

ผลกระทบของการเจือทองแดงต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ
ฟิล์มหนา Sb_2Te_3 ที่เคลือบโดย วิธี ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง
โดยใช้เป้าสารเคลือบแบบโมเสก

EFFECT OF Cu-DOPED ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF
THICK FILMS Sb_2Te_3 DEPOSITED BY DC MAGNETRON
SPUTTERING USING MOSAIC TARGET



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2564

KMITL-2021-SC-M-030-043

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

EFFECT OF Cu-DOPED ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF
THICK FILMS Sb_2Te_3 DEPOSITED BY DC MAGNETRON
SPUTTERING USING MOSAIC TARGET



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

2021

KMITL-2021-SC-M-030-043

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2021

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อเผยแพร่ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลกระทบของการเจือทองแดงต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา Sb_2Te_3 ที่เคลือบโดย วิธี ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เป่าสารเคลือบแบบโมเสก
ชื่อนักศึกษา	นางสาวณัฐริกา ทีฆะสุข
รหัสประจำตัว	62605030
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2564
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่มีการเจือทองแดงลงบนวัสดุรองรับแบบบิตงอได้โดยมีการใช้ความร้อนเข้ามาช่วยในเตรียมฟิล์มด้วยวิธีดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยมีการใช้เป่าสารเคลือบแบบโมเสกของทองแดงและแอนติโมนีเทลลูไรด์ เป่าสารเคลือบแบบโมเสกคือการนำแผ่นทองแดงที่ตัดเป็นวงกลมตามรัศมีที่ต้องการแปะไปที่บริเวณตรงกลางของเป่าแอนติโมนีเทลลูไรด์ กระบวนการอบหลังจากเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง ฟิล์มหนาจะถูกปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาถึงผลกระทบของการเจือทองแดงที่ปริมาณต่างๆ และกระบวนการอบที่อุณหภูมิต่างๆ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือทองแดง แต่อย่างไรก็ตามในส่วนของคุณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าที่ลดลงเมื่อมีการเจือทองแดงเข้าไป ต่อมาเมื่อนำฟิล์มไปผ่านกระบวนการอบพบว่าช่วยในการปรับปรุงโครงสร้างการเคลื่อนที่ของพาหะ และ สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่มีการเจือทองแดง ค่าการนำไฟฟ้าที่มากที่สุดคือ 754.20 S/cm ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์ที่สูงที่สุดคือ $1.56 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ของฟิล์มที่ผ่านกระบวนการอบโดยมีการเจือทองแดงอยู่ที่ 2.06 at% จากผลแสดงให้เห็นว่าการเจือทองแดง และ กระบวนการอบ มีส่วนที่ช่วยปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ได้

คำสำคัญ : เจือทองแดง เทอร์โมอิเล็กทริก เป่าสารเคลือบแบบโมเสก ฟิล์มหนา แอนติโมนีเทลลูไรด์

Thesis Title	Effect of Cu-doped on Thermoelectric Properties of Thick Films Sb_2Te_3 Deposited by DC Magnetron Sputtering using Mosaic Target
Student Name	Miss Nattharika Theekhasuk
Student ID	62605030
Degree	Master of Science (Applied Physics)
Department	Physics
Year	2021
Thesis Advisor	Assoc.Prof.Dr. Aparporn Sakulkalavek

Abstract

In this work, thick films of Cu-doped Sb_2Te_3 were deposited on polyimide flexible substrate by thermal treatment assisted DC magnetron sputtering from a mosaic Cu- Sb_2Te_3 target. The mosaic target composed of copper piece with different diameter and pasted at the centre of alloy Sb_2Te_3 target. The vacuum annealed treatment of Cu-doped Sb_2Te_3 films were employed to improve thermoelectric properties of the films. The effects of Cu-content and annealing temperature on the thermoelectric properties of thick films were investigated. The results showed that electrical conductivity of Cu-doped Sb_2Te_3 films increased with the increase of the Cu-doped concentration. However, the crystallite size and Seebeck coefficient of Cu-doped Sb_2Te_3 films were decreased as the Cu-doped concentration was increased. The post-annealing treatment improves the microstructure, electrical transportation, and thermoelectric properties of Cu-doped Sb_2Te_3 films. The maximum electrical conductivity and power factor values of 754.20 S/cm at 50 °C and $1.56 \cdot 10^{-3}$ W/mK² at 100 °C were obtained in the annealed film with a Cu-doped concentration of 2.06 at%. The results indicate that the appropriate Cu concentrations on Sb_2Te_3 films with post-annealing treatment be able to the potential to improve the thermoelectric properties.

Keyword: Cu-doped, Thermoelectric, Mosaic target, Thick films, Antimony telluride

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลกระทบของการเจือทองแดงต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา Sb_2Te_3 ที่เคลือบโดย วิธี ดีซี แมกนีตรอน สเปดเตอริง โดยใช้เป้าสารเคลือบแบบโมเสก

Effect of Cu-doped on Thermoelectric Properties of Thick Films Sb_2Te_3 Deposited by DC Magnetron Sputtering using Mosaic Target

ชื่อนักศึกษา

นางสาวณัฐริกา ทีชะสุข

รหัสประจำตัว

62605030

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิตรา เกตุแก้ว ประธานกรรมการ	จิตรา เกตุแก้ว
รองศาสตราจารย์ ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ กรรมการ	6255๘๖7 รัตนพันธ์
รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก กรรมการ	อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ วันพุธที่ 11 สิงหาคม พ.ศ. 2564 เวลา 13.00 – 16.00 น.

สถานที่สอบ ดำเนินการจัดสอบแบบออนไลน์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY ABANG คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.อิทธิพล แจ็งชิต)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 19 สิงหาคม 2564

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่านดังนี้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ได้ให้คำแนะนำ ให้คำปรึกษาในการทำวิทยานิพนธ์ และเสนอแนวทางแก้ปัญหา รวมถึงการดูแลเรื่องค่าใช้จ่ายในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้ความรู้ ความช่วยเหลือ และแนวทางในการแก้ปัญหา รวมทั้งการใช้เครื่องมือในการทำงานวิจัยนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ศ.ดร.พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้คำแนะนำในด้านการเขียนงานวิจัยเพื่อตีพิมพ์ลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า พร้อมทั้งให้คำปรึกษา คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆที่เป็นประโยชน์

ขอบคุน เพื่อน และรุ่นพี่ทุกคนในแล็บที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ รวมทั้งในการเสนอความคิดต่างๆจนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี พร้อมทั้งให้กำลังใจเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอโน้มรำลึกถึงพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจและสนับสนุนในการศึกษา จนสามารถทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้ให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ผู้เขียนขออภัยมา ณ ที่นี้

ณัฐริกา ทีฆะสุข

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect).....	5
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect).....	7
2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	8
2.2.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์.....	8
2.2.2 ชนิดของเทอร์โมอิเล็กทริก.....	11
2.2.3 การแบ่งลักษณะของเทอร์โมอิเล็กทริก.....	12
2.2.4 แอนติโมนีเทลลูไรด์ (Antimony telluride).....	13
2.3 คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	15
2.3.1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient).....	16
2.3.2 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electical conductivity).....	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.3 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity).....	18
2.4 การเคลือบฟิล์มและกระบวนการสปีดเตอริง.....	20
2.4.1 กระบวนการเคลือบผิว (Coating Process)	20
2.4.2 ชนิดของระบบสปีดเตอริง.....	22
2.4.3 การเกิดฟิล์มบาง.....	32
2.4.4 ฟิล์มส์พื้นฐานของการสปีดเตอริง	34
2.5 ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก.....	35
2.5.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (Point defects)	35
2.5.2 ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้น (Line defect).....	36
2.5.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (Planar defect).....	36
2.6 ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้	38
2.6.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD)	38
2.6.2 การวิเคราะห์ทางรามาน (Raman Spectroscopy).....	46
2.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	47
2.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM).....	52
2.6.5 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement).....	56
2.6.6 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient/Electric Resistance Measuring System)..	60
2.7 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	65
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	69
3.1 การเตรียมแผ่นพอลิเอไมด์ เพื่อนำไปเป็นแผ่นรองรับของฟิล์มแอนติโมนีเทลลูไรด์	69
3.1.1 การเตรียมแผ่นรองรับ	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 ส่วนประกอบของเครื่องรีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง.....	70
3.3 การเตรียมฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์.....	72
3.4 การวิเคราะห์ผล.....	75
3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง.....	75
3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า.....	80
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	82
4.1 ผลการทดลองและอภิปรายผลเชิงองค์ประกอบของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดง.....	82
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	82
4.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือที่เจือและไม่เจือทองแดง.....	85
4.2.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	85
4.2.2 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว และความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง.....	91
4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี.....	93
4.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเอ็กซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	94
4.3 ผลการทดลองและอภิปรายสมบัติการขนส่งทางไฟฟ้าของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดง.....	96
4.4 ผลการทดลองและอภิปรายสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือที่เจือและไม่เจือทองแดง.....	99
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	104
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	104
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	105

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกิจกรรมเพื่อการศึกษานานาชาติ เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ตามการศึกษาค้นคว้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
เอกสารอ้างอิง	106
ภาคผนวก.....	112
ประวัติผู้เขียน.....	122



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า	
3.1	เงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง.....	76
4.1	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อน และ หลังการอบที่อุณหภูมิ 250 °C.....	85
4.2	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อน และ หลังการอบที่อุณหภูมิ 300 °C.....	86
4.3	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อน และ หลังการอบที่อุณหภูมิ 350 °C.....	86
4.4	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดง ก่อนและหลังการอบที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350 °C.....	91
4.5	แสดงค่าความหนาแน่นพหุ และ ความคล่องตัวของพาหะของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลู ไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดง โดยใช้เครื่อง Versalab ที่อุณหภูมิห้อง.....	98
4.6	แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดง โดยใช้ เครื่อง Versalab ที่อุณหภูมิห้อง.....	100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....	6
2.2 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ เป็นลบ.....	8
2.3 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ เป็นบวก.....	8
2.4 (a) แสดงการผันกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็น (b) แสดงการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	9
2.5 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน.....	10
2.6 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบปิดงอได้.....	10
2.7 แสดงการนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบปิดงอได้มาประยุกต์ใช้ตัวเซนเซอร์ไร้สาย (Wireless sensor).....	11
2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Antimony telluride).....	14
2.9 แสดงค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี.....	14
2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Power factor, Seebeck coefficient และ Electrical conductivity.....	15
2.11 กระบวนการเกิดฟิล์มบาง.....	21
2.12 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ.....	24
2.13 ระบบ ดีซี สปีดเตอร์ริง.....	24
2.14 ระบบ อาร์เอฟ สปีดเตอร์ริง.....	25
2.15 Impedance matching network.....	26
2.14 การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามไฟฟ้า และ สนามแม่เหล็กจากรูป (a) (b) และ (c) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก ส่วนรูป (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก และ สนามไฟฟ้าร่วมกันในรูปแบบการเคลื่อนที่ที่แตก ต่างกัน.....	28
2.15 การจัดสนามแม่เหล็กในระบบพลาสมาอาร์แมกนีตรอน สปีดเตอร์ริง.....	30
2.16 ระบบเคลือบฟิล์มบางโดยวิธี รีแอกทีฟ สปีดเตอร์ริง.....	31
2.17 การเกิดฟิล์มบาง.....	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.18 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่างๆ.....	36
2.19 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู.....	37
2.20 แสดงขอบเขตรอยต่อของเกรน.....	37
2.21 หลักการทำงานของ X-ray Diffractometer (XRD).....	39
2.22 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์.....	39
2.23 กฎของ Bragg.....	41
2.24 เครื่อง X- ray Diffractometer : XRD รุ่น SmartLab SE โดย RigakuLtd.....	43
2.25 แสดงการหาค่า Full width at half maximum หรือ FWHM.....	45
2.26 การกระเจิงแสงแบบ Rayleigh และ Raman.....	47
2.27 ลักษณะของการเกิดโฟโตอิเล็กตรอน.....	48
2.28 แสดงสเปกตรัม ของ Sb.....	49
2.29 ตัวอย่างของพีคที่เกิดจาก X-ray Satellites จากข้อแวนโนดที่เป็นแมกนีเซียม.....	50
2.30 แสดงลักษณะ Shake-Up Lines ของ CuO และ Cu(OH) ₂	51
2.31 Spin-orbit splitting ที่พีค 2p ในสเปกตรัม XPS ของ Cu.....	52
2.32 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F.....	53
2.33 สัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image, Backscattered Electron Image และ Transmission Electron Image.....	53
2.34 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่.....	55
2.35 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa.....	56
2.36 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน.....	56
2.37 การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ด้วยเทคนิคแวนเดอร์เพาว์ บนสารตัวอย่างที่เป็นแผ่นบางที่มีรูปทรงใดๆ.....	57
2.38 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าฮอลล์ (VH) กับค่ากระแสไฟฟ้า (I).....	58
2.39 แสดงภาพของ Hall measurement system โมเดล Ecopia รุ่น HMS-3000.....	59
2.40 เครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO.....	60
2.41 แผนภาพของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง.....	62
2.42 แผนภาพของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง.....	63
2.43 วงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า.....	63
2.44 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Power factor และความหนาของฟิล์มที่ผ่านการอบ.....	65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1	แสดงภาพแผ่นพอลิเอไมด์ที่ติดอยู่บนกระจกสไลด์.....69
3.2	ภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องรีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง (a) ถังขด ลวดความร้อน (b) Rotary pump และ (c) เครื่องทำความเย็น.....70
3.3	ภาชนะสุญญากาศ (Chamber) ที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง.....71
3.4	ภาพแสดงส่วนประกอบภายในภาชนะสุญญากาศ (a) เป้าสารเคลือบ (Target) (b) ชัตเตอร์ และ (c) จานวางวัสดุรองรับ.....71
3.5	Mass flow controller.....72
3.6	แหล่งจ่ายไฟ.....72
3.7	การเปิดระบบทำของระบบสปีดเตอริง.....73
3.8	ภาพจำลองเป้าสารเคลือบแบบโมเสก $Cu-Sb_2Te_3$74
3.9	(a) สลิต (b) ที่ยึดตัวอย่าง (c) ซอร์ฟแวร์ SmartLab Studio II.....75
3.10	การวัดการกระเจิงแสงแบบรามาน.....77
3.11	เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น DXR SmartRaman.....77
3.12	เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคอิเล็กโตรสโคปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสี เอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS) รุ่น Axis Ultra DLD.....78
3.13	แสดงภาพของกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F.....79
3.14	แสดงการติดตั้งงานลงบน Spring clip board.....80
3.15	แสดงภาพไดอะแกรมของชิ้นส่วนที่ใช้สำหรับติดตั้งตัวอย่างฟิล์มบาง.....81
4.1	แสดงสเปกตรัม EDS ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง.....83
4.2	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อนทำการอบที่ ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3).....86
4.3	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่ อุณหภูมิ 250 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3).....87
4.4	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่ อุณหภูมิ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3).....87
4.5	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่ อุณหภูมิ 350 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3).....87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์แกน a และ แกน c ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (Cu-free), 2.06 at% และ 4.80 at% ก่อนและ หลังการอบที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350 °C.....	90
4.7 ภาพพื้นผิวของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ก่อนและ หลังการอบที่อุณหภูมิ 300 °C.....	92
4.8 ภาพตัดขวางของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ก่อนและ หลังการอบที่อุณหภูมิ 300 °C.....	92
4.9 รามานสเปกตรัมของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ทำการอบที่อุณหภูมิ 300 °C โดยใช้ลำแสงกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 532 nm.....	93
4.10 (a) สเปกตรัม XPS ของทองแดง, (b) สเปกตรัม XPS ของเทลลูเรียม และ (c) สเปกตรัม XPS ของแอนติโมนีของแอนติโมนีเทลลูไรด์.....	95
4.11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 0 และ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3).....	100
4.12 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 0 และ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ตามลำดับ.....	101
4.13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 0 และ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ตามลำดับ.....	103

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในบรรดาเทคโนโลยีการเก็บเกี่ยวพลังงานเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric : TEGs) ได้รับความสนใจอย่างมากจากทั่วโลกเนื่องจากมีข้อดีในหลายๆ ด้านเช่น ใช้งบประมาณในการบำรุงรักษาที่ไม่สูงมากนัก มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน มีความยืดหยุ่นเหมาะในการใช้งานที่หลากหลาย และความเป็นไปได้ในการนำไปสู่อุปกรณ์ต่างๆ ที่มีขนาดเล็กกลงๆ ในอนาคต (miniaturization) สำหรับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric device) นั้นจะเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ซีเบคและเพลเทียร์ ซึ่งเป็นการแปลงอุณหภูมิที่แตกต่างกันให้เป็นพลังงานไฟฟ้าหรือในทางกลับกัน สำหรับการประกอบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานได้นั้นเรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) ซึ่งจะประกอบไปด้วยสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) และ ชนิดพี (P-type) ชิ้นเล็กๆ มาต่อกันเป็นคู่ๆ วางสลับกันโดยมีแผ่นเซรามิกประกบทั้งสองด้าน [1] โดยเมื่อนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลมาสัมผัสกับแหล่งความร้อนและต่อกับโหลดภายนอกจะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า

สารประกอบแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) ที่รู้จักกันดีในเรื่องของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิห้อง [2] ซึ่งค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะถูกกำหนดด้วยค่า ZT (figure of merit) ดังแสดงในสมการ

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปัจจุบันอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส่วนใหญ่จะมีสมบัติเป็นแบบวัสดุก้อนผลึก (Bulk) ซึ่งจะมีข้อจำกัดในเรื่องของค่า ZT ปัจจุบันจึงมีแนวคิดที่จะผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้ (Flexible) เพื่อสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

การสร้างเทอร์โมอิเล็กทริกแบบบดงอได้จะต้องเตรียมวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด เอ็น (N-type) และชนิดพี (P-type) ให้อยู่ในรูปฟิล์มบาง (thin film) หรือ ฟิล์มหนา (thick film) อย่างไรก็ตามการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปฟิล์มบางนอกจากจะต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาสูงแล้ว ฟิล์มที่ได้จะหนาไม่เกิน 5 μm จึงไม่สามารถรักษาความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิที่ปลายทั้งสองด้านได้ ทำให้กำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้น้อยมาก โดยทั่วไปกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้จะแปรผันตรงกับผลต่างอุณหภูมิกำลังสอง ($P \propto \Delta T^2$) ดังนั้นการเตรียม เทอร์โมอิเล็กทริกแบบบดงอได้ในรูปของฟิล์มบางจึงเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ด้านเซนเซอร์เพื่อตรวจวัดอุณหภูมิ ในกรณีที่ต้องการเทอร์โมอิเล็กทริกแบบบดงอได้เพื่อมาประยุกต์เป็นแหล่งพลังงานจึงควรเตรียมในรูปแบบฟิล์มหนาซึ่งสามารถเตรียมได้โดยเทคนิคที่มีราคาถูก [3-5] เช่น screen printing แต่การเตรียมฟิล์มหนาด้วยวิธีนี้ ฟิล์มที่ได้จะมีคุณภาพต่ำ การยึดเกาะของฟิล์มกับแผ่นรองรับไม่ดี งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการเตรียมฟิล์มหนาของ Sb_2Te_3 ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง [6] ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีอัตราการเคลือบสูง และฟิล์มที่ได้มีคุณภาพดี

จากการศึกษาพบว่าฟิล์มหนายังมีปัญหาในด้านคุณสมบัติทางไฟฟ้าอยู่คือเมื่อฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มมากขึ้นทำให้มีความเป็นรูพรุนภายในฟิล์มเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากรูพรุนทำให้พาหะเคลื่อนที่ได้ยากจึงส่งผลไปยังสภาพคล่องของพาหะต่ำโดยที่เหตุผลดังที่กล่าวมานี้ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำลง และมีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ลดลงเมื่อฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงทำการเจือทองแดงเข้าไปในฟิล์มหนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ที่เจือด้วยทองแดง (Cu) โดยวิธี ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุรองรับที่บดงอได้
- 2) เพื่อศึกษาผลกระทบของการเจือทองแดง (Cu) ในปริมาณที่แตกต่างกันต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการอบอ่อนฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ที่เจือด้วยทองแดง (Cu) ในช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกันต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3)
- 4) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ด้วยการเจือทองแดง (Cu) ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ที่เจือด้วยทองแดง (Cu) โดยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สเป็คเตอริง ลงบนวัสดุรองรับแบบบดงอได้โดยควบคุมรัศมีของแผ่นทองแดง 0, 8, 9, และ 10 มิลลิเมตร
- 2) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มหนาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)
- 3) วิเคราะห์เพื่อตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลของสารด้วยเทคนิครามาน (Raman Spectroscopy)
- 4) วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS)
- 5) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)
- 6) วิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของฟิล์ม (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS)
- 7) วิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะ และสภาพคล่องของพาหะโดยใช้ Hall effect measurement
- 8) วิเคราะห์ผลการทดลองของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือด้วยทองแดง
- 9) ศึกษาและทดลองเงื่อนไขการการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มหนาโดยการอบในเงื่อนไขต่างๆ
- 10) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/ Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้มีองค์ความรู้ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ที่เจือด้วยทองแดง (Cu) โดยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สเปตเตอริงลงบนวัสดุบดงอได้
- 2) ทำให้มีองค์ความรู้ด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อที่จะสามารถพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 3) ทำให้เกิดทักษะกระบวนการคิดวิเคราะห์และการแก้ไขปัญหาอย่างเป็นระบบ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีต่างๆ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 7 ส่วน

- 2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.4 การเคลือบฟิล์มและกระบวนการสปีดเตอริง
- 2.5 ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก
- 2.6 ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้
- 2.7 การทบทวนวรรณกรรมและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

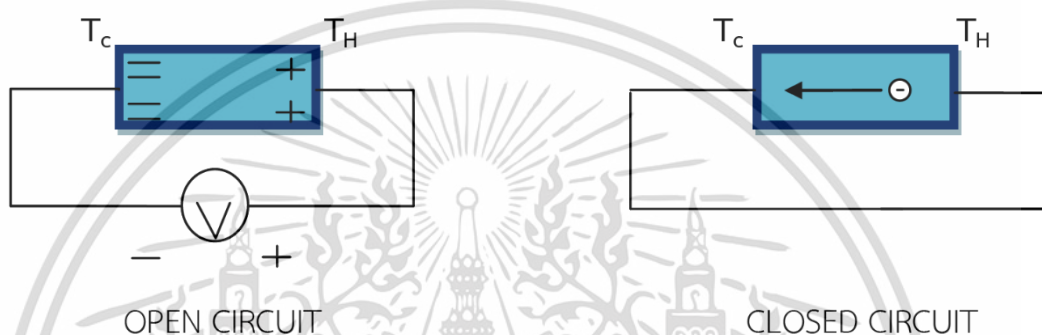
2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก [7]

เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric) คือปรากฏการณ์การเปลี่ยนความร้อนให้เป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง และ ในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าให้เป็นความเย็นได้โดยตรง โดยผ่านวัสดุตัวกลางที่มีคุณสมบัติสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกเรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials) โดยกระบวนการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้า และ ความเย็นจะอาศัยหลักการสั่นของโครงสร้างภายในวัสดุเชิงฟิสิกส์ควอนตัม เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างปลายทั้ง 2 ข้าง จะพบว่ามี การถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำกว่า กล่าวคือ การสั่นของอนุภาคโฟนอน (Phonon) และ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Electron) จะได้พลังงานไฟฟ้าออกมาในทางตรงข้าม เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต่างศักย์ไฟฟ้าจะมีการถ่ายเทความต่างศักย์ไฟฟ้าจากความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าจะได้ความเย็นออกมาเป็นไปตามหลักการของเพลเทียร์

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ปรากฏการณ์ซีเบคถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันในปี ค.ศ. 1821 โดยเขาได้กล่าวไว้ว่า “เมื่อให้ความร้อนที่บริเวณรอยต่อของตัวนำ 2 ชนิดจะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรปิด” โดยปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์ที่มีพื้นฐานเกี่ยวกับการผันความร้อนเป็นไฟฟ้าโดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อระยะทาง หรือ เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (gradient temperature) ให้ไหลอย่างสม่ำเสมอไปตามตัวนำ ซึ่งเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาประจุ แต่ภายใต้เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (gradient temperature) หนึ่ง พาหะอิสระต่าง ๆ ที่ปลายด้านร้อน (hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปยังปลายด้านเย็น ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งการเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (back electromotive force หรือ back e.m.f.) ซึ่งตรงข้ามกับการไหลของประจุความต่างศักย์วงจรเปิด เมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้นเรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage)



รูปที่ 2.1 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า [8]

สำหรับสมการของปรากฏการณ์ซีเบค ถ้าเขียนในรูปของผลต่างของความต่างศักย์ไฟฟ้าและผลต่างอุณหภูมิสามารถอธิบายได้ดังนี้

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

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

สมการ (2.1) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของขนาดสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิเกรเดียนต์ของอุณหภูมิได้ว่า

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

เมื่อ	ΔV	คือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)
	E	คือ สนามไฟฟ้า (Vm^{-1})
	S	คือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (V/K)
	ΔT	คือค่าผลต่างของอุณหภูมิ (K)
	∇T	คือ อุณหภูมิเกรเดียนต์ (K)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นได้ทั้งบวกและลบขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุนั้น ๆ เช่น ในกรณีของสารสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก และในทางกลับกันของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบ

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

ปรากฏการณ์เพลเทียร์ถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ ยีน ชาร์เลส อะธานเนส เพลเทียร์ (Jean Charles Athanase Peltier) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ในปี ค.ศ. 1834 โดยเขาได้กล่าวไว้ว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า” โดยปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในทางกลับกันของปรากฏการณ์ซีเบคซึ่งเกิดคู่กันกับปรากฏการณ์ซีเบคและถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการทำระบบหล่อเย็นจากการเปลี่ยนไฟฟ้าเป็นความเย็น (Thermoelectric refrigeration) ในที่นี้อัตราของการดูดซับความร้อนแบบกลับได้ (rate of reversible heat absorption, \dot{Q}) ซึ่งส่งมาพร้อมกับการผ่านกระแสไฟฟ้า (I) ผ่านรอยต่อคือ

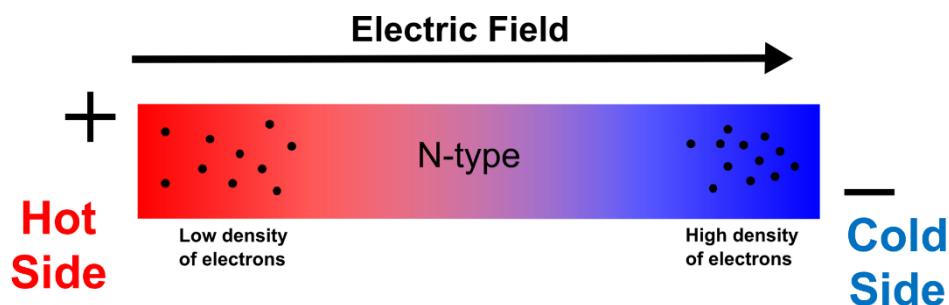
$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \pi_{ab} I \quad (2.4)$$

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

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

$\pi < 0$; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

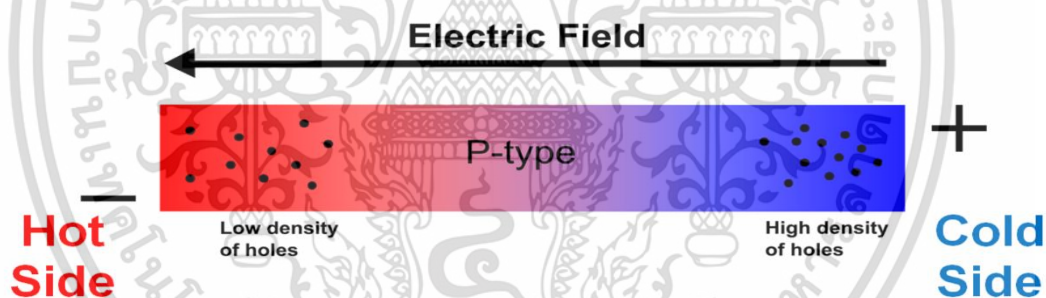
เมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมได้รับพลังงานสูงจะมีการเคลื่อนย้ายจากขวาไปซ้ายการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางตรงกันข้าม ดังรูป 2.2 [9]



รูปที่ 2.2 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

$\pi < 0$; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

โหนดของอะตอมพลังงานสูงเกิดการเคลื่อนย้ายจากฝั่งซ้ายมายังฝั่งขวา การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามีทิศทางเดียวกันดังที่แสดงในรูปที่ 2.3



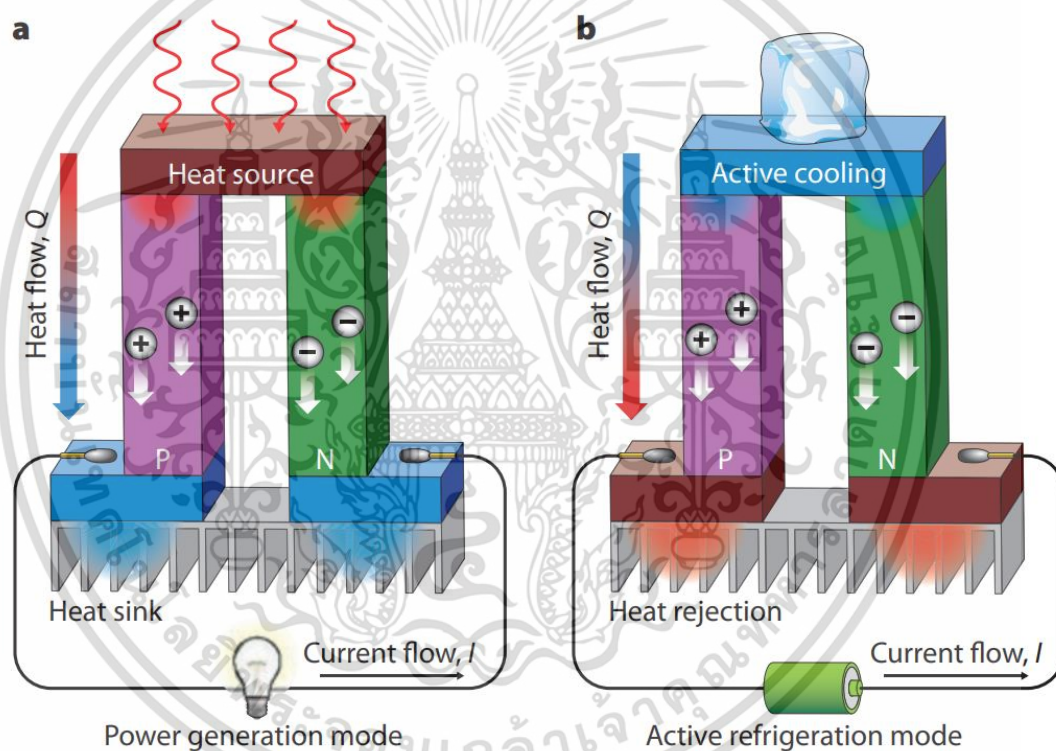
รูปที่ 2.3 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [7]

2.2.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์

เทอร์โมอิเล็กทริกประกอบด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด คือ ชนิดพี และ ชนิดเอ็น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำต่อกันแบบอนุกรมเป็นขั้วไฟฟ้าเรียกว่า รอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) โดยมีหลักการทำงานคือเมื่อความร้อนไหลผ่านตัววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่างชนิดกันเซลล์ความร้อนที่ไหลผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต่างชนิดกันจะส่งผลให้เกิดความต่างทางอุณหภูมิและความต่างศักย์ไฟฟ้า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

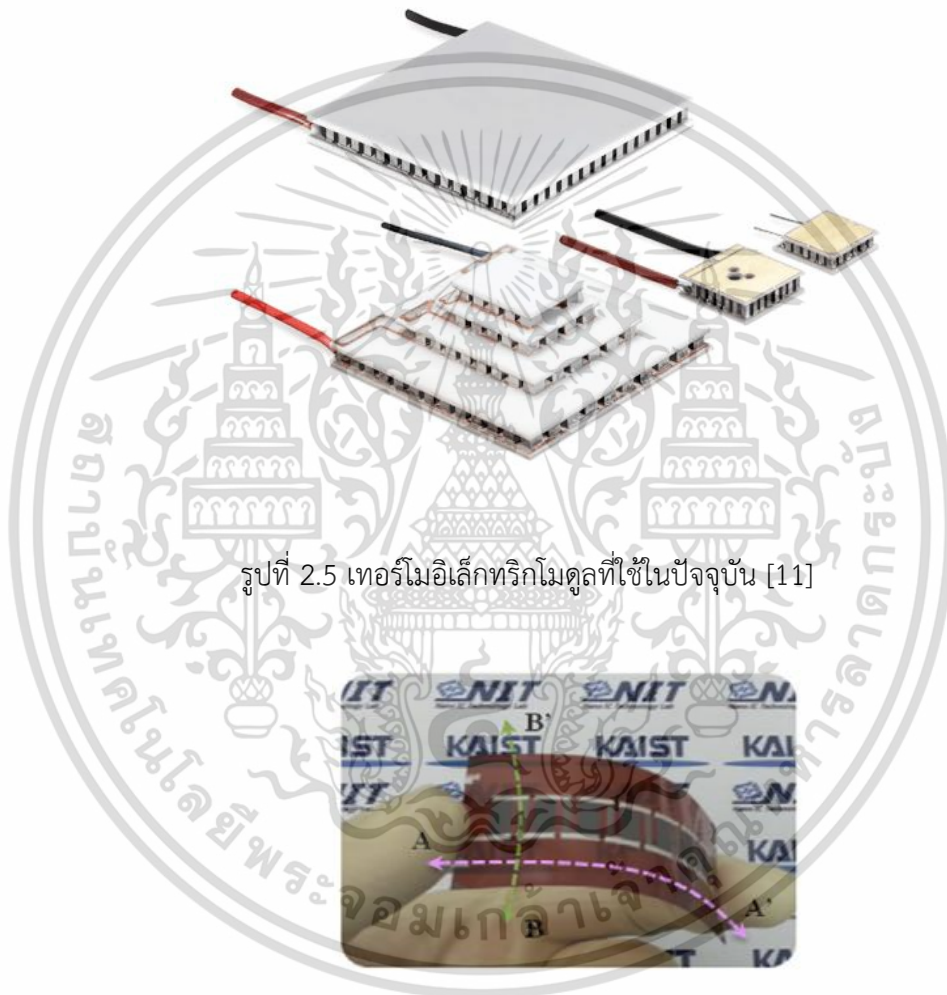
เกิดขึ้นระหว่างขั้วทั้งสองเนื่องจากการไหลของอิเล็กตรอน (Electron) และโฮล (Hole) ในขณะเดียวกันนั้นก็จะเกิดการดูดกลืนความร้อน (Absorbed heat) จากอีกด้านหนึ่งของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแล้วไประบายความร้อนออก (Released heat) ที่ปลายของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอีกด้านหนึ่ง การไหลของโฮล (Hole) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะมีทิศทางตรงกันข้ามกับการไหลของอิเล็กตรอน (Electron) กล่าวคือ เมื่อให้ความร้อนเข้าสู่รอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) จะเกิดการไหลของอิเล็กตรอน (Electron) และโฮล (Hole) จากทางด้านร้อนไปยังด้านเย็น หรือเกิดการดูดความร้อนจากประจุบวกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี แล้วไประบายความร้อนออกทางประจุลบของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น จึงได้มีการนำเอาข้อดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งสองมาใช้รวมกันเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์ แสดงดังรูปที่ 2.4



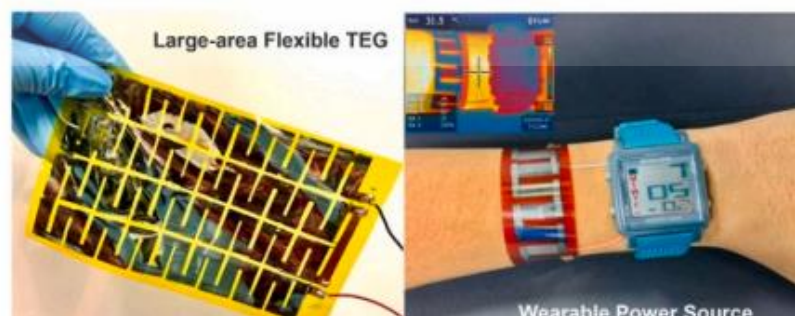
รูปที่ 2.4 (a) แสดงการผันกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็น (b) แสดงการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [10]

การนำเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์จำนวนหลายๆชิ้นมาต่อรวมกันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานให้สูงมากขึ้นเพื่อเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าหรือการทำความเย็นนั้นเรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) ซึ่งการนำมาต่อนั้นจะต้องต่อให้เป็นไปตามความเหมาะสมในการใช้งาน เช่น ต้องการใช้ประโยชน์ด้านไฟฟ้าจะนำมาต่อแบบอนุกรม ส่วนการใช้ประโยชน์ในการทำความเย็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะนำมาต่อแบบขนาน โดยเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้กันในปัจจุบันจะไม่สามารถสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่มีรูปร่างโค้งหรือผิวขรุขระ เช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์ได้เนื่องจากมีลักษณะทางกายภาพที่แข็งจึงไม่สามารถบิดงอได้ ดังรูปที่ 2.5 ปัญหาดังกล่าวจึงเป็นปัญหาหลักที่ทำให้การประยุกต์ใช้งานมีขีดจำกัด ปัจจุบันจึงมีแนวคิดที่จะผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ (Flexible thermoelectric) ดังรูปที่ 2.6 เพื่อสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่างๆได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น



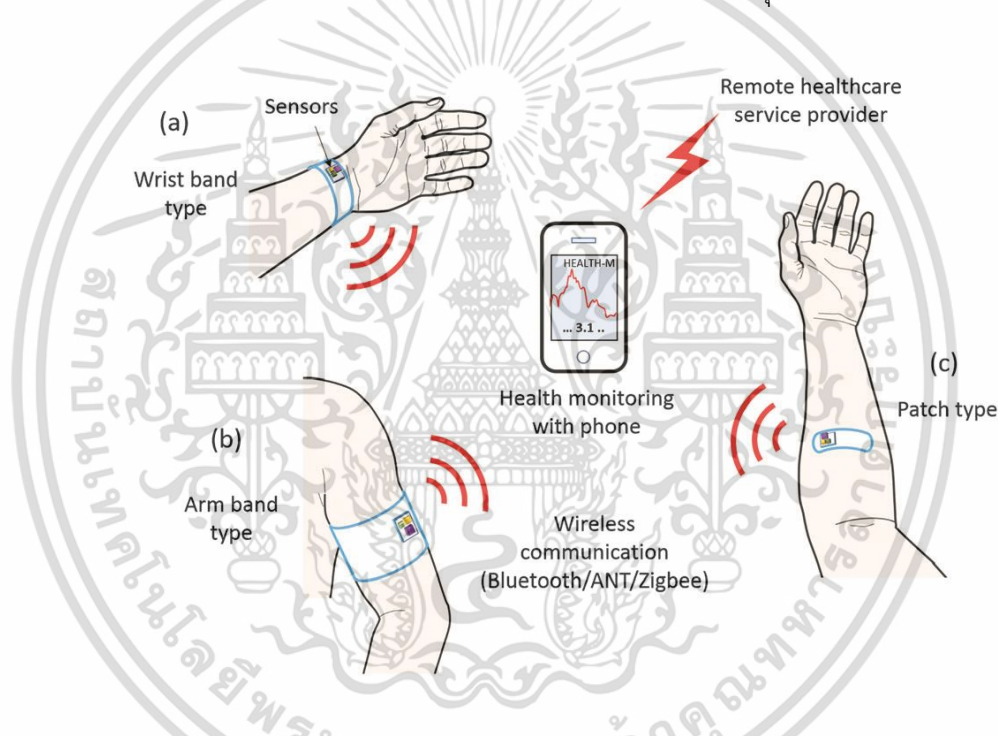
รูปที่ 2.5 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน [11]



รูปที่ 2.6 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปัจจุบันได้มีการประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้เพื่อนำมาประยุกต์ให้สามารถใช้งานได้ดียิ่งขึ้นและมีน้ำหนักเบา ซึ่งจุดเด่นของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้นั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้กับพลังงานความร้อนจากร่างกายเพื่อเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าแทนการใช้แบตเตอรี่ โดยมีงานวิจัยที่ได้นำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้มาใช้ในทางการแพทย์โดยใช้เป็นแหล่งพลังงานในการจ่ายไฟให้กับตัวเซนเซอร์ไร้สาย (Wireless sensor) เพื่อแก้ปัญหาการใช้งานแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วต้องนำกลับมาชาร์จไฟใหม่อีกครั้งเพื่อใช้งาน แต่ตัวเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถใช้พลังงานไฟฟ้าได้จากแหล่งพลังงานความร้อนจากร่างกายมนุษย์ และสามารถนำใช้ได้ในกิจกรรมระหว่างวันของผู้ป่วยซึ่งสามารถรายงานผลแบบตลอดเวลาผ่านตัวตัวเซนเซอร์ไร้สาย (Wireless sensor) และสามารถใช้งานได้เป็นระยะเวลาหลายปีโดยไม่ต้องมีการบำรุงรักษา



รูปที่ 2.7 แสดงการนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบดงอได้มาประยุกต์ใช้ตัวเซนเซอร์ไร้สาย (Wireless sensor) [13]

2.2.2 ชนิดของเทอร์โมอิเล็กทริก

1) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (P-type)

เทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีเป็นวัสดุที่มีพาหะโฮลอิสระมากหรือมีประจุบวกจะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือ ใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่ในกรณีนี้ทำให้ขาดอิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่จะจับตัวกับอะตอมข้างเคียงจึงทำให้เกิดหลุมว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกหลุมว่างนี้ว่าโฮลและมีประจุเป็นบวก เมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิเกิดขึ้นในวัสดุจะทำให้โฮลเกิดการเคลื่อนที่จะได้กระแสไฟฟ้าออกมา

2) เทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (N-type)

เทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นเป็นวัสดุที่มีพาหะอิเล็กตรอนอิสระมากหรือ มีประจุลบจะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือ ใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบทำให้เหลืออิเล็กตรอนหนึ่งตัวที่ไม่สามารถจับตัวกับอะตอมข้างเคียงเรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะแสดงประจุลบออกมาเมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิเกิดขึ้นในวัสดุจะทำให้อิเล็กตรอนอิสระเกิดการเคลื่อนที่จะได้กระแสไฟฟ้าออกมา

