

การเตรียมฟิล์มบางด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซี
จากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3

Preparation of thin films by pulsed-dc magnetron sputtering system
from $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CaMnO_3 targets

วีระศักดิ์ ชอมขุนทด¹

นุวัติ พิมพ์ะบุตร¹

ทศวรรษ สีตะวัน²

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางถูกพอกพูนบนฐานแก้วโดยใช้ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีสองขั้วไม่สมมาตรจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ความหนาแน่น 3.218 g/cm^3 และ 2.862 g/cm^3 ตามลำดับ เป้าสปัตเตอริงเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 mm หนา 2.5 mm ซึ่งทำการขึ้นเตอรืจากผงที่เตรียมด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การพอกพูนภายใต้อัตราการไหลของแก๊สอาร์กอน $15.0 \pm 0.1 \text{ sccm}$ ความถี่พัลส์ 17.24 kHz เวลา 1 ชั่วโมง พัลส์บวกที่ขั้วแอโนดมีกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ 20 mA 100 V กระแสลบที่ขั้วแคโทด 120 mA ความต่างศักย์ประมาณ 260-280 V การปล่อยแสงจากพลาสมาขณะการพอกพูนวัดในช่วงความยาวคลื่น 360-800 nm โดยใช้เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ชนิดความสามารถในการแยกสูง ความหนาของฟิล์มที่พอกพูนแล้วประมาณได้จากการแทรกสอดของแสงโดยใช้วิธีของทอลานสกีและวัดด้วยเครื่องอิลิปโซมิเตอร์ โครงสร้างผลึกศึกษาโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สมบัติเทอร์มอลิเล็กทริกพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์เซเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง สัมประสิทธิ์เซเบคหาได้จากการวัดความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและผลต่างอุณหภูมิ สภาพต้านทานไฟฟ้าวัดโดยวิธีสี่ขั้วมาตรฐานของแวนเดอร์พาว แฟกเตอร์กำลังได้จากการคำนวณ ผลการทดลองพบว่าสเปกตรัมการปล่อยแสงมีอะตอมของ Ca, Mn, Co และ O ถูกสปัตจากเป้าไปยังฐานแก้ว ความหนาของฟิล์ม Ca-Co-O และ Ca-Mn-O คือ $0.435 \pm 0.003 \text{ }\mu\text{m}$ และ $0.449 \pm 0.001 \text{ }\mu\text{m}$ ตามลำดับ แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่พอกพูนแล้วเป็นอสัณฐาน การวัดสมบัติเทอร์มอลิเล็กทริกของฟิล์ม Ca-Co-O ได้ค่าสัมประสิทธิ์เซเบค $0.146 \pm 0.009 \text{ mV/K}$ สภาพต้านทานไฟฟ้า $0.473 \pm 0.009 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ และแฟกเตอร์กำลัง $4.531 \pm 0.685 \text{ }\mu\text{W/m} \cdot \text{K}^2$ ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับฟิล์ม Ca-Mn-O มีความต้านทานสูงและไม่สามารถทดลองวัดสมบัติเทอร์มอลิเล็กทริกได้ คาดว่าการแอลนีลหลังการพอกพูนและการเจือปนโลหะจะทำให้มีสมบัติเทอร์มอลิเล็กทริกดีขึ้น ซึ่งจะได้ทำการศึกษาและวิจัยต่อไป

คำสำคัญ: ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซี ฟิล์มบางเทอร์มอลิเล็กทริก สมบัติเทอร์มอลิเล็กทริก

¹ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

Abstract

Thin films were deposited on the glass substrates by an asymmetric bipolar pulsed-dc magnetron sputtering system from the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CaMnO_3 targets of 3.218 g/cm^3 and 2.862 g/cm^3 densities, respectively. The sputtering targets were pellets of 60 mm diameter and 2.5 mm thick which were made by the sintering of powder precursors obtained from a solid state reaction method. The depositions were carried out under an argon flow rate of 15.0 ± 0.1 sccm and the pulsed frequency of 17.24 kHz for the deposition time of 1 hr. The anode positive pulse was set at the same current-voltage of 20 mA 100 V with the cathode negative current fixed at 120 mA and the target output voltages of 260-280 V. Optical emissions from the plasma during the deposition were measured in the wavelength range of 360-800 nm using a high resolution spectrometer. The as-deposited film thickness was initially estimated from the optical interference using Tolansky's Fizeau fringe method and was obtained from the ellipsometric measurement. The crystal structure was studied by X-ray diffraction. The thermoelectric properties were assessed by Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements at room temperature. The Seebeck coefficient was obtained from the measurement of thermoelectric voltage as a function of temperature difference across the film surface. The electrical resistivity was measured by the standard Van der Pauw four-probe method. The power factor was calculated. It was found that the optical emission spectrums show that the Ca, Mn, Co and O atoms were sputtered from the targets onto the glass substrates. The as-deposited Ca-Co-O and Ca-Mn-O films thickness values are $0.435 \pm 0.003 \text{ }\mu\text{m}$ and $0.449 \pm 0.001 \text{ }\mu\text{m}$, respectively. X-ray diffraction patterns clearly showed the amorphous nature of the as-deposited films. The determination of thermoelectric properties of the Ca-Co-O film gave the Seebeck coefficient of $0.146 \pm 0.009 \text{ mV/K}$, electrical resistivity of $0.473 \pm 0.009 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, and a power factor of $4.531 \pm 0.685 \text{ }\mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ at room temperature. The Ca-Mn-O film baring a high resistance was not the experimental determination of thermoelectric properties. Post deposition annealing and the doped metals are expected to be one of the candidates for good thermoelectric properties. This will be further investigated.

