


การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต  
ที่เคลือบด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอน โคอัสต์เตอริง

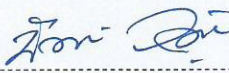
จินดาวรรณ ธรรมปรีชา

คุณฉันทน์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา  
มีนาคม 2561  
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

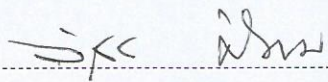
คณะกรรมการควบคุมคุษฎีนิพนธ์และคณะกรรมการสอบคุษฎีนิพนธ์ ได้พิจารณา  
คุษฎีนิพนธ์ของ จินดาวรรณ ธรรมปริชา ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปรัชญาคุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

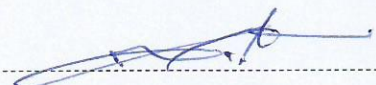
คณะกรรมการควบคุมคุษฎีนิพนธ์

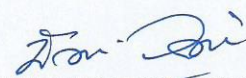
  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ)


  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

คณะกรรมการสอบคุษฎีนิพนธ์

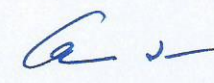
  
..... ประธาน  
(ดร.วิเชียร ศิริพรม)

  
..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์)

  
..... กรรมการ  
(ดร.ศรัณย์ ภิบาลชนม์)

คณะวิทยาศาสตร์อนุมัติให้รับคุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม  
หลักสูตรปรัชญาคุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ของมหาวิทยาลัยบูรพา

  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกรัฐ ศรีสุข)

วันที่...2๐...เดือน มีนาคม พ.ศ. 2561

การวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนแบบผลงานตีพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยบูรพา ปีการศึกษา 2557  
และ  
ทุนพัฒนาบุคลากร มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

## กิตติกรรมประกาศ

คุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงด้วยความกรุณาจาก รองศาสตราจารย์ ดร.สุรสิงห์ ไชยคุณ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิรันดร์ วิทิตอนันต์ อาจารย์ที่ปรึกษารอง ที่กรุณาให้ คำปรึกษาแนะนำ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วนและเอาใจใส่ด้วยดี เสมอมา ขอขอบพระคุณ ดร.วิเชียร ศิริพรหม อาจารย์ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานกรรมการสอบ และ ดร.ศรัณย์ ภิบาลชนม์ อาจารย์ภาควิชาการจัดการเรียนรู้ คณะศึกษาศาสตร์ ตัวแทนฝ่ายวิจัยและ บัณฑิตศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ได้ให้เกียรติให้ความรู้ ให้คำปรึกษา และวิจารณ์ ผลงาน ทำให้งานวิจัยนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น และผู้ทรงคุณวุฒิทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ ให้ คำปรึกษาแนะนำตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วน และเอาใจใส่ด้วยดี เสมอมา ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณแหล่งทุนที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้ โดยคุษฎีนิพนธ์นี้ได้รับทุนทุน สนับสนุนแบบผลงานตีพิมพ์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ปีการศึกษา 2557 และทุนพัฒนา บุคลากร มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากรของห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและ फिल्मบาง (VTTF) และห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว (PSS) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา รศ.ดร.จักรพงษ์ แก้วขาว และอาจารย์ ดร.กิริติ เกิดศิริ จาก ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม คุณอลงกต ตรีทอง ณ ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ระดับนาโนศูนย์นาโน เทคโนโลยีแห่งชาติ และบัณฑิต ปู่ตาแสง ห้องปฏิบัติการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า ศูนย์เทคโนโลยี โลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้ความ ช่วยเหลือด้านการวิเคราะห์ตัวอย่างในคุษฎีนิพนธ์นี้

ขอกราบขอบพระคุณ คุณแม่ชนิสร่า จันทมาศ ที่คอยให้กำลังใจกับข้าพเจ้าตลอด รวมถึง พี่ ๆ ทุกคน ที่คอยให้กำลังใจและสนับสนุน ซึ่งมีเสมอมา ส่วนทำให้การทำคุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ ได้ด้วยดี คุณค่าและประโยชน์ของคุษฎีนิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูคุณเวทิตาแค่ บุพการี บุรพอาจารย์ ละผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้มีการศึกษาและ ประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้

57810013: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; ปร.ด. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง/ เซอร์โคเนียมไททานेट/รีแอคทีฟแมกนีตรอน โครสปัตเตอร์ริง/ ค่าคงตัวของ ไดอิเล็กทริกสูง/ ค่าคงที่ทางแสง

จินดาวรรณ ธรรมปรีชา: การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอน โครสปัตเตอร์ริง (PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM TITANATE THIN FILM DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON CO-SPUTTERING METHOD) คณะกรรมการควบคุมคุณภาพนิพนธ์: สุรสิงห์ ไชยคุณ, Ph.D., นิรันดร์ วิทิตอนันต์, Ph.D. 137 หน้า. ปี พ.ศ. 2561.

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट ( $ZrTiO_4$ ) ถูกเคลือบบนกระจกสไลด์ แผ่นซิลิกอน และแผ่นสแตนเลสด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอน โครสปัตเตอร์ริง วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเคลือบที่กระแสไฟฟ้าสูง โดยไม่ให้ความร้อนเทียบกับการเคลือบที่กระแสไฟฟ้าสูงและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $600^\circ C$  โครงสร้างผลึก ลักษณะเฉพาะ สมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटถูกตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชัน (FE-SEM) Precision Parametric Analyzer และสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ตามลำดับ เมื่อฟิล์ม  $ZrTiO_4$  เคลือบที่กระแสไฟฟ้าสูงกว่า  $2.0 A$  โดยไม่ให้ความร้อน พบโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ระบาย (111) เมื่อกระแสไฟฟ้าเท่ากับ  $2.5 A$  โดยไม่ให้ความร้อน มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำเท่ากับ 43.38 และ 0.003 ตามลำดับ สำหรับดัชนีหักเห ( $n$ ) ค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญเสีย ( $k$ ) และความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัลที่ความยาวคลื่น 650 นาโนเมตรมีค่าเท่ากับ 2.23, 0.008 และ 0.96 ตามลำดับ ในขณะที่แถบพลังงาน ( $E_g$ ) มีค่าประมาณ 4.07 eV จากการศึกษาพบว่าค่าดัชนีหักเหขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัล ส่วนฟิล์ม  $ZrTiO_4$  ที่เคลือบกระแสไฟฟ้าสูงเท่ากับ  $2.5 A$  และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $600^\circ C$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำเท่ากับ 81.39 และ 0.0018 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่างานวิจัยอื่น เนื่องจากระบบสปัตเตอร์ริงมีพลังงานสูง

57810013: MAJOR: PHYSICS; Ph.D. (PHYSICS)

KEYWORDS: THIN FILM/ ZIRCONIUM TITANATE/ REACTIVE MAGNETRON CO-SPUTTERING/ HIGH DIELECTRIC CONSTANT/ OPTICAL CONSTANT

JINDAWAN THAMMAPREECHA: PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM TITANATE THIN FILM DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON CO-SPUTTERING METHOD. ADVISORY COMMITTEE: SURASINGH CHAIYACOUN, Ph. D., NIRUN WITIT-ANUN, Ph. D. 137 P. 2018.

Zirconium Titanate ( $ZrTiO_4$ ) thin films were deposited on glass slides, silicon wafers and stainless steels by reactive dc magnetron co-sputtering method. The purpose of this study was to investigate the effects of high sputtering current without heating compare with high sputtering current and heating  $600^\circ C$ . The crystal structure, surface morphology, dielectric and optical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), precision impedance analyzer and spectrophotometer, respectively. At sputtering currents above 2.0 A without heating  $ZrTiO_4$  thin film has structured as the orthorhombic phase (111). When the sputtering currents is equal to 2.5 A without heating, the film has a high dielectric constant and low dielectric loss values in which 43.38 and 0.003, respectively. For the refractive index ( $n$ ), extinction coefficient ( $k$ ) and the optical packing density at wavelength 650 nm were found as 2.23, 0.008, and 0.96 respectively, while energy band gap ( $E_g$ ) was approximately 4.07 eV. From this study, it was observed that the refractive index values were dependent on optical packing density.  $ZrTiO_4$  films with a sputtering currents of 2.5 A heated with temperature at  $600^\circ C$  provided a high dielectric constant and low dielectric loss were 81.39 and 0.0018, respectively. The dielectric constant is higher than other research because the sputtering system has high energy.

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
สารบัญ .....	ฉ
สารบัญตาราง .....	ฅ
สารบัญภาพ .....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย .....	2
ขอบเขตของการวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง .....	4
การก่อเกิดฟิล์มบาง .....	5
โครงสร้างของฟิล์มบาง.....	7
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอริง .....	9
กระบวนการ โกลด์วิคซาร์จ .....	20
ระบบเคลือบแบบ ดีซี สปีดเทอริง .....	25
ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเทอริง .....	27
ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเทอริง .....	31
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี รีแอกตีฟ สปีดเทอริง .....	34
การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง.....	36
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	63
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	66
กรอบแนวคิดของงานวิจัย .....	66
เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง .....	68

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	66
การสร้างสถานะสุญญากาศ.....	74
การเตรียมวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट.....	76
การเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट.....	77
การวิเคราะห์ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट.....	79
แนวทางการทดลอง.....	83
การทดลองที่ 1 การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบ กระแสนสูง (ไม่อบ).....	83
การทดลองที่ 2 การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบ กระแสนสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C.....	84
การทดลองที่ 3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียม ไททานेट.....	85
การทดลองที่ 4 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียม ไททานेट.....	85
4 ผลการวิจัย.....	86
การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट.....	86
การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट.....	100
การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट.....	103
5 อภิปรายและสรุปผล.....	110
อภิปราย.....	110
สรุปผล.....	115
บรรณานุกรม.....	117
ภาคผนวก.....	124
ภาคผนวก ก.....	125
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	137



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1	พลังงานจลน์เริ่มของเป้าสารเคลือบชนิดต่าง ๆ ..... 13
2-2	สปีดเทอร์ชิลด์..... 16
2-3	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุต่าง ๆ ..... 60
2-4	สภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุไดอิเล็กตริกบางชนิด ที่อุณหภูมิห้อง..... 61
3-1	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตการเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) ... 84
3-2	เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตการเคลือบกระแสสูง และอบ หลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C ..... 85
4-1	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )..... 88
4-2	แสดงขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปร ค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )..... 89
4-3	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )..... 95
4-4	แสดงขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปร ค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )..... 96

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2-1 การก่อเกิดฟิล์มบาง .....	6
2-2 โครงสร้างของการเกิดฟิล์มในรูปแบบต่าง ๆ .....	8
2-3 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ .....	10
2-4 ลักษณะของเครื่องเคลือบสุญญากาศด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง .....	11
2-5 ยึดตัวของทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากแก๊สอาร์กอนที่พลังงานต่าง ๆ .....	13
2-6 ความสัมพันธ์ระหว่างสปัตเตอร์ยึดและเลขอะตอมของการปะทะของ Ar <sup>+</sup> , Ne <sup>+</sup> และ Hg <sup>+</sup> .....	15
2-7 สปัตเตอร์ยึดและมุมตกกระทบของไอออนพลังงานสูง .....	17
2-8 มุมตกกระทบ และอนุภาคของสปัตเตอร์จากเป้าสารเคลือบหลายผลึก .....	18
2-9 การเปลี่ยนแปลงค่ายึดของเป้าทองแดง (Cu), เงิน (Ag) และแทนทาลัม (Ta) เมื่อ ใช้ไอออนพลังงาน 45 keV จากธาตุที่มีเลขอะตอมค่าต่าง ๆ .....	18
2-10 การเปลี่ยนแปลงของยึดเมื่อใช้ไอออนของปรอทพลังงาน 200 eV ชนเป้านิกเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo), ทังสแตน (W) และทองคำขาว (Pt) ที่มุมการตกกระทบค่า ต่าง ๆ (วัดเทียบกับแนวขนตั้งฉากบนเป้า) .....	19
2-11 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรด ของกระบวนการเกิด ดีซี โกลว์ดีสชาร์จ ในหลอดสุญญากาศบรรจุแก๊สไนออน อริง...	21
2-12 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าทะลุและผลคูณระหว่างความดัน ( $P$ ) และระยะระหว่างอิเล็กโตรด ( $d$ ) .....	22
2-13 โกลว์ดีสชาร์จของหลอดนีออนยาว 50 cm ที่ความดัน 1.33 mbar .....	23
2-14 ระบบเคลือบแบบ ดีซี สปัตเตอร์ริง .....	25
2-15 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่ายึดและกระแสไฟฟ้าในระบบ สปัตเตอร์ริงของนิกเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm .....	26
2-16 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก .....	27

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2-17 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดยที่ a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาค ประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดิวส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุ ในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ.....	29
2-18 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักตร้อนของเป็าสารเคลือบในระบบพลาสมา แมกนีตรอน สปีดเตอริง ต่าง ๆ.....	30
2-19 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเตอริง .....	32
2-20 ลักษณะพลาสมาของระบบสปีดเตอริง (Munz, 1991) (a) ระบบบาลานซ์แมกนี ตรอน สปีดเตอริง (b) ระบบอันบาลานซ์แมกนีตรอน สปีดเตอริง.....	33
2-21 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นสารประกอบระหว่างแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอม เป็าสารเคลือบในบริเวณต่าง ๆ .....	34
2-22 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม .....	37
2-23 ความเข้มของฟลักที่แสดงถึงระนาบผลึกของวัสดุในตำแหน่งที่มีการสะท้อนรังสี .....	39
2-24 แสดงองค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope ในแบบ AFM ...	40
2-25 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ.....	40
2-26 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM) จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ .....	41
2-27 ลักษณะการสั่นของคานที่มีเข็มติด .....	42
2-28 การศึกษาด้วยเทคนิค AFM ในแบบ tapping mode (Phase Imaging).....	43
2-29 แสดงหลักการท างานของ AFM ในแบบ Force Modulation.....	44
2-30 ภาพโครงสร้างนาโนที่ได้จากการใช้เครื่อง AFM ในงานวิจัยนี้ .....	44
2-31 เส้นทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวชิ้นงานใน SEM .....	45
2-32 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน .....	47
2-33 การเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ระดับพลังงานของชั้น โคจรต่าง ๆ .....	47
2-34 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) .....	48
2-35 ตัวอย่างการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX .....	48
2-36 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นในเทคนิคอินฟราเรดและ Raman Spectroscopy .....	49

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2-37 ไดอะแกรมของการเกิดการกระเจิงแบบรามาน (A) การชนแบบไม่ยืดหยุ่นของ คลื่นแสงกับโมเลกุล (B) การเกิดเส้นสโตกส์ การกระเจิงแบบเรย์ลี และเส้นแอนติ สโตกส์ (C) รามานสเปกตรัม .....	51
2-38 เฟสของเซอร์โคเนียมออกไซด์.....	53
2-39 เฟสของไททานเนียมไดออกไซด์.....	54
2-40 โครงสร้างแบบแผนของ $ZrTiO_4$ กับชั้น Wolframite Type .....	55
2-41 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์โคเนียมไททานเนต.....	56
2-42 รูปโครงสร้างภายในของตัวเก็บประจุ .....	57
2-43 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความมีขั้ว ของวัสดุ ที่อุณหภูมิใด ๆ.....	58
2-44 แสดงรูปร่าง โครงสร้างและสัญลักษณ์ของตัวเก็บประจุ.....	59
3-1 กรอบแนวความคิดของการวิจัย.....	67
3-2 เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอกตีฟดีซีแมกนีตรอน โคสปีดเตอร์ที่ใช้ใน งานวิจัยจากห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา .....	69
3-3 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD KMUTT) จากคณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและ วัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี .....	70
3-4 เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM และเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) จากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ.....	70
3-5 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM) จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ .....	71
3-6 เครื่อง Confocal Raman Spectroscopy (RAMAN) จากศูนย์นาโนเทคโนโลยี แห่งชาติ.....	71
3-7 เครื่อง Precision Parametric Analyzer จากห้องปฏิบัติการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Properties Measurement Laboratory) M 322 ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและ วัสดุแห่งชาติ.....	72

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3-8 เครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer (A, %T, %R measurements in the range of 200 - 3600 nm) (Shimadzu UV-3600) จากศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม.....	72
3-9 ใตอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน โคสปีด เติร์ริง.....	73
3-10 ใตอะแกรมระบบเครื่องสุบสุญญากาศ ของระบบเคลือบสปีดเติร์ริง.....	75
3-11 การล้างวัสดุรองรับ.....	76
3-12 การเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต .....	78
3-13 ตัวอย่างซอง (Envelope) กรอบสเปคตรัมการส่งผ่านแสงสำหรับการคำนวณหาดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ.....	82
3-14 ตัวอย่างเส้นตั้งฉากที่ความยาวคลื่นที่สนใจ.....	83
4-1 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนแผ่นสแตนเลสโดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	86
4-2 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	87
4-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	88
4-4 AFM ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) (a) 0.5 A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A and (e) 2.5 A....	89
4-5 ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM (a) 0.5 A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A and (e) 2.5 A.....	91
4-6 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ).....	92

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-7 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	92
4-8 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบ ที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนแผ่นสแตนเลส โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	93
4-9 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบ ที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	94
4-10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ).....	95
4-11 AFM ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) (a) 0.5A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A และ (e) 2.5 A.....	97
4-12 ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM (a) 0.5 A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A and (e) 2.5 A.....	98
4-13 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ).....	99
4-14 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	100
4-15 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (b) การสูญเสียไดอิเล็กตริก.....	101
4-16 อิมพีแดนซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ).....	101

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4-17 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และ อบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดย (a) ค่าคงที่ไดโอดีเล็กตริกและ (b) การสูญเสีย ไดโอดีเล็กตริก.....	102
4-18 อิมพีแดนซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบ หลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C .....	103
4-19 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	104
4-20 (a) ดัชนีหักเห และ (b) สัมประสิทธิ์การดับสูญของฟิล์มบางเซอร์โคเนียม ไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ).....	105
4-21 แสดงเปอร์เซนต์ความหนาแน่นของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูง (ไม่อบ).....	105
4-22 แถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) .....	106
4-23 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแส สูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C.....	107
4-24 (a) ดัชนีหักเห และ (b) สัมประสิทธิ์การดับสูญของฟิล์มบางเซอร์โคเนียม ไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C .....	108
4-25 ความหนาแน่นของฟิล์มบางของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C .....	108
4-26 แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และ อบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C .....	109

# บทที่ 1

## บทนำ

### ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันด้วยความก้าวหน้าอย่างรวดเร็วของโทรศัพท์เคลื่อนที่และระบบการสื่อสารผ่านดาวเทียม ทำให้มีการนำวัสดุไดอิเล็กตริกมาใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์อย่างกว้างขวาง เช่น โทรศัพท์เคลื่อนที่ (Mobile Phone) ระบบระบุตำแหน่งบนพื้นโลก (Global Positioning System: GPS) ไดอิเล็กตริกเซรามิก (dielectric ceramics) ในช่วงคลื่นความถี่ไมโครเวฟ ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการประยุกต์ใช้ในไมโครเวฟเรโซเนเตอร์ (microwave resonators) เช่น ท่อนำคลื่น (wave guides) ตัวกรอง (filters) และสายอากาศไมโครสตริป (micro-strip antennas) (Moulson & Herbert, 1990; Haertling, 1999) โดยสมบัติที่สำคัญของวัสดุไดอิเล็กตริก คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (High Dielectric Constant) และมีการสูญเสียไดอิเล็กตริกต่ำ (Low Dielectric Losses) (Bianco, Gunmano, Freer, & Smith, 1999)

จากสมบัติดังกล่าวผู้วิจัยได้ศึกษาเซอร์โคเนียมไททานเนต ( $ZrTiO_4$ ) แล้วพบว่า เซอร์โคเนียมไททานเนตมีสมบัติเป็นฉนวนที่ดี และยังมีความต้านทานแสงและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีอีกด้วย เซอร์โคเนียมไททานเนตสามารถนำมาประยุกต์ใช้เคลือบกันสะท้อน (Antireflection Coatings) ฉนวนกันความร้อนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (High Relative Permittivity) และการเคลือบป้องกัน (Protective Coatings) เนื่องจากเซอร์โคเนียมไททานเนตมีความต้านทานสูง (High Resistivity) มีค่าคงตัวของไดอิเล็กตริกสูง และมีการสูญเสียไดอิเล็กตริกต่ำ นอกจากนี้ เซอร์โคเนียมไททานเนตยังสามารถนำไปประยุกต์ทางการแพทย์ได้อีกด้วย (Mozafari et al., 2013)

การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต สามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น โซลเจล (Sol Gel) พัลส์ เลเซอร์ (Pulsed Laser) อาร์เอฟและดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Kim, Park, & Hong, 1999) จากการศึกษาพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่เตรียมฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  ด้วยวิธีโซลเจล เช่น Hsu and Lin (2013) เตรียมฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  ด้วยวิธีโซลเจลแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิสูงกว่า  $600^\circ C$  จึงเกิดผลึก ซึ่งเหมือนกับ Rouhani et al. (2013) เตรียมฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  ด้วยวิธีโซลเจล โดยอบที่อุณหภูมิ  $600^\circ C$  ถึงจะเป็นผลึก และ Dos Santos, Zeni, Hohemberger, and Bergmann (2010) เตรียมฟิล์ม  $ZrTiO_4$  ด้วยกระบวนการโซลเจลหลังการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $700^\circ C$  นาน 12 ชั่วโมง จึงเกิดโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) นอกจากนี้ Kim, Park,



Kim, and Choi (2004) เตรียมฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  ด้วยวิธีโซลเจลแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า  $650^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จึงเกิดผลึก และพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและสูญเสียไดอิเล็กตริกฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  เท่ากับ 38 และ 0.006 ตามลำดับ สำหรับความหนา 450 nm เมื่อให้ความร้อน  $900^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากรายงานดังกล่าวพบว่าการเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการโซลเจล ต้องใช้สารเคมีในกระบวนการเตรียมฟิล์มที่ยุ่งยาก และยังคงนำฟิล์มที่ได้แล้วไปให้อบหรือความร้อนที่อุณหภูมิสูง จึงจะได้ฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  ส่วน Kim et al. (1999) เตรียมฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 42 และ Kim, Oh, Kim, and Park (2001) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและการสูญเสียไดอิเล็กตริกของฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  พบว่าการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอริงนั้น ไม่ต้องใช้สารเคมี เนื่องจากสารเคมีบางชนิดอาจมีอันตรายได้ และยังใช้เวลาเตรียมที่น้อยกว่าการเตรียมด้วยกระบวนการโซลเจล

จากรายละเอียดที่ได้ศึกษาข้างต้นผู้วิจัยมีความสนใจที่ศึกษาเทคนิคกระบวนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต สมบัติทางไฟฟ้า และความสมบัติทางแสงของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต ด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปัตเตอริง ศึกษาลักษณะเฉพาะ สมบัติทางไฟฟ้า และความสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตเพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำวิจัยต่อไป

### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปัตเตอริง
2. เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่อบหลังการเคลือบ และการเคลือบกระแสสูงต่อสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

ทำให้ทราบขั้นตอนและกระบวนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสปัตเตอริง และทราบลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้จาก การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM, EDX และ Raman ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าบอกด้วยค่าคงตัวของไดอิเล็กตริก การสูญเสียไดอิเล็กตริก และสภาพต้านทานไฟฟ้า สมบัติทางแสงบอกด้วยดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญเสีย และแถบพลังงาน เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยต่อไป

### ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเทคนิคขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटด้วยวิธีแอคทีฟแมกนีตรอน โคสปีดเตอริง โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษาคือ กระแสไฟฟ้า และอุณหภูมิที่อบหลังเคลือบ ในส่วนของการวิเคราะห์ ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่จะศึกษาคือ โครงสร้างผลึก ความหนา ลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM, EDX และ Raman ตามลำดับ สูดทำหาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้กล่าวถึงทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ซึ่งประกอบด้วย กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง การก่อเกิดฟิล์มบาง โครงสร้างของฟิล์มบาง การเคลือบฟิล์มบางด้วย วิธีสปีดเทอริง กระบวนการ โกล์วดีสซาร์จ ระบบเคลือบแบบ ดีซี สปีดเทอริง ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเทอริง ระบบเคลือบแบบ อันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเทอริง การเคลือบ ฟิล์มบางด้วยวิธีรีเอคทีฟ สปีดเทอริง และการหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง และงานวิจัยที่ เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบาง (Thin Film) ในสุญญากาศครั้งแรกทำโดย Bunsen และ Grove ในปี ค.ศ.1852 โดยพื้นฐานแล้วแนวคิดเกี่ยวกับ การเคลือบในสุญญากาศหรือการเคลือบฟิล์มบาง คือ การเรียงตัว (Fabricated) โดยการตกเคลือบ (Deposition) ของสารเคลือบในลักษณะอะตอมเดี่ยว บนวัสดุรองรับ (Substrate) จนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่บางมาก ในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร จึงอาจกล่าวได้ว่า “ฟิล์มบาง (Thin Film) หมายถึง ชั้นของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมที่จับรวมกัน เป็นชั้นบาง ๆ” อย่างไรก็ตามการระบุว่าฟิล์มใดเป็น “ฟิล์มบาง” นั้นอาจพิจารณาได้จากลักษณะการใช้ งานว่าใช้สมบัติด้านใดของฟิล์ม กล่าวคือ ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงผิว (Surface Properties) จะเรียก ฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มบาง” แต่ถ้าเป็นการใช้สมบัติเชิงปริมาตร (Bulk Properties) จะเรียกฟิล์มนั้นว่า “ฟิล์มหนา” ทั้งนี้จะเห็นว่า ฟิล์มเดียวกันนั้นอาจเป็นทั้ง “ฟิล์มบาง” หรือ “ฟิล์มหนา” ก็ได้ขึ้นกับ ลักษณะการใช้งานเป็นสำคัญ (Bunshah, 1994)

ปัจจุบันมีการนำฟิล์มบางมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ มากมาย เช่น งานด้าน อิเล็กทรอนิกส์ เช่น สารกึ่งตัวนำ ฟิล์มตัวนำ และฟิล์มตัวต้านทาน หรืองานด้านทัศนศาสตร์ เช่น เลนส์ กระจกสะท้อนแสง กระจกสะท้อนความร้อน เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้วิธีการเคลือบ ฟิล์มบางในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับใช้ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุในรูปของ ฟิล์มบาง ซึ่งสมบัติบางอย่างไม่สามารถวัดได้เมื่ออยู่ในสภาพเป็นก้อน (Bulk) เพราะฉะนั้นข้อมูล เหล่านี้มีประโยชน์อย่างมากต่อการพัฒนาวัสดุเพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบลงบนผิววัสดุรองรับที่ต้องการ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางฟิสิกส์ โดยพื้นฐานแล้ว กระบวนการเคลือบฟิล์มบางมีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน (Smith, 1995) ดังนี้คือ

1. การสร้างสารเคลือบ (Source) โดยทั่วไปแล้วสารเคลือบอาจอยู่ในรูปของ ของแข็ง ของเหลว ไอ หรือแก๊ส ก็ได้ แต่สารเคลือบขณะทำการเคลือบนั้นจำเป็นต้องอยู่ในรูปของไอระเหย เท่านั้น ซึ่งวิธีการที่ทำให้สารเคลือบกลายเป็นไอระเหยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้ความร้อน หรือการระดมยิงด้วยอนุภาคที่มีพลังงานสูง เป็นต้น

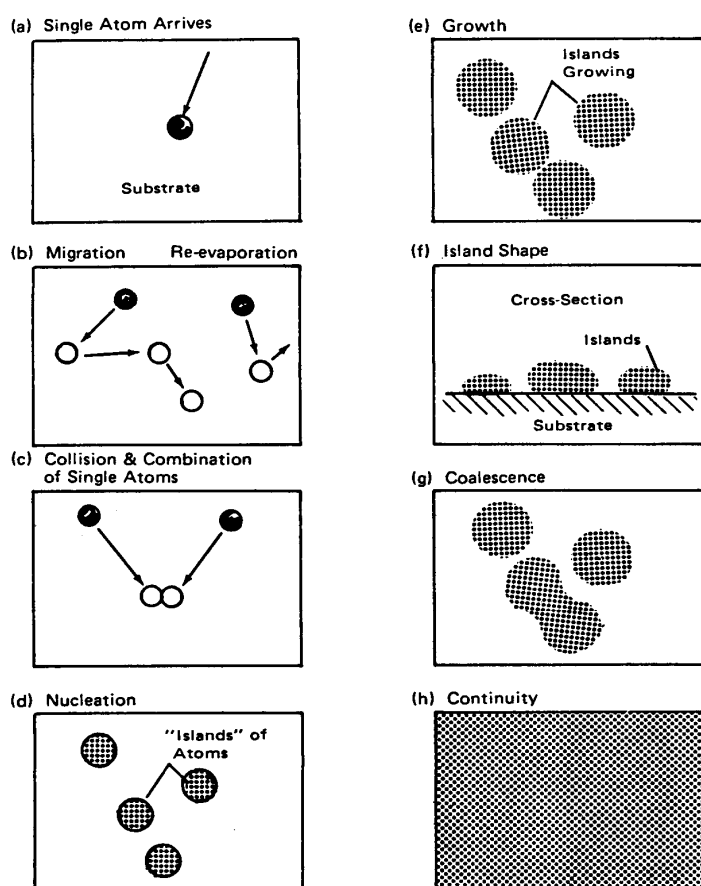
2. การเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ (Transport) ในภาวะสุญญากาศ ไอระเหยของสารเคลือบอาจจะมีการเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง ไปยังวัสดุรองรับ หรืออาจจะเคลื่อนที่ไปในลักษณะของไหล ซึ่งจะทำให้ไอระเหยของสารเคลือบมีการชนกับอนุภาคอื่นภายในภาชนะสุญญากาศ นอกจากนี้ไอระเหยอาจจะเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับในลักษณะของพลาสมาก็ได้

3. การสะสมพอกพูน (Deposition) เป็นขั้นตอนการพอกพูนของสารเคลือบและ โตขึ้นจนกลายเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับ ขั้นตอนนี้จะขึ้นกับเงื่อนไขของวัสดุรองรับหรือ การทำปฏิกิริยาของสารเคลือบกับวัสดุรองรับ ความสะอาดของผิววัสดุรองรับ ตลอดจนพลังงานที่ใช้ในการเคลือบ

### การก่อเกิดฟิล์มบาง

การเกิดฟิล์มบางจากกระบวนการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ Chapman (1980) ได้อธิบายไว้ดังนี้เมื่อสารเคลือบจากแหล่งกำเนิดสารเคลือบเคลื่อนที่มาถึงวัสดุรองรับ สารเคลือบที่กระทบผิววัสดุรองรับส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอมหรือ โมเลกุล (ภาพที่ 2-1 (a)) โดยพลังงานพันธะ (Bonding Energy) ระหว่างอะตอมของสารเคลือบกับวัสดุรองรับและอุณหภูมิของวัสดุรองรับ จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการแพร่ (Diffusion) ของสารเคลือบบนผิววัสดุรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะตกกระทบผิววัสดุรองรับในตำแหน่งที่เรียกว่าตำแหน่งการดูดซับ (Adsorption Site) ทำให้เกิดการเกาะติดหรือถ้ามีพลังงานมากพอก็อาจกระโดดข้ามกำแพงพลังงานไปยังบริเวณที่อยู่ติดกันหรือหลุดออกจากตำแหน่งนั้นไป (ภาพที่ 2-1 (b)) ในช่วงเวลาหนึ่งอะตอมสารเคลือบอาจเกิดการระเหยกลับและเกิดการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการแพร่ด้วยกัน เมื่ออะตอมของสารเคลือบรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ (ภาพที่ 2-1 (c)) ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว (Single Atom) ซึ่งการรวมตัวกันของอะตอมนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราเคลือบ (Deposition Rate) อะตอมคู่อาจรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวอื่นแล้วกลายเป็นสามอะตอม (Triplets) หรือ สี่อะตอม (Quadruplets) หรืออื่น ๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า

สภาวะการเกิดนิวเคลียส (ภาพที่ 2-1 (d)) ทำให้ได้กลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร (Quasi-Stable Islands) จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มโตขึ้นเรียกว่า การโตเป็นกลุ่มก้อน (Island Growth) ขนาดของกลุ่มอะตอมจะใหญ่ขึ้น โดยมีจำนวนอะตอมเท่าเดิม หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ภาพที่ 2-1 (e) และ 2-1 (f)) การโตของกลุ่มอะตอมนี้จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งขอบของแต่ละกลุ่มอะตอมชนกัน เรียกว่า การรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม (Agglomeration หรือ Coalescence) (ภาพที่ 2-1 (g)) จากการศึกษาด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) พบว่าขณะที่กลุ่มอะตอมรวมกันเป็นก้อน อะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (Liquid-Like Behaviour) และมีการจัดเรียงทิศทางในเชิงผลึกวิทยา (Crystallographic Orientation) ด้วยการรวมกันเป็นก้อนของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นจนกระทั่งเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่อง (ภาพที่ 2-1 (h)) แต่ในบางกรณีการเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องจะเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เมื่อฟิล์มมีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ  $0.04 - 0.05 \mu\text{m}$  ลักษณะผิวของฟิล์มบางขณะเกิดการรวมกลุ่มอะตอมจะดูคล้ายเนินเขาและหุบเขา



ภาพที่ 2-1 การก่อเกิดฟิล์มบาง (Chapman, 1980)

เมื่อพิจารณาการเกิดฟิล์มในสถานะที่เป็นกลุ่มอะตอม (Island) พบว่าอาจเป็นกลุ่มของผลึกเดี่ยวหรือกลุ่มของผลึกคู่หรือมากกว่านั้น ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นวัสดุหลายผลึก ทิศทางการจัดเรียงตัว (Orientation) ของแต่ละกลุ่มอะตอมนั้นจะเป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นหลายผลึกด้วย แต่ถ้ากลุ่มอะตอมเหล่านั้นตกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว การจัดเรียงตัวของฟิล์มก็จะมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว และเรียกการเกิดฟิล์มแบบผลึกเดี่ยวประเภทนี้ว่า เอพิแทกซี (Epitaxy)

ถ้าอะตอมที่ผิวของวัสดุรองรับมีพลังงานเพียงพอ อะตอมเหล่านั้นจะเคลื่อนที่เพื่อเลือกเข้าไปอยู่ในตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าเสมอ ทั้งนี้ความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) ของอะตอมจะเพิ่มขึ้น ถ้าอุณหภูมิที่ผิววัสดุรองรับสูงขึ้น นอกจากนี้การลดอัตราเคลือบยังสามารถช่วยให้การโตของผลึกเกิดได้ดียิ่งขึ้น เพราะอะตอมมีเวลาในการโตมากพอ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงและมีอัตราเคลือบต่ำจะได้ฟิล์มที่มีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น มีข้อบกพร่องในเกรนน้อยลง และได้ฟิล์มที่มีความหนาเหมาะสำหรับการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ในทางกลับกันถ้าอุณหภูมิวัสดุรองรับต่ำแต่อัตราเคลือบสูงก็จะให้ผลลักษณะเดียวกัน

## โครงสร้างของฟิล์มบาง

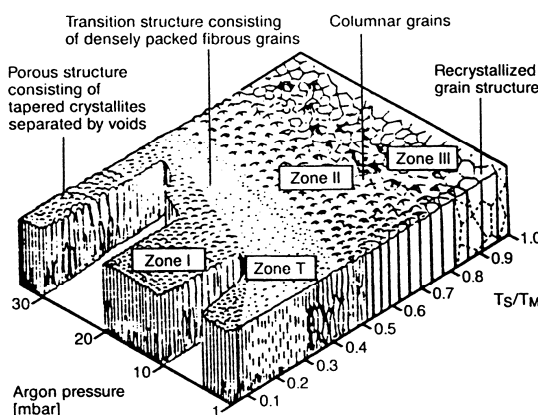
โครงสร้างของฟิล์มบางจะเป็นไปตามเงื่อนไขของอัตราส่วนระหว่างอุณหภูมิเคลือบกับอุณหภูมิหลอมเหลว ( $T/T_m$ ) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ตามลักษณะ โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพ (จิวารัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544) ดังภาพที่ 2-2

1. บริเวณ 1 (Zone1) เป็นการเคลือบ ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ และความดันขณะเคลือบมีค่าสูง อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มเล็ก ๆ กระจัดกระจาย และเกิดเป็น โครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเรียวยแหลมแบบ Tapers Crystallites จากนิวเคลียสที่มีปริมาณจำกัด ทำให้เกิดความหนาแน่นของโครงสร้างต่ำ มีช่องว่างขนาดความกว้างในระดับ  $100 \text{ \AA}$  ที่  $T/T_m$  เท่ากับ 0 - 0.1 ที่ความดัน 1 mtorr ถ้าความดันสูง บริเวณนี้จะขยายกว้างสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น และทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้น ถ้า  $T/T_m$  เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูงความหนาแน่นของแก๊สในภาชนะสุญญากาศมีมากขึ้น อนุภาคของสารเคลือบจะเคลื่อนที่ตกลงมาได้ยากขึ้น ทำให้อนุภาคของสารเคลือบตกลงมาได้บ่อย และขณะที่ตกอาจรวมตัวกับอนุภาคอื่น ทำให้อนุภาคที่ตกลงมามีขนาดใหญ่ และมีเวลาในการเคลื่อนที่เพื่อฟอร์มตัวเป็นนิวเคลียสมากขึ้น จึงทำให้ช่องว่างระหว่างเกรนมีขนาดใหญ่เกิดขึ้น ลักษณะของฟิล์มบางที่ขรุขระมักจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการ โตของนิวเคลียส โดยอุณหภูมิที่มีผลต่อการโตของฟิล์มมักจะมาจากไอออนที่ระดมยิงเป็นส่วนใหญ่

2. บริเวณ  $T$  (Zone  $T$ ) เป็นบริเวณต้นแบบสำหรับการเคลือบฟิล์มด้วยระบบสปัตเตอริงโดยที่ค่าของ  $T/T_m$  อยู่ในช่วง 0.1 - 0.5 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr เกิดในช่วงระหว่างบริเวณ 1 และบริเวณ 2 อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีปริมาณมากขึ้น และได้รับพลังงานจากการชนของอนุภาคสารเคลือบ ทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้น ค่า Surface Mobility จะเพิ่มขึ้น และโครงสร้างในบริเวณ 1 ก็จะเข้าสู่บริเวณ  $T$  ซึ่งจะเริ่มมีเกรนยาว (Fibrous Grain) เต็มพื้นที่ และขอบเกรนมีความหนาแน่นสูงขึ้นจึงมีการแพร่ของอะตอมผ่านขอบเกรนที่ไม่แข็งแรงนั้นเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จนกลายเป็นคอลัมน์นาร์ (Columnar) ต่อไป โดยปราศจากช่องว่างบริเวณที่ขอบ

3. บริเวณ 2 (Zone II) ที่บริเวณ 2 จะมีค่า  $T/T_m$  อยู่ระหว่าง 0.5 - 0.8 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr จะเกิดการแพร่ที่รอยต่อระหว่างขอบเกรน จนเกิดเป็นโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์ที่เกิดจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของผลึกทั้งหลาย ขนาดของเกรนและความหนาของฟิล์มจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิในการเคลือบและอัตราการเคลือบเพิ่ม (มีผลต่อ Surface Mobility ของอะตอม) และขนาดของคอลัมน์นาร์จะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแพร่ที่บริเวณรอยต่อระหว่างขอบคอลัมน์นาร์

4. บริเวณ 3 (Zone III) บริเวณนี้อุณหภูมิสูงสุดและค่า  $T/T_m$  อยู่ระหว่าง 0.8 - 1.0 ที่ความดันขณะเคลือบประมาณ 1 mtorr การแพร่จะมีค่าสูง และส่งผลต่อโครงสร้างสุดท้าย โครงสร้างที่ได้จะเป็นเกรนที่มีด้านเท่ากันหมด ขนาดของ คอลัมน์นาร์ จะมีขนาดใหญ่ และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดการจัดเรียงผลึกใหม่ (Recrystallization) เนื่องมาจากพลังงานสะสมของความเครียด (Stored Strain Energy) ที่เกิดขึ้นตั้งแต่ตอนเคลือบเกรนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้จะเปลี่ยนจาก คอลัมน์นาร์ เป็นผลึกเดี่ยว



ภาพที่ 2-2 โครงสร้างของการเกิดฟิล์มในรูปแบบต่าง ๆ (ชีวรัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544)

## การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริง

การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริง เป็นกระบวนการพอกพูนของชั้นฟิล์มบางที่เกิดจากสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริง การเคลือบด้วยวิธีนี้เกิดขึ้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงวิ่งเข้าชนวัสดุรองรับและมีการพอกพูนและโตเป็นฟิล์มบางในที่สุด กระบวนการสปัตเตอริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงแล้วมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ โดยอนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ และเนื่องจากไอออนที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอริงในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีการระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นวัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีการระเหยสาร ดังนั้นการเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงจะทำให้การยึดเกาะระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547; Chapman, 1980)

เมื่อผิวหน้าของวัสดุถูกระดมยิงด้วยอนุภาคพลังงานสูงจะทำให้เกิดการสึกกร่อนและมีอนุภาคที่ผิวหน้าของวัสดุนั้นหลุดมา เนื่องจากการชนของอนุภาคพลังงานสูงกับอนุภาคที่ผิวหน้าปรากฏการณ์ที่อนุภาคผิวหน้าวัสดุหลุดออกมานี้เรียกว่า สปัตเตอริง (Sputter) หรือสปัตเตอริง (Sputtering) กระบวนการสปัตเตอริงนี้ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ 100 กว่าปีที่ผ่านมาโดย grove ซึ่งในขณะนั้นสปัตเตอริงเป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดความเสียหายกับคาโทดและกริดในหลอดคิดิสร่าง์ แต่ปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเช่น การทำความสะอาดผิวหน้า (Surface Cleaning) การกัดเซาะ (Etching) การวิเคราะห์ชั้นผิวหน้าของวัสดุ (Surface Layer Analysis) และการเคลือบฟิล์มบาง

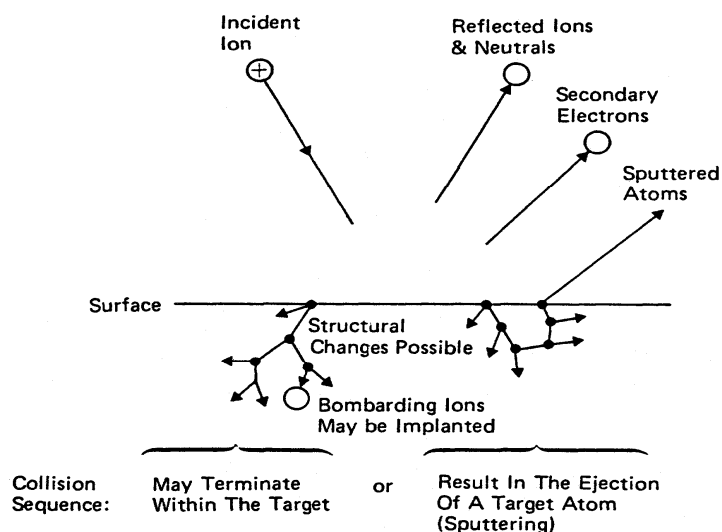
สำหรับแนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับกระบวนการสปัตเตอริง อธิบายได้ดังนี้

1. อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ เมื่อวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะเกิดปรากฏการณ์ดังนี้

1.1 การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected Ion and Neutral) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้าซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าอันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ

1.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary Electron Emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ





ภาพที่ 2-3 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพื้นผิววัสดุ (Chapman, 1980)

1.3 การฝังตัวของไอออน (Ion Implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่า 10 อังสตรอม/ พลังงานไอออน 1 keV สำหรับ ไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในทองแดง

1.4 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิวสารเคลือบ (Target Material Structural Rearrangements) การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่และเกิดความบกพร่องของผลึก (Lattice Defect) โดยเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า Altered Surface Layer

1.5 การสปัตเตอร์ (Sputter) การชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนกันแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมของเป้าอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบซึ่งเรียกว่ากระบวนการสปัตเตอร์ริง

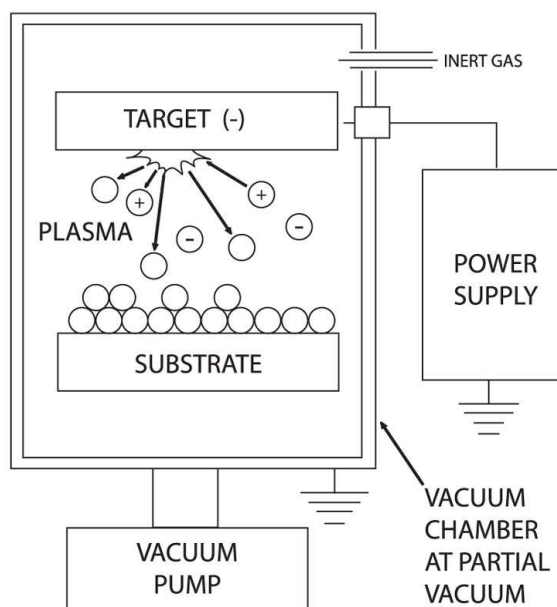
2. กระบวนการสปัตเตอร์ริง เป็นกระบวนการที่อะตอมผิวหน้าของวัสดุถูกทำให้หลุดออกมาด้วยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุดังกล่าว กระบวนการนี้อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นในกระบวนการสปัตเตอร์ริง คือ

2.1 เป้าสารเคลือบ ทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนวัสดุรองรับ

2.2 อนุภาคพลังงานสูง ซึ่งวิ่งชนเป้าสารเคลือบ แล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา ปกติอนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุ

ต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสเป็คเตอรืงทำได้ค่อนข้างยาก วิธีการหนึ่งที่นิยมคือการเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานไอออนตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่เกิดได้ง่ายและสามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมากทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบนั้นเป็นไปได้โดยไม่มีประสิทธิภาพและไม่สามารถทำให้กระบวนการสเป็คเตอรืงเกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชนกันระหว่าง 2 อนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากันดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของก๊าสในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ

2.3 การผลิตอนุภาคพลังงานสูง อนุภาคพลังงานสูงในระบบสเป็คเตอรืงนี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ทั้งนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่นการใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูงหรือผลิตจากกระบวนการโคล์วดีสซาร์จ์ เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสเป็คเตอรืงทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโคล์วดีสซาร์จ์ในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง



ภาพที่ 2-4 ลักษณะของเครื่องเคลือบสุญญากาศด้วยวิธีสเป็คเตอรืง

3. ค่ายึดตัวของสปัตเตอร์ริง (Sputtering Yield: S) คือ ค่าเฉลี่ยปริมาณการหลุดของอะตอมเป้าสารเคลือบต่อปริมาณการชนของไอออน 1 อนุภาค มีหน่วยเป็น อะตอมต่อไอออน โดยการวัดค่ายึดตัวนี้ สามารถทำได้โดยการหาน้ำหนักหรือความหนาที่ลดลงของเป้าสารเคลือบ หรือหาได้จากวัสดุทั้งหมดที่ถูกสปัตเตอร์ หรืออาจหาได้จากการตรวจวัดสปัตเตอร์อะตอม (Sputter Atom) ขณะที่ยังพุ่งกระจาย (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิศธา รัตนะ, 2547) ค่ายึดตัวของกระบวนการสปัตเตอร์ริงจะเปลี่ยนไปตามภาวะต่าง ๆ ดังนี้

3.1 เปลี่ยนแปลงตามพลังงานไอออน การชนของอนุภาค 2 อนุภาคในแนวเดียวกัน การถ่ายเทพลังงานระหว่างอนุภาคจะเป็นไปตามสมการที่ 2-1

$$\Delta E = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (2-1)$$

เมื่อ $\Delta E$	คือพลังงานที่ถ่ายเทระหว่างอนุภาค
$m$	คือมวลอะตอมที่ถูกชน
$M$	คือมวลของอะตอมที่วิ่งเข้าชน

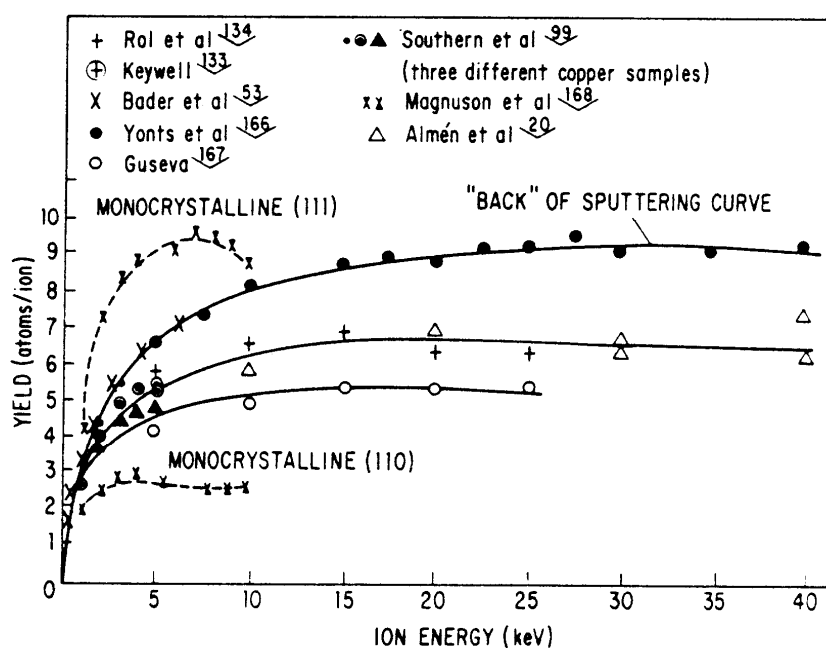
เมื่อพลังงานไอออนมีค่าต่ำมากค่ายึดตัวจากกระบวนการสปัตเตอร์ริง จะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเกาะระหว่างอะตอมบนเป้าสารเคลือบได้ เมื่อไอออนมีพลังงานสูงขึ้นเกินกว่า  $4H$  ( $H$  คือค่าพลังงานเฉลี่ยที่ใช้ในการระเหิด 1 อะตอม จากผิวสารเคลือบ) ถ้าพลังงานไอออนสูงมากพอในการทำให้เกิดกระบวนการชนอย่างต่อเนื่องระหว่างอะตอมสารเคลือบและเริ่มมีการปลดปล่อยอะตอมสารเคลือบ เรียกพลังงานค่านี้ว่า พลังงานขีดเริ่ม (Threshold Energies) ซึ่งเปลี่ยนแปลงไประหว่างคู่การชนของอนุภาค (ตารางที่ 2-1)

เมื่อไอออนชนมีพลังงานสูงขึ้นยึดตัวจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลในช่วงแรกและเปลี่ยนเป็นการเพิ่มแบบเชิงเส้นจากนั้นจึงมีการอิ่มตัว (Saturation) ของค่ายึดตัว เมื่อพลังงานไอออนมีค่าสูงมาก ทั้งนี้เนื่องจากไอออนพลังงานสูงมีโอกาสในการฝังตัวบนผิวเป้าสารเคลือบสูงขึ้นทำให้ยึดตัวของสารเคลือบมีค่าคงที่ จากนั้นจะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มพลังงานไอออนให้สูงมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2-5

ตารางที่ 2-1 พลังงานขีดเริ่มของเป้าสารเคลือบชนิดต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)

	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg		Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
Be	12	15	15	15	-	Mo	24	24	28	27	32
Al	13	13	15	18	18	Rh	25	24	25	25	-
Ti	22	20	17	18	25	Pd	20	20	20	15	20
C	21	23	25	28	25	Ag	12	15	15	17	-
Cr	22	22	18	20	23	Ta	25	26	30	30	30
Fe	22	20	25	23	25	W	35	33	30	30	30
Co	20	25	22	22	-	Re	35	35	25	30	35
Ni	23	21	25	20	-	Pt	27	25	22	22	25
Cu	17	17	16	15	20	Au	20	20	20	18	-
Ge	223	25	22	18	25	Th	20	24	25	25	-
Zr	23	22	18	25	30	U	20	23	25	22	27
Nb	27	25	26	32	-						

Boldface values are those for which the energy-transfer factor  $4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$  is 0.9 or higher



ภาพที่ 2-5 ยิลด์ของทองแดงที่ถูกชนด้วยไอออนจากแก๊สอาร์กอนที่พลังงานต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)

3.2 เปลี่ยนแปลงตามระนาบผลึกของผิวเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้เป้าสารเคลือบที่เป็นผลึกเดี่ยวค่าอิเล็กซ์จะมีค่ามากที่สุดเมื่อไอออนชนเป้าในแนวระนาบที่มีอะตอมหนาแน่นที่สุด และมีค่าต่ำในระนาบที่มีอะตอมเบาบาง ในทองแดงซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (Face Centered Cubic) พบว่าการชนบนระนาบ (111) ซึ่งมีความหนาแน่นอะตอมสูงสุด อิเล็กซ์จะมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ค่าพลังงานไอออนในการชนค่าเดียวกัน ส่วนระนาบที่มีความหนาแน่นอะตอมต่ำ ไอออนมีแนวโน้มวิ่งฝังตัวในเป้าสารเคลือบมากขึ้น (Massey & Burhop, 1955)

3.3 เปลี่ยนแปลงตามชนิดของไอออนที่ชนเป้าสารเคลือบ ค่าอิเล็กซ์จากเป้าสารเคลือบชนิดเดียวกัน เมื่อใช้ไอออนต่างชนิดกันวิ่งชนจะมีค่าแตกต่างกันออกไป แม้สมการที่ (2-1) แสดงให้เห็นว่าการถ่ายเทพลังงานระหว่าง 2 อนุภาคที่ชนกันจะมีค่าสูงสุดเมื่อมวลของอะตอมทั้งสองมีค่าเท่ากัน แต่อะตอมบนเป้าสารเคลือบยึดเกาะกับอะตอมข้างเคียงจึงทำตัวเสมือนมีมวลยังผลสูงกว่ามวลของอะตอมเดี่ยวจึงพบว่าอิเล็กซ์มีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ไอออนที่มีมวลสูงกว่ามวลของอะตอมเป้าสารเคลือบ ภาพที่ 2-6 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าอิเล็กซ์พบว่ามีค่าสูงสุดเป็นช่วง ๆ ณ ตำแหน่งที่ใช้ไอออนจากแก๊สเฉื่อย คือแก๊ส Ne, Ar, Kr และ Xe ซึ่งเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนครบ 8 ในวงนอกสุด สาเหตุของการเกิดจุดสูงสุดของค่าอิเล็กซ์เป็นช่วง ๆ นี้ยังไม่มีการอธิบายที่ชัดเจน ในขณะเดียวกันในปี ค.ศ. 1961 Laegreid and Wehner (1961) ได้ทำการประมาณค่าอิเล็กซ์ในสภาวะความดันต่ำดังสมการที่ (2-2) และรูปที่ 2-6 แสดงอิเล็กซ์กับเลขอะตอมของการปะทะของ  $Ar^+$ ,  $Ne^+$  และ  $Hg^+$  กับตารางที่ 2-2 แสดงสปีดเตอร์อิเล็กซ์

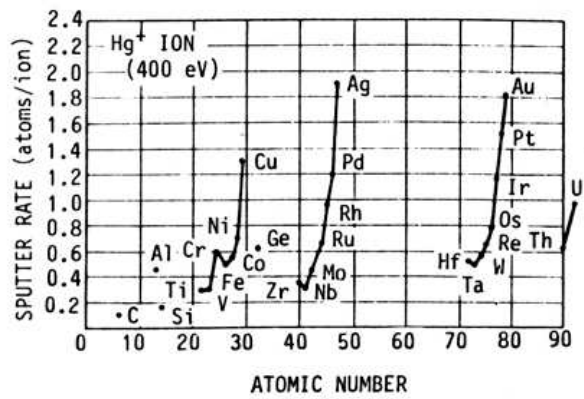
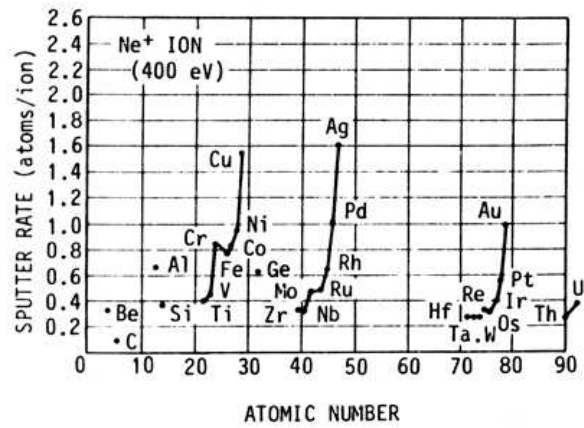
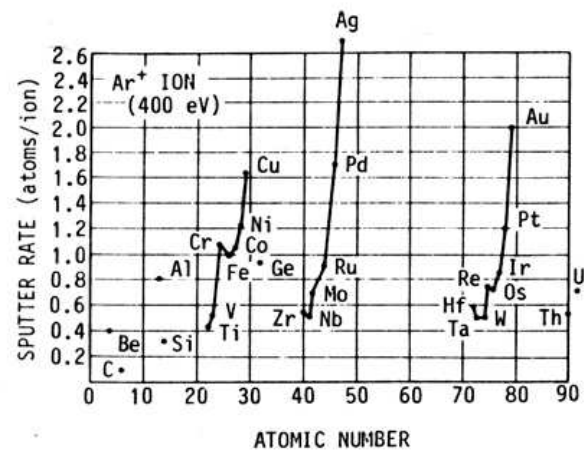
$$S = 10^5 (W/At) \quad (2.2)$$

เมื่อ S คือ สปีดเตอร์อิเล็กซ์

W คือ น้ำหนักของเป้าสารเคลือบที่หายไปขณะทำการสปีดเตอร์ที่เวลา t

t คือ เวลา

A คือ เลขอะตอมของวัสดุที่จะใช้เคลือบ

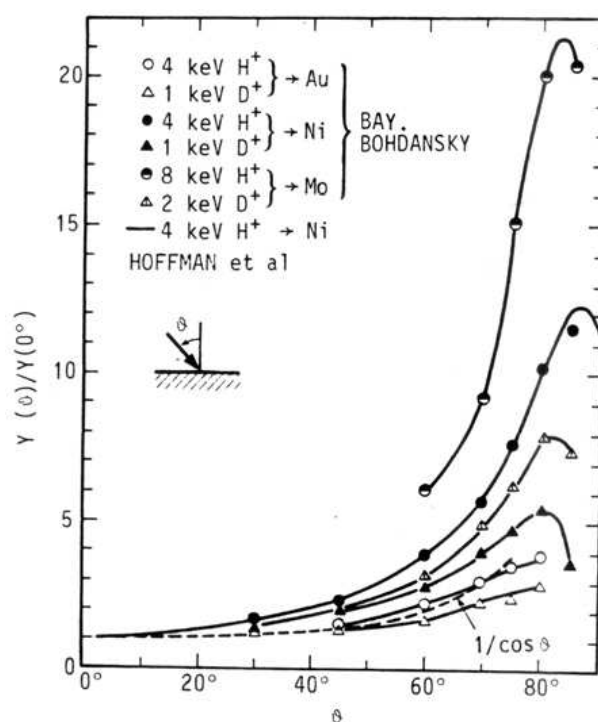


ภาพที่ 2-6 ความสัมพันธ์ระหว่างสปีดไอออนและเลขอะตอมของการปะทะของ Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup> และ Hg<sup>+</sup> (Sigmund, 1969)

ตารางที่ 2-2 สปีตเตอร์ยี่ดัด (Laegreid &amp; Wehner, 1961)

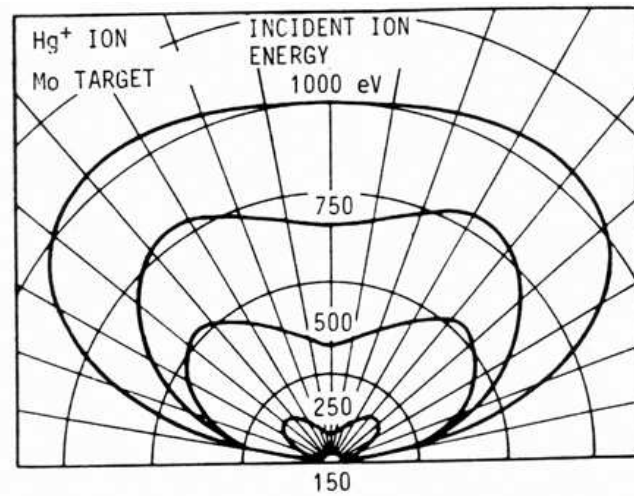
เป้าสารเคลื่อน (Target)	Ne+				Ar+			
	100 (eV)	200 (eV)	300 (eV)	600 (eV)	100 (eV)	200 (eV)	300 (eV)	600 (eV)
Be	0.012	0.10	0.26	0.56	0.074	0.18	0.29	0.80
Al	0.031	0.24	0.43	0.83	0.11	0.35	0.65	1.24
Si	0.034	0.13	0.25	0.54	0.07	0.18	0.31	0.53
Ti	0.08	0.22	0.30	0.45	0.081	0.22	0.33	0.58
V	0.06	0.17	0.36	0.55	0.11	0.31	0.41	0.70
Cr	0.18	0.49	0.73	1.05	0.30	0.67	0.87	1.30
Fe	0.18	0.38	0.62	0.97	0.20	0.53	0.76	1.26
Co	0.084	0.41	0.64	0.99	0.15	0.57	0.81	1.36
Ni	0.22	0.46	0.65	1.34	0.28	0.66	0.95	1.52
Cu	0.26	0.84	1.20	2.00	0.48	1.10	1.59	2.30
Ge	0.12	0.32	0.48	0.82	0.22	0.50	0.74	1.22
Zr	0.054	0.17	0.27	0.42	0.12	0.28	0.41	0.75
Nb	0.051	0.16	0.23	0.42	0.068	0.25	0.40	0.65
Mo	0.10	0.24	0.34	0.54	0.13	0.40	0.58	0.93
Ru	0.078	0.26	0.38	0.67	0.14	0.41	0.68	1.30
Rh	0.081	0.36	0.52	0.77	0.19	0.55	0.86	1.46
Pd	0.14	0.59	0.82	1.32	0.42	1.00	1.41	2.39
Ag	0.27	1.00	1.30	1.98	0.63	1.58	2.20	3.40
Hf	0.057	0.15	0.22	0.39	0.16	0.35	0.48	0.83
Ta	0.056	0.13	0.18	0.30	0.10	0.28	0.41	0.62
W	0.038	0.13	0.18	0.32	0.068	0.29	0.40	0.62
Re	0.04	0.15	0.24	0.42	0.10	0.37	0.56	0.91
Os	0.032	0.16	0.24	0.41	0.057	0.36	0.56	0.95
Ir	0.069	0.21	0.30	0.46	0.12	0.43	0.70	1.17
Pt	0.12	0.31	0.44	0.70	0.20	0.63	0.95	1.56
Au	0.20	0.56	0.84	1.18	0.32	1.07	1.65	2.43
U	0.063	0.20	0.30	0.52	0.14	0.35	0.59	0.9

3.4 เปลี่ยนแปลงตามมุมตกกระทบของไอออนบนเป้าสารเคลือบ จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มมุมเอียงของการชนจากไอออนบนเป้าหมายขึ้นยลด์จะมีค่าสูงขึ้นตามมุมที่เอียง เนื่องจากอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกมาเปลี่ยนจากการกระเจิงกลับ (Back Scattering) เป็นการกระเจิงไปข้างหน้า (Forward Scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องการจำนวนครั้งของการชนระหว่างอะตอมน้อยกว่าทำให้ยลด์สูงขึ้นจนถึงจุดหนึ่งซึ่งมีค่าสูงสุดที่องศาการเอียงมากกว่า  $45^\circ$  จากนั้นยลด์จะมีค่าลดลงเมื่อมุมสูงขึ้น และเป็นศูนย์เมื่อมุมเอียงมีค่า  $90^\circ$  โดยขณะนั้นพื้นที่การชนเมื่อมองจากไอออนมีค่าเป็นศูนย์ ภาพที่ 2-7

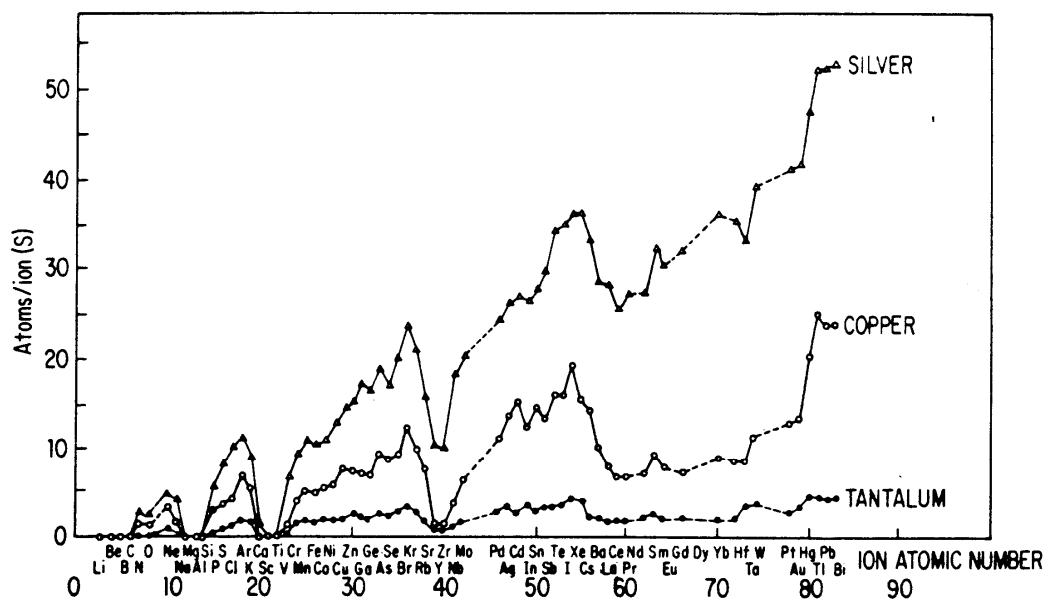


ภาพที่ 2-7 สเปกตรัมยลด์ และมุมตกกระทบของไอออนพลังงานสูง (Anderson & Bay, 1981)

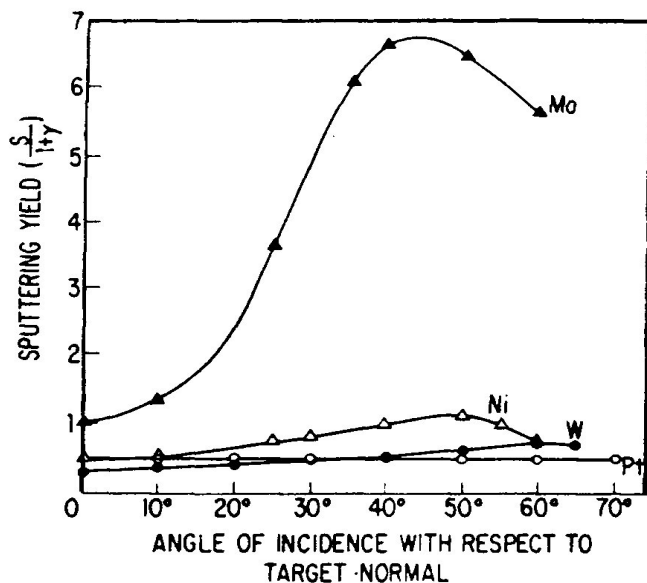




ภาพที่ 2-8 มุมตกกระทบ และอนุภาคของสปีดเตอร์จากเป้าสารเคลือบหลายผลึก  
(Wehner & Rosenberg, 1960)



ภาพที่ 2-9 การเปลี่ยนแปลงค่าซีลด์ของเป้าทองแดง (Cu), เงิน (Ag) และแทนทาลัม (Ta) เมื่อใช้  
ไอออนพลังงาน 45 keV จากธาตุที่มีเลขอะตอมค่าต่าง ๆ (Maissel & Glang, 1970)



ภาพที่ 2-10 การเปลี่ยนแปลงของยิลด์เมื่อใช้ไอออนของปรอทพลังงาน 200 eV ชนเป้าหมายนิกเกิล (Ni), โมลิบดีนัม (Mo), ทังสแตน (W) และทองคำขาว (Pt) ที่มุมการตกกระทบค่าต่าง ๆ (วัดเทียบกับแนวขนตั้งฉากกับหน้าเป้า) (Maissel & Glang, 1970)

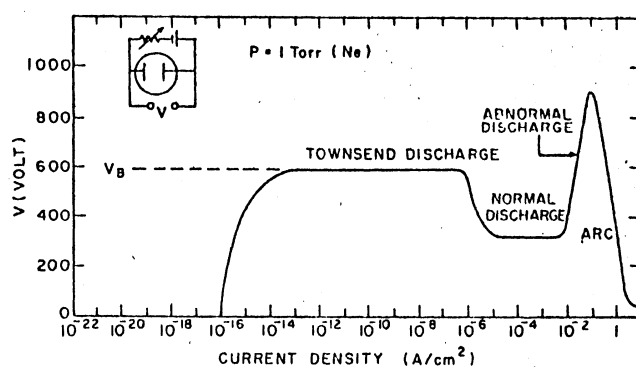
4. ความเร็วและพลังงานของอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์หลุดออกจากผิวหน้าเป้าสารเคลือบด้วยวิธีการสปัตเตอร์มีพลังงานจลน์ค่อนข้างสูงและมากกว่าพลังงานของอะตอมที่หลุดออกด้วยวิธีการระเหยสารประมาณ 50 - 100 เท่า อะตอมมีการกระจายพลังงานแบบ Maxwellian โดยที่พลังงานส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่า 10 eV และอีกส่วนหนึ่งมีพลังงานระหว่าง 10 - 40 eV ถ้าไอออนที่ใช้มีพลังงานสูงขึ้น พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากสปัตเตอร์จริงจะมีค่าสูงขึ้นจนเมื่อไอออนที่วิ่งชนมีพลังงานเกิน 1 keV พลังงานเฉลี่ยของอะตอมจากการสปัตเตอร์จะไม่เพิ่มขึ้นและเป้าที่มีค่ายิลด์สูงมีแนวโน้มทำให้พลังงานเฉลี่ยของอะตอมที่หลุดออกมามีค่าต่ำ เนื่องจากไอออนที่วิ่งชนเมื่อเฉลี่ยพลังงานให้กับอะตอมที่หลุดออกมาจำนวนมาก อะตอมแต่ละตัวจะรับพลังงานเฉลี่ยจากไอออนได้น้อยลง (Okutani, Shikata, Ichimura, & Shimizu, 1980)

## กระบวนการโกลว์ดิซชาร์จ

พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนิศธา รัตน์ะ (2547) ได้อธิบายกระบวนการโกลว์ดิซชาร์จไว้ ดังนี้ เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วอิเล็กโตรด 2 ขั้ว ที่วางห่างกันเป็นระยะ  $d$  ภายใต้ความดันประมาณ 1.33 mbar ของแก๊สไนออน พบว่าช่วงแรกที่เพิ่มแรงดันทางไฟฟ้าจะมีกระแสไหลในวงจรน้อยมาก กระแสส่วนนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออนของแก๊สที่เกิดขึ้นตลอดเวลาในบรรยากาศเนื่องจากการชนของรังสีคอสมิกและถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้า กระแสนี้จะมีค่าค่อนข้างคงที่เพราะอัตราการเกิดประจุขึ้นอยู่กับความเข้มของรังสี เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นใกล้ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลาย (Breakdown Voltage: VB) พลังงานของประจุที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้นจนสามารถชนโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนบวกและอิเล็กตรอนซึ่งถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้มีการชนและเกิดการไอออไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนของไอออนบวกจะถูกเร่งเข้าชนคาโทด จนเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เรียกกระบวนการช่วงนี้ว่า ทาวนด์เซนต์ดิซชาร์จ (Townsend Discharge)

เมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึงแรงดันไฟฟ้าที่ละลายจะเกิดกระบวนการถล่ม (Avalanche) ทำให้ปริมาณไอออนบวกวิ่งเข้าชนคาโทดมากขึ้นและมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิมากขึ้น ซึ่งจะถูกร่งให้วิ่งเข้าหาอานโนดขณะเดียวกันอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้ก็จะมีการชนกับโมเลกุลของแก๊สทำให้เกิดไอออนมากขึ้น สุดท้ายไอออนบวกที่เพิ่มขึ้นมากขึ้นนี้ก็จะวิ่งเข้าชนคาโทดแล้วเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิเพิ่มขึ้นตามมาด้วย และชนโมเลกุลแก๊สทำให้เกิดผลผลิตไอออนเพิ่มขึ้น ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีปริมาณไอออนมากเพียงพอที่จะผลิตอิเล็กตรอนได้ในจำนวนคงที่ ช่วงนี้ระบบสามารถรักษาสภาพดิซชาร์จได้ด้วยตนเองโดยไม่ต้องอาศัยแหล่งกำเนิดจากรังสีภายนอกในการผลิตไอออน ช่วงนี้แก๊สภายในระบบจะเกิดการเรืองแสงขึ้น แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดลดค่าลงและกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียก การเรืองแสงปกติ หรือ นอร์มอล โกลว์ (Normal Glow) สถานะนี้อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิต่ออัตราการชนของไอออนมีค่าค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 0.1 สำหรับเป้าคาโทดที่ทำจากวัสดุทั่วไป โดยในช่วงเริ่มต้นของการเรืองแสงหรือโกลว์ การชนของไอออนบนคาโทดจะปรับตัวเองให้เกิดขึ้นในบางบริเวณ แนวการเรืองแสงอาจเลื่อนไปมาได้และการชนของไอออนบนคาโทด ไม่มีความสม่ำเสมอโดยจะมีความเข้มของบริเวณการเรืองแสงตามแนวขอบหรือมุมของคาโทดที่มีสนามไฟฟ้าสูงเพื่อรักษาสภาพการโกลว์ (Self-Sustaining) บางบริเวณไว้ เมื่อกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามแนวการชนของไอออนจะค่อย ๆ ขยายตัว เพิ่มพื้นที่จนครอบคลุมตลอดผิวคาโทด จนกระทั่งมีค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากันตลอดโดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดคงที่

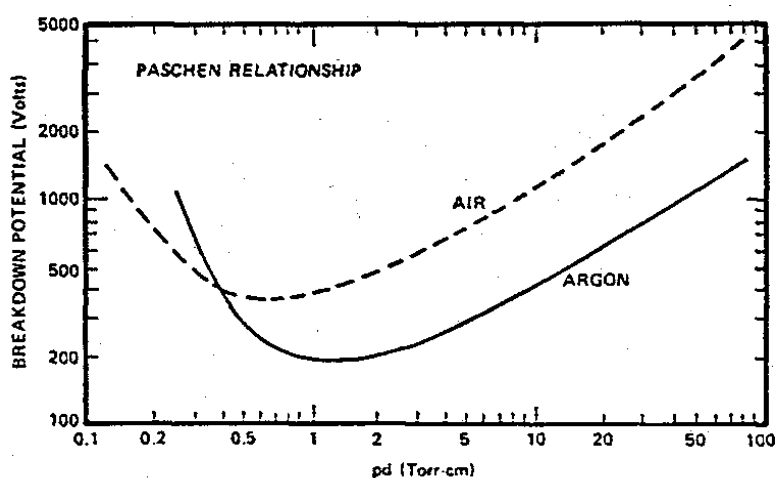
หลังจากการชนของไอออนครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดของคาโทดแล้ว การเพิ่มกำลังไฟฟ้าเข้าสู่ระบบจะทำให้ทั้งแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น เรียกว่า ช่วงการเรืองแสงผิดปกติ เปล่งแสงจ้าขึ้น หรือ แอบนอร์มอล โกลว์ (Abnormal Glow) เป็นช่วงที่ใช้กับระบบสปีดเตอริง และอีกหลาย ๆ ระบบของกระบวนการเกี่ยวข้องกับ โกลว์ดีสชาร์จ ช่วงนี้ถ้าไม่ระบายความร้อนให้กับคาโทด เมื่อความหนาแน่นของกระแสของคาโทดเพิ่มขึ้นสูงประมาณ  $0.1 \text{ A/cm}^2$  ความร้อนที่เกิดจากการชนของไอออนบวกบนผิวคาโทดมีมากขึ้น จนเกิดการปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic Electron Emission) เสริมกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิและติดตามด้วยกระบวนการถล่มอีกครั้งหนึ่ง ทำให้ความนำไฟฟ้าของแก๊สในระบบสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดตกลงมากขณะที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นและเปล่งประกายจ้าของการอาร์ค (Arc Discharge) ภาพที่ 2-11



ภาพที่ 2-11 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสและแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของกระบวนการเกิด ดีซี โกลว์ดีสชาร์จ ในหลอดสูญญากาศบรรจุแก๊สนีออน (Vossen & Kerns, 1978)

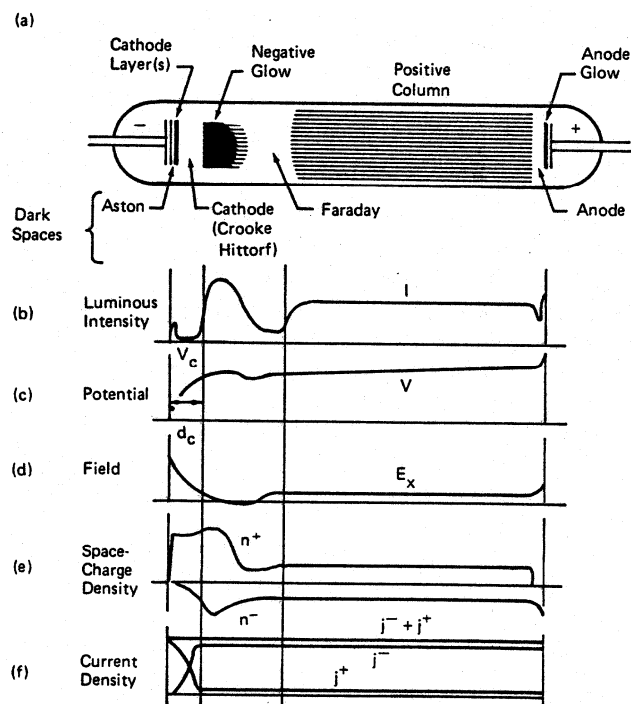
ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ละลายในกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปกับระยะทาง  $d$  ระหว่างอิเล็กโทรดและระยะปลอดภัยระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และโมเลกุลของแก๊ส (ระยะปลอดภัยของอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะแปรผกผันกับความดัน และมีค่ามากกว่าระยะปลอดภัยของการชนกันเองระหว่างโมเลกุลแก๊ส) ปกติอิเล็กตรอนทุติยภูมิแต่ละตัวมีความสามารถในการผลิตไอออนบวกได้ระหว่าง 10 ถึง 20 ตัว เพื่อให้เกิดกระบวนการถล่มในช่วงของนอร์มอล โกลว์ ถ้าความดันต่ำเกินไป (ระยะปลอดภัยยาวขึ้น) หรือระยะทาง  $d$  มีค่าน้อยเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะไม่สามารถผลิตไอออนได้มากพอก่อนการชนกับไอออน ถ้าความดันสูงเกินไป (ระยะปลอดภัยสั้นลง) หรือระยะ  $d$  มากเกินไป อิเล็กตรอนทุติยภูมิไม่สามารถเพิ่ม

พลังงานให้กับตัวเองในสนามไฟฟ้าได้มากพอสำหรับใช้ในการไอออไนซ์ เมื่อเกิดการชนพลังงานจะถูกถ่ายเทดให้โมเลกุลแก๊สในรูปการกระตุ้น (Excite) ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นทำให้ไม่สามารถผลิตไอออนบวกได้มากเพียงพอเช่นกัน ดังนั้นทั้งสองกรณีจะต้องใช้แรงดันทางไฟฟ้าทะลาค่อนข้างสูงโดยมีจุดหนึ่งระหว่างนี้ที่ใช้ค่าแรงดันไฟฟ้าทะลาคต่ำสุดตามกฎของปาส์เซน (Pachen's law) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าทะลาคและผลคูณระหว่างความดันแก๊ส ( $P$ ) และระยะระหว่างอิเล็กโตรด ( $d$ ) (ภาพที่ 2-12)



ภาพที่ 2-12 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันไฟฟ้าทะลาคและผลคูณระหว่างความดัน ( $P$ ) และระยะระหว่างอิเล็กโตรด ( $d$ ) (Bunshah, 1994)

ในระบบสวิตเตอร์ิ่งทั่วไปสภาวะของการเกิดโกลว์ดิสชาร์จจะกระทำในช่วงที่ผลคูณของความดันกับระยะห่างระหว่างอิเล็กโตรด ( $P \times d$ ) ซึ่งมีค่าต่ำกว่าจุดต่ำสุดของกราฟมาก (เนื่องจากการเคลือบฟิล์มที่ความดันต่ำทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณภาพดี การแทรกตัวของแก๊สในเนื้อฟิล์มน้อยและลดปริมาณสารปลอมปนในฟิล์ม) จึงต้องการแรงดันไฟฟ้าเริ่มต้นค่อนข้างสูง บางครั้งจึงมีความจำเป็นต้องใช้การเพิ่มความดันชั่วขณะเพื่อให้เริ่มการดิสชาร์จได้ที่แรงดันไฟฟ้าต่ำ



ภาพที่ 2-13 โกลว์ดีสชาร์จของหลอดนีออนยาว 50 cm ที่ความดัน 1.33 mbar (Chapman, 1980)

ส่วนต่าง ๆ ของกระบวนการ โกลว์ดีสชาร์จ แสดงได้ดังภาพที่ 2-13 แต่ละส่วนอธิบายได้ดังนี้ ช่วงแรกคือช่วงมืดแอสตัน (Aston Dark Space) เป็นบริเวณที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยจากคาโทดด้วยพลังงานต่ำประมาณ 1 eV ซึ่งไม่สามารถไอออไนซ์โมเลกุลแก๊สได้ ทำให้เกิดเป็นช่วงมืด ถัดจากผิวคาโทดบริเวณที่มีการเปล่งแสงออกมาด้วยความเข้มสูงมากเรียกว่า คาโทดโกลว์ (Cathode Glow) เป็นบริเวณที่ไอออนของแก๊สจากการดีสชาร์จ และไอออนของอะตอมสารเคลือบซึ่งถูกผลิตขึ้นบริเวณคาโทดมีการรวมตัวเป็นกลางกับอิเล็กตรอนใกล้ผิวคาโทดด้วยกระบวนการต่าง ๆ ทำให้เกิดแสงซึ่งเป็นความถี่เฉพาะของสารที่ทำคาโทดและของแก๊สที่ใช้ เช่นถ้าคาโทดเป็นทองแดงจะมีสีเขียว ทองคำมีสีส้มแดง แก๊สอาร์กอนมีสีน้ำเงินฟ้า และแก๊สไนโตรเจนมีสีม่วง เป็นต้น

ถัดจากคาโทดโกลว์เรียกว่าช่วงมืดครุกหรือช่วงมืดคาโทด (Crook or Cathode Dark Space) พลังงานของอิเล็กตรอนมีค่าสูงกว่าพลังงานในการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สเมื่อถูกเร่งผ่านสนามไฟฟ้าในระยะปลอดการชนออกมา ทำให้บริเวณปลอดการชนนั้นไม่มีกระบวนการกระตุ้นหรือไอออไนซ์เกิดขึ้น การปลดปล่อยแสงจึงไม่เกิดในช่วงนี้และกลายเป็นบริเวณมืด ถัดจากระยะปลอดการชนออกไปอิเล็กตรอนทุกตัวจะสูญเสียพลังงานส่วนใหญ่โดยการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊ส ไอออนบวกที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก ทำให้

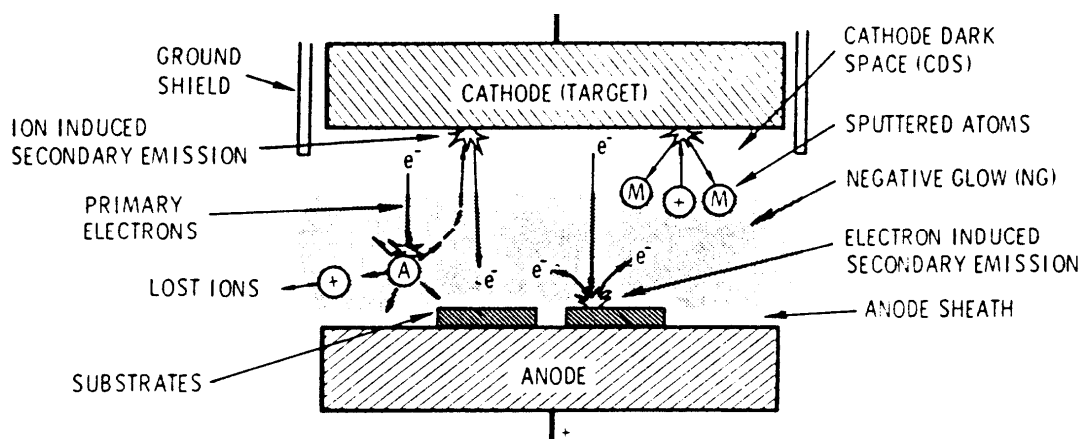
ระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอนมีการสะสมของไอออนบวกอยู่มาก (Positive Space Charge) ศักย์ไฟฟ้าเกือบทั้งหมดตกคร่อมบริเวณคาโทดคาร์คสเปซนี้ ทำให้สนามไฟฟ้าบริเวณนี้สูงขึ้นมาก และมากเกินพอในการเร่งอิเล็กตรอนชนและไอออนไนซ์โมเลกุลของแก๊สในเวลาถัดมาจึงทำให้ ภายหลังการเกิดนอร์มอล โกลว์ แรงดัน ไฟฟ้าที่ตกคร่อมขั้วอิเล็กโตรดมีค่าลดลงตามกราฟ ดังภาพที่ 2-13 ส่วนอิเล็กตรอนเมื่อเลยจากบริเวณที่ผลิตไอออนของคาร์คสเปซแล้วจะมีพลังงานลดต่ำลงมาก ดังนั้นพลังงานที่เหลือจึงเพียงใช้ในการกระตุ้น โมเลกุลของแก๊สและเกิดการเรืองแสงขึ้น แม้อิเล็กตรอนจะเป็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ได้เร็วแต่พลังงานที่เหลือน้อยมากรวมทั้งประจุบวกและ ประจุสะสมของไอออนทางด้านซ้ายมือในบริเวณคาร์คสเปซทำให้อิเล็กตรอนใช้เวลาในการ เคลื่อนที่ผ่านช่วงเรืองแสงนี้นานขึ้นและเกิดการสะสมประจุลบบริเวณนี้จึงเรียกว่า เนกาทีฟ โกลว์ (Negative Glow)

จากนั้นอิเล็กตรอนจะมีพลังงานลดลงจนไม่สามารถกระตุ้น โมเลกุลแก๊สให้เปลี่ยนไปอยู่ ในระดับพลังงานสูงได้ ทำให้เกิดบริเวณมืดอีกช่วงหนึ่งเรียกว่า ช่วงมืดฟาราเดย์ (Faraday Dark Space) ถัดจากช่วงนี้กระบวนการที่เกิดขึ้นคล้ายกับการดิสชาร์จของทาวนด์ซึ่งมีปริมาณ อิเล็กตรอนค่อนข้างคงที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าค่าต่ำ ๆ ทำให้อิเล็กตรอนถูกเร่งเข้าสู่แอนโนด และมีพลังงานสูงพอสำหรับการกระตุ้น โมเลกุลของแก๊สหรือไอออนไนซ์และเกิดการเรืองแสงขึ้นที่ บริเวณนี้อีกครั้งหนึ่ง อิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่เร็วจะถูกกวาดเข้าสู่แอนโนดอย่างรวดเร็วทำให้พลาสมา บริเวณนี้มีประจุบวกสูงกว่าจึงเรียกว่า ลำเรืองแสงศักย์ไฟฟ้าบวก (Positive Glow Column)

เนื่องจากการรักษาสภาวะ โกลว์ดิสชาร์จขึ้นกับปริมาณของอิเล็กตรอนที่ถูกผลิตขึ้น บริเวณคาโทดจากการชนของไอออนที่ถูกผลิตบริเวณเนกาทีฟ โกลว์ จึงพบว่าการเปลี่ยนแปลง ตำแหน่งแอนโนดเพียงเล็กน้อยจะไม่มีผลต่อกระบวนการ โกลว์ดิสชาร์จ เมื่อเลื่อนแอนโนดเข้าหา คาโทด จนพ้นช่วงมืดฟาราเดย์ เข้าสู่เนกาทีฟ โกลว์จนถึงช่วงคาโทดคาร์คสเปซ ทำให้ปริมาณ ไอออนที่ถูกผลิตจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีปริมาณน้อยลง การรักษาสภาพ โกลว์ดิสชาร์จไว้ จำเป็นต้องใช้แรงดัน ไฟฟ้าที่สูงขึ้นซึ่งจะส่งผลถึงปริมาณ ไอออนที่ถูกผลิตสูงขึ้นด้วย การ โกลว์ใน ลักษณะนี้จะเรียกว่า ออปสตรัค โกลว์ (Obstructed Glow) และเมื่อเลื่อนแอนโนดเข้าใกล้คาโทดต่อมา จนพ้นขอบของ คาโทด คาร์คสเปซ ซึ่งมีระยะสั้นกว่าระยะปลอดการชนของอิเล็กตรอน จะไม่มีการผลิตไอออนเกิดขึ้นและกระบวนการดิสชาร์จไว้ได้ และถ้าหากมีสิ่งสกปรกบริเวณคาโทด การอาร์คอาจเกิดขึ้นได้โดยไม่เกิดการ โกลว์ดิสชาร์จก็ได้

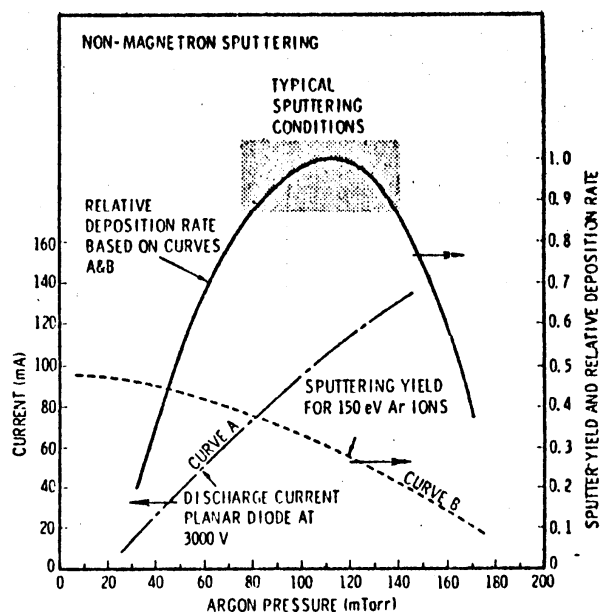
## ระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอริง

ภาพที่ 2-14 แสดงระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอริง อย่างง่ายที่สุด (พิเชษฐ ถิ่นสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547; Bunshah, 1994; Smith, 1995) ซึ่งประกอบด้วยคาโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและอโนด คือ ที่วางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ต้องการเคลือบ ปกติระยะระหว่างคาโทดและวัสดุรองรับจะอยู่ระหว่าง 4 - 10 cm เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมสารเคลือบที่ผนังของภาชนะสุญญากาศ โดยทั่วไประยะคาร์คสเปซ อยู่ระหว่าง 1 - 4 cm โดยอโนดจะอยู่บริเวณเนกาทีฟโกล์ว ส่วนอุปกรณ์ทำงานจะอยู่ในช่วงแอนนอร์มอล โกล์วดีสชาร์จ์ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งให้ยึดลัดสูงและไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบ (ปกติใช้แก๊สอาร์กอน) ขณะเกิดโกล์วดีสชาร์จ์ที่ความดันค่าหนึ่ง กระบวนการไอออนในเซชันจะรักษาสภาพโกล์วดีสชาร์จ์ไว้ครบที่ระยะคาร์คสเปซไม่มากกว่าระยะระหว่างคาโทดและอโนด เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ระยะคาร์คสเปซขยายตัวออกและแหล่งผลิตไอออนในระบบมีปริมาณน้อยกระแสลดลงและอะตอมที่ถูกสเป็คเตอริงมีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออนและกระแสไฟฟ้าในระบบ ที่ความดันต่ำกว่า  $10^{-2}$  mbar ระยะคาร์คสเปซจะยาวกว่าระยะระหว่างอิเล็กโตรด และกระแสไฟฟ้าลดลงสู่ศูนย์ ทำให้กระบวนการผลิตไอออนสิ้นสุดลงและไม่มีอะตอมหลุดออกจากเป้าสารเคลือบเนื่องจากการสเป็คเตอริงอีก



ภาพที่ 2-14 ระบบเคลือบแบบ ดีซี สเป็คเตอริง (Bunshah, 1994)





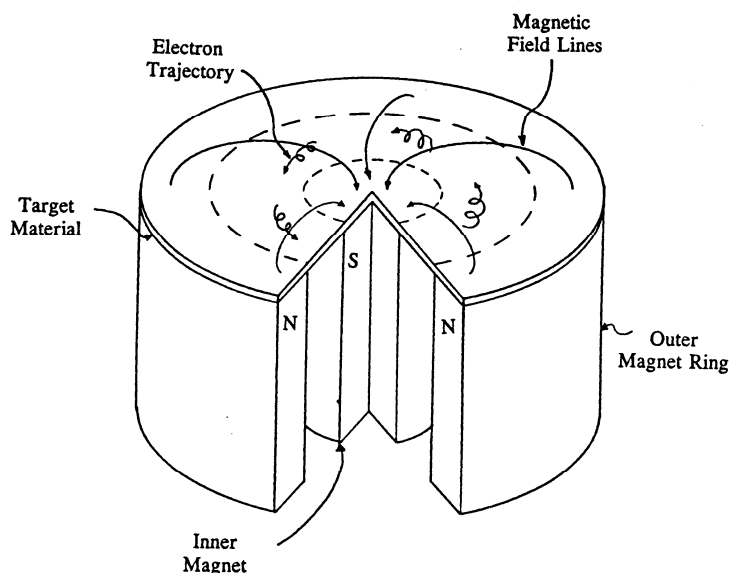
ภาพที่ 2-15 ผลของความดันในระบบที่มีผลต่ออัตราเคลือบ ค่าyield และกระแสไฟฟ้าในระบบสเปตเตอร์ของนิเกิลที่ใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm (Vossen & Kerns, 1978)

ขณะที่ความดันสูงขึ้นระยะคาร์คสเปซจะหดสั้นลงบริเวณการผลิตไอออนมีปริมาตรสูงขึ้นกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้นและกระบวนการสเปตเตอร์เกิดขึ้นในอัตราสูงตามความดัน ดังภาพที่ 2-15 เส้นกราฟ A ขณะที่ความดันภายในระบบสูงขึ้นระยะปลอดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สมีค่าลดลง อะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยากจากการชนกับโมเลกุลของแก๊สและสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบหรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้ค่าของyield จากการสเปตเตอร์มีค่าลดลง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ดังภาพที่ 2-15 เส้นกราฟ B ผลรวมระหว่างyield และกระแสไอออนจะทำให้อัตราการเคลือบมีค่าสูงสุดที่ความดันค่าหนึ่งทั้งนี้พบว่าการสเปตเตอร์นิเกิลเมื่อใช้แรงดันไฟฟ้า 3,000 V ระหว่างขั้วอิเล็กโตรดที่วางห่างกัน 4.5 cm ในแก๊สอาร์กอน การเคลือบจะหยุดที่ความดันมีค่าต่ำกว่า  $2.6 \times 10^{-4}$  mbar และที่ความดันสูงกว่า  $1.6 \times 10^{-5}$  mbar โดยอัตราเคลือบจะมีค่าสูงสุดและลดลงเมื่อความดันสูงเกินค่านี้ ดังนั้นบริเวณที่เหมาะสมกับกระบวนการสเปตเตอร์คือบริเวณที่ให้อัตราเคลือบสูงและประสิทธิภาพดีที่สุด จากภาพที่ 2-15 พบว่าความดันที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบคือ  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  ด้วยอัตราเคลือบ  $0.036 \text{ } \mu\text{m/min}$  ซึ่งเป็นอัตราเคลือบที่ค่อนข้างต่ำในขณะที่ใช้แรงดันไฟฟ้าค่อนข้างสูง (พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และชนัสดา รัตนะ, 2547)

### ระบบเคลือบแบบ ดีซี แมกนีตรอน สเป็คเตอริง

อัตราการเกิดสเป็คเตอริงนั้นจะขึ้นกับผลคูณระหว่างยิลด์และปริมาณไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบ ดังนั้นการเพิ่มอัตราการสเป็คเตอริงนั้นนอกจากจะทำได้โดยการเพิ่มยิลด์แล้วยังทำได้โดยการเพิ่มปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งในระบบ ดีซี สเป็คเตอริง ปกตินั้น ทำได้เพียงการเพิ่มแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโทรด หรือเพิ่มความดัน ซึ่งจะมีขีดจำกัดสูงสุดที่ ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $1 \text{ mA/cm}^2$  และความดันประมาณ  $1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบ ดีซี สเป็คเตอริง ทั่วไปอะตอมของแก๊สที่จะเกิดการไอออไนซ์มีค่าน้อยกว่า 1% นอกจากนี้ยังมีข้อเสียเมื่อความดันสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณแก๊สที่แทรกตัวในฟิล์มบางที่ได้มีค่าสูงด้วย (พิเชษฐ ลีมสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547)

ต่อมามีการพัฒนาระบบใหม่เรียกว่า ระบบดีซี แมกนีตรอน สเป็คเตอริง (พิเชษฐ ลีมสุวรรณ และธนัสถา รัตนะ, 2547; Bunshan, 1994; Smith, 1995) ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบและมีทิศตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มระยะทางเดินของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง (ภาพที่ 2-16) ทำให้การไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สมีค่าสูงขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการสเป็คเตอริงสูงขึ้นด้วย



ภาพที่ 2-16 การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก (Rickerby & Matthews, 1991)

ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคประจุนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม (ภาพที่ 2-17 (a)) ด้วยรัศมี

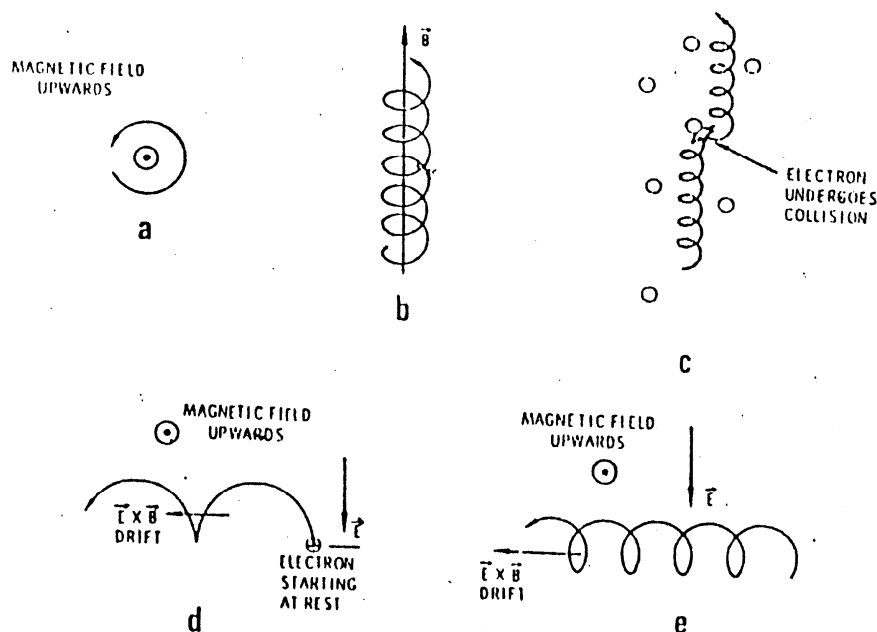
$$r = \frac{3.37 \sqrt{W}}{B} \quad (2-2)$$

เมื่อ  $W$  คือพลังงานของอิเล็กตรอนในหน่วย eV  
 $B$  คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss หมุนด้วยความถี่ไซโคลตรอน  
 $\nu = 2.8 \times 10^6$  Hz

ถ้าพลังงานเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กมีค่า 10 eV และสนามแม่เหล็กมีค่าความเข้ม 100 gauss รัศมีการหมุนมีค่าเท่ากับ 0.1 cm ด้วยความถี่การหมุนเท่ากับ  $2.8 \times 10^8$  Hz ภาพที่ 2-17 (b) แสดงอิเล็กตรอนมีความเร็วส่วนหนึ่งในแนวขนานกับสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่หมุนควงรอบแนวสนามแม่เหล็กด้วยจำนวนเส้นแรงคงที่ค่าหนึ่งระหว่างนี้ ถ้าอิเล็กตรอนชนกับอะตอมแก๊ส ภาพที่ 2-17 (c) แนวการหมุนควงรอบสนามแม่เหล็กจะเปลี่ยนไป ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งมีทิศทางตั้งฉากกัน อำนาจของสนามทั้งสองนอกจากจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวโค้งแล้วยังสามารถทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเรียกว่าการเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน (Drift Motion) มีค่าเท่ากับ

$$V_E = \frac{10^8 E}{B} \quad (2-3)$$

เมื่อ  $E$  คือสนามไฟฟ้าหน่วยเป็น V/cm  
 $B$  คือความเข้มสนามแม่เหล็กในหน่วย gauss

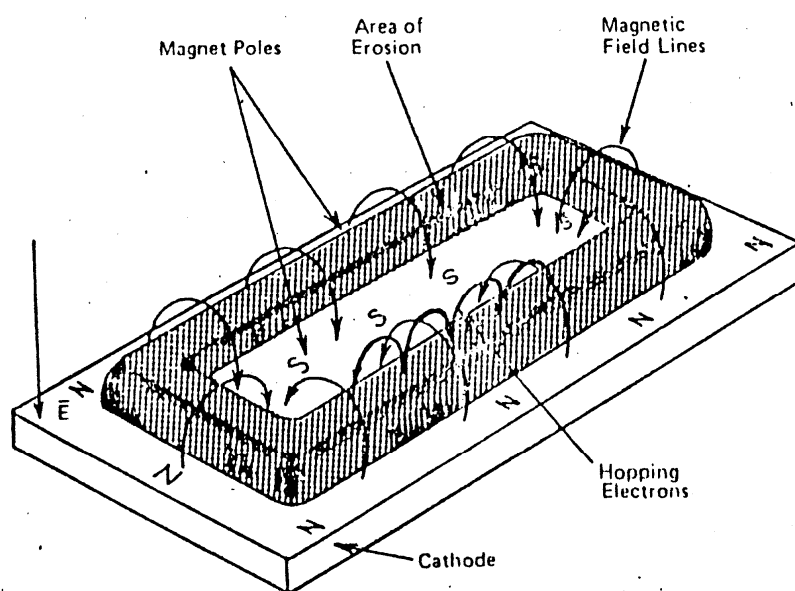


ภาพที่ 2-17 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามต่าง ๆ โดยที่ a, b, c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาค ประจุในสนามแม่เหล็กอย่างเดียว ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคประจุ ในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าร่วมกันในลักษณะต่าง ๆ (Bunshah, 1994)

กรณีสนามไฟฟ้าบริเวณคาร์คสเปซมีค่าประมาณ  $1,000 \text{ V/cm}$  และสนามแม่เหล็ก มีค่าประมาณ  $100 \text{ gauss}$  จะให้ค่าความเร็วลอยเลื่อน (Drift Velocity) เท่ากับ  $10^7 \text{ m/s}$  ซึ่งเป็นค่า ที่ค่อนข้างสูงกรณีพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับพลังงานที่ได้รับจาก สนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะเป็นรูป Cycloid ดังภาพที่ 2-17 (d) ถ้าอิเล็กตรอน มีพลังงานเริ่มต้นสูงกว่าพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้า การเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน จะอยู่ในแนว วงกลมซ้อนกันดังแสดงในภาพที่ 2-17 (e) พฤติกรรมที่ปรากฏต่ออิเล็กตรอนนี้จะเด่นชัดมาก ถึงแม้จะใช้สนามแม่เหล็กมีค่าน้อย ๆ ระหว่าง  $50 - 500 \text{ gauss}$  แต่จะมีผลในการเบี่ยงเบนแนวทาง เติงของไอออน (ซึ่งมีมวลสูงกว่าอิเล็กตรอนมาก) อย่างไม่เด่นชัด

ระบบสเปคโตริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็ก มีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้าจะเรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal Field) จะทำให้ประสิทธิภาพ การเพิ่มไอออนไม่สูงนักแต่ไม่ทำให้แนวการเกิด โกลว์ดิซซาร์จเปลี่ยนแปลงไปและยังสามารถรักษา ความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse Field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณ ไอออนเกิดขึ้นดังนี้ หลังจากที

ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบและเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองออกมา อิเล็กตรอนชุดที่สองจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับภาพที่ 2-17 (d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกกักอยู่ในบริเวณสนามแม่เหล็กใกล้คาโทด และเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อน ตามแนวผิวหน้าของคาโทด (ภาพที่ 2-18) ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสนชนกับโมเลกุลแก๊สบริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้นจนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากใกล้ผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวใดที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊สจะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนชุดที่สองมากขึ้นเป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงมากและเกิดใกล้ผิวคาโทด ทำให้เกิดสปลชัวร์จากไอออนบวกสูงที่ผิวคาโทด ซึ่งอาจสั้นกว่าระยะปลอดการชน ใน ดีซี สปีดเตอริงที่ความดันใช้งานมาก แรงเคลื่อนไฟฟ้าเกือบทั้งหมดจะตกคร่อมบริเวณนี้และมีค่าสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณดาร์คสเปซใน ดีซี สปีดเตอริง ขณะไม่มีสนามแม่เหล็กมากทำให้ความต้องการแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโตรดของระบบแมกนีตรอน สปีดเตอริง ลดลงทั่วไปมีค่าประมาณ 300 - 800 V ถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับแมกนีตรอนทรงกระบอกจะเรียกว่า แมกนีตรอนสปีดเตอริงทรงกระบอก (Cylindrical Magnetron Sputtering) และถ้าใช้สนามแม่เหล็กกับระบบดีซี สปีดเตอริงที่ใช้เป้าแบบแผ่นราบจะเรียกว่า พลาเนียร์แมกนีตรอน สปีดเตอริง (Planar Magnetron Sputtering)



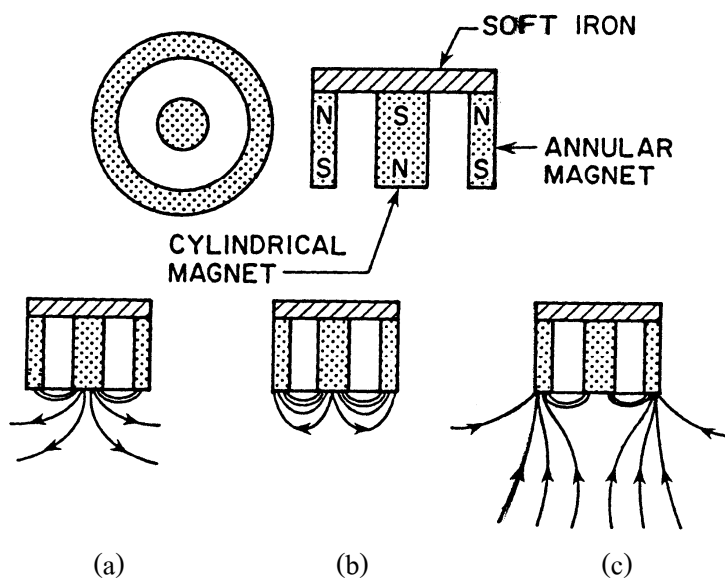
ภาพที่ 2-18 การจัดสนามแม่เหล็กและแนวการกักคร่อนของเป้าสารเคลือบในระบบพลาเนียร์แมกนีตรอน สปีดเตอริง (Chapman, 1980)

ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนที่สูงมากในระบบแมกนีตรอนและพลาสมาที่เกิดขึ้นจะเข้ามาบริเวณเป้าสารเคลือบทำให้อัตราการสputteringของระบบนี้มีค่าสูง ขณะที่ความดันในระบบจะมีค่าต่ำแรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าเกือบคงที่ที่ทุกค่าของอัตราการสputtering แมกนีตรอนสputtering ทรงกระบอกทั่วไปมีอัตราการสputteringสูงกว่า  $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$  และมีอัตราเคลือบสูงกว่า  $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$  ความหนาแน่นกระแสที่ผิวคาโทด ประมาณ  $20.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าระหว่าง  $300 - 800 \text{ V}$  ที่ความดันประมาณ  $5.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  ประสิทธิภาพการเคลือบสูงเกินกว่า 10 เท่าตัว นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลใช้กับระบบสputteringขนาดใหญ่ได้ง่ายเมื่อออกแบบใช้งานร่วมกับไตรโอดสputtering ระบบสามารถเคลือบได้ที่ความดันต่ำถึง  $10^{-5} \text{ mbar}$

### ระบบเคลือบแบบ อังบาลานซ์ แมกนีตรอน สputtering

ในการเคลือบฟิล์มพบว่าถ้าระดมยิงไอออนระหว่างการเกิดฟิล์มจะเป็นการเปลี่ยนแปลงฟิล์มหลายอย่างเช่น พฤติกรรมการเกิดนิวเคลียส (Nucleation Behaviour) สัณฐานวิทยา (Morphology) องค์ประกอบ (Composition) ทิศทางการจัดเรียงตัว และสมบัติเชิงกล เป็นต้น ในกรณีแมกนีตรอน สputtering ไอออนที่ใช้ในการระดมยิงวัสดุรองรับจะมาจากประจุไฟฟ้าที่อยู่รอบวัสดุรองรับ ซึ่งทำได้โดยการจ่ายศักย์ลบประมาณ  $1 - 500 \text{ V}$  ให้กับวัสดุรองรับ อย่งไรก็ดี ความหนาแน่นกระแสที่ฟิล์มหรือผิวหน้าของวัสดุรองรับ สำหรับ ระบบดีซี แมกนีตรอน ปกติจะมีค่าต่ำประมาณ  $0.05 - 0.10$  ไอออน/อะตอมสารเคลือบ แต่การใช้งานจริงต้องมีค่าสูงกว่านี้ (Rohde & Munz, 1991)

สำหรับการเคลือบแข็ง (Hard coating) ฟิล์มบางที่ต้องการนั้นจะต้องมีช่องว่าง (Voids) ในเนื้อฟิล์มน้อยที่สุด ซึ่งจะทำให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความทนต่อการกัดกร่อน (Corrosion) และทนต่อการขัดสี (Wear Resistance) มากยิ่งขึ้น โดยการลดช่องว่างในเนื้อฟิล์มนี้สามารถทำได้โดยการเพิ่มความต่างศักย์ไบแอสให้กับวัสดุรองรับ แต่ก็จะทำให้เกิดความเค้นและความบกพร่อง (Defects) ภายในเกรน (Grain) ของฟิล์มมากขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไบแอสเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งจะทำให้คุณภาพของฟิล์มและการยึดติดของฟิล์มกับวัสดุรองรับลดลง ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยเพิ่มความหนาแน่นของกระแสไอออน (อัตราส่วนของไอออน/อะตอมสารเคลือบ) ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้ระบบเคลือบแบบอังบาลานซ์ แมกนีตรอน สputtering (Unbalanced Magnetron Sputtering) (Rohde & Munz, 1991; Sproul, 1992)



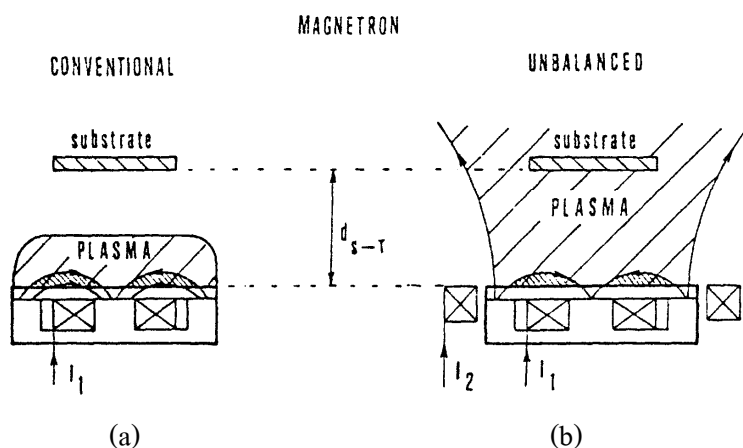
ภาพที่ 2-19 ลักษณะเส้นแรงแม่เหล็กของระบบอันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเทอริง

(Rickerby & Matthews, 1991)

ระบบอันบาลานซ์ แมกนีตรอน สปีดเทอริง ได้รับการคิดค้นและตีพิมพ์เผยแพร่โดย Window และ Savvides ครั้งแรกในปี ค.ศ.1986 โดยทั้งสองพบว่าการติดตั้งแม่เหล็กที่คาโทดของระบบสปีดเทอริงปกตินั้น ถ้าหากทำให้ความเข้มของสนามแม่เหล็กด้านใดด้านหนึ่งมากหรือน้อยกว่าอีกด้านหนึ่งแล้วสนามแม่เหล็กที่คาโทดจะมีลักษณะไม่สมมาตร ทำให้ปริมาณไอออนที่วิ่งเข้าชนหรือระดมยิงวัสดุรองรับนั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นมากกว่าปกติ ซึ่งจะมีผลต่อคุณภาพของฟิล์ม โดยตรงการจัดแม่เหล็กของระบบนี้อาจแบ่งเป็น 3 แบบ คือความเข้มสนามของแม่เหล็กที่ด้านในมากกว่าด้านนอก (ภาพที่ 2-19 (a)) หรือกลับกัน (ภาพที่ 2-19 (c)) หรือใกล้เคียงกัน (ภาพที่ 2-19 (b))

ถ้าจัดแม่เหล็กตามภาพที่ 2-19 (a) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าต่ำ (อัตราส่วน ไอออน/ อะตอมสารเคลือบประมาณ 0.25 : 1) ส่วนการจัดแม่เหล็กตามภาพที่ 2-19 (c) ไอออนที่ระดมยิงวัสดุรองรับจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นทำให้อัตราส่วน ไอออน/ อะตอมสารเคลือบมีค่าสูงขึ้นคือประมาณ 2 : 1 (เมื่อใช้ความต่างศักย์ไบแอสต่ำ) ปัจจุบันมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่นำแนวคิดนี้ไปประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย ซึ่งมีทั้งที่ใช้แม่เหล็กแบบถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า จากการศึกษาของ Musil และ Kadlec ที่ระบบเคลือบใช้อันบาลานซ์พลาสมาแมกนีตรอนเดี่ยวและขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า 2 ขด เคลือบไททาเนียมไนไตรด์ที่ระยะเป้าสารเคลือบและวัสดุรองรับประมาณ 200.0 mm โดยใช้ความต่างศักย์ไบแอสในช่วง -5 ถึง -100 V พบว่าสามารถทำให้ได้ความหนาแน่นกระแสสูงถึง 6.0 mA/cm<sup>2</sup> ซึ่งสูงมากพอสำหรับใช้ในงานอุตสาหกรรม (Munz, 1991)

หากพิจารณาเปรียบเทียบระบบสปัตเตอร์ทั้ง 3 ระบบจะพบว่าในกรณีระบบสปัตเตอร์  
ปกตินั้นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการไอออไนซ์จะวิ่งไปจับที่แอโนดโดยไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการ  
สปัตเตอร์เลย ดังนั้นเพื่อให้ระบบสปัตเตอร์มีประสิทธิภาพมากขึ้นจึงมีแนวคิดที่จะนำอิเล็กตรอน  
เหล่านี้เข้ามาช่วยในกระบวนการสปัตเตอร์ซึ่งทำได้โดยการใช้สนามแม่เหล็กช่วยจึงเกิดระบบ  
แมกนีตรอน สปัตเตอร์ ซึ่งเป็นที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยทำให้เกิดอิเล็กตรอนบริเวณหน้าคาโทด  
เพิ่มขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีส่วนช่วยทำให้กระบวนการสปัตเตอร์คงอยู่อย่างต่อเนื่อง  
จากอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้งทำให้เกิดการไอออไนซ์  
อะตอมแก๊สเฉื่อยสูงขึ้น นอกจากนี้สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ายังทำให้การเคลื่อนที่ของ  
อิเล็กตรอนที่วิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบมีลักษณะเป็นการชนแบบซ้ำ ๆ ต่อเนื่องกันทำให้เกิด  
อิเล็กตรอนชุดที่สองออกมาในปริมาณมากขึ้นซึ่งทำให้เกิดการสปัตเตอร์มากตามไปด้วย แต่ก็ยังมี  
อิเล็กตรอนบางส่วนที่มีพลังงานสูงซึ่งสามารถจะหลุดออกจากอำนาจของสนามแม่เหล็กนี้ได้ซึ่งจะ  
วิ่งเข้าหาขั้วแอโนดโดยทันที สำหรับในระบบอานบาลานซ์ แมกนีตรอน สปัตเตอร์ นั้นอิเล็กตรอน  
พลังงานสูงที่หลุดออกจากสนามแม่เหล็กจะถูกยึดไว้ด้วยเส้นแรงแม่เหล็กส่วนเกินของระบบแล้ว  
เคลื่อนที่เป็นทางโค้งไปตามเส้นแรงแม่เหล็กเข้าชนกับอะตอมของแก๊สเฉื่อยและเกิดการไอออไนซ์  
เป็นพลาสมาชุดที่สองบริเวณผิวหน้าของวัสดุรองรับทำให้ความหนาแน่นกระแสที่วัสดุรองรับมีค่า  
สูงมากกว่าในระบบแมกนีตรอน สปัตเตอร์ ปกติมาก (ประมาณ  $5.0 - 10.0 \text{ mA/cm}^2$  ปกติมีค่าน้อย  
กว่า  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ ) โดยพลาสมาที่เกิดขึ้นนี้จะมีส่วนช่วยในการเคลือบฟิล์มที่เรียกว่า Ion-Assisted  
Deposition ซึ่งจะให้ฟิล์มบางที่ได้นั้นมีความหนาแน่นสูงและมีการยึดติดดี (Munz, 1991)



ภาพที่ 2-20 ลักษณะพลาสมาของระบบสปัตเตอร์ (Munz, 1991)

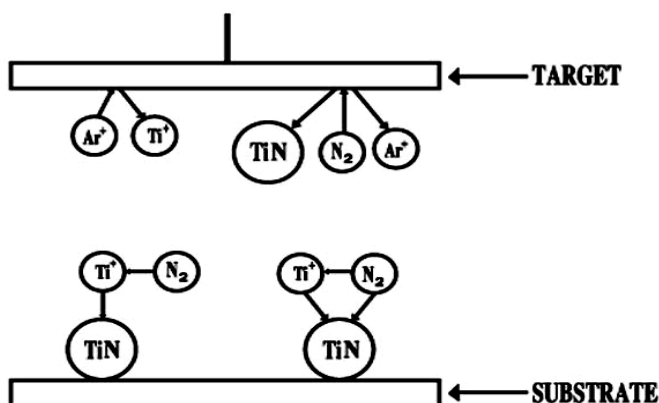
(a) ระบบบาลานซ์แมกนีตรอน สปัตเตอร์

(b) ระบบอานบาลานซ์แมกนีตรอน สปัตเตอร์



### การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธี รีแอคทีฟ สเปคเตอริง

สำหรับกระบวนการรีแอคทีฟ สเปคเตอริง (Reactive Sputtering) มติ ห่อประทุม (2548) ได้อธิบายไว้ว่า เป็นกระบวนการสเปคเตอริงที่มีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา (Reactive Gas) เข้าสู่ระบบ เพื่อให้เกิดสารประกอบของฟิล์มตกเคลือบบนชิ้นงานหรือวัสดุรองรับ การสเปคเตอริงที่มีเป้าสารเคลือบเป็นโลหะบริสุทธิ์ โดยการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยา จะทำให้เกิดสารประกอบต่าง ๆ ของโลหะได้ เช่น การป้อนแก๊สไนโตรเจนอาจทำให้เกิดโลหะไนไตรด์ ถ้าป้อนแก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) หรือ มีเทน ( $CH_4$ ) อาจเกิดเป็นสารประกอบของโลหะคาร์ไบด์ เป็นต้น โดยปกติความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่ใช้ค่อนข้างต่ำจนไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในสถานะปกติ อย่างไรก็ตามหากใช้อิเล็กตรอนในพลาสมาที่มีส่วนในการกระตุ้นหรือไอออไนซ์แก๊สไวปฏิกิริยาให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยากับโลหะได้สูงกว่าสถานะปกติ โดยแก๊สไวปฏิกิริยา เช่น แก๊สไนโตรเจน ( $N_2$ ) อาจรวมตัวกันกับโลหะ เช่น ไททาเนียม (Ti) แล้วเกิดเป็นสารประกอบไททาเนียมไนไตรด์ (TiN) ตามภาพที่ 2-21 ได้เป็น 3 ลักษณะ ดังนี้



ภาพที่ 2-21 การเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นสารประกอบระหว่างแก๊สไวปฏิกิริยากับอะตอมเป้าสารเคลือบในบริเวณต่าง ๆ (มติ ห่อประทุม, 2548)

1. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับอะตอมไททาเนียมที่ผิวหน้าเป่าของสารเคลือบกลายเป็นสารประกอบไททาเนียมไนไตรด์แล้วถูกสปีดเตอร์ให้หลุดออกแล้วตกเคลือบลงบนแผ่นวัสดุรองรับ ปฏิกิริยาส่วนนี้เกิดขึ้นสูงเมื่อความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาในระบบมีค่าสูง พบว่า ในการเคลือบไททาเนียมไนไตรด์บนฟิล์มเคลือบที่เป่าสารเคลือบ ส่วนที่มีอัตราการสปีดเตอร์ต่ำจะปรากฏฟิล์มของสีทองไททาเนียมบริเวณนั้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Target Poisoning มีผลทำให้อัตราการเคลือบลดลง

2. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับอะตอมไททาเนียมที่ถูกสปีดเตอร์ในระหว่างทางวิ่งสู่แผ่นวัสดุรองรับแล้วตกเคลือบบนแผ่นวัสดุรองรับ กระบวนการนี้ในทางทฤษฎีถือว่าเกิดได้น้อยมากเนื่องจากสถานะของการทำปฏิกิริยาไม่เหมาะสมตามกฎอนุรักษ์พลังงานและโมเมนตัม แต่เป็นไปได้ที่การรวมตัวของสารประกอบจะเกิดในช่วงนี้

3. แก๊สไวปฏิกิริยาเช่นแก๊สไนโตรเจนรวมตัวกับไททาเนียมบนผิววัสดุรองรับหรือชิ้นงาน การทำรีแอคทีฟ สปีดเตอริง โดยทั่วไปความดันแก๊สไวปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบที่ต้องการมีค่าต่ำกว่าช่วงที่เกิดขบวนการโกลว์ดีสชาร์จ ในกระบวนการจึงใช้แก๊สไวปฏิกิริยากับแก๊สเฉื่อยทำให้รักษาสถานะโกลว์ดีสชาร์จไว้ได้ ในเวลาเดียวกันช่วยให้อัตราเคลือบสูงขึ้น ในการทำรีแอคทีฟ สปีดเตอริง ยังมีสิ่งที่ต้องคำนึงถึงคือความดันย่อยของแก๊สไวปฏิกิริยาต้องมีค่าพอเหมาะกับการเกิดฟิล์มสารประกอบที่ต้องการ เช่น การเคลือบสารประกอบ Ferroferric Oxide ( $Fe_3O_4$ ) ความดันแก๊สออกซิเจนที่ใช้ในรีแอคทีฟ สปีดเตอริง ถูกจำกัดในช่วงความดันแคบมาก ถ้าความดันย่อยของแก๊สออกซิเจนมากไปจะเกิดสารประกอบของ Ferric Oxide ( $Fe_2O_3$ ) ถ้าน้อยเกินไปจะเกิดสารประกอบ Ferrous Oxide ( $FeO$ ) หรือฟิล์มของเหล็ก ( $Fe$ )

## การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

ลักษณะเฉพาะหรือสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางสามารถวิเคราะห์หรือหาได้จากเทคนิคต่าง ๆ หลายเทคนิค ในงานวิจัยนี้จะศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางต่อไปนี้ โครงสร้างผลึก เฟส ลักษณะพื้นผิว และความหนา ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้

### 1. การศึกษาโครงสร้างด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

ลักษณะเฉพาะสำคัญอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือการศึกษาโครงสร้างผลึก หรือ เฟส ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Diffraction Analysis) กมล เอี่ยมพนาภิกิจ (2547) อธิบายหลักการของเทคนิคนี้ไว้ดังนี้ การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการแยกแยะโครงสร้างของสารที่ใช้ในการเคลือบ โดยการวิเคราะห์อาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนกับมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ของสารนั้น ดังนั้นเทคนิค XRD เป็นเทคนิคสำหรับวัดค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่สะท้อนจากผลึก ใช้หลักการของการเลี้ยวเบนของคลื่น โดยพบว่ารังสีเอกซ์เลี้ยวเบนได้เมื่อให้ตกกระทบผลึก ซึ่ง Bragg ได้เสนอแนวคิดที่เราสามารถมองผลึกประกอบด้วยชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอมซึ่งสามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมที่ตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้คลื่นที่สะท้อนออกไปจากระนาบต่าง ๆ ดังกล่าวจะมีความเข้มสูง ถ้ารังสีเอกซ์ 1 และ 2 ตกกระทบทำมุม  $\theta$  กับระนาบของผลึก A และ B สนามไฟฟ้าของรังสีเอกซ์จะก่อให้เกิดแรงคูลอมป์กระทำบนอิเล็กตรอนที่ P กับ Q ให้สั้นด้วยความถี่เดียวกับรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ และอิเล็กตรอนนั้นแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นรังสีเอกซ์ออกไปทุกทิศทางแต่ในทิศทาง 1' และ 2' ซึ่งเสมือนรังสีเอกซ์สะท้อนออกจากระนาบของผลึกจะไปแทรกสอดแบบเสริมกัน (In Phase) แม้ว่าแบบจำลองที่กล่าวมาจะไม่ถูกต้องในทางกายภาพ เนื่องจากแท้จริงแล้วระนาบของอะตอมไม่ได้สะท้อนคลื่นแต่วิธีนี้ก็ใช้ได้ทางเรขาคณิต พิจารณา

$$\delta = n\lambda \quad (2-4)$$

เมื่อ  $\delta$  คือ ความแตกต่างของระยะที่คลื่นเดินทาง

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น

$n$  คือ จำนวนเต็มใด ๆ

จากภาพที่ 2-22

$$\delta = SQ + QT = 2SQ \quad (2-5)$$

จากรูปตรีโกณมิติพื้นฐาน

$$\delta = 2PQ \sin \theta \quad (2-6)$$

โดย  $PQ$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ  $d_{hkl}$

$$\delta = 2d \sin \theta \quad (2-7)$$

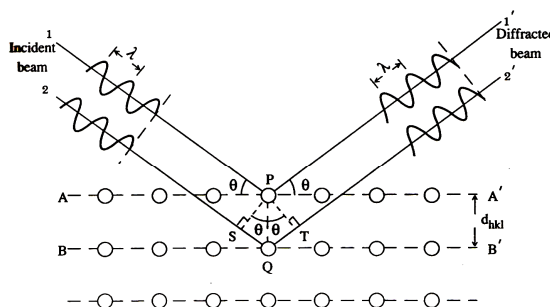
จากสมการ (2-4) เท่ากับ (2-7) จะได้

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2-8)$$

เรียกสมการที่ (2-8) นี้ว่า สมการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากผลึก (Bragg's law)

โดยที่  $\lambda$  เป็นความยาวคลื่น  $n$  เป็นลำดับของการสะท้อน  $d_{hkl}$  เป็นระยะห่างระหว่างระนาบ ( $h k l$ ) และ  $\theta$  เป็นมุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา

ในภาพที่ 2-22 เป็นแบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ อะตอมเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\sim 10^{-10}$  m) จะทำหน้าที่เป็นเสมือน เกรตติงเลี้ยวเบนแต่จะเป็นเกรตติงเลี้ยวเบนแบบ 3 มิติ



ภาพที่ 2-22 แบบจำลองการเรียงตัวของอะตอม (กมล เอี่ยมพนากิจ, 2547)

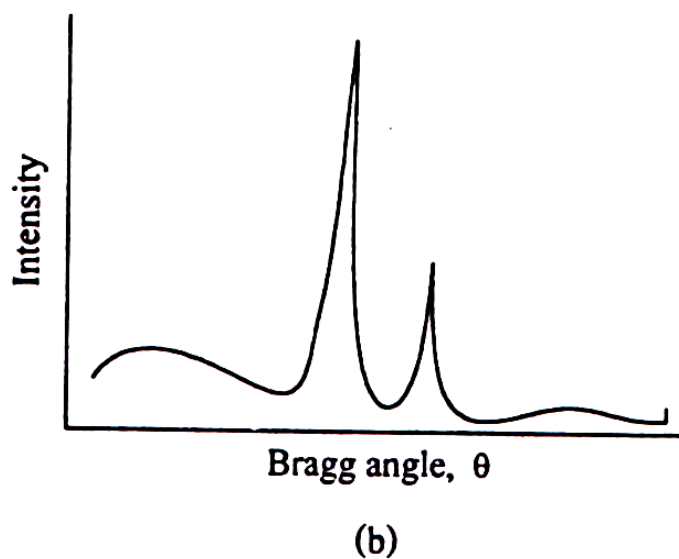
สัญญาณที่ตรวจจับได้จะแสดงออกมาในรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสี (Diffraction Pattern) ความเข้มของสัญญาณขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกันเช่น โครงสร้างของวัสดุ ปริมาตรของวัสดุที่แผ่รังสี (Volume of Irradiated Material) รูปทรงของการหักเห (Diffraction Geometry) และการวางชิ้นงาน (Sample Alignments) เป็นต้น

ตำแหน่งของพีค ที่มีค่ามากที่สุดสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ได้ในขณะที่ความกว้างให้หาค่าขนาด การจัดเรียงตัว (Orientation) และความเครียด (Strain) ภายในเกรนของวัสดุหลายผลึก กรณีของการศึกษาขนาดของผลึกจากรายงานการวิจัยของ Kim, Hahn, Oh, and Kim (2002) ได้ทำการศึกษาขนาดของผลึกไททานเนียมไดออกไซด์ที่อบฟิล์มบางด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ โดยอาศัย Scherrer equation ดังสมการที่ 2-9

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-9)$$

เมื่อ  $L$  คือ ขนาดของผลึกฟิล์มไททานเนียมไดออกไซด์  
 $k$  คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.94  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406$ )  
 $\beta$  คือ ความกว้างครึ่งหนึ่งของพีคที่มีค่าความเข้มสูงสุด  
 $\theta$  คือ ครึ่งหนึ่งของมุมตรงจุดศูนย์กลางพีค

บางครั้งตำแหน่งของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่วัดได้อาจจะเลื่อนไปด้วยค่ามุมที่สูงขึ้นเนื่องจากผลของความเค้นคงค้าง (Residual Stress) ในผิวสารเคลือบนั่นเอง ส่วนความเข้มของสัญญาณที่ได้ อาจไม่เป็นไปตามค่ามาตรฐาน JCPDS เพราะเกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ชอบ (Preferred Orientation) ของอะตอมในฟิล์มนอกจากนี้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังสามารถให้ข้อมูลที่บอกถึงส่วนผสมทางเคมีของเฟส (Phase Composition) และค่าพารามิเตอร์ของแลตทิซ (Lattice Parameter)

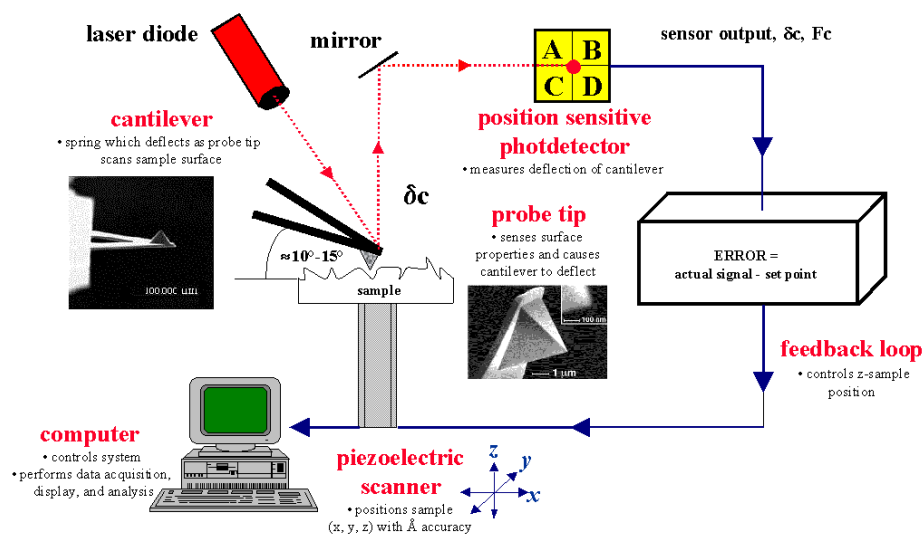


ภาพที่ 2-23 ความเข้มของฟลักที่แสดงถึงระนาบผลึกของวัสดุในตำแหน่งที่มีการสะท้อนรังสี (มติ ห่อประทุม, 2548)

## 2. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM)

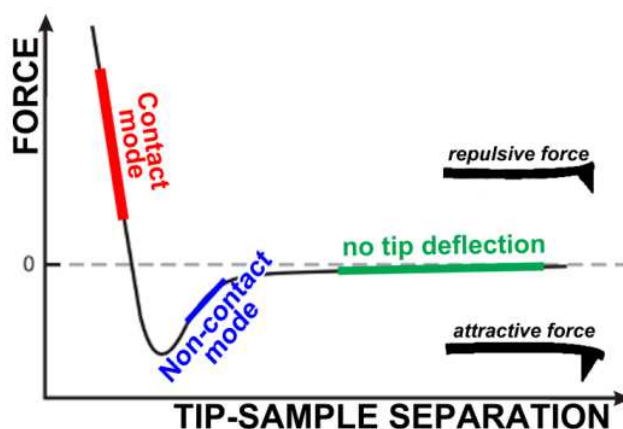
ลักษณะเฉพาะสำคัญอีกอย่างหนึ่งของฟิล์มบางคือการศึกษาลักษณะพื้นผิว และความหนา เทคนิคที่นิยมใช้ในการศึกษาความหนาและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน คือ Atomic Force Microscopy (AFM) ซึ่ง จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ (2542) ได้อธิบายหลักการทำงานของเครื่อง AFM ไว้ดังนี้ เทคนิค Atomic Force Microscopy หลักการพื้นฐาน คือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็ก (Probe Tip) ที่ทำจากวัสดุ Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) เคลื่อนที่สแกน (Scanning) ไปทั่วบริเวณต่าง ๆ ของผิววัสดุ โดยมีตัวเพียโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) เป็นตัวควบคุมสภาพผิวที่แตกต่างกันไปจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัดแตกต่างกันไป โดยตัวคานที่มีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอ (Bending) ปริมาณการโค้งงอนี้สามารถตรวจวัดได้โดยใช้โฟโตดีเทคเตอร์ (Photo Detector) ดังภาพที่ 2-24 ภาพที่ได้จากเทคนิคนี้จะสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณที่ตรวจสอบ ในเทคนิค AFM นี้ สิ่งที่ทำให้คานที่มีเข็มเกาะอยู่เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือแรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลักก็ได้ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มปลายแหลมกับพื้นผิว ดังแสดงในภาพที่ 2-25

สำหรับในเทคนิคแบบ AFM ที่จะกล่าวถึงในที่นี้ สิ่งที่ทำให้คานที่มีเข็มเกาะอยู่เกิดการโค้งงอขึ้นก็คือ แรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นแรงดึงดูดหรือแรงผลัก ก็ได้ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มปลายแหลม (Tip) ดังแสดงในภาพที่ 2-25



ภาพที่ 2-24 แสดงองค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Scanning Probe Microscope ในแบบ AFM (Nano Physics Group, 2006).

เทคนิค AFM สามารถแบ่งได้หลายวิธีตามลักษณะการเก็บข้อมูล ซึ่งจะได้กล่าวถึงในหัวข้อต่อไป อย่างไรก็ตามไม่ว่าจะเป็นการใช้ AFM วิธีใด แรงกระทำที่เกิดขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพพื้นผิว (Topography) ของวัสดุ



ภาพที่ 2-25 ลักษณะของแรงกระทำระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นในระยะห่างระหว่างวัตถุต่าง ๆ (Maver et al., 2013)



ภาพที่ 2-26 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM) จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ

ลักษณะการเก็บข้อมูลด้วยเทคนิค AFM สามารถใช้เก็บข้อมูลได้ 4 ลักษณะ (Mode) ที่สำคัญดังนี้คือ

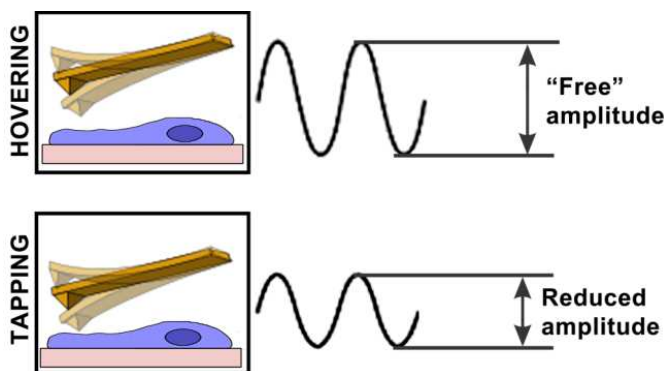
1. Contact mode เป็นการศึกษาสภาพผิวชิ้นงานโดยการขยับให้เข็มโกลด์ (Slide) ไปบนผิวงานซึ่งจะทำให้มีแรงผลักรเกิดขึ้น เนื่องจากเข็มกับผิวงานจะอยู่ใกล้กันมาก แรงผลักรนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามสภาพผิว ซึ่งจะทำให้มีการโก่งงอ (Deflection) ของคานยื่น (Cantilever) ที่มีเข็มยึดเกาะอยู่ที่ปลาย โดยปริมาณการโก่งงอจะเปลี่ยนแปลงสอดคล้องเป็นไปตามลักษณะของผิวงาน อย่างไรก็ตาม เทคนิคแบบ Contact mode นี้มีข้อเสียคือ การลากให้เข็มตรวจวัดเคลื่อนที่โกลด์ข้ามไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน อาจจะทำให้พื้นผิววัสดุที่กำลังศึกษาต่างไปจากสภาพเดิมที่แท้จริง หรืออาจเกิดความเสียหายขึ้นแก่ผิวงานได้ ยกตัวอย่างเช่น ภายใต้อากาศปรกติซึ่งมีอากาศและความชื้นในอากาศ อาจจะทำให้หยดน้ำหรือสิ่งสกปรกบนผิวงาน ซึ่งเมื่อเข็มวัดเคลื่อนที่ไปสัมผัสกับผิวที่มีชั้นบาง ๆ ของหยดน้ำและสิ่งสกปรกดังกล่าว จะทำให้มีแรงดึงไฟฟ้าสถิตและแรงดึงผิวดึงให้ตัวคานที่มีเข็มยึดอยู่ที่ปลายเคลื่อนที่ลงมาสัมผัสกับชั้นดังกล่าว ทำให้แรงระหว่างเข็มกับผิวงานที่เกิดขึ้นโดยรวมเปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ ยังอาจทำให้ผิวงานถูกทำลาย เช่น เกิดการฉีกขาดจากการลากเข็มไปบนผิวงาน



2. Non-contact mode เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวข้างต้น จึงได้มีการพัฒนาเทคนิคแบบ Non-contact mode ขึ้นมา โดยในทีนี้ หัวเข็มลายแหลมจะถูกยกขึ้นมาให้มีระยะห่างเหนือผิวงานสูงมากขึ้น คือประมาณ 10 - 100 Å จึงไม่มีปัญหาเรื่องการทำลายโครงสร้างผิวงาน โดยในกรณีนี้ แรงกระทำระหว่างตัวคานที่มีเข็มปลายแหลมยึดเกาะอยู่กับผิวงานจะเป็นลักษณะแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงไปตามรูปทรงของสภาพผิวงานเช่นเดียวกัน

วิธีนี้มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้น นั่นคือ แรงดึงดูดประเภทแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals) ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จะเป็นแรงที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับแรงผลักรวมที่เกิดขึ้นในกรณีของ Contact mode ดังนั้นการตรวจสอบอาจไว (Sensitive) ต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน เช่น หยดน้ำที่เกาะอยู่บนผิว

3. Tapping mode เป็นเทคนิคที่รวมเอาลักษณะของการวัดทั้งในแบบของ Contact mode และ Non-contact mode เข้าด้วยกัน กล่าวคือ ยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มกับผิวงานในระยะเวลาที่ใกล้กันมาก เหมือนกับกรณีของ Contact mode เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจน ในขณะที่เดียวกัน ก็จะมีการสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนที่สแกนไปยังบริเวณต่าง ๆ บนผิวงาน ดังนั้นจึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลาก ไถลเข็มปลายแหลม ซึ่งจะทำให้เกิดการทำลายสภาพของผิวงานได้ เหมือนใน Contact mode

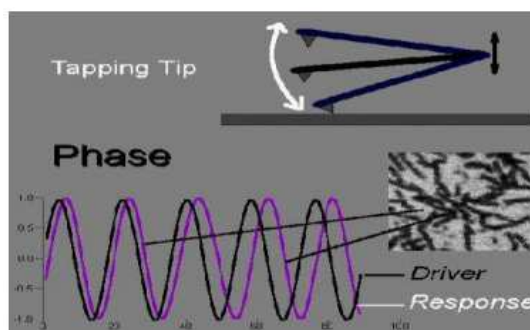


ภาพที่ 2-27 ลักษณะการสั่นของคานที่มีเข็มติด (Nanocraft Exploring Nanospace, 2006)

ภาพที่ 2-27 แสดงการสั่นของคานในสภาวะอิสระหรือตอนเริ่มต้นที่ยังไม่เกิดการสัมผัสและขยับเคลื่อนที่ไปบนผิวงาน จะเห็นได้ว่าแอมพลิจูดจะยังสูงอยู่เมื่อเทียบกับแอมพลิจูดที่เกิดจากการสั่นของคานเมื่อมีการแตะสัมผัส (Tapping) ลงบนผิวงาน เนื่องจากในการสัมผัสกันนั้นจะมีการสูญเสียพลังงานของการสั่น ทำให้แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation Amplitude) ลดลงซึ่งค่าที่ลดลงนี้จะใช้เป็นตัววัดและบอกถึงลักษณะของสภาพพื้นผิวที่มีความสูงต่ำแตกต่างกันไป

ตัวอย่างเช่น เมื่อเข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวงานที่มีความนูนสูงขึ้นมา ตัวคานก็จะมีพื้นที่หรือแอมพลิจูดในการสั่นลดลง ในทางตรงข้าม เมื่อเข็มปลายแหลมเคลื่อนที่ผ่านบริเวณผิวที่มีการยุบตัวหรือมีความลึกลงไป ตัวคานก็จะมีพื้นที่ในการสั่นเพิ่มขึ้น และมีแอมพลิจูดสูงขึ้น (เข้าใจคือแอมพลิจูดสูงสุดในสภาพที่ยังไม่มีการทำการสแกน) แอมพลิจูดของการสั่นที่เปลี่ยนแปลงไปก็จะถูกวัดโดยแอมพลิจูดดีเทคเตอร์ (Amplitude Detector) แล้วส่งผลเข้าไปยังตัวควบคุม ซึ่งจะทำการวัดสัญญาณพร้อมทั้งปรับระยะระหว่างเข็มกับผิวงาน เพื่อรักษาให้ค่าแอมพลิจูดของการสั่นให้คงที่ต่อไป จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดของการสั่นตามสภาพพื้นผิวในบริเวณถัดไป

Phase imaging นอกจากจะใช้วัดการเปลี่ยนแปลงความสูงต่ำของผิวชิ้นงาน โดยมีความชัดของสัญญาณและลดการทำลายผิวชิ้นงานแล้ว การวิเคราะห์ในแบบ Tapping Mode ยังสามารถให้ข้อมูลด้านสมบัติบางประการที่ผิวชิ้นงานได้ เช่น Hardness และหรือ ความเป็น Viscoelasticity โดยอาศัยการวิเคราะห์ในแบบ Phase Imaging ซึ่งมีหลักการคือ เมื่อคานที่กำลังสั่นขึ้นลง เดินทางไปตกกระทบบนผิวผิวชิ้นงานที่มีสมบัติต่างกัน จะทำให้สัญญาณที่เกิดจากการสั่นของคานเกิดการหน่วงหรือ Delay ขึ้น

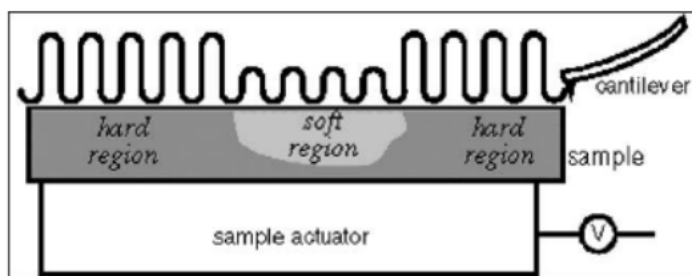


ภาพที่ 2-28 การศึกษาด้วยเทคนิค AFM ในแบบ tapping mode (Phase Imaging)

(จตุพร วุฒิกนกกาญจน์, 2542)

4. Force modulation mode สำหรับพื้นผิวของวัสดุที่มีองค์ประกอบหลายเฟส พบว่าเทคนิค AFM ในวิธีแบบ Force modulation mode จะเป็นที่นิยมใช้มาก โดยเทคนิคนี้จะเป็นการวัดและสร้างภาพของพื้นผิวชิ้นงานที่มีความแตกต่างของความแข็งแกร่ง (Stiffness) ในแต่ละเฟสสูง โดยในกรณีนี้ตัวเข็มจะสแกนไปในลักษณะที่มีการสั่นในแนวตั้งฉากกับผิววัสดุด้วยแอมพลิจูดเล็กน้อย แต่จะมีความเร็วในการสั่นที่สูงกว่าการเคลื่อนที่สแกนของเข็ม และเมื่อตัวเข็มถูกนำเข้ามา

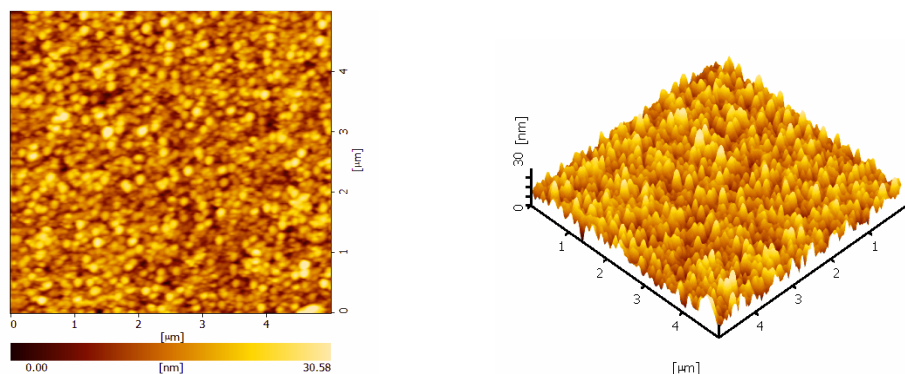
แต่สัมผัสกับผิววัสดุก็จะเกิดแรงต่อต้านจากผิวของวัสดุที่เกิดจากการสั่นและทำให้ตัวคานงอ และถ้าหากว่าเราให้แรงที่ทำให้ตัวคานสั่นลงที่พื้นผิวบริเวณที่แข็งกว่าจะทำให้เกิดการต่อต้านต่อการสั่นในแนวตั้งของตัวคานมากกว่า และจึงทำให้ตัวคานงอมากกว่า ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดที่เกิดจากการ โกงงอของตัวคานจึงนำมาใช้วัดเปรียบเทียบความแข็งที่บริเวณต่างๆ ของผิวงาน



ภาพที่ 2-29 แสดงหลักการท างานของ AFM ในแบบ Force Modulation

(Jalili & Laxminarayana, 2004)

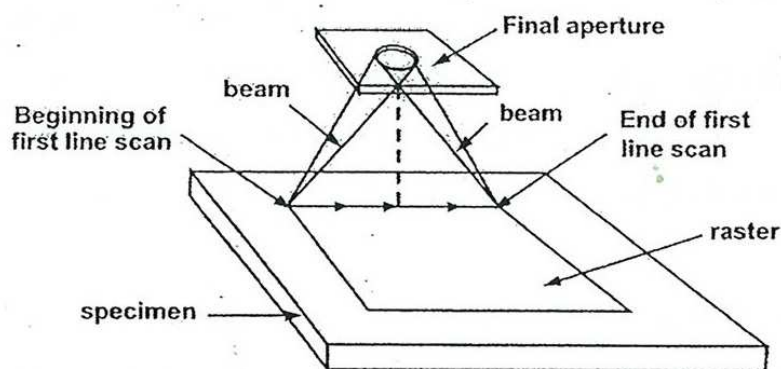
หลักการของวิธี Tapping Mode กับ Force Modulation Mode คล้ายกันที่มีการสั่นของเข็มในแนวตั้งพร้อมกับการสแกนไปบนผิวชิ้นงาน อย่างไรก็ตามทั้ง 2 เทคนิค จะมีความแตกต่างกัน คือ ในกรณี Force modulation mode จะสั่นด้วยความเร็วสูงกว่า (สูงกว่าความเร็วในการสแกน) และการวัดแอมพลิจูดที่เกิดจากการบิดงอของคาน เป็นการวัดเนื่องจากผลของแรงต้านการสั่น เมื่อมีการสัมผัสของเข็มกับผิวงานในขณะที่ Tapping Mode จะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดของการสั่นของคานที่เปลี่ยนแปลงไป (ลดลง) เนื่องจากมีการสูญเสียพลังงานไปเมื่อมีการสัมผัสผิวงานที่มีระดับความสูงต่ำแตกต่างกัน



ภาพที่ 2-30 ภาพโครงสร้างนาโนที่ได้จากการใช้เครื่อง AFM ในงานวิจัยนี้

### 3. การศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

ในการศึกษาลักษณะพื้นผิว เช่น ความหนาและลักษณะ โครงสร้างจุลภาค ที่นิยมใช้กัน มากอีกวิธีหนึ่ง คือการศึกษากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ซึ่ง พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ (2551) ได้อธิบายหลักการทำงานของเครื่องไว้ดังนี้ การวิเคราะห์เทคนิค SEM โดยทั่วไป อาศัยหลักการเร่งอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (ประมาณ 5-30 kV) ลำอิเล็กตรอนจะถูกโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า ทำให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดของโพรบ (Probe) เล็กกลง เมื่อตกกระทบชิ้นงาน ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะปรากฏที่หน้าจอมอนิเตอร์ พื้นผิวของชิ้นงานจะถูกกราดด้วยลำอิเล็กตรอนขนาดเล็กๆ เป็นพื้นที่ที่เรียกว่า ราสเตอร์ (Raster) อันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนกับพื้นผิวชิ้นงานทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานออกมาหลายรูปแบบ เช่น อิเล็กตรอนชุดที่เกิดการกระเจิงกลับ (Back Scatter Electron) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) ไอเจ็อิเล็กตรอน (Auger Electron) สัญญาณรังสีเอกซ์ที่เกิดแบบต่อเนื่อง (Continuous X-ray) และสัญญาณรังสีเอกซ์ (Characteristic X-ray) เป็นต้น สัญญาณที่ได้เหล่านี้จะให้ข้อมูลของชิ้นงาน ณ จุดที่อิเล็กตรอนตกกระทบ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดมาตรฐานจะใช้สัญญาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นหลัก ในการสร้างภาพ ทั้งนี้เพราะเป็นสัญญาณที่มาจากพื้นที่ที่สัมผัสกับลำอิเล็กตรอน โดยตรง

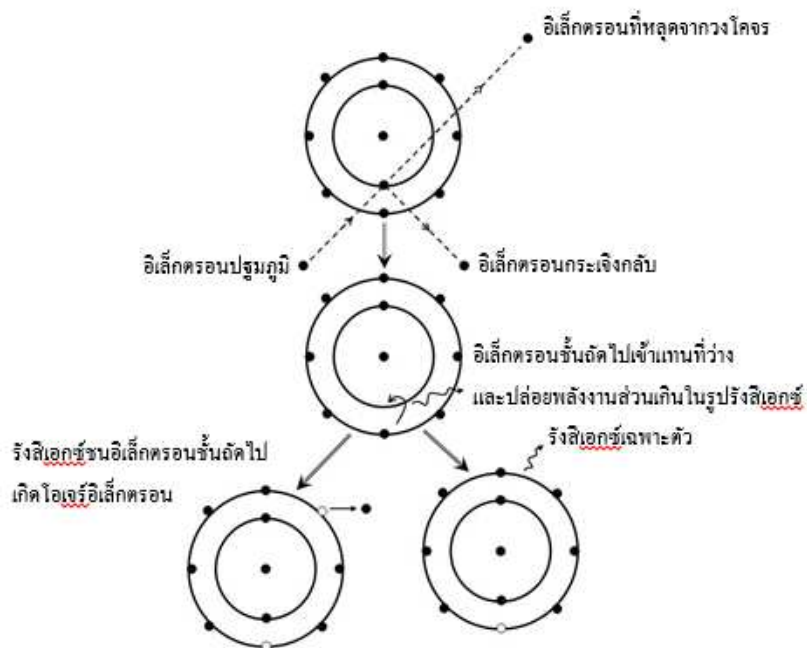


ภาพที่ 2-31 เส้นทางเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวชิ้นงานใน SEM  
(พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ, 2551)

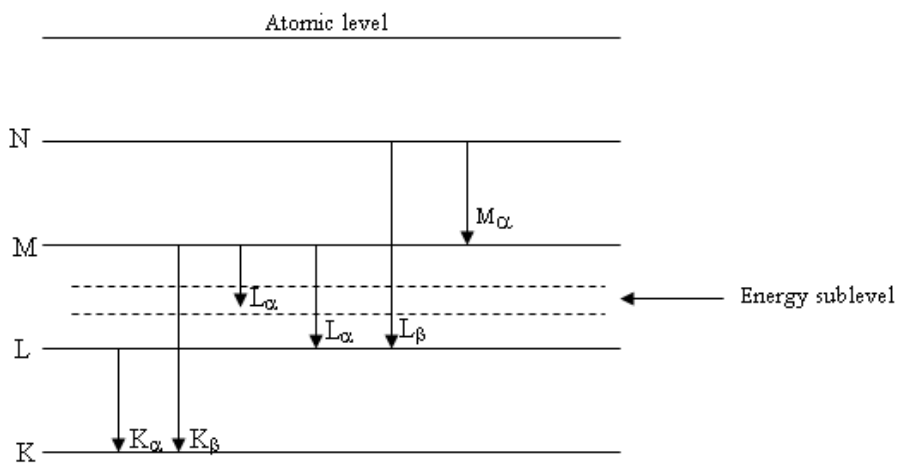
บริเวณผิวชิ้นงานที่ใช้ในการสร้างภาพคือบริเวณราสเตอร์ ลำอิเล็กตรอนจะวิ่งกราดเป็นเส้นตรงเท่ากับความกว้างของราสเตอร์ ดังภาพที่ 2-31 ขณะที่ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่นั้นสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกปล่อยออกมาจากพื้นผิวและถูกจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณความเข้มของสัญญาณที่ไม่เท่ากันจะเป็นสิ่งที่ควบคุมความสว่าง (Brighness) ของภาพบนจอมอนิเตอร์ เมื่ออิเล็กตรอนกราดไปจนถึงจุดสิ้นสุดของเส้น มันจะวิ่งกลับไปยังขอบเริ่มต้นอย่างรวดเร็วและเลื่อนตำแหน่งต่ำลงจากเส้นที่เพิ่งกราดไป และกราดไปเช่นนั้นจนเต็มพื้นที่ราสเตอร์ ได้ภาพของพื้นที่ที่ถูกลำอิเล็กตรอนกราดนั้น

#### 4. การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

ลักษณะเฉพาะสำคัญอีกประการหนึ่งของฟิล์มบางคือ องค์ประกอบของธาตุทางเคมี เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาองค์ประกอบของธาตุทางเคมี คือ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ซึ่ง วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ (2543) ได้อธิบายหลักการทำงานของเครื่องไว้ดังนี้ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น ชั้น K หรือ L แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนชั้นในที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกินพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจรจึงหลุดออกมาจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมที่อยู่ในสถานะถูกระตุ้นลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น ( $10^{-15}$  วินาที) โดยอิเล็กตรอนของวงจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงจรที่เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้าแทนที่ พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับความต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอนและเฉพาะของธาตุนั้น ๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีชนิดนี้ว่า “รังสีเอกซ์เฉพาะตัว” ดังแสดงในภาพที่ 2-32 และภาพที่ 2-33

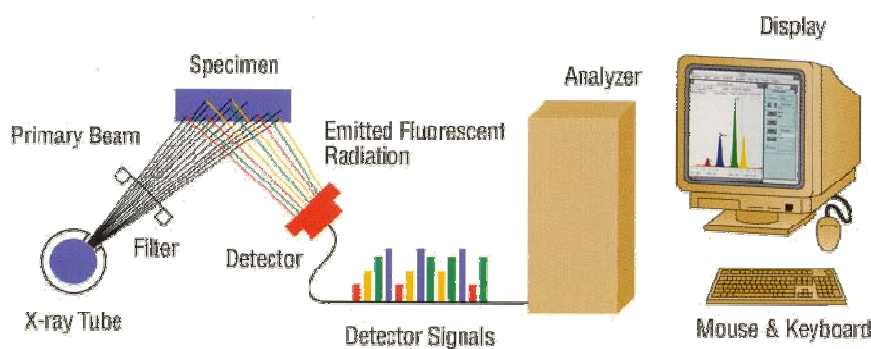


ภาพที่ 2-32 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ, 2543)



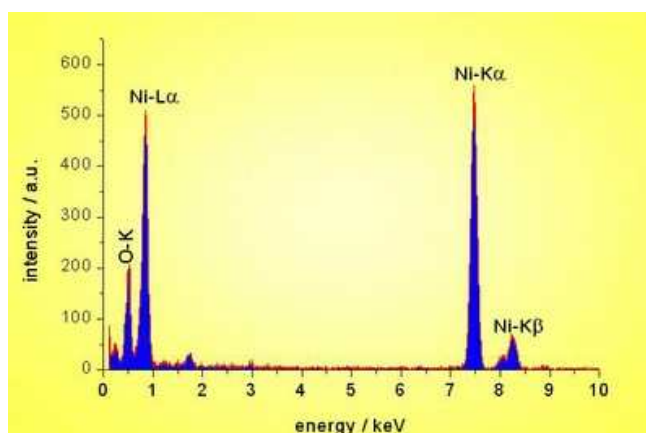
ภาพที่ 2-33 การเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ระดับพลังงานของชั้น โคนจรต่าง ๆ (วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ, 2543)

ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDX หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ หัววัดรังสีแบบ Si (Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 keV หรือหัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium; HPGe) ซึ่งสามารถวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวได้ช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 keV โดยหัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสอง 2 แบบ จะเปลี่ยนพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในรูปของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับพลังงานของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดียวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลวิเคราะห์หับนจอภาพในรูปของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพ โดยโปรแกรมสำเร็จรูปดังภาพที่ 2-34 และภาพที่ 2-35



ภาพที่ 2-34 องค์ประกอบหลักของเครื่องมือ Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

(<http://pirun.ku.ac.th/~fscipww/instrutech.doc>)

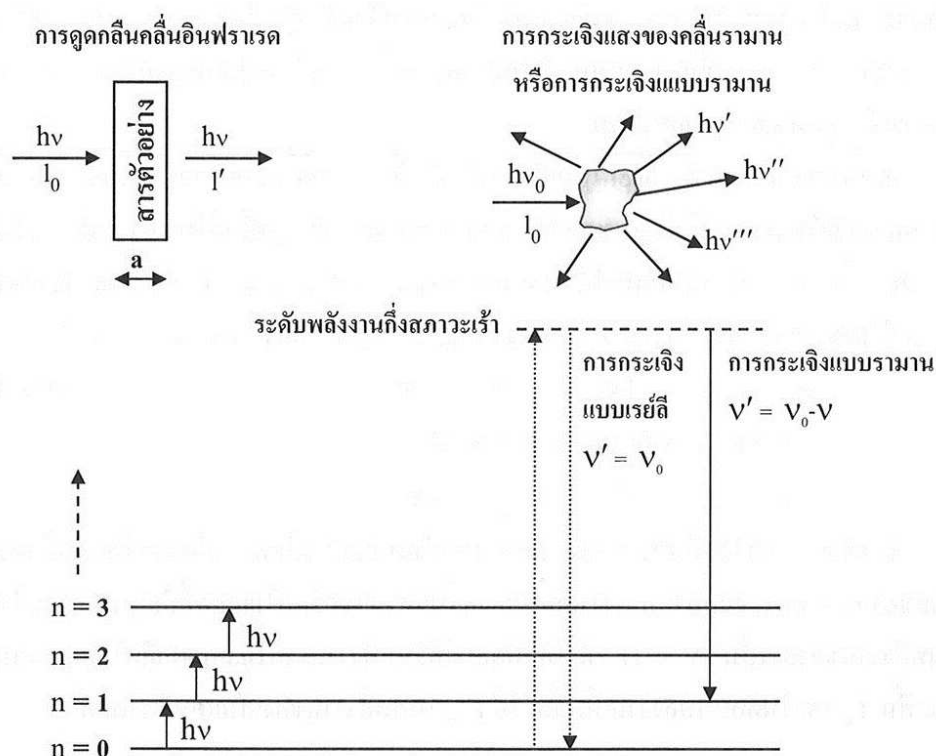


ภาพที่ 2-35 ตัวอย่างการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX

([www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisatio](http://www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisatio))

## 5. การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy

สำหรับการศึกษาองค์ประกอบธาตุทางเคมี Raman Spectroscopy เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่ามาใช้ศึกษาหาองค์ประกอบธาตุทางเคมี



ภาพที่ 2-36 แสดงกระบวนการที่เกิดขึ้นในเทคนิคอินฟราเรดและ Raman Spectroscopy

(นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และคณิดา ตังคณานุรักษ์, 2547)

ซึ่งนิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และคณะ (2547) ได้อธิบายหลักการทำงานของ Raman Spectroscopy ไว้ดังนี้ Raman Spectroscopy เกิดอยู่ในช่วงอินฟราเรดย่านใกล้และไม่ได้วัดการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดอันเนื่องมาจากการสั่นหรือหมุนของโมเลกุล แต่เทคนิค Raman Spectroscopy เป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากการชนกับ โมเลกุลที่กำลังสั่นหรือหมุนอยู่ เนื่องจาก โมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตรจะไม่สามารถถูกกระตุ้นด้วยคลื่นอินฟราเรด เพราะว่าโมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ภายใน โมเลกุล อย่างไรก็ตามพันธะของโมเลกุลดังกล่าวยังคงมีการสั่นและพบว่าเทคนิค Raman สามารถจะให้สเปกตรัมของโมเลกุลดังกล่าวได้ โดยการผ่านคลื่นแสง



เอกรงค์ไปยังโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตร คลื่นแสงเมื่อชนกับโมเลกุลถ้าการชนกับโมเลกุลเป็นการชนแบบยืดหยุ่น (Elastic Collision) จะได้คลื่นแสงที่กระเจิงหลังการจากชนมีพลังงานเท่าดับพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล การกระเจิงในลักษณะนี้เรียกว่าการกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh Scattering) แต่ถ้าการชนเป็นแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic Collision) จะได้คลื่นแสงที่กระเจิงหลังการชนแล้วอาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล การกระเจิงในลักษณะแบบนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman Scattering)

ความเข้มของ Raman Scattering มีค่าประมาณ  $10^{-10} - 10^{-12}$  เท่าของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุลซึ่งทำให้ตรวจวัดยาก จึงต้องใช้คลื่นแสงที่มีความเข้มสูงผ่านเข้าไปที่โมเลกุล โดยใช้คลื่นแสงจากเลเซอร์

รามานสเปกตรัมจัดเป็นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่น  $15000$  ถึง  $25000 \text{ cm}^{-1}$  ใช้ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลกับพันธะเคมี ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ตรวจสอบคุณภาพวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์และสารชีวโมเลกุล ใช้ศึกษาเพื่อหาส่วนประกอบ โครงสร้าง ความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน ค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวของกรด และรามานสเปกตรัมมีความสัมพันธ์กับอินฟราเรดสเปกตรัมแต่ให้ข้อมูลที่นอกเหนือจากที่ได้จากอินฟราเรดสเปกตรัม

การกระเจิงแบบรามานเกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ที่มีความถี่เดียว ( $\nu_0$ ) ไปชนโมเลกุลและเกิดการกระเจิงจนทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้า (Virtual State) แล้วกลับสู่ระดับพลังงานสถานะพื้น  $E_0$  และเกิดการกระเจิงแบบรามานขึ้นมา 2 แบบได้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าและสูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ ดังภาพที่ 2-36 ประกอบดังนี้

ก. เส้นสโตกส์ (Stoke Line) เป็นเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์เกิดจากการชนกันระหว่างโฟตอนของคลื่นแสงเลเซอร์กับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้นของระดับพลังงานการสั่น ( $V=0$ ) เป็นผลทำให้โฟตอนมีพลังงานลดลง ส่วนโมเลกุลที่ได้รับพลังงานจากโฟตอนจะอยู่ในสถานะเร้าและกลับลงสู่ระดับพลังงาน  $E_0$  เป็น  $E_{ST}$  เป็นพลังงานของเส้นสโตกส์

$$E_{ST} = h\nu_{R^-} = h\nu_0 - h\nu_1 \quad E_{ST} = h\nu_{R^-} = h\nu_0 - h\nu_1 \quad (2-10)$$

$\Delta E$  จาก  $V=0$  และ  $V=1$  จะได้

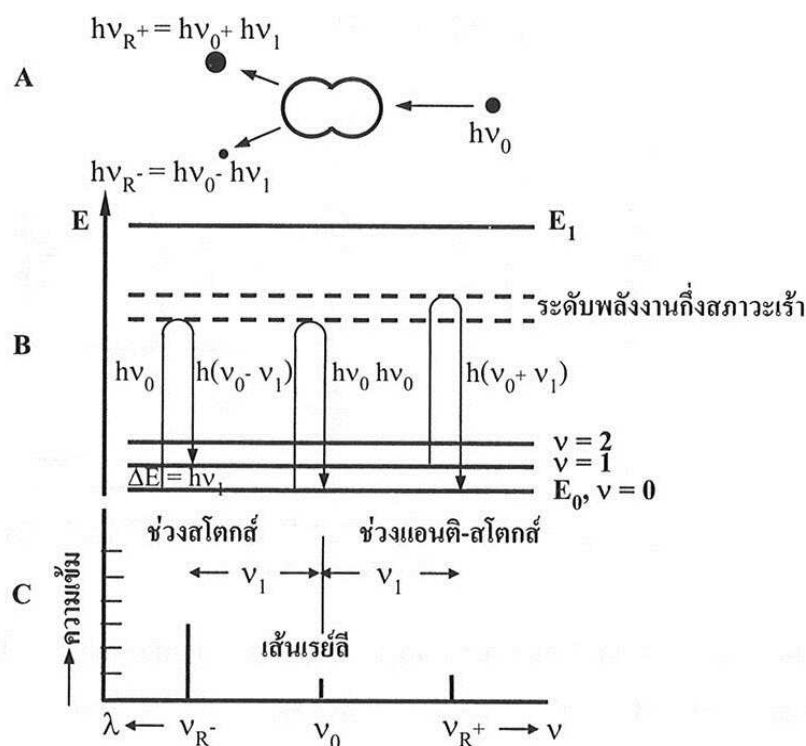
$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu_{R^-} = h\nu_1 \quad \Delta E = h\nu_0 - h\nu_{R^-} = h\nu_1 \quad (2-11)$$

ข. เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-Stoke Line) เป็นสเปกตรัมที่มีความถี่มากกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์เกิดจากการชนกันระหว่างโฟตอนของคลื่นแสงเลเซอร์กับ โมเลกุลที่อยู่ในสภาวะเร้าของระดับพลังงานของการสั่น ( $V=1$ ) ทำให้โฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลคือโมเลกุลกลับลงสู่สภาวะพื้น  $E_0$  และโฟตอนมีพลังงานมากขึ้น ให้  $E_{AST}$  เป็นพลังงานของเส้นแอนติสโตกส์

$$E_{AST} = h\nu_{R^+} = h\nu_0 + h\nu_1 \quad E_{AST} = h\nu_{R^+} = h\nu_0 + h\nu_1 \quad (2-12)$$

$$\Delta E = h\nu_{R^+} - h\nu_0 = h\nu_1 \quad \Delta E = h\nu_{R^+} - h\nu_0 = h\nu_1 \quad (2-13)$$

จากภาพที่ 2-37  $\nu_1$  เป็น Raman shift หรือ Raman frequency เป็นการเลื่อนไปของเลขคลื่นเทียบกับคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้น โมเลกุล ( $\nu_0$ )



ภาพที่ 2-37 ไตอะแกรมของการเกิดการกระเจิงแบบรามาน (นิพนธ์ ตังคณานูรักษ์ และคณะ 2547)

- (A) การชนแบบไม่ยืดหยุ่นของคลื่นแสงกับโมเลกุล
- (B) การเกิดเส้นสโตกส์ การกระเจิงแบบเรย์ลี และเส้นแอนติสโตกส์
- (C) รามานสเปกตรัม

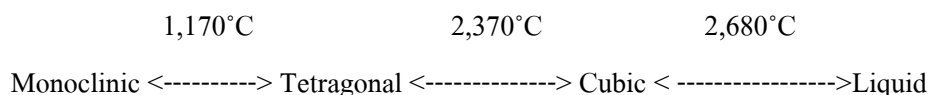
### เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ )

สารประกอบของเซอร์โคเนียม ที่ใช้ในทางเซรามิกส์จะอยู่ในรูปของเซอร์โคเนียมซิลิเกต (Zirconium Silicate) และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconium Dioxide) โดยใช้เป็นวัตถุเติมเพิ่มความทนไฟในเนื้อเซรามิกส์ และใช้เป็นสารที่ให้สีขาว รวมทั้งทำให้เกิดทึบแสงในน้ำเคลือบ (ประจักษ์ สวัสดิ์, 2543)

1. เซอร์โคเนียมซิลิเกต หรือเซอร์คอน (Zircon) มีสูตรเคมีคือ  $ZrSiO_4$  เป็นแร่ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ พบได้ในบริเวณอ่าวชั้นกระได อำเภอนครชัยศรี จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ พบในหินแกรนิต หรือปนอยู่กับเม็ดทราย มีความแข็งมากกว่าหินเขียวหนุมาน คือมีความแข็ง 7 - 8 เมื่อแร่เซอร์คอน ได้รับความร้อนที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส จะสลายตัวช้า ๆ กลายเป็นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแก้ว (ซิลิกอนไดออกไซด์) จึงไม่เหมาะที่จะใช้ทำเนื้อผลิตภัณฑ์เซรามิกส์ แต่สามารถนำไปทำเครื่องประดับที่มีชื่อเรียกว่าเพทาย สมบัติทางฟิสิกส์ของเซอร์โคเนียมซิลิเกต คือมีความถ่วงจำเพาะ 4.2 - 4.6 มีจุดหลอมที่ 1,500 - 1,800 องศาเซลเซียส สามารถนำไปใช้ทำวัตถุทนไฟ และเนื้อเซรามิกส์ชนิดเซอร์คอนพอร์สเลน เนื้อเซรามิกส์พอร์สเลนชนิดทนต่อสารเคมี และทำลูกถ้วยไฟฟ้า แต่ส่วนมากจะนำไปแปรรูปเป็น เซอร์โคเนียมไดออกไซด์

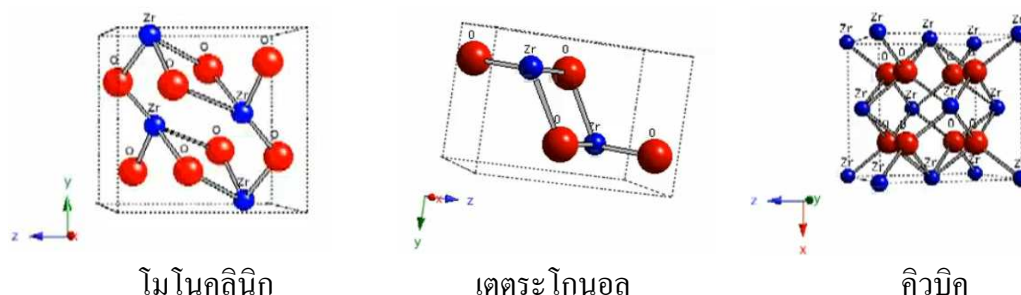
2. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ มีสูตรเคมีคือ  $ZrO_2$  เป็นวัตถุที่ได้จากการแปรรูปเซอร์โคเนียมซิลิเกต โดยใช้กระบวนการทางเคมี จะเป็นวัตถุที่มีสมบัติดีกว่าเซอร์โคเนียมซิลิเกต โดยมีความถ่วงจำเพาะ 5.5 - 5.7 จุดหลอม 2,700 องศาเซลเซียส ซึ่งหากเป็นเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น จุดหลอมก็จะสูงขึ้นด้วย โดยอาจสูงถึง 3,000 องศาเซลเซียส

เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ที่ได้จากการแปรรูปแร่เซอร์คอน จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว หนักไม่มีกลิ่น มีจุดหลอมสูงมากคือประมาณ 2,680 องศาเซลเซียส ในธรรมชาติเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) เมื่อเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จะเปลี่ยนโครงสร้างตามสมการดังนี้คือ (ประจักษ์ สวัสดิ์, 2543)



ในกรณีที่มีซิลิกาผสมอยู่ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์จะเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างที่ 1,460 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนช่วงโมโนคลินิก เป็นเตตระโกนัล (Tetragonal) นี้ มีการขยายตัวทางปริมาตรร้อยละ 3 - 5 ทำให้เนื้อเซรามิกส์ที่ทำจาก เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ อาจเกิดการแตกร้าวเมื่อได้รับความร้อนสูงได้ จึงมีการเติมออกไซด์ของโลหะบางชนิด เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ และ

แคลเซียมออกไซด์ ประมาณร้อยละ 3 - 12 ลงในเนื้อเซรามิกส์ จะช่วยให้โมนอกลิติก เปลี่ยนเป็น โครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Cubic) เมื่อได้รับความร้อน 1,700 องศาเซลเซียส และคงสภาพเป็นคิวบิก อย่างถาวร ไม่กลับเป็นโมนอกลิติกเมื่อเย็นตัว ดังนั้นจึงสามารถใช้แร่เซอร์คอน หลอมกับถ่านโค้ก (Coke) ดินขาว และผงเหล็กที่อุณหภูมิสูง ได้เป็น เนื้อเซรามิกส์เซอร์โคเนีย ที่ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ อยู่ในรูปผลึกคิวบิก



ภาพที่ 2-38 เฟสของเซอร์โคเนียไดออกไซด์ (<http://www.youtube.com/watch?v=CW8VCsBFR-s>)

### ไททาเนียมไดออกไซด์

ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม ที่ถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความเสถียรสูง ไม่เป็นพิษ และราคาถูก มีชื่อทางการค้า คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titaniumdioxide) และไททานีย (Titania) ไททาเนียมเป็นแร่ที่ถูกค้นพบครั้งแรกเมื่อ ค.ศ. 1791 ในเหมืองแร่เหมืองคอร์นวอลล์ ประเทศอังกฤษ โดยนักธรณีวิทยาชื่อ William Gregor ใช้สัญลักษณ์แทนคือ Ti มีเลขอะตอม 22 มีคุณสมบัติแข็งแรง ทนต่อสภาพกัดกร่อนของคลอไรน น้ำทะเล และกรดต่าง ได้ดี ไททาเนียมไดออกไซด์โดยธรรมชาติจะพบน้อยมาก ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแร่อิลเมไนต์ (ilmenite) หรือ ลิโวซีน (leucocene) โดยทำให้บริสุทธิ์ได้โดยวิธี rutile beach sand

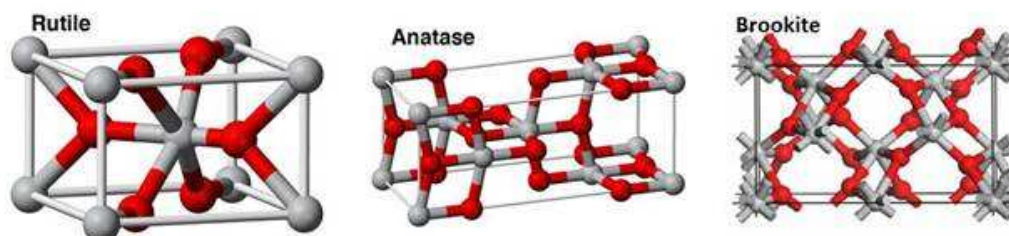
### โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์

โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์เกิดจากอะตอมของไททาเนียมจับกับอะตอมของออกซิเจน ซึ่งการจับกันมีอยู่ด้วยกันหลายลักษณะ เพราะไททาเนียมมีประจุเป็น  $\text{Ti}^0$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  และ  $\text{Ti}^{4+}$  ส่วนออกซิเจนมีประจุเป็น  $\text{O}_2^-$  ทำให้มีโอกาสรวมกันเป็น  $\text{TiO}$  ที่มีโครงสร้างเป็นเฟสเช่นเตอร์คิวบิก (Face Center Cubic, Fcc) ( $\text{TiO}_x$  ( $0.9 \leq x \leq 1.5$ )) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีความแข็งแรงมาก  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  มีโครงสร้างเป็นไตรโกนอล (Trigonal) และ  $\text{TiO}_2$  มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal)

ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีดัชนีหักเหสูง เป็นต้น โครงสร้างเหล่านี้มีการจับตัวกันด้วยพันธะผสมของไอออนิก (Ionic) โควาเลนต์ (Covalent) และพันธะโลหะ (Metallic) ฟิล์มเหล่านี้มีลักษณะที่โปร่งแสง และจากการศึกษาสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามโครงสร้าง นั่นคือเปลี่ยนตามปริมาณออกซิเจนที่ให้ โดยค่อยๆ เปลี่ยนจากสีเหลืองทอง (Golden Yellow) คือ  $\text{TiO}_{1+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) ไปเป็นน้ำตาล (Brown) ไปเป็นสีน้ำเงินเข้ม (Dark Blue) และไปเป็นโปร่งใสไม่มีสี (Transparent) คือ  $\text{TiO}_{1+x}$  ( $0.95 \leq x \leq 1$ ) (Bally, Hones, Sanjines, Schmid, & Levy, 1998)

Jin, Miao, Tanemura, Xu, Tazawa, and Yoshimura (2003) ได้กล่าวถึงไททาเนียมไดออกไซด์ว่าเป็นสารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีความสนใจจากกลุ่มวิจัยทั่วโลกในการศึกษาวิจัยและพัฒนา เนื่องจากเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติทางแสง อาทิ สมบัติการส่งผ่านแสง มีค่าดัชนีหักเหสูง มีเสถียรภาพทางเคมี จากสมบัติต่างๆ ที่โดดเด่นนี้ทำให้มีการนำไททาเนียมไดออกไซด์ไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางทั้งในงานด้านทัศนศาสตร์และการเคลือบเพื่อปกป้องผิว รวมทั้งงานทางด้านเส้นใยแก้วนำแสง ตลอดจนรวมถึงการใช้เคลือบกระจกที่มีสมบัติเป็น Photocatalysts ด้วย และ Zeman and Takabayashi (2002) ได้กล่าวว่า โดยทั่วไปแล้วไททาเนียมไดออกไซด์จะมีอยู่ 3 เฟส ได้แก่ รูไทล์ อนาเทส และบรูไกท์ อนาเทสและรูไทล์มีโครงสร้างผลึก (Crystal Structure) เป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนบรูไกท์มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic)

เฟสของฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ต่างชนิดกันจะมีประโยชน์การใช้งานที่แตกต่างกัน เช่น ฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส จะมีสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาของแสงที่สมบูรณ์จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านเกี่ยวกับการป้องกันสิ่งแวดล้อม เช่น กระจกที่มีสมบัติโฟโตคะตะลิส ส่วนฟิล์มไททาเนียมไดออกไซด์ในเฟสรูไทล์ จะมีความสามารถในการทำอุปกรณ์ที่ใช้ในร่างกาย เช่น ลิ้นหัวใจเทียม เป็นต้น



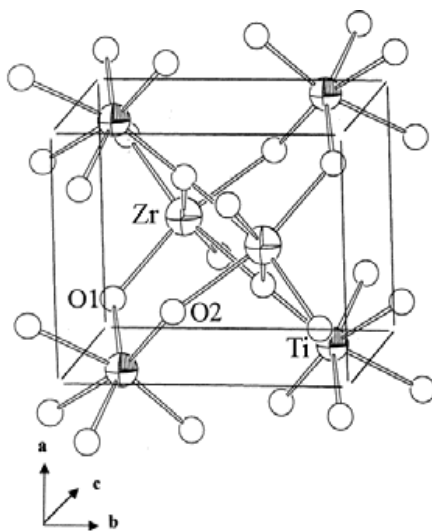
ภาพที่ 2-39 เฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ (Austin & Lim, 2008; Woodley & Catlow, 2009)

### เซอร์โคเนียมไททานเนต

เซอร์โคเนียมไททานเนต ( $ZrTiO_4$ ) มีคุณสมบัติที่น่าสนใจมากมาย เช่น ความต้านทานสูง (High Resistivity) ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกสูง (High Dielectric Constant) วัสดุเหล่านี้มีความหลากหลายมากในการนำมาประยุกต์ใช้ทางเทคโนโลยี เช่น ไมโครเวฟ โทรคมนาคม (เช่น Capacitors, Dielectric Resonators in Filters, and Oscillators) และการประยุกต์ทางการแพทย์

การเตรียมฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  ขึ้นกับปฏิกิริยาของ Solid-State  $TiO_2$  และ  $ZrO_2$  ที่อุณหภูมิสูง (สูงกว่า 1400 องศาเซลเซียส) (Chang, Lin, & Tseng, 1995)  $ZrTiO_4$  เป็นวัสดุที่ใช้ใช้กันอย่างแพร่หลายในฐานะตัวทำปฏิกิริยาไดอิเล็กตริกในการสื่อสารโทรคมนาคม (Moulson & Herbert, 1990)  $ZrTiO_4$  มีความสนใจในวัสดุเหล่านี้เติบโตขึ้นเนื่องจากมีความต้านทานสูง และมีค่าคงตัวไดอิเล็กตริกสูงซึ่งทำให้มีความจุสูง นอกจากนี้เสถียรภาพของอุณหภูมิที่ดีเยี่ยมของสมบัติของไมโครเวฟทำให้วัสดุเหล่านี้เหมาะอย่างยิ่งสำหรับการสร้างเครื่องสะท้อนไดอิเล็กตริกในระบบโทรคมนาคม (Cosentino, Muccillo, & Muccillo, 2003)

$ZrTiO_4$  มีโครงสร้างแบบ Wolframite ( $ABO_4$ ) ซึ่งกลุ่มพื้นที่เป็น P2/a ดังภาพที่ 2-40 แสดงหน่วยเซลล์ของ  $ZrTiO_4$  อะตอมของ Zr, Ti และ O ใน  $ZrTiO_4$  มีตำแหน่ง Wyckoff 2f, 2e และ 4g ตามลำดับ (Harnett & Muller-Buschbaum, 1993)



ภาพที่ 2-40 โครงสร้างแบบแผนของ  $ZrTiO_4$  กับชั้น Wolframite Type

(Zou, Ye, & Arakawa, 2001)

Pattern : 34-415		Radiation = 1.540600				
ZrTiO <sub>4</sub>		2th	i	h	k	l
Zirconium Titanium Oxide <i>Also called: zirconium titanate</i>		24.614	16	0	1	1
		30.443	100	1	1	1
		32.612	13	0	2	0
		35.842	10	2	0	0
		37.312	9	1	2	0
		40.431	3	2	0	1
		41.911	10	1	2	1
		43.781	4	2	1	1
		44.931	1	1	1	2
		49.092	13	2	2	0
		50.472	11	0	2	2
		52.632	13	2	0	2
		53.562	9	0	3	1
		53.843	12	1	2	2
		56.813	6	1	3	1
		60.174	1	0	1	3
		60.794	10	3	1	1
		63.305	11	2	2	2
		65.096	4	3	2	0
		65.996	6	2	3	1
		69.548	1	2	0	3
		70.508	1	3	1	2
		71.199	4	1	4	0
		71.899	1	2	1	3
		74.250	1	1	4	1
		75.441	1	4	0	0
		77.562	1	3	2	2
		78.503	1	4	0	1
		79.504	2	2	4	0
		*79.504	2	0	3	3
		79.844	1	0	0	4
		80.044	1	3	3	1
		80.594	1	0	4	2
		80.764	1	4	1	1
		82.215	1	1	3	3
		83.297	3	1	4	2
		84.627	1	4	2	0
		85.608	1	3	1	3
		87.379	1	4	0	2
		88.930	1	0	2	4
		*88.930	1	3	3	2
		90.312	2	2	3	3
<b>Lattice :</b> Orthorhombic		<b>Mol. weight =</b> 203.12				
<b>S.G. :</b> Pnab (60)		<b>Volume [CD] =</b> 132.69				
<b>a =</b> 5.03580		<b>Dx =</b> 5.084				
<b>b =</b> 5.48740						
<b>c =</b> 4.80180						
<b>a/b =</b> 0.91770		<b>Z =</b> 2				
<b>c/b =</b> 0.87506						
<b>Sample preparation:</b> The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by heating equimolar amounts of Zr O <sub>2</sub> and Ti O <sub>2</sub> at 1500 C for 66 hours. It was then heat-treated at 1500 C for 17 hours and quenched into distilled water.						
<b>Unit cell:</b> The unit cell was determined by Coughanour et al. (1954) and the space group by Newnham (1967).						
<b>Additional pattern:</b> To replace 7-290.						
<b>Color:</b> Light pink						
<b>Data collection flag:</b> Ambient.						
<b>Radiation :</b> CuKα1		<b>Filter :</b> Monochromator crystal				
<b>Lambda :</b> 1.54060		<b>d-sp :</b> Diffractometer				
<b>SS/FOM :</b> F30= 68(0.0108,41)		<b>Internal standard :</b> W				

ภาพที่ 2-41 ข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกเซอร์โคเนียมไททานेट

## การศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ เช่น การนำไฟฟ้าของโลหะ และสารกึ่งตัวนำ

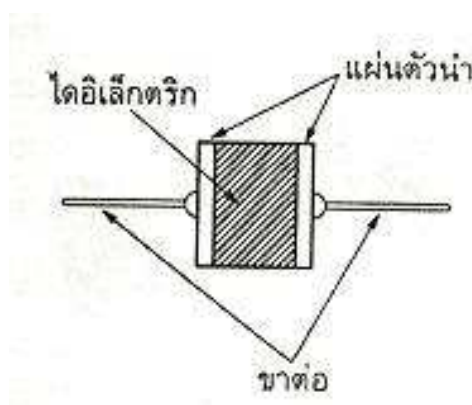
การนำไฟฟ้านำไฟฟ้าส่วนมากจะเป็น โลหะ (Metals) จะทำตัวเป็นตัวนำที่ดีซึ่งจะมีค่าสภาพการนำไฟฟ้า ประมาณ  $10^7$  (W-m)<sup>-1</sup> (<http://electricalproperties.blogspot.com/>)

ฉนวนไฟฟ้าเป็นวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำมาก ๆ ซึ่งมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{-10} - 10^{-20}$  (W-m)<sup>-1</sup>

สารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าอยู่ประมาณ  $10^{-6} - 10^4$  (W-m)<sup>-1</sup>

สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุมีหลายประเภท ในที่นี้จะกล่าวถึง Dielectric Strength, Insulation Resistance, Arc Resistance และ Dielectric Constant

Dielectric strength เป็นปริมาณที่บอกถึงความสามารถของวัสดุในการที่จะเก็บพลังงานไว้ได้ที่ ความต่างศักย์สูง ๆ ซึ่งถูกนิยามไว้เป็น volt ต่อหน่วยความยาว หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าเป็นค่าที่บอกถึง ปริมาณสนามไฟฟ้าสูงสุดที่วัสดุยังคงรักษาความเป็นฉนวนไว้ได้



ภาพที่ 2-42 รูปโครงสร้างภายในของตัวเก็บประจุ (<http://electricalproperties.blogspot.com/>)

ชนิดของสารที่ใช้ทำไดอิเล็กตริกก็มีผลต่อค่าความจุเช่นกัน โดยที่สารต่างชนิดกันก็จะมีค่าความนำสนามไฟฟ้า ต่างกันไป โดยที่ค่าความนำสนามไฟฟ้าสัมพัทธ์ (Relative Permittivity) ซึ่งรู้จักกันในนามของค่าคงที่ของไดอิเล็กตริกใน ตารางที่ 2-4 จะแสดงถึงค่าคงที่ของไดอิเล็กตริกของสารชนิดต่าง ๆ ที่เราทราบมาว่าถ้าเลือกใช้สารที่มีค่าคงที่ของไดอิเล็กตริก มาก ค่าความจุของตัวเก็บประจุนั้นก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามก็มีความจริงที่ต้องคำนึงถึง นั่นคือการเลือกสารที่ใช้ทำไดอิเล็กตริกนั้นไม่ได้ขึ้นอยู่กับเฉพาะค่าคงที่ของไดอิเล็กตริกอย่างเดียวเท่านั้น แต่ยังต้องคำนึงถึงค่าความทนทานของไดอิเล็กตริก (Dielectric Strength) ด้วย

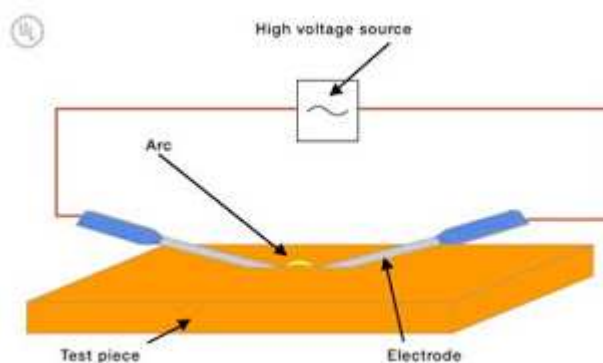


Insulation Resistance คือ วัสดุที่มีคุณสมบัติในการกีดกันหรือขัดขวางการไหลของกระแสไฟฟ้า หรือวัสดุ ที่กระแสไฟฟ้าไม่สามารถไหลผ่านได้

วัสดุฉนวนไฟฟ้า ฉนวนคือวัสดุที่มีคุณสมบัติในการกีดกันหรือขัดขวางการไหลของกระแสไฟฟ้าหรือวัสดุที่กระแสไฟฟ้าไม่สามารถไหลผ่านได้ ได้แก่ ยาง ไฟเบอร์ พลาสติก ฯลฯ ฉนวนจะต้องสามารถป้องกันตัวนำไฟฟ้าจากความร้อนหรือของเหลวที่สามารถกัดกร่อนตัวนำไฟฟ้า และสามารถกันน้ำได้ดี ฉนวนที่ใช้หุ้มตัวนำไฟฟ้าต้องมีความต้านทานสูง ต้องไม่ถูกกรดหรือด่างกัดกร่อนได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 0 ถึง 200 องศาฟาเรนไฮต์ และต้องไม่ดูดความชื้นในอากาศ ฉนวนที่ใช้หุ้มตัวนำไฟฟ้ามีอยู่หลายชนิด ได้แก่ แร่ใยหิน ยางทนความร้อน

Insulation Resistance test เป็นการทดสอบค่าความเป็นฉนวนในสายเคเบิล, มอเตอร์ไฟฟ้า, Heater รวมถึงอุปกรณ์ ไฟฟ้าอื่น ๆ ในสายเคเบิลหรืออุปกรณ์ไฟฟ้าเราสามารถทดสอบค่าความเป็นฉนวนได้โดยตรวจสอบจากขดลวด ภายในว่าสามารถทนแรงดันไฟฟ้าในระดับมาตรฐานที่กำหนดไว้ได้หรือไม่

Arc Resistance คือความต้านทานการอาร์ค อาร์คเป็นฉนวนต้านทานไฟฟ้า เมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าเป็นจำนวนมาก ความต้านทานไฟฟ้ก็จะลดลง จนไม่สามารถต้านทานไฟฟ้าได้ ในกรณีฟ้าผ่าและไฟฟ้าลัดวงจรก็ถือว่าเป็นการเกิดอาร์ค หรือ กระแสไฟฟ้ามาก ๆ จะส่งผลให้เกิดความร้อน



ภาพที่ 2-43 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความมีขั้วของวัสดุ ที่อุณหภูมิใด ๆ (<http://electricalproperties.blogspot.com/>)

### วัสดุไดอิเล็กตริก

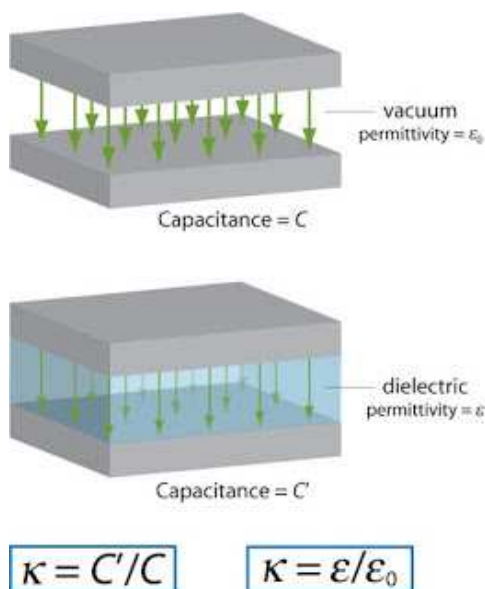
วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงจัดเป็นวัสดุไดอิเล็กตริก มีความเป็นขั้วสูง สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าไว้ได้ จึงเป็น ตัวนำไฟฟ้าที่ไม่ดี หรือเป็นฉนวนไฟฟ้า

### การทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

ทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุใด ๆ ทำโดยนำวัสดุนั้นไปวางไว้ในสนามไฟฟ้า กระแสสลับ วัสดุใดที่มีค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกสูงจะกักเก็บพลังงานไฟฟ้าได้มาก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง จะกักเก็บพลังงาน ไฟฟ้าได้มาก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุมีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของวัสดุ ต่อค่าความจุไฟฟ้าของสุญญากาศ

(<http://electricalproperties.blogspot.com/>)

ตัวเก็บประจุ (Capacitor) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการเก็บประจุ (Charge) และสามารถคายประจุ (Discharge) ได้โดยนำสารตัวนำ 2 ชั้นมาวางในลักษณะขนานใกล้ ๆ กัน แต่ไม่ได้ต่อกัน ระหว่างตัวนำทั้งสองจะถูกกั้นด้วยฉนวนที่เรียกว่าไดอิเล็กตริก (Dielectric) ซึ่งไดอิเล็กตริกนี้อาจจะเป็นอากาศ, ไม้ก้ำ, พลาสติก, เซรามิกหรือสารที่มีสภาพคล้ายฉนวนอื่น ๆ เป็นต้น โครงสร้างและสัญลักษณ์ ของตัวเก็บประจุแสดงภาพที่ 2-44



ภาพที่ 2-44 แสดงรูปร่าง โครงสร้างและสัญลักษณ์ของตัวเก็บประจุ

(<http://electricalproperties.blogspot.com/>)

### ปัจจัยที่มีผลต่อค่าการเก็บประจุ

ค่าความจุของตัวเก็บประจุจะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับตัวแปร 3 ประการคือ

1. พื้นที่หน้าตัดของสารตัวนำที่เป็นแผ่นเพลท เขียนแทนด้วยอักษร  $A$  ถ้าพื้นที่หน้าตัดมากแสดงว่าสามารถเก็บประจุได้มาก ถ้าพื้นที่หน้าตัดน้อยแสดงว่าเก็บประจุได้น้อย เพราะฉะนั้นจะเห็นได้ว่าในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ทั่วไปนั้น จะประกอบไปด้วยตัวเก็บประจุขนาดเล็กและขนาดใหญ่จำนวนมาก ตัวเก็บประจุที่มีขนาดใหญ่จะเก็บประจุได้มากเพราะมีพื้นที่หน้าตัดมากนั่นเอง
2. ระยะห่างระหว่างแผ่นเพลททั้งสอง เขียนแทนด้วยอักษร  $d$  ถ้าอยู่ในตำแหน่งที่ใกล้กัน ความจุจะมีค่ามาก ถ้าอยู่ในตำแหน่งที่ไกลกันความจุจะมีค่าน้อย
3. ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ค่าคงที่ของไดอิเล็กตริก เป็นค่าที่ใช้แสดงถึงความสามารถในการที่จะทำให้เกิดเส้นแรงแม่เหล็กขึ้น เมื่อนำวัสดุต่างชนิดกันมาทำเป็นฉนวนคั่นระหว่างแผ่นเพลท ค่าคงที่ของไดอิเล็กตริกแต่ละตัว จะแตกต่างกันออกไป ดังนั้นตัวเก็บประจุที่ใช้ไดอิเล็กตริกต่างกัน ถึงแม้จะมีขนาดเท่ากัน ค่าความจุและอัตราทนแรงดันอาจแตกต่างกันออกไป สุญญากาศเป็นไดอิเล็กตริกที่มีประสิทธิภาพน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับวัสดุชนิดอื่น การจ่ายแรงเคลื่อนไฟฟ้ามากเกินไปก็อาจทำให้ไดอิเล็กตริกสูญเสียสภาพ จากฉนวนกลายเป็นตัวนำได้

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2-12)$$

เมื่อ  $C$  ค่าความจุไฟฟ้า,  $A$  พื้นที่หน้าตัดของฟิล์ม  $\text{m}^2$ ,  $d$  ความหนาของฟิล์ม  
 $\epsilon_r$  ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของฟิล์มบางเซอรัโคเนียมไททานเนต  
 $\epsilon_0$  ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสุญญากาศมีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

ตารางที่ 2-3 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุชนิดต่าง ๆ (ชานินทร์ ปัจจุโส, 2555)

วัสดุ	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	วัสดุ	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
สุญญากาศ	1	ไมก้า	5.5
อากาศ	1.0006	ไมล่า	3
เซรามิก	30-7500	น้ำมัน	4

### การนำไฟฟ้าของวัสดุ

สมบัติที่สำคัญทางไฟฟ้าระดับมาโครของวัสดุอย่างหนึ่ง คือ การนำไฟฟ้า โดยทั่วไปนิยมพิจารณาในเทอมของสภาพนาไฟฟ้า (Electrical Conductivity) หรือสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistivity) จากสมบัติดังกล่าวจะสามารถแยกวัสดุออกเป็นกลุ่ม ๆ คือกลุ่มที่ไม่นำไฟฟ้า หรือ ฉนวน (Insulators) เช่น ควอทซ์ พลาสติก แก้ว กระจก ฯลฯ สำหรับกลุ่มที่นำไฟฟ้าได้ดี หรือ กลุ่มตัวนำ (Conductors) ได้แก่ โลหะชนิดต่างๆ วัสดุทั้งสองกลุ่มนี้ถูกนำไปใช้ประโยชน์ทางไฟฟ้าทั่ว ๆ ไปภายในบ้านจนเป็นที่คุ้นเคยในบทบาทหน้าที่ของตัวนำหรือฉนวน เช่น ทองแดงใช้เป็นสายไฟฟ้าตัวนำ

ตารางที่ 2.4 สภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุไดอิเล็กทริกบางชนิด ที่อุณหภูมิห้อง

วัสดุ	สภาพต้านทานไฟฟ้า $\Omega \cdot m$
ซิลิกา	$> 10^{18}$
แก้วบอโรซิลิเกต (Borosilicate Glass)	$10^{13}$
ไม้อบแห้ง	$10^{14} - 10^{16}$
อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide)	$10^{12} - 10^{13}$
เพชร (ธรรมชาติ)	$10 - 10^{14}$

(นรินทร์ สิริกุลรัตน์, 2554)

จากตารางที่ 2-4 สภาพต้านทานของกลุ่มฉนวนมีค่าสูงมาก เช่น ควอทซ์ มีค่าสูงถึง  $10^{17}$  โอห์ม เมตร โลหะที่เป็นตัวนำที่ดีที่สุด คือ เงินมีค่าสภาพต้านทานเป็น  $1.58 \times 10^{-8}$  โอห์ม เมตร และในตัวนำยิ่งยวดเป็นตัวนำที่นำได้อย่างสมบูรณ์ โดยมีสภาพต้านทานเป็นศูนย์โอห์ม เมตร ส่วนสภาพต้านทานของสารกึ่งตัวนำมีค่าอยู่ระหว่างวัสดุที่เป็นฉนวนและวัสดุที่เป็นตัวนำ

สารกึ่งตัวนำชนิดต่าง ๆ ที่กล่าวมา มีสมบัติและการนำไฟฟ้าแตกต่างกันที่สำคัญ เช่น ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy Gap;  $E_g$ ) สภาพเคลื่อนที่ได้ (Mobility) ของประจุพาหะเป็นต้น ธรรมชาติและความซับซ้อนของพันธะของอะตอมและโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำเหล่านี้มีผลต่อสมบัติและการนำไฟฟ้า ในสารกึ่งตัวนำที่เป็นธาตุเดี่ยว เช่น เจอร์มาเนียม และซิลิกอนมีการศึกษาวิจัยมาเป็นเวลานานจนสมบัติด้านต่าง ๆ ของสารกึ่งตัวนำนี้เป็นที่เข้าใจเป็นอย่างดี

การนำไฟฟ้าอาจวัดอยู่ในรูปค่า สภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical Resistivity, ) สารกึ่งตัวนำ และตัวนำยิ่งยวด ที่อุณหภูมิต่าง ๆ สำหรับการจำแนกประเภทสารกึ่งตัวนำเพื่อการประยุกต์ด้านต่าง ๆ เช่น สิ่งประดิษฐ์กลุ่มไดโอด ทรานซิสเตอร์ ไอซี เพื่อประยุกต์ทางแสง ไฟฟ้า ทางความร้อน ไฟฟ้า ฯลฯ สามารถดูรายละเอียดเพิ่มเติมในหนังสือ โพลีเมทฟิสิกส์ (ดุสิต เครื่องงาม, 2535)

### ทฤษฎีแถบพลังงาน

จากกลศาสตร์ควอนตัม ทำให้ทราบว่าพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุเป็นปริมาณควอนตัมหรือมีค่าไม่ต่อเนื่องหรือมีค่าที่เป็นไปได้เป็นช่วง ๆ แตกต่างกันไปตามชนิดของธาตุ นอกจากนี้อิเล็กตรอนในอะตอมจะไม่อยู่ที่ใดที่หนึ่งเป็นการเฉพาะ การจะพบอิเล็กตรอนนอกได้จากความหนาแน่นโอกาสที่จะพบ (Probability Density;  $Pr$ ) สำหรับอะตอมเดี่ยวที่สถานะพลังงานอิเล็กตรