



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของฟิล์มบาง Bi_2Te_3
เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

The effect of substrate temperature on thermoelectric properties of
 Bi_2Te_3 thin film prepared by RF magnetron sputtering

ผศ. ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของฟิล์มบาง Bi_2Te_3
เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง

The effect of substrate temperature on thermoelectric properties of
 Bi_2Te_3 thin film prepared by RF magnetron sputtering

Asst.Prof. Dr.Aparporn Sakulkalavek

เลขทะเบียน 145941
รับเดือน 11 11 2560



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ ผลของอุณหภูมิของแผ่นรองรับต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของฟิล์มบาง Bi_2Te_3 เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง.....

แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้.....

ประจำปีงบประมาณ 2559..... จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000..... บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1..... ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559.....

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

.....อาจารย์สุกฤดากระเวก สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_xTe_y) เคลือบลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมมิต โดยใช้เทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (RF magnetron sputtering) ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ได้ถูกนำไปอบที่อุณหภูมิแตกต่างกันตั้งแต่อุณหภูมิ 250 - 400 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สมบัติเชิงโครงสร้างโครงสร้างระดับจุลภาค ภาพตัดขวาง สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ของฟิล์มถูกนำมาวิเคราะห์ โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)/เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน เครื่อง Hall effect และเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค /ค่าสภาพนำไฟฟ้า (ZEM3) ตามลำดับ ผลการศึกษา พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ออบทำให้โครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนไป อีกทั้งเพิ่มความเป็นผลึกและส่งผลต่อความหนาแน่นของฟิล์มโดยพบว่าโครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนจากโครงสร้าง Bi_2Te_3 เป็น BiTe ที่อุณหภูมิมากกว่า 250 °C และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดของผลึกจะใหญ่ขึ้น ผลจากการวัดความแข็งแบบนาโนและภาพตัดขวางของฟิล์มแสดงให้เห็นว่าความแข็งจะสัมพันธ์กับความหนาแน่นของฟิล์มโดยฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีค่าความแข็งและค่าโมดูลัสของยังมากที่สุดเท่ากับ 2300.42 MPa และ 14.28 GPa ตามลำดับ ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิการอบ 400 °C เท่ากับ $6.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ และ $34.030 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ตามลำดับซึ่งจากขนาดของผลึกที่ใหญ่ขึ้นจะส่งผลทำให้สมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น โดยฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 400 °C จะค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดคือ $11.45 \times 10^{-4} \text{ W/m.K}^2$ วัดที่อุณหภูมิ 300 °C

คำสำคัญ : บิสมัทเทลลูไรด์แบบบิตงอได้ เทอร์โมอิเล็กทริก ฟิล์มบาง ความแข็งแบบนาโน

Research Title: The effect of substrate temperature on thermoelectric properties of Bi_2Te_3 thin film prepared by RF magnetron sputtering

Researcher:.....Aparporn.Sakulalavek.....

Faculty:.....Science.....**Department:**.....Physics.....

Abstract

In this work, Bi_xTe_y thin films were deposited on polyimide substrate by RF magnetron sputtering technique. As-deposited films were annealed in the vacuum chamber under the N_2 flow at four different temperatures from 250 - 400 °C for 1 hour. The structural, microstructure, cross-section, mechanical, electrical and thermoelectric properties of as-deposited and annealed films were characterized by X-ray diffraction (XRD)/Raman spectroscopy, FE-SEM, nano-indentation, Hall effect measurement, and DC four-terminal method (ZEM-3), respectively. It was found that the annealing temperature enhanced phase-change of crystal structure, crystallinity, and film density. The crystal structure of Bi_2Te_3 has almost changes to the BiTe structure at the annealing temperature above 250 °C. A larger crystal size obtained at the high annealing temperature. Results from nano-indentation and cross-section images indicated that the hardness of annealed films related to the film density. The maximum value of hardness and Young's modulus obtained by annealed films up to 300 °C, were 2300.42 MPa and 14.28 GPa, respectively. The maximum carrier concentration and mobility obtained by annealing the films at 400 °C, were $6.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $34.030 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectively. As a result of crystal size and electrical property improved, the highest power factor of $11.45 \times 10^{-4} \text{ W/m.K}^2$ at 300 °C, was achieved after annealed at 400 °C.

Keywords : Flexible Bi_2Te_3 , thermoelectric, thin film, nano-indentation

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีขอขอบคุณนางสาวกมลมาศ สิงคเสลิต ที่ให้ความช่วยเหลือในการเตรียมฟิล์มบาง ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ อาจารย์ประจำวิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย โดยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเภทส่งเสริมนักวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

อภาภรณ์ สุกุลการเวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.5 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินงาน	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก	5
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect).....	5
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect).....	7
2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน(Thomson effect).....	8
2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	9
2.2.1 เทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์	9
2.2.2 ชนิดของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	11
2.2.3 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	11
2.2.4 การคำนวณประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	13
2.3 ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect).....	22
2.4 กระบวนการสปัตเตอริงและการเคลือบฟิล์มบาง	27
2.4.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของสปัตเตอริง	27
2.4.2 อัตราการสปัตเตอริง (Sputtering yield, Y).....	29
2.4.2.1 ค่าพลังงานของไอออนที่เข้าชน.....	30
2.4.2.2 ชนิดและระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ.....	30
2.4.2.3 ชนิดของไอออนบวก.....	30
2.4.2.4 มุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ	30
2.4.3 ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC Magnetron Sputtering).....	30
2.4.4 ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอริง.....	32
2.4.5 การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ (Reactive Sputtering).....	33
2.4.5 อาร์ เอฟ สปัตเตอริง (RF Sputtering)	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 วัสดุที่มีมิติต่ำ (low dimensional material).....	38
2.6 ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก	41
2.6.1 จำแนกตามลักษณะเรขาคณิต.....	41
2.6.1.1 ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (Point defects).....	41
2.6.1.2 ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line defects).....	42
2.6.1.3 ความไม่สมบูรณ์ตามผิวหน้า (Surface defects).....	43
2.6.2 สัญลักษณ์โครเกอร์-วังก์ (The Kroger-Vink notation)	44
2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย	47
2.7.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer).....	47
2.7.2 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)	50
2.7.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง.....	51
2.7.4 เครื่อง ZEM-3.....	55
2.7.5 เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า ETO.....	59
2.7.6 เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน (Nano-indentation hardness test)...	60
2.8 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review).....	69
2.9 คุณสมบัติของโพลีอิมิด (Polyimide)	73
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	75
3.1 การเตรียมแผ่นโพลีอิมิดเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบาง.....	75
3.2 การเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตอนสปัตเตอร์ริง	77
3.3 การวิเคราะห์ผล	80
3.3.1 วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง.....	80
3.3.1.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction).....	80
3.3.1.2 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy).....	81
3.3.1.3 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง.....	83
3.3.2 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า	84
3.3.2.1 เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า.....	84
3.3.2.2 เครื่อง ZEM-3.....	85
3.3.3 วิเคราะห์สมบัติเชิงกล.....	88
3.3.3.1 เครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness.....	88
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	92
4.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties).....	92
4.1.1 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Energy Dispersive Spectroscopy)	93
4.1.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction).....	96
4.1.3 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี	101
4.1.4 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหนา	103

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 วิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties).....	106
4.3 วิเคราะห์สมบัติเชิงกล (Mechanical properties).....	115
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	122
5.1 สรุปผลงานวิจัย	122
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	122
เอกสารอ้างอิง	123
ผลงานวิจัยตีพิมพ์.....	128



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....	83
3.2 ข้อมูลการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....	83
4.1 แสดงอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	95
4.2 Crystallite size ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	103
4.3 ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าใช้เครื่อง Hall Effect Measurement.....	108
4.4 ผลการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าแพคเตอร์กำลังไฟฟ้า.....	109
4.5 ผลการวัดค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของยังของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....	118



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	(a) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน (b) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิตองได้.....	1
2.1	โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค.....	5
2.2	แสดงความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....	6
2.3	ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....	6
2.4	ยีนชาร์เลส อะธานเนส เพลเทียร์.....	7
2.5	การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์ เพลเทียร์เป็นลบ.....	8
2.6	แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์ เพลเทียร์เป็นบวก.....	8
2.7	วิลเลียม ทอมสัน.....	8
2.8	วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน.....	9
2.9	(a) แสดงการผันกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็น (b) แสดงการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	10
2.10	เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบต่างๆ.....	10
2.11	โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล.....	11
2.12	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Power factor และ Seebeck coefficient.....	13
2.13	สารประกอบที่สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก.....	13
2.14	การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง.....	18
2.15	การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้ว.....	19
2.16	แสดงการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น.....	20
2.17	แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์.....	22
2.18	แรงลอเรนซ์มีทิศทางในแกน $-y$ มีขนาด qvB	23
2.19	ประจุต่างชนิดกันเคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกันผ่านสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกับทิศทางของ การเคลื่อนที่ของประจุทั้งสอง.....	24
2.20	ประจุ $+q$ และ $-q$ วิ่งเข้าสู่สนามแม่เหล็กในทิศทางตรงข้ามกัน.....	24
2.21	วงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์.....	24
2.22	พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแส.....	25
2.23	กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง.....	27
2.24	การเปลี่ยนแปลงอัตราการผลิตของผิวทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากก๊าซอาร์กอน ที่มีพลังงานค่าต่างๆ.....	29
2.25	การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a),(b), (c)เป็นการเคลื่อนที่ของประจุใน สนามแม่เหล็กอย่างเดียว(d)และ (e)เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุสนามแม่เหล็ก และสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่างๆ.....	31

สารบัญญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.26	เส้นทางเดินของอิเล็กตรอกคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก..... 32
2.27	ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์จริง..... 32
2.28	ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอันทาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอร์จริง..... 33
2.29	ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วคาโทดกับค่าอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟ (N ₂). 35
2.30	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานกับความหนาแน่นของสถานะ (density of states, DOS) อิเล็กตรอนิกสของวัสดุต่างๆที่มีการเปลี่ยนแปลงไปตามการลดขนาดมิติใดมิติหนึ่งของวัสดุใหม่มีขนาดอยู่ในระดับนาโน..... 40
2.31	(a) แสดงความไม่สมบูรณ์แบบจุดที่เกิดเป็นช่องว่าง Vacancy(b) แสดงการเกิด self-interstitial หรือ Interstitialcy point defect 41
2.32	การเกิด Frenkel defect และSchottky defect..... 42
2.33	Edge dislocation..... 42
2.34	แสดงการเกิด screw dislocation..... 43
2.35	Twin boundaries..... 44
2.36	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD)..... 48
2.37	แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยผลึก..... 48
2.38	การกระเจิงแสงแบบ Rayleigh และ Raman..... 51
2.39	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F..... 52
2.40	สัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image , Backscattered Electron Image และ Transmission Electron Image ตามลำดับ..... 52
2.41	แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่..... 54
2.42	ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa..... 54
2.43	ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน..... 55
2.44	เครื่อง ZEM-3ยี่ห้อ ULVAC-RIKO..... 55
2.45	แผนภาพของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง..... 57
2.46	แผนภาพของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง..... 58
2.47	เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab) 60
2.48	การทดสอบความแข็งแบบนาโน (a) แสดงความสัมพันธ์ของแรงกดกับความลึกของหัวกด และ (b) รอยกดที่เกิดจากการทดสอบ..... 61
2.49	หัวกดแบบ Berkovichใช้ทดสอบความแข็งแบบรอยกดระดับนาโน..... 62
2.50	เส้น load ขณะกดหัวกดและขณะถอนออก..... 63
2.51	แผนภาพแสดงของกระบวนการกด และการยุบตัวลงที่เกิดขึ้นในระหว่างการกดหัวกด..... 63
2.52	ภาพการเปลี่ยนแปลงของรอยกดที่แสดงพื้นที่การพิมพ์ที่เหลืออยู่หลังจากถอนหัวกด..... 64
2.53	แผนภาพสรุปการคำนวณที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิค Nano-Indentation Hardness 67

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.54 แผนภาพแสดงตัวอย่างเส้นโค้งของโพลีเมอร์ระหว่างแรงและความลึกของหัวกดของวัสดุเป็น elastic - plastic.....	68
2.55 กลไกการจัดเรียงตัวของฟิล์ม Bi_2Te_3 ด้วยโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกัน.....	71
2.56 การสังเคราะห์โพลีอิมิตจากการควบแน่นระหว่างไพโรเมลิกทิกไดแอนไฮไดรด์และไดเอมีแบบวงแหวน.....	73
3.1 แสดงภาพแสดงอุปกรณ์ในการเตรียมแผ่นรองรับ (a) แผ่นโพลีอิมิต(b) กระจกสไลด์และ (c) เทปกาวเงิน.....	75
3.2 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมิตที่มีขนาดเท่ากับกระจกสไลด์.....	76
3.3 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมิตที่ติดกับกระจกสไลด์.....	76
3.4 แสดงภาพเครื่องอัลตราโซนิกขณะกำลังทำความสะอาดแผ่นโพลีอิมิตด้วยเมทานอล.....	77
3.5 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอร์.....	77
3.6 เป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ความบริสุทธิ์ 99.99% ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว หนา 0.125 นิ้ว.....	78
3.7 แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสเปตเตอร์.....	78
3.8 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ.....	79
3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์.....	80
3.10 การวัดการกระเจิงแสงแบบรามาน.....	82
3.11 เครื่องรามาโนสเปคโตรมิเตอร์ รุ่น XploRA™PLUS.....	82
3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F.....	83
3.13 (a) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า ในโหมด SEI (b) แสดงการกระจายตัวขององค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ในโหมด EDS.....	83
3.14 เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab).....	84
3.15 ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ติดบนแท่นวางชิ้นงาน สำหรับวัดสมบัติทางไฟฟ้า.....	85
3.16 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO.....	85
3.17 แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (ข) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว.....	86
3.18 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง.....	86
3.19 แสดงภาพก่อนปิดห้องความ.....	87
3.20 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วปล่อยออก.....	87
3.21 โปรแกรม Seebeck coefficient and Electrical Resistance Measurement System V3.5 for SDC35.....	88
3.22 เครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness.....	88

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.23 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness	
(a) Nano hardness head	
(b) AFM	
(c) Microscope	
(d) Samples stand	
(e) Motor X & Y precision up to micron.....	89
3.24 พิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์บนฐานรองชิ้นงาน.....	89
3.25 การส่องพื้นผิวของชิ้นงาน.....	90
3.26 การเลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับหัววัดและทำการวัดชิ้นงาน.....	90
3.27 กราฟที่ได้จากโปรแกรม CSM Instrument software.....	91
4.1 (a) ภาพถ่ายแผ่นโพลีอิมมิดและ (b) โพลีอิมมิดที่เคลือบด้วยฟิล์มบิสมัทเทลลูไรต์.....	92
4.2 แสดงสเปกตรัมพลังงานของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์.....	93
4.3 อัตราส่วนของอะตอมเทลลูเรียมในฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	94
4.4 การเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์ในระบบ RF magnetron sputtering.....	95
4.5 ลักษณะโครงสร้างของบิสมัทเทลลูไรต์.....	96
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์อบที่อุณหภูมิต่างๆ (a) As-deposited (b) 250 °C (c) 300 °C (d) 350 °C (e) 400 °C โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS 15-0863, 75-1095 และ 44-0925).....	97
4.7 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	100
4.8 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์อบที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ลำแสงกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 532 nm.....	102
4.9 ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์จากเครื่อง FESEM อบที่อุณหภูมิต่างๆ (a) As-deposited (b) 250 °C (c) 300 °C (d) 350 °C (e) 400 °C.....	104
4.10 ภาพตัดขวางของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์จากเครื่อง FESEM อบที่อุณหภูมิต่างๆ (a) As-deposited (b) 250 °C (c) 300 °C (d) 350 °C (e) 400 °C.....	105
4.11 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	108
4.12 ความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์อบที่อุณหภูมิต่างๆ วัดที่อุณหภูมิห้อง.....	109
4.13 ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	110
4.14 ค่าสภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	111
4.15 สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	112
4.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	113
4.17 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรต์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	114

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18	ค่าแพกเตอร์กำลังไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบรมที่อุณหภูมิต่างๆ..... 115
4.19	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดดันกับความถี่ของห้วงคดของฟิล์มบาง บิสมัทเทลลูไรด์อบรมที่อุณหภูมิต่างๆ..... 118
4.20	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบรมที่อุณหภูมิต่างๆ..... 120
4.21	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสของยังของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบรมที่อุณหภูมิต่างๆ..... 120

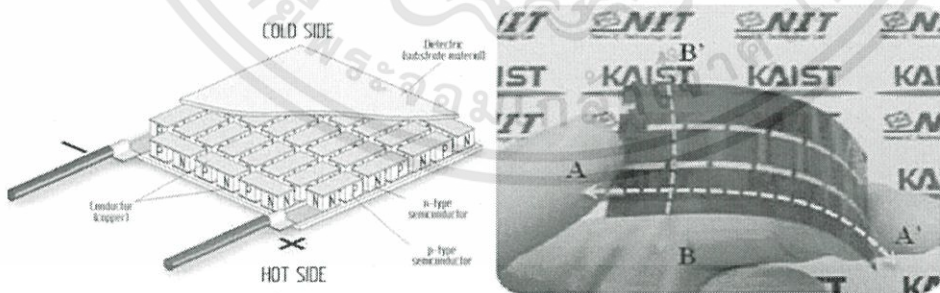


บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ภาวะโลกร้อนเป็น ปัญหาที่สำคัญและ จะทวีความรุนแรงขึ้นเรื่อยๆ สาเหตุ หลักมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงต่างๆ เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น โดยที่เชื้อเพลิงเหล่านี้ นับวันจะยิ่งหายากและมีราคาแพง นักวิจัยจึงได้พยายามหาพลังงานทางเลือกใหม่ที่จะช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อน และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric material) คือวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ การประกอบ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานได้นั้นเรียกว่าเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) โดยการนำสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น(N-type) และชนิดพี (P-type) ขึ้นเล็กๆมาต่อกันเป็นคู่ๆ วางสลับกัน โดยมีแผ่นเซรามิกประกบทั้งสองด้าน เมื่อนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลมาสัมผัสกับแหล่งความร้อนและต่อกับโหลดภายนอกจะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ข้อดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคือมีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา ไม่มีส่วนที่เคลื่อนไหวจึงไม่เกิดเสียงดัง ค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาต่ำ และที่สำคัญเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [1,2] อย่างไรก็ตามเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้กันในปัจจุบันจะไม่สามารถสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่มีรูปร่างโค้งหรือผิวขรุขระ (เช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์) ได้เนื่องจากมีลักษณะทางกายภาพที่แข็งจึง ไม่สามารถบิดงอได้ (ดังรูปที่ 1(a))ปัญหาดังกล่าวจึงเป็นปัญหาหลักที่ทำให้การประยุกต์ใช้งานมีขีดจำกัด ปัจจุบันจึงมีแนวคิดที่จะผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ (Flexible) ดังรูปที่ 1 (b) เพื่อสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่างๆได้อย่างมีประสิทธิภาพ



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

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ถูกกำหนดด้วยค่า ZT (Thermoelectric figure of merit) แสดงดังสมการ (1.1)

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

เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient, V/K)

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

K คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, W/Km)

T คือ อุณหภูมิ (Temperature, K)

จากสมการที่ (1.1) จะพบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีนั้นจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าสูง แต่สภาพนำความร้อนต่ำ อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration) [5] ในขณะที่สภาพนำไฟฟ้าจะแปรผันตรงกับความหนาแน่นพาหะ ในทางปฏิบัติจึงไม่สามารถทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้นพร้อมกันได้ ดังนั้นเราจึงต้องหาวัสดุที่มีมิติต่ำ (Low dimensional) เพื่อให้มีสภาพการนำความร้อน (K) ที่น้อยลง [6] จึงจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้

บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้า เนื่องจากมีค่า ZT สูงที่อุณหภูมิห้อง [7,8] ปัจจุบันมีการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 อยู่หลายวิธี ทั้งการเตรียมแบบก้อนผลึก (Bulk) และแบบฟิล์มบาง (Thin film) ซึ่งการเตรียมแบบฟิล์มบางจะทำให้ได้วัสดุที่มีมิติต่ำ [9] จากการศึกษาพบว่าการเตรียมโดยวิธี อาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง จะเป็นวิธีที่เหมาะสม เนื่องจากสามารถควบคุมโครงสร้างและความหนาของฟิล์มบางตลอดจนสามารถเตรียมฟิล์มให้มีพื้นที่ใหญ่ (Large scale) เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงได้ [10]

ในการประดิษฐ์บิสมัทเทลลูไรด์เพื่อเป็นอุปกรณ์ใช้งานนั้น จำเป็นต้อง มีความเข้าใจในด้านสมบัติต่างๆ รวมไปถึงสมบัติเชิงกล เนื่องจากในระหว่างกระบวนการผลิตหรือบรรจุภัณฑ์ วัสดุจะต้องมีการรับแรงที่บริเวณรอยต่อ (contact loading) ซึ่งจะส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อประสิทธิภาพในการทำงานของอุปกรณ์ [11,12] และในงานวิจัยส่วนใหญ่ยังไม่มีการทดสอบสมบัติเชิงกลมากนัก

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบาง Bi_xTe_y โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ลงบนวัสดุที่สามารถโค้งงอได้ ในที่นี้เลือกโพลีอิมิด (Polyimide, PI) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพนำความร้อนค่อนข้างต่ำเท่ากับ 0.12 W/Km ทนต่ออุณหภูมิได้สูงและ มีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) ที่ใกล้เคียงกับ Bi_2Te_3 [13] โดยตัวแปรที่จะศึกษาคืออุณหภูมิที่ใช้ในการอบ (Annealing temperature) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง $250 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ การอบจะกระทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน จากนั้นจะ ศึกษา อิทธิพลของ อุณหภูมิที่อบต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง Bi_xTe_y

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อเตรียมฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_xTe_y) โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ลงบนวัสดุรองรับที่โค้งงอได้
- 2) เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง Bi_xTe_y

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมฟิล์มบาง Bi_xTe_y บนโพลีอิมิด (PI) โดยวิธี RF magnetron sputtering โดยควบคุมความดัน 1.3×10^{-2} mbar
- 2) อบฟิล์มบางที่อุณหภูมิ 250°C, 300°C, 350°C และ 400°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซ N_2 เป็นเวลา 1 ชั่วโมงและเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)
- 3) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)
- 4) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวาง และความหนาของฟิล์มด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)
- 5) วิเคราะห์สมบัติเชิงกลโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแบบรอยกด (nano-indentation hardness test)
- 6) วิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะโดยใช้ Hall effect measurement
- 7) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้มีองค์ความรู้ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_xTe_y) เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุโค้งงอได้
- 2) เพื่อนำความรู้ที่ได้ไปประดิษฐ์ Thermolectric module แบบบดงอได้และนำไปประยุกต์กับแหล่งความร้อนที่มีรูปแบบต่างๆได้
- 3) ทำให้มีองค์ความรู้ ด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อที่จะสามารถพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 4) ทำให้เกิดทักษะกระบวนการคิดวิเคราะห์และการแก้ไขปัญหาอย่างเป็นระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- ขั้นตอนที่ 1 ศึกษาทฤษฎีและทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของการเคลือบฟิล์มบาง บิสมัทเทลลูไรด์โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง
- ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาขั้นตอนการทำงานและกระบวนการเคลือบของเครื่องอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง
- ขั้นตอนที่ 3 ทดลองเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์เพื่อหาเงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเคลือบ
- ขั้นตอนที่ 4 เมื่อได้เงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางแล้ว ทำการเคลือบฟิล์มบาง บิสมัทเทลลูไรด์ ตามเงื่อนไขที่กำหนดลงบนวัสดุรองรับที่เป็นโพลีอิมมิด
- ขั้นตอนที่ 5 นำฟิล์มบางที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 250 °C – 400°C ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- ขั้นตอนที่ 6 ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้า
- ขั้นตอนที่ 7 สรุปผลของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์เพื่อนำเสนอผลงานประชุมวิชาการ
- ขั้นตอนที่ 8 จัดเตรียมเล่มรายงานฉบับสมบูรณ์และเสนองานประชุมวิชาการ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎี ต่างๆ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 9 ส่วน ได้แก่ (1) ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก (2) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (3) ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) (4) กระบวนการสปีดเทอริงและการเคลือบฟิล์มบาง (5) วัสดุที่มีมิติต่ำ (low dimensional material) (6) ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก (7) เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย (8) การทบทวนวรรณกรรม ที่เกี่ยวข้อง และ (9) คุณสมบัติของโพลีอิมิด ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานเทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric) เป็นคำที่เกิดจากการผสมกันระหว่างคำว่าเทอร์โม (thermo) ซึ่งมีความหมายว่าความร้อน และอิเล็กทริก (electric) ซึ่งมีความหมายว่าไฟฟ้า ดังนั้นจึงเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนและไฟฟ้า กล่าวคือปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก เป็นการเปลี่ยนความร้อนให้เป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง และในทางกลับกันก็สามารถเปลี่ยน กระแสไฟฟ้าให้เป็นความเย็นได้โดยตรง โดยผ่านวัสดุตัวกลางที่มีสมบัติของเทอร์โม อิเล็กทริกเรียกว่า วัสดุเทอร์โม อิเล็กทริก (thermoelectric materials) โดยกระบวนการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าและความเย็นจะอาศัยหลักการสั้นของโครงสร้างภายในวัสดุเชิงฟิสิกส์ ควอนตัม เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างปลายทั้ง 2 ข้าง พบว่าจะมีการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำกว่า นั่นคือการสั้นของอนุภาคโฟนอน (phonon) และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron) จะได้พลังงานไฟฟ้าออกมา ในทางตรงข้ามเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต่าง ศักย์ไฟฟ้าจะมีการถ่ายเทความต่างศักย์ไฟฟ้าจากความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าจะได้ความเย็นออกมาเป็นไปตามหลักการของเพลเทียร์

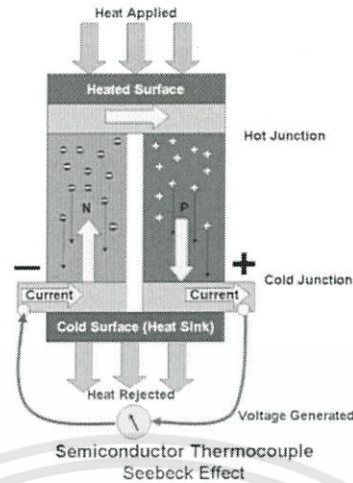
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

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



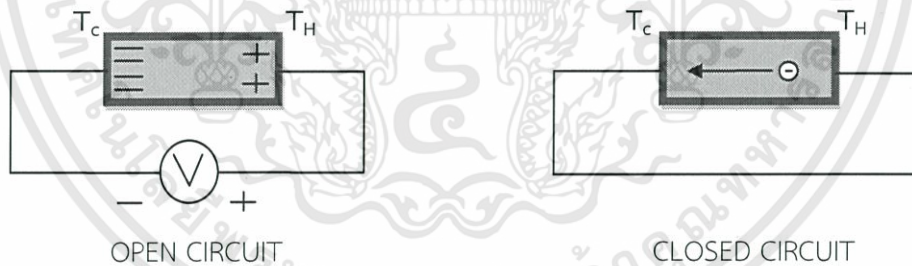
รูปที่ 2.1 โทมัส โจแฮนน์ ซีเบค [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า [15]

ปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์ที่มีรากฐานเกี่ยวกับการผันความร้อนเป็นไฟฟ้า โดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิให้ไหลอย่างสม่ำเสมอไปตามตัวนำจำกัด ซึ่งเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาประจุ แต่ภายใต้ อุณหภูมิเกรเดียนต์ (gradient temperature) หนึ่ง พาหะอิสระต่างๆ ที่ปลายด้านร้อน (hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งการเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (back electromotive force หรือ back e.m.f.) ซึ่งตรงข้ามกับการไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรรเปิด เมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage)



รูปที่ 2.3 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า

สำหรับสมการของปรากฏการณ์ซีเบค ถ้าเขียนในรูปของผลต่างของความต่างศักย์ไฟฟ้าและผลต่างอุณหภูมิจะได้ว่า

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

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

สมการ (2.1) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของขนาดสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิเกรเดียนต์ได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก และจะมีค่าสัมประสิทธิ์ ซีเบคเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบแต่สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

ในปี ค.ศ. 1834 ยีน ชาร์เลส อะธานาส เพลเทียร์ (Jean Charles Athanase Peltier, French Physicist) กล่าวว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำ ความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางของกระแสไฟฟ้า”



รูปที่ 2.4 ยีน ชาร์เลส อะธานาส เพลเทียร์ [14]

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

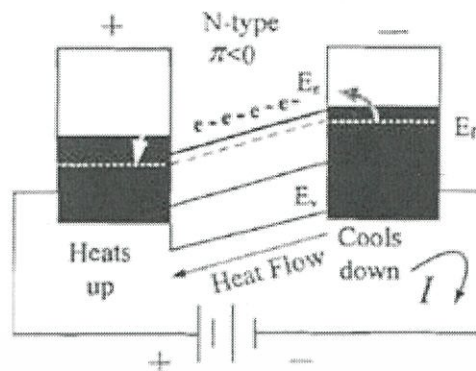
$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \pi_{ab} I \quad (2.4)$$

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

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

$\pi < 0$; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

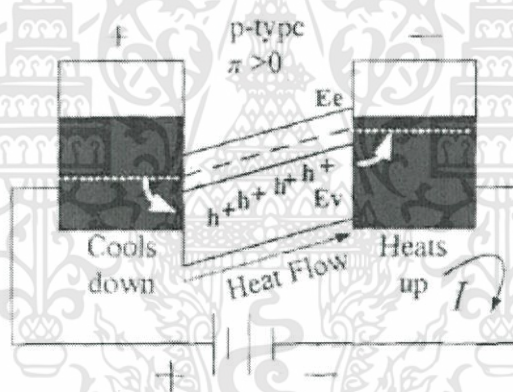
เมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมได้รับพลังงานสูง จะมีการเคลื่อนย้ายจากขวาไปซ้าย การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางตรงกันข้ามกัน ดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ [14]

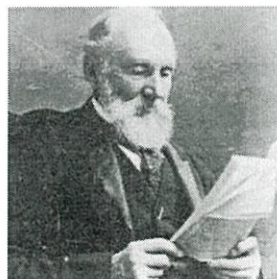
$\pi > 0$; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

โพลของอะตอมพลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากซ้ายมาขวา การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามีทิศทางเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำกรณีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก [14]

2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect)

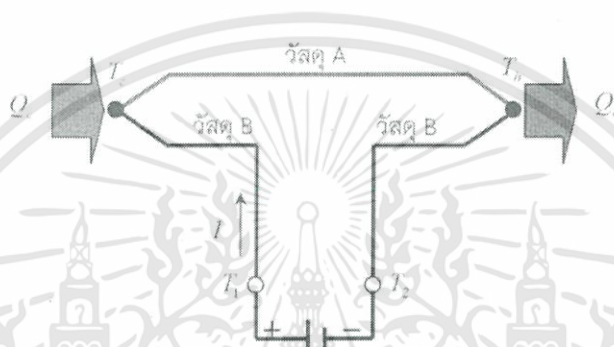


รูปที่ 2.7 วิลเลียม ทอมสัน [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

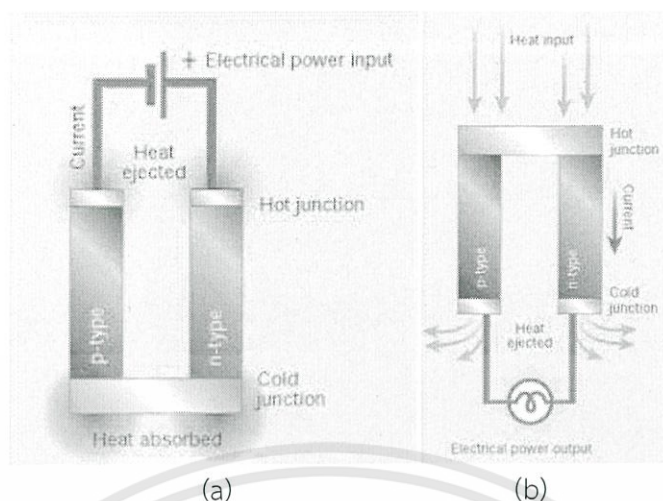


รูปที่ 2.8 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์ทอมสัน [14]

2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์

2.2.1 เทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์เซลล์

เทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์เซลล์อาศัยปรากฏการณ์ ซีเบค เทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์เซลล์เป็นสิ่งประดิษฐ์จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ 2 ชนิด คือ ชนิดพีและเอ็น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุกึ่งตัวนำต่อกันแบบอนุกรมเป็นขั้วไฟฟ้าเรียกว่า รอยต่อพี-เอ็น (p-n junction) กล่าวคือ เมื่อให้ ความร้อนที่รอยต่อของเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์เซลล์ ความร้อนที่ไหลผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ต่างชนิดกันจะส่งผลต่างอุณหภูมิและความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นระหว่างขั้วทั้งสอง เกิดจากการไหลของอิเล็กตรอนและโฮล และในขณะเดียวกันก็จะเกิดการดูดกลืนความร้อน (absorbed heat) จากอีกด้านหนึ่งของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ไประบายความร้อนออก (released heat) ที่ปลายของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์อีกด้านหนึ่ง การไหลของโฮลของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์จะมีทิศทางตรงกันข้ามกับการไหลของอิเล็กตรอน กล่าวคือ เมื่อให้ความร้อนเข้าสู่รอยต่อพี-เอ็น จะเกิดการไหลของอิเล็กตรอนและ โฮลจากทางด้านร้อนไปยังด้านเย็น หรือเกิดการดูดความร้อนจากประจุบวกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ชนิดพีแล้วไประบายความร้อนออกทางประจุลบของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ชนิดเอ็น จึงได้มีการนำเอาข้อดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ทั้งสองมาใช้รวมกันเป็นเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์เซลล์ แสดงดังรูปที่ 2.9



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

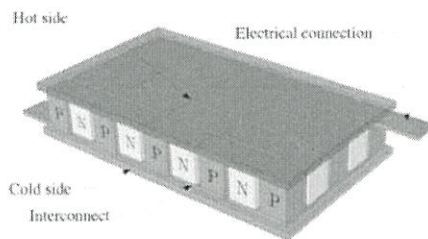
เทอร์โมอิเล็กทริก โมดูล (Thermoelectric Module) เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่ได้จากการนำเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์มาต่อรวมกัน (อนุกรมหรือขนาน) เพื่อให้ได้กำลังไฟฟ้าสูงสุด โดยอาศัยหลักการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนของเทอร์โมอิเล็กทริกเซลล์ ตัวอย่างของเทอร์โมอิเล็กทริก-โมดูล แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบต่างๆ [17]

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

โครงสร้างของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล



รูปที่ 2.11 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล [18]

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

2.2.2 ชนิดของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

1) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (P-type)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีเป็นวัสดุที่มีพาหะโฮลอิสระมากหรือมีประจุบวกจะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ แต่ในกรณีนี้ทำให้ขาดอิเล็กตรอน 1 ตัวที่จะจับตัวกับอะตอมข้างเคียงจึงทำให้เกิดหลุมว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกหลุมว่างนี้ว่า โฮลและมีประจุเป็นบวก เมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิเกิดขึ้นในวัสดุจะทำให้โฮลเกิดการเคลื่อนที่จะได้กระแสไฟฟ้าออกมา

2) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (N-type)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นเป็นวัสดุที่มีพาหะอิเล็กตรอนอิสระมากหรือมีประจุลบ จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ ทำให้เหลืออิเล็กตรอน 1 ตัวที่ไม่สามารถจับตัวกับอะตอมข้างเคียงเรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระซึ่งจะแสดงประจุลบออกมา เมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิ มีเกิดขึ้นในวัสดุจะทำให้อิเล็กตรอนอิสระเกิดการเคลื่อนที่จะได้กระแสไฟฟ้าออกมา

2.2.3 การแบ่งลักษณะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแบ่งกลุ่มออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ แบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งานและลักษณะของวัสดุดังนี้

- การแบ่งกลุ่มตามลักษณะการใช้งาน

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารกึ่งตัวนำที่นิยมในปัจจุบันมีหลายองค์ประกอบ สามารถแบ่งกลุ่มของสารตามอุณหภูมิการใช้งานออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

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

- การแบ่งกลุ่มตามลักษณะของวัสดุ

1. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มโลหะ

ในโลหะที่มีเพียงสถานะใกล้ระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระ เรียกว่าระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi level, E_F) เมื่ออะตอมของธาตุที่เป็นโลหะมารวมตัวอยู่เป็นก้อน อะตอมแต่ละตัวจะให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนอกสุดของอะตอมออกมา ซึ่งเรียกว่าวาเลนซ์อิเล็กตรอน ซึ่งวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาไม่ได้ถูกจำกัดให้เคลื่อนที่อยู่เฉพาะใกล้ๆกับอะตอมเท่านั้น แต่สามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งก้อน ทำให้บางครั้งเราเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งในโลหะแถบวาเลนซ์ (valance band) และแถบการนำ (conduction band) มีลักษณะวางตัวซ้อนทับกัน ทำให้อิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งก้อน ถ้ามีสนามไฟฟ้ามากระทำ กับอิเล็กตรอน ก็จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่งได้ง่าย ทำให้เกิดอิทธิพลต่อกระแส และสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าต่ำที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ดังนั้นโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้งานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

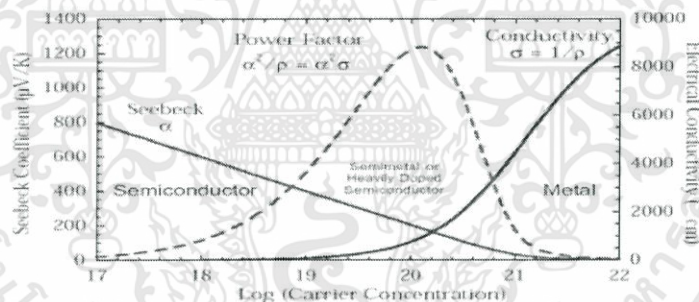
2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มกึ่งตัวนำและฉนวน

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

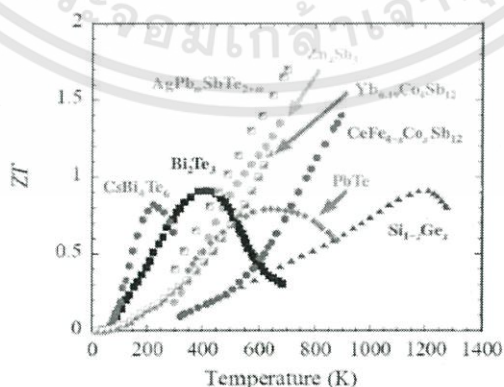
2.2.4 การคำนวณประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [19]

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

ในยุคแรกช่วงปี ค.ศ. 1950 ถึง 1960 งานวิจัยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมุ่งไปที่โลหะผสมกลุ่ม บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3), เลดเทลลูไรด์ (PbTe) และ ซิลิกอนเจอร์เมเนียม (SiGe) ซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ให้ค่า figure-of-merit ดีที่สุดขณะนั้นอย่างเด่นชัด โดยโลหะผสม Bi_2Te_3 เหมาะกับการนำมาใช้ในระบบทำความเย็นและระบบผลิตไฟฟ้าขนาดเล็กที่มีช่วงอุณหภูมิใช้งานระหว่าง 180 K (-93 °C) ถึง 450 K (177 °C) ส่วนวัสดุ PbTe และ SiGe เหมาะกับการนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนอุณหภูมิสูง โดยเฉพาะระบบผลิตไฟฟ้าด้วยแหล่งความร้อนเหลือทิ้งเกรดสูงและในยานอวกาศซึ่งมีช่วงอุณหภูมิใช้งานตั้งแต่ 500 K (227 °C) ถึง 900 K (627 °C) และตั้งแต่ 800 K (527 °C) ถึง 1300 K (1027 °C) ตามลำดับ ในรูปที่ 2.12 เป็นเส้นกราฟเปรียบเทียบค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ (Power Factor) ซึ่งมาจากการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า ($\text{PF} = S^2\sigma$) และสัมประสิทธิ์ซีเบคระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำให้ค่า power factor สูงกว่าโลหะ (metal) โดยสารกึ่งตัวนำส่วนใหญ่ที่ใช้ได้แก่ Bi-Te , Bi-Sb , Pb-Te และ Si-Ge เป็นต้น ค่า power factor จะสูงที่สุดถ้าวัสดุเป็น Semimetal (Metal alloys) หรือ สารกึ่งตัวนำที่มีการเจือเข้มข้น (Heavily doped semiconductor)



รูปที่ 2.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Power factor และ Seebeck coefficient [19]



รูปที่ 2.13 สารประกอบที่สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (1.1) จะเห็นว่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties) ประกอบไปด้วย

1) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

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

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

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

2) สมบัติทางความร้อน [20]

- ค่าสภาพนำความร้อน

การนำความร้อนเป็น ปรากฏการณ์ที่ความร้อนถ่ายเทในเนื้อวัสดุจากบริเวณ ที่มีอุณหภูมิสูงสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ คุณสมบัติที่แสดงคุณลักษณะความสามารถของวัสดุในการถ่ายเทความร้อน คือ ค่าความนำความร้อน (thermal conductivity) นิยามได้ดังสมการที่ (2.8)

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

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

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

การแพร่ของอะตอมสำหรับสมการนี้ค่า k เปรียบได้กับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) และการกระจายอุณหภูมิเปรียบกับการกระจายความเข้มข้น dC/dx กลไกการนำความร้อนคือ ความร้อนถูกถ่ายเทในวัสดุของแข็ง โดยเคลื่อนที่การสั่นของผลึก (โฟนอน) และอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งการนำความร้อนทั้งหมดเป็นผลรวมของค่าความนำความร้อนของกลไกทั้งสอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เมื่อ k_l คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (โฟนอน)

k_e คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

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

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

2.1) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของวัสดุ

2.1.1) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของของแข็ง

ค่าความสามารถในการนำความร้อนของโลหะในเฟสที่เป็นของแข็ง จะขึ้นอยู่กับค่าอุณหภูมิเท่านั้น โดยทั่วไปค่า k ในโลหะบริสุทธิ์จะมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิลดลงแต่สำหรับธาตุที่เป็นส่วนประกอบของโลหะผสมมีแนวโน้มในทางกลับกัน ค่าความสามารถในการนำความร้อนของโลหะปกติจะแสดงค่าอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่เป็นช่วงกว้างๆ ดังนี้

$$-k = k_0 (1 + b\theta^2 + c\theta^3) \quad (2.11)$$

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

ค่าความสามารถในการนำความร้อนของวัสดุที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Non-homogeneous) ตามปกติจะกำหนดให้ค่าที่ขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นทั่วทั้งก้อนวัสดุที่ปรากฏจริง (Apparent bulk density) ซึ่งหาได้จากการนำเอามวลของวัสดุหารด้วยปริมาตรของวัสดุทั้งหมด ปริมาตรรวมของวัสดุทั้งหมดนี้จะรวมทั้งปริมาตรของส่วนที่เป็นช่องว่าง (Void volume) ดังเช่น ช่องว่างของอากาศ (Air pockets) ภายในขอบเขตทั้งหมดชิ้นวัสดุ ดังนั้น ค่าความสามารถในการนำความร้อนจะเปลี่ยนแปลงตามค่าอุณหภูมิสำหรับกฎทั่วไป ค่า k ในวัสดุที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและยังเพิ่มขึ้นตามค่าความหนาแน่นทั่วทั้งก้อนวัสดุที่ปรากฏจริงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

2.1.2) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของของเหลว

การนำความร้อนของของเหลวนั้น โดยส่วนใหญ่จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ยกเว้นในกรณีที่เป็นน้ำ ค่า k จะเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 300°F และหลังจากนั้นค่า k ของน้ำจะลดลง น้ำจะมีค่าการนำความร้อนที่สูงที่สุดในบรรดาของเหลวทั้งหมด ยกเว้นในกรณีของโลหะเหลว จะมีค่าการนำความร้อนที่สูงกว่าน้ำ

2.1.3) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของแก๊ส

ค่าความสามารถในการนำความร้อนของแก๊สขึ้นกับการเคลื่อนที่ของแก๊สซึ่งจะเห็นว่าโมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่เร็วมากเท่าใด โมเลกุลจะยิ่งชนถ่ายพลังงานมากเท่านั้น ดังนั้นค่าการนำความร้อนของแก๊สจึงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จากการวิเคราะห์เห็นว่าค่าการนำความร้อนของแก๊สจะแปรตามรากที่สองของอุณหภูมิสมบูรณ์ ($k \propto T^{1/2}$) ค่าความสามารถต่อการนำความร้อนของแก๊สจะเพิ่มขึ้นเมื่อแก๊สอยู่ในระบบที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และจะไม่ขึ้นอยู่กับการนำความร้อนของแก๊สเหล่านี้จะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิแต่เพียงอย่างเดียว

3) สมบัติทางไฟฟ้า

3.1) สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity, σ)

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

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

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

โดยที่ n คือ จำนวนอิเล็กตรอน

Q คือ ประจุของอิเล็กตรอน

V คือ ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) ของอิเล็กตรอน

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนในแถบนำ คือ

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

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

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

เมื่อ $\mu_p = v/E$ เรียกว่า สภาพคล่องตัวของโฮล

ดังนั้น สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำเนื่องจากอิเล็กตรอนและโฮล คือ

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

ในกรณีที่เป็นการกึ่งตัวนำแบบอินทรินสิก สภาพนำไฟฟ้าจะเป็นไปตามสมการ

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

หรือ

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

จากสมการที่ (2.18) จะเห็นว่า สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบอินทรินสิก จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งเป็นสมบัติของวัสดุกึ่งตัวนำที่ต่างไปจาก สารชนิดอื่นๆ ถ้าเขียนกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงโดยมีความชันเท่ากับ $-(E_g/2k)$ ดังนั้นจะสามารถทราบค่าของช่องว่างแถบพลังงานได้

สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็นพาหะข้างมากจะเป็นอิเล็กตรอนในแถบนำ ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าโดยประมาณ คือ

$$\sigma_n = nq\mu_n \quad (2.19)$$

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

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

สำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดพี พาหะข้างมากจะเป็นโฮลในแถบเวเลนซ์ ดังนั้นสภาพนำไฟฟ้าโดยประมาณ คือ

$$\sigma_p = nq\mu_p \quad (2.22)$$

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

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

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

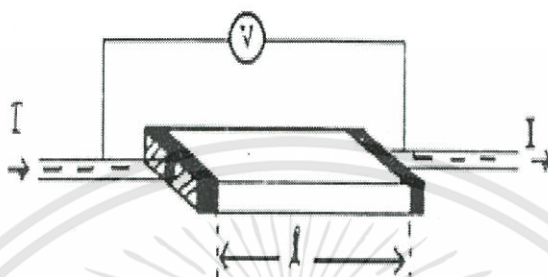
3.2) สภาพต้านทานไฟฟ้า

วิธีการวัดสภาพความต้านทานกระทำได้หลายวิธี โดยการใช้การผ่านกระแสเข้าไปในชิ้นงานแล้ววัดความต่างศักย์ระหว่างจุดสองจุดบนชิ้นงานนั้น วิธีที่มีมาตรฐานและใช้กันอยู่ทั่วไป ซึ่งขึ้นกับ ชนิด รูปร่างและขนาดของสารตัวอย่าง มีดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง (Direct resistivity method) [21]

