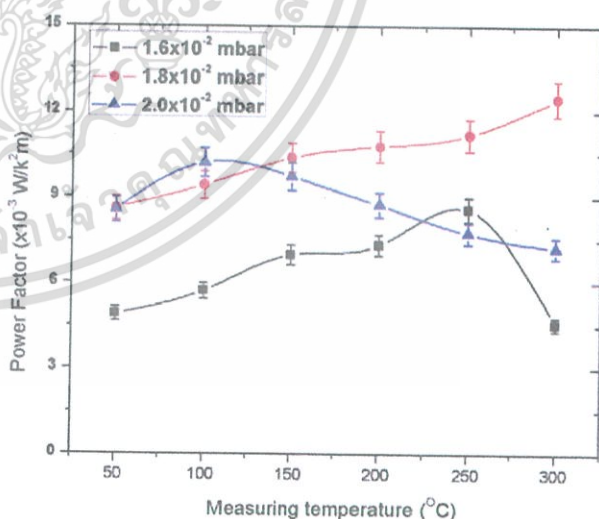


Fig. 8. The temperature dependence of power factor for bismuth telluride thin films deposited at working pressure of  $1.6 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-2}$ , and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Table 3**

Carrier concentration ( $n$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ), carrier mobility ( $\mu$ ), Seebeck coefficient ( $S$ ), Power factor ( $\mu$ ), and the orientation of bismuth telluride thin film as compared to properties of thin films reported in the literature.

| Sample                                    | Method         | Ref.      | orientation   | $n$ (cm <sup>-3</sup> ) | $\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs) | $\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> ) | $S$ ( $\mu$ VK <sup>-1</sup> ) | PF (W/m K <sup>2</sup> ) |
|---|----------------|-----------|---------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Thin film | Sputtering     | This work | (001)         | $7.87 \times 10^{20}$   | 118.0                       | 14.90                          | 76                             | $8.62 \times 10^{-7}$    |
|   | PLD            | [12]      | (001)         | $5.0 \times 10^{19}$    | 102                         | 814.3                          | 172.8                          | $2.43 \times 10^{-3}$    |
|   | PLD            | [13]      | (001)         | $9.70 \times 10^{16}$   | 14.8                        | 230                            | 91                             | $1.90 \times 10^{-4}$    |
|   | MBE            | [19]      | (001) + (015) | $2.7 \times 10^{19}$    | 61                          | 270                            | 182                            | $9 \times 10^{-4}$       |
|   | Sputtering     | [33]      | (001) + (015) | $5.1 \times 10^{19}$    | 67.2                        | 549.45                         | 128                            | $9 \times 10^{-4}$       |
|   | Sputtering     | [34]      | (001) + (015) | $1.3 \times 10^{20}$    | 45.0                        | 952.38                         | 55                             | $2.75 \times 10^{-4}$    |
|   | Sputtering     | [35]      | (001) + (015) | $6.94 \times 10^{20}$   | 6.39                        | 710                            | 75                             | $4 \times 10^{-4}$       |
|   | Co-evaporation | [39]      | (001)         | $6.5 \times 10^{19}$    | 75                          | 769.23                         | 228                            | $3.99 \times 10^{-3}$    |
| Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Thin film | MBE            | [19]      | (001) + (015) | $2.8 \times 10^{19}$    | 433                         | 1929                           | 125                            | $3.0 \times 10^{-3}$     |
| Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Thin film | PLD            | [37]      | (001) + (015) | $7.4 \times 10^{19}$    | 81.4                        | 963.8                          | 75.8                           | $5.54 \times 10^{-4}$    |

where  $p$  and  $n$  refer to holes and electrons, respectively. For the film deposited at  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar, the Seebeck coefficient was decreased with increasing temperature, because of the influence of the increased minority carrier (hole) [11]. However, the Seebeck coefficient of films deposited at  $1.6 \times 10^{-2}$  and  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar show a slight increase with increasing temperature, due to the influence of the decreased total electrical conductivity ( $\sigma_t$ ) at high temperature.

The effect of deposited working pressure on temperature dependence of power factor (PF) for bismuth telluride thin films was shown in Fig. 8. We obtain the PF of  $8.6 \times 10^{-3}$  W/m.K<sup>2</sup> at about room temperature for the film deposited at working pressure of  $1.8 \times 10^{-3}$  and  $2.0 \times 10^{-2}$  mbar. PF was considerably higher than that reported in previous works using magnetron sputtering [33–36], pulsed laser deposition (PLD) [13,37,38], co-evaporation [39,40], and molecular beam epitaxy (MBE). This result indicates that the variable of deposited working pressure affects to the thermoelectric performance of bismuth telluride film. The optimized thermoelectric performance was achieved by a simple deposition strategy higher than high-cost techniques. For the film deposited at  $1.6 \times 10^{-2}$  and  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar, the PF tend to increase as the temperature increase. The maximum PF was  $12.5 \times 10^{-3}$  W/m.K<sup>2</sup> at 300 °C for the film deposited at working pressure of  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar. In addition, this approach not only alleviated the doping problem without the requirement of any additional engineering of the targets but also improved the structural quality of the films and thereby enhanced the charge-carrier mobility and substantially increased PFs.

Table 3 summarizes the transport properties and thermoelectric properties at room temperature of bismuth telluride thin film of distinct morphologies grown in this study, and compared to properties of thin films reported in the literature. PF was considerably higher than that reported in previous works using magnetron sputtering [33–35], pulsed laser deposition (PLD) [12,13,37], co-evaporation [39], and molecular beam epitaxy (MBE) [19].

