

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เอกสารที่เกี่ยวข้อง

1. ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ก็คือการผันไฟฟ้าจากความร้อน และเปลี่ยนไฟฟ้าเป็นพลังงาน ร้อน เย็น ซึ่ง อธิบายโดย ปรากฏการณ์หลัก ๆ ได้แก่ ปรากฏการณ์ซีเบก

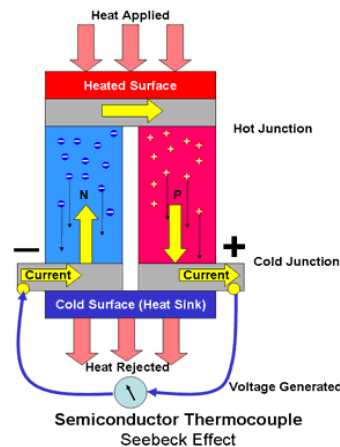
2. ปรากฏการณ์ซีเบก (Seebeck effect)

ในปี 1821 โทมัส โจแฮนน์ ซีเบก (Thomas Johann Seebeck) แสดงถึงภาพประกอบที่ 1 นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันกล่าวว่า “เมื่อให้ความร้อนที่รอยต่อของตัวนำสองชนิด จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรปิด” แสดงถึงภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 1 Thomas Johann Seebeck

ทศวรรษ สี่ตัว (2556, หน้า 2)



ภาพประกอบ 2 แสดงความต่างศักย์ซีเบกและการไหลของกระแสไฟฟ้า
ทศวรรษ สีตะวัน (2556, หน้า 2)

ปรากฏการณ์ซีเบกเป็นปรากฏการณ์ที่มีรากฐานอยู่ที่การผันความร้อนเป็นไฟฟ้า ความสำคัญทางกายภาพของมัน สามารถเห็นได้โดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสม่ำเสมอให้ไหลไปตามตัวนำจำกัด ซึ่งในตอนเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาหะประจุ แต่ภายใต้เกรเดียนต์อุณหภูมิหนึ่งพาหะอิสระต่าง ๆ ที่ปลายด้านร้อน (hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น การเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back electromotive force หรือ back e.m.f) ซึ่งตรงกันข้ามกับการไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรเปิดเมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบก (Seebeck voltage) สำหรับสมการของ Seebeck effect ถ้าเขียนในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ จะได้ว่า

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$$

$$|\Delta V| = S|\Delta T| \quad (1)$$

ซึ่งสมการ (2.1) สามารถที่จะเขียนให้อยู่ในรูปของสนามไฟฟ้าและ gradient ของอุณหภูมิได้ว่า

$$E = S\nabla T \quad (2)$$

เมื่อ ΔV คือ ผลต่างความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

E คือ สนามไฟฟ้า ($V m^{-1}$)

S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบก ($V K^{-1}$)

ΔT คือ ผลต่างอุณหภูมิ K

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบก (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก และจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบกเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุนั้น ๆ

เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ n-type จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบกเป็นลบ แต่ p-type จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบกเป็นบวก เป็นต้น

3. สภาพต้านทานไฟฟ้า

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเป็นการหาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้า โดยการให้กระแสไฟฟ้าผ่านวัสดุ วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าแล้วคำนวณหาความต้านทานไฟฟ้าจากสมการ

$$R = \frac{V}{I} \quad (3)$$

R คือ เป็นความต้านทาน (Ω)

V คือ เป็นความต่างศักย์ (v)

I คือ เป็นกระแสไฟฟ้า (A)

สภาพต้านทาน คือ ความสามารถของสารในการต้านกระแสไฟฟ้า สภาพต้านทานขึ้นอยู่กับชนิดของสาร ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า, ρ จะเท่ากับ

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (4)$$

เมื่อ R คือ เป็นความต้านทาน (Ω)

A คือ เป็นพื้นที่หน้าตัด (m^2)

l คือ เป็นความยาวของสารหรือลวดโลหะ (m)

ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า (Ωm)

