

อิทธิพลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง  
บิสมัทเทลลูไรด์แบบบดงอได้เคลือบโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

INFLUENCE OF SPUTTERING POWER ON THERMOELECTRIC  
PROPERTIES OF FLEXIBLE BISMUTH TELLURIDE THIN FILMS  
DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE

ศุภศักดิ์ เขียนวิมล

SUPASAK KIANWIMOL

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL- 2019-SC-M-030-011

อิทธิพลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง  
บิสมัทเทลลูไรด์แบบบดงอได้เคลือบโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

INFLUENCE OF SPUTTERING POWER ON THERMOELECTRIC  
PROPERTIES OF FLEXIBLE BISMUTH TELLURIDE THIN FILMS  
DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE

ศุภศักดิ์ เขียนวิมล

SUPASAK KIANWIMOL

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL- 2019-SC-M-030-011

INFLUENCE OF SPUTTERING POWER ON THERMOELECTRIC  
PROPERTIES OF FLEXIBLE BISMUTH TELLURIDE THIN FILMS  
DEPOSITED BY DC MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE

SUPASAK KIANWIMOL

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

2019

KMITL- 2019-SC-M-030-011

COPYRIGHT 2019

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ อิทธิพลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์แบบบิตงอได้เคลือบโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริง  
Influence of sputtering power on thermoelectric properties of flexible bismuth telluride thin films deposited by DC magnetron sputtering technique

ชื่อนักศึกษา นายศุภศักดิ์ เขียนวิมล  
รหัสประจำตัว 59605086  
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชา ฟิสิกส์  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาภรณ์ สกุกการะเวก

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิตรา เกตุแก้ว ประธานกรรมการ ดร.พิศาล สุขวิสูตร กรรมการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาภาภรณ์ สกุกการะเวก กรรมการ	จิตรา เกตุแก้ว พิศาล สุขวิสูตร อาภาภรณ์ สกุกการะเวก

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ วันศุกร์ที่ 6 ธันวาคม พ.ศ. 2561 เวลา 09.00-12.00 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 อาคารจุฬารณวลัยลักษณ์ 1 ชั้น 3

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRAKANG

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.อิทธิพล แจ่มชัด)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 4 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2562

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อิทธิพลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์แบบบิตองอได้เคลือบโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง
ชื่อนักศึกษา	ศุภศักดิ์ เขียนวิมล
รหัสประจำตัว	59605086
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2562
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ( $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ ) เคลือบลงบนวัสดุรองรับแบบบิตองอได้โดยใช้เทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC magnetron sputtering) สมบัติเชิงโครงสร้าง โครงสร้างระดับจุลภาค ภาพตัดขวาง สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มได้ทำการศึกษาด้วยเทคนิคกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริง สมบัติเชิงโครงสร้าง โครงสร้างระดับจุลภาค ภาพตัดขวาง สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน เครื่องฮอลล์และเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค/ค่าสภาพนำไฟฟ้า (ZEM3) ตามลำดับ จากผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเป็นพารามิเตอร์สำคัญในการปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก โดยผลจากการวัดด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ภายในฟิล์มแสดงระนาบโดดเด่นที่ (015) และปริมาณของเทลลูเรียมและขนาดของผลึกยังขึ้นอยู่กับกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริง ค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์ของบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบโดยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 60 W ซึ่งมีค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $5.4 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$  ที่อุณหภูมิ 300 °C สามารถเปรียบเทียบกับฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่มีระนาบโดดเด่นที่ (001)

**คำสำคัญ :** กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริง ดีซีสปัตเตอริง บิสมัทเทลลูไรด์แบบบิตองอได้ ฟิล์มบางเทอร์โมอิเล็กทริก

<b>Thesis Title</b>	Influence of sputtering power on thermoelectric properties of flexible bismuth telluride thin films deposited by DC magnetron sputtering technique
<b>Student Name</b>	Supasak Kianwimol
<b>Student ID</b>	59605086
<b>Degree</b>	Master of Science (Applied physics)
<b>Department</b>	Physics
<b>Year</b>	2019
<b>Thesis Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Aparpon Sakulkalavek

### Abstract

In this study, bismuth telluride thin films were directly deposited on a polyimide substrate by the direct current (DC) magnetron sputtering method. The composition, microstructure, electrical and thermoelectric properties of thin films as a function of sputtering power were studied. The structural, microstructure, cross-section, mechanical, electrical and thermoelectric properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning micro Electron Microscope (FE-SEM), nano-indentation method, Hall measurement, and DC four-terminal method (ZEM-3), respectively. The experimental results indicated that sputtering power was the key parameter determining the thermoelectric properties. X-ray diffraction patterns confirmed the highly (015) preferred orientation in the films. The Te content and grain size depended on the sputtering power. The highest power factor of bismuth telluride deposited by DC sputtering power at 60 W was of  $5.4 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$  at 300 °C. It is comparable to obtaining a highly (00l)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film.

**Keywords** : sputtering power, DC sputtering, flexible bismuth telluride, thermoelectric thin film

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีได้ด้วยความอนุเคราะห์ของบุคคลหลายท่าน ซึ่งไม่อาจจะนำมากล่าวได้ทั้งหมด ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้ ท่านแรก คือ ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลกระเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ด้วยความเอาใจใส่และทุ่มเททุกขั้นตอน เพื่อให้การเรียบเรียงวิทยานิพนธ์เล่มนี้ สมบูรณ์ที่สุด รวมทั้งให้คำปรึกษาทั้งด้านการเรียนและด้านการใช้ชีวิต ท่านที่สอง คือ ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล พระจอมเกล้าฯ ลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย ให้คำแนะนำและชี้แนวทางในการแก้ไขปัญหา รวมทั้งให้ความรู้ในด้านการทำงาน ข้าพเจ้าใคร่ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

นอกจากนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว อาจารย์ผู้ทรงคุณวุฒิจากสาขา ฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้คำแนะนำต่างๆซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอด และขอขอบพระคุณ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัยจนกระทั่งสำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดา อาจารย์ที่เคารพ และพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขอภัยมา ณ ที่นี้

ศุภศักดิ์ เขียนวิมล

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย .....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....</b>	<b>4</b>
2.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	4
2.1.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์และเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล.....	4
2.1.2 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	6
2.1.3 บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride) .....	7
2.2 ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก.....	8
2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) .....	9
2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect).....	10
2.3 คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก.....	11
2.3.1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient).....	11
2.3.2 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity).....	13
2.3.3 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity).....	14
2.4 การเคลือบฟิล์มบางและกระบวนการสปัตเตอริง.....	15
2.4.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของกระบวนการสปัตเตอริง.....	16
2.4.2 อัตราการสปัตเตอริง (Sputtering yield) .....	17
2.4.3 ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering) .....	18
2.4.4 ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง.....	20
2.4.5 การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ (Reactive Sputtering).....	21
2.4.5 อาร์ เอฟ สปัตเตอริง (RF Sputtering) .....	24
2.5 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT).....	26
2.6 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย .....	26
2.6.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer).....	26
2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....	28

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6.3 เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน (Nano-indentation hardness test).	33
2.6.4 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement).....	37
2.6.5 เครื่อง ZEM-3.....	40
2.7 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review).....	43
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย</b> .....	<b>49</b>
3.1 การเตรียมวัสดุรองรับโพลีอิมมิด.....	49
3.2 การปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยวิธีดีซีแมกนีตอนสปัตเตอร์ริง .....	50
3.3 การวิเคราะห์ผลการวิจัย.....	53
3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning micro Electron Microscope) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-rays Spectrometer).....	53
3.3.2 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray diffraction) .....	55
3.3.3 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement).....	56
3.3.4 เครื่องวัด ZEM – 3.....	59
3.3.4 เครื่องวัดสมบัติเชิงกล (Nano Indentation Hardness).....	62
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล</b> .....	<b>65</b>
4.1 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริงต่อสัดส่วนทางเคมี .....	65
4.2 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริงต่อโครงสร้างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง .....	69
4.3 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริงต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	75
4.4 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริงต่อคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ .....	80
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b> .....	<b>85</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย .....	85
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	85
เอกสารอ้างอิง .....	86
ภาคผนวก.....	90
ภาคผนวก ก.....	91
ประวัติผู้เขียน.....	101

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงคุณสมบัติพื้นฐานของบิสมัทเทลลูไรด์.....	8
3.1 แสดงเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....	52
3.2 แสดงข้อมูลการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....	52
4.1 แสดงอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่กำลังไฟฟ้าต่างๆ.....	66
4.2 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆในการคำนวณค่าสปีดเตอริงยิลด์ของเทลลูเรียมและบิสมัทต่อพลังงานของไอออน.....	67
4.3 แสดงขนาดของผลึกที่กำลังไฟฟ้าต่างๆ.....	69
4.4 แสดงขนาดของผลึกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกัน.....	71
4.5 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า.....	73
4.6 แสดงค่าสภาพความนำไฟฟ้า, ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกันตามลำดับ.....	75
4.7 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิห้องเคลือบโดยเทคนิคดีซีและอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง.....	79
4.8 แสดงขนาดของผลึกที่คำนวณได้จากผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), ค่าความแข็ง(Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง(Young's modulus).....	81

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 (a) แสดงการเปลี่ยนจากกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็น (b) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบปิด- งอได้.....	4
2.2 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในรูปแบบต่างๆ.....	5
2.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบปิดงอได้.....	5
2.4 แสดงการนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบปิดงอได้มาประยุกต์ใช้กับ wireless sensor.....	6
2.5 (a) โครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ของเฟส Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (b) โครงสร้างของเฟส BiTe.....	8
2.6 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....	10
2.7 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพล เทียร์เป็นลบ.....	10
2.8 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประ- สิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก.....	11
2.9 แสดงไดอะแกรมสำหรับเทคนิคในการเตรียมฟิล์มบาง.....	16
2.10 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่ของ ประจุใน สนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุใน สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ร่วมกันในลักษณะต่างๆ.....	18
2.11 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก.....	19
2.12 ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์จริง.....	20
2.13 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอานบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์จริง.....	21
2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วคาโทดกับค่าอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟ(N <sub>2</sub> )	23
2.15 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD).....	27
2.16 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ภายในผลึก.....	28
2.17 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F.....	29
2.18 แสดงสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image (SEI), Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI) ตามลำดับ.....	30
2.19 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่.....	32
2.20 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa.....	32
2.21 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน.....	33
2.22 แสดงเครื่องวัดสมบัติเชิงกล Nano Indentation Hardness รุ่น NHT <sup>2</sup> .....	34
2.23 (a) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงที่ใช้ในการกดกับความลึกของหัวกด (b) แสดงรอยที่ เกิดจากการทดสอบ.....	34
2.24 หัวกดแบบ Berkovich ใช้ทดสอบความแข็งแบบรอยกดระดับนาโน.....	35
2.25 แผนภาพแสดงตัวอย่างเส้นโค้งของโพลระหว่างแรงและความลึกของหัวกดของวัสดุเป็น elastic - plastic.....	37
2.26 เครื่องวัดฮาร์ดเนสรุ่น Ecopia HMS-3000.....	38

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.27 แสดงปรากฏการณ์ฮอลล์.....	38
2.28 แสดงเครื่องวัด ZEM -3 รุ่น ULVAC-RIKO.....	40
2.29 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง.....	42
2.30 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง.....	43
2.31 แสดงระนาบของ $Sb_2Te_3$ ที่เงื่อนไขต่างๆ.....	44
2.32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของ Te ต่อความร้อนที่ใช้กับวัสดุรองรับ.....	45
2.33 (a) แสดงอัตราการตกของ Bi และ Te ที่ความดันที่ใช้ในการสเปตเตอร์ที่ 0.6 Pa (b) แสดงอัตราการตกของ Bi และ Te ที่ความดันที่ใช้ในการสเปตเตอร์ที่ 0.8 – 1.4 Pa...	45
2.34 แสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์ Te ต่อค่าความดันที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม.....	46
2.35 แสดงค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของความดัน 0.8, 1.4 และ 1.6 Pa.	46
2.36 แสดงระนาบของ XRD และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอร์.....	47
3.1 แสดงอุปกรณ์สำหรับการเตรียมวัสดุรองรับโพสิอิมิต 1. เทปอลูมิเนียม 2. กระจกสไลด์ 3. แผ่นโพสิอิมิต.....	49
3.2 (a) แผ่นโพสิอิมิตที่มีขนาดเท่ากับกระจกสไลด์ (b) แผ่นโพสิอิมิตที่ติดกับกระจกสไลด์ แล้ว.....	50
3.3 (a) การทำความสะอาดวัสดุรองรับโพสิอิมิตด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (b) เป่าให้แห้งด้วย ก๊าซไนโตรเจน.....	50
3.4 แสดงภาพเป่าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ความบริสุทธิ์ 99.9% มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้วและมีความหนา 0.125 นิ้ว.....	51
3.5 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ.....	51
3.6 แสดงระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคซีซีแมกนีตรอนสเปตเตอร์.....	53
3.7 (a) FE-SEM รุ่น JSM-7001F (b) ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวด้วย FE-SEM (c) EDS รุ่นINCA PentaFETx3.....	54
3.8 แสดงการติดตั้งงานสำหรับการวัดด้วยเครื่อง FE-SEM.....	54
3.9 แสดงการเตรียมชิ้นงานสำหรับการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	55
3.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....	55
3.11 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000.....	56
3.12 ตัวอย่างการติดตั้งงานในระบบวัด.....	57
3.13 แสดงส่วนต่างๆของโปรแกรม Hall measurement system ส่วนที่หนึ่ง.....	57
3.14 แสดงส่วนต่างๆของโปรแกรม Hall measurement system ส่วนที่สอง.....	58
3.15 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO.....	59
3.16 (a) แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (b) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว.....	59
3.17 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง.....	60

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.19 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วล้อยออก.....	61
3.20 โปรแกรม Seebeck coefficient and Electrical Resistance Measurement System V3.5 for SDC35.....	61
3.21 เครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness.....	62
3.22 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness.....	62
3.23 फिल्मบางบิสมีสเทลลูไรต์บนฐานรองชิ้นงาน.....	63
3.24 การส่องพื้นผิวของชิ้นงาน.....	63
3.25 การเลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับหัววัดและทาการวัดชิ้นงาน.....	64
3.26 กราฟที่ได้จากโปรแกรม CSM Instruments software.....	64
4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมต่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง.....	67
4.2 แสดงอัตราส่วนสปีดเตอริงยี่ลด์ของเทลลูเรียมต่อบิสมีตต่อพลังงานของไอออน.....	68
4.3 แสดงระนาบ XRD ของฟิล์มบางบิสมีตเทลลูไรต์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกัน.....	69
4.4 แสดงโครงสร้างพื้นผิวซึ่งถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมีตเทลลูไรต์ (a) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง 50 W (b) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง 60 W (c) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง 70 W.....	70
4.5 แสดงภาพตัดขวางซึ่งถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมีตเทลลูไรต์ (a) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง 50 W (b) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง 60 W (c) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง 70 W.....	71
4.6 แสดง conventional cells ของ Bi <sub>6</sub> Te <sub>9</sub> ภาพ (a) และ Bi <sub>6</sub> Te <sub>6</sub> ภาพ(b) กับ space groups $R\bar{3}m$ และ $P\bar{3}m1$ .....	73
4.7 แสดง density of states ของ Bi <sub>6</sub> Te <sub>9</sub> , Bi <sub>6</sub> Te <sub>8</sub> , Bi <sub>6</sub> Te <sub>7</sub> ( $R\bar{3}m$ ) และ Bi <sub>6</sub> Te <sub>6</sub> ( $P\bar{3}m1$ ).....	75
4.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (a) ค่าสภาพความนำไฟฟ้า (b) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ (c) ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมีตเทลลูไรต์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกันตามลำดับ.....	76
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรต์ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงเท่ากับ 40 W.....	81
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรต์ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงเท่ากับ 50 W.....	82
4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรต์ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงเท่ากับ 60 W.....	82
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรต์ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงเท่ากับ 70 W.....	83

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 กราฟแสดงผลการทดสอบความแข็งแบบรอยกดด้วยเทคนิคการวัดความแข็งแบบต่อเนื่อง (CSM) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W.....	83
4.14 กราฟแสดงผลของค่าความแข็ง (Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ต่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W.....	84

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการกำเนิดไฟฟ้าโดย ณ ปัจจุบันมีมูลค่าทางการตลาดที่สูงและมีการคาดการณ์ว่าในอนาคตจะมีอัตราการเจริญเติบโตที่สูงขึ้นอีก เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น ความง่ายในการใช้งาน ค่าบำรุงรักษาที่ต่ำ อายุการใช้งานยาวนาน และผลิตไฟฟ้าโดยปราศจากการปล่อยก๊าซเรือนกระจกเนื่องจากแหล่งพลังงานหลักที่นำมาใช้กับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นพลังงานความร้อนเหลือทิ้งซึ่งเป็นจุดเด่นของเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งสามารถผันกลับพลังงานความร้อนกลับมาใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้

สารกึ่งตัวนำ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดเมื่อใช้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิไม่เกิน  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [1] โดยประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นขึ้นอยู่กับค่า figure of merit โดยแสดงดังสมการที่ 1

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

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

การเตรียมบิสมาทเทลลูไรด์ ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางนั้นมีหลากหลายวิธีที่ต่างกัน เช่น การระเหยด้วยความร้อน [2] การใช้เทคนิคอิมพีแทกซ์ (MBE) [3] การใช้พัลส์เลเซอร์ (PLD) [4] และการสปัตเตอริง เทคนิคการสปัตเตอริงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์มบางเนื่องจากจะได้ประสิทธิภาพของฟิล์มที่สูง การสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้สุญญากาศ โดยอาศัยการดิสชาร์จไฟฟ้าของแก๊สทำให้แตกตัวเป็นไอออนและถูกเร่งให้วิ่งเข้าชนแผ่นเป้าทำให้อณูภาคของสารหลุดจากเป้าและตกลงมาทับถมกันเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับซึ่งการสปัตเตอริงจะมีทั้งดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง [5] และอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง [6,7] เทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงจะใช้เวลาในการเตรียมฟิล์มที่ค่อนข้างน้อยเนื่องจากมีอัตราการเคลือบของฟิล์มที่สูงกว่าเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง วัสดุรองรับสำหรับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สามารถปิดงอได้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานกับแหล่งความร้อนได้หลายรูปแบบ เช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ร่างกายมนุษย์ เป็นต้นซึ่งเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่มีขายในปัจจุบันยังมีข้อจำกัดในด้านนี้อยู่ โดยวัสดุรองรับโพลีอิมิดเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถปิดงอได้และสามารถทนความร้อนได้ดีที่อุณหภูมิสูงรวมไปถึงมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับบิสมาทเทลลูไรด์ [8]

กระบวนการสเปตเตอริงนั้นมีตัวแปรที่สำคัญต่อการปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของบิส്മัทเทลลูไรด์ เช่น การควบคุมความดันในขณะทำการสเปตเตอริง (sputtering pressure) [9] การให้ความร้อนแก่ตัววัสดุรองรับ (Heat substrate) [10] และการอบด้วยความร้อนหลังจากการเตรียมฟิล์ม (Post annealing) [11] จากตัวแปรที่ได้ทำการศึกษามานั้นจะส่งต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่แตกต่างกันไปแต่ยังไม่มียงานวิจัยที่ใช้เทคนิคการควบคุมกำลังไฟฟ้าในขณะทำการสเปตเตอริง (sputtering power) ต่อการปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของบิส്മัทเทลลูไรด์ เพราะในแต่ละงานวิจัยจะกำหนดค่ากำลังไฟฟ้าให้เป็นค่าคงที่

ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิส്മัทเทลลูไรด์ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริงลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมมิด โดยทำการศึกษากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มในช่วง 50 – 70 วัตต์ที่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิส്മัทเทลลูไรด์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลกระทบของกำลังไฟฟ้าต่อองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างระดับจุลภาค ความแข็ง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิส്മัทเทลลูไรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมฟิล์มบางบิส്മัทเทลลูไรด์โดยวิธี DC magnetron sputtering โดยควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงที่ 50 วัตต์, 60 วัตต์ และ 70 วัตต์
- 2) วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุทางเคมีโดยใช้เทคนิค (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS)
- 3) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)
- 4) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)
- 5) วิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะ สภาพคล่องของพาหะ และคุณสมบัติทางไฟฟ้าโดยใช้ (Hall effect measurement)
- 6) วิเคราะห์สมบัติเชิงกลโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแบบรอยกด (nano-indentation hardness test)
- 7) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้มีองค์ความรู้ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สัดส่วนทางเคมีที่เหมาะสม และสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสเมทเทลลูไรด์เตรียมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุโคงงอได้
- 2) เพื่อนำความรู้ที่ได้ไปประดิษฐ์ Thermolectric module แบบบดงอได้และนำไปประยุกต์กับแหล่งความร้อนที่มีรูปแบบต่างๆได้
- 3) ทำให้มีองค์ความรู้ด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อที่จะสามารถพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 4) ทำให้เกิดทักษะกระบวนการคิดวิเคราะห์และการแก้ไขปัญหาอย่างเป็นระบบ

## บทที่ 2

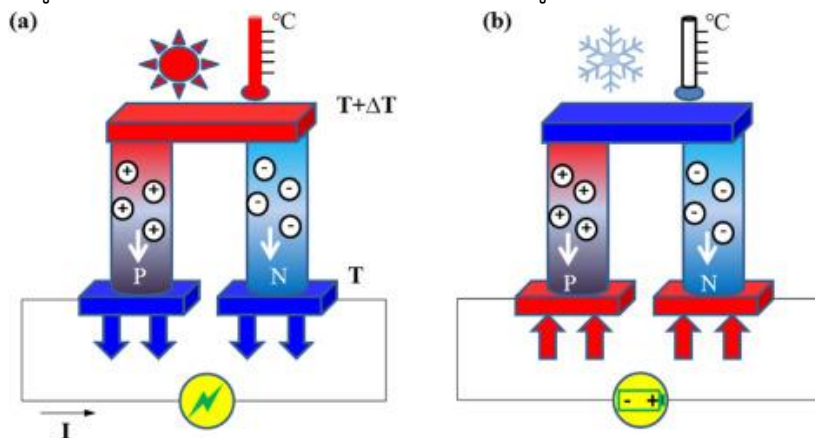
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีต่างๆ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 7 ส่วน ได้แก่ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก, ปฏิกิริยาการแผ่รังสีของเทอร์โมอิเล็กทริก, คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก, กระบวนการสปีดเตอริงและการเคลือบฟิล์มบาง, ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT), เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย และ การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

##### 2.1.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์ (Thermoelectric Cell) และเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)

เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่ถูกสร้างมาจากเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิดคือ ชนิดพี (P-type) และชนิดเอ็น (N-type) ซึ่งนำมาต่อกันในรูปแบบรอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) โดยมีหลักการทำงานคือเมื่อความร้อนไหลผ่านตัววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่างชนิดกันจะทำให้เกิดความต่างของอุณหภูมิและความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสอง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากคือ อิเล็กตรอน (electron) หรือ โฮล (Hole) และในขณะเดียวกันจะเกิดการดูดกลืนความร้อนที่ด้านหนึ่ง แล้วอีกหนึ่งด้านจะคลายความร้อนออก แต่การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลจะมีทิศทางตรงข้ามกันคือเมื่อได้รับความร้อนจะมีการเคลื่อนที่จากด้านร้อนไปทางด้านเย็นเพราะว่าเกิดการดูดกลืนความร้อนจากประจุบวกและไประบายความร้อนออกทางด้านประจุลบจึงมีการนำข้อดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาใช้ในรูปแบบของเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 2.1

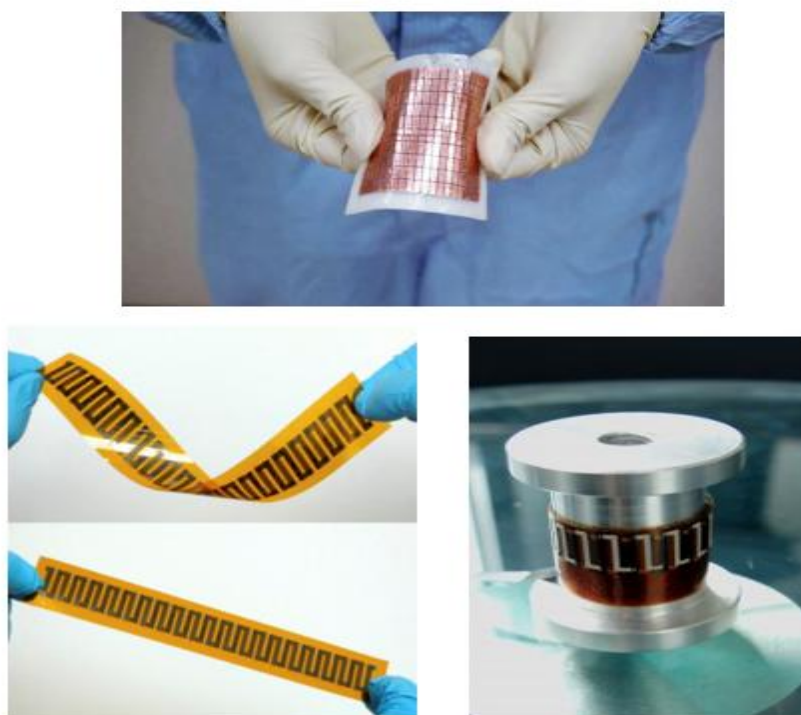


รูปที่ 2.1a แสดงการเปลี่ยนจากกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็นและ 2.1b แสดงการเปลี่ยนจากความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า [12]

การนำเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์จำนวนหลายๆชิ้นมาต่อรวมกันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานให้สูงมากขึ้นเพื่อเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าหรือการทำความเย็นนั้นเรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) ซึ่งการนำมาต่อนั้นจะต้องต่อให้เป็นไปตามความเหมาะสมในการใช้งาน เช่น ต้องการใช้ประโยชน์ด้านไฟฟ้าจะนำมาต่อแบบอนุกรม ส่วนการใช้ประโยชน์ในการทำความเย็นจะนำมาต่อแบบขนาน เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่มีขายตามท้องตลาดในรูปแบบต่างๆดังแสดงในรูปที่ 2.2 และเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตองอโต้ในรูปที่ 2.3

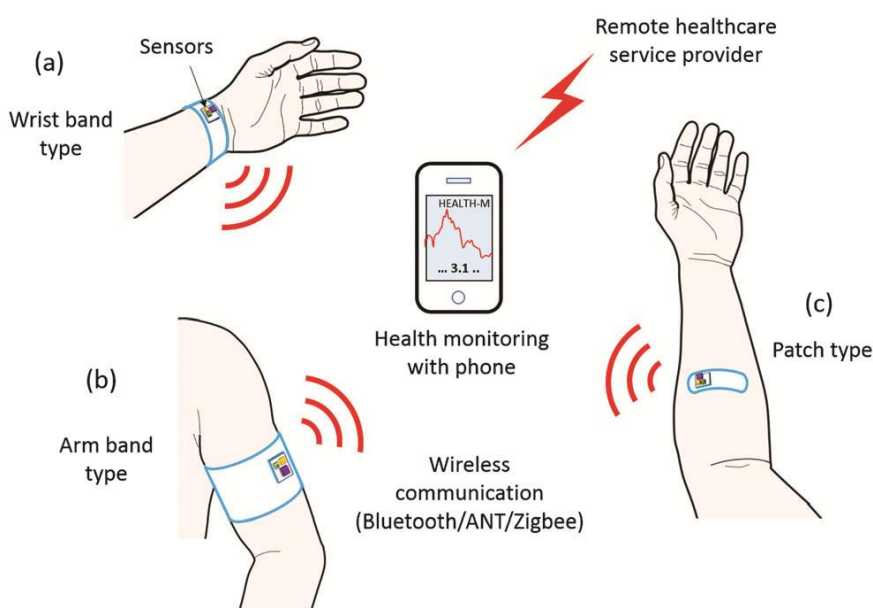


รูปที่ 2.2 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในรูปแบบต่างๆ [13]



รูปที่ 2.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตองอโต้ [14]

ในปัจจุบันได้มีการประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตงอได้เพื่อนำมาประยุกต์ให้สามารถใช้งานได้ดียิ่งขึ้นและมีน้ำหนักเบา เช่น ออกแบบให้สามารถใช้กับแหล่งความร้อนที่มีลักษณะโค้งงอหรือรูปทรงกระบอกอย่างเช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ออกแบบให้สามารถนำมาสวมใส่กับร่างกายเพื่อเป็นแหล่งจ่ายไฟให้กับตัว wireless sensor ออกแบบให้สามารถนำมาใช้ร่วมกับเสื้อผ้าหรือกางเกงยีนส์ ซึ่งจุดเด่นของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตงอได้นั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับพลังงานความร้อนจากร่างกายเพื่อเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าแทนการใช้แบตเตอรี่ โดยมีงานวิจัยที่ได้นำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตงอได้มาใช้ในทางการแพทย์โดยใช้เป็นแหล่งพลังงานในการจ่ายไฟให้กับตัว wireless sensor เพื่อแก้ปัญหาการใช้งานแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วต้องนำกลับมาชาร์จไฟใหม่อีกครั้งเพื่อใช้งาน แต่ตัวเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นสามารถใช้พลังงานไฟฟ้าได้จากพลังงานความร้อนจากร่างกายมนุษย์ และสามารถนำใช้ได้ในกิจกรรมระหว่างวันของผู้ป่วยซึ่งสามารถรายงานผลแบบตลอดเวลาผ่านตัว wireless sensor และสามารถใช้งานได้เป็นเวลาหลายปีโดยไม่ต้องมีการบำรุงรักษา



รูปที่ 2.4 แสดงการนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตงอได้มาประยุกต์ใช้กับ wireless sensor [15]

### 2.1.2 การแบ่งลักษณะของเทอร์โมอิเล็กทริก

การแบ่งลักษณะของเทอร์โมอิเล็กทริกจะสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะหลักๆดังนี้ แบ่งตามลักษณะในการนำมาใช้งาน และ แบ่งตามลักษณะของวัสดุ

การแบ่งตามลักษณะในการนำมาใช้งานจะเลือกตามประเภทของสารกึ่งตัวนำที่สามารถนำมาใช้งานช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกันโดยสามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วงหลักๆคือ

1. กลุ่มที่ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือ ๓ อุณหภูมิห้องเป็นกลุ่มที่ได้รับความนิยมและนำมาศึกษา

อย่างแพร่หลายเนื่องจากนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย สะดวก และมีประสิทธิภาพที่ดีที่อุณหภูมิห้อง เช่น Bi-Te หรือ Sb-Te

2. กลุ่มที่นำมาใช้งานที่อุณหภูมิปานกลาง เช่น Pb-Te, Pb-Sn-TE, TAGS เป็นต้น
3. กลุ่มที่นำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น Si-Ge

การแบ่งตามลักษณะของวัสดุจะแบ่งได้ 2 ลักษณะคือ

1. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มโลหะ ในกลุ่มโลหะจะมีเพียงสถานะใกล้ระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระหรือระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi Level) เมื่อมีการรวมตัวกันของธาตุโลหะจะเกิดเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเนื่องจากไม่ได้ถูกบังคับให้เคลื่อนที่ใกล้ๆกับอะตอมแต่จะเคลื่อนที่ทั่วทั้งก้อน ทำให้เราเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระเพราะว่าในกลุ่มโลหะแถบวาเลนซ์ (Valance band) และแถบการนำ (Conduction band) มีการซ้อนทับกันทำให้อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ได้ง่ายเมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำซึ่งมีผลต่อกระแสไฟฟ้า และสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าที่ต่ำดังนั้นวัสดุในกลุ่มโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้งานเพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มกึ่งตัวนำและฉนวน สารกึ่งนำและฉนวนจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงกว่ากลุ่มของโลหะ เนื่องจากแถบวาเลนซ์และแถบนำอยู่ห่างกันและไม่มีการซ้อนทับกัน ทำให้เกิดช่องว่างที่เรียกว่าช่องว่างหวงห้าม (Forbidden band) ดังนั้นระดับพลังงานเฟอร์มิจะอยู่ภายในช่องว่างหวงห้ามซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นจะถูกจำกัดโดยช่องว่างของพลังงาน แต่เนื่องจากฉนวนมีแถบช่องว่างของพลังงานที่กว้างเกินไปทำให้ส่งผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าแต่วัสดุของสารกึ่งตัวนำจะมีแถบช่องว่างที่แคบกว่าและไม่ซ้อนทับกันซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพการนำไฟฟ้า ทำให้การนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านเทอร์โมอิเล็กทริกวัสดุในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำจึงเหมาะสมที่สุด

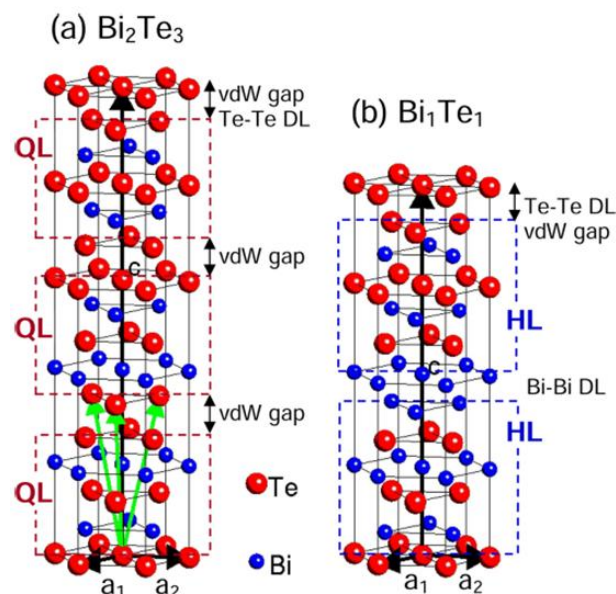
### 2.1.3 บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride)

บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride) เป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในการนำมาทำการศึกษาเนื่องจากมีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงเนื่องจากมีค่าประสิทธิภาพ (Figure of Merit, ZT) ที่สูงและมีประสิทธิภาพที่ดี ณ อุณหภูมิห้อง ซึ่งบิสมัทเทลลูไรด์นั้นมีโครงสร้างของผลึกหลากหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับความเป็นสัดส่วนของปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometric Composition) ของวัสดุนั้นแต่ผลึกส่วนใหญ่จะอยู่ในเฟส (Phase) ของ BiTe และ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.5 แต่ในเฟสของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่มีอัตราส่วนของปริมาณสารสัมพันธ์ของ Bi:Te เป็น 2:3 จะแสดงประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูงสุด โดยลักษณะทางโครงสร้างอะตอมแบบห้าชั้น (quintuple layer) แต่ละชั้นจะมีการจับกันของ Te-Bi ด้วยพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) ซึ่งอยู่ภายในของแต่ละชั้นและ Te-Te จับกันด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ (van der waals bond) ซึ่งเป็น

พันธะค่อนข้างอ่อนซึ่งอยู่ระหว่างชั้นแต่ละชั้น โดยยูนิทเซลล์ของบิสมัทเทลลูไรด์อยู่ใน space group ของ  $R\bar{3}m$

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติพื้นฐานของบิสมัทเทลลูไรด์

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



รูปที่ 2.5a โครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal ของเฟส  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  และ 2.5b โครงสร้างของเฟส  $\text{BiTe}$  [16]

## 2.2 ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric) เป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนและไฟฟ้า กล่าวคือปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้

และในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้เป็นความเย็นได้เช่นกัน โดยผ่านวัสดุตัวกลางที่เรียกว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) โดยกระบวนการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าและความเย็นจะอาศัยหลักการสั่นของโครงสร้างภายในวัสดุเชิงฟิสิกส์ควอนตัม เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างด้าน 2 ด้านจะพบว่ามีการถ่ายเทอุณหภูมิจากบริเวณที่อุณหภูมิสูงไปยังบริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า นั่นคือการสั่นของอนุภาคโฟนอน (phonon) และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron) จะได้พลังงานไฟฟ้าออกมา ในทางตรงข้ามเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต่างศักย์ไฟฟ้าจะมีการถ่ายเทความต่างศักย์ไฟฟ้าจากความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าจะได้ความเย็นออกมาเป็นไปตามหลักการของเพลเทียร์