การวัดวิธีนี้จะต้องทำให้สารตัวอย่างที่ต้องการวัดมีรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอนเพื่อที่จะวัดค่าพื้นที่หน้าตัดและความยาวให้ได้แน่นอน เช่น แท่งกลมทรงกระบอก แท่งสี่เหลี่ยม เป็นต้น จากนั้นจึงให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปที่ปลายด้านหนึ่ง และให้กระแสไหลออกผ่านสารตัวอย่างที่ปลายอีกด้านหนึ่ง แล้ววัดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จุดปลายทั้งสองนั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดโดยตรง [21]

เมื่อทราบค่ากระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าแล้ว สามารถนำมาคำนวณหาค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าได้ตั้ง สมการ (2.20) และ (2.21) เมื่อกำหนดให้ R เป็นความต้านทานรวม จะมีความสัมพันธ์กับความต้านทานจำเพาะ A คือ พื้นที่หน้าตัดบริเวณที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าไหลเข้าไป และ l คือ ระยะระหว่างขั้วของศักย์ไฟฟ้าที่วัด

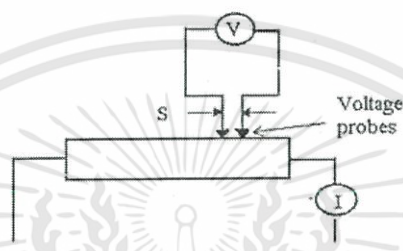
$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.25)$$

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

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

2. การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้ว (Two point probes method)

การวัดด้วยวิธีนี้จะกำจัดปัญหาเรื่องความต้านทานที่รอยต่อออกไปได้และกำจัดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อหัวท้ายของผิวสัมผัสให้น้อยลงและสามารถตรวจสอบความสกปรกบนพื้นผิวของชิ้นสารตัวอย่างได้ด้วยการวัดด้วยวิธีนี้มีลักษณะใกล้เคียงกับวิธีการวัดโดยตรงแต่แตกต่างกันที่การวัดศักย์ไฟฟ้าจะวัดบนสารตัวอย่าง วิธีการวัดทำได้โดยวางขั้วสัมผัสของโวลต์มิเตอร์ไปบนสารตัวอย่างที่ตำแหน่งต่างๆ โดยห่างจากรอยต่อของโลหะที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าพอสมควรเพื่อหลีกเลี่ยงจากการบิดเบี้ยวของเส้นสมศักย์ (equipotential line) บริเวณปลายทั้งสองข้างของสารตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสองขั้ว [21]

ข้อจำกัดของการวัดด้วยวิธีนี้คือ

- 1) จะต้องวัดบนสารตัวอย่างที่มีความหนาสม่ำเสมอและมีรูปทรงเรขาคณิตแน่นอน
- 2) สารตัวอย่างต้องมีลักษณะเป็นรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน
- 3) ให้กระแสผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง มีค่าน้อยที่สุดเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดความร้อนขึ้นภายในสารเพราะค่าความต่างศักย์ที่วัดได้อาจจะไม่ถูกต้อง
- 4) การวัดทุกครั้งจะต้องใช้โวลต์มิเตอร์ที่มีค่าความต้านทานภายในสูง
- 5) จุดที่ต้องการวัดศักย์ไฟฟ้าควรจะอยู่ห่างจากจุดที่ป้อนกระแสไฟฟ้าเข้า- ออกพอสมควร

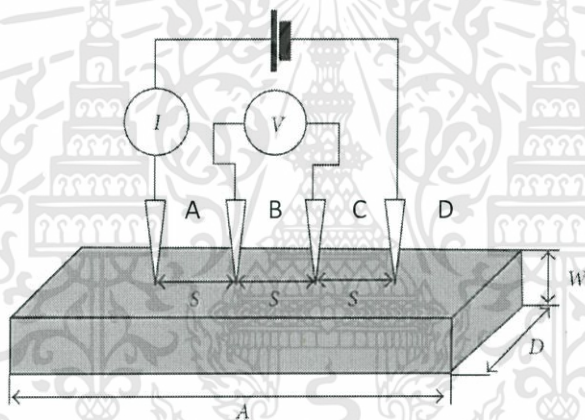
เพื่อป้องกันสารเจือเข้าไปทำการรวมตัวกันบริเวณที่วัด ซึ่งจะมีผลทำให้เกิดการรวมกับพาหะข้างน้อย (minority carriers) บริเวณนั้น ทำให้การวัดค่าความต้านทานจำเพาะที่วัดได้สูงเกินควมเป็นจริง ข้อดีของการวัดด้วยวิธีนี้ คือ สามารถกำจัดศักย์ไฟฟ้าที่รอยต่อหัวท้ายของผิวสัมผัสให้น้อยลงและสามารถตรวจสอบความสกปรกบนพื้นผิวของสารตัวอย่างได้ นอกจากนี้ยังสามารถแยกสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สภาพผิวระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำและความต้านทานจำเพาะภายในของสารกึ่งตัวนำได้ สามารถคำนวณหาได้จาก

$$R = \rho L/A \tag{2.27}$$

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

3. วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น (Linear four point probe method)

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



รูปที่ 2.16 แสดงการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วเชิงเส้น [21]

ข้อจำกัดในการวัดความต้านทานจำเพาะโดยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น คือ

- 1) ขั้วทั้ง 4 ต้องมีลักษณะแหลม มีพื้นที่หน้าตัดตรงรอยสัมผัสสารตัวอย่างเท่ากันหมด ลวดที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าจะต้องเป็นโลหะมีความต้านทานทางไฟฟ้าน้อย
- 2) สารตัวอย่างตรงบริเวณที่ขั้วทั้ง 4 วางอยู่จะต้องสม่ำเสมอทั่วบริเวณไม่เกิดรูกลวงด้านใน และจะคิดว่าการกระจายของกระแสเป็นไปในลักษณะครึ่งทรงกลม โดยอาศัยหลักไฟฟ้าสถิต ข้อเสียในการวัดด้วยวิธีสี่ขั้วเชิงเส้น คือ อาจทำให้ผิวหน้าของสารตัวอย่างมีริ้วรอยและเสียหายได้ เพราะถูกปลายแหลมของเข็มจี้ทับ

ข้อผิดพลาดที่ควรระวัง ในการวัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าของวิธีวัดแบบสี่ขั้วเชิงเส้นคือ

- ขนาดของสารตัวอย่าง

ข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นกับขนาดของสารตัวอย่างนี้จะรวมถึงรูปร่างของสารตัวอย่างด้วย ควรจะวัดบนสารตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่พอที่จะวางหัววัดได้และรูปทรงของสารตัวอย่างควรจะมี ความสม่ำเสมอหรือมีรูปทรงทางเรขาคณิตเพราะความยาวและพื้นที่หน้าตัดมักจะนำมาใช้ในการคำนวณหา ค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าเสมอ

- การรั่วไหลของกระแส

การรั่วไหลของกระแสอาจจะเกิดขึ้นได้ทั้งที่บริเวณขอบและบริเวณฐานอันเกิดจากมีสิ่งสกปรกที่มีความต้านทานน้อยกว่าสารตัวอย่างมาเกาะติด ทำให้เกิดการลัดวงจร ศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้น้อยกว่าความเป็นจริงจึงได้ค่าความต้านทาน จำเพาะทางไฟฟ้าน้อยกว่าความเป็นจริงไปด้วย นอกจากนั้นการเกิดกระแสรั่วไหลอาจเกิดจากความผิดปกติของผลึกภายในอีกด้วย

- อุณหภูมิ

สารตัวอย่างแทบทุกชนิด ความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันต่ออุณหภูมิทั้งสิ้น อาจจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง ดังนั้นในการวัดความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าทุกครั้ง ควรจะมีการบันทึกอุณหภูมิขณะทำการวัดไว้ด้วยเสมอ หากนำมาจัดซื้อหรือตรวจสอบอีกครั้ง ควรจะทำการวัดที่อุณหภูมิเดียวกัน

- แสง

ขณะทำการ วัดควรจะมีส่วนป้องกันแสงตกกระทบสารตัวอย่าง เพราะแสงเป็นพลังงานสามารถกระตุ้นทำให้เกิดพาหะอิสระขึ้นได้ ส่งผลให้เกิดแรงดันทางแสงร่วมกัน แรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้สารตัวอย่าง ทำให้วัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าผิดพลาดได้

- ปรากฏการณ์ความร้อนทางไฟฟ้า

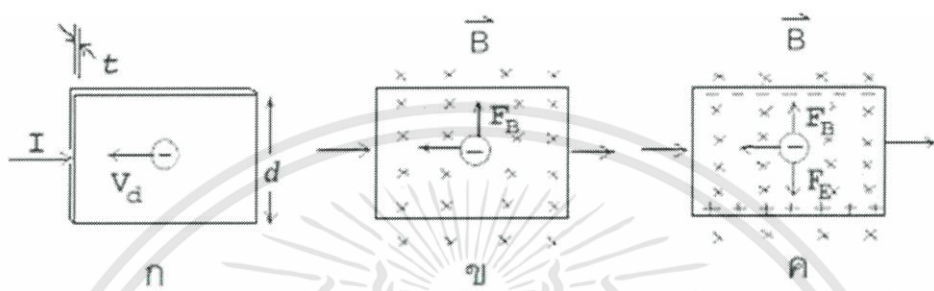
ปรากฏการณ์หลักเสียงได้น้อยมาก สำหรับการวัดความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าด้วยกระแสตรง การเกิดแรงดันขึ้นเนื่องจากมีความแตกต่างของอุณหภูมิในสารตัวอย่างจะมีค่าน้อยสำหรับสารตัวอย่างจำพวกโลหะ แต่จะมีค่ามากสำหรับสารตัวอย่างที่เป็น ฉนวน ดังนั้นควรวัดในสภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิ

- ผิวสัมผัสระหว่างโลหะกับสารตัวอย่าง

ข้อผิดพลาดชนิดนี้มักจะเกิดขึ้นกับสารตัวอย่างที่เป็นฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำมักจะมีแรงดันตกคร่อมเกิดขึ้นบริเวณขั้วสัมผัส แรงดันนี้มักจะต้านการไหลของกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดข้อผิดพลาดของการวัดค่าความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้าขึ้น ดังนั้นควรจะมีการทดสอบหรือเลือกชนิดของโลหะที่ใช้มาเป็นขั้วสัมผัสเสียก่อน

2.3 ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) [22]

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



รูปที่ 2.17 แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์ [22]

การเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์อธิบายได้โดยใช้รูป 2.17 ก ถึง 2.17 ค ดังนี้

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

รูป 2.17 ข เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก B ในทิศพุ่งเข้าและตั้งฉากกับระนาบของสารกึ่งตัวนำจะ เกิดแรงแม่เหล็ก F_B กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางขอบด้านบนของสารกึ่งตัวนำ

รูป 2.17 ค เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ขอบด้านบนจำนวนมาก ส่วนขอบ ด้านล่างจะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน

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

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

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

1. แรงลอเรนซ์ (Lorentz force)

แรงลอเรนซ์ (Lorentz force) เป็นแรงที่เกิดขึ้นเนื่องจากประจุไฟฟ้าผ่านสนามแม่เหล็ก ซึ่งมีสมการดังนี้

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

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

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

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

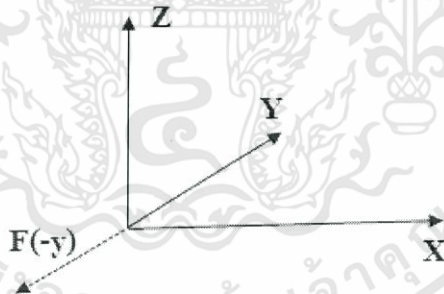
เมื่อ q คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน

v คือ ทิศทางของประจุ

B คือ ทิศทางของสนามแม่เหล็ก

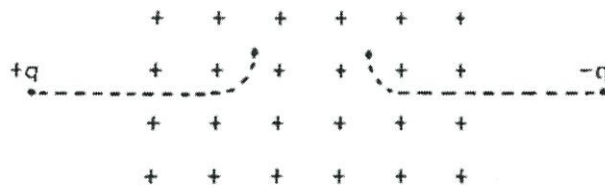
θ คือ มุมระหว่างสนามแม่เหล็กกับทิศทางของประจุ (โดยทั่วไปจะพิจารณาที่มุมตั้งฉาก)

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



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

ทำนองเดียวกันถ้าประจุ $-q$ วิ่งเหมือนเดิมในในทิศทางแกน x และสนาม B ก็เหมือนเดิมเช่นกันไปในทางแกน Z ดังนั้นแรงลอเรนซ์ที่กระทำบนประจุ $-q$ จะมีทิศทาง $+y$ และมีขนาดเท่ากันคือ qvB เพียงแต่ทิศทางตรงข้ามกับประจุ $+q$ ข้อสังเกตคือ ถ้าวิ่งไปในทิศทางเดียวกันผ่านสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกับทิศทางการวิ่งของประจุลบและประจุบวกจะเห็นได้ว่าแรงลอเรนซ์ซึ่งกระทำบนประจุทั้งสองนี้จะทำให้ประจุทั้งสองเบี่ยงเบนไปในทิศทางที่ตรงกันข้ามกันดังแสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.19



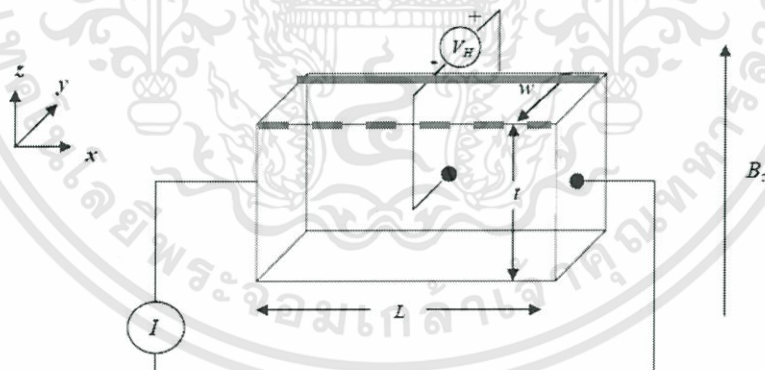
รูปที่ 2.19 ประจุต่างชนิดกันเคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกันผ่านสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกับทิศทางของการเคลื่อนที่ของประจุทั้งสอง [15]



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

ถ้าทิศทางการวิ่งเข้าสู่สนามแม่เหล็กเป็นทิศทางในลักษณะตรงกันข้าม ดังรูปที่ 2.20 พบว่าประจุทั้งสองจะโค้งไปในทิศทางเดียวกัน สิ่งนี้เองที่พบในสารกึ่งตัวนำทั่วไปที่นำมาวัดปรากฏการณ์ฮอลล์

- 2. แรงดันไฟฟ้าฮอลล์, สัมประสิทธิ์ฮอลล์, ความหนาแน่น และสภาพคล่องของพาหะ - แรงดันไฟฟ้าฮอลล์



รูปที่ 2.21 วงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์ [22]

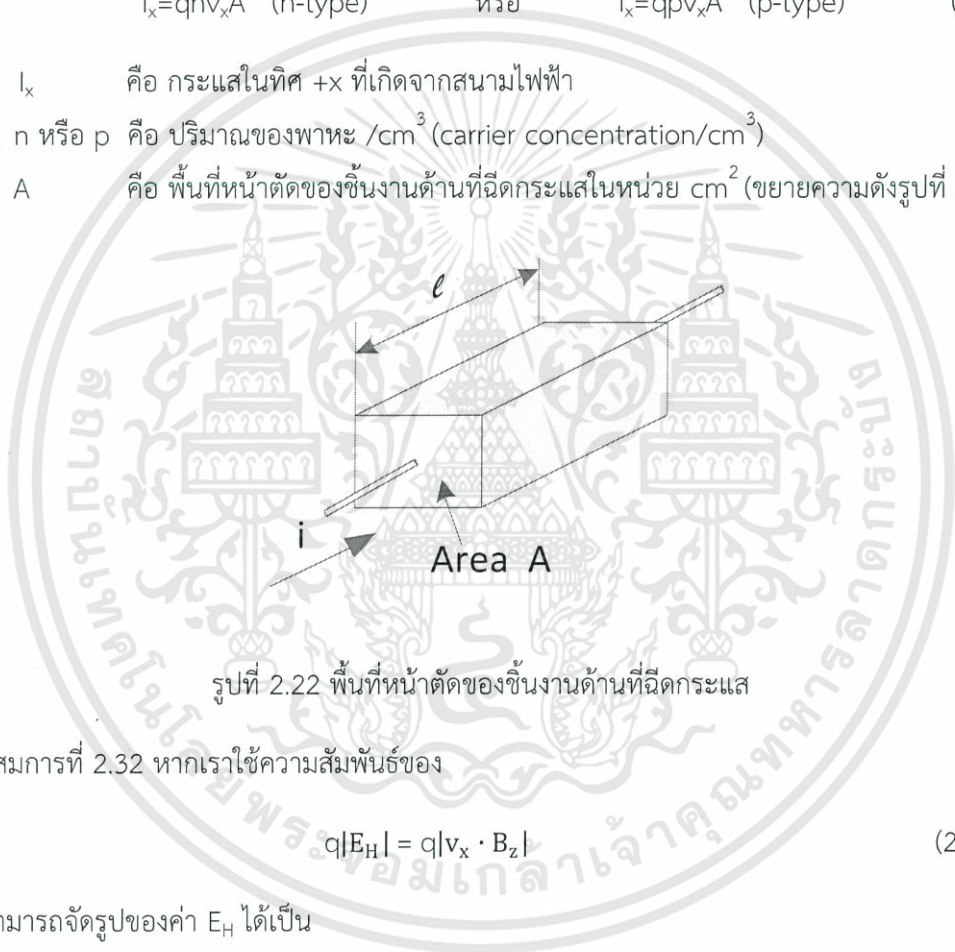
จากรูปที่ 2.21 แสดงแผ่นตัวนำที่มีความกว้าง t , ยาว L และหนา w ในกรณีนี้ยกตัวอย่างสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n -type) โดยมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในทิศจากด้านซ้ายไปด้านขวา ทำให้มีสนามไฟฟ้าคือ $E=V/L$ (พาหะประจุคืออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้าจากด้านขวาไปด้านซ้าย)

เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก B ในทิศพุ่งขึ้นและตั้งฉากฐานของแผ่นตัวนำ จะเกิดแรงแม่เหล็ก F_B กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางด้านหน้าของแผ่นตัวนำ (เส้นประทึบ)

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

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

เมื่อ I_x คือ กระแสในทิศ $+x$ ที่เกิดจากสนามไฟฟ้า
 n หรือ p คือ ปริมาณของพาหะ / cm^3 (carrier concentration/ cm^3)
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแสในหน่วย cm^2 (ขยายความดังรูปที่ 2.22)



รูปที่ 2.22 พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแส

จากสมการที่ 2.32 หากเราใช้ความสัมพันธ์ของ

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

จะสามารถจัดรูปของค่า E_H ได้เป็น

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

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

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

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

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

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

- ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall Coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์สามารถเขียนได้เป็น

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

และหากแทนค่า V_H จากสมการที่ 2.32 ในสมการที่ 2.33 จะได้เป็นค่าหนาแน่นหรือปริมาณของพาหะ n หรือ p ดังสมการ

สำหรับสารกึ่งตัวนำ n-type

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

สำหรับสารกึ่งตัวนำ p-type

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

- ความหนาแน่น และสภาพคล่องของพาหะ

หลังจากที่เราทราบความหนาแน่นของพาหะและชนิดของสารกึ่งตัวนำแล้ว หลังจากนั้นเราสามารถที่จะหาสภาพคล่องของพาหะ (carrier mobility) ได้จาก

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

สภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะแสดงความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

- สารกึ่งตัวนำชนิด p

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

- สารกึ่งตัวนำชนิด n

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

เมื่อ q คือ ประจุของอิเล็กตรอน

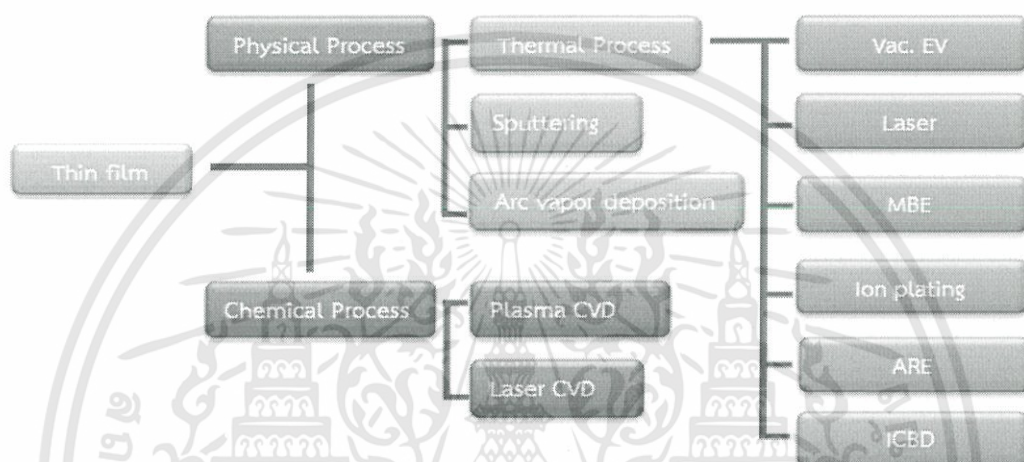
ρ คือ สภาพต้านทาน

n หรือ p คือ ปริมาณของพาหะต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 กระบวนการสปีดเตอริงและการเคลือบฟิล์มบาง [23]

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



รูปที่ 2.23 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

2.4.1 ทฤษฎีเบื้องต้นของสปีดเตอริง

สปีดเตอริง (sputtering) เป็นกระบวนการที่ทำให้อะตอมหรือกลุ่มของอะตอม บริเวณผิวหน้าของวัสดุของแข็งหลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคที่มีพลังงานสูง อนุภาคที่ใช้เป็นตัวชนนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ แต่เนื่องจากในการทำอนุภาคที่เป็นกลางทางไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงเพื่อใช้ในกระบวนการสปีดเตอริงทำได้ค่อนข้างยาก จึงนิยมใช้วิธีเร่งอนุภาคที่มีประจุ ภายใต้สนามไฟฟ้าซึ่งยังสามารถควบคุมระดับพลังงานของไอออนได้ตามต้องการ อนุภาคพลังงานสูงนี้จะต้องถูกผลิตอย่างต่อเนื่องเพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้ต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มสารเคลือบตามต้องการซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น โดยการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออน ที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือผลิตได้จากใช้กระบวนการโกลด์ดิสชาร์จ (glow discharge) ซึ่งนำไปใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปีดเตอริง (DC magnetron sputtering) เป็นต้น

กระบวนการสปีดเตอริง

สปีดเตอริงเป็นผลของลำดับชั้นการชนระหว่างอะตอมของเป้าที่เกิดขึ้นต่อเนื่องหลังจากผิวเป้าถูกชนด้วยไอออนบวก อะตอมซึ่งเกี่ยวข้องกับการชนจะเป็นส่วนที่อยู่ลิ กจากเป้าไม่มากนัก โดยประมาณไม่เกิน 10 อังสตรอม และอะตอมของผิวเป้าซึ่งถูกสปีดเตอริงจะเป็นชั้นสุดท้ายในลำดับการชนอันตรกิริยาระหว่างผิวเป้าสารเคลือบกับไอออนที่วิ่งเข้าชนด้วยพลังงานต่างๆกันจะเกิดปรากฏการณ์ต่างๆ ดังนี้

1. ไอออนบวกที่เข้าชนอะตอมของเป้าแบบยึดหยุ่น จะสะท้อนกลับออกจากผิวหน้าของเป้า ซึ่งส่วนใหญ่รวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบและสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า

2. ไอออนบวกที่มีพลังงานสูงมากเมื่อชนกับเป้าสารเคลือบอาจฝังตัวในเป้าสารเคลือบโดยที่ระดับความลึกของการฝังตัวจะแปรผันตรงกับพลังงานของไอออนที่เข้าชน

3. ไอออนบวกที่มีพลังงานสูงพอที่เข้าชนอะตอมของเป้า ทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบ ทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ เรียกกระบวนการนี้ว่า การสปีดเตอริง

4. ไอออนบวกที่มีพลังงานสูงพอที่เข้าชนอะตอมของเป้า ทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าสารเคลือบ ทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ รวมทั้งมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ด้วย

ในการพิจารณาการชนระหว่างอนุภาคที่ เกี่ยวข้องแต่ละคู่ที่ระหว่างไอออนบวกกับอะตอมของเป้า และระหว่างอะตอมของเป้าด้วยกัน ยึดถือตามแบบจำลองการชนแบบยึดหยุ่นของแบบจำลองลูกบิลเลียดซึ่งอธิบายด้วยฟังก์ชันการส่งผ่านพลังงาน ระหว่างการชนโมเมนตัมจะถูกส่งผ่านจากอนุภาคที่เข้าชนไปยังอนุภาคที่ ถูกชนในทิศของแนวลากที่ผ่านจุดศูนย์กลางมวลของอนุภาคทั้งสองในขณะที่ยึดกัน

กลไกการถ่ายเทโมเมนตัมที่สามารถนำไปสู่การสปีดเตอริง เริ่มต้มนจากไอออนบวกชนเป้า แล้วถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมให้กับอะตอมที่ผิวเป้าซึ่งอยู่นิ่ง อะตอมที่ถูกไอออนบวกชนในลักษณะการชนแบบพลัง งานต่ำจะได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในแนวขนานกับผิวเป้าเป็นส่วนใหญ่จึงเคลื่อนตัวออกในแนวเฉียงด้านข้าง และสามารถกระแทกอะตอมที่ผิวของเป้าให้หลุดจากผิวเป้าได้จากการชนเพียงลำดับแรก การชนกันระหว่างไอออนบวกกับอะตอมนี้เรียกว่า การชนปฐมภูมิ (Primary knock-on) ส่วนอะตอมที่ได้รับองค์ประกอบของโมเมนตัมในทิศพุ่งเข้าสู่เป้าเป็นส่วนใหญ่ จะเคลื่อนตัวลึกลงไปชนกับอะตอมในชั้นถัดไปและอาจสะท้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวเป้าให้หลุดออกได้ หรือทำให้เกิดการชนกันอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมเป้าสารเคลือบ จนกระทั่งทำให้อะตอมอื่นได้รับโมเมนตัม ในทิศที่เปลี่ยนไปมากกว่า 90 องศา เมื่อเทียบกับ โมเมนตัมของไอออนบวกตกกระทบ อะตอมเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ย้อนกลับไปกระแทกอะตอมที่ผิวให้หลุดออกในที่สุด

2.4.2 อัตราการสputtering (Sputtering yield, Y)

อัตราการสputtering คืออัตราส่วนระหว่างค่าเฉลี่ยของปริมาณอะตอมที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบต่อปริมาณไอออนที่เข้าชน ดังสมการ

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

โดยที่ Y คือ อัตราการสputtering

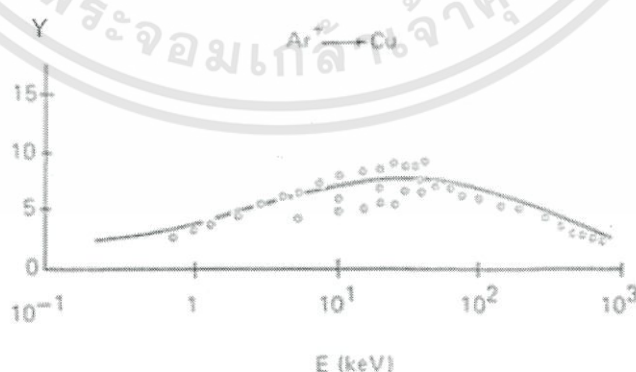
N_a คือ จำนวนอะตอมโดยเฉลี่ยที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบ

N_i คือ จำนวนไอออนที่เข้าชน

อัตราการสputteringนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาวะต่างๆในกระบวนการสputteringดังนี้

2.4.2.1 ค่าพลังงานของไอออนที่เข้าชน

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



รูปที่ 2.24 การเปลี่ยนแปลงอัตราการสputteringของผิวทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากก๊าซอาร์กอนที่มีพลังงานค่าต่างๆ (Chapman 1980) [23]

2.4.2.2 ชนิดและระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ

นอกจากนี้อัตราการสputteringเปลี่ยนแปลงตามชนิดและระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ โดยเป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวจะมีอัตราการสputteringมากที่สุด เมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมแน่นที่สุด ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นของอะตอมต่ำไอออนบวกที่เข้าชนจะมีแนวโน้มที่จะวิ่งเข้าฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากทำให้อัตราการสputteringมีค่าต่ำ สำหรับชนิดของสารเคลือบพบว่า ทองแดง สังกะสี ดีบุก มีอัตราการสputteringใกล้เคียงกัน แต่มีค่ามากกว่าอะลูมิเนียมหรือไททาเนียมเมื่อใช้ไอออนชนิดเดียวกันและมีพลังงานเท่ากัน

2.4.2.3 ชนิดของไอออนบวก

เมื่อใช้ไอออนบวกต่างชนิดกันวิ่งเข้าชนจะมีค่าอัตราการสputteringที่ต่างกันออกไป แสดงให้เห็นว่าการถ่ายโอนพลังงานระหว่างอนุภาค 2 อนุภาคที่เกิดการชนจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่เนื่องจากอะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำเสมือนมีมวลประสิทธิผลสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยวจึงพบอัตราการสputteringจะสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ

2.4.2.4 มุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ

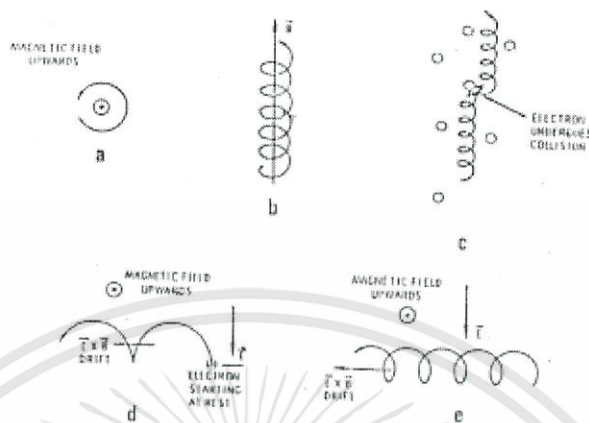
เมื่อทำการเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้าสารเคลือบที่หลุดออกมาจะมีการเปลี่ยนจากการกระเจิงกลับ (Back scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (forward scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่า จึงทำให้อัตราการสputteringสูงขึ้นจนถึงจุดๆหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่มุมของการเอียงมากกว่า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

2.4.3 ดีซีแมกนีตรอนสputtering (DC Magnetron Sputtering)

ในช่วงต้นของการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีสputteringใช้ระบบดีซีไดโอดสputteringซึ่งเป็นแบบที่ง่ายที่สุด โดยจัดตำแหน่งของแอโนดให้อยู่ในบริเวณเนกาทีฟโกลว์ และใช้ช่วงแอมบอร์มอลโกลว์ ดิสชาร์จในการเคลือบฟิล์มบาง เนื่องจากอัตราการเกิดสputteringแปรผันตรงกับอัตราสputtering และปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบในระบบดีซีไดโอดสputteringสามารถทำได้โดยการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าและความดันก๊าซ โดยค่าความดันก๊าซที่ต้องใช้ในการทำงานมีค่าที่ค่อนข้างสูง ($10^{-2} - 10^{-1}$ mbar) ทำให้ค่าระยะปลอดภัยการชนกับอะตอมเฉลี่ยมีค่าต่ำกว่า 10 มิลลิเมตร เป็นผลให้อะตอมจากเป้าที่หลุดออกมาเกิดการชนกับอะตอมของก๊าซในระบบมาก และค่าอิมพีแดนซ์ของพลาสมามีค่าที่สูง ทำให้ค่าความต่างศักย์ที่ให้กับระบบจำเป็นต้องมีค่าสูงด้วย (อยู่ในระดับ kV) อัตราการสputteringในการเคลือบฟิล์มจึงมีค่าต่ำเมื่อใช้ระบบการสputteringแบบนี้

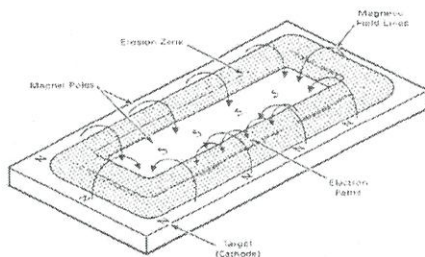
ในการแก้ปัญหาเรื่องนี้จึงมีการใช้สนามแม่เหล็กมาช่วยทำให้ระบบ เกิดการดิสชาร์จดีซีขึ้น โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางขนานกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้การไอออนเนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสputteringสูงขึ้นด้วย ทำให้โอกาสในการที่อิเล็กตรอนจะไปชนและเกิดการไอออนไนซ์มี

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

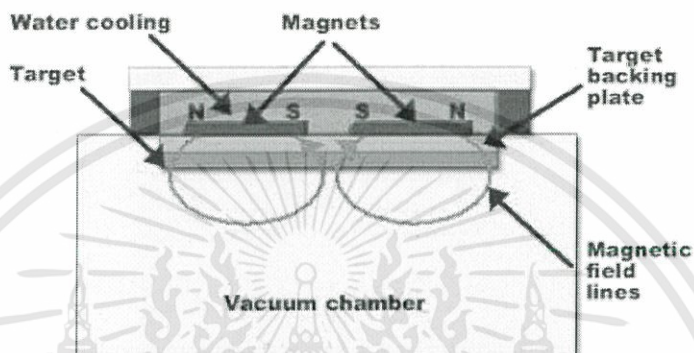


รูปที่ 2.25 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่างๆโดย (a), (b), (c) เป็นการเคลื่อนที่ของประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว (d) และ (e) เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาค ประจุในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ร่วมกันในลักษณะต่างๆ [23]

ระบบสปัตเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) ทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนัก แต่ไม่ทำให้แนวการเกิดโกลด์ดิสชาร์จเปลี่ยนไปและยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) กระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นดังนี้หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ตาม รูปที่ 2.25 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักในบริเวณสนามแม่เหล็ก โกลด์คาโทดและเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนตามแนวผิวหน้าของคาโทด ดังรูปที่ 2.26 ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาส ชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้น เป็นผลให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงและเกิดโกลด์ผิวคาโทด ทำให้เกิดสเปซชาร์จจากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งสั้นกว่าระยะปลดการชน ใน ดีซี สปัตเตอริงที่ความดันสูง แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณคาร์คสเปซใน ดีซี สปัตเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมาก ทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงลดลง ทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอน ทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปัตเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซี สปัตเตอริงที่ใช้ เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาแนร์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)



รูปที่ 2.26 เส้นทางเดินของอิเล็กตรอนคาโทดเมื่อมีสนามแม่เหล็ก [23]

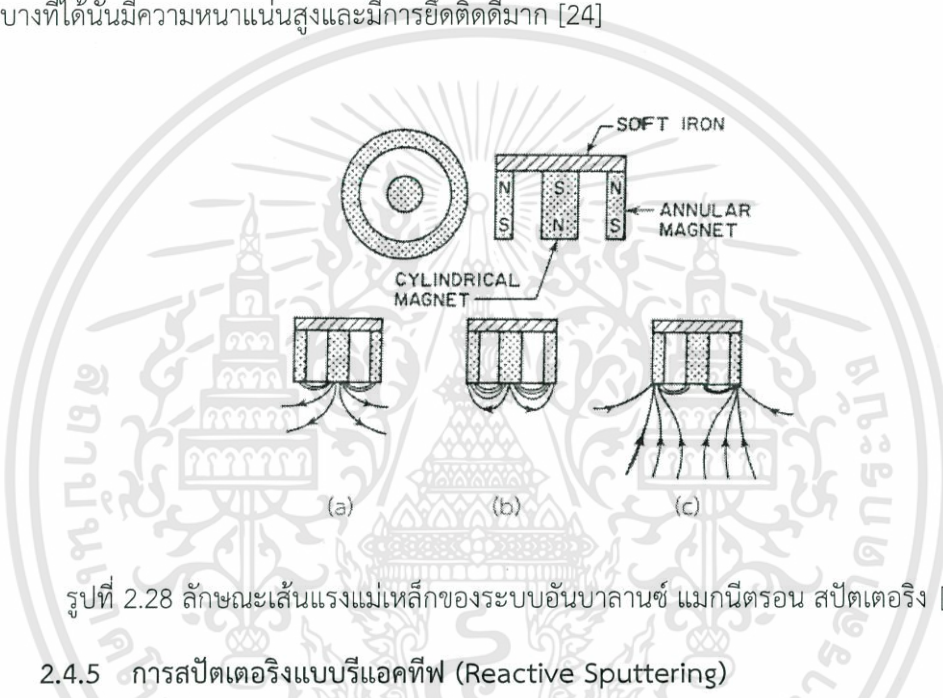


รูปที่ 2.27 ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ [23]

2.4.4 ระบบเคลือบแบบ อันทาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอร์

ระบบอันทาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอร์ ได้รับการคิดค้นและตีพิมพ์เผยแพร่โดย Window และ Savvides ครั้งแรกในปี ค.ศ.1986 โดยทั้งสองพบว่า การติดตั้งแม่เหล็กที่คาโทดของระบบสปัตเตอร์ปกติ นั้น หากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากกว่าอีกด้านหนึ่งแล้ว สนามแม่เหล็กที่คาโทดจะมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงวัสดุรองรับนั้น มีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์มโดยตรง การจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือ ความเข้มสนามของแม่เหล็กที่ด้านในมากกว่าด้านนอก (รูปที่ 2.28 (a)) หรือกลับกัน (รูปที่ 2.28 (c)) หรือใกล้เคียงกัน (รูปที่ 2.28 (b)) ถ้าจัดแม่เหล็กตามรูปที่ 2.28 (a) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วนไอออน ต่ออะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25 : 1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตาม รูปที่ 2.28 (c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น ทำให้อัตราส่วนไอออน ต่ออะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นคือประมาณ 2 : 1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ) ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่นำ แนวคิดนี้ไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งมีทั้งที่ใช้แม่เหล็กแบบถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า หากพิจารณาเปรียบเทียบระบบสปัตเตอร์ ในกรณีระบบสปัตเตอร์ปกติ นั้น อิเล็กตรอนที่เกิดจากการไอออไนซ์จะวิ่งไปจับ ที่แอโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสปัตเตอร์เลย ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปัตเตอร์มีประสิทธิภาพมากขึ้น จึงมีการนำอิเล็กตรอนเหล่านี้เข้ามาช่วยใน กระบวนการสปัตเตอร์ซึ่งทำได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วย จึงเกิดระบบแมกนีตรอนสปัตเตอร์ ซึ่งสนามแม่เหล็กจะช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าคาโทดเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปัตเตอร์คงอยู่อย่างต่อเนื่อง จากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้ อิเล็กตรอน เคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้เกิดการไอออไนซ์ต่อ

แก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำ ๆ ต่อเนื่องกัน ทำให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมาในปริมาณมากขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการสปัตเตอร์มากตามไปด้วย แต่ก็มีอิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงซึ่งสามารถหลุดออกจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้ได้ โดยจะวิ่งเข้าหาขั้วแอโนดโดยทันที สำหรับในระบบอับบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอร์นั้น อิเล็กตรอนพลังงานสูงที่หลุดออกจากสนามแม่เหล็กจะถูกยึดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้วเคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยและเกิดการไอออนไนซ์เป็นพลาสมาชุดที่สองบริเวณผิวหน้าของวัสดุรองรับ ทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่าสูงมากกว่าในระบบแมกนีตรอนสปัตเตอร์ปกติมาก โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้จะมีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า Ion-Assisted Deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดีมาก [24]



รูปที่ 2.28 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอับบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอร์ [25]

2.4.5 การสปัตเตอร์แบบรีแอคทีฟ (Reactive Sputtering)

การสปัตเตอร์แบบรีแอคทีฟ เป็นขบวนการสปัตเตอร์ที่มีสารที่ใช้เคลือบอย่างน้อย 1 ชนิดใส่เข้าไปในระบบโดยจะอยู่ในรูปของก๊าซ หรือเป็นการเพิ่มก๊าซรีแอคทีฟเข้าไปในระบบอย่างน้อย 1 ชนิด เพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะที่ใช้ในการเคลือบ ทำให้ได้ฟิล์มของสารประกอบที่มีโลหะและชนิดของก๊าซที่ป้อนเข้าไปเป็นส่วนประกอบ เช่น สารประกอบออกไซด์ของโลหะและสารประกอบไนไตรด์ของโลหะ เป็นต้น สำหรับประโยชน์หรือข้อได้เปรียบที่ได้จากการสปัตเตอร์แบบรีแอคทีฟ ได้แก่

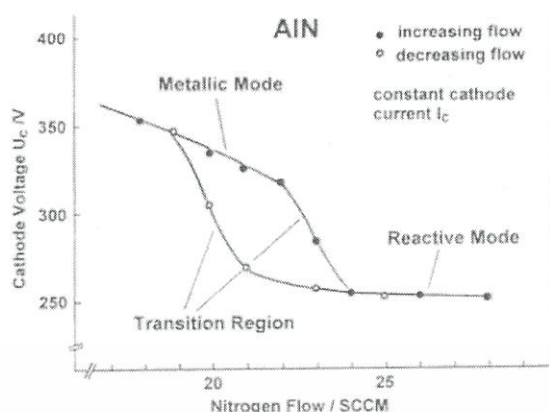
1. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่ซับซ้อน โดยการรีแอคทีฟเป้าโลหะ ซึ่งเป็นขบวนการที่สะดวกและง่าย
2. สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวน โดยใช้เครื่องเคลือบฟิล์มแบบสปัตเตอร์ที่มีแหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบกระแสตรงได้ แทนที่จะใช้แหล่งให้พลังงานไฟฟ้าเป็นแบบอาร์เอฟ (RF radio frequency)
3. สามารถควบคุมขบวนการในระหว่างการเคลือบฟิล์มได้สะดวกและง่าย ทำให้ได้ฟิล์มที่มีสมบัติต่างๆตามต้องการได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้นมีความแตกต่างจากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีไอระเหยแบบรีแอคทีฟตรง ปฏิริยาที่เกิดขึ้นของขบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้น จะเกิดขึ้นที่เป่าของโลหะที่ใช้ในการสปีดเตอริง นอกเหนือจากปฏิริยาที่เกิดขึ้นที่วัสดุรองรับ เป็นผลให้โลหะ ที่เกิดปฏิริยาแล้วนั้น ถูกสปีดเตอริงออกมาด้วย เมื่อการสปีดเตอริงที่มีส่วนผสมของก๊าซรีแอคทีฟเข้ากับสปีดเตอริงก๊าซในขั้นตอนของการปฏิบัติงาน สิ่งหนึ่ง ที่ต้องควรระวังก็คือ ความสัมพันธ์ ระหว่างคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้กับอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ให้กับระบบ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันแบบไม่เป็นเชิงเส้น และขึ้นกับรูปร่างและรูปแบบของระบบที่ใช้ค่อนข้างมากรวมทั้งขึ้นกับขั้นตอนในระหว่างการปฏิบัติงานด้วย ซึ่งมาจากเหตุผลสองประการ ได้แก่ ประการแรก เมื่อฟิล์มในระหว่างการทำการสปีดเตอริงนั้นมีความอึดตัว หรือฟิล์มโลหะและก๊าซรีแอคทีฟทำปฏิริยากันอย่างสมบูรณ์ จะทำให้ฟิล์มนั้นประพัตติตัวคล้ายกับเป็นปั๊มที่เพิ่มเติมเข้ามาในระบบเกตเตอร์ปั๊ม (getter pump) ซึ่งจะทำให้ก๊าซรีแอคทีฟในระบบมีจำนวนเพิ่มขึ้น แต่ถ้าฟิล์มนั้นยังไม่อึดตัวก็จะทำให้ก๊าซรีแอคทีฟในระบบนั้นมีจำนวนลดลง โดยอัตราเร็วในการปั๊มของเกตเตอร์ปั๊มนั้นจะขึ้นกับอัตราในการเคลือบ ส่วนประกอบของฟิล์ม โครงสร้างฟิล์มและอุณหภูมิของฟิล์มในระหว่างการเคลือบ ประการที่สอง ปฏิริยาที่ผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป่าสามารถเปลี่ยนอัตราการสปีดเตอริงของเป่าโลหะนั้นๆ ในระบบดีซีไดโอด นี้โลหะที่ใช้เป็นเป่าจะทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วย และปฏิริยาที่เกิดขึ้นผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป่าจะมีผลต่อพลาสมาดีสชาร์จที่เกิดขึ้นในระบบ

ค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟเป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญในระบบของการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟ ในการปฏิบัติงานจะใช้หรือบันทึกค่าความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟก่อนที่ระบบจะมีการทำงาน ซึ่งจะทำให้ก๊าซในภาชนะสุญญากาศที่ใช้เคลือบสารอยู่ในสถานะของพลาสมาและทำให้ความดันมีค่าเปลี่ยนแปลง ลงไป สำหรับความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟอาจใช้ค่าอัตราการไหลของก๊าซรีแอคทีฟที่ไหลเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศแทนได้เพราะค่าทั้งสองจะเป็นสัดส่วนกัน

ในการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟ มีความจำเป็นที่ต้องให้ความดันย่อยของก๊าซรีแอคทีฟมีค่ามากเพื่อเพิ่มอัตราการชนของก๊าซรีแอคทีฟกับฟิล์มของโลหะในขณะก่อตัว ซึ่งเป็นการเพิ่มอัตราการทำปฏิริยาที่ผิวของสารที่ใช้เคลือบให้ได้ฟิล์มตามต้องการ แต่ขณะเดียวกันปริมาณของก๊าซรีแอคทีฟที่เพิ่มขึ้นในระบบนี้จะเข้าไปชนและทำปฏิริยากับเป่าโลหะซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วยนั้นก็มีค่าเพิ่มมากขึ้น ทำให้พื้นผิวของโลหะที่เป็นเป่าบางส่วนเปลี่ยนเป็นสารประกอบของโลหะ ซึ่งเป็นผลให้ผลลัพธ์ ของอัตราการสปีดเตอริงมีค่าลดลง และปฏิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป่านี้ยังสามารถใช้เป็นข้อกำหนดส่วน ประกอบของฟิล์ม แบบต่างๆที่ต้องการ



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

จากรูปที่ 2.29 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน (N₂) ที่เข้าสู่สถานะสุญญากาศ โดยควบคุมให้กระแสคัลลิบรารีมีค่าคงที่

เมื่ออัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนมีค่าน้อย ก๊าซไนโตรเจนจะถูกขจัดออกจากระบบโดยเกิดเตอรี่ปัมหรือฟิล์มของโลหะที่เกิดขึ้นนั่นเอง เป็นผลให้ปริมาณความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนในสถานะสุญญากาศมีค่าต่ำ ซึ่งการเคลือบฟิล์มในสถานะที่อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนมีค่าต่ำนี้จะเป็นเคลือบฟิล์มในโหมดทำงานแบบโลหะ (metallic mode) และเมื่ออัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนมีค่าถึงขีดจำกัดค่าหนึ่งที่ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวโลหะที่วัสดุรองรับและเป้าโลหะกับก๊าซไนโตรเจนมีความอึดตัว ก็จะทำให้ความดันย่อยของก๊าซไนโตรเจนในสถานะสุญญากาศมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนที่ไหลเข้าสู่สถานะสุญญากาศ ผลที่ตามมาก็คือ จะทำให้บริเวณผิวหน้าของเป้าโลหะเปลี่ยนเป็นสารประกอบประเภทฉนวน ซึ่งจะทำให้ขบวนการสปัตเตอริงในโหมดการทำงานแบบ โลหะมีค่าลดลง และจะทำให้การสปัตเตอริงสารประกอบของโลหะลดลงตาม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของเป้าโลหะ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสภาพของโลหะไปเป็นสารประกอบ ซึ่งส่วนใหญ่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Target Poisoning

โดยปกติแล้วการเกิด Target Poisoning จะขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและก๊าซไนโตรเจนที่ใช้ และขึ้นกับสถานะที่ใช้ในระหว่างเกิดการสปัตเตอริง และการลดลงของอัตราการสปัตเตอริงนี้ เนื่องจากพลังงานพันธะของอะตอมในสารประกอบนี้ส่วนใหญ่มีค่าสูง และเนื่องจากมวลของไอออนของก๊าซไนโตรเจนเหล่านี้จะมีค่าน้อยกว่ามวลของก๊าซอาร์กอนที่ใช้เป็นสปัตเตอริงไอออนปกติแล้วผิวของเป้าโลหะที่มีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนหุติยภูมิสูง จะทำให้ความต่างศักย์ดิสชาร์จและไอออนซึ่งเป็นส่วนประกอบของกระแสคัลลิบรารีมีค่าลดลง

แต่ในกรณีที่ใช้โลหะทอง ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนหุติยภูมิมีค่าคงที่เป็นเป้าโลหะ เนื่องจากไม่เกิดสารประกอบของออกไซด์เมื่ออัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ไม่มีผลต่อความต่างศักย์ดิสชาร์จและอัตราการเคลือบของฟิล์ม นอกจากนี้ยังพบว่าการลดลงของอัตราการเคลือบในกรณีใช้เป้าโลหะที่สัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนหุติยภูมิมีค่าสูงจะไม่ขึ้นกับรูปทรงทางเรขาคณิตของขั้วแคโทดที่ใช้

การที่ผิวของขั้ว แคโทดสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติจากโลหะไปเป็นฉนวนนั้นจะทำให้เกิด อนุภาคพลังงานสูงซึ่งประกอบด้วยอะตอมก๊าซรีแอคทีฟ อะตอมที่สะท้อนจากผิวเป้า รวมทั้ง ส่วนที่เป็นสารประกอบที่เกิดบริเวณผิวของเป้า ที่เคลื่อนที่ไปตกเคลือบยังวัสดุรองรับ ทำให้เราสามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ก๊าซรีแอคทีฟอื่นๆ เพิ่มเข้าไปในระบบ เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยากับโลหะที่ต้องการ ทำให้สามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบได้

2.4.5 อาร์ เอฟ สปีดเตอริง (RF Sputtering)

อาร์ เอฟ สปีดเตอริง คือ การใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าสลับความถี่สูง เพิ่มปริมาณไอออนให้กับ ระบบ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับเข้าระหว่างคู่อิเล็กตรอนซึ่งมีขนาดเท่ากัน ดาร์คสเปกจะปรากฏขึ้นที่ ผิวหน้าอิเล็กโตรดทั้งสอง ซึ่งในความเป็นจริงสภาพ ดี ซี โกลด์ิสซาร์จ เกิดขึ้นในแต่ละช่วงเวลาสั้นๆ สลับกันไปมา เมื่อความถี่ของไฟฟ้ากระแสสลับยังมีค่าต่ำ แต่แต่ละครึ่งไซเคิลมีเวลายาวนานพอกับ กระบวนการเกิด ดี ซี โกลด์ิสซาร์จ โดยโกลด์ิสซาร์จที่เกิดขึ้นยังอาศัยอิเล็กตรอนชุดที่สองที่ถูกผลิต ขึ้นจากอิเล็กโตรดแต่ละด้าน เพื่อรักษาสภาพดีซาร์จไว้และการดีซาร์จจะไม่เกิดขึ้นเมื่อความดัน ก๊าซภายในระบบต่ำกว่า 20 มิลลิทอร์ เช่นเดียวกับใน ดี ซี โกลด์ิสซาร์จ

เมื่อความถี่ของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าเพิ่มขึ้น สูงกว่า 50 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าความดันก๊าซต่ำสุดที่ ยังคงรักษาสภาพโกลด์ิสซาร์จไว้ได้มีค่าลดลงอย่างช้าๆ และลดลงมากขึ้นเมื่อความถี่สูงในระดับ เมกะเฮิร์ตซ์ แสดงถึงปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นนอกเหนือจากอิเล็กตรอนชุดที่สองที่ถูกผลิต จากผิวอิเล็กโตรด ซึ่งเป็นผลจากการที่อิเล็กโตรดไม่สามารถรับพลังงานจากสนามไฟฟ้าความถี่สูงและ ไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซได้จากการที่อิเล็กตรอนรับพลังงานในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กมี ความถี่สูงจากสนามและเกิดการสั่น (Oscillate) ด้วยเฟสของความเร็วต่างจากสนามไฟฟ้า 90 องศา ในสภาวะนี้อิเล็กโตรดจะรับพลังงานเฉลี่ยจากสนามเป็นศูนย์ ถ้าระหว่างช่วงการรับพลังงานของ สนามอิเล็กโตรดเกิดการชนกับโมเลกุลของก๊าซ พลังงานจะถูกถ่ายเทให้กับโมเลกุลของก๊าซก่อน การรับพลังงานในช่วงลบของไซเคิล และถ้าการรับพลังงานจากสนามและการส่งถ่ายพลังงานสู่ โมเลกุลของก๊าซมีความสัมพันธ์ที่เหมาะสม พลังงานจากสนามไฟฟ้าจะถูก สะสมในโมเลกุลของก๊าซ และถูกเปลี่ยนเป็นการไอออนไนซ์โมเลกุลของก๊าซแทน พบว่าเมื่อความถี่สูงขึ้นโอกาสการเกิด ไอออนไนซ์เซชันจะสูงขึ้นตามไปด้วย ที่ความถี่คงที่ปริมาณการเกิดไอออนไนซ์เซชันแปรผันตามกำลัง สองของความเข้มสนามไฟฟ้าสลับนี้ และเนื่องจากการดีซาร์จที่เกิดขึ้นไม่ขึ้นกับปริมาณอิเล็กตรอน ชุดที่สองจากอิเล็กโตรด แม้แรงดันไฟฟ้ามีค่าต่ำมากสามารถทำให้กระบวนการ อาร์ เอฟ โกลด์ิสซาร์จ เกิดขึ้นได้ และความดันต่ำสุดที่รักษาสภาพ อาร์ เอฟ โกลด์ิสซาร์จ ไว้ได้มีค่าต่ำประมาณ 0.5 มิลลิทอร์

สภาพพลาสมาที่ผลิตจากกระบวนการอาร์ เอฟ โกลด์ิสซาร์จ จะมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวกสูง กว่า ดี ซี โกลด์ิสซาร์จ เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าไอออนมาก และสามารถเคลื่อนเข้าสู่ อิเล็กโตรด ดังนั้นกระแสส่วนใหญ่ใน อาร์ เอฟ โกลด์ิสซาร์จ คือกร ะแสอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่สู่

อิเล็กโตรดในแต่ละครึ่งไซเคิล คือ อิเล็กตรอนที่อยู่ห่างจากผิวอิเล็กโตรดภายในระยะทาง L เมื่อเริ่มต้นไซเคิล

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

เมื่อ μ คือ ค่า mobility ของอิเล็กตรอนที่ความดันก๊าซขณะใช้งาน

E_m คือ ค่าสูงสุดของสนามไฟฟ้าสลับ

w คือ ความเร็วเชิงมุมของไฟฟ้ากระแสสลับ

เพื่อให้การดิสชาร์จเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพระยะระหว่างอิเล็กโตรด d ควรมีค่าสูงกว่า $2L$ มิฉะนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้นจาก อาร์ เอฟ ดิสชาร์จจะ ถูกกวาดเข้าสู่อิเล็กโตรดทั้งหมด ในหนึ่งไซเคิลสภาพพลาสมาของอาร์ เอฟ ดิสชาร์จมีความเข้มสูงภายในระยะทาง $d-2L$ ซึ่งห่างจากผิวอิเล็กโตรดแต่ละด้านเป็นระยะทาง L และมีปริมาณอิเล็กตรอนคงที่ปริมาณอิเล็กตรอนลดลงอย่างรวดเร็วในระยะทาง L จากผิวอิเล็กโตรด ในแต่ละครึ่งไซเคิลของการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของพลาสมามีค่าเป็นบวก แปรผันโดยตรงกับแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายเข้าสู่ขั้วอิเล็กโตรดและแปรผกผันกับความดันก๊าซภายในระบบ ไอออนที่เกิดขึ้นในพลาสมาภายในระยะทาง L จากขั้วอิเล็กโตรดใดจะวิ่งเข้าหาอิเล็กโตรดด้านนั้นด้วยสนามไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดและสเปซชาร์จ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละครึ่งไซเคิลลบของอิเล็กตรอน ส่วนในครึ่งไซเคิลบวกไอออนไม่ได้ถูกผลักออกจากอิเล็กโตรดเนื่องจากสภาพพลาสมาครอบคลุมมาถึงอิเล็กโตรด จึงทำให้ไอออนยังคงเคลื่อนตัวเข้าหาอิเล็กโตรดเดิมโดยเกิดการหน่วงจากสนามไฟฟ้าของพลาสมาน้อยมาก ขณะที่ไอออนถึงขั้วอิเล็กโตรด พลังงานของไอออนอาจมีค่าสูงเป็น 2 เท่าของศักย์ไฟฟ้าสูงสุดจากแหล่งกำเนิด อาร์ เอฟ

การทำอาร์ เอฟ สปีดเตอริง ยังสามารถใช้กับกา รสปีดเตอริงสารไดอิเล็กตริกหรือฉนวนไฟฟ้าได้ในขณะที่ ดี ซี สปีดเตอริงทำไม่ได้ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนสารไดอิเล็กตริกในระบบ ดี ซี จะสะสมศักย์ไฟฟ้าบวกที่ผิวหน้าของฉนวนจน ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับอาโนด และทำให้กระบวนการสปีดเตอริงสิ้นสุดลง ส่วนระบบ อาร์ เอฟจะพาอิเล็กตรอนเข้าสู่ผิวไดอิเล็กตริกทำให้ผิวหน้าเป็นกลางหรือเป็นลบในช่วงไซเคิลบวกเพื่อพร้อมจะเกิดกระบวนการสปีดเตอริงได้อีกในช่วงไซเคิลลบถัดไป

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

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

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

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

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

ความหนาแน่นสถานะ (density of states: DOS) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับจำนวนสถานะพลังงานที่อิเล็กตรอนเข้าไปอยู่ได้ (allowed energy states) ในช่วงพลังงานที่สนใจ ตัวอย่างเช่น จำนวนสถานะอิเล็กตรอนทั้งหมดที่มีพลังงานอยู่ในช่วง E ถึง $E + \Delta E$ ซึ่งจำนวนสถานะอิเล็กตรอนที่อยู่ในช่วงพลังงานนี้จะเกี่ยวข้องโดยตรงกับกลศาสตร์สถิติ สำหรับการอธิบายโอกาสที่สถานะพลังงาน

เหล่านั้นจะถูกครอบครองโดยอิเล็กตรอน แนวคิดเกี่ยวกับความหนาแน่นของสถานะและกลศาสตร์สถิติของอนุภาคมีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในวัสดุ

- ระบบสองมิติ

สำหรับการคำนวณความหนาแน่นสถานะใน ระบบสองมิติหรือ ควอนตัมเวลล์ เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกกักในโครงสร้าง ควอนตัมเวลล์จะถูกจำกัดในบริเวณ 1 มิติ ดังนั้นจำนวนสถานะทั้งหมดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่หน้าตัดสามารถคำนวณได้จากผลคูณของสถานะชั้นสถานะของสปีน (สปีนขึ้นและสปีนลง) กับพื้นที่ของวงกลมรัศมี k ทหารด้วยพื้นที่ที่ถูกแทนที่ด้วย 1 สถานะในปริภูมิ k-space และหารด้วยพื้นที่ในปริภูมิจริง

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

จากสมการจะเห็นว่าความหนาแน่นของสถานะในควอนตัมเวลล์มีลักษณะเป็นฟังก์ชันขั้นบันได ความหนาแน่นของสถานะอิเล็กตรอนในของแข็งสองมิติแตกต่างจากสามมิติมาก ปริภูมิระหว่างระดับพลังงานที่ยอมให้มีได้ในแถบพลังงานนั้นเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีระดับพลังงานจำนวนหนึ่งเกิดขึ้น เมื่อหนึ่งมิติถูกลดขนาดลงจนถึงขนาดนาโนเมตร การเปลี่ยนแปลงที่น่าสนใจเกี่ยวกับการกักเก็บควอนตัมก็เกิดขึ้น

- ระบบหนึ่งมิติ

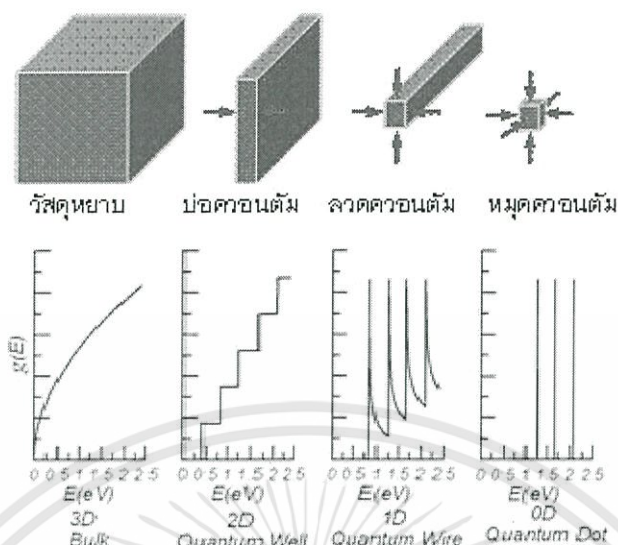
เมื่อมิติของการกักอนุภาคเพิ่มขึ้นจาก 1 มิติในควอนตัมเวลล์ เป็น 2 มิติในควอนตัมไวร์ หรือระบบหนึ่งมิติ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของอนุภาค ซึ่งความหนาแน่นสถานะถูกนิยามในเทอมของจำนวนสถานะต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อปริมาตรในปริภูมิจริง (real space) ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับควอนตัมเวลล์จะพบว่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอนที่ถูกกักใน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

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

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

- ระบบศูนย์มิติ

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



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

สมบัติพิเศษของวัสดุที่มีระบบมิติต่ำหรือวัสดุนาโนหลายชนิดเกิดจากอิทธิพลของขนาดควอนตัม การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อการนำไฟฟ้าและการนำความร้อน โดยเมื่อวัสดุมีขนาดเล็กลงหรือมีมิติต่ำ จะทำให้การนำไฟฟ้าดีขึ้นและมีการนำความร้อนที่ลดลง ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ทำให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค จะถูกอธิบายด้วย Mott relation ดังสมการ (2.48)

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

และ

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการจะเห็นได้ว่า เราสามารถทำให้ค่า สัมประสิทธิ์ซีเบค สูงขึ้นได้โดย $dn(E)/d(E)$ ซึ่งจากกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของสถานะ (Density of states, DOS) กับพลังงานของวัสดุ แบบ 3 มิติ วัสดุระบบ 2 มิติ วัสดุระบบ 1 มิติ และวัสดุระบบศูนย์มิติ พบว่า ยิ่งระบบที่มีมิติต่ำ ผลรวมของ $dn(E)/d(E)$ จะมีค่ามาก ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ ซีเบคมีค่ามากตามไปด้วย ซึ่งจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกให้สูงขึ้น

2.6 ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก

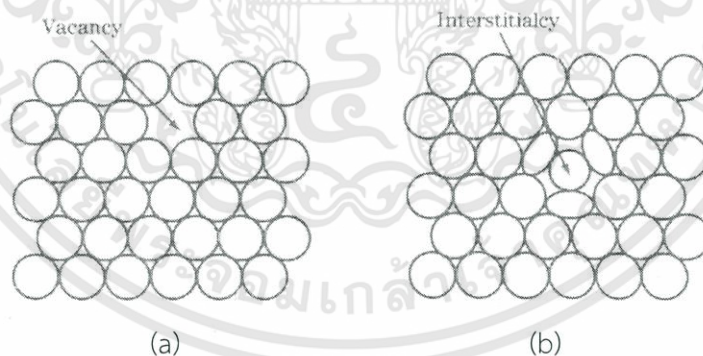
โครงสร้างของผลึกที่มีอนุภาคหรืออะตอมเรียงตัวกันอยู่อย่างเป็นระเบียบถูกต้องตามระบบผลึกอาจเรียกได้ว่าเป็น Perfect crystals แต่ในทางปฏิบัติแล้วผลึกที่สมบูรณ์ทุกอย่างนั้นหาได้ยาก เพราะมักจะพบข้อบกพร่องของผลึกอยู่เสมอ

2.6.1 จำแนกตามลักษณะทางเรขาคณิต

ความไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งออกได้เป็นตามลักษณะเรขาคณิต ซึ่งในที่นี้จะพิจารณาถึงความไม่สมบูรณ์ในผลึก 3 ลักษณะ คือ

2.6.1.1 ความไม่สมบูรณ์แบบจุด (Point defects) แบ่งออกเป็น

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



รูปที่ 2.31 (a) แสดงความไม่สมบูรณ์แบบจุดที่เกิดเป็นช่องว่าง Vacancy [29]

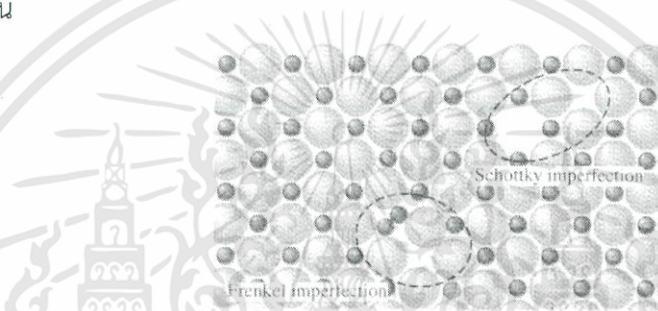
(b) แสดงการเกิด self-interstitial หรือ Interstitialcy point defect [29]

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

3) Substitutional defect เกิดจากอะตอมของธาตุหนึ่งเข้าไปแทนที่อะตอมของอีกธาตุหนึ่งในตำแหน่งเดิมของอะตอม ซึ่งการแทนที่ของอะตอมตัวใหม่ อาจจะมีขนาดเล็กกว่าหรือโตกว่าก็ได้ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกเกิดขึ้นเช่นกัน

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

5) Schottky defect เกิดจากขั้วเป็นคู่ทั้งประจุบวกและประจุลบหลุดออกจากตำแหน่งเดิม เพื่อรักษาประจุโครงสร้างให้เป็นกลางหรือเป็นการอนุรักษ์ประจุ ทำให้เกิดช่องว่างทั้งบวกและลบเกิดขึ้น

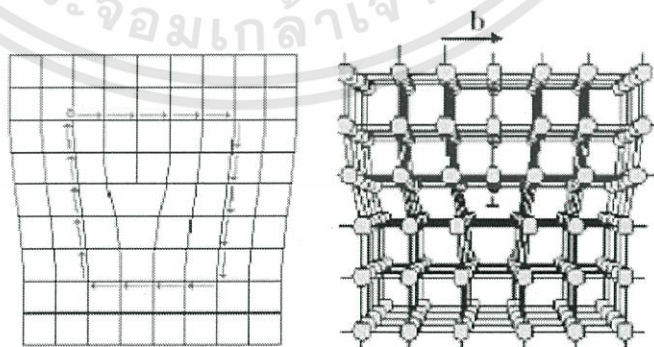


รูปที่ 2.32 การเกิด Frenkel defect และ Schottky defect [29]

2.6.1.2 ความไม่สมบูรณ์แบบเส้น (Line defects)

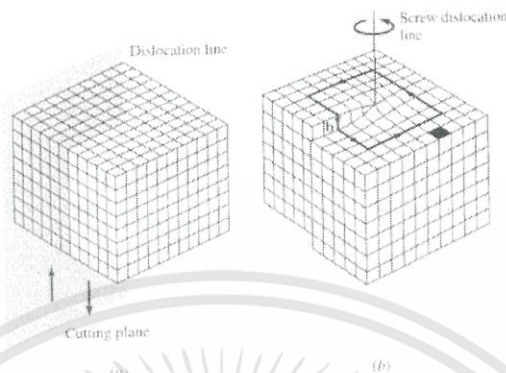
เป็นความไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอยู่ผิดสภาพหรือผิดที่ของกลุมอะตอมตลอดทั้งแถวหรือระนาบภายในผลึก บางครั้งเรียกว่า Dislocations อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะคือ

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



รูปที่ 2.33 Edge dislocation [29]

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



รูปที่ 2.34 แสดงการเกิด screw dislocation [29]

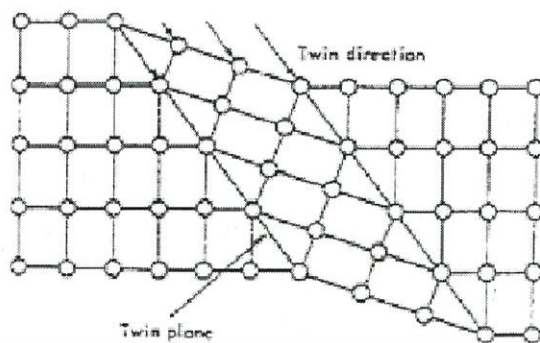
จากภาพที่ 2.34 แสดงโครงสร้างผลึกที่ได้รับแรงอัด (Compression) บนด้านของระนาบซึ่งมีระนาบส่วนเกินอยู่ (Edge dislocation) และด้านตรงข้ามจะได้รับแรงดึง (Tension) ส่วน screw dislocation ไม่มีแรงดึงหรือแรงอัดแต่มีเฉพาะแรงเฉือน (shear)

2.6.1.3 ความไม่สมบูรณ์ตามผิวหน้า (Surface defects)

ความไม่สมบูรณ์แบบนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของระนาบอะตอม ที่กองรวมกันอยู่การเปลี่ยนแปลงอาจเป็นการจัดตัว หรือการจัดลำดับของระนาบที่รวมตัวอัดกันอยู่ ซึ่งความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีหลายชนิดดังนี้

1) ขอบเกรน (Grain boundaries) เป็นความไม่สมบูรณ์ที่ผิวหน้าซึ่งแบ่งผลึกที่มีการเรียงตัวทิศทางต่างๆกันออกเป็นหลายๆเกรน อะตอมที่ขอบของทั้งสองเกรนที่มีการเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ จะมีอะตอมล้อมรอบอย่างไม่สมบูรณ์ ดังนั้นขอบเขตที่อะตอมอัดตัวกันไม่สมบูรณ์จะเป็นความไม่สมบูรณ์ในสามมิติ การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดข้ามผิวที่แบ่งระหว่างเกรน นับว่าเป็น ความไม่สมบูรณ์ตามธรรมชาติของขอบเกรน

ความไม่สมบูรณ์แบบผิวหน้ามีการเรียงตัวแตกต่างกันแบ่งออกเป็น 2 ส่วนและมีลักษณะคล้ายกับว่าส่วนหนึ่งเป็นเงาของอีกส่วนหนึ่ง (เมื่อมองดูจากกระจก) เรียกว่า Twin boundaries ดังรูปที่ 35



รูปที่ 2.35 Twin boundaries [29]

2) Stacking fault เป็นความไม่สมบูรณ์แบบผิวที่เป็นผลมาจากการที่ระนาบของอะตอมหนึ่งไม่เรียงลำดับกับระนาบอื่นๆ ในขณะที่โครงสร้างผลึกบนด้านใดด้านหนึ่งของระนาบอื่นนั้นสมบูรณ์

2.6.2 สัญลักษณ์โครเกอร์-วังก์ (The Kroger-Vink notation) [30]

เป็นสัญลักษณ์มาตรฐานที่ใช้เขียนอธิบายการเกิดความบกพร่องในวัสดุไอออนิก โดยที่

- 1) ตัวหลัก (Main body) บอกชนิดของความบกพร่อง เช่น V ใช้แทนสัญลักษณ์ของตำแหน่งที่ว่าง (vacancy) ซึ่งถ้าหมายถึงธาตุวานาเดียม (vanadium) จะเกิดความสับสน จึงใช้สัญลักษณ์ □ แทน
- 2) ตัวห้อย (Subscript) บอกตำแหน่งที่ความบกพร่องนั้นอยู่ เช่น ตำแหน่งปกติของธาตุ หรือ ตำแหน่งของตัวแทรก (i)
- 3) ตัวยก (Superscript) บอกค่าประจุไฟฟ้า
 - dots (•) แทน ประจุบวก (+)
 - dash (') แทน ประจุลบ (-)
 - x แทน ประจุที่เป็นกลาง

ตัวอย่างเช่น

Li_i^+ หมายถึง Interstitial Li^{1+} ให้ประจุ +1 ไอออน

Li'_{Mn} หมายถึง Li^+ แทนที่ Mn^{2+} ให้ประจุ -1 ไอออน

Cr^x_{Al} หมายถึง Cr^{3+} แทนที่ Al^{3+} ไม่มีประจุ

\square^{2-} หมายถึง O^{2-} vacancy ให้ประจุ +2 ไอออน

\square^{\cdot} หมายถึง O^{2-} vacancy ให้ประจุ +1 ไอออน

\square^x หมายถึง O^{2-} vacancy ไม่มีประจุ

โดย e' และ h' จะเป็นข้อบ่งชี้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) และสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ตามลำดับ ซึ่งสัญลักษณ์นี้อาจใช้เขียนสมการปฏิกิริยา ทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับการสร้างและขจัด ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างในออกไซด์ได้ ตัวอย่างเช่น



อธิบายการแทรกของลิเทียมเข้าไปในออกไซด์ เพื่อให้เกิด interstitial Li^+ และ conducting band electron



แสดงการเจือสารลิเทียมใน MnO โดยประจุจะเข้าไปแทนที่ oxygen vacancy และ



แสดงการเติม vacancy oxygen โดยปฏิกิริยาจากก๊าซออกซิเจน



แสดงให้เห็นถึงการเกิดคู่ vacancy (Schottky defect) และ



ทำให้เกิด intrinsic carrier

จากสัญลักษณ์ โครเกอร์- วิงก์ เราจึงสามารถนำมาอธิบายความบกพร่องที่เกิดในโครงสร้างผลึกของ บิสมัทเทลลูไรด์ ซึ่งความบกพร่องที่เกิดขึ้นเหล่านี้มักจะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าแตกต่างกันออกไป โดยเราให้

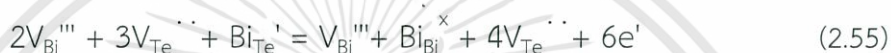
V_{Bi}''' หมายถึง Bi Vacancy (V_{Bi}^{-3}) ให้ประจุ -3 ไอออน

V_{Te}'' หมายถึง Te vacancy (V_{Te}^{+2}) ให้ประจุ +2 ไอออน

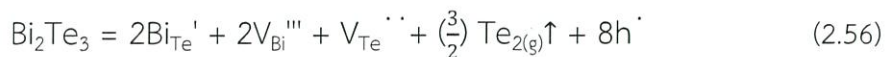
Bi_{Te}' หมายถึง อะตอม Bi เข้าไปแทนที่ Te ($\text{Bi}_{\text{Te}}^{-1}$) ให้ประจุ -1 ไอออน

$\text{Bi}_{\text{Bi}}^{\times}$ หมายถึง อะตอม Bi แทนที่ Bi ($\text{Bi}_{\text{Bi}}^{\times}$) ไม่มีประจุ

เป็นที่ทราบดีกันว่าความหนาแน่นของพาหะจะมีอิทธิพลมากกับองค์ประกอบทางเคมีและความไม่สมบูรณ์ของผลึก Navratil et al [31] ได้เสนอว่า Te vacancy (V_{Te}'') สามารถสร้างได้จาก mechanical treatment เช่น การบด ซึ่งเกิดจากการแยกออกของรอยเลื่อนจากการเปลี่ยนรูป ทำให้พันธะ van der waals ระหว่างชั้น Te(1) - Te(1) อ่อนลง และจากความแตกต่างของค่า electronegativity (ความสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนในพันธะเข้ามาหาตัวเอง) ระหว่างอะตอม Bi และ Te ($\Delta x=0.3$) อะตอมของบิสมัทจะเข้ามาแทนที่ในช่องว่างของ Te โดยการเกิด antisite defects (Bi_{Te}') นั้นจะเกิดได้ง่าย จึงทำให้เกิดที่ว่างของ Bi (V_{Bi}''') ทั้งนี้ Miller และ Li [32] แสดงให้เห็นว่ามีการเกิด antisite defects (Bi_{Te}') ใน Bi_2Te_3 ผ่านการวัดความหนาแน่นและการคำนวณการเกิดพลังงาน (formation energy) ในความบกพร่องของโครงผลึก โดยมีปฏิกิริยาของ vacancy กับ antisite defect (Bi_{Te}') แสดงดังสมการ



เมื่อ e' คือ อิเล็กตรอนที่ได้ออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนนี้เป็นสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะสำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) หมายความว่าความหนาแน่นของพาหะของ Bi_2Te_3 ชนิดเอ็น (n-type) จะเพิ่มขึ้นได้โดยวิธีเชิงกล (Mechanical alloying) ซึ่งเป็นเทคนิคการทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นในสถานะที่เป็นของแข็ง ภายในภาชนะที่บรรจุลูกบอลบดพลังงานสูง (high energy ball mill) ด้วยเหตุนี้ Mechanical alloying จึงไม่ใช่แค่เป็นกระบวนการผลิตแต่เป็นทั้งกระบวนการ ในงานวิจัยนี้ ใช้เวลาในการบดประมาณ 1-3 ชั่วโมง ซึ่งกระบวนการนี้จะอธิบายในสมการที่ 2.48 โดย donor-like defect จะก่อตัวขึ้นในกระบวนการ mechanical alloying ซึ่งสามารถลดความบกพร่องในโครงผลึกนี้ได้โดยการนำไปอบ โดยค่าความหนาแน่นของพาหะชนิดเอ็น (n-type) จะลดจาก $6.1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ถึง $0.6 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ โดยการเพิ่มอุณหภูมิ SPS (spark plasma sintering) จาก 673 K - 723 K และเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับความหนาแน่นของพาหะ (n) ในงานวิจัยนี้ จะลดความหนาแน่นของพาหะโดยการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการอบหรือเพิ่มเวลาที่ใช้ในการอบ ในทางกลับกันค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะโดยการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการอบจะส่งผลมากกว่าการเพิ่มเวลาในการอบ โดยเมื่อ อุณหภูมิที่ใช้ในการอบมากกว่า 250 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิด Bismuth oxides เนื่องมาจากการระเหยของ Te ส่งผลให้เกิดที่ว่างของ Te (V_{Te}'') ต่อมาจึงเกิด antisite defects (Bi_{Te}') และ Bi vacancy (V_{Bi}''') โดยอะตอมของ Bi จะเข้ามาแทนที่ในที่ว่างของ Te สามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.56



เมื่อ h^{\cdot} หมายถึง โฮลที่ได้ออกมา และ \uparrow หมายถึง เทลลูเรียมที่ระเหย จากสมการเราจะเห็นว่าโฮลเกิดจากการระเหยของ Te และความหนาแน่นของพาหะของบิสมัทเทลลูไรด์ชนิดเอ็น (N-type) จะลดได้โดยการให้โฮลเข้ามาแทนที่ ดังนั้นความหนาแน่นของพาหะจะลดลงได้จากการระเหยของเทลลูเรียม จากการวิเคราะห์ข้างต้น แสดงให้เห็นว่า ความหนาแน่นของพาหะสามารถลดได้โดยการอบด้วย 2 วิธี คือ วิธีที่ 1 คือการลด donor like defect โดยการอบ และอิเล็กตรอนถูกแทนที่ด้วยโฮลที่เพิ่มขึ้นมาจากการระเหยของ Te วิธีที่ 2 คือเมื่อเทลลูเรียมเกิดการระเหย จะส่งผลให้ความหนาแน่นของพาหะลดลงโดยการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ออบซึ่งจะมีผลมากกว่าวิธีแรก

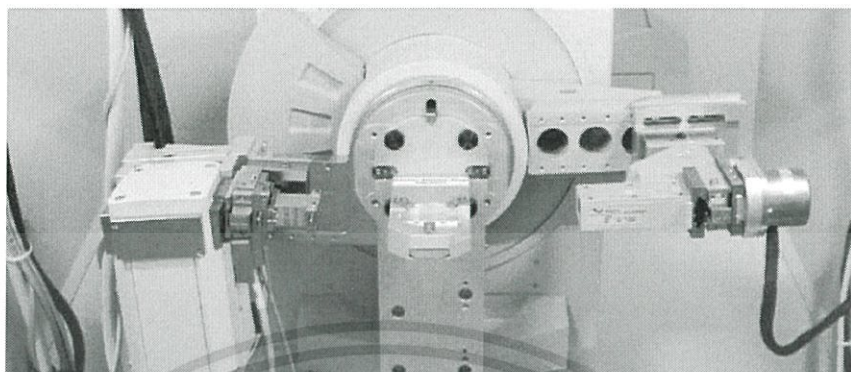
โครงสร้างผลึกของบิสมัทเทลลูไรด์มี Unit cell เป็น Hexagonal ใน space group R3m มี primitive cell เป็นแบบ Rhombohedral จะประกอบไปด้วย 5 ชั้น เป็นชั้นของ Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) ซึ่ง Te (1)-Te(1) จะยึดเหนี่ยวด้วยแรง Van der Waals ในขณะที่ Te(1)-Bi และ Bi-Te(2) จะยึดเหนี่ยวด้วยพันธะไอออนิก และพันธะโคเวเลนต์ โดยแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง Te (1)-Te(1) คือแรง Van der Waals จะอ่อนกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะไอออนิกและพันธะโคเวเลนต์ และจากค่า Vapor pressure ของ Te ที่มากกว่า Bi เมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิสูง Te จะระเหยได้มากกว่า Bi จึงทำให้เกิด Te vacancy มาก ซึ่งการเกิด Te vacancy จะสามารถผลิตอิเล็กตรอนออกมาได้ จึงเป็นสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะของวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด N (n-type) และเนื่องจากค่าความแตกต่างเล็กน้อยของค่า electronegativity (ค่าสามารถในการดึงดูดอิเล็กตรอนในพันธะเข้าหาตัวเอง) ระหว่างค่า Bi และ Te ทำให้ความแรงของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมมีน้อย จึงทำให้เกิด anti-site defects ของ Bi เข้าไปแทนที่ Te (Bi_{Te}) และ Te แทนที่ Bi (Te_{Bi})

2.7 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย

2.7.1 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุขั้นพื้นฐานซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัว ของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ รูปแบบ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรบ้าง นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลำดับขององค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่างคำนวณหาขนาดอนุภาค ของ

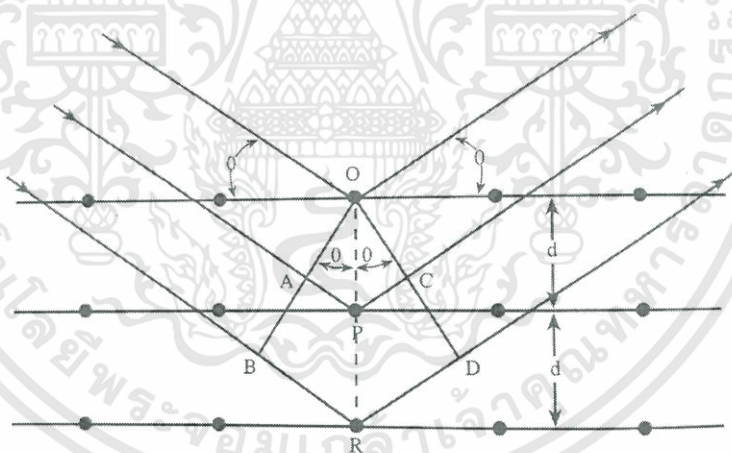
แต่ละหน่วยเซลล์ ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่าง สามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้น ฟิล์มบางได้อีกด้วย



รูปที่ 2.36 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [33]

โดยหลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ คือ

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.35



รูปที่ 2.37 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยผลึก [33]

ลำแสงรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบ และห่างเท่าๆกัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สิ่งสำคัญในการเกิดเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบนและเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อปี ค.ศ 1912 W.L.Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบน และการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R ถ้า

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

เมื่อ n = ตัวเลขจำนวนเต็ม

รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟส (phase) ที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

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

เมื่อ d = ระยะระหว่างชั้นของผลึก

ดังนั้น อาจเขียนเสียใหม่ว่า เมื่อคลื่นแสงเกิดอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (constructive interference) ที่มุม θ ได้เป็น

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

สมการนี้เรียกว่าสมการ Bragg equation

รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกเป็นแบบเสริม

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

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

ส่วนมุมอื่นๆจะเกิดการหักล้างกัน (destructive interference)

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

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ คำนวณหา ของผลึก (Crystal size) สามารถทำได้โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (scherrer equation) ดังนี้

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

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก

λ คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าเท่ากับ 0.154 นาโนเมตร,

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

2.7.2 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) [34, 35]

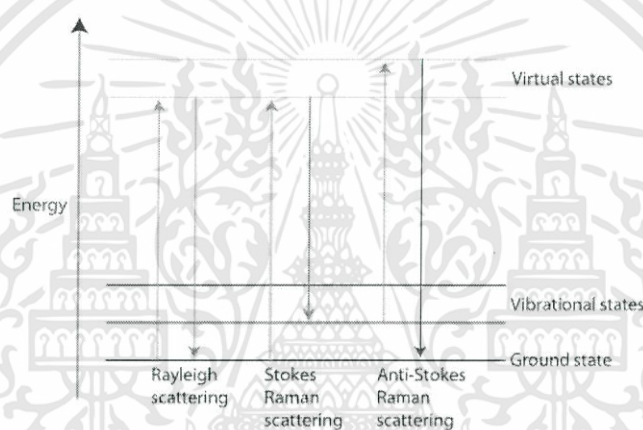
รามานสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลของสารทั้งในสถานะของแข็ง ของเหลว หรือแก๊ส โดยศึกษาทรานซิชันของการสั่นหรือการหมุนของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีเป็น เทคนิคที่อาศัยพื้นฐาน การวัดการกระเจิงของคลื่นแสง โดยใช้ คลื่นแสงที่มีความถี่เดียว (monochromatic radiation) ที่มีความเข้มสูง เช่นจากแหล่งกำเนิดเลเซอร์ ไปยังตัวกลาง ขนกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุนเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่างกันเรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering)

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

หลักการของรามานสเปกโทรสโกปี

รามานสเปกโทรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงช่วง เลขคลื่นระหว่าง $3600-50 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ที่มีความถี่เดียว (ν_0) และมีความเข้มสูง อาจเป็นคลื่นแสงในช่วง ยูวี-วิสิเบิล หรืออินฟราเรดย่านใกล้ก็ได้ เกิดการชนกับโมเลกุล ทำให้โมเลกุลรับพลังงานสูงขึ้น ($h\nu_0$) ไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้า (excited virtual state) ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่อยู่ระหว่างสถานะพื้นของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (E_0) และสถานะเร้าของระดับพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (E_1) ดังแสดงในรูปที่ 2.36 ระดับพลังงานของกึ่งสถานะเร้า จะขึ้นกับพลังงานของแสงเลเซอร์และพลังงานของโมเลกุล พบว่าพลังงานคลื่นแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-4} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบไม่สูญเสียพลังงานที่เรียกว่าการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) และทำให้การกระเจิงแสงที่มีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงเลเซอร์ เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) ในขณะที่พลังงานแสงเลเซอร์ประมาณ 10^{-9} ส่วน ทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน และเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานแสงที่มีความถี่ต่างกันเรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) มี 2 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.36 โดยรูปแบบแรกมี

รูปแบบเป็นเส้นสโตกส์ (Stoke line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่า ความถี่แสงเลเซอร์ เกิดการชนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=0$) ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นแสง (red shift) ส่วนรูปแบบที่สองมีรูปแบบเป็นเส้นแอนติสโตกส์ (anti-stokes line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ใน สภาวะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=1$) ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีน้ำเงิน (blue shift) เนื่องจากที่ระดับพลังงานการสั่นที่สภาวะพื้น $V=0$ จะมีจำนวนโมเลกุลมากกว่าที่ระดับพลังงานการสั่นที่สภาวะเร้าหรือกึ่งสภาวะเร้า $V=1$ จึงทำให้เส้นสโตกส์มีความเข้มของการกระเจิงแบบรามานสูงกว่าเส้นแอนติสโตกส์ที่มีความถี่เลื่อนไปเท่ากัน ดังนั้นในเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีจึงเลือกใช้สเปกตรัมของเส้นสโตกส์มากกว่าสเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์

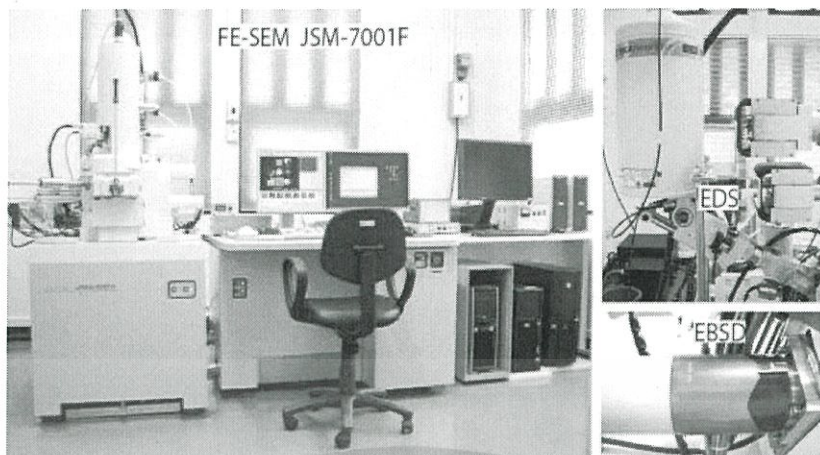


รูปที่ 2.38 การกระเจิงแสงแบบ Rayleigh และ Raman [36]

2.7.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope) [37]

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

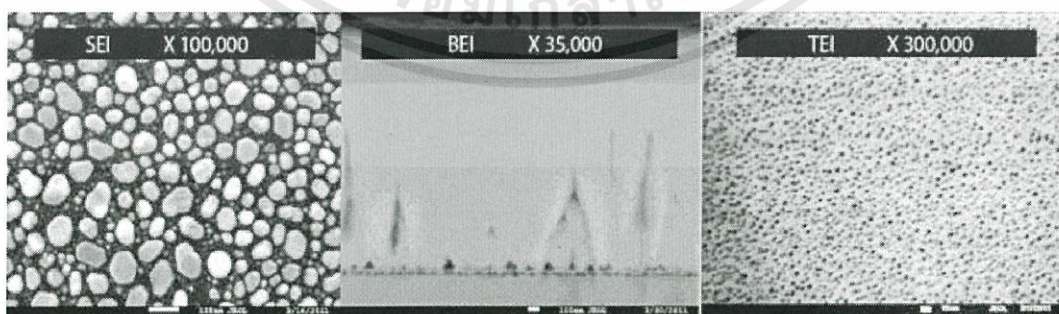


รูปที่ 2.39 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F [37]

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 เหมาะสำหรับงานทางวิทยาศาสตร์ ภายภาคย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ง่ายต่อการใช้งานเพราะควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์ ระบบสุญญากาศในระบบลำอิเล็กตรอน ใช้ sputter-ion pump ส่วนห้องชิ้นงาน (sample chamber) ใช้ diffusion pump หัววัดหลักสำหรับการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายของระบบประกอบด้วย 3 หัววัด คือ

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

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



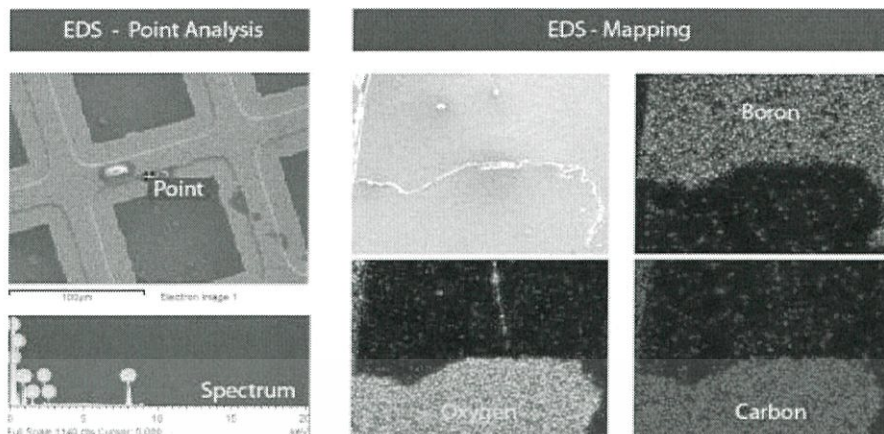
รูปที่ 2.40 สัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Image , Backscattered Electron Image และ Transmission Electron Image ตามลำดับ [37]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

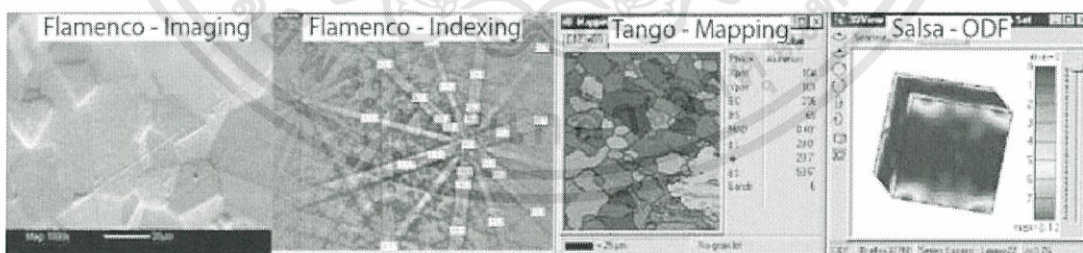
3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ FESEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน คักย์แรง อิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 เท่า นอกจาก FESEM รุ่น JSM-7001F จะสามารถใช้เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ที่ให้ภาพตามหัววัดทั้ง สามชนิด (SEI, BEI และ TEI) ที่ติดตั้งมาพร้อมกันแล้ว เครื่องนี้ยังได้ติดตั้งชุดอุปกรณ์พิเศษเพิ่มเติมดังนี้ 1. ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของบริษัท Oxford รุ่น INCA PentaFETx3 การทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอม แล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่ อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุ โดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วย ธาตุชนิดใดบ้างโดย แสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่า แต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน รุ่น INCA PentaFETx3 นี้มี resolution 133 eV