2.2.3 การแบ่งลักษณะของเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแบ่งกลุ่มออกได้เป็น 2 ลักษณะคือ แบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งานและลักษณะของวัสดุดังนี้

การแบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารกึ่งตัวนำที่นิยมในปัจจุบันมีหลายองค์ประกอบสามารถแบ่งกลุ่มของสารตามอุณหภูมิการใช้งานออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

1. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือที่อุณหภูมิห้อง เช่น Bi-Te, Sb-Te, Sb-Se เป็นต้น โดยสารในกลุ่มนี้จะ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานได้หลากหลายและสะดวกเนื่องจากทำงานได้ดีและมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิห้องจึงทำให้ได้รับความนิยมและสนใจในการศึกษากันอย่างมาก
2. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง เช่น Pb-Te, Pb-Sn-Te, TAGS เป็นต้น
3. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น Si-Ge เป็นต้น

วัสดุในกลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิห้อง เป็นวัสดุที่เป็นที่นิยมและมีการใช้งานเป็นจำนวนมาก สารที่นิยมใช้เพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเช่น Bi-Te, Sb-Te เป็นต้น

การแบ่งกลุ่มตามลักษณะของวัสดุแบ่งได้ 2 ลักษณะคือ

1. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มโลหะ

ในโลหะที่มีเพียงสถานะใกล้เคียงระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระ เรียกว่าระดับพลังงาน

เฟอร์มิ (Fermi level, E_F) เมื่ออะตอมของธาตุที่เป็นโลหะมารวมตัวอยู่เป็นก้อน อะตอม แต่ละตัวจะเอกลักษณะเป็นเอกลักษณะที่สว่นไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอญญาตเห็นาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนอกสุดของอะตอมออกมา ซึ่งเรียกว่าวาเลนซ์อิเล็กตรอน โดยวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาไม่ได้ถูกจำกัดให้เคลื่อนที่อยู่เฉพาะใกล้ๆ กับอะตอมเท่านั้น แต่สามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งก่อนทำให้บางครั้งเราเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งในโลหะแถบวาเลนซ์ (valance band) และ แถบการนำ (conduction band) มีลักษณะวางตัว ซ้อนทับกันทำให้อิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งก้อน ถ้ามีสนามไฟฟ้ามากกระทำกับอิเล็กตรอนก็จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่งได้ง่ายซึ่งส่งผลต่อกระแส และ สัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าต่ำ ดังนั้นวัสดุในกลุ่มโลหะจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มกึ่งตัวนำและฉนวน

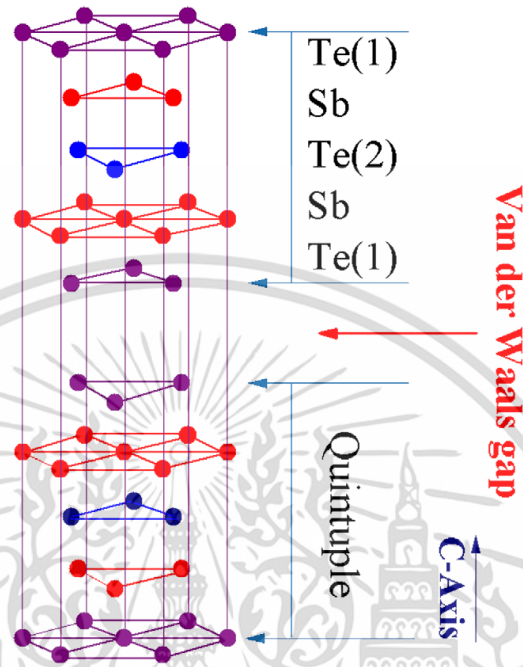
สารกึ่งตัวนำและฉนวนจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงกว่าโลหะโดยค่าชกกล่าวคือ แถบวาเลนซ์และ แถบการนำอยู่ห่างกันและไม่ซ้อนทับกันทำให้เกิดช่องว่างหวงห้าม (Forbidden gap) ่งผลให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในช่องว่างหวงห้าม ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนโดยการทำให้พลังงานเฟอร์มิมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าจำกัดของสัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกจำกัดโดยค่าของแถบช่องว่างพลังงาน ในขณะที่ระดับพลังงานเฟอร์มิในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นใกล้กับบริเวณกึ่งกลางของช่องว่างการกระจายตัวของพลังงานต่าง ๆ ต่อสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเกิดจากที่พาหะประจุ ได้แก่ พาหะประจุของโฮล และพาหะประจุของอิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ ถ้าหากมีพาหะประจุของโฮล และอิเล็กตรอนเกิดขึ้นมากจะยิ่งส่งผลกระทบต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงควรจะพบในวัสดุที่มีค่าแถบช่องว่างพลังงานกว้าง โดยในส่วนของฉนวนจะมีค่าแถบช่องว่างของพลังงานที่กว้างแต่กว้างเกินไปจึงทำให้ส่งผลต่อสภาพการนำไฟฟ้า ในขณะที่วัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีแถบของช่องว่างที่แคบกว่าและไม่ซ้อนทับกันซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพการนำไฟฟ้าจึงทำให้วัสดุสารกึ่งตัวนำเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านเทอร์โมอิเล็กทริก [14]

2.2.4 แอนติโมนีเทลลูไรด์ (Antimony telluride)

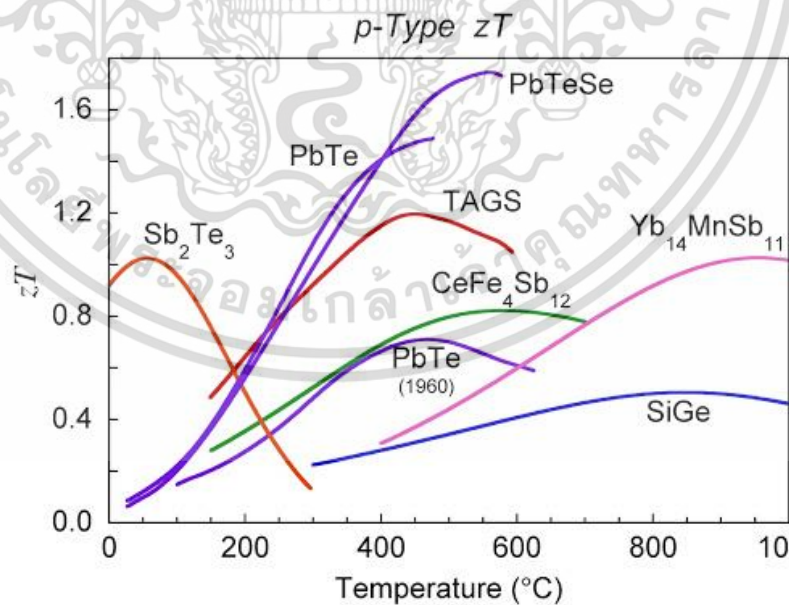
แอนติโมนีเทลลูไรด์ (Antimony telluride) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) โดยที่นักวิจัยได้ให้ความนิยมมากเป็นอย่างมากในการนำมาทำการศึกษาเนื่องจากมีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงเนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริก (Figure of Merit, ZT) ที่สูงและมีประสิทธิภาพที่ดีในช่วงใกล้อุณหภูมิห้องซึ่งแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Antimony telluride) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีค่าช่องพลังงานที่แคบ คือ 0.28 eV มีลักษณะทางโครงสร้างอะตอมแบบห้าชั้น (Quintuple layer) คือ $-\text{Te}(1)\text{-Sb-Te}(2)\text{-Sb-Te}(1)-$ โดยที่แต่ละชั้นจะมีการจับกันของ Sb-Te ด้วยพันธะโควาเลนซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Covalent bond) ซึ่งอยู่ภายในของแต่ละชั้นและ Te-Te จับกันด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals bond) ซึ่งเป็นพันธะค่อนข้างอ่อนซึ่งอยู่ระหว่างชั้นแต่ละชั้น โดยยูนิทเซลล์ของแอนติโมนีเทลลูไรด์อยู่ใน space group ของ $R\bar{3}m$



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างผลึกของแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Antimony telluride) [15]



รูปที่ 2.9 แสดงค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

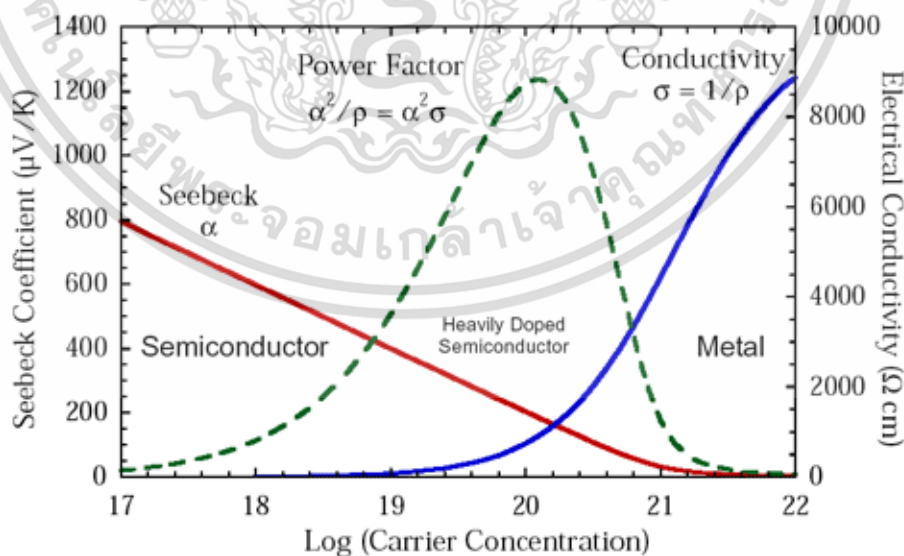
2.3 คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกจะถูกกำหนดด้วยค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกหรือ Figure of merit (ZT) จะสามารถหาได้จากสมการที่ 2.6

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2.6)$$

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

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพที่ดีควรมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงเพื่อให้มีแรงดันไฟฟ้าที่เพียงพอและมีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูงเพื่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่โดยรวมทั้งมีการนำความร้อนที่ต่ำเพื่อลดการสูญเสียความร้อนในตัววัสดุทำให้รักษาความแตกต่างของอุณหภูมิได้ดี ในอดีตหากกล่าวถึงเทอร์โมอิเล็กทริกค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ (Power factor) ซึ่งมาจากการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า ($PF = S^2 \sigma$) จะได้รับการพิจารณาเพื่อประเมินการปรับปรุงคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเมื่อไม่สามารถทราบค่าการนำความร้อนได้ [17,18]



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Power factor, Seebeck coefficient และ Electrical conductivity

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) [7]

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุเกิดจากเมื่อมีความต่างของอุณหภูมิสองจุดทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของโฟนอนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังอุณหภูมิต่ำกว่าทำให้เกิดค่าความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้า (ΔV) ทำให้เกิดค่านิยามของสัมประสิทธิ์ซีเบคว่าเกิดจากอัตราส่วนของความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อผลต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ดังแสดงในสมการที่ 2.7

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

ซึ่งนอกจากอุณหภูมิและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าแล้วยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เช่น ค่าความหนาแน่นของพาหะ ค่าความบกพร่องของผลึก และค่าความหนาของฟิล์มดังแสดงในสมการที่ 2.8, 2.9 และ 2.10 ตามลำดับ

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความหนาแน่นของพาหะ

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.8)$$

กำหนดให้ k_B ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant)

h ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

n ค่าความหนาแน่นของพาหะ

e ค่าประจุของอิเล็กตรอน

m^* ค่ามวลยั้งผล

T ค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการวัด

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความบกพร่องของผลึก

$$S = \frac{1}{eT} \left[\frac{\langle E_\tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - E_F \right] \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{N_{dist}(1+2\alpha E)b_c^2}{4\pi h^3} \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \int_0^{2\pi} \frac{H_{i,mm}(q)}{q^2} (1-\cos\theta) d\theta \quad (2.10)$$

กำหนดให้ E_τ ค่าพลังงานรวมของพาหะก่อนเกิดการชน

τ เวลาก่อนที่จะเกิดการชน

N_{dist} ค่าความบกพร่องของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- b_c ค่าขนาดเวกเตอร์ของเบอร์เกอร์สำหรับมุมที่เกิดความบกพร่อง
 v ค่าความเร็ว

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความหนาของฟิล์ม

$$S_f = S_b \left[1 - \frac{3\lambda_b}{8t} (1-p) \frac{U}{1+U} \right] \quad (2.11)$$

$$S_b = - \frac{\pi^2 k_b^2 T}{3eE_F} (1+U) \quad (2.12)$$

$$U = \left(\frac{\partial \ln \lambda_b}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (2.13)$$

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

2.3.2 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) [19]

เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำ (Conduction band, E_c) จะสนองต่อสนามไฟฟ้านี้ ทำให้เกิดการเคลื่อนที่และมีกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า (σ) คืออัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density, J) ต่อสนามไฟฟ้า (electric field, E) ที่ใส่เข้าไป ดังสมการ (2.13)

$$Q = \frac{J}{E} \quad (2.14)$$

$$J = nqv \quad (2.15)$$

โดยที่ n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

q คือ ประจุของอิเล็กตรอน

V คือ ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) ของอิเล็กตรอน

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนในแถบนำ คือ

$$\sigma_n = nq\mu_n \quad (2.16)$$

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

$$\sigma_p = nq\mu_p \quad (2.17)$$

เมื่อ $\mu_p = v/E$ เรียกว่า สภาพคล่องตัวของโฮล

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮล คือ

$$\sigma = nq\mu_n + nq\mu_p \quad (2.18)$$

ในกรณีที่เป็นสารกึ่งตัวนำแบบบริสุทธิ์ (intrinsic) สภาพนำไฟฟ้าจะเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = N_c q (\mu_n + \mu_p) e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (2.19)$$

หรือ

$$\ln \sigma = \ln [N_c q (\mu_n + \mu_p) \frac{-E_g}{2kT}] \quad (2.20)$$

2.3.3 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity) [20]

ค่าสภาพนำความร้อนคือความสามารถในการนำความร้อนของสารซึ่งโดยทั่วไปจะใช้ตามหน่วยเอสไอ (SI Unit) คือ W/mK ซึ่งสารจำพวกโลหะจะมีค่าของการนำความร้อนที่สูง ส่วนสารจำพวกฉนวนหรือโลหะจะมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ ความร้อนภายในวัสดุของแข็งจะถูกถ่ายเทได้โดยการสั่นภายในผลึก (phonon) และอิเล็กตรอนอิสระตามที่แสดงในสมการที่ 2.13

$$K = K_l + K_e \quad (2.21)$$

เมื่อ K_l คือค่าการนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

K_e คือค่าการนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

ค่าการนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึกหรือเรียกอีกอย่างว่าการนำความร้อนของแลตทิซ (Lattice thermal conductivity) สามารถคำนวณได้จากแบบจำลองโมเดลของคาลเวย์ (Callway Model) ดังแสดงในสมการที่ 2.13

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \tau_c \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.22)$$

กำหนดให้	θ_D	คืออุณหภูมิเดอบาย (Debye temperature)
	\hbar	คือค่าคงที่ของพลังก์ (Planck constant)
	ω	คือค่าความถี่ของโฟนอน (phonon frequency)
	x	คือ (dimensionless parameter)
	τ_c	คือค่าคาบเวลารวมในขณะยังไม่เกิดการชน (combined relaxation time)

ค่าคาบเวลารวมในขณะยังไม่เกิดการชนนั้นคือส่วนกลับของอัตราการชนของโฟนอนตามกฎของแมทเทเชน (Matthiessen's rule)

ซึ่งส่วนกลับนั้นจะเขียนอยู่ในรูป (τ_c^{-1}) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.22

$$\tau_c^{-1} = \tau_p^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_{EP}^{-1} \quad (2.23)$$

กำหนดให้	τ_c^{-1}	คือผลรวมของอัตราการชนของโฟนอน
	τ_p^{-1}	คืออัตราการชนกันของโฟนอนและโฟนอน (phonon-phonon scattering)
	τ_D^{-1}	คืออัตราการชนของโฟนอนจุดบกพร่องภายในผลึก (point defect scattering)
	τ_B^{-1}	คืออัตราการชนของโฟนอนและขอบของเกรน (grain boundary scattering)
	τ_{EP}^{-1}	คืออัตราการชนของอิเล็กตรอนและโฟนอน (electron-phonon scattering)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 การเคลือบฟิล์มและกระบวนการสปัตเตอร์ริง [21]

การเคลือบฟิล์มในกระบวนการทางสุญญากาศหรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยวลงบนวัสดุรองรับ หรือ Substrate จนเกิดเป็นฟิล์มบางที่มีความหนาอยู่ในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้แล้ว ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่รวมกันเป็นชั้นบาง ๆ ซึ่งในปัจจุบันมีประยุกต์ใช้งานฟิล์มบางในด้านต่าง ๆ มากมาย โดยพื้นฐานแล้วกระบวนการเคลือบฟิล์มบางมี 3 ขั้นตอนสำคัญดังนี้คือ

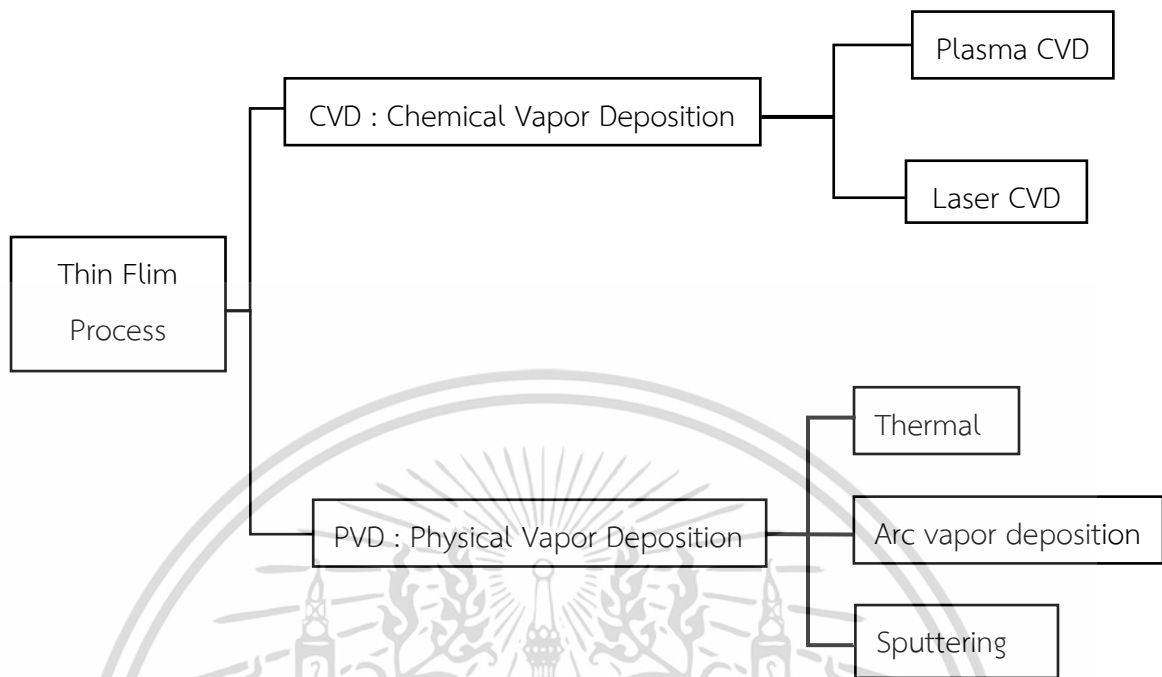
1. การสร้างสารเคลือบ (Source) ทั้งนี้สารเคลือบอาจอยู่ในรูปแบบของ ของเหลว ของแข็ง แก๊ส หรือไอแต่ถ้าหากเป็นสารเคลือบขณะที่กำลังทำการเคลือบอยู่ในขณะนั้นจะเป็นที่จะต้องมีความอยู่ในรูปของ ไอ ซึ่งวิธีการที่จะทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยนั้นสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน ยกตัวอย่างเช่น การให้ความร้อนหรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ หรือเรียกว่า Transport ในภาวะสุญญากาศนั้น ไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่ในลักษณะที่เป็นแนวเส้นตรงไปยังตัวของวัสดุรองรับ หรืออาจเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการเข้าชนกับอนุภาคอื่นที่อยู่ภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยยังสามารถที่จะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในรูปแบบของพลาสมาได้

3. การเคลือบ (Deposition) เป็นขั้นตอนการเคลือบของสารเคลือบจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางที่อยู่บนวัสดุรองรับ โดยที่ชั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของวัสดุรองรับ (Substrate) หรือการทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับตัววัสดุรองรับ (Substrate)

2.4.1 กระบวนการเคลือบผิว (Coating Process)

กระบวนการเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้ธาตุหรือสารประกอบจากเป้าสารเคลือบ (Target) เคลือบลงบนวัสดุรองรับ (Substrate) หรือวัสดุที่ต้องการใช้งาน โดยมีวัตถุประสงค์หลักคือ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานที่ผิวของวัสดุให้ดีขึ้น การเคลือบฟิล์มสามารถกระทำได้หลายวิธีโดยสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มหลักได้แก่ 1. กระบวนการเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมี หรือ Chemical Vapor Deposition (CVD) และ 2. กระบวนการเคลือบด้วยกระบวนการทางกายภาพ หรือ Physical Vapor Deposition (PVD) โดยมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 2.11 กระบวนการเกิดฟิล์มบาง

1. กระบวนการเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมี หรือ Chemical Vapor Deposition (CVD) กระบวนการเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สแล้วเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ (New Species) ตกเคลือบบนวัสดุรองรับ เช่น วิธี Plasma CVD และ วิธี Laser CVD เป็นต้น

2. กระบวนการเคลือบด้วยกระบวนการทางกายภาพ หรือ Physical Vapor Deposition (PVD) กระบวนการเคลือบด้วยกระบวนการทางกายภาพเป็นกระบวนการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวเป้าสารเคลือบแล้วพุ่งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ เช่น วิธีระเหยสาร (Evaporation) และ วิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นต้น

โดยการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางกายภาพนั้นอาศัยการทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดออกจากบริเวณผิวของสารตั้งต้นหรือเป้าสารเคลือบแล้วพุ่งกระจายไปยึดติดผิววัสดุรองรับแล้วเคลือบเป็นชั้นของฟิล์มบางในที่สุดสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีหลักๆ คือ

1. การเคลือบด้วยวิธีระเหยสาร (Evaporation) เป็นการเคลือบของชั้นฟิล์มบางของสารเคลือบที่ทำให้ระเหย ซึ่งเกิดขึ้นในสภาวะสุญญากาศทำได้โดยการให้ความร้อนที่มากพอที่จะทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอซึ่งไอของสารเคลือบนี้จะพุ่งกระจายหรือวิ่งไปกระทบกับตัววัสดุรองรับที่มีอุณหภูมิเอกลสารนี้เป็นเอกลสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกลสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เหมาะสมก็จะเกิดการควบแน่นของสารเคลือบ และเกิดการเคลือบเป็นชั้นของฟิล์มบางต่อไป การให้ความร้อนในการระเหยสารเคลือบสามารถทำได้หลายวิธีแต่วิธีที่นิยมใช้ในปัจจุบันและไม่มี ความซับซ้อนก็คือการให้ความร้อนแก่ภาชนะบรรจุสารเคลือบด้วยวิธีการทางไฟฟ้า นอกจากนี้ยังมีวิธีอื่นอีก เช่น การระเหยแบบวาบแสง (Flash Evaporation) , การระเหยด้วยลำอิเล็กตรอน (Electron Beam Evaporation) , การให้ความร้อนจากตัวต้านทาน (Resistive Heating) , การระเหยด้วย เลเซอร์ (Laser Evaporation) , การให้ความร้อนด้วยคลื่นความถี่วิทยุ (Radio Frequency Heating) และ การระเหยด้วยการอาร์ค (Arc Evaporation) การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีนี้นิยมใช้เคลือบสาร ไดอิเล็กทริก (Dielectric) เช่น ออกไซด์ (Oxide) หรือ แมกนีเซียมไดฟลูออไรด์ (MgF_2) ของโลหะที่มีสมบัติโปร่งใสบนวัสดุที่ต้องการเคลือบ เช่น เลนส์กล้องถ่ายรูป, แว่นตา และกระจกเลเซอร์ ฯลฯ สำหรับข้อเสียของการเคลือบด้วยวิธีนี้คือแรงยึดติดระหว่างสารเคลือบและวัสดุรองรับจะไม่สูงนักจึง จะเป็นที่จะต้องอาศัยกระบวนการรอบด้วยความร้อนหรือวิธีอื่นเพื่อที่จะช่วยให้การยึดเกาะของสารเคลือบดีขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มบางที่ได้อาจมีโอกาสดเกิดการปนเปื้อนของสารที่ใช้ทาภาชนะบรรจุสารเคลือบได้ ถ้าหากว่าภาชนะบรรจุสารเคลือบนั้นมีจุดหลอมเหลวต่ำหรือใกล้เคียงกับสารเคลือบที่เรา เลือกลงใช้

2. วิธีสปัตเตอริง (Sputtering)

การสปัตเตอริง คือ กระบวนการที่อะตอมของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาจากพื้นผิว เมื่อถูกชน ด้วยไอออนหรืออนุภาคที่มีพลังงานสูง อะตอมที่ใช้เป็นตัวชนนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ จะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะสุญญากาศ เมื่ออนุภาควิ่งเข้าชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆคือ การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน ไอออนจะสะท้อนออกมาจากผิววัสดุ ซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมา ในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าเนื่องจากเกิดการรวมตัวกันกับอิเล็กตรอนที่ผิววัสดุ ไอออน ที่วิ่งเข้าชนผิวหน้าของวัสดุอาจฝังตัวลงในเนื้อวัสดุ ความลึกของการฝังตัวแปรผันตรงกันกับพลังงาน ของไอออนบางครั้งการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมที่ผิวหน้าของวัสดุใหม่ และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก และการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการชนแบบต่อเนื่อง ระหว่างอะตอมของผิวหน้าวัสดุทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมของวัสดุ เรียกกระบวนการนี้ว่า “สปัตเตอริง”

2.4.2 ชนิดของระบบสปัตเตอริง

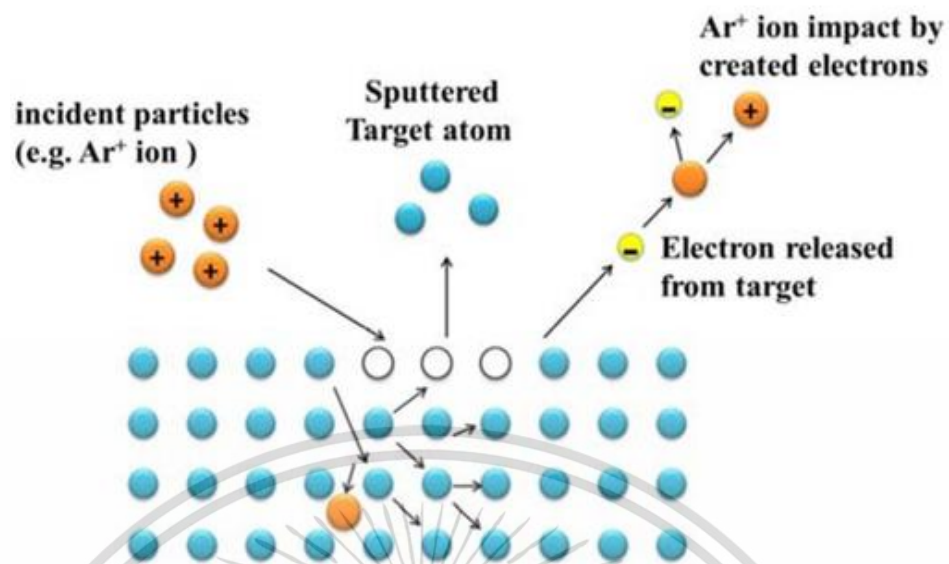
2.4.2.1 ระบบ ดีซี สปัตเตอริง (DC Sputtering)

ระบบ ดีซี สปัตเตอริงประกอบด้วยขั้วแอโนด (Anode) และ ขั้วแคโทด (Cathode) ใช้เป็น วัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะระหว่างวัสดุรองรับ (Substrate) และขั้วแคโทด (Cathode) จะอยู่ระหว่าง 4.0-10.0 เซนติเมตร เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบออก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

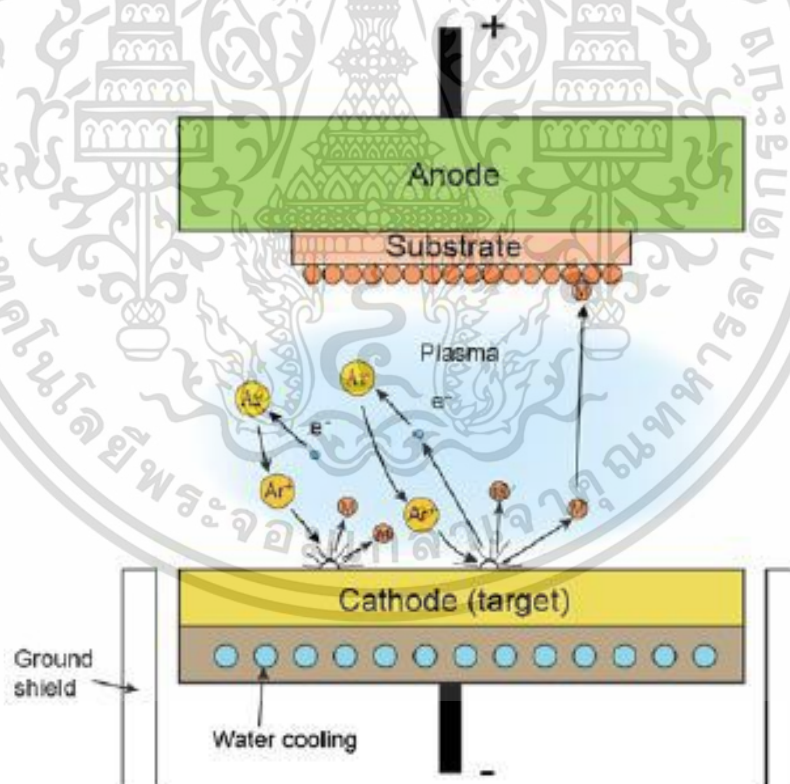
ทางด้านข้างหรือบริเวณผนังภาชนะสุญญากาศโดยทั่วไปแล้วระยะดาร์กสเปซ (Dark Space) จะอยู่ระหว่าง 1.0-4.0 เซนติเมตร โดยขั้วแอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโพลาร์ ส่วนอุปกรณ์ทำงานอยู่จะในช่วงแอนนอร์มอลโกลว์ โดยแก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งทำให้ยึดสูง และไม่ทำปฏิกิริยากับเป่าสารเคลือบโดยปกติจะใช้แก๊สอาร์กอน ขณะเกิดโกลว์ดิสชาร์จที่ความดันค่าหนึ่ง กระบวนการไอออนจะรักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์จได้ทราบเท่าที่ระยะดาร์กสเปซ (Dark Space) ไม่มากกว่าระยะระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรดสูงขึ้น มีผลทำให้ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนสูงขึ้นทำให้ระยะดาร์กสเปซ (Dark Space) ขยายตัวออก และแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาตรน้อย กระแสไฟฟ้าลดลงและอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์จะมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบที่มีความดันต่ำกว่า 10^{-2} mbar พบว่าระยะดาร์กสเปซ (Dark Space) จะยาวกว่าระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ จึงทำให้เกิดกระบวนการผลิตไอออนนั้นสิ้นสุดลง และไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป่าสารเคลือบเนื่องจากการสปัตเตอร์อีก

ขณะที่ความดันสูงขึ้นพบว่าระยะดาร์กสเปซ (Dark Space) จะหดสั้นลง บริเวณที่มีการผลิตไอออนมีปริมาตรสูงขึ้นและกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรมีค่าเพิ่มขึ้น และกระบวนการสปัตเตอร์จึงเกิดขึ้นในอัตราสูงตามค่าความดันขณะที่ค่าความดันภายในระบบสูงขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ระยะปลดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป่าสารเคลือบจะเคลื่อนที่ไปเคลือบลงบนวัสดุรองรับได้ยากเนื่องจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป่าสารเคลือบหรือเกิดการสูญเสียส่วนหนึ่งของภาชนะสุญญากาศซึ่งจะทำให้ค่ายึดจากการสปัตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้นผลรวมระหว่างยึดและกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่ง

ระบบสปัตเตอร์ทั่วไปจะต่อแอโนด (Anode) ลงกราวด์ร่วมกับภาชนะสุญญากาศ และให้แคโทด (Cathode) มีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ (-) โดยแยกจากขั้วแคโทดและผิวของภาชนะสุญญากาศออกด้วยฉนวน เรียกว่า “กราวด์ชิลด์ (Ground Shield)” โดยที่กราวด์ชิลด์ (Ground Shield) จะมีลักษณะเป็นผนังโลหะหุ้มรอบๆของแคโทด โดยจะต้องจัดระยะห่างระหว่างแคโทดและกราวด์ชิลด์ (GroundShield) ให้สั้นกว่าระยะดาร์กสเปซ ดังนั้นแม้ว่าศักย์ไฟฟ้าของกราวด์ชิลด์ (Ground Shield) จะเท่ากับแอโนด การโกลว์ดิสชาร์จและสปัตเตอร์จึงไม่สามารถเกิดกับแคโทดในบริเวณที่มีกราวด์ชิลด์หุ้มอยู่ทำให้สามารถควบคุมบริเวณที่ต้องการสปัตเตอร์ได้



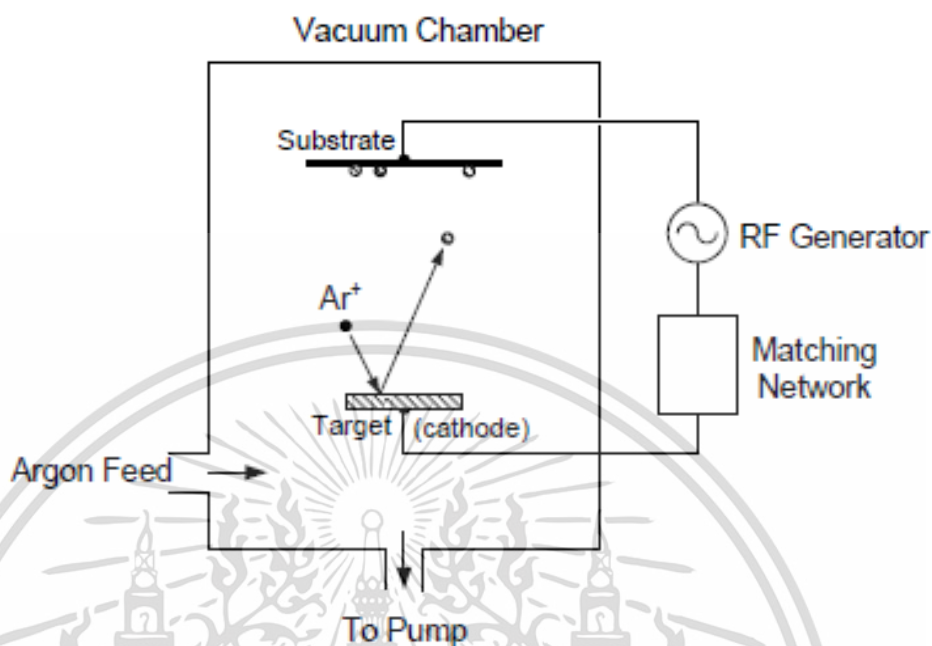
รูปที่ 2.12 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ



รูปที่ 2.13 ระบบ ดีซี สปีดเตอริง

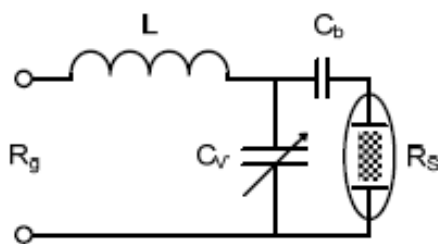
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2.2 ระบบ อาร์เอฟ สปีดเตอริง (RF Sputtering) [22]



รูปที่ 2.14 ระบบ อาร์เอฟ สปีดเตอริง

ระบบปลูกฟิล์มบางแบบ RF sputtering มีโครงสร้างประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ววางขนานกัน ได้แก่ Target (cathode) และ Substrate เช่นเดียวกับแบบ DC sputtering แต่ใช้แหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าเป็นความถี่คลื่นวิทยุกำลังสูง (แอมพลิจูดในช่วงระหว่าง 0.5 – 1 kV, ความถี่มากกว่า 0.1 MHz) ปกตินิยมใช้ความถี่ 13.56 MHz การใช้สนามไฟฟ้าความถี่สูงทำให้เพิ่มโอกาสในการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิกับอะตอมของก๊าซเพื่อแตกตัวเป็นพลาสมาให้สูงขึ้น ดังนั้นระบบปลูกฟิล์มบางแบบ RF sputtering จึงสามารถทำงานได้ที่ความดันต่ำกว่ากรณีของ DC sputtering มาก กล่าวคือสามารถทำงานได้ที่ความดันระดับ 1 mtorr การส่งคลื่นวิทยุความถี่สูงเข้าสู่ระบบ RF sputtering จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ปรับอิมพีแดนซ์ (impedance-matching network) เนื่องจากโดยทั่วไป RF power supply จะมีอิมพีแดนซ์ 50 โอห์ม ในขณะที่พลาสมาจะมีอิมพีแดนซ์ระหว่าง 1 – 10 กิโลโอห์ม ระบบปรับอิมพีแดนซ์โดยทั่วไปจะประกอบด้วยวงจร LC ที่มีตัวเหนี่ยวนำค่าคงที่ 1 ตัว ตัวเก็บประจุปรับค่าได้ 1 ตัว และตัวเก็บประจุค่าคงที่ที่เรียกว่า Blocking capacitor 1 ตัว ต่ออยู่กับ Target ดังแสดงในวงจรดังรูป



R_g : impedance of rf-generator, C_v : variable capacitor
 R_s : impedance of rf-discharge, C_b : blocking capacitor

รูปที่ 2.15 Impedance matching network

สัญญาณความถี่คลื่นวิทยุจะผ่านระบบปรับอิมพีแดนซ์เข้าสู่ Target ซึ่งโดยทั่วไปจะมีพื้นที่ขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับ Substrate และผนังห้องสุญญากาศที่ต่อเป็นกราวด์ ความไม่เท่ากันของพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะเหนี่ยวนำให้เกิดศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงที่เป็นลบ (Negative dc bias) ขึ้นที่ Target ด้วยขนาดเท่ากับแอมพลิจูดของโวลเตจของ RF power supply ศักย์ไฟฟ้านี้เป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดกระบวนการสปัตเตอริงขึ้นที่ Target ถึงแม้ Target จะเป็นฉนวนไฟฟ้าก็ตาม

2.4.2.3 ระบบ ดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง (DC Megnetron Sputtering) [23]

อัตราการเกิดสปัตเตอริงนั้นจะขึ้นอยู่กับผลคูณระหว่างยิลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนกับเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสปัตเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มยิลด์แล้วยังสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนบริเวณเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบสปัตเตอริง แบบดีซี สปัตเตอริง โดยปกติแล้วทำได้เพียงแค่การเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดหรือการเพิ่มความดัน ซึ่งมีขีดจำกัดสูงสุดอยู่ที่ความหนาแน่นกระแส (Current Density) ประมาณ 1 mA/cm^2 และความดันประมาณ $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี สปัตเตอริง โดยทั่วไปแล้วอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออนในชั้นนั้นจะมีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียคือเมื่อใดที่ความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวอยู่ในฟิล์มบางที่ได้มานั้นมีค่าสูงขึ้น

ต่อมาได้มีการพัฒนาระบบใหม่เรียกว่า ระบบดีซี แมกนีตรอน สปัตเตอริง ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กเข้ามาช่วย โดยมีการจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางที่ขนานกับผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ หรือ Target และมีทิศทางที่ตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้เคลื่อนที่ได้ยาวมากขึ้น โดยอำนาจจากสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้การไอออนเนื่องจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งเป็นผลที่จะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นตามไปด้วย

ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในสนามแม่เหล็กพบว่า ถ้าหากอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ที่ตั้งฉากกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก พบว่าอิทธิพลของสนามแม่เหล็กนั้นจะมีผลที่ทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม ด้วยรัศมี (r)

$$r = \frac{3.37 (W)^{\frac{1}{2}}}{B} \quad (2.24)$$

เมื่อ W คือพลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV

B คือความเข้มข้นสนามแม่เหล็กในหน่วย Gauss หมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน

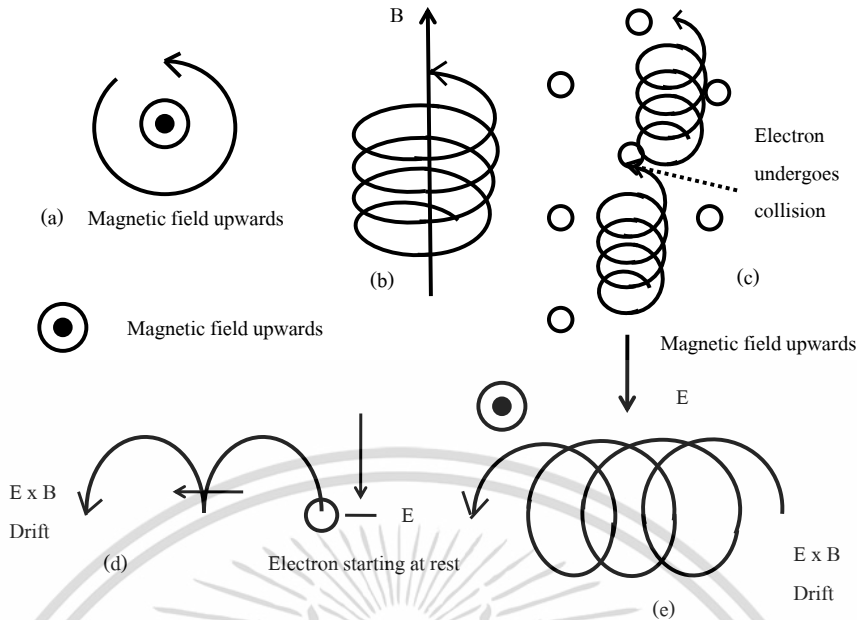
$$\nu = 2.8 \times 10^6 \text{ Hz}$$

ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 Gauss รัศมีการหมุนเท่ากับ 0.1 เซนติเมตร ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ 2.8×10^6 Hz รูปที่ 2.14(b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็กอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส รูปที่ 2.14(c) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไปถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกัน อำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเรียกว่า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift Motion) มีค่าเท่ากับ

$$v_E = \frac{10^8 E}{B} \quad (2.25)$$

เมื่อ E คือสนามไฟฟ้าหน่วยเป็น V/cm

B คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย Gauss



รูปที่ 2.14 การเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก จากรูป (a) (b) และ (c) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก ส่วนรูป (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุในสนามแม่เหล็ก และสนามไฟฟ้า ร่วมกันในรูปแบบการเคลื่อนที่ที่แตกต่างกัน