### 2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

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

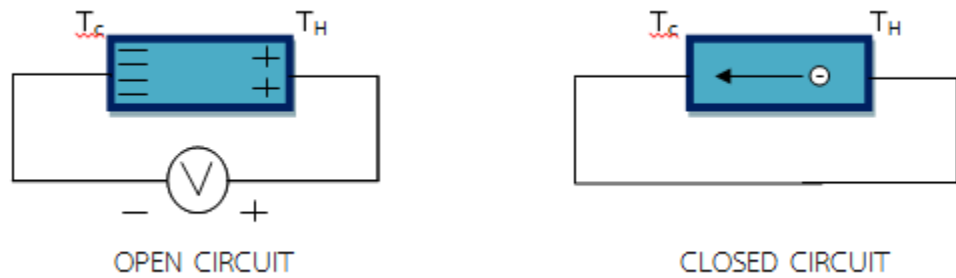
สำหรับสมการของปรากฏการณ์ซีเบค ถ้าเขียนในรูปของผลต่างของความต่างศักย์ไฟฟ้าและผลต่างอุณหภูมิจะได้ว่า

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

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

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

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



รูปที่ 2.6 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า [17]

### 2.2.2 ปปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

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

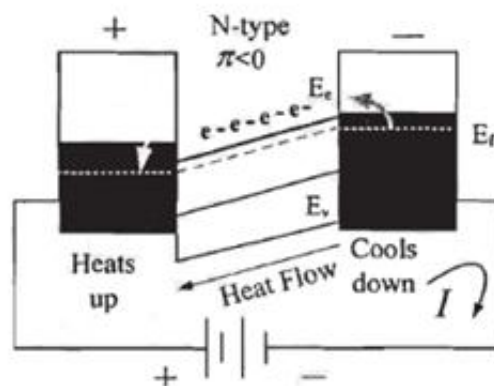
$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \pi_{ab} I \quad (2.3)$$

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

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

$\pi < 0$  ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

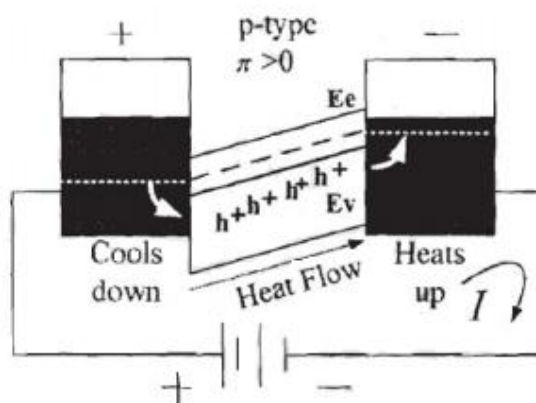
เมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมได้รับพลังงานสูง จะมีการเคลื่อนย้ายจากขวาไปซ้ายการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางตรงกันข้ามกัน ดังรูป 2.7



รูปที่ 2.7 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ [17]

$\pi > 0$  ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

โหนดของอะตอมพลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากซ้ายมาขวา การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามีทิศทางเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก [17]

### 2.3 คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก [18]

คุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกจะถูกกำหนดด้วยค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกหรือ Figure of merit (ZT) จะสามารถหาได้จากสมการที่ 2.3

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

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

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพที่ดีควรมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงเพื่อให้มีแรงดันไฟฟ้าที่เพียงพอและมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงเพื่อการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ตีรวมทั้งมีการนำความร้อนที่ต่ำเพื่อลดการสูญเสียความร้อนในตัววัสดุทำให้รักษาความแตกต่างของอุณหภูมิได้ดี

#### 2.3.1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุเกิดจากเมื่อมีความต่างของอุณหภูมิสองจุดทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของโฟนอนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังอุณหภูมิต่ำกว่าทำให้เกิดค่าความแตกต่างของ

ศักย์ไฟฟ้า ( $\Delta V$ ) ทำให้เกิดค่านิยามของสัมประสิทธิ์ซีเบคว่าเกิดจากอัตราส่วนของความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อผลต่างของอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.6

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

ซึ่งนอกจากอุณหภูมิและค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าแล้วยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เช่น ค่าความหนาแน่นของพาหะ ค่าความบกพร่องของผลึก และค่าความหนาของฟิล์มดังแสดงในสมการที่ 2.7, 2.8 และ 2.10 ตามลำดับ

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความหนาแน่นของพาหะ

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

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

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความบกพร่องของผลึก

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

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

กำหนดให้	$E_\tau$	ค่าพลังงานรวมของพาหะก่อนเกิดการชน
	$\tau$	เวลาก่อนที่จะเกิดการชน
	$N_{disl}$	ค่าความบกพร่องของผลึก
	$b_c$	ค่าขนาดเวกเตอร์ของเบอร์เกอร์สำหรับมุมที่เกิดความบกพร่อง
	$\nu$	ค่าความเร็ว

ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าความหนาของฟิล์ม

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

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

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

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

### 2.3.2 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

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

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

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

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

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนในแถบนำ คือ

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

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

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

เมื่อ  $\mu_p = v/E$  เรียกว่า สภาพคล่องตัวของโฮล

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮล คือ

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

ในกรณีที่เป็นการกึ่งตัวนำแบบบริสุทธิ์ (intrinsic) สภาพนำไฟฟ้าจะเป็นไปตามสมการ

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

หรือ

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

### 2.3.3 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity) [19]

ค่าสภาพนำความร้อนคือความสามารถในการนำความร้อนของสารซึ่งโดยทั่วไปจะใช้ตามหน่วยเอสไอ (SI Unit) คือ W/mK ซึ่งสารจำพวกโลหะจะมีค่าของการนำความร้อนที่สูง ส่วนสารจำพวกฉนวนหรือโลหะจะมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ ความร้อนภายในวัสดุของแข็งจะถูกถ่ายเทได้โดยการสั่นภายในผลึก (phonon) และอิเล็กตรอนอิสระตามที่แสดงในสมการที่ 2.12

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

เมื่อ  $K_l$  คือค่าการนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก  
 $K_e$  คือค่าการนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

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

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

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

ค่าคาบเวลารวมในขณะยังไม่เกิดการชนนั้นคือส่วนกลับของอัตราการชนของโฟนอนตามกฎของแมทเทเชน (Matthiessen's rule)

ซึ่งส่วนกลับนั้นจะเขียนอยู่ในรูป ( $\tau_c^{-1}$ ) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.22

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

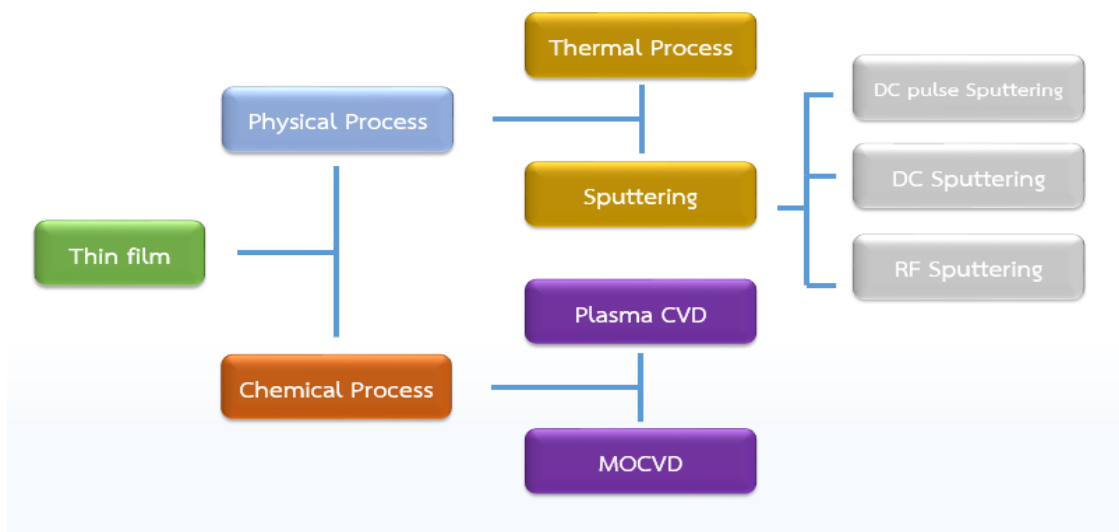
กำหนดให้	$\tau_c^{-1}$	คือผลรวมของอัตราการชนของโฟนอน
	$\tau_p^{-1}$	คืออัตราการชนกันของโฟนอนและโฟนอน (phonon-phonon scattering)
	$\tau_D^{-1}$	คืออัตราการชนของโฟนอนจุดบกพร่องภายในผลึก (point defect scattering)
	$\tau_B^{-1}$	คืออัตราการชนของโฟนอนและขอบของเกรน (grain boundary scattering)
	$\tau_{EP}^{-1}$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

## 2.4 การเคลือบฟิล์มบางและกระบวนการสปีตเตอริง [20]

การเคลือบฟิล์มบางคือกระบวนการที่ทำให้สารที่ต้องการตกลงบนวัสดุรองรับโดยคุณสมบัติของฟิล์มบางที่ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. การเคลือบด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical vapor deposition process) เป็นเคลือบที่เกิดจากการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สและเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดมาเป็นสารใหม่เคลือบลงบนวัสดุรองรับเช่น การใช้พลาสมา (Plasma CVD) และ

2. การเคลือบด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition process) เป็นกระบวนการเคลือบที่เกิดจากการทำให้อะตอมของสารเคมีหลุดออกจากผิวสารตั้งต้นเช่น กระบวนการใช้ความร้อน (Thermal Process) วิธีการสปีตเตอริง (sputtering) เป็นต้น



รูปที่ 2.9 แสดงไดอะแกรมสำหรับเทคนิคในการเตรียมฟิล์มบาง

#### 2.4.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของกระบวนการสปัตเตอริง

การสปัตเตอริง (sputtering) เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมบริเวณผิวหน้าของวัสดุของแข็งหลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคที่มีพลังงานสูง ส่วนใหญ่จะนิยมใช้วิธีการเร่งอนุภาคที่มีประจุซึ่งอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้ารวมทั้งยังสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามความต้องการ โดยในกระบวนการเคลือบฟิล์มจะต้องผลิตอนุภาคพลังงานสูงอย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการซึ่งสามารถทำได้โดยกระบวนการดิสชาร์จ (Glow discharge) และนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC magnetron sputtering)

ในการพิจารณาการชนระหว่างอนุภาคที่เกี่ยวข้องแต่ละคู่ทั้งระหว่างไอออนบวกกับอะตอมของเป้า และระหว่างอะตอมของเป้าด้วยกัน ยึดถือตามแบบจำลองการชนแบบยืดหยุ่นของแบบจำลองลูกบิลเลียดซึ่งอธิบายด้วยฟังก์ชันการส่งผ่านพลังงาน ระหว่างการชนโมเมนตัม จะถูกส่งผ่านจากอนุภาคที่เข้าชนไปยังอนุภาคที่ถูกชนในทิศของแนวลากที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคทั้งสองในขณะที่สัมผัสกัน

กลไกการถ่ายเทโมเมนตัมที่สามารถนำไปสู่การสปัตเตอริง เริ่มตั้งจากไอออนบวกชนเป้าแล้วถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมที่ผิวเป้าซึ่งอยู่นิ่ง อะตอมที่ถูกไอออนบวกชนในลักษณะการชนแบบพลังงานต่ำจะได้รับบ่งค้ประกอบของโมเมนตัมในแนวขนานกับผิวเป้าเป็นส่วนใหญ่จึงเคลื่อนตัวออกในแนวเฉียงด้านข้าง และสามารถกระแทกอะตอมที่ผิวของเป้าให้หลุดจากผิวเป้าได้จากการชนเพียงลำดับแรก การชนกันระหว่างไอออนบวกกับอะตอมนี้เรียกว่า การชนปฐมภูมิ (Primary knock-on) ส่วนอะตอมที่ได้รับบ่งค้ประกอบของโมเมนตัมในทิศพุ่งเข้าสู่เป้าเป็นส่วนใหญ่จะเคลื่อนตัวถ่วงไปชนกับอะตอมในชั้นถัดไปและอาจจะย้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวเป้าให้หลุดออกได้ หรือทำให้เกิดการชนกันอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมเป้าสารเคลือบ จนกระทั่งทำให้อะตอมอื่นได้รับโมเมนตัม

ในทิศที่เปลี่ยนไปมากกว่า 90 องศา เมื่อเทียบกับโมเมนตัมของไอออนบวกตกกระทบ อะตอมเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ย้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวให้หลุดออกในที่สุด

#### 2.4.2 อัตราการสputtering (Sputtering yield) [21]

อัตราการสputtering คือ ปริมาณของอะตอมที่หลุดออกจากเป้าต่อปริมาณของอะตอมที่พุ่งเข้าชนเป้า โดยเป็นไปตามพลังงานของไอออนดังแสดงในสมการที่ (2.23)

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

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

โดยประสิทธิภาพของการสputtering ดังแสดงในสมการที่ 2.24

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

และค่าพลังงานที่สูญเสียของอะตอมที่เกิดการชนกันต่ออะตอม Wilson, Haggmark และ Biersack แสดงดังสมการที่ 2.25

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

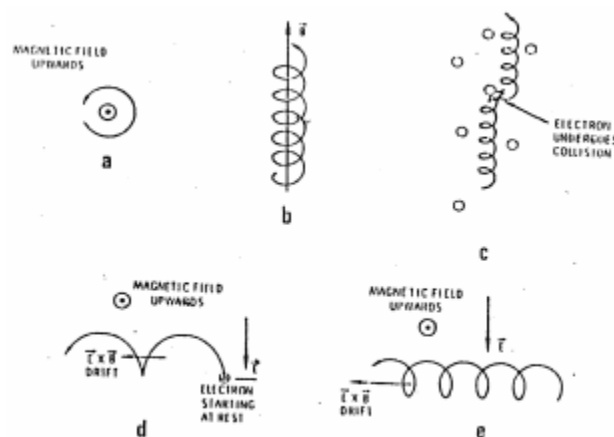
โดย  $\varepsilon$  คือ ค่าพลังงานลดทอนซึ่งแสดงดังสมการที่ 2.26

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

### 2.4.3 ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering)

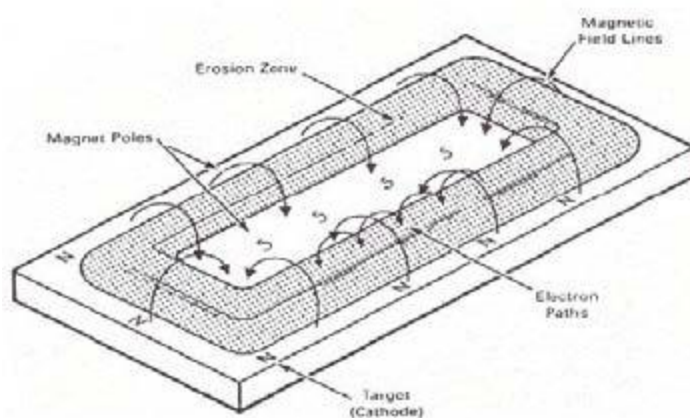
ในช่วงต้นของการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีสปัตเตอริงใช้ระบบดีซีไดโอดสปัตเตอริงซึ่งเป็นแบบที่ง่ายที่สุด โดยจัดตำแหน่งของอานอดให้อยู่ในบริเวณเนกาทีฟโกลว์ และใช้ช่วงแอมบอร์มอลโกลว์ดีสชาร์จในการเคลือบฟิล์มบาง เนื่องจากอัตราการเกิดสปัตเตอริงแปรผันตรงกับอัตราสปัตเตอริงและปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบในระบบดีซีไดโอดสปัตเตอริงสามารถทำได้โดยการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าและความดันก๊าซ โดยค่าความดันก๊าซที่ต้องใช้ในการทำงานมีค่าที่ค่อนข้างสูง ( $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  mbar) ทำให้ค่าระยะปลอดภัยการชนกับอะตอมเฉื่อยมีค่าต่ำกว่า 10 มิลลิเมตร เป็นผลให้อะตอมจากเป้าที่หลุดออกมาเกิดการชนกับอะตอมของก๊าซในระบบมาก และค่าอิมพีแดนซ์ของพลาสมามีค่าที่สูง ทำให้ค่าความต่างศักย์ที่ให้กับระบบจำเป็นต้องมีค่าสูงด้วย (อยู่ในระดับ kV) อัตราการสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มจึงมีค่าต่ำเมื่อใช้ระบบการสปัตเตอริงแบบนี้

ในการแก้ปัญหาเรื่องนี้จึงมีการใช้สนามแม่เหล็กมาช่วยทำให้ระบบเกิดการดีสชาร์จดีขึ้น โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศขนานกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้การไอออนเนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสปัตเตอริงสูงขึ้นด้วย ทำให้โอกาสในการที่อิเล็กตรอนจะไปชนและเกิดการไอออนในซิมมีค่าเพิ่มขึ้นมากกว่าระบบที่ไม่มีสนามแม่เหล็ก และค่าความดันก๊าซที่ใช้จะมีค่าต่ำกว่าความดันก๊าซที่ใช้ในระบบไดโอดดีสชาร์จโดยมีค่าความดันอยู่ในช่วงประมาณ  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-4}$  มิลลิบาร์

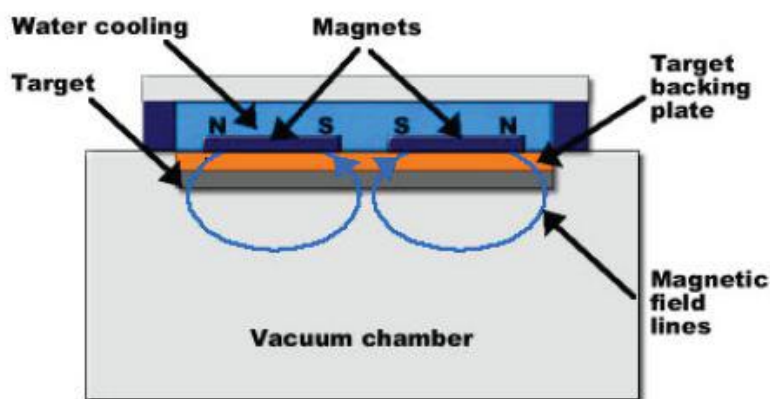


รูปที่ 2.10 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่ของ ประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาค ประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ร่วมกันในลักษณะต่างๆ [20]

ระบบสปัตเตอร์ริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) ทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลด์ดิสชาร์จเปลี่ยนไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) กระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นตั้งนี้หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ตามรูปที่ 2.10 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักในบริเวณสนามแม่เหล็ก ใกล้คาโทดและเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนตามแนวผิวหน้าของคาโทด ดังรูปที่ 2.11 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้น เป็นผลให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงและเกิดโกลด์ดิสชาร์จ ทำให้เกิดสเปซาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งสั้นกว่าระยะปลดปล่อยการชน ใน ดีซี สปัตเตอร์ริงที่ความดันสูง แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณดาร์คสเปซใน ดีซี สปัตเตอร์ริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมาก ทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงลดลง ทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซีสปัตเตอร์ริงที่ใช้ เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาแนร์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Planar Magnetron Sputtering)



รูปที่ 2.11 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก [20]

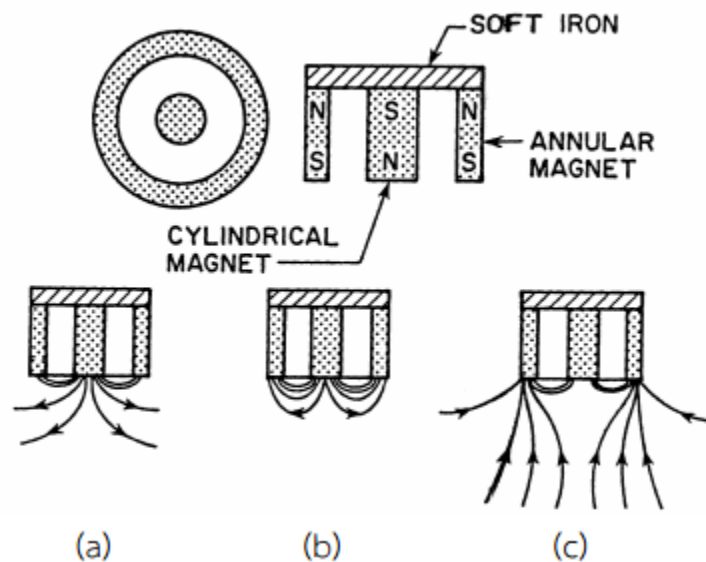


รูปที่ 2.12 ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง [20]

#### 2.4.4 ระบบเคลือบแบบอานาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง

ระบบอานาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง ได้รับการคิดค้นและตีพิมพ์เผยแพร่โดย Window และ Savvides ครั้งแรกในปี ค.ศ.1986 โดยทั้งสองพบว่าการติดตั้งแม่เหล็กที่คาโทดของระบบสปัตเตอริงปกติ นั้น หากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากกว่าหรือน้อยกว่าอีกด้านหนึ่งแล้ว สนามแม่เหล็กที่คาโทดจะมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงวัสดุรองรับนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มโดยตรง การจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือความเข้มสนามของแม่เหล็กที่ด้านในมากกว่าด้านนอก (รูปที่ 2.13 (a)) หรือกลับกัน (รูปที่ 2.13 (c)) หรือใกล้เคียงกัน (รูปที่ 2.13 (b)) ถ้าจัดแม่เหล็กตามรูปที่ 2.13 (a) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วนไอออนต่ออะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25 : 1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตามรูปที่ 2.13 (c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น ทำให้อัตราส่วนไอออนต่ออะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นคือประมาณ 2 : 1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ) ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่นำแนวคิดนี้ไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งมีทั้งที่ใช้แม่เหล็กแบบถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า หากพิจารณาเปรียบเทียบระบบสปัตเตอริง ในกรณีระบบสปัตเตอริงปกติ นั้น อิเล็กตรอนที่เกิดจากการไอออนไนซ์จะวิ่งไปจับที่อาโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสปัตเตอริงเลย ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปัตเตอริงมีประสิทธิภาพมากขึ้น จึงมีการนำอิเล็กตรอนเหล่านี้เข้ามาช่วยในกระบวนการสปัตเตอริงซึ่งทำได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วย จึงเกิดระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งสนามแม่เหล็กจะช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าคาโทดเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปัตเตอริงคงอยู่อย่างต่อเนื่อง จากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้เกิดการไอออนไนซ์อะตอม แก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำๆ ต่อเนื่องกัน ทำให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมาในปริมาณมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการสปัตเตอริงมากตามไปด้วย แต่ก็ยังมีอิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงซึ่งสามารถหลุด

นอกจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้ได้ โดยจะวิ่งเข้าหาขั้วแอโนดโดยทันที สำหรับในระบบอเนบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริงนั้น อิเล็กตรอนพลังงานสูงที่หลุดออกจากสนามแม่เหล็กจะถูกยึดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้วเคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยและเกิดการไอออไนซ์เป็นพลาสมาชุดที่สองบริเวณผิวหน้าของวัสดุรองรับ ทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่าสูงมากกว่าในระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงปกติมาก โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้จะมีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า Ion-Assisted Deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้ นั้นมีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดีมาก [22]



รูปที่ 2.13 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอเนบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริง [23]

#### 2.4.5 การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ (Reactive Sputtering)

การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ เป็นขบวนการสปัตเตอริงที่มีสารที่ใช้เคลือบ อย่างน้อย 1 ชนิด ใส่เข้าไปในระบบโดยจะอยู่ในรูปของก๊าซ หรือเป็นการเพิ่มก๊าซรีแอคทีฟเข้าไปในระบบอย่างน้อย 1 ชนิด เพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะที่ใช้ในการเคลือบ ทำให้ได้ฟิล์มของสารประกอบที่มีโลหะและชนิดของก๊าซที่ป้อนเข้าไปเป็นส่วนประกอบ เช่น สารประกอบออกไซด์ของโลหะและสารประกอบไนไตรด์ของโลหะ เป็นต้น สำหรับประโยชน์หรือข้อได้เปรียบที่ได้จาก สปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ ได้แก่

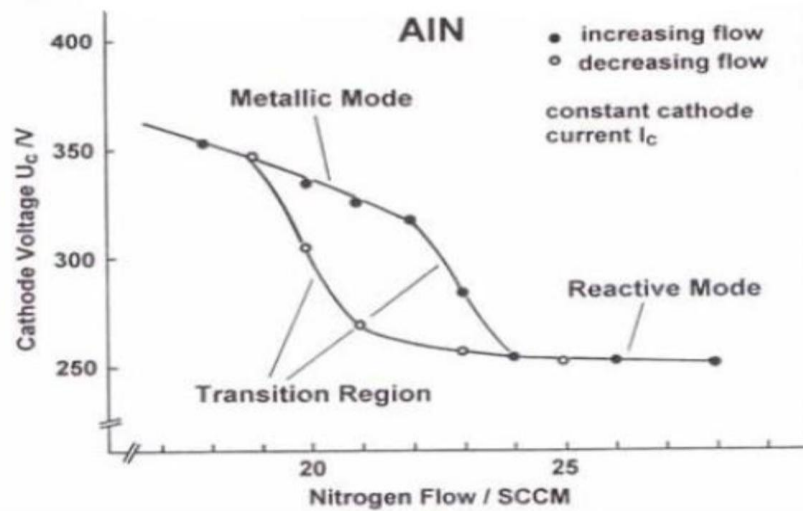
1. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนโดยการรีแอคทีฟเป้าโลหะ ซึ่งเป็นขบวนการที่สะดวกและง่าย
2. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวน โดยใช้เครื่องเคลือบฟิล์มแบบสปัตเตอริงที่มีแหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบกระแสตรงได้ แทนที่จะใช้แหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบอาร์เอฟ (RF radio frequency)

3. สามารถควบคุมขบวนการในระหว่างการเคลือบฟิล์มได้สะดวกและง่าย ทำให้ได้ฟิล์มที่มีสมบัติต่างๆตามต้องการได้

ขบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้นมีความแตกต่างจากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีไอระเหยแบบรีแอคทีฟตรง ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นของขบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้น จะเกิดขึ้นที่เป้าของโลหะที่ใช้ในการสปีดเตอริง นอกเหนือจากปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่วัสดุรองรับ เป็นผลให้โลหะ ที่เกิดปฏิกริยาแล้วนั้น ถูกสปีดเตอริงออกมาด้วย เมื่อการสปีดเตอริงที่มีส่วนผสมของก๊าซรีแอคทีฟเข้ากับสปีดเตอริงก๊าซ ในขั้นตอนของการปฏิบัติงาน สิ่งหนึ่งที่ต้องควรระวังก็คือ ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้กับอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ให้กับระบบ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันแบบไม่เป็นเชิงเส้น และขึ้นกับรูปทรงและรูปแบบของระบบที่ใช้ค่อนข้างมากรวมทั้งขึ้นกับขั้นตอนในระหว่างการปฏิบัติงานด้วย ซึ่งมาจากเหตุผลสองประการ ได้แก่ ประการแรก เมื่อฟิล์มในระหว่างการทำการสปีดเตอริงนั้นมีความอิมัตว หรือฟิล์มโลหะและก๊าซรีแอคทีฟทำปฏิกริยากันอย่างสมบูรณ์ จะทำให้ฟิล์มนั้น ประพฤติตัวคล้ายกับเป็นปั๊มที่เพิ่มเติมเข้ามาในระบบเกตเตอร์ปั๊ม (getter pump) ซึ่งจะทำให้ก๊าซ รีแอคทีฟในระบบมีจำนวนเพิ่มขึ้น แต่ถ้าฟิล์มนั้นยังไม่อิมัตวก็ทำให้ก๊าซรีแอคทีฟในระบบนั้นมีจำนวนลดลง โดยอัตราเร็วในการปั๊มของเกตเตอร์ปั๊มนั้นจะขึ้นกับอัตราในการเคลือบ ส่วนประกอบของฟิล์ม โครงสร้างฟิล์มและอุณหภูมิของฟิล์มในระหว่างการเคลือบ ประการที่สอง ปฏิกริยาที่ผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป้าสามารถเปลี่ยนอัตราการสปีดเตอริงของเป้าโลหะนั้นๆ ในระบบดีซีไดโอดนี้โลหะ ที่ใช้เป็นเป้า จะทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วย และปฏิกริยาที่เกิดขึ้นผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป้าจะมีผลต่อพลาสมา ดิสชาร์จที่เกิดขึ้นในระบบ

ค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟเป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญในระบบของการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟ ในการปฏิบัติงานจะใช้หรือบันทึกค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟก่อนที่ระบบ จะมีการทำงาน ซึ่งจะทำให้ก๊าซในสถานะสุญญากาศที่ใช้เคลือบสารอยู่ในสถานะของพลาสมาและทำให้ความดันมีค่าเปลี่ยนแปลงไป สำหรับความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟอาจใช้ค่าอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ไหลเข้าสู่สถานะสุญญากาศแทนได้เพราะค่าทั้งสองจะเป็นสัดส่วนกัน

ในการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟ มีความจำเป็นที่ต้องให้ความดันย่อยของ ก๊าซรีแอคทีฟมีค่ามากเพื่อเพิ่มอัตราการชนของก๊าซรีแอคทีฟกับฟิล์มของโลหะในขณะก่อตัว ซึ่งเป็นการเพิ่มอัตราการทำปฏิกริยาที่ผิวของสารที่ใช้เคลือบให้ได้ฟิล์มตามต้องการ แต่ขณะเดียวกันปริมาณของก๊าซรีแอคทีฟที่เพิ่มขึ้นในระบบนี้จะเข้าไปชนและทำปฏิกริยากับ เป้าโลหะซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วยนั้นมีค่าเพิ่มมากขึ้น ทำให้พื้นผิวของโลหะที่เป็นเป้าบางส่วนเปลี่ยนเป็นสารประกอบของโลหะ ซึ่งเป็นผลให้ผลลัพธ์ของอัตราการสปีดเตอริงมีค่าลดลงและปฏิกริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป้านี้ยังสามารถใช้เป็นข้อกำหนดส่วนประกอบของฟิล์มแบบต่างๆที่ต้องการ



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดกับค่าอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟ ( $N_2$ ) (Hummel and Guenther 1995) [20]

จากรูปที่ 2.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดเมื่อเปลี่ยนแปลง อัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟ ( $N_2$ ) ที่เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดยควบคุมให้กระแสดีสชาร์จ มีค่าคงที่ เมื่ออัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟมีค่าน้อย ก๊าซรีแอคทีฟจะถูกจัดออกจากกระบอก โดยเกิดเตอร์ปัมหรือฟิล์มของโลหะที่เกิดขึ้นนั่นเอง เป็นผลให้ปริมาณความดันย่อยของ ก๊าซรีแอคทีฟในภาชนะสุญญากาศมีค่าต่ำ ซึ่งการเคลือบฟิล์มในสภาวะที่อัตราการไหลของ ก๊าซรีแอคทีฟมีค่าต่ำนี้จะเป็นเคลือบฟิล์มในโหมดทำงานแบบโลหะ (metallic mode) และเมื่ออัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟมีค่าถึงขีดจำกัดค่าหนึ่งที่ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวโลหะที่วัสดุรองรับและเป้าโลหะกับก๊าซรีแอคทีฟมีความอึดตัว ก็จะทำให้ความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟในภาชนะสุญญากาศมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ไหลเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ ผลที่ตามมาก็คือ จะทำให้บริเวณผิวหน้าของเป้าโลหะเปลี่ยนเป็นสารประกอบประเภทฉนวน ซึ่งจะทำให้ขบวนการสปัตเตอริงในโหมดการทำงานแบบโลหะมีค่าลดลง และจะทำให้การสปัตเตอริงสารประกอบของโลหะลดลงตาม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป้าโลหะ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสภาพของโลหะไปเป็นสารประกอบ ซึ่งส่วนใหญ่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Target Poisoning โดยปกติแล้วการเกิด Target Poisoning จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและก๊าซรีแอคทีฟที่ใช้และขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในระหว่างเกิดการสปัตเตอริง และการลดลงของอัตราการสปัตเตอริงนี้เนื่องจากพลังงานพันธะของอะตอมในสารประกอบนี้ส่วนใหญ่มีค่าสูง และเนื่องจากมวลของไอออนของก๊าซรีแอคทีฟเหล่านี้จะมีค่าน้อยกว่ามวลของก๊าซอาร์กอนที่ใช้เป็นสปัตเตอริงไอออนปกติแล้วผิวของเป้าโลหะที่มีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิสูง จะทำให้ความต่างศักย์ดีสชาร์จและไอออนซึ่งเป็นส่วนประกอบของกระแสดีสชาร์จมีค่าลดลง แต่ในกรณีที่ใช้โลหะทอง ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิมีค่าคงที่เป็น เป้าโลหะ เนื่องจากไม่เกิดสารประกอบของออกไซด์เมื่ออัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ไม่มี

ผลต่อความต่างศักย์ดิสชาร์จและอัตราการเคลือบของฟิล์ม นอกจากนี้ยังพบว่า การลดลงของอัตราการเคลือบในกรณีใช้เป่าโลหะที่สัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิมีค่าสูงจะไม่ขึ้นกับรูปทรงทางเรขาคณิตของขั้วแคโทดที่ใช้

การที่ผิวของขั้วแคโทดสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติจากโลหะไปเป็นฉนวนนั้นจะทำให้เกิดอนุภาคพลังงานสูงซึ่งประกอบด้วยอะตอมก๊าซรีแอคทีฟ อะตอมที่สะท้อนจากผิวเป่า รวมทั้ง ส่วนที่เป็นสารประกอบที่เกิดบริเวณผิวของเป่า ที่เคลื่อนที่ไปตกเคลือบยังวัสดุรองรับ ทำให้เราสามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ก๊าซรีแอคทีฟอื่นๆ เพิ่มเข้าไปในระบบเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยากับโลหะที่ต้องการ ทำให้สามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบได้

#### 2.4.6 อาร์ เอฟ สปีดเตอริง (RF Sputtering)

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

เมื่อความถี่ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงกว่า 50 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าความดันก๊าซต่ำสุดที่ยังคงรักษาสภาพโกลว์ดิสชาร์จไว้ได้มีค่าลดลงอย่างช้าๆ และลดลงมากขึ้นเมื่อความถี่สูงในระดับเมกะเฮิร์ตซ์ แสดงถึงปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นนอกเหนือจากอิเล็กตรอนชุดที่สองที่ถูกผลิตจากผิวอิเล็กโทรด ซึ่งเป็นผลจากการที่อิเล็กตรอนสามารถรับพลังงานจากสนามไฟฟ้าความถี่สูงและไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซได้จากการที่อิเล็กตรอนรับพลังงานในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กมีความถี่สูงจากสนามและเกิดการสั่น (Oscillate) ด้วยเฟสของความเร็วต่างจากสนามไฟฟ้า 90 องศา ในสภาวะนี้อิเล็กตรอนจะรับพลังงานเฉลี่ยจากสนามเป็นศูนย์ ถ้าระหว่างช่วงการรับพลังงานของสนามอิเล็กตรอนเกิดการชนกับโมเลกุลของก๊าซ พลังงานจะถูกถ่ายเทให้กับโมเลกุลของก๊าซก่อนการรับพลังงานในช่วงลบของไซเคิล และถ้าการรับพลังงานจากสนามและการส่งถ่ายพลังงานสู่โมเลกุลของก๊าซมีความสัมพันธ์ที่เหมาะสม พลังงานจากสนามไฟฟ้าจะถูกสะสมในโมเลกุลของก๊าซและถูกเปลี่ยนเป็นการไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซแทน พบว่าเมื่อความถี่สูงขึ้นโอกาสการเกิดไอออนไนซ์เซชันจะสูงขึ้นตามไปด้วย ที่ความถี่ซึ่งที่ปริมาณการเกิดไอออนไนซ์เซชันแปรผันตามกำลังสองของความเข้มสนามไฟฟ้าสลับนี้ และเนื่องจากการดิสชาร์จที่เกิดขึ้นไม่ขึ้นกับปริมาณอิเล็กตรอนชุดที่สองจากอิเล็กโทรด แม้แรงดันไฟฟ้ามีค่าต่ำมากสามารถทำให้กระบวนการ อาร์ เอฟ โกลว์ดิสชาร์จ เกิดขึ้นได้ และความดันต่ำสุดที่รักษาสภาพ อาร์ เอฟ โกลว์ดิสชาร์จ ไว้ได้มีค่าต่ำประมาณ 0.5 มิลลิทอร์

สภาพพลาสมาที่ผลิตจากกระบวนการอาร์ เอฟ โกลด์ดิซชาร์จ จะมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกสูงกว่า ดี ซี โกลด์ดิซชาร์จ เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าไอออนมาก และสามารถเคลื่อนเข้าสู่ อิเล็กโตรด ดังนั้นกระแสส่วนใหญ่ใน อาร์ เอฟ โกลด์ดิซชาร์จ คือกระแสอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่สู่อิเล็กโตรดในแต่ละครึ่งไซเคิล คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ห่างจากผิวอิเล็กโตรดภายในระยะทาง  $L$  เมื่อเริ่มต้นไซเคิลขนาดของแอมพลิจูด

