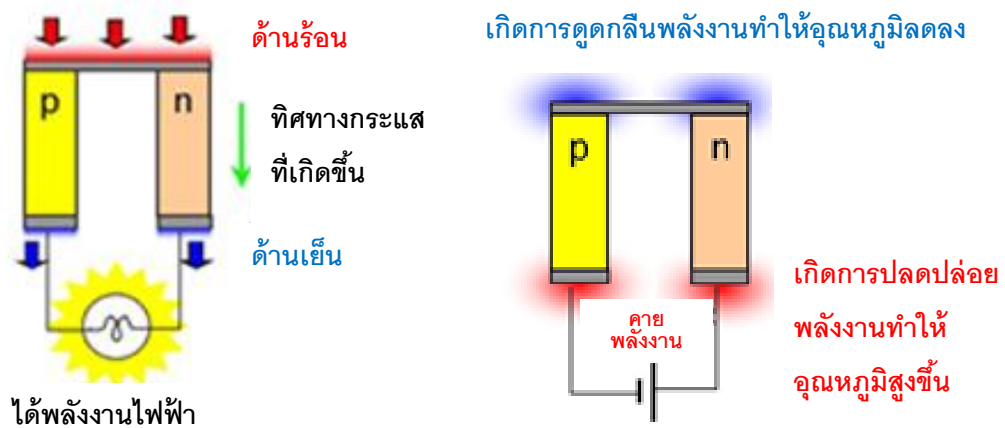


บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 บทนำ

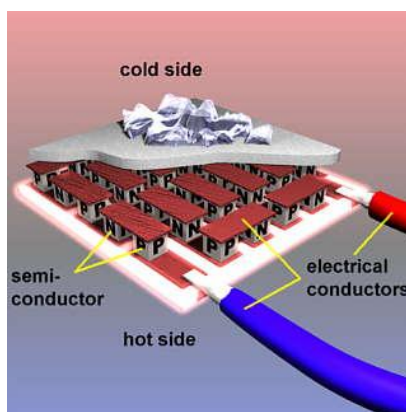
เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (thermoelectric module) เป็นอุปกรณ์ที่ประกอบขึ้นจากสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่ง ซึ่งเรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric material) ปัจจุบันมีการศึกษาคุณสมบัติของสารเทอร์โมอิเล็กทริกกันอย่างแพร่หลาย รวมถึงการศึกษาวิธีการประยุกต์ใช้งาน ทางด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อันมีคุณสมบัติในการผันความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างด้านทั้งสองของวัสดุให้เป็นกระแสไฟฟ้า โดยโมดูลที่ใช้เพื่อแปลงความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างผิวหน้าทั้งสองด้านของวัสดุนี้ ให้กลายเป็นไฟฟ้า จะถูกเรียกว่า thermoelectric generation (TEG)



รูปที่ 2. 1 (a) Thermoelectric generator และ (b) Thermoelectric cooling

ในทางกลับ หากให้กระแสไฟฟ้าแก่คู่ของเทอร์โมอิเล็กทริก จะเกิดการเคลื่อนที่ของพาหะไฟฟ้าในสารเทอร์โมอิเล็กทริก เนื่องจากศักย์ไฟฟ้า ที่มีค่าสูงกว่าไปยังศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำกว่า พร้อมนำความร้อนติดตัวไป และปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่แผ่น substrate ทำให้ด้านหนึ่งของแผ่น substrate มีอุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนอีกด้านหนึ่งจะมีอุณหภูมิต่ำลง ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า thermoelectric cooling (TEC) โดยค่าสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะในการทำงานของโมดูล (coefficient of performance, C.O.P.) จะมีค่าเป็นไปตามสมการ ดังนี้

$$C.O.P. = \frac{Q_c}{W}$$



รูปที่ 2.2 Thermoelectric modules

ในการใช้งาน สารเทอร์โมอิเล็กทริก ชนิดเอ็นและพี มา จะถูกนำมาต่อกันเป็นคู่ๆ ดังรูปที่ 2.1 โดยแต่ละคู่จะมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้า แต่จะถูกประกบด้วยแผ่นฉนวนไฟฟ้า 2 แผ่น ทั้งทางด้านบนและล่าง เพื่อให้เกิดการเชื่อมต่อกันแบบขนานทางความร้อน และเกิดเป็น thermoelectric module ดังรูปที่ 2.2 โดยปริมาณความต่างศักย์ทางไฟฟ้าที่โมดูลผลิตได้เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างแผ่น substrate ที่ประกบอยู่ จะขึ้นกับ จำนวนคู่ของ เอ็น-พี ทั้งหมดภายในโมดูลนั้น

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถใช้งานได้ดีในช่วงอุณหภูมิห้อง ได้แก่ บิสมัทเทลลูไรด์, แอนทิโมนิเทลลูไรด์ และอัลลอยด์ของสารเหล่านี้^[1] ซึ่งในปัจจุบันถือเป็นวัสดุหลักสำหรับใช้ผลิตเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในทางการค้า ถึงแม้จะมีประสิทธิภาพที่ไม่สูงนักก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจาก เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล มีข้อได้เปรียบคือ ไม่ก่อให้เกิดมลภาวะ, ไม่เกิดเสียงดังขณะใช้งาน และมีขนาดเล็ก แต่มีราคาค่อนข้างสูง จึงยังคงมีการค้นคว้าและวิจัยเพื่อหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูง และราคาต่ำต่อไป

งานวิจัยนี้ จะสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีเป็น $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ ^[2, 3, 4, 5, 6] เมื่อ x เท่ากับ 0.8 สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น^[6] และ 0.225 สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดพี^[6] ด้วยกระบวนการที่เรียกว่า การอัดพร้อมกับการให้ความร้อน (hot pressing)^[3, 4, 5, 6] สารเริ่มต้นที่ใช้ คือบิสมัท, เทลลูเรียมและแอนทิโมนิ คุณลักษณะของสารที่เตรียมได้แล้วจะถูกตรวจสอบด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ถึง องค์ประกอบ และความเป็นเนื้อเดียวกันของสารที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบด้วย scanning electron microscope (SEM) และจะทำการวัดค่าอัตราส่วนของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ผลิตได้จากสารที่สังเคราะห์ขึ้นต่อความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างผิวของสาร ซึ่งค่านี้ คือค่าประสิทธิภาพของ Seebeck หรือ Seebeck coefficient (α)^[7] นอกจากนี้ วิธีการ Hall effect จะนำมาใช้เพื่อวัดค่าความหนาแน่นของประจุตัวนำ (n), ความนำไฟฟ้าจำเพาะ (ρ) และความต้านทานไฟฟ้าของสารที่อุณหภูมิห้อง รวมถึง วัดค่าความนำความร้อน (λ) และนำค่าที่วัดได้ทั้งหมดมาคำนวณ เพื่อหาค่า figure of merit (Z) โดยมีความสัมพันธ์ตามสมการ^[7]

$$z = \alpha^2 / \rho \lambda. \quad (2.1)$$

เพื่อหาประสิทธิภาพในการทำงานของสารเทอร์โมอิเล็กทริก โดยพิจารณาจากค่า figure of merit (Z) นี้ จากนั้นจึงนำสารที่เตรียมได้ ตัดเป็นชิ้นเพื่อประกอบเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และศึกษาสมรรถนะของโมดูลที่สร้างขึ้น ผลของการวิจัยที่ได้จะใช้เป็นข้อมูลในการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีสมรรถนะสูง และเป็นแนวทางในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากสินแร่ในประเทศไทย รวมถึงการประยุกต์รูปแบบของโมดูลเพื่อใช้เป็นตัวทำความเย็นที่ไม่ทำให้เกิดมลภาวะหรือใช้เป็นตัวผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนทิ้ง (waste heat) เช่น จากเตาเผา^[8] หรือจากท่อไอเสียของรถยนต์^[9] เป็นต้น เพื่อให้ได้ต้นแบบของอุปกรณ์ผันความร้อนเหลือทิ้งเป็นไฟฟ้า

ข้อดีของเทอร์โมอิเล็กทริก

1. ไม่มีชิ้นส่วนที่เคลื่อนที่ ขนาดเล็กและเบา
2. ทำความร้อนหรือเย็นได้ในเครื่องเดียวกัน
3. ควบคุมอุณหภูมิได้แม่นยำ มีความน่าเชื่อถือได้สูง
4. ไม่มีเสียงขณะทำงาน และสะดวกในทุกสถานที่
5. สามารถใช้เป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าได้
6. ไม่ทำให้เกิดมลพิษ

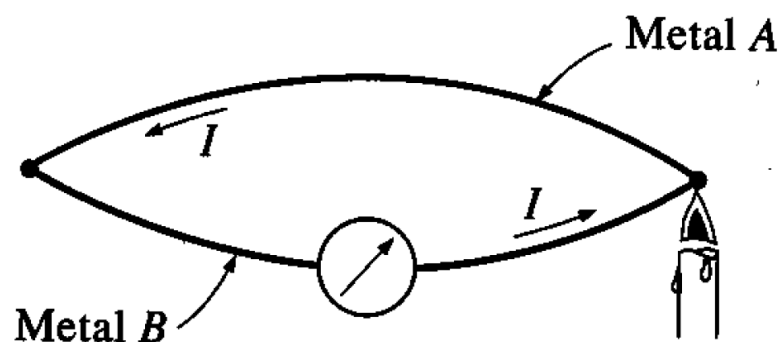
ข้อด้อยของเทอร์โมอิเล็กทริก

1. มีต้นทุนสูง
2. ยังคงมีประสิทธิผลต่ำ

2.2 ทฤษฎี และความเป็นมาของสารเทอร์โมอิเล็กทริก

2.2.1. ปรากฏการณ์ Seebeck

ในปี 1821 Thomas Seebeck ได้พบว่าถ้าหากทำให้เส้นลวดของโลหะต่างชนิดกันมาเชื่อมต่อปลายทั้งสองเข้าด้วยกัน ดังรูปที่ 2.3 จากนั้นทำให้ปลายด้านหนึ่งร้อนและปลายอีกด้านหนึ่งเย็น โดยมีอุณหภูมิต่างกันเป็นค่า ΔT ผลของความแตกต่างของอุณหภูมิจะทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้า (V_s) ขึ้นที่ระหว่างรอยต่อทั้งสองนั้น และทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นในเส้นลวดทั้งสองได้ ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ถูกเรียกว่า ปรากฏการณ์ Seebeck และเรียกความต่างศักย์ไฟฟ้า (V_s) ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อว่า thermoelectric potential