กรณีที่สนามไฟฟ้าบริเวณดาร์กสเปซ (Dark Space) มีค่าประมาณ $1,000 \text{ V/cm}$ และมีสนามแม่เหล็ก 100 Gauss จะทำให้ค่าความเร็วลอยเลื่อน หรือ Drift Velocity มีค่าเท่ากับ 10^7 m/s ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง ในกรณีที่พลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนนั้นมีค่าน้อยเมื่อทำการเทียบกับพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เป็นรูปไซคลอยด์ (Cycloid) ดังรูปที่ 2.14(d) ถ้าหากอิเล็กตรอนมีพลังงานเริ่มต้นที่สูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนจะอยู่ในแนววงกลมซ้อนกันดังแสดงในรูปที่ 2.14(e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมากถึงแม้ว่าจะใช้สนามแม่เหล็กที่มีค่าน้อยโดยค่าสนามแม่เหล็กอยู่ระหว่าง $50\text{-}500 \text{ Gauss}$ แต่จะมีผลในการเบี่ยงเบนแนวทางทางเดินของไอออนอย่างไม่เด่นชัด ซึ่งไอออนมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก

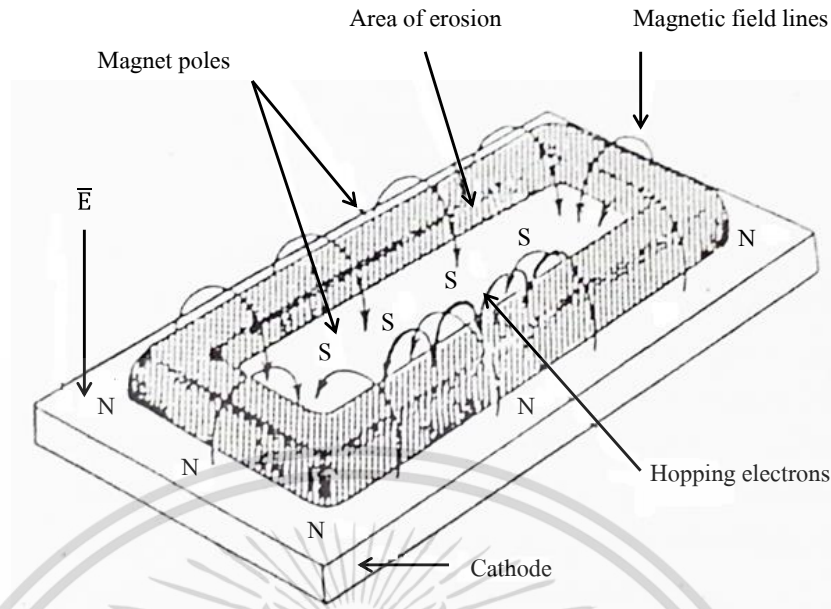
ระบบสปีดเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กในการที่จะช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าหากสนามแม่เหล็กมีทิศทางที่ขนานกับทิศทางของสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มขึ้นของไอออนนั้นไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้เกิดการเกิดโกลว์ดิสชาร์จเปลี่ยนไป และยังคงรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้เป็นอย่างดี ส่วนในกรณีที่

สนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) โดยการเพิ่มขึ้นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของปริมาณไอออนเกิดขึ้นได้ดังนี้ หลังจากไอออนบวกเข้าชนกับเป้าสารเคลือบ หรือ Target แล้วจะเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ออกมา อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับรูปที่ 2.7(d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักเก็บอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้ขั้วแคโทด และเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนไปตามแนวผิวหน้าของขั้วแคโทด ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสที่จะเข้าชนกับโมเลกุลของแก๊สบริเวณผิวหน้าของเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนบริเวณใกล้ผิวหน้าของเป้าสารเคลือบมีปริมาณไอออนสูงมาก

อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ได้เกิดการชนเข้ากับโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางในลักษณะที่เป็นวงโค้งเข้าชนกับเป้าสารเคลือบและจะเกิดการผลิตอิเล็กตรอนทุติยภูมิมากขึ้น ซึ่งเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตออกมาในปริมาณที่สูงมาก และเกิดใกล้ผิวขั้วแคโทดส่งผลทำให้เกิดสเปซชาร์จ (Space Charge) จากไอออนบวกสูงที่บริเวณผิวขั้วแคโทด ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลอดการชนของ ระบบ ดีซี สปีดเตอริงที่ความดันใช้งาน (Working Pressure) มาก แรงแเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมที่บริเวณนี้ และมีค่าสนามไฟฟ้าที่สูงกว่าบริเวณดาร์กสเปซ (Dark Space) ในระบบดีซี สปีดเตอริง ขณะที่ไม่มีสนามแม่เหล็กทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแมกนีตรอน สปีดเตอริง ลดลง มีค่าอยู่ประมาณ 300-800 Volt ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอก จะเรียกว่าแมกนีตรอน สปีดเตอริง ทรงกระบอก หรือเรียกว่า Cylindrical Magnetron Sputtering และถ้าหากใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซี สปีดเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่าพลาเนียร์แมกนีตรอน สปีดเตอริง หรือเรียกว่า Planar Magnetron Sputtering

ในระบบ แมกนีตรอน สปีดเตอริง ไอออนและพลาสมาที่เกิดขึ้นเข้มข้นมากที่บริเวณเป้าสารเคลือบทำให้อัตราการสปีดเตอริงของระบบมีค่าสูง ขณะที่ใช้ความดันต่ำและแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าเกือบคงที่ ที่ทุกค่าของอัตราการสปีดเตอริง ระบบแมกนีตรอน สปีดเตอริง ทรงกระบอกโดยทั่วไปมีอัตราการสปีดเตอริงสูงกว่า $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$ และมีอัตราการเคลือบสูงกว่า $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ ความหนาแน่นกระแสที่บริเวณผิวแคโทดประมาณ $20.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าระหว่าง 300-800 Volt ที่ความดันประมาณ $5.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มประสิทธิภาพการเคลือบที่สูงกว่าเดิม 10 เท่าตัว นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลให้ใช้กับระบบสปีดเตอริงขนาดใหญ่ได้ง่าย ส่วนข้อเสียของระบบแมกนีตรอน สปีดเตอริง คือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าต่ำ จึงทำให้มีข้อจำกัดในการเคลือบวัสดุบางชนิดที่ต้องการแรงดันไฟฟ้าที่สูงเพื่อที่จะสามารถควบคุมคุณภาพของฟิล์ม แต่มีข้อดีตรงที่ระบบนี้สามารถที่จะควบคุมอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ให้อยู่ภายในกรอบของสนามแม่เหล็กได้ จึงมีอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาและวิ่งสู่วัสดุรองรับในปริมาณที่น้อย ซึ่งช่วยลดปัญหาความร้อนบนตัววัสดุรองรับเนื่องจากการชนของอิเล็กตรอนลง



รูปที่ 2.15 การจัดสนามแม่เหล็กในระบบพลาสมาแม่เหล็ก สเปตเตอริง

2.4.2.4 ระบบ รีแอคทีฟ สเปตเตอริง (Reactive Sputtering) [23]

วิธี รีแอคทีฟ สเปตเตอริง คือ กระบวนการเคลือบด้วยวิธีสเปตเตอริงที่มีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา หรือ รีแอคทีฟ แก๊ส เข้าสู่ระบบเพื่อให้แก๊สนั้นทำปฏิกิริยากับสารเคลือบแล้วเกิดเป็นสารประกอบของฟิล์มชั้นตามที่ต้องการเคลือบลงบนวัสดุรองรับ วิธีการนี้ใช้ระบบและหลักการพื้นฐานเดียวกันกับระบบสเปตเตอริงปกติเพียงแต่มีการเพิ่มรีแอคทีฟแก๊ส ดังนั้นแก๊สที่ใช้ในระบบมี 2 ชนิดดังนี้

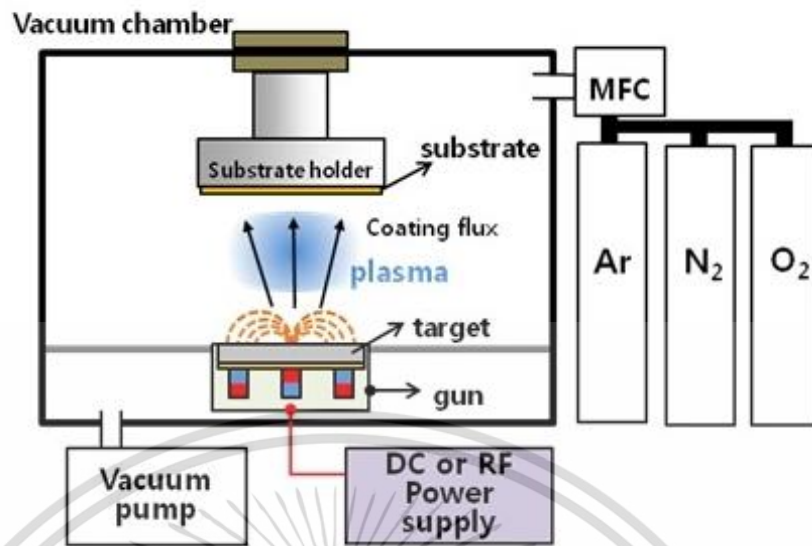
1. สเปตเตอริงแก๊ส (Sputtering Gas)

เป็นแก๊สที่ทำให้เกิดกระบวนการสเปตเตอริงปกติโดยทั่วไปมักเป็นแก๊สเฉื่อย เช่นแก๊สอาร์กอน (Ar)

2. รีแอคทีฟแก๊ส (Reactive Gas)

เป็นแก๊สที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบแล้วเกิดเป็นสารประกอบของฟิล์มบางตามที่ต้องการเช่น แก๊สไนโตรเจน (N_2) หรือ แก๊สออกซิเจน (O_2) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้แก๊สทั้ง 2 ชนิดนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 ระบบเคลือบฟิล์มบางโดยวิธี รีแอคทีฟ สเปคเตอริง

การเคลือบฟิล์มของสารประกอบด้วยวิธี รีแอคทีฟ สเปคเตอริง สามารถทำได้โดยใช้เป้าสารเคลือบ หรือ Target ที่เป็นโลหะบริสุทธิ์เหมือนในระบบสเปคเตอริง และมีการป้อนรีแอคทีฟแก๊สที่ต้องการเข้าไปในระบบ เช่น การป้อนแก๊สไนโตรเจน (N_2) อาจทำให้เกิดโลหะไนไตรด์ หรือการป้อนแก๊สอะเซทิลีน (C_2H_2) หรือ มีเทน (CH_4) อาจจะทำให้เกิดเป็นสารประกอบของโลหะคาร์ไบด์ ซึ่งโดยปกติความดันของรีแอคทีฟแก๊สที่ใช้มีค่าค่อนข้างต่ำจนไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะปกติ แต่อย่างไรก็ตามคาดกันว่าอิเล็กตรอนในพลาสมาที่มีส่วนกระตุ้นหรือไอออไนซ์รีแอคทีฟแก๊สให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับโลหะได้สูงกว่าภาวะปกติ

สำหรับการเกิดฟิล์มของสารประกอบเนื่องจากการทำปฏิกิริยาของรีแอคทีฟแก๊ส (Reactive Gas) กับอะตอมของเป้าสารเคลือบนั้นอาจเกิดได้ 3 ลักษณะคือ

1. เกิดที่ผิวเป้าสารเคลือบ

รีแอคทีฟแก๊ส (Reactive Gas) จะทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบที่ผิวหน้าเป้าสารเคลือบเป็นสารประกอบ จากนั้นจะถูกสเปคเตอริงให้หลุดออกมาแล้วเคลือบลงบนวัสดุรองรับ ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นสูงเมื่อความดันย่อยของรีแอคทีฟแก๊สในระบบมีค่าสูง ยกตัวอย่างเช่น การเคลือบไททาเนียมไนไตรด์พบว่าเมื่อป้อนแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นรีแอคทีฟแก๊ส ที่มีเพียงพอในการเกิดฟิล์มของไททาเนียมไนไตรด์ที่บริเวณผิวหน้าของเป้าสารเคลือบที่เรียกว่า Target Poisoning ซึ่งมีผลทำให้อัตราการเคลือบลดลง เนื่องจากยึดของไททาเนียมไนไตรด์มีค่าต่ำกว่ายึดของไททาเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เกิดบริเวณที่ว่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ

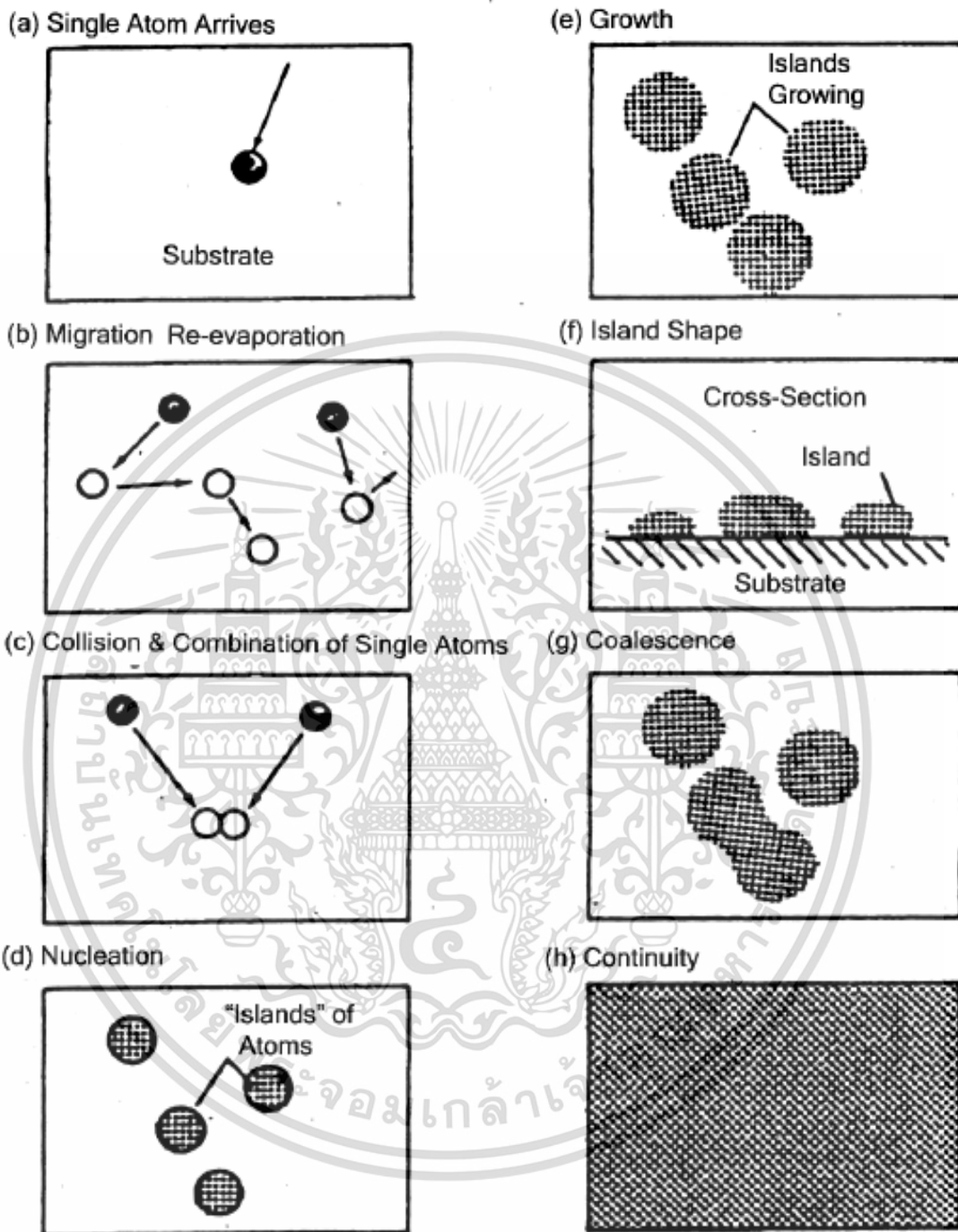
จะมีการทำปฏิกิริยากับอะตอมสารเคลือบที่ถูกสเปตเตอร์ระหว่างทางที่วิ่งสู่แผ่นวัสดุรองรับแล้วจึงเคลือบลงบนวัสดุรองรับ กระบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดน้อยมาก เนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์โมเมนตัม แต่ก็มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดในช่วงนี้

3. เกิดที่ผิวหน้าวัสดุรองรับ

รีแอกทีฟแก๊สจะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของสารเคลือบบนผิวแผ่นวัสดุรองรับเป็นชั้นของฟิล์มบางของสารประกอบนั้นเคลือบอยู่บนวัสดุรองรับ

2.4.3 การเกิดฟิล์มบาง [23]

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสเปตเตอร์ สารเคลือบที่ตกกระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือโมเลกุลพลังงานพันธะ (Bonding energy) ระหว่างอะตอมสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ของสารเคลือบผิววัสดุ และเกิดการเกาะติดถ้าหากมีพลังงานที่มากพอ ก็อาจจะสามารถข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป และในเวลาชั่วครู่อะตอมก็จะระเหยกกลับไปรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ เมื่ออะตอมมีการรวมตัวกันอาจจะเกิดอะตอมคู่ ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว การรวมตัวกันของอะตอมจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่รวมอาจรวมตัวกันกับอะตอมเดี่ยวตัวอื่นๆ กลายเป็นสามอะตอมหรือ Triplets , สี่อะตอม หรือ Quadruplets และลักษณะอื่นๆอีก ซึ่งเราเรียกว่าการเกิดนิวเคลียสของอะตอม หลังจากนั้นกลุ่มอะตอมจะมีการเพิ่มจำนวนจนกระทั่งเกิดการจัดเรียงตัวกันตามทางผลึกวิทยา (Crystallographic) ด้วยและมีการต่อเชื่อมของฟิล์มกันไป ลักษณะโดยทั่วไปของฟิล์มขณะที่เกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินและหุบเขา ถ้าอะตอมที่ผิวมีพลังงานมันจะสามารถเคลื่อนที่เพื่อเลือกที่จะเข้าไปตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ และความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมจะเพิ่มขึ้นถ้าอุณหภูมิที่ผิวของวัสดุรองรับมีค่าสูงขึ้น การลดอัตราการเคลือบ (Deposition rate) สามารถช่วยการโตของผลึกให้ดียิ่งขึ้นเพราะอะตอมจะมีเวลาในการโตที่นานพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของตัววัสดุรองรับสูงและอัตราการเคลือบต่ำจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนที่มีขนาดใหญ่มีข้อบกพร่องในเกรนน้อยและได้ฟิล์มที่มีความหนาแน่นมากพอในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิของตัววัสดุรองรับต่ำแต่อัตราการเคลือบสูง ก็จะทำให้ผลในลักษณะเดียวกัน



รูปที่ 2.17 การเกิดฟิล์มบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.4 ฟิสิกส์พื้นฐานของการสปัตเตอร์ริง [24]

พลาสมาประกอบด้วยอนุภาคที่เป็นกลางและอนุภาคที่มีประจุ ทั้งประจุ บวกและประจุลบ อยู่รวมกันในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ การอยู่รวมของอนุภาคเหล่านี้ เป็นแบบประหนึ่งเป็นกลาง (Quasineutral) ซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนและไอออนบริเวณนั้น โดยรวมแล้วมีจำนวน เท่าๆกัน และแสดงพฤติกรรมรวม (Collective behavior) ไอออนซึ่งเป็นอนุภาคที่มีประจุและมีมวลหนักจึงถูกเร่งให้มีพลังงานสูงได้ในสนามไฟฟ้า เมื่อ ไอออนไปปะทะวัสดุเป้าทำให้เกิดการถ่ายเท โมเมนตัมเพียงพอที่จะขับเคลื่อนที่เป็นกลางออก จากผิวของวัสดุเป้าได้ อะตอมที่เป็นกลางเหล่านี้จะ เคลื่อนที่ไปจับกับวัสดุรองรับ แต่ในขณะที่ ไอออนเคลื่อนที่ไปยังเป้าหมายจะชนกับอนุภาคของอะตอมที่เป็นกลางในพลาสมาอยู่เสมอ ไอออน จึงสูญเสียพลังงานไปบางส่วน หรือถูกสะท้อนให้เคลื่อนที่ออกจากแนวเดิม อะตอมเป็นกลางที่ หลุดออกมาจากเป้าก็เกิดการชนกับอนุภาคที่เป็นกลางของก๊าซ ก่อนที่จะไปจับที่วัสดุรองรับ เช่นกัน เพื่อลดปัญหานี้จึงต้องให้กระบวนการในการชนเกิดขึ้นที่ความดันต่ำ เพราะวิถีอิสระเฉลี่ย (Mean free path) แปรผกผันกับความดัน และการใช้ความดันต่ำยังลดอัตราการชนของอะตอม เป็นกลางของก๊าซที่ชนกับวัสดุเป้าและวัสดุรองรับ ในการชนของไอออนอาจทำให้อิเล็กตรอน หลุดออกมาจากวัสดุเป้า ด้วยเรียกอิเล็กตรอนนี้ว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) และคาเฉลี่ยของอะตอมที่เป็นกลางที่หลุดออกมาต่อการชนของไอออนหนึ่งตัวว่า ผลผลิต

2.5 ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก [25]

โครงสร้างของผลึกที่มีอะตอมหรืออนุภาคจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบที่มีความสมบูรณ์แบบตามโครงสร้างผลึกในอุดมคตินั้นเป็นไปได้ยากในความเป็นจริงโดยเฉพาะโครงสร้างผลึกแบบฟิล์มหนา เพราะโดยปกติมักจะมีข้อบกพร่องเกิดขึ้นอยู่เสมอ ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกมีผลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของฟิล์มได้แก่ สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติในการทำปฏิกิริยาเคมี และพฤติกรรมในการเกิดกระบวนการต่างๆ ซึ่งตัวอย่างของข้อบกพร่องผลึกเหล่านี้คือ ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (Vacancy defect) ข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชัน (Dislocation) ตลอดจนเกรนและขอบเขตรอยต่อของเกรน (Grain and grain boundaries)

2.5.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (Point defects)

ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดเป็นความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกที่พิจารณาอะตอมที่ผิดเพี้ยนไปจากตำแหน่งเดิมในโครงสร้างผลึกในระบบสามมิติ ซึ่งประมาณระยะ สองถึงสามเท่าตัวของระยะห่างอะตอม

2.5.1.1 ข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซี (Vacancy defects)

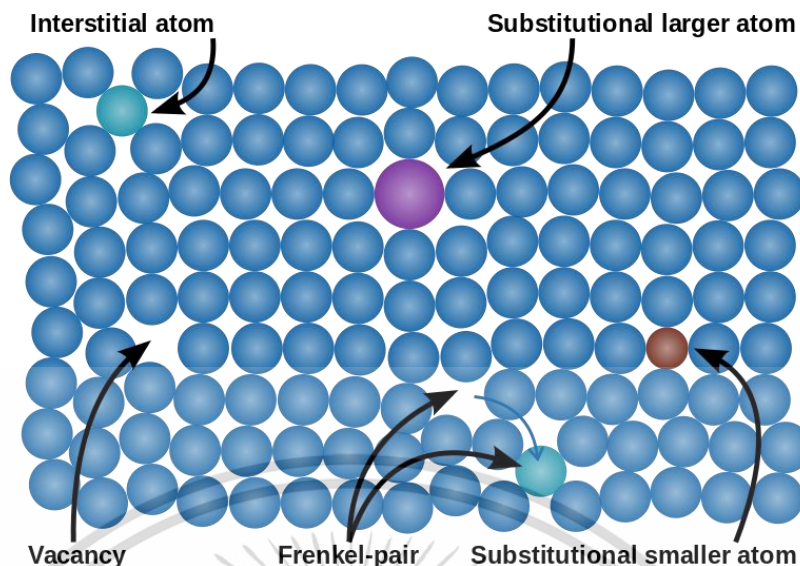
ข้อบกพร่องผลึกที่เกิดขึ้นจากการที่มีอะตอมหรือไอออนหลุดหายไปจากโครงสร้างผลึก โดยที่ข้อบกพร่องที่เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนที่อยู่บริเวณแลตทิซภายในผลึกเคลื่อนย้ายออกไปยังบริเวณผิวหน้าของผลึกเรียกว่า ข้อบกพร่องผลึกแบบชอตต์กี (Schottky defects) และข้อบกพร่องผลึกที่เกิดจากการที่อะตอมหรือไอออนหลุดออกไปจากแลตทิซที่อยู่ภายในผลึกเคลื่อนย้ายไปยังบริเวณที่ควรจะเป็นที่ว่างระหว่างแลตทิซเรียกว่า ข้อบกพร่องผลึกแบบเฟรเนล (Frenkel defects) โดยข้อบกพร่องผลึกทั้ง 2 ชนิดที่กล่าวมาข้างต้นเป็นข้อบกพร่องผลึกแบบแวนแคนซีเช่นเดียวกัน

2.5.1.2 ข้อบกพร่องผลึกแบบอินเทอร์สติเชียล (Interstitial defect)

ข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมที่มีมากกว่าปกติ และเข้าไปอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างอะตอมภายในผลึก ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้อะตอมที่อยู่ตำแหน่งใกล้เคียงบิดเบี้ยวไป โดยทั่วไปแล้วรัศมีอะตอมที่เข้าไปแทรกอยู่จะเท่าหรือน้อยกว่ารัศมีของอะตอมหลัก

2.5.1.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบซับสติติวชัน (Substitution defects)

ข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่เกิดจากการที่มีอะตอมหรือไอออนเข้าไปแทนที่อะตอมหรือไอออนของแลตทิซเจ้าของบ้าน (Host lattice)



รูปที่ 2.18 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบจุดชนิดต่างๆ [26]

2.5.2 ข้อบกพร่องผลึกแบบเชิงเส้น (Line defect) [25]

ข้อบกพร่องผลึกที่เกิดขึ้นจากความไม่สมบูรณ์เนื่องจากการอยู่ผิดสภาพหรือผิดที่ของอะตอมตลอดทั้งแถวหรือระนาบภายในผลึก เกิดจากความผิดปกติของโครงสร้างผลึกแบบจุดตั้งแต่ 2 จุดขึ้นไปซึ่งอาจขาดหายหรือเพิ่มขึ้นมาซึ่งมีผลทำให้เกิดการผิดปกติกของโครงสร้างผลึก อาจเรียกได้อีกอย่างว่า ดิสโลเคชัน (Dislocations) โคนสามารถแบ่งออกได้ตามลักษณะรูปร่างที่สังเกตเห็น คือ ดิสโลเคชันแบบขอบ (Edge dislocations) และ ดิสโลเคชันแบบสกรู (Screw dislocations)

2.5.2.1 ดิสโลเคชันแบบขอบ (Edge dislocations)

เกิดจากการที่มีแถวหรือระนาบของอะตอมมากกว่าปกติเข้ามาภายในผลึกส่งผลทำให้เกิดแรงและความไม่สมดุล และเกิดการบิดเบี้ยว (Lattice distortion) ภายในผลึก

2.5.2.2 ดิสโลเคชันแบบสกรู (Screw dislocations)

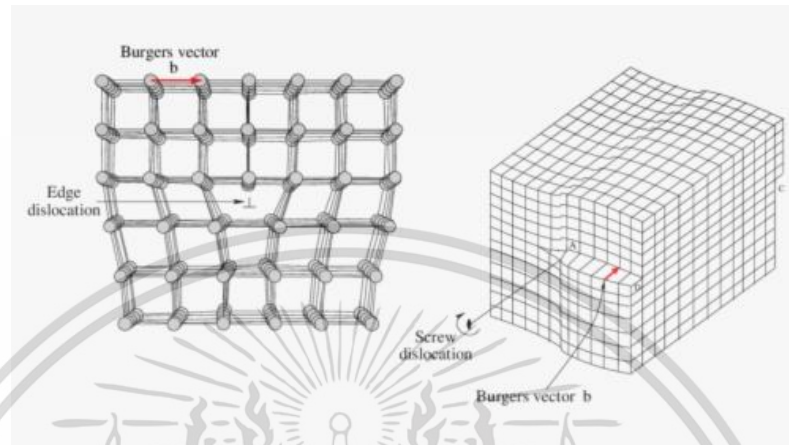
เป็นลักษณะที่แถวหรือระนาบของอะตอมมีการจัดเรียงตัวที่ผิดสภาพ โดยมีรูปร่างคล้ายเกลียวหรือขั้ววน (Helicoidal plane) แทนที่จะเป็นระนาบที่มีการจัดเรียงตัวที่ขนานกัน

2.5.3 ข้อบกพร่องผลึกแบบแนวระนาบ (Planar defect) [25]

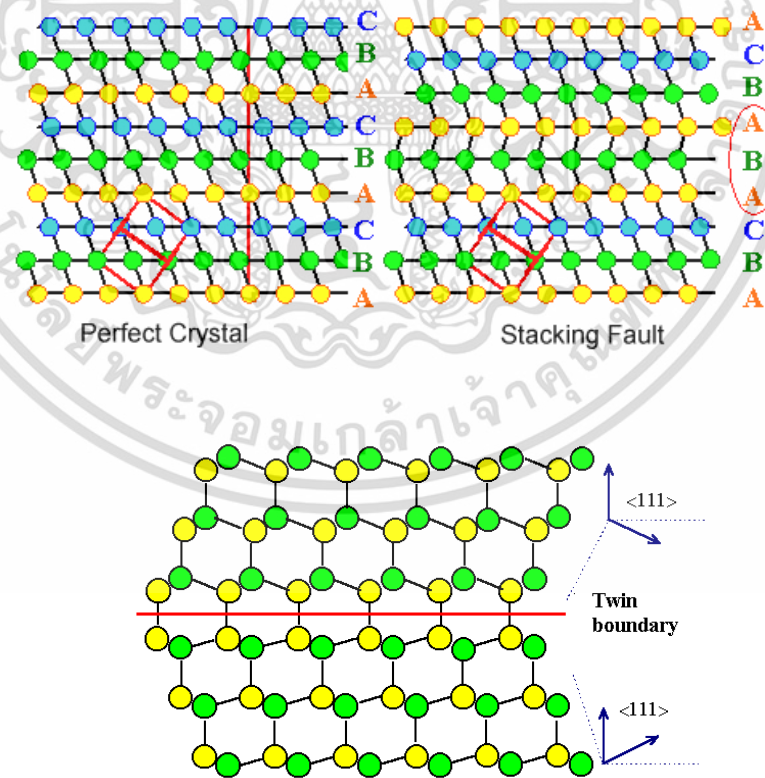
เป็นลักษณะของความผิดปกติของผลึกแบบระนาบแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ 1) ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกที่เป็นผลมาจากการที่ระนาบของอะตอมใดอะตอมหนึ่งมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เรียงลำดับกับระนาบอื่นๆซึ่งอาจเรียกว่า Stacking faults 2) ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกแบบผิวหน้าคือ ที่บริเวณผิวหน้ามีการจัดเรียงตัวแตกต่างกันออกไปแบ่งออกเป็น 2 ส่วน และมีลักษณะคล้ายกับส่วนหนึ่งเป็นเงาของอีกส่วนหนึ่ง เรียกว่า Twin planar 3) เกรนและขอบของเกรน (Grain and grain boundaries) ข้อบกพร่องผลึกชนิดนี้ มักอาจจะเกิดขึ้นในผลึกพหุพันธ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Polycrystalline) ที่มีหลายเกรน ซึ่งในแต่ละเกรนจะมีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางเดียวกันและมีแนวแบ่งระหว่างแต่ละเกรนที่มีการจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางต่างกัน ซึ่งเกรนและขอบเขตของเกรน จะมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ต่าง ๆ ไปจากผลึกในอุดมคติ



รูปที่ 2.19 แสดงข้อบกพร่องผลึกแบบดิสโลเคชันแบบขอบและดิสโลเคชันแบบสกรู



รูปที่ 2.20 แสดงขอบเขตรอยต่อของเกรน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 ทฤษฎีเบื้องต้นในการวิเคราะห์สมบัติฟิล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้

2.6.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [27]

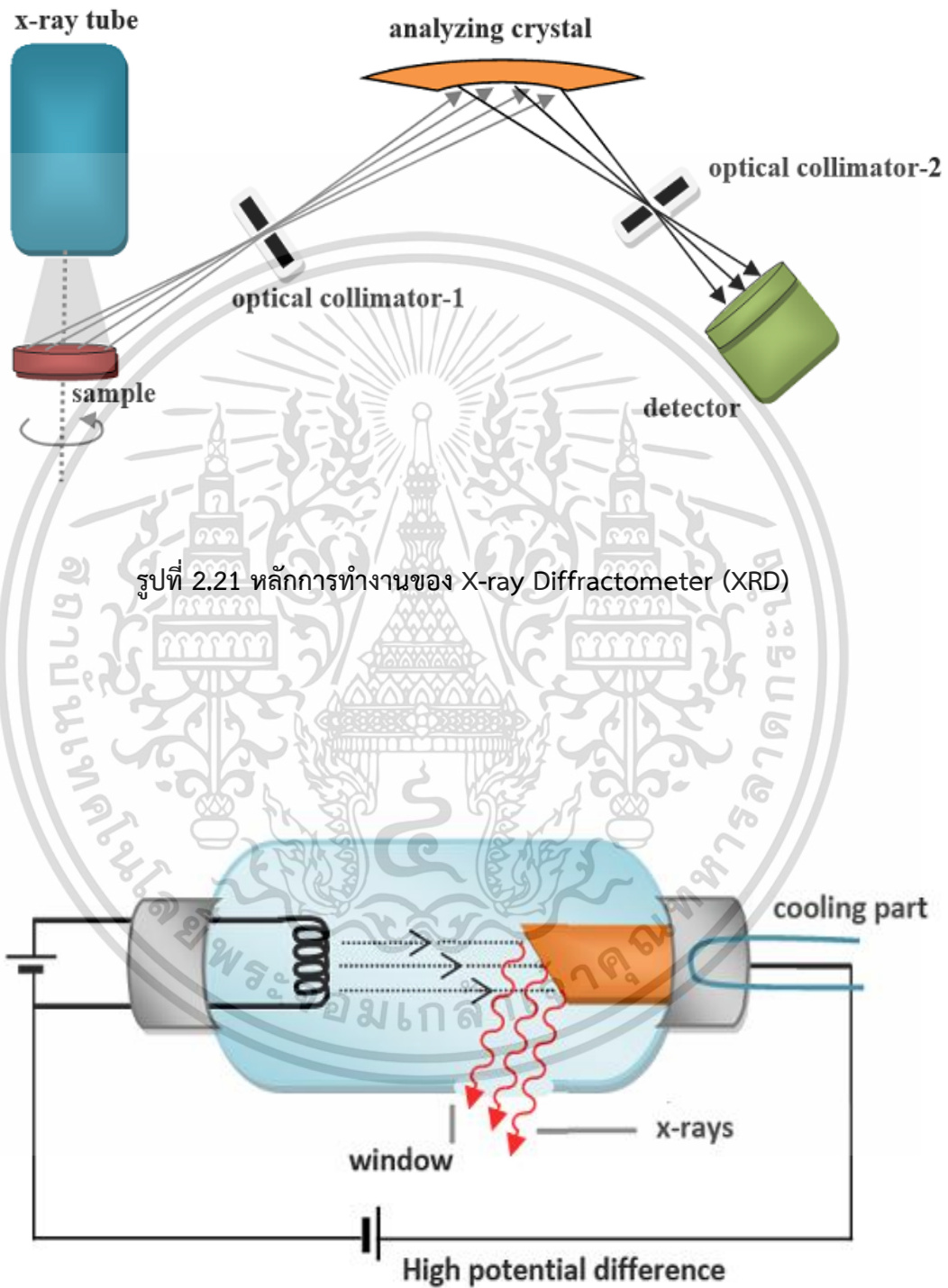
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆ กันซึ่งในปี ค.ศ.1912 W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ จากหลักการของ W.L. Bragg ทำให้มีการศึกษารูปแบบโครงสร้างผลึก จนมีการประดิษฐ์คิดค้นเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ขึ้นในปี ค.ศ.1948 และพัฒนาจนกระทั่งมีการนำเอาคอมพิวเตอร์มาประยุกต์ใช้ในการควบคุมการทำงาน และวิเคราะห์ประมวลผล เพื่อให้เกิดความรวดเร็วแม่นยำยิ่งขึ้น นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในกลุ่มนักเคมีวิทยา วัสดุศาสตร์ ธรณีวิทยา และโลหะวิทยา เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สามารถทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (Crystalline Structure) ของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ได้ทั้งในรูปแบบผง (Powder) และแบบฟิล์มบาง (Thin Film) ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะให้รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก และระนาบผลึกของสารตัวอย่าง โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสี ที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีโครงสร้างผลึก ที่แตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่แตกต่างกันไป ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สำหรับสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ หรือ XRD pattern ที่เฉพาะตัวเปรียบเสมือนกับลายนิ้วมือของคนที่มีลักษณะแตกต่างกันออกไป

2.6.1.1 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ประกอบด้วย หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ที่เป็นหลอดปิดและอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ซึ่งรังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ซึ่งจะทำให้เส้นลวดเกิดความร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยของอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด หรือชั้น K-shell ของอะตอมทองแดงนั้นเกิดหลุดออกไปและเกิดเป็นช่องว่างขึ้นซึ่งเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมาคือชั้น L-shell และ M-shell เกิดการเปลี่ยนแปลงของระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีการคายรังสีเอ็กซ์ออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ หรือที่เรียกว่า Detector



รูปที่ 2.21 หลักการทำงานของ X-ray Diffractometer (XRD)

รูปที่ 2.22 หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1.2 การเตรียมตัวอย่าง XRD

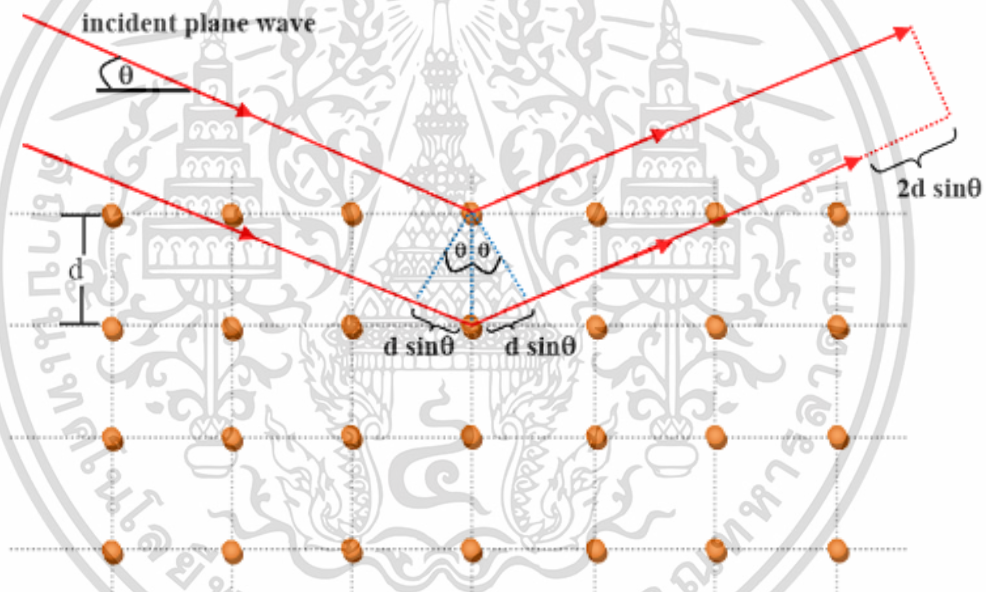
สารตัวอย่างที่เป็นผง จะต้องมีขนาดอนุภาคประมาณ 40 ไมครอน หรือบดให้มีความละเอียดมากที่สุด โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้ง ประมาณ 1 – 2 กรัม ตักสารตัวอย่างลงใน sample holder แล้วใช้ glass plate กดอัดตัวอย่างให้แน่นเพื่อให้มีผิวหน้าที่เรียบที่สุดสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งหรือฟิล์มบาง จะต้องมีขนาดกว้าง x ยาว x หนา ไม่เกิน 10 x 10 x 2 มิลลิเมตร และใช้ด้านหน้าที่เรียบที่สุดในการวิเคราะห์ โดยใช้เทปใสยึดติดตัวอย่างเข้ากับ Sample Holder

2.6.1.3 การประยุกต์ใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในงานวิจัย

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเฟสที่เป็นผลึกจะมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไปซึ่งขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยผลึกชนิดใดและมีโครงสร้างเป็นแบบใด
2. การวิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะเป็นค่าที่แปรผันตามปริมาณของเฟสที่เป็นผลึกอยู่ในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถหาค่าความเข้มของพีคคำนวณหาปริมาณของเฟส และองค์ประกอบต่างๆภายในสารตัวอย่างได้
3. การวิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystallite size) และความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain) ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของผลึก และขนาดของตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและความเครียดจุลภาคจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้
4. เมื่อใช้หน่วยควบคุมอุณหภูมิ HTK16 ร่วมกับเครื่อง XRD จะทำให้สามารถวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ภายใต้สภาวะตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1600°C ทั้งในบรรยากาศปกติ สุญญากาศ หรือบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยได้

2.6.1.4 การเลี้ยวเบนกับกฎของแบร็ก W.L. Bragg

การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ X-ray Diffractometer หรือ XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non - destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกันผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวิภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่างซึ่งวัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกันแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึกจะเป็นไปตามกฎของ Bragg ดังสมการที่ (2.9)



รูปที่ 2.23 กฎของ Bragg

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.26)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ (2.10) เรียกว่า กฎของแบรกก์ในทางผลึกวิทยา (Crystallography) สามารถมองผลึกว่าประกอบด้วยระนาบของอะตอมต่างๆ โดยการระบุระนาบจะใช้สัญลักษณ์ (h k l) ซึ่งค่า h k l เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) เป็นเลขจำนวนเต็มตั้งแต่ 0,1,2,... ระยะห่างระหว่างระนาบในชุดเดียวกันขึ้นอยู่กับดัชนีมิลเลอร์ (h k l) และค่าคงที่ของโครงผลึก (a, b, c, α , β , γ) ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกจะมีค่าต่างกันไปตามระบบผลึกแบบต่างๆ ในกรณีอย่างง่าย เมื่อพิจารณาผลึกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก (Cubic) ซึ่งมีค่าคงที่ของโครงผลึกดังนี้ $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.27)$$

โดย h,k,l คือ ตำแหน่งของผลึกที่แกนของผลึกนั้น ๆ

a คือ ค่าคงที่แลตทิซ

ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างของระนาบกับค่าคงที่ของโครงผลึกดังสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (2.28)$$

โดย a คือ ค่าคงที่แลตทิซ

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54059 Å)

θ คือ มุมแบรกก์ (Bragg's angle)

ระนาบต่างๆในผลึกไม่ได้ก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอกซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) มุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบ เรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็น 2 เท่าของมุมสะท้อน เมื่อนำฟิล์มบางที่เตรียมขึ้นมาไปวัดด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆจะถูกตรวจหาค่าทั้งสองจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้ เรียกว่า แบบอย่างการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะ

สำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน เมื่อได้ข้อมูลที่กำลังมาแล้วก็จะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.24 เครื่อง X- ray Diffractometer : XRD
รุ่น SmartLab SE โดย Rigaku Ltd.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1.5 การวัดขนาดอนุภาค หรือ Crystallite size [29]

ในการวัดเพื่อหาขนาดของอนุภาคหรือ Crystallite size ความเครียดของผลึก และ ข้อบกพร่องผลึกของอนุภาค สามารถทำได้โดยการใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equations) ดังนี้

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

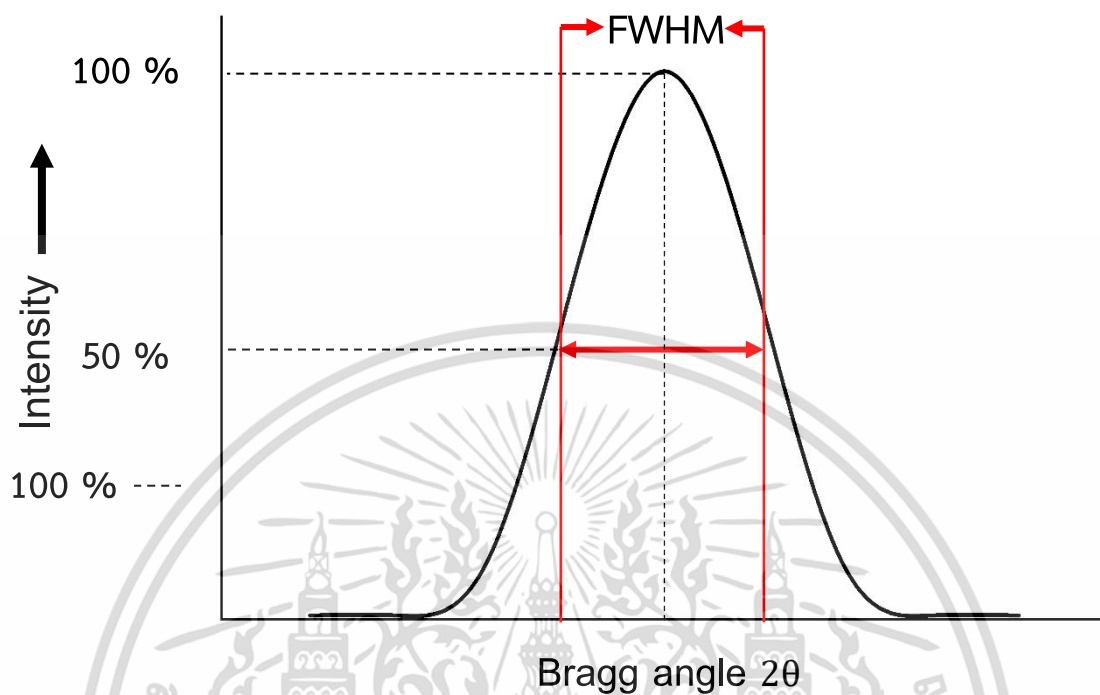
$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2.30)$$

$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (2.31)$$

โดย

D	คือ	ขนาดของผลึก
K	คือ	ค่าคงที่ เท่ากับ 0.9
θ	คือ	มุมแบรกก์ (Bragg's angle)
λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์เท่ากับ 1.54059 Å
β_{hkl}	คือ	ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค (FWHM)
ρ	คือ	ความไม่สมบูรณ์ของผลึก
ε	คือ	ความเครียด (Strain)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แสดงการหาค่า Full width at half maximum หรือ FWHM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2 การวิเคราะห์ทางรามาน (Raman Spectroscopy) [30,31]

รามานสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลของสารทั้งในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส โดยศึกษาแทรนซิชันของการสั่นหรือการหมุนของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่อาศัยพื้นฐานการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงโดยใช้คลื่นแสงที่มีความถี่เดียว (monochromatic radiation) ที่มีความเข้มสูง เช่นจากแหล่งกำเนิดเลเซอร์ ไปยังตัวกลางชนกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลง เท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุนเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่างๆกัน เรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering)

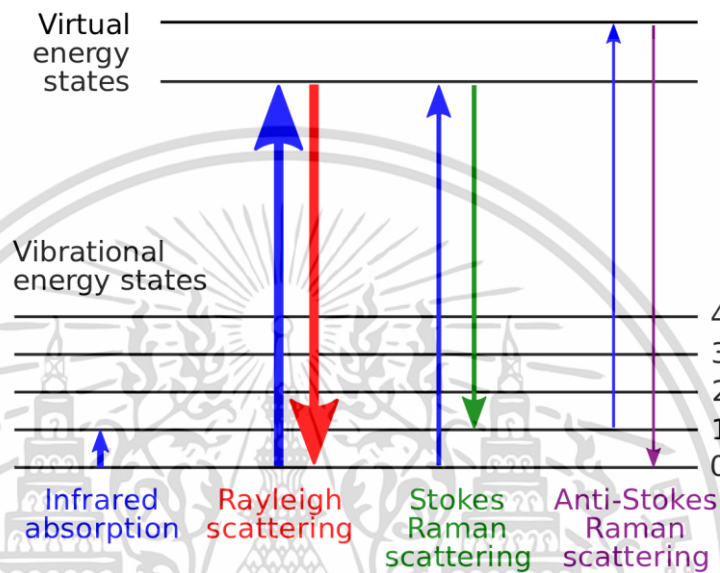
ความเข้มของการกระเจิงแบบรามานมีค่าน้อยมาก คือประมาณ $10^{-10} - 10^{-12}$ เท่า หรือ 0.001% ของแสงตกกระทบเท่านั้น ทำให้การตรวจวัดทำได้ยาก ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องใช้แหล่งกำเนิดที่มีความเข้มสูง เช่นการใช้คลื่นแสงจากเลเซอร์ (laser light source) เป็นต้น

หลักการของรามานสเปกโทรสโกปี

รามานสเปกโทรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงช่วงเลขคลื่นระหว่าง $3600-50 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ที่มีความถี่เดียว (ν_0) และมีความเข้มสูง อาจเป็นคลื่นแสงในช่วง ยูวี-วิสิเบิล หรืออินฟราเรดย่านใกล้ก็ได้ เกิดการชนกับโมเลกุล ทำให้โมเลกุลรับพลังงานสูงขึ้น ($h\nu_0$) ไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้า (excited virtual state) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่อยู่ระหว่างสถานะพื้นของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (E_0) และสถานะเร้าของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (E_1) ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ระดับพลังงานของกึ่งสถานะเร้าจะขึ้นกับพลังงานของแสงเลเซอร์และพลังงานของโมเลกุล พบว่าพลังงานคลื่นแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-4} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบไม่สูญเสียพลังงาน ที่เรียกว่าการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) และทำให้การกระเจิงแสงที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงเลเซอร์ เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) ในขณะที่พลังงานแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-9} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานลดลงหรือเพิ่มขึ้นเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน และเกิดการกระเจิงแสงโดยมีการคายพลังงานแสงที่มีความถี่ต่างๆกันออกมา เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) โดยมี 2 ประเภท ดังแสดงในรูปที่ 2.36 โดยประเภทแรกคือมีรูปแบบเป็นเส้นสโตกส์ (Stoke line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่แสงเลเซอร์ เกิดการชนระหว่างโมเลกุลและโฟตอนที่อยู่ในสถานะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=0$) ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นแสง (red shift) ส่วนประเภทที่สองมีรูปแบบเป็นเส้นแอนติสโตกส์ (anti-stokes line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนระหว่างโมเลกุลและโฟตอนที่อยู่ในสถานะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=1$) ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีน้ำเงิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(blue shift) เนื่องจากที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะพื้น $V=0$ จะมีจำนวนโมเลกุลมากกว่าที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะเร้าหรือกึ่งสถานะเร้า $V=1$ จึงทำให้เส้นสโตกส์มีความเข้มของการกระเจิงแบบรามานสูงกว่าเส้นแอนติสโตกส์ที่มีความถี่เลื่อนไปเท่ากัน ดังนั้นในเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจึงเลือกใช้สเปกตรัมของเส้นสโตกส์มากกว่าสเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์



รูปที่ 2.26 การกระเจิงแสงแบบ Rayleigh และ Raman [32]

2.6.3 การวิเคราะห์ด้วยเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [33,34]

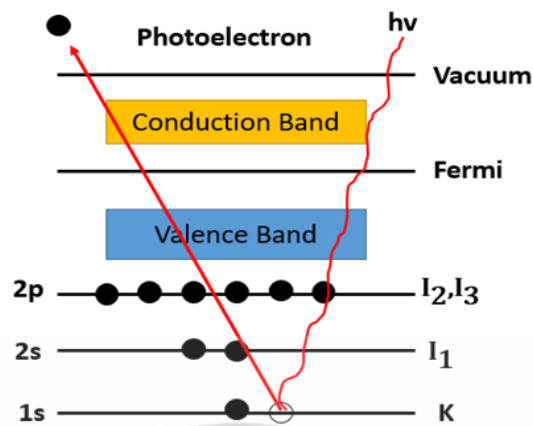
เป็นเทคนิคหนึ่งทางสเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) ที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (Elemental composition) สถานะทางเคมี (Chemical state) และ Electronic state ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง โดยพลังงานของโฟตอนของรังสีเอ็กซ์สามารถหาได้จากสมการดังนี้

$$E = h\nu \quad (2.9)$$

เมื่อ h คือค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-23} J.s)

ν คือความถี่ของรังสีเอ็กซ์ (Hz)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 ลักษณะของการเกิดโฟโตอิเล็กตรอน [33]

เมื่อฉายรังสีเอ็กซ์ให้กับสารตัวอย่างจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ โดยอิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานเพียงพอก็สามารถหลุดออกมาจากอะตอมหรือถูกไอออไนซ์ (ionized) กลายเป็น Free electron เรียกอิเล็กตรอนนี้ว่าโฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) เคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์ค่าหนึ่ง (Kinetic energy, E_K) ซึ่งพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนคือ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกไอออไนซ์ (ionized atom) และอะตอมที่อยู่ในสภาวะปกติ (Neutral atom) ซึ่งเรียกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, E_B) ของอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือพลังงานที่ต้องใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปเป็นโฟโตอิเล็กตรอนนั่นเอง

$$E_K = hv - E_B \quad (2.10)$$

สำหรับพื้นผิวที่เป็นของแข็งพลังงานยึดเหนี่ยวจะถูกวัดตามอัตราภาพด้วยการพิจารณา ระดับเฟอร์มี (Fermi level) มากกว่าระดับของ vacuum level ดังแสดงในรูปที่ 2.27 และความสัมพันธ์ก่อนหน้านี้นี้ถูกเขียนในรูปแบบ

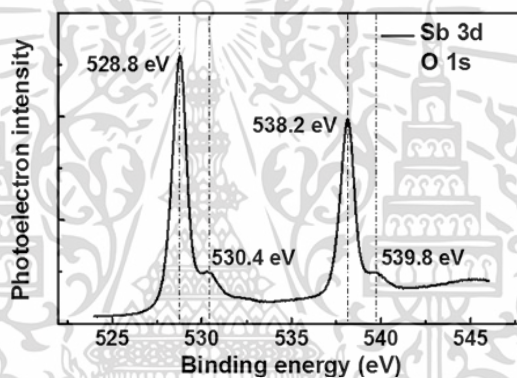
$$E_K = hv - E_B - \phi \quad (2.11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ ϕ เป็นฟังก์ชันงาน (Work function) ของวัสดุและแสดงพลังงานขั้นต่ำที่จำเป็นในการกำจัดอิเล็กตรอนออกจากของแข็ง จะเห็นได้ชัดว่าอิเล็กตรอนจะต้องถูกกระตุ้นด้วยพลังงานของโฟตอนมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวด้วยความแตกต่างอย่างน้อยต้องเกินฟังก์ชันงาน

2.6.3.1 สเปกตรัม XPS และการวิเคราะห์

เทคนิค XPS เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้น ที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกในแต่ละออร์บิทัลจะมีลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ และแสดงออกมาในลักษณะของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค (Peak) โดยการปรากฏพีคที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวต่าง ๆ เป็นตัวที่บอกถึงธาตุที่มีในตัวอย่าง ส่วนความเข้มของพีคจะบอกถึงปริมาณของธาตุนั้น ๆ ที่พบในตัวอย่างดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 แสดงสเปกตรัม ของ Sb [35]

โดยลักษณะของสเปกตรัมที่สำคัญต่อการวิเคราะห์มีดังนี้

1. Photoelectron lines เป็นเส้นที่มีความสมมาตรกันและโดยทั่วไปจะเป็นเส้นที่แคบที่สุดสังเกต

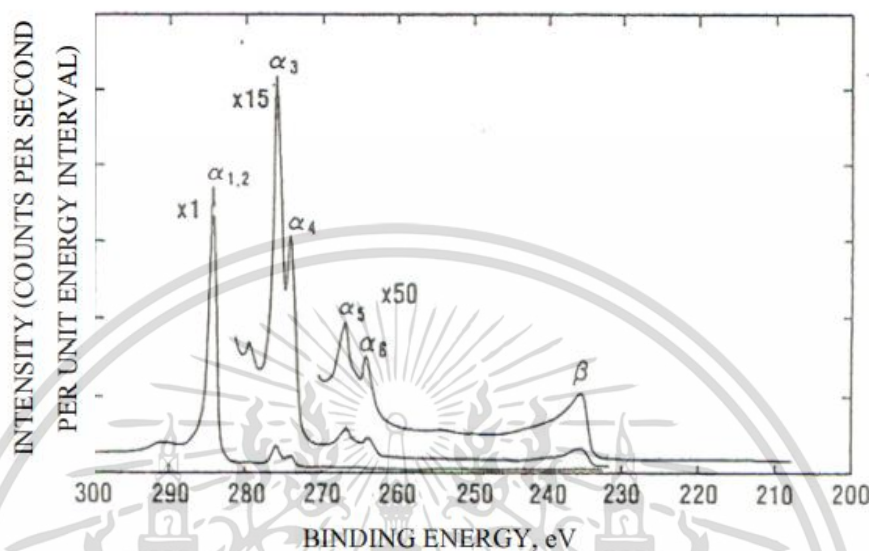
ได้ในเส้นสเปกตรัมของ XPS เช่น พีคของ 1s พีค 3s และพีค 3p เป็นต้น

2. Auger lines เป็นกลุ่มของเส้นในรูปแบบที่ค่อนข้างซับซ้อน แบบที่พบส่วนใหญ่มี 4 แบบ คือ KLL, LMM, MNN และ NOO ซึ่งเป็นการระบุตำแหน่งที่ว่างเริ่มต้น (Initial vacancy) และตำแหน่งที่ว่างสุดท้าย (Final vacancy) ในการเกิด Auger ตัวอย่างเช่นตำแหน่ง KLL รวมกระบวนการเหล่านั้นด้วยตำแหน่งว่างเริ่มต้นใน K shell และตำแหน่งว่างสุดท้ายใน L shell

3. X-ray Satellites สเปกตรัมของการเปล่งรังสีเอ็กซ์ ไม่ได้เกิดจากรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเฉพาะเพียงเดียวเท่านั้น แต่ยังรวมไปถึงส่วนประกอบของรังสีเอ็กซ์บางส่วนที่มีพลังงานโฟตอนสูงกว่านั้น ทำให้พีคของโฟโตอิเล็กตรอนแต่ละอันเป็นผลมาจากรังสีโฟตอนของแมกนีเซียม (Mg) และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

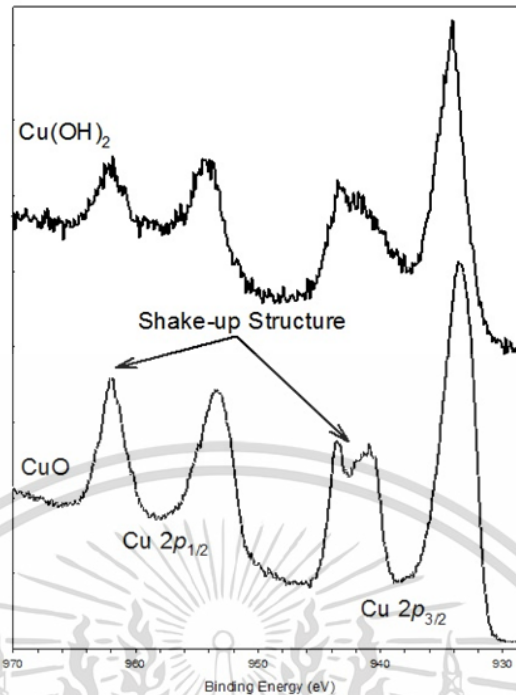
อะลูมิเนียม (Al) จะมีกลุ่มของพีคย่อยเกิดขึ้นที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ ซึ่งความเข้มและตำแหน่งของพีคขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์ รูปแบบของ X-ray Satellites ที่เกิดจากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม แสดงดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.29 ตัวอย่างของพีคที่เกิดจาก X-ray Satellites จากขั้วแอโนดที่เป็นแมกนีเซียม [34]

4. X-ray Ghosts บางครั้งรังสีเอ็กซ์จากองค์ประกอบอื่นที่ไม่ใช่วัสดุของขั้วแอโนดของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่กระทบกับตัวอย่างทำให้เกิดพีคเล็ก ๆ ในสเปกตรัม ซึ่งพีคเหล่านี้อาจเป็นผลมาจากแมกนีเซียมที่เป็นสารเจือปนอยู่ในขั้วแอโนดอะลูมิเนียมหรือทองแดงที่เป็นฐานของขั้วแอโนดในหลอดรังสีเอ็กซ์

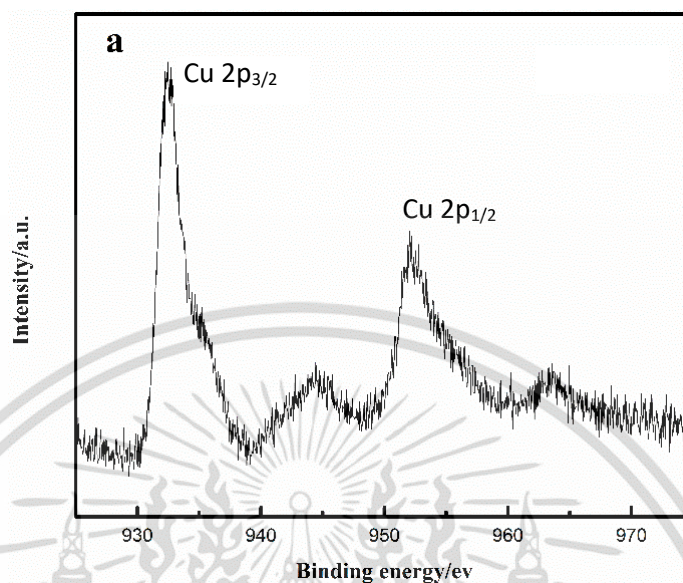
5. Shake-Up lines กระบวนการ Photoelectric ไม่ได้ทำให้เกิดไอออนขึ้นเฉพาะใน Ground State เท่านั้น แต่มีความเป็นไปได้ที่ไอออนจะถูกปล่อยให้อยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าสถานะพื้นเล็กน้อย ในกรณีนี้พลังงานจลน์ของพลังงานโฟโตอิเล็กตรอนที่ปล่อยออกมาจะมีค่าลดลง โดยพลังงานที่ลดลงนี้มีความสอดคล้องกับความแตกต่างของพลังงานระหว่างสถานะพื้นดินและสถานะกระตุ้น สิ่งนี้ส่งผลให้เกิดพีคของ Satellite peak ที่พลังงานจลน์ต่ำลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพีคที่เกิดขึ้น ในบางกรณีส่วนใหญ่ มักจะมีสารประกอบที่มีสมบัติเป็น Paramagnetic ความเข้มของ Shake-Up lines เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยอาจจะมีค่าสูงใกล้เคียงกับความสูงของพีคหลัก และสามารถเกิดได้มากกว่าหนึ่งพีค ซึ่งตำแหน่ง (ระยะห่างจากพีคหลัก) และความสูงของ Shake-Up Lines ยังสามารถใช้เพื่อศึกษาสถานะทางเคมี (Chemical state) ของธาตุได้อีกด้วย ในขณะที่สารประกอบที่มีสมบัติเป็น Diamagnetic โดยทั่วไปจะไม่เกิด Shake-Up Lines



รูปที่ 2.30 แสดงลักษณะ Shake-Up Lines ของ CuO และ Cu(OH)₂ [36]

6. Multiplet Splitting การที่อิเล็กตรอนหลุดออกจากระดับชั้นพลังงานระดับลึกของอะตอมคือมีอิเล็กตรอนเดี่ยว (Unpaired electron) อยู่ในชั้นวาเลนซ์ (Valence level) จะทำให้เกิดสถานะว่าง (Vacancy) ขึ้น โดยที่การเกิด Coupling ระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เกิดขึ้นใหม่หลังจากการเกิด Photoemission ในชั้น s กับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ในอะตอม จะทำให้เกิดไอออนที่มี Configuration 2 แบบ และมีพลังงานเป็น 2 ค่า จึงส่งผลทำให้ Photoelectron lines เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย การแยกพีคย่อยนี้สามารถเกิดขึ้นได้จากการไอออไนซ์ในชั้นอื่น เช่น p, d และ f ด้วยเช่นกัน ซึ่งมีการเกิดซับซ้อนมากกว่าการเกิดในชั้น s ดังที่เห็นในรูปที่ 2.31 ว่าพีค 2p และ 2d เกิดการแยกออกเป็น 2 พีคย่อย แสดงสเปกตรัมของ 2p เนื่องจากการเกิด spin-orbit coupling ซึ่ง

เกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนที่อยู่ใน Orbital ที่มี Orbital angular momentum ($l \neq 0$) โดยเป็นการเกิด Coupling ระหว่าง Magnetic field of spin (s) กับ Angular momentum (l)



รูปที่ 2.31 Spin-orbit splitting ที่พีค 2p ในสเปกตรัม XPS ของ Cu

2.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) [37]

Field Emission Scanning Electron Microscope หรือ FESEM เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษา โครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิต ภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือหัววัด อื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FESEM ยังสามารถประยุกต์โดยเชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

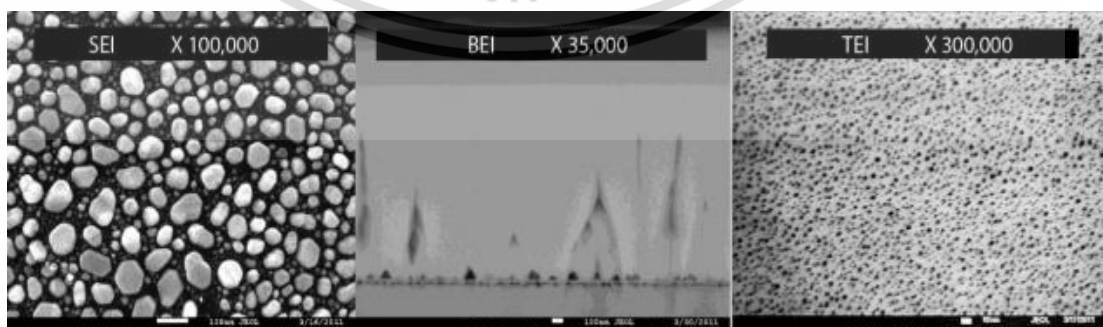


รูปที่ 2.32 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F

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

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

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



รูปที่ 2.33 สัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image , Backscattered Electron Image และ Transmission Electron Image ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

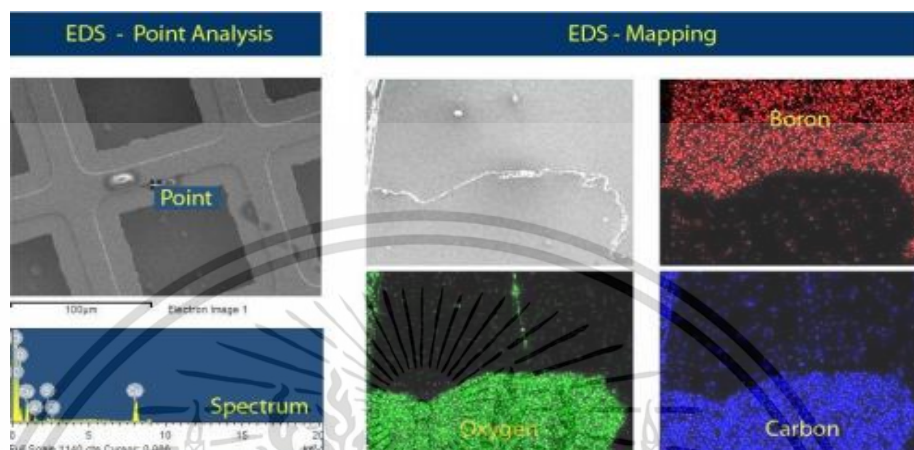
3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ FESEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ศักย์เร่ง อิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ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

โดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ธาตุชนิดใดบ้างโดย แสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 นี้มี resolution 133 eV

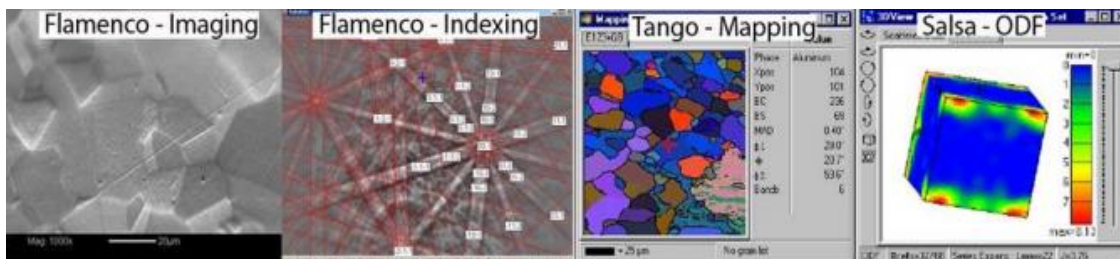


รูปที่ 2.34 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่

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

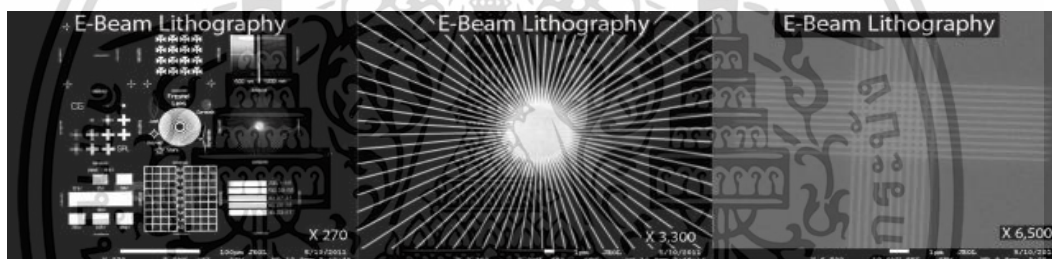
1. Flamenco เป็นโปรแกรมที่ใช้ควบคุมภาพที่ได้จาก FESEM แสดงภาพ Electron Backscatter Pattern (EBSP) และทำการระบุการเรียงตัวของผลึก (Indexing)
2. Twist เป็นโปรแกรมสำหรับสร้างข้อมูลเพื่อใช้สำหรับการระบุการเรียงตัวของผลึก
3. Mambo เป็นโปรแกรมที่นำข้อมูล EBSP มาสร้างเป็น Pole Figure และ Inverse Pole Figure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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.35 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa

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



รูปที่ 2.36 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน

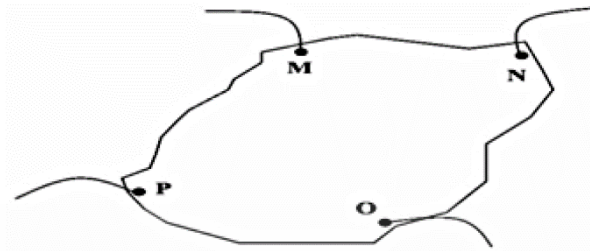
2.6.5 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement) [38]

เทคนิคนี้ได้รับการพัฒนาขึ้นมาจากพื้นฐานของวิชาคณิตศาสตร์ คอนฟอร์มอล แมปปิง (conformal mapping) โดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ แวนเดอร์เพาว์ (van der Pauw) สำคัญสำคัญของเทคนิคนี้อยู่ที่การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของแผ่นสารตัวอย่างรูปทรงใดๆ ซึ่งสามารถทำได้อย่างแม่นยำโดยไม่จำเป็นต้องทราบลักษณะของรูปแบบการกระจายของเส้นทางเดินกระแสที่ไหลภายในแผ่นสาร ถ้าสารตัวอย่างประพฤติตามเงื่อนไขต่อไปนี้

1. ขั้วสัมผัสวางอยู่ที่ขอบของชิ้นสาร
2. ขนาดของขั้วสัมผัสต้องมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับเส้นรอบรูปของชิ้นสาร
3. สารตัวอย่างต้องมีความหนาเท่ากันตลอด
4. เนื้อสารตัวอย่างต้องไม่มีรูหรือรอยแยกใดๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิจารณาชิ้นสารรูปทรงเป็นแผ่นบางใดๆ และมีขั้วสัมผัสเล็กๆ M, N, O และ P กระจายอยู่ที่บริเวณขอบของแผ่นซึ่งสอดคล้องกับเงื่อนไขข้างต้น



ภาพที่ 2.37 การวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ด้วยเทคนิคแวนเดอร์เพาว์บนสารตัวอย่างที่เป็นแผ่นบางที่มีรูปทรงใดๆ

ในการวัดสภาพคล่องฮอลล์ หากกระบวนการวัดกระทำภายใต้สนามแม่เหล็กความเข้ม B ที่กระทำตั้งฉากกับระนาบแผ่นสาร กระแสไฟฟ้าจ่ายเข้าในแนวทะแยงมุมขั้ว M, O และวัดความต่างศักย์จากขั้ว N, P.

นิยาม
$$R_{MNOP} = \frac{V_{NP}}{I} \quad (2.31)$$

สัมประสิทธิ์ฮอลล์จากเทคนิคของแวนเดอร์เพาว์ คือ

$$R_H = \left(\frac{V_H}{I}\right) \left(\frac{d}{B}\right) \quad (2.32)$$

เมื่อ V_H คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าฮอลล์หรือผลต่างระหว่างค่า V_{NP} ในขณะที่มี สนามแม่เหล็ก และไม่มี สนามแม่เหล็ก

d คือ ความหนาของชิ้นสารตัวอย่าง

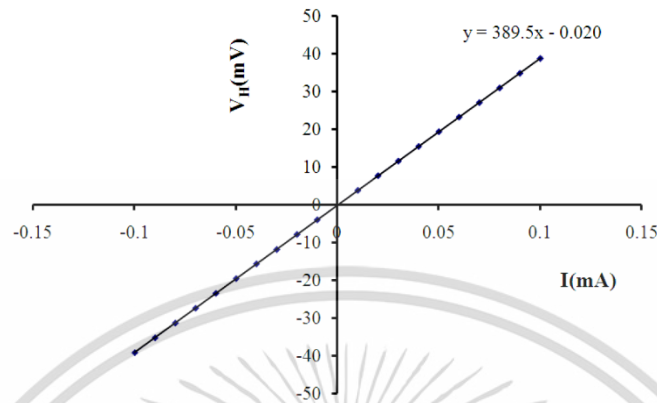
B คือ ความเข้มของสนามแม่เหล็ก

จากสมการที่ (2.32) จะได้ว่า

$$R_H = \frac{V_H}{I} \left(\frac{d}{B}\right) \quad (2.33)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทำการเขียนกราฟระหว่างค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าฮอลล์ (V_H) กับค่ากระแสไฟฟ้า (I) ที่ได้จากการทดลองเราจะได้ลักษณะกราฟดังภาพที่ 2.33 โดยที่ความชันของกราฟที่ได้จะเป็นค่า $\frac{V_H}{I}$



ภาพที่ 2.38 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าฮอลล์ (V_H) กับค่ากระแสไฟฟ้า (I)

สภาพคล่องฮอลล์สามารถคำนวณได้จาก

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.34)$$

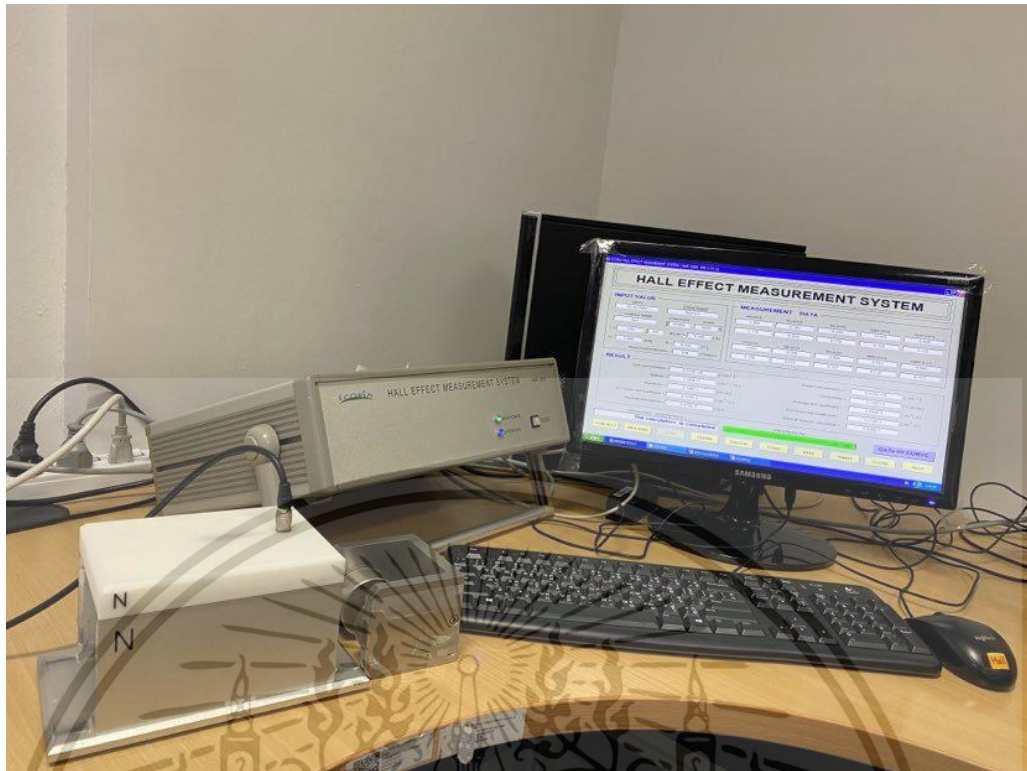
และสามารถคำนวณระยะทางเฉลี่ยที่ปลอดภัยการกระเจิงได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$1 = \left(\frac{h}{2e}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \mu_H \quad (2.35)$$

เมื่อ h คือ ค่าคงตัวของพลังค์ = 6.625×10^{-34} J/s

ในทางปฏิบัติการเตรียมชิ้นงานให้มีรูปทรงตามเงื่อนไขทั้ง 4 ข้อดังกล่าวอาจเป็นไปได้ยาก โดยเฉพาะขนาดและตำแหน่งของขั้วสัมผัสซึ่งมักไม่เป็นจุดและไม่อยู่ที่ขอบของชิ้นสารตามทฤษฎี จึงทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนของผลการวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

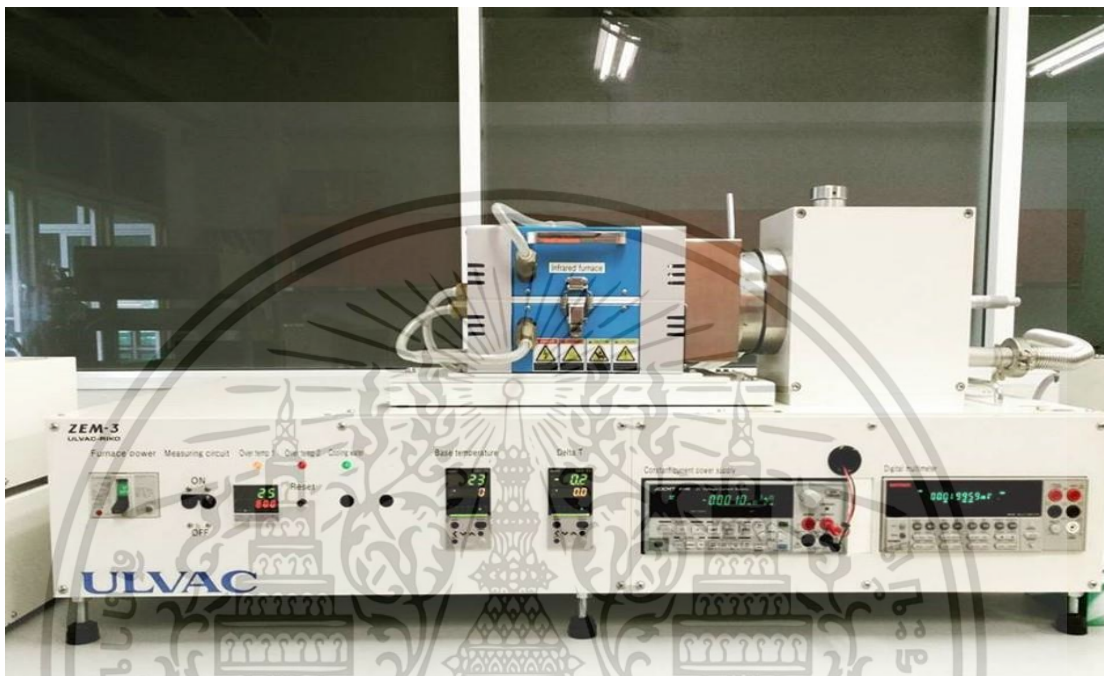


รูปที่ 2.39 แสดงภาพของ Hall measurement system โมเดล Ecopia รุ่น HMS-3000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO



รูปที่ 2.40 เครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO

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

1. ส่วนระบบการวัดหลัก (Main Measurement Unit , Main Body)
 - สามารถวัดอุณหภูมิชิ้นงานตัวอย่างจากอุณหภูมิห้อง ไปถึง 800 องศาเซลเซียส
 - สามารถวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุเมื่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอยู่ในระดับคงที่
 - สามารถวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยเซ็นเซอร์ 4 หัวแต่ละหัวประกอบด้วย R type Thermocouple
 - สามารถใช้ซอฟต์แวร์กำหนดค่ากระแสไฟฟ้า ของชิ้นงานตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการวัดค่าความต้านทานในแต่ละจุดแตกต่างของอุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สามารถวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างได้ทั้งเมื่อมีการแตกต่างของอุณหภูมิและไม่มีความแตกต่างของอุณหภูมิ
 - มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ทรงกลมอยู่ด้านบนและด้านล่าง โดยด้านล่างมีชุดกำเนิดความร้อนติดตั้ง เพื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานตัวอย่างที่สามารถติดตั้งในแนวตั้งอยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กทรอนิกส์
 - มีเทอร์โมคัปเปิลเพื่อใช้วัดความแตกต่างของอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่าง
 - สามารถใช้กับชิ้นงานตัวอย่างความกว้างสำหรับขนาดสี่เหลี่ยม หรือทรงกลม 2-4 มิลลิเมตร และความยาว 6-22 มิลลิเมตร
 - สามารถคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศโดยใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ (99.9999%) พร้อมชุดวาล์วลดแรงดัน
 - มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ยึดชิ้นงานตัวอย่างทำด้วยนิเกิล ทั้งด้านบนและด้านล่าง
2. ส่วนควบคุมอุณหภูมิ (Programmable Temperature Controller)
- มี Infrared Image Furnace ที่ ประกอบด้วย 1/4 Inch Tungsten Lamp มีค่า Heating Length ไม่น้อยกว่า 140 มิลลิเมตรและมีชุดสะท้อนความร้อนทำด้วยอลูมิเนียมชุบทอง
 - ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการควบคุมอุณหภูมิ ความแตกต่างอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่างตามจุดที่ต้องการ
3. ส่วนวงจรไฟฟ้า (Electric Circuit Unit) ประกอบด้วย Digital Multimeter มีลักษณะดังนี้
- สามารถวัดค่าอุณหภูมิทั้ง 2 ตำแหน่ง และสามารถวัดค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากหัวเซ็นเซอร์ เพื่อประมวลผลอัตราค่าเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุ
 - สามารถวัดค่ากระแสไฟตรง (DC) จากชิ้นงานตัวอย่างและความต่างศักย์ (Voltage) ระหว่างหัวเซ็นเซอร์ เพื่อวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า
 - มีความละเอียดในการวัดที่ 10 nV/200mV
4. ส่วนควบคุมบรรยากาศ (Atmosphere Controller)
- มีปั๊มสุญญากาศ และชุดวาล์วที่มีอัตราการปั๊มอากาศไม่น้อยกว่า 20 ลิตรต่อนาที และสามารถทำความดันต่ำสุดที่ 10^{-2} ทอร์ (Torr)
 - มีชุดวัดค่าสุญญากาศที่มีช่วงของการวัดอยู่ระหว่าง -0.1 ถึง 0 และ 0 ถึง 0.2 MPa
5. ส่วนประมวลผล (Processing unit)
- มีโปรแกรมคอมพิวเตอร์สามารถป้อนค่า ชื่อชิ้นงานตัวอย่าง, ขนาด, ชนิดของ thermocouple, ระยะห่างของหัวเซ็นเซอร์, อุณหภูมิที่ใช้วัดและสามารถบันทึกผลของการวัดในแบบ Text format

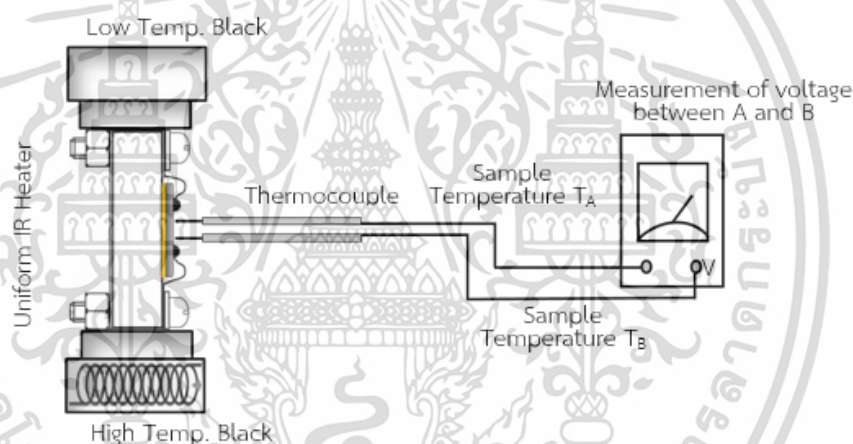
6. ระบบเครื่องทำน้ำเย็น (Water Chiller)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. สามารถใช้กับน้ำหล่อเย็น ที่แรงดัน 7 ลิตรต่อนาที ระบบคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศ (Measurement Atmosphere Unit)
- ก๊าซฮีเลียม (Helium Gas) 9.9999%

หลักการการทำงานของเครื่อง ZEM-3 [39]

การวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีหลักการดังต่อไปนี้ คือ สารตัวอย่างหรือชิ้นงานจะนำมาวางอยู่ในแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบนและด้านล่างของเตาให้ความร้อน ดังรูปที่ 2.26 ขณะที่สารตัวอย่างได้รับความร้อนจากเตาจะส่งผลให้ด้านล่างมีอุณหภูมิสูงกว่า จากนั้นจะใช้หลักการของเทอร์โมคัปเปิลมาทำการหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยทำการต่อโลหะต่างชนิดกัน A และ B บริเวณ 2 จุดบนสารตัวอย่าง จากนั้นทำการวัดอุณหภูมิบริเวณพื้นผิวของโลหะทั้งสองด้าน โดยกำหนดให้เป็นตัวแปร T_A และ T_B ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันทำการวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมโลหะทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 2.41



รูปที่ 2.41 แผนภาพของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง

เมื่อได้ค่าต่าง ๆ แล้ว สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ดังสมการที่ (2.36)

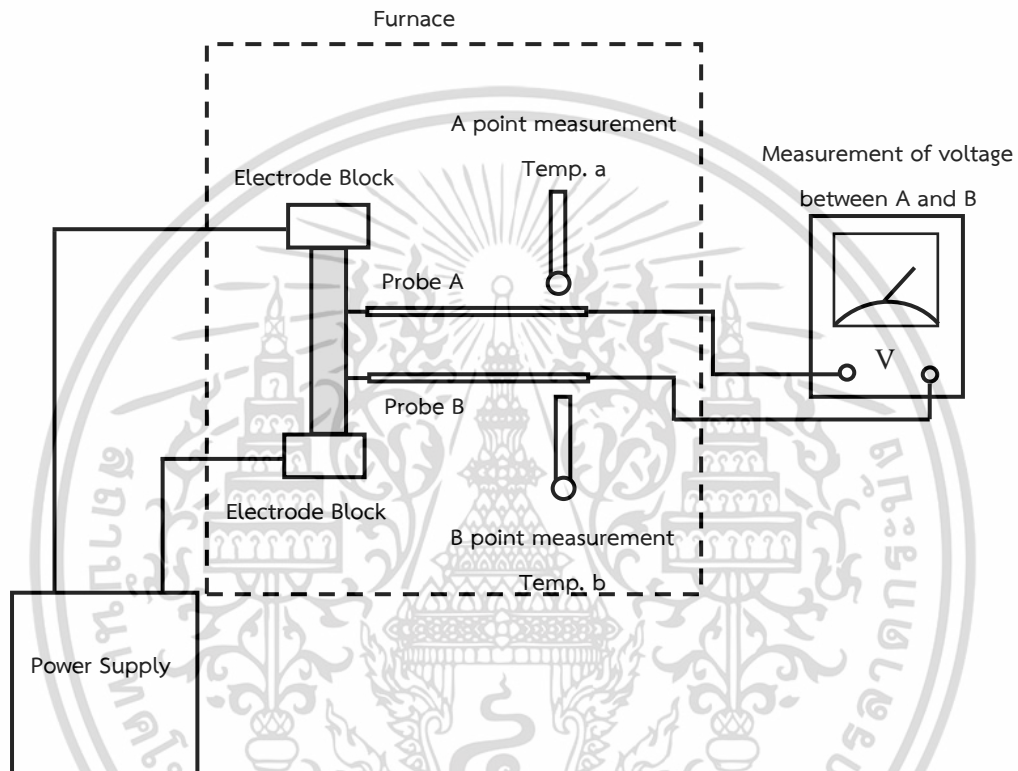
$$S = \frac{V_B - V_A}{T_B - T_A} \quad (2.36)$$

ทั้งนี้ ยังสามารถหาอุณหภูมิเฉลี่ยที่ได้จากการวัด T จากสมการ (2.37)

$$T = \frac{T_B - T_A}{2} \quad (2.37)$$

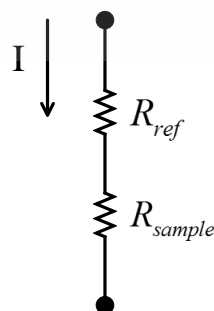
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของการหาค่าความสภาพนำไฟฟ้าจะมีกระบวนการเพิ่มเติมขึ้นมาเพียงเล็กน้อย กล่าวคือ ต้องหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าก่อนจึงจะนำมาคำนวณหาค่าสภาพนำไฟฟ้าต่อไป โดยการใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้กับวงจรบริเวณบล็อกด้านบนและบล็อกด้านล่าง ดังรูปที่ 2.42 และกำหนดความต้านทานอ้างอิงขึ้นมากำหนดให้เป็น R_{ref} เพื่อที่จะหาความต้านทานของสารตัวอย่างซึ่งกำหนดให้เป็น R_{sample} จากนั้นทำการวัดความต่างศักย์ต่อคร่อมความต้านทานอ้างอิง



รูปที่ 2.42 แผนภาพของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง [39]

โดยอาศัยหลักการแบ่งแรงดันทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.43 วงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้ใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.43 เมื่อทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าผ่านตัวต้านทาน R_{ref} และ R_{sample} กระแสไฟฟ้าที่ไหลเข้าไปนั้นจะมีค่าเท่ากัน ดังสมการที่ 2.38

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

เมื่อได้ค่าจากการทดลองต่างๆแล้ว จะนำไปใช้กับกฎของโอห์มคือ $V=IR$ เพื่อทำการเปรียบเทียบค่าแรงดันไฟฟ้าและความต้านทานของชิ้นงานกับค่าที่อ้างอิง ดังสมการที่ 2.39

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

ดังนั้น ค่าความต้านทานของชิ้นงานตัวอย่างจึงมีค่าเป็นไปตามสมการที่ 2.40

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.40)$$

จากสมการที่ 2.40 เราสามารถนำมาหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ดังสมการที่ 2.41

$$\rho_{sample} = \frac{R_{sample} \times L_{sample}}{A_{sample}} \quad (2.41)$$

เมื่อ ρ_{sample} คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

A_{sample} คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน

L_{sample} คือ ความยาวของชิ้นงาน

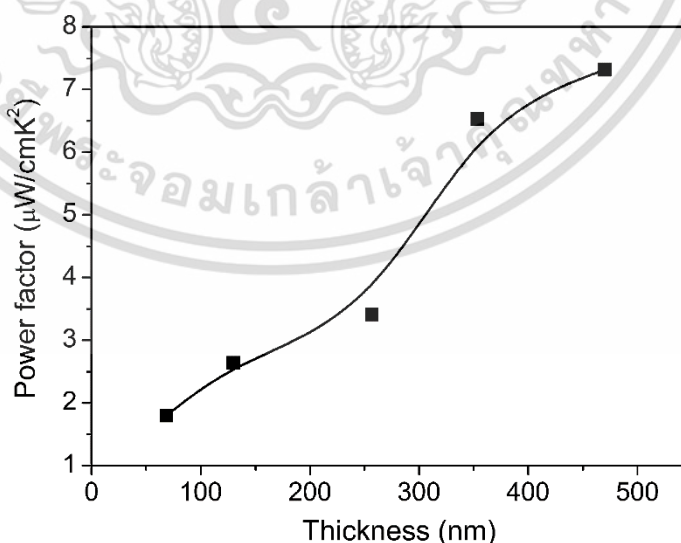
เมื่อได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแล้ว เราจะสามารถหาสภาพนำไฟฟ้าได้ดังสมการที่ 2.42

$$\sigma_{sample} = \frac{1}{\rho_{sample}} \quad (2.42)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

Zhigang Zeng และคณะ (2013) [40] ได้ทำการปลูกฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ด้วยวิธี Co-sputtering ลงบนวัสดุรองรับกระจกสไลด์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้แหล่งกำเนิด RF (Radio frequency) กับเป้าสารเคลือบ Te และ Bi ที่กำลัง 22 วัตต์ และ 15 วัตต์ ตามลำดับ ซึ่งฟิล์มที่ได้จะมีความหนา 70 ถึง 480 นาโนเมตร หลังจากนั้นมีการนำฟิล์มไปทำการอบที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศของไนโตรเจน เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ โดยจากการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มที่ได้จากการปลูกของพวกเขาพบว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มมีค่าที่เพิ่มขึ้นตามความหนาที่เพิ่มขึ้น การกระเจิงบริเวณพื้นผิวและขอบเขตเกรนเป็นตัวกำหนดสมบัติการขนส่งทางไฟฟ้า เนื่องจากการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ (charge carrier) เมื่อความหนาของฟิล์มเป็นไปตามเส้นทางอิสระเฉลี่ย (mean free path) หลังจากนั้นพวกเขาได้ตรวจสอบสมบัติของฟิล์มโดยการทำการอบฟิล์มที่อุณหภูมิแตกต่างกันดังนี้ 27°C , 87°C , และ 147°C พบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้า และเส้นทางอิสระเฉลี่ย (mean free path) จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการสั่นของแลตทิซ (lattice) ตามที่พวกเขาได้คาดไว้ และพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มที่ผ่านการอบและไม่ผ่านการอบมีค่าที่เพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นการลดลงของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงไม่ขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์มแต่หากความหนาของฟิล์มอาจมีส่วนในการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะ (carrier concentration) มากกว่า ในส่วนของค่า Power factor พบว่าค่าเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์มที่เพิ่มมากขึ้นดังแสดงในรูป 2.44



รูปที่ 2.44 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Power factor และความหนาของฟิล์มที่ผ่านการอบ [40]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Haishan Shen และคณะ (2018) [41] ได้ทำการปลูกฟิล์ม Sb_2Te_3 ด้วยวิธี Co-evaporation ลงบนวัสดุรองรับ ซิลิคอนเวเฟอร์; Si (100) โดยใช้ Sb และ Te ความบริสุทธิ์ 99.9999% เวลาที่ใช้ในการเคลือบมีดังนี้ 40, 198, 330, และ 500 นาที ในระหว่างการเคลือบมีการให้อุณหภูมิแผ่นรองรับที่ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยความหนาของฟิล์มที่ได้คือ 1, 6, 10, และ 16 ไมครอน ตามลำดับ จากการศึกษาสมบัติต่างๆพบว่า ขนาดของเกรนมีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามความหนาที่เพิ่มขึ้น การเติบโตของเกรนมักจะเติมโตขึ้นไปด้านบนอย่างจำกัดโดยไม่ขยายออกไปทางด้านข้าง ซึ่งส่งผลให้เกรนมีลักษณะสูงขึ้นไปในลักษณะคล้ายแท่งและมีขนาดที่แคบ และเมื่อเกรนโตไปจนถึงความหนาที่แน่นอนหรือสูงสุดแล้ว เกรนจะหยุดการเติบโต แต่เกรนใหม่ๆจะยังคงก่อตัวและเติบโตขึ้นเช่นเดิม เป็นข้อสังเกตว่าบริเวณด้านบนของฟิล์มที่ความหนา 16 ไมครอน เกิดการเกิดผลึกซ้ำ (recrystallization) ซึ่งก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทิศทางการเติบโตของเกรนกล่าวคือมีการเปลี่ยนระนาบจาก (1010) ไปยัง (015) และยังเปลี่ยนไปสู่ (110) สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มถูกกำหนดโดยการเปลี่ยนแปลงของสภาพคล่องของพาหะ (carrier mobility) เมื่อความหนาเพิ่มขึ้นส่งผลให้ของความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน แต่ในส่วนของคุณสมบัติของพาหะกลับมีค่าที่ลดลงเป็นอย่างมาก ซึ่งส่งผลให้ค่าความต้านทานเพิ่มขึ้น และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยประมาณ $200\text{ }\mu\text{V/K}$ เมื่อค่าความหนาเพิ่มขึ้น ในส่วนของค่า Power factor มีค่า 3.33 mW/mK^2 ที่ความหนา 1 ไมครอน และลดลงไปที่ 1.8 mW/mK^2 ที่ความหนา 16 ไมครอน และในปีถัดมา Haishan Shen และคณะ (2018) [42] ได้ทำการศึกษาผลกระทบของความหนาในฟิล์ม Bi-Te เวลาที่ใช้ในการเคลือบมีดังนี้ 40, 160, 265, และ 603 นาที โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเข้าหลอม มีความหนาที่แตกต่างกันดังนี้ 1, 4, 10, และ 18 ไมครอน จากการศึกษาพบว่า การเติบโตของเกรนที่เติบโตในแนวตั้งนั้นมีการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่น ตัวฟิล์มมีช่องว่างเป็นจำนวนมาก กล่าวคือความพรุน (porosity) ของฟิล์มเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น การเกิดขึ้นของรูพรุนมักเกิดจากระบวนการระหว่างการเคลือบฟิล์มคือ อะตอมที่ตกลงมาตกมายังส่วนบนสุดของฟิล์มที่กำลังโตแทนที่จะกระจายตัวไปตามพื้นผิวของฟิล์มลงไปยังบริเวณด้านล่างที่เกิดการรวมกันของเกรนและเกรนใกล้เคียง ในส่วนของสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า ความหนาแน่นของพาหะลดลงเมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 18 ไมครอนในด้านของคุณสมบัติของพาหะมีค่าที่ลดลงเช่นเดียวกันเมื่อความหนาเพิ่มขึ้น การลดลงของคุณสมบัติของพาหะในขณะที่ความหนาแน่นของพาหะลดลงเกิดจากความพรุนที่เกิดขึ้นภายในฟิล์มกล่าวคือ รูพรุนที่เกิดขึ้นภายในฟิล์มเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ ดังนั้นจึงทำให้ฟิล์มที่มีรูพรุนสูงมีค่าสภาพคล่องของพาหะที่ต่ำส่งผลให้มีค่าความต้านทานที่ต่ำด้วยเช่นกันโดยฟิล์มที่มีความหนา 1 ไมครอน มีค่าความต้านทาน $9\text{ }\mu\Omega\text{ m}$ และ 18 ไมครอน มีค่าความ

ต้านทาน $27\text{ }\mu\Omega\text{ m}$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นจาก $-182\text{ }\mu\text{V/K}$ ไปยัง $-202\text{ }\mu\text{V/K}$ และค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นตามการตีพิมพ์ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Power factor มีค่าที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นเป็นผลโดยตรงจากการลดลงของสภาพคล่องของพาหะ จากงานวิจัยดังกล่าวสรุปได้ว่าเมื่อฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้นจะมีค่าสภาพคล่องของพาหะที่ลดลงส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลงเช่นกัน จากผลที่กล่าวมานั้นชี้ให้เห็นว่าความหนาส่งผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกกล่าวคือ เมื่อฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้นจะไปลดประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงสนใจในการที่จะเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา

Kwanlae Kim และคณะ (2019) [43] ได้ทำการศึกษาการเจือ ตะกั่ว (Pb) , เงิน (Ag) , และ ทองแดง (Cu) ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ โดยวิธี สปาร์กพลาสมาซินเทอริง (Spark plasma sintering) ที่ความดัน 45 เมกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 480 °C เป็นเวลา 3 นาที พบว่าสมบัติทางไฟฟ้าของ $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ มีค่าที่เพิ่มขึ้นจากการที่เจือ Pb, Ag, และ Cu เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มขึ้นจากการแทนที่ของ Pb, Ag, และ Cu เข้าไปแทนที่ยังตำแหน่งของ Sb หรือ Bi และประพุดิตัวเป็นผู้รับ (acceptor) ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี นอกจากนี้การเจือในปริมาณที่เท่ากัน พบว่าการเจือ Ag ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่มากกว่า Pb และ Cu ในส่วนของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะพบว่าเมื่อของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่มากที่สุดของแต่ละตัวจะเลื่อนไปสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของสารที่เจือ เนื่องจากเกิดการยับยั้งของตัวนำสองขั้ว และค่า Power factor ที่ดีที่สุดของ Pb เท่ากับ 4.31 mW/mK^2 , Ag เท่ากับ 4.20 mW/mK^2 , และ Cu เท่ากับ 4.42 mW/mK^2 โดยมีปริมาณ 0.38 at%, 0.13 at%, และ 0.13 at% ตามลำดับ โดยที่ค่าการนำความร้อนรวมของ Ag มีค่าที่สูงที่สุดประมาณ 2.4 W/mK ที่ปริมาณ 0.50 at% และค่าการนำความร้อนรวมที่สูงที่สุดของ Pb และ Cu ประมาณ 1.8 W/mK ที่ปริมาณ 0.06 at% จากงานวิจัยนี้พบว่าการเจือ Cu ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ จะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะ ส่งผลทำให้มีค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับ Pb และ Ag

Daotian Shi และคณะ (2017) [44] ได้ทำการเจือ Cu ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี Sb_2Te_3 โดยใช้วิธี Co-sputtering ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจกควอตซ์ และซิลิคอนเวเฟอร์; Si (100) โดยใช้แหล่งกำเนิดกระแสตรง (DC) กับเป้าสารเคลือบ Sb_2Te_3 ที่กำลัง 60 วัตต์ และแหล่งกำเนิดแบบคลื่นวิทยุ (RF) กับเป้าสารเคลือบ Cu ที่กำลัง 3 วัตต์ ทำการเคลือบที่อุณหภูมิห้องหลังจากนั้นนำฟิล์มไปทำการอบที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 5 นาทีในบรรยากาศของอาร์กอน (Ar) โดยฟิล์มที่ได้มีความหนา 580 นาโนเมตร จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า ค่าการนำไฟฟ้าของตัวที่เจือ Cu มีค่าที่สูงกว่าตัวที่ไม่ได้ และค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Cu ที่ใส่เข้าไป จาก $3.2 \times 10^4 \text{ S/m}$ ของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวที่ไปได้เจอ เพิ่มขึ้นไปถึง 4.6×10^4 S/m ของตัวที่เจอ Cu 4.4 at% โดยพบว่ามีค่าความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มขึ้น แต่ในส่วนของค่าสภาพคล่องพาหะมีค่าที่ลดลงเนื่องจาก Cu จะเข้าไปยังยังการเติบโตของเกรน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคพบว่ามีความที่ลดลงตามปริมาณ Cu และความหนาแน่นพาหะที่เพิ่มขึ้น และในส่วนของค่า Power factor พบว่ามีค่าที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Cu ที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันคือ จาก 0.27 mW/mK^2 ของตัวที่ไม่ได้เจอไปยัง 0.38 mW/mK^2 ของตัวที่เจอ Cu ในปริมาณ 4.4 at% จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าการเจอ Cu ในฟิล์มบาง Sb_2Te_3 เป็นวิธีการที่สามารถจะปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มได้

ดังนั้นจากงานวิจัยทั้งหมดที่ได้กล่าวมา ยังไม่มีงานวิจัยใดที่ปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา Sb_2Te_3 ด้วยวิธีการเติมสารเจอเข้าไป ทางผู้วิจัยจึงได้มีความสนใจในการที่จะปรับปรุงและศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา Sb_2Te_3 ด้วยการเจอทองแดง (Cu) ในปริมาณที่แตกต่างกันเข้าไปเพื่อที่จะศึกษาและช่วยในการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนา Sb_2Te_3 โดยจะทำการเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับที่เป็นโพลีอิมิตเนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถยืดหยุ่นได้ มีค่าการนำความร้อนค่อนข้างต่ำสามารถทนอุณหภูมิได้สูงและมีค่าการขยายตัวใกล้เคียงกับ Sb_2Te_3 ด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ที่เจือทองแดง (Cu) ลงบนแผ่นรองรับแบบบิตงอได้ ด้วยวิธี ดีซีแมกนีตรอน สปีดเตอริง โดยใช้เป้าสารเคลือบแบบโมเสก รวมถึงเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางโครงสร้าง องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งจะมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 การเตรียมแผ่นพอลิเอไมด์ เพื่อนำไปเป็นแผ่นรองรับของฟิล์มแอนติโมนีเทลลูไรด์

3.1.1 การเตรียมแผ่นรองรับ

ในงานวิจัยนี้เราได้เลือกใช้แผ่นรองรับแบบโค้งงอได้ เพราะในปัจจุบันแนวคิดเรื่องเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลแบบโค้งงอได้ กำลังเป็นที่สนใจอย่างมากเนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนหลายๆรูปแบบได้อย่างมีประสิทธิภาพ.

ในการเตรียมแผ่นรองรับจะเริ่มจากการตัดแผ่นพอลิเอไมด์ (DuPont™ Kapton®) ที่มีความหนา 0.025 nm ให้ได้ขนาด $2.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$ จากนั้นจึงนำไปติดบนแผ่นกระจกสไลด์ดังรูปที่ 1 หลังจากนั้นจึงนำไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกด้วยสารละลายเมทานอลเป็นเวลา 15 นาที เมื่อครบกำหนดเวลาแล้ว จึงนำไปเป่าแห้งให้สะอาดด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์

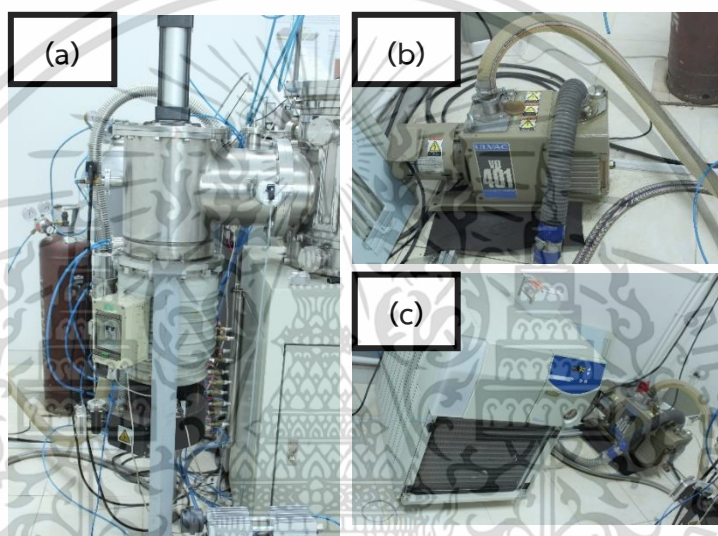


รูปที่ 3.1 แสดงภาพแผ่นพอลิเอไมด์ที่ติดอยู่บนกระจกสไลด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 ส่วนประกอบของเครื่องรีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

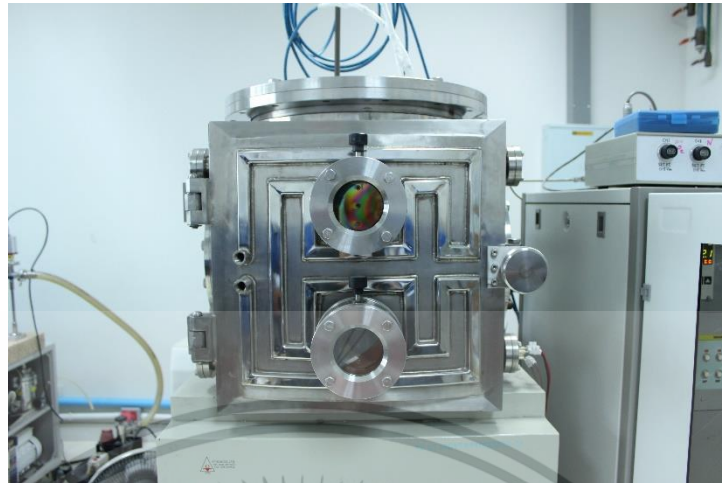
1. ถังขดลวดความร้อน ภายในจะขดลวดเมื่อทำการป้อนความร้อนให้ขดลวดจะทำให้ น้ำมันร้อนระเหยเป็นไอ ซึ่งไอของน้ำมันจะไปจับกับโมเลกุลของอากาศภายในภาชนะสุญญากาศออก เพื่อสร้างสภาวะสุญญากาศ
2. ปั๊มดูดอากาศ (Rotary pump) หน้าที่ดูดอากาศภายในภาชนะสุญญากาศ เพื่อให้ภายในภาชนะสุญญากาศเป็นสภาวะสุญญากาศ
3. เครื่องทำความเย็น (Cooling Diffusion) ทำหน้าที่ควบคุมกับขดลวดความร้อน



รูปที่ 3.2 ภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องรีแอกทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง
(a) ถังขดลวดความร้อน (b) Rotary pump และ (c) เครื่องทำความเย็น

4. ภาชนะสุญญากาศ (Chamber) ภายในภาชนะสุญญากาศประกอบด้วย
 - ชัตเตอร์ ทำหน้าที่ปิดไอออนจากเป้าสารเคลือบ
 - เป้าสารเคลือบ (Target)
 - จานวางแผ่นรองรับ
 - หลอดไฟฮาโลเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 ภาชนะสุญญากาศ (Chamber) ที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง



รูปที่ 3.4 ภาพแสดงส่วนประกอบภายในภาชนะสุญญากาศ (a) เป้าสารเคลือบ (Target)

(b) ชัตเตอร์ และ (c) จานวางวัสดุรองรับ

5. แก๊สอาร์กอน (Ar)

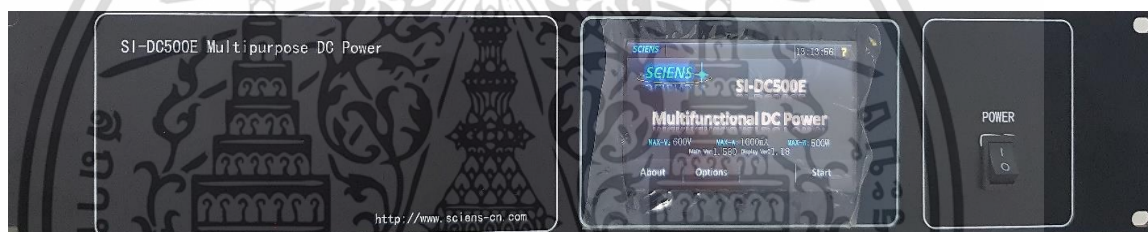
6. Mass flow controller

7. แหล่งจ่ายไฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 Mass flow controller



รูปที่ 3.6 แหล่งจ่ายไฟ

3.3 การเตรียมฟิล์มบางแอนติโมนีเทลลูไรด์

เริ่มจากนำแผ่นรองรับพอลิเอไมด์ ที่ทำความสะอาดแล้ว ไปวางลงบนจานใส่แผ่นรองรับในห้องเคลือบ โดยให้เว้นระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับห่างกัน 40 มิลลิเมตร หลังจากนั้นตรวจสอบตำแหน่งของเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน ในที่นี้สารเคลือบนั้นคือ แอนติโมนีเทลลูไรด์ (Stanford Advanced Materials, USA, Sb_2Te_3 99.9%) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว ขั้นตอนกระบวนการสเปคเตอรริงจะเริ่มจากการทำให้ห้องเคลือบอยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยจะมีขั้นตอนดังนี้

1) หลังจากนั้นจะเป็นขั้นตอนทำให้ภายในห้องเคลือบเป็นภาวะสุญญากาศ โดยจะเริ่มจากเปิดสวิตช์ Main Breaker เพื่อจ่ายไฟฟ้าให้แก่ระบบต่างๆของเครื่องสเปคเตอรริงเช่นระบบวัดความดันและระบบควบคุมการทำงานของระบบปั๊มสุญญากาศเป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 การเปิดระบบทำของระบบสปีดเตอร์ริง

2) หลังจากนั้นเปิดสวิตช์ Rotary เพื่อให้ Rotary Pump ให้ทำงาน ใช้ Roughing Valve เพื่อปั๊มความดันให้มีค่าประมาณ 2×10^{-3} mbar

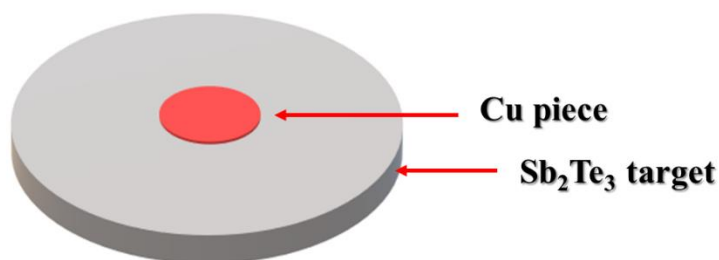
3) จากนั้นจึงเปิด Backing Valve พร้อมกับ Diffusion Pump และ Heater จะทำงานเพื่อทำการต้มน้ำมันเป็นเวลาประมาณ 45 นาที เปิดสวิตช์ Cooling Diffusion เพื่อให้ น้ำจากระบบหล่อเย็น (Water Cooling System) ไประบายความร้อนที่บริเวณผิวของปั๊มฟุ้งกระจาย

4) เมื่อต้มน้ำมันจนครบ 45 นาที จึงทำการสร้างสภาวะสุญญากาศสูง (High Vacuum (หมายเลข6)) ในภาชนะสุญญากาศโดยใช้ Diffusion Pump สูบอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ เพื่อทำความดันในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในระดับของสภาวะสุญญากาศสูงหรืออยู่ในช่วง 10^{-5} ถึง 10^{-6} mbar

5) จนความดันในภาชนะสุญญากาศมีค่าประมาณ 3×10^{-5} mbar ซึ่งกำหนดให้เป็นค่าความดันต่ำสุด (Base Pressure)

6) ก่อนเริ่มทำการเคลือบเราจะทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากฝุ่นละอองและออกไซด์ ทำการสปีดเตอร์ริงด้วยความดันของแก๊สอาร์กอนที่ 2.6×10^{-3} mbar และใช้กำลังไฟฟ้า 45 W เป็นเวลา 10 นาที

7) หลังจากนั้นจึงทำการปลูกด้วยเงื่อนไขตามตารางที่ 1 โดยจะใช้เวลาเป้าสารเคลือบแบบโมเสกดังรูป 3.8



รูปที่ 3.8 ภาพจำลองเป้าสารเคลือบแบบโมเสก Cu-Sb₂Te₃

ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง

ตัวแปร	ค่าที่กำหนด
เป้า (Target)	Sb ₂ Te ₃ (99.99%)
วัสดุรองรับ (Substrate)	Polyimide 2.5x7.5 cm ²
ระยะห่างระหว่างเป้ากับวัสดุรองรับ	40 มิลลิเมตร
กำลังไฟ (DC power)	45 วัตต์
ความดันพื้นฐาน (Base pressure)	3.0x10 ⁻⁵ mbar
ความดันรวม (Working pressure)	2.6x10 ⁻³ mbar
อุณหภูมิวัสดุรองรับ	400 °C
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ	60 นาที
รัศมีของแผ่นทองแดง	0,8,9 มิลลิเมตร
อุณหภูมิในการอบอ่อน (Post-annealing temperature)	250, 300, 350 °C
เวลาในการในการอบ (Post-annealing time)	30 นาที

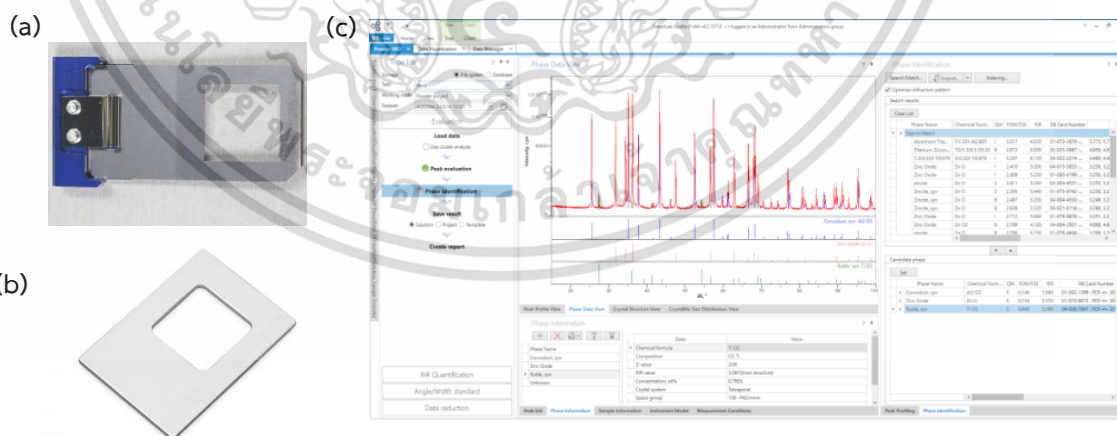
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การวิเคราะห์ผล

3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง

3.4.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

นำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ Rigaku diffractometer (Smartlab) ซึ่งใช้รังสีเอกซ์ $\text{CuK}\alpha$ ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.541 \AA ที่ตำแหน่ง 2θ ตั้งแต่ 10° ถึง 80° โดยใช้อัตราความเร็วในการวัด $10^\circ/\text{นาที}$ ที่แรงดันไฟฟ้า 40 kV และกระแส 20 mA โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่างและใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ระบบ XRD ประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ ดังนี้ เครื่องมือหลักหรือแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์, คอมพิวเตอร์, เครื่องทำระบบเย็น ขั้นตอนแรกให้ทำการตั้งค่าทางแสงโดยเลือกใช้สลิตที่มีขนาดเหมาะสมกับขนาดของชิ้นงาน ยกตัวอย่างเช่นชิ้นงานที่เป็นฟิล์มขนาด 1×1 เซนติเมตรให้เลือกใช้สลิตเบอร์ 5 โดยใช้การควบคุมผ่านซอฟต์แวร์ที่มีชื่อว่า SmartLab Studio II หลังจากนั้นทำการนำตัวอย่างชิ้นงานวางไว้ตรงกลางของที่ยึดตัวอย่างและเริ่มทำการวัด โดยสเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกอยู่ในรูปแบบของ X-ray Diffraction Pattern โดยอ่านค่ามุมที่ตำแหน่งความเข้มสูงโดยเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานอ้างอิงหรือ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) เพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มต่อไป



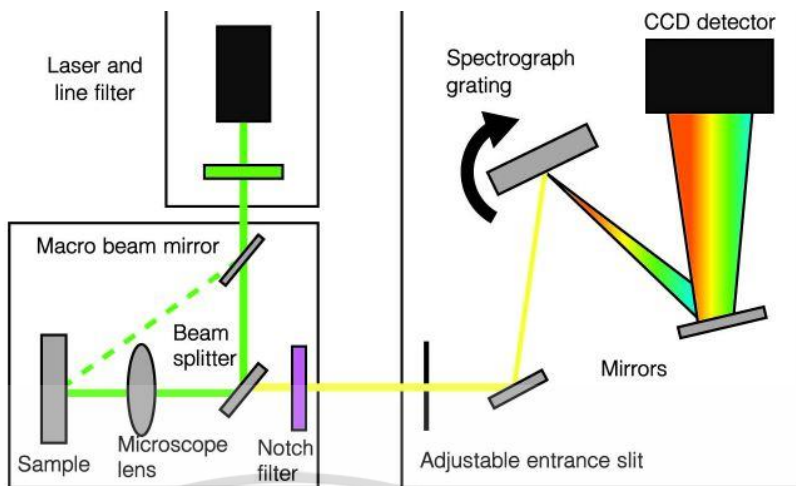
รูปที่ 3.9 (a) สลิต (b) ที่ยึดตัวอย่าง (c) ซอฟต์แวร์ SmartLab Studio II

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1.2 เนคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy)

Raman spectroscopy เป็นเครื่องวิเคราะห์เพื่อศึกษาเชิงโมกุลและหมู่ฟังก์ชันด้วยปรากฏการณ์การกระเจิงแสงของปรากฏการณ์รามานของสารตัวอย่างเพื่อหาค่าประกอบโครงสร้างของวัตถุนั้นๆ ว่าประกอบด้วยสารใดและมีโครงสร้างเป็นอย่างไร Dispersive Raman ใช้หลักการโพกัสสัญญาณแสงรามานที่เกิดบนเกรตติ้ง (อุปกรณ์ในการแยกลำแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ) ลำแสงเหล่านี้ก็จะถูกส่งไปยังตัวตรวจวัด ที่เรียกว่า CCD (Charge Coupled Device) ซึ่งโดยปกติตัว CCD มักจะเป็นสารประกอบของซิลิกอนที่มีค่าความไวสูง ดังรูปที่ 3.10 ข้อจำกัดของเทคนิคการตรวจวัดนี้คือ การเกิดฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งจะมีค่าสูงกว่าสัญญาณของรามานที่ตรวจวัดได้ ดังนั้นฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะไปบดบังสัญญาณของรามานได้ ต่อมาได้มีการนำกล้องจุลทรรศน์มาต่อเข้ากับเครื่องรามาน เพื่อตรวจวัดตัวอย่างที่มีขนาดเล็กมาก เรียกเครื่องมือนี้ว่ารามานไมโครสโคป (Raman microscope) โดยใช้วิธีการวิเคราะห์แบบ Dispersive Raman Spectroscopy สามารถแสดงตำแหน่งของสารเคมีแต่ละชนิดได้ เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ประกอบด้วยส่วนประกอบ ที่สำคัญ 3 ส่วนคือ แหล่งกำเนิดแสงแบบเลเซอร์ ที่ใส่ตัวอย่าง และสเปกโตรมิเตอร์ โดยใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 532 nm. ซึ่งให้แสงสีเขียว และใช้ filter เพื่อลดระดับพลังงานของ Laser ลงเหลือ 1 % เพื่อป้องกันชิ้นงานไหม้หรือเสียหายเนื่องจากเลเซอร์มีระดับพลังงานที่สูงมาก จากนั้นใช้ Microscope lens กำลังขยาย 100 เท่า โพกัสแสงเลเซอร์ลงบนชิ้นงานเพื่อทำการวิเคราะห์ แสงเลเซอร์ที่ตกกระทบชิ้นงานจะกระตุ้นโมเลกุลและปลดปล่อยพลังงานของรามานออกมา โดยมี edge filter ตัดสัญญาณที่ต่ำกว่าแสงเลเซอร์ เพื่อให้ระดับพลังงานที่มากกว่าเลเซอร์ผ่านไปได้และมีรูขนาด 500 ไมโครเมตร ปรับปริมาณแสงที่จะผ่านไปได้ซึ่งจะส่งผลต่อความเข้ม โดยหากมีรูขนาดใหญ่ ปริมาณแสงที่ผ่านไปได้ก็จะมาก ทำให้สัญญาณที่ได้มีความเข้มสูง มีสลิทขนาด 50 ไมโครเมตร ทำให้สัญญาณรามานมีความคมชัดขึ้น จากนั้นสัญญาณที่ได้จะผ่านแผ่นเกรตติ้งเพื่อแยกแสงที่มีความยาวคลื่นแตกต่างกัน โดยใช้แผ่นเกรตติ้งขนาด 1200 gr/mm แสงที่ได้จะกระเจิงไปยังตัวตรวจจับ CCD (Charge Coupled Device) โดยเปิดเวลารับช่วงแสง (Acquisition time) 5 วินาที และวัดสัญญาณในช่วงเลขคลื่นพลังงานตั้งแต่ (Wavenumber, cm^{-1}) 60 – 350 cm^{-1} โดยแสดงออกมาอยู่ในรูปของความยาวคลื่นรามาน (Wavenumber) และความเข้มของสัญญาณ (intensity)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.10 การวัดการกระเจิงแสงแบบรามาน



รูปที่ 3.11 เครื่องรามานสเปคโตรมิเตอร์ รุ่น DXR SmartRaman

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1.3 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS)

เทคนิคนี้สามารถทำได้โดยฉายแสงที่มีค่าพลังงานหรือความยาวคลื่นค่าเดียวในย่านของรังสีเอกซ์ (X-ray) จากปืนรังสีเอกซ์ (ในค่าพลังงานของ AlK α หรือ MgK α) หรือแสงซินโครตรอนลงบนพื้นผิวของวัสดุตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายในระบบสุญญากาศแล้วทำการตรวจจับและวัดค่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้หลุดออกมา เนื่องจากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric Effect) ค่าพลังงานจลน์ที่วัดได้นี้สามารถนำมาคำนวณกลับหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding Energy) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะเจาะจง ทำให้สามารถระบุธาตุองค์ประกอบและสถานะทางเคมีบริเวณพื้นผิววัสดุได้



รูปที่ 3.12 เครื่องมือวิเคราะห์วัสดุนาโนโดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy: XPS) รุ่น Axis Ultra DLD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1.4 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope)

ในงานวิจัยนี้ใช้กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F เพื่อ วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์ม ด้วยกำลังขยายระดับ 50,000 เท่า โดยใช้หัววัด Secondary Electron Detector ถ่ายภาพออกมาในโหมด Secondary Electron Image (SEI) ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนได้ และยังเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ห้องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบของธาตุที่ศึกษาได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้าง โดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วน ปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ



รูปที่ 3.13 แสดงภาพของกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

3.4.2.1 สภาพคล่องตัวและความหนาแน่นของพาหะ (Mobility and Carrier concentration)