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

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

เพื่อให้การดิซชาร์จเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพระยะระหว่างอิเล็กโตรด  $d$  ควรมีค่าสูงกว่า  $2L$  มิฉะนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นจาก อาร์ เอฟ ดิซชาร์จจะถูกกวาดเข้าสู่อิเล็กโตรดทั้งหมด ในหนึ่งไซเคิลสภาพพลาสมาของอาร์ เอฟ ดิซชาร์จมีความเข้มสูงภายในระยะทาง  $d-2L$  ซึ่งห่างจากผิวอิเล็กโตรดแต่ละด้านเป็นระยะทาง  $L$  และมีปริมาณอิเล็กตรอนคงที่ปริมาณอิเล็กตรอนลดลงอย่างรวดเร็วในระยะทาง  $L$  จากผิวอิเล็กโตรด ในแต่ละครึ่งไซเคิลของการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของพลาสมามีค่าเป็นบวก แปรผันโดยตรงกับแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายเข้าสู่ขั้วอิเล็กโตรดและแปรผกผันกับความดันก๊าซภายในระบบ ไอออนที่เกิดขึ้นในพลาสมาภายในระยะทาง  $L$  จากขั้วอิเล็กโตรดใดจะวิ่งเข้าหาอิเล็กโตรดด้านนั้นด้วยสนามไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดและสเปซชาร์จที่เกิดขึ้นในแต่ละครึ่งไซเคิลลบของอิเล็กตรอน ส่วนในครึ่งไซเคิลบวกไอออนไม่ได้ถูกผลักออกจากอิเล็กโตรดเนื่องจากสภาพพลาสมาครอบคลุมมาถึงอิเล็กโตรด จึงทำให้ไอออนยังคงเคลื่อนตัวเข้าหาอิเล็กโตรดเดิมโดยเกิดการหน่วงจากสนามไฟฟ้าของพลาสมาน้อยมาก ขณะที่ไอออนถึงขั้วอิเล็กโตรด พลังงานของไอออนอาจมีค่าสูงเป็น 2 เท่าของศักย์ไฟฟ้าสูงสุดจากแหล่งกำเนิด อาร์ เอฟ การทำอาร์ เอฟ สเป็คเตอรริง ยังสามารถใช้กับการสเป็คเตอรริงสารไดอิเล็กตริกหรือฉนวนไฟฟ้าได้ในขณะที่ ดี ซี สเป็คเตอรริงทำไม่ได้ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนสารไดอิเล็กตริกในระบบ ดี ซี จะสะสมศักย์ไฟฟ้าบวกที่ผิวหน้าของฉนวนจนศักย์ไฟฟ้าเท่ากับอาโนดและทำให้กระบวนการสเป็คเตอรริงสิ้นสุดลง ส่วนระบบ อาร์ เอฟ จะพาอิเล็กตรอนเข้าสู่ผิวไดอิเล็กตริกทำให้ผิวหน้าเป็นกลางหรือเป็นลบในช่วงไซเคิลบวกเพื่อพร้อมจะเกิดกระบวนการสเป็คเตอรริงได้อีกในช่วงไซเคิลลบถัดไป

ความถี่ที่ใช้ในระบบ อาร์ เอฟ สเป็คเตอรริง คือ 13.56, 27.12, 40.68 เมกะเฮิรตซ์ ตามข้อตกลงของ International Agreement for Unlimited Radiation ซึ่งเป็นเครื่องกำเนิดที่ผลิตขึ้นในทางการค้า มีความถี่ที่ให้อัตราการไอออนไนซ์สูงและรบกวนระบบโทรคมนาคมน้อยที่สุด มี

ความสามารถทำให้เกิดกระบวนการก๊าซดิสซาร์จที่ความดัน 0.5 มิลลิทอร์และเพิ่มอัตราการสปีดเตอร์ให้สารเคลือบได้สูงถึง 20 เท่าตัวของ ดี ซี สปีดเตอร์

## 2.5 ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) [24]

ทฤษฎีการทำงานของความหนาแน่น (Density functional theory - DFT) เป็นวิธีการคำนวณทางควอนตัมที่นำมาประยุกต์ใช้ใน ฟิสิกส์ เคมีและวัสดุ เพื่อตรวจสอบโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์โดยเฉพาะที่สถานะพื้น (ground state) อนุภาคของอะตอม โมเลกุลและชั้นตอนที่มีความหนาแน่น เมื่อใช้ทฤษฎีนี้คุณสมบัติของระบบอิเล็กทรอนิกส์จำนวนมากสามารถกำหนดได้โดยการใช้ functionals ซึ่งในกรณีนี้คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ขึ้นกับพื้นที่ ดังนั้นความหนาแน่นของชื่อทฤษฎีการทำงานมาจากการใช้ฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน DFT เป็นหนึ่งในวิธีการที่ได้รับความนิยมและหลากหลายที่มีอยู่ในฟิสิกส์แบบควอนตัมฟิสิกส์เชิงคำนวณและเคมีเชิงคำนวณ ในเชิงวัสดุคุณสมบัติพื้นฐานของวัสดุนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารโดยตรง ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งในการนำโครงสร้างของวัสดุมาประยุกต์ใช้งาน สำหรับวัสดุประเภทของแข็งพลังงาน cohesive จะมีผลอย่างมาก เนื่องจากเป็นพลังงานที่จำเป็นในการแยกของแข็งออกเป็นอะตอมและเป็นอะตอมที่เป็นกลาง พลังงาน cohesive สำหรับธาตุที่เป็นของแข็งมักอยู่ในช่วงระหว่าง 1 ถึง 10 eV/atom ยกเว้นตระกูลที่เป็นแก๊สที่มีพลังงาน cohesive ต่ำๆ จุดเด่นของพลังงาน cohesive จะเป็นตัวชี้วัดความแข็งแรงของพันธะของของแข็งและสามารถนำมาใช้เพื่อระบุโครงสร้างที่สมดุลของผลึกที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากโครงสร้างที่มีพลังงาน cohesive สูงสุดจะถูกนำมาใช้งาน โดย สมการ ของ พลังงาน cohesive แสดงดังสมการที่ 2.28

$$E_{coh} = E_{solid} - \sum_A E_A^{isolated} \quad (2.28)$$

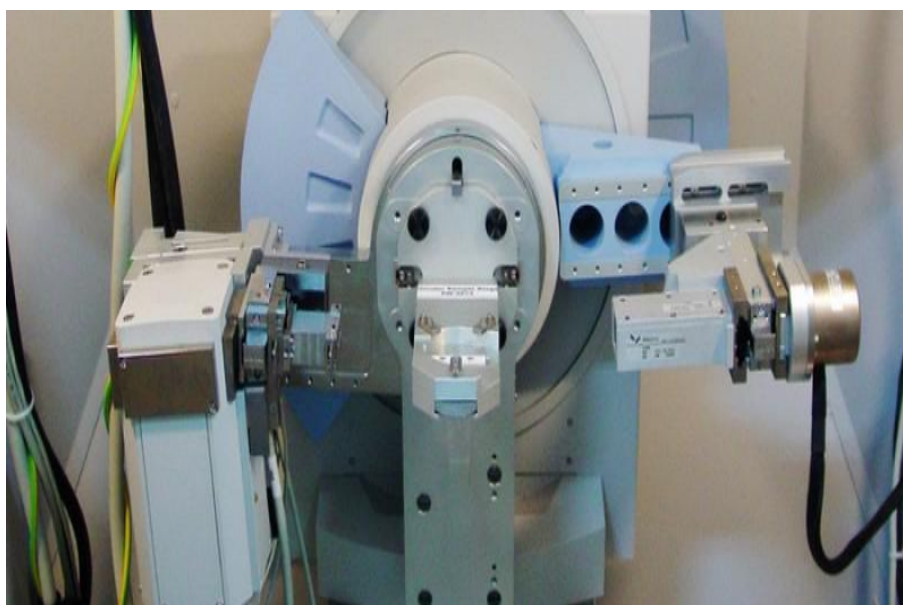
กำหนดให้	$E_{coh}$	คือพลังงาน cohesive
	$E_{solid}$	คือพลังงานของของแข็ง
	A	คืออะตอมที่แตกต่างกันของธาตุภายในพันธะ

## 2.6 เทคนิคต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย

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

เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติแบบไม่ทำลายชิ้นงาน(non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัว ของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมี

ขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะช่วยให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาคของ แต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่าง สามารถทำการวิเคราะห์หองค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้น ฟิล์มบางได้อีกด้วย

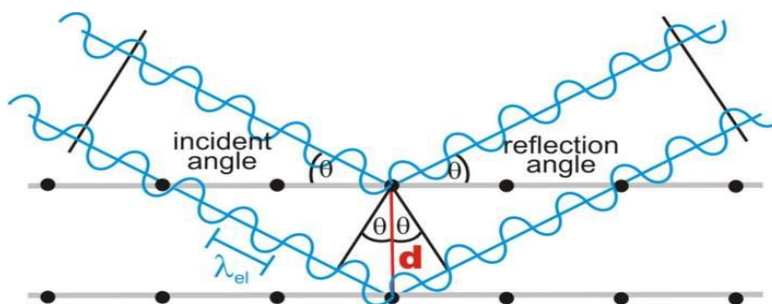


รูปที่ 2.15 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [25]

รวมถึงการจัดเรียงตัวของผลึกโดยอธิบายด้วยระนาบของแลททิซ (hkl) ก็ระนาบของมุมที่สะท้อนแตกต่างกันซึ่งเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.29)$$

โดยกำหนดให้	d	คือระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก
	$\theta$	คือมุมแบรกก์ซึ่งเกิดจากการสะท้อนของระนาบ
	n	คือจำนวนครั้งที่เกิดการเลี้ยวเบน
	$\lambda$	คือค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 2.16 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายในผลึก [25]

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณหรือองค์ประกอบของตัวอย่างที่เป็น Amorphous ได้เนื่องจากตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แต่เราสามารถให้ XRD คำนวณหา ปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนกี่เปอร์เซ็นต์ ได้โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณ ของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มาใช้เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและนำมาคำนวณหาขนาดของผลึกโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (scherrer equation) ซึ่งแสดงในสมการที่ 2.26

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.30)$$

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

### 2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) [25]

Field Emission Scanning Electron Microscope หรือ FESEM เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษา โครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิต ภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray

Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษาได้อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อได้กับอุปกรณ์หรือหัววัด อื่นๆเพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ ( Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FESEM ยังสามารถประยุกต์โดยใช้เชื่อมต่อกับชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography) Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) รุ่น JSM-7001F เป็นกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Schottky type field-emission (T-FE) มี resolution สูงถึง 1.2 nm ที่ 30 kV เหมาะสำหรับงานทางวิทยาศาสตร์กายภาพศัลยกรรมรังสีอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ง่ายต่อการใช้งานเพราะควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์



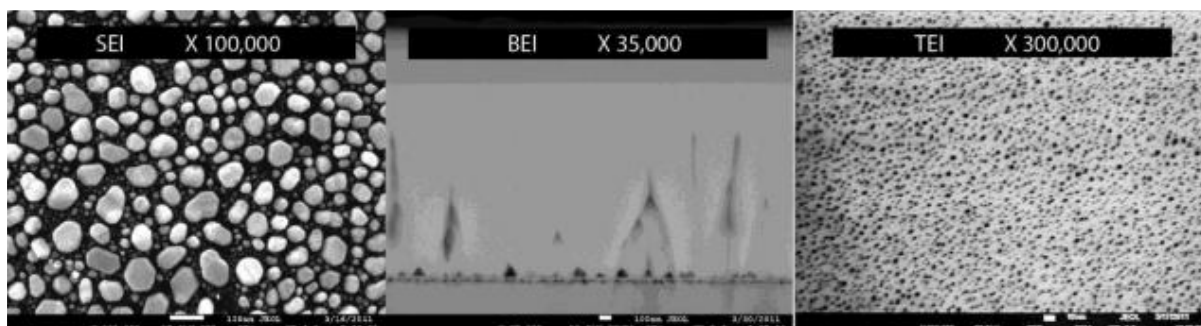
รูปที่ 2.17 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F [25]

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)

1. Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron ที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานเมื่อถูกลำอิเล็กตรอนชนมาประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) คักย์เร่ง อิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ตามประเภทของชิ้นงาน



รูปที่ 2.18 แสดงสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image (SEI), Backscattered Electron Image (BEI) และ Transmission Electron Image (TEI) ตามลำดับ [25]

สามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้กำลังขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า และยังสามารถเลือกโหมดป้องกันการสะสมของประจุบนชิ้นงานโดยใส่ความต่างศักย์ไปยังชิ้นงาน เพื่อไล่ประจุสะสม

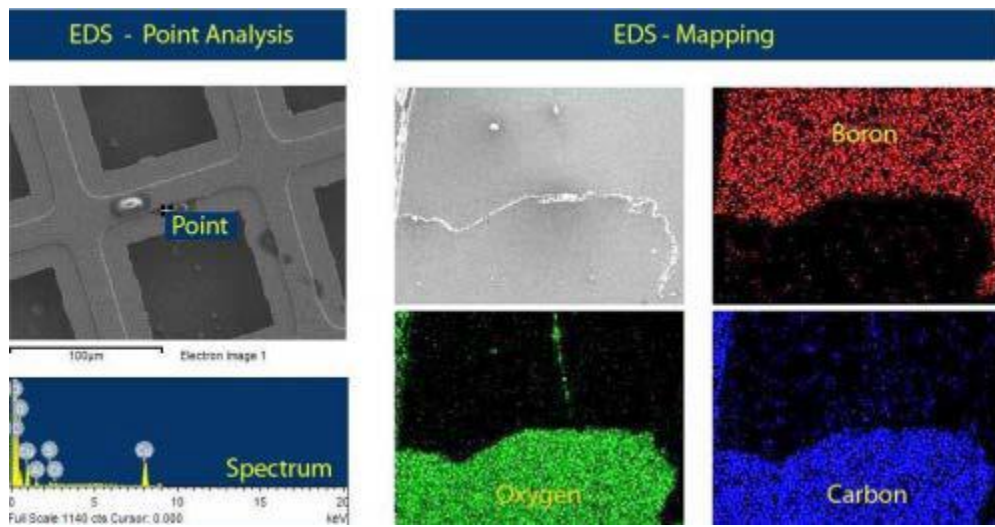
2. Backscattered Electron Image (BEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับเอาพลังงานจาก Backscattered Electron ที่สะท้อนออกจากพื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้ จึงมีความสว่างเข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (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 คักย์เร่ง อิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 เท่า นอกจาก FESEM รุ่น JSM-7001F จะสามารถใช้เป็น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่ให้ภาพตามหัววัดทั้ง สามชนิด (SEI, BEI และ TEI) ที่ติดตั้งมาพร้อมกับเครื่องแล้ว

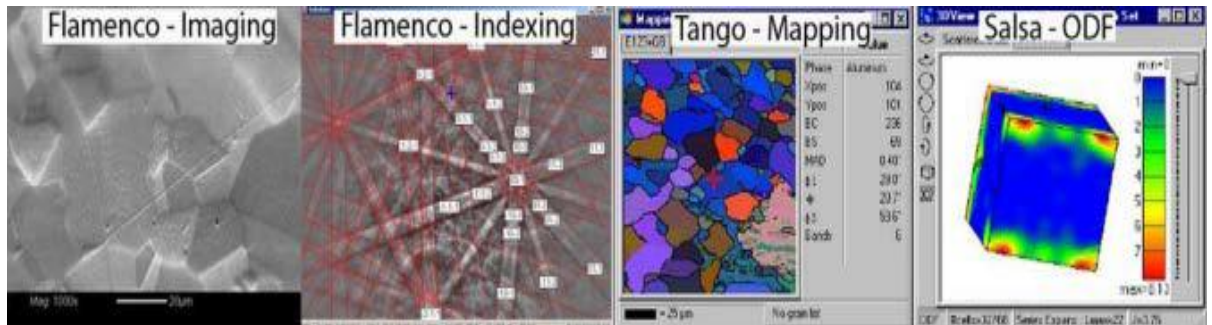
เครื่องนี้ยังได้ติดตั้งชุดอุปกรณ์พิเศษเพิ่มเติมดังนี้ 1. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ( Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของบริษัท Oxford รุ่น INCA PentaFETx3 การทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอม แล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุโดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดย แสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของ แต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ เชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 นี้มี resolution 133 eV

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 แผนที่การจัดเรียงตัวของผลึก แผนที่ขอบเขตของเกรน แผนที่ของเฟส นอกจากนี้ยังสามารถวัดขนาดของเกรนด้วยโปรแกรมนี้
5. Salsa เป็นโปรแกรมคำนวณและสร้างภาพการกระจายทางสถิติของการเรียงตัวของผลึก

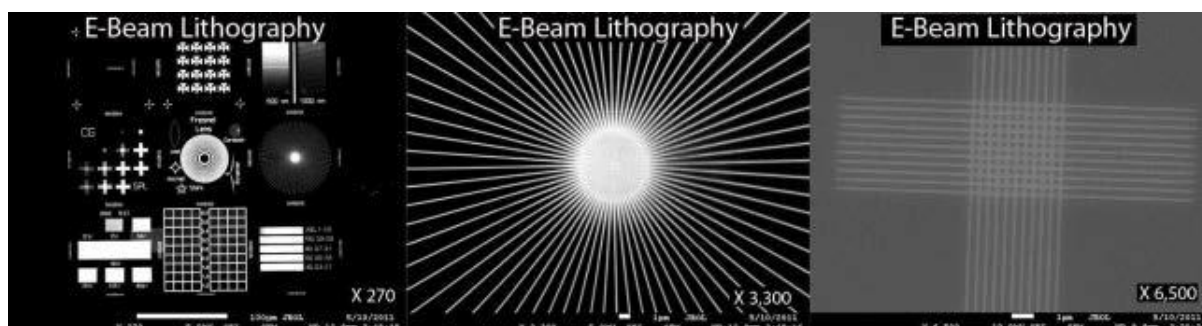


รูปที่ 2.19 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่ [25]



รูปที่ 2.20 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa [25]

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

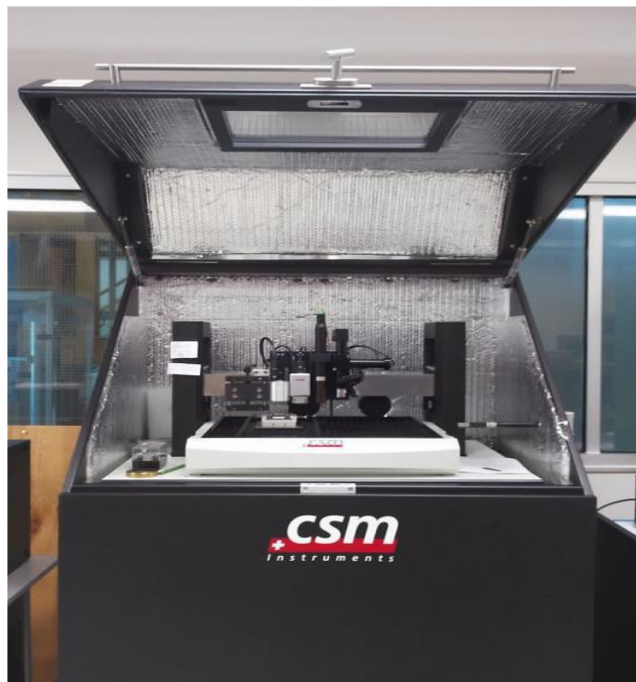


รูปที่ 2.21 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน [25]

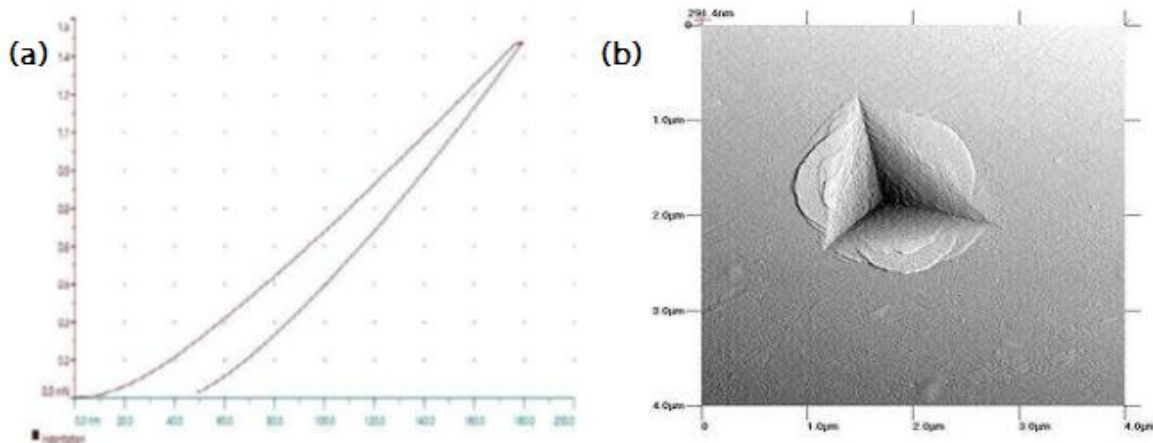
### 2.6.3 เครื่องทดสอบความแข็งของวัสดุแบบหัวกดนาโน (Nano-indentation hardness test) [26]

ความแข็งเป็นการแสดงสมบัติของวัสดุที่บ่งบอกถึงความต้านทานในการเกิดรอยกดที่พื้นผิว โดยการทดสอบความแข็งส่วนใหญ่เป็นการวัดแรงที่กระทำเทียบกับรอยกดที่เกิดขึ้นจากแรงที่กระทำนั้นด้วยกระบวนการเคลื่อนหัวกดบนวัสดุ ซึ่งเป็นการทดสอบความแข็งแบบรอยกด โดยใช้เป็นหลักการพื้นฐานของเครื่องมือวัดความแข็งแบบต่างๆ หัวกดมีทั้งที่เป็นแบบหัวบอล แบบระนาบ, แบบกรวยปลายมนหรือปิรามิด ซึ่งปกติทำจากเหล็กกล้าแข็งหรือเพชรและใช้ทดสอบภายใต้สภาวะน้ำหนักคงที่ โดยการวัดน้ำหนักที่ทำให้เกิดรอยกดตามที่กำหนดหรือวัดรอยกดที่เกิดขึ้นภายใต้แรงกระทำนั้น ในการทดสอบความแข็งในบางครั้งต้องทำการทดสอบกับวัสดุที่เล็กและบางมากๆ หรือวัสดุที่มีระดับความแข็งที่แตกต่างกันที่พื้นผิวเป็นบริเวณแคบๆ จึงจำเป็นต้องพัฒนาเครื่องทดสอบความแข็งระดับนาโนต่อไป

การทดสอบความแข็งระดับนาโนแบบรอยกด (Nano-Indentation) เป็นการแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความแข็งตามตำแหน่งต่างๆ ภายในระยะทางที่สั้นมาก การใช้หัวกดทดสอบความแข็งตามปกติ อาทิเช่น ร็อคเวลล์หรือวิกเกอร์ส จะทำให้ได้รอยกดขนาดใหญ่เกินไป ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการพัฒนาเครื่องทดสอบความแข็งที่สามารถใช้น้ำหนักเบา (น้อยกว่า 1 กิโลกรัม) กดลงบนหัวกดขนาดเล็กที่มีมิติเที่ยงตรงสูงเพื่อให้ได้รอยกดที่เล็ก ซึ่งขนาดของรอยกดบนชิ้นงานจะสัมพันธ์กับแรงกดของหัวกด พื้นที่ผิวสัมผัสของรอยกดในการทดสอบความแข็งระดับนาโน ขนาดของรอยกดจะมีขนาดเล็กเพียงไม่กี่ไมครอน และความหนาของผิวชิ้นงานจะมีผลต่อการเลือกใช้หัวกด โดยรูปทรงเรขาคณิตของหัวกดสามารถกำหนดขนาดและพื้นที่ผิวสัมผัสได้ การทดสอบความแข็งในระดับนาโน (Nano indentation test) จะถูกนำไปคำนวณ เพื่อแปลงไปเป็นสมบัติของวัสดุอย่างอื่นที่ไม่สามารถตรวจวัดได้โดยตรง อาทิเช่น ค่าความยืดหยุ่นหรือค่าความเค้นจุดครากของชั้นฟิล์มบาง เป็นต้น เมื่อเริ่มทำการทดสอบจะป้อนแรงที่ใช้สำหรับการกดด้วยอัตราการกดคงที่ จนกระทั่งถึงจุดที่กำหนด เมื่อป้อนแรงกดถึงจุดที่กำหนดจะกดค้างอยู่ประมาณ 2-3 วินาที แล้วถอนแรงกดออกด้วยอัตราเดียวกับแรงที่ใช้ในการกด ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ของแรงกด (Force) กับความลึกของหัวกด (Indentation depth)



รูปที่ 2.22 แสดงเครื่องวัดสมบัติเชิงกล Nano Indentation Hardness รุ่น NHT<sup>2</sup>



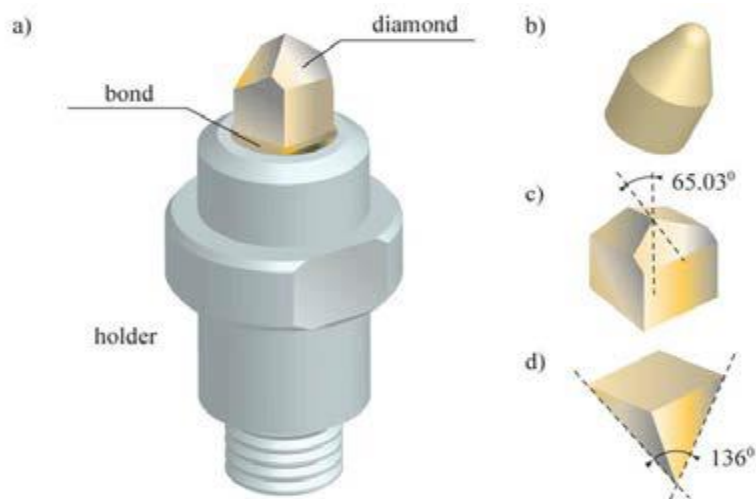
รูปที่ 2.23a แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงที่ใช้ในการกดกับความลึกของหัวกด และ 2.23b แสดงรอยที่เกิดจากการทดสอบ [27]

การใช้แรงกดผ่านหัวกดลงบนผิวของวัสดุ ส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและเกิดรอยกดลึกลงไปใวัสดุเมื่อมีแรงมากกระทำ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า เส้นโค้งการกระจัดของโพลด (Load-displacement curves) นอกจากทดสอบหาค่าความแข็งของฟิล์มบางแล้วยังสามารถหาค่าความยืดหยุ่น (Elastic modulus) ได้จากความชันของกราฟในขณะถอดแรงกดออก เส้นโค้งการกระจัดของโพลดยังสามารถใช้อธิบายลักษณะความแตกต่างของวัสดุที่นำมาทดสอบได้ การหาค่าความยืดหยุ่น (Elastic modulus) สามารถหาได้จากสมการของ Poisson's ratio

$$V_{yx} = \frac{\epsilon_t}{\epsilon_1} \quad (2.31)$$

เมื่อ	$V_{yx}$	คือ อัตราส่วนของปัวซอง
	$\epsilon_t$	คือ ความเครียดตามขวาง
	$\epsilon_1$	คือ ความเครียดตามแนวแรง

ลักษณะเส้นโค้งการกระจัดของโพลดจะเริ่มจากศูนย์ค่อยๆเพิ่มแรงที่ใช้กดมากขึ้นจนถึงแรงสูงสุดที่กำหนดและถอนแรงกดออกกลับมาที่ศูนย์เหมือนเดิม พบว่าเส้นโค้งการกระจัดของโพลดในวัสดุแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน ในวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูงเส้นโค้งการกระจัดของโพลดจะทับหรือใกล้เคียงรอยเดิมทำให้รูปร่างรอยกดกลับสู่สภาพเดิมหรือมีการสูญเสียรูปร่างเล็กน้อย แต่ในวัสดุบางชนิดเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปกับหัวกดที่ใช้ในการทดสอบ เส้นโค้งการกระจัดของโพลดมีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง เนื่องจากวัสดุนั้นมีรอยแตกหรือกดผ่านระนาบของวัสดุที่มีความแข็งต่างกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่อความลึกของรอยกดกระทันหัน ซึ่งการทดสอบความแข็งหัวกดแบบ Berkovich โดยทั่วไปจะใช้ในการวัดชิ้นงานในระดับสเกลเล็กๆ จะนิยมใช้ในการวัดความแข็งของวัสดุระดับนาโน เพราะว่าผลที่ได้จะทำให้ได้รอยกดที่มีขอบชัดเจน ดังนั้นในการวัดแบบนี้จะสามารถควบคุมความแม่นยำในการวัดได้ ค่าแรงกดของหัวกดจะมีค่าที่แน่นอนและทำให้สามารถคำนวณค่าความลึกของรอยกดได้ซึ่งหัวกดแบบ Berkovich นั้นถูกออกแบบให้มีสัดส่วนของผิวหน้าและความลึกเหมือนกับหัวกดแบบวิกเกอร์สและจะมีองศาพื้นผิวกับเส้นศูนย์กลางเท่ากับ  $65.03^\circ$  ซึ่งการทดสอบวัสดุที่มีความแข็งหลากหลายแตกต่างกันจะใช้การปรับน้ำหนักที่ใช้กด ซึ่งในการทดสอบความแข็งแบบนาโนนั้น น้ำหนักกดที่ใช้เพียงไม่กี่มิลลิกรัมและการทดสอบวัสดุที่มีความแข็งสูงจะใช้น้ำหนักกดมากเพื่อให้ได้รอยกดที่ใหญ่พอจะตรวจวัดความลึกของรอยกดได้อย่างแม่นยำ ในทางกลับกันหากวัสดุค่อนข้างอ่อนจะต้องเลือกใช้น้ำหนักกดที่น้อยเพื่อป้องกันไม่ให้หัวกดจมลึกลงไปชิ้นงานมากเกินไป



รูปที่ 2.24 หัวกดแบบ Berkovich ใช้ทดสอบความแข็งแบบรอยกดระดับนาโน [27]

สำหรับการวิเคราะห์ค่าของความแข็ง (Hardness) และค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์สามารถหาได้จากกราฟแสดงผลการทดสอบความแข็งแบบ รอยกด ซึ่งได้มีการปรับปรุงและพัฒนาโดย Oliver และ Pharr โดยแสดงความสัมพันธ์ตามสมการ ต่อไปนี้ [28]

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{P_m}{S} \quad (2.32)$$

$$A = A(h_c) = 24.56h_c^2 \quad (2.33)$$

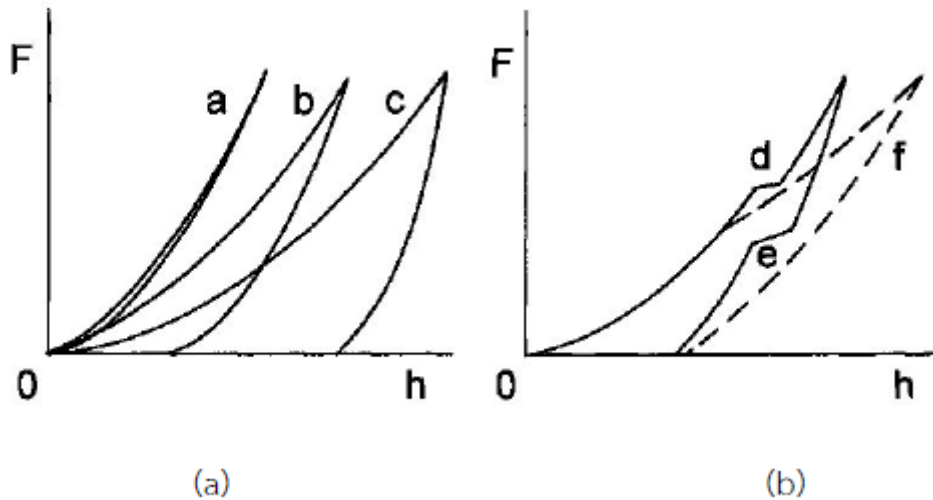
$$H = P_m / A \quad (2.34)$$

$$E_{eff} = \frac{1}{2} S \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (2.36)$$

โดยกำหนดให้

$\varepsilon$	คือค่าคงที่ของห้วกดขึ้นอยู่กับรูปทรงเรขาคณิต
$P_m$	คือค่าสูงสุดของโหลด (load) ที่ใช้ในการกด
$A$	คือค่าพื้นที่ที่กำหนด
$E_{eff}$	คือค่าประสิทธิภาพของความยืดหยุ่น ของมอดูลัส
$S$	คือค่าความแข็งที่รอยต่อ
$\nu$	คือค่าอัตราส่วนของ Poisson's (Poisson's ratio) = 0.25
$E_i$	คือค่าความยืดหยุ่นของมอดูลัส
$\nu_i$	คือค่าอัตราส่วนของ Poisson's (Poisson's ratio) ของห้วกดเพชร = 0.07



รูปที่ 2.25 แผนภาพแสดงตัวอย่างเส้นโค้งของโพลระหว่างแรงและความลึกของหัวกดของวัสดุ

เส้นโค้งของโพลระหว่างแรงและความลึกของหัวกดของวัสดุเป็น elastic - plastic ซึ่งมีลักษณะดังต่อไปนี้

(a) a คือ วัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง, b คือ วัสดุ elastoplastic แบบแข็ง, c คือ วัสดุ elastoplastic แบบอ่อน

(b) d คือ รอยแตกที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดแรงกด, e คือ การเปลี่ยนเฟสในระหว่างการปลดแรงออก และ f คือ การแยกตัวแบบพื้นเลื่อยของสารที่เคลือบลงบนพื้นผิว

โดยทั่วไปจะแบ่งประเภทของการเปลี่ยนรูปของโลหะหรือของวัสดุออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ดังนี้

1) การเปลี่ยนรูปแบบอิลาสติก (Elastic Deformation) เป็นขบวนการเปลี่ยนรูปหรือการแปรรูปแบบยืดหยุ่น คือวัสดุเมื่อมีแรงมากระทำในช่วงช่วงหนึ่งที่วัสดุนั้นๆ สามารถทนได้อยู่ได้ โดยเมื่อเราเอาแรงหรือปลดแรงนั้นออก วัสดุนั้นๆ ก็จะสามารถกลับคืนรูปให้อยู่ในสภาพเดิมได้

2) การเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก (Plastic Deformation) เป็นขบวนการเปลี่ยนรูปหรือการแปรรูปแบบถาวร คือวัสดุเมื่อมีแรงมากระทำจนถึงจุดเกินพิกัดที่จะสามารถทนอยู่ในสภาพนั้นๆ ได้อีกจนถึงขนาดเกิดการเปลี่ยนแปลง ขนาดและรูปร่างไปอย่างถาวร จนไม่อาจจะกลับคืนสู่สภาพเดิมได้ กลไกในขบวนการเปลี่ยนรูป ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นการเปลี่ยนรูปแบบถาวร (Permanent Deformation) ซึ่งมักจะเกิดจากการที่วัสดุได้รับแรงมากระทำจนเกิดการเปลี่ยนแปลงชนิดรุนแรง ถึงแม้ว่าเราจะเอาแรงนั้นออกแล้วก็ตาม มันก็ไม่สามารถจะกลับคืนสู่ในสภาพเดิมได้

#### 2.6.4 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement)

เครื่องวัดฮอลล์สามารถวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุได้โดยอาศัยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) เช่น ความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration) ชนิดของพาหะ (ชนิดพีหรือเอ็น) และค่าสภาพคล่องของพาหะ (Mobility) ซึ่งปรากฏการณ์ของฮอลล์นั้นเกิดขึ้นเมื่อกระแสไฟฟ้าไหล

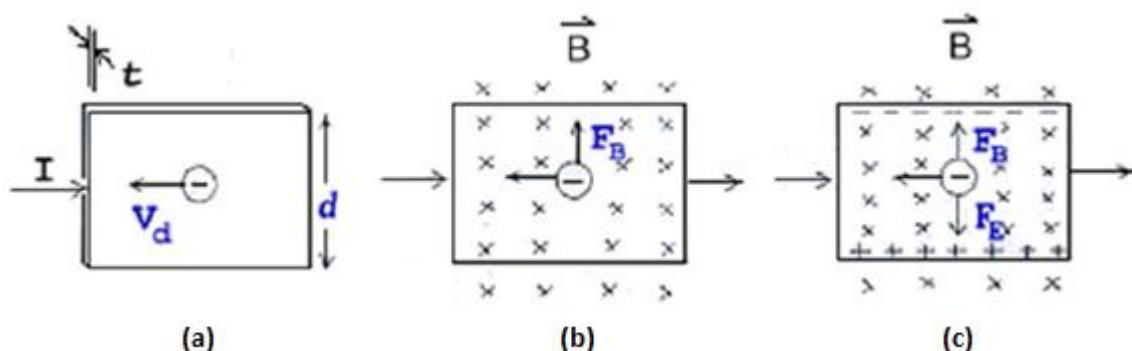
ผ่านชิ้นงานที่อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กทำให้เกิดแรงลอเรนซ์ (Lorentz force) ซึ่งจะทำให้พาหะข้างมากเคลื่อนที่ไปด้านข้างซึ่งทำให้ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้าสองจุดที่เรียกว่าศักย์ฮอลล์ (Hall voltage)

โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดค่าความต่างศักย์ฮอลล์ด้วยเครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia model HMS-3000



รูปที่ 2.26 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000

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



รูปที่ 2.27 แสดงปรากฏการณ์ฮอลล์ [29]

การเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์อธิบายได้โดยใช้รูป (a) ถึง (c) ดังนี้

รูป (a) แสดงสารกึ่งตัวนำที่มีความกว้าง  $d$  หนา  $t$  และมีกระแสไฟฟ้า  $I$  ไหลผ่านในทิศทางจากด้านซ้ายไปด้านขวา มีพาหะประจุ คือ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วลอยเลื่อน  $v_d$  ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้า  $I$  คือเคลื่อนที่จากด้านขวาไปด้านซ้าย

รูป (b) เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก  $B$  ในทิศพุ่งเข้าและตั้งฉากกับระนาบของสารกึ่งตัวนำจะเกิดแรงแม่เหล็ก  $F_B$  กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางขอบด้านบนของสารกึ่งตัวนำ

รูป (c) เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ขอบด้านบนจำนวนมาก ส่วนขอบด้านล่างจะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน

การที่มีประจุไฟฟ้าต่างชนิดกันที่ขอบทั้งสองทำให้เกิดสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามไฟฟ้าฮอลล์ ในสารกึ่งตัวนำมีทิศจากขอบด้านล่างไปขอบด้านบนสนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดแรงไฟฟ้ากระทำกับอิเล็กตรอน ซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนถูกผลักไปทางขอบด้านล่าง เมื่อแรงไฟฟ้าและแรงแม่เหล็กมีขนาดเท่ากัน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ในทิศไปทางซ้ายโดยไม่เบน สนามไฟฟ้าที่เกิดในสารกึ่งตัวนำมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์หรือโวลเตจดังนี้

$$E_H = \frac{V}{d} \quad (2.37)$$

ความต่างศักย์หรือโวลเตจที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า ความต่างศักย์ฮอลล์ หากสารกึ่งตัวนำที่วัดได้เป็นชนิดพีแสดงว่ามีพาหะข้างมากคือโฮล ขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟก็จะผลักให้โฮลเคลื่อนที่จากด้านล่างขึ้นไปด้านบนคือเคลื่อนที่เข้าหาอิเล็กตรอน และในทางตรงกันข้ามหากสารกึ่งตัวนำที่วัดได้เป็นชนิดเอ็นแสดงว่ามีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน ขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟก็จะผลักให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากด้านบนลงด้านล่างคือเคลื่อนที่เข้าหาโฮล

#### 1. แรงลอเรนซ์ (Lorentz force)

แรงลอเรนซ์ (Lorentz force) เป็นแรงที่เกิดขึ้นเนื่องจากประจุไฟฟ้าผ่านสนามแม่เหล็ก ซึ่งมีสมการดังนี้

$$\vec{F}_{Lorentz} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.38)$$

$$|F_{Lorentz}| = qvB \sin \theta \quad (2.39)$$

จะเห็นได้ว่าแรงที่เกิดขึ้นบนประจุวิ่งด้วยความเร็วผ่านสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำพบว่าทิศทางของแรงนี้กระทำบนประจุจะเป็นไปตามกฎมือขวา เนื่องจากปรากฏการณ์ของฮอลล์จะสามารถพิจารณาได้ง่ายขึ้นโดยพยายามจัดสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำให้อยู่ในแนวตั้งฉากกับทิศการเคลื่อนที่ของประจุ ดังนั้นค่าของแรงลอเรนซ์นี้จึงคำนวณได้ ดังนี้

$$F = qvB \sin 90 \quad (2.40)$$

เมื่อ	$q$	คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน
	$v$	คือ ทิศทางของประจุ
	$B$	คือ ทิศทางของสนามแม่เหล็ก

$\theta$  คือ มุมระหว่างสนามแม่เหล็กกับทิศทางของประจุ (โดยทั่วไปจะพิจารณาที่มุมตั้งฉาก)

2. ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall Coefficient) โดยค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์สามารถเขียนได้เป็น

$$R_H = \frac{V_H t}{IB} \quad (2.41)$$

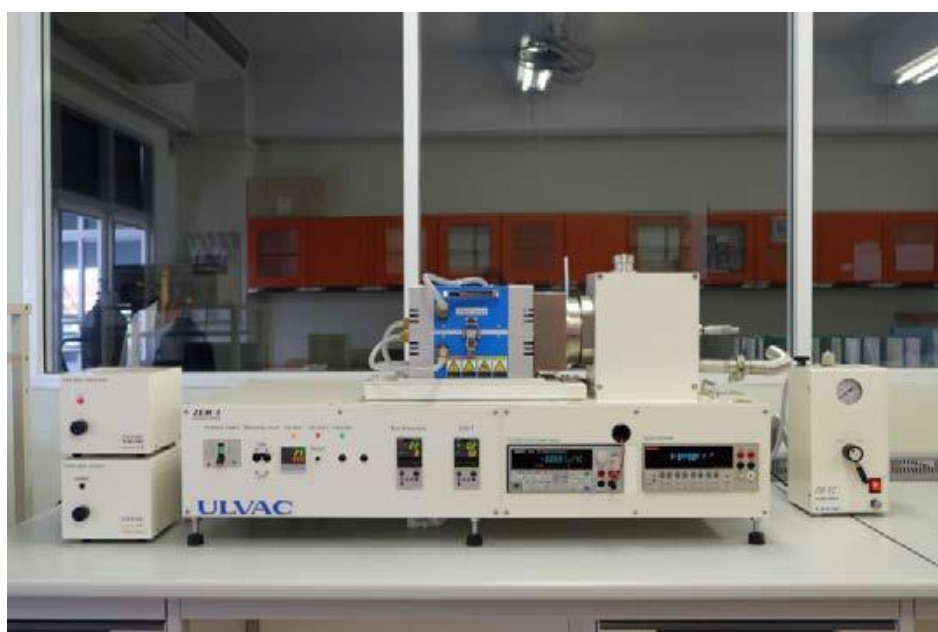
และสามารถหาค่าความหนาแน่นของพาหะได้จากสมการที่ 2.42 สำหรับพาหะชนิดเอ็นและสมการที่ 2.43 สำหรับพาหะชนิดพี

$$R_H = \frac{-1}{qn} \quad (2.42)$$

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

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

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



รูปที่ 2.28 แสดงเครื่องวัด ZEM -3 รุ่น ULVAC-RIKO

### 1. ส่วนระบบการวัดหลัก (Main Measurement Unit , Main Body )

- สามารถวัดอุณหภูมิชิ้นงานตัวอย่างจากอุณหภูมิห้อง ไปถึง 800 องศาเซลเซียส
- สามารถวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุเมื่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมียู่ในระดับคงที่
- สามารถวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยเซ็นเซอร์ 4 หัวแต่ละหัวประกอบด้วย R type Thermocouple
- สามารถใช้ซอฟต์แวร์กำหนดค่ากระแสไฟฟ้า ของชิ้นงานตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการวัดค่าความต้านทานในแต่ละจุดแตกต่างของอุณหภูมิ
- สามารถวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างได้ทั้งเมื่อมีการแตกต่างของอุณหภูมิและไม่มี ความแตกต่างของอุณหภูมิ
- มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ทรงกลมอยู่ด้านบนและด้านล่าง โดยด้านล่างมีชุดกำเนิดความร้อนติดตั้ง เพื่อให้ ความร้อนแก่ชิ้นงานตัวอย่างที่สามารถติดตั้งในแนวตั้งอยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กทรอนิกส์
- 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 ที่ประกอบด้วย Inch Tungsten Lamp มีค่า Heating Length ไม่น้อยกว่า 140 มิลลิเมตรและมีชุดสะท้อนความร้อนทำด้วยอลูมิเนียมชุบทอง
- ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการควบคุมอุณหภูมิ ความแตกต่างอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่างตามจุดที่ต้องการ

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

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

### 4. ส่วนควบคุมบรรยากาศ (Atmosphere Controller)

- มีปั๊มสุญญากาศ และชุดวาล์วที่มีอัตราการปั๊มอากาศไม่น้อยกว่า 20 ลิตรต่ออนาที และสามารถทำ ความดันต่ำสุดที่  $10^{-2}$  ทอร์ (Torr)
- มีชุดวัดค่าสุญญากาศที่มีช่วงของการวัดอยู่ระหว่าง -0.1 ถึง 0 และ 0 ถึง 0.2 MPa

## 5. ส่วนประมวลผล (Processing unit)

- มีโปรแกรมคอมพิวเตอร์สามารถป้อนค่า ชื่อชิ้นงานตัวอย่าง, ขนาด, ชนิดของthermocouple, ระยะห่างของหัวเซ็นเซอร์, อุณหภูมิที่ใช้วัดและสามารถบันทึกผลของการวัดในแบบ Text format

## 6. ระบบเครื่องทำน้ำเย็น (Water Chiller)

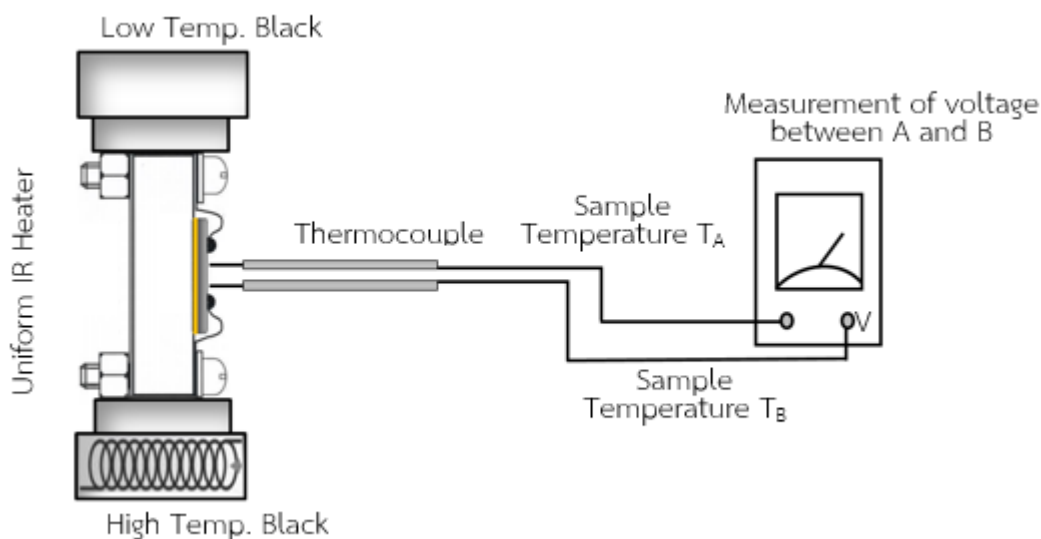
7. สามารถใช้กับน้ำหล่อเย็น ที่แรงดัน 7 ลิตรต่อนาที ระบบคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศ

(Measurement Atmosphere Unit)

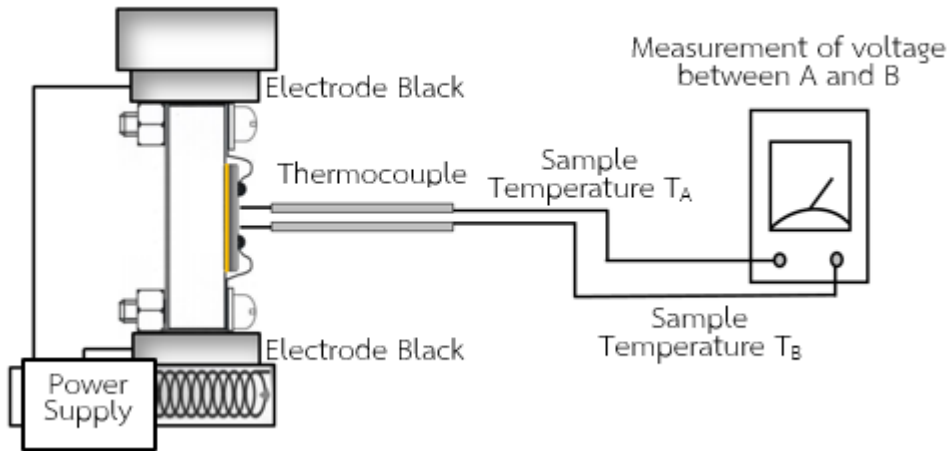
- ก๊าซฮีเลียม (Helium Gas) 9.9999%

ซึ่งหลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 จะใช้การวัดอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุแต่ละชนิดหรือที่เรียกว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient) และค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistance) ในขณะที่วัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยจ่ายกระแสคงที่ (I) กับปลายทั้ง 2 ด้านของสารตัวอย่างหลังจากนั้นจะทำการวัดค่าความต่างศักย์ ( $\Delta V$ ) ระหว่างปลายหนึ่งของสายแต่ละคู่ของเทอร์โมคัปเปิลในการวัดอุณหภูมิในด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานแสดงเป็น  $T_A$  และ  $T_B$  ซึ่งเป็นค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) ดังแสดงในรูปที่โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นขึ้นอยู่กับค่าความชันระหว่างค่าความต่างศักย์ต่อความแตกต่างของอุณหภูมิสองจุดดังแสดงในสมการที่ 2.44

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.44)$$



รูปที่ 2.29 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานจะทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ (Constant Current, I) เข้าไปแล้วทำการวัดค่าความต่างศักย์ของสองจุดที่  $V_A$  และ  $V_B$  ( $\Delta V$ ) ดังแสดงในรูปภาพที่ 2.30



รูปที่ 2.30 แสดงไดอะแกรมของการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง

ในการคำนวณค่าความต้านทาน ( $R$ ) และสภาพต้านไฟฟ้า ( $\square$ ) จะนำกฎของโอห์ม (Ohm's law) มาใช้โดยพิจารณาค่าความยาวระหว่างโพรบ (probe) สองอัน (L) และพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน (A) ดังแสดงในสมการที่ 2.45, 2.46 และ 2.47

$$V = IR, I_{ref} = I_{sample} \quad (2.45)$$

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.46)$$

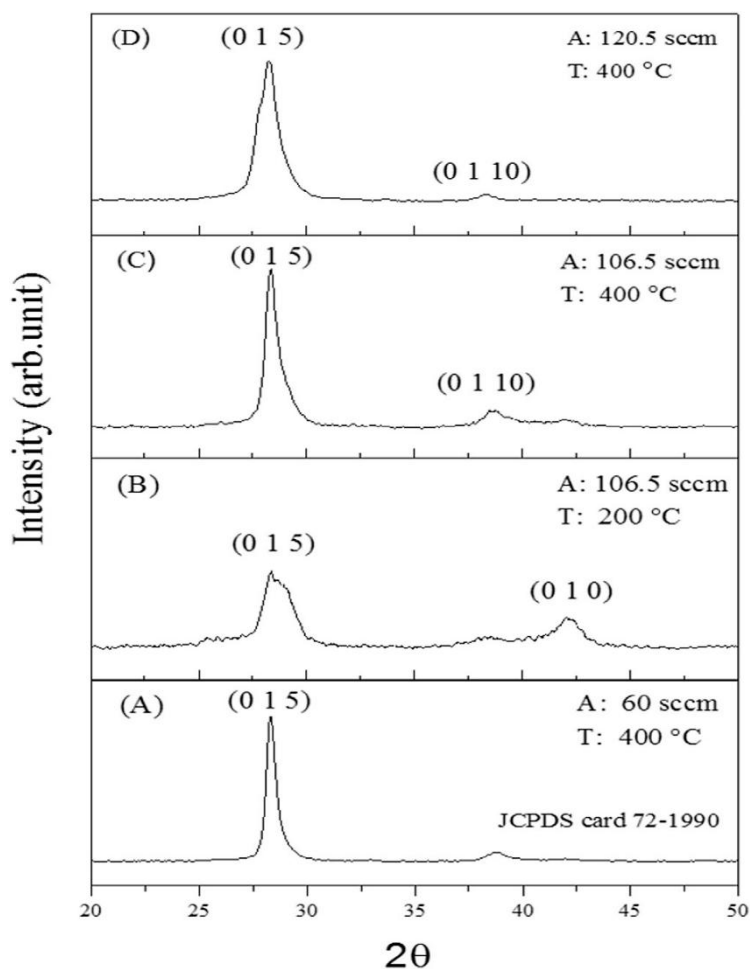
$$\rho_{sample} = \frac{R_{sample} \times L_{sample}}{A_{sample}} \quad (2.47)$$

## 2.7 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

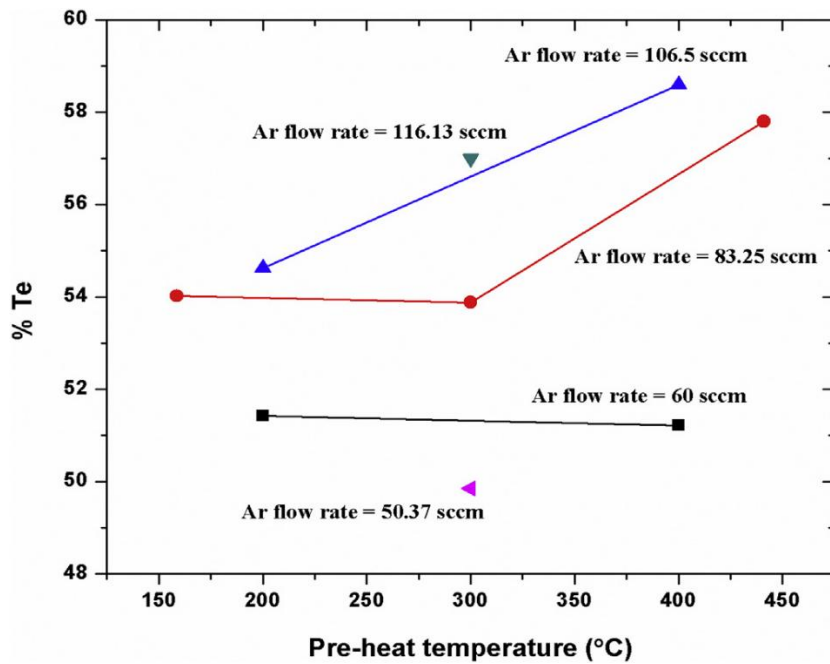
วิธีการในการเตรียมบิสมีทเทลลูไรด์ให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางที่ได้รับความนิยมคือวิธีการสปัตเตอริงซึ่งการสปัตเตอริงนั้นมีทั้งเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง, เทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งได้ทำการศึกษาทั้งสองเทคนิคว่าเทคนิคใดส่งผลต่อสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกมากที่สุด โดยในงานวิจัยของคุณ A. Sharmistha และคณะทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เท่ากับ  $16.5 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [30] และงานวิจัยของคุณ C.N. Liao และคณะได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เท่ากับ  $6 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [31] ซึ่งงานวิจัยของคุณ A. Sharmistha ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง นอกจากเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกแล้วยังมีค่าพารามิเตอร์ในการสปัตเตอริง เช่น การควบคุมความดันในขณะที่ทำการสปัตเตอริง (sputtering pressure) การให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับในขณะที่ทำการสปัตเตอริง (temperature of substrate) การให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับก่อน

ทำการสัปเดตเตอริง(pre-heat substrat) และการนำไปอบด้วยความร้อนหลังจากการสัปเดตเตอริง (post-annealing) แต่งานวิจัยที่ใช้เทคนิคการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับในขณะที่ทำการสัปเดตเตอริง และการนำไปอบด้วยความร้อนหลังจากการสัปเดตเตอริงส่งผลให้เทลลูเรียมนั้นเกิดการระเหยออกไป โดยมีงานวิจัยที่ได้ทำการทบทวนวรรณกรรมดังนี้

งานวิจัยของคุณ Tanakorn และคณะได้เตรียมฟิล์มบาง  $Sb_2Te_3$  โดยเตรียมลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมมิตมีความหนา 0.025 nm และมีขนาด  $2.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$  ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสัปเดตเตอริง และใช้เป่าสารสำเร็จรูป  $Sb_2Te_3$  มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว ใช้กำลังไฟฟ้าในการสัปเดตเตอริงที่ 45 วัตต์เพื่อควบคุมความหนาที่ 500 nm ก่อนทำการสัปเดตเตอริงให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับโพลีอิมมิตในช่วง  $150 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$  และควบคุมอัตราการของอาร์กอนไอออนในช่วง  $50 - 120 \text{ sccm}$ .

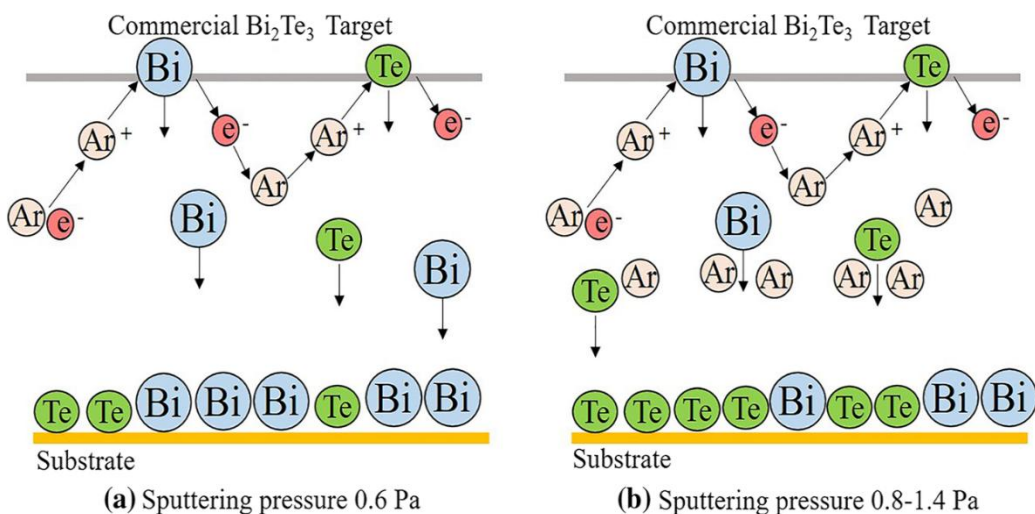


รูปที่ 2.31 แสดงระนาบของ  $Sb_2Te_3$  ที่เงื่อนไขต่างๆ [10]

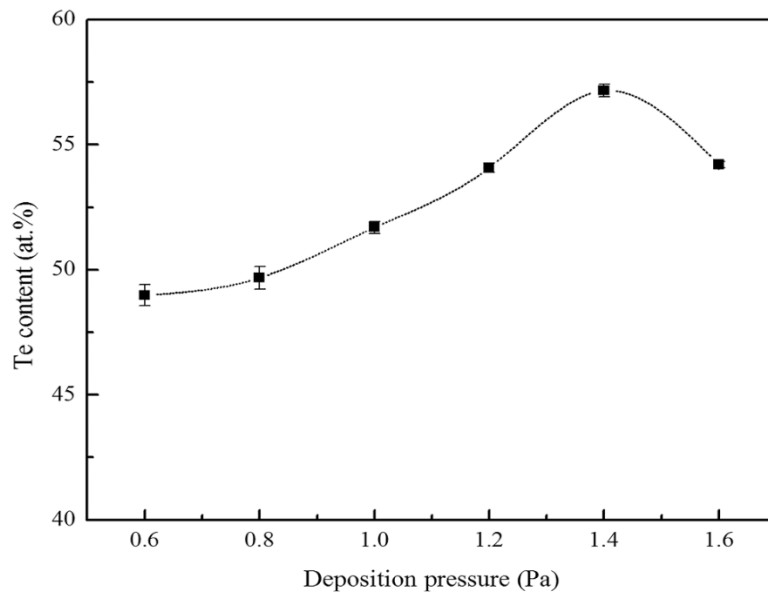


รูปที่ 2.32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ของ Te ต่อความร้อนที่ใช้กับวัสดุรองรับ [10]

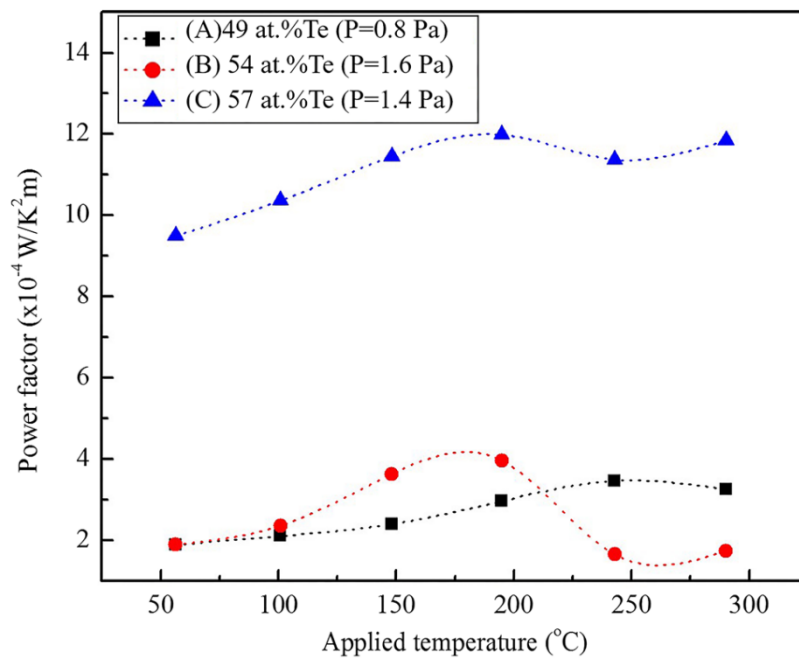
งานวิจัยของคุณ Pilaiporn และคณะได้เตรียมฟิล์มบาง  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมมิดซึ่งเคลือบโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ใช้เป้า  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้วและมีความบริสุทธิ์ 99.9% มีระยะห่างระหว่างเป้าสารกับวัสดุรองรับเท่ากับ 50 mm. ทำการควบคุมความดันในขณะที่ทำการสปัตเตอริงตั้งแต่ 0.6 Pa ถึง 1.6 Pa ในรูปภาพที่ 2.34 แสดงให้เห็นว่าเมื่อค่าความดันสูงขึ้นทำให้ปริมาณของอาร์กอนไอออนสูงขึ้นและขีดขวางการตกของอะตอมของ Bi ที่มีขนาดใหญ่กว่า Te จึงทำให้ปริมาณอะตอมของ Te ที่ตกลงสู่วัสดุรองรับมีค่าสูงกว่า Bi และส่งผลต่อค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์ที่มีค่าสูงสุดที่ค่าความดัน 1.4 Pa ดังแสดงในรูปที่ 2.33a และ 2.33b



รูปที่ 2.33a แสดงอัตราการตกของ Bi และ Te ที่ความดันที่ใช้ในการสปัตเตอริงที่ 0.6 Pa และ 2.33b แสดงอัตราการตกของ Bi และ Te ที่ความดันที่ใช้ในการสปัตเตอริงที่ 0.8 – 1.4 Pa [9]



รูปที่ 2.34 แสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์ Te ต่อค่าความดันที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม [9]

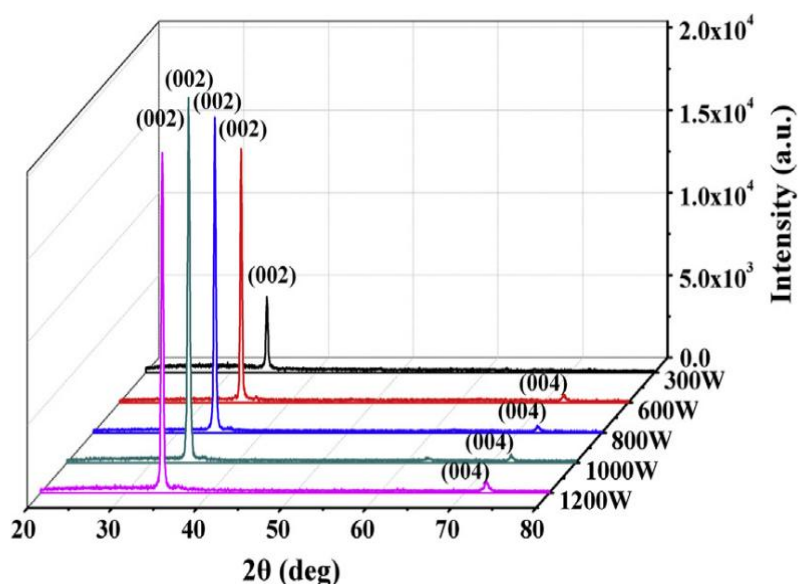


รูปที่ 2.35 แสดงค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของความดัน 0.8, 1.4 และ 1.6 Pa [9]

จากการศึกษางานยังไม่มีงานวิจัยใดที่ทำการปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริง (sputtering power) ซึ่งงานวิจัยส่วนใหญ่จะกำหนดเป็นค่าคงที่ โดยมีงานวิจัยด้านฟิล์มบางที่ทำการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงต่อคุณสมบัติของฟิล์มบาง AZO

งานวิจัยของคุณ Hong-Biao Zhou และคณะได้เตรียมฟิล์มบาง AZO ลงบนซิลิกอนด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริงโดยใช้เป้าเป็นลักษณะสี่เหลี่ยม 75 mm x 450 mm ควบคุมความดัน

ในขณะที่ทำการสเปกตรัมที่เท่ากับ 0.65 Pa. และใช้ความถี่เท่ากับ 13.56 MHz. ในการปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มโดยการควบคุมกำลังไฟฟ้าขณะทำการสเปกตรัมในช่วง 300 – 1200 วัตต์ พบว่าเมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนถึง 1000 วัตต์ส่งผลให้ระนาบของฟิล์ม (002) มีค่าสูงขึ้นและมีค่าลดลงเมื่อกำลังไฟฟ้าสูงกว่า 1000 W ซึ่งเมื่อคำนวณขนาดของเกรนจะมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 31.3 ถึง 33.1 nm ซึ่งส่งผลต่อสภาพต้านทานไฟฟ้าที่มีค่าลดลงเมื่อมีค่าความเป็นผลึกสูงขึ้นโดยมีค่าต่ำสุดที่  $2.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$



รูปที่ 2.36 แสดงระนาบของ XRD และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปกตรัม [32]

จากการศึกษางานวิจัยของคุณ Hong-Biao Zhou พบว่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปกตรัมส่งผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางและยังไม่มีงานวิจัยใดของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเทคนิคการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปกตรัมซึ่งส่วนใหญ่จะกำหนดให้เป็นค่าคงที่ จึงทำการศึกษาเพื่อหาช่วงของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปกตรัมสำหรับการทำวิจัยดังนี้

งานวิจัยของคุณ A. Sharmistha และคณะได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์โดยเคลือบลงบนกระจกในขณะที่ทำการสเปกตรัมควบคุมความดันที่ 6 mbar. และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปกตรัมเท่ากับ 50 W และนำไปเข้ากระบวนการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $16.5 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [30]

งานวิจัยของคุณ Q. Jin และคณะได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ซึ่งมีขนาดของเป้าเท่ากับ 4 นิ้วโดยเคลือบลงบนซิลิกอนที่มีความหนาขนาด 300 nm. โดยใช้ความดันในขณะที่ทำการสเปกตรัมเท่ากับ  $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ . และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปกตรัมเท่ากับ 40 W ซึ่งมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $6.0 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [33]

งานวิจัยของคุณ H. Huang และคณะได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์โดยเคลือบลงบนกระจกควอartzที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง  $20 \times 10 \text{ nm}^2$  โดยใช้ความดันในขณะทำการสปัตเตอริงเท่ากับ  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ . และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ  $20 \text{ W}$  และนำไปเข้ากระบวนการอบด้วยความร้อนในช่วงอุณหภูมิ  $100\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $1$  ชั่วโมง ซึ่งมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $3.0 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [34]

งานวิจัยของคุณ K. Agarwal และคณะได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์โดยเคลือบลงบนกระจกขนาด  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  โดยใช้ความดันในขณะทำการสปัตเตอริงเท่ากับ  $7.5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ  $20 \text{ W}$  โดยขณะทำการสปัตเตอริงทำการให้ความร้อนแก่ตัววัสดุรองรับที่อุณหภูมิห้อง  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  และ  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  ซึ่งมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $1.6 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [35]

งานวิจัยของคุณ Z. Zeng และคณะได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์เคลือบลงบนกระจกโดยใช้ความดันในขณะทำการสปัตเตอริงเท่ากับ  $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ . และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ  $25 \text{ W}$  และนำไปเข้ากระบวนการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $12$  ชั่วโมง ซึ่งมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ  $9.6 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [36]

## บทที่ 3

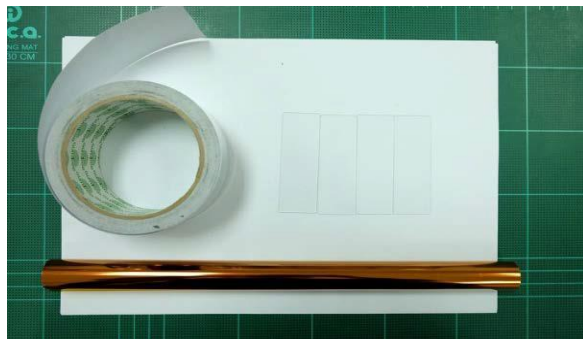
### วิธีการดำเนินการวิจัย

วิธีการดำเนินการวิจัยจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ 1. การเตรียมวัสดุรองรับซึ่งวัสดุที่เลือกใช้คือโพลีอิมมิด (Kapton®) 2. การปลูกฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง 3. การวิเคราะห์ผลการวิจัย

#### 3.1 การเตรียมวัสดุรองรับโพลีอิมมิด

ในการเลือกวัสดุรองรับโพลีอิมมิด (Kapton®) เนื่องจากเป็นวัสดุรองรับที่สามารถบิดงอได้ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานกับแหล่งความร้อนได้มีประสิทธิภาพและมีการนำความร้อนที่ต่ำ ( $0.12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) เหมาะสำหรับการนำมาใช้กับเทอร์โมอิเล็กทริก มีความเสถียรทางความร้อนรวมถึงมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับบิสมีทเทลลูไรด์ ( $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [2]

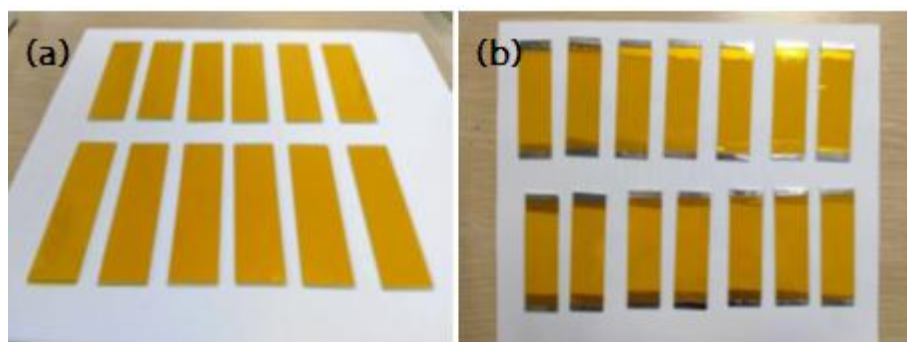
1. อุปกรณ์สำหรับการเตรียมวัสดุรองรับโพลีอิมมิด



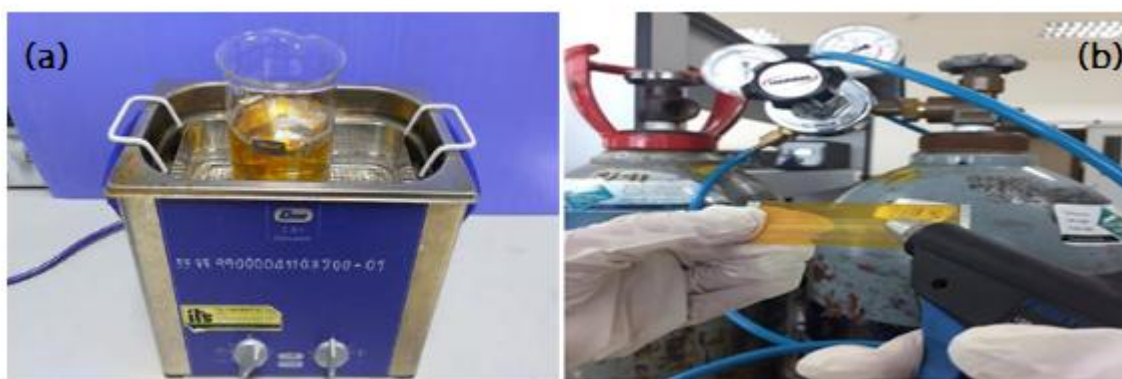
รูปที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์สำหรับการเตรียมวัสดุรองรับโพลีอิมมิด 1. เทปอลูมิเนียม 2. กระจกสไลด์ 3. แผ่นโพลีอิมมิด

2. ขั้นตอนการเตรียมวัสดุรองรับโพลีอิมมิด

1. ตัดแผ่นโพลีอิมมิดให้มีขนาดเท่ากับขนาดของกระจกสไลด์ ( $25.4 \times 76.2 \text{ mm.}$ )
2. นำแผ่นโพลีอิมมิดที่ตัดแล้วมาติดกับกระจกสไลด์ โดยใช้เทปอลูมิเนียมยึดติดทั้งสองด้านเพื่อยึดให้แผ่นโพลีอิมมิดมีความเรียบและสม่ำเสมอเท่ากับทั้งแผ่น
3. ทำความสะอาดเพื่อล้างสิ่งสกปรกบนผิวหน้าของโพลีอิมมิดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาทีและนำมาเป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 3.2a แผ่นโพลีอิมิตที่มีขนาดเท่ากับกระจกสไลด์ 3.2b แผ่นโพลีอิมิตที่ติดกับกระจกสไลด์แล้ว

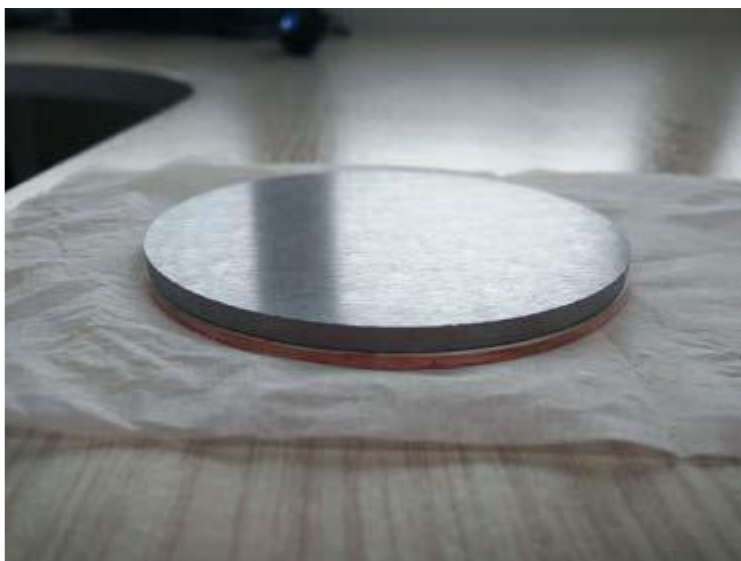


รูปที่ 3.3a การทำความสะอาดวัสดุรองรับโพลีอิมิตด้วยเครื่องอัลตราโซนิก 3.3b เป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

### 3.2 การปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยเทคนิคซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์เพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงโครงสร้างของผลึก สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงกล และคุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก ต่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงซึ่งอยู่ในช่วง 50 – 70 วัตต์ ซึ่งมีขั้นตอนการดำเนินการดังต่อไปนี้

1. นำวัสดุรองรับโพลีอิมิตที่ทำความสะอาดแล้ววางลงบนจานใส่แผ่นรองรับในห้องเคลือบ (chamber) โดยให้ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับห่างกัน 5 cm. ตรวจสอบตำแหน่งของเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน ในที่นี้ใช้เป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ความบริสุทธิ์ 99.9% มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้วและมีความหนา 0.125 นิ้ว
2. เมื่อใส่ชิ้นงานและติดตั้งทุกอย่างครบแล้ว ต่อมาทำการสร้างสภาวะสุญญากาศในห้องเคลือบ โดยเปิดสวิทช์ไปสถานะ ON จากนั้นใช้เครื่องสูบล้างสุญญากาศ (Rotary pump) บั๊มจนให้ความดันภายในห้องเคลือบมีค่าประมาณ  $4 \times 10^{-2}$  mbar และในขณะนั้นต้องลดความดันเครื่องสูบล้างสุญญากาศแบบ-



รูปที่ 3.4 แสดงภาพเป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ความบริสุทธิ์ 99.9% มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้วและมีความหนา 0.125 นิ้ว

ไอน้ำมันให้มีค่าประมาณ  $6 \times 10^{-1}$  mbar โดยทำการกดวาล์ว RV (Roughing Valve) สลับกับ BV เพื่อลดความดัน

3. ขั้นตอนต่อมาคือการทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากฝุ่นละอองและออกไซด์โดยการสปัตเตอร์ (pre-sputtering) ที่ระดับความดันก๊าซอาร์กอน  $1.3 \times 10^{-2}$  mbar ใช้กำลังไฟฟ้า 50, 60 และ 70 วัตต์เป็นเวลา 5 นาที

4. ขั้นตอนต่อมาทำการให้ความร้อนแก่ตัววัสดุรองรับที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 15 นาที



รูปที่ 3.5 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ

5. ทำการเปิดชัตเตอร์ (shutter) เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ใช้เวลาในการเคลือบแบบต่อเนื่อง 6 นาที

6. หลังจากทำการเคลือบเสร็จแล้วให้ปิดแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ (chamber) และรอให้ชิ้นงานที่เคลือบเย็น ตัวก่อนเปิดห้องเคลือบ จึงนำชิ้นงานออกมา

ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์

ตัวแปร	ค่าที่กำหนด
เทคนิคในการเคลือบฟิล์ม (Technique)	DC magnetron sputtering
ความดันพื้น (Base Pressure)	$2.7 \times 10^{-5}$ mbar
ความดันขณะทำงาน (Working Pressure)	$1.3 \times 10^{-2}$ mbar
ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ	50 mm.
การให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับก่อนทำการเคลือบ (Pre-heat Substrate)	400 ° C, 15 min.
กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ (Sputtering Power)	50 W, 60 W, 70 W
เวลาในการเคลือบ (Sputtering time)	6 min.