Keywords: pulsed-dc magnetron sputtering system, Thermoelectric thin films, Thermoelectric properties

ความเป็นมาของปัญหา

เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ (Fossil fuels) เป็นแหล่งทรัพยากรพลังงานหลักของโลก ได้แก่ น้ำมัน

(Oil) ถ่านหิน (Coal) แก๊สธรรมชาติ (Natural gas) และหินน้ำมัน (Oil shale) เชื้อเพลิงดังกล่าวนี้ได้ถูกนำไปใช้เป็นแหล่งจ่ายพลังงานปฐมภูมิ (Primary

energy) ตามความต้องการประมาณ 80-90% (Hamburg, 2010) ซึ่งจะมีความสำคัญและจำเป็นในขนาดเหมือนกัน อย่างไรก็ตาม แหล่งพลังงานเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองและเป็นต้นเหตุก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม อันเป็นผลมาจากการมีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในปริมาณสูง และการแพร่กระจายมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอื่น ๆ ภัยอันตรายที่เกิดขึ้นนี้จึงเป็นแรงผลักดันไปสู่การใช้แหล่งพลังงานทดแทน (Alternative energy) อย่างอื่นที่สะอาด ปลอดภัย และมีอายุยืนยาว พลังงานไฟฟ้าที่เกิดจากความร้อน (Thermoelectricity) เป็นแหล่งพลังงานทดแทนอีกอย่างหนึ่งที่มีการศึกษาค้นคว้ากันอย่างกว้างขวางและคาดว่าจะเป็นไปได้ในอนาคตอันใกล้นี้ ยิ่งกว่านั้นยังเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่สะอาดอีกด้วย เนื่องจากสามารถที่จะเปลี่ยนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยใช้สิ่งประดิษฐ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปราศจากมลพิษ ดังนั้น จึงควรส่งเสริมและสนับสนุนในการทำวิจัยเพื่อพัฒนาการเรียนการสอนและพัฒนาเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกฟิล์มบาง

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าและเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็นได้ การค้นหาวัดที่ดีดังกล่าวจึงต้องศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties) ของวัสดุนั้น ๆ ได้แก่ สภาพไวเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric sensitivity) พิจารณาได้จากชนิดพาหะประจุ (Charge carrier) และสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient, S) สมบัติทางไฟฟ้า (Electrical characteristics) พิจารณาได้จากสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity, ρ) และสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, K)

หาได้โดยใช้เทคนิคสถานะคงตัว (Steady state) พารามิเตอร์ทางกายภาพ (Physical parameters) S , ρ , และ K จะนำไปคำนวณหาประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริก ได้แก่ แฟกเตอร์กำลัง (Power factor, $P = S^2/\rho$) (Nolas et al., 2001 และ Rowe, 1995) และ figure of merit ($Z = S^2/\rho K$) (Altenkirch, 1911) ดังนั้น การพัฒนาวัดเทอร์โมอิเล็กทริกจะต้องทำให้มีค่า S สูง ρ และ K ต่ำ ซึ่งจะส่งผลให้ค่า P และ Z มีค่าสูงด้วย นอกจากนี้ ประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกยังสามารถพิจารณาได้จากค่า Dimensionless figure of merit ($ZT = S^2T/\rho K$ เมื่อ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์) (Nolas et al., 2001 และ Rowe, 1995) นั่นคือ ถ้า ZT มีค่ามากแสดงว่ามีประสิทธิภาพสูง ค่า $ZT \approx 1.0$ ได้จากบิสมีเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) และแอนติโมนีเทลลูไรด์ (Sb_2Te_3) ที่อุณหภูมิห้อง (Wang et al., 2005 และ Goncalves et al., 2006) ดังนั้น จะต้องพัฒนาวัดเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีค่า ZT สูง เพื่อการประยุกต์ใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพและเกิดประโยชน์มากที่สุด

การค้นหาวัดเทอร์โมอิเล็กทริกใหม่ ๆ จึงเป็นสิ่งสำคัญ โดยเฉพาะออกไซด์โลหะทรานซิชัน (transitional metals) ตัวอย่างเช่น แคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ชนิดพี (p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) และแคลเซียมแมงกานีสออกไซด์ชนิดเอ็น (n-type CaMnO_3) ที่ได้รับความสนใจ ซึ่งมีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ในลักษณะผง (powder) แล้วอัดเป็นก้อน (bulk) เพื่อศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและการประยุกต์ อย่างไรก็ตาม การปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีสมบัติที่ดีขึ้นสามารถทำได้โดยการเจือปนโลหะ (Metal doping) และการนำวัสดุนิตยและเอ็นมาประกอบกันเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกมอดูล (Thermoelectric

module, TEM) สิ่งประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric devices, TED) ดังกล่าวนี้อาจนำไปใช้เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric generators) และเครื่องทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric coolers) นอกจากนี้ การปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีสมบัติดีขึ้นสามารถทำได้ในลักษณะของฟิล์มบาง (Thin films) ด้วยวิธีต่าง ๆ เช่น การระเหยความร้อน (Thermal evaporation) การระเหยลำไอออนพัลส์ (Pulsed ion-beam evaporation) การพอกพูนเลเซอร์พัลส์ (Pulsed laser deposition, PLD) และระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Magnetron sputtering system) เป็นต้น สำหรับแมกนีตรอนสปัตเตอริงเป็นการพอกพูนไอทางกายภาพ (Physical vapor deposition, PVD) ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับเทคโนโลยีการสังเคราะห์ฟิล์มบาง ชนิดตัวแปรของเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอริงนี้ ได้แก่ กระแสตรง (Direct current, dc) กระแสสลับ (Alternating current, ac) ความถี่วิทยุ (Radio frequency, rf) และพัลส์ดีซี (Pulsed-dc) แมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีเป็นพัฒนาการล่าสุดในวงการสปัตเตอริงที่มีประโยชน์มากกว่าวิธีอื่น ๆ กล่าวคือ สามารถพอกพูนฟิล์มบางของสารประกอบออกไซด์ได้ด้วยอัตราการพอกพูนสูงและไม่มีปัญหาการอาร์ค (Arcing) ที่ทำลายเป้าหมาย เทคนิคดังกล่าวได้รับการพัฒนาให้สามารถพอกพูนฟิล์มบางได้ดีขึ้นเรื่อย ๆ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ทางการศึกษา การวิจัย ตลอดจนการประยุกต์ทางอุตสาหกรรม

ปี ค.ศ. 2005-2010 ได้มีการสังเคราะห์ฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยใช้เทคนิคการพอกพูนเลเซอร์พัลส์อาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง วิธีสลายละลายทางเคมี

(Chemical solution method) เป็นต้น พบว่าสัมประสิทธิ์เซเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ $130 \mu\text{V/K}$ และ $11 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ที่อุณหภูมิห้องตามลำดับ (Wang et al., 2009) สำหรับฟิล์มบาง CaMnO_3 ได้มีการศึกษาในลักษณะของการเจือปน เช่น $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.03$) [Cohn et al., 2005] และ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.08$) (Xiang et al., 2009 and 2010) แต่ยังไม่พบการทำเทอร์โมอิเล็กทริกมอดูลของฟิล์มบาง $\text{p-Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{n-CaMnO}_3$ จากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้เป็นเหตุผลสำหรับความสนใจและมองเห็นถึงความสำคัญที่จะทำให้เกิดประโยชน์จากการศึกษาและวิจัย จึงได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มบาง สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก เทอร์โมอิเล็กทริกมอดูล และการนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์

สำหรับการวิจัยนี้เป็นการเตรียมฟิล์มบางจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีสองขั้วไม่สมมาตร (asymmetric bipolar pulsed-dc magnetron sputtering system) (Somkhunthot, 2009) แล้วศึกษาการก่อเกิดเฟสและโครงสร้างผลึก เพื่อใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก การทำเทอร์โมอิเล็กทริกมอดูล และการประยุกต์ใช้ประโยชน์ต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์และเตรียมสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 สำหรับใช้เป็นเป้าสปัตเตอริงในการพอกพูนฟิล์มบาง
2. เพื่อสังเคราะห์และเตรียมฟิล์มบางด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีสองขั้วไม่สมมาตรโดยใช้เป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3

3. เพื่อศึกษาการก่อเกิดเฟสและโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ที่ใช้เป็นเป้าสับัตเตอริงและฟิล์มบางที่ได้จากการพอกพูน

4. เพื่อศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและประสิทธิภาพของฟิล์มบางตัวอย่าง Ca-Co-O และ Ca-Mn-O ที่ได้จากการพอกพูน

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การสังเคราะห์และเตรียมสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction, SSR) สำหรับใช้เป็นเป้าสับัตเตอริง (Sputtering targets) ในการพอกพูนฟิล์มบาง

2. การสังเคราะห์และเตรียมฟิล์มบางด้วยระบบแมกนีตรอนสับัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีสองขั้วไม่สมมาตรโดยใช้เป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ให้ได้ความหนาของฟิล์มระดับไมครอน ($\sim 10^{-6}$ m)

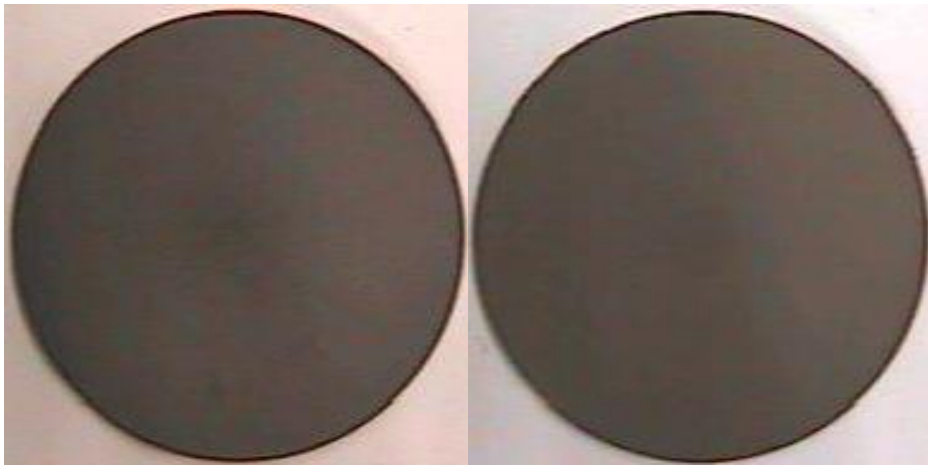
3. การศึกษาการก่อเกิดเฟสและโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ที่ใช้เป็นเป้าสับัตเตอริงและฟิล์มบางที่ได้จากการพอกพูน โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

4. การศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกและประสิทธิภาพของฟิล์มบาง Ca-Co-O และ Ca-Mn-O ที่ได้จากการพอกพูน ได้แก่ การวัดสภาพไวเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีขั้วความร้อน (Hot probe method) การวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีขั้วไฟฟ้าแบบสี่จุด (Four-point probe method) โดยใช้การวัดความต้านทานของแวนเดอพาฟ (Van der Pauw resistance measurement) และการคำนวณหาค่าแฟกเตอร์กำลัง

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. การสังเคราะห์และเตรียมสารตัวอย่างด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ได้เม็ดสารที่ซินเตอร์แล้ว (Sintered pellets) ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 สำหรับใช้เป็นเป้าสับัตเตอริงในการสังเคราะห์และเตรียมฟิล์มตัวอย่าง ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 mm หนา 2.5 mm ความหนาแน่น 3.218 g/cm^3 และ 2.862 g/cm^3 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 1

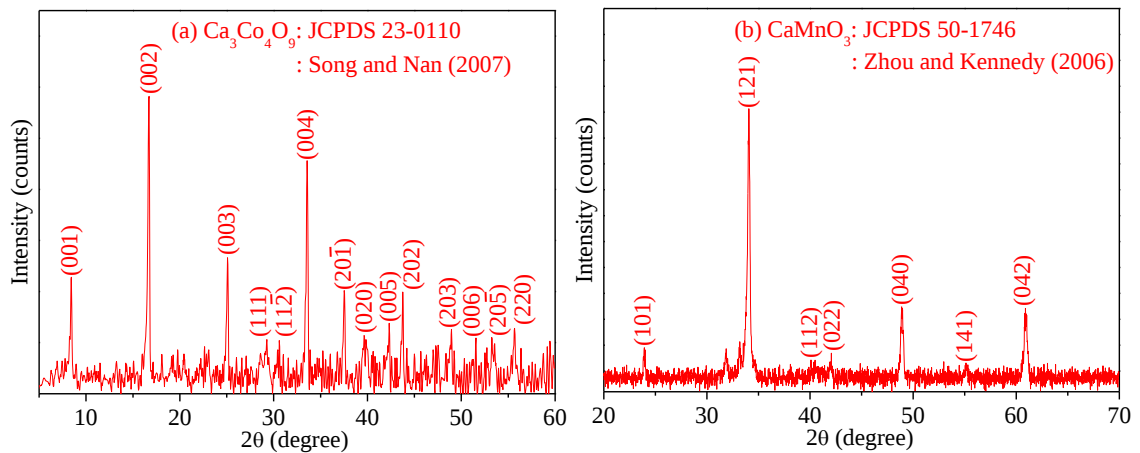
การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกของเม็ดสารตัวอย่าง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ด้วยเครื่อง XRD (PW3043 Philips X-ray Diffractometer of the Netherlands) โดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) ด้วยอัตรา $0.04^\circ/\text{sec}$ และ $0.02^\circ/\text{sec}$ ตามลำดับ ได้แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 2 พิจารณาภาพที่ 2(a) เป็นแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ พบว่ามีลักษณะคล้ายกับรายงานของ Song and Nan (2007) และการอ้างอิงจาก JCPDS file number 23-0110 พบเฟสที่มีความเข้มยอดเป็นการเลี้ยวเบนจากระนาบ (001), (002), (003) และระนาบอื่น ๆ มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) พิจารณาภาพที่ 2(b) เป็นแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ CaMnO_3 พบว่ามีลักษณะคล้ายกับรายงานของ Zhou and Kennedy (2006) และการอ้างอิงจาก JCPDS file number 50-1746 พบเฟสที่มีความเข้มยอดเป็นการเลี้ยวเบนจากระนาบ (101), (121), (040) และระนาบอื่น ๆ มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)



$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: 3.218 g/cm³

CaMnO_3 : 2.862 g/cm³

ภาพที่ 1 เม็ดสารที่ขึ้นเตอรแล้วของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3



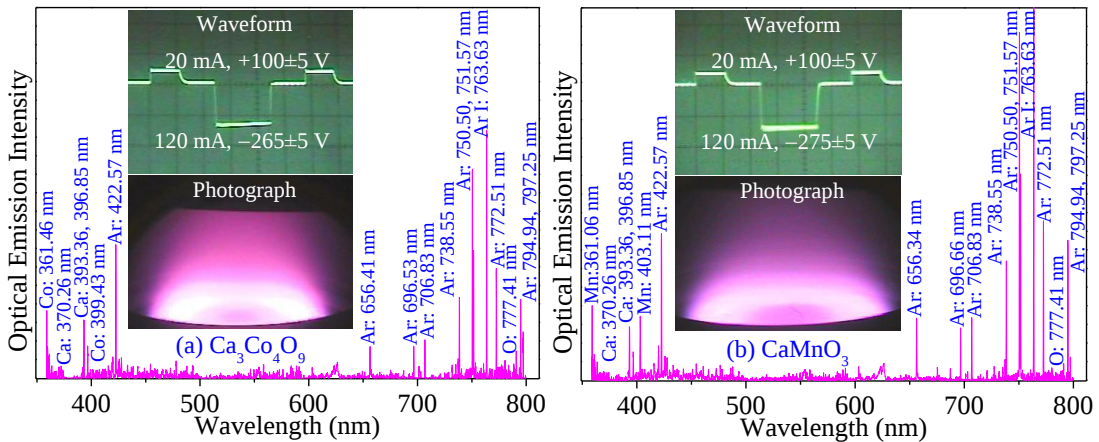
ภาพที่ 2 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3

2. การสังเคราะห์และเตรียมฟิล์มตัวอย่างบนแผ่นสไลด์แก้วจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีสองขั้วไม่สมมาตร ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนด้วยอัตราการไหลของแก๊ส 15.0 ± 0.1 sccm และความดันประมาณ 40 mtorr โดยใช้ความถี่พัลส์ 17.24 kHz พัลส์บวก 20 mA 100 ± 5 V และพัลส์ลบขณะที่ทำการสปัตเตอริงจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 จะต้องใช้ความต่างศักย์และกระแสสปัตเตอริงประมาณ 120 mA 265 ± 5 V และ 120 mA 275 ± 5 V ตามลำดับ

การปล่อยแสงของพลาสมาขณะสปัตเตอริงวัดโดยใช้เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ชนิดความสามารถในการแยกสูงในช่วงความยาวคลื่น 360-800 nm แล้วเปรียบเทียบกับ the ASD data information of NIST (2010) รูปแบบคลื่น (Waveform) ของพัลส์บวกและลบ ภาพถ่าย (Photograph) ของพลาสมา และเส้นสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 360-800 nm ขณะที่ทำการสปัตเตอริงจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ดังแสดงในภาพที่ 3 การวินิจฉัยพลาสมา (Plasma diagnostics) พบว่าขณะสปัตเตอริงมีเส้นสเปกตรัม

ของ Ar (422.57,..., 797.25 nm), Ca (370.26, 393.36, 396.85 nm), Co (361.46, 399.43 nm), Mn (361.06, 403.11 nm) และ O (777.41 nm) แสดงว่ามีอะตอมของ Ca, Co, Mn และ O ถูกสเป็คจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ซึ่งคาดว่าจะไปพอกพูนบน

ฐานแก้วสไลด์เป็นฟิล์ม Ca-Co-O และ Ca-Mn-O ตามลำดับ ฟิล์มที่พอกพูนแล้ว (As-deposited films) ขนาด $16.0 \times 16.0 \text{ mm}^2$



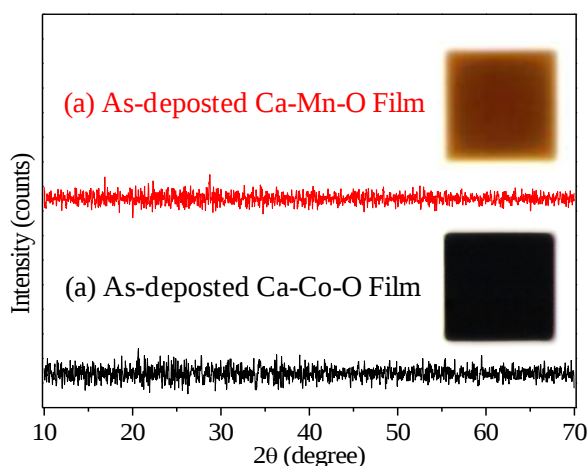
ภาพที่ 3 รูปแบบคลื่นของพัลส์บวกและลบ ภาพถ่ายของพลาสมา และเส้นสเปกตรัม

3. การวัดความหนาของฟิล์มตัวอย่างจากแบบอย่างการแทรกสอดของแสงสีเดียว (yellow sodium light, $\lambda = 589.3 \text{ nm}$) โดยใช้วิธีของทอลานสกี (Tolansky's method) และการวัดความหนาด้วยเครื่องอิลิปโซมิเตอร์ (red laser light, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$) สรุปไว้ในตารางที่ 1 พบว่าการวัดและคำนวณความหนาของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O และ Ca-Mn-O จากแบบอย่างการแทรกสอดของแสงสีเดียวด้วยวิธีของทอลานสกีได้ความหนาของฟิล์มระดับไมครอน (μm) ซึ่งใกล้เคียงกับการวัดความหนาด้วยเครื่องอิลิปโซมิเตอร์ แสดงว่าการวัดและคำนวณความหนาของฟิล์มตัวอย่างทั้งสองวิธีเชื่อถือได้

การวิเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างที่พอกพูนบนฐานแก้วโดยใช้เครื่อง XRD ได้แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 4 พบว่าฟิล์มตัวอย่างที่พอกพูนแล้วเป็นอสัณฐาน (Amorphous) เนื่องจากเป็น การพอกพูนที่อุณหภูมิห้องสุญญากาศ (Vacuum temperature) และไม่มี การให้ความร้อนกับฐานแก้ว ดังนั้น พลังงานจลน์ของอะตอม Ca, Co, Mn และ O ที่ผิวฐานแก้วจึงไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดเฟสเป็นผลึกได้ อย่างไรก็ตาม การแอนนัลหลังการพอกพูน (Post-deposited annealing) ในอากาศที่อุณหภูมิ และเวลาเหมาะสมจะช่วยเพิ่มออกซิเจนและการก่อเกิดเฟสเป็นผลึกได้ ซึ่งจะได้ศึกษากันต่อไป

ตารางที่ 1 ความหนาของฟิล์มตัวอย่าง

Samples	Tolansky's Method			Ellipsometer	
	x	Δx	$t = (\Delta x/x)(\lambda/2)$	Thickness	Refractive Index
As-deposited Ca-Co-O Film	45	68	$\sim 0.445 \mu\text{m}$	$0.435 \pm 0.003 \mu\text{m}$	2.22 ± 0.01
As-deposited Ca-Mn-O Film	78	121	$\sim 0.457 \mu\text{m}$	$0.449 \pm 0.001 \mu\text{m}$	2.06 ± 0.01



ภาพที่ 4 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มตัวอย่างที่พอกพูนแล้ว

4. การศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O และ Ca-Mn-O ได้แก่ สภาพไวเทอร์โมอิเล็กทริก สมบัติทางไฟฟ้า และการคำนวณค่าแฟกเตอร์กำลัง

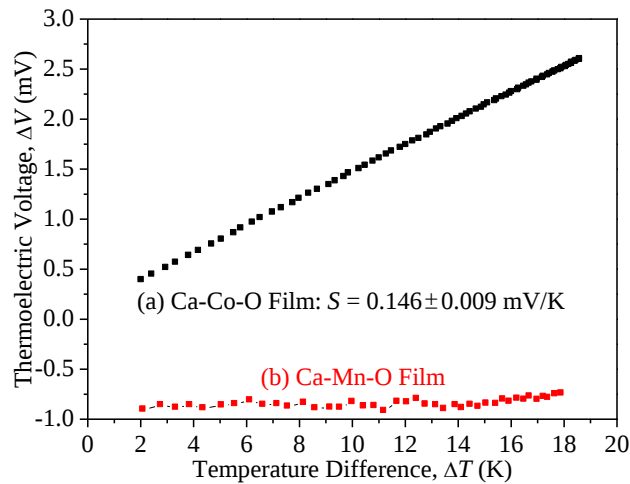
จากการทดสอบโดยใช้วิธีชั่วคราวเพื่อตรวจสอบชนิดพาหะประจุ พบว่าฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O เป็นชนิดพี สำหรับฟิล์มตัวอย่าง Ca-Mn-O ไม่สามารถตรวจสอบชนิดพาหะประจุได้ คาดว่าจะมีสภาพต้านทานสูง อย่างไรก็ตาม สามารถปรับปรุงให้เป็นสารเทอร์โมอิเล็กทริกได้โดยการเจือปนโลหะ เช่น La และ Ce (Cohn et al., 2005 และ Xiang et al.,