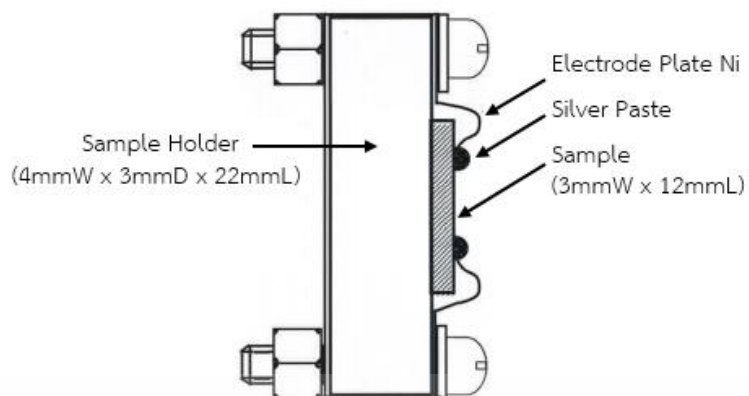
ค่าสภาพคล่องตัวและความหนาแน่นของพาหะจะถูกทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิห้องด้วย Hall measurement system โมเดล Ecopia รุ่น HMS-3000 โดยเตรียมตัวอย่างแบบเทคนิค van der pauw geometry ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ในงานวิจัยนี้ค่าสภาพคล่องตัวและค่าความหนาแน่นของพาหะจะถูกตรวจสอบด้วยสนามแม่เหล็ก 0.55 Tesla. โดยตัวอย่างจะถูกตัดให้ได้ขนาด 8 x 8 มิลลิเมตร และติดอยู่บนที่จับยึดหรือ Spring clip board ดังรูปที่ 3.10 โปรแกรมของ HMS-3000 จะทำการคำนวณค่าสภาพคล่องตัว ค่าความหนาแน่นของพาหะ รวมถึงค่าสภาพความต้านทานของตัวอย่างโดยอัตโนมัติ



รูปที่ 3.14 แสดงการติดตั้งงานลงบน Spring clip board

3.4.2.2 หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแพกเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า(Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3)

ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์ม จะถูกตรวจสอบโดยเครื่องวัด ZEM-3 ยี่ห้อ Ulvac โดยทุกขั้นตอนในการวัดของเครื่องจะถูกควบคุมโดยคอมพิวเตอร์ นอกจากนี้ยังสามารถจ่ายอุณหภูมิที่แตกต่างกันได้ตามต้องการ ในการวัดตัวอย่างจะต้องติดอยู่บนแผ่นรองรับ โดยตัวอย่างต้องมีขนาด 3 x 12 mm ดังแสดงในภาพที่ 3.6 ในงานวิจัยนี้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกวัดที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นจึงให้ความร้อนในช่วง 50 ถึง 300 °C



รูปที่ 3.15 แสดงภาพไดอะแกรมของชิ้นส่วนที่ใช้สำหรับติดตัวอย่างฟิล์มบาง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

บทนี้จะขอล่าวถึงผลการทดลองที่ได้จากการทำการทดลองในบทที่ 3 และทำการวิเคราะห์ผลกระทบของการเจือทองแดงในปริมาณต่างๆ และอุณหภูมิในการอบที่แตกต่างกันต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) โดยผลการวิเคราะห์จะแบ่งตามหัวข้อดังต่อไปนี้

- 4.1 ผลการทดลองและอภิปรายผลเชิงองค์ประกอบของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดง
- 4.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือที่เจือและไม่เจือทองแดง
- 4.3 ผลการทดลองและอภิปรายสมบัติการขนส่งทางไฟฟ้าของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือที่เจือและไม่เจือทองแดง
- 4.4 ผลการทดลองและอภิปรายสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือที่เจือและไม่เจือทองแดง

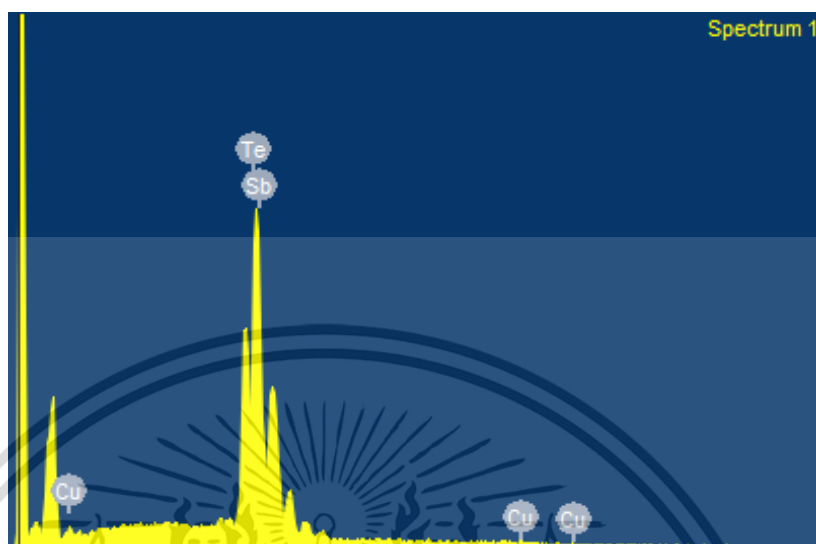
4.1 ผลการทดลองและอภิปรายผลเชิงองค์ประกอบของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดง

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

วัตถุประสงค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มโดยใช้วิธีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) จากรูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม EDS ของธาตุ Sb, Te และ Cu ซึ่งแสดงถึงองค์ประกอบหลักในฟิล์มตารางที่ 4.1-4.3 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของ Sb, Te และ Cu ทั้งหมดของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อนและหลังการอบ โดยปริมาตรของทองแดงแต่ละที่รัศมีของแผ่นทองแดงที่ใช้มีดังนี้ รัศมี 8 มิลลิเมตรมีองค์ประกอบทองแดง 2.06 at% รัศมี 9 มิลลิเมตรมีองค์ประกอบของทองแดง 4.80 at% โดยกำหนดชื่อตัวอย่างดังต่อไปนี้ S1 คือ ฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ไม่ได้เจือทองแดง S2 คือ ฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงในปริมาณ 2.06 at% และ S3 คือ ฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงในปริมาณ 4.08 at% โดยจากผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าเมื่อรัศมีของแผ่นทองแดงที่ใช้เพิ่มขึ้น จะให้องค์ประกอบของทองแดงภายในฟิล์มแอนติโมนีเทลลูไรด์เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน



รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม EDS ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อนและหลังการอบที่อุณหภูมิ 250 °C

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี					
	Cu (at%)		Sb (at%)		Te (at%)	
	As-dep	250 °C	As-dep	250 °C	As-dep	250 °C
S1	0.00	0.00	41.35	41.97	58.65	58.03
S2	2.06	2.50	39.58	40.59	58.36	56.91
S3	4.80	5.34	39.10	39.20	56.09	55.56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อน และหลังการอบที่อุณหภูมิ 300 °C

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี					
	Cu (at%)		Sb (at%)		Te (at%)	
	As-dep	300 °C	As-dep	300 °C	As-dep	300 °C
S1	0.00	0.00	41.35	42.12	58.65	57.88
S2	2.06	3.04	39.58	39.78	58.36	57.16
S3	4.80	5.10	39.10	39.20	56.09	55.70

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อน และหลังการอบที่อุณหภูมิ 350 °C

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี					
	Cu (at%)		Sb (at%)		Te (at%)	
	As-dep	350 °C	As-dep	350 °C	As-dep	350 °C
S1	0.00	N/A	41.35	N/A	58.65	N/A
S2	2.06	3.16	40.05	40.15	58.36	56.69
S3	4.80	5.28	39.10	39.45	56.09	55.27

จากตารางที่ 4.1-4.3 อัตราส่วนของธาตุของฟิล์มที่เจือด้วยทองแดง และไม่ได้เจือด้วยทองแดงพบว่า เมื่อองค์ประกอบของทองแดง (Cu) เพิ่มมากขึ้นตามขนาดของรัศมีของแผ่นทองแดง ส่งผลให้ปริมาณของแอนติโมนี (Sb) และเทลลูเรียม (Te) ลดลงโดยที่กระบวนการอบส่งผลต่อไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบของ Te กล่าวคือโครงสร้างของแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ประกอบไปด้วยระนาบของ Sb และ Te เป็นจัดเรียงตัวกับเป็นระนาบแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ตั้งฉากกันตามแนวแกน c (c-axis) คือ Te(1)-Sb-Te(2)-Sb-Te(1) โดยที่ชั้นระหว่างชั้นของ Te(1) กับ Te(1) เรียกว่าช่องว่างแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals gaps) โดยที่ Van der Waals gaps นั้นจะมีการยึดติดพันธะกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์อย่างอ่อน ด้วยสาเหตุนี้จึงส่งผลให้องค์ประกอบของ Te ลดลงระหว่างกระบวนการอบเนื่องจากการระเหยของ Te ขณะทำการอบฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือด้วยทองแดงที่ทำการอบด้วยอุณหภูมิ 250 °C, 300 °C และ 350 °C พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลต่อ Te กล่าวคือเมื่อทำการใส่ความร้อนเข้าไปทำให้เกิดการระเหยของ Te ระหว่างทำการอบดังที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น โดยที่อุณหภูมิในการอบที่แตกต่างกันนั้นพบว่ามีความโน้มเอียงเหมือนกันคือ เมื่อทำการอบองค์ประกอบของ Cu จะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันกับ Sb ที่เพิ่มขึ้นหลังจากทำการอบเช่นเดียวกันโดยจะมีเพียงองค์ประกอบของ Te เท่านั้นที่ลดลงเมื่อทำการอบ

4.2 ผลการทดลองและอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือที่เจือและไม่เจือทองแดง

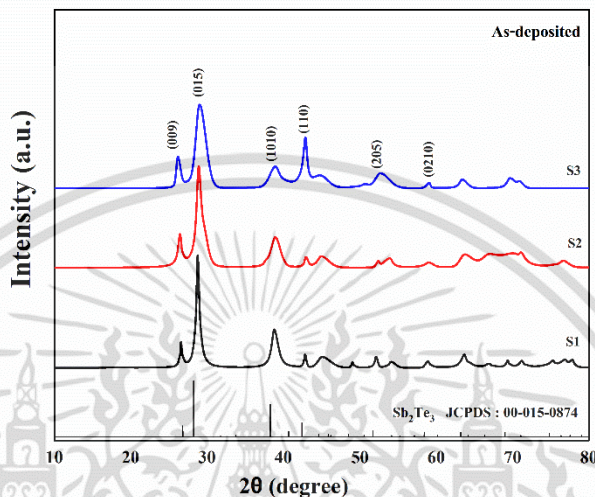
4.2.1 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง โดยทำการวัดในช่วงมุม 2θ จาก 10 องศา ถึง 80 องศา โดยการวัดได้ใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของมุม 0.01 องศาต่อวินาที ความเร็วในการวัดอยู่ที่ 10 องศาต่ออนาที

รูปที่ 4.2 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อนทำการอบ (As-deposited) โดยที่แต่ละปริมาณการเจือทองแดงในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 0, 2.06 และ 4.80 at% พบว่าการเลี้ยวเบนปรากฏระนาบที่มุม 2θ ที่ 26.57° , 28.78° , 38.79° , 42.79° , 52.13° , และ 58.89° โดยสอดคล้องกับระนาบ (009), (015), (1010), (110), (205) และ (0210) ตามลำดับเมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน หรือ JCPDS หมายเลข 00-015-0874 ของสารประกอบแอนติโมนีเทลลูไรด์ จากการตรวจสอบไม่พบระนาบที่เป็นของทองแดงเจือปน จากรูปจะพบว่าระนาบ 0 1 5 มีการเลื่อนไปทางขวาหรือ มุม 2θ ที่เพิ่มขึ้น (Red shift) ตามปริมาณทองแดงที่เพิ่มขึ้น เกิดจากการที่ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของผลึกลดลงโดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่เจือทองแดงเข้าไปในแอนติโมนีเทลลูไรด์ โดยที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

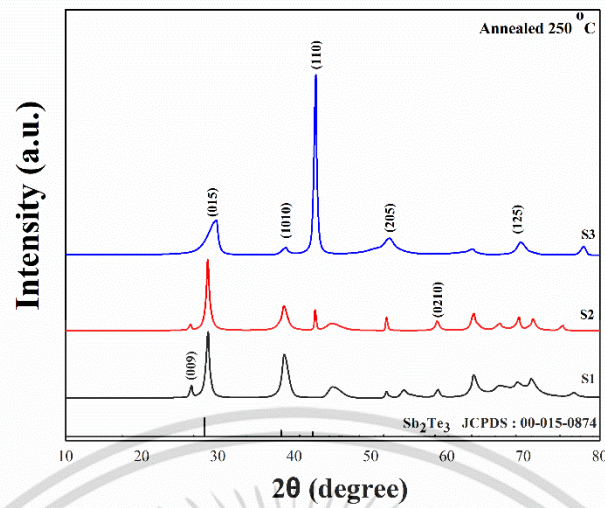
พิจารณาจากรัศมีของอะตอมพบว่า รัศมีของทองแดง (Cu^{1+} เท่ากับ 0.60 Å, Cu^{2+} เท่ากับ 0.57 Å) [45] ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า แอนติโมนี (Sb^{3+} เท่ากับ 0.76 Å) จากการที่อะตอมของทองแดงไปแทนที่ในตำแหน่งของแอนติโมนีทำให้ระนาบของ แอนติโมนีเทลลูไรด์ เลื่อนไปทางขวาหรือที่มุม 2θ ที่เพิ่มขึ้น โดยสามารถยืนยันได้ว่ามีอะตอมของทองแดงเข้าเจืออยู่ในโครงสร้างของแอนติโมนีเทลลูไรด์



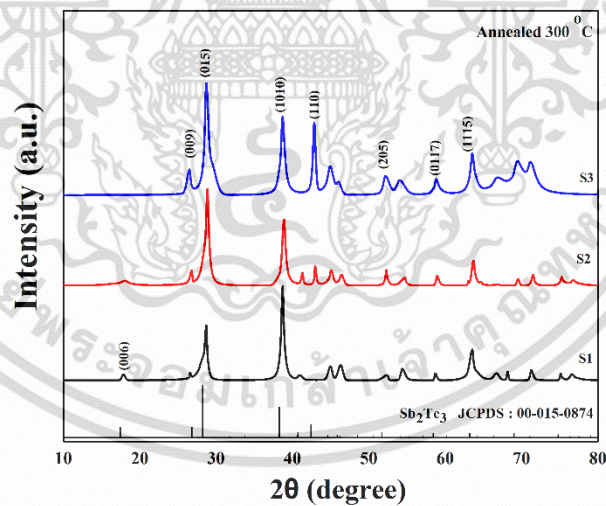
รูปที่ 4.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงก่อนทำการอบ ที่ ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3)

รูปที่ 4.3 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง หลังทำการอบที่อุณหภูมิ 250 °C พบว่าที่ปริมาณทองแดง 4.80 at% หรือ S3 มีระนาบ 1 1 0 โดเด่นขึ้นมากกว่าจากเดิมของ S1 และ S2 ที่ระนาบ 0 1 5 โดเด่นซึ่งผลึกอาจเกิดการจัดเรียงระนาบใหม่หรือ recrystallization โดยที่จากงานวิจัยของคุณ Shen 2017 และคณะ [41] การ จัดเรียงระนาบใหม่จะสอดคล้องกับการโตของผลึกที่ลดลง

รูปที่ 4.4 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงทำ การอบที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่าความเข้มของระนาบ 0 1 5 เพิ่มขึ้นตามปริมาณของทองแดงที่ เพิ่มขึ้นและมีการเลื่อนไปทางซ้ายหรือ มุม 2θ ที่ลดลง (Blue shift) และความกว้างของระนาบที่ ลดลงเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านการอบ (As-deposited)



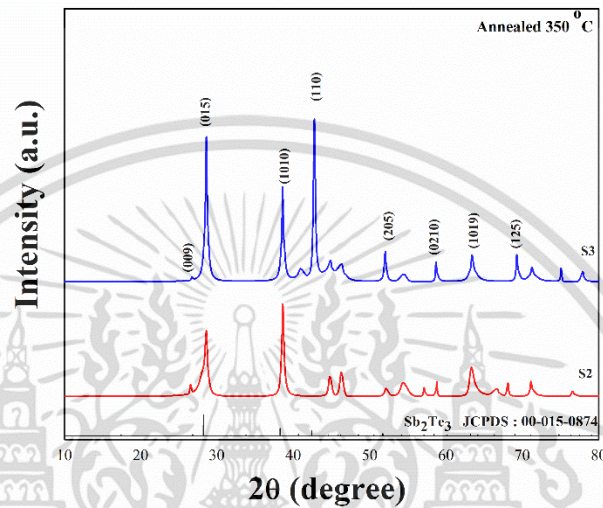
รูปที่ 4.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 250 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3)



รูปที่ 4.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.5 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 350 °C พบว่า S3 เกิดการจัดเรียงระนาบใหม่หรือ recrystallization เช่นเดียวกับที่กล่าวไปแล้วในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 350 °C ที่ปริมาณทองแดง 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3)

จากการทำการอบที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350 °C พบว่ามีความเป็นผลึก (Crystallinity) มากขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการอบที่สูงขึ้นส่งผลให้มีพลังงานมากพอสำหรับการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมทำให้มีความเป็นระเบียบมากขึ้น จากระนาบที่ปรากฏเราสามารถนำไปคำนวณขนาดของผลึก (Crystalline size) ความไม่สมบูรณ์ของผลึก (Dislocation) และ ความเครียดของผลึก (Strain) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 จากผลการทดลองในส่วนของฟิล์มที่ยังไม่ได้ทำการอบ (As-deposited) จะพบว่าเมื่อทำการเจือทองแดงเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้ขนาดของผลึกมีแนวโน้มที่ลดลงเนื่องจากว่าทองแดงจะเข้าไปทำการขัดขวางการโตของผลึก [44] แต่เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าหลังจากการอบขนาดของผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น และมีความเป็นผลึกที่ดีขึ้นโดยดูได้จากค่าความไม่สมบูรณ์ของผลึกที่ลดลงหลังทำการอบ และดูได้จากความกว้างของพีคที่ลดลง เนื่องจากพีคที่มีความกว้างหรือการ broadening ของพีคแสดงถึงมีการเกิดข้อบกพร่องผลึกเกิดขึ้น [46] แต่เมื่อเราทำการอบแล้วทำให้ความกว้างของพีคลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยในส่วนนี้ที่กล่าวมาผู้เขียนจะขอยืนยัน

ด้วยการวิเคราะห์ทางรามานในส่วนถัดไป

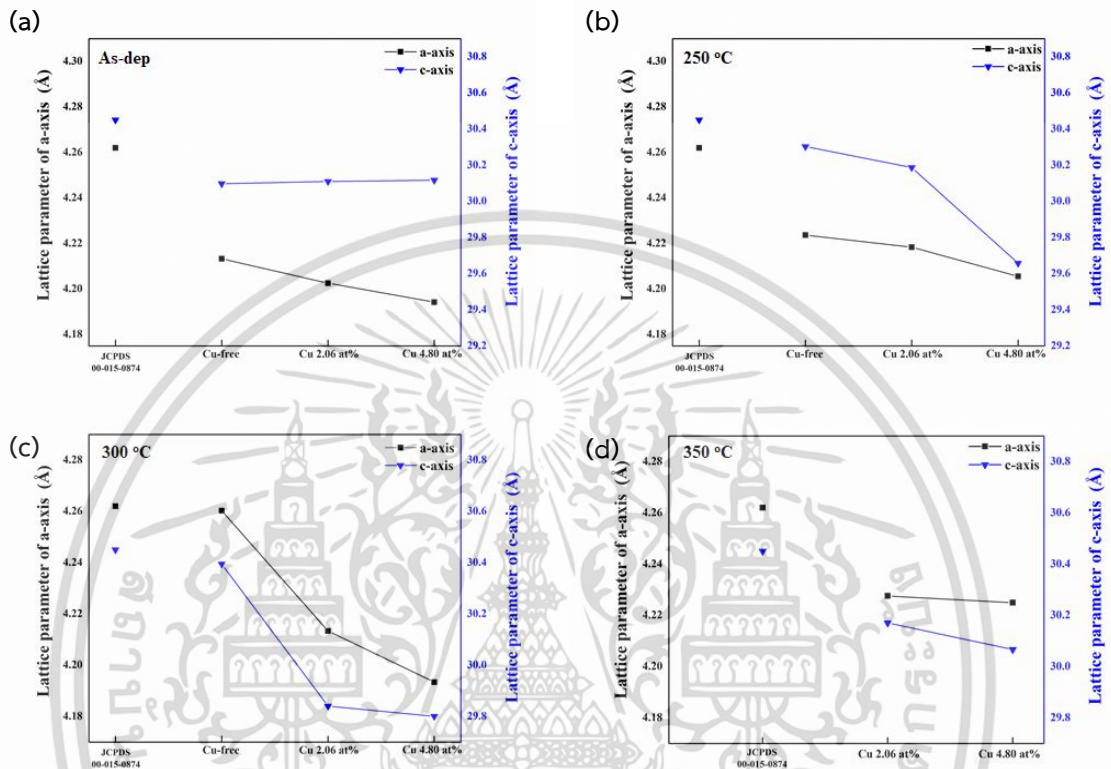
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดงก่อนและหลังการอบที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350 °C

ชื่อตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	Crystalline size D (nm)	Dislocation density, δ x 10 ¹⁵ line m ⁻²	Strain x 10 ⁻³ line ⁻² m ⁻⁴
S1	As-dep	19.17	4.95	2.47
S2		13.67	9.64	3.23
S3		9.84	18.62	5.47
S1	250	20.01	2.75	1.47
S2		15.20	5.61	1.86
S3		10.77	2.31	4.16
S1	300	20.38	2.97	1.99
S2		25.48	2.06	1.32
S3		15.69	4.10	2.33
S1	350	N/A	N/A	N/A
S2		17.90	5.08	2.58
S3		12.13	7.85	4.37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่เราได้กล่าวไปเมื่อข้างต้นว่าการเลื่อนขวาของพีคนั้นแสดงถึงการที่มีอะตอมของทองแดงเข้าเจืออยู่ในโครงสร้างของแอนติโมนีเทลลูไรด์ โดยจะขอกกล่าวเพิ่มเติมในส่วนนี้จากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์แกน a และ แกน c ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (Cu-free), 2.06 at% และ 4.80 at% ก่อนและ หลังการอบที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350 °C

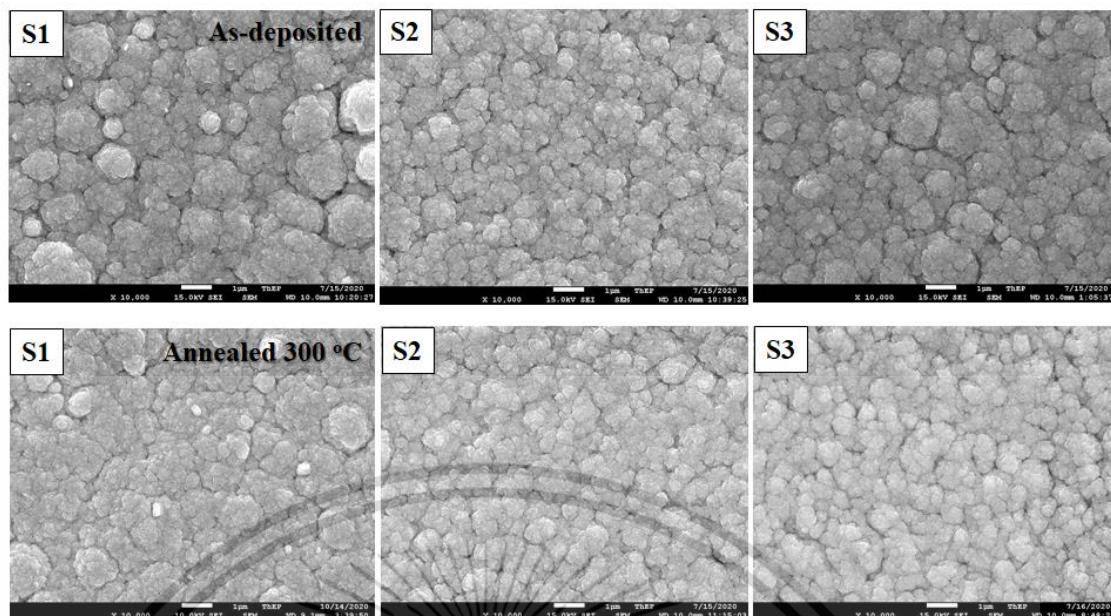
จากรูปที่ 4.6(a) จะพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์แกน c ไม่เปลี่ยนแปลงแต่ในส่วนของแกน a มีการเปลี่ยนแปลงที่ลดลงกล่าวคือเมื่อปริมาณทองแดงที่เจือเพิ่มมากขึ้นค่าแลตทิซพารามิเตอร์แกน a ลดลงตามปริมาณทองแดงที่เจือ ต่อมาเมื่อเรานำฟิล์มไปทำการอบอบที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350 °C แสดงดังรูปที่ 4.6(b-c) จะพบว่าในส่วนของค่าแลตทิซพารามิเตอร์แกน a ยังคงมีแนวโน้มที่ลดลงเช่นเดิม และแลตทิซพารามิเตอร์แกน c ของฟิล์มที่ทำการอบทั้งหมดก็มีแนวโน้มที่ลดลงเช่นเดียวกันกับแกน a จากเหตุนี้สามารถอธิบายได้ว่าอะตอมของทองแดงเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอะตอมแอนติโมนี โดยที่อะตอมของแอนติโมนีมีขนาดใหญ่กว่าทองแดง เมื่ออะตอมทองแดงเข้าไปแทนที่จึงส่งผลทำให้แกน a และ แกน c ลดลงโดยจากผลการทดลองพบว่าเมื่อทำการอบจะทำให้อะตอมของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สว่นไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทองแดงเข้าไปแทนที่ในอะตอมของแอนติโมนีได้ดียิ่งขึ้นเนื่องจากมีพลังงานความร้อนเข้ามาช่วย และอีกกรณีหนึ่งคือในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดพี ทองแดงมีความชอบที่จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของแอนติโมนี [47] มากกว่าที่จะไปแทรกตัวอยู่ระหว่างช่องแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals gap) หรือ ชั้นระหว่าง Te(1)-Te(1) ในกรณีที่ทองแดงจะอยู่ระหว่าง Te(1)-Te(1) จะส่งผลให้แลตทิซพารามิเตอร์แกน c มีค่าเพิ่มขึ้นแต่ในส่วนของแกน a ไม่มีการเปลี่ยนแปลง [48]

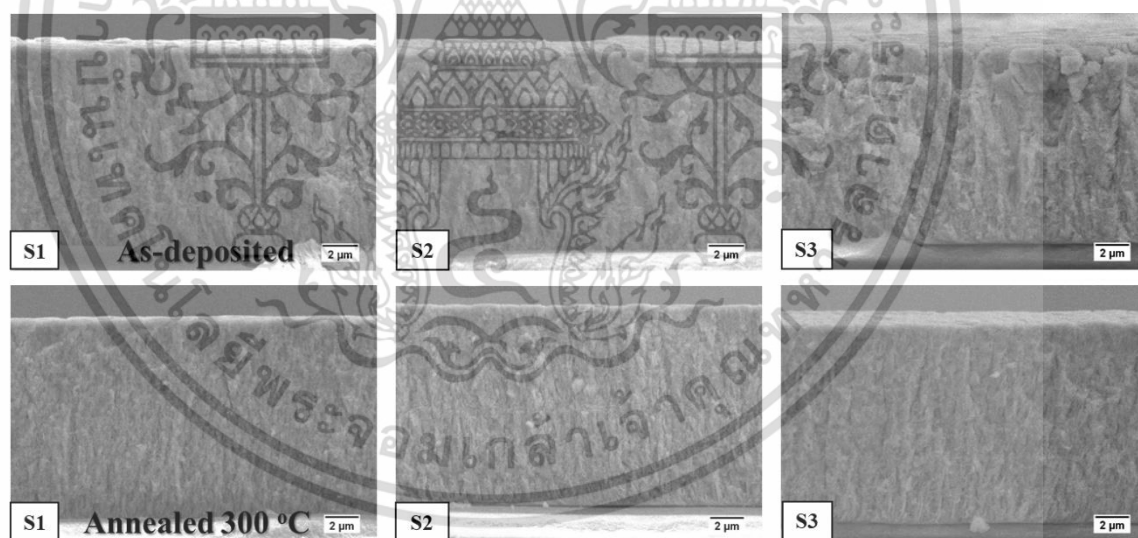
โดยจากค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้พบว่าที่อุณหภูมิ 300 °C ($a = 4.260 \text{ \AA}$ และ $c = 30.395 \text{ \AA}$) มีค่าคงที่ที่เข้าใกล้ค่ามาตรฐาน หรือ JCPDS หมายเลข 00-015-0874 ($a = 4.262 \text{ \AA}$ และ $c = 30.450 \text{ \AA}$) ของ Sb_2Te_3 มากที่สุดเมื่อเทียบกับการอบที่อุณหภูมิต่ำอื่น เนื่องจากฟิล์มมีความเป็นผลึก และมีโครงสร้างที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 250 °C และ 350 °C จากสาเหตุนี้ในส่วนต่อไปเราจะขออภิปรายผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างในส่วนของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ และอบที่อุณหภูมิ 300 °C เพียงเท่านั้น

4.2.2 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว และความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างผลึกและความหนาของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงและไม่เจือทองแดง ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F ที่กำลังขยายระดับ 10,000 เท่า โดยลักษณะพื้นผิวสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.7 พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มไม่ค่อยมีความแตกต่างกันมากเท่าไรเนื่องจากเป็นข้อจำกัดของฟิล์มหนาที่เมื่อระหว่างทำการปลูกฟิล์ม พลังงานที่ใช้ในการปลูกฟิล์มจะอยู่แค่ช่วงล่างของฟิล์มเนื่องจากการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ ทำให้ด้านบนมีพลังงานไม่เพียงพอต่อการตกผลึกของฟิล์มจึงทำให้ภาพของฟิล์มที่ออกมานั้นมีลักษณะดังกล่าว [41,42] โดยจากรูปที่ 4.8 แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงในปริมาณ 0, 2.06, และ 4.80 at% ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า พบว่าฟิล์มมีความหนาอยู่ในช่วง $11 \mu\text{m}$ และเมื่อทำการอบความหนาของฟิล์มหนาไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนดังรูป โดยยังคงมีความหนาอยู่ในช่วงค่าเดิม



รูปที่ 4.7 ภาพพื้นผิวของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ก่อนและ หลังการอบที่อุณหภูมิ 300 °C

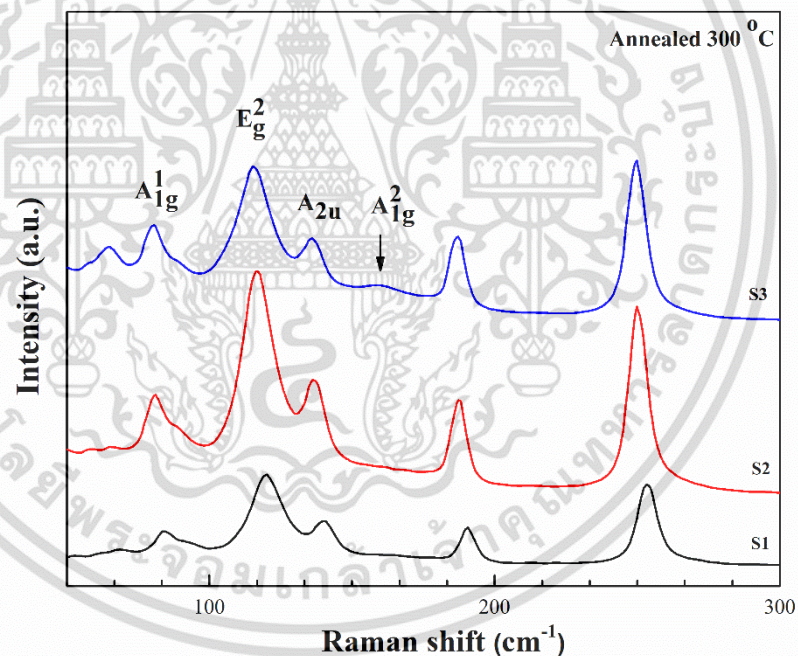


รูปที่ 4.8 ภาพตัดขวางของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ก่อนและ หลังการอบที่อุณหภูมิ 300 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

ฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดงถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก โดยใช้เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ซึ่งให้ลำแสงเดี่ยวที่มีความเข้มสูงจากแหล่งกำเนิดไปยังชิ้นงาน แล้วมีการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ทำให้ความถี่ของแสงนั้นเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะแสดงออกมาเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของการกระเจิงแบบรามาน (Raman intensity) และเลขคลื่น (Wavenumber) แสดงดังรูปที่ 4.9 โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้แหล่งกำเนิดแสงแบบเลเซอร์ ซึ่งมีลำแสงกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 532 nm โดยจะคายแสงในช่วงแสงสีเขียวเมื่อวัดการกระเจิงของคลื่นแสงโดยที่เมื่อคลื่นแสงที่มีความถี่เดี่ยว (monochromatic radiation) ชนกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น ก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของการสั่น โดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่าง ๆ กัน ซึ่งจะเป็นการเปลี่ยนแปลงอยู่ในรูปแบบเฉพาะของโครงสร้างของสารนั้นๆ



รูปที่ 4.9 รามานสเปกตรัมของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ทำการอบที่อุณหภูมิ 300 °C โดยใช้ลำแสงกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 532 nm

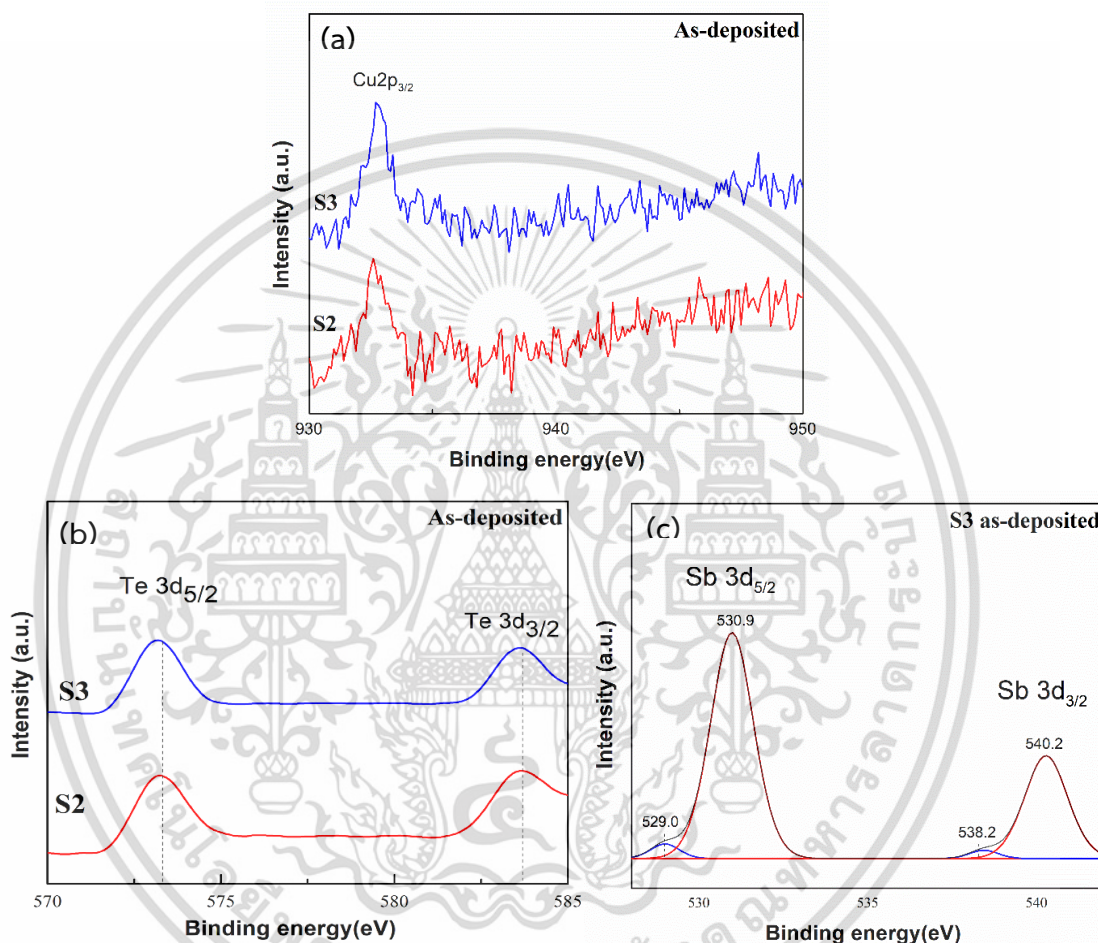
โดยพบว่า จากรูปที่ 4.9 แสดงรามานสเปกตรัมของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่ปริมาณทองแดง 0 at%, 2.06 at% และ 4.80 at% ที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่าตำแหน่งของเลขคลื่นที่พบคือ 83, 116, 134, และ 162 cm^{-1} พบว่ามีความใกล้เคียงกับโหมดการสั่น A_{1g}^1 , E_g^2 , เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A_{2u}^3 , และ A_{1g}^2 ที่ได้รายงานไว้ในบทความวิจัย [49-52] โดยพบว่าเลขคลื่นมีแนวโน้มเลื่อนไปยังเลขคลื่นที่ต่ำกว่า หรือเลื่อนซ้าย (blue shift) นั่นคือจะเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นน้อยลงหรือมีความถี่น้อยลง ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการแทนที่ตำแหน่งของ Sb [53] นอกจากนี้เลขคลื่นที่ 155 และ 252 cm^{-1} แสดงถึงโหมดการสั่นของออกไซด์ Sb-O อาจเกิดจากที่พื้นผิวของชั้นงานอาจมีออกซิเจนเกาะอยู่และความยาวคลื่นของเลเซอร์ที่เลือกใช้มีความยาวคลื่นที่สั้น [54] และนอกจากนี้ การที่พีคของรามานกว้าง หรือ broadening นั้นยังแสดงถึงมีการเกิดข้อบกพร่องผลึก (defect) ขึ้นภายในฟิล์ม [46,50]

4.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

จากที่เราได้กล่าวไปข้างต้นในส่วนของวิธีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) เพื่อยืนยันการมีอยู่ของทองแดงในฟิล์มแอนติโมนีเทลลูไรด์ และการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อยืนยันการที่อะตอมของทองแดง (Cu) เข้าไปแทนที่อะตอมของแอนติโมนี (Sb) นอกจากนี้เราต้องการยืนยันด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (XPS) ตรวจสอบด้วยเครื่องวัดสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ เพื่อต้องการที่จะยืนยันการมีอยู่ของทองแดง (Cu^{+1} และ Cu^{+2}) ในฟิล์มแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดง จากรูปที่ 4.10(a) แสดงสเปกตรัมของทองแดงสอดคล้องกับ $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 932 และ 934 eV ซึ่งสอดคล้องกับ Cu^{+1} และ Cu^{+2} [55] รูปที่ 4.10(b) แสดงสเปกตรัมของเทลลูเรียมคือ $\text{Te } 3d_{5/2}$ และ $3d_{3/2}$ ที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 573 และ 583 eV [56] จากผลการทดลองจะเห็นว่าสเปกตรัมของ Te มีการเลื่อนไปที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่ำลง เนื่องจากว่าค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity : EN) ของแอนติโมนี (Sb) เทลลูเรียม (Te) และ ทองแดง (Cu) เท่ากับ 2.05, 2.10 และ 1.90 ตามลำดับ [57] จากสิ่งที่กล่าวไปสามารถพิสูจน์ได้ว่าการที่เจือทองแดงในแอนติโมนีเทลลูไรด์ทำให้อะตอมบางตัวของแอนติโมนี (Sb) บางตัวในโครงสร้างที่เชื่อมกันระหว่างพันธะของ Sb และ Te หรือ Sb-Te ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของทองแดง (Cu) ซึ่งจากที่กล่าวมานั้นเป็นสาเหตุให้พลังงานยึดเหนี่ยวของ $\text{Te } 3d$ ลดลง [56] ด้วยเหตุนี้ได้แสดงให้เห็นว่า Sb^{3+} ถูกแทนที่ด้วย Cu^{+1} และ Cu^{+2} ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) อิเล็กตรอนวงนอกสุดของทองแดง คือ +1 และ +2 ซึ่งการที่ Cu^{+1} และ Cu^{+2} เข้าไปแทนที่ Sb^{3+} ทำให้มีการเพิ่มโหนดเข้าสู่ภายในระบบ [25] ส่งผลให้ค่าพาหะส่วนมากในสารกึ่งตัวนำชนิดพีเพิ่มขึ้นโดยจะกล่าวเพิ่มเติมในส่วนต่อไป และจากรูปที่ 4.10(c) ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 529.0 และ 538.2 eV

สอดคล้องกับ Sb^{3+} ในสารประกอบ Sb_2Te_3 อย่างไรก็ตามที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 530.9 และ 540.2 eV มีความสอดคล้องกับ Sb_2O_3 [58] เนื่องจากว่าชิ้นงานได้ถูกเก็บไว้เป็นระยะเวลาที่นาน อาจจะทำให้เกิดชั้นของออกไซด์ขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน



รูปที่ 4.10 (a) สเปกตรัม XPS ของทองแดง, (b) สเปกตรัม XPS ของเทลลูเรียม และ (c) สเปกตรัม XPS ของแอนติโมนีของแอนติโมนีเทลลูไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 ผลการทดลองและอภิปรายสมบัติการขนส่งทางไฟฟ้าของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดง

ฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดง มีความหนาประมาณ 11 μm เมื่อนำไปวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง เพื่อหาความหนาแน่นของพาหะ (carrier concentration), ความคล่องตัวของพาหะ (carrier mobility) และสภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) แสดงได้ดังตารางที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ

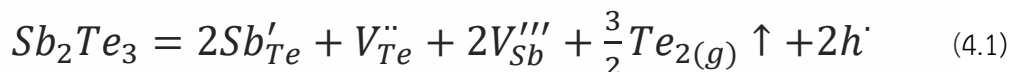
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นพาหะ และ ความคล่องตัวของพาหะของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดง โดยใช้เครื่อง Versalab ที่อุณหภูมิห้อง

อุณหภูมิ	ความหนาแน่นพาหะ ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)			ความคล่องตัวของพาหะ (cm^2/Vs)		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
As-deposited	0.59	1.02	1.82	26.28	16.04	2.57
250 °C	0.78	0.93	1.07	27.35	23.77	10.80
300 °C	0.72	0.98	1.01	32.00	51.58	30.38
350 °C	N/A	0.16	0.89	N/A	31.97	13.67