ตารางที่ 3.2 แสดงข้อมูลการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์

Sputtering Power (Watt)	Working Pressure (mbar)	Current (A)	Voltage (V)	Time (min.)
50	$1.3 \times 10^{-2}$	0.19	267	6
60	$1.3 \times 10^{-2}$	0.23	258	6
70	$1.3 \times 10^{-2}$	0.26	267	6



รูปที่ 3.6 แสดงระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

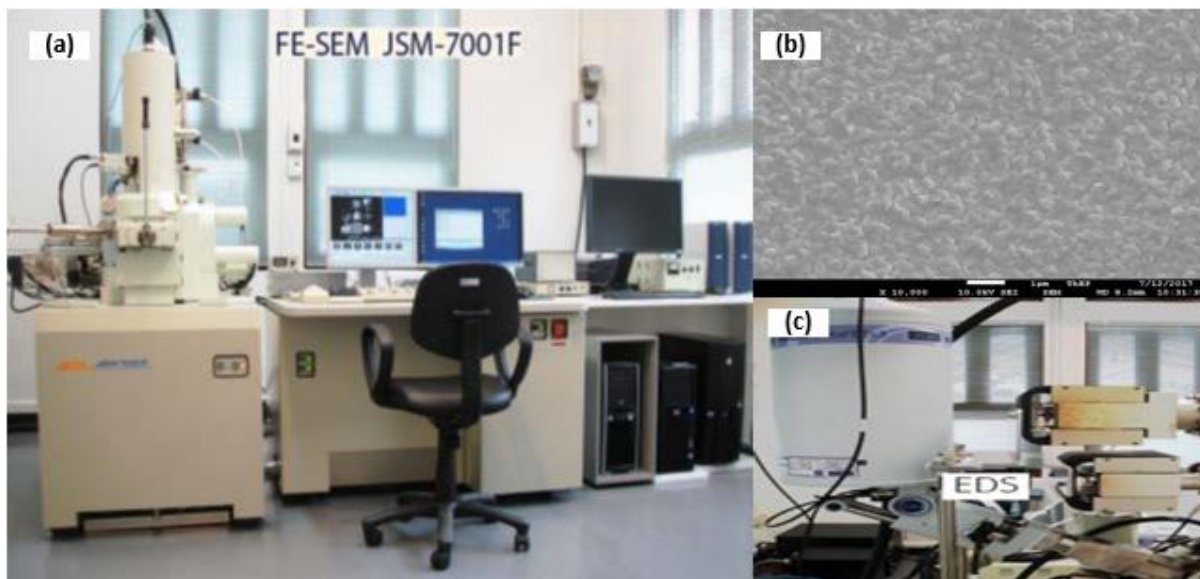
### 3.3 การวิเคราะห์ผลการวิจัย

การวัดสภาพพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มบิสมัทเทลลูไรด์รวมถึงการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FE-SEM, JSM-7001F) ร่วมกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ตามลำดับ หลังจากนั้นนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มโดยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD, PANalytical-EMPYREAN) และนำมาวัดค่าความหนาแน่นของพหุสภาวะ สภาพคล่องของพหุสภาวะและค่าสภาพนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค Van der Pauw ร่วมกับเครื่องวัดโดยอาศัยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Ecopia, HMS3000) และสุดท้ายวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีbeck และค่าสภาพนำไฟฟ้าในช่วงของอุณหภูมิห้องจนถึง 300 °C ด้วยเครื่อง ZEM-3 (ULVAC-RIKO)

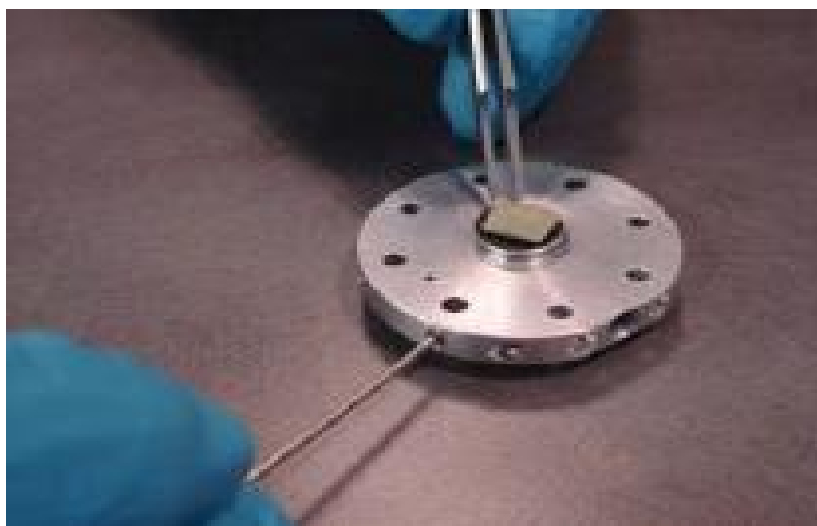
#### 3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning micro Electron Microscope) และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-rays Spectrometer)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงรุ่น JSM-7001F ดังแสดงดังรูปที่ 3.7 (a) เพื่อวิเคราะห์ลักษณะบริเวณพื้นผิว พื้นภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มด้วยกำลังขยายในช่วง 20,000 – 50,000 เท่า โดยใช้หัววัด Secondary Electron Detector แล้วถ่ายภาพออกมาในโหมด Secondary Electron Image ดังแสดงในรูปภาพที่ (b) และเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ดังแสดงในรูปภาพที่ (c) เพื่อศึกษาการกระจาย

ตัวของพลังงานและปริมาณของธาตุและบ่งบอกว่าในฟิล์มประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างพร้อมทั้งระบุสัดส่วนและปริมาณของธาตุ



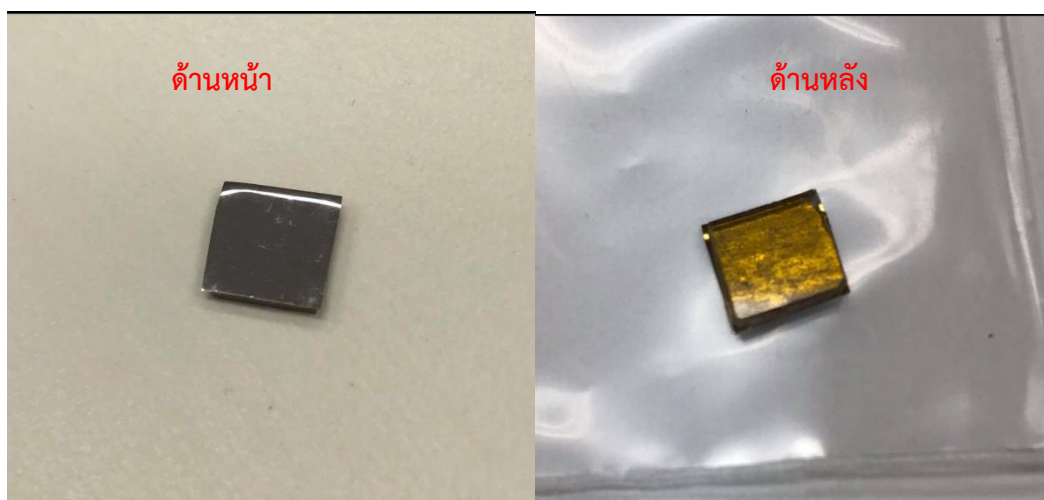
รูปภาพที่ 3.7a FE-SEM รุ่น JSM-7001F 3.7b ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวด้วย FE-SEM 3.7c EDS รุ่น INCA PentaFETx3



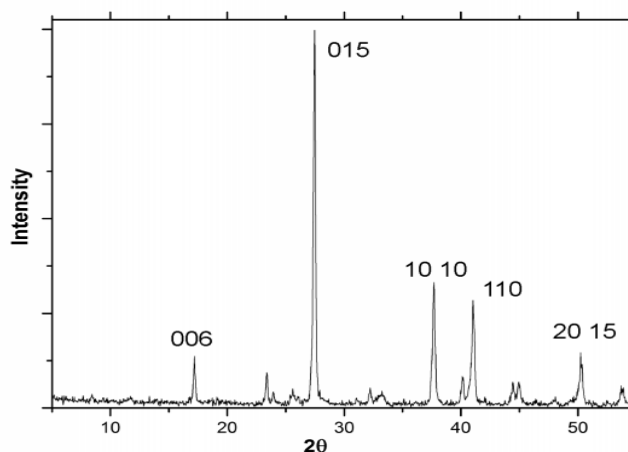
รูปที่ 3.8 แสดงการติดตั้งงานสำหรับการวัดด้วยเครื่อง FE-SEM

### 3.3.2 เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray diffraction)

ในงานวิจัยนี้ได้นำฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ไปวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์รุ่น PANalytical-EMPYREAN โดยใช้รังสีเอ็กซ์  $\text{CuK}\alpha$  ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นเท่ากับ  $1.514 \text{ \AA}$  ที่ตำแหน่งของ  $2\theta$  อยู่ในช่วง  $10 - 80$  องศา อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายในผลึกของฟิล์มที่เกิดการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆและใช้ Detector เป็นตัวรับสัญญาณ การเตรียมชิ้นงานสำหรับการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์คือตัดชิ้นงานให้ได้ขนาด  $1 \text{ cm.} \times 1 \text{ cm.}$  ติดลงบนกระจกสไลด์ด้วยกาวสองหน้าดังแสดงในรูปที่ 3.9 โดยรูปที่ 3.10 แสดงตัวอย่างผลของการวัดฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์



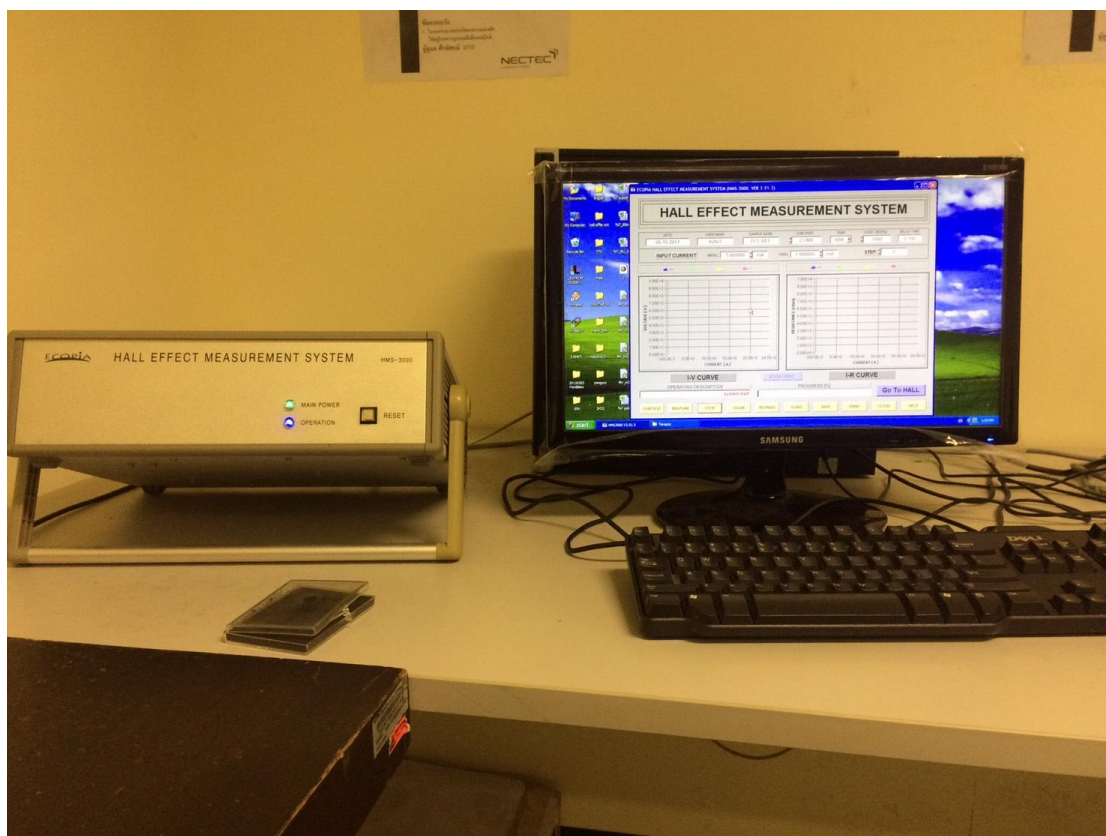
รูปที่ 3.9 แสดงการเตรียมชิ้นงานสำหรับการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



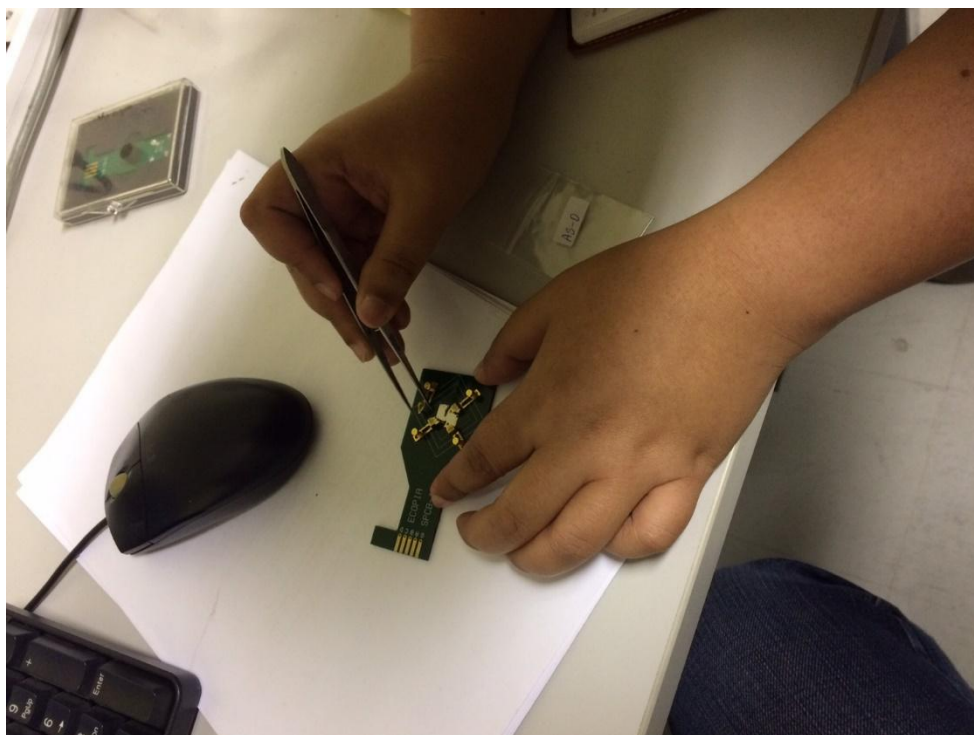
รูปที่ 3.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์

### 3.3.3 เครื่องวัดฮอลล์ (Hall measurement)

ในงานวิจัยนี้ได้วัดค่าความหนาแน่นของพาหะ สภาพคล่องของพาหะ และค่าสภาพนำไฟฟ้า ในสภาวะอุณหภูมิห้องด้วยเครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000 โดยประยุกต์ใช้กับเทคนิคการวัดแบบ Van Der Pauw โดยใช้ค่าความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ 0.55 เทสลาโดยขนาดของชิ้นงานขนาดไม่เกิน 1 cm. x 1 cm. การติดตั้งชิ้นงานต้องติดให้ติดขอบและมุมโดยระยะห่างแต่ละขาต้องเท่ากันเพื่อให้ผลการวัดมีประสิทธิภาพสูงสุด

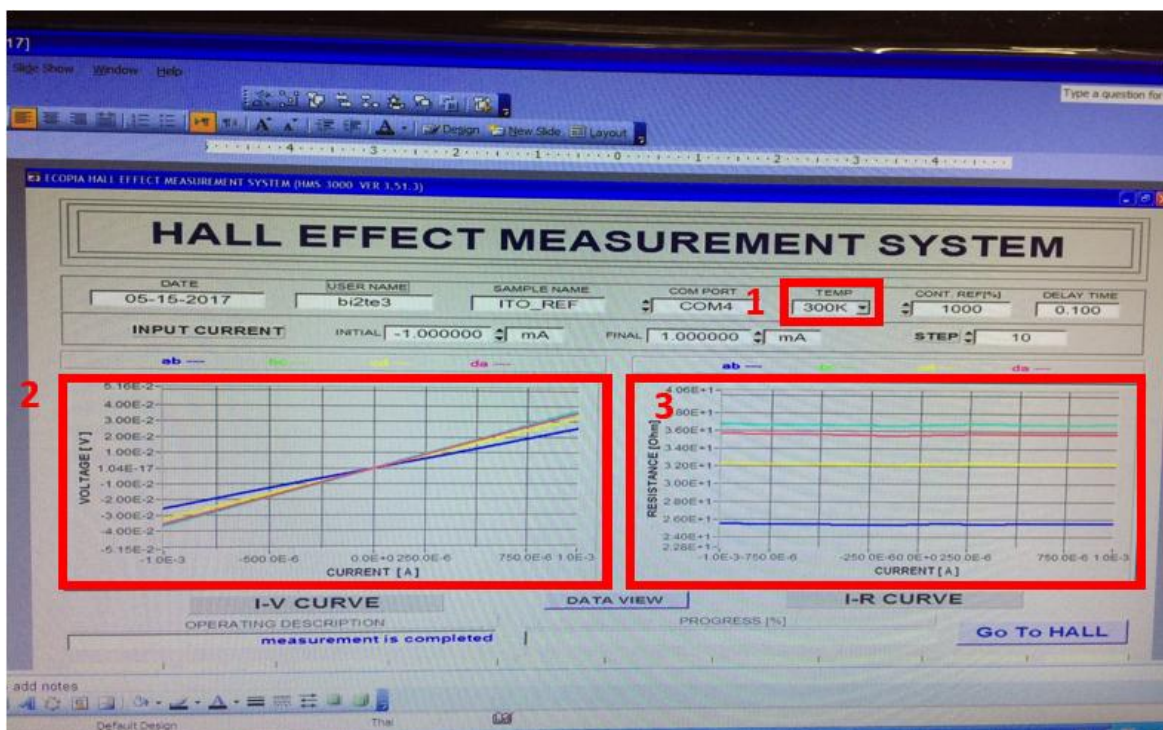


รูปที่ 3.11 เครื่องวัดฮอลล์รุ่น Ecopia HMS-3000



รูปที่ 3.12 ตัวอย่างการติดตั้งชิ้นงานในระบบวัด

นอกจากนี้ในการวัดผลฮอลล์นั้นจะต้องตั้งค่าเพื่อกำหนดพารามิเตอร์ต่างๆเกี่ยวกับชิ้นงานที่ใช้ในการวัดเช่น ความหนา กระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 3.13 และ 3.14

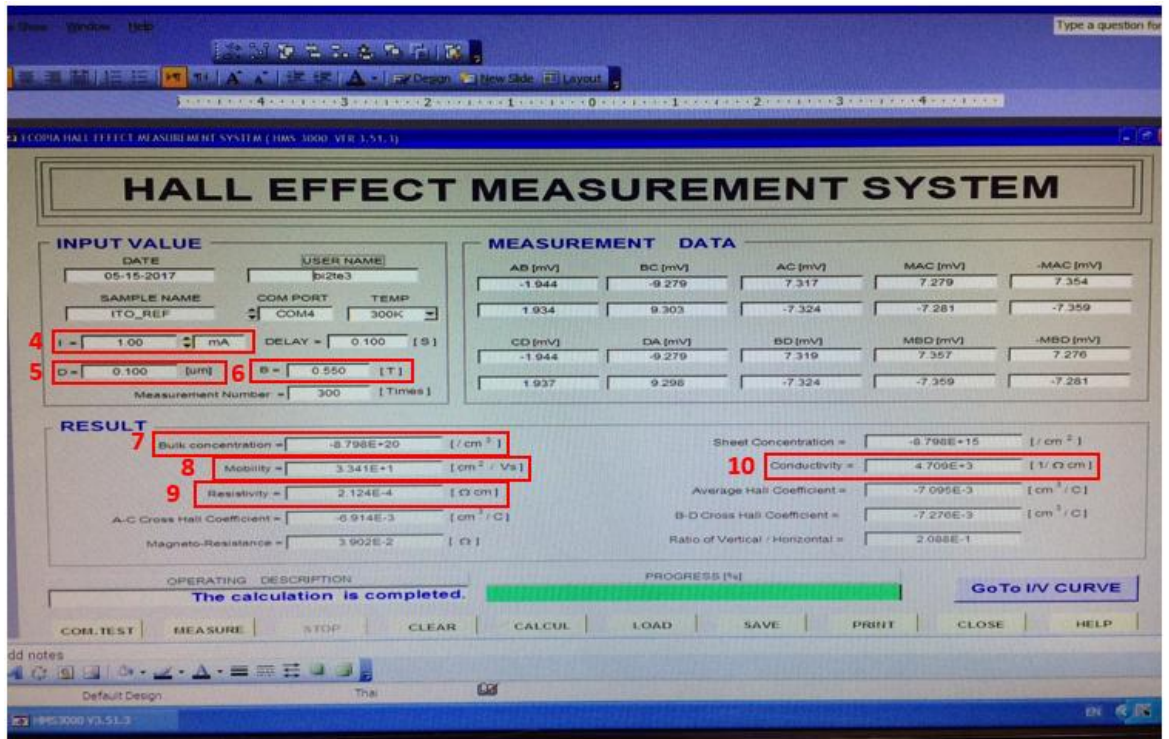


รูปที่ 3.13 แสดงส่วนต่างๆของโปรแกรม Hall measurement system ส่วนที่หนึ่ง

ลำดับที่ 1 แสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการวัดชิ้นงาน (ในที่นี้ใช้อุณหภูมิห้อง 300 °K )

ลำดับที่ 2 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์

ลำดับที่ 3 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต้านทาน



รูปที่ 3.14 แสดงส่วนต่างๆของโปรแกรม Hall measurement system ส่วนที่สอง

ลำดับที่ 4 แสดงกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการวัดชิ้นงาน

ลำดับที่ 5 แสดงค่าความหนาของชิ้นงาน

ลำดับที่ 6 แสดงค่าความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ใช้ในการวัดชิ้นงาน

ลำดับที่ 7 แสดงค่าความหนาแน่นของพาหะของชิ้นงาน

ลำดับที่ 8 แสดงค่าสภาพคล่องของพาหะของชิ้นงาน

ลำดับที่ 9 แสดงค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงาน

ลำดับที่ 10 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

### 3.3.4 เครื่องวัด ZEM – 3

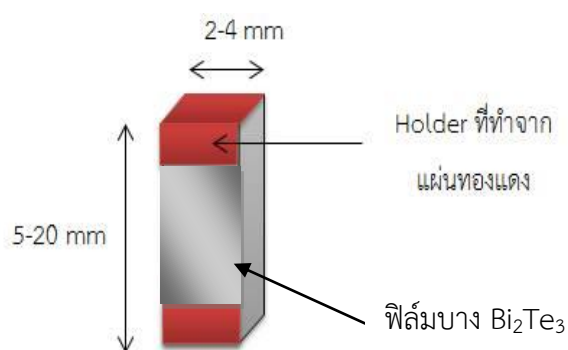
ในการวัดชิ้นงานด้วยเครื่อง ZEM – 3 จะมีขั้นตอนดังนี้

1. ผู้วิจัยต้องสวมถุงมือทุกครั้งขณะสัมผัสชิ้นงานเพื่อป้องกันสิ่งไขมันและสิ่งสกปรก จากนั้นตัดชิ้นงานให้มีขนาดกว้างประมาณ 2-4 มิลลิเมตรและยาวประมาณ 5-22 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.15 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO

2. ติด holder ที่ทำจากแผ่นทองแดงด้านบนและด้านล่างของชิ้นงาน เพื่อให้บริเวณรอยต่อมีการนำไฟฟ้าที่ดี ควรใช้กาวเงิน (silver paint) ทาที่บริเวณรอยต่อระหว่างชิ้นงานกับแผ่นทองแดงอีกครั้ง

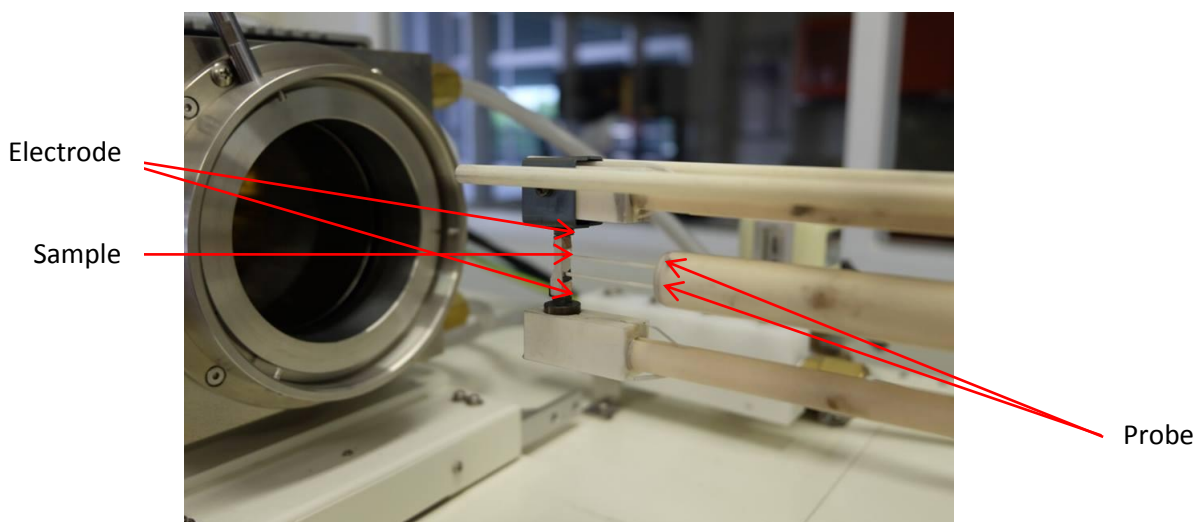


(a)

(b)

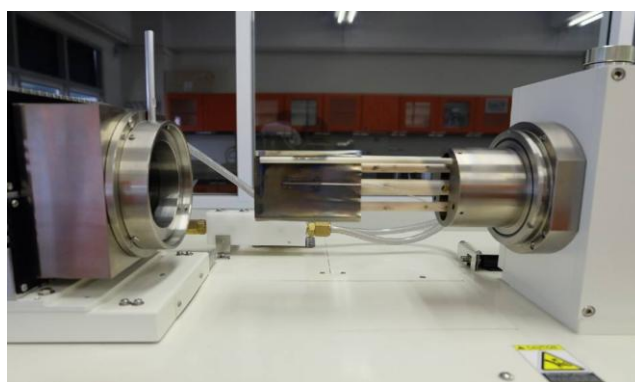
รูปที่ 3.16 (a) แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (b) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว

3. ก่อนวางชิ้นงานบนขั้วไฟฟ้า ควรขัดเบาๆบริเวณผิวหน้าของจุดสัมผัสขั้วไฟฟ้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 เพื่อไม่ให้เกิดการออกซิไดซ์ในการวัดชิ้นงาน จากนั้นวางชิ้นงานไว้ตรงขั้วไฟฟ้า แล้วค่อยๆเลื่อนโพรบให้ชิดกับสารตัวอย่างพอดี



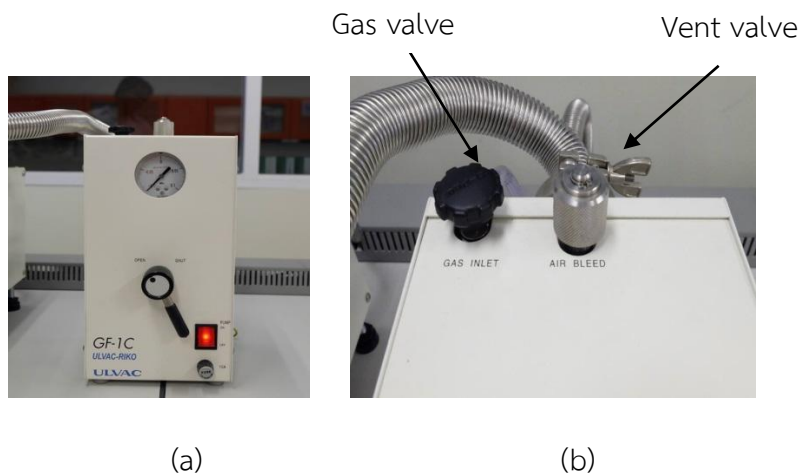
รูปที่ 3.17 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง

4. ใส่ฝาครอบ (Temperature equalizing cap) ที่ทำจากอลูมิเนียมเพื่อให้ชิ้นงานมีอุณหภูมิเท่ากัน แล้วเลื่อนห้องความร้อนให้ปิดครอบสารตัวอย่าง จากนั้นล็อกให้แน่นเพื่อป้องกันอากาศที่จะเข้าไป



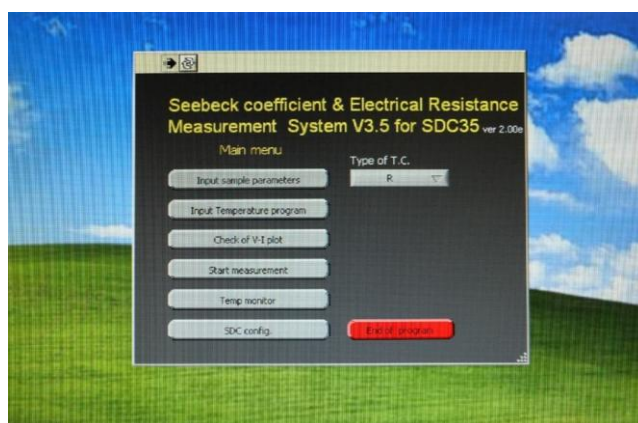
รูปที่ 3.18 แสดงภาพก่อนปิดห้องความร้อน

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



รูปที่ 3.19 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วปล่อยออก

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



รูปที่ 3.20 โปรแกรม Seebeck coefficient and Electrical Resistance Measurement System V3.5 for SDC35

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

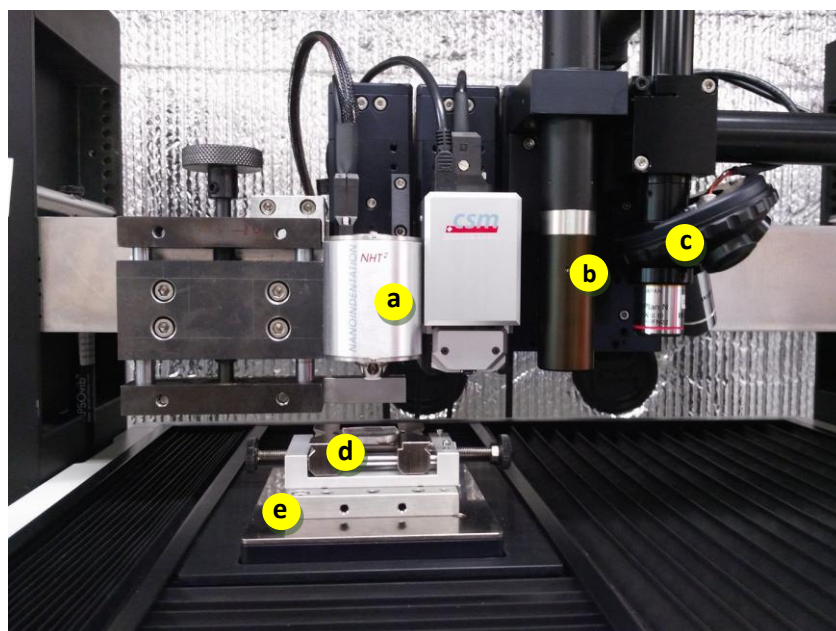
8. ตรวจสอบสถานะของการเขียนกราฟ V-I (Check of V-I plot) และเริ่มทำการดำเนินการวัด