#### 4. Conclusion

In summary, the microstructural, elemental composition, and crystal structure of the bismuth telluride films change with the working pressure of DC magnetron sputtering process. Bismuth telluride thin films can form simultaneous stoichiometric composition and highly (001) orientation structure by using the proper working pressure of  $1.8 \times 10^{-2}$  mbar with pre-heating the substrate at 350 °C. The growth mechanism was suggested to involve the formation of (001) seed layer and the diffusion process of sputtered particles. Pre-heating was required to create the lowest surface energy to promote (001) orientation seed layer. These simultaneous effects enhance the carrier transport property in  $ab$  plane leading to increase electrical conductivity. In addition, the highest

thermoelectric performance can be achieved by the simple deposition process compared with pulsed laser deposition (PLD), co-evaporation, and molecular beam epitaxy (MBE) techniques.

#### Acknowledgements

This research was financial supported by Thailand Research Fund (TRF) ID code RSA6180013.

#### References

- [1] L.M. Gonçalves, P. Alpuim, G. Min, D.M. Rowe, C. Couto, J.H. Correia, Optimization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by co-evaporation on polyimide for thermoelectric applications, *Vacuum* 82 (2008) 1499–1502.
- [2] H. Shang, F. Ding, G. Li, F. Wang, F. Qu, H. Zhang, Z. Dong, H. Zhang, Z. Gao, W. Zhou, H. Gu, High performance co-sputtered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films with preferred orientation induced by MgO substrates, *J. Alloys Compd.* 726 (2017) 532–537.
- [3] K. Yamauchi, M. Takashiri, Highly oriented crystal growth of nanocrystalline bismuth telluride thin films with anisotropic thermoelectric properties using two-step treatment, *J. Alloys Compd.* 698 (2017) 977–983.
- [4] H. Shang, H. Gu, Y. Zhong, F. Ding, G. Li, F. Qu, H. Zhang, Z. Dong, H. Zhang, W. Zhou, Synergistic combination of Temperature and deposition temperature to optimize thermoelectric properties using sputtered bismuth telluride films, *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 851–855.
- [5] K. Singkasem, A. Sakonkalyeek, R. Sakdantaphab, Effects of annealing temperature on the structural, mechanical and electrical properties of flexible bismuth telluride thin films prepared by high-pressure RF magnetron sputtering, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2017).
- [6] M. Takashiri, S. Tanaka, K. Miyazaki, Improved thermoelectric performance of highly-oriented nanocrystalline bismuth antimony telluride thin films, *Thin Solid Films* 519 (2010) 619–624.
- [7] Z.H. Zheng, P. Fan, T.B. Chen, Z.K. Cai, F.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.
- [8] X. Wang, H. He, N. Wang, L. Miao, Wang, Effects of annealing temperature on thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films prepared by co-sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 539–542.
- [9] G.C. Diaz, O.d.M. Pereira, A.E. Echavarría, Substrate influence on preferential orientation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> layers grown by physical vapor transport using elemental Bi and Te sources, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 341–345.
- [10] Z. Zhang, Y. Wang, Y. Deng, Y. Xu, The effect of (001) crystal plane orientation on the thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1520–1523.
- [11] Y. Deng, Z. Zhang, Y. Wang, Y. Xu, Preferential growth of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films with a nanolayer structure: enhancement of thermoelectric properties induced by nanocrystal boundaries, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 775.
- [12] P.H. Le, C.-N. Liao, C.W. Luo, J. Leu, Thermoelectric properties of nano-structured bismuth-telluride thin films grown using pulsed laser deposition, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 546–552.
- [13] H.-C. Chang, C.-H. Chen, Self-assembled bismuth telluride films with well-aligned zero- to three-dimensional nanoblocks for thermoelectric applications, *CrystEngComm* 13 (2011) 5956–5962.
- [14] J.-M. Lin, Y.-C. Chen, C.-P. Lin, Annealing effect on the thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films prepared by thermal evaporation method, *J. Nanomater.* 2013 (2013).
- [15] K. Kusagaya, H. Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki, M. Takashiri, Structural and thermoelectric properties of nanocrystalline bismuth telluride thin films under compressive and tensile strain, *J. Electron. Mater.* 44 (6) (2014) 1632–1636.
- [16] K. Kusagaya, M. Takashiri, Investigation of the effects of compressive and tensile strain on n-type bismuth telluride and p-type antimony telluride