รูปที่ 2.41 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแบบจุดและแบบแผนที่ [37]

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

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

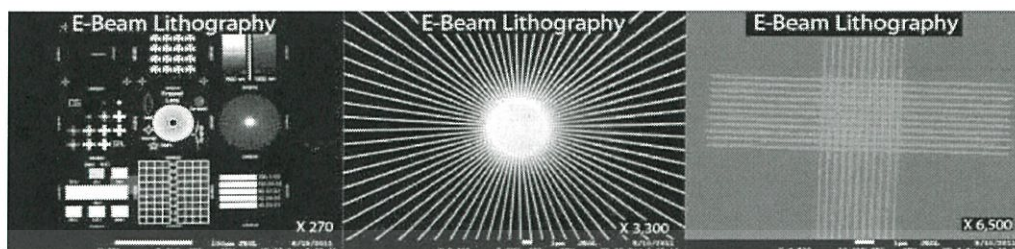


รูปที่ 2.42 ภาพที่ได้จากโปรแกรม Flamenco, Tango และ Salsa [37]

3. ชุดอุปกรณ์ควบคุมลำ อิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลวดลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography; EBL) ของบริษัท Raith รุ่น ELPHY QUANTUM ประกอบด้วยระบบควบคุมลำอิเล็กตรอน คอมพิวเตอร์และโปรแกรมออกแบบลวดลาย EBL สามารถเขียนลวดลายด้วยการบังคับลำอิเล็กตรอนไปตามแบบที่ออกแบบไว้ลงบนชิ้นงานที่เคลือบสาร PMMA เมื่อนำชิ้นงานออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

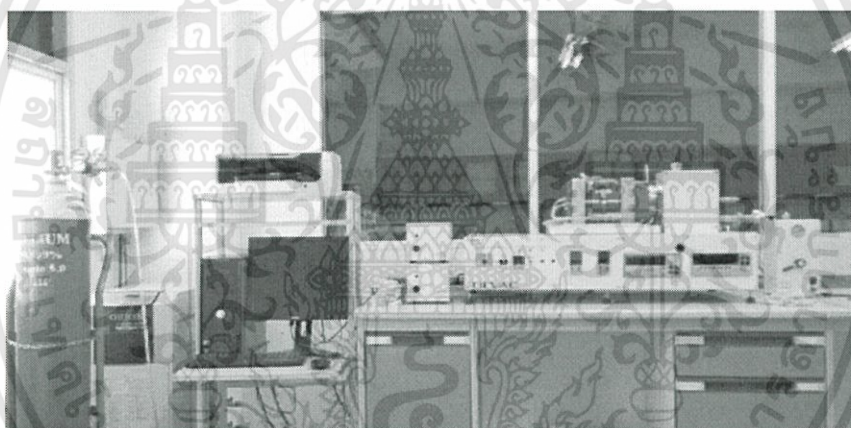
กลุ่ม developer และ stopper ขึ้นงาน ก็จะมีผลคล้ายตามทีออกแบบไว้ EBL นี้ให้ความเที่ยงตรงและแม่นยำสูงเนื่องจากผ่านการวัดเทียบกับตัวอย่างมาตรฐาน



รูปที่ 2.43 ภาพที่ได้จากชุดอุปกรณ์ควบคุมลำอิเล็กตรอน [37]

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

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO



รูปที่ 2.44 เครื่อง ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO

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

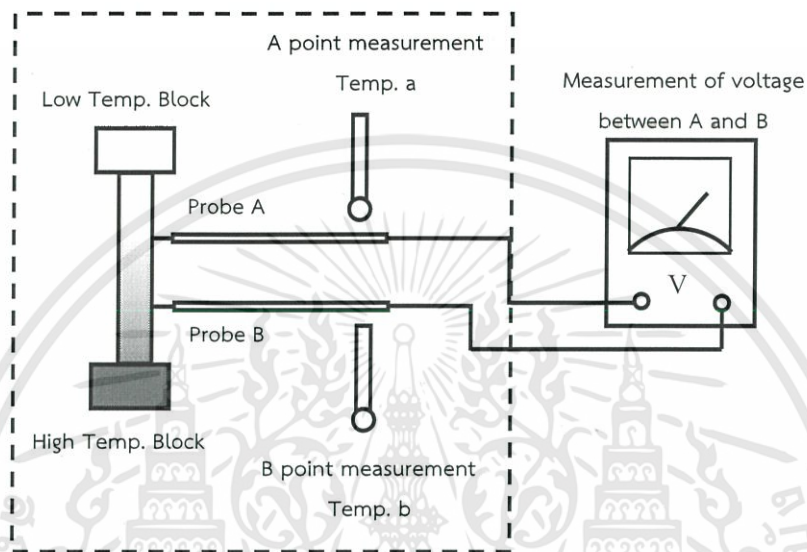
1. ส่วนระบบการวัดหลัก (Main Measurement Unit , Main Body)
 - สามารถวัดอุณหภูมิขึ้นงานตัวอย่างจากอุณหภูมิห้อง ไปถึง 800 องศาเซลเซียส
 - สามารถวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุเมื่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอยู่ในระดับคงที่
 - สามารถวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยเซ็นเซอร์ 4 หัวแต่ละหัวประกอบด้วย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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สามารถใช้ซอฟต์แวร์กำหนดค่ากระแสไฟฟ้า ของชิ้นงานตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการวัดค่าความต้านทานในแต่ละจุดแตกต่างของอุณหภูมิ
 - สามารถวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างได้ทั้งเมื่อมีการแตกต่างของอุณหภูมิและไม่มี ความแตกต่างของอุณหภูมิ
 - มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ทรงกลมอยู่ด้านบนและด้านล่าง โดยด้านล่างมีชุดกำเนิดความร้อนติดตั้ง เพื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานตัวอย่างที่สามารถติดตั้ง ในแนวตั้งอยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กทรอนิกส์
 - มีเทอร์โมคัปเปิลเพื่อใช้วัดความแตกต่างของอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่าง
 - สามารถใช้กับชิ้นงานตัวอย่างความกว้างสำหรับขนาดสี่เหลี่ยม หรือทรงกลม 2-4 มิลลิเมตร และความยาว 6-22 มิลลิเมตร
 - สามารถคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศโดยใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ (99.9999%) พร้อมชุดวาล์วลดแรงดัน
 - มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์วัดชิ้นงานตัวอย่างทำด้วยนิเกิล 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 และสามารถวัดค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ จากหัวเซ็นเซอร์ เพื่อประมวลผลอัตราค่าเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุ
 - สามารถวัดค่ากระแสไฟตรง (DC) จากชิ้นงานตัวอย่างและความต่างศักย์ (Voltage) ระหว่างหัวเซ็นเซอร์ เพื่อวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า
 - มีความละเอียดในการวัดที่ 10 nV/200mV
4. ส่วนควบคุมบรรยากาศ (Atmosphere Controller)
- มีปั๊มสุญญากาศ และชุดวาล์ว ที่มีอัตราการปั๊มอากาศไม่น้อยกว่า 20 ลิตรต่ออนาที และสามารถทำความดันต่ำสุดที่ 10^{-2} ทอร์ (Torr)
 - มีชุดวัดค่าสุญญากาศที่มีช่วงของการวัดอยู่ระหว่าง -0.1 ถึง 0 และ 0 ถึง 0.2 MPa
5. ส่วนประมวลผล (Processing unit)
- มีโปรแกรมคอมพิวเตอร์สามารถป้อนค่า ชื่อ ชิ้นงานตัวอย่าง , ขนาด , ชนิดของ thermocouple, ระยะห่างของหัวเซ็นเซอร์, อุณหภูมิที่ใช้วัดและสามารถบันทึกผลของการวัดในแบบ Text format
6. ระบบเครื่องทำน้ำเย็น (Water Chiller)
7. สามารถใช้กับน้ำหล่อเย็น ที่แรงดัน 7 ลิตรต่ออนาที ระบบคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศ (Measurement Atmosphere Unit)
- ก๊าซฮีเลียม (Helium Gas) 9.9999%

หลักการทํางานของเครื่อง ZEM-3 [38]

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



รูปที่ 2.45 แผนภาพของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง [38]

จากรูปที่ 2.42 แสดงตัวอย่างการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยจะใช้เทอร์โมคัปเปิลในการวัดอุณหภูมิ ด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานแสดงเป็น T_A และ T_B แนบด้านข้างของพื้นผิวตัวอย่าง และวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างสายเดียวกันในเครื่องเตาเผาความร้อน สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ ดังสมการที่ (2.67)

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

จากการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้านี้เราสามารถหาค่าสภาพนำไฟฟ้าได้จาก

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

เมื่อ V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมแท่งสารตัวอย่าง

V_{ref} คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมตัวต้านทานอ้างอิง

R_{ref} คือ ความต้านทานอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

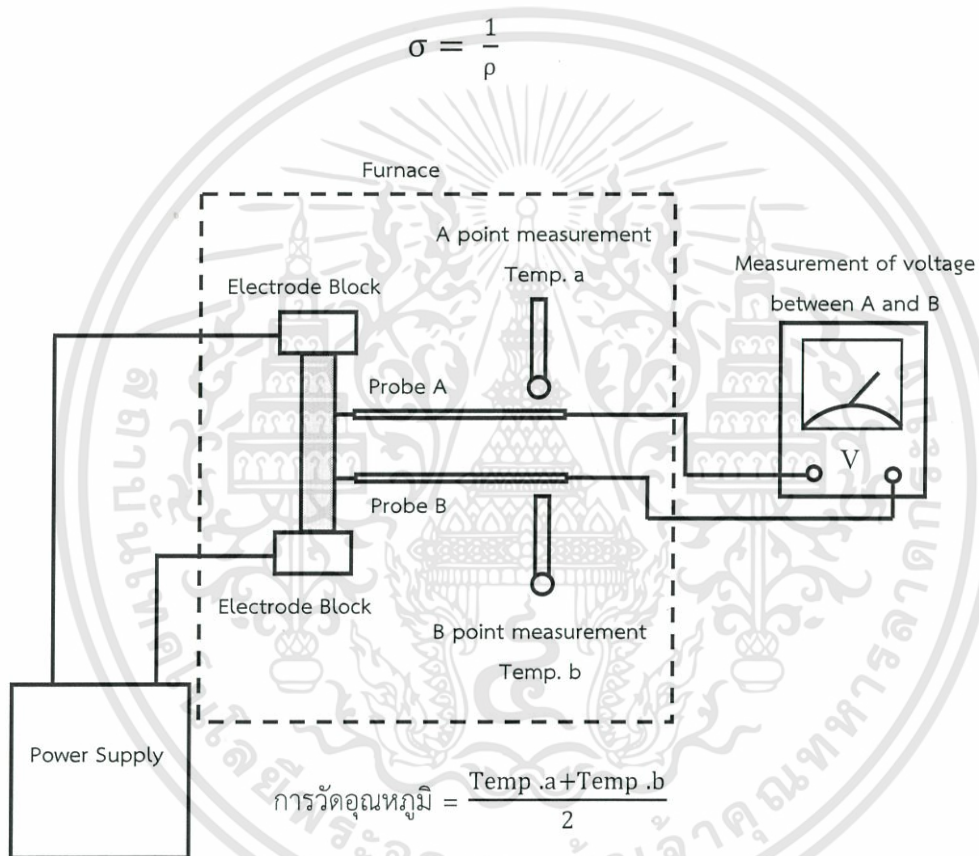
ดังนั้นสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

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

- เมื่อ R คือ ความต้านทานของสารตัวอย่าง
A คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่าง
l คือ ความยาวของตัวอย่าง

ดังนั้นค่าสภาพนำไฟฟ้าหาได้จากสมการ

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



รูปที่ 2.46 แผนภาพของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.5 เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า ETO (Electrical Transport Option) เพื่อวัดความหนาแน่นของพาหะ

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

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

เราสามารถคำนวณหาความต้านทานได้จากกฎของโอห์ม

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

เมื่อ V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมชิ้นงาน

I คือ กระแสที่ผ่านชิ้นงาน

และคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการ

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

เมื่อ R คือ ความต้านทานไฟฟ้า

L คือ voltage lead separation

A คือ พื้นที่หน้าตัดที่กระแสผ่าน

หาค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์

เมื่ออนุภาคของประจุเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก แรงจะกระทำตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าและทิศทางการเคลื่อนที่ของอนุภาค แสดงดังสมการ

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



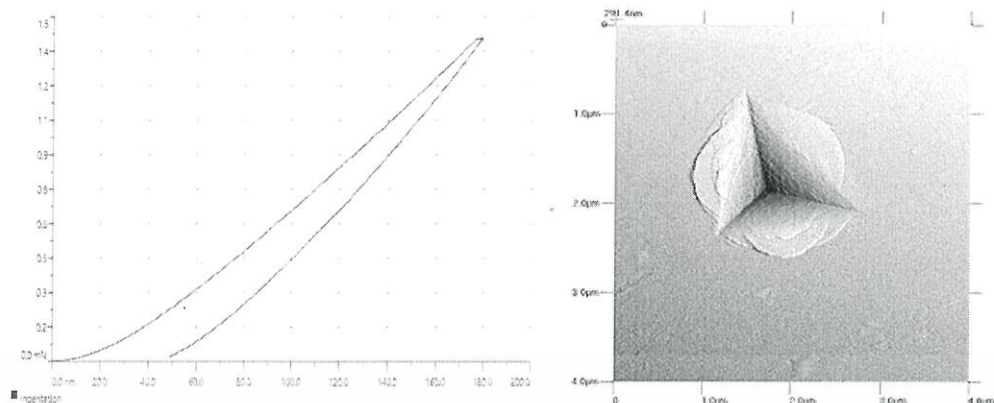
รูปที่ 2.47 เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab)

2.7.6 เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน (Nano-indentation hardness test) [39]

ความแข็งเป็นการแสดงสมบัติของวัสดุที่บ่งบอกถึงความต้านทานในการเกิดรอยกดที่พื้นผิว โดยการทดสอบความแข็งส่วนใหญ่เป็นการวัดแรงที่กระทำเทียบกับรอยกดที่เกิดขึ้นจากแรงที่กระทำนั้นด้วยกล ะบวนการเคลื่อนหัวกดบนวัสดุ ซึ่งเป็นการทดสอบความแข็งแบบรอยกด โดยใช้เป็นหลักการพื้นฐานของเครื่องมือวัดความแข็งแบบต่างๆ หัวกดมีทั้งที่เป็นแบบหัวบอล แบบระนาบแบบกรวยปลายมนหรือปิรามิต ซึ่งปกติทำจากเหล็กกล้าแข็งหรือเพชรและใช้ทดสอบภายใต้สภาวะน้ำหนักคงที่ โดยการวัดน้ำหนักที่ทำให้เกิดรอยกดตามที่กำหนดหรือวัดรอยกดที่เกิดขึ้นภายใต้แรงกระทำนั้น ในการทดสอบความแข็งบางครั้งต้องทำการทดสอบกับวัสดุที่เล็กและบางมาก หรือวัสดุ ที่มีระดับความแข็งแตกต่างกันที่พื้นผิวเป็นบริเวณแคบๆ จึงจำเป็นต้องพัฒนาเครื่องทดสอบความแข็งระดับนาโน

การทดสอบความแข็งระดับ นาโนแบบรอยกด (Nano-Indentation) เป็นการแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความแข็งตามตำแหน่งต่างๆ ภายในระยะทางที่สั้นมาก การใช้หัวกดทดสอบความแข็งตามปกติ อาทิเช่น ร็อคเวลล์หรือวิกเกอร์ส จะทำให้ได้รอยกดขนาดใหญ่เกินไป ด้วยสาเหตุนี้จึงมีการพัฒนาเครื่องทดสอบความแข็งที่สามารถใช้น้ำหนักเบา (น้อยกว่า 1 กิโลกรัม) กดลงบนหัวกดขนาดเล็กที่มีมิติเที่ยงตรงสูงเพื่อให้ได้รอยกดที่เล็ก ซึ่งขนาดของรอยกดบนชิ้นงานจะสัมพันธ์กับแรงกดของหัวกด พื้นผิวสัมผัสของรอยกดในการทดสอบความแข็งระดับนาโน ขนาดของรอยกดจะมีขนาดเล็กเพียงไม่กี่ไมครอน และความหนาของผิวชิ้นงานจะมีผลต่อการเลือกใช้หัวกด โดยรูปทรงเรขาคณิตของหัวกดสามารถกำหนดขนาดและพื้นที่ผิวสัมผัสได้

การทดสอบความแข็งในระดับนา โน (Nano indentation test) จะถูกนำไปคำนวณ เพื่อแปลงไปเป็นสมบัติของวัสดุอย่างอื่นที่ไม่สามารถตรวจวัดได้โดยตรง อาทิเช่น ค่าความยืดหยุ่นหรือค่าความเค้นจุดครากของชั้นฟิล์มบาง เป็นต้น เมื่อเริ่มทำการทดสอบจะป้อนแรงที่ใช้สำหรับการกดด้วยอัตราการกดคงที่ จนกระทั่งถึงจุดที่กำหนด เมื่อป้อนแรงกดถึงจุดที่กำหนดจะกดค้างอยู่ประมาณ 2-3 วินาที แล้วถอนแรงกดออกด้วยอัตราเดียวกับแรงที่ใช้ในการกด ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ของแรงกด (Force) กับความลึกของหัวกด (Indentation depth) ดังรูปที่ 2.48 (a)



รูปที่ 2.48 การทดสอบความแข็งแบบนาโน (a) แสดงความสัมพันธ์ของแรงกดกับความลึกของหัวกด และ (b) รอยกดที่เกิดจากการทดสอบ [40]

การใช้แรงกดผ่านหัวกดลงบนผิวของวัสดุ ส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและเกิดรอยกดลึกลงไปในตัววัสดุเมื่อมีแรงมากกระทำ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า เส้นโค้งการกระจัดของโหลด (Load-displacement curves) นอกจากทดสอบหาค่าความแข็งของฟิล์มบางแล้วยังสามารถหาค่าความยืดหยุ่น (Elastic modulus) ได้จากความชันของกราฟในขณะถอดแรงกดออก เส้นโค้งการกระจัดของโหลดยังสามารถใช้อธิบายลักษณะความแตกต่างของวัสดุที่นำมาทดสอบได้ การหาค่าความยืดหยุ่น (Elastic modulus) สามารถหาได้จากสมการของ Poisson's ratio

$$\nu_{yx} = -\frac{\epsilon_t}{\epsilon_l} \quad (2.72)$$

เมื่อ ν_{yx} คือ อัตราส่วนของปัวซอง
 ϵ_t คือ ความเครียดตามขวาง
 ϵ_l คือ ความเครียดตามแนวแรง

ลักษณะเส้นโค้งการกระจัดของโหลดจะเริ่มจากศูนย์ ค่อยๆเพิ่มแรงที่ใช้กดมากขึ้นจนถึงแรงสูงสุดที่กำหนดและถอนแรงกดออกกลับไปที่ศูนย์เหมือนเดิม พบว่าเส้นโค้งการกระจัดของโหลดในวัสดุแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน ในวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูงเส้นโค้งการกระจัดของโหลดจะทับหรือใกล้เคียงรอยเดิม ทำให้รูปร่างรอยกดกลับสู่สภาพเดิมหรือมีการสูญเสียรูปร่างเล็กน้อย แต่ในวัสดุบางชนิดเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปกับหัวกดที่ใช้ในการทดสอบ เส้นโค้งการกระจัดของโหลดมีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง เนื่องจากวัสดุนั้นมีรอยแตกหรือคดผ่านระนาบของวัสดุที่มีความแข็งต่างกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่อความลึกของรอยกดกระทันหัน

ซึ่งการทดสอบความแข็งหัวกดแบบ Berkovich โดยทั่วไปจะใช้ในการวัดชิ้นงานในระดับสเกลเล็กๆ จะนิยมใช้ในการวัดความแข็งของวัสดุระดับนาโน เพราะว่าผลที่ได้จะทำให้ได้รอยกดที่มีขอบชัดเจน ดังนั้นในการวัดแบบนี้จะสามารถควบคุมความแม่นยำในการวัดได้ ค่าแรงกดของหัวกดจะมีค่าที่แน่นอนและทำให้สามารถคำนวณค่าความลึกของรอยกดได้ ซึ่งก็คือค่า h_c ซึ่งสามารถคำนวณหาพื้นที่หน้าตัดของรอยกดได้จาก

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad (2.73)$$

เมื่อกำหนดให้ $\theta = 65.03^\circ$ จะได้

$$A = 24.49h_c^2 \quad (2.74)$$

$$\approx 24.5h_c^2$$

เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของรอยกด (nm^2)
 h_c คือ ความลึกรอยกดของหัวกด (nm)

และค่าความแข็งสามารถคำนวณได้จากแรงกดต่อพื้นที่ที่หน้าตัดของรอยกด ซึ่งค่าความแข็งมีหน่วยเป็น kgf/mm^2 ($1 \text{ kgf/mm}^2 = 9.8 \times 10^{-3} \text{ GPa}$) แสดงดังสมการต่อไปนี้

$$H = \frac{P}{24.5h_c^2} \quad (2.75)$$

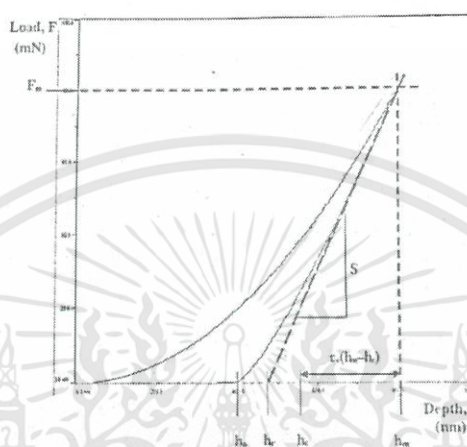
เมื่อ H คือ ค่าความแข็ง (kgf/mm^2)
 P คือ แรงกด (Kgf)
 h_c คือ ความลึกรอยกดของหัวกด (mm)



รูปที่ 2.49 หัวกดแบบ Berkovich ใช้ทดสอบความแข็งแบบรอยกดระดับนาโน

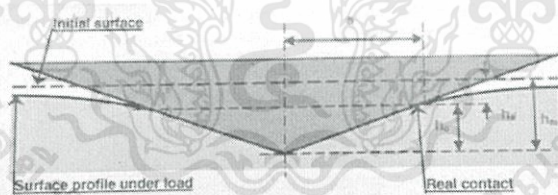
หัวกดแบบ Berkovich นั้นถูกออกแบบให้มีสัดส่วนของผิวหน้าและความลึกเหมือนกับหัวกดแบบวิกเกอร์สและจะมีองศาพื้นผิวกับเส้นศูนย์กลางเท่ากับ 65.03° ซึ่งการทดสอบวัสดุที่มีค่าความแข็งหลากหลายแตกต่างกันจะใช้การปรับน้ำหนักที่ใช้กด ซึ่งในการทดสอบความแข็งแบบนาโนนั้น น้ำหนักกดที่ใช้เพียงไม่กี่มิลลิกรัมและการทดสอบวัสดุที่มีความแข็งสูงจะใช้น้ำหนักกดมากเพื่อให้ได้รอยกดที่ใหญ่พอจะตรวจวัดความลึกของรอยกดได้อย่างแม่นยำ ในทางกลับกันหากวัสดุค่อนข้างอ่อนจะต้องเลือกใช้น้ำหนักกดที่น้อยเพื่อป้องกันไม่ให้หัวกดจมลึกลงไปในชิ้นงานมากเกินไป

หลักการในการวิเคราะห์ค่าความแข็งของวัสดุ จะทำการใช้หัวกด เคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ กดลงไปบนเนื้อฟิล์มที่ระยะความลึก สูงสุดที่กำหนดไว้ และวัดค่าแรงกด เทียบกับระยะความลึกที่หัวกดถูกกดลงไปบนเนื้อฟิล์ม ซึ่งจะทำให้ได้ ค่าแรงกดสูงสุดที่ระยะความลึก สูงสุด ที่กำหนดไว้ และหลังจากนั้นจะทำการลดแรงกดที่หัวกดจนกระทั่งแรงกดเป็นศูนย์ โดยในการกำหนดระยะความลึกในการกดนั้นควรใช้ระยะความลึกไม่เกิน 10% ของความหนาทั้งหมดของเนื้อฟิล์ม



รูปที่ 2.50 เส้น load ขณะกดหัวกดและขณะถอนออก

ภาพดังต่อไปนี้แสดงการตอบสนองการยืดหยุ่นของวัสดุที่เป็นพลาสติก ในระหว่างการกดด้วยปลายหัวกด Berkovich จากภาพ h_c คือความลึกของรอยกดที่ถูกกำหนดเมื่อทำการกดลงบนชิ้นงาน



รูปที่ 2.51 แผนภาพแสดงของกระบวนการกด และการยุบตัวลงที่เกิดขึ้นในระหว่างการกดหัวกด

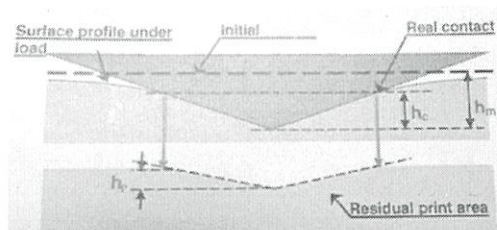
โดยที่ h คือ ความลึกจากการวัด ดังความสัมพันธ์

$$h = h_s + h_c \quad (2.76)$$

เมื่อ h_s คือ การแทนที่ของพื้นผิวที่ขอบของการสัมผัส

h_c คือ ระยะทางแนวตั้งที่ทำการสัมผัส ที่จุดสูงสุดของโหนด

โหนดที่กดสูงสุด และการคืนตัว คือ F_m และ h_m ตามลำดับ และรัศมีของวงกลมที่สัมผัส คือ a เมื่อถอนหัวกดและความยืดหยุ่นคืนสภาพ ความลึกสุดท้ายของรอยกดที่เหลือคือ h_f



รูปที่ 2.52 ภาพการเปลี่ยนแปลงของรอยกดหลังจากถอนน้ำหนัก

ค่าความแข็งของวัสดุ

ความแข็งของวัสดุ สามารถอธิบายได้โดย อัตราส่วนระหว่าง แรงที่กระทำบนวัสดุต่อ พื้นที่หน้าสัมผัส แสดงดังสมการ

$$H_{IT} = \frac{F_m}{A_p} \quad (2.77)$$

โดยที่ F_m คือ แรงกระทำสูงสุด

A_p คือ พื้นที่หน้าสัมผัสระหว่างหัวกดกับพื้นผิวสัมผัสของชิ้นงานที่ระยะและแรงกดสูงสุด ซึ่งการวัดค่า F_m สามารถวัดได้ง่าย โดยวัดจากการเปรียบเทียบกราฟในขณะที่มีแรงกดและไม่มีแรงกด

ค่าโมดูลัสของยังของวัสดุ

ค่าโมดูลัสที่ลดลง ; E_{IT}^* คือค่าที่แสดงถึงระยะการกระจัดยืดหยุ่นของหัวกดและชิ้นงาน โดยค่าดังกล่าวสามารถคำนวณได้จาก

$$\frac{1}{E_{IT}^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E_{IT}} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.78)$$

เมื่อ ν คือ อัตราส่วนของปัวซองของวัสดุ

E_i และ ν_i คือ ความยืดหยุ่นและอัตราส่วนปัวซองของหัวกดตามลำดับ

จากทฤษฎีของ Bullychev และ Shorshorov ค่าความยืดหยุ่นที่ลดลงมีความสัมพันธ์กับค่าความแข็ง S ดังสมการ (2.83)

$$E_{IT}^* = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \sqrt{A_p}} \quad (2.79)$$

และจากค่า S , A_p และ E_{IT}^* จะสามารถคำนวณค่า E_{IT} ได้จากสมการ (2.80)

$$E_{IT} = \frac{(1-\nu^2)}{\frac{1}{E_{IT}^*} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}} \quad (2.80)$$

การพิจารณาค่าความแข็ง (S), ความลึกของรอยกด (h_c) และพื้นที่ผิวสัมผัส (A_p)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการวิเคราะห์เปรียบเทียบเส้นโค้งของกราฟ load/unload ต้องเริ่มจากการหาค่า h_m และ F_m

$$F = B(h - h_p)^m \quad (2.81)$$

เมื่อ F คือ ค่าแรงที่กระทำลงบนวัสดุ
 $(h - h_p)$ คือ ค่าการกระจัดยืดหยุ่น
 B และ m คือ ค่าคงที่ของวัสดุที่ถูกกำหนดขึ้น

ค่าความแข็ง S คือค่าที่ถูกกำหนดขึ้น จากการเปรียบเทียบความแตกต่างของสมการข้างต้นกับการประเมินค่าระยะการกระจัดสูงสุดของห้วกด

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_m} = B \cdot m \cdot (h_m - h_p)^{m-1} \quad (2.82)$$

จากกราฟ S คือค่าชันของแนวสัมผัสของเส้นกราฟขณะไม่มีแรงกด

ได้มีการนำเสนอให้คำนวณค่าความลึกที่แนวสัมผัส h_c ที่ค่าแรงกดสูงสุดและที่ระยะความลึกสูงสุด สำหรับวัสดุที่ถูกกดและพื้นผิวมีรอยกดเหมือนกับลักษณะของห้วกด โดยในกรณีนี้ h_c สามารถเขียนได้โดย

$$h_c = h_m - h_s \quad (2.83)$$

ซึ่ง h_m เป็นค่าที่ได้จากการทดลองและค่า h_s สามารถหาได้จากหลักการของ Sneddon ดังสมการ (2.84)

$$h_s = \left(\frac{\pi-2}{\pi} \right) (h_m - h_p) \quad (2.84)$$

โดยที่ปริมาณของ $(h_m - h_p)$ มีค่าเท่ากับ

$$h_m - h_p = 2 \frac{F_m}{S} \quad (2.85)$$

จากสมการ (2.84) จะทำให้ได้

$$h_s = \varepsilon \frac{F_m}{S} \quad (2.86)$$

ดังนั้น

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{F_m}{S} \quad (2.87)$$

สำหรับค่าพื้นที่ของหัวกดในอุดมคติ สามารถคำนวณได้จาก

$$A_p \equiv C_0 h_c^2 \quad (2.88)$$

ซึ่งสามารถใช้ในการประเมินค่าพื้นที่ผิวสัมผัส โดยค่า C_0 คือค่าคงที่ขึ้น กับลักษณะของหัวกด ($C_0 = 24.5$ สำหรับหัวกดแบบ Berkovich และ 6.3 สำหรับหัวกด cube corner)

อย่างไรก็ตาม หัวกดปกติโดยทั่วไปไม่มีความคมเหมือนกับหัวกดในอุดมคติ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้ โดยการคำนึงถึงความคมของหัวกดที่ลดลง

$$A_p = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (2.89)$$

โดยค่า C_0, \dots, C_8 สามารถหาได้จากการวัดโดยใช้ bulk fused silica และกระบวนการตามหลักการของ Oliver และ Pharr ซึ่งอธิบายในเรื่องการเทียบฟังก์ชันของพื้นที่ (Area function calibration) ซึ่งค่าฟังก์ชันของหัวกดมีความจำเป็นในการใช้หา E_{IT} และ H_{IT}

การคำนวณอื่นๆ : ค่าความแข็งของ Martens

ค่าความแข็ง Martens; HM สามารถหาได้จากค่าแรงกดสูงสุด, F_m หารกับพื้นที่ A_p ดังสมการ

$$HM = \frac{F_m}{A_p} \quad (2.90)$$

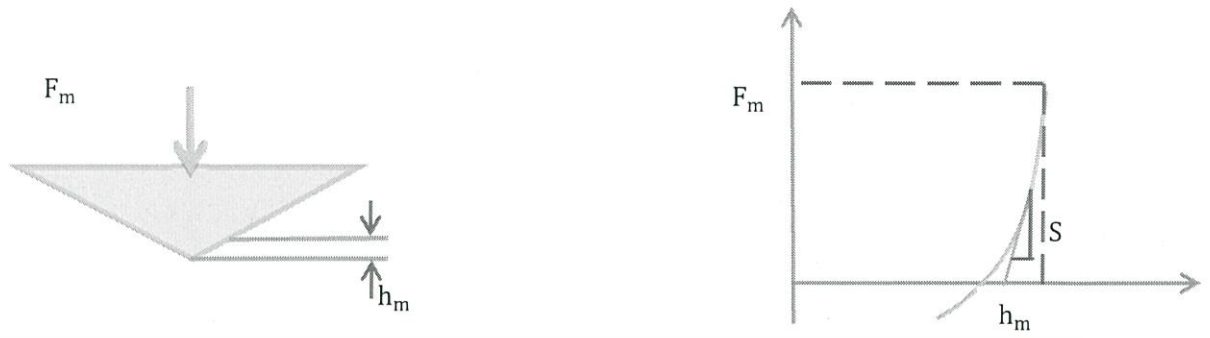
ค่าความแข็ง Martens สามารถหาได้จากหัวกดแบบ Vickers และหัวกดแบบ Berkovich แต่ไม่สามารถหาได้จากหัวกดแบบทรงกลม (spherical) หรือหัวกดแบบ Knoop ซึ่งค่าความแข็งของ Martens หมายถึงค่าความแข็งทั่วไป (Universal hardness) และสามารถหาความแข็งแบบ Martens สำหรับหัวกดแบบ Berkovich ที่มีความสมบูรณ์ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$HM = \frac{F}{A_p(h)} \approx \frac{F}{26.43} \quad (2.91)$$

โดย

$$A_p(h) = \frac{3 \cdot \sqrt{3 \cdot \tan(a)}}{\cos(a)} \cdot h^2 \quad (2.92)$$

ค่าตัวแปร a หมายถึงมุมของหน้าหัวกด (65.03° ในกรณีนี้) และ h คือค่าความลึกของเนื้อวัสดุ



$$h_c = h_m - \epsilon \frac{F_m}{S}$$

การคำนวณความลึกที่ได้จากการกด

$$A_p = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 h_c^{1/128}$$

การคำนวณพื้นที่สัมผัส

$$H_{IT} = \frac{F_m}{A_p}$$

คำนวณค่าความแข็ง

$$E_{IT}^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}}$$

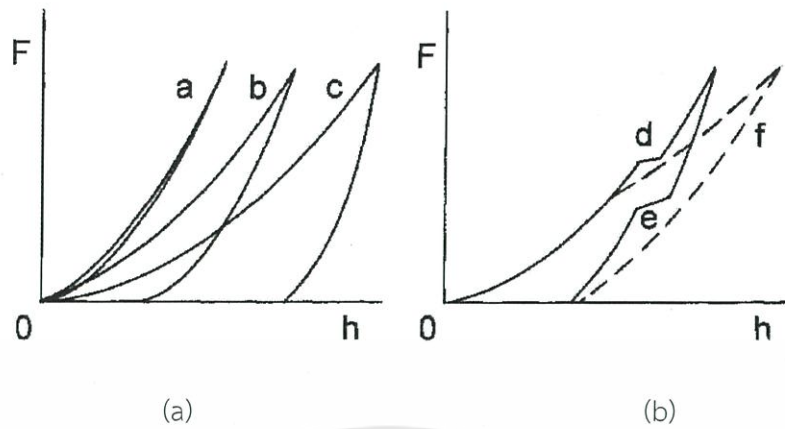
การคำนวณค่าโมดูลัสของยังที่ลดลง

$$E_{IT} = \frac{(1 - \nu^2)}{\frac{1}{E_{IT}^*} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}}$$

การคำนวณค่าความยืดหยุ่น

รูปที่ 2.53 แผนภาพสรุปการคำนวณที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิค Nano-Indentation Hardness

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.54 แผนภาพแสดงตัวอย่างเส้นโค้งของโหลระหว่างแรงและความลึกของหัวกด ของวัสดุเป็น 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 การแยกตัวแบบพื้นเลื้อยของสารที่เคลือบลงบนพื้นผิว

โดยทั่วไปจะแบ่งประเภทของการเปลี่ยนรูปของโลหะหรือของวัสดุออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ดังนี้

- 1) การเปลี่ยนรูปแบบอีลาสติก (Elastic Deformation) เป็นขบวนการเปลี่ยนรูปหรือการแปรรูปแบบยืดหยุ่น คือวัสดุเมื่อมีแรงมากกระทำในช่วงช่วงหนึ่งที่วัสดุนั้นๆ สามารถทนได้อยู่ได้ โดยเมื่อเราเอาแรงหรือปลดแรงนั้นออก วัสดุนั้นๆ ก็จะสามารถกลับคืนรูปให้อยู่ในสภาพเดิมได้
- 2) การเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก (Plastic Deformation) เป็นขบวนการเปลี่ยนรูปหรือการแปรรูปแบบถาวร คือวัสดุเมื่อมีแรงมากกระทำจนถึงจุดเกินพิกัดที่จะสามารถทนอยู่ในสภาพนั้นๆ ได้อีกจนถึงขนาดเกิดการเปลี่ยนแปลง ขนาดและรูปร่างไปอย่างถาวร จนไม่อาจจะกลับคืนสู่สภาพเดิมได้

กลไกในขบวนการเปลี่ยนรูป ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นการเปลี่ยนรูปแบบถาวร (Permanent Deformation) ซึ่งมักจะเกิดจากการที่วัสดุได้รับแรงมากกระทำจนเกิดการเปลี่ยนแปลงชนิดรุนแรง ถึงแม้ว่าเราจะเอาแรงนั้นออกแล้วก็ตาม มันก็ไม่สามารถจะกลับคืนสู่ในสภาพเดิมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

Z.k. Cai และคณะ (2013) [41] ได้ศึกษาคุณสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง Bi_2Te_3 โดยมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n เคลือบโดยวิธี Co-sputtering ซึ่งเตรียมโดยใช้เป้าที่เป็น Bi (99.99%) และ Te (99.99%) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 mm ใช้วัสดุรองรับที่เป็นกระจก ระยะห่างระหว่างเป้า Bi และ Te กับวัสดุรองรับเป็น 100 mm และ 130 nm ตามลำดับ กำหนดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Te ซึ่งใช้แบบ RF 80 W และกำหนดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Bi ซึ่งใช้แบบ DC 7.2 W มีความดันพื้นในการเคลือบ 6.0×10^{-4} Pa (6×10^{-6} mbar) และความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม 0.3 Pa (0.3×10^{-2} mbar) โดยใส่ก๊าซ Ar เข้าไป 40 sccm (0.64 mbar) ใช้เวลาในการเคลือบ 30 นาที ฟิล์มที่ได้จะมีความหนา $1.03 \mu\text{m}$ จากนั้นนำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ $250^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ ในบรรยากาศของอาร์กอนนาน 1 ชั่วโมง ความดันที่ใช้ในการอบคือ 470 Pa (470×10^{-2} mbar) พบว่าฟิล์มมีความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออบที่อุณหภูมิ 400°C และเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิห้องถึง 450°C ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเพิ่มขึ้นเท่ากับ $177 \mu\text{V K}^{-1}$ ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น $5.51 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์อยู่ในช่วง $0.069 \times 10^{-3} - 0.821 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ อย่างไรก็ตามการอบที่อุณหภูมิ 275°C จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดคือ $3.288 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$

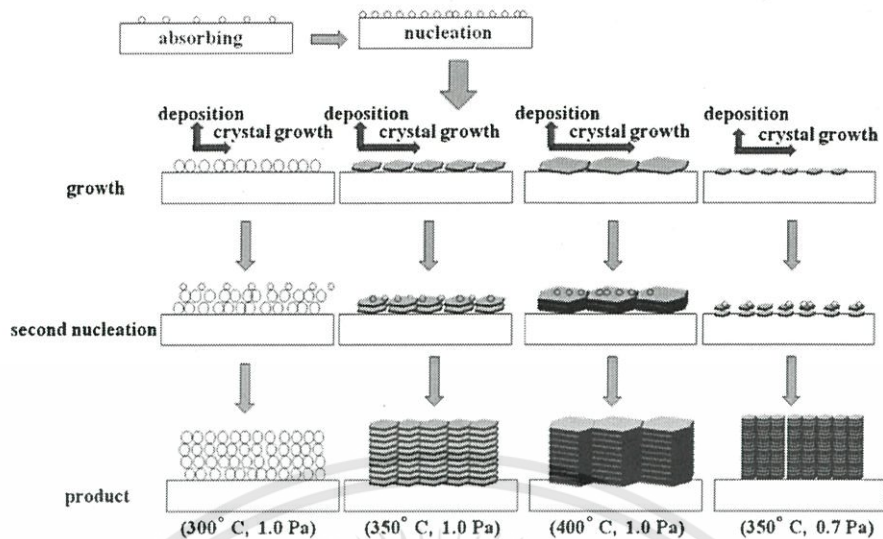
D.H. Kim และคณะ (2006) [42] ได้เตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ลงบนวัสดุรองรับที่เป็น SiO_2/Si ซึ่งเคลือบโดยวิธี RF magnetron co-sputtering ใช้เป้า Bi และ Te ความบริสุทธิ์ 99.999% ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้ว มีระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ 50 mm โดยหมุนวัสดุรองรับด้วยความเร็ว 100 rpm กำหนดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Bi 20 W และกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Te อยู่ในช่วง 25 - 45 W มีความดันพื้นในการเคลือบ 1.5×10^{-4} Pa (1.5×10^{-6} mbar) และความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม 8×10^{-2} Pa (8×10^{-4} mbar) โดยใส่ก๊าซ Ar เข้าไปในอัตรา 3 sccm ใช้เวลาในการเคลือบ 10 นาที ฟิล์มที่ได้มีความหนา 400 nm พบว่าจะเกิดฟิล์มบาง Bi_2Te_3 เมื่อจ่ายกำลังไฟฟ้าให้เป้า Te 43 W และเมื่อกำหนดอุณหภูมิวัสดุรองรับอยู่ในช่วง $27 - 320^\circ\text{C}$ จะพบโครงสร้างของ Bi_2Te_3 เมื่ออุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำกว่า 290°C และที่อุณหภูมิของวัสดุรองรับเท่ากับ 225°C จะมีสภาพคล่องตัวของพาหะมากที่สุดและมีความหนาแน่นของพาหะน้อยที่สุด มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ $-55 \mu\text{V/K}$ และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เท่ากับ $3 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$

H.J. Lee และคณะ (2011) [43] ได้เตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน ที่มีความหนา 300 nm เคลือบโดยวิธี RF magnetron co-sputtering กำหนดระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ 35 mm อุณหภูมิวัสดุรองรับอยู่ที่ 373 K มีความดันพื้นในการเคลือบฟิล์ม 5×10^{-7} Torr (6.67×10^{-7} mbar) และความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม 3 mTorr (0.39×10^{-2} mbar) โดยใส่ก๊าซ Ar เข้าไป 12 sccm (0.192 mbar) กำหนดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Bi เท่ากับ 24 W และเป้า Te เท่ากับ 40 W พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับปริมาณสาร Te เมื่อปริมาณสาร Te มากกว่า 80 % จะมีค่าสัมประสิทธิ์ ซีเบคเป็นบวก ฟิล์มที่มีปริมาณสาร Te 65 % จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์มากที่สุดคือ $3.7 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$

X. Wang และคณะ (2013) [44] ได้เตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ลงบนวัสดุรองรับที่เป็น SiO_2/Si ที่อุณหภูมิห้องโดยวิธี RF magnetron co-sputtering ใช้เป้าที่เป็น Bi และ Te ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับอยู่ที่ 50 cm โดยหมุนวัสดุรองรับด้วยความเร็ว 100 rpm และให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ 150 °C เป็นเวลา 30 นาที กำหนดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Te เป็น 12 W และกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Bi เป็น 10 W ใช้ความดันพื้น 1.5×10^{-4} Pa (1.5×10^{-6} mbar) และความดันที่ใช้ในการเคลือบ 2.3×10^{-3} Pa (2.3×10^{-5} mbar) โดยควบคุมฟิล์มให้มีความหนาอยู่ที่ 400 nm หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 150 - 350 °C จากผลการทดลองพบว่าเมื่อยิ่งเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์มมากขึ้น จะพบโครงสร้างผลึกของฟิล์มมากขึ้น มีค่าสภาพคล่องของพาหะและค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์มากขึ้น และพบว่าที่อุณหภูมิ 300°C มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เป็น 242 $\mu\text{V}/\text{K}$ และ 21 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ ตามลำดับ มีค่าสภาพนำไฟฟ้ามากที่สุดคือ 8.6×10^5 S/m

H. Huang และคณะ (2009) [45] ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิของฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ที่เคลือบโดยวิธี RF magnetron co-sputtering เตรียมโดยใช้วัสดุรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ ขนาด 20×10 mm² โดยไม่ได้ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ และหมุนวัสดุรองรับด้วยอัตราเร็ว 30 รอบต่อนาที กำหนดความดันพื้นที่ใช้ในการเคลือบ 1×10^{-3} Pa (1×10^{-5} mbar) และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม 1 W/cm² ผลจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนทางเคมีของเป้าและฟิล์ม พบว่าในเป้าที่มีปริมาณ Te 45% จะพบโครงสร้างของ Bi_2Te_3 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบมากขึ้น โดยนำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิตั้งแต่ 50 - 300 °C เป็นเวลา 60 นาทีภายใต้ความดันก๊าซ N_2 โครงสร้างผลึกจะปรากฏเด่นชัดขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จะมีค่าลดลง มีค่าการนำไฟฟ้ามากขึ้น และการอบที่อุณหภูมิ 300 °C ฟิล์มจะมีค่าความขรุขระ (Ra) น้อยที่สุดคือ 1.8 nm มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์มากที่สุดเท่ากับ 4×10^{-4} W/mK² และมีค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์เท่ากับ -0.009 cm³/C

Y. Deng et al และคณะ (2011) [46] ได้ศึกษาอัตราการโตและสมบัติการส่งผ่านของการจัดเรียงตัวบนฟิล์มบางบิสเมทเทลลูไรด์ ซึ่งเตรียมโดยวิธี RF magnetron sputtering บนวัสดุรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ โดยให้อุณหภูมิวัสดุรองรับอยู่ระหว่าง 200-400 °C ใช้เป้า Bi_2Te_3 ความบริสุทธิ์ 99.99% โดยให้ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับอยู่ที่ 6 เซนติเมตร กำหนดความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มอยู่ระหว่าง 0.7- 1 Pa (0.7×10^{-2} - 1×10^{-2} mbar) และมีกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม 50 W พบว่าอัตราการโตขึ้นของผลึกเป็นสิ่งสำคัญในการควบคุมสัณฐานวิทยาของฟิล์ม โดยจะแบ่งออกเป็น 4 ลักษณะ คือ 1. nanoparticles 2. layered structure 3. thicker layers และ 4. columnar structure



รูปที่ 2.55 กลไกการจัดเรียงตัวของฟิล์ม Bi_2Te_3 ด้วยโครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกัน

โดยอุณหภูมิของวัสดุรองรับและความดันที่ใช้ในการเคลือบมีบทบาทสำคัญในการสร้างโครงสร้างที่แตกต่างกันของฟิล์ม โดยในขั้นแรกอะตอมของ Bi และ Te จะถูกเคลือบลงบนผิวของวัสดุรองรับ จากนั้นเกิดการรวมตัวของอนุภาคเกิดเป็นนิวเคลียส และสร้างผลึกโตขึ้นจนเป็นรูปหกเหลี่ยม สำหรับวัสดุ Bi_2Te_3 โดยปกติจะมีโครงสร้างผลึกเป็นระนาบ (015) ขณะที่ในที่เกิดเป็นระนาบ (001) และ (015) แทนที่ ดังนั้นสิ่งสำคัญสำหรับการทำให้เกิดโครงสร้าง Bi_2Te_3 คือการรักษาอัตราการโตของผลึก เมื่ออุณหภูมิของวัสดุรองรับมากกว่า 350°C อัตราการโตของผลึก Bi_2Te_3 จะมากกว่าอัตราการเคลือบ ดังนั้น นิวเคลียสทั้งหลายจะมีเวลามากพอสำหรับโตเป็นผลึกรูปหกเหลี่ยม แต่ถ้าอัตราการโตของผลึก Bi_2Te_3 น้อยกว่าอัตราการเคลือบ เช่นที่อุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำกว่า 350°C และมีความดันที่ใช้ในการเคลือบน้อยกว่า 1 Pa นิวเคลียสจะโตเป็นได้แค่อนุภาคเล็กๆ โดยสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่เหมาะสมที่สุดนั้นจะได้จากฟิล์มในชั้น layered structure โดยให้อุณหภูมิวัสดุรองรับ 350°C ภายใต้ความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม 1 Pa (1×10^{-2} mbar) พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคอยู่ที่ $70 \mu\text{V}/\text{K}$ ที่อุณหภูมิห้อง $-85 \mu\text{V}/\text{K}$ ที่อุณหภูมิ 450 K และค่า power factor เท่ากับ $8.8 \mu\text{W}/\text{cm K}^2$ ที่อุณหภูมิห้อง $11.4 \mu\text{W}/\text{cm K}^2$ ที่อุณหภูมิ 450 K ตามลำดับ

Y. Zhou และคณะ (2014) [47] ได้เตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ซึ่งเจือด้วยสารตะกั่ว (Pb) เคลือบโดยวิธี RF magnetron sputtering บนวัสดุรองรับที่เป็น SiO_2/Si มีความหนา 300 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง ใช้เป้า Bi_2Te_3 ความบริสุทธิ์ 99.999% ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว โดยนำแผ่น Pb ขนาด $5 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ จำนวน 0 2 หรือ 4 แผ่นติดบนเป้า Bi_2Te_3 ด้วยกาวเงิน (silver paste) เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตะกั่วในฟิล์ม กำหนดความดันพื้นที่ใช้เป็น $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (1.5×10^{-6} mbar) และความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มอยู่ที่ 0.5 Pa (0.5×10^{-2} mbar) โดยใส่ก๊าซ Ar เข้าไปในอัตรา 10 sccm เวลาที่ใช้ในการเคลือบ 1 ชม. จากผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นของพาหะในฟิล์มบางสามารถควบคุมได้โดยการเจือสารตะกั่ว (Pb) เข้าไปฟิล์มที่เจือสารตะกั่วที่มีความเข้มข้น 0.38 % จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดและมีค่าเป็น $2.50 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$

จากงานวิจัยข้างต้นทำให้เราแบ่งวิธีในการเตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 โดยวิธี sputtering ได้เป็น 2 วิธี คือ 1. แบบ RF magnetron sputtering และ 2. แบบ RF magnetron co-sputtering ซึ่งวิธีแบบ RF magnetron co-sputtering จะต้องควบคุมกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเป้า Bi และ Te ที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดโครงสร้าง Bi_2Te_3 และวิธีแบบ RF magnetron Sputtering สามารถปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์ม Bi_2Te_3 ได้ 3 วิธี คือ 1) การเจือสาร (dope) 2) การควบคุมความดันขณะเคลื่อนที่ของแผ่นรองรับให้เหมาะสม 3) การนำไปอบ ทั้งนี้ในการนำไปประยุกต์ใช้งานที่กว้างขวางมากขึ้น ตัวฟิล์มจึงควรเคลือบลงบนวัสดุที่ยืดหยุ่นได้ (flexible) ในที่นี้จึงเลือกเคลือบลงบนแผ่นรองรับที่เป็นโพลีอิมิด (PI)

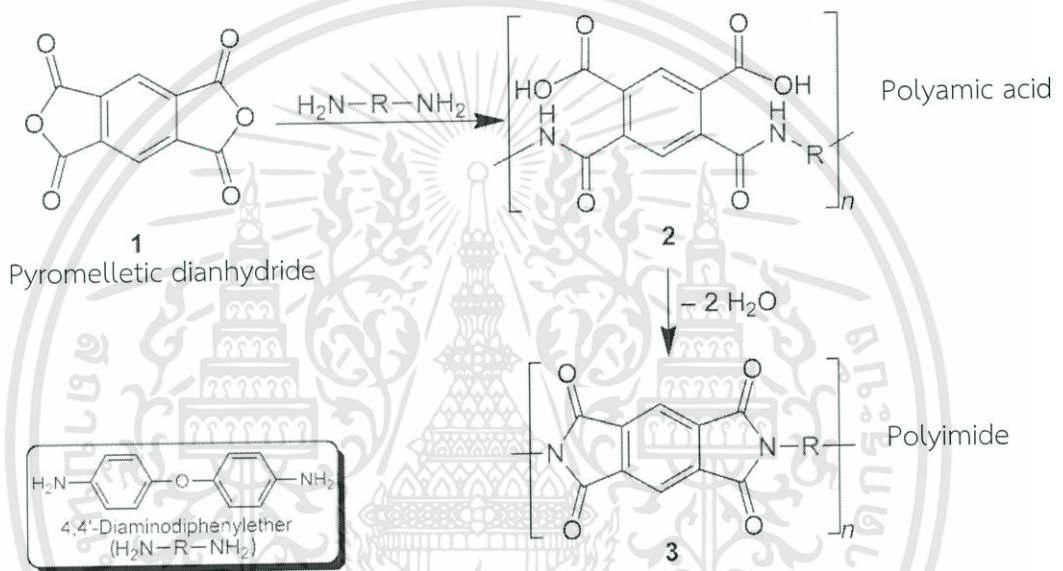
J.H. We et al และคณะ (2014) [48] ได้ประดิษฐ์โมดูลเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นโดยใช้เทคนิคการพิมพ์สกรีนสารอินทรีย์บนฟิล์มหนาเทอร์โมอิเล็กทริกและสารอินทรีย์พอลิเมอร์คอมพอสิต นำไฟฟ้าลงบนแผ่นรองรับที่เป็น โพลีอิมิด (PI) หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 450 องศาในบรรยากาศไนโตรเจนแล้วจึงนำไปเคลือบด้วยพอลิ (3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอเฟน) และพอลิ(สไตรีนซัลโฟ-เนต) และทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 200 องศาเป็นเวลา 1 ชั่วโมงนำตัวทำละลาย DMSO (dimethyl sulfoxide) ที่มีความเข้มข้น 5% เติมลงไปในสารละลายพอลิ (3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอเฟน) และพอลิ (สไตรีนซัลโฟเนต) เพื่อเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าและค่าการนำความร้อนซึ่งการสร้างโมดูลผลิตพลังงานไฟฟ้าโดยใช้เทอร์โมอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นด้วยเทคนิคนี้จะให้ความหนาแน่นกำลัง (power density) สูงถึง 1.2 mW cm^{-2} ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 50 K

จากงานวิจัยดังกล่าว เราจึงได้นำฟิล์มบางบิสเมทเทลลูไรด์เคลือบโดยวิธี RF magnetron sputtering ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นโพลีอิมิด (PI) เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถยืดหยุ่นได้ (flexible) มีค่าการนำความร้อน (thermal conductivity) ค่อนข้างต่ำเท่ากับ 0.12 W/mK สามารถทนอุณหภูมิได้สูงและมีค่าการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion) ที่ใกล้เคียงกับ Bi_2Te_3 ทำให้สามารถสรุปเงื่อนไขต่างๆที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ดังต่อไปนี้

1. เตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 บนโพลีอิมิด (PI) โดยวิธี RF magnetron sputtering โดยใช้เป้า Bi_2Te_3 ความบริสุทธิ์ 99.99% เส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว
2. กำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า 45 วัตต์
3. ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ 50 มิลลิเมตร
4. ความดันพื้น 2×10^{-5} mbar
5. ความดันที่ใช้ในการเคลือบ 1.3×10^{-2} mbar ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซ Ar
6. เวลาในการเคลือบ 40 นาที
7. นำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ $250 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซ N_2

2.9 คุณสมบัติของโพลีอิมิด (Polyimide) [49]

โครงสร้างของโพลีอิมิดประกอบด้วยสารที่เป็นวงแหวน จึงเหมาะกับการใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติด้านการทนความร้อนและตัวทำละลายเป็นพิเศษ โพลีอิมิดเชิงการค้าผลิตครั้งแรกโดยบริษัท Du Pont ในปี ค.ศ. 1960 ผลิตภัณฑ์ที่จำหน่ายอยู่ในรูปของเรซิน และแผ่นฟิล์ม โพลีอิมิดคือเทอร์โมพลาสติกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation polymerization) ของไพโรเมลลิกไดแอนไฮไดรด์ (pyromellitic dianhydride) และไดเอมีนปฐมภูมิ (primary diamine) การสังเคราะห์โพลีอิมิดแสดงดังรูปที่ 2.40



รูปที่ 2.56 การสังเคราะห์โพลีอิมิดจากการควบแน่นระหว่างไพโรเมลลิกไดแอนไฮไดรด์และไดเอมีนแบบวงแหวน

การสังเคราะห์เริ่มจากการควบแน่นระหว่างไพโรเมลลิกไดแอนไฮไดรด์ (Pyromellitic dianhydride) กับเอมีนแบบวงแหวน (aromatic amines) เอมีนแบบวงแหวนที่ใช้มากในการผลิตคือ 4,4'-ไดเอมีนไดฟีนีลอีเทอร์ (4,4'-diaminodiphenyl ether) ผลของการควบแน่นในขั้นตอนแรกได้ผลิตภัณฑ์คือ โพลีอิมิดที่อยู่ในรูปของกรด ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจึงจำเป็นต้องให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิห้องในตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์ เช่น ไดเมทิลฟอร์มาลไมด์ ไดเมทิลอะซิตาไมด์ หรือไดเมทิลซัลฟอกไซด์ จากนั้นจึงทำให้เกิดวงแหวนขึ้นในโครงสร้างของกรดพอลิเมอร์ด้วยการขจัดน้ำออก ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่เสถียรเชิงความร้อนและตัวทำละลาย และสุดท้ายเป็นการเปลี่ยนกรดพอลิเมอร์ให้เป็นโพลีอิมิด ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นพร้อมกับการแปรรูปให้เป็นผลิตภัณฑ์

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

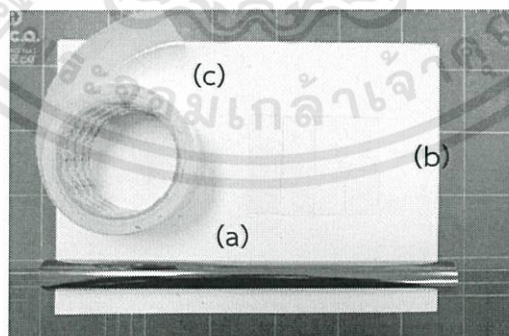
วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึง อุปกรณ์ เครื่องมือ และวิธีการดำเนินงานวิจัย โดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ซึ่งมีหัวข้อดังต่อไปนี้ (1) การเตรียมแผ่นโพลีอิมิดเป็นวัสดุรองรับ สำหรับการเคลือบฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ (2) การเคลือบฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตอนสปัตเตอร์ริง และ (3) การวิเคราะห์ผล ได้แก่ 1. วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบธาตุ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) 2. วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะ และสภาพคล่องของพาหะ โดยใช้เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (Versalab) วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแพคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (ZEM3) 3. วิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็ง (nano-indentation hardness test) เพื่อหาค่าความแข็งและค่าโมดูลัสของยัง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 การเตรียมแผ่นโพลีอิมิดเป็นวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์

เนื่องจาก ปัจจุบันมีแนวคิดที่จะผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิวดงได้ (Flexible) เพื่อสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่างๆได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผู้วิจัยจึงเลือกวัสดุรองรับเป็นโพลีอิมิด โดยมีอุปกรณ์และวิธีการเตรียมชิ้นงานสำหรับการเคลือบฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ ดังต่อไปนี้

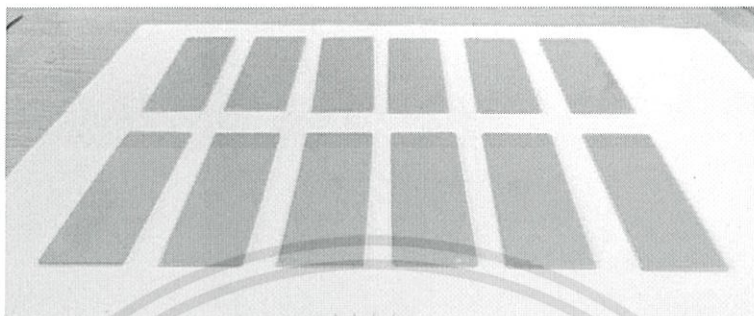
- 1) อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมแผ่นโพลีอิมิดเป็นวัสดุรองรับ



รูปที่ 3.1 แสดงภาพแสดงอุปกรณ์ในการเตรียมแผ่นรองรับ (a) แผ่นโพลีอิมิด (b) กระจกสไลด์ และ (c) เทปอิมิด

2) ขั้นตอนการเตรียมแผ่นโพลีอิมมิด

1. ตัดแผ่นโพลีอิมมิดให้มีขนาดเท่ากระจกสไลด์ (25.4 x 76.2 มิลลิเมตร) โดยผู้วิจัยต้องสวมถุงมือทุกครั้งเพื่อป้องกันสิ่งสกปรกและคราบน้ำมันจากมือขณะตัดที่อาจติดแผ่นโพลีอิมมิด



รูปที่ 3.2 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมมิดที่มีขนาดเท่ากระจกสไลด์

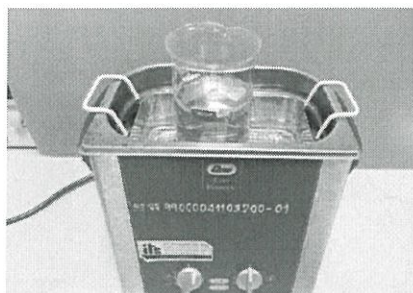
2. นำแผ่นโพลีอิมมิดที่ตัดได้ขนาดแล้วไปติดกับกระจกสไลด์ โดยใช้เทปอลูมิเนียมยึดติดทั้ง 2 ด้านของกระจกสไลด์ (ด้านบนและด้านล่าง) ดังรูปที่ 3.3 ระวังอย่าให้แผ่นโพลีอิมมิดงอควรตั้งให้ตั้งและเรียบไปกับกระจกสไลด์ เพื่อให้ขณะทำการเคลือบฟิล์มบางแต่ละจุดมีอัตราการตกเคลือบที่เท่ากัน



รูปที่ 3.3 แสดงภาพแผ่นโพลีอิมมิดที่ติดกับกระจกสไลด์

3) การทำความสะอาดแผ่นโพลีอิมมิด เพื่อขจัดสิ่งสกปรกและทำความสะอาดผิวหน้าของชิ้นงานสำหรับใช้ในการเคลือบฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์ มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำชิ้นงานเรียงใส่ในบีกเกอร์โดยหงายด้านที่ติด โพลีอิมมิดไว้ และเทสารละลายเมทานอลให้ท่วมชิ้นงาน โดยระวังอย่าให้ชิ้นงานซ้อนทับกัน จากนั้นใส่บีกเกอร์ลงในเครื่องอัลตราโซนิกที่เตรียมไว้ แล้วจับเวลา 15 นาที

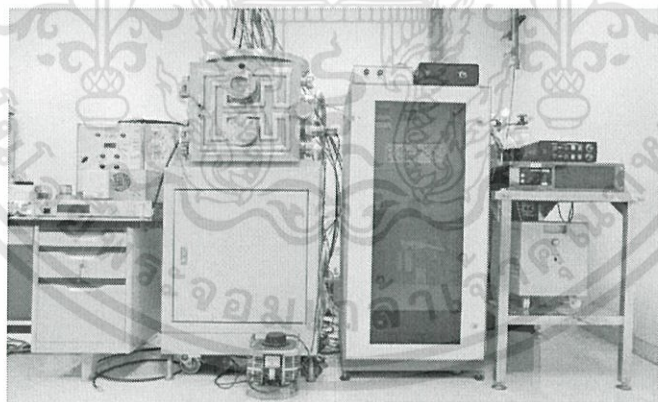


รูปที่ 3.4 แสดงภาพเครื่องอัลตราโซนิคขณะกำลังทำความสะอาดแผ่นโพลีอิมิตด้วยเมทานอล

2. เมื่อครบ 15 นาที นำแผ่นโพลีอิมิตมาฉีดล้าง ทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นและนำไปเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน
3. นำชิ้นงานที่ทำความสะอาดแล้วเก็บลงในกล่อง และนำไปเก็บไว้ในตู้เก็บความชื้นเพื่อป้องกันความชื้นและฝุ่นละอองที่อาจเกิดขึ้นได้

3.2 การเคลือบฟิล์มบางบิสเมทเทลลูไรด์ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง

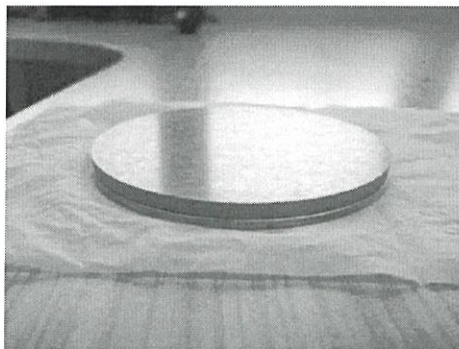
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเคลือบฟิล์มบางบิสเมทเทลลูไรด์ เพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงโครงสร้างผลึก สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติ เชิงกล ของฟิล์ม ต่อผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน โดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.5 ระบบการเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง

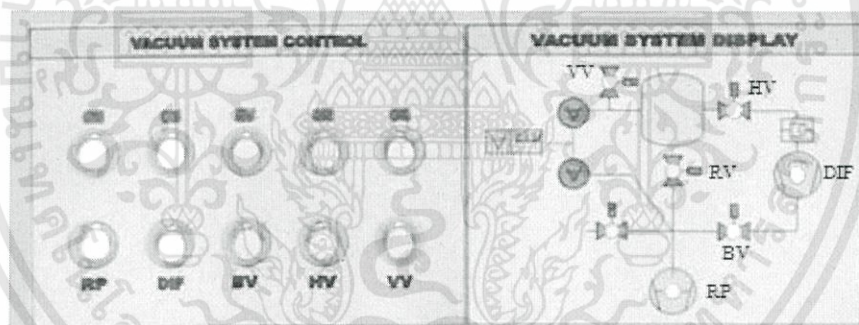
1. นำแผ่นโพลีอิมิตที่ทำความสะอาดแล้ว ไปวางลงบนจานใส่แผ่นรองรับในห้องเคลือบ โดย ให้ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับห่างกัน 5 เซนติเมตร ตรวจสอบตำแหน่งของเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน ในที่นี้ใช้เป้าสารเคลือบบิสเมทเทลลูไรด์ Bi_2Te_3 ความบริสุทธิ์ 99.99% ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.6 เป้าสารเคลือบบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) ความบริสุทธิ์ 99.99%
ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว หนา 0.125 นิ้ว

2. ติดตั้งโคมไฟฮาโลเจนและวางตำแหน่งของเทอร์โมคัปเปิ้ลที่ใช้วัดอุณหภูมิให้ใกล้กับชิ้นงาน เพื่อให้ได้อุณหภูมิในการอบที่ใกล้เคียงมากที่สุด
3. เมื่อใส่ชิ้นงานและติดตั้งทุกอย่างครบแล้ว ต่อมาทำการสร้างสภาวะสุญญากาศในห้องเคลือบ โดยเปิดสวิตช์ไปสถานะ ON จากนั้นใช้เครื่องสูบลูญากาศ (Rotary pump) บั๊มจนให้ความดันภายในห้องเคลือบมีค่าประมาณ 4×10^{-2} mbar และในขณะนั้นต้อง ลดความดันเครื่องสูบลูญากาศแบบไอน้ำมันให้มีค่าประมาณ 6×10^{-1} mbar โดยทำการกดวาล์ว RV (Roughing Valve) สลับกับ BV เพื่อลดความดัน

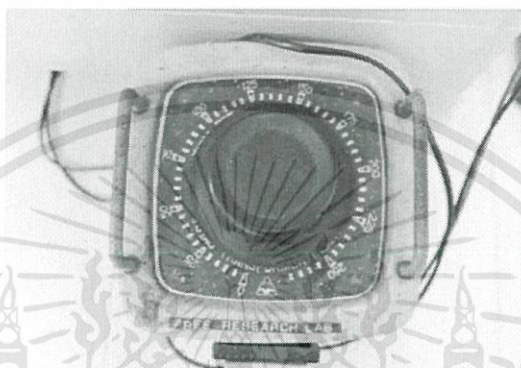


รูปที่ 3.7 แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสปัตเตอร์

4. เมื่อความดันในห้องเคลือบลดถึงระดับที่ต้องการ จึงเข้าสู่ขั้นตอนการทำความสะอาดห้องเคลือบโดยการล้างห้องเคลือบด้วยแก๊สอาร์กอนที่ความดัน 4×10^{-3} mbar เพื่อให้ก๊าซอาร์กอนดันโมเลกุลอากาศที่ตกค้างภายในห้องเคลือบ ใช้เวลาประมาณ 5 นาที ทำซ้ำสองครั้ง
5. ขั้นตอนต่อมาคือการทำทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากฝุ่นละอองและออกไซด์โดยการสปัตเตอร์ที่ระดับความดันก๊าซอาร์กอน 1.3×10^{-2} mbar ใช้กำลังไฟฟ้า 45 วัตต์ ความถี่ที่ใช้ในระบบอาร์เอสพัตเตอร์คือ 13.56 เมกะเฮิร์ต เป็นเวลา 3 นาที
6. ทำการเปิดชัตเตอร์เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ใช้เวลาในการเคลือบ 30 นาที แบ่งเป็น 3 ช่วงๆละ 10 นาที
7. หลังจากเคลือบเสร็จแล้ว ให้ปิดแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ และรอให้ชิ้นงานที่เคลือบเย็นตัวก่อนเปิดห้องเคลือบ จึงนำชิ้นงานออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. นำชิ้นงานที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 250 °C, 300 °C, 350 °C และ 400 °C โดยทำซ้ำข้อ 3
9. เมื่อความดันภายในห้องเคลือบมีค่าประมาณ 2×10^{-5} mbar จึงใส่ก๊าซไนโตรเจนให้ระดับความดันภายในห้องเคลือบมีค่าประมาณ 6×10^{-3} mbar จากนั้นจึงเริ่มให้ความร้อนแก่ชิ้นงานที่ความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 70 V, 85 V, 100 V, 125 V (อุณหภูมิ 250 °C, 300 °C, 350 °C และ 450 °C ตามลำดับ) โดยใช้หลอดฮาโลเจน (Halogen lamp) เป็นแหล่งความร้อนแก่วัสดุรองรับเป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 3.8 แสดงภาพแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับเพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ

10. เมื่อครบกำหนดให้ปิดแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ และรอให้ชิ้นงานที่เคลือบเย็นตัวก่อนเปิดห้องเคลือบ นำชิ้นงานออกมาแล้วนำไปวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์

ตัวแปร	ค่าที่กำหนด
ความดันพื้น (Base pressure)	2.0×10^{-5} mbar
ความดันที่ทำงาน (Working pressure)	1.3×10^{-2} mbar
ระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ	50 mm
กำลังไฟฟ้าขณะเคลือบ (RF power)	45 watt
เวลาในการเคลือบ	30 min
อุณหภูมิที่ใช้ในการอบ (Annealing Temperature °C)	250, 300, 350, 400
ความดันก๊าซไนโตรเจนขณะอบ	6.0×10^{-3} mbar
เวลาในการอบ	1 hour

ตารางที่ 3.2 ข้อมูลการเคลือบฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์

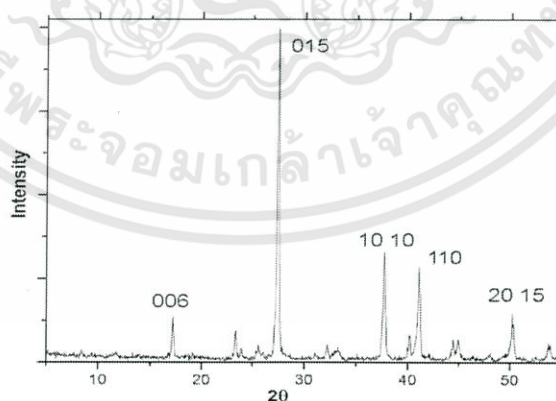
Annealing Temperature (°C)	Working Pressure (mbar)	RF Power			Time (min.)
		45 Watt			
		W_f	W_r	V_{bias}	
As-deposited	1.3×10^{-2}	45	0	44	30
250	1.3×10^{-2}	45	0	44	30
300	1.3×10^{-2}	45	0	44	30
350	1.4×10^{-2}	45	0	42	30
400	1.4×10^{-2}	45	0	42	30

3.3 การวิเคราะห์ผล

3.3.1 วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง

3.3.1.1) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

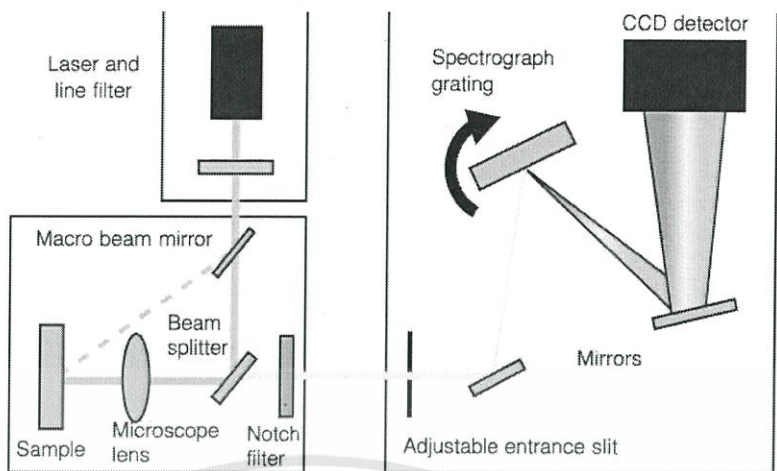
นำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้าง ผลึก โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Discover ซึ่งใช้รังสีเอกซ์ $CuK\alpha$ ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.541 \AA ที่ตำแหน่ง 2θ ตั้งแต่ 20 ถึง 60 องศา ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่างและใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ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



รูปที่ 3.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์

3.3.1.2) เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy)

Raman spectroscopy เป็นเครื่องวิเคราะห์เพื่อศึกษาเชิงโมกุลและหมู่ฟังก์ชันด้วยปรากฏการณ์การกระเจิงแสงของปรากฏการณ์รามานของสารตัวอย่างเพื่อหาค่าประกอบโครงสร้างของวัตถุนั้นๆ ว่าประกอบด้วยสารใดและมีโครงสร้างเป็นอย่างไร Dispersive Raman ใช้หลักการโฟกัสสัญญาณแสงรามานที่เกิดบนเกรตติ้ง (อุปกรณ์ในการแยกลำแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ) ลำแสงเหล่านี้ก็จะถูกส่งไปยังตัวตรวจจับที่เรียกว่า CCD (Charge Coupled Device) ซึ่งโดยปกติตัว CCD มักจะเป็นสารประกอบของซิลิกอนที่มีค่าความไวสูง ดังรูป ที่ 3.10 ข้อจำกัดของเทคนิคการตรวจจับนี้คือการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ ซึ่งจะมีค่าสูงกว่าสัญญาณของรามานที่ตรวจจับได้ ดังนั้นฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดขึ้นจะไปบดบังสัญญาณของรามานได้ ต่อมาได้มีการนำกล้องจุลทรรศน์มาต่อเข้ากับเครื่องรามานเพื่อตรวจจับตัวอย่างที่มีขนาดเล็กมาก เรียกเครื่องมือนี้ว่ารามานไมโครสโคป (Raman microscope) โดยใช้วิธีการวิเคราะห์แบบ Dispersive Raman Spectroscopy สามารถแสดงตำแหน่งของสารเคมีแต่ละชนิดได้ เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ประกอบด้วยส่วนประกอบที่สำคัญ 3 ส่วนคือ แหล่งกำเนิดแสงแบบเลเซอร์ ที่ใส่ตัวอย่าง และสเปกโตรมิเตอร์ โดยใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์ ที่มีความยาวคลื่น 532 nm. ซึ่งให้แสงสีเขียว และใช้ filter เพื่อลดระดับพลังงานของ Laser ลงเหลือ 1 % เพื่อป้องกันชิ้นงานไหม้หรือเสียหายเนื่องจากเลเซอร์มีระดับพลังงานที่สูงมาก จากนั้นใช้ Microscope lens กำลังขยาย 100 เท่า โฟกัสแสงเลเซอร์ลงบนชิ้นงาน เพื่อทำการวิเคราะห์ แสงเลเซอร์ที่ตกกระทบชิ้นงานจะกระตุ้นโมเลกุลและปลดปล่อยพลังงานของรามานออกมา โดยมี edge filter ตัดสัญญาณที่ต่ำกว่าแสงเลเซอร์ เพื่อให้ระดับพลังงานที่มากกว่าเลเซอร์ผ่านไปได้และมีรูขนาด 50 ไมโครเมตร ปรับปริมาณแสงที่จะผ่านไปได้ซึ่งจะส่งผลต่อความเข้ม โดยหากรูมีขนาดใหญ่ปริมาณแสงที่ผ่านไปได้ก็จะมาก ทำให้สัญญาณที่ได้มีความเข้มสูง มีสลิทขนาด 50 ไมโครเมตร ทำให้สัญญาณรามานมีความคมชัดขึ้น จากนั้นสัญญาณที่ได้จะผ่านแผ่นเกรตติ้งเพื่อแยกแสงที่มีความยาวคลื่นแตกต่างกัน โดยใช้แผ่นเกรตติ้งขนาด 1200 gr/mm แสงที่ได้จะกระเจิงไปยัง ตัวตรวจจับ CCD (Charge Coupled Device) โดยเปิดเวลารับช่วงแสง (Acquisition time) 5 วินาที และวัดสัญญาณในช่วงเลขคลื่นพลังงานตั้งแต่ (Wavenumber, cm^{-1}) 60 – 350 cm^{-1} โดยแสดงออกมาอยู่ในรูปของความยาวคลื่นรามาน (Wavenumber) และความเข้มของสัญญาณ (intensity)



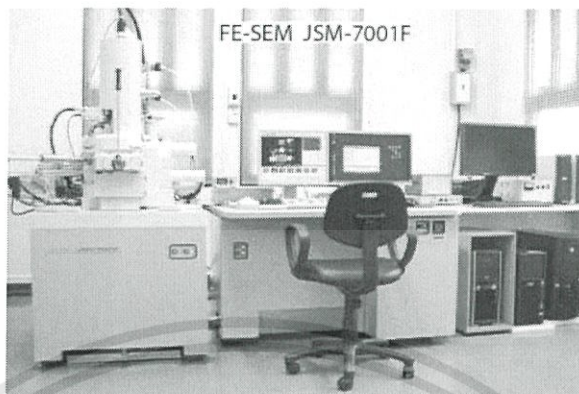
รูปที่ 3.10 การวัดการกระเจิงแสงแบบรามาน



รูปที่ 3.11 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น XploRA™PLUS

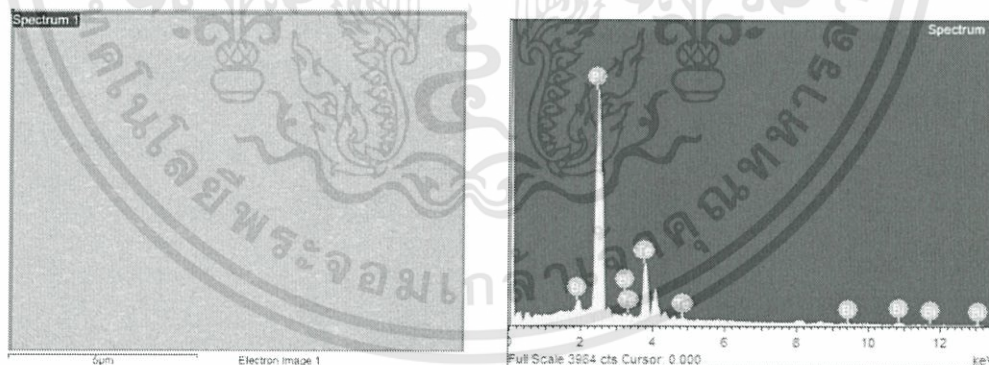
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



รูปที่ 3.12 กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F

ในงานวิจัยนี้ใช้กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ความละเอียดสูง รุ่น JSM-7001F เพื่อ วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว ภาพตัดขวางและความหนาของฟิล์ม ด้วยกำลังขยายระดับ 50,000 เท่า โดยใช้หัววัด Secondary Electron Detector ถ่ายภาพออกมาในโหมด Secondary Electron Image (SEI) ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็ก ระดับนาโนได้ และ ยังเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบ ของธาตุที่ศึกษาได้ ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้าง โดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ



(a)

(b)

รูปที่ 3.13 (a) แสดงภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า โหมด SEI

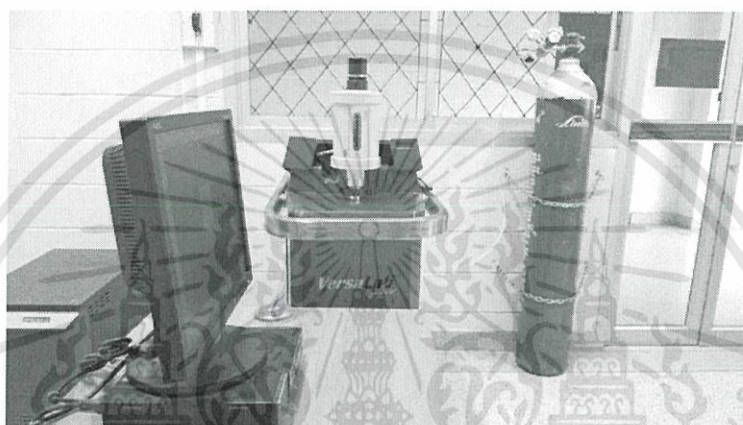
(b) แสดงการกระจายตัวขององค์ประกอบของธาตุในฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ในโหมด EDS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า

3.3.2.1) เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า

วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ด้วยเครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (Versalab) ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้าโดยเทคนิค four-terminal resistance measurement (ETO, Electrical Transport Option) เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะ



รูปที่ 3.14 เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab) ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า (ETO, Electrical Transport Option) เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ ความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะ เมื่อเปิดโปรแกรม ถ้าต้องการวัดสมบัติทางไฟฟ้าให้ทำการ activate Electrical Transport option โปรแกรมจะทำการเชื่อมต่อกับตัวเครื่อง รอสักครู่จนหน้าต่าง ETO Console ขึ้นมา ทำการติดตั้งตัวอย่างโดยเข้าไปที่ Sample installation Wizard จากนั้นกด Open chamber เพื่อทำการใส่ชิ้นงาน แล้วปุ่มเพื่อให้ห้องวัดสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสุญญากาศ

ขั้นตอนการตั้งค่าโปรแกรมเพื่อใช้ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าในโหมด ETO

1. เปิดโปรแกรมและตั้งค่าอุณหภูมิที่ทำการวัด (Set Temp) โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง (300 K)
2. เลือกโหมดการวัดในโหมดการนำไฟฟ้า Electrical transport โดยกดไปที่
 - Utilities → Activate option
 - Electrical transport
 - Activate

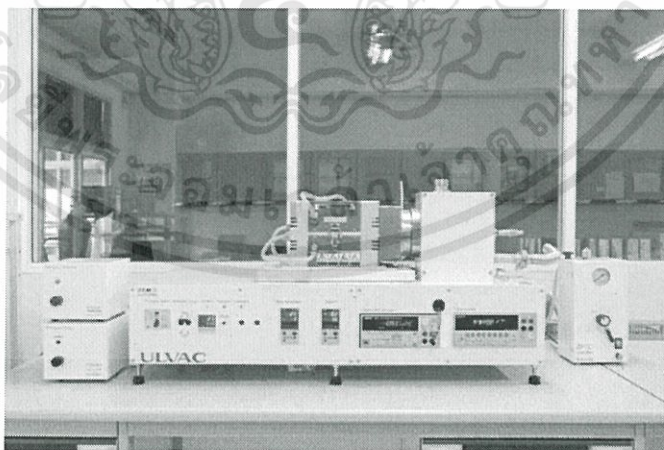
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. หน้าจอจะปรากฏ ETO Control ให้ทำการตั้งค่า Channel 1 และ Channel 2 เป็น 4 Wire
4. เลือกช่วงกระแสและความต่างศักย์ที่เหมาะสมสำหรับวัดชิ้นงาน โดยโปรแกรมจะแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ (V) กับกระแส (mA) ออกมาเป็นเส้นตรงตัดจุดกำเนิด
5. เมื่อได้ช่วงกระแสและความต่างศักย์ที่เหมาะสมสำหรับวัดชิ้นงานแล้ว ต่อมาจึงป้อนชุดคำสั่งที่จะทำการวัด
6. กดเริ่มทำการวัด (Run , ►)



รูปที่ 3.15 ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ติดบนแท่นวางชิ้นงาน สำหรับวัดสมบัติทางไฟฟ้า

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

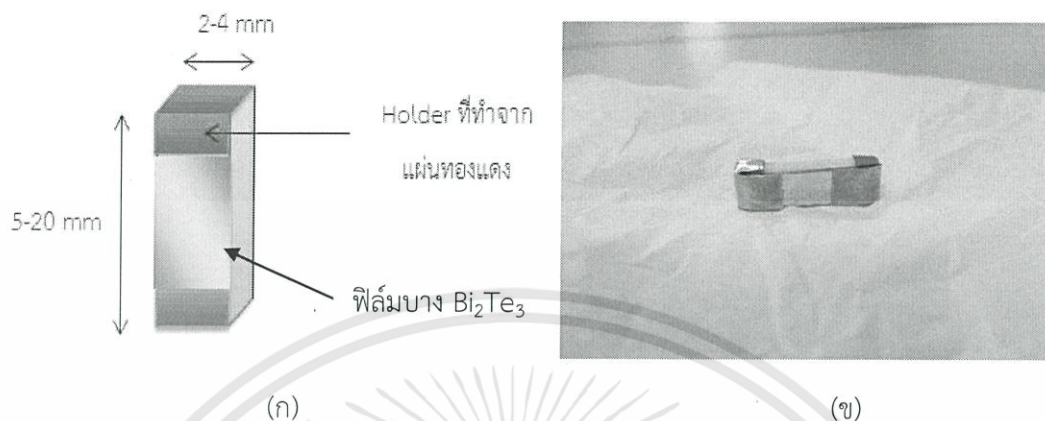


รูปที่ 3.16 เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO

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

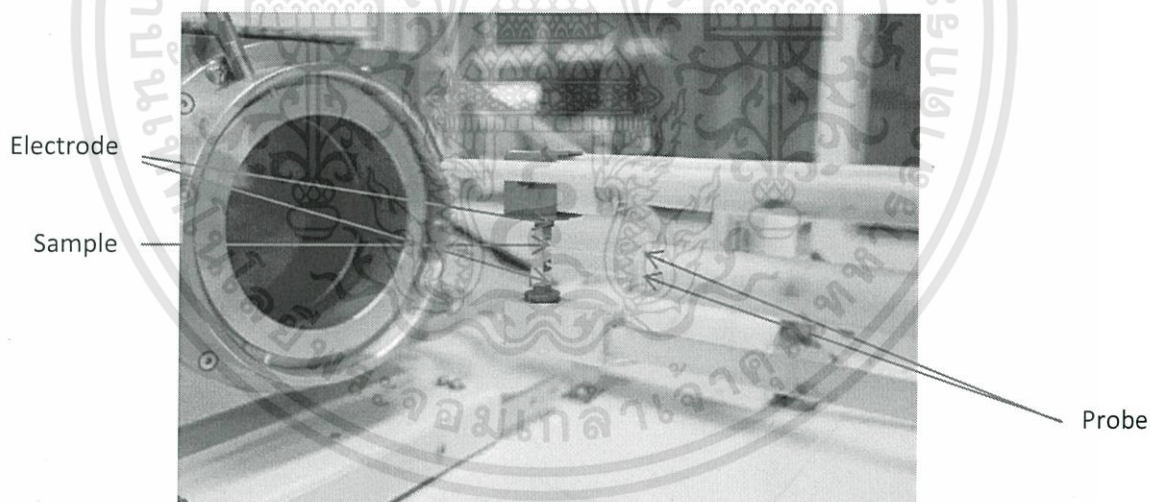
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



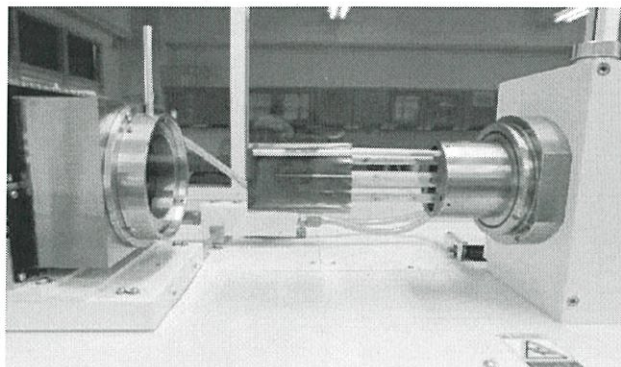
รูปที่ 3.17 (ก) แสดงแบบจำลองชิ้นงานที่ติด holder (ข) ลักษณะชิ้นงานจริงที่ติด holder แล้ว

3. ก่อนวางชิ้นงานบนขั้วไฟฟ้า ควรขัดเบาๆบริเวณผิวหน้าของจุดสัมผัสขั้วไฟฟ้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 เพื่อไม่ให้เกิดการออกซิไดซ์ในการวัดชิ้นงาน จากนั้นวางชิ้นงานไว้ตรงขั้วไฟฟ้าแล้วค่อยๆเลื่อนโพรบให้ชิดกับสารตัวอย่างพอดี



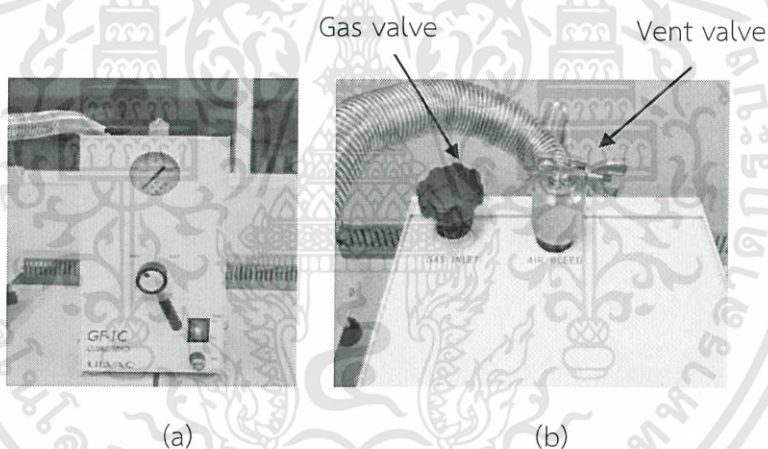
รูปที่ 3.18 แสดงภาพชิ้นงานวางบนขั้วไฟฟ้าขณะติดตั้ง

4. ใส่ฝาครอบ (Temperature equalizing cap) ที่ทำจากอลูมิเนียม เพื่อให้ชิ้นงาน มีอุณหภูมิเท่ากันแล้ว เลื่อนห้องควมร้อนให้ปิดครอบสารตัวอย่าง จากนั้น ล็อกให้แน่น เพื่อป้องกันอากาศที่จะเข้าไป



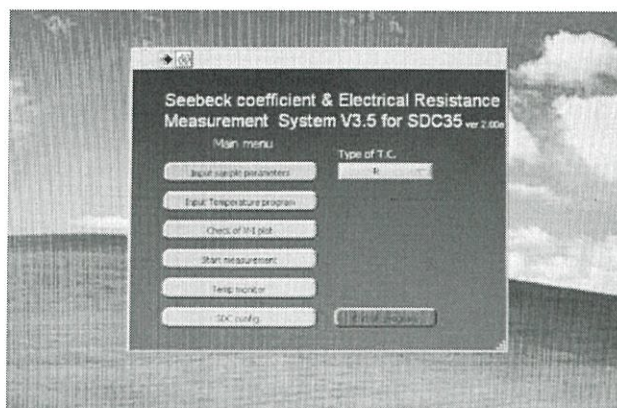
รูปที่ 3.19 แสดงภาพก่อนปิดห้องความร้อน

5. ต่อมาทำการปั๊มเอาอากาศออกเพื่อให้ระบบเป็นสุญญากาศ โดยหมุน เกจวัดความดันต่ำ (compound gauge) ไปที่เปิด OPEN เพื่อดูดเอาอากาศออกจากห้องความร้อนประมาณ 20 นาที แล้วหมุนไปที่ SHUT หลังจากนั้นจึงใส่ก๊าซฮีเลียม (99.999%) โดยหมุน gas inlet ให้เกจวัดอยู่ที่เลข 0 รอประมาณ 10 นาที ทำซ้ำ 2 รอบ เพื่อทำความสะอาด ระบบและไล่ออกไซด์ออกซึ่งเป็นอีกหนึ่งสาเหตุทำให้เกิดข้อผิดพลาดในการวัดได้ จากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการเริ่มวัดชิ้นงาน



รูปที่ 3.20 (a) compound gauge (b) วาล์วก๊าซและวาล์วปล่อยออก

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



รูปที่ 3.21 โปรแกรม Seebeck coefficient and Electrical Resistance Measurement System V3.5 for SDC35

7. กำหนดค่าอุณหภูมิที่ทำการวัด (Input Temperature program) โดยวัดทั้งหมด 5 อุณหภูมิ ได้แก่ 50, 100, 150, 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส
8. ตรวจสอบสถานะของการเขียนกราฟ V-I (Check of V-I plot) และเริ่มทำการวัด

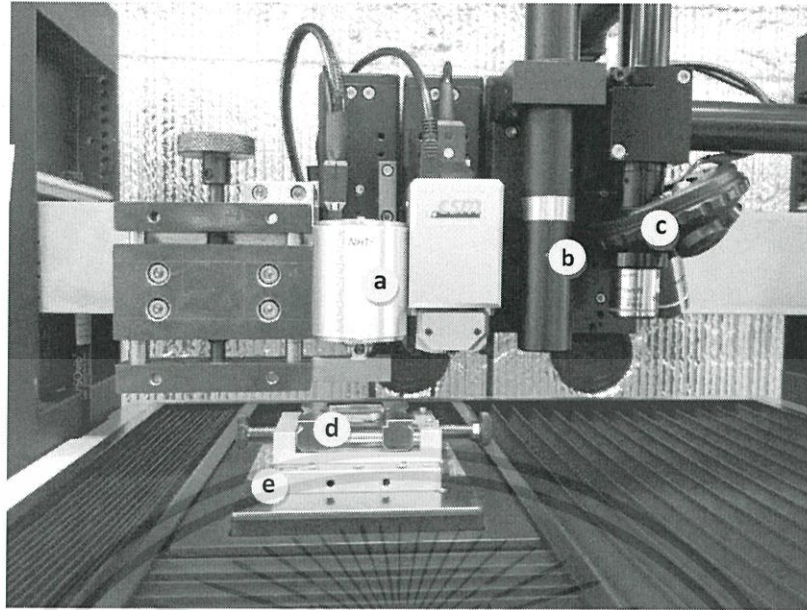
3.3.3 วิเคราะห์สมบัติเชิงกล

3.3.3.1) เครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness ของบริษัท CSM Instruments Switzerland รุ่น NHT²