### 3.3.5 เครื่องวัดสมบัติเชิงกล (Nano Indentation Hardness)

เตรียมชิ้นงานโดยตัดชิ้นงานให้มีขนาด 1 cm. x 1cm . ตัดลงบนกระจกสไลด์ด้วยกาวตาช่าง และห้ามใช้กาวสองหน้าเพราะจะส่งผลกับการวัดในขณะที่ใช้หัวกด โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness ของบริษัท CSM Instruments Switzerland รุ่น NHT<sup>2</sup>



รูปที่ 3.21 เครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness

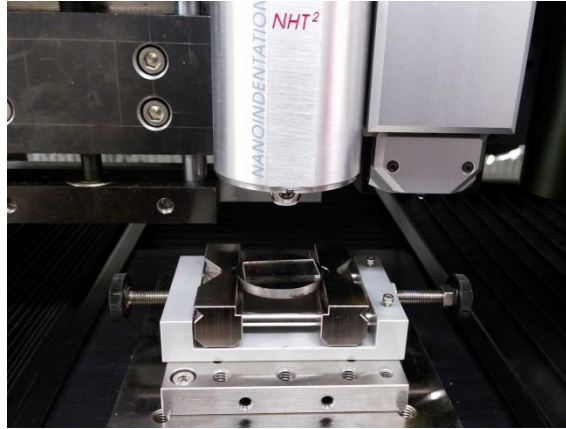


รูปที่ 3.22 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness

ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness มีส่วนประกอบดังนี้

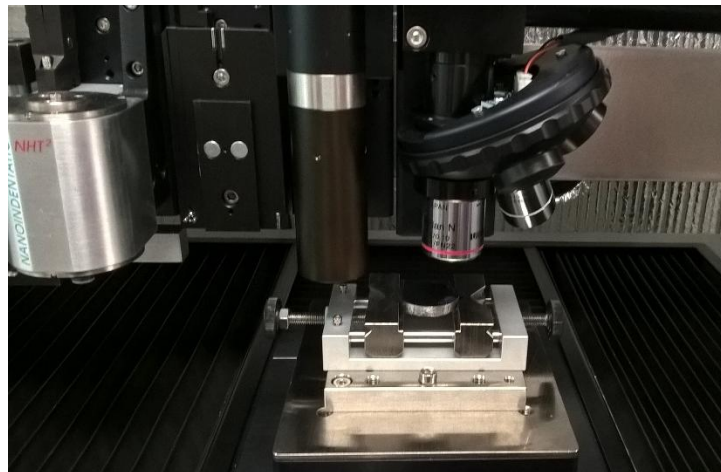
- a. Nano hardness head
- b. AFM
- c. Microscope
- d. Samples stand
- e. Motor X & Y precision up to micron

1) นำฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เคลือบแล้วติดลงบนกระจก แล้ววางบนฐานรองชิ้นงาน



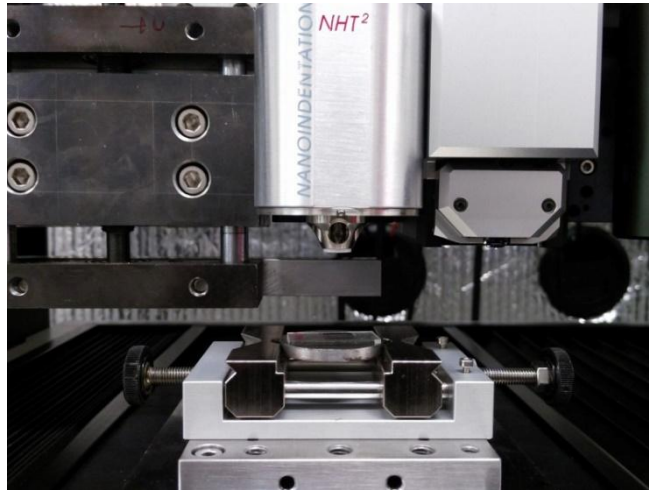
รูปที่ 3.23 ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์บนฐานรองชิ้นงาน

2) เลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับไมโครสโคป (Microscope) ส่องพื้นผิวของชิ้นงานเพื่อระบุตำแหน่งของหัวกด โดยเลือกพื้นผิวที่ไม่มีรอยขีดข่วน



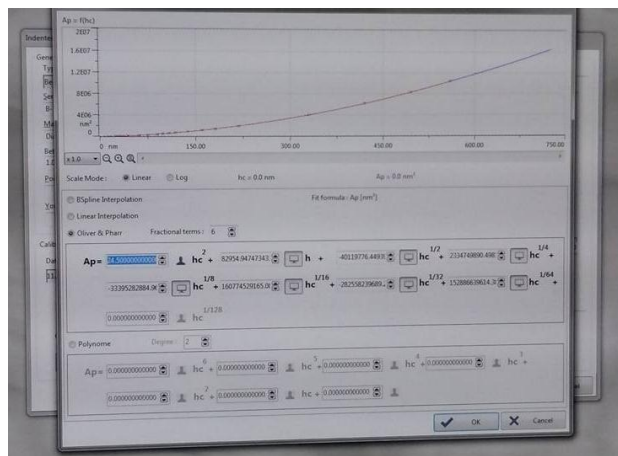
รูปที่ 3.24 การส่องพื้นผิวของชิ้นงาน

3) เลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับหัววัด จากนั้นเลื่อนหัววัดไปสัมผัสกับพื้นผิวของชิ้นงานเพื่อทำการกำหนดระยะพื้นผิวที่แน่นอนโดยใช้ reference rings ในการวัดก่อนที่จะกดหัววัดแบบ Berkovich indent ลงไปบนผิวชิ้นงาน โดยกดลงที่ความลึก 10% จากความหนาของชิ้นงาน



รูปที่ 3.25 การเลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับหัววัดและทำการวัดชิ้นงาน

- 4) ผลที่ได้แสดงในโปรแกรม CSM Instruments software เพื่อหาค่าความแข็ง (hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) โดยมีการกำหนดค่าอัตราส่วนปัวซอง (Poisson's Ratio) เท่ากับ 0.24



รูปที่ 3.26 กราฟที่ได้จากโปรแกรม CSM Instruments software

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในส่วนของบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการทดลองในบทที่ 3 และทำการวิเคราะห์ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์

#### 4.1 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่อสัดส่วนทางเคมี

ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่อสัดส่วนทางเคมีถูกตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานในบริเวณพื้นที่ต่างกันสามจุดบนฟิล์มเพื่อศึกษาสัดส่วนของเทลลูเรียมต่อกำลังไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง โดยเปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมมีค่า 59.28, 57.26 และ 56.72 ตามลำดับที่ กำลังไฟฟ้า 50 วัตต์ ถึง 70 วัตต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของเทลลูเรียมนั้นลดลงเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.1 เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของกำลังไฟฟ้าส่งผลให้ออออนของอาร์กอนได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นด้วยเหตุนี้ทำให้ตัวเป่าสารได้รับพลังงานสูงขึ้นซึ่งส่งผลต่อค่าสปีดเตอริงยึดติดดังแสดงดังสมการที่ 4.1

$$Y(E_i) = \frac{3.56}{U_0} \frac{Z_t Z_p}{(Z_t^3 + Z_p^3)^{\frac{1}{2}}} \frac{M_p}{M_t + M_p} \alpha \left(\frac{M_t}{M_p}\right) S_n(\varepsilon) \quad (4.1)$$

$$\alpha = 0.08 + 0.164 \left(\frac{M_t}{M_p}\right)^{0.4} + 0.0145 \left(\frac{M_t}{M_p}\right)^{1.29} \quad (4.2)$$

$$S_n(\varepsilon) = \frac{0.5 \ln(1 + \varepsilon)}{\varepsilon + 0.14 \varepsilon^{0.42}} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_t Z_p (Z_t^3 + Z_p^3)^{\frac{1}{2}}} \frac{M_t}{M_t + M_p} E_i \quad (4.4)$$

โดยที่  $Y(E_i)$  คือ อัตราการสปีดเตอริง

$U_0$  คือ ค่าพลังงานยึดเกาะพื้นผิวต่ออะตอม (บิสมาท = 2.163, เทลลูเรียม = 2.171)

$Z_t$  คือ เลขอะตอมของตัวเป่าสารเคลือบ (บิสมาท = 83, เทลลูเรียม = 52)

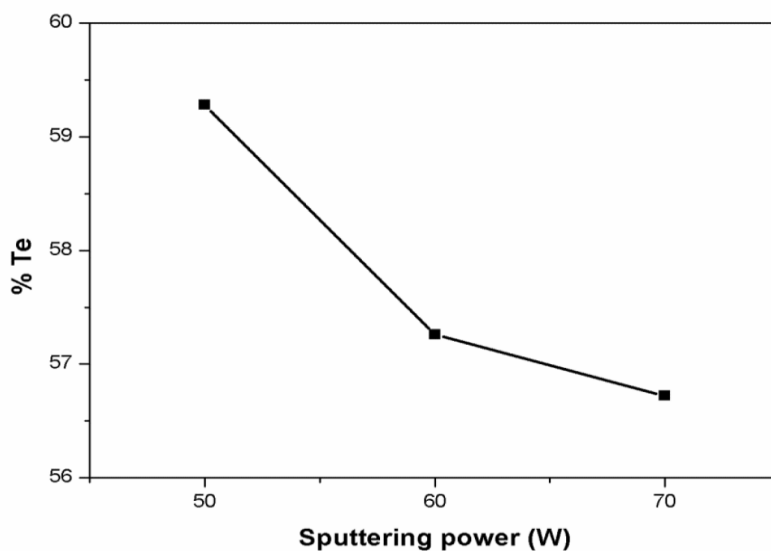
$Z_p$  คือ เลขอะตอมของธาตุที่พุ่งชน (อาร์กอน = 18)

$M_t$  คือ มวลของตัวเป่าสารเคลือบ (บิสมาท = 208.9, เทลลูเรียม = 127.6)

- $M_p$  คือ มวลของธาตุที่พุ่งชน (อาร์กอน = 39.9)
- $\alpha$  คือ ประสิทธิภาพของการสเปต
- $S_n(e)$  คือ ค่าพลังงานที่สูญเสียของอะตอมที่เกิดการชนกันต่ออะตอม
- $E_i$  คือค่าพลังงานของไอออน (eV) (50 - 200 eV)

จากการคำนวณอัตราส่วนสเปตเตริงยิลด์ของเทลลูเรียมต่อบิสมัทตามฟังก์ชันกำลังงานไอออนของอาร์กอนตามพารามิเตอร์ที่แสดงในตารางที่ 4.2 และเมื่อนำมาแสดงผลในรูปของกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนสเปตเตริงยิลด์ของเทลลูเรียมต่อบิสมัทลดลงเมื่อพลังงานไอออนของอาร์กอนนั้นเพิ่มขึ้น ซึ่งแนวโน้มอัตราส่วนสเปตเตริงยิลด์จะสอดคล้องกับผลของงานวิจัยตารางที่ 4.1 แสดงอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่กำลังไฟฟ้าต่างๆ

Sputtering power (Watt)	[Bi] : [Te]	Average	[Bi] : [Te] atomic ratio
50	40.55 : 59.45	40.72 : 59.28	2.04 : 2.96
	40.88 : 59.12		
	40.73 : 59.27		
60	42.70 : 57.30	42.74 : 57.26	2.14 : 2.86
	42.85 : 57.15		
	42.66 : 57.34		
70	43.36 : 56.64	43.28 : 56.72	2.17 : 2.83
	43.22 : 56.78		
	43.26 : 52.74		



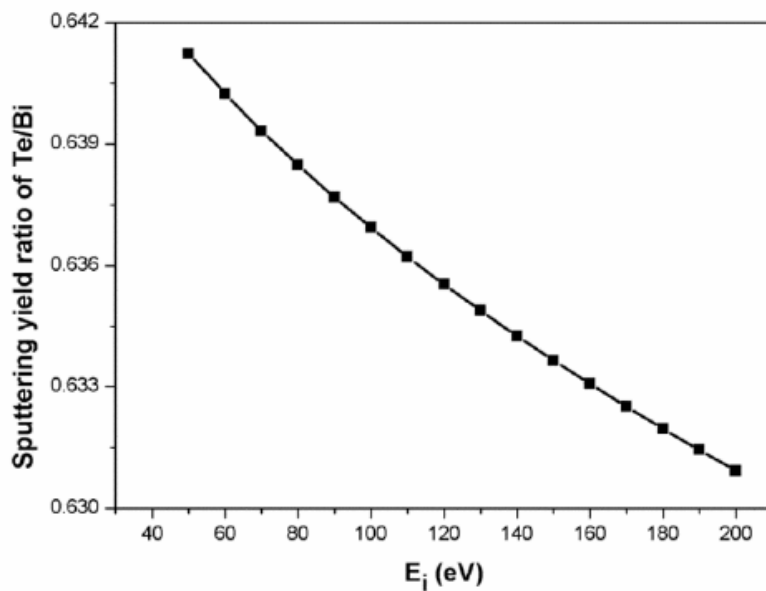
รูปที่ 4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์ของเทลลูเรียมต่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสputtering

ตารางที่ 4.2 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆในการคำนวณค่าสputtering yield ของเทลลูเรียมและบิสมัทต่อพลังงานของไอออน

$E_i$ (eV)	Sputter efficiency of bismuth	Sputter efficiency of tellurium	Nuclear stopping power of bismuth	Nuclear stopping power of tellurium	Reduce energy of bismuth	Reduce energy of tellurium	Sputtering yields of bismuth	Sputtering yields of telluride	Sputtering yields ratio of tellurium/bismuth
50	0.5204	0.4058	0.0229	0.0298	0.000179	0.000291	4.8377	3.1021	0.6412
60	0.5204	0.4058	0.0253	0.0329	0.000215	0.000348	5.3498	3.4251	0.6402
70	0.5204	0.4058	0.0275	0.0357	0.000251	0.000406	5.8225	3.7224	0.6393
80	0.5204	0.405	0.0296	0.0384	0.000287	0.000464	6.2634	3.9990	0.6384
90	0.5204	0.4058	0.0316	0.0409	0.000323	0.000522	6.6781	4.2585	0.6376
100	0.5204	0.4058	0.0334	0.0432	0.000359	0.000581	7.0706	4.5035	0.6369
110	0.5204	0.4058	0.0352	0.0455	0.000395	0.000638	7.4440	4.7360	0.6362

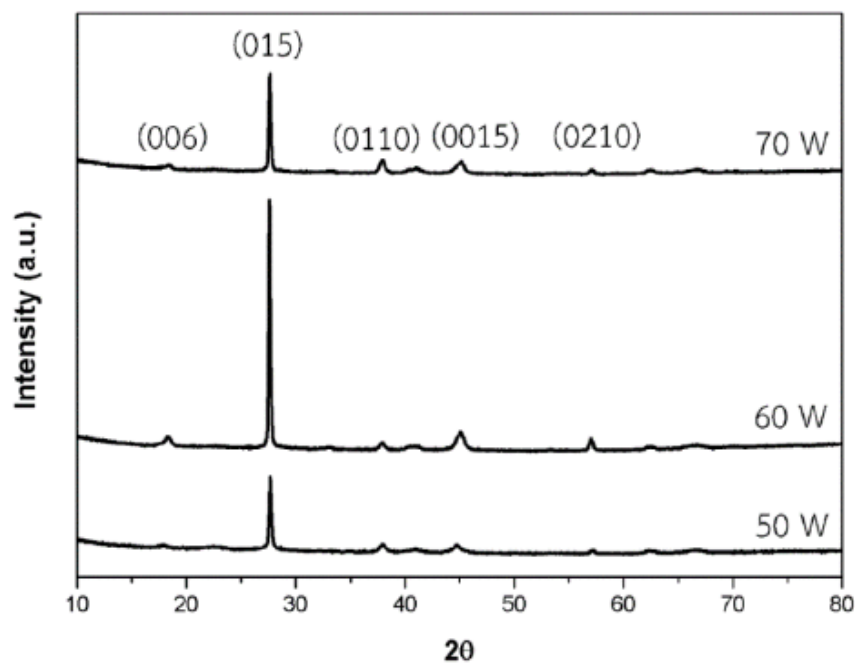
ตารางที่ 4.2 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆในการคำนวณค่าสปีตเตอริงยิลด์ของเทลลูเรียมและบิสมัทต่อพลังงานของไอออน (ต่อ)

120	0.5204	0.4058	0.0369	0.0476	0.000431	0.000696	7.8007	4.9576	0.6355
130	0.5204	0.4058	0.0385	0.0497	0.000467	0.000754	8.1426	5.1696	0.6348
140	0.5204	0.4058	0.0401	0.0516	0.000503	0.000812	8.4714	5.3730	0.6342
150	0.5204	0.4058	0.0416	0.0535	0.000539	0.000871	8.7883	5.5687	0.6336
160	0.5204	0.4058	0.0431	0.0553	0.000575	0.000929	9.0944	5.7574	0.6330
170	0.5204	0.4058	0.0444	0.0571	0.000611	0.000987	9.3908	5.9398	0.6325
180	0.5204	0.4058	0.0458	0.0588	0.000646	0.001045	9.6781	6.1163	0.6319
190	0.5204	0.4058	0.0471	0.0604	0.000682	0.001103	9.9572	6.2873	0.6314
200	0.5204	0.4058	0.0484	0.0620	0.000718	0.001161	10.2285	6.4534	0.6309



รูปที่ 4.2 แสดงอัตราส่วนสปีตเตอริงยิลด์ของเทลลูเรียมต่อบิสมัทต่อพลังงานของไอออน

## 4.2 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่อโครงสร้างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง



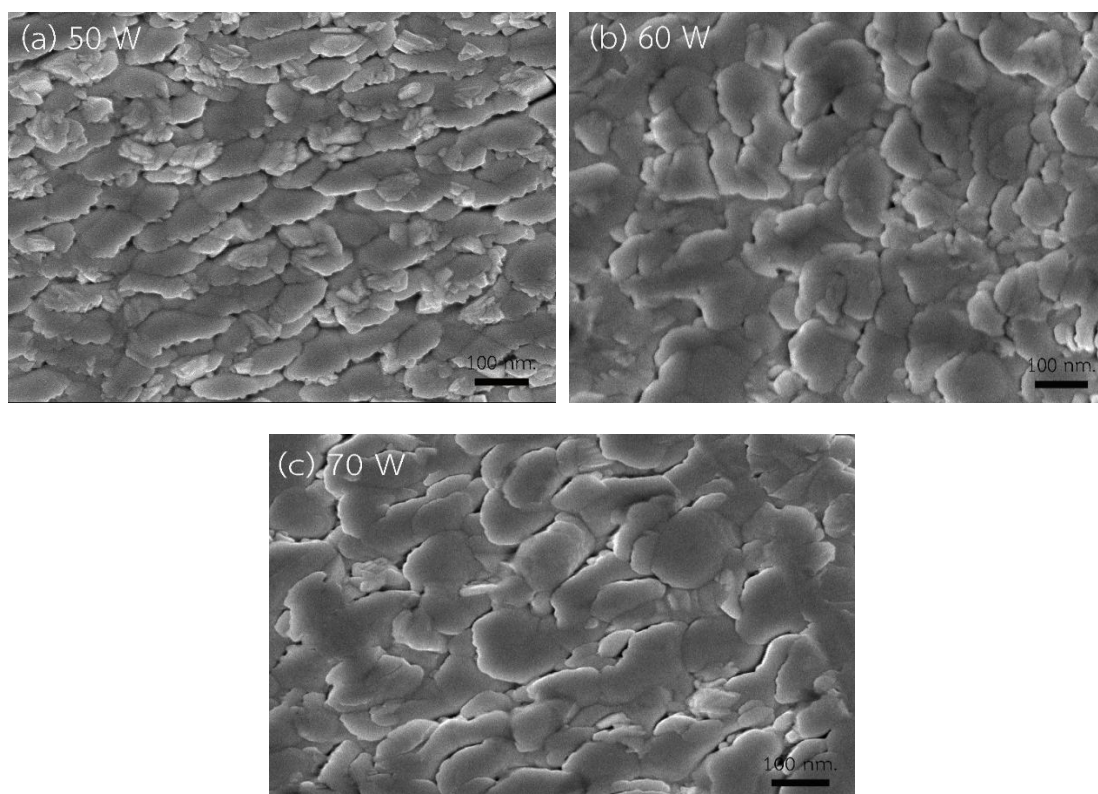
รูปที่ 4.3 แสดงระนาบ XRD ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกัน

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดของผลึกที่กําลังไฟฟ้าต่างๆ

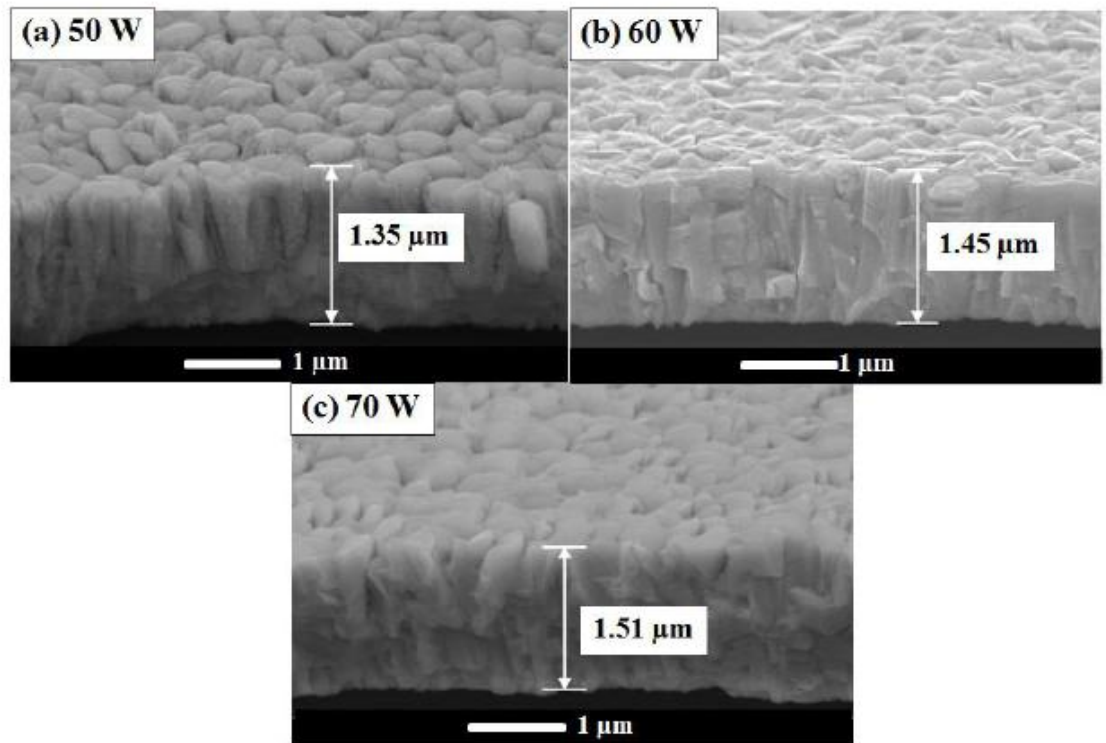
Sputtering power (Watt)	2θ (องศา)	Angle (rad)	Cos θ (rad)	FWHM (rad)	Crystallite size (nm)
50	27.683	0.240	0.970	0.0045	30.5
60	27.164	0.241	0.971	0.0036	38.9
70	27.636	0.241	0.971	0.0041	34.2

รูปที่ 4.3 แสดงระนาบ XRD ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กําลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกัน พบว่าทุกเงื่อนไขจะแสดงระนาบสูงสุดที่ระนาบ (015) นอกจากนี้ความหนาแน่นสูงสุด (015) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อกําลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงเพิ่มขึ้นถึง 60 วัตต์ และต่อมามีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของกําลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงที่ 70 วัตต์ รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กําลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกัน แสดงให้เห็นว่าค่า

ความหนาของฟิล์มมีขนาดเพิ่มมากขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงมีขนาดเพิ่มมากขึ้น โดยค่าความหนาของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์จะอยู่ในช่วงของ  $1.35 - 1.51 \mu\text{m}$ . นอกจากนี้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงยังส่งผลต่อโครงสร้างพื้นผิวและส่วนตัดขวางของฟิล์มที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับแบบบิงอโต้ เมื่อมีการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงที่ 60 วัตต์ พบว่าโครงสร้างของฟิล์มมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงมีค่าสูงกว่า 60 วัตต์ ความหนาแน่นของฟิล์มจะมีค่าลดลง จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเป็นผลึกของฟิล์มบางนั้นถูกปรับปรุงด้วยการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริง ซึ่งเป็นเพราะเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงมีค่าเพิ่มขึ้นทำให้มีจำนวนของอะตอมที่ตกจากเป้าและได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นก่อให้เกิดการโตของฟิล์มที่ดีขึ้น ถึงอย่างไรก็ตามแต่ความเป็นผลึกของฟิล์มจะลดลงเมื่อมีการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงเนื่องจากจะทำให้อัตราการตกนั้นเร็วเกินไปที่จะสามารถก่อตัวเป็นผลึกที่ดีได้ ซึ่งผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของฟิล์มจะดีขึ้นนั้นเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงมีค่าที่เหมาะสมที่สุด [32]



รูปที่ 4.4 แสดงโครงสร้างพื้นผิวซึ่งถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (a) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริง 50 วัตต์ (b) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริง 60 วัตต์ (c) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริง 70 วัตต์



รูปที่ 4.5 แสดงภาพตัดขวางซึ่งถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ (a) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริง 50 วัตต์ (b) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริง 60 วัตต์ (c) กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริง 70 วัตต์

ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดของผลึกและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงต่างกัน

Sputtering Power (W)	Crystalline size (nm.)	Carrier concentration( $\times 10^{21}/\text{cm}^3$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Conductivity ( $\times 10^3/\Omega.\text{cm}$ )
50	30.5	-1.17	8.04	1.50
60	38.9	-1.41	15.82	3.57
70	34.2	-1.66	10.04	2.67

ขนาดของผลึกของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ปลูกลงบนวัสดุรองรับแบบบดงอได้สามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer's ดังแสดงในสมการที่ 4.5

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.5)$$

เมื่อ D คือขนาดของผลึก  
K คือค่าคงที่ซึ่งมีค่าประมาณ 0.94

$\lambda$	คือความคลื่นของรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไปจะมีค่าประมาณ 0.154 nm.
$\beta$	คือค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสุดของกราฟ (full width at half maximum, FWHM)
$\theta$	คือค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบน

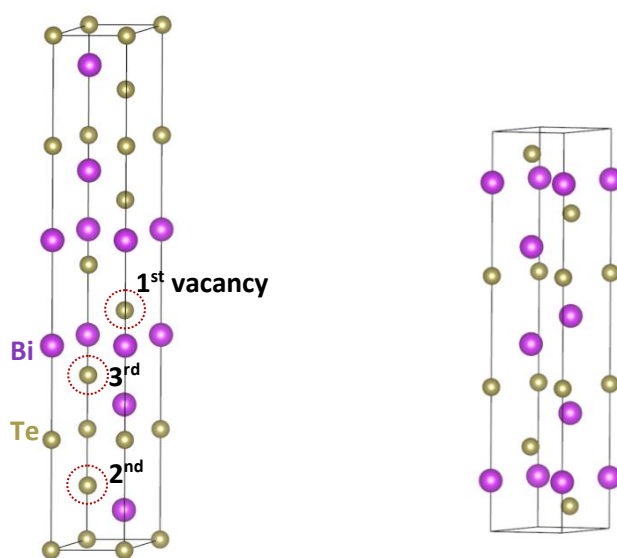
ขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 30.5 nm. ถึง 38.9 nm. เมื่อมีการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริงถึง 60 วัตต์ และขนาดของผลึกจะมีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริงที่สูงกว่า 60 วัตต์ ซึ่งผลงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกของฟิล์มทั้งหมดมีขนาดที่ใหญ่กว่าฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ปลูกลงบนวัสดุรองรับแบบบิงอโต้ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงซึ่งมีขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 16.13 nm. ถึง 20.08 nm. [9] ดังนั้นเทคนิคดีซีแมกนีตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของเกรนได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

ค่าความหนาแน่นของพาหะ สภาพคล่องของพาหะและสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริงต่างกันซึ่งได้ทำการวัดค่าที่อุณหภูมิห้องและนำข้อมูลที่ได้มาสรุปไว้ในตารางที่ 4.4 โดยฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ทั้งหมดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของพาหะและปริมาณของเทลลูเรียมสามารถอธิบายได้โดยข้อบกพร่องของผลึก  $Te_{Bi}$  อะตอมของเทลลูเรียมจำนวนมากเข้าไปอาศัยอยู่บริเวณแลททิซของอะตอมบิสมีทที่บริเวณของขอบเกรน โดยในงานนี้ค่าความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์มีค่าประมาณ  $1.17 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ที่ปริมาณของเทลลูเรียมเท่ากับ 59.28% ซึ่งพบว่าใกล้เคียงกับผลของฟิล์มที่เตรียมด้วยเทคนิคสปีดเตอร์ริง [37] ค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเทลลูเรียมลดลงบ่งบอกให้เห็นว่าจำนวนของความบกพร่องของผลึก  $Te_{Bi}$  มีปริมาณลดลงเมื่อปริมาณของเทลลูเรียมเข้าใกล้สัดส่วนทางเคมีของบิสมีทเทลลูไรด์ ( $Bi:Te = 2:3$ ) ดังนั้นปริมาณสารสัมพันธ์มีบทบาทสำคัญต่อการลดลงของความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ [38]

กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริงเท่ากับ 60 วัตต์ จะมีค่าสภาพคล่องของพาหะเท่ากับ  $15.82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  โดยมีขนาดของผลึกเท่ากับ 38.9 nm. และค่าสภาพคล่องของพาหะจะมีค่าลดลงเหลือ  $10.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริงเท่ากับ 70 วัตต์ โดยมีขนาดของผลึกเท่ากับ 34.2 nm. จากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า โดยทั่วไปแล้วค่าสภาพคล่องของพาหะภายในฟิล์มบางนั้นมีข้อจำกัด เนื่องจากกลไกการกระเจิงที่ขอบของเกรนและกระบวนการกระเจิงภายในเกรน [39,40] ผลจากภาพถ่าย FE-SEM แสดงให้เห็นว่าขอบเกรนของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอร์ริงเท่ากับ 70 วัตต์ มีขอบเกรนที่ใหญ่ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของพาหะเนื่องจากขอบของเกรนทำหน้าที่เป็นเหมือนกำแพงซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของพาหะ

คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ได้จากการคำนวณด้วยทฤษฎี Density functional theory ในรูปที่ 4.6 แสดง conventional cells ที่เหมาะสมของ  $Bi_6Te_9$  และ  $Bi_6Te_6$  กับ space groups  $R\bar{3}m$  และ

$P\bar{3}m1$  ตามลำดับเพื่อนำมาวิเคราะห์ผลกระทบต่ออัตราส่วนของบิสมัทต่อเทลลูเรียมที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า โดยเป็นที่ทราบกันดีกว่า  $\text{Bi}_6\text{Te}_8$  และ  $\text{Bi}_6\text{Te}_7$  เป็นองค์ประกอบที่ไม่เสถียรซึ่งเกิดจากการเพิ่มขึ้นของที่ว่างของอะตอมเทลลูเรียม บิสมัทเทลลูไรด์นั้นมีโครงสร้างที่เสถียรที่สุดคือ  $\text{Bi}_6\text{Te}_9$  ดังนั้นกำหนดให้อัตราส่วนของ  $y/x$  ของ  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  ซึ่ง  $y/x = 1.5, 1.33, 1.17$  และ  $1.00$  เกิดจากการหายไปของอะตอมเทลลูเรียมจากโครงสร้าง  $\text{Bi}_6\text{Te}_9$  แสดงในตำแหน่งของอะตอมที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ โดยใช้พลังงานเท่ากับ 224.749, 224.752 และ 225.124 ตามลำดับ โดย  $\text{Bi}_6\text{Te}_8$  เกิดจากการนำอะตอมของเทลลูเรียมออกไปที่ตำแหน่งที่ 1 ดังแสดงในรูปที่ 4.a จากโครงสร้าง  $\text{Bi}_6\text{Te}_9$  พบว่าเมื่อค่าของพลังงานลดลงสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง  $\text{Bi}_6\text{Te}_7$  เกิดจากการนำอะตอมของเทลลูเรียมได้ออกไปที่ตำแหน่งที่ 1 และ 2 และพบว่าช่องว่างของแถบพลังงานนั้นหายไปเมื่อนำอะตอมของเทลลูเรียมออกมาจากตำแหน่งที่ 3

(a)  $\text{Bi}_6\text{Te}_9$  in  $R\bar{3}m$ (b)  $\text{Bi}_6\text{Te}_6$  in  $P\bar{3}m1$ 

รูปที่ 4.6 แสดง conventional cells ของ  $\text{Bi}_6\text{Te}_9$  ภาพ (a) และ  $\text{Bi}_6\text{Te}_6$  ภาพ(b) กับ space groups  $R\bar{3}m$  และ  $P\bar{3}m1$

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า

Compound	Lattice parameters (Å) ( $a = b, c$ )	Atomic positions (Å)	Method
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	(4.401, 31.798)	Bi (0,0,0.397), Te <sub>1</sub> (0,0,0), Te <sub>2</sub> (0,0,0.216)	This work Exp. [41]
( $R\bar{3}m$ )	(4.365, 30.390)	Bi (0,0,0.399), Te <sub>1</sub> (0,0,0), Te <sub>2</sub> (0,0,0.207)	

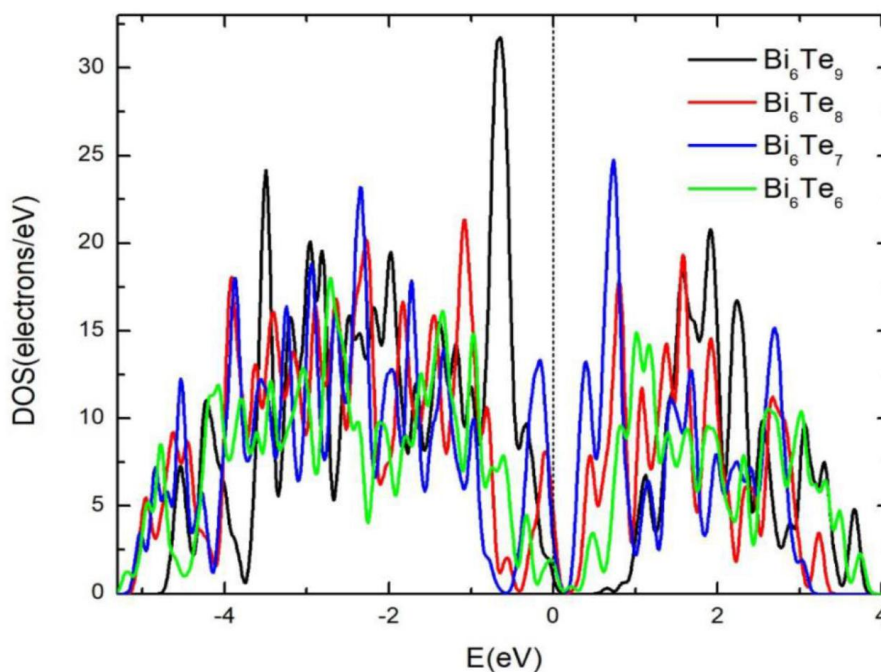
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า (ต่อ)

BiTe ( $P\bar{3}m1$ )	(4.309, 23.403)	Bi <sub>1</sub> (0,0,0.127), Bi <sub>2</sub> (1/3,2/3,0.0.293),Bi <sub>3</sub> (2/3,1/3,0.465), Te <sub>1</sub> (1/3,2/3,0.055), Te <sub>2</sub> (2/3,1/3,0.210),Te <sub>3</sub> (0,0,0.365)	This work
	(4.423, 24.002)	Bi <sub>1</sub> (0,0,0.124), Bi <sub>2</sub> (1/3,2/3,0.0.291),Bi <sub>3</sub> (2/3,1/3,0.458), Te <sub>1</sub> (1/3,2/3,0.055), Te <sub>2</sub> (2/3,1/3,0.215),Te <sub>3</sub> (0,0,0.369)	Exp. [42]

ค่าพารามิเตอร์และตำแหน่งอะตอมของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และ BiTe ที่ใช้ในการคำนวณเมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้าแสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่าค่าพลังงานอิสระเฉลี่ยต่ออะตอมของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> มีค่าเท่ากับ -194.535 eV/atom แต่ของ BiTe มีค่าเท่ากับ 187.321 eV/atom นอกจากนี้ยังพบว่าพลังงาน cohesive ( $E_C$ ) ซึ่งได้มาจากความแตกต่างของพลังงานทั้งหมดในรูปแบบผสมและผลรวมของพลังงานในอะตอมที่สามารถแยกได้จะถูกนำมาใช้ในการเปรียบเทียบพลังงานการยึดเกาะของสารประกอบ โดยค่าพลังงาน cohesive สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.6

$$E_C = E_{Bi_xTe_y} - xE_{Bi} - yE_{Te} \quad (4.6)$$

กำหนดให้  $E_{Bi_xTe_y}, E_{Bi}, E_{Te}$  คือค่าพลังงานรวมของสารประกอบที่อยู่ในรูปของแข็ง พบว่าค่าพลังงาน cohesive ของ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และ BiTe มีค่าเท่ากับ -3.800 และ -3.843 eV/atom แสดงให้เห็นว่ามีค่าแตกต่างกันเล็กน้อยสำหรับ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> และ BiTe ซึ่งเป็นสารประกอบที่อยู่รวมกันเป็นเฟสที่มีความเสถียร นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์สารประกอบของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ไม่เสถียรคือ Bi<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> และ Bi<sub>6</sub>Te<sub>7</sub> ด้วยอัตราส่วนของ  $y/x$  ระหว่าง Bi<sub>6</sub>Te<sub>9</sub> และ Bi<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> โดยรูปแบบของ Bi<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> ในโครงสร้าง  $R\bar{3}m$  ของ Bi<sub>6</sub>Te<sub>9</sub> ที่นำเอาอะตอมของเทลลูเรียมออกไป 1 ตำแหน่ง และ Bi<sub>6</sub>Te<sub>7</sub> ได้จากการนำอะตอมของเทลลูเรียมออกไป 2 ตำแหน่ง ค่า Density of states ของสารประกอบทั้ง 4 ชนิดแสดงดังรูปที่ 4.7 โดยเทียบกับค่าระดับพลังงานเฟอร์มิ ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบ Bi<sub>6</sub>Te<sub>9</sub>, Bi<sub>6</sub>Te<sub>8</sub> and Bi<sub>6</sub>Te<sub>7</sub> ในโครงสร้างของ  $R\bar{3}m$  พบว่าการลดลงของปริมาณเทลลูเรียมทำให้ช่องว่างมีขนาดลดลงและทำให้ความสูงของพีคเพิ่มขึ้นที่แถบวาเลนซ์และแถบนำ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นของพาหะนั้นเกิดจากการลดลงของปริมาณเทลลูเรียม สำหรับ Bi<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> ที่มีอยู่ในโครงสร้างของ  $P\bar{3}m1$  พบว่ามีแถบช่องว่างที่ต่ำกว่าโครงสร้าง  $R\bar{3}m$  โดยค่ารวมทั้งหมดของพื้นที่ใต้กราฟมีขนาดของพีคที่ลดลงตามปริมาณของเทลลูเรียม



รูปที่ 4.7 แสดง density of states ของ  $\text{Bi}_6\text{Te}_9$ ,  $\text{Bi}_6\text{Te}_8$ ,  $\text{Bi}_6\text{Te}_7$  ( $R\bar{3}m$ ) และ  $\text{Bi}_6\text{Te}_6$  ( $P\bar{3}m1$ )

#### 4.3 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

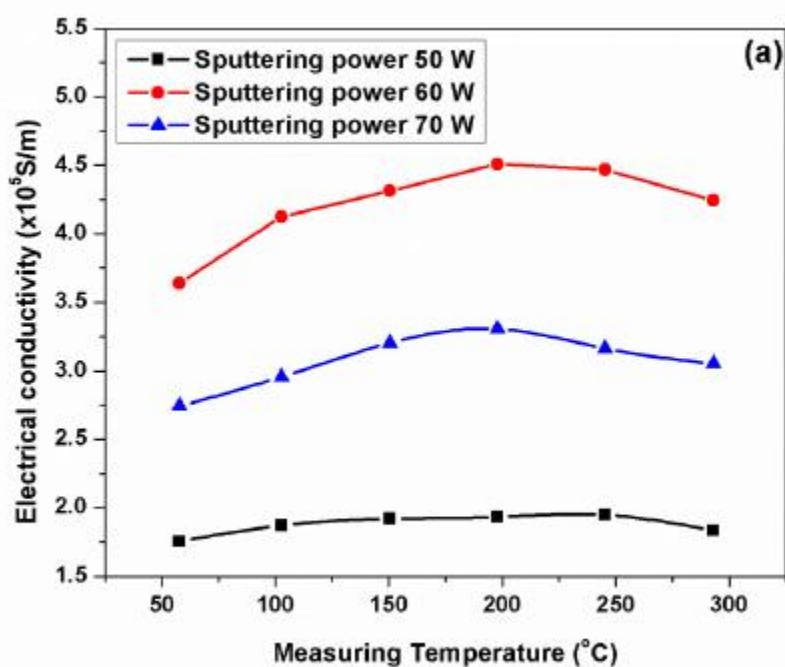
รูปที่ 4.5(a), 4.5(b) และ 4.5(c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ ค่าสภาพความนำไฟฟ้า, ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริง ตามลำดับซึ่งถูกวัดอยู่ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 50 °C จนถึง 300 °C

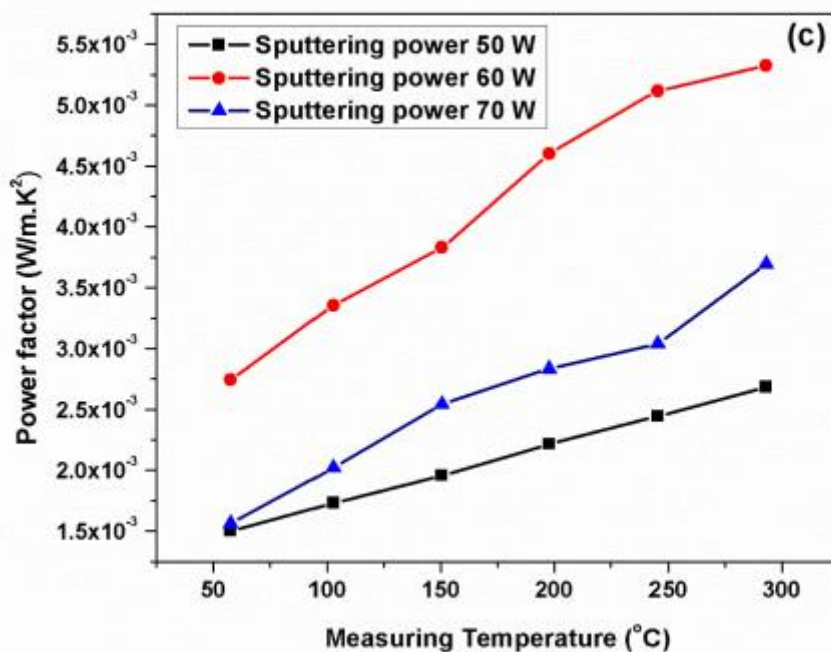
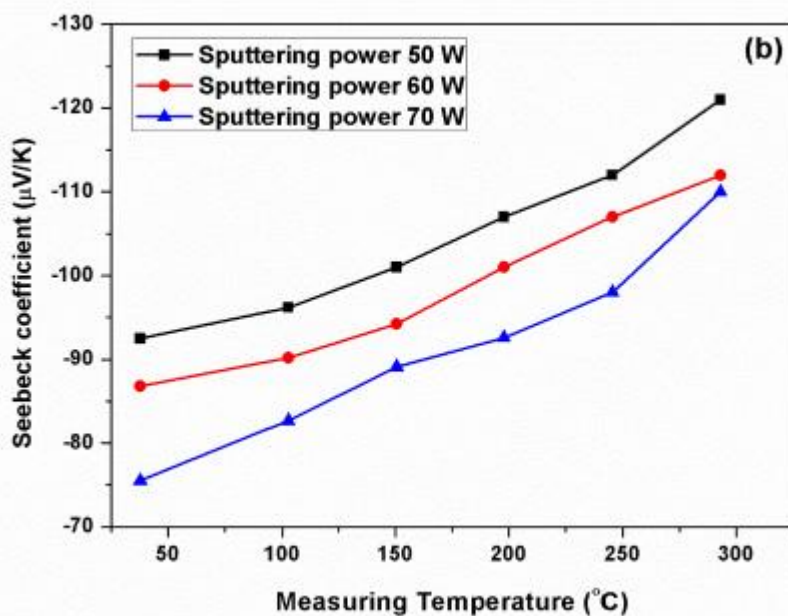
ตารางที่ 4.6 แสดงค่าสภาพความนำไฟฟ้า, ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงต่างกันตามลำดับ

Sputtering power (Watt)	Measurement Temperature (°C)	Electrical Conductivity ( $10^5$ S/m)	Seebeck coefficient ( $\mu\text{V/K}$ )	Power factor ( $10^{-3}$ W/mK <sup>2</sup> )
50	57.21	1.76	-92.50	1.53
	101.92	1.81	-95.55	1.70
	149.55	1.88	-101.04	1.85
	196.79	1.91	-106.22	2.16
	244.50	1.95	-111.56	2.26
	291.86	1.79	-120.53	2.37

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าสภาพความนำไฟฟ้า, ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสเมทเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริงต่างกันตามลำดับ (ต่อ)

60	57.14	2.75	-86.76	2.74
	101.75	2.84	-88.31	3.28
	149.50	3.22	-91.26	3.78
	196.80	3.57	-98.92	4.51
	244.52	3.23	-105.79	5.12
	292.04	3.07	-108.17	5.32
70	56.77	3.62	-75.41	1.58
	101.63	4.13	-82.88	2.02
	148.88	4.26	-87.09	2.52
	196.53	4.42	-90.28	2.76
	243.62	4.37	-95.61	2.88
	291.21	4.21	-106.14	3.64





รูปที่ 4.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (a) ค่าสภาพความนำไฟฟ้า (b) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ (c) ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ที่ถูกเตรียมภายใต้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปตเตอริงต่างกันตามลำดับ

ดังแสดงในรูปที่ 4.8(a) ในตัวอย่างชิ้นงานทั้งหมดค่าสภาพนำไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นในตอนแรกและมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยค่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ  $4.5 \times 10^5 \text{ S/m}$

ซึ่งตรงกับฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปีดเตอริงเท่ากับ 60 วัตต์ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของสภาพคล่องของพาหะและมีค่าความหนาแน่นของพาหะที่สูงซึ่งอยู่ในช่วงประมาณ  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่ถูกวัดฟังก์ชันของอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.5(b) โดยผลแสดงให้เห็นว่าชิ้นงานทั้งหมดเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เพราะว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของชิ้นงานทั้งหมดมีค่าเป็นลบและยังเป็นการยืนยันผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคฮอลล์ซึ่งแสดงผลว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเช่นเดียวกัน โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารกึ่งตัวนำสามารถหาได้จากสมการที่ 4.7

$$S = \frac{2k_B T m^*}{3eh^2} \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \left( \frac{3}{2} + \gamma \right) \quad (4.7)$$

กำหนดให้	$k_B$	คือค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์
	$h$	คือค่าคงที่ลดรูปของพลังค์
	$\gamma$	คือค่าปัจจัยของการกระเจิง
	$n$	คือค่าความหนาแน่นของพาหะ
	$T$	คืออุณหภูมิ

จากสมการที่ 4.6 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิและมีค่าแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ โดยกราฟในรูปที่ 4.8(b) แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมียุคสูงขึ้นและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าลดลงตามปริมาณความหนาแน่นของพาหะที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลเหล่านี้สอดคล้องกับสมการที่ 4.7 และนอกจากนี้ผลจากค่าความหนาแน่นของฟิล์มบางยังส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคดังแสดงในสมการที่ 4.8

$$S_F = S_B \left[ 1 - \frac{3(1-p)}{8} \frac{U}{1+U} \frac{\lambda_B}{t} \right] \quad (4.8)$$

กำหนดให้	$S_B$	คือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุ
	$p$	คือค่าพารามิเตอร์
	$\lambda_B$	คือระยะทางที่พาหะเคลื่อนที่ได้โดยไม่สูญเสียพลังงาน ( $\lambda_B = \lambda_0 E^p$ )

$U$  คือเลขชี้กำลังของพลังงาน ( $U = \frac{\partial \ln \lambda_B}{\partial \ln E}$ )

$t$  คือค่าความหนาของฟิล์มบาง

ตามสมการที่ 4.7 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคควรจะมีค่าแปรผันโดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์ม โดยอ้างอิงจากรูปที่ 4.8(b) พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูงสุดที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปคเตอรืงเท่ากับ 50 วัตต์ มีความหนาเท่ากับ 1.35  $\mu\text{m}$  ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ 90 -125  $\mu\text{V/K}$ . แต่ตัวชิ้นงานที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปคเตอรืงเท่ากับ 70 W มีความหนาเท่ากับ 1.51  $\mu\text{m}$  และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ 75 -100  $\mu\text{V/K}$ . ซึ่งน้อยกว่าตัวชิ้นงานที่ 50 วัตต์ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นของพาหะมีอิทธิพลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ตามสมการที่ 4.8

ค่าพาเวอร์แฟกเตอร์ของเทอร์โมอิเล็กทริกถูกนำมาใช้ในการประเมินประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยค่าพาเวอร์แฟกเตอร์แสดงในรูปที่ 4.8(c) จากกราฟแสดงให้เห็นว่าค่าพาเวอร์แฟกเตอร์มีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งมีค่าสูงสุดเท่ากับ  $5.4 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$  ที่อุณหภูมิ 300 °C เมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปคเตอรืงเท่ากับ 60 วัตต์

ตารางที่ 4.7 แสดงตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิห้องเคลือบโดยเทคนิคดีซีและอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคเตอรืง ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ นำค่าพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่เคลือบโดยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปคเตอรืงที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสเปคเตอรืงเท่ากับ 60 วัตต์ นำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่มีระนาบโดดเด่น (00l) [9,43,44].

ตารางที่ 4.7 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิห้องเคลือบโดยเทคนิคดีซีและอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคเตอรืง

Deposition parameter			Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> thin film type	$\sigma$ ( $\times 10^4$ S/m)	S ( $\mu\text{V/K}$ )	PF ( $\times 10^{-3}$ W/m.K <sup>2</sup> )
DC/RF	Power (W)	Deposition condition				
DC	18 ( $\phi_{\text{target}} = 7.5$ cm)	induced by MgO substrates	Highly (00l)	18.4	145.6	3.91 [43]
DC	18 ( $\phi_{\text{target}} = 7.5$ cm)	deposition temperature at 400 °C	Highly (00l)	9.12	92.42	0.71 [44]

ตารางที่ 4.7 ตารางเปรียบเทียบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิห้องเคลือบโดยเทคนิคดีซีและอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (ต่อ)

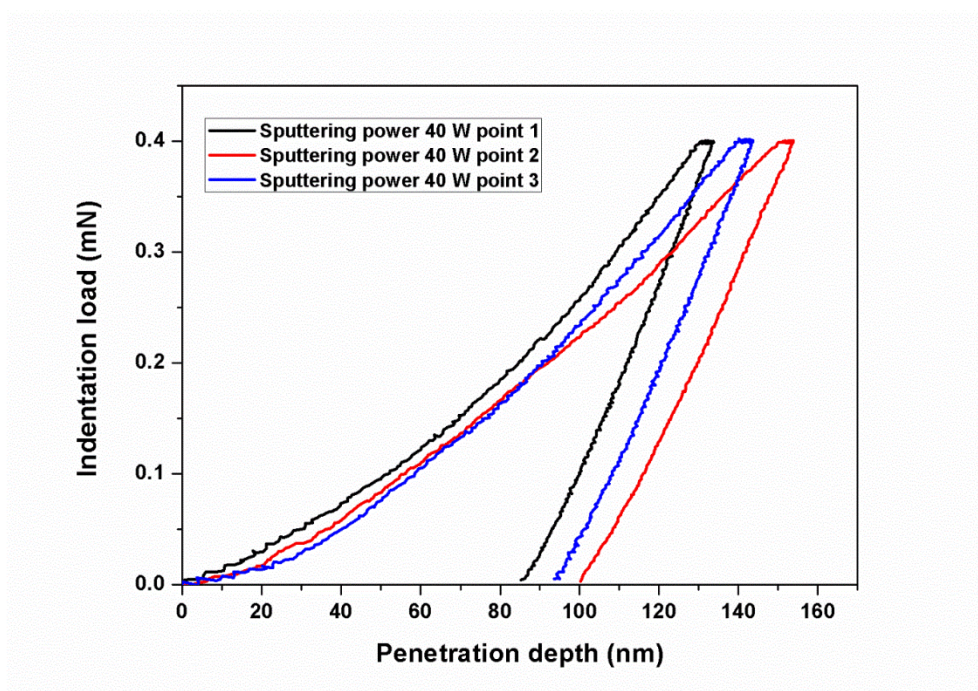
RF	200 ( $\phi_{\text{target}} = 12.7 \text{ cm}$ )	two-step treatment; electron beam irradiation at 1.07 MGy and thermal annealing at 300 °C	Highly (00L)	10.41	126	1.7 [45]
DC	60 ( $\phi_{\text{target}} = 7.6 \text{ cm}$ )	Pre-heating temperature at 400 °C	Highly (015)	35.8	85.6	2.5 [This work]

#### 4.4 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงต่อคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์

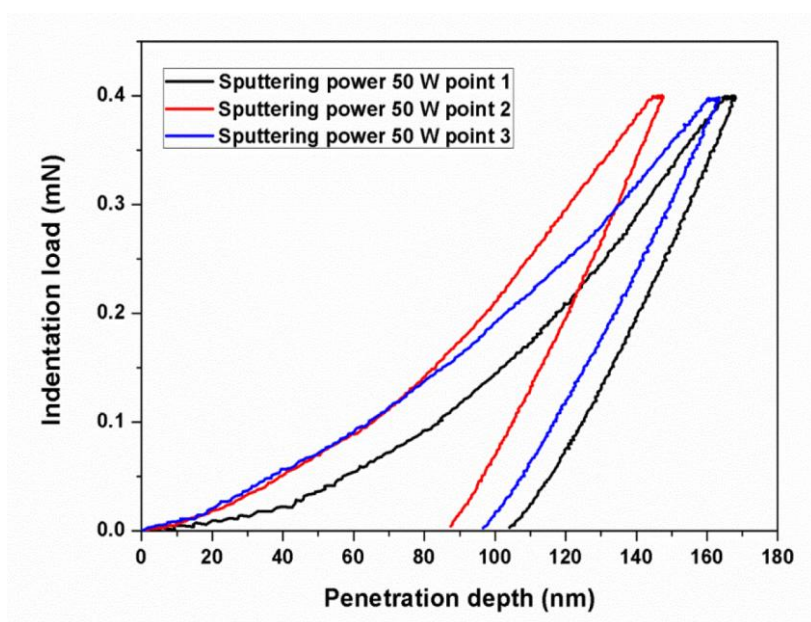
ฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ที่กำลังไฟฟ้าต่างๆถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงกล โดยการทดสอบความแข็งของฟิล์ม เพื่อหาค่าความแข็งและค่าโมดูลัสของยังโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน (Nano-indentation hardness test) ซึ่งหัวกดที่ใช้ทำการทดสอบจะมีลักษณะเป็นรูปทรงพีระมิดสามเหลี่ยม Berkovich เมื่อเริ่มทำการทดสอบจะป้อนแรงที่ใช้สำหรับการกดด้วยอัตราการกด (Loading rate) 2.40 mN/min จนกระทั่งถึงจุดที่กำหนดคือ 1.40 mN เมื่อป้อนแรงดันถึงจุดที่กำหนดจะกดค้างไว้ 10 วินาที จากนั้นจะถอนแรงกด (Unloading rate) ด้วยอัตราเร็วที่คงที่ที่ 2.40 mN/min จนถึง 0 N โดยในการทดสอบจะทำการวัดทั้งหมด 3 จุด ซึ่งแต่ละจุดต้องมีระยะห่างจากรอยกดเดิมมากกว่า 10 เท่าของขนาดรอยกด กราฟเส้นโค้งแสดงผลการทดสอบความแข็งแบบรอยกดด้วยเทคนิคการวัดความแข็งแบบต่อเนื่อง(CSM) ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 วัตต์ 50 วัตต์ 60 วัตต์ และ 70 วัตต์แสดงในรูปที่ 4.14 โดยน้ำหนักของโพลดที่ใช้ทดสอบมีค่าเท่ากันที่ประมาณ 0.4 mN ที่กำลังไฟฟ้าที่ 60 วัตต์ค่าความลึกที่ถูกกดลงไปน้อยที่สุดซึ่งสอดคล้องกับตารางที่ 4.8 ซึ่งให้ให้เห็นว่ามีค่าความแข็ง (Hardness) และค่าโมดูลัสของยัง (Young's modulus) สูงที่สุด จากรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าค่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ต่อค่าความแข็งและค่าโมดูลัสของยังนั้นมีแนวโน้มที่เป็นไปตามค่ากำลังไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในตารางที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าที่ กำลังไฟฟ้า 60 วัตต์

ตารางที่ 4.8 แสดงขนาดของผลึกที่คำนวณได้จากผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), ค่าความแข็ง(Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง(Young's modulus)

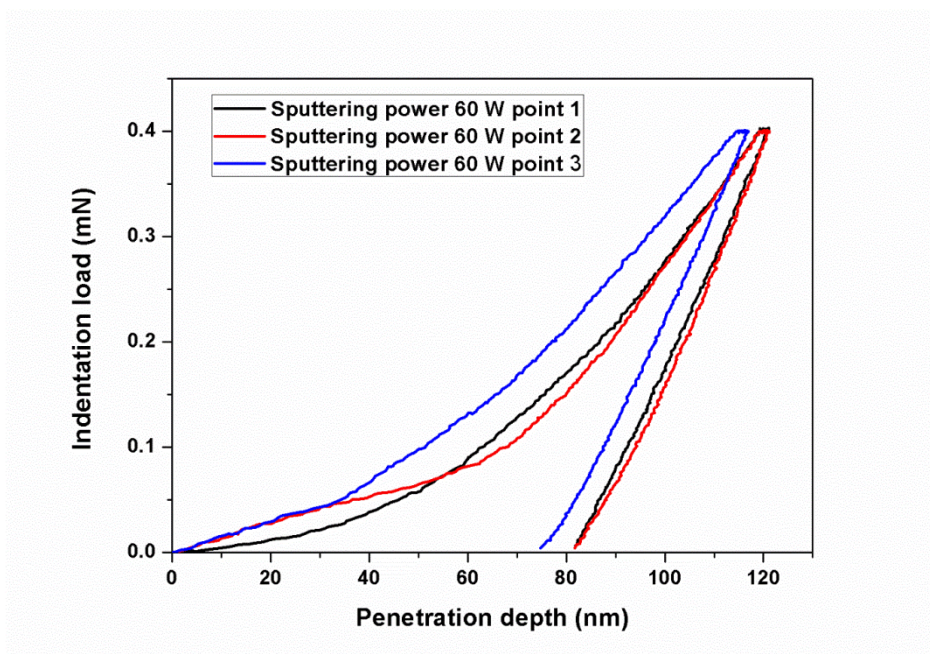
Sputtering power (W)	Crystalline size (nm.)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)
40	32.4	0.62	11.68
50	38.9	0.48	6.44
60	30.5	0.68	13.18
70	34.2	0.56	10.29



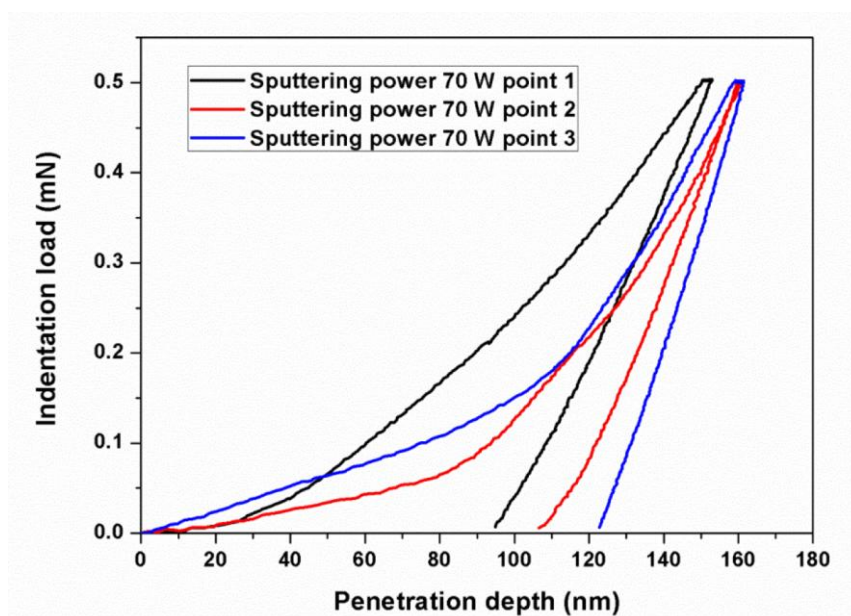
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์เท่ากับ 40 วัตต์



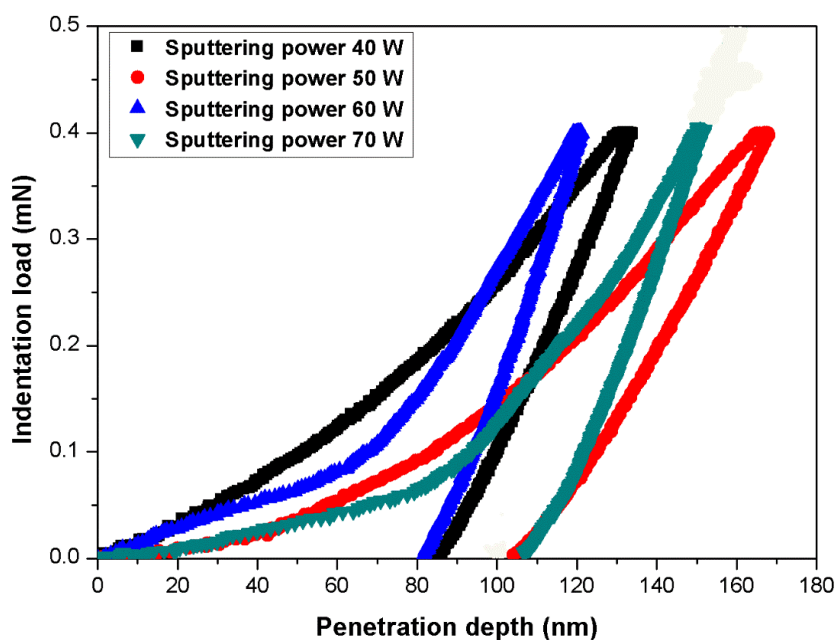
รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์เท่ากับ 50 วัตต์



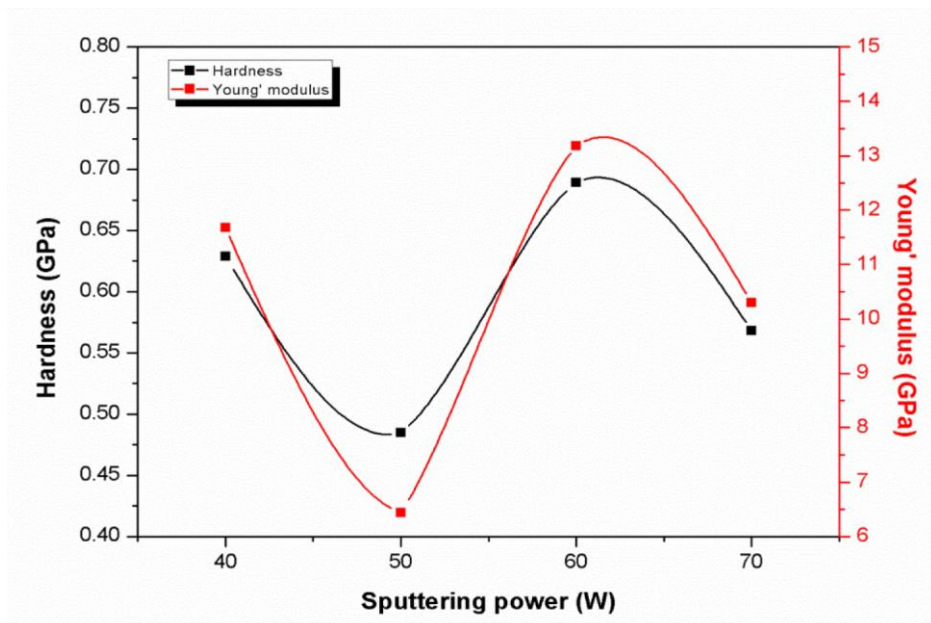
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์เท่ากับ 60 วัตต์



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริงเท่ากับ 70 วัตต์



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงผลการทดสอบความแข็งแบบรอยกดด้วยเทคนิคการวัดความแข็งแบบต่อเนื่อง (CSM) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 วัตต์ 50 วัตต์ 60 วัตต์ และ 70 วัตต์



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงผลของค่าความแข็ง (Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ต่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 วัตต์ 50 วัตต์ 60 วัตต์ และ 70 วัตต์

มีค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของยังสูงสุดที่ 0.62 GPa และ 13.18 GPa แต่เมื่อค่ากำลังไฟฟ้าสูงขึ้นที่ 70 วัตต์ จะมีค่าลดลงเหลือ 0.56 GPa และ 10.29 GPa ซึ่งแสดงความสัมพันธ์กับขนาดของมีค่าผลึกที่มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 30.5 nm. ไปยัง 34.2 nm. ซึ่งเป็นเช่นเดียวกันกับที่ค่ากำลังไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 40 W จะมีค่าความแข็งและมอดูลัสของยังเท่ากับ 0.62 GPa และ 11.82 GPa ตามลำดับโดยมีขนาดของผลึกเท่ากับ 32.4 nm. โดยที่ค่ากำลังไฟฟ้าที่ 50 วัตต์ จะมีขนาดของผลึกเท่ากับ 38.9 nm. ซึ่งมีค่าความแข็งและมอดูลัสของยังเท่ากับ 0.48 GPa และ 6.44 GPa. จากผลระหว่างค่าความแข็งและมอดูลัสที่สอดคล้องกับขนาดของผลึกซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ของทฤษฎี Hall-Petch effect ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ศึกษาขนาดของเกรนและค่าความแข็งที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการปรับแต่งโครงสร้างของเกรนจะสามารถทำให้วัสดุมีความแข็งเพิ่มขึ้นด้วยขนาดเฉลี่ยของเกรนที่มีขนาดเล็กกว่า เช่นเดียวกับงานวิจัยของคุณ Cong Zhang [46]

จากผลการวิจัยชี้ให้เห็นว่าเทคนิคการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์นั้นส่งผลต่อการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางโดยจะมีค่าความแข็งและมอดูลัสของยังสูงสุดที่ กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 60 วัตต์

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมมิต เพื่อศึกษากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์โดยกำหนดค่าความดันในขณะทำการสปัตเตอริงที่  $1.3 \times 10^{-2}$  mbar และทำการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงที่ 50 วัตต์, 60 วัตต์ และ 70 วัตต์ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ผลดังกล่าวมาข้างต้นนั้นสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1) ผลการวิเคราะห์สัดส่วนทางเคมีพบว่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงมีค่าเพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราส่วนของเทลลูเรียมต่อบิสมีทให้มีค่าลดลง

2) ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างพบว่าขนาดของผลึกจะมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 38.9 nm. ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ 60 วัตต์ และมีค่าต่ำสุดที่ 30.5 nm. ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ 50 วัตต์ และมีขนาดความหนาของฟิล์มอยู่ในช่วง 1.35 – 1.51  $\mu$  m.

3) ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องพบว่ามีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงสุดที่ กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ 60 W ซึ่งมีค่า  $3.57 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  เนื่องจากมีค่าสภาพคล่องของพาหะสูงที่สุดเท่ากับ 15.82  $\text{cm}^2 / \text{Vs}$

4) ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่ามีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ประมาณ  $4.5 \times 10^5 \text{ S/m}$  ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ 60 วัตต์ เนื่องจาก crystallite size ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดเท่ากับ -100  $\mu\text{V/K}$  ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ 50 วัตต์ เนื่องจากมีปริมาณความหนาแน่นของพาหะที่สูงที่สุดและมีค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์สูงที่สุดเท่ากับ  $5.4 \times 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$  ที่อุณหภูมิ 300 °C ที่กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ 60 วัตต์

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์เคลือบด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมมิต โดยใช้ความดัน  $1.3 \times 10^{-2}$  mbar เพื่อให้คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกดีขึ้นควรใช้กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสปัตเตอริงเท่ากับ 60 วัตต์ เพื่อให้โครงสร้างของบิสมีทเทลลูไรด์ดีขึ้น

## อ้างอิง

- [1] Goncalves L. M., Alpuim P. , Min G., Rowe D. M. , Couto C. , Correia J. H. 2008. "Optimization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by co-evaporation on polyimide for thermoelectric applications" *Vacuum*. 82 : 1499-1502.
- [2] Goncalves L. M., Couto C., Alpuim P., Rolo A. G., Volklein F. and Correia J.H. 2010. "Optimization of thermoelectric properties on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by thermal co-evaporation." *Thin Solid Films*. 518 : 2816-2821.
- [3] Peranio N., Eibl O. and Nurnus J. 2006. "Structural and thermoelectric properties of epitaxially grown Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films and superlattices" *J. Appl. Phys*. 100 : 114306(1)-114306(10).
- [4] Bailini A., Dnnati F., Zamboni M., Russo V., Passoni M., Casari C.S., Bassi A.L. and Bottani C.E. 2007. "Pulsed laser deposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric films" *Appl. Surf. Sci*. 254 : 1249-1254.
- [5] Sharmistha A., Mishra B.K. and Shahid A. 2016. "Thermoelectric Performance Of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Film" *Advanced Materials*. 1 : 191-194.
- [6] Lee H.J., Park H.S., Han S. and Kim J.Y. 2012. "Thermoelectric properties of n-type Bi-Te thin films with deposition conditions using RF magnetron co-sputtering" *Thermochim.Acta*. 542 : 57-61.
- [7] Kim D.H., Byon E., Lee G.H. and Cho S. 2006. "Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering" *Thin Solid Films*. 510 : 148-153.
- [8] Goncalves L. M., Couto C., Alpuim P., Rowe D.M. and Correia J.H. 2006. "Thermoelectric microstructures of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> for a self-calibrated micro-pyrometer" *Sensors Actuators A*. 130-131,346-351.
- [9] Nuthongkum P., Sakdanuphab R., Horprathum M. , and Sakulkalavek A. 2017. "[Bi]:[Te] Control, Structural and Thermoelectric Properties of Flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures" *J.Electronic Materials* 46 : 6444-6450.
- [10] Khumtong T., Sukwisute P., Sakulkalavek A., and Sakdanuphab R. 2017. "Empirical modelling and optimization of pre-heat temperature and Ar flow rate using response surface methodology for stoichiometric Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering" *J. Alloys. Compd*. 715 : 65-72.
- [11] Singkaselit K., Sakulkalavek A., and Sakdanuphab R. 2017. " Effects of annealing temperature on the structural, mechanical and electrical properties of flexible bismuth telluride thin films prepared by high-pressure RF magnetron sputtering" *Nanosci. Nanotechnol* 8 : 035002(1)- 035002(7).