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- nanocrystalline thin films for use in flexible thermoelectric generators, *J. Alloys Compd.* 653 (2015) 480–485.
- [17] A. Boulouz, A. Gianni, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, Preparation and characterization of MOCVD bismuth telluride thin films, *J. Cryst. Growth* 194 (1998) 336–341.
- [18] H.W. You, S.H. Baek, K.-C. Kim, O.-J. Kwon, J.-S. Kim, C. Park, Growth and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films deposited by modified MOCVD, *J. Cryst. Growth* 346 (2012) 17–21.
- [19] N. Peranio, M. Winkler, D. Bessas, Z. Aabdin, J. König, H. Bottner, R.P. Hermann, O. Eibl, Room-temperature MBE deposition, thermoelectric properties, and advanced structural characterization of binary  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films, *J. Alloys Compd.* 521 (2012) 163–173.
- [20] Z. Wang, X. Zhang, Z. Zeng, Z. Zhang, Z. Hu, Two-step molecular beam epitaxy growth of bismuth telluride nanoplate thin film with enhanced thermoelectric properties, *ECS Solid State Lett.* 3 (8) (2014) 99–101.
- [21] P. Nuthongkum, R. Sakdanuphab, M. Horprathum, A. Sakulkalavek, [Bi]:[Te] control, structural and thermoelectric properties of flexible  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films prepared by RF magnetron sputtering at different sputtering pressures, *J. Electron. Mater.* 46 (11) (2017) 6444–6450.
- [22] Y. Deng, H. Liang, Y. Wang, Z.-W. Zhang, M. Tan, J.-L. Cui, Growth and transport properties of oriented bismuth telluride films, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5683–5687.
- [23] F. Kurdesau, G. Khripunov, A.F. da Cunha, M. Kaelin, A.N. Tiwari, Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 1466–1470.
- [24] T. Khumtong, R. Sakdanuphab, A. Sakulkalavek, Empirical modelling and optimization of pre-heat temperature and Ar flow rate using response surface methodology for stoichiometric  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films prepared by RF magnetron sputtering, *J. Alloys Compd.* 715 (2017) 65–72.
- [25] H. Shang, H. Gu, Y. Zhong, F. Ding, G. Li, F. Qu, H. Zhang, Z. Dong, H. Zhang, W. Zhou, Synergetic combination of Te content and deposition temperature to optimize thermoelectric properties using sputtered bismuth telluride films, *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 851–855.
- [26] X. Zhang, D. Wang, H. Wu, M. Yin, Y. Pei, S. Gong, L. Huang, S.J. Pennycook, J. He, L.-D. Zhao, Simultaneously enhancing power factor and reducing thermal conductivity of  $\text{SnTe}$  via introducing its analogues, *Energy Environ. Sci.* (2017), <https://doi.org/10.1039/C7EE02530K>.
- [27] Z. Saroukhani, N. Tahmasebi, S.M. Mahdavi, A. Nemati, Effect of working pressure and annealing temperature on microstructure and surface chemical composition of barium strontium titanate films grown by pulsed laser deposition, *Bull. Mater. Sci.* 38 (6) (2015) 1645–1650.
- [28] M. Ashida, T. Hamachiyo, K. Hasezaki, H. Matsunoshita, Texture of bismuth telluride-based thermoelectric semiconductors processed by high-pressure torsion, *J. Phys. Chem. Solid.* 70 (2009) 1089–1092.
- [29] J.X. Zhang, Q. Li, P.J. Niu, Q.X. Yang, B.M. Tan, X.H. Niu, B.H. Gao, Effect of annealing temperature on microstructure and thermoelectric properties of bismuth telluride multilayer thin films prepared by magnetron sputtering, *Mater. Res. Innovat.* 19 (2015) S10-408–S10-412.
- [30] L.W. da Silva, M. Kaviany, C. Uher, Thermoelectric performance of films in the bismuth-tellurium and antimony-tellurium systems, *J. Appl. Phys.* 97 (2005), 114903-1–114903-10.
- [31] L.D. Zhao, B.P. Zhang, W.S. Liu, J.F. Li, Effect of mixed grain sizes on thermoelectric performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  compound, *J. Appl. Phys.* 105 (2009), 023704-1–023704-6.
- [32] X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W.S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y.C. Lan, D.Z. Wang, G. Chen, Z.F. Ren, Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , *Nano Lett.* 10 (2010) 3373–3378.
- [33] D.-H. Kim, G.-H. Lee, Effect of rapid thermal annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown by co-sputtering, *Mater. Sci. Eng. B* 131 (2006) 106–110.
- [34] D.-H. Kim, E. Byon, G.-H. Lee, S. Cho, Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering, *Thin Solid Films* 510 (2006) 148–153.
- [35] H. Huang, W.-L. Luan, S.-T. Tu, Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3731–3734.
- [36] D. Bourgault, C. GiroudGarampon, N. Caillault, I. Carbone, J.A. Aymami, Thermoelectric properties of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  and p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  thin films deposited by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8579–8583.
- [37] P.H. Le, C.-N. Liao, C.W. Luo, J.-Y. Lin, J. Leu, Thermoelectric properties of bismuth-selenide films with controlled morphology and texture grown using pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 285P (2013) 657–663.
- [38] A. Li Bassi, A. Bailini, C.S. Casari, F. Donati, A. Mantegazza, M. Passoni, V. Russo, C.E. Bottani, Thermoelectric properties of Bi-Te films with controlled structure and morphology, *J. Appl. Phys.* 105 (2009), 124307-1–124307-9.
- [39] H. Zou, D.M. Rowe, G. Min, Growth of p- and n-type bismuth telluride thin films by co-evaporation, *J. Cryst. Growth* 222 (2001) 82–87.
- [40] L.W. da Silva, M. Kaviany, C. Uher, Thermoelectric performance of films in the bismuth-tellurium and antimony-tellurium systems, *J. Appl. Phys.* 97 (2005), 114903-1–114903-10.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# Effect of real working environment/formation of oxide phase on thermoelectric properties of flexible $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ films

Nuttakrit Somdock<sup>a</sup>, Adul Harnwungmoung<sup>b</sup>, Aparporn Sakulalavek<sup>a,c</sup>,  
Rachsak Sakdanuphab<sup>c,d,\*</sup>

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

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

<sup>c</sup> Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, Bangkok, 10400, Thailand

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

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Flexible film  
 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  film  
Air annealing  
Oxide formation  
Thermoelectric

## ABSTRACT

Flexible  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films, for thermoelectric generator applications, were deposited by DC magnetron sputtering. As-deposited films were annealed in air to simulated a realistic operating environment. The oxidation behavior of the films was studied by monitoring their phase change on exposure to air at different temperatures between 50 and 300 °C for annealing times from 1 to 15 h. Oxidation of Sb and Te formed  $\text{Sb}_2\text{Te}_4$  and  $\text{TeO}_2$  phases when annealing above 100 °C and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  decomposed into oxide phases at an annealing temperature of 250 °C for 15 h. The thermoelectric performance decreased as the content of  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{TeO}_2$  phases increased. These findings show the limitations of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  films operating in air without vacuum or a protective environment. We propose that the kinetic growth of oxide formation on the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films depend on chemical activation energy and oxygen diffusion through the oxide barrier by the variation of annealing temperature and annealing time, respectively.