รูปที่ 2.3 วงจร Seebeck

ค่าสัมประสิทธิ์ Seebeck (Seebeck coefficient ; α) นิยามได้ดังสมการที่ 2.2

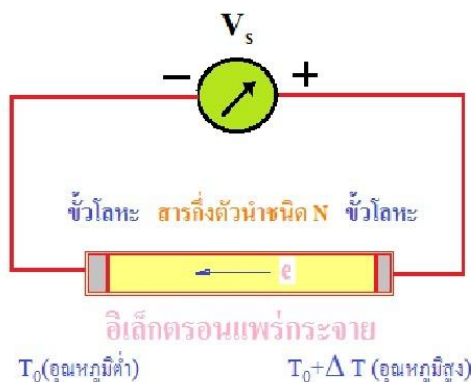
$$\alpha = \frac{V_s}{\Delta T} \quad (2.2)$$

เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์ Seebeck ,

ΔT คือ ความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสองรอยต่อของโลหะ,

V_s คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าขึ้นระหว่างรอยต่อทั้งสอง

โดยทั่วไปค่า V_s ที่ได้จากรอยต่อของสารกึ่งตัวนำ จะมีค่าสูงกว่าของโลหะ เมื่อพิจารณาที่ ΔT เดียวกัน ดังนั้นในการวัดค่าของ α ของสารกึ่งตัวนำจึงทำได้ง่ายกว่าของโลหะ จากรูปที่ 2.2 เมื่อนำสารกึ่งตัวนำชนิด N มาเชื่อมติดปลายทั้งสองด้วยโลหะชนิดเดียวกัน โดยกำหนดให้ปลายทั้งสองด้านมีอุณหภูมิต่างกัน ΔT หากอุณหภูมิมบนแท่งของสารกึ่งตัวนำมีค่ามากพอที่จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้นแบบเอกซ์โพเนนเชียลกับอุณหภูมิแล้วข บริเวณด้านปลายที่ร้อนจะมีจำนวนของอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้นมากกว่าปลายที่เย็น ดังนั้นอิเล็กตรอนด้านปลายที่ร้อนจึงพยายามเคลื่อนที่ไปยังด้านปลายที่เย็นกว่า เมื่อจำนวนของอิเล็กตรอนไปสะสมที่ด้านปลายที่เย็นมากขึ้น จะทำให้มีสภาพเป็นลบสูงชันมากกว่าด้านปลายที่ร้อน ซึ่งทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้น จะพบว่าสนามไฟฟ้ามีทิศทางพุ่งจากด้านปลายที่ร้อนมาสูงด้านปลายที่เย็น แต่เนื่องจากอิเล็กตรอนเป็นอนุภาคประจุลบ จึงมีแรงกระทำจากสนามไฟฟ้าต่ออิเล็กตรอนในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศของสนามไฟฟ้า นั่นคือ สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะช่วยในการผลักการแพร่กระจายของอิเล็กตรอน จนกระทั่งระบบอยู่ในสภาวะสมดุล จากรูปที่ 2.2 ระหว่างปลายของแท่งสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิแตกต่างกันจึงมีความต่างศักย์ไฟฟ้า V_s ในทำนองเดียวกัน หากแท่งของสารกึ่งตัวนำเป็นชนิด P ซึ่งมีประจุพาหะส่วนมากเป็นโฮล (ประจุบวก) ก็จะแพร่กระจายจากปลายด้านร้อนไปสู่ด้านเย็นเช่นกัน แต่เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโฮลถูกแรงกระทำในทิศเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้า จึงทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า V_s มีทิศทางสลับกับกรณีชนิด N จากความแตกต่างดังกล่าวจึงสามารถนำไปใช้หาชนิดของสารกึ่งตัวนำได้ว่าเป็นชนิด N หรือ P



รูปที่ 2.4 วงจร Seebeck โดยมีสารกึ่งตัวนำชนิด N

จากการพิจารณา ความต่างศักย์ไฟฟ้า V_s พบว่ามีค่าเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานเฟอร์มิ (\mathcal{E}_F) ที่ปลายทั้งสองของสารกึ่งตัวนำ แต่เนื่องจากระดับพลังงานเฟอร์มิ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย ดังนั้น ความลาดของเส้นพลังงานระดับเฟอร์มิ จึงไม่จำเป็นต้องเท่ากับความลาดของแถบพลังงาน ดังรูปที่ 2.4 ค่า ความต่างศักย์ไฟฟ้า (V_s) หาได้จาก ปริมาณการเปลี่ยนตำแหน่งของขอบแถบนำไฟฟ้า (V) บวกกับ การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งระดับเฟอร์มิ (\mathcal{E}_F) เมื่อเทียบกับขอบระดับพลังงานแถบนำไฟฟ้า (\mathcal{E}_c)

$$V_s = V + \frac{\Delta(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_c)}{e}$$

$$V_s = V + \frac{d}{dT} \left(\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_c}{e} \right) \Delta T \quad (2.3)$$

เมื่ออยู่ในสภาวะสมดุล กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่กระจายของอิเล็กตรอนจะต้องสมดุลกับ กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากความต่างศักย์ V ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์ ดังนี้

$$D_n(-e) \frac{dn(x)}{dx} = n(x)(-e)\mu_e \left(-\frac{dV}{dx} \right) \quad (2.4)$$

- เมื่อ $n(x)$ คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง x
 D_n คือ สัมประสิทธิ์การกระจายของอิเล็กตรอน
 μ_e คือ ความคล่องตัวของอิเล็กตรอน

เพื่อให้การคำนวณเป็นไปโดยง่าย จะพิจารณาให้ ความลาดของสนามไฟฟ้าภายในสารกึ่งตัวนำ และอุณหภูมิมีความสม่ำเสมอโดยตลอด จะได้ว่า

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{L} = \frac{dV}{dx} = \frac{V}{L}$$

เมื่อแทนให้ L เป็นความยาวของสารกึ่งตัวนำ จากความสัมพันธ์ของ โอน์สไตน์

$$D_n = k_B T \mu_e / e \quad \text{และ} \quad \frac{dn}{dx} = \left(\frac{dn}{dT} \right) \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

ดังนั้น

$$V = -\left(\frac{k_B T \Delta T}{en}\right) \cdot \left(\frac{dn}{dT}\right) \quad (2.5)$$

เมื่อ n เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิดังนี้

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

จากการคำนวณ $(1/n)(dn/dT) = d \ln n / dT$ แล้วนำไปแทนใน สมการที่ 2.5 จะได้ว่า

$$V = -\left\{ \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{eT} + \frac{3}{2} \frac{k_B}{e} - \frac{d}{dT} \left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{e} \right) \right\} \Delta T \quad (2.7)$$

จากสมการที่ 2.3 และสมการ 2.7 จะได้ค่า สัมประสิทธิ์ Seebeck (α) ดังนี้

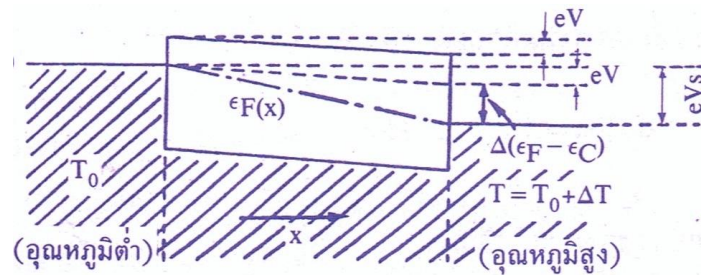
$$\alpha = -\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{eT} + \frac{3}{2} \frac{k_B}{e} \right) \quad \text{Volt/Kelvin} \quad (2.8)$$

จากการคำนวณเบื้องต้นที่กล่าวมานั้นไม่ได้พิจารณาถึงความจริงของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ว่า เมื่ออิเล็กตรอนแพร่กระจายจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่บริเวณอุณหภูมิต่ำ นั้นจะมีพลังงานจลน์ที่สูงกว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้า (induced) จากที่อุณหภูมิต่ำไปยังอุณหภูมิสูง ซึ่งถ้าพิจารณาในแพกเตอร์นี้ด้วย จะทำให้ thermoelectric potential มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและสัมประสิทธิ์ Seebeck ของสารกึ่งตัวนำชนิด N จะมีค่าเป็น

$$\alpha = -\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{eT} + 2 \frac{k_B}{e} \right) \quad \text{Volt/Kelvin} \quad (2.9)$$



รูปที่ 2.5 (a) แผนภูมิแถบพลังงานขณะยังไม่มี ความแตกต่างของอุณหภูมิ



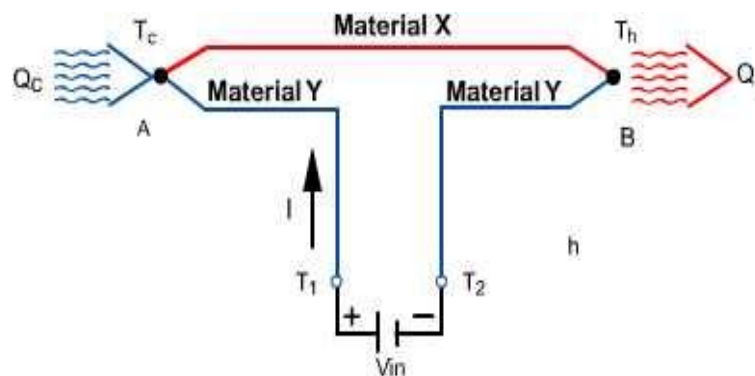
รูปที่ 2.5 (b) แผนภูมิแถบพลังงานขณะที่มีอุณหภูมิต่างกัน