4. ประสิทธิภาพและสมรรถนะเทอร์โมอิเล็กทริก

สำหรับประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiencies) สามารถคำนวณหาได้จากพารามิเตอร์ทางกายภาพ (Physical parameters) S , ρ และ κ ดังต่อไปนี้

แฟกเตอร์กำลังไฟฟ้า (Electrical power factor, P) คืออัตราส่วนระหว่างกำลังไฟฟ้าที่ใช้จริงกับกำลังไฟฟ้าปรากฏหรือกำลังไฟฟ้าเสมือน ค่าที่ดีที่สุดจะต้องมีอัตราส่วนเท่ากันและค่าแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าเป็นหนึ่ง แต่ในความเป็นจริงไม่สามารถทำได้ เนื่องจากแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามการใช้ตัวต้านทานกระแสไฟฟ้า มีหน่วยเป็น $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ และสามารถคำนวณหาได้จากสมการ (2.6) (Rowe, 2006, p. 5)

$$P = \frac{S^2}{\rho} \quad (6)$$

และค่า Thermoelectric figure of merit สามารถคำนวณหาได้จากสมการ (2.7) (Nolas, Sharp and Goldsmid, 2001 : 11 ; Rowe, 2006, p. 5)

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} \quad (7)$$

ดังนั้น การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะต้องทำให้มีค่า S สูง ρ และ κ ต่ำ ซึ่งจะส่งผลให้ค่า P และ Z มีค่าสูงด้วย

นอกจากนี้ สมรรถนะเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric performance) พิจารณาได้จาก Dimensionless figure of merit ตามสมการ (2.10) (Rowe, 2006, p. 8; Wood, 1988, p. 479)

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (8)$$

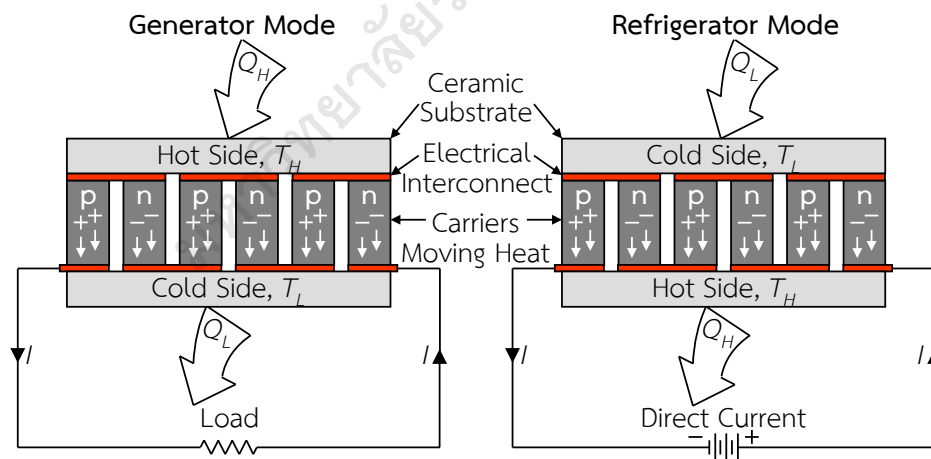
เมื่อ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ และถ้า ZT มีค่ามากแสดงว่ามีประสิทธิภาพสูง อย่างไรก็ตาม วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีและยอมรับกันในปัจจุบันจะต้องมีค่า $ZT > 0.5$ (Rowe, 2006, p. 8)

5. เทอร์โมอิเล็กทริกมอดูลและการประยุกต์

การประยุกต์ทำเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกมอดูล (thermoelectric modules, TEM) โดยการนำวัสดุชนิดพีและชนิดเอ็นขนาดเล็ก ๆ เชื่อมต่อกันด้วยโลหะเป็นคู่ ๆ สลับกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้า (electrically in series) และแบบขนานทางความร้อน (thermally in parallel) แล้วประกบด้วยแผ่นเซรามิกทั้งสองด้าน ตัวอย่างมอดูลที่ใช้วัสดุแบบก้อนและฟิล์มบาง ดังแสดงในภาพประกอบ 4 และ 5 ซึ่งมีหลักการทำงาน 2 แบบ ดังนี้

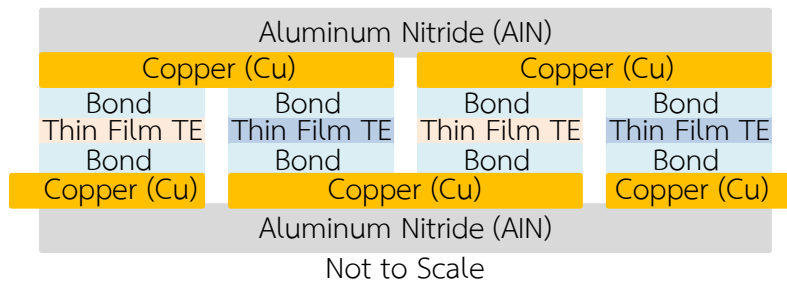
5.1 แบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (generator mode) ความต่างอุณหภูมิระหว่างแผ่นเซรามิกทั้งสองด้านจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า / ไหลเนื่องจากพาหะประจุชนิดเอ็นและชนิดพี ซึ่งมีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ การไหลของความร้อนสูง Q_H ไปยังความร้อนต่ำ Q_L จะทำให้เกิดการไหลของพาหะข้างมากจากด้านที่มีอุณหภูมิสูง T_H ไปอุณหภูมิต่ำ T_L ด้วยกระแสไฟฟ้าในมอดูลจึงไหลไปทิศเดียวกัน

5.2 แบบเครื่องทำความเย็น (refrigerator mode) แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงจะทำให้เกิดความต่างศักย์ ไฟฟ้าระหว่างขั้วทั้งสอง กระแสไฟฟ้า / ไหลผ่านมอดูลจะทำให้เกิดความร้อน Q_H และความเย็น Q_L ขึ้นที่ผิวทั้งสองด้าน ความต่างอุณหภูมิสูง T_H และอุณหภูมิต่ำ T_L จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากนำความร้อนจากด้านหนึ่งไปยังด้านหนึ่งแสดงดังภาพประกอบ 3



ภาพประกอบ 3 เทอร์โมอิเล็กทริกมอดูลที่ใช้วัสดุแบบก้อน

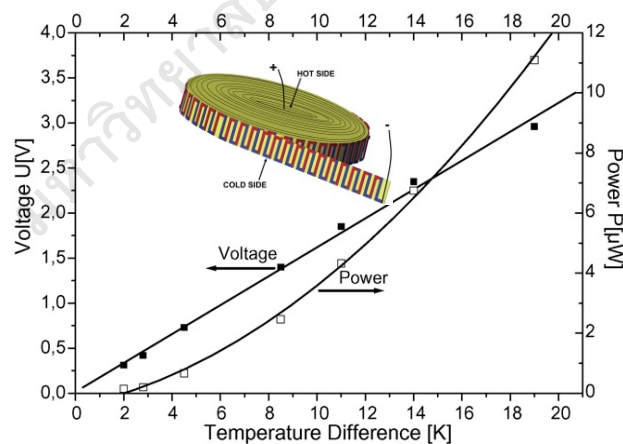
ที่มา : Camargo and Oliveir, 2011 pp. 97-98



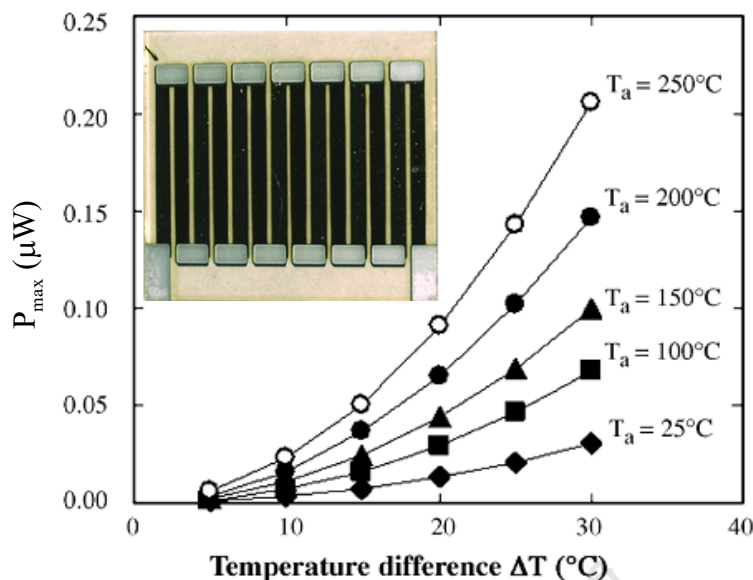
ภาพประกอบ 4 เทอร์โมอิเล็กทริกมอดูลที่ใช้วัสดุแบบฟิล์มบาง
ที่มา : Schneider et al., 2007

Weber et al. (2006) พัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกมอดูลแบบฟิล์มบางของวัสดุกลุ่มบิสมัทเทลลูไรด์ โดยใช้วิธีการสปีดเตอริงบนแผ่นพอลิเมอร์บางและม้วนเป็นวงกลม ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างอุณหภูมิกับความต่างศักย์และกำลังไฟฟ้างแสดงในภาพประกอบ 5

Takashiri et al. (2007) ทำเทอร์โมอิเล็กทริกมอดูลแบบฟิล์มบาง $p\text{-Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ และ $n\text{-Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ ซึ่งมีสัมประสิทธิ์ซีเบก สภาพต้านทานไฟฟ้า และแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้าของชนิดพี $254.4 \mu\text{V K}^{-1}$, $4.1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ และ $15.9 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ และชนิดเอ็น $-179.3 \mu\text{V K}^{-1}$, $1.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ และ $21.5 \mu\text{V K}^{-1}$ ตามลำดับ จากการทดสอบได้กำลังไฟฟ้า $0.21 \mu\text{W}$ ที่ความต่างอุณหภูมิ 30 K และอุณหภูมิการอบฟิล์มบาง $T_a = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 h ดังแสดงในภาพประกอบ 6



ภาพประกอบ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างอุณหภูมิกับความต่างศักย์และกำลังไฟฟ้าของเทอร์โมอิเล็กทริกมอดูลแบบฟิล์มบางของวัสดุกลุ่มบิสมัทเทลลูไรด์ม้วนเป็นวงกลม
ที่มา : Weber et al. (2006, pp. 326-328)



ภาพประกอบ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างอุณหภูมิกับกำลังไฟฟ้าของเทอร์โมอิเล็กทริก
 โมดูลแบบฟิล์มบางของ $p\text{-Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ และ $n\text{-BBi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ที่อุณหภูมิการแอลนัส
 $T_a = 25\text{-}250^\circ\text{C}$

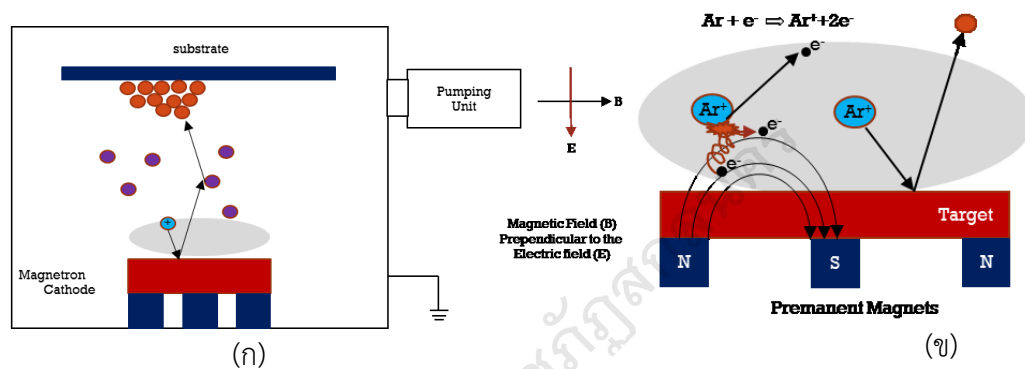
ที่มา : Takashiri et al. (2007, pp. 330-333)

6. ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบพัลส์ดีซี

ระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริงเป็นการพอกพูนไอทางกายภาพ (Physical Vapor Deposition, PVD) ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับเทคโนโลยีการสังเคราะห์ฟิล์มบาง มีชนิดตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ กระแสตรง (Direct current) กระแสสลับ (Alternating current) ความถี่วิทยุ (Radio frequency) และพัลส์ดีซี (Pulsed-dc) สำหรับระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริงแบบพัลส์ดีซีเป็นเทคนิคหนึ่งของการพัฒนาการล่าสุดในวงการสปีดเตอริงที่มีประโยชน์มากกว่าวิธีอื่น ๆ สามารถพอกพูนฟิล์มบางของสารประกอบออกไซด์ได้ในอัตราการพอกพูนสูงและไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการอาร์ก (Arcing) ที่จะทำลายเป้าให้เสียหาย (Glocker, Shah and Westwood, 1995 ; Sellers, 1998)

กระบวนการเคลือบฟิล์มเริ่มต้นที่การจ่ายไฟฟ้าความต่างศักย์สูงด้านลบให้กับหัวแมกนีตรอนสปีดเตอริงซึ่งจะมีเป้า (target) ที่เป็นวัสดุต้นกำเนิดฟิล์มบางอยู่ด้านหน้าทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดของวงจรไฟฟ้า ภายใต้ความดันแก๊สและความต่างศักย์ที่เหมาะสม จะทำให้เกิดพลาสมาของอาร์กอนและคงสภาพเองได้ ภายในพลาสมาที่คงสภาพแล้วจะมีการผลิตไอออนบวกของอาร์กอนซึ่งจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าไปชนเป้าอย่างต่อเนื่อง (เพราะเป้าเป็นขั้วไฟฟ้าลบ) ผลของการชนจะทำให้อะตอมที่ผิวหน้าของเป้าหลุดออกมาติดที่ขั้วแอโนด เรียกว่า การเกิดสปีดเตอริง อะตอมเหล่านี้จะอยู่ในสถานะแก๊สที่กระจายอยู่ภาชนะสุญญากาศและส่วนหนึ่งสามารถเคลื่อนที่ไปถึงผิวของชิ้นงานซึ่งวางอยู่บนแท่นวางชิ้นงาน และเกิดการพอกพูนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางของวัสดุที่ใช้ทำเป้าเคลือบบนผิวของชิ้นงานในที่สุด

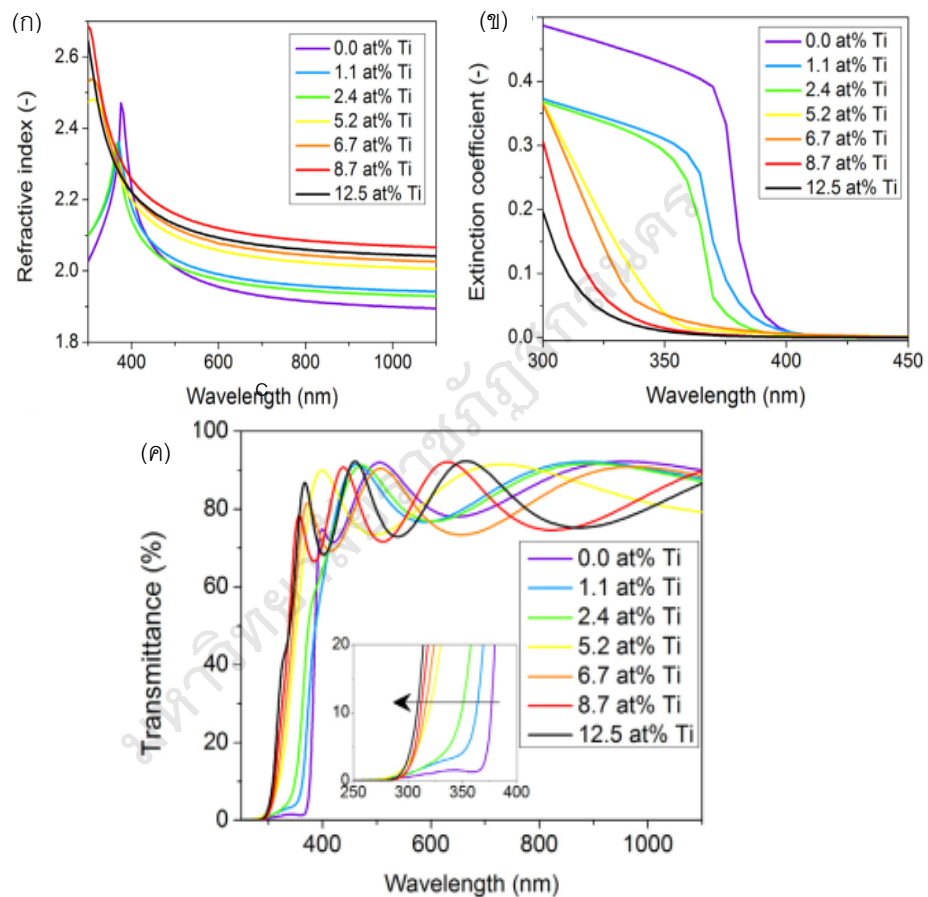
กรณีที่ใช้กระแสตรง จะมีข้อจำกัด คือ วัสดุที่ใช้ทำเป้าต้องนำไฟฟ้าได้ดี เช่น โลหะ หรือสารกึ่งตัวนำบางชนิดนั้น จึงสามารถสร้างพลาสมาให้คงตัวต่อเนื่องได้ ถ้าใช้เป้าที่เป็นฉนวน หรือวัสดุอื่นที่นำไฟฟ้าไม่ดี จะเกิดการสะสมของประจุบวกที่ผิวเป้า ซึ่งจะลดโอกาสที่ไอออนบวกอื่น ๆ ในพลาสมาจะไปถึงเป้า ทำให้เกิดสปัตเตอร์บนหน้าเป้าได้น้อยลง ยิ่งกว่านั้นการสะสมของไอออนบวกจะรบกวนทำให้พลาสมาไม่สามารถรักษาสภาพคงตัวได้ หรือทำให้เกิดการอาร์คอย่างรุนแรง ส่งผลให้เกิดกระบวนการพอกพูน (Deposited) ของฟิล์มบางลดลงและหยุดในที่สุด แสดงดังภาพประกอบ 7



ภาพประกอบ 7 (ก) การจำลองระบบเคลือบฟิล์มบาง (ข) กระบวนการแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

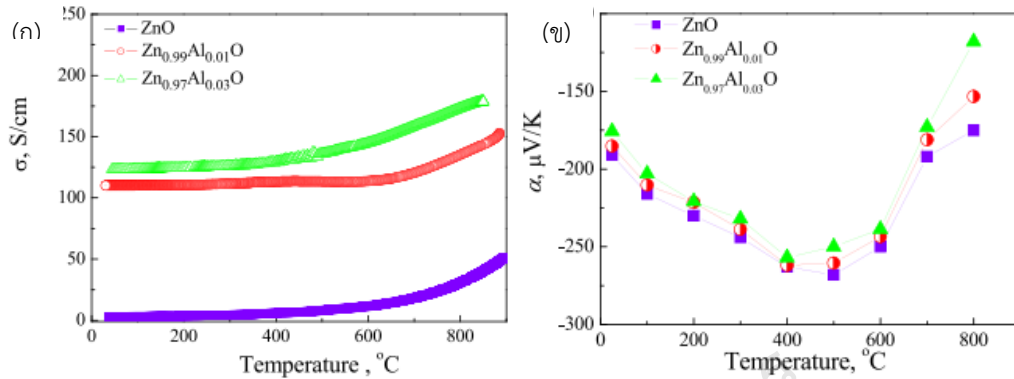
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

M. Netrvalová และคณะ (2017) พิล์มบางที่มีความเข้มข้นของการเติมไททาเนียมแตกต่างกัน ถูกพอกพูนด้วยวิธี magnetron sputtering ภายใต้บรรยากาศ Ar / O₂ ที่ทำปฏิกิริยากับซิงค์ออกไซด์และไททาเนียม พบว่าเมื่อเพิ่ม Ti ทำให้โครงสร้างของฟิล์มจะค่อยๆ เปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้างเดิมและมีผลต่อการส่องผ่านของแสง แสดงดังภาพประกอบ 8



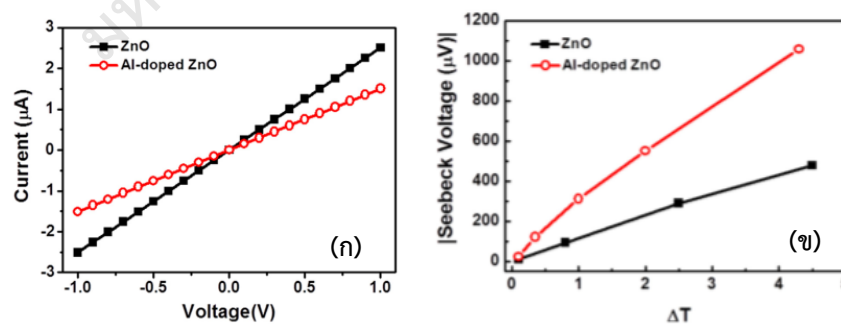
ภาพประกอบ 8 ภาพ (ก) ค่าดัชนีการหักเหของแสงสเปกตรัมจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ การเติม Ti ภาพ (ข) ค่าสัมประสิทธิ์การสูญเสียสเปกตรัมของฟิล์มบาง ZnO จะขึ้นอยู่กับ การเจือ Ti เข้าไปมากหรือน้อย ภาพ (ค) แสดงค่าการส่องผ่านของแสงในช่วงที่มองเห็นได้ทั้งหมด ส่วนแทรกอยู่จะแสดงการดูดซึมซึ่งจะเปลี่ยนไปสู่ความยาวคลื่นที่ลดลงด้วยการเพิ่มขึ้นของ ปริมาณ Ti เนื่องจากการเพิ่มช่องว่างของแถบ

X. Qu และคณะ (2011) ได้ศึกษาสมบัติทางอุณหภูมิและโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ Al เจือด้วย ZnO จาก 0.03 ในอัตราส่วน 0.03 และเมื่อเปรียบเทียบ กราฟทั้งสองแสดงให้เห็น เมื่อค่าประสิทธิภาพการนำไฟฟ้ามากทำให้ค่าซีเบกน้อยลงแสดงดังภาพประกอบ 9



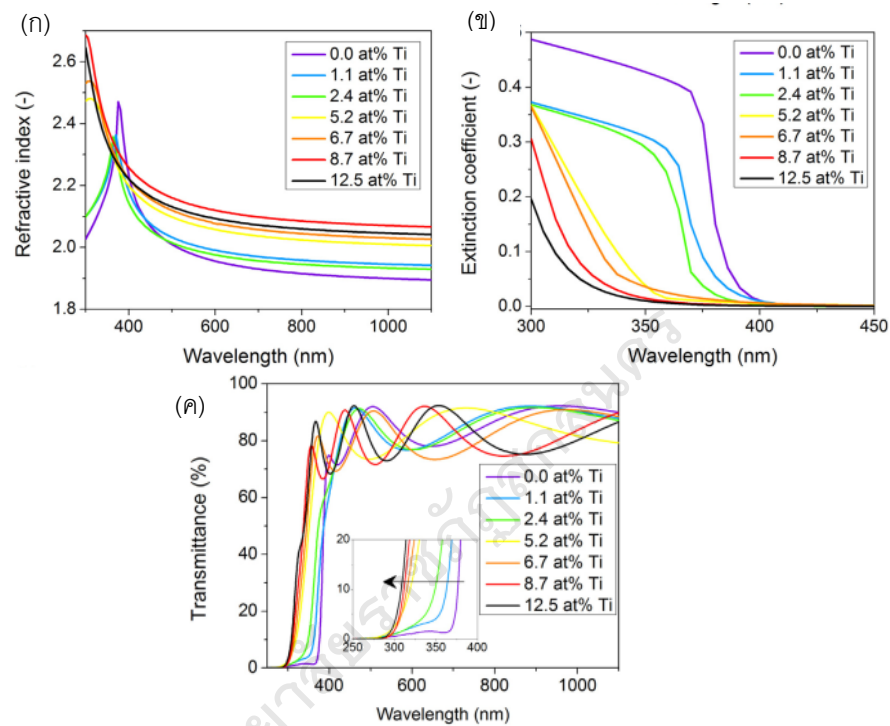
ภาพประกอบ 9 จากกราฟ ภาพ (ก) แสดงค่าประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุ ซึ่งจะเห็นว่า ค่าประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำสุดจะเป็น ZnO และการการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุดคือ การเจือ Al. ภาพ (ข) แสดงถึงค่าซีเบกในช่วงอุณหภูมิสูงจะมีค่าซีเบกที่สูง และในช่วงของการเจือ Al

Y. Park และคณะ (2017) ได้ศึกษาลักษณะเทอร์โมอิเล็กทริกของเส้นใยแก้วเคลือบด้วย ZnO และ Al ที่เจือด้วย ZnO เส้นใยที่เคลือบ ZnO: Al มีเส้นใยน้อยกว่าเส้นใยเคลือบ ZnO ค่าการนำไฟฟ้าของเส้นใยที่เคลือบ ZnO และ ZnO: Al จากกราฟ แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของเส้นใยที่เคลือบ ZnO: Al น้อยกว่า ZnO แสดงดังภาพประกอบ 10



ภาพประกอบ 10 กราฟเส้นโค้ง I – V (ก) และแรงดันไฟฟ้า Seebeck ที่ความแตกต่างของอุณหภูมิ (ข) สำหรับเส้นใยแก้วที่เคลือบด้วย ZnO และ ZnO: Al

Marie Netrvalová และคณะ (2017) ได้ศึกษาการตรวจสอบสมบัติทางแสงของฟิล์มบาง Zn-Ti-O ที่เตรียมด้วย magnetron reactive co-sputtering โครงสร้างของฟิล์มจะค่อยๆเปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้าง wurtzite ที่บริสุทธิ์แบบของผลึก ZnO ซึ่งนำมาสู่ประสิทธิภาพการส่องผ่านของแสงแสดงดังภาพประกอบ 11



ภาพประกอบ 11 (ก) ดัชนีการหักเหแสงของสเปกตรัมและ (ข) ค่าสัมประสิทธิ์การพร่องของฟิล์ม Zn-Ti-O (ค) การส่องผ่านของตัวอย่างได้ถึง 12.5 ที่% Ti จารึกแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของขอบการดูดซับที่มีต่อความยาวคลื่นที่ต่ำลงและเพิ่มปริมาณ Ti

จากเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าวัสดุ ZnO-TiO และ ZnO-TiO₂ มีความน่าสนใจที่จะนำมาทำเป็นวัสดุเป้า เนื่องจากยังไม่มีนักวิจัยทดลองศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้านฟิล์มบาง วัสดุเป้าสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย และฟิล์มบางยังสามารถสังเคราะห์ได้ที่ความดันต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับวัสดุอุปกรณ์ที่ผู้วิจัยมี ดังนั้นผู้ทำวิจัยจึงมีความสนใจที่จะสังเคราะห์ฟิล์มบางของ ZnO-TiO และ ZnO-TiO₂ และวัสดุสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก เพื่อพัฒนามอดูลเทอร์โมอิเล็กทริกฟิล์มบางต่อไป