## 1. Introduction

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

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

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

P-type antimony telluride ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) has been used as a thin-film thermoelectric generator element owing to its high-performance as a near-room-temperature thermoelectric material [27–29]. To date, research has mainly focused on improving the thermoelectric properties of this material. For real-world applications, it would be desirable for the device to operate directly in air without a vacuum or protective environment. In addition, the effects of the ambient air and operating temperature of the thermoelectric generator are important to the performance and the thermoelectric properties. Therefore, we tested the operation of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films in air at various temperatures. Here, the

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

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

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

Available online 09 May 2019

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

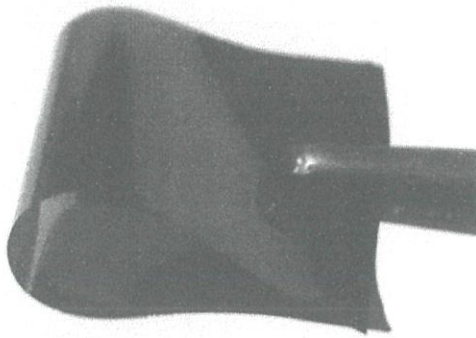
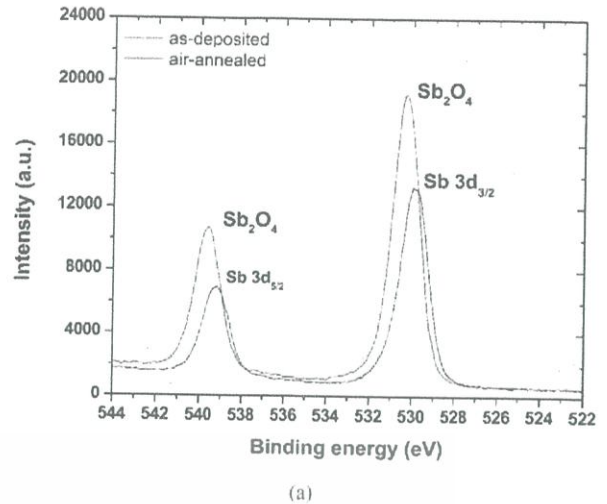


Fig. 1. Photograph of  $Sb_2Te_3$  thin film deposited by DC magnetron sputtering on flexible polyimide-film substrate.



(a)

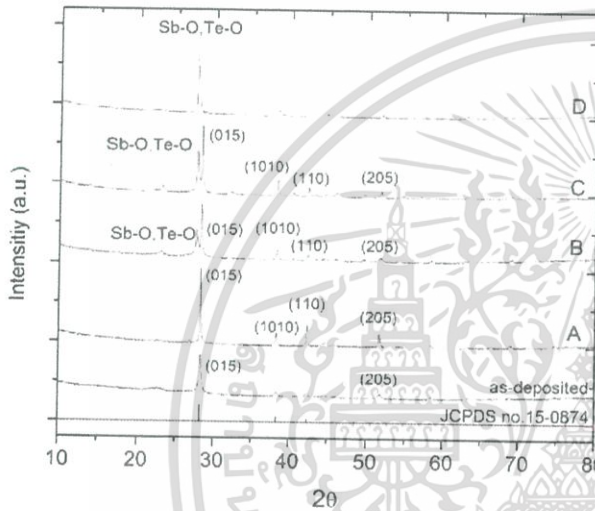
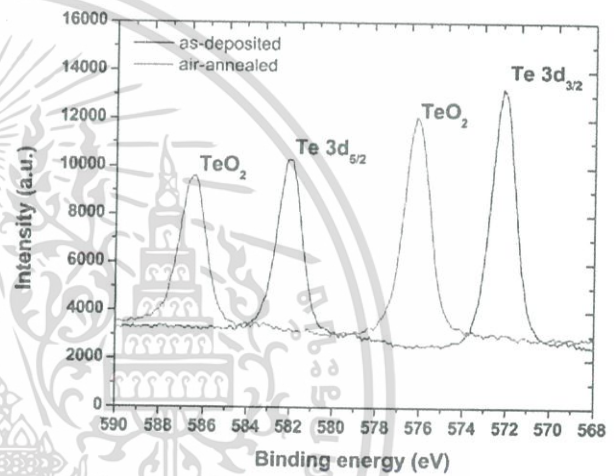


Fig. 2. XRD patterns of as-deposited and air-annealed film treated at various annealing temperatures and times.

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

## 2. Experimental

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



(b)