2009 and 2010) เป็นต้น หรือการแอนนัลหลังการพอกพูนอาจจะช่วยให้มีสภาพไวเทอร์โมอิเล็กทริกดีขึ้น ซึ่งจะได้ทำการศึกษาและวิจัยต่อไป

จากการวัดความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า (ΔV) และความต่างอุณหภูมิ (ΔT) เพื่อคำนวณหาสัมประสิทธิ์เซเบค (S) จากสมการ $S = \Delta V / \Delta T$ (Nolas et al., 2001) ได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ดังแสดงในภาพที่ 5 พบว่าฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O มีความต่างศักย์เทอร์โมอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นกับความต่างอุณหภูมิ ซึ่งเป็นไปตามปรากฏการณ์เซเบค (Seebeck effect) และมีค่า $S = 0.146 \pm 0.009 \text{ mV/K}$

ที่อุณหภูมิห้อง มีค่ามากกว่ารายงานของ Wang et al. (2009), $S = 0.130 \text{ mV/K}$ ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับฟิล์ม

ตัวอย่าง Ca-Mn-O ไม่สามารถคำนวณค่า S ได้ คาดว่าจะมีสภาพต้านทานสูงตามที่ได้กล่าวมาแล้ว

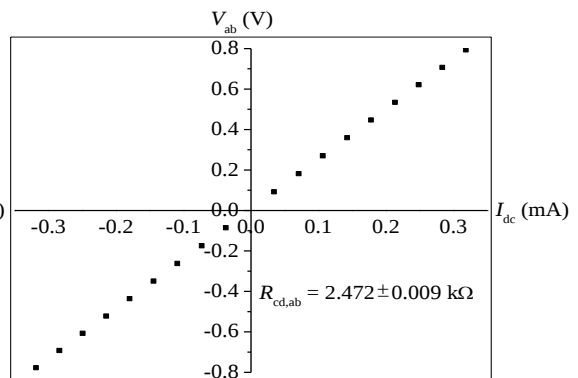
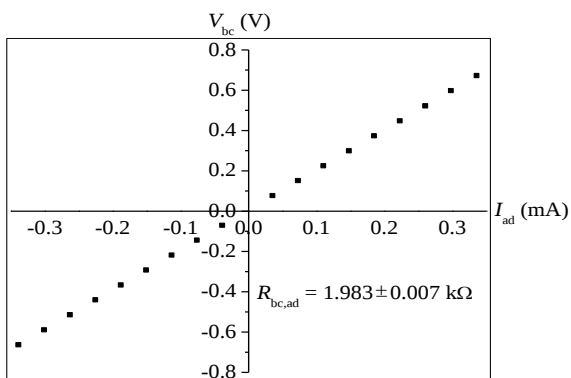
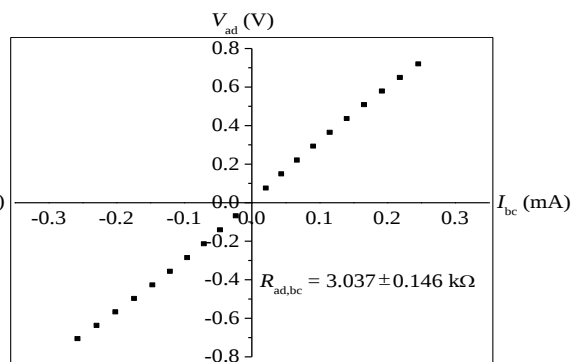
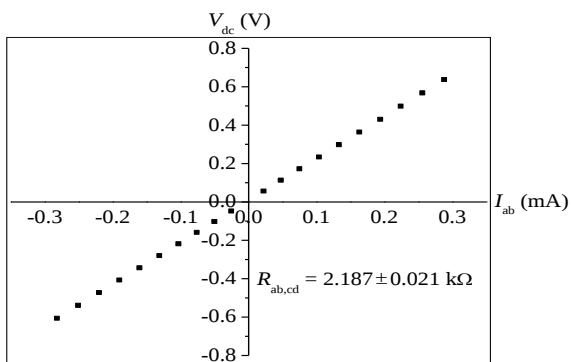


ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔV กับ ΔT ของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O และ Ca-Mn-O ที่อุณหภูมิห้อง

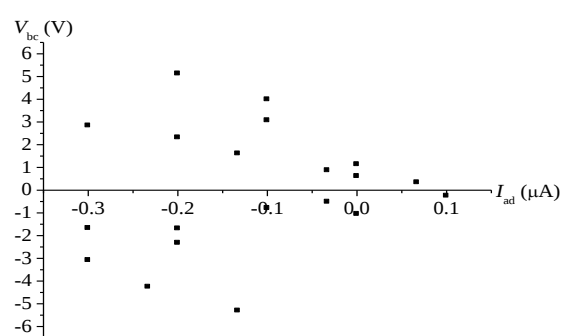
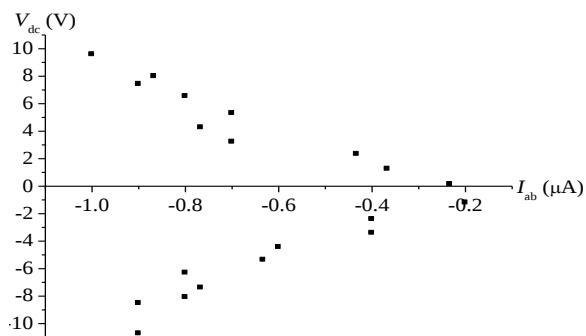
การวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยวิธีขั้วไฟฟ้าแบบสี่จุดโดยใช้เทคนิคการวัดสภาพต้านทานของแวนเดอพาฟ โดยหาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า (I - V characteristics) เพื่อคำนวณหาความต้านทานไฟฟ้า (R) และสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) จากสมการ $\rho = (\pi t / \ln 2) [(R_{ab,dc} + R_{bc,ad}) / 2] F$ เมื่อ t คือความหนาของฟิล์มตัวอย่าง $R_{ab,dc} = \Delta V_{dc} / I_{ab}$, $R_{bc,ad} = \Delta V_{ad} / I_{bc}$ และ F คือฟังก์ชันการแก้ไข (Burns, 2000) ได้ผลการทดลองและเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ ดังแสดงในภาพที่ 6 และ 7 พิจารณาภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง V กับ I ของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ากระแสไฟฟ้ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความต่างศักย์ เป็นไปตามตามกฎของโอห์ม (Ohm's law) และมีค่า $\rho = 0.473 \pm 0.009 \Omega \cdot \text{cm}$ ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีค่ามากกว่ารายงานของ Wang et al. (2009), $\rho = 0.011 \Omega \cdot \text{cm}$