รูปที่ 3.22 เครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.23 ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์ Nano Indentation Hardness

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

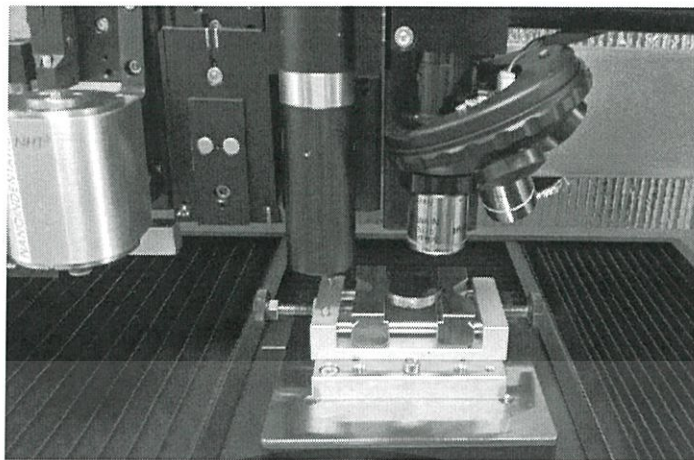
- 1) นำฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์ที่เคลือบแล้วติดลงบนกระจก แล้ววางบนฐานรองชิ้นงาน



รูปที่ 3.24 ฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์บนฐานรองชิ้นงาน

- 2) เลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับไมโครสโคป (Microscope) ส่องพื้นผิวของชิ้นงาน เพื่อระบุตำแหน่งของหัวกด โดยเลือกพื้นผิวที่ไม่มีรอยขีดข่วน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.25 การส่องพื้นผิวของชิ้นงาน

- 3) เลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับหัววัด จากนั้นเลื่อนหัววัดไปสัมผัสกับ พื้นผิวของชิ้นงานเพื่อทำการกำหนดระยะพื้นผิวที่แน่นอนโดยใช้ reference rings ในการวัดก่อนที่จะกดหัววัดแบบ Berkovich indent ลงไปบนผิวชิ้นงาน โดยกดลงที่ความลึก 10% จากความหนาของชิ้นงาน



รูปที่ 3.26 การเลื่อนฐานรองชิ้นงานให้ตรงกับหัววัดและทำการวัดชิ้นงาน

- 4) ผลที่ได้แสดงในโปรแกรม CSM Instruments software เพื่อหาค่าความแข็ง (hardness) และ ค่า มอดูลัสของยัง (Young's modulus) โดยมีการกำหนดค่า อัตราส่วนปัวซอง (Poisson's Ratio) เท่ากับ 0.24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ซึ่งจากการวิเคราะห์จะถูก แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ (1) วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และเทคนิครามาน สเปกโทรสโกปี และวิเคราะห์หลัก ขณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบ ธาตุ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) (2) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะ และสภาพคล่องของพาหะ โดยใช้เครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า วิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้าโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (ZEM3) (3) วิเคราะห์สมบัติเชิงกล โดยใช้เครื่องทดสอบความแข็ง (nano-indentation hardness test) เพื่อหาค่าความแข็งและค่าโมดูลัสของยัง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

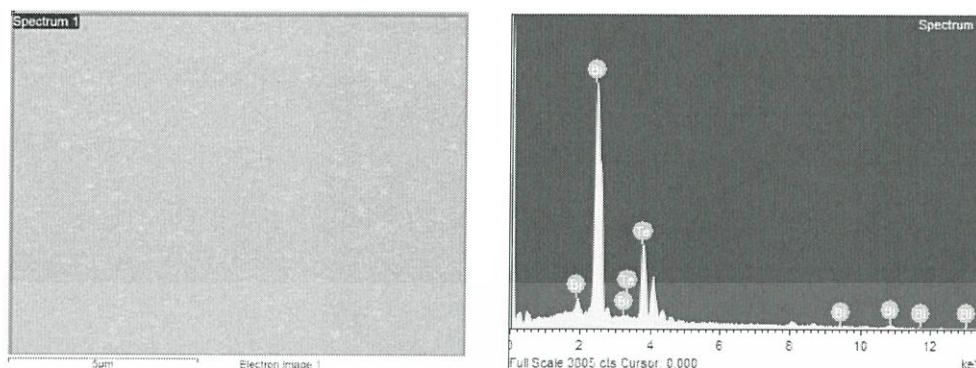
4.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)

ฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ที่เคลือบได้ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ และเพื่อเป็นการควบคุมการทดลองเพื่อให้ได้ผลคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ในการวิเคราะห์เราจึงเลือกตัดบริเวณตรงกลางของฟิล์มที่เคลือบได้เพื่อนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ดังรูปที่ 4.1 (b)



รูปที่ 4.1 (a) ภาพถ่ายแผ่นโพลีอิมิตและ (b) โพลีอิมิตที่เคลือบด้วยฟิล์มบิสมีสเทลลูไรด์

4.1.1 วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)



รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัมพลังงานของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์

รูปที่ 4.2 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์โดยอัตราส่วนของ [Bi] : [Te] ของฟิล์มที่นำไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.1 จากตารางที่ 4.1 เป็นการแสดงการวัดทั้งหมด 3 จุดแล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย พบว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านกระบวนการอบจะมีอัตราส่วนของ [Bi] : [Te] เป็น 1.82 : 3.18 ซึ่งมีปริมาณอะตอมของเทลลูเรียมมาก (Te rich) และเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 250 – 400 °C พบว่าปริมาณอะตอมของเทลลูเรียม จะค่อยๆลดลงจนกระทั่งเข้าสู่สภาวะที่อะตอมของบิสมัทมากกว่าอะตอมของเทลลูเรียม (Bi rich) โดยฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 350 – 400 °C พบว่าอัตราส่วนของอะตอม [Bi] : [Te] จะมีค่าใกล้เคียงกับโครงสร้าง BiTe

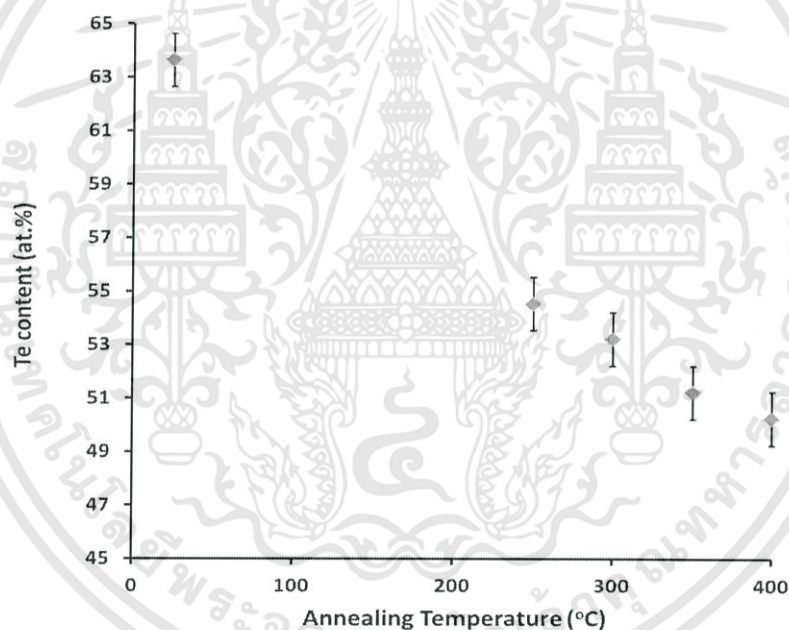
ตารางที่ 4.1 แสดงอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ

Annealing Temperature (°C)	[Bi] : [Te]	Average	[Bi] : [Te] atomic ratio
As-deposited	36.16 : 63.84	36.37 : 63.63	1.82 : 3.18
	36.58 : 63.42		
	36.37 : 63.63		
250	45.71 : 54.29	45.48 : 54.52	2.27 : 2.73
	45.29 : 54.71		
	45.43 : 54.57		
300	46.83 : 53.17	47.11 : 52.89	2.36 : 2.64
	47.17 : 52.83		
	47.32 : 52.68		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ (ต่อ)

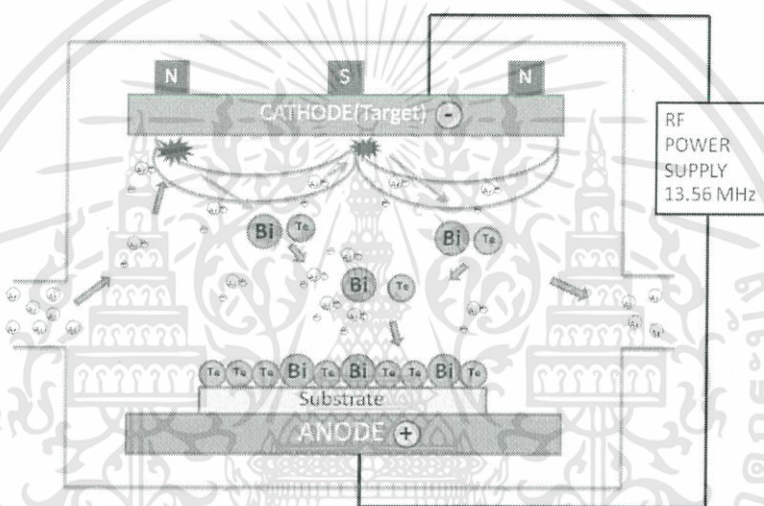
Annealing Temperature (°C)	[Bi] : [Te]	Average	[Bi] : [Te] atomic ratio
350	48.84 : 51.16	48.79 : 51.21	2.44 : 2.56
	48.56 : 51.44		
	48.98 : 51.02		
400	49.77 : 50.23	49.76 : 50.24	2.49 : 2.51
	49.47 : 50.53		
	50.05 : 49.95		



รูปที่ 4.3 อัตราส่วนของอะตอมเทลลูเรียมในฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 4.3 แสดงอัตราส่วน ระหว่าง อะตอม ของเทลลูเรียม และอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ ซึ่งจะแบ่งการอธิบายออกเป็น 2 ส่วน คือ ฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบและฟิล์มที่นำไปอบช่วงอุณหภูมิ 250 - 400 °C ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1) ฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ จะมีอัตราส่วนของเทลลูเรียมมากกว่าบิสมัท (Te rich) ซึ่งจากอัตราการเคลือบของบิสมัทที่มากกว่าเทลลูเรียม ฟิล์มที่เคลือบได้จึงควรมีปริมาณอะตอมของบิสมัทที่มากกว่า ทั้งนี้การที่ไม่เป็นไปตามเงื่อนไข ที่กล่าวมานั้นเนื่องจาก หากใช้ความดันในการเคลือบสูง (ในงานวิจัยนี้ใช้ 1.3×10^{-2} mbar) โดยในงานวิจัยของท่านอื่นได้ใช้ ความดันในเคลือบประมาณ $10^{-3} - 10^{-5}$ mbar ซึ่งหากความดันที่ใช้ในการเคลือบสูง จะทำให้ความหนาแน่น ของก๊าซในระบบมีมาก ส่งผลให้ระยะทางเฉลี่ยของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่ไม่มีการชนกับโมเลกุลอื่น (mean free path) ลดลง ทำให้ความน่าจะเป็นในการชนระหว่างอนุภาคของก๊าซที่ใส่เข้าไปและอนุภาคของเป้ามากขึ้น เมื่ออะตอมของก๊าซอาร์กอนที่ใส่เข้าไปในระบบมีมากเกินไป Ar+ จึงไปขัดขวางอะตอมของ Bi ซึ่งใหญ่กว่าอะตอมของ Te ที่จะตกลงมาเคลือบบนวัตถุรองรับ [50,51] ทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีปริมาณอะตอมของเทลลูเรียมสูงกว่าปริมาณของอะตอมบิสมัท แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 การเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ในระบบ RF magnetron sputtering

2) ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 250 °C - 400 °C พบว่าอัตราส่วนของอะตอมเทลลูเรียมจะมีค่าลดลง ทั้งนี้การที่อะตอมของเทลลูเรียมลดลงระหว่างกระบวนการอบ เนื่องจากเกิดการระเหยของอะตอมเทลลูเรียม ระหว่างกระบวนการอบ [52] โดยสามารถยืนยันได้จากค่าความดันไอระเหย (Vapor pressure) ของเทลลูเรียมที่มีค่ามากกว่าบิสมัทดังสมการที่ (4.1) และ (4.2)

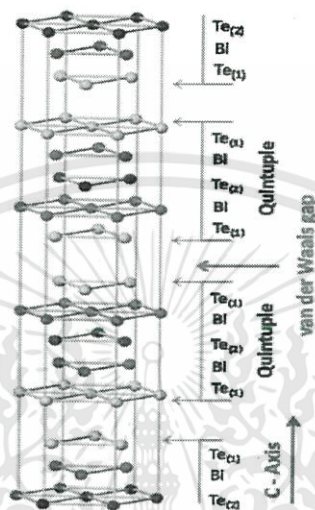
$$\text{Te}; \quad \log P = \frac{-5960.2}{T} + 7.5999 \quad \text{Torr} \quad (4.1)$$

$$\text{Bi}; \quad \log P = \frac{-9150.3}{T} + 7.6327 \quad \text{Torr} \quad (4.2)$$

เมื่อ P คือ ความดัน (mm) และ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K) จากสมการ (4.1) และ (4.2) พบว่าความดันไอระเหยของ Te จะมีค่าสูงกว่า Bi มาก [53] และจากโครงสร้างผลึกของบิสมัทเทลลูไรด์ ซึ่งจะประกอบไปด้วย 5 ชั้น คือ Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) โดยระหว่างชั้น Te(1) -Te(1) จะยึดเหนี่ยวด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals force) [54] ซึ่งมีแรงดึงดูดระหว่างอะตอม ที่น้อยมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ไปอบในช่วงอุณหภูมิ 250 - 400 °C จึงเกิดการระเหยของอะตอมเทลลูเรียมระหว่าง กระบวนการอบ ทำให้ปริมาณอะตอมของเทลลูเรียมค่อยๆลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ X. Duan, Y. Jiang [55] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ด้วยวิธีการระเหยตัวโดยฉับพลัน (Flash Evaporation) เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบสูงขึ้น อะตอมของเทลลูเรียมจะค่อยๆระเหยออกไป

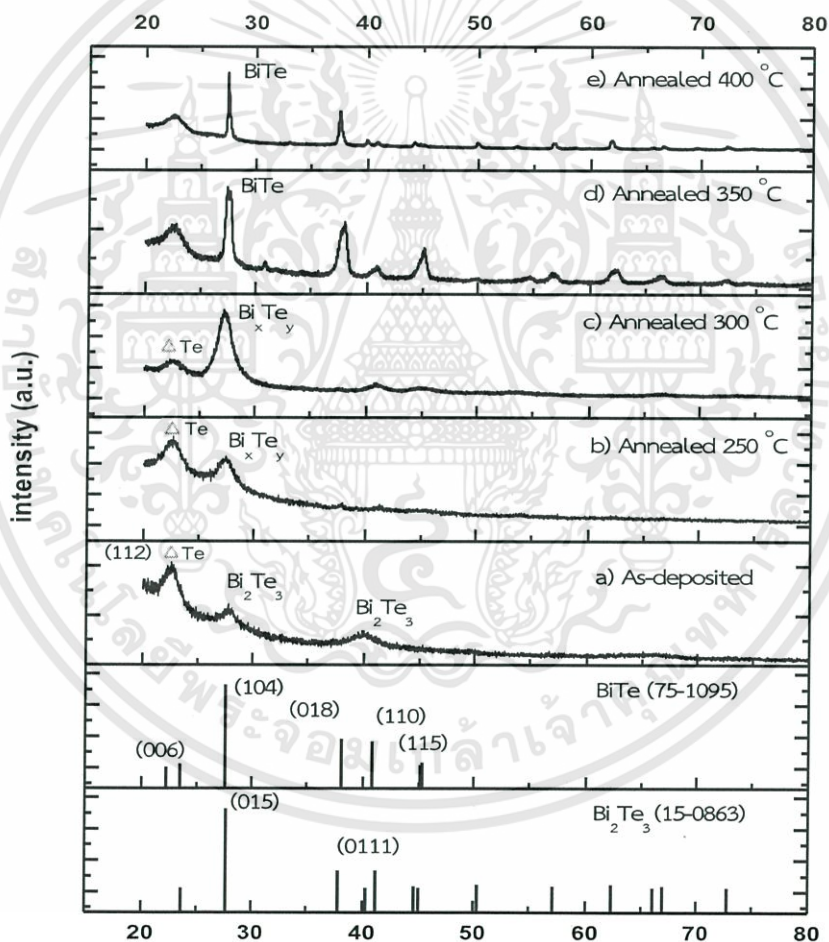


รูปที่ 4.5 ลักษณะโครงสร้างของบิสมัทเทลลูไรด์ [56]

4.1.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)

ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เมื่อพิจารณาการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ได้จากการอบที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.6 โดยรูปที่ 4.6 (a) แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ไม่ผ่านการอบ ระบายของโครงสร้างผลึกที่พบ คือ (015) และ (0111) ตรงกับมุม 2θ เท่ากับ 27.66° และ 40.26° ตามลำดับ โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 15-0863 ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเป็นฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ rhombohedral และพบโครงสร้างของเทลลูเรียมที่ระบาย (112) โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 44-0925 โดยรูปที่ 4.6 (b) และ 4.6 (c) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 250 °C และอบที่อุณหภูมิ 300 °C ตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่าตำแหน่งและความเข้มของพีคเริ่มมีการเปลี่ยนแปลง โดยที่ความเข้มของพีคของโครงสร้างเทลลูเรียมจะมีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าปริมาณอะตอมของเทลลูเรียมมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการอบสูงขึ้น และเมื่อนำฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ไปอบที่อุณหภูมิ 350 °C และอบที่อุณหภูมิ 400 °C (รูปที่ 4.6 (d) และ รูปที่ 4.6 (e)) ระบายของโครงสร้างผลึกที่พบ คือ (006), (104), (018), (110) และ (115) ตรงกับมุม 2θ เท่ากับ 22.20° , 27.61° , 38.07° , 40.77° และ 45.10° ตามลำดับ โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 75-1095 พบว่าเกิดเป็นโครงสร้าง hexagonal BiTe มีระบายที่โดดเด่นคือ (104) แสดงให้เห็นว่ากระบวนการอบจะช่วยเพิ่มโครงสร้าง

ของฟิล์ม ในขณะที่เดียวกัน กระบวนการอบจะทำให้โครงสร้างของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์เปลี่ยนไป โดยฟิล์มบางอบที่อุณหภูมิ 400 °C ความเข้มของพีก จะมีค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ D.H. Kim et al [42] ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยวิธี RF magnetron sputtering ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน (001) โดยใช้เป้าสารเคลือบ Bi และ Te และให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ ตั้งแต่อุณหภูมิ 27 – 320 °C พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 290 °C จะมีโครงสร้างผลึกเป็นฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) มีลักษณะ โครงสร้างเป็นแบบ rhombohedral และเมื่อให้อุณหภูมิแก่วัสดุรองรับมากกว่า 290 °C ตำแหน่ง ของพีกและความเข้มจะเปลี่ยนไป ปริมาณอะตอมของเทลลูเรียมจะลดลง และเปลี่ยนเป็นโครงสร้าง hexagonal (BiTe) ซึ่งสอดคล้องกับผล การวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive Spectroscopy)



20

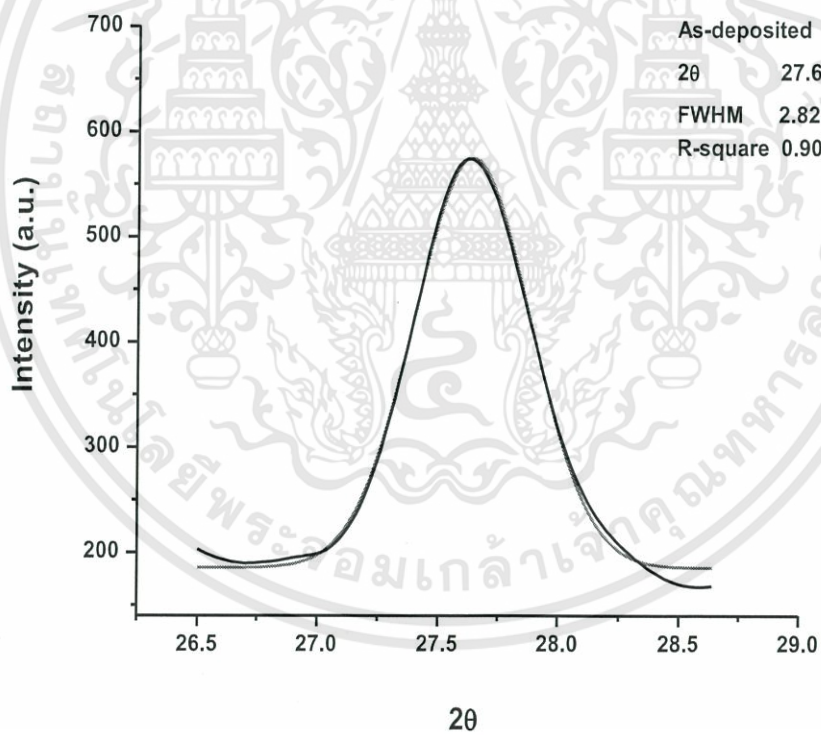
รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ (a) As-deposited (b) 250 °C (c) 300 °C (d) 350 °C (e) 400 °C โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS 15-0863, 75-1095 และ 44-0925)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

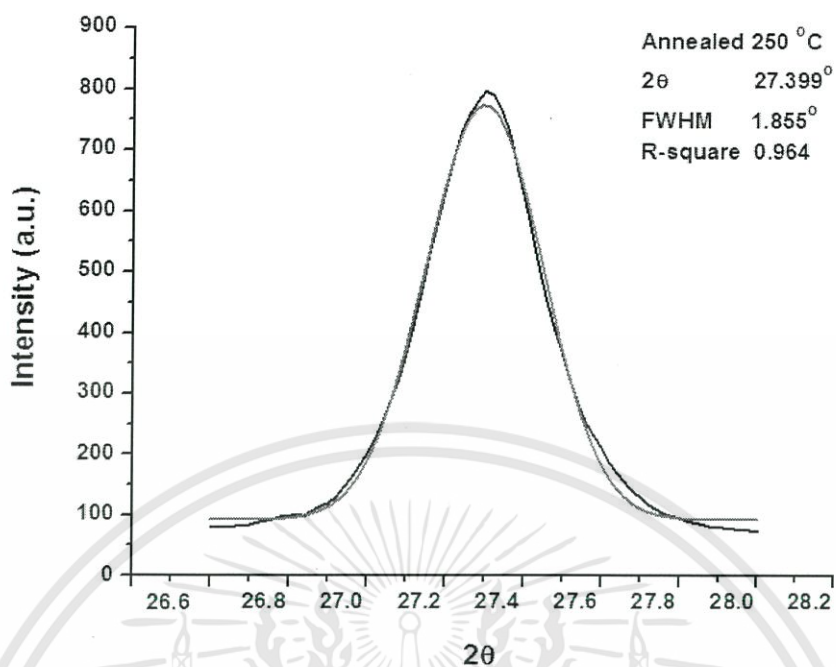
จากผล XRD สามารถคำนวณ หาค่าความกว้างที่ความสูงเป็น 0.5 เท่าของความสูงสูงสุด (Full width at half maximum, FWHM) ซึ่งค่าดังกล่าวสามารถนำมาหาค่า Crystallite size โดยใช้สมการของเชอร์เรอ (Scherrer) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (4.3)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

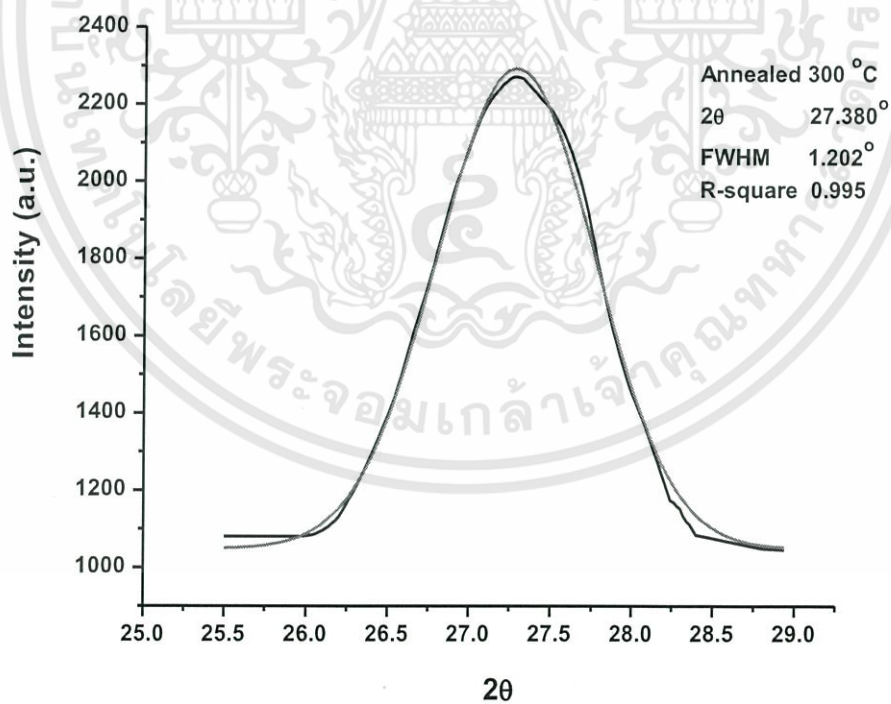
- เมื่อ D คือ Crystallite size (nm)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ $\text{CuK}\alpha$ (0.154 nm)
 β คือ ความกว้างที่กึ่งหนึ่งของพีคที่มีความเข้มสูงสุด (Full width at half maximum, FWHM)
 θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน
 K คือ ค่าคงที่ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1



(a) ฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ที่ไม่ผ่านการอบ

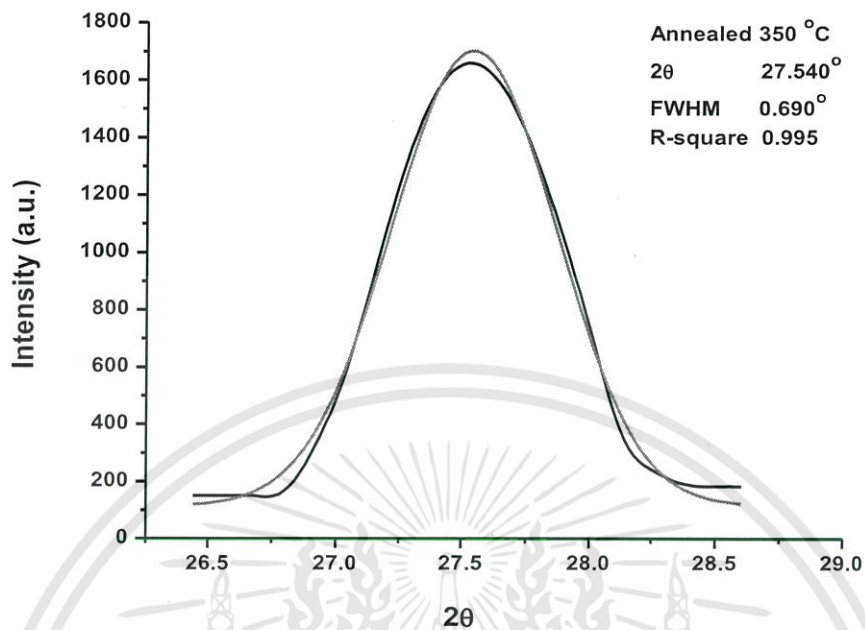


(b) फिल्मบางบิสมัทเซลลูไรต์อบที่อุณหภูมิ 250 °C

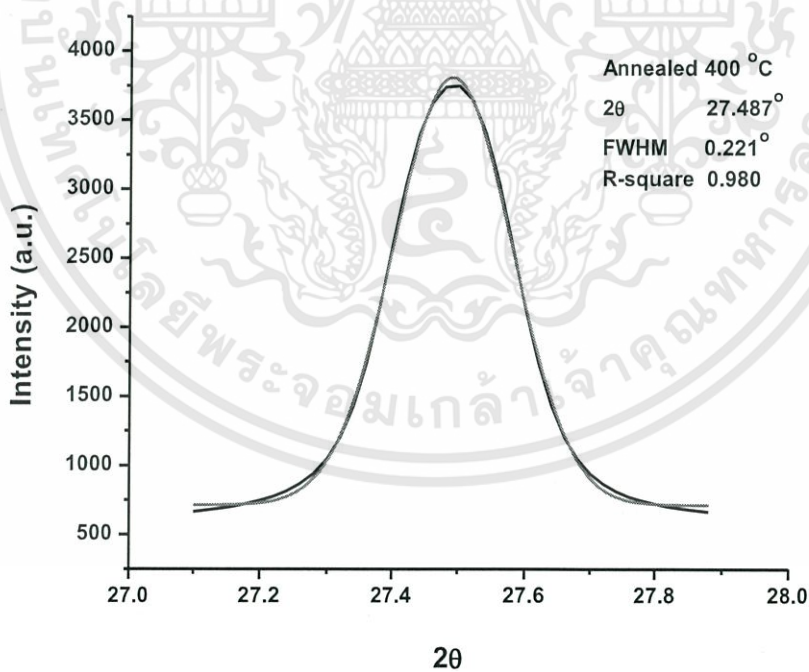


(c) फिल्मบางบิสมัทเซลลูไรต์อบที่อุณหภูมิ 300 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(d) फिल्मบางบิสมัสนเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 350 °C



(e) फिल्मบางบิสมัสนเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C

รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางบิสมัสนเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

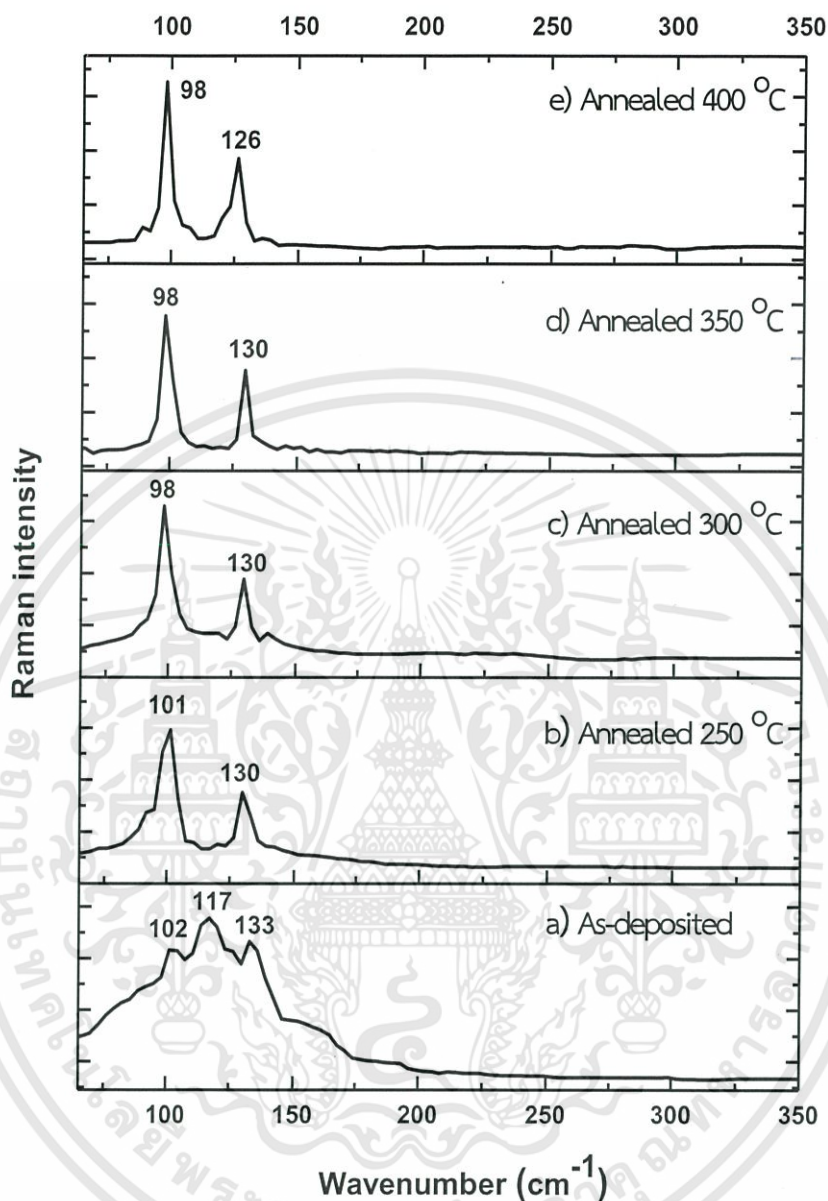
ตารางที่ 4.2 Crystallite size ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ

Annealing Temperature (°C)	2 θ (องศา)	FWHM (องศา)	FWHM (rad)	Crystallite size (nm)
As-deposited	27.639	2.821	0.049	3.221
250	27.399	1.855	0.032	4.892
300	27.380	1.202	0.210	7.555
350	27.540	0.690	0.012	13.213
400	27.487	0.221	0.004	39.635

จากการคำนวณ Crystallite size ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ไม่ผ่านการอบ อบที่อุณหภูมิ 250 °C, 300 °C, 350 °C และ 400 °C ที่ระนาบ (104) ดังตารางที่ 4.2 พบว่า Crystallite size ของฟิล์ม จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.236 – 39.635 nm โดยฟิล์ม บางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C จะมี Crystallite size ใหญ่ที่สุด ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ H.Huang. et al. [45] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ด้วยวิธี RF magnetron sputtering ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นกระจก แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 – 300 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน พบว่าฟิล์มที่นำไปอบจะมีขนาดของผลึก ใหญ่กว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ และจะมีขนาดของผลึกใหญ่ขึ้น โดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 60 - 120 nm

4.1.3 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง ของผลึกโดยใช้ เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ซึ่งให้ลำแสงเดี่ยวที่มีความเข้มสูงจากแหล่งกำเนิดไปยังชิ้นงานแล้วมีการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ทำให้ความถี่ของแสงนั้นเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะแสดงออกมาเป็นความสัมพันธ์ ระหว่างความเข้มของการกระเจิงแบบรามาน (Raman intensity) และเลขคลื่น (Wavenumber) แสดงดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ลำแสงกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 532 nm

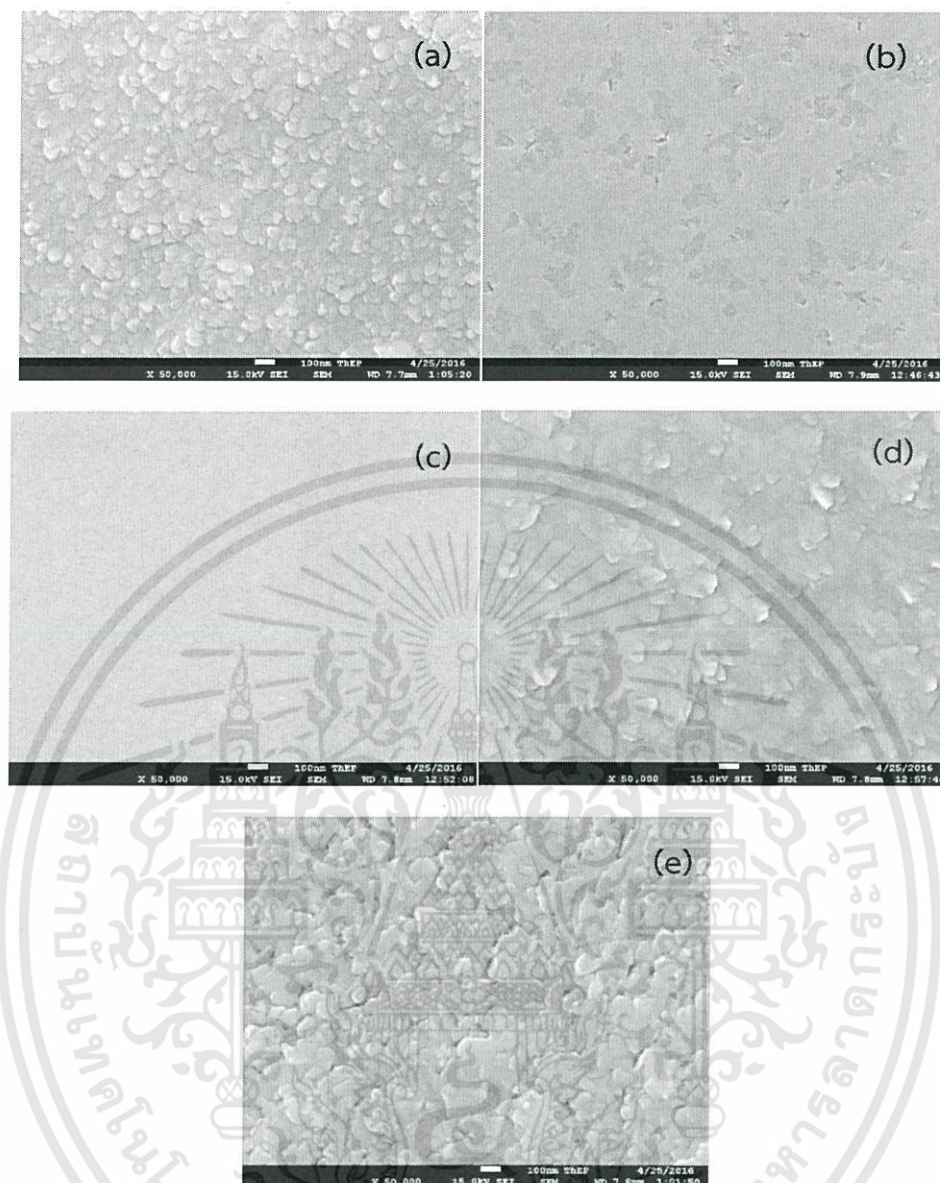
โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ แหล่งกำเนิดแสงแบบเลเซอร์ ซึ่งมีลำแสงกระตุ้นที่มีความยาวคลื่น 532 nm โดยจะคายแสงในช่วงแสงสีเขียว เมื่อวัดการกระเจิงของคลื่นแสงโดยที่เมื่อคลื่นแสงที่มีความถี่เดียว (monochromatic radiation) ชนกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น ก็จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของการสั่น โดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่างๆกัน ซึ่งจะเป็นการเปลี่ยนแปลงอยู่ในรูปแบบเฉพาะของโครงสร้างของสารนั้นๆ พบว่า จากรูปที่ 4.8 a) แสดงรามานสเปกตรัมของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ไม่ผ่านการอบ โดยตำแหน่งของเลขคลื่นที่พบคือ 102 cm^{-1} , 117 cm^{-1} และ 133 cm^{-1}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งตรงกับโครงสร้างของบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) สอดคล้องกับงานวิจัยของ V. Russo et al [57] ได้ทำการเคลือบฟิล์มบาง BiTe ลงบนซิลิกอนด้วยวิธีพัลส์ เลเซอร์ (Pulse Laser Deposition; PLD) และนำไปอบที่อุณหภูมิห้องถึง 480°C ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซฮีเลียม นีออน และ อาร์กอน ที่ความดันแตกต่างกัน เพื่อควบคุมอัตราส่วนของบิสมัทและเทลลูเรียม และศึกษาลักษณะ โครงสร้างของฟิล์มที่เคลือบได้ ซึ่งได้แก่ Bi_2Te_3 , BiTe, และ Bi_4Te_3 โดยใช้เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี พบว่าลักษณะโครงสร้างของฟิล์ม Bi_2Te_3 จะปรากฏเลขคลื่นที่ตำแหน่ง $E_g^1 = 36.5\text{ cm}^{-1}$, $A_{1g}^1 = 62.0\text{ cm}^{-1}$, $E_g^2 = 102.3\text{ cm}^{-1}$ และ $A_{1g}^2 = 134.0\text{ cm}^{-1}$ และรูปที่ 4.8 (b) แสดงรามานสเปกตรัมของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 250°C ตำแหน่งเลขคลื่นที่พบคือ 101 cm^{-1} และ 130 cm^{-1} รูปที่ 4.8 (c) และ 4.8 (d) แสดงรามานสเปกตรัมของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 300°C และ 350°C ตามลำดับ จะปรากฏเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 98 cm^{-1} และ 130 cm^{-1} และรูปที่ 4.8 (e) แสดงรามานสเปกตรัม ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400°C จะปรากฏเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 98 cm^{-1} และ 126 cm^{-1} ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่า ตำแหน่งของเลขคลื่นจะเลื่อนไปทางด้านขวา เมื่ออัตราส่วนของเทลลูไรด์มากขึ้น โดยจากการวิจัยของ V. Russo et al พบว่า หากฟิล์มมีอัตราส่วนของเทลลูเรียมมากขึ้น (Te rich) ตำแหน่งของเลขคลื่นจะเลื่อนไปทางด้านขวา (red shift) นั่นคือจะเลื่อนไปยังตำแหน่งที่มีความยาวคลื่นมากขึ้นหรือมีความถี่น้อยลงนั่นเอง

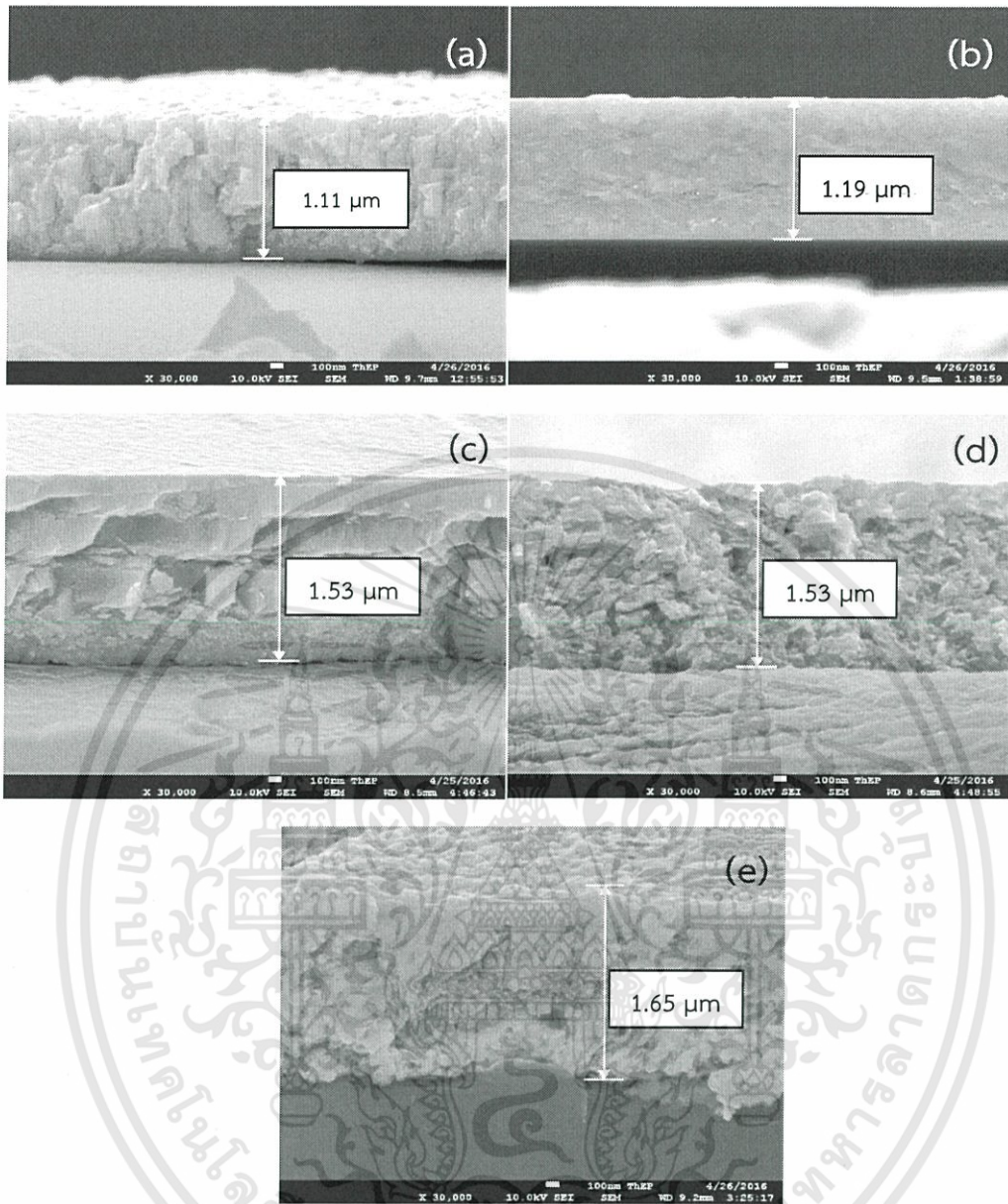
4.1.4 วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความหนา (Field emission scanning electron microscopy)

ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) รุ่น JSM-7001F ด้วยกำลังขยายระดับ 50,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์จากเครื่อง FESEM อบที่อุณหภูมิต่างๆ
(a) As-deposited (b) 250 °C (c) 300 °C (d) 350 °C (e) 400 °C

โดยรูปที่ 4.9 (a), (b), (c), (d) และ (e) แสดงพื้นผิวของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ อบที่ อุณหภูมิ 250 °C, 300 °C, 350 °C และ 400 °C ตามลำดับ จากรูปพบว่าฟิล์ม ที่ไม่ผ่านการอบและอบที่ อุณหภูมิ 250 - 300 °C ลักษณะพื้นผิวจะขรุขระและค่อยๆเรียบขึ้น โดยฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีลักษณะพื้นผิวเรียบที่สุด และเมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้น 350 - 400 °C ลักษณะพื้นผิวจะ ขรุขระมากขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากการระเหยของอะตอมเทลลูเรียม โดยฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 400 °C ผลึกจะแสดงรูปร่างของเกรนแบบหกเหลี่ยมที่ชัดเจน



รูปที่ 4.10 ภาพตัดขวางของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์จากเครื่อง FESEM อบที่อุณหภูมิต่างๆ
(a) As-deposited (b) 250 °C (c) 300 °C (d) 350 °C (e) 400 °C

รูปที่ 4.10 (a), (b), (c), (d) และ (e) แสดงภาพตัดขวางของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ อบที่อุณหภูมิ 250 °C, 300 °C, 350 °C และ 400 °C ตามลำดับ ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มจะมีความหนาอยู่ในช่วง 1.11 μm - 1.65 μm โดยฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบและอบที่อุณหภูมิ 250 - 300 °C จะมีลักษณะความหนาแน่นมากขึ้น และลดลงเมื่ออบที่อุณหภูมิ 350 - 400 °C ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดการระเหยของอะตอมเทลลูริ่มระหว่างกระบวนการอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 วิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties)

ฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ไม่ผ่านการอบ อบที่อุณหภูมิ 250 °C, 300 °C, 350 °C และ 400 °C มีความหนา 1.11 μm , 1.19 μm , 1.53 μm , 1.53 μm และ 1.65 μm ตามลำดับ ถูกนำมาวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง Versalab ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า โดยจ่ายกระแสให้ชิ้นงาน ตั้งแต่ - 0.5 ถึง 0.5 mA และให้สนามแม่เหล็ก 0.55 T ทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง เพื่อหาค่าความหนาแน่นของพาหะแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์โดยใช้เครื่อง Versalab

Annealing Temperature (°C)	Resistivity (ohm.cm)	Conductivity (ohm cm ⁻¹)	Hall Coefficient (cm ³ /c)	Carrier Concentration (/cm ³)	Mobility (cm ² /Vs)
As-deposited	2.094 × 10 ⁻³	4.775 × 10 ²	-1.182 × 10 ⁻²	-5.283 × 10 ²⁰	5.642
	2.096 × 10 ⁻³	4.771 × 10 ²	-1.259 × 10 ⁻²	-4.959 × 10 ²⁰	6.006
	2.097 × 10 ⁻³	4.769 × 10 ²	-1.204 × 10 ⁻²	-5.185 × 10 ²⁰	5.741
Average	2.096 × 10 ⁻³	4.772 × 10 ²	-1.215 × 10 ⁻²	-5.142 × 10 ²⁰	5.796
Uncertainty	0.002 × 10 ⁻³	0.003 × 10 ²	0.039 × 10 ⁻²	0.166 × 10 ²⁰	0.188
250	6.872 × 10 ⁻³	1.455 × 10 ²	-1.766 × 10 ⁻¹	-3.535 × 10 ¹⁹	25.700
	6.879 × 10 ⁻³	1.454 × 10 ²	-1.726 × 10 ⁻¹	-3.617 × 10 ¹⁹	25.090
	6.882 × 10 ⁻³	1.453 × 10 ²	-1.713 × 10 ⁻¹	-3.643 × 10 ¹⁹	24.900
Average	6.878 × 10 ⁻³	1.454 × 10 ²	-1.735 × 10 ⁻¹	-3.598 × 10 ¹⁹	25.230
Uncertainty	0.005 × 10 ⁻³	0.001 × 10 ²	0.028 × 10 ⁻¹	0.056 × 10 ¹⁹	0.418
300	9.084 × 10 ⁻³	1.101 × 10 ²	-2.743 × 10 ⁻¹	-2.276 × 10 ¹⁹	30.190
	9.088 × 10 ⁻³	1.100 × 10 ²	-2.739 × 10 ⁻¹	-2.279 × 10 ¹⁹	30.140
	9.090 × 10 ⁻³	1.100 × 10 ²	-2.761 × 10 ⁻¹	-2.261 × 10 ¹⁹	30.370
Average	9.087 × 10 ⁻³	1.100 × 10 ²	-2.748 × 10 ⁻¹	-2.272 × 10 ¹⁹	30.233
Uncertainty	0.003 × 10 ⁻⁶	0.001 × 10 ²	0.012 × 10 ⁻¹	0.009 × 10 ¹⁶	0.120
350	8.370 × 10 ⁻⁴	1.195 × 10 ³	-2.717 × 10 ⁻²	-2.298 × 10 ²⁰	32.460
	8.356 × 10 ⁻⁴	1.197 × 10 ³	-2.487 × 10 ⁻²	-2.510 × 10 ²⁰	29.760
	8.349 × 10 ⁻⁴	1.198 × 10 ³	-2.523 × 10 ⁻²	-2.475 × 10 ²⁰	30.220
Average	8.358 × 10 ⁻⁴	1.197 × 10 ³	-2.576 × 10 ⁻²	-2.428 × 10 ²⁰	30.813
Uncertainty	0.011 × 10 ⁻⁴	0.002 × 10 ³	0.100 × 10 ⁻²	0.011 × 10 ²⁰	1.440
400	3.086 × 10 ⁻⁴	3.240 × 10 ³	-1.108 × 10 ⁻²	-5.634 × 10 ²⁰	35.900
	3.080 × 10 ⁻⁴	3.247 × 10 ³	-0.808 × 10 ⁻²	-7.730 × 10 ²⁰	26.220
	3.076 × 10 ⁻⁴	3.251 × 10 ³	-1.229 × 10 ⁻²	-5.077 × 10 ²⁰	39.970
Average	3.081 × 10 ⁻⁴	3.246 × 10 ³	-1.048 × 10 ⁻²	-6.147 × 10 ²⁰	34.030
Uncertainty	0.005 × 10 ⁻⁴	0.006 × 10 ³	0.218 × 10 ⁻²	1.399 × 10 ²⁰	7.063

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

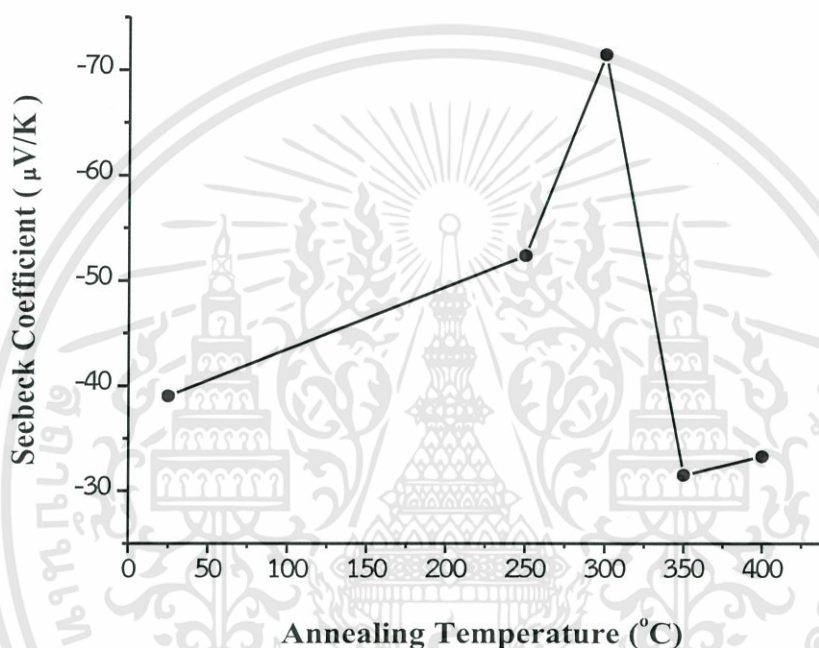
วิเคราะห์ค่าสภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้า โดยใช้ เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ZEM3) แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ โดยวัดที่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C

Annealing Temperature (°C)	Measurement Temperature (°C)	Electrical Conductivity (10^2 ohm.cm^{-1})	Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$)	Power factor (10^{-4} W/mK^2)
As-deposited	57.21	4.77	-39.00	0.73
	101.92	7.24	-46.05	1.53
	149.55	8.17	-54.04	2.39
	196.79	5.85	-66.22	2.57
	244.50	2.12	-70.56	1.06
	291.86	2.07	-70.53	1.03
	57.14	1.45	-52.36	0.40
	101.75	1.41	-72.31	0.74
	149.50	1.47	-73.26	0.79
	196.80	1.57	-74.92	0.88
250	244.52	1.48	-67.79	0.68
	292.04	0.97	-69.17	0.46
	56.77	1.10	-71.41	0.56
	101.63	1.22	-77.88	0.74
	148.88	1.28	-78.09	0.78
	196.53	1.44	-77.28	0.86
	243.62	1.46	-77.61	0.88
	291.21	1.66	-75.14	0.94
	56.95	11.96	-31.51	1.19
	101.92	14.70	-37.68	2.09
350	149.10	16.09	-44.58	3.20
	196.45	18.03	-47.05	3.99
	243.82	20.47	-50.41	5.20
	291.39	23.97	-55.91	7.49
	55.92	32.45	-33.28	3.59
400	101.17	36.15	-36.04	4.69
	149.40	43.50	-41.26	7.41
	196.30	50.19	-45.55	10.41
	243.62	47.49	-48.09	10.99
	291.12	44.50	-50.73	11.45

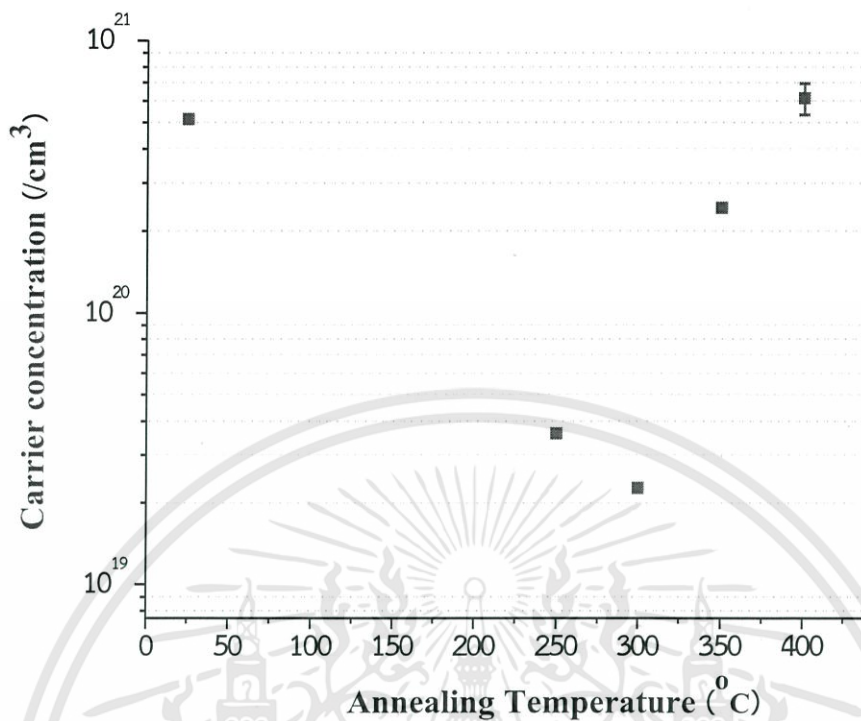
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการวัดความหนาแน่นของพาหะ ค่าสภาพคล่องของพาหะ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้า และค่า แพลคเตอร์กำลังไฟฟ้า ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถแบ่งการวิเคราะห์ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการวัดได้เป็น 2 แบบ คือ 1. วิเคราะห์การวัดที่อุณหภูมิห้อง ได้แก่ วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าความหนาแน่นของพาหะ ค่าสภาพคล่องของพาหะและค่าสภาพการนำไฟฟ้า และ 2. วิเคราะห์การวัดที่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C ได้แก่ วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพการนำไฟฟ้า และค่าแพลคเตอร์กำลังไฟฟ้า ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

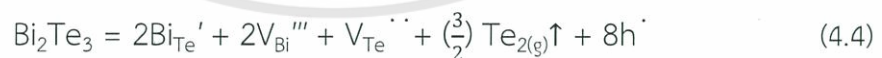


รูปที่ 4.11 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.11 แสดงผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ ทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่าฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากที่สุดเท่ากับ 71.41 μV/K และพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าลดลงเมื่อฟิล์มมีโครงสร้าง BiTe (ฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 350 °C และ 400 °C) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ D.-H Kim et al. [58] ได้เตรียมฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์บนกระจกสไลด์ด้วยวิธี co-sputtering โดยกำหนดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เข้า Bi และ Te จากนั้นนำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 300 - 400 °C ในบรรยากาศของอาร์กอน 10 นาที พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคอยู่ในช่วง 32 - 128.2 μV/K

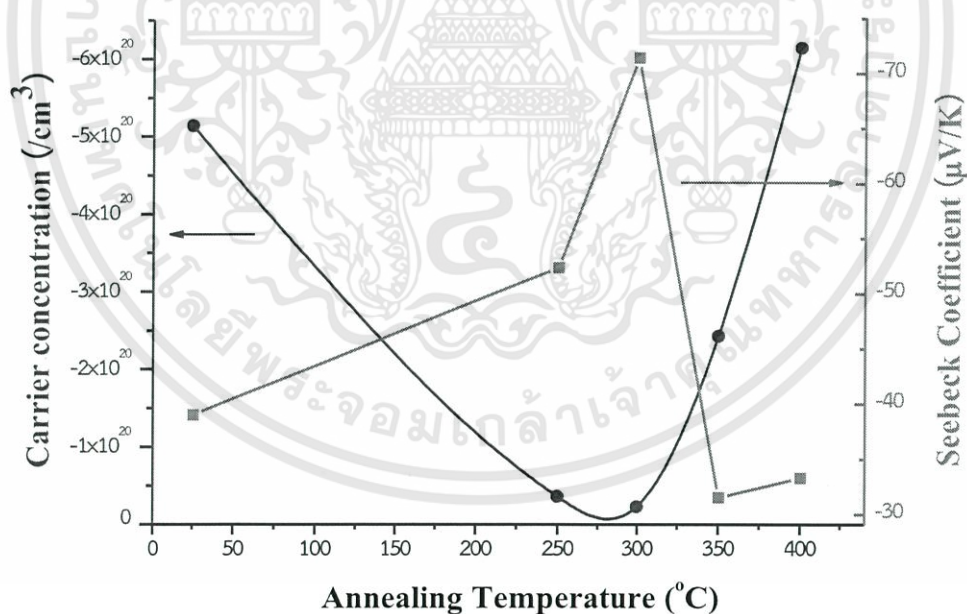


รูปที่ 4.12 ความหนาแน่นของพาหะของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆวัดที่อุณหภูมิห้อง รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ ระหว่างอุณหภูมิที่ใช้ อบกับความหนาแน่นของพาหะพบว่า ฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบและฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 250 - 300 °C ความหนาแน่นของพาหะจะลดลง ซึ่งเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าองค์ประกอบทางเคมีและความไม่สมบูรณ์ของผลึก (crystal defect) จะส่งผลต่อความหนาแน่นของพาหะ จากอัตราส่วน [Bi] : [Te] ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ไม่ผ่านการอบพบว่าปริมาณอะตอมของเทลลูเรียมจะสูงกว่าปริมาณอะตอมของบิสมัท (Te rich) และเมื่ออบที่อุณหภูมิ 250 - 300 °C พบว่าปริมาณอะตอมของเทลลูเรียมจะค่อยๆลดลง (Bi_xTe_y) เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิการอบสูงขึ้น จะทำให้อะตอมของเทลลูเรียมระเหยออกไป จึง ทำให้เกิด Bismuth oxides ซึ่งมาจากการระเหยของ อะตอมเทลลูเรียม ส่งผลให้เกิดที่ว่างของ Te ($V_{Te}^{\cdot\cdot}$) ต่อมาจึงเกิด antisite defects (Bi_{Te}') และ Bi vacancy (V_{Bi}''') โดยอะตอมของ Bi จะเข้ามาแทนที่ในที่ว่างของ Te สามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (4.4)



เมื่อ h^{\cdot} หมายถึง โฮลที่ได้ออกมา และ \uparrow หมายถึง เทลลูเรียมที่ระเหย จากสมการเราจะเห็นได้ว่าโฮลเกิดจากการระเหยของ Te และความหนาแน่นของพาหะของบิสมัทเทลลูไรด์ชนิดเอ็น (N-type) จะลดลงได้โดยการให้โฮลเข้ามาแทนที่ ดังนั้นความหนาแน่นของพาหะจะลดลงได้จากการระเหยของอะตอมเทลลูเรียม โดยความหนาแน่นของพาหะจะมีค่าลดลงจาก $5.14 \times 10^{20} - 2.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ โดยฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีความหนาแน่นของพาหะน้อยสุด เท่ากับ $2.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ และเมื่อทำการอบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 350 - 400 °C พบว่าความหนาแน่นของพาหะจะมีค่าเพิ่มขึ้น $2.43 \times 10^{20} - 6.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างผลึก

ของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 350 °C และ 400 °C เปลี่ยนไป ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ hexagonal BiTe โดยสามารถยืนยันได้จากการ วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และรามานสเปกโทรสโกปี ของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ โดยอัตราส่วนของ [Bi] : [Te] และโครงสร้างของฟิล์มที่นำไปอบที่อุณหภูมิ 350 °C และ 400 °C จะมีอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับ BiTe ซึ่งจากงานวิจัยของ O. Caha et.al. [59] ได้ทำการปลูกผลึกบิสมีเทลลูไรด์ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นแบเรียมฟลูไรด์ BaF₂ (111) ด้วยวิธี Molecular Beam Epitaxial โดยใช้ Bi₂Te₃ และ Te เป็นแหล่งกำเนิด เพื่อศึกษา ลักษณะโครงสร้างของผลึก Bi₂Te₃ และ BiTe กับวัสดุรองรับ จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าพบว่าสารตัวอย่างที่เป็น BiTe จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระ (free carrier concentration) มากกว่าสารตัวอย่างที่มีองค์ประกอบของโครงสร้างเป็น Bi₂Te₃ มากถึง 20 เท่า โดยความแตกต่างของความหนาแน่นของพาหะที่มากกว่าระหว่าง Bi₂Te₃ และ BiTe นี้สามารถยืนยันได้จากการวัด DC conductivity และ Hall conductivities ด้วยวิธี Van der Pauw จากการวัดด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์พบว่า เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) มีความหนาแน่นของพาหะเท่ากับ $7 \pm 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ และจากงานวิจัยของ J.-H. Kim. et.al [60] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง Bi₂Te₃ และ Sb₂Te₃ ด้วยวิธี Co-Evaporation แล้วนำไปอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 200 - 400 °C เป็นเวลา 20 นาที พบว่าปริมาณความหนาแน่นของพาหะอยู่ในช่วง -1.1×10^{20} ถึง $-2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัย นี้เท่ากับ $-5.14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ วัดที่อุณหภูมิห้อง



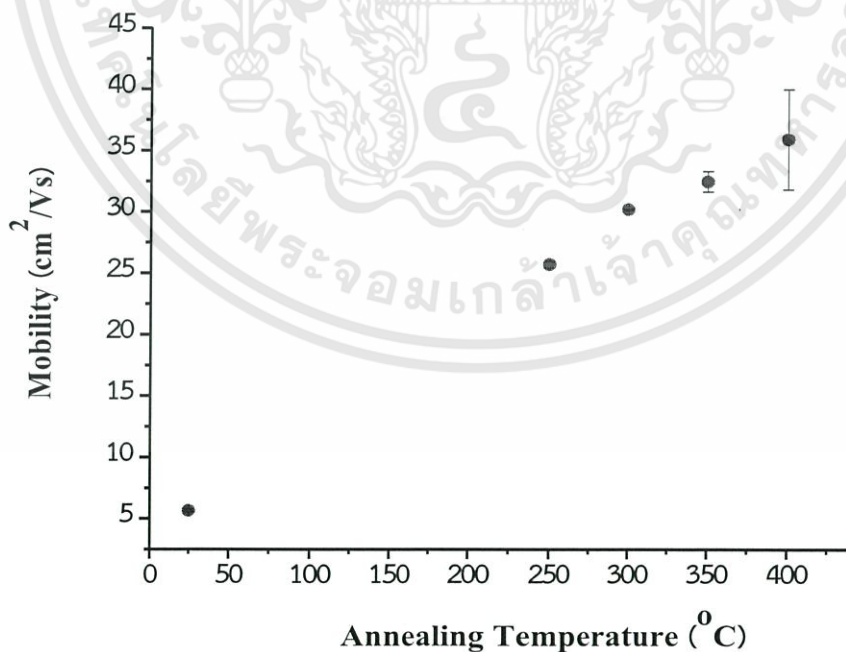
รูปที่ 4.13 ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมีเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของพาหะและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรต์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ วัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงในขณะที่ความหนาแน่นของพาหะจะมากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (4.5)

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} (1 + R) \quad (4.5)$$

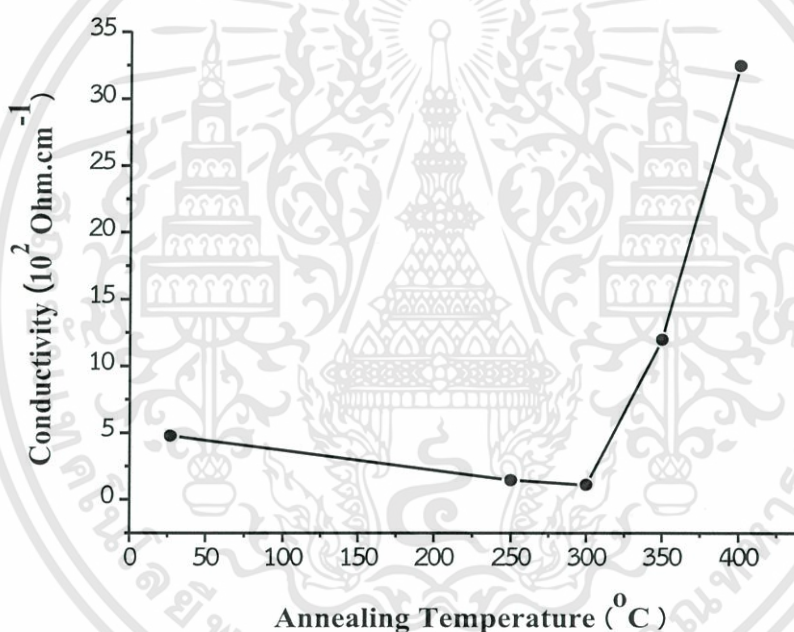
- เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค
 k_B คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์
 h คือ ค่าคงที่พลังค์
 m^* คือ มวลประสิทธิผลของพาหะ
 n คือ ความหนาแน่นของพาหะ
 R คือ ฟังก์ชันระยะการกระเจิง

จากสมการ (4.5) จะเห็นได้ว่า $S \propto n^{-2/3}$ หมายความว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับปริมาณความหนาแน่นของพาหะ (carrier concentration) โดยฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรต์อบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุด เท่ากับ 71.4 $\mu\text{V/K}$ เนื่องจากมีปริมาณความหนาแน่นของพาหะน้อยที่สุด เท่ากับ $-2.27 \times 10^{19} / \text{cm}^3$



รูปที่ 4.14 ค่าสภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรต์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 4.14 แสดงค่าสภาพคล่องของพาหะของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบรมที่อุณหภูมิต่างๆวัดที่อุณหภูมิห้อง โดยค่าสภาพคล่องของพาหะ จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจาก crystallite size ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลทำให้ พาหะอิสระ เกิดการเคลื่อนที่ได้ในระยะทางที่มากขึ้น และเกิดการกระเจิงที่ขอบเกรนน้อยลง หรือลดขอบเขตการกระเจิงของพาหะ [61] โดยฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C จะมีค่าสภาพคล่องของพาหะมากที่สุดเป็น 34.03 cm²/Vs ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Z.-h. Zheng et al. [62] ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง Bi₂Te₃ ลงบนกระจก ด้วยวิธี ion beam sputter โดยใช้เป้าสารเคลือบ Bi (99.99%) และ Te (99.99%) แล้วนำไปอบในห้องเคลือบสุญญากาศที่ความดันต่ำกว่า 8 × 10⁻⁴ Pa โดยอบที่อุณหภูมิ 100, 200, 300 และ 400 °C ตามลำดับ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อนำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้เครื่อง Hall measurement พบว่าค่าสภาพคล่องของพาหะอยู่ในช่วง 1.00 – 32.00 cm²/Vs



รูปที่ 4.15 สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบรมที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.15 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบรมที่อุณหภูมิต่างๆ ทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่าฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าน้อยที่สุดเท่ากับ 1.10 × 10² ohm.cm⁻¹ ในขณะที่ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C จะมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าดีที่สุด ซึ่งสิ่งที่มีอิทธิพลหรือกำหนดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ คือความหนาแน่นของพาหะ (carrier concentration) และค่าสภาพคล่องตัวของพาหะ (mobility) แสดงดังสมการที่ (4.6)

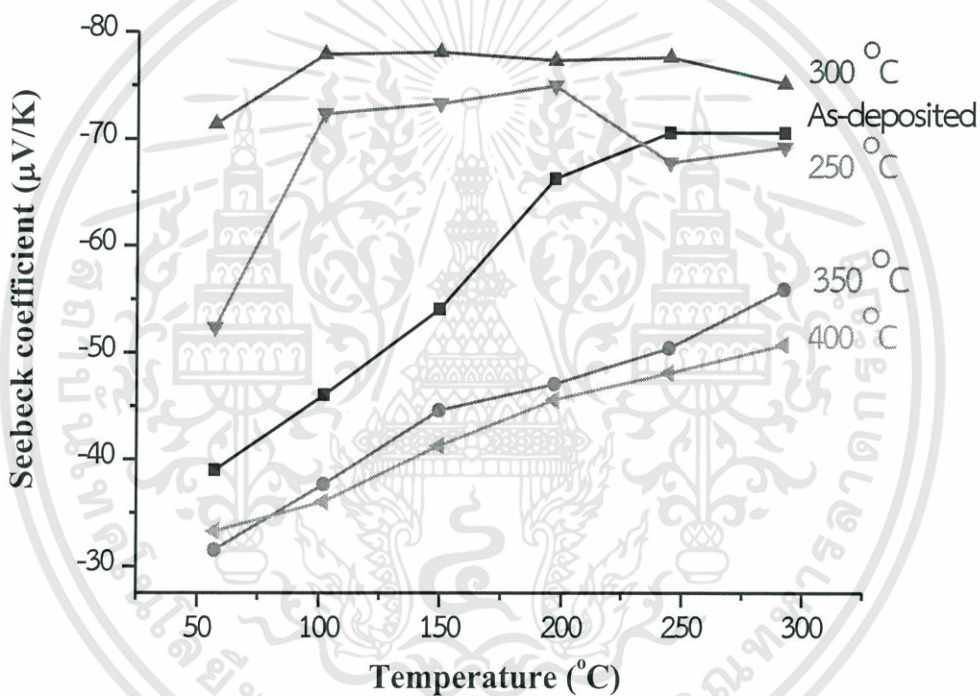
$$\sigma = nq\mu \tag{4.6}$$

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

q คือ ประจุของอิเล็กตรอน (C)

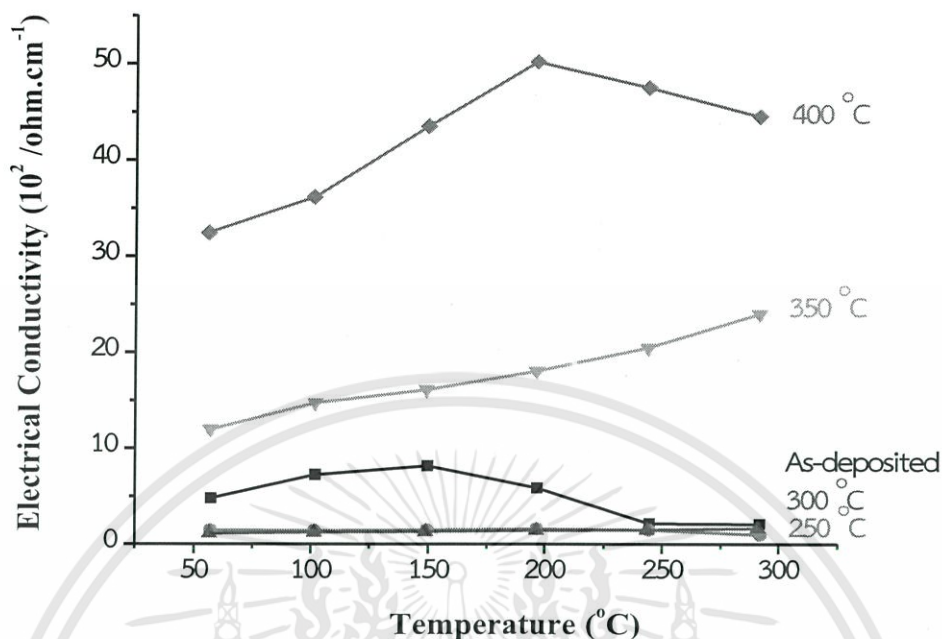
μ คือ สภาพคล่องของพาหะ (cm^2/Vs)

ดังนั้นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดี จึงควรมีอิเล็กตรอนที่นำไฟฟ้าได้จำนวนมาก (n) และมีความคล่องตัวในการวิ่งได้ดี ซึ่งจากรูปที่ 4.15 พบว่าฟิล์มบางบิสเมสเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิ 400°C จะมีความหนาแน่นของพาหะและ ค่าสภาพคล่องของพาหะมากที่สุด ส่งผลให้มีค่าสภาพการนำไฟฟ้ามากที่สุดเท่ากับ $32.45 \times 10^2 \text{ ohm.cm}^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิห้อง



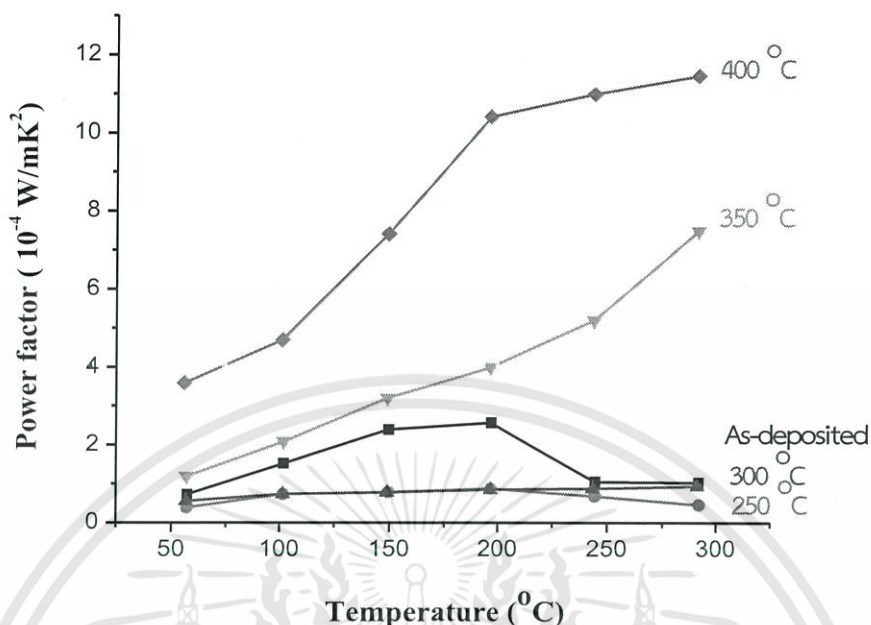
รูปที่ 4.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสเมสเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 4.16 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสเมสเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 300°C พบว่าทุกช่วงอุณหภูมิค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงค่าเป็นลบ ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นโดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นอิเล็กตรอน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะค่อยๆเพิ่มขึ้น โดยสามารถอธิบายได้ดังสมการ ที่ (4.5) จากสมการจะเห็นได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงมีค่าสูงขึ้น



รูปที่ 4.17 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัสเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.17 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัสเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การนำไฟฟ้าจะมีแนวโน้มที่ดีขึ้น เนื่องจากความเป็นผลึกของฟิล์มที่สูงขึ้น (ตารางที่ 4.2) โดยที่สภาพนำไฟฟ้าเกิดจากการที่อิเล็กตรอนชนกับอะตอมของผลึก เมื่อความเป็นผลึกของฟิล์มสูงขึ้น จะทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนถูกกีดขวางน้อยลง ส่งผลให้มีการนำไฟฟ้าได้ดี จากรูปที่ 4.17 จะพบว่าฟิล์มบางบิสมัสเทลลูไรด์อบที่ 400 °C มีค่าสภาพนำไฟฟ้ามากที่สุด เท่ากับ $44.50 \times 10^2 \Omega\text{cm}^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิ 300 °C และฟิล์มบางบิสมัสเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 350 °C จะมีค่าสภาพนำไฟฟ้าเท่ากับ $23.97 \times 10^2 \Omega\text{cm}^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิ 300 °C ในขณะที่ฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 250 - 300 °C และฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ จะมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วงไม่เกิน $8.17 \times 10^2 \Omega\text{cm}^{-1}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ H. Huang, et al. [45] เมื่อทำการอบฟิล์มบางบิสมัสเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 100-300 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์มบางบิสมัสเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิสูงสุด (300 °C) มีค่าสภาพนำไฟฟ้าดีที่สุด เท่ากับ $7.10 \times 10^2 \Omega\text{cm}^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิห้อง



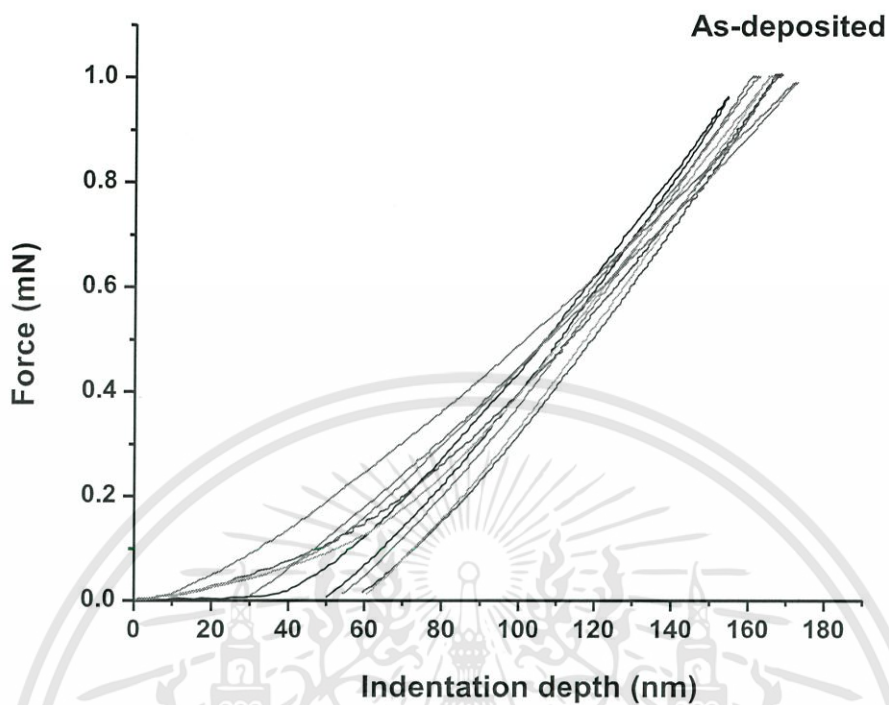
รูปที่ 4.18 ค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.18 แสดงค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้า (PF) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 300 °C พบว่าฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุด คือ $11.45 \times 10^{-4} \text{ W/m}^2 \text{ K}^2$ ที่อุณหภูมิ 300 °C และฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 350 °C จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เท่ากับ $7.49 \times 10^{-4} \text{ W/m}^2 \text{ K}^2$ ที่อุณหภูมิ 300 °C ในขณะที่ฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 250-300 °C และฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ อยู่ในช่วงไม่เกิน $2.57 \times 10^{-4} \text{ W/m}^2 \text{ K}^2$ วัดที่อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ H. Huang, et al. [45] เมื่ออบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 300 °C มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ $4 \times 10^{-4} \text{ W/m}^2 \text{ K}^2$ วัดที่อุณหภูมิห้อง

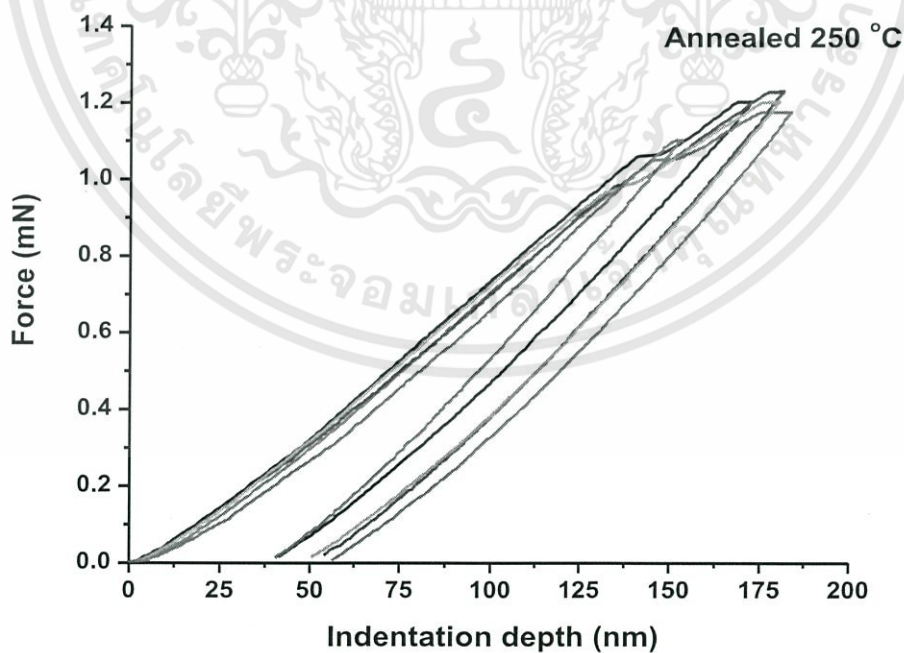
4.3 วิเคราะห์สมบัติกล (Mechanical properties)

ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่ อุณหภูมิต่างๆถูกนำไปวิเคราะห์ สมบัติเชิงกล โดยการทดสอบความแข็งของฟิล์ม เพื่อหาค่าความแข็งและค่าโมดูลัสของยังโดยใช้ เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน (Nano-indentation hardness test) ซึ่งหัวกดที่ใช้ทำการทดสอบจะมีลักษณะเป็นรูปทรงพีระมิดสามเหลี่ยม Berkovich เมื่อเริ่มทำการทดสอบจะป้อนแรงที่ใช้สำหรับการกดด้วยอัตราการกด (Loading rate) 2.40 mN/min จนกระทั่งถึงจุดที่กำหนดคือ 1.40 mN เมื่อป้อนแรงดัน ถึงจุดที่กำหนดจะกดค้างไว้ 10 วินาที จากนั้นจะ ถอนแรงกด (Unloading rate) ด้วยอัตราเร็วที่คงที่ที่ 2.40 mN/min จนถึง 0 N โดยในการทดสอบจะทำการวัดทั้งหมด 5 จุด ซึ่งแต่ละจุดต้องมีระยะห่างจากรอยกดเดิมมากกว่า 10 เท่าของขนาดรอยกด ซึ่งจะแสดงรายละเอียดดังตารางที่ 4.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

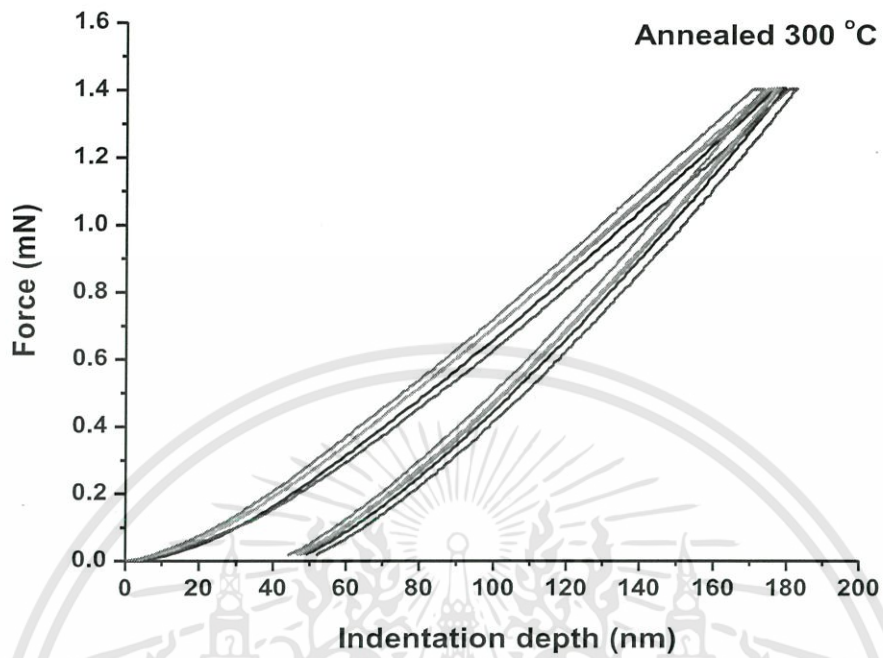


(a) फिल्मบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ไม่ผ่านการอบ

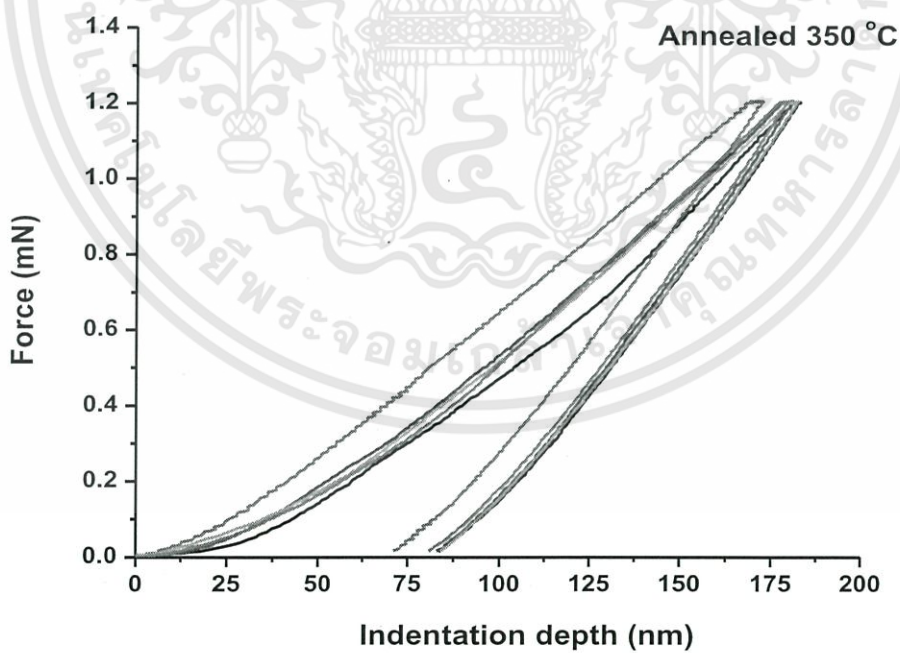


(b) फिल्मบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 250 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

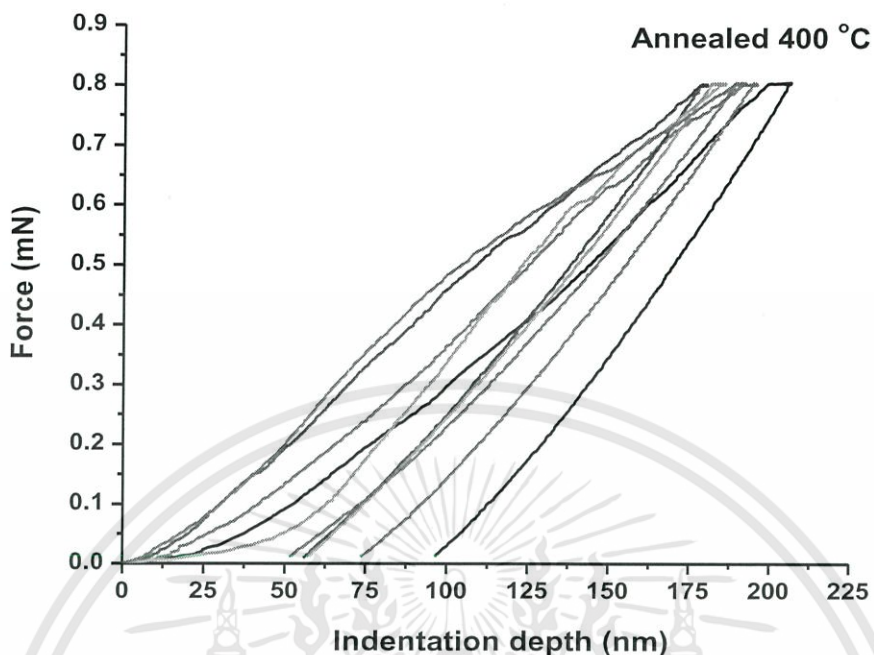


(c) फिल्मबान्गबिसमसतेल्लुไรदोबतुओण्हग्मि 300 °C



(d) फिल्मबान्गबिसमसतेल्लुไรदोबतुओण्हग्मि 350 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(e) फिल्मบางบิสมัทเทलลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C

รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดกับความลึกของหัวกดของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4.5 ผลการวัดค่าความแข็งและค่ามอดูลัสของยังของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ

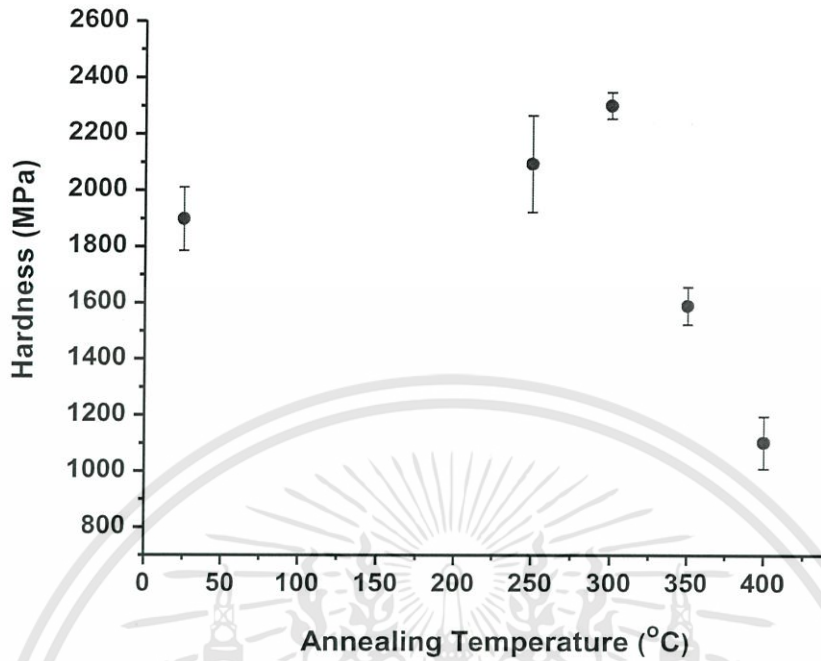
Annealing Temperature (°C)	As-deposited	250	300	350	400
HIT (MPa)	1955.856	2325.590	2279.498	1535.553	829.475
	1815.601	1710.018	2344.766	1826.720	1006.202
	1659.411	1970.458	2153.035	1523.746	1285.562
	1800.683	1904.632	2319.787	1517.485	1243.833
	2256.702	2557.933	2405.004	1544.123	1147.151
Mean	1897.650	2093.726	2300.418	1589.526	1102.445
Std Dev	226.494	341.845	94.127	132.996	186.612
Median	1815.601	1970.458	2319.787	1535.553	1147.151

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

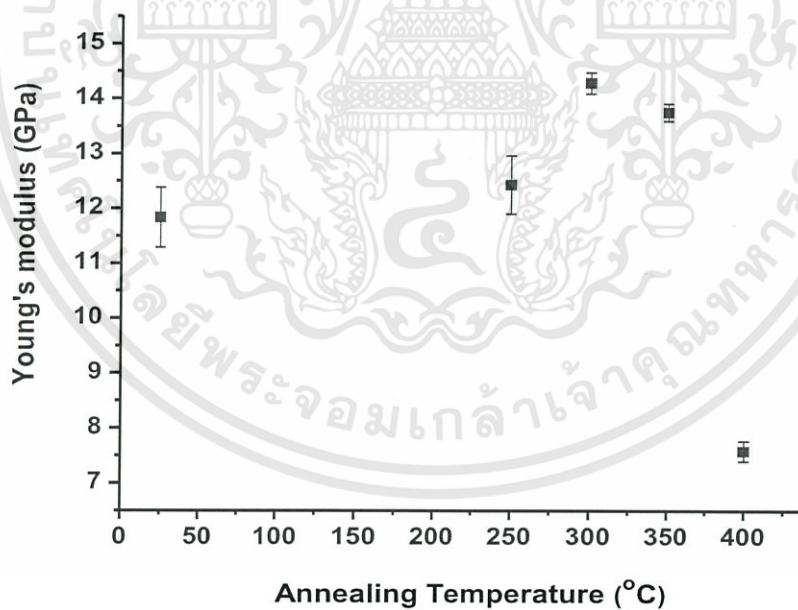
ตารางที่ 4.5 ผลการวัดค่าความแข็งและค่าโมดูลัสของยังของฟิล์มบางบิสมีท์เทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ (ต่อ)

Annealing Temperature (°C)	As-deposited	250	300	350	400
EIT (GPa)	12.707	12.481	14.147	13.429	7.291
	12.474	11.483	14.221	14.235	7.401
	11.907	12.060	13.810	13.727	8.104
	12.114	11.914	14.373	13.532	7.835
	9.968	14.214	14.869	13.819	7.279
Mean	11.834	12.430	14.284	13.749	7.582
Std Dev	1.088	1.059	0.386	0.313	0.369
Median	12.114	12.060	14.221	13.727	7.401
Er (GPa)	13.327	13.092	14.817	14.075	7.684
	13.085	12.057	14.895	14.909	7.800
	12.497	12.656	14.469	14.384	8.535
	12.712	12.504	15.051	14.182	8.254
	10.480	14.887	15.563	14.479	7.673
Mean	12.420	13.039	14.959	14.405	7.989
Std Dev	1.131	1.097	0.399	0.324	0.386
Median	12.712	12.656	14.895	14.384	7.800

จากรูปที่ 4.19 ผลที่ได้ถูกนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างแรงกด (Force) และค่าความลึกของรอยกด (indentation depth) เพื่อนำไปหาค่าความแข็งของชิ้นงาน ซึ่งคำนวณได้จากแรงกดต่อพื้นที่หน้าตัดของรอยกด อีกทั้งยังสามารถนำมาคำนวณหาค่าโมดูลัสของยังซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างกราฟขณะถอนหัวกดในขณะที่มีแรงกดสูงสุด เมื่อนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งและค่าโมดูลัสของยังจะแสดงได้ดังรูปที่ 4.20 และรูปที่ 4.21 ตามลำดับ



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งของฟิล์มบางบิสเมสเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสของยังของฟิล์มบางบิสเมสเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.20 และรูปที่ 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความแข็ง และค่าโมดูลัสของยัง ของฟิล์มบาง บิสมัทเทลลูไรด์ของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบและอบที่อุณหภูมิ 250 - 400 °C วัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่า เมื่อนำค่าความแข็ง และค่าโมดูลัสของยัง มาวิเคราะห์ ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่อบ พบว่าค่า ความแข็งของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบและอบที่อุณหภูมิ 250 - 300 °C จะมีค่าความแข็งเพิ่มขึ้น จาก 1897.650 - 2300.418 MPa ในขณะที่ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิ 350 - 400 °C จะมี ค่าความแข็งลดลง ซึ่งสามารถอธิบายได้จากภาพตัดขวางของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) พบว่าลักษณะความหนาแน่นของตัวฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ จะมีความหนาแน่นมากและมากขึ้นเมื่ออบที่อุณหภูมิ 250 - 300 °C โดยฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีความหนาแน่นมากที่สุด และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการอบเป็น 350 - 400 °C ลักษณะความหนาแน่นของตัวฟิล์มจะลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแข็ง ที่ได้ทำการทดสอบ ในทำนองเดียวกันถ้าวัสดุมีค่าโมดูลัสของยังมากหรือก็คือวัสดุ นั้นมีค่าโมดูลัสความ ยืดหยุ่นสูง ก็ จะสามารถทนต่อแรงกระทำ ภายนอก ได้มากและเสียรูปร่างเดิมได้ยากกว่าวัสดุที่มีค่า โมดูลัสของยังน้อย ซึ่งจากการทดสอบพบว่าค่าโมดูลัสของยังของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่ อุณหภูมิ 300 °C จะมีค่าโมดูลัสของยังมากที่สุด คือ 14.284 GPa โดยจะสอดคล้องกับค่าความแข็ง ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 300 °C ที่มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 2300.418 MPa ซึ่งจะมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัย Harrison, S.E. [63] พบว่าการเตรียมฟิล์มโดยวิธีสปีดเทอริง จะมีค่าความแข็ง อยู่ในช่วง 1460 - 2910 MPa อีกทั้งยังพบว่า การเตรียมฟิล์มโดยวิธีสปีดเทอริง ฟิล์มที่ได้จะมีค่าความ แข็งน้อยกว่าการเตรียมด้วยวิธีการเคลือบแบบพัลส์เลเซอร์ (Pulse laser depositor) ซึ่งมีค่าความ แข็งเท่ากับ 4020 MPa

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ด้วยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ลงบนโพลีอิมมิต (PI) เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบต่อสมบัติเชิง โครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง Bi_xTe_y โดยควบคุมความดัน 1.3×10^{-2} mbar แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 250 °C, 300 °C, 350 °C และ 400 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชม. จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นที่กล่าวมานั้นสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

- 1) ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง พบว่ากระบวนการอบจะช่วยเพิ่ม โครงผลึกของฟิล์ม ในขณะที่เดียวกัน กระบวนการอบจะทำให้โครงสร้างของฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ เปลี่ยนไป โดยเปลี่ยนจาก Bi_2Te_3 เป็น BiTe
- 2) ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการอบจะส่งผลต่อ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าเพิ่มขึ้น มีค่าความหนาแน่น ของพาหะลดลงเมื่ออบที่อุณหภูมิ 250 - 300 °C และเพิ่มขึ้นเมื่ออบที่อุณหภูมิ 350 - 400 °C เนื่องจากโครงสร้างของฟิล์มมีอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับ BiTe ซึ่งมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระ มากกว่าโครงสร้าง Bi_2Te_3 มีค่าสภาพคล่องของพาหะเพิ่มขึ้นเนื่องจาก crystallite size ที่ใหญ่ขึ้น มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นและค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้ามีค่าสูงสุดเมื่ออบที่อุณหภูมิ 400 °C เท่ากับ 11.45×10^{-4} W/m K² วัดที่อุณหภูมิ 300 °C
- 3) ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกล ของฟิล์มบางพบว่าความแข็งของฟิล์มบาง จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีค่าความแข็งมากที่สุดคือ 2300.42 MPa และ ลดลงเมื่ออบที่อุณหภูมิ 350 - 400 °C

5.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงฟิล์มบางบิสมีสเทลลูไรด์ เคลือบด้วย วิธีอาร์เอฟ แมกนีตรอนสปัตเตอริง ลงบน โพลีอิมมิต โดยใช้ความดัน 1.3×10^{-2} mbar เพื่อให้โครงสร้างของบิสมีสเทลลูไรด์มีอัตราส่วน [Bi] : [Te] เป็น 2 : 3 ควรนำไปอบที่ช่วงอุณหภูมิน้อยกว่า 250 °C

อ้างอิง

- [1] Rowe, D.M. 1999. "Thermoelectric an environmentally-friendly source of electrical power." *Renewable Energy*. 16 : 1251-1256.
- [2] Lon, E.B. 2008. "Generating power and recovering waste heat with thermoelectric systems." *Science*. 321 : 1457-1461.
- [3] Kryotherm. 1998. **Thermoelectric modules**. [online]. Available : <http://www.kryotherm.ru>
- [4] Nano electronics and energy device lab. 2015. **Thermoelectric Generator**. [online]. Available : <https://need.kaist.ac.kr/?mid=Research03>
- [5] Zhao, L. D., Zhang, B. P., Li, J. F., Zhang, H. L. and Liu, W. S. 2008. "Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi₂Te₃ prepared by spark plasma sintering." *Solid State Sciences*. 10(5) : 651-658.
- [6] Heremans, J.P. 2005. "Low-dimensional Thermoelectricity." *Acta physica polonica*. A 108 : 609-634
- [7] Goldsmid, H. 2014. "Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation." *Materials*. 7(4) : 2577-2592.
- [8] Goldsmid, H.J. 1964. **Thermoelectric Refrigeration**. Newyork : Plenum.
- [9] Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S. 1993. "Effect of quantum well-structure on the thermoelectric figure of merit." *Physical Review*. B47 : 12727-12731.
- [10] Cai, Z.-k., Fan, P., Zheng, Z.-h., Liu, P.-j., Chen, T.-b., Cai, X.-m., and Zhang, D.-p. 2013. "Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of annealed N-type bismuth telluride thin film." *Applied Surface Science*. 280 : 225-228.
- [11] Jian, S.-R., Tasi, C.-H., Huang, S.-Y. and Luo, C.-W. 2015. "Nanoindentation pop-in effects of Bi₂Te₃ thermoelectric thin films". *Journal of Alloys and Compound*. 622 : 601-605.
- [12] Tasi, C.-H., Tseng, Y.-C., Jian, S.-R., Liao, Y.-Y., Lin, C.-M., Yang, P.-F., and Juang, J.-Y. 2015. "Nanomechanical properties of Bi₂Te₃ thin films by nanoindentation." *Journal of Alloys and Compounds*. 619 : 834-838.
- [13] Goncalves, L.M., Couto, C., Alpuim, P., Rowe, D.M., and Correia, J.H. 2006. "Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ Thin Films." *Materials Science*. 2006 (514-516) : 156-160
- [14] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. **เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก**. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

อ้างอิง (ต่อ)

- [15] Electropaedia. 2005. Seebeck and Peltier Effect Thermocouples. [online]. Available : <http://www.mpoweruk.com/semiconductors.htm>
- [16] Idtechex. 2012. The Seebeck or Peltier effects. [online]. Available : <http://www.idtechex.com/research/articles/thermoelectric-generators-a-750-million-market-by-2022-00004631.asp>
- [17] Laird. 2016. Thermoelectric modules. [online]. Available : <http://www.lairdtech.com/product-categories/thermal-management/thermoelectric-modules>
- [18] Wikimedia commons. 2013. Peltierelement. [online]. Available : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Peltierelement.png>
- [19] โครงสร้างของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [online]. Available : <http://km.signalschool.net/wp-content/uploads/2015/01/ch2.pdf>
- [20] แจ็ค พี. ฮอลแมน. 2545. การถ่ายเทความร้อน. แปลจาก Heat Transfer. โดย ธนาคม สุนทรชัยนาคแสง. กรุงเทพฯ : McGraw Hill Education.
- [21] Runyan, W.R., 1975. In Semiconductor Measurements and Instrumentation. New York : McGraw-Hill
- [22] Hall, E.H. 1879. "On a new action of the magnet on electric currents." *American Journal of mathematics*. 2 : 287-292.
- [23] Wasa, K. and Hayakawa. 1992. Handbook of sputter deposition technology. New Jersey : Noyes Publications.
- [24] Munz, W.D. 1991. "The Unbalanced Magnetron : Current Status of Development." *Surface and Coating Technology*. 48 : 81-94.
- [25] Rickerby, D.S., and Matthews, A. 1991. Advanced Surface Coatings : a Handbook of Surface Engineering. New York : Chapman and Hall.
- [26] ณัฐพันธุ์ ศุภกา. 2006. "ไซปรีศนาโนเทคโนโลยี." [online]. Available : <http://www.vcharkam.com/varticle/324>
- [27] ศรัญญา พรหมโคตร. 2557. เทคโนโลยีนาโนประกอบ. พิมพ์ครั้งที่ 1. ขอนแก่น : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [28] วีระพงษ์ พวงมะลิ. 2557. นาโนฟิลิกส์. กรุงเทพฯ : McGraw Hill Education.
- [29] แหลมทอง เหล่าคงถาวร และสุพจน์ ศรีนิล. 2553. วัสดุวิศวกรรมก่อสร้าง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : หจก. มิน เซอร์วิส ซัพพลาย.
- [30] Cox, P.A. 2010. Transition metal oxides : an introduction to their electronic structure and properties. Oxford : Clarendon Press

อ้างอิง (ต่อ)

- [31] Navratil, J., Stary, Z., Plechaoek, T., and Mater, R.B. 1996. 31 : 1559-1566
- [32] Miller, G.R. and Li, C.Y. 1965. "Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements." *Journal of Physics and Chemistry of Solid.* 26 : 173-177.
- [33] KS Analytical systems. 2010. XRD Instrumentation. [online]. Available : <http://ksanalytical.com/xrd-instrumentation>
- [34] ปิยะเนตร จันทร์ธีระติกุล. 2553. การวิเคราะห์ทางเคมีด้วยสเปกโทรสโกปี. พิมพ์ครั้งที่ 1. มหาสารคาม : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
- [35] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2554. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.
- [36] Doitpoms. 2004. Raman scattering. [online]. Available : http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/raman_scattering.php
- [37] ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์. 2015. Filed emission scanning electron microscope. [online]. Available : <http://thepcenter.org/src2/files/eq/fesem.pdf>
- [38] Sakulalavek, A. 2010. "Thermoelectric Properties of Iron Silicide Synthesized by Thermal Method." Master's Degree. Thesis of Chulalongkorn University
- [39] CSM Instruments SA. 2015. Handbook on Instrumented indentation. Switzerland
- [40] E.S. Berkovich. 1951. "Three-facted diamond pyramid for micro-hardness testing." *Industrial Diamond Review.* 127 : 129-133.
- [41] Cai, Z.-k., Fan, P., Zheng, Z.-h., Liu, P.-j., Chen, T.-b., Cai, X.-m., Zhang, D.-p. 2013. "Thermoelectric properties and micro-structure characteristics of annealed N-type bismuth telluride thin film." *Applied Surface Science.* 280 : 225-228.
- [42] 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 (1-2) : 148-153.
- [43] Lee, H. J., Hyun, S., Park, H. S. and Han, S. W. 2011. "Thermoelectric properties of n-type Bi-Te thin films with various compositions." *Microelectronic Engineering.* 88(5) : 593-596.
- [44] Wang, X., He, H., Wang, N. and Miao, L. 2013. "Effects of annealing temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films prepared by co-sputtering." *Applied Surface Science.* 276 : 539-542.

อ้างอิง (ต่อ)

- [45] Huang, 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 (13) : 3731-3734.
- [46] Deng, Y., Liang, H.-m., Wang, Y., Zhang, Z.-w., Tan, M. and Cui, J.-l. 2011. "Growth and transport properties of oriented bismuth telluride films". *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (18) : 5683-5687.
- [47] Zhou, Yang., Li, L., Tan, Q. and Li, J. 2014. "Thermoelectric properties of Pb-doped bismuth telluride thin films deposited by magnetron sputtering." *Journal of Alloys and Compounds*. 509 : 362-367.
- [48] We, J. H., Kim, S. J. and Cho, B. J. 2014. "Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator." *Energy*. 73 : 506-512.
- [49] Gupta, Rakesh K. 2010. *Polymer nanocomposites handbook*. Boca Raton : CRC Press
- [50] 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." *Thermochimica Acta*. 542 : 57-61.
- [51] Wikipedia. 2016. **Atomic radius**. [online]. Available : https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radius
- [52] Goncalves, L. M., Couto, C., Alpuim, P., Rolo, A. G., Völklein, F. and Correia, J. H. 2010. "Optimization of thermoelectric properties on Bi₂Te₃ thin films deposited by thermal co-evaporation." *Thin Solid Films*. 518(10) : 2816-2821.
- [53] Brooks, L.S. 1952. "The vapor pressure of tellurium and selenium." 74 : 227-228.
- [54] Hruban, A., Materna, A., Delecki, W., Strzelecka, G., Piersa, M., Jurkiewicz, E. Diduszko, R. and Orłowski, W. 2011. "Influence of chemical composition of liquid phase and growth process on physical properties of Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂Se compounds." *Acta physica polonica*. 120 : 950-953.
- [55] Duan, X. and Jiang, Y. 2010. "Annealing effects on the structural and electrical transport properties of n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} thin films deposited by flash evaporation." *Applied Surface Science*. 256(24) : 7365-7370.
- [56] Xiong, Z., An, X., Li, Z., Xiao, T. and Chen, X. 2014. "Phase transition, electronic, elastic and thermodynamic properties of Bi₂Te₃ under high pressure." *Journal of Alloys and Compounds*. 586 : 392-398

อ้างอิง (ต่อ)

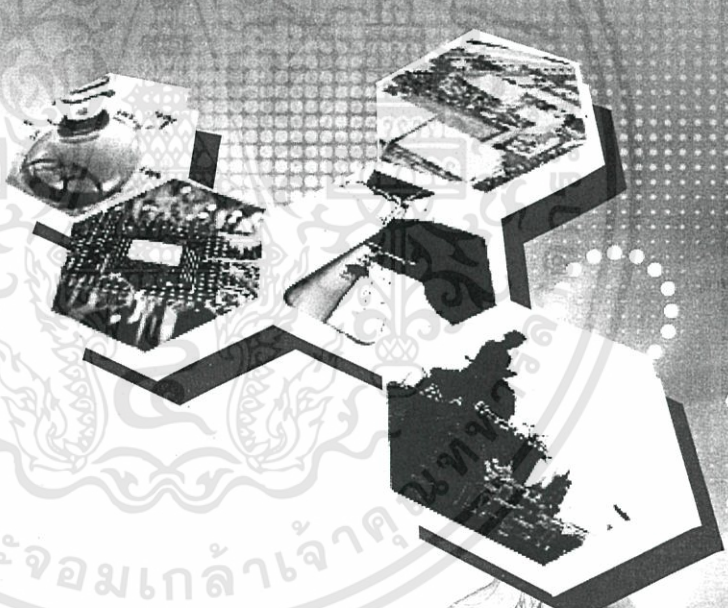
- [57] Russo, V., Bailini, A., Zamboni, M., Passoni, M., Conti, C., Casari, C. S., Bottani, C. E. 2008. "Raman spectroscopy of Bi-Te thin films." *Journal of Raman Spectroscopy*. 39(2) : 205-210.
- [58] Kim, D.-H. and Lee, G.-H. 2006. "Effect of rapid thermal annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown by co-sputtering." *Materials Science and Engineering*. B 131(1-3) : 106-110.
- [59] Caha, O., Dubroka, A., Humlíček, J., Holý, V., Steiner, H., Ul-Hassan, M., Springholz, G. 2013. "Growth, Structure, and Electronic Properties of Epitaxial Bismuth Telluride Topological Insulator Films on BaF₂(111) Substrates." *Crystal Growth & Design*. 13(8) : 3365-3373.
- [60] Kim, J.H., Choi, J.Y., Bae, J.M., Kim, M.Y. and Oh, T.S. 2013. "Thermoelectric characteristics of n-type Bi₂Te₃ and p-type Sb₂Te₃ thin films Prepared by Co-evaporation and annealing for thermopile sensor applications." *Material Transactions*. 54(4) : 618-625.
- [61] Silva, L.W., Kaviany, M. and Uher, C. 2005. "Thermoelectric performance of films in the bismuth-telluride and antimony-telluride systems." *Journal of applied physics*. 97 : 114903.
- [62] 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 Bi₂Te₃ thin films." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 71(12) : 1713-1716.
- [63] Harrison, S. E., Collins-McIntyre, L. J., Li, S., Baker, A. A., Shelford, L. R., Huo, Y., Hesjedal, T. 2014. "Study of Gd-doped Bi₂Te₃ thin films: Molecular beam epitaxy growth and magnetic properties". *Journal of Applied Physics*. 115(2) : 023904.



วารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร
Naresuan University Journal

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี Science and Technology

(ชื่อเดิม: วารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร)



ปีที่ **24**

พฤษภาคม-สิงหาคม

ฉบับที่ 2

ISSN 0858-7418



วารสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในทางวิชาการเท่านั้น ไม่สามารถนำเนื้อหาไปใช้ประโยชน์อื่น
โดยไม่ได้รับอนุญาตจากนเรศวร
สงวนลิขสิทธิ์ © 2558
นเรศวร
สงวนลิขสิทธิ์ © 2558
นเรศวร

รวมบทความฉบับเต็ม www.journal.nu.ac.th

โทร 055-9116885 โทรสาร 0 5596 8826 *บันทึกวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร*



อิทธิพลของอุณหภูมิที่อบต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ แบบบดงอได้เตรียมโดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

กมลมาศ ลิงคเสลิต^{1*}, อาภาภรณ์ สกุกการะเวก¹ และราชศักดิ์ ศักดานุภาพ²

Effect of Annealing Temperature on Thermoelectric Properties of Flexible Bi₂Te₃ Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering

Kamolmad Singkaselit^{1*}, Aparporn Sakulkalavek² and Rachsak Sakdanuphab³

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

²วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

¹Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520

²College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520

*Corresponding author. E-mail address: go_odgracious@hotmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi₂Te₃) เคลือบลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมิด โดยใช้เทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (RF magnetron sputtering) สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มถูกนำมาศึกษาภายใต้อุณหภูมิที่ใช้ในการอบ โดยนำฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิแตกต่างกันตั้งแต่อุณหภูมิ 300, 350 และ 400 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกและโครงสร้างระดับจุลภาคของฟิล์มถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (FESEM) ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มถูกวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 150 °C ด้วยเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและ ค่าสภาพนำไฟฟ้า (ZEM3) ผลการศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มขึ้น โดยการอบที่ 400 °C จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดคือ $1.41 \times 10^{-3} \text{ W/m K}^2$ วัดที่อุณหภูมิ 150 °C

คำสำคัญ: บิสมัทเทลลูไรด์ โพลีอิมิด เทอร์โมอิเล็กทริก อาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

Abstract

Bismuth telluride (Bi₂Te₃) thermoelectric thin films were deposited on polyimide substrate by RF magnetron sputtering technique. The structural and thermoelectric properties of the films were investigated under the annealing temperatures. As-deposited films were annealed in the vacuum chamber with the N₂ flow gases at three different temperatures of 300, 350, and 400 °C for 1 hour. The crystal structures and microscopy of the films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), respectively. Seebeck coefficient and electrical conductivity of the films were simultaneously measured at room temperature and up to 150 °C by dc four-terminal method (ZEM3). It was found that the Seebeck coefficient and electrical conductivity increased with increasing temperature. The film annealed at 400 °C has a maximum PF value of $1.41 \times 10^{-3} \text{ W/m.K}^2$ at the applied temperature of 150 °C.

Keywords: Bismuth telluride, Polyimide, Thermoelectric, RF magnetron sputtering

บทนำ

ภาวะโลกร้อนเป็นปัญหาที่สำคัญและจะทวีความรุนแรงขึ้นเรื่อยๆ สาเหตุหลักมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง

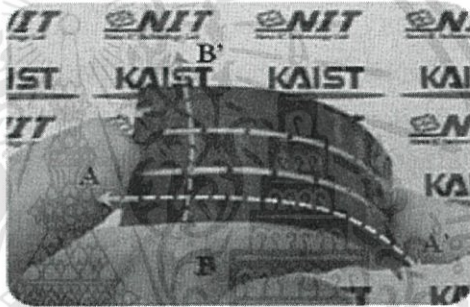
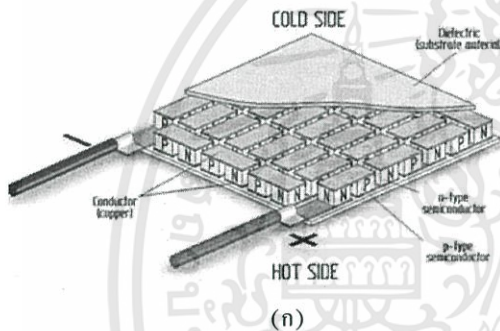
ต่างๆ เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น โดยที่เชื้อเพลิงเหล่านี้วันจะยิ่งหายากและมีราคาแพง นักวิจัยจึงได้พยายามหาพลังงานทางเลือกใหม่ที่ช่วยลดปัญหาภาวะโลกร้อนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม วัสดุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อนำมาใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric material) คือวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ การประกอบวัสดุ เทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานได้นั้นเรียกว่าเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล(Thermoelectric module) โดยการนำสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) และชนิดพี (P-type) ขึ้นเล็ก ๆ มาต่อกันเป็นคู่ ๆ วางสลับกันโดยมีแผ่นเซรามิกประกบทั้งสองด้าน เมื่อนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลมาสัมผัสกับแหล่งความร้อนและต่อกับโหลดภายนอกจะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ข้อดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคือ มีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา ไม่มีส่วนที่เคลื่อนไหวจึงไม่เกิดเสียงดัง ค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษา

ต่ำ และที่สำคัญเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม Terry (2001); Riffat and Xiaoli (2003); Rowe (1999). อย่างไรก็ตามเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้กันในปัจจุบันจะไม่สามารถสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่มีรูปร่างโค้งหรือผิวขรุขระ (เช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์) ได้ เนื่องจากมีลักษณะทางกายภาพที่แข็งจึงไม่สามารถบิดงอได้ (ดังรูปที่ 1(ก)) ปัญหาดังกล่าว จึงเป็นปัญหาหลักที่ทำให้การประยุกต์ใช้งานมีขีดจำกัด ปัจจุบันจึงมีแนวคิดที่จะผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ (Flexible) ดังรูปที่ 1 (ข) เพื่อสามารถประยุกต์ใช้กับแหล่งความร้อนรูปแบบต่างๆได้อย่างมีประสิทธิภาพ Goncalves et al. (2007)



รูปที่ 1 (ก) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ในปัจจุบัน Kumpeerapun (2009)

(ข) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบบิดงอได้ Isaac (2014)

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกกำหนดด้วยค่า ZT (Thermoelectric figure of merit) แสดงดังสมการ (1)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (1)$$

เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient, V/K)

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

K คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, W/mK)

T คือ อุณหภูมิ (Temperature, K)

จากสมการที่ (1) จะพบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีนั้นจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าสูง แต่สภาพนำความร้อนต่ำ อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับความหนาแน่นพาหะ (Carrier concentration) ในขณะที่สภาพนำไฟฟ้าจะแปรผันตรงกับความหนาแน่นพาหะ ในทางปฏิบัติจึงไม่สามารถทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้นพร้อมกันได้ ดังนั้นจึงต้องหาวัสดุที่มีมิติต่ำ (Low dimensional) เพื่อให้มีสภาพการนำความร้อน (K) ที่น้อยลง Alexander (2000) จึงจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้

บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้าเนื่องจากมีค่า ZT สูงที่อุณหภูมิห้อง Julian Goldsmid (2014) ปัจจุบันมีการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 อยู่หลายวิธีทั้งการเตรียมแบบก้อนผลึก (Bulk) และแบบฟิล์มบาง (Thin



film) Xinfeng, Xenjie, Han, Wenyu, and Qingjie (2007) ซึ่งการเตรียมแบบฟิล์มบางจะทำให้ได้วัสดุที่มีมิติต่ำ Heremans (2005) จากการศึกษาพบว่า การเตรียมโดยวิธีอีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริงจะเป็นวิธีที่เหมาะสมเนื่องจากสามารถควบคุมโครงสร้างและความหนาของฟิล์มบาง ตลอดจนสามารถเตรียมฟิล์มให้มีพื้นที่ใหญ่ (Large scale) เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงได้ Yuan et al. (2011)

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 โดยวิธีอีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริงลงบนวัสดุที่สามารถโค้งงอได้ ในที่นี้เลือกโพลีอิมิด (Polyimide, PI) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพนำความร้อนค่อนข้างต่ำเท่ากับ 0.12 W/(m.K) ทนต่ออุณหภูมิได้สูงและมีค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion) ที่ใกล้เคียงกับ Bi_2Te_3 Summary of Properties for Kapton Polyimide Films. (2012) โดยตัวแปรที่จะศึกษาคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการอบ (Annealing temperature) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง $300^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ การอบจะกระทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน จากนั้นจะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มบาง Bi_2Te_3

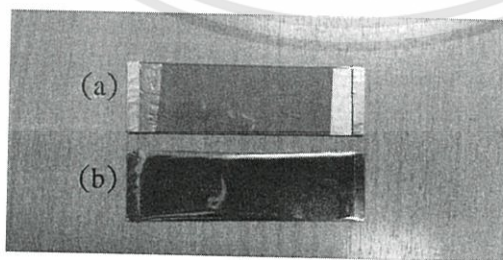
วิธีการศึกษาและวัสดุอุปกรณ์

ฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์ถูกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นโพลีอิมิด โดยวิธีอีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปตเตอริง โดยใช้เป้าบิสมาทเทลลูไรด์ (99.99%) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว มีระยะห่างระหว่างเป้าและวัสดุรองรับ 50 mm. โดยก่อนนำชิ้นงานไปติดตั้ง ได้นำแผ่นโ

ลียมิตไปอัลตราโซนิกในแอลกอฮอล์เป็นเวลา 15 นาที เพื่อขจัดสิ่งสกปรกและทำความสะอาดผิวหน้าของชิ้นงาน กำหนดกำลังไฟฟ้าที่จ่ายให้เป้า Bi_2Te_3 คือ 45 วัตต์ มีความดันพื้นใน การเคลือบ $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ และความดันที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มคือ $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ โดยใช้ก๊าซอาร์กอน เวลาในการเคลือบ 30 นาที จากนั้นจึงนำไปอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ($300, 350$ และ 400°C) ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ($6 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ฟิล์มบางที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โดยใช้เครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Discover) ซึ่งใช้รังสีเอกซ์ $\text{CuK}\alpha$ ความยาวคลื่น 1.54056 อังสตรอม, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดความละเอียดสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM รุ่น JSM-7001F) โดยใช้หัววัด Secondary Electron Detector ถ่ายภาพออกมาในโหมด Secondary Electron Image (SEI) และเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) โดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่าง ๆ พร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบและ วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มโดยใช้เครื่องวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/ Electrical Resistance Measurement System, ZEM-3 ยี่ห้อ ULVAC-RIKO)

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา



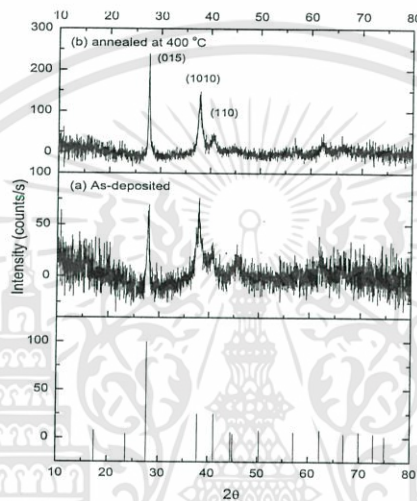
รูปที่ 2 (a) ภาพถ่ายแผ่นโพลีอิมิดและ (b) โพลีอิมิดที่เคลือบด้วยฟิล์มบิสมาทเทลลูไรด์

จากรูปที่ 2 (a) แสดงภาพถ่ายแผ่นโพลีอิมิดก่อนเคลือบฟิล์มบางบิสมาทเทลลูไรด์ พบว่ามีลักษณะเป็นสี

เหลืองทองและเมื่อนำมาเคลือบด้วยฟิล์มบิสมาทเทลลูไรด์ พบว่ามีสีเงิน ดังแสดงในรูปที่ 2(b)

ฟิล์มบางบิสมัทเทลูไรด์ถูกนำไปทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากรูปที่ 3 พบว่าเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลูไรด์ จะแสดงระนาบของโครงสร้างผลึกที่พบ คือ (015), (1010) และ (110) ตรงกับมุม 2θ เท่ากับ 27.66° , 37.83° และ 41.15° ตามลำดับ โดยเทียบกับฐานข้อมูล JCPDF 15-0863 และนอกจากนี้ยัง

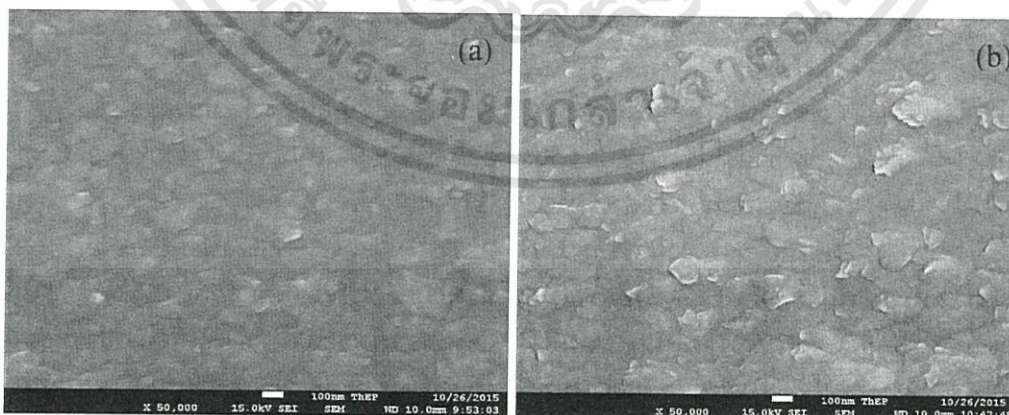
พบว่าจากการคำนวณขนาด ของผลึก (grain size) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลูไรด์ พบว่าขนาดของผลึกของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบและอบที่อุณหภูมิ $300-400^\circ\text{C}$ มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5.52 – 28.51 nm แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างเป็นบิสมัทเทลูไรด์ที่สมบูรณ์มากขึ้น ดังรูปที่ 3 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xing, Hngcai, Ning, and Lei (2013) เมื่อทำการอบฟิล์มบางบิสมัทเทลูไรด์ที่อุณหภูมิ $150-350^\circ\text{C}$ ขนาดของผลึกจะใหญ่ขึ้น



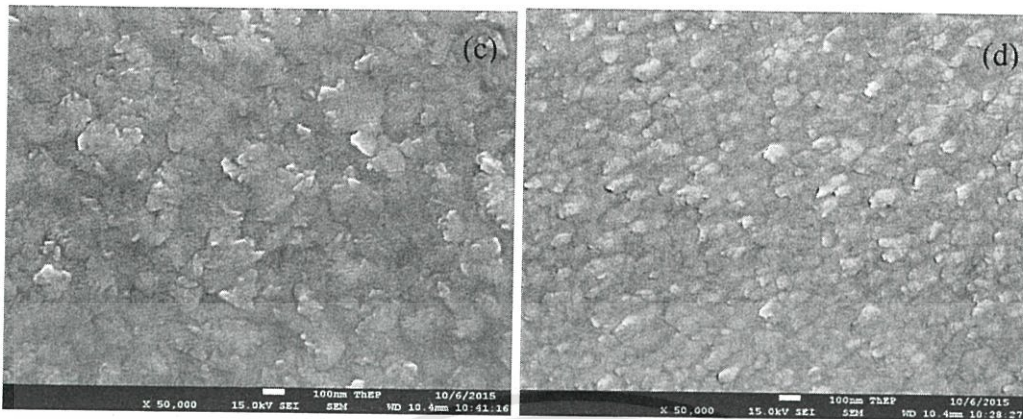
รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลูไรด์ (a) As-deposited (b) อบที่อุณหภูมิ 400°C โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDF 15-0863)

ฟิล์มบางบิสมัทเทลูไรด์ถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ความละเอียดสูง (FESEM) รุ่น JSM-7001F ด้วยกำลังขยายระดับ 50,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4



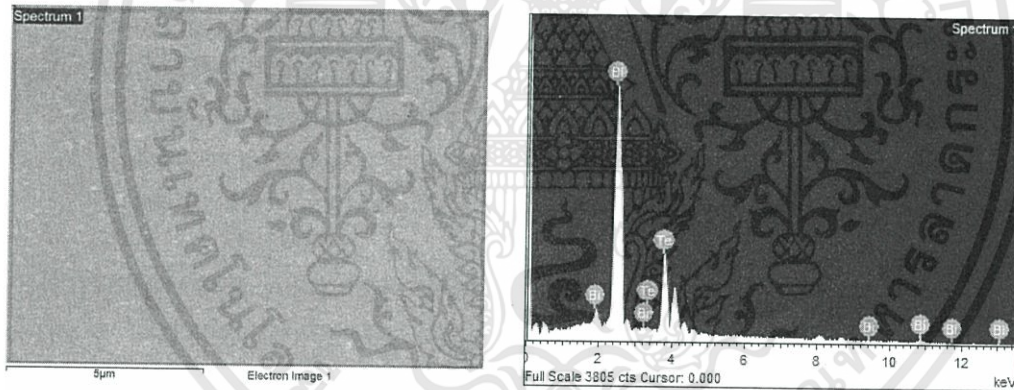
รูปที่ 4 ภาพพื้นผิวของฟิล์มบางบิสมัทเทลูไรด์จากเครื่อง FESEM อบที่อุณหภูมิต่าง ๆ (a) As-deposited (b) 300°C (c) 350°C (d) 400°C



รูปที่ 4 (ต่อ)

โดยรูปที่ 4(a), 4(b), 4(c) และ 4(d) แสดงพื้นผิวของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ อบที่อุณหภูมิ 300 °C อบที่อุณหภูมิ 350 °C และอบที่อุณหภูมิ 400 °C ตามลำดับจากรูปพบว่าฟิล์มจะแสดงรูปร่างของเกรนแบบ หกเหลี่ยมที่ชัดเจนเมื่ออบที่อุณหภูมิ 300-350 °C และเมื่อ

อุณหภูมิของการอบเป็น 400 °C ลักษณะของพื้นผิวจะเรียบมากขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มขึ้น ผลึกของฟิล์มบางส่วนจะเกิดการหลอมรวมกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xing et al. (2013)



รูปที่ 5 แสดงสเปกตรัมพลังงานของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์

รูปที่ 5 แสดงการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์โดยอัตราส่วนของ Bi : Te ของฟิล์มที่นำไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 1 จากตารางที่ 1 พบว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านกระบวนการอบจะมีอัตราส่วนของ Bi : Te เป็น 2.53 : 2.47 ซึ่งอัตราส่วนดังกล่าวจะแตกต่างจากอัตราส่วนของ Bi : Te ของเป้าสารเคลือบ (Bi : Te = 2 : 3) ซึ่งเกิดจากอัตราการเคลือบของอะตอม Bi สูงกว่าอะตอม Te Ar Sputter Yields. (2005) เมื่อนำฟิล์มไปอบที่อุณหภูมิ 300 -

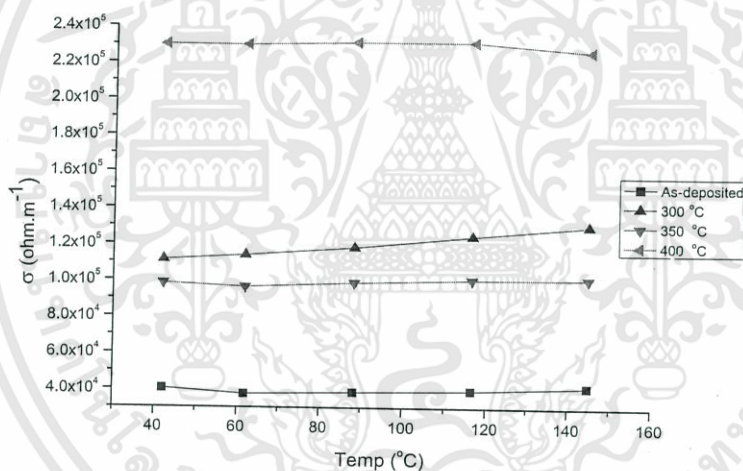
400 °C พบว่าฟิล์มจะมีอัตราส่วนของ Bi : Te ใกล้เคียงอัตราส่วน 2 : 3 มากขึ้นเพราะจากจุดหลอมเหลวของ Bi ซึ่งเท่ากับ 271.3 °C Bismuth. (2015) จุดหลอมเหลว Bi₂Te₃ = 586 °C Bismuth telluride. (2015) เมื่อนำไปอบในช่วงอุณหภูมิ 300-400 °C จะทำให้อะตอมของ Bi ระบายออกไป ทำให้ได้อัตราส่วนของ Bi : Te ใกล้เคียงกับ 2 : 3 จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่ากระบวนการอบฟิล์มจะช่วยปรับอัตราส่วนของ Bi : Te ให้ใกล้เคียงกับ Bi₂Te₃ มากขึ้น

ตารางที่ 1 แสดงอัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิต่าง ๆ

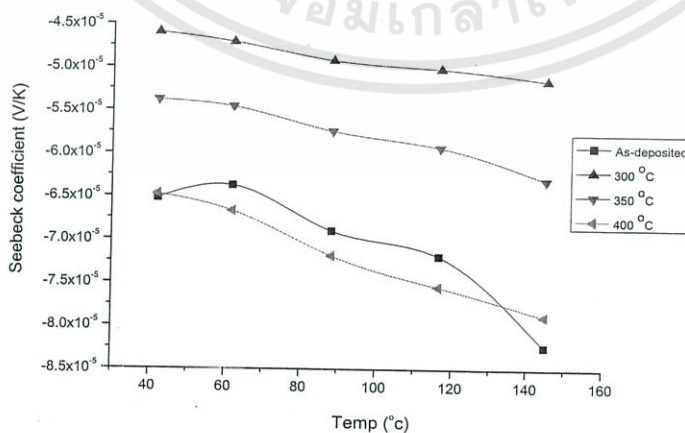
Annealing Temperature (°C)	Bi/Te atomic ratio
As-deposited	2.53/2.47
300	2.35/2.65
350	2.28/2.72
400	2.13/2.87

ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกโดยใช้เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ZEM3) ถูกวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 150 °C จากรูปที่ 6 พบว่า เมื่ออุณหภูมิการอบเพิ่มขึ้น การนำไฟฟ้าจะดีขึ้น อาจเนื่องจากความเป็นผลึกของฟิล์มสูงขึ้น ส่งผลให้การนำไฟฟ้าดีขึ้น จากรูปที่ 7 จะพบว่าฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่ 400 °C มีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด เท่ากับ $2.30 \times 10^5 \Omega m^{-1}$ วัด

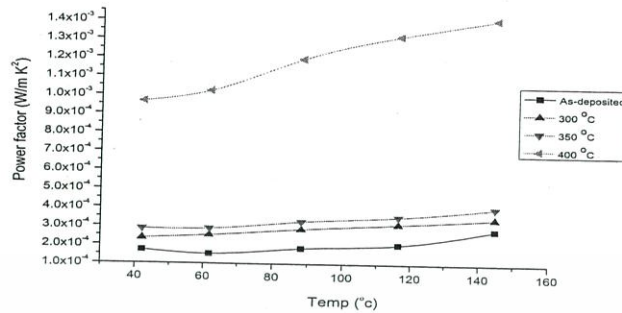
ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Huang and Wei-ling (2009) เมื่อทำการอบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 100-300 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิสูงสุด (300 °C) มีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด เท่ากับ $7.1 \Omega m^{-1}$ วัดที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 6 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 7 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 8 ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 7 แสดงผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 150 °C พบว่าทุกช่วงอุณหภูมิค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงค่าเป็นลบ ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นอิเล็กตรอน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับปริมาณความหนาแน่นของพาหะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณความหนาแน่นของพาหะที่มากขึ้น ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง ในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำสุด คือ $-7.88 \times 10^{-5} \text{ V/K}$

รูปที่ 8 แสดงค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้า (PF) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ อบที่อุณหภูมิต่างๆ โดยค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์นี้ คำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และค่าสภาพการนำไฟฟ้า (σ) พบว่าฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ คือ $9.65 \times 10^{-4} \text{ W/m K}^2$ ที่อุณหภูมิห้อง และมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุด คือ $1.41 \times 10^{-3} \text{ W/m K}^2$ ที่อุณหภูมิ 150 °C ในขณะที่ฟิล์มอบที่อุณหภูมิ 300-350 °C และฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบ จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์อยู่ในช่วงไม่เกิน $4 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Huang and Wei-ling (2009) เมื่ออบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 300 °C มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ $4 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$

สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการเคลือบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์โดยวิธีอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปดเตอริงลงบนวัสดุรองรับโพลีอิมมิด เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่อบต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก โดยอบที่อุณหภูมิแตกต่างกันตั้งแต่อุณหภูมิ 300 °C 350 °C และ 400 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง พบว่าเมื่อทำการอบฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 400 °C ฟิล์มจะมีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์มากขึ้น มีขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้นและจะมีความหนาแน่นมากกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบและอบที่อุณหภูมิ 300-350 °C ส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงขึ้น จากการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ของฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ พบว่ากระบวนการอบฟิล์มจะปรับอัตราส่วนของ Bi : Te ให้ใกล้เคียงกับ Bi_2Te_3 มากขึ้น โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่การอบที่ 400 °C จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำสุด คือ $-7.88 \times 10^{-5} \text{ V/K}$ ในขณะที่มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุด คือ $1.41 \times 10^{-3} \text{ W/m K}^2$ วัดที่อุณหภูมิ 150 °C จากค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์จะเห็นได้ว่า ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์ที่เหมาะสมจะนำไปใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก คือ ฟิล์มบางบิสมัทเทลลูไรด์อบที่อุณหภูมิ 400 °C

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้ ประจำปี 2559 คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารอ้างอิง

- Alexander, B. (2000). Thermal Properties of Semiconductor Low-dimensional Structures. *Phys. Low-Dim. Structures*, 1/2, 1-43.
- Ar Sputter Yields. (2005). Retrieved from <http://www.npl.co.uk/upload/pdf/arsputtergroups45.pdf>
- Bismuth. (2015) Retrieved from <https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth>
- Bismuth telluride. (2015) Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth_telluride
- Goncalves, L. M., Rocha, J. G., Couto, C., Alpuim, P., Gao Min, Rowe, D. M., & Correia, J. H. (2007). Fabrication of flexible thermoelectric microcoolers using planar thin-film technologies. *Journal of micromechanics and microengineering*, 17, 168-173.
- Heremans, J. P. (2005). Low-dimensional Thermoelectricity. *Acta physica polonica a*, 180, 609-632.
- Huang, H., & Wei-ling, L. (2009). Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 517, 3731-3734.
- Isaac, L. (2014). Retrieved from <http://www.electronicnews.com.au/news/researchers-improve-thin-film-energy-harvester-eff>
- Julian Goldsmid, H. (2014). Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation. *Materials*, 7, 2577-2592.
- Kumpeerapun, T. (2009). *Thermoelectric*. Retrieved from <http://webstaff.kmutt.ac.th/~ivorthip/TE>
- Riffat, S. B., & Xiaoli, M. (2003). Thermoelectric: A review of present and potential applications. *Applied thermal Engineering*, 23, 913-935.
- Rowe, D. M. (1999). Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power. *Renewable Energy*, 16, 1251-1256.
- Summary of Properties for Kapton Polyimide Films. (2012). Retrieved from <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/membranes-and-films/polyimide-films/documents/DEC-Kapton-summary-of-properties.pdf>
- Terry, M. (2001). *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II*. USA: San Diego.
- Xing, W., Hngcai, H., Ning, W., & Lei, M. (2013). Effects of annealing temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films prepared by co-sputtering. *Journal of applied surface science*, 276, 539-542.
- Xinfeng, T., Xenjie, X., Han, L., Wenyu, Z., & Qingjie, Z. (2007). Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi₂Te₃ with layered nanostructure. *Journal of applied physics letters*, 90, 012102.
- Yuan, D., Hui-min, L., Yao, W., Zhi-wei, Z., Ming, T., & Jiao-lin, C. (2011). Growth and transport properties of oriented bismuth telluride films. *Journal of alloys and compounds*, 509, 5683-5687.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้