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

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

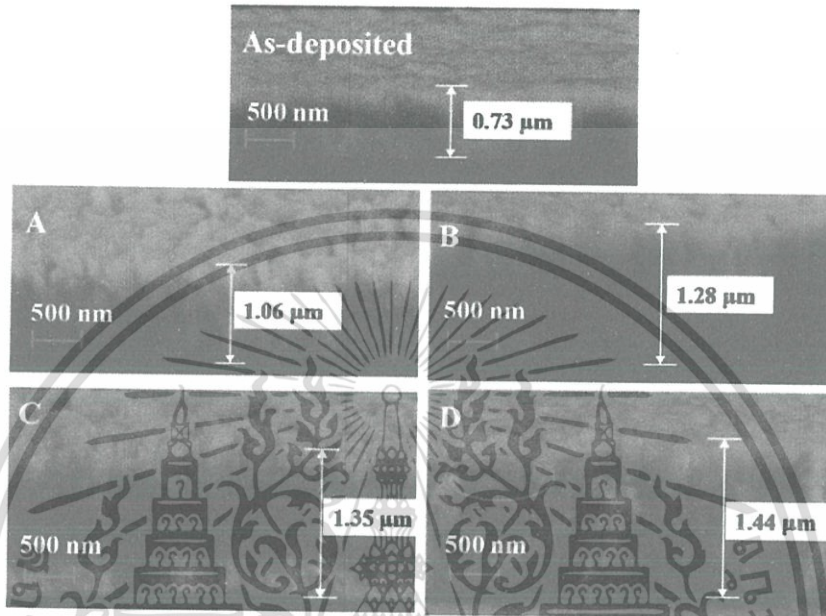
## 3. Results and discussion

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

**Table 1**

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

| Films        | XRD results                    |  | $\sigma (\times 10^4 \text{ S/cm})$ | $S (\mu\text{V/K})$ | $PF (\times 10^{-4} \text{ W/mK}^2)$ |
|--------------|--------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
|              | % ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) | % ( $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{TeO}_2$ ) |                                     |                     |                                      |
| As-deposited | 100                            | 0  | 2.72                                | 165                 | 7.39                                 |
| A            | 100                            | 0  | 3.41                                | 174                 | 8.23                                 |
| B            | 59                             | 41   | 1.78                                | 182                 | 5.87                                 |
| C            | 51                             | 49   | 0.66                                | 240                 | 3.79                                 |
| D            | 0                              | 100  | 0.08                                | 385                 | 1.19                                 |



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

38.30°, 42.38°, and 51.69°, which correspond to (015), (1010), (110), and (205) planes. On annealing at temperatures in the range of 200–250 °C for 5 h, oxide phases of antimony oxide and tellurium dioxide emerged, as indicated by peaks in the range of 27.4°–27.6°. Hence, these films consisted of binary phases with  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and oxides (Sb–O and Te–O). Notably, the oxidation of Sb and Te yielded the Sb–O and Te–O phases at the temperatures above 100 °C. Moreover, the decomposition of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  into oxide phases was observed in the film annealed at 250 °C for 15 h (film D).

Fig. 3 shows the XPS spectra of the as-deposited and annealed at 250 °C for 15 h of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films. The clean surface of the as-deposited film showed both Sb 3d and Te 3d peaks as single-component doublets. The signals from Sb 3d<sub>3/2</sub>, Sb 3d<sub>5/2</sub>, Te 3d<sub>3/2</sub> and Te 3d<sub>5/2</sub> had binding energies at approximately 530, 539, 572, and 582 eV, respectively. These results are in good agreement with a previously reported  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  structure [30]. For a film annealed in air at 250 °C for 15 h, a detailed non-linear curve fitting for the Sb 3d core level indicated that Sb-oxide appeared in the +4 ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) valence form, with peak positions at 530.5 eV ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) [31].  $\text{TeO}_2$  3/2 and 5/2 peaks were observed from the surface of the annealed samples. No Te metal peak appeared at approximately 573 eV [32], presumably because of complete oxidation, as indicated by the presence of Te in  $\text{TeO}_2$ . The XPS results confirmed that the oxide phases of Sb and Te can be described by relation (1):

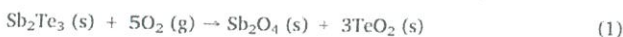


Table 1 shows percentage of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , percentage of oxide phases and the corresponding thermoelectric properties at room temperature of air annealed films. The percentage was determined by the area under the XRD peaks through least-squares curves fitting. The thermoelectric parameters such as electrical conductivity ( $\sigma$ ), Seebeck coefficient ( $S$ ), and power factor ( $PF$ ) are directly related to the ratio of binary phases. The electrical conductivity and power factor of the film annealed at 100 °C for 5 h (film A) was higher than that of the as-deposited film. We attribute this result to the improved crystal structure and grain size, as seen in XRD spectra [1]. At annealing temperatures greater than 100 °C, the formation of oxide phases directly decreased the electrical conductivity and power factor. The electrical conductivity exponentially decreased whereas the Seebeck coefficient ( $S$ ) linearly increased as the ratio of the binary phases increased. The value of  $PF$  decreased as the ratio of binary phases increased. This result indicates that the oxide phases from the oxidation reaction of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  decreased the thermoelectric performance.

Fig. 4 shows the cross-sectional morphology of the as-deposited and samples A, B, C, and D. The results of the thermal oxidation of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  films in air at different temperatures are shown. The thickness of the as-deposited film was approximately 0.73 μm and the layer was dense, uniform, and continuous. After annealing, the film thickness gradually increased with the annealing temperature. The thicknesses of the annealed films increased to 1.06 μm (A), 1.28 μm (B), 1.35 μm (C), and 1.44 μm (D). Hence, the film thickness effectively doubled when