จากตารางที่ 4.4 พบว่าฟิล์มทุกตัวมีค่าความหนาแน่นพาหะที่เป็นบวก แสดงถึงการที่มีพาหะข้างมากเป็นโฮล ความหนาแน่นพาหะของ S1 as-deposited มีค่า $0.59 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ต่อมาพบว่าที่ S2 และ S3 ค่าความหนาแน่นพาหะมีค่าที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของทองแดงที่เจือเข้าไปเนื่องจากว่าอะตอมของทองแดงเข้าไปแทนที่แอนติโมนีที่เราได้กล่าวไปในข้างต้น จึงทำให้มีโฮลเพิ่มเข้ามาในระบบส่งผลให้ความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้น ต่อมาเมื่อนำฟิล์มไปทำการอบพบว่า S1 มีค่าความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นคาดว่าเนื่องจากเกิดการขาดของเทลลูเรียม โดยที่การขาดของเทลลูเรียมส่งผลให้เกิดช่องว่างของเทลลูเรียม หรือ Te vacancies เนื่องจากว่าพันธะที่ยึดกันของชั้น Te(1)-Te(1) เชื่อมกันด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) โดยบริเวณนี้จะเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์อย่างอ่อน พอทำการอบจะทำให้เกิดการระเหยของเทลลูเรียม ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดช่องว่างของเทลลูเรียมขึ้น โดย

การเกิดช่องว่างของเทลลูเรียมส่งผลทำให้เกิดข้อบกพร่องผลึกแบบแอนติไซต์ต์ (anti-site defect) ได้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ข้อบกพร่องผลึกแบบ แอนติไซต์ต์เกิดจากการที่อะตอมที่โดนแทนที่โดยแอนติโมนี การที่แอนติโมนีเข้าไปแทนที่ช่องว่างของเทลลูเรียมได้เนื่องจากมีค่า EN ที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยการเกิดข้อบกพร่องผลึกแบบแอนติไซต์ต์ ของ Sb_{Te} นำไปสู่การเกิด V_{Sb}'' โดยอันตรกิริยาของข้อบกพร่องผลึกแบบแอนติไซต์ต์ และ ช่องว่าง สามารถอธิบายได้จากสมการดังต่อไปนี้



โดยที่ h' คือการเกิดโฮลเพิ่มขึ้นและ \uparrow คือการระเหยของเทลลูเรียม จากสมการเราจะเห็นว่าโฮลเกิดจากการระเหยของ Te และความหนาแน่นของพาหะของแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่มีพาหะข้างมากคือโฮล (P-type) จะมีค่าความหนาแน่นพาหะเพิ่มขึ้นมา ต่อมาในส่วนของ S2 และ S3 ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 250 300 และ 350 °C พบว่าค่าความหนาแน่นพาหะลดลงเนื่องจากการลดลงของข้อบกพร่องผลึกที่ลดลง ในระหว่างกระบวนการเคลือบฟิล์มนั้น การที่เจือทองแดงเข้าไปในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ทำให้เกิดข้อบกพร่องผลึกเป็นจำนวนมาก รวมถึงการเกิดข้อบกพร่องผลึกแบบแอนติไซต์ต์ และ ช่องว่างตามที่ได้รายงานไปแล้วในส่วนก่อนหน้านี้ โดยได้แสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นพาหะมีความสัมพันธ์กันกับข้อบกพร่องผลึกในฟิล์ม และกระบวนการอบนั้นก็สามารถที่จะช่วยในการลดข้อบกพร่องผลึกได้ ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าความหนาแน่นพาหะลดลง

ในส่วนของความคล่องตัวของพาหะจะเห็นว่าของฟิล์มที่ไม่ได้ทำการอบ (as-deposited) มีค่าที่ลดลงจาก 26.28 ไป 2.57 cm^2/Vs เมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มมากขึ้น การลดลงของความคล่องตัวของพาหะสัมพันธ์กับขนาดของผลึก และนอกจากนี้ยังสามารถอธิบายได้จากการเพิ่มขึ้นของการชนกันแบบกระเจิงของพาหะ (carrier scattering) 2 ลักษณะคือ (1) การเพิ่มขึ้นของข้อบกพร่องผลึกจากการที่ทองแดงเข้าไปแทนที่ (2) การเพิ่มขึ้นของโฮล ด้วยสาเหตุนี้จึงนำไปสู่การลดลงของความคล่องตัวของพาหะได้ ด้วยเหตุนี้จึงปรับปรุงความคล่องตัวของพาหะด้วยกระบวนการอบ จากผลการทดลองพบว่า S2 ที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 300 °C มีค่าความคล่องตัวของพาหะมากที่สุดเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึกและการลดลงของข้อบกพร่องผลึก โดยการลดลงของข้อบกพร่องผลึกภายใต้กระบวนการอบเกี่ยวข้องกับลดลงของค่าความไม่สมบูรณ์ของผลึก หรือ Dislocation density และขนาดของผลึกที่เพิ่มขึ้นดังที่แสดงในตารางที่ 4.3 จากผลการทดลองที่กล่าวมาแสดงให้เห็น

เห็นถึงการที่กระบวนการช่วยปรับปรุงผลึกให้ดีขึ้น และลดการเกิดการชนกันของพาหะที่บริเวณของเขตเกรนซึ่งในส่วนนี้นำไปสู่การนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดง โดยใช้เครื่อง Versalab ที่อุณหภูมิห้อง

อุณหภูมิ	สภาพการนำไฟฟ้า (S/cm)		
	S1	S2	S3
As-deposited	84.82	261.77	183.83
250 °C	341.33	353.70	209.96
300 °C	368.64	805.64	490.94
350 °C	N/A	81.84	194.66

สภาพการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุดมีอิทธิพลหรือกำหนดสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ คือความหนาแน่นของพาหะ (carrier concentration) และค่าสภาพคล่องตัวของพาหะ (mobility) แสดงดังสมการที่ (4.2)

$$\sigma = nq\mu \quad (4.2)$$

โดยที่ n คือ ความหนาแน่นของพาหะ (cm^{-3})

q คือ ประจุของอิเล็กตรอน (C)

μ คือ สภาพคล่องของพาหะ (cm^2/Vs)

ดังนั้นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดี จึงควรมีอิเล็กตรอนที่นำไฟฟ้าได้จำนวนมาก (n) และมีความคล่องตัวในการวิ่งได้ดี โดยจากตารางที่ 4.5 จะพบว่าค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 300 °C มีค่าที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับการอบที่อุณหภูมิ 250 และ 350 °C เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าความคล่องตัวของพาหะที่มากที่สุดดัง ส่งผลให้มีค่าสภาพการนำไฟฟ้ามากที่สุดเท่ากับ 805.64 S/cm โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มที่เจือทองแดงปริมาณ 2.06 at% (S2) ที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 300 °C ด้วยสาเหตุนี้ในส่วนต่อไปที่จะเป็นการวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

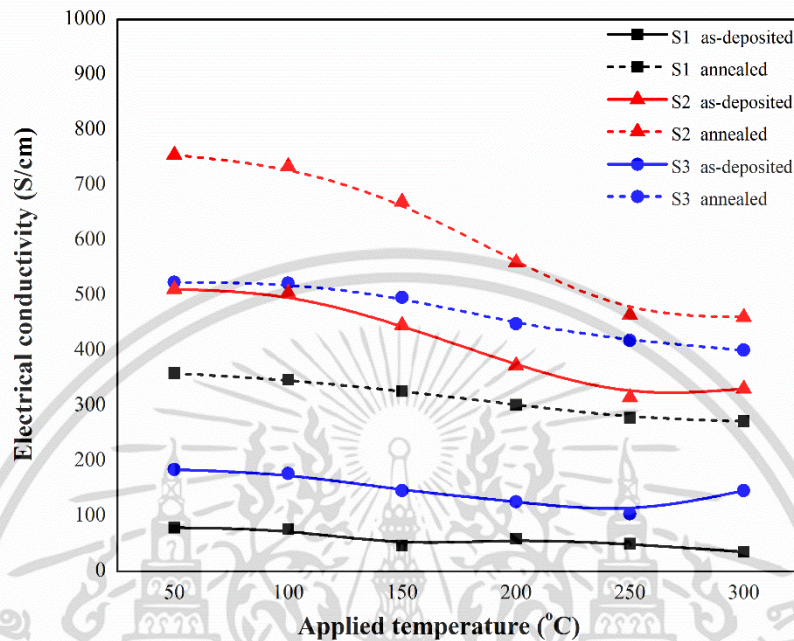
เล็กทรอนิกส์เขียนจึงขอนำเสนอข้อมูลในส่วนของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือ และไม่เจือทองแดง ที่ไม่ผ่านการอบ และอบที่อุณหภูมิ 300 °C เพียงเท่านั้น

4.4 ผลการทดลองและอภิปรายสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือที่เจือและไม่เจือทองแดง

รูปที่ 4.11, 4.12 และ 4.13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ ค่าสภาพการนำไฟฟ้า, ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ ที่ถูกเตรียมภายใต้การเปลี่ยนแปลงปริมาณทองแดงที่เจือในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ คือ 2.06 at%, 4.80 at% และ 6.02 at% และนำไปผ่านกระบวนการอบที่อุณหภูมิ 300 °C ตามลำดับ ซึ่งถูกวัดอยู่ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 50 °C จนถึง 300 °C

ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการวัดเพิ่มขึ้น แสดงถึงการประพจน์แบบโลหะ โดยทั่วไปแล้วการประพจน์ตัวแบบโลหะที่เป็นตัวนำนั้นสามารถพบเห็นได้ในโลหะและสารกึ่งตัวนำที่ทำการเจือโลหะเข้าไปเป็นจำนวนมาก ดังที่แสดงในรูป 4.11 ฟิล์มที่ไม่ผ่านกระบวนการอบ (เส้นทึบ) ค่าสภาพนำไฟฟ้าของ S1 และ S3 มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า S2 เนื่องจากว่า S2 มีค่าความหนาแน่นพาหะที่มากกว่า S1 ตามที่ได้อภิปรายไปแล้วในส่วนก่อนหน้า และในส่วนของ S3 ที่การเจือทองแดงในปริมาณที่สูงที่สุดนั้นนำไปสู่การลดลงของค่าสภาพนำไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของขนาดผลึกดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ดังนั้นกระบวนการอบจะช่วยในการปรับปรุงสมบัติของผลึกให้ดียิ่งขึ้น จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มที่ผ่านกระบวนการอบที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 30 นาที (เส้นประ) มีค่าที่สูงกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการอบ เนื่องจากกระบวนการอบทำให้ขนาดของผลึกมีค่าขนาดที่เพิ่มขึ้นและยังช่วยลดในส่วนของคุณสมบัติของผลึกภายในฟิล์มลงอีกด้วย ซึ่งในส่วนนี้เองเป็นส่วนที่ส่งผลให้ค่าสภาพคล่องของฟิล์มมีค่าที่เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าของ S1 ที่ผ่านกระบวนการอบนั้นมีค่า 350 S/cm ขณะที่ทำการวัดที่อุณหภูมิ 50 °C พบว่ามีค่าที่สอดคล้องกันกับค่าของแอนติโมนีเทลลูไรด์บริสุทธิ์ที่มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าอยู่ที่ ~ 300 S/cm ที่อุณหภูมิ 50 °C จากผลการทดลองที่ได้กล่าวไปนั้นแสดงให้เห็นว่าคุณภาพของฟิล์มหนาในการทดลองนี้สามารถเทียบเคียงได้กับงานวิจัยที่ได้กล่าวไปในบทที่ 2 ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่า ฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่

เจือทองแดงในปริมาณ 2.06 at% ที่ผ่านกระบวนการอบที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 30 นาที ให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดคือ 754.20 S/cm ขณะที่ทำการวัดที่อุณหภูมิ 50 °C



รูปที่ 4.11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 0 และ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ตามลำดับ

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์แสดงดังรูปที่ 4.12 โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวก แสดงถึงความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) และยังเป็นที่ยืนยันผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคฮอลล์ซึ่งแสดงผลว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีเช่นเดียวกัน จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการวัดเพิ่มขึ้น และมีค่าที่ลดลงเมื่อปริมาณทองแดงที่เจือเข้าไปเพิ่มขึ้น ในการทดลองนี้ฟิล์มที่ไม่ได้เจือทองแดง

(S1 as-deposited) ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงที่สุดโดยมีค่าอยู่ในช่วง 180-220 $\mu\text{V/K}$ แต่

อย่างไรก็ตามฟิล์มที่เจือทองแดงที่ปริมาณ 4.80 at% (S3 as-deposited) มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำที่สุดคืออยู่ในช่วง 154-140 $\mu\text{V/K}$ เนื่องจากว่าการเพิ่มขึ้นของหาหะข้างมากหรือโฮล เกิดขึ้นมา

เนื่องจากการที่อะตอมของทองแดงเข้าไปแทนที่อะตอมของแอนติโมนี โดยการที่เพิ่มขึ้นของปริมาณ

ทองแดงที่เจือนำไปสู่การลดลงของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยที่ยังมีค่าที่แปรผกผันกับสภาพการนำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฟฟ้า และความหนาแน่นของพาหะ นอกจากนี้ยังมีบางส่วนที่สอดคล้องกับปัจจัยของการกระเจิงตามสมการที่ 4.3

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} (1 + R), \quad (4.3)$$

กำหนดให้ k_B คือค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์

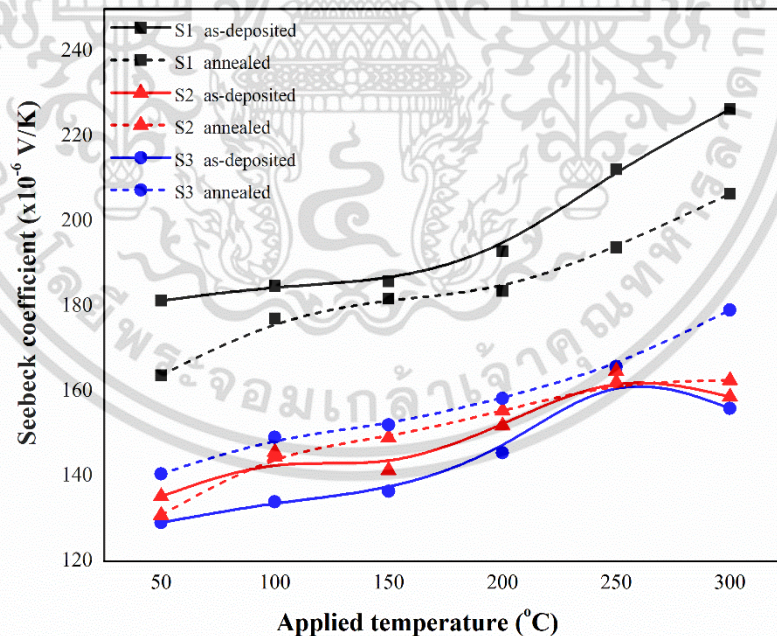
h คือค่าคงที่ลดรูปของพลังค์

R คือค่าปัจจัยของการกระเจิง

n คือค่าความหนาแน่นของพาหะ

T คืออุณหภูมิ

จากการทดลองฟิล์มที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากที่สุดคือฟิล์มที่ไม่ได้เจือทองแดง (S1 as-deposited)

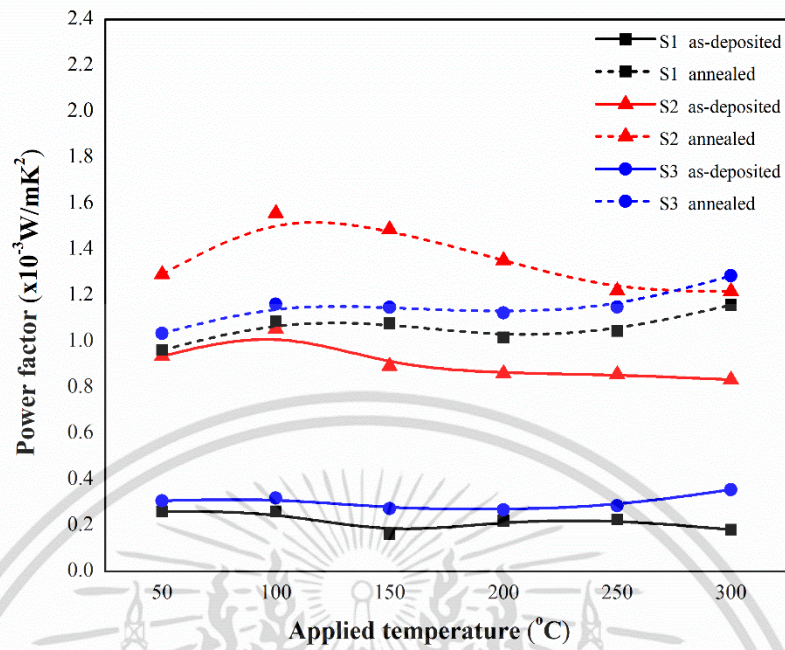


รูปที่ 4.12 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 0 และ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของเทอร์โมอิเล็กทริกถูกนำมาใช้ในการประเมินประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์แสดงในรูปที่ 4.13 จากกราฟแสดงในเห็นว่าคุณค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์มีค่าสูงสุดเท่ากับ $1.56 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ ที่อุณหภูมิ $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงปริมาณ 2.06 at% และอบที่อุณหภูมิ $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที (S2 annealed) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ามีค่าที่สูงกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือทองแดง (S1 as-deposited) ที่มีค่า $1.16 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ ที่อุณหภูมิ $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ จากผลการทดลองที่ได้กล่าวไปแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือทองแดงเข้าไปในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์จะช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ได้

ฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงในปริมาณ 2.06 at% และอบที่อุณหภูมิ $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที (S2 annealed) ให้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ที่สูงที่สุดคือ $1.5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ ที่อุณหภูมิ $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยพบว่ามีค่าที่สูงกว่างานวิจัยของคุณ O. Vigil-Galan และคณะ [59] ที่ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ $0.38 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ โดยที่ฟิล์มมีความหนา 12.65 ไมโครเมตร และเตรียมโดยกระบวนการ ระเหยสารระเหยประชิด (close space vapor transport) โดยให้อุณหภูมิแก๊วสุรอรอบอยู่ที่ $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และงานวิจัยของคุณ N.H. Trung และคณะ [60] ที่ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ $1.12 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ โดยที่ฟิล์มมีความหนา 500 ไมโครเมตร และเตรียมโดยวิธีการเคลือบทางเคมี (electrochemical deposition) และอบที่อุณหภูมิ $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยจากผลที่ได้รายงานไปนั้นพบว่าการเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สเปคโตรริง โดยใช้เป้าสารเคลือบแบบโมเสก และผ่านกระบวนการอบที่อุณหภูมิ $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาทีนั้นช่วยในการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 4.13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงที่ทำการอบที่อุณหภูมิ 0 และ 300 °C ที่ปริมาณทองแดง 0 at% (S1), 2.06 at% (S2) และ 4.80 at% (S3) ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือด้วยทองแดงโดยการใส่ปัสสารเคลือบแบบโมเสก โดยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สเปตเตอร์ริง ซึ่งทำการศึกษาผลกระทบของปริมาณการเจือทองแดงที่แตกต่างกันคือ 0, 2.06, และ 4.80 at% และศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบที่ 0, 250, 300, และ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. เมื่อทำการเจือทองแดงเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้นพบว่าความกว้างของพีค XRD มีความกว้างที่เพิ่มมากขึ้น นั้นแสดงถึงการเจือทองแดงเข้าไปในฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ทำให้เกิดข้อบกพร่องผลึกแบบจุดเช่น ข้อบกพร่องผลึกแบบช่องว่าง (Vacancies defect) และ ข้อบกพร่องผลึกแบบแอนติไซต์ (Anti-site defect) นอกจากนี้การวิเคราะห์ XRD, Raman และ XPS ได้ยืนยันว่าอะตอมของทองแดงที่เจือเข้าไปนั้นไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมของแอนติโมนี ซึ่งทำให้เกิดพาหะข้างมากหรือโฮลเพิ่มเข้ามาภายในระบบมากขึ้น ตามปริมาณของทองแดงที่เจือเข้าไป แต่อย่างไรก็ตามการเจือทองแดงในปริมาณที่สูง (S3 as-deposited) พบว่าการนำไฟฟ้าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

2. เมื่อนำฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงในปริมาณต่างๆไปทำการอบที่อุณหภูมิ 0, 250, 300 และ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สามารถที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงโครงสร้าง, สมบัติการขนส่งทางไฟฟ้า, และ สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดงได้ โดยค่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าที่มากที่สุดคือ 754.20 S/cm โดยทำการวัดที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงในปริมาณ 2.06 at% ที่ผ่านกระบวนการอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หรือ S2-annealed

3. การเพิ่มขึ้นของปริมาณทองแดงส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง และนอกจากนี้ยังพบว่าค่าพาเวอร์แฟกเตอร์ที่สูงที่สุดของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือและไม่เจือทองแดง อยู่ที่ $1.56 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ โดยทำการวัดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ของฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือทองแดงในปริมาณ 2.06 at% ที่ผ่านกระบวนการอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส หรือ S2-annealed

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงฟิล์มหนาแอนติโมนีเทลลูไรด์ที่เจือด้วยทองแดงด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง โดยใช้เป้าสารเคลือบแบบโมเสก โดยที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับโพลีเอไมด์ที่ความดัน 2.6×10^{-2} mbar อุณหภูมิวัสดุรองรับอยู่ที่ 400 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีขึ้นควรเจือปริมาณทองแดงเท่ากับ 2.06 at% และอบที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้โครงสร้างของแอนติโมนีเทลลูไรด์ดีขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ 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*. 2006(352) : 1466–1470.
- [2] J.-M. Lin, C.-F. Yang, Y.-C. Chen, Wei Chen, 2015. “Effect of Substrate Temperature on the Thermoelectric Properties of the Sb_2Te_3 Thin Films Deposition by Using Thermal Evaporation Method” *Journal of nanomaterials*. 2015 : 2–3.
- [3] J. H. We, S. J. Kim, G. S. Kim and B. J. Cho, 2013. “Improvement of thermoelectric properties of screen-printed Bi_2Te_3 thick film by optimization of the annealing process.” *Journal of Alloys and Compounds*. 2013(552) : 107-110.
- [4] J. H. We, S. J. Kim and B. J. Cho, Energy, 2014. “Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator.” *Energy* 2014(73) : 506-512.
- [5] H.B. Lee, J.H. We, H.J. Yang, K. Kim, K.C. Choi, B.J. Cho, 2011. “Thermoelectric properties of screen- printed $ZnSb$ film.” *Thin Solid Films*. 2011(519) : 5441–5443.
- [6] Sharmistha A., Mishra B.K. and Shahid A. 2016. “Thermoelectric Performance Of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 Thin Film.” *Advanced Materials*. 2016(1) : 191-194.
- [7] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [8] D. M. Rowe. 2006. **Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano**. 1st ed. London : Taylor & Francis.
- [9] The Basic and Applied ThermoElectrics. **Thermoelectrics**. [Online]. Available : [initiativehttps://www.mn.uio.no/fysikk/english/research/projects/bate/thermo-electricity/](https://www.mn.uio.no/fysikk/english/research/projects/bate/thermo-electricity/).
- [10] Li, JF., Liu, WS., Zhao, LD. 2010. “High-performance nanostructured thermoelectric materials.” *NPG Asia Mater*. 2010(2) :152–158.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [11] Ferrotec Holdings Corporation. **Thermoelectric Module**. [Online]. Available : https://www.ferrotec-global.com/tech_2_2.php.
- [12] V. Karthikeyan, J.U. Surjadi, J.C.K. Wong, V.Kannan, K-H Lam, X. Chen, Y. Lu, V.A.L. Roy, 2020. “Wearable and flexible thin film thermoelectric module for multi-scale energy harvesting.” *Journal of Power Sources*. 2020(455) : 227983.
- [13] J-H Bahk, H. Fang, K. Yazuaki, A. Shakouri, 2015. “Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting.” *Journal of Materials Chemistry C*. 2015(3) : 10362-10374.
- [14] จารุวัฒน์ เจริญจิต และ ฐานวิทย์ แนนมใส, 2016 “ศักยภาพระบบความร้อนรังสีอาทิตย์ในการผลิตไฟฟ้าด้วยเทอร์โมอิเล็กทริก” *วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ*, 11(1) หน้า 82 – 89.
- [15] X. Zhang, Z. Zeng, C. Shen, Z. Zhang, Z. Wang, C. Lin, Z. Hu, 2014. “Investigation on the electrical transport properties of highly (00L)-textured Sb_2Te_3 films deposited by molecular beam epitaxy” *Journal of Applied Physics*. 2014(115) : 024307.
- [16] JPL Thermoelectric Laboratory, Pasadena California. **Thermoelectric Properties of Materials** [Online]. Available : <http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/index.html>.
- [17] Nolas, G.S., Sharp, J., Goldsmid, J. 2001. **Thermoelectrics – basic principles and new materials developments**. New York : Springer.
- [18] C. Zheng J. 2011 “Recent advances in thermoelectric materials.” *Frontiers of physics in china*. 2011(3) : 269 – 279.
- [19] Safa Kasap, Peter Capper. 2017. **Handbook of Electronic and Photonic Materials**. New York : Springer.
- [20] แจ็ค พี. ฮอลแมน. 2545. การถ่ายเทความร้อน. แปลจาก **Heat Transfer**. โดย ธนาคม สุนทรชัยนาคแสง. กรุงเทพฯ : McGraw Hill Education.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [21] สุรสิงห์ ไชยคุณ และคณะ. 2544. “การวิจัยและพัฒนาการเคลือบฟิล์มบางไททาเนียมในไตรด์ด้วยวิธีสปีดเตอริงสำหรับอุตสาหกรรมเครื่องประดับ.” รายงานการวิจัยประจำปี 2544 สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย.
- [22] วรารุณี เถาลัดดา. 2553. “การออกแบบและสร้างแคโทดสำหรับระบบปลูกฟิล์มบางอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง.” งบประมาณเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเภทส่งเสริมนักวิจัยประจำปี 2533.
- [23] Wasa, K. and Hayakawa. 1992. *Handbook of sputter deposition technology*. New Jersey : Noyes.
- [24] ชัยวิทย์ ศิลาวรรณาโนย. 2529. “ฟิล์มของดิสซาร์จไฟฟ้า.” มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สงขลา.
- [25] Kittel, C. 2004. *Introductions to Solid State Physics*. 8th ed. New York : John Wiley & Sons.
- [26] D. Feri. 2011. **Point defects in crystal structures**. [Online]. Available : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Point_defects_in_crystal_structures.svg.
- [27] Educational Physics Remote Laboratory. n.d. **X-ray spectrometer for the X-ray measurement**. [Online]. Available : <https://sites.google.com/site/nuclearremotelaboratory/x-ray>.
- [29] P.Bindu , Sabu Thomas. 2014. “Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peakprofile analysis.” *J Theor Appl Phys*. 2014(8) : 123–134.
- [30] ปิยะเนตร จันทร์ถิระติกุล. 2553. การวิเคราะห์ทางเคมีด้วยสเปกโทรสโกปี. พิมพ์ครั้งที่ 1. มหาสารคาม : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.
- [31] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2554. **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.
- [32] Peter Vandenabeele. 2013. **Practical Raman Spectroscopy: An Introduction**. 1st ed. New York: John Wiley & Sons.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [33] Carmen, R. 2011. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. [Online]. Available : <http://wiki.utep.edu/display/~cCrocha2/XPS>.
- [34] Wagner, C.D. Riggs, W.M. Davis, L.E. 1979. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. by Eden Prairie, Minnesota : Perkin Elmer.
- [35] L. Zheng, X. Cheng, D. Cao, Q. Wang, Z. Wang, C. Xia, L. Shen, Y. Yu, D. Shen, 2015. “Direct growth of Sb_2Te_3 on graphene by atomic layer deposition.” RSC Advances. 2015(5) : 40007-40011.
- [36] Tanaka, T. Kawabata, K. Hirose, 1996. “Transparent, conductive CuI films prepared by rf-dc coupled magnetron sputtering.” Thin Solid Films. 1996(281–282) : 179–181.
- [37] ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์. 2015. **Filed emission scanning electron microscope**. [online]. Available: <http://thep-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf>.
- [38] Hall, E.H. 1879. “On a new action of the magnet on electric currents.” American Journal of mathematics. 1879(2) : 287-292.
- [39] Sakulkalavek, A. 2010. “Thermoelectric Properties of Iron Silicide Synthesized by Thermal Method.” Master’s Degree. Thesis of Chulalongkorn University.
- [40] Z. Zeng, P. Yang, Z. Hu, 2012. “Temperature and size effects on electrical properties and thermoelectric power of Bismuth Telluride thin films deposited by co-sputtering.” Applied Surface Science. 2012(268) : 472-476.
- [41] H. Shen, S Lee, J-g Kang, T-Y Eom, H Lee, S Han, 2018. “Thickness dependence of the electrical and thermoelectric properties of co-evaporated Sb_2Te_3 films.” Applied Surface Science. 2018(429) : 115-120.
- [42] H. Shen, S Lee, J-g Kang, T-Y Eom, H Lee, C. Kang, S Han, 2018. “Thickness effects on the microstructure and electrical/thermoelectric properties of co-evaporated Bi-Te thin films.” Journal of Alloys and Compounds. 2018(767) : 522-527.
- [43] K. Kim, G. Kim, S.I. Kim, K.H. Lee, W. Lee, 2019. “Clarification of electronic and thermal transport properties of Pb-, Ag-, and Cu-doped p-type $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$.” Journal of Alloys and Compounds. 2019(772) : 593-602.
- [44] D. Shi, R. Wang, G. Wang, C. Li, X. Shen, Q. Nie, 2017. “Enhanced thermoelectric properties in Cu doped Sb_2Te_3 films.” Vacuum. 2017(145) : 347-350.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [45] C. Tang, D. Liang, H. Li, K. Luo, B. Zhang, 2019. "Preparation and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/\text{CuSbS}_2$ composites." *J. Adv. Ceram.* 2019(8) 209-217.
- [46] D. Das, K. Malik, A. K. Deb, S. Dhara, S. Bandyopadhyay, A. Banerjee, 2015. "Defect induced structural and thermoelectric properties of Sb_2Te_3 alloy." *J. Appl. Phys.* 2015(045102).
- [47] F. Hao, P. Qiu, Q. Song, H. Chen, P. Lu, D. Ren, X. Shi, L. Chen, 2017. "Roles of Cu in the Enhanced Thermoelectric Properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$." *Materials.* 2017(10) 251.
- [48] K.H. Seo, B.G. Kim, C-H Lim, S-H Kim, K-m Lee, J-Y Kim, S-M Choi, 2017. "Doping amount dependence of phase formation and microstructure evolution in heavily Cu-doped Bi_2Te_3 films for thermoelectric applications." *CrystEngComm.* 2017(19) : 2750.
- [49] G. Hao, X. Qi, Y. Fan, L. Xue, X. Peng, X. Wei, J. Zhong, 2013. "Spiral growth of topological insulator Sb_2Te_3 nanoplates." *Appl. Phys. Lett.* 2013(013105) : 102.
- [50] V. Bragaglia, K. Holldack, J. E. Boschker, F. Arciprete, E. Zallo, T. Flissikowski, R. Calarco, 2016. "Far-Infrared and Raman Spectroscopy Investigation of Phonon Modes in Amorphous and Crystalline Epitaxial $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ Alloys." *Scientific Reports.* 2016(6) : 28560.
- [51] G.C. Sosso, S. Caravati, M. Bernasconi, 2009. "Vibrational properties of crystalline Sb_2Te_3 from first principles." *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009(21) : 095410.
- [52] K.M.F. Shahil, M.Z. Hossain, V. Goyal, A.A. Balandin, 2012. "Micro-Raman Spectroscopy of Mechanically Exfoliated Few-Quintuple Layers of Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 Materials." *J. Appl. Phys.* 2012(111) : 054305.
- [53] S. Kozyukhina, M. Veresb, H.P. Nguyen, A. Ingramd, V. Kudoyarov, 2013. "Structural changes in doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films studied by Raman spectroscopy." *Phys Procedia.* 2013(44) : 82 – 90.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [54] R. Zybala, K. Mars, A. Mikula, J. Boguslawski, G. Sobon, J. Sotor, M. Schmidt, K. Kaszyca, M. Chmielewski, L. Ciupinski, K. Pietrzak, 2017. "Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications" Arch. Metall. Mater. 2017(62) 2B : 1067-1070.
- [55] H. Liu, J. Xie, P. Liu, B. Dai, 2016. "Effect of $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ Ratio on the Catalytic Behavior of Anhydrous Nieuwland Catalyst during Dimerization of Acetylene." Catalysts. 2016(6) : 120.
- [56] C. Peng, L. Wu, Z. Song, F. Rao, M. Zhu, X. Li, B. Liu, L. Cheng, S. Feng, P. Yang, J. Chu, 2011. "Performance improvement of Sb_2Te_3 phase change material by Al doping." Appl. Surf. Sci. 2011(257(24)) : 10667-10670.
- [57] International Baccalaureate Organization. 2014. **Chemistry data booklet**. 2nd ed. Wales : International Baccalaureate .
- [58] Z. Hu, Z. Wu. 2020. **Nanostructured Thermoelectric Films**. Shanghai : Springer Nature.
- [59] O. Vigil-Galan, F. Cruz-Gandarilla, J. Fandino, F. Roy, J. Sastre-Hernandez, G. Contreras-Puente, 2009. "Physical properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 films deposited by close space vapor transport." Semicond. Sci. Technol. 2009(24) : 025025.
- [60] N.H. Trung, K. Sakamoto, N.V. Toan, T. Ono, 2017. "Synthesis and Evaluation of Thick Films of Electrochemically Deposited Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Thermoelectric Materials." Materials. 2017(10) : 154.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

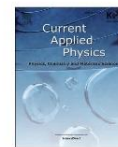


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Contents lists available at ScienceDirect

Current Applied Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cap

Improving the thermoelectric properties of thick Sb₂Te₃ film via Cu doping and annealing deposited by DC magnetron sputtering using a mosaic target

Nattharika Theekhasuk^a, Rachsak Sakdanuphab^{b,c}, Pilaipon Nuthongkum^d, Prayoonsak Pluengphon^e, Adul Harnwungmoung^f, Mati Horprathum^g, Pichet Limsuwan^a, Aparporn Sakulkalavek^{a,h,i}, Pisan Sukwisute^{a,h,i}

^a School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

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

^c Electronic and Optoelectronic Device Research Unit, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^d Faculty of Science, Rajabhat Rajanagarindra University, Chachoengsao, 24000, Thailand

^e Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University, Samsutprakarn, 10540, Thailand

^f Faculty of Science and Technology, Rajabhat Rajanagarindra University of Technology Sivariabhum, Nonthaburi, 11000, Thailand

^g Opto-Electrochemical Sensing Research Team, Spectroscopic and Sensing Devices Research Group, National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani, 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Antimony telluride
Thick film
Cu-doped
Thermoelectric
Mosaic target

ABSTRACT

Thick Cu-doped Sb₂Te₃ films were deposited on flexible substrate by DC magnetron sputtering from a mosaic Cu-Sb₂Te₃ target. The Cu-doped Sb₂Te₃ films were vacuum annealed to improve their thermoelectric properties. Density functional theory was used to clarify the internal mechanism of the Cu doped into the Sb₂Te₃ system. The results showed that Cu substitution on a Sb site induced electronic states or impurity peaks of Sb₂Te₃ at a valence band maximum. The carrier concentration of the Cu-doped Sb₂Te₃ films increased as the Cu-doped concentration increased. However, the crystallite size and Seebeck coefficient of the Cu-doped Sb₂Te₃ films decreased as the Cu-doped concentration increased. Post-annealing treatment improved the microstructure and thermoelectric properties of the Cu-doped Sb₂Te₃ films. The maximum electrical conductivity and power factor values of 754.20 S/cm at 50 °C and 1.56 10⁻³ W/mK² at 100 °C were obtained in the annealed film with a Cu-doped concentration of 3 at%.

1. Introduction

Energy harvesting is the process of changing energy that is a by-product of an energy source used for various applications. The efficiency of energy harvesting with a specific device depends on the type and amount of energy [1–3]. Thermoelectric energy harvesting directly converts thermal energy into electrical energy using thermoelectric materials. The performance of a thermoelectric material is defined by a figure of merit $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ and power factor $P = S^2\sigma$, where σ , S , κ , and T are the electrical conductivity (S/m), Seebeck coefficient (V/K), thermal conductivity (W/mK), and absolute temperature (K), respectively. Applying a thermoelectric material for a power generation device that can be used as a power source is called a thermoelectric module via mixing n-type and p-type thermocouples connected in pairs alternately

with ceramic plates on both sides. When the thermoelectric module contacts the heat source and is connected to the external load, electricity is produced. The advantage of thermoelectric modules is that they are small, lightweight, and environmentally friendly materials [4,5]. However, current thermoelectric modules cannot be exposed to heat sources with curved or rough surfaces due to their inflexible physical characteristics and cannot bend [6–8]. As reported previously, this limits their applications. Therefore, flexible thermoelectric modules must be developed that can be effectively used with various types of heat sources [9–11]. To create flexible thermoelectric modules, thin or thick films must be prepared. Nevertheless, in many applications, thermoelectric thin films still face challenges: for horizontal use, the problem involves the difference in the temperature between the hot and cold sides, and for vertical use, the problem is insufficient heat flowing into thermoelectric

* Corresponding author. School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand.

** Corresponding author. School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand.
E-mail addresses: aparporn.sa@kmitl.ac.th (A. Sakulkalavek), pisan.su@kmitl.ac.th (P. Sukwisute).

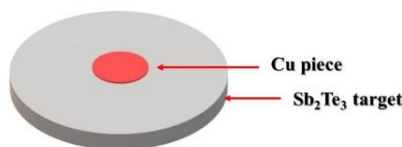
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.07.011>

Received 26 February 2021; Received in revised form 5 July 2021; Accepted 14 July 2021

Available online 18 July 2021

1567-1739/© 2021 Korean Physical Society. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fig. 1. Mosaic Sb_2Te_3 target.

materials [11,12]. In this study, we proposed thick film to solve these problems. However, the thick film had a low electrical conductivity, and when the thickness increased, the film's porosity increased [12–14]. The aforementioned reasons resulted in lower electrical conductivity and the thermoelectric properties decreased. Producing a flexible thermoelectric thick film with satisfactory electrical conductivity and thermoelectric properties is challenging.

Sb_2Te_3 compounds are favoured by p-type thermoelectric material because Sb_2Te_3 has a high ZT near room temperature [15–17]. The principal structure of Sb_2Te_3 consisted of five atomic Sb and Te hexagonal planes oriented perpendicular along the c-axis with Te(1)-Sb-Te (2)-Sb-Te(1), and there were van der Waals interactions between the layers of Te(1) and Te(1) atomic planes [18,19]. Various strategies have been adopted to improve the thermoelectric performance of Sb_2Te_3 . One important strategy is doping, such as doping with Pb, Ag, and Cu [20, 21]. Cu is a useful element to increase the thermoelectric properties via increasing the electrical conductivity in Sb_2Te_3 thin films [21].

In this study, we used a mosaic target that consisted of a metallic matrix with other metals inserted. This technique promotes the magnetron sputtering approach for deposition of multicomponent films. The copper content in the Sb_2Te_3 thick films was adjusted by varying the diameter of the Cu plate from 0 to 9 mm. Cu-doped Sb_2Te_3 films were deposited by the DC magnetron sputtering method and the microstructure and thermoelectric properties of the as-deposited and annealed films were investigated. The controlled addition of Cu doping was useful not only to improve the electrical properties but also to tune the thermoelectric properties of the Sb_2Te_3 films. As a result, the power factor significantly increased after doping with an appropriate amount of elemental Cu during the post-annealing process.

2. Experiment

Cu-doped Sb_2Te_3 thick films were deposited onto polyimide sheet (DuPont™ Kapton®) substrates which have surface roughness in the range of 0.02–0.07 μm [22] using DC magnetron sputtering technique. The mosaic Cu– Sb_2Te_3 target consisted of a Sb_2Te_3 target (99.9% pure, Stanford Advanced Materials) with a diameter of 3 inches attached to a Cu piece (99.0%) at the centre of the Sb_2Te_3 target using carbon tape as shown in Fig. 1. The Cu pieces varied from 0, 8, and 9 mm in diameter.

Fig. 2 shows a schematic diagram of the DC magnetron sputtering system used in this study. The vacuum chamber was evacuated to a base pressure of 3×10^{-5} mbar using a diffusion pump backed by a rotary vane pump. Ar gas was introduced into the chamber to obtain a pressure of 2.6×10^{-2} mbar and maintained at this pressure. A 25×75 mm polyimide sheet substrate 25 μm thick was attached to a glass slide. It was ultrasonically cleaned with methanol and deionised water for 15 min and dried under N_2 gas. The distance between the target and substrate was 40 mm. Before the deposition process, the substrate was pre-heated to 400 °C for 15 min and pre-sputtered for 5 min to remove the oxide layer and contamination from the target surface. The sputtering power and the time were maintained constant at 45 W and 60 min, respectively, and the film was 11 μm thick. After the deposition, the films were annealed at 300 °C for 30 min using a halogen lamp in an Ar gas atmosphere.

The films crystal structure was investigated via X-ray diffraction (XRD) using a diffractometer (Rigaku, SmartLab) with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154$ nm) at a voltage of 40 kV and a current of 20 mA. The films were scanned in the 2θ range from 10° to 30° , with a scanning rate of $10^\circ/\text{min}$ and a speed of $0.01^\circ/\text{step}$. A Raman spectrometer (DXR SmartRamanat, Thermo Fisher Scientific) was used to investigate the crystalline at room temperature in a range from 50 to 1000 cm^{-1} using laser light at a wavelength of 532 nm. The chemical state of elements on the surface was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Kratos Axis Ultra DLD). The films' cross-section and thickness were determined by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-7001F, JEOL). The films' atomic ratio was analysed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using an Oxford Instruments (INCA PentaFETx3) operated at 10 kV. The carrier concentration and carrier mobility were investigated by Hall effect measurements (Ecopia, HMS3000) at room temperature. The thermoelectric properties, electrical conductivity, and Seebeck coefficients were measured by a ZEM-3 (ULVAC-Riko) in a temperature range of

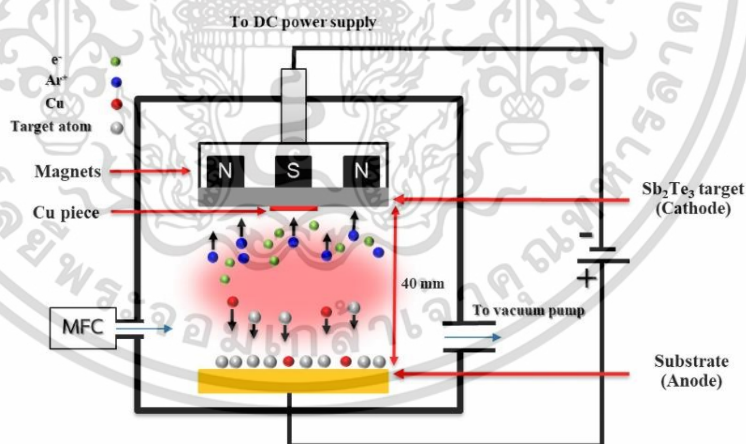


Fig. 2. Schematic diagram of the DC magnetron sputtering system.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1
Atomic compositions of the Sb_2Te_3 thick films with various Cu concentrations.

Sample	Content (at%)					
	Cu		Sb		Te	
	As deposited	Annealed	As deposited	Annealed	As deposited	Annealed
S1	0.00	0.00	41.35	42.12	58.65	57.88
S2	2.06	3.04	39.58	39.78	58.35	57.16
S3	4.80	5.10	39.11	39.20	56.09	55.70

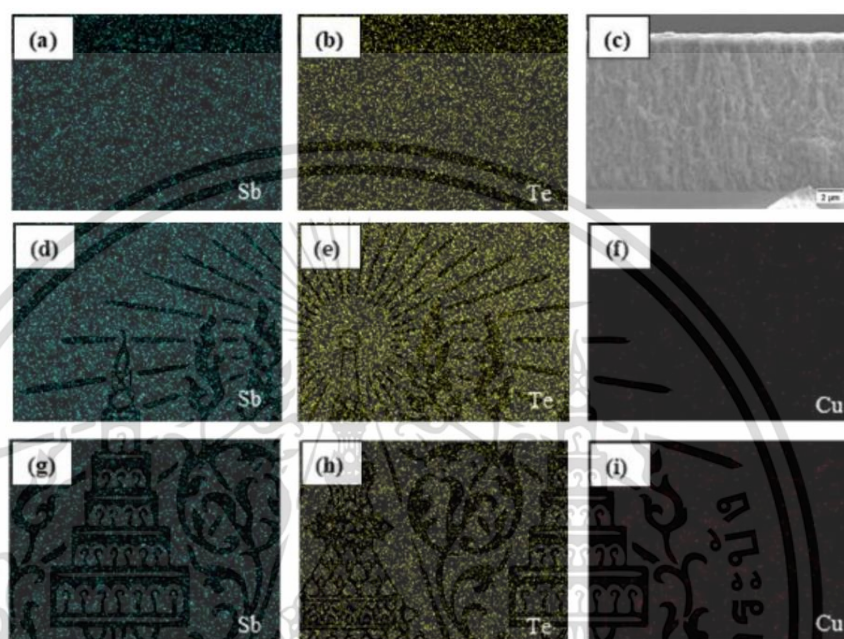


Fig. 3. EDS mapping and cross-sectional FE-SEM images of the annealed Sb_2Te_3 thick films. (a–c) S1 annealed, (d–f) S2 annealed, and (g–i) S3 annealed.

50–300 °C. The uncertainty of electrical conductivity and Seebeck coefficient measurement was estimated to be within 3% [23]. In this study, the samples with various Cu radius of Cu pieces from 0 mm, 8 mm, and 9 mm were represented as S1, S2, and S3, respectively. The as-deposited samples with various Cu content were called “S1 as-deposited”, “S2 as-deposited”, and “S3 as-deposited”. After annealing at 300 °C for 30 min, the samples were called “S1 annealed”, “S2 annealed”, and “S3 annealed”.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The atomic composition of the un-doped and Cu-doped Sb_2Te_3 thick films is shown in Table 1. When the Cu in the Sb_2Te_3 increased, the atomic Sb and Te decreased. On conditions that comparing the Te content of the as-deposited and after annealing, the annealing process also affected the Te content. The decreasing of Te concentration because annealing caused volatilisation of the Te [24].

The elemental distribution of the Cu-doped Sb_2Te_3 thick films was carried out using FE-SEM. Illustrations of the homogeneous distribution

of the element are shown in Fig. 3. These results indicated that DC sputtering with a mosaic target had the potential to deposit the Cu-doped Sb_2Te_3 film. Fig. 3(c) shows a cross-sectional FE-SEM image of the annealed Cu-free Sb_2Te_3 film (S1 annealed). The annealed films were approximately 11 μm thick. The other films were almost 11 μm thick. The thick films were also dense, uniform, and homogeneous.

Fig. 4(a) shows the polycrystalline structure of the as-deposited films with S1 as-deposited (Cu-free), S2 as-deposited (Cu 2.06 at%), and S3 as-deposited (Cu 4.80 at%) examined by X-ray diffraction. The XRD patterns were recorded in 2θ in a range of 10° – 80° . All the polycrystalline samples had patterns of XRD peaks at 26.57° , 28.78° , 38.79° , 42.79° , 52.13° , and 58.89° that corresponded to (009), (015), (1010), (110), (205), and (0210) plane orientations, respectively (JCPDS: 00-015-0874), and space group R-3m (166). However, XRD was unable to detect the secondary phases related to the Cu peaks. As shown in Fig. 4(a), the peak at the (015) position shifted to a higher angle as the Cu content increased in the antimony telluride thick films.

The widths of the diffraction peaks of the as-deposited films increased as the Cu concentration increased. The broadening of the XRD peaks was due to the occurrence of defects [25]. As demonstrated in Fig. 4(b), in the films annealed at 300 °C for 30 min, the intensity of the

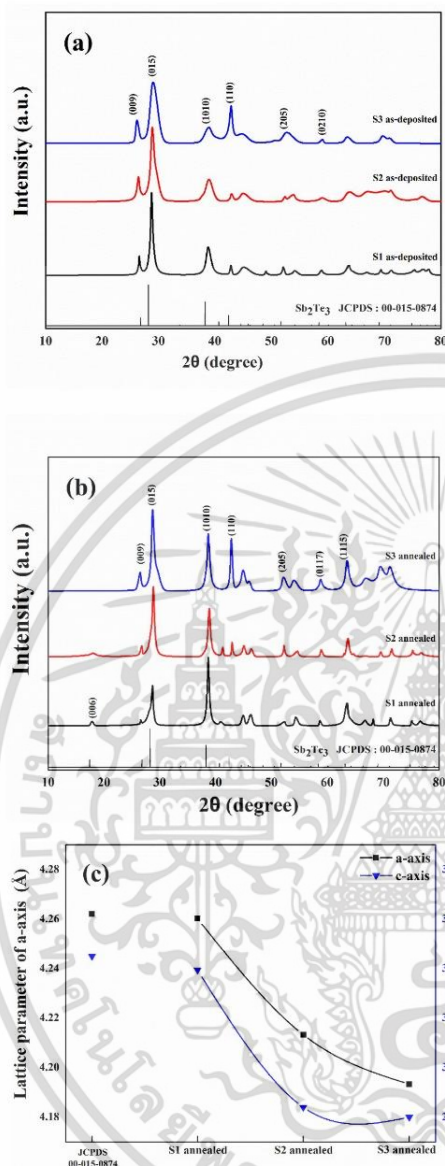


Fig. 4. (a) X-ray diffraction patterns of the as-deposited films. (b) and (c) X-ray diffraction patterns and lattice parameters of the annealed films at 300 °C, respectively.

(015) diffraction peak tended to increase as the Cu concentration increased and shifted to a lower and narrower diffraction angle compared with the as-deposited films. Some minor diffraction peaks also appeared. Fig. 4(c) shows the lattice parameters of the annealed films.

The a- and c-axis lattice parameters of the annealed Sb₂Te₃ film without Cu added (S1 annealed) were 4.260 Å and 30.395 Å, respectively, values that were consistent with JCPDS 00-015-0874 ($a = 4.262 \text{ \AA}$ and $c = 30.450 \text{ \AA}$). However, the lattice parameters decreased as the Cu concentration increased (S2 annealed and S3 annealed). From previous research, it has been reported that the lattice parameter a and c decrease as Cu occupied Sb site because the ionic radius of Cu is smaller than that of Sb atoms (the ionic radius of Cu¹⁺ (0.60 Å) and Cu²⁺ (0.57 Å) Sb³⁺ (0.76 Å) [26]. However, the lattice parameter c increases as Cu occupies an interlayer between Te layers while hardly affect that on the a-axis [27,28]. The results obtained in this work indicated that Cu atoms occupied the Sb sites in the host structure, accounting for the decrease in the lattice parameters of the a-axis and c-axis as shown in Fig. 4(c).

The crystallite sizes (D) of the films were calculated from the XRD peaks using Scherrer's equation as shown in equation (1) and the results are provided in Table 2.

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

where k is the Scherrer constant (0.94), λ is the X-ray wavelength (0.154056 nm), β is the full width at half maximum (FWHM) of the peaks, and θ is the diffraction angle. The crystallite size of the S1 as-deposited film was 19.17 nm and decreased to 9.84 nm as the Cu concentration increased to 4.80 at% (S3 as-deposited). The results as summarised in Table 2 demonstrate that the average crystallite size increased after annealing at 300 °C. These results suggested that annealing at 300 °C for 30 min improved the crystallinity and a large crystallite size formed. To obtain more information about the properties of the thick films, the dislocation density (δ), which refers to the crystal imperfections that formed during the growth of the films and micro-strain (ϵ), which is known as the imperfections in the lattice formation during deposition, were calculated and are presented in Table 2.

The dislocation density (δ) and micro-strain (ϵ) of the thick films were approximated using equations (2) and (3), respectively.

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

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3)$$

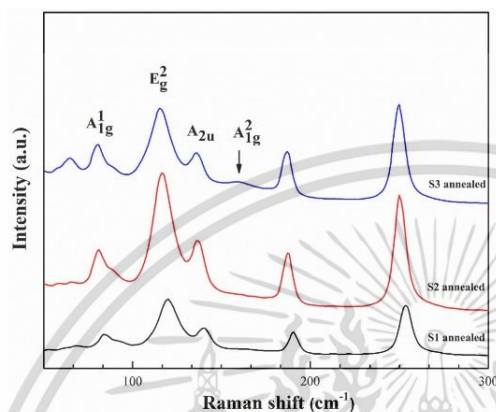
In the as-deposited films, the dislocation density and strain values increased as the Cu concentration increased, indicating that increasing the Cu concentration caused defects in the films. In the post-annealed films, the dislocation density decreased and the quality improved. Low strain values (in a range of 10^{-3}) were obtained, indicating the better lattice arrangement in each film.

The Raman spectra of the annealed films are shown in Fig. 5. The Raman spectra were observed at wave numbers 83, 116, 134, and 162 cm^{-1} and were closely related to the A_{1g}^1 , E_g^2 , A_{2g}^3 , and A_g^4 modes as reported in the literature [29–32]. The wave numbers tended to shift to lower wave numbers (blue shift), which was explained by the replacement of the Sb positions [33]. The wave numbers at 188 and 252 cm^{-1} demonstrated the patterns of the Sb–O oxide mode [34,35] adjusted by the surface of the short-wavelength laser light [36]. The broadening of the Raman peaks was attributed to the presence of defects [25,30], consistent with the XRD results.

To confirm the coexistence of Cu¹⁺ and Cu²⁺ in the Cu-doped Sb₂Te₃, the chemical state of the elements in the S2 annealed and S3 annealed films were characterised by XPS as shown in Fig. 6. Fig. 6(a) exhibits the Cu peaks corresponding to the Cu 2p_{3/2} that appeared at 932 and 934 eV corresponding to Cu¹⁺ and Cu²⁺, respectively [37]. Fig. 6(b) shows the Te 3d core-level spectra with binding energies of 573 and 583 eV corresponding to the states of the Te 3d_{5/2} and 3d_{3/2}, respectively [38]. The results showed that the Cu doping shifted the peak position of the Te to a lower binding energy because the electronegativity of the Sb, Te, and Cu was 2.05, 2.10, and 1.90, respectively [39]. This proved that due to Cu

Table 2Average crystallite size, dislocation density, and strain of the Sb_2Te_3 thick films prepared with various Cu concentrations.

Sample	Crystallite size D (nm)		Dislocation density, $\delta \times 10^{15} \text{ line m}^{-2}$		Strain $\times 10^{-3} \text{ line}^{-2} \text{ m}^{-4}$	
	As-deposited	Annealed	As-deposited	Annealed	As-deposited	Annealed
S1	19.17	20.38	4.95	2.97	2.47	1.99
S2	13.67	25.48	9.64	2.06	3.23	1.32
S3	9.84	15.69	18.62	4.10	5.47	2.33

Fig. 5. Raman spectra of the Cu-doped Sb_2Te_3 thick films annealed at 300 °C.

doping, some Sb atoms in the Sb–Te were replaced by Cu, which decreased the binding energy of the Te 3d [38]. This demonstrated that Sb^{3+} was replaced by Cu^{1+} and Cu^{2+} and was in good agreement with the XRD results. The valence states of the Cu ions were +1 and +2, and substituting Cu^{1+} and Cu^{2+} in the Sb^{3+} site introduced supplementary holes into the system [28]. As shown in Fig. 6(c), the peaks at 529.0 and 538.2 eV were consistent with the Sb^{3+} in the Sb_2Te_3 [38,40]. However, the peaks at 530.9 and 540.2 eV matched with the Sb_2O_3 [40]. This was due to the method used during the test. Since the samples were left for a long time, oxidation occurred on the surfaces of the samples [40].

3.2. Carrier transport and thermoelectric properties

The carrier concentration and carrier mobility (μ) of the Cu-doped antimony telluride thick films were measured at room temperature using Hall measurements as shown in Table 3. All of the films had a positive carrier concentration, implying that the majority of the carriers in the thick films were holes. The carrier concentration of the S1 as-deposited Cu-free film was $0.59 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The carrier concentration increased as the Cu content increased (S2 as-deposited and S3 as-deposited). To clarify the experimental results on the internal mechanism of the Cu doped into the Sb_2Te_3 system, we analysed the $2 \times 2 \times 1$ supercell of the $3\text{Sb}_2\text{Te}_3$, which is the conventional cell of $\text{Sb}_{24}\text{Te}_{36}$ with Cu doping using *ab initio* calculations. Based on density functional theory (DFT) [41], the basic generalised-gradient approximation of the Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) functional was used to calculate the exchange-correlation terms [42]. To obtain the optimum outputs from our calculations, the basic cut-off energy was 500 eV, while the optimum k point grid size was found at $k^{-1} \leq 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, which gave the energy convergence within $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$. The optimised structures were completed as pressure tensors lower than 0.05 eV/Å. The maximum ionic displacements and stress components were controlled

within 0.005 Å and 0.1 GPa, respectively. Three types of supercells were compared that consisted of the undoped condition ($\text{Sb}_{24}\text{Te}_{36}$), the Cu substitution in the Sb site ($\text{Cu Sb}_{23}\text{Te}_{36}$), and the Cu intercalation between Te layers in the $\text{Sb}_{24}\text{Te}_{36}$, as presented in Fig. 7(a). Electronic structures in the form of the total density of states (DOS) of the three conditions are presented in Fig. 7(b). The vertical line at $E = 0 \text{ eV}$ represents the Fermi levels of the electronic bands. The Cu substitution in the Sb site induced the electronic states or impurity peaks [43,44] of the Sb_2Te_3 at the valence band maximum (VBM), while the Cu intercalation in the Sb_2Te_3 system reduced the energy of the VBM. Therefore, the calculated results supported the experimental results that the Cu dopant substituted in the Sb site generated hole states at the VBM. This effect was likely due to the Cu-doped Bi_2Te_3 system [45].

In the S1 annealed thick films, the increase in the carrier concentration could have been connected to the Te deficiency. Te deficiency produced Te vacancies due to weak van der Waals bonding between the Te(1) and Te(1) layers. Te vacancies V_{Te} were produced by the annealing process, causing the vaporisation of the Te. The anti-site defects were generated by the occupation of Sb atoms. The Sb entered the Te vacancies due to the small difference in electronegativity. The anti-site defects Sb'_{Te} were produced and led to the formation of V_{Sb}'' . The interaction of anti-site defects and vacancies is expressed by equation (4) [46]:

$$\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 2\text{Sb}'_{\text{Te}} + V_{\text{Te}} + 2V_{\text{Sb}}'' + \frac{3}{2}\text{Te}_{2(g)}\uparrow + 2h, \quad (4)$$

where h denotes the holes produced and \uparrow denotes the volatilisation of Te. The derivation from stoichiometry of the deposited films produced holes, increasing the carrier concentration.

In the S2 annealed and S3 annealed films, the decrease in the carrier concentration in each film could have been related to the reduction in point defects. During deposition, the Cu doped Sb_2Te_3 thick films contained many point defects including vacancies and anti-site defects as presented in previous sections. The carrier concentration was related to defects inside the films. Post-annealing reduced the amount of point defects, which decreased the carrier concentration [47].

As shown in Table 3, the carrier mobility (μ) of the as-deposited films decreased from 26.28 to 2.57 cm^2/V as the Cu content increased. The decrease in the carrier mobility was related to the decreased crystallite size. The decrease in the carrier mobility could be described by the enhanced carrier scattering in two characteristics: (1) supplementary lattice point defects were formed by Cu replacement and (2) increasing the concentration (holes) [48]. The annealing process improved the carrier mobility in all of the films. In this study, the S2 annealed film had the highest mobility partially due to the crystal growth and partially caused by the reduced number of point defects under the annealing process related to a decrease in the dislocation density values and an increase in the crystallite size as shown in Table 2. These results indicated that post-annealing the Cu-doped Sb_2Te_3 thick film improved the crystallite size and decreased carrier scattering at the grain boundaries.

The electrical conductivity (σ) of the as-deposited and annealed films was measured as a function of the measurement temperature and the results are shown in Fig. 8. The electrical conductivity of all the films decreased as the applied temperature increased, indicating the metallic behaviour. Generally, metal-like conduction behaviour is usually

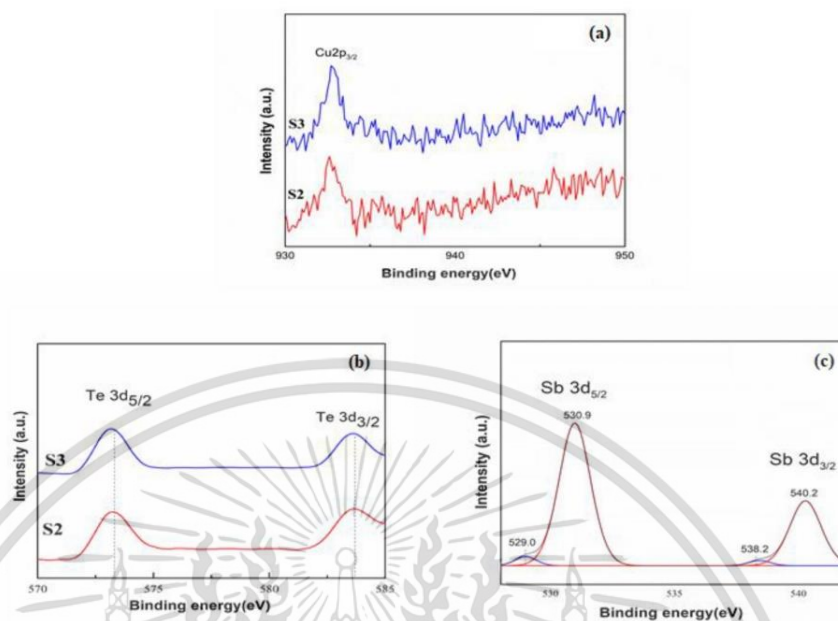


Fig. 6. High-resolution XPS of the (a) Cu $2p_{3/2}$ of the S2 annealed and S3 annealed films, (b) Te 3d of the S2 annealed and S3 annealed films, and (c) Sb 3d of the S3 annealed films.

Table 3

Carrier concentration and carrier mobility of the Sb_2Te_3 thick films with various Cu concentrations as-deposited and annealed at 300 °C for 30 min.

Annealing temperature	Carrier concentration $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$			Carrier mobility cm^2/Vs		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3
As-deposited	0.59	1.02	1.82	26.28	16.04	2.57
Annealed at 300 °C for 30 min	0.72	0.98	1.01	32.00	51.58	30.38

observed in metals and heavily doped semiconductors. As demonstrated in the results of the as-deposited films (solid line), the electrical conductivity of the S1 as-deposited and S3 as-deposited films was lower than that of the S2 as-deposited film. This was because the S2 as-deposited film had a comparatively higher carrier concentration than the S1 as-deposited film as discussed in the previous section. Higher levels of Cu doping (S3 as-deposited) led to a significant deterioration in the electrical conductivity. This was attributed to the decrease in the crystallite size. The annealing process was integrated with the direction to improve the crystal growth. The results showed that the electrical conductivity of annealing at 300 °C for 30 min (dashed line) was higher than that of the as-deposited films due to the increase in the crystallite size and the decrease in the defects in the films, which enhanced the carrier mobility. The electrical conductivity of the S1 annealed film (350 S/cm at 50 °C) is in good agreement with that of the pristine Sb_2Te_3 (~300 S/cm at 50 °C) [21]. This result indicated that the quality of the thick films obtained in this study was comparable with previous reports. In this work, the S2 annealed film had the maximum electrical conductivity value of 754.20 S/cm at 50 °C.

The variations in the Seebeck coefficients (S) in the as-deposited and annealed films vs the temperature are illustrated in Fig. 9. All the

samples demonstrated positive Seebeck coefficient values corresponding to p-type semiconductors and the results were consistent with the Hall effect measurements. In the films with various Cu concentrations, the Seebeck coefficients directly corresponded with the applied temperature and decreased as the Cu concentration increased.

In this study, the S1 as-deposited film exhibited the highest Seebeck coefficient and this value was maintained at 180–220 $\mu\text{V}/\text{K}$. However, the S3 annealed film had the lowest Seebeck coefficient at approximately 125–140 $\mu\text{V}/\text{K}$. This likely occurred due to the increased majority concentration (holes) caused by substituting Cu for Sb [47,49]. Increasing the Cu content contributed to a decrease in the Seebeck coefficients because it was contradictory and corresponded to the electrical conductivity and was indirectly related to the carrier concentration according to equation (5) [50]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{1/3} (1+R), \quad (5)$$

where m^* is the effective mass of the carriers, n is the carrier concentration, and k_B , h , and R are the Boltzmann constant, Planck constant, and scattering function, respectively. The maximum S value was obtained in the as-deposited Cu-free films (S1 as-deposited).

The power factor (PF) of the studied films was calculated from the results of the Seebeck coefficients and the electrical conductivity ($\text{PF} = S^2\sigma$). The power factors of the various Cu concentrations in the as-deposited and annealed films are shown in Fig. 10. In the as-deposited films, the maximum power factor of the Sb_2Te_3 thick films with various Cu concentrations of approximately $1.56 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ at 100 °C was obtained in the S2 annealed film. The results showed higher values than the S1 as-deposited Cu-free films ($1.16 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ at 300 °C). This indicated that the power factor of the Cu-doped Sb_2Te_3 thick films was enhanced by Cu doping. In the films annealed at 300 °C

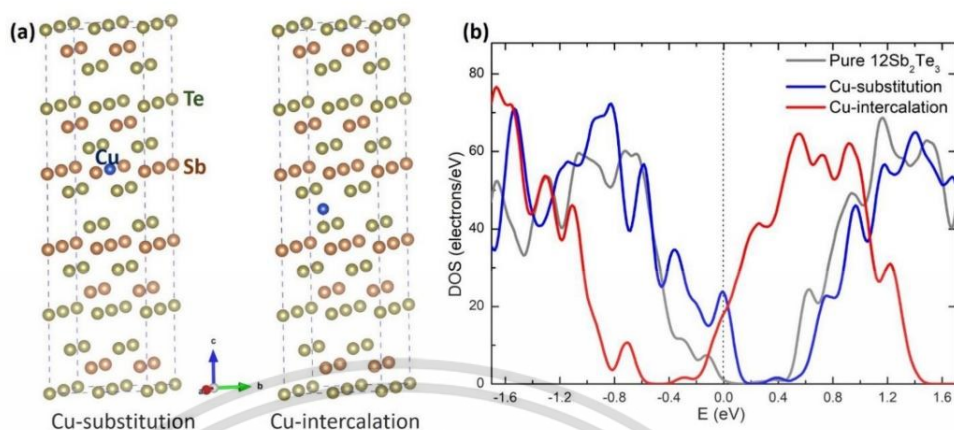


Fig. 7. (a) Features of the supercell with the Cu-doped positions and (b) comparison of the DOS.

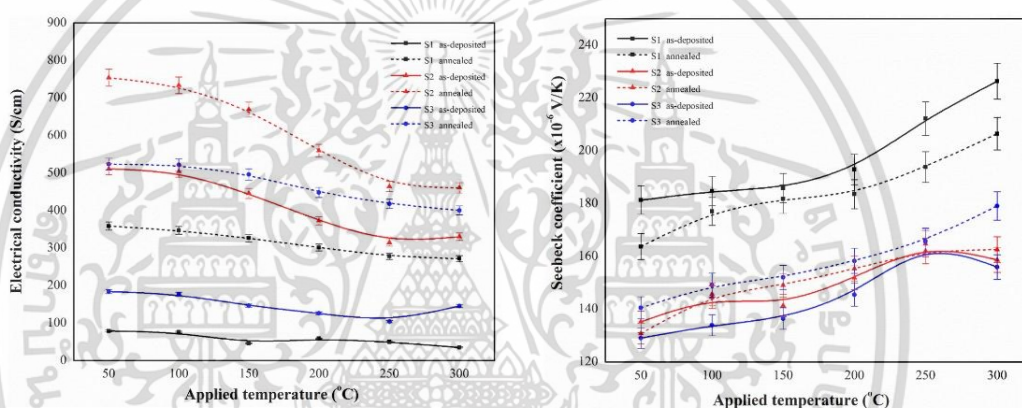


Fig. 8. Temperature dependence of the electrical conductivity of the Sb₂Te₃ as-deposited and annealed thick films at 300 °C for 30 min.

Fig. 9. Temperature dependence of the Seebeck coefficients of the as-deposited and annealed films at 300 °C for 30 min.

for 30 min, the maximum power factor was 1.5×10^{-3} W/mK² at 100 °C in the S2 annealed film. This value was higher than those reported by O. Vigil-Galan et al. [51], in which the power factor was 0.38×10^{-3} W/mK² in 12.65 μ m thick films deposited by close space vapor transport at a substrate temperature of 450 °C, and by N.H. Trung et al. [15], in which the power factor was 1.12×10^{-3} W/mK² in 500 μ m thick Sb₂Te₃ films deposited by electrochemical deposition and annealed at 200 °C. The results obtained in this study are appropriate for Cu-doped Sb₂Te₃ thick films deposited by DC magnetron sputtering using a mosaic target and post-annealing treatment at 300 °C for 30 min and may potentially improve the thermoelectric properties.

4. Conclusions

In summary, we studied various amounts of Cu and how the post-annealing process effected the structural, electrical transport, and thermoelectric properties of Cu-doped Sb₂Te₃ thick films. The FE-SEM mapping images showed the homogeneous distribution of the Te, Sb,

and Cu elements. The widths of the XRD diffraction peaks of the as-deposited films increased as the Cu concentration increased. The Cu-doped Sb₂Te₃ thick films contained many point defects including vacancies and anti-site defects. The XRD, Raman spectroscopy, and XPS results confirmed the Cu substitution on the Sb site, which caused the majority concentration (holes) to increase as the Cu dopants increased. This was consistent with the DFT calculations. However, higher levels of Cu doping (S3 as-deposited film) significantly deteriorated the electrical conductivity. The post-annealing at 300 °C for 30 min improved the microstructure, electrical transportation, and thermoelectric properties of the Cu-doped Sb₂Te₃ films. The maximum electrical conductivity values of 754.20 S/cm at 50 °C were obtained in the S2 annealed film. Although increasing the Cu content contributed to a decrease in the Seebeck coefficients, the maximum power factor of the Sb₂Te₃ thick films was obtained at 1.56×10^{-3} W/mK² at 100 °C in the S2 annealed film.

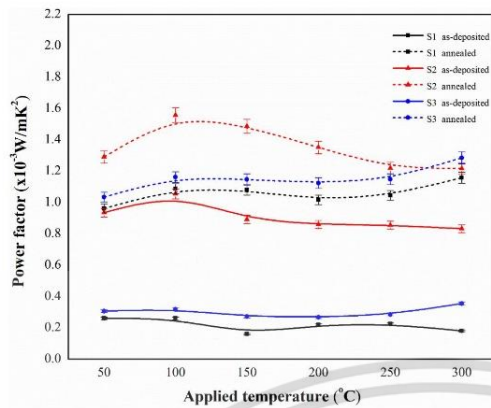


Fig. 10. Temperature dependence of the power factor of the films as-deposited and annealed at 300 °C for 30 min.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This study was supported by the School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (grant number RA/TA-2562-M-032), Thailand. It also was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (grant number RE-KRIS/019/64). This research used resources from the Scientific Instruments Centre, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

References

[1] M.E. Kiziroglu, E.M. Yeatman, Materials and techniques for energy harvesting, in: J.A. Kilner, S.J. Skinner, S.J.C. Irvine, P.P. Edwards (Eds.), *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012, pp. 541–572, https://doi.org/10.1533/9780857096371_4_539.

[2] J.A. Paradiso, Energy scavenging for mobile and wireless electronics, *IEEE CS and IEEE ComSoc* 4 (1) (2005) 18–27, <https://doi.org/10.1109/MFV.2005.9>.

[3] K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, Y. Miyazaki, A. Weidenkaff, Y. Wang, C. Wau, Thermoelectric ceramics for energy harvesting, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (1) (2013) 1–23, <https://doi.org/10.1111/jace.12076>.

[4] V. Leonov, R.L.M. Vullers, Wearable thermoelectric generators for body-powered devices, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 7, <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0638-6>.

[5] S.M. Yanga, T. Leea, M. Gong, Design and verification of a thermoelectric energy harvester with stacked polysilicon thermocouples by CMOS process, *Sens. Actuator A Phys.* 157 (2010) 258–266, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.11.023>.

[6] P. Tomes, R. Robert, M. Trottsam, L. Bocher, M.H. Aguirre, A. Bitschi, J. Hejtmánek, A. Weidenkaff, Synthesis and characterization of new ceramic thermoelectrics implemented in a thermoelectric oxide module, *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 9, <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1244-4>.

[7] J.C. Noudou, S. Lemaotier, M. Prevel, E.S. Reddy, E. Guilmeau, C. Goupil, Thermoelectric ceramics for generators, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (1) (2008) 41–48, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.012>.

[8] D. Ito, R. Wang, W. Yu, W. Zhou, Parametric study of a thermoelectric module used for both power generation and cooling, *J. Renew. Energy* 154 (2020) 542–552, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.045>.

[9] Y. Du, J. Xu, B. Paul, P. Ekhard, Flexible thermoelectric materials and devices, *Appl. Mater. Today* 12 (2018) 366–388, <https://doi.org/10.1016/j.apmat.2018.07.004>.

[10] Eliana M.F. Vieira, Joana Figueira, Ana L. Pires, José Grilo, Manuel F. Silva, André M. Pereira, Luis M. Gonçalves, Enhanced thermoelectric properties of Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ films for flexible thermal sensors, *J. Alloys Compd.* 774 (2019) 1102–1116, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.324>.

[11] H. Khalil, H. Hassan, Enhancement of waste heat recovery from vertical chimney via thermoelectric generators by heat spreader, *Process Saf. Environ. Protect.* 140 (2020) 314–329, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.023>.

[12] S. Kianwimol, R. Sakdanuphab, N. Chanlek, A. Hamwungmoung, A. Sakulalavek, Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of bismuth telluride thick film deposited by DC magnetron sputtering, *Surf. Coating Technol.* 393 (2020) 125808, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125808>.

[13] H. Shen, S. Lee, J.-g. Kang, T.-Y. Eom, H. Lee, S. Han, Thickness dependence of the electrical and thermoelectric properties of co-evaporated Sb₂Te₃ films, *Appl. Surf. Sci.* 429 (2018) 115–120, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.037>.

[14] Z. Cao, E. Koukharenko, R.N. Torah, J. Tudor, S.P. Beeby, Flexible screen printed thick film thermoelectric generator with reduced material resistivity, *J. Phys.: Conf. Ser.* 557 (2014), 012016, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/557/1/012016>.

[15] N.H. Trung, K. Sakamoto, N.V. Toan, T. Ono, Synthesis and evaluation of thick films of electrochemically deposited Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ thermoelectric materials, *Materials* 10 (2017) 154, <https://doi.org/10.3390/ma10020154>.

[16] M. Tan, Y. Deng, Y. Hao, Enhanced thermoelectric properties and layered structure of Sb₂Te₃ films induced by special (001) crystal plane, *Chem. Phys. Lett.* 584 (2013) 159–164, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.084>.

[17] K. Rajasekar, L. Kungumadevi, A. Subbarayan, R. Sathyanmoorthy, Thermal sensors based on Sb₂Te₃ and (Sb₂Te₃)_n(Bi₂Te₃)_{3n} thin films, *Ionics* 14 (2008) 69–72, <https://doi.org/10.1007/s11581-007-0146-3>.

[18] T. Plecháček, J. Horák, Point defects in Pb-doped Sb₂Te₃ single crystals, *J. Solid State Chem.* 145 (1999) 197–203, <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8242>.

[19] K. Zhao, Y. Wang, C. Xin, Y. Sui, X. Wang, Y. Wang, Z. Liu, B. Li, Pressure-induced anomalies in structure, charge density and transport properties of Bi₂Te₃: a first principles study, *J. Alloys Compd.* 661 (2016) 428–434, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.192>.

[20] K. Kim, G. Kim, S.I. Kim, K.H. Lee, W. Lee, Clarification of electronic and thermal transport properties of Pb, Ag, and Cu doped p type Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te₃, *J. Alloys Compd.* 772 (2019) 593–602, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.099>.

[21] D. Shi, R. Wang, G. Wang, C. Li, X. Shen, Q. Nie, Enhanced thermoelectric properties in Cu-doped Sb₂Te₃ films, *Vacuum* 145 (2017) 347–350, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.09.007>.

[22] DuPont de Nemours Inc, DuPont™ Kapton® EN polyimide film, https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/products/ei-transformation/documents/EL11073_Kapton_EN_Data_Sheet.pdf, 2020. (Accessed 19 May 2021).

[23] N. Sondock, S. Kianwimol, A. Hamwungmoung, A. Sakulalavek, R. Sakdanuphab, Simultaneous stoichiometric composition and highly (001) orientation of flexible Bi₂Te₃ thin films via optimising the DC magnetron sputter deposition process, *J. Alloys Compd.* 773 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.216>, 78–75.

[24] X. Duan, Y. Jiang, Annealing effects on the structural and electrical transport properties of n-type Bi₂Te₃/Se_{0.3} thin films deposited by flash evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7365–7370, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.069>.

[25] D. Das, K. Malik, A.K. Deb, S. Dhara, S. Bandyopadhyay, A. Banerjee, Defect induced structural and thermoelectric properties of Sb₂Te₃ alloy, *J. Appl. Phys.* (2015), 045102, <https://doi.org/10.1063/1.4927283>.

[26] C. Tang, D. Liang, H. Li, K. Luo, B. Zhang, Preparation and thermoelectric properties of Cu_{1-x}S/CuSbS₂ composites, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 209–217, <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0306-0>.

[27] J. An, M.K. Han, S.J. Kim, Synthesis of heavily Cu-doped Bi₂Te₃ nanoparticles and their thermoelectric properties, *J. Solid State Chem.* 270 (2019) 407–412, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.11.024>.

[28] F. Hao, P. Qiu, Q. Song, H. Chen, P. Lu, D. Ren, X. Shi, L. Chen, Roles of Cu in the enhanced thermoelectric properties in Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, *Materials* 10 (2017) 251, <https://doi.org/10.3390/ma10030251>.

[29] G. Hao, X. Qi, Y. Fan, L. Xue, X. Peng, X. Wei, J. Zhong, Spiral growth of topological insulator Sb₂Te₃ nanoplates, *Appl. Phys. Lett.* (2013) 102, <https://doi.org/10.1063/1.4773587>, 013105.

[30] V. Bragaglia, K. Holtdack, J.E. Boschker, P. Arciprete, E. Zallo, T. Missikowski, R. Galarzo, Far-infrared and Raman spectroscopy investigation of phonon modes in amorphous and crystalline epitaxial GeTe-Sb₂Te₃ alloys, *Sci. Rep.* 6 (2016) 28560, <https://doi.org/10.1038/srep28560>.

[31] G.C. Sosso, S. Caravati, M. Bernasconi, Vibrational properties of crystalline Sb₂Te₃ from first principles, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009), 095410, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/9/095410>.

[32] K.M.F. Shahil, M.Z. Hossain, V. Goyal, A.A. Balandin, Micro-Raman spectroscopy of mechanically exfoliated few-quinuple layers of Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃ materials, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), 054305, <https://doi.org/10.1063/1.3690913>.

[33] S. Kozynkina, M. Veresh, H.P. Nguyen, A. Ingrand, V. Kudoyarov, Structural changes in doped Ge_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thin films studied by Raman spectroscopy, *Phys Procedia* 44 (2013) 82–90, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.04.011>.

[34] A.L.J. Pereira, L. Gracia, D. Santamaría Pérez, R. Vilaplana, F.J. Manjon, D. Errandonea, M. Nalin, A. Beltran, Structural and vibrational study of cubic Sb₂O₃ under high pressure, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 174108, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174108>.

[35] X. Yang, J. Ma, H. Wang, Y. Chai, R. Yuan, Partially reduced Sb/Sb₂O₃@C spheres with enhanced electrochemical performance for lithium ion storage, *Mater. Chem. Phys.* 213 (2018) 208–212, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.027>.

[36] R. Zylada, K. Mars, A. Mikula, J. Boguslawski, G. Sobon, J. Sator, M. Schmidt, K. Koszyra, M. Chmielewski, L. Chybinski, K. Pietrzak, Synthesis and characterization of antimony telluride for thermoelectric and optoelectronic applications, *Arch. Metall. Mater.* 62 (2B) (2017) 1067–1070, <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0155>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [37] H. Liu, J. Xie, P. Liu, B. Dai, Effect of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ratio on the catalytic behavior of anhydrous niobium catalyst during dimerization of acetylene, *Catalysts* 6 (2016) 120, <https://doi.org/10.3390/catal6080120>.
- [38] C. Peng, L. Wu, Z. Song, F. Rao, M. Zhu, X. Li, B. Liu, L. Cheng, S. Feng, P. Yang, J. Chu, Performance improvement of Sb_2Te_3 phase change material by Al doping, *Appl. Surf. Sci.* 257 (24) (2011) 10667–10670, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.072>.
- [39] International Baccalaureate Organization (UK) Ltd, second ed., Peterson House, Malhouse Avenue, Cardiff Gate Cardiff, Wales CF23 8GL, United Kingdom, 2016.
- [40] Z. Hu, Z. Wu, Nanostructured Thermoelectric Films, Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore, 2020, <https://doi.org/10.1007/978-981-15-6518-2>.
- [41] M.C. Payne, M.P. Teter, D.G. Ailan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (4) (1992) 1045–1097, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [42] M. Ernzerhof, J.P. Perdew, Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole, *J. Chem. Phys.* 109 (9) (1998) 3313–3320, <https://doi.org/10.1063/1.476928>.
- [43] P. Phluengphon, P. Wananattikan, T. Bovornatanaraks, B. Inceesingvorn, Pressure-induced formation of quaternary compound and in-N distribution in InGaAsN zincblende from ab initio calculation, *ChemistryOpen* 8 (3) (2019) 393–398, <https://doi.org/10.1002/open.201900018>.
- [44] P. Phluengphon, T. Bovornatanaraks, U. Pinsook, Structural, electronic, optical and mechanical properties of InP alloyed with Zn , Si , Sn and S under pressure: first-principles calculation, *J. Alloys Compd.* 700 (2017) 98–105, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.063>.
- [45] S. Chen, K.F. Cai, F.Y. Li, S.Z. Shen, The effect of Cu addition on the system stability and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , *J. Electron. Mater.* 43 (6) (2014) 1966–1971, <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2928-x>.
- [46] H.C. Kim, T.S. Oha, D.-B. Hyun, Thermoelectric properties of the p-type Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 alloys fabricated by mechanical alloying and hot pressing, *J. Phys. Chem. Solid.* 61 (2000) 743–749, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00269-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00269-3).
- [47] J.-H. Kim, J.-Y. Choi, J.-M. Bae, M.-Y. Kim, T.-S. Oh, Thermoelectric characteristics of n-type Bi_2Te_3 and p-type Sb_2Te_3 thin films prepared by Co-evaporation and annealing for thermopile sensor applications, *Mater. Trans.* 54 (2013) 618–625, <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2013010>.
- [48] Z. Wei, C. Wang, L. You, S. Zhao, K. Yang, H. Chen, J. Luo, X. Chen, Significantly enhanced thermoelectric performance of Cu -doped p-type $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ by a hydrothermal synthesis method, *RSC Adv.* 7 (2017) 41111, <https://doi.org/10.1039/c7ra06277j>.
- [49] W.-J. Jung, I.-H. Kim, Thermoelectric properties of Cu -doped $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ prepared by encapsulated melting and hot pressing, *Mater. Mater. Int.* 24 (2018) 415–421, <https://doi.org/10.1007/s12540-018-0029-3>.
- [50] K. Singkaselit, A. Sakulakavek, R. Sakdampaph, 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), 035002, <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa7222>.
- [51] O. Vigil-Galan, F. Cruz-Gandarilla, J. Fandino, F. Roy, J. Sastre-Hernandez, G. Contreras-Puente, Physical properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 films deposited by close space vapor transport, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009), 025025, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/24/2/025025>.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวณัฐริกา ทีฆะสุข
วัน เดือน ปีเกิด	20 มีนาคม พ.ศ.2540
ที่อยู่ปัจจุบัน	72/268 ต.วัดไทร อ.เมืองนครสวรรค์ จ.นครสวรรค์
ประวัติการศึกษา	(2561) วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ เกรดเฉลี่ย 3.05 (สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนผู้ช่วยสอนและผู้ช่วยวิจัย (1/2562) คณะวิทยาศาสตร์ (สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง)
ผลงานทางวิชาการ	N. Theekhasuk, R. Sakdanuphab, P. Nuthongkum, P. Pluengphon, A. Harnwungmoung, M. Horprathum, P. Limsuwan, A. Sakulkalavek, P. Sukwisute, 2021. “Improving the Thermoelectric Properties of Thick Sb_2Te_3 Film via Cu Doping and Annealing Deposited by DC Magnetron Sputtering using a Mosaic Target” Curr. Appl. Phys. 2021(31) : 7-15.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้