2.2.2 ปปรากฏการณ์ Peltier

เมื่อต่อปลายทั้งสองด้านของตัวนำสองชนิดเข้าด้วยกัน โดยที่อุณหภูมิของบริเวณรอยต่อเท่ากัน เมื่อปล่อยกระแสไฟฟ้า J ไหลผ่านตัวนำทั้งสอง ดังรูปที่ 2.5 จะทำให้เกิดการดูดความร้อนที่รอยต่อหนึ่ง และปล่อยความร้อนออกอีกบริเวณรอยต่อ เรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ว่า ปรากฏการณ์ Peltier โดยนิยามค่าสัมประสิทธิ์ Peltier (Π) ว่า

$$\Pi = \frac{W}{J} \tag{2.10}$$

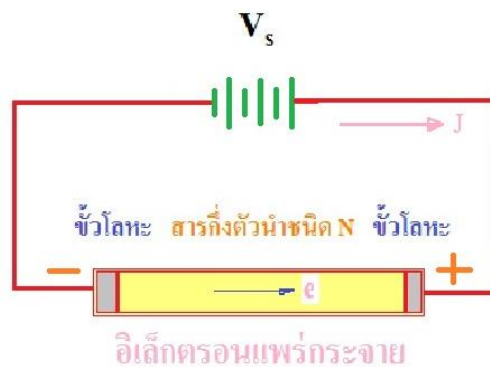
โดยที่ (Π) คือ สัมประสิทธิ์ Peltier (Peltier coefficient), W คือ พลังงานความร้อนที่ดูดหรือคาย และ J คือ กระแสไฟฟ้า



รูปที่ 2.6 หลักการเกิด Peltier effect

พิจารณารอยต่อของสารกึ่งตัวนำชนิด N กับโลหะ เมื่อปล่อยกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่านจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำ ดังรูปที่ 2.4 และรูปที่ 2.7 การที่อิเล็กตรอนจะไหลจากโลหะเข้าสู่สารกึ่งตัวนำได้นั้น อิเล็กตรอนจะต้องมีระดับพลังงานสูงกว่าค่าแฟกซ์กีย์ และถ้ารวมพลังงานจลน์แล้วอิเล็กตรอนจะมีพลังงานเป็น $(\epsilon_c - \epsilon_F) + (3/2)k_B T$ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนออกจากโลหะไปยังสารกึ่งตัวนำนั้น อิเล็กตรอนจะนำพลังงานความร้อนไปด้วย ทำให้โลหะสูญเสียความร้อน โลหะจึงเย็นตัวลง ในทำนองเดียวกัน ปลายอีกด้านหนึ่งอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากสารกึ่งตัวนำไปยังโลหะ โดยนำพลังงาน $(\epsilon_c - \epsilon_F) + (3/2)k_B T$ จึงทำให้โลหะมีอุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นพลังงานที่อิเล็กตรอน 1 ตัว ($\Delta\epsilon$) นำพาไป คือ

$$\Delta\epsilon = (\epsilon_c - \epsilon_F) + \frac{3}{2}k_B T \quad (2.11)$$



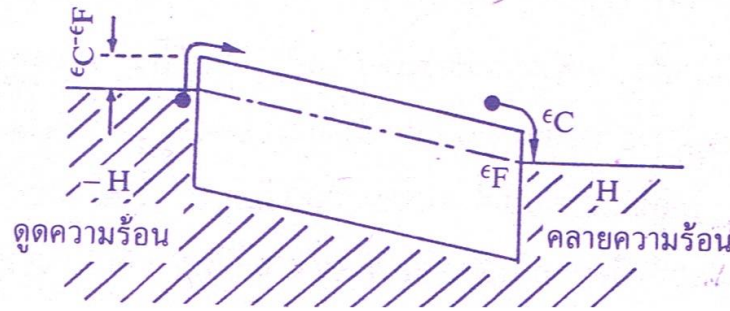
รูปที่ 2.7 วงจร Peltier โดยมีสารกึ่งตัวนำชนิด N

ปริมาณความร้อน (W) ความร้อนที่ถูกดูดหรือปล่อยออกมาต่อหนึ่งหน่วยเวลา ณ บริเวณรอยต่อ นั้นสามารถคำนวณได้ โดยการคูณสมการที่ 2.11 ด้วยจำนวนของอิเล็กตรอนหรือประจุพาหะที่ไหลต่อหนึ่งหน่วยเวลา จะได้ว่า

$$W = \frac{\Delta\epsilon J}{e} = \left[\frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{e} + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{e} \right] \cdot J \quad (2.12)$$

ดังนั้น สัมประสิทธิ์ Peltier จึงมีค่าเท่ากับ

$$\Pi = \frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{e} + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{e} \quad \text{Joule/Coulomb} \quad (2.13)$$



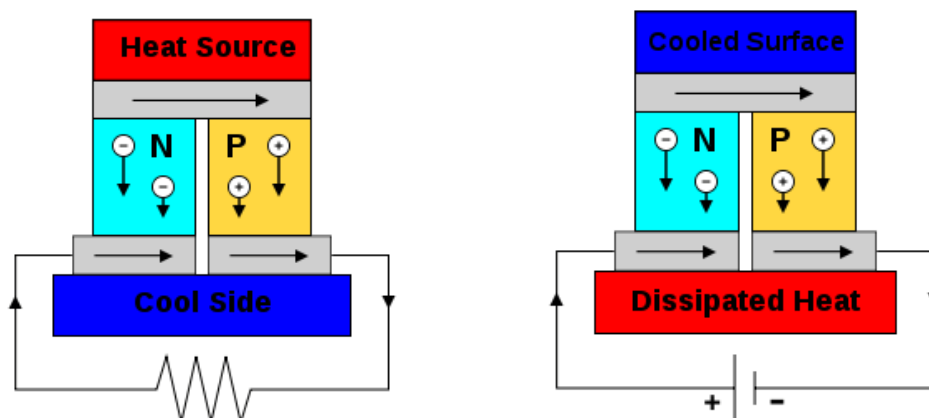
รูปที่ 2.8 แผนภูมิแถบพลังงานขณะมีกระแสไฟฟ้า J ไหล

เมื่อพิจารณา สมการที่ 2.8 กับ สมการที่ 2.13 จะพบว่าสัมประสิทธิ์ Seebeck และ สัมประสิทธิ์ Peltier มีความสัมพันธ์กันดังต่อไปนี้

$$\Pi = \alpha T \quad (2.14)$$

2.2.3 The Figure of Merit

การผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของสารเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น เป็นกระบวนการที่เป็นไปตามกฎของเทอร์โมไดนามิกส์ เช่นเดียวกับกลไกของความร้อนอื่นๆ การพิจารณาศักยภาพในการสร้างพลังงานไฟฟ้าโดยการผันพลังงานความร้อนของสารเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น จะพิจารณาภายใต้การไม่สูญเสียความร้อนใดๆออกนอกระบบ ซึ่งเป็นการพิจารณาในอุดมคติ ประสิทธิภาพของสารเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกำลังไฟฟ้าที่ได้กับพลังงานความร้อนที่ดูดซับในบริเวณรอยต่อด้านร้อน (hot junction) ในการศึกษานี้ จะพิจารณาพฤติกรรมของเทอร์มอคัปเปิล 1 คู่ ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด N และ P



รูปที่ 2.9 Thermoelectric generator (ด้านซ้าย) และ thermoelectric cooling (ด้านขวา)

เมื่อเกิดความแตกต่างกันของอุณหภูมิสองด้านของตัวนำ ค่าสนามไฟฟ้า \bar{E} จะถูกสร้างขึ้นจากความแตกต่างของอุณหภูมินั้น โดยสัมพันธ์กับ $\bar{\nabla}T$ (thermal gradient) ดังนี้

$$\bar{E} = \alpha \bar{\nabla}T \quad (2.15)$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์ Seebeck

กำหนดให้ v คือ ความเร็วของอิเล็กตรอน และ τ คือ ช่วงเวลาปลอดการชนของอิเล็กตรอน (relaxation time) $x - v\tau$ แทนตำแหน่งการชนครั้งสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง x ด้านอุณหภูมิสูง และ $x + v\tau$ แทนตำแหน่งของอิเล็กตรอนด้านอุณหภูมิต่ำ ซึ่งในกรณีจะพิจารณาการเคลื่อนเพียง 1 มิติ ดังนั้น $v = v_x$ สมมติว่าความเร็วของทุกมิติเท่ากัน จะได้ว่า ความเร็วกำลังสองเฉลี่ยของทุกมิติเท่ากันด้วย และมีค่าเท่ากับ $(1/3) \cdot v^2$ จะได้ว่า

$$\bar{v}_{av_Q} = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\bar{\nabla}T) \quad (2.16)$$

เมื่อ \bar{v}_{av_Q} คือ ความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนที่แพร่กระจายไปด้วยความร้อน ความเร็วเฉลี่ยของ (v_{av_E}) อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ภายใต้สนามไฟฟ้า คือ

$$\bar{v}_{av_E} = \frac{-e\bar{E}\tau}{m} \quad (2.17)$$

โดยที่ e คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน,
 m คือ มวลของอิเล็กตรอน

เนื่องจากความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนภายใต้อิทธิพลของความร้อนกับสนามไฟฟ้ามีค่าเท่ากันแต่มีทิศทางตรงกันข้าม ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาค่า สัมประสิทธิ์ Seebeck ได้ว่า

$$\alpha = -\left(\frac{1}{3e}\right) \frac{d}{dT} \left(\frac{mv^2}{2}\right) = -\frac{c_V}{3ne} \quad (2.18)$$

ในที่นี้ α คือ สัมประสิทธิ์ Seebeck

c_V คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะโดยปริมาตรคงที่ของอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right) nk_B \quad (2.19)$$

เมื่อแทนค่า C_V จะได้

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B}{6 e} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) = -1.42 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) \times 10^{-4} \quad \text{Volt/K} \quad (2.20)$$

จากความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ Seebeck ของวัสดุ (α) สภาพนำไฟฟ้า (σ) และสภาพนำความร้อน (λ) สามารถนำไปใช้บอกประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้จากค่าของ figure of merit (Z)

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (2.21)$$

หน่วยของ figure of merit คือ $1/K$ บ่อยครั้งที่การบอกประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น ใช้ในรูปของ ZT (dimensionless figure of merit)

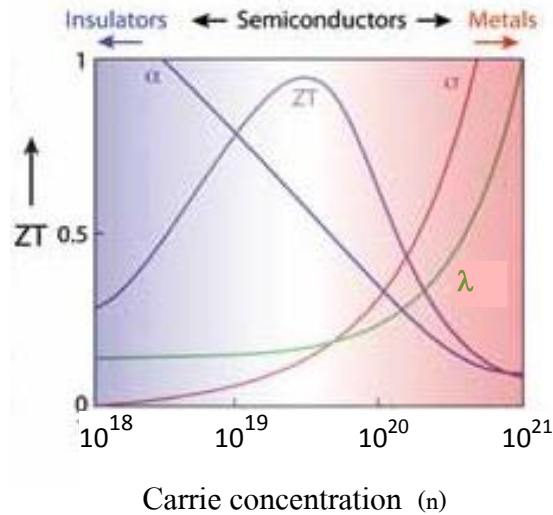
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \quad (2.22)$$

โดยที่ T คือ อุณหภูมิที่สนใจ

ซึ่งสามารถเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิด

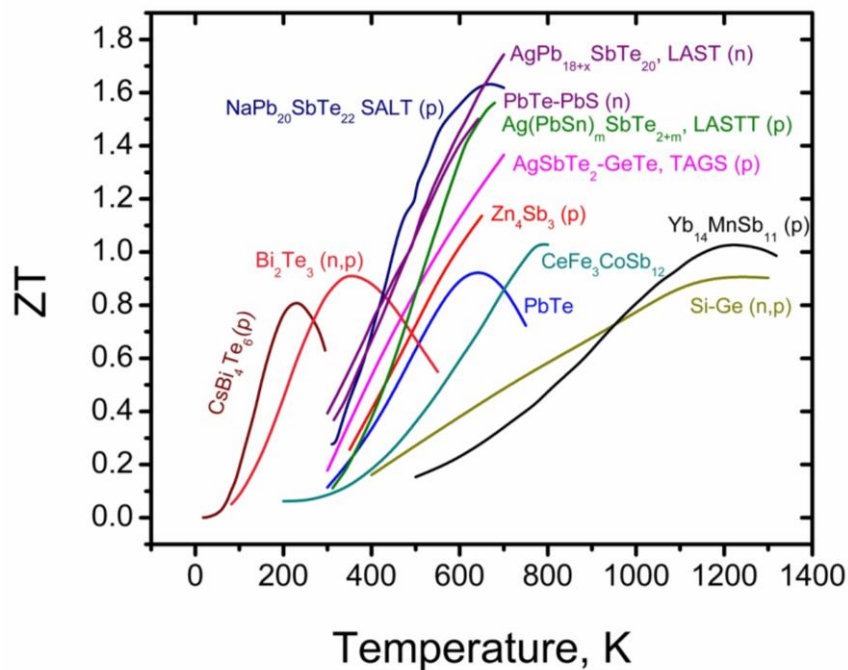
สารเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials)

สภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุ เป็นพารามิเตอร์หนึ่งที่ใช้ในการแบ่งแยกวัสดุ ได้เป็น 3 ประเภท คือ โลหะ สารกึ่งตัวนำและ ฉนวน สภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุ (σ) เป็นสิ่งที่บอถึง ความหนาแน่นของพาหะไฟฟ้าของวัสดุ (n) นั้น ก็เป็นพารามิเตอร์สำคัญที่กำหนดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ เช่น กัน หากพิจารณาจากกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่นของพาหะตัวนำไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ของ Seebeck (α) และ สภาพนำไฟฟ้าของวัสดุ ในรูปที่ 2.10 จะเห็นว่า เมื่อความหนาแน่นของพาหะไฟฟ้ามากขึ้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุจะมากขึ้น แต่ค่าสัมประสิทธิ์ Seebeck จะมีค่าลดลง ในขณะที่ figure of merit มีค่ามากเมื่อความหนาแน่นของพาหะไฟฟ้าอยู่ในระดับ 10^{19} ต่อ cm^3 แต่จะลดลงเมื่อค่าสภาพนำความร้อนมากขึ้น และ ค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากการพาหะไฟฟ้า จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ มีการเพิ่มขึ้นของ σ

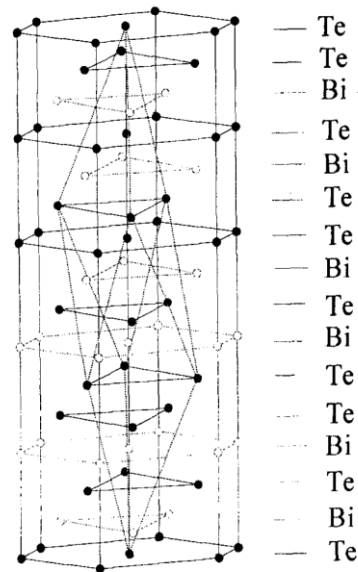


รูปที่ 2.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่นของพาหะไฟฟ้าในวัสดุ กับปริมาณอื่นอีก 4 ปริมาณได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์ของ seebeck (α) สภาพนำไฟฟ้า (σ) และ สภาพนำความร้อน (λ) ค่า power factor ($\alpha^2\sigma/\lambda$) และค่า figure of merit (ZT)

เมื่อพิจารณาจากสมการที่ 2.21 จะเห็นว่า ค่าสมรรถนะของสารเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นไปตามสมการ $Z = \alpha^2\sigma/\lambda$ นั้น แปรผันตรงกับสภาพนำไฟฟ้า แต่ผกผันกลับ กับ สภาพการนำความร้อน ซึ่งคอยกีดขวางการที่มีสภาพนำไฟฟ้าที่ดีมักจะมีสภาพการนำความร้อนที่ดีด้วย จึงเป็นปัจจัยหนึ่งซึ่งทำให้การมีค่าสมรรถนะสูงของสารเทอร์โมอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้ยาก



รูปที่ 2.11 ค่า ZT ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกที่ค่าอุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 2. 12 โครงสร้างทางผลึกของสารประกอบ ที่เป็นรูปทรงหกเหลี่ยม

2.3 ระบบสุญญากาศ

ตามนิยามของ สมาคมสุญญากาศอเมริกัน (American Vacuum Society; 1958) สุญญากาศ (vacuum) คือ อากาศที่มีความหนาแน่นของโมเลกุลน้อยกว่า 2.5×10^{-19} โมเลกุล ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และลดความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศปกติ จำแนกออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. ระบบสุญญากาศตามธรรมชาติ (natural vacuum)
2. ระบบสุญญากาศที่สร้างขึ้นเอง (artificial vacuum)

natural vacuum เป็นลักษณะของสุญญากาศที่มีอยู่ตามธรรมชาติโดยสามารถพิจารณาได้เป็น 2 ลักษณะ คือ สุญญากาศบนพื้นโลก (vacuum on earth) เป็นระดับสุญญากาศที่มีความสำคัญในการหายใจของสิ่งมีชีวิต

สุญญากาศในอวกาศ (vacuum in space) เป็นระดับสุญญากาศที่เปลี่ยนไปตามระดับความสูง โดยเริ่มต้นน้ำที่ระดับน้ำทะเลซึ่งมีความดันที่ระดับ 1013 มิลลิบาร์ หรือ เรียกว่า แอทมอสเฟอริก (atmospheric) ส่วนระยะทางจากระดับน้ำทะเลถึง 100 กิโลเมตร จะเป็นระดับที่เรียกว่า โทรโปสเฟียร์ (Troposphere) และ สตาร์โพลเฟียร์ (Stratosphere) ส่วนในระดับความสูงจาก 100-400 กิโลเมตร เรียกว่า ไอโอโนสเฟียร์ (Ionosphere)

artificial vacuum เป็นลักษณะของสุญญากาศที่สร้างขึ้นเอง โดยการปั๊มอากาศออกจากภาชนะที่ปิดสนิทและวัดระดับของสุญญากาศที่ได้โดยสามารถจำแนกได้ออกเป็น 4 ลักษณะ คือ

- ระดับต่ำ (low vacuum)
- ระดับกลาง (medium vacuum)
- ระดับสูง (high vacuum)
- ระดับสูงพิเศษ (ultra high vacuum)

ในแต่ละค่าของช่วงความดันจะเป็นสิ่งที่ระบุการประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆซึ่งมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์เป็นตัวบ่งชี้ได้แก่

1. molecular density คือ ค่าเฉลี่ยของจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร
2. mean free path คือ ค่าเฉลี่ยของระยะทางขณะที่โมเลกุลมีการเคลื่อนที่และมีการชนกันกับโมเลกุลอื่น 2 ครั้งติดต่อกันหรือระยะทางปลอดการชน
3. time to form a monolayer คือช่วงเวลาที่โมเลกุลของก๊าซไปชนผนังและยึดติดกับผนังและมีความหนาของชั้นเท่ากับความหนาของโมเลกุลหนึ่งโมเลกุล ซึ่งเวลานี้จะถูกกำหนดโดยอัตราส่วนของจำนวนโมเลกุลที่เป็นไปได้ที่จะยึดติดอยู่กับผิวภาชนะที่ความดันบรรยากาศปกติ (มีค่าประมาณ 8×10^{14} ต่อตารางเมตรเซนติเมตร) และจำนวนโมเลกุลที่จะชนผนังของภาชนะจะมีความดันต่ำมาก ค่า time to form a monolayer จะมีค่ามาก ซึ่งมีค่าเหล่านี้เป็นคุณสมบัติเฉพาะทางฟิสิกส์ของสุญญากาศในช่วงต่างๆ

low and medium vacuum จะอยู่ในช่วง 760 ถึง 1 มิลลิบาร์ และ 1 ถึง 10^{-12} มิลลิบาร์ ตามลำดับ ซึ่งในช่วงนี้มีค่าระยะทางปลอดการชนของก๊าซมีค่าน้อยกว่าขนาดของภาชนะจำนวนโมเลกุลทั่วไปในภาชนะมีมากเมื่อเทียบกับจำนวนโมเลกุลของก๊าซที่ผิวภายในภาชนะ ดังนั้นโมเลกุลส่วนใหญ่ภายในภาชนะจึงถูกขับออกมากกว่าโมเลกุลที่ผิวภาชนะ

high vacuum อยู่ในช่วงระหว่าง 10^{-3} ถึง 10^{-7} มิลลิบาร์ ระยะทางปลอดการชนของก๊าซมีมากกว่าหรือเท่ากับขนาดของภาชนะ โมเลกุลของก๊าซส่วนใหญ่จะอยู่ที่ผิวของภาชนะ ดังนั้น การไล่อากาศออกจึงเป็นลักษณะของการพยายามดึงเอาโมเลกุลที่ติดอยู่ที่ผิวของภาชนะออกมาในช่วงนี้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในแทบจะไม่มี การชนกันเอง

ultra high vacuum เป็นช่วงความดันต่ำกว่า 10^{-7} ถึง 10^{-16} มิลลิบาร์ ช่วงของ time to form monolayer มีระยะเวลานานมาก ดังนั้นการทำความสะอาดพื้นผิวสามารถทำได้โดยสุญญากาศแบบนี้ ในขณะที่ความดันบรรยากาศลดลงนั้น อัตราส่วนของส่วนประกอบของอากาศที่อยู่ในระบบจะเปลี่ยนไปจากเดิม ในช่วง 760 ถึง 10^2 มิลลิบาร์ อัตราส่วนของก๊าซจะมีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนผสมที่ความดันบรรยากาศปกติ และเมื่อเข้าสู่ 10^{-3} ถึง 10^{-7} มิลลิบาร์อัตราส่วนของก๊าซต่างๆจะเริ่มเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดคือ ไอน้ำ จะพบว่าอัตราส่วนประกอบของไอน้ำจะมีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากไอน้ำที่ผนังภาชนะเริ่มหลุดออกจากผนัง

ทฤษฎีพื้นฐานเกี่ยวกับก๊าซสำหรับระบบสุญญากาศ (gas theory for vacuum technique)

พฤติกรรมของก๊าซที่ความดันต่ำจะเป็นไปตามกฎพื้นฐานของก๊าซในอุดมคติ (ideal gas law) ขณะที่ก๊าซถูกขังอยู่ในภาชนะปริมาตร V ณ อุณหภูมิ T จะมีพลังงานจลน์เฉลี่ยเป็น $(3/2) kT$ โดยที่ k คือค่าคงที่ของโบลซ์มาน และมีค่าเท่ากับ 1.388×10^{-23} จูลต่อองศาเคลวิน ก๊าซจะเคลื่อนที่ได้โดยอิสระในภาชนะปิดนั้น เกิดการชนกับโมเลกุลของก๊าซด้วยกันเองและ ผนังภาชนะนั้น แรงที่โมเลกุล

ของก๊าซวิ่งชนผนังต่อหน่วยพื้นที่ คือ ความดัน (P) เนื่องจากระบบสุญญากาศ คือ ก๊าซที่ได้รับการลดความดัน ดังนั้นทฤษฎี ของสุญญากาศนั้นสามารถอธิบายได้ตามกฎพื้นฐาน ได้แก่

กฎของบอยล์ (Boyle's law) กล่าวไว้ว่า ที่อุณหภูมิคงที่ ปริมาตรของก๊าซจะแปรผกผันกับความดัน

$$PV = \text{ค่าคงที่} \quad (2.23)$$

กฎของชาร์ล (Charles's law) กล่าวไว้ว่า ที่ความดันคงที่ ปริมาตรของก๊าซจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

$$\frac{V}{T} = \text{ค่าคงที่} \quad (2.24)$$

จากสมการ (2.23) และ (2.24) พบว่ากฎของก๊าซ เขียนได้เป็น

$$\frac{PV}{T} = \text{ค่าคงที่} \quad (2.25)$$

หรือ

$$PV = nR_0T \quad (2.26)$$

เมื่อ	n	=	โมลโมเลกุลของก๊าซ = W/M
	W	=	น้ำหนักทั้งหมด
	M	=	น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ
	R_0	=	ค่าคงที่ของก๊าซ = 8.314 จูลต่อเคลวินต่อโมเลกุล

กล่าวคือ ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ความดันของก๊าซจะแปรผันตามความจำวนโมลโมเลกุลของก๊าซในภาชนะนั้น ความเร็วของโมเลกุล (molecular velocities) จากกฎการกระจายตัวของ โบลซ์มานแสดงให้เห็นว่า โมเลกุลของก๊าซมีความเร็วไม่เท่ากัน โดยที่จะกระจายตัวไปตามความเร็วต่างๆ กัน ความเร็วที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable velocities)

$$V_P = \sqrt{\frac{2kT}{M}} \quad (2.27)$$

ความเร็วเฉลี่ย (average velocity)

$$\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

$$v = \quad = 1.128V_p \quad (2.28)$$

ความเร็วรากที่สองของค่าเฉลี่ยของความเร็วยกกำลังสอง (root mean square velocity)

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = 1.225V_p \quad (2.29)$$

ระยะทางปลอดการชน (mean free path) เป็นระยะปลอดการชนเฉลี่ยที่โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ได้ก่อนเกิดการชน พบว่า

$$\lambda = \frac{1}{(n\pi d^2\sqrt{2})} \quad (2.30)$$

เมื่อ d = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุล (n) แปรผันตามความดัน ก๊าซ (P) พบว่าเมื่อความดันสูงขึ้นค่าระยะทางปลอดการชนลดลง

เมื่อพิจารณาความดันหรือความหนาแน่นของก๊าซลดลง ระยะปลอดการชนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเส้นผ่านศูนย์กลางของภาชนะสุญญากาศ ซึ่งภายใต้เงื่อนไขนี้ การชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซและผนังของภาชนะภายนอกมีค่ามากกว่าภายใน โดยเมื่อก๊าซสองชนิดมีความเข้มข้นไม่เท่ากันอยู่ด้วยกันจะเกิดการแพร่เข้าหากัน เป็นการแผ่กระจายของก๊าซ (diffusion of gases) จนกระทั่งมีความเข้มข้นเท่ากันตลอด มีสัมประสิทธิ์การแพร่ (coefficient of diffusion) คือ

$$D_{12} = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{\lambda_1 v_{\text{av}1} n_1 + \lambda_2 v_{\text{av}2} n_2}{n_1 + n_2}\right) \quad (2.31)$$

เมื่อ D_{12} คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซชนิดที่ 2 เข้าสู่ก๊าซชนิดที่ 1 ในหน่วยลิตรต่ออณูภูมิภาค $n_1 \ll n_2$ จะได้ว่า

$$D_{12} = \left(\frac{1}{3}\right) \lambda_2 v_{\text{av}} = \left(\frac{2}{3}\right)_p \left(\sqrt{\frac{k^3 T^3}{\pi^3 m}}\right) \quad (2.32)$$

อัตราการชนผนังของโมเลกุล (ratio of incidence of molecules on surface) โมเลกุลของก๊าซภายในภาชนะปิดจะเคลื่อนที่ชนกันเองและชนผนังตลอดเวลา โดยมีอัตราการชนหรือจำนวนโมเลกุลที่ชนต่อพื้นที่ผิวใน 1 วินาที (V)

$$V = \left(\frac{1}{4}\right)_n v \quad (2.33)$$

เมื่อ V คือ ความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลก๊าซ

n คือ ความหนาแน่นของโมเลกุล

$$v = \left(\frac{1}{4}\right)n \left(\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\right) \quad (2.34)$$

ในขณะที่ชนผนัง โมเลกุลจะมีการถ่ายเทพลังงานกับผนังโดยโมเลกุลของก๊าซจะเกาะกับผิวของภาชนะ จะทำให้เกิดชั้น โมเลกุลเดี่ยว (monolayer) แล้วจึงระเหยกลับไปในทิศทางตรงกันข้าม ซึ่งจะใช้เวลา (t) ขณะหนึ่ง เวลานี้ คือ เวลาที่ใช้สร้างชั้น โมเลกุลเดี่ยวบนผนังโดย

$$t = \left(\frac{\sqrt{2\pi}}{d^2 n}\right) \left(\sqrt{\frac{M}{R_0 T}}\right) \quad (2.35)$$

เมื่อ d เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุล

การนำความร้อน (thermal conductivity) ถ้ามีความแตกต่างของอุณหภูมิในก๊าซ จะเกิดการลาดชันของอุณหภูมิ (temperature gradient) ทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่จากส่วนที่ร้อนกว่าไปยังส่วนที่เย็นกว่า แล้วการถ่ายเทพลังงานโดยการชน จากพลังงานจลน์ของก๊าซ จึงสามารถหาได้จากค่าการนำความร้อนของก๊าซ คือ

$$K = \left(\frac{1}{3}\right)nm \lambda c_v \quad (2.36)$$

เมื่อ c_v คือ ความจุความร้อนของก๊าซที่ปริมาตรคงตัว

ที่ความดันสูง ระยะทางปลอดการชนจะมีค่าน้อย ซึ่งทำให้ค่า K ไม่ขึ้นอยู่กับความดัน ในขณะที่ที่ความดันต่ำ ระยะทางปลอดการชนจะมาก ทำให้ค่า K ขึ้นอยู่กับความดัน และพลังงานซึ่งสูญเสียไปโดยการชนระหว่างโมเลกุลจะน้อยมาก ความสัมพันธ์ระหว่างการนำความร้อนและความดันนี้ได้นำไปใช้ในการออกแบบเครื่องแบบเพรานี (Pirani gauge)

ความดันไอ (vapor pressure) ปกติโมเลกุลของเหลวสามารถหลุดออกจากผิวบนของของเหลวไปเป็นก๊าซได้ ถ้าความดันเหนือผิวเท่ากับความดันบรรยากาศปกติโมเลกุลที่หนีจากผิวได้จะมีน้อย แต่ถ้าความดันสุญญากาศโมเลกุลจะหนีหลุดได้ง่าย โมเลกุลที่หลุดออกจากผิวของของเหลวอาจจะชนกลับผิวของภาชนะกับผิวภาชนะหรือกลับคืนเป็นของเหลวได้ใหม่ ความดันในขณะที่จำนวนโมเลกุลหนีหลุดออกเท่ากับ จำนวนโมเลกุลที่กลับคืน เรียกว่า ความดันอิ่มตัว (saturated vapor pressure) ของสารนั้น ดังนั้นสารที่มีความดันไอสูงที่อุณหภูมิปกติ ไม่เหมาะสำหรับใช้งานสุญญากาศ

ความดันไอมีความสำคัญในงานสุญญากาศ คือ

1. ของเหลวใดๆ ที่ยังหลงเหลืออยู่ภายในภาชนะสุญญากาศจะเป็นแหล่งกำเนิดของตลอดเวลา ความดันของสุญญากาศที่สร้างได้จะเป็นเพียงความดันไออิมตัวเองเท่านั้น ดังนั้นจึงต้องกำจัดของเหลว ภายในภาชนะให้หมด

2. การลดอุณหภูมิ ในภาชนะ จะเป็นการลดความดันไออิมตัว จึงใช้หลักการนี้ในการออกแบบที่ ดักไอใช้ความเย็น (cold trap), ปั๊มใช้ความเย็น (cryogenic pump) หรือจากกันใช้ความเย็น (refrigeration baffle)

3. การทำงานของปั๊มแบบโรตารีจะมีช่วงการอัดก๊าซที่ความดันสูง ไอของเหลวซึ่งอยู่ในปั๊ม ในสภาพที่ไม่อิมตัวจะเกิดการควบแน่นภายใต้ความดันสูงและละลายในน้ำมันปั๊มและจะสามารถระเหย เป็นไอได้อีกเมื่อปั๊มอยู่ในจังหวะความดันต่ำ ทำให้การลดความดันของก๊าซในภาชนะสุญญากาศได้ผล ลดลง

การขับก๊าซ (outgassing) ในภาชนะสุญญากาศ

แม้ว่าจะปั๊มเอาก๊าซออกหมดแล้วก็ยังมีก๊าซหลงเหลืออยู่ภายในภาชนะอันเนื่องมาจากการหลุด ออกของก๊าซโมเลกุลจากผิวผนัง (desorption) และการซึมผ่านผนัง เช่น ก๊าซฮีเลียมจะซึมผ่านแก้วได้ การ เกิดของก๊าซแบบนี้เรียกว่า การขับก๊าซ และวัดปริมาณได้โดยมีค่าคงตัว (outgassing rates, K) ซึ่งหมายถึง อัตราที่ก๊าซหลุดออกจากผิวต่อหน่วยพื้นที่ มีหน่วยเป็น $\text{mbar.litre.sec}^{-1}.\text{cm}$

การดูดซับ (adsorption) และการดูดกลืน (absorption)

การดูดซับ หมายถึง กระบวนการที่โมเลกุลของก๊าซเกาะติดกับผิวของของแข็งและทำให้เกิดเป็น ชั้นอากาศหนาแน่นเท่ากับขนาดโมเลกุล 2-3 ตัว แรงดึงดูดที่โมเลกุลกระทำต่อผิวเช่นนี้อาจเป็นแรงทาง ฟิสิกส์ (physisorption) หรือ แรงทางเคมี (chemisorptions) การดูดซับทางฟิสิกส์เกี่ยวข้องกับแรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุล (Van der waals force) ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นบนผิวโมเลกุลจะทำปฏิกิริยา กับผิวนั้น ถ้าต้องการทำให้โมเลกุลหลุดออกจากผิวต้องใช้พลังงานความร้อนป้อนเข้าไป (หน่วยของ พลังงานเป็น kcal.mole^{-1})

การดูดกลืน หมายถึง การที่ก๊าซกระจายซึมเข้าไปในเนื้อของแข็ง ก๊าซที่ซึมจะมีความเข้มข้นตาม สมการ

$$C = bP^{1/j} \quad (2.37)$$

เมื่อ P คือ ความดันบรรยากาศ

C คือ ความเข้มข้น และ

j คือ ค่าคงตัวของกาแยกตัวของก๊าซ (dissociation constant) มีค่าเท่า 2 สำหรับก๊าซที่มี โมเลกุลประกอบด้วยอะตอม 2 ตัวในโลหะ และ ก๊าซทุกชนิดในโลหะมีค่าเท่ากับ 1

ก๊าซขับก๊าซ (degassing) ในขบวนการ physisorption เมื่อก๊าซที่จับตัวเป็น layer ได้รับความร้อน จะทำให้พลังงานความร้อนจะทำให้พลังงานภายในสูงขึ้นจนชนะแรงจับที่ผิว และหลุดออกมาซึ่งจะใช้ ในการทำความสะอาดของภาชนะที่ทำให้เป็นสุญญากาศ

การแตกตัวหรือไอออนไนเซชัน (ionization)

ถ้าอะตอมของก๊าซได้รับพลังงานจากภายนอก เช่น จากการชนด้วยอิเล็กตรอน โฟตรอนแสง หรือรังสีนิวเคลียร์ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมถ้าพลังงานที่ได้รับสูงกว่าพลังงานของการแตก ตัว (ionization energy) อะตอมที่เป็นกลางจะกลายเป็นไอออนประจุบวกกลับอิเล็กตรอน

การซึมผ่านของก๊าซผ่านของแข็ง (permeation of gas through solid)

ภาชนะที่ต้องการทำเป็นสุญญากาศจะมีความสามารถในการป้องกันการซึมของก๊าซต่างกัน โดย จะมีความดันตกคร่อมตามความหนาแน่นแต่ละชั้นของผนังที่บรรยากาศจนถึงสุญญากาศภายในโดยใน ขณะที่ก๊าซเกิด monolayer ที่ผนังภายนอกแล้วจะแพร่เข้าสู่ผนัง โดยมีอัตราการซึมผ่านเป็น

$$Q = k \left(\frac{p_1^{1/j} - p_2^{1/j}}{h} \right) \quad (2.38)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่การซึมผ่าน (permeability constant)

h คือ ความหนาของผนัง

โดยที่ k จะแปรผันกับอุณหภูมิ; $k = \text{ค่าคงที่ } e^{-1/T}$

โดยปัจจัยที่มีผลต่อการซึมผ่านได้แก่

ขนาดอะตอมหรือโมเลกุลที่ผิวนอกของภาชนะ

การดูดซึม

การเคลื่อนที่ของก๊าซที่ผนังวัสดุ

การถ่ายเทไปยังผิวภายในของผนังภาชนะ

การ desorption ของก๊าซจากผิวภายใน

ปั๊มกลสุญญากาศ (mechanical vacuum pump)

ปั๊มกลเป็นปั๊มที่ใช้ในการสร้างสุญญากาศขั้นต้น สามารถสร้างสุญญากาศไม่ต่ำกว่าประมาณ 10^{-3} torr หลักการอย่างง่าย ๆ คือก๊าซหรืออากาศในภาชนะจะถูกขับออกโดยการเคลื่อนไหวนของลูกสูบทำให้ก๊าซในห้องสูบมีความดันเพิ่มขึ้นจนมากกว่าความดันบรรยากาศภายนอก ก๊าซจะถูกขับออกมา ปั๊มกลโรตารีแบ่งได้เป็น 2 แบบคือ

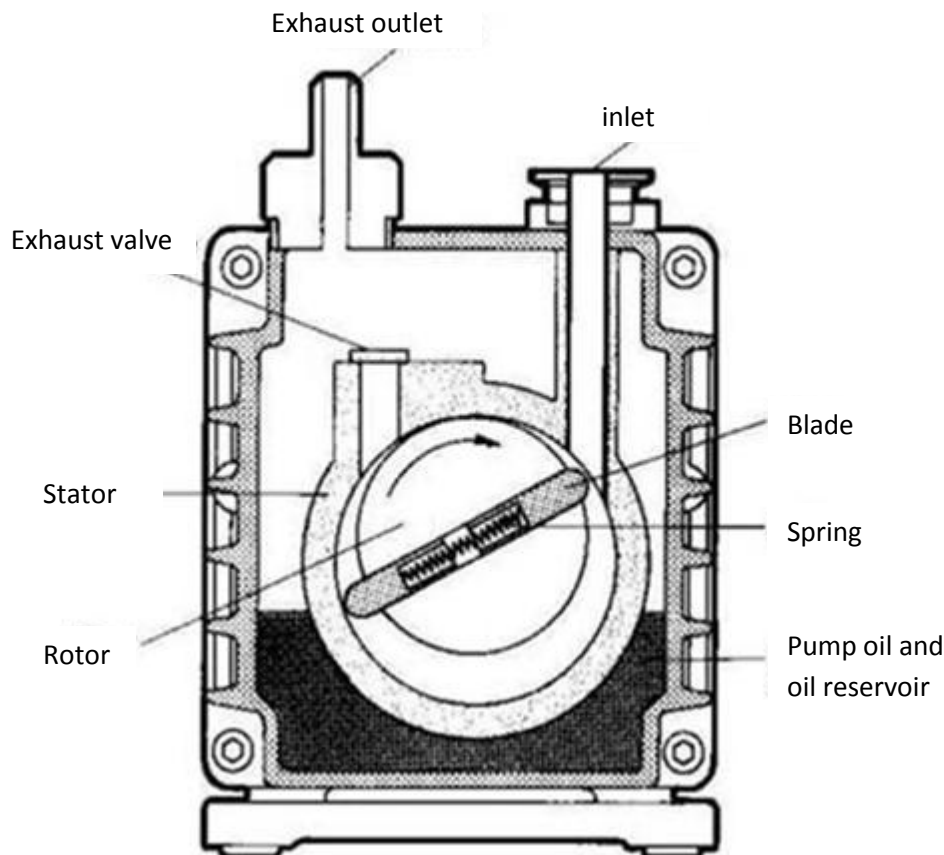
ปั๊มกลโรตารีแบบแวน (rotary vane pump)

ปั๊มกลโรตารีแบบลูกสูบ (rotary piston pump)

ซึ่งในโครงการวิจัยนี้ ใช้ปั๊มกลโรตารีแบบแวน

ปั๊มกลโรตารีแบบแวน (rotary vane pump)

ปั๊มจะประกอบไปด้วยภาชนะที่ทำด้วยโลหะเป็นรูปทรงกระบอกกลวง เรียกว่า สเตเตอร์ (stator) ภายในทรงกระบอกกลวงมีแท่งโลหะรูปทรงกระบอกหมุนได้โดยมอเตอร์ไฟฟ้าเรียกว่า โรเตอร์ (rotor) แกนของโรเตอร์อยู่ในตำแหน่งที่ทำให้มันแตะผิวของสเตเตอร์พอดี มีช่องห่างเพียง 0.001 นิ้ว บริเวณที่แตะผิวด้านบนนี้เรียกว่า Top Seal Rotor จะถูกเจาะเป็นร่องเพื่อติดแวน (Van) 2 อัน แวน 2 อันนี้จะถูกดันด้วยสปริงให้แตะกลับผิวสเตเตอร์ตลอดเวลา



รูปที่ 2.13 แสดงส่วนประกอบภายในของปั๊มกลโรตารี

โรเตอร์จะหมุนตามเข็มนาฬิกา ทำให้ก๊าซถูกดูดออกจากภาชนะสุญญากาศเข้าตัวปั๊มทางช่อง inlet เมื่อโรเตอร์หมุนไปได้ 180° ก๊าซที่ถูกดูดเข้าจะถูกอัด แล้วส่งออกทางลิ้น exhaust valve ปกติลิ้นนี้จะปิดและมีน้ำมันปั๊มอยู่โดยรอบ ก๊าซที่ถูกขับออกปั๊มนี้อาจมีความดันเหนือความดันบรรยากาศปกติเล็กน้อยก๊าซถูกอัดส่งออกจนเกือบหมด ก๊าซจากภาชนะสุญญากาศจะถูกแวนดูดเข้าไปยังช่องว่างในสเตเตอร์อีกครั้งหนึ่ง

โรเตอร์จะหมุนเร็วหลายร้อยหลายพันรอบต่อนาที จึงขับก๊าซออกจากภาชนะสุญญากาศได้เร็ว น้ำมันปั๊มบางส่วนสามารถเล็ดลอดผ่านเข้าไปในสเตเตอร์ได้เล็กน้อย เพื่อใช้เป็นตัวหล่อลื่นระหว่างแวนกับผิวสเตเตอร์ อัตราส่วนระหว่างความดันของก๊าซที่ถูกขับออกกับก๊าซที่ถูกดูดเข้า เรียกว่า อัตราส่วนการอัดปั๊ม (pump compression ratio) ดังนั้นในการสร้างความดันราว 10^{-2} Torr ปั๊มจะต้องมีอัตราส่วนการอัดถึง 10^5 เท่า ปั๊มกลโรตารีแบบแวนนี้ คิดประดิษฐ์ขึ้นโดย Gaede ในปี ค.ศ. 1905 และเป็นแบบนิยมใช้กันในห้องปฏิบัติการวิจัย

ประสิทธิภาพของปั๊มขึ้นอยู่กับ

ผิวของสเตเตอร์และโรเตอร์จะต้องสะอาด มันเรียกและที่ซีลด้านบนจะต้องไม่สึกกร่อนง่าย การปิดผนึกระหว่างสเตเตอร์กับโรเตอร์ ต้องอาศัยน้ำมันเป็นตัวปิดผนึกหล่อลื่น และระบายความร้อนให้แก่ ก๊าซที่ถูกอัดเพื่อขับออกจากปั๊มซึ่งอาจมีไอน้ำปะปนอยู่ ไอน้ำหรือไอของของเหลวนี้อาจละลายในน้ำมันที่มีความดันสูง จึงไม่ถูกขับออกโดยง่าย แต่จะถูกนำกลับเข้าไปในห้องสเตเตอร์ได้อีก ทำให้ประสิทธิภาพการปั๊มลดลง วิธีแก้ไขให้ใช้ก๊าซบัลลาสต์ (gas ballast) การรั่วของก๊าซที่ถูกอัดที่ซีลตอนบนและซีลระหว่างแวนกับสเตเตอร์

ก๊าซบัลลาสต์ (gas ballast)

ก๊าซบัลลาสต์หมายถึง วิธีการขจัดไอน้ำหรือไอของของเหลวที่ละลายอยู่ในน้ำมันปั๊ม โดยการเพิ่มความดันก๊าซรวมให้สูงกว่าความดันย่อยไอของน้ำหรือไอของของเหลว จะพบว่า ถ้าใช้ปั๊มกลโรตารีดึงก๊าซบริสุทธิ์ออกจากภาชนะสุญญากาศจะได้ความดันตามที่กำหนด แต่ถ้าใช้ปั๊มก๊าซที่มีไอน้ำหรือไอของของเหลวปะปนอยู่ ประสิทธิภาพในการปั๊มจะลดลงมากสาเหตุมาจาก

(1) ไอของของเหลวปกติเป็นของเหลวที่อุณหภูมิ ความดันบรรยากาศ แต่จะควบแน่นละลายเป็นของเหลวปะปนอยู่แม้ในน้ำมันปั๊มช่วงอัด เมื่อโรเตอร์หมุนน้ำมันปั๊มไปสู่ด้านที่ต่อกับภาชนะสุญญากาศของเหลวนี้จะระเหยออกจากรูน้ำมันได้เพราะความดันด้านที่ต่อกับภาชนะสุญญากาศต่ำกว่าความดันไอของของเหลว ผลก็คือจะปั๊มก๊าซจากภาชนะสุญญากาศได้ความดันที่ไม่ต่ำกว่าความดันไอของของเหลว

(2) ไอของของเหลวบางชนิดอาจละลายได้ทันทีในน้ำมันปั๊ม โดยไม่ต้องควบแน่น แล้วไหลเวียนไปกลับน้ำมันปั๊ม

ปัญหาการเจือปนไอของของเหลวในน้ำมันนี้ นอกจากจะทำให้ลดความดันในภาชนะสุญญากาศได้ยากแล้วไอของของเหลวยังทำให้คุณสมบัติที่ดีของน้ำมันปั๊มเปลี่ยนไป และไอของของเหลวบางชนิดยังมีอำนาจกัดกร่อนส่วนภายในของปั๊มด้วย

วิธีการของก๊าซบัลลาสต์คือ เปิดวาล์วให้อากาศภายนอกไหลเข้าไปในส่วนสเตเตอร์ที่เป็นช่วงอัดของปั๊มอากาศจะผสมไอของของเหลวที่กำลังถูกอัดจนมีความดันเท่ากับความดันบรรยากาศ ความดันย่อยของของเหลวจะลดลง เมื่อความดันย่อยลดลงไอของของเหลวจะไม่ควบแน่นในน้ำมัน แต่จะถูกขับออกไปพร้อมกับก๊าซและอากาศ

เนื่องจากการปล่อยอากาศภายนอกเข้าสู่ภายในปั๊ม อัตราส่วนการอัดของก๊าซผสมจะลดลงเหลือ 10:1 ในช่วงนี้มอเตอร์จะทำงานหนักและร้อนขึ้น ความดันในภาชนะสุญญากาศจะสูงขึ้นเล็กน้อย โดยการเปิดวาล์วก๊าซบัลลาสต์เป็นเวลาครึ่งถึงหลายชั่วโมง จะสามารถไล่ไอของของเหลวออกจากน้ำมันได้ เมื่อเปิดวาล์วก๊าซบัลลาสต์จะเห็นว่าปั๊มทำงานได้ดีขึ้นและลดความดันในภาชนะสุญญากาศได้ต่ำกว่าเดิม ความเร็วปั๊ม (pump speed) หรือ ค่าจัดของปั๊ม (Pump displacement)

ความเร็วปั๊มคำนวณได้จากปริมาณของก๊าซที่โรเตอร์กวาดไปหลายรอบต่อนาที ซึ่งคือ ปริมาตรของการขจัด (volumetric displacement) คูณกับ ความเร็วรอบของปั๊ม (rpm of pumps) หน่วยที่ใช้อาจเป็น $l \cdot s^{-1}$ หรือ $m^3 \cdot hr^{-1}$ ก็ได้ โดยความเร็วปั๊ม ขึ้นอยู่กับ

1. ชนิดของก๊าซที่กำลังปั๊มออก ก๊าซที่มีโมเลกุลหนักจะทำให้ความเร็วปั๊มลดลง โดยทั่วไปมักใช้อากาศหรือไนโตรเจนเป็นก๊าซอ้างอิงในการบอกความเร็วปั๊ม
2. ความดันของภาชนะสุญญากาศ หรือความดันของก๊าซที่ช่องเข้าปั๊มกล โดยความเร็วปั๊มจะมีค่าสูง แล้วลดลงเมื่อมีความดันต่ำลง นอกจากนี้ความเร็วของปั๊มขึ้นอยู่กับการทำงานของปั๊ม ขณะใช้ก๊าซบัลลาสต์หรือไม่ใช้ก๊าซบัลลาสต์ ได้เช่นกัน

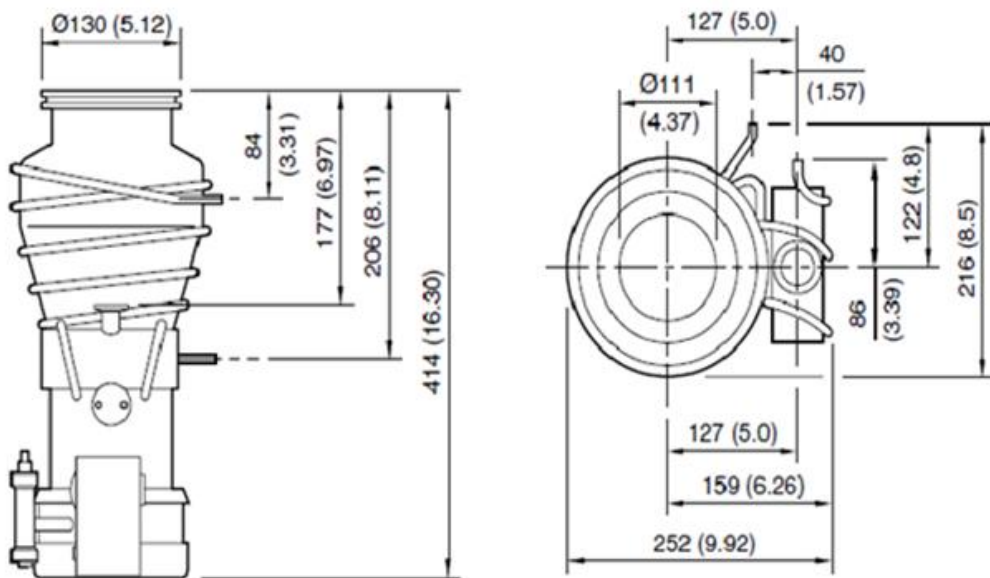
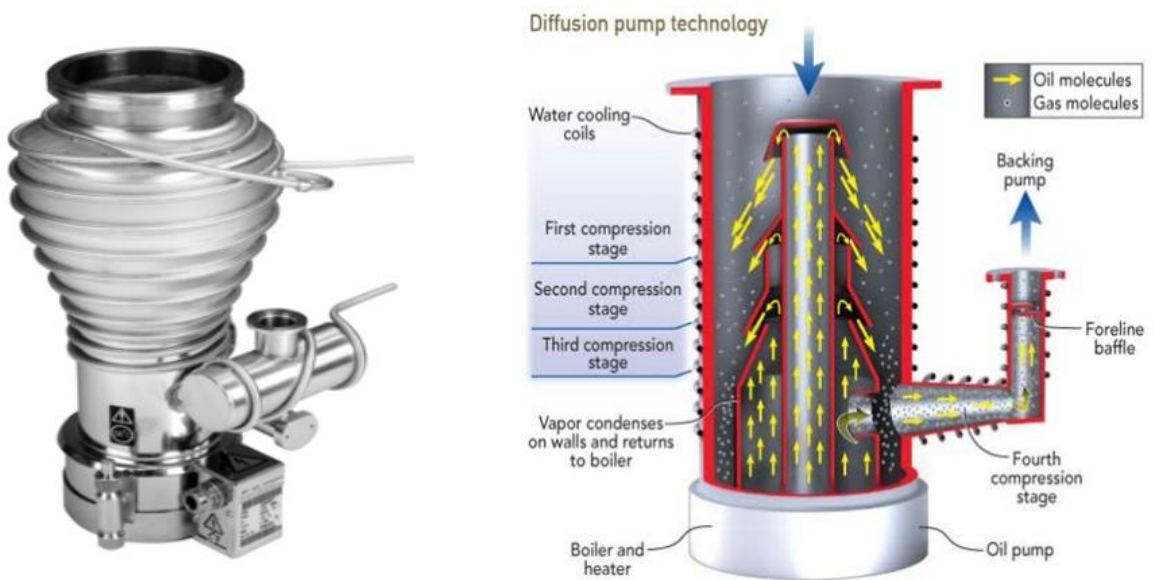
ความดันต่ำสุด (Ultimate pressure)

ความดันต่ำสุดหมายถึงความดันต่ำสุดที่บริเวณช่องก๊าซเข้าปั๊มสามารถทำได้ แต่ภายในสุญญากาศอาจจะไม่สามารถทำให้มีความดันต่ำสุดได้ ทั้งนี้เพราะข้อต่อภาชนะไปยังปั๊มจะลดประสิทธิภาพของการปั๊ม ความดันต่ำสุดของปั๊มจะแปรไปตามขนาดของปั๊มแบบจังหวะเดี่ยวหรือสองจังหวะ

ปั๊มสุญญากาศความดันต่ำ (high vacuum pump) และปั๊มไอฟุ้งกระจาย (vapor diffusion pump)

หลักการการทำงานของปั๊มชนิดนี้ จะมีน้ำมันปั๊มหรือปรอทซึ่งอยู่ที่ก้นท่อเหล็กรูปทรงกระบอก ซึ่งจะถูกเผาให้ร้อนด้วยขดลวดไฟฟ้าจนเดือด น้ำมันหรือปรอทจะระเหยกลายเป็นไอลอยตัวขึ้นไปตามท่อกลวง รูปที่ 2.14 ไอน้ำมันหรือปรอทจะปะทะกับช่องเจ็ดที่ระดับต่างๆ กัน ถูกบังคับให้เปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ ประกอบกับส่วนบนของท่อทรงกระบอกจะถูกระบายความร้อนด้วยน้ำ เมื่อไอน้ำมัน

สูญเสียพลังงานความร้อนทำให้พลังงานจลน์ลดลงมันจะตกลงมาปะทะกับโมเลกุลของก๊าซที่บริเวณตอนบน ทำให้โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ในทิศทางจากบนลงล่าง จึงดูเหมือนว่าหยดไอน้ำปริมาณกวาดโมเลกุลของก๊าซลงมาเป็นจังหวะพร้อมๆ กัน โมเลกุลของก๊าซที่มาอยู่ข้างล่างจะทำให้ความดันของก๊าซส่วนล่างมากกว่าส่วนบน และปั๊มกลโรตารีจะดึงออกจากปั๊มไอฟุ้งกระจาย



Diffstak 100/300C

รูปที่ 2.14 แสดงปั๊มแบบฟุ้งกระจาย และส่วนประกอบภายในของปั๊มไอฟุ้งกระจาย และขนาดพร้อมภาคตัดขวางของปั๊มที่ใช้ในการวิจัย

จากรูปที่ 2.14 เป็นปั๊มไอฟุ้งกระจายที่มีช่องเจ็ต 3 ชั้น (3 stages) ด้านบนต่อกับระบบสุญญากาศ โดยมีจัน (guard ring) กำบังมิให้อิอน้ำมันเคลื่อนที่เข้าสู่ระบบสุญญากาศ เกิดปรากฏการณ์ไหลย้อนกลับ (backing streaming) จึงต้องมีแผ่นตะแกรง (baffle) คอยดักไอน้ำมันไว้ก๊าซจะถูกปั๊มออกทางข้อต่อท้าย (backing connection) กับปั๊มกลโรตารี ดังนั้นสิ่งที่ควรพิจารณาในปั๊มสุญญากาศไอฟุ้งกระจาย คือ

1. ความดันต่ำสุด (ultimate vacuum pressure) ขึ้นอยู่กับแบบน้ำมันไอที่ใช้ กำลังของปั๊มขนาดของปั๊ม ความดันต่อท้าย (back pressure) ช่องความดันจะอยู่ระหว่าง 10^{-3} - 10^{-10} torr

2. ความดันท้าย (backing speed) หมายถึงความดันตอนล่างของปั๊มไอฟุ้งกระจาย จะต้องมิกำไม่สูงกว่า 0.1 torr ขึ้นอยู่กับขนาดของปั๊ม จึงต้องใช้ปั๊มโรตารีต่อด้านข้อท้ายที่มีสมรรถนะสร้างความดันได้ต่ำกว่าความดันท้าย

3. ความดันเร็วปั๊ม (pump speed) ขึ้นอยู่กับขนาดของปั๊ม ขนาดของปั๊มมักจะวัดจากเส้นผ่านศูนย์กลางของช่องเปิดด้านบนว่ามีขนาดกี่นิ้วหรือกีมิลลิเมตร ความเร็วปั๊มก็มักใช้เป็นเครื่องชี้ขนาดของปั๊มไอ ปั๊มไอฟุ้งกระจายจะมีความเร็วปั๊ม 10 l.s^{-1} ถึง 45000 l.s^{-1} ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของช่องเปิด 1 ถึง 36 นิ้ว ความเร็วปั๊มของปั๊มไอน้ำมันจะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันที่ใช้ด้วย

4. อัตราการไหลย้อนกลับ (back steaming) จะมีค่ามากน้อยขึ้นอยู่กับการออกแบบแผงกำบัง ไอน้ำมันตอนบน และการใช้อุปกรณ์ดักไอน้ำด้วยความเย็นต่ำ

5. ข้อควรพิจารณาอื่นๆ รวมถึงกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการเผาไหม้ ชนิดน้ำมันที่ใช้และปริมาณที่ต้องการการระบายความร้อนด้วยน้ำว่าต้องใช้อุณหภูมิเท่าใด อัตราเท่าใด

การเลือกปั๊มกลโรตารีให้เหมาะสมกับปั๊มไอฟุ้งกระจาย (หรือปั๊ม ไอนิวสเตอร์)

หลักการสำคัญ คือ เลือกปั๊มโรตารีที่สามารถทำให้ความดันท้าย (back pressure) ที่ปั๊มไอฟุ้งกระจายไม่เกินกว่าที่กำหนด เมื่อปั๊มไอฟุ้งกระจายทำงานเต็มที่ นั่นคือ

$$\text{ความเร็วปั๊มกลโรตารี} > \frac{\text{อัตราส่งผ่านสูงสุด (maximum roughput)}}{\text{ความดันท้ายวิกฤต}}$$

สำหรับอัตราส่งผ่านสูงสุดจะมีค่าเท่ากับผลคูณของความดันกับความเร็วปั๊ม ปกติปั๊มกระจายมีค่าความดันท้าย 10^{-2} torr ส่วนปั๊มไอฟุ้งกระจายมีค่าสูงถึง 1 torr

ระบบสุญญากาศที่ใช้ในโครงการวิจัยสำหรับการเคลือบสารเทอร์โมอิเล็กทริก

1. การเคลือบสารด้วยวิธีระเหยสาร (evaporation) ในสุญญากาศ
2. การเคลือบสารด้วยวิธี ฟุ้งกระจาย (sputtering) ในสุญญากาศ
3. การเคลือบสารด้วยวิธียิงเลเซอร์ (laser ablation) ในสุญญากาศ