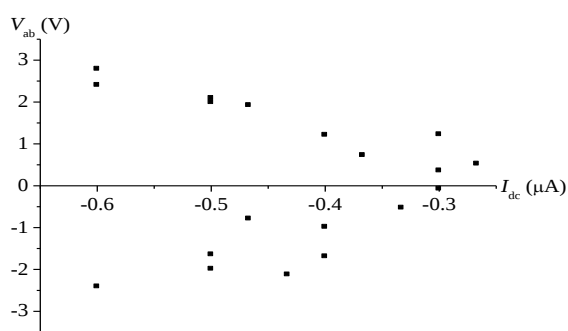
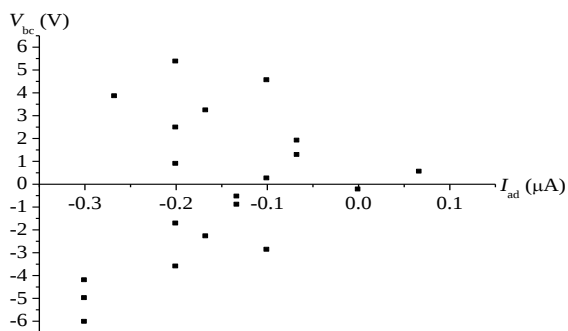
ที่อุณหภูมิห้อง พิจารณาภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง V กับ I ของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Mn-O ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าไม่สามารถวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ได้ เนื่องจากกระแสไฟฟ้ามีค่าน้อยมากในระดับ μA แสดงว่าฟิล์มตัวอย่าง Ca-Mn-O มีสภาพต้านทานสูง อย่างไรก็ตาม การแอนนีลหลังการพอกพูนและการเจือปนโลหะ จะช่วยให้มีสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น ซึ่งจะได้ทำการศึกษาและวิจัยต่อไป

แฟกเตอร์กำลัง (P) คำนวณจากสมการ $P = S^2 / \rho$ (Nolas et al., 2001 และ Rowe, 1995) พบว่าฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O มีค่า $P = 4.531 \pm 0.685 \mu\text{W/m} \cdot \text{K}^2$ สำหรับฟิล์มตัวอย่าง Ca-Mn-O ไม่สามารถคำนวณค่า P ได้ เนื่องจากมีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูง



ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง V กับ I ของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O ที่อุณหภูมิห้อง





ภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง V กับ I ของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Mn-O ที่อุณหภูมิห้อง

สรุปผลการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์และเตรียมสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 สำหรับใช้เป็นเป้าในการสังเคราะห์และเตรียมฟิล์มบางด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีสองขั้วไม่สมมาตร สรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. การสังเคราะห์และเตรียมสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 โดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ได้เม็ดสารสำหรับใช้เป็นเป้าสปัตเตอริงมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 mm หนา 2.5 mm ความหนาแน่น 3.218 g/cm^3 และ 2.862 g/cm^3 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์โดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่ามีการก่อเกิดเฟสและโครงสร้างผลึกคล้ายกับการอ้างอิง แสดงว่าการสังเคราะห์และเตรียมเป้าสปัตเตอริงประสบความสำเร็จอย่างยิ่ง

2. การสังเคราะห์และเตรียมฟิล์มบางบนฐานแก้วจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ CaMnO_3 ด้วยระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงแบบพัลส์ดีซีสองขั้วไม่สมมาตร ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนด้วยอัตราการใช้ของแก๊ส 15.0 sccm และความดันประมาณ 40 mtorr โดยใช้ความถี่พัลส์ 17.24 kHz พัลส์บวก 20 mA 100 V และพัลส์ลบขณะสปัตเตอริง 120 mA $260\text{-}280 \text{ V}$ จากการวินิจฉัยพลาสมาพบว่ามีอะตอมของ Ca, Co, Mn และ O ถูกสปัตจากเป้า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ

CaMnO_3 ซึ่งคาดว่าจะพอกพูนเป็นฟิล์ม Ca-Co-O และ Ca-Mn-O ตามลำดับ

3. การวัดและคำนวณความหนาของฟิล์มตัวอย่างโดยใช้วิธีของทอลานสกีได้ความหนาของฟิล์มระดับไมครอน ซึ่งใกล้เคียงกับการวัดความหนาด้วยเครื่องอิลิปโซมิเตอร์ แสดงว่าการวัดและคำนวณความหนาของฟิล์มตัวอย่างทั้งสองวิธีเชื่อถือได้พอสมควร ความหนาของฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O และ Ca-Mn-O ประมาณ $0.435 \pm 0.003 \text{ }\mu\text{m}$ และ $0.449 \pm 0.001 \text{ }\mu\text{m}$ ตามลำดับ สำหรับการวิเคราะห์ฟิล์มที่พอกพูนแล้วโดยใช้การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า เป็นอสัณฐาน เนื่องจากการพอกพูนไม่มีการให้ความร้อนกับฐานแก้ว พลังงานจลน์ของอะตอม Ca, Co, Mn และ O ที่ผิวฐานแก้วจึงไม่เพียงพอที่จะทำให้ก่อเกิดเฟสเป็นผลึกได้ อย่างไรก็ตาม การแอนนัลหลังการพอกพูนในอากาศที่อุณหภูมิเหมาะสมจะช่วยเพิ่มออกซิเจนและก่อเกิดเฟสเป็นผลึกได้

4. การศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่าฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O เป็นชนิดพี มีสัมประสิทธิ์เซเบค $0.146 \pm 0.009 \text{ mV/K}$ สภาพต้านทานไฟฟ้า $0.473 \pm 0.009 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ และแฟกเตอร์กำลัง $4.531 \pm 0.685 \text{ }\mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับฟิล์มตัวอย่าง Ca-Mn-O ไม่สามารถศึกษาสมบัติและ

ประสิทธิภาพเทอร์มอลิเล็กทริกได้ เนื่องจากมีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูง การแอ่นลหลังการพอกพูนและการเจือปนโลหะจะช่วยให้สมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น ซึ่งจะได้ทำการศึกษาและวิจัยต่อไป

ข้อเสนอแนะ

1. ข้อเสนอแนะในการนำผลการวิจัยไปใช้

1.1 การวิจัยนี้ใช้แผ่นแก้วสไลด์เป็นฐานในการพอกพูนฟิล์มบางที่อุณหภูมิห้องสุญญากาศ จึงมีผลทำให้ฟิล์มตัวอย่างที่พอกพูนแล้วเป็นอสัณฐาน ดังนั้น จึงควรมีระบบการให้ความร้อนกับฐาน เพื่อช่วยในการก่อเกิดเฟสเป็นผลึกขณะที่ทำการสปีดเตอริง

1.2 ฟิล์มตัวอย่าง Ca-Co-O มีกำลังเทอร์มอลิเล็กทริกสูงซึ่งเป็นผลดี แต่มีสภาพต้านทานสูงด้วย จึงทำให้มีแฟกเตอร์กำลังต่ำ ดังนั้น จึงควรมีการแอ่นลหลังการพอกพูนที่อุณหภูมิเหมาะสม เพื่อให้มีสมบัติเทอร์มอลิเล็กทริกดีขึ้น

1.3 ฟิล์มตัวอย่าง Ca-Mn-O มีสภาพต้านทานสูงมาก ไม่สามารถวัดสภาพไวเทอร์มอลิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าได้ ดังนั้น จึงควรมีการเจือปนโลหะต่าง ๆ เช่น Yb, Bi, V, La, Ce และ Mo เป็นต้น เพื่อให้มีสมบัติเทอร์มอลิเล็กทริกดีขึ้น

1.4 ถ้าเป็นไปได้ ควรมีการวิเคราะห์ฟิล์มตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบลำแสงส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) เพื่อเปรียบเทียบกับ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และการวิเคราะห์น้ำหนักอะตอม (atomic weight) ของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณพลังงานรังสีของธาตุ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

- Altenkirch E. (1911). Electrotehrmische kalteerzeugung und reversible elektrische Heizung, *Physikalische Zeitschrift*, 12, 920-924.
- Burns, M.J. (2000). Quick & Dirty Review of Review of Resistivity Measurement Techniques. Retrieved February 10, 2011, <www.michaelburns.net/Info/Resistivity_Measurements.shtml#_edn6>.
- Cohn, J.L., Peterca, M., Neumeier, J.J. (2005). Giant dielectric permittivity of electron-doped manganite thin films, $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.03$). *Journal of Applied Physics*. 97 : 034102-034102-4.
- Goncalves, L.M., Couto, C., Alpuim, P., Rowe, D.M., Correia, J.H. (2006). Thermoelectric microstructures of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ for a self-calibrated micropyrometer. *Sensors and Actuators A*. 346-351.
- Hamburg, A. (2010). Analysis of Energy Development Perspectives. Doctor of Philosophy in Power Engineering and Geotechnology, Department of Electrical Power Engineering, Faculty of Power Engineering, Tallinn University of Technology.
- Nolas, G.S., Sharp, J., Goldsmid, H.J. (2001). Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments. Berling: Springer-Verlag.

- Rowe, D.M. (1995). **CRC Handbook of Thermoelectrics**. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Somkhunthot, W. (2009). **Asymmetric Bipolar Pulsed-DC Magnetron Sputtering for the Preparation of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ Thin Films**. Doctor of Philosophy Thesis in Physics, Graduate School, Khon Kaen University.
- Song, Y., Nan, C.W. (2007). Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by polyacrylamide gel processing and its thermoelectric properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 44 : 139-144.
- The National Institute of Standards and Technology. (2010). **NIST Atomic Spectra Database**. Retrieved February 10, 2011, from www.nist.gov/pml/data/asd.cfm.
- Wang, H., Porter, W.D., Sharp, J. (2005). Thermal conductivity measurements of bulk thermoelectric materials. **International Conference on Thermoelectrics**. 91-94. Dallas, Texas: IEEE.
- Wang, S., Chen, M., He, L., Zheng, J., Yu, W., Fu, G. (2009). Properties of epitaxial $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films fabricated by chemical solution method. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 42(4) : 045410-045413.
- Xiang, P.H., Yamada, H., Sawa, A., Akoh, H. (2009). Strain-controlled electronic properties and magnetorelaxor behaviors in electron-doped CaMnO_3 thin films. **Applied Physics Letters**. 94(6) : 062109-062109-3.
- Xiang, P.H., Yamada, H., Sawa, A., Akoh, H. (2010). Colossal magnetoresistance accompanied with magnetorelaxor behavior in phase-separated $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ thin films and $\text{CaMnO}_3/\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$ superlattices. **Journal of Applied Physics**. 107(6) : 063717-063717-5.
- Zhou, Q., Kennedy, B.J. (2006). Thermal expansion and structure of orthorhombic CaMnO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 67 : 1595-1598.