## อ้างอิง (ต่อ)

- [12] Idtechex. 2012. The Seebeck or Peltier effects. [online]. Available : <http://www.idtechex.com/research/articles/thermoelectric-generators-a-750-million-market-by-2022-00004631.asp>
- [13] Laird. 2016. Thermoelectric modules. [online]. Available : <http://www.lairdtech.com/product-categories/thermal-management/thermoelectric-modules>
- [14] TEGway. 2017. Flexible Thermoelectric. [online]. Available : <https://www.roadtovr.com/tegway-thermoreal-thermoelectric-skin-thermal-haptics-vr>
- [15] Bahk J. H., Fang H., Yazawa K. and Shakouri A. 2015. “Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting” *J. Mater. Chem. C* 3 : 10362-10374
- [16] Khan S. and Chouhan M. 2016. “REVIEW OF BISMUTH TELLURIDE (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) NANOSTRUCTURE, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES” 235-238
- [17] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [18] โครงสร้างของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [online]. Available : <http://km.signalschool.net/wp-content/uploads/2015/01/ch2.pdf>
- [19] แจ็ค พี. ฮอลแมน. 2545. การถ่ายเทความร้อน. แปลจาก **Heat Transfer**. โดย ธนาคม สุนทรชัยนาคแสง. กรุงเทพฯ : McGraw Hill Education.
- [20] Wasa, K. and Hayakawa. 1992. **Handbook of sputter deposition technology**. New Jersey : Noyes Publications.
- [21] Seah M. P., Clifford C. A., Green F. M. and Gilmore I. S. 2005. “An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions” *Surf. Interface Anal.* 37 : 444-458
- [22] Munz W. D. 1991. “The Unbalanced Magnetron : Current Status of Development. “. *Surface and Coating Technology*. 48 : 81-94.
- [23] Rickerby, D.S., and Matthews, A. 1991. **Advanced Surface Coatings : a Handbook of Surface Engineering**. New York : Chapman and Hall.
- [24] Argaman N. and Makov G. 2000. “Density functional theory: An introduction” *Am. J. Phys.* 64 : 69-79
- [25] ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์. 2015. **Filed emission scanning electron microscope**. [online]. Available: <http://thep-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf>
- [26] CSM Instruments SA. 2015. Handbook on Instrumented indentation. Switzerland

## อ้างอิง (ต่อ)

- [27] E.S. Berkovich. 1951. "Three-faceted diamond pyramid for micro-hardness testing." *Industrial Diamond Review*. 127 : 129-133.
- [28] Oliver W. C. and Pharr G. M. 1992. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment" *J. Mater. Res.* 7 : 1564-1583
- [29] Hall, E.H. 1879. "On a new action of the magnet on electric currents." *American Journal of mathematics*. 2 : 287-292.
- [30] Sharmistha A., Mishra B. K. and Shahid A. 2016. "Thermoelectric Performance Of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Thin Film" *Advanced Materials*. 1 : 191-194.
- [31] Liao C. N. and She T. H. 2007 "Preparation of bismuth telluride thin films through interfacial reaction" *Thin Solid Films*. 515 : 8059-8064.
- [32] Zhou H. B., Zhang H. Y., Han L. W. and Han J. C. 2013 "Effects of sputtering power on the properties of Al-doped ZnO films deposited on amorphous silicon films substrate" *Superlattices and Microstructures*. 64 : 563-568.
- [33] Jin Q., Shi W. B., Qiao J. X., Sun C., Tai K. P., Lei H. and Jiang X. 2016 "Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride films with in-plane and out-of-plane well-ordered microstructures" *Scripta Materialia*. 119 : 33-37.
- [34] Huang H., Luan W. L. and Tu S. T. 2009. "Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via DC magnetron sputtering." *Thin Solid Films*. 517 (13) : 3731-3734.
- [35] Agarwal K. and Mehtaa B. R. 2014. "Structural, electrical, and thermoelectric properties of bismuth telluride: Silicon/carbon nanocomposites thin films" *J. Appl. Phys.* 116 : 083518(1)-083518(6).
- [36] Zheng Z.-h., Fan P., Liang G.-x., Zhang D.-p., Cai X.-m. and Chen T.-b. 2010. "Annealing temperature influence on electrical properties of ion beam sputtered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 71(12) : 1713-1716.
- [37] Hung H., Luan W. L. and Tu S. T. 2009. "Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering" *Thin Solid Films*. 517 : 3731-3734.
- [38] Fang B., Zeng Z., Yan X. and Hu Z. 2013. "Effects of annealing on thermoelectric properties of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering" *J. Mater. Sci-Mater. El.* 24 : 1105-1111.

## อ้างอิง (ต่อ)

- [39] Hsu F. H., Wang N. F., Tsai Y. Z., Chuang M. C., Cheng Y. S. and Houng M. P. 2013. "Study of working pressure on the optoelectrical properties of Al-Y codoped ZnO thin-film deposited using DC magnetron sputtering for solar cell applications" *Appl. Surf. Sci.* 280 : 104–108.
- [40] Yue H., Wu A., Feng Y., Zhang X. and Li T. 2011. "Structures and properties of the Al-doped ZnO thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering" *Thin Solid Films.* 519 : 5577–5581.
- [41] Li A. H., Shahbazi M., Zhou S. H., Wang G. X., Zhang C., Jood P., Peleckis G., Du Y., Cheng Z. X., Wang X. L. and Kuo Y. K.. 2010. "Electronic structure and thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals and graphene-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *Thin Solid Films.* 518 : e57–e60.
- [42] Yamana K., Kihara K. and Matsumoto T. 1979. "Bismuth tellurides: BiTe and Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>" *Acta. Crystallogr. B* 35 : 147-149.
- [43] Hongjing S., Fazhu D., Guicun L., Li W., Fei Q., Huiliang Z., Zebin D., He Z., Zhaoshun G., Weiwei Z. and Hongwei G. 2017. "High performance co-sputtered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films with preferred orientation induced by MgO substrates" *J. Alloys. Compd.* 726 : 532-537.
- [44] Shang H., Gu H., Zhong Y., Ding F., Li G., Qu F., Zhang H., Dong Z., Zhang H. and Zhou W. 2017. "Synergetic combination of Te content and deposition temperature to optimize thermoelectric properties using sputtered bismuth telluride films" *J. Alloys. Compd.* 690 : 851-855.
- [45] Yamauchi K. and Takashiri M. 2017. "Highly oriented crystal growth of nanocrystalline bismuth telluride thin films with anisotropic thermoelectric properties using two-step treatment" *J. Alloys. Compd.* 698 : 977-983.
- [46] Zhang C., Du Y., Zhou S., Peng Y. and Wang J. 2016. "Grain growth and hardness of TiC-based cermets: Experimental investigation and thermodynamic calculations" *Ceramics International* 42 : 19289–19295.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

# ENERGY NETWORK OF THAILAND 14<sup>th</sup>



ศูนย์วิจัยและบริการด้านพลังงาน  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

RSECRMUTT Research and Service Energy Center RMUTT

## 14th Conference on Energy Network of Thailand การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 14

13 - 15 มิถุนายน 2561 ณ โนโวเทล ระยอง

# Proceeding



ผู้สนับสนุน



หน่วยงานในเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย



อิทธิพลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์แบบปิดวงได้เคลือบโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง

Effect of Sputtering Power on Structural and Mechanical Properties of Flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering

ศุภศักดิ์ เขียนวิมล<sup>1</sup>, ดร.อาภาภรณ์ สุกการะเวก<sup>2</sup>, ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

<sup>2</sup>ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

<sup>3</sup>ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาเทคโนโลยีระบบการผลิต วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

EI-04-098

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) เคลือบลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมิด โดยใช้เทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของฟิล์มถูกนำมาศึกษาการควบคุมกำลังไฟฟ้าในการสเปตเตอริง โดยในระหว่างทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ได้ทำการเปลี่ยนแปลงกำลังไฟฟ้าที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W โครงสร้างผลึกและโครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์มถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูงตามลำดับค่าความแข็ง และค่ามอดูลัสของยัง ถูกวัดด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแบบรอยกด ผลการวิจัยพบว่าค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของยังจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตามกำลังไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นโดยกำลังไฟฟ้าที่ 60 W จะมีค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของยังสูงสุดที่ 0.68 GPa และ 13.18 GPa ตามลำดับ

**คำหลัก:** บิสมีเทลลูไรด์, สมบัติเชิงกล, ดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง

Abstract

This work, bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) thin films were deposited on polyimide substrate by using DC magnetron sputtering technique. The structural and mechanical properties of the films were investigated for sputtering power control. During the preparation of thin films, bismuth telluride changed the sputtering power at 40, 50, 60 and 70 W. The crystal structures and microscopy of the films were characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscope, respectively. Hardness and Young's modulus of the films were investigated by nano-indentation hardness test. The results show that the hardness and Young's modulus are varied with increasing power. The power at 60 W has the highest hardness and Young's modulus of 0.68 GPa and 13.18 GPa, respectively.

1. บทนำ

เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการกำเนิดไฟฟ้า โดย ณ ปัจจุบันมีมูลค่าทางการตลาดที่สูงและมีการคาดการณ์ว่าในอนาคตจะมีอัตราการเจริญเติบโตที่สูงขึ้นอีก เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น ความง่ายในการใช้งาน ค่าบำรุงรักษาที่ต่ำ อายุการใช้งานยาวนาน และผลิตไฟฟ้าโดยปราศจากการปล่อยก๊าซเรือนกระจกเนื่องจากแหล่งพลังงานหลักที่นำมาใช้กับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นพลังงานความร้อนเหลือทิ้งซึ่งเป็นจุดเด่นของเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งสามารถผันกลับพลังงานความร้อนกลับมาใช้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้

สารกึ่งตัวนำ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ทราบโดยทั่วไปว่าสามารถนำมาประยุกต์เพื่อเป็นอุปกรณ์ผันพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยวัสดุดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดเมื่อใช้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิไม่เกิน 300 องศาเซลเซียส [1] ในปัจจุบันได้มีการเตรียม Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ในรูปแบบของฟิล์มบางลงบนวัสดุรองรับที่โค้งงอได้เพื่อสามารถใช้กับแหล่งความร้อนที่มีรูปร่างที่หลากหลายมากขึ้น [2] ซึ่งการเตรียมฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> นั้นมีหลายวิธี เช่น การใช้เทคนิคอีพีแทกซ์ (MBE) [3] การระเหยด้วยความร้อน [4] และการสเปตเตอริง (Sputtering) [5] โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกการเตรียมฟิล์มบางแบบสเปตเตอริง เนื่องจากจะได้ประสิทธิภาพและความบริสุทธิ์ของฟิล์มที่สูงเพราะเตรียมฟิล์มในระบบสุญญากาศและ [6] ในการเตรียมฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> โดยเทคนิคสเปตเตอริงนั้น มีหลายปัจจัยที่ส่งผลต่อ

ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง เช่น การให้ความร้อนกับวัสดุรองรับก่อนที่จะทำการปลูกฟิล์มบาง (pre-heat) [6] การนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ [5] รวมไปถึงการควบคุมค่าความดันของระบบในขณะที่ทำการเคลือบฟิล์มบาง (sputtering pressure) [7]

จากการทบทวนวรรณกรรม พบว่างานวิจัยก่อนหน้า [5 - 7] เป็นการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า อย่างไรก็ตามในการนำฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ไปประยุกต์ใช้งานจริงนั้นต้องมีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> เพื่อประโยชน์ในการออกแบบอุปกรณ์ให้มีประสิทธิภาพและทนทานต่อการใช้งาน [8] งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่โค้งงอได้ โดยเลือกโพลีอิมิดเป็นวัสดุรองรับเนื่องจากมีค่าเสถียรภาพทางความร้อนที่ตีรวมไปถึงมีค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ (0.12 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) และยังมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับบิสมีเทลลูไรด์ (12 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) [4,9]

2. วิธีการวิจัย

ฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ถูกเคลือบลงบนโพลีอิมิดโดยใช้เทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง เป้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์เป็นเป้าที่มีองค์ประกอบของ Bi:Te = 2:3 (ความบริสุทธิ์ 99.9%) โดยมีขั้นตอนในการทำ ความสะอาดวัสดุรองรับ

และเงื่อนไขต่างๆ ขณะเคลือบ ดังนี้ ทำความสะอาดวัสดุรองรับโพลีอิมิตโดยวิธีอัลตราโซนิคสในเมทานอลและน้ำปราศจากประจุเป็นเวลา 15 นาทีและนำมาเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน กำหนดระยะห่างจากเป้าถึงวัสดุรองรับเท่ากับ 5 เซนติเมตร ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบาง เป้า Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ถูกทำความสะอาดผิวหน้าเป็นเวลา 4 นาทีเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนจากหน้าเป้า หลังจากนั้นทำการให้ความร้อนแก่ตัววัสดุรองรับที่ 400 °C เป็นเวลา 15 นาที ขณะทำการเคลือบฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> จะใช้ความดันในขณะทำการเคลือบ (sputtering pressure) ที่ 1.3 × 10<sup>-2</sup> mbar และทำการปรับเปลี่ยนกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> จาก 40 W จนถึง 70 W โดยใช้เวลาในการเคลือบฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 6 นาที จากนั้นทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, PANalytical-EMPYREAN) และวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7001F) ศึกษาการและวิเคราะห์สมบัติเชิงกลโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแบบรอยกด (nano-indentation hardness test, NHT<sup>2</sup> CSM Instrument) โดยการวัดสมบัติเชิงกลจะใช้เครื่องทดสอบความแข็งแบบรอยกด โดยใช้เทคนิคการกดแบบต่อเนื่อง (CSM) [10]

สำหรับการวิเคราะห์ค่าของความแข็ง (Hardness) และค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์สามารถหาได้จากกราฟแสดงผลการทดสอบความแข็งแบบรอยกด ซึ่งได้มีการปรับปรุงและพัฒนาโดย Oliver และ Pharr โดยแสดงความสัมพันธ์ตามสมการต่อไปนี้ [11]

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{P_m}{S} \quad (1)$$

$$A = A(h_c) = 24.56h_c^2 \quad (2)$$

$$H = P_m / A \quad (3)$$

$$E_{eff} = \frac{1}{2} S \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (5)$$

โดยกำหนดให้

$\varepsilon$	คือค่าคงที่ของหัวกดขึ้นอยู่กับรูปทรง	เรขาคณิต
$P_m$	คือค่าสูงสุดของโหลด (load) ที่ใช้ในการกด	
$A$	คือค่าพื้นที่ที่กำหนด	
$E_{eff}$	คือค่าประสิทธิภาพของความยืดหยุ่น ของมอดูลัส	
$S$	คือค่าความแข็งที่รอยต่อ	
$\nu$	คือค่าอัตราส่วนของ Poisson's (Poisson's ratio) = 0.25	
$E_i$	คือค่าความยืดหยุ่นของมอดูลัส	
$\nu_i$	คือค่าอัตราส่วนของ Poisson's (Poisson's ratio) ของหัวกดเพชร = 0.07	

### 3. ผลการวิจัยและอภิปราย

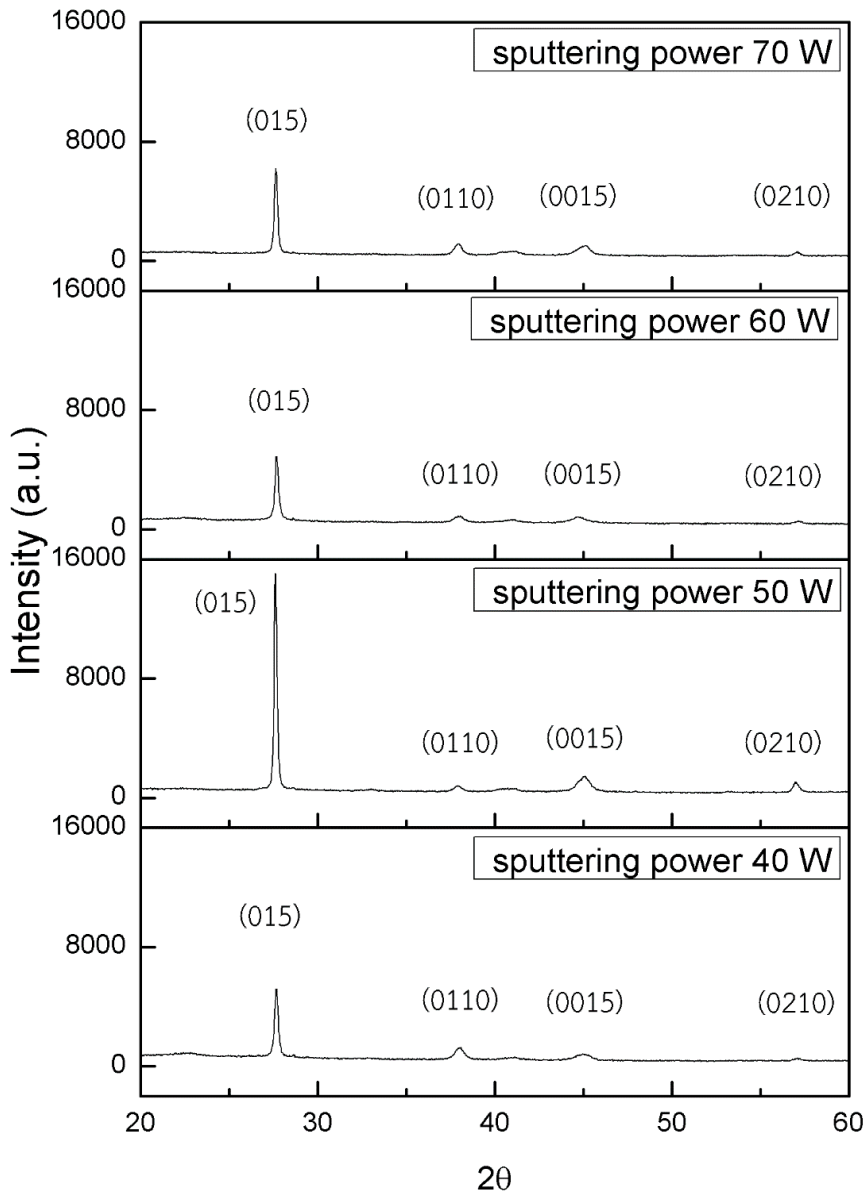
ฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่เคลือบได้จะมีความหนาที่เพิ่มขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้ามากขึ้น ซึ่งความหนายอยู่ในช่วง 1.00 ไมโครเมตร ถึง 1.52 ไมโครเมตร ฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ถูกนำไปวัดและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงกล ดังต่อไปนี้

#### 3.1 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ต่อโครงสร้างและขนาดของผลึก

รูปภาพที่ 1 แสดงรูปแบบโครงสร้างของผลึกที่วัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ จาก 40 W จนถึง 70 W โดยฟิล์มทั้งหมดแสดงระนาบโดดเด่นเดียวกัน คือ (015) สอดคล้องกับการเลี้ยวเบนของมุม 2θ อยู่ในช่วง 27.61° ถึง 27.68° ขนาดของผลึกสามารถหาได้โดยสมการเชอร์เรอร์ซึ่งแสดงในสมการที่ (6)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

เมื่อ	k	คือค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.94
	$\lambda$	คือค่าความยาวคลื่นของรังสี เอ็กส์มีค่าเท่ากับ 0.154 nm.



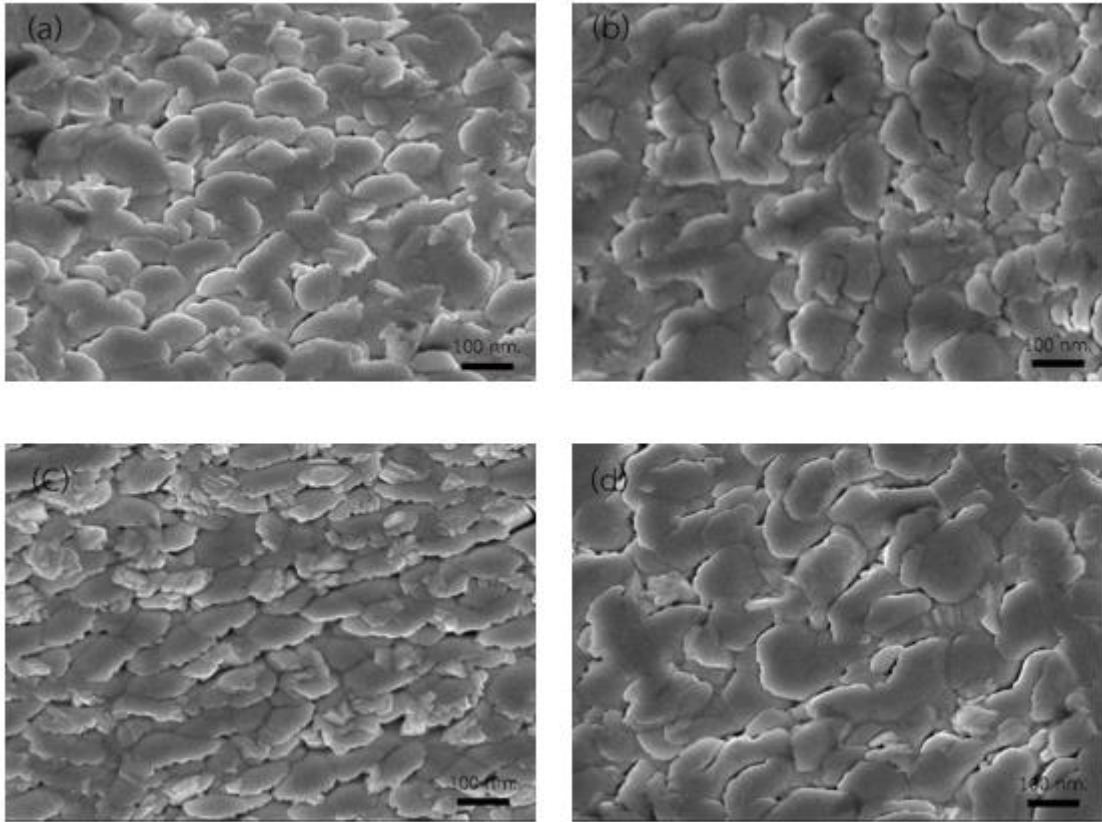
รูปภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของฟิล์มบาง  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  เมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ (sputtering power) มีค่าเป็น 40 W 50 W 60 W และ 70 W

$\beta$  คือค่าความกว้างของครึ่งหนึ่งของจุดสูงสุด (FWHM)

$\theta$  คือค่ามุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบน (Bragg's angle)

D คือค่าขนาดของผลึก (nm.)

จากการคำนวณด้วยสมการเชอร์เรอร์ ขนาดของผลึกคือ 32.4 nm 38.9 nm 30.5 nm และ 34.2 nm เมื่อค่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าขนาดของผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มจาก 40 W เป็น 50 W



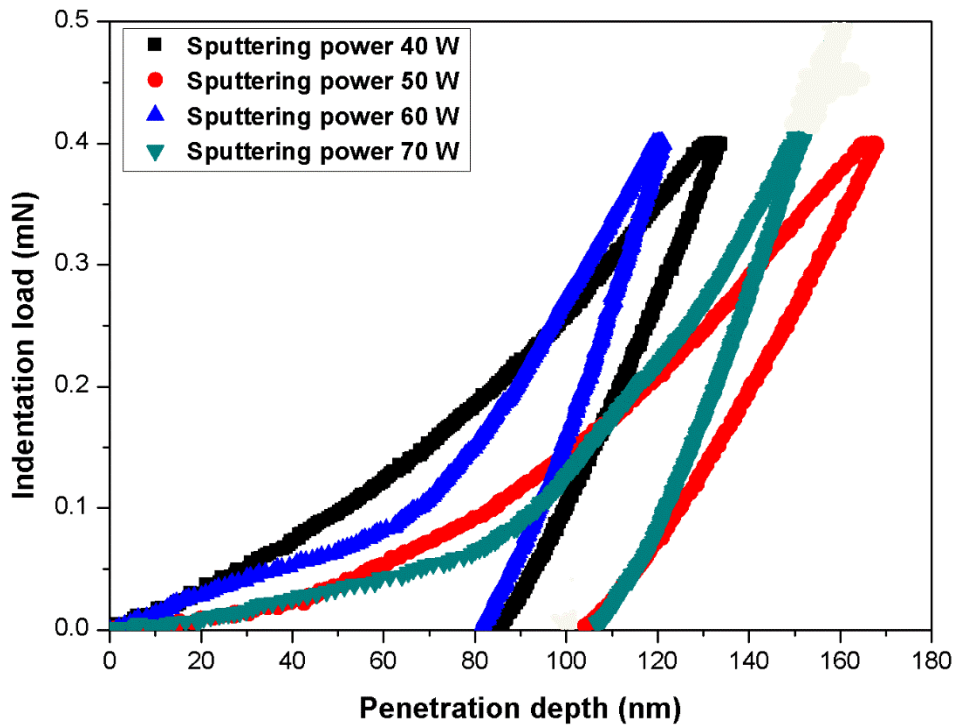
รูปภาพที่ 2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FE-SEM) ที่กำลังไฟฟ้า 40 W (b) กำลังไฟฟ้า 50 W (c) กำลังไฟฟ้า 60 W และ (d) กำลังไฟฟ้า 70 W

เนื่องจากกำลังไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้นทำให้พลังงานของอะตอมที่ตกจากการถูกกระตุ้นนั้นมากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มมีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ดีขึ้นอย่างไรก็ตามถ้ากำลังไฟฟ้าที่มีค่าสูงเกินไปก็อาจจะทำให้ความเป็นผลึกนั้นลดลงเนื่องจากอัตราการตกของอะตอมที่เร็วเกินไปที่อะตอมจะรวมตัวเป็นผลึกที่ดีซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับงานวิจัยของคุณ Hong-Biao Zhou [12] จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่ากำลังไฟฟ้าเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อความเป็นผลึกของฟิล์มบาง  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากผลที่ปรากฏนั้นทำให้เชื่อว่าเกรนที่ปรากฏนั้นเกิดจากผลึกจำนวนมาก รวมไปถึงบริเวณที่มีรูปร่างไม่แน่นอนดังนั้นขนาดของเกรนได้พบจากภาพถ่าย (FE-SEM) อาจจะมีขนาดที่ใหญ่กว่าขนาดของผลึกที่ได้จากการ

### 3.2 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์

รูปที่ 2 แสดงผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเมื่อกำลังไฟฟ้าต่างกันที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W ตามลำดับ โดยรูปภาพของฟิล์มทั้งหมดแสดงให้เห็นถึงผลึกรวมที่มีขนาดเล็กเรียงต่อกันซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วงหน่วยนาโนเมตร จากการสังเกตภาพถ่ายจาก FE-SEM ขนาดของเกรน (grain) นั้นมีขนาดใหญ่มากกว่าที่ได้จากการประมาณด้วยผลจากเทคนิค

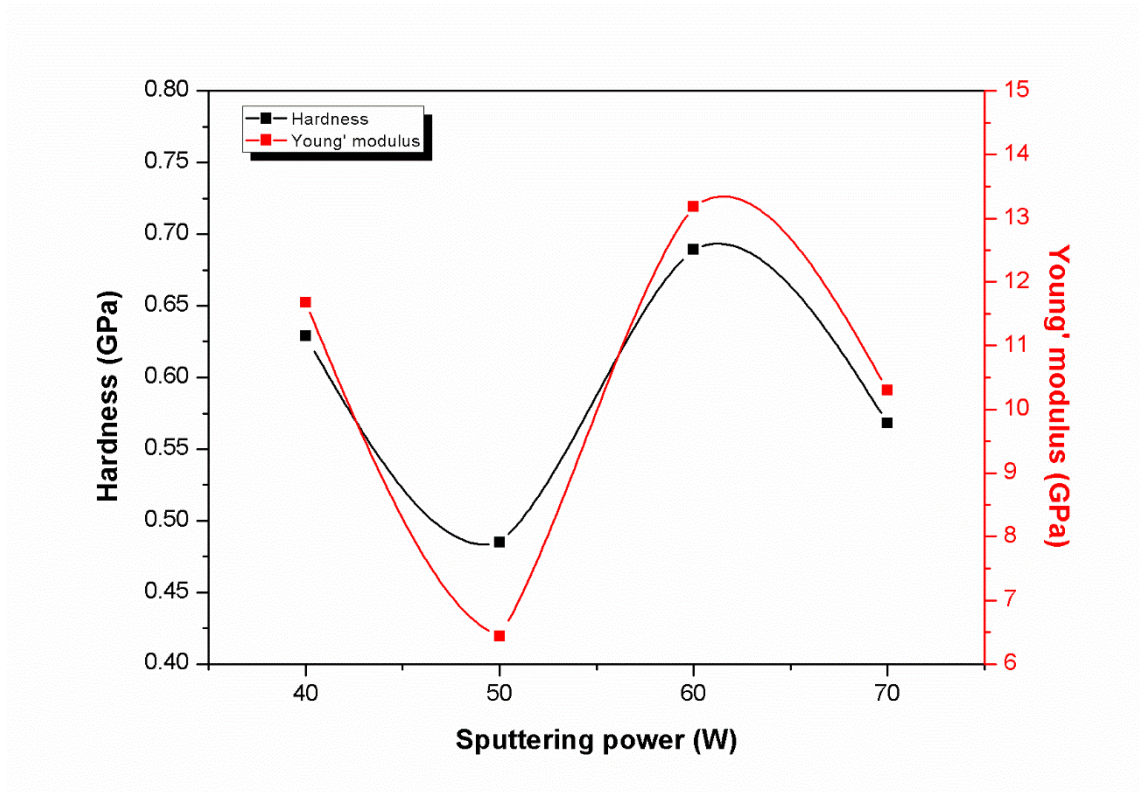


รูปภาพที่ 3 กราฟแสดงผลการทดสอบความแข็งแบบรอยกดด้วยเทคนิคการวัดความแข็งแบบต่อเนื่อง(CSM) ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ ที่ควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W ประมาณด้วยผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เช่นเดียวกับงานวิจัยของคุณ Sheng-Rui Jian [13] โดยจากภาพถ่ายที่ 4(a) และ 4(b) ผลจากกำลังไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อลักษณะของเกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจนถึงค่ากำลังไฟฟ้าที่ 60 W ลักษณะของเกรนมีขนาดเล็กลงและเพิ่มขึ้นที่ค่ากำลังไฟฟ้าที่ 70 W ดังแสดงในรูปภาพที่ 4(c) และ 4(d) ตามลำดับ ซึ่งมีลักษณะแนวโน้มที่ใกล้เคียงกับผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคของ XRD ซึ่งได้แสดงในก่อนหน้า

### 3.3 ผลของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ต่อค่าความแข็ง (Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus)

กราฟเส้นโค้งแสดงผลการทดสอบความแข็งแบบรอยกดด้วยเทคนิคการวัดความแข็งแบบต่อเนื่อง(CSM) ของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ด้วยกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม

บางบิสมีทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W แสดงในรูปภาพที่ 3 เส้นโค้งแสดงคุณสมบัติเชิงกลนั้นให้ข้อมูลเกี่ยวกับค่าความแข็งและค่ามอดูลัสตั้งสมการที่ 1 – 5 โดยน้ำหนักของโหลดที่ใช้ทดสอบมีค่าเท่ากันที่ประมาณ 0.4 mN ที่กำลังไฟฟ้าที่ 60 W ค่าความลึกที่ถูกกดลงไปมีค่าน้อยที่สุดซึ่งสอดคล้องกับตารางที่ 1 ซึ่งให้พหุคูณค่าความแข็ง (Hardness) และค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) สูงที่สุด จากรูปภาพที่ 4 แสดงให้เห็นว่าค่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ต่อค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของยังนั้นแนวโน้มที่เป็นไปตามค่ากำลังไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าที่ กำลังไฟฟ้า 60 W มีค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของยังสูงสุดที่ 0.62 GPa และ 13.18 GPa แต่เมื่อค่ากำลังไฟฟ้าสูงขึ้นที่ 70 W จะมีค่าลดลงเหลือ 0.56 GPa และ 10.29 GPa ซึ่งแสดงความสัมพันธ์กับขนาดของ



รูปภาพที่ 4 ผลของค่าความแข็ง (Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ต่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ (sputtering power) ที่ 40 W 50 W 60 W และ 70 W

Sputtering power (W)	Crystalline size (nm.)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)
40	32.4	0.62	11.68
50	38.9	0.48	6.44
60	30.5	0.68	13.18
70	34.2	0.56	10.29

ตารางที่ 1 แสดงขนาดของผลึกที่คำนวณได้จากผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), ค่าความแข็ง(Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง(Young's modulus)

ผลึกที่มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 30.5 nm. ไปยัง 34.2 nm. ซึ่งเป็นเช่นเดียวกันกับที่ค่ากำลังไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 40 W จะมีค่าความแข็งและมอดูลัสของยังเท่ากับ 0.62 GPa และ 11.82 GPa ตามลำดับ โดยมีขนาดของผลึกเท่ากับ 32.4 nm. โดยที่ค่ากำลังไฟฟ้าที่ 50 W จะมีขนาดของผลึกเท่ากับ 38.9 nm. ซึ่งมีค่าความแข็งและมอดูลัสของยังเท่ากับ 0.48 nm. และ 6.44 nm. จากผลระหว่างค่าความแข็งและมอดูลัสที่สอดคล้องกับขนาดของผลึกซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ของทฤษฎี Hall-Petch effect ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ศึกษาขนาดของเกรนและค่าความแข็งที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการปรับแต่งโครงสร้างของเกรนจะสามารถทำให้วัสดุมีความแข็งเพิ่มขึ้นด้วยขนาดเฉลี่ยของเกรนที่มีขนาดเล็กกว่าเช่นเดียวกับงานวิจัยของคุณ Cong Zhang [14]

จากผลการวิจัยชี้ให้เห็นว่าเทคนิคการควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์นั้นส่งผลต่อการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางโดยจะมีค่าความแข็งและมอดูลัสของยังสูงสุดที่ค่ากำลังไฟฟ้าเท่ากับ 60 W

#### 4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ซึ่งทำการปลูกฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ลงบนโพลีอิมมิดด้วยเทคนิคดีซีแมกเนตรอนสปัตเตอริงโดยควบคุมกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในขณะที่ทำการปลูกฟิล์มบาง (sputtering power) โดยฟิล์มบางทั้งหมดได้แสดงระนาบโดดเด่นเดียวกันคือ (015) และยังเป็นผลึกรวมโดยขนาดของผลึกจะมีค่าสูงสุดในช่วงที่ค่ากำลังไฟฟ้ามีค่าเหมาะสมในการก่อตัวเป็นผลึกค่าความแข็ง (Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) นั้นจะมีค่าสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มซึ่งมีค่าสูงสุดที่ 0.68 GPa และ 13.18 GPa ตามลำดับเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบาง (sputtering power) อยู่ที่ 60 W จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่ากำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบาง (sputtering power) มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าความแข็ง (Hardness) และ ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) และสามารถนำมาใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มบางบิสมีทเทลลูไรด์ได้

#### เอกสารอ้างอิง

- [1] H. J. Goldsmid (2014). Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation, *Materials*, vol.7, March 2014, pp. 2577 – 2592.
- [2] J. Na, Y. Kim, T. Park, C. Park and E. Kim (2016). Preparation of Bismuth Telluride Films with High Thermoelectric Power Factor, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, November 2016, pp. 32392 – 32400.
- [3] N. Peranio, O. Eibl and J. Nurnus (2006). Structural and thermoelectric properties of epitaxially grown Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films and superlattices, *Journal of Applied Physics*, vol. 100, December 2006, pp. 114306-1 - 114306-10.
- [4] L. M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, A.G. Rolo, F. Volklein and J.H. Correia (2009). Optimization of thermoelectric properties on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by thermal co-evaporation, *Thin Solid Film*, vol. 518, September 2009, pp. 2816 – 2821.

- [5] K. Singkaselit, A. Sakulkalavek and R.Sakdanuphab (2017). Effects of annealing temperature on the structural, mechanical and electrical properties of flexible bismuth telluride thin films prepared by high-pressure RF magnetron sputtering, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, July 2017, pp. 035002-1 – 035002-7.
- [6] T. Khumtong, P. Sukwisute, A. Sakulkalavek and R.Sakdanuphab (2017). Empirical modelling and optimization of pre-heat temperature and Ar flow rate using response surface methodology for stoichiometric Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 715, April 2017, pp. 65 – 72.
- [7] P. Nuthongkum, R.Sakdanuphab, M. Horprathum and A. Sakulkalavek (2017). [Bi]:[Te] Control, Structural and Thermoelectric Properties of Flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures, *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, November 2017, pp. 6444 – 6450.
- [8] M. G. Lavrentev, V. B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, G. I. Pivovarov, A. I. Sorokin, L. P. Bulat, H.-S. Kim, I. T. Witting, G. J. Snyder, V. T. Bublik, and N. Yu. Tabachkova (2016). Improved mechanical properties of thermoelectric (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by nanostructuring, *APL Materials*, vol. 4, June 2016, pp. 104807-1 - 104807-9.
- [9] L. M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, D.M. Rowe and J.H. Correia (2006). Thermoelectric microstructures of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> for a self-calibrated micro-pyrometer, *Sensors, Sensors and Actuators A*, vol. 130, November 2006, pp. 346 – 351.
- [10] X. Li and B. Bhushan (2002). A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, *Materials Characterization*, vol. 48, December 2002, pp. 11- 36.
- [11] W.C. Oliver and G.M. Pharr (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment, *Journal of Material Research*, vol. 7, June 1992, pp. 1564 – 1583.
- [12] H.B. Zhou, H.U. Zhang, L.W. Han and J.C. Han (2013). Effects of sputtering power on the properties of Al-doped ZnO films deposited on amorphous silicon films substrate, *Superlattices and Microstructures*, vol. 64, October 2013, pp. 563 – 568.
- [13] S. R. Jian, P. H. Li, C. W. Luo and J. Y. Juang (2017). Nanomechanical and wettability properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films: Effects of postannealing, *Journal of Applied Physics*, vol. 121, December 2017, pp. 175302-1 - 175302-5.
- [14] C. Zhang, Y. Du, S. Zhou, Y. Peng, J. Wang (2016). Grain growth and hardness of TiC-based cermets:

Experimental investigation and thermodynamic calculations, *Ceramics International*, vol. 42, September 2016, pp. 19289 – 19295.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายศุภศักดิ์ เขียนวิมล
วัน เดือน ปีเกิด	19 สิงหาคม 2537
ที่อยู่ปัจจุบัน	129/2 หมู่ 3 ต.ดอนปรู อ.ศรีประจันต์ จ.สุพรรณบุรี 72140
ประวัติการศึกษา	ปี 2556 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกียรตินิยม 3.02 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 14 ชื่อ บทความวิจัย “อิทธิพลของกำลังไฟฟ้าต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติ เชิงกลของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ แบบบิตงอได้เคลือบโดยวิธีดีซีแมกนีต รอนสปีดเตอริง”