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

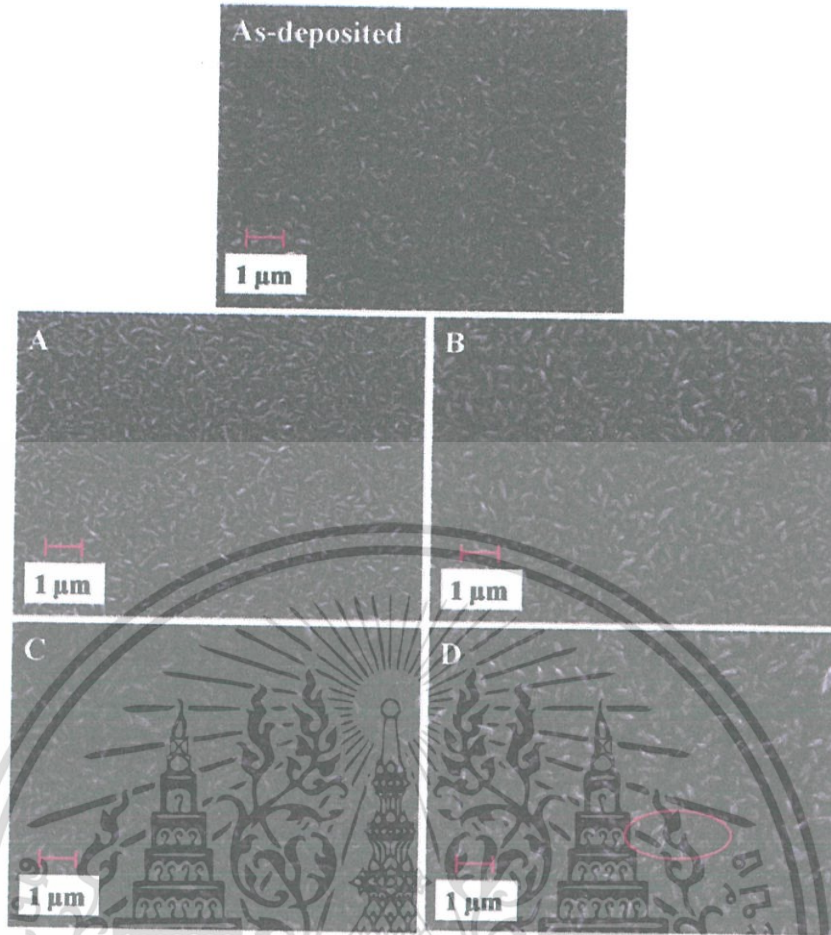


Fig. 5. Surface morphology of the as-deposited film and those annealed in air for 5 h at 100 °C (film A), 5 h at 200 °C (film B), 5 h at 250 °C (film C), and 15 h at 250 °C (film D).

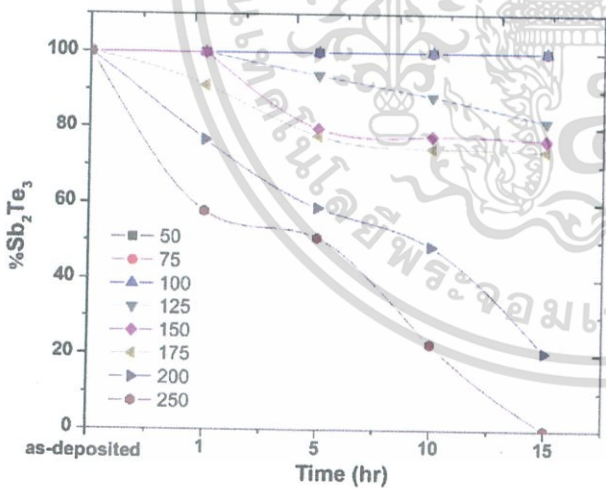


Fig. 6. Percentage of  $Sb_2Te_3$  phase relative to other oxide phases present in air annealed films at temperatures in the range 50–300 °C from 1 to 15 h.

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

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

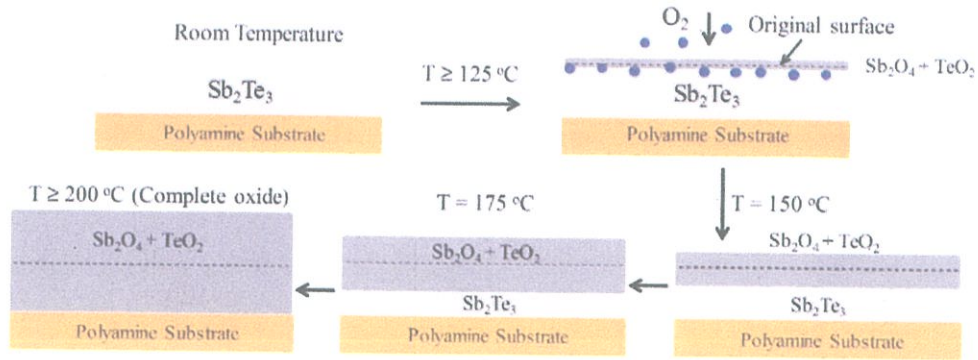


Fig. 7. Schematic diagram of the mechanism of oxide formation at different annealing temperatures.

affects the chemical activation energy of the oxide phase formation whereas the annealing time affects the kinetic growth of the oxide phase. The oxide formation of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  can be determined by the Gibbs' free energy change ( $\Delta G$ ) given by equation (2):

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

Where  $\Delta H$  is the change in enthalpy,  $\Delta S$  is the entropy, and  $T$  is the absolute temperature. The free energy ( $\Delta G$ ) becomes negative when the absolute temperature increases and an oxide phase forms. From the results in Fig. 6, we suppose that  $\Delta G$  is positive when annealing below  $100^\circ\text{C}$  for a long time (15 h). For annealing above  $125^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G$  becomes negative for  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{TeO}_2$  formation. The ratio of the oxide phase increases with annealing temperature and time. For annealing temperatures of 125, 150, and  $175^\circ\text{C}$ , the oxidation reaction was limited by the diffusion of  $\text{O}_2$  through the surface oxide layer. The kinetic growth of the oxide phase does not play any notable role. For annealing above  $200^\circ\text{C}$ , the kinetic growth is continuous because the thermal energy overcomes the diffusion barrier of the surface oxide layer. The  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  changes to the oxide phase after a long annealing time on reaching thermodynamic equilibrium.

A schematic diagram of the mechanism of oxide formation under thermodynamic equilibrium is shown in Fig. 7. The formation of  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{TeO}_2$  starts at annealing temperatures above  $100^\circ\text{C}$  through a chemical reaction to create an oxide layer on the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  film. The thickness of the oxide layer increases with annealing temperature and time. However, as the oxide thickness increases, it acts as a diffusion barrier for  $\text{O}_2$ , which blocks the oxidation. The growth of oxide was limited below  $175^\circ\text{C}$ . The diffusion kinetics of  $\text{O}_2$  through the oxide barrier reached a steady state as the annealing temperature was increased above  $200^\circ\text{C}$ , and the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  film completely converted to an oxide phase. In this case, the oxide thickness dependence is similar to oxidation of silicon and can be represented by the quadratic equation (3):

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

Where,  $x$  is the oxide thickness,  $t$  is the oxidation time,  $k$  is the reaction rate,  $D$  is the diffusion coefficient of the oxidizing species, and  $C_0$  and  $C_1$  are the concentration of the oxidizing species in air and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{TeO}_2$  interface, respectively. The oxide formation obeys a parabolic growth rate law [33]. The oxide growth rate was rapid at the beginning of the oxidation process, and then slows toward the end of oxide formation.

#### 4. Conclusion

In this work, the oxidation behavior of flexible  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  film was studied by monitoring its phase change during exposure to air for different temperatures between 50 and  $300^\circ\text{C}$  in 1–15 h. XRD patterns and

XPS spectra indicated that  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  phase for an air annealed film from 50 to  $100^\circ\text{C}$  was unchanged over the long time. The  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  phase changed to  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{TeO}_2$  at on annealing at  $125^\circ\text{C}$  for 5 h. The thickness of oxide phase acted as a diffusion barrier leading to the limit oxide growth. At annealing temperatures above  $200^\circ\text{C}$ , the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  phase completely changed to oxide phases. The thermoelectric performance decreased as the ratio of  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{TeO}_2$  phases increased. The film thickness and cracking in the film gradually increased as the annealing temperature was increased. The film thickness increased effectively doubled on annealing at  $250^\circ\text{C}$  for 15 h. The annealing temperature affects the chemical activation energy of the oxide phase formation whereas annealing time affects the kinetic growth of the oxide phase.

#### Acknowledgement

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

#### References

- [1] K. Takayama, M. Takashiri, Multi layered stack thermoelectric generators using p-type  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films by radio-frequency magnetron sputtering, *Vacuum* 144 (2017) 164–171.
- [2] D. Milić, A. Prilić, L. Vrcar, Z. Prpić, Characterization of commercial thermoelectric modules for application in energy harvesting wireless sensor nodes, *Appl. Therm. Eng.* 121 (2017) 74–82.
- [3] A. Elefantidis, N. Kolorakis, T. Becker, U. Schmid, A thermoelectric based energy harvesting module with extended operational temperature range for powering autonomous wireless sensor nodes in aircraft, *Sens. Actuatur. A* 206 (2014) 159–164.
- [4] F. Francioso, G.D. Pascali, I. Farella, G. Martucci, P. Creti, P. Siciliano, A. Perrone, Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors, *J. Power Sources* 196 (2011) 3239–3243.
- [5] S. Francisco, N. Amir, V. Darvooosh, O.C. Mehmet, Designing thermoelectric generator for self-powered wearable electronics, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2099–2113.
- [6] J. Carioni, A. Delnavaz, Z.J. Ricardo, J. Voix, Power capacity from ear canal dynamic motion, *APL Adv.* 6 (2016) 125203.
- [7] N. Abinmas, P. Baskaran, S. Harish, R. Sankar Ganesh, M. Navaneethan, K.D. Nisha, S.C. Punnamany, 0.8 V Nanogenerator for mechanical energy harvesting using Bismuth Titanate – PDMS nanocomposite, *Appl. Surf. Sci.* 418 A (2017) 362–368.
- [8] F. Erkmen, T.S. Almoneef, O.M. Ramahi, Scalable electromagnetic energy harvesting using frequency selective surfaces, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 66 (5) (2018) 2433–2441.
- [9] B. Alaviklia, T.S. Almoneef, O.M. Ramahi, Electromagnetic energy harvesting using complementary split-ring resonators, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 163903.
- [10] M. Lallart, L. Wang, G. Sebald, L. Petit, D. Guyomar, Analysis of thermal energy harvesting using ferromagnetic materials, *Phys. Lett.* 378 (2014) 3151–3154.
- [11] M.A. Lazar, D. Al-Masri, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, Enhanced thermal energy harvesting performance of a cobalt redox couple in ionic liquid-solvent mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1404–1410.
- [12] A.R.M. Siddique, R. Rabari, S. Mahmud, B. Van Heyst, Thermal energy harvesting from the human body using flexible thermoelectric generator (FTEG) fabricated by a dispenser printing technique, *Energy* 115 (2016) 1081–1091.
- [13] K.T. Settaluri, H. Lo, R.J. Ram, Thin thermoelectric generator system for body

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- energy harvesting. *J. Electron. Mater.* 41 (6) (2012) 984–988.
- [14] P. Aranguren, A. Roch, L. Stepien, M. Abt, M. von Lukowicz, I. Dani, D. Astrain, Optimized design for flexible polymer thermoelectric generators. *Appl. Therm. Eng.* 102 (2016) 402–411.
- [15] S. Shittu, G. Li, X. Zhou, X. Ma, Y. Golizadeh Akhlaghi, E. Avondele, High performance and thermal stress analysis of a segmented annular thermoelectric generator. *Energy Convers. Manag.* 184 (2019) 180–193.
- [16] W. He, G. Zhang, X. Zhang, J. Ji, G. Li, Z. Zhao, Recent development and application of thermoelectric generator and cooler. *Appl. Energy* 143 (2015) 1–25.
- [17] W. Chen, C. Liao, C. Wang, C. Hung, H. Chen, I. Evaluation of power generation from thermoelectric cooler at normal and low-temperature cooling conditions. *Energy Sustain. Develop.* 25 (2015) 8–16.
- [18] S. Lv, W. He, L. Wang, G. Li, J. Ji, H. Chen, G. Zhang, Design, fabrication and feasibility analysis of a thermo-electric wearable helmet. *Appl. Therm. Eng.* 109A (2016) 138–146.
- [19] A. Fabián Mijangos, M. Gao, J. Alvarez Quintana, Enhanced performance thermoelectric module having asymmetrical legs. *Energy Convers. Manag.* 148 (2017) 1372–1381.
- [20] K. Park, J.W. Choi, C. W. Lee, Characteristics of thermoelectric power modules based on p-type  $\text{Na}(\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_2\text{O}_7$  and n-type  $\text{Zn}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}$ . *J. Alloy. Comp.* 496 (2009) 785–789.
- [21] S. Jin Kim, H. Eol Lee, H. Choi, Y. Kim, J. Hyung We, J. Seon Shin, K. Jae Lee, B. Jin Cho, High-performance flexible thermoelectric power generator using laser multi-scanning lift-off process. *ACS Nano* 10 (2016) 10851–10857.
- [22] K. Kuk jung, Y. Jung, C. Jun Choi, J. Min Lee, J. Soo Ko, Flexible thermoelectric generator with polydimethyl siloxane in thermoelectric material and substrate. *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 1442–1448.
- [23] J. Bahk, H. Fang, K. Yazawa, A. Shakouri, Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting. *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 10362–10374.
- [24] X. Cheng, X. Wang, G. Chen, A convenient and highly-tunable way to n-type carbon nanotube thermoelectric composite film using common alkylammonium cationic surfactant. *J. Mater. Chem.* 6 (2018) 19030–19037.
- [25] L. Liang, C. Gao, G. Chen, C.-Y. Guo, Large-area, stretchable, super flexible and mechanically stable thermoelectric films of polymer/carbon nanotube composites. *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 526–532.
- [26] G. Wu, Z.-G. Zhang, Y. Li, C. Gao, X. Wang, G. Chen, Exploring high-performance n-type thermoelectric composites using amino-substituted rylene dimides and carbon nanotubes. *ACS Nano* 11 (2017) 5746–5752.
- [27] S. LeBlanc, Thermoelectric generators: linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications. *Sustainable Mater Technol* 1–2 (2014) 26–35.
- [28] Z. Cai, P. Fan, Z. Zheng, P. Liu, T. Chen, X. Gai, J. Luo, G. Liang, D. Zhang, Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of annealed N-type bismuth telluride thin film. *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 225–228.
- [29] T. Khumtong, A. Sakulkaivek, R. Sakdanuphab, Empirical modelling and optimization of pre-heat temperature and Ar flow rate using response surface methodology for stoichiometric  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films prepared by RF magnetron sputtering. *J. Alloy. Comp.* 715 (2017) 65–72.
- [30] G. Gupta, J. Kim, Facile synthesis of hexagonal  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanoplates using  $\text{Ph}_2\text{SbTeR}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ) single source precursors. *Dalton Trans.* 42 (2013) 8209–8211.
- [31] E.R. Cleveland, L.B. Ruppalt, B.R. Bennett, S.M. Prokes, Effect of an in situ hydrogen plasma pre-treatment on the reduction of GaSb native oxides prior to atomic layer deposition. *Appl. Surf. Sci.* 277 (2013) 167–175.
- [32] H. Kong, J.-B. Yeo, H.-Y. Lee, A study on the properties of tellurium-oxide thin films based on the variable sputtering gas ratio. *J. Korean Phys. Soc.* 66 (2015) 1744–1749.
- [33] G.S. May, S.M. Sze, *Fundamentals of Semiconductor Fabrication*. Wiley, New York, 1981.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

|                      |  |
|----------------------|--|
| ชื่อ                 | นายณัฐกฤช สมดอก  |
| วัน เดือน ปีเกิด     | 1 กุมภาพันธ์ 2525  |
| ที่อยู่ปัจจุบัน      | 56 หมู่ 3 ตำบลโคกยาง อำเภอปราสาท จังหวัดสุรินทร์ 32140   |
| ประวัติการศึกษา      | ปีที่จบการศึกษา 2549 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง<br>ปีที่จบการศึกษา 2557 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง<br>ปีที่จบการศึกษา 2562 ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง   |
| ทุนการศึกษาที่ได้รับ | ทุนยกเว้นค่าเล่าเรียน คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  |
| ผลงานทางวิชาการ      | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Design and development of digital power meter, Proceedings of the 6th Conference of Electrical Engineering Network of Rajamangala University of Technology 2014 (EENET 2014).</li> <li>2; Design and construction of high voltage DC power supply for electromagnet equipment, Siam Physics Congress (SPC) 2016.</li> <li>3. Modeling for measuring I-V characteristics of photovoltaic strings based on capacitive load, Proceedings of the 9th Conference of Electrical Engineering Network of Rajamangala University of Technology 2014 (EENET 2017).</li> <li>4. Simultaneous stoichiometric composition and highly (001) orientation of flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films via optimising the DC magnetron sputter-deposition process” Journal Alloys and Compounds 773 (2019) 78-85.</li> <li>5. Effect of real working environment/formation of oxide phase on thermoelectric properties of flexible Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films, Ceramics International 45 (2019) 15860-15865.</li> </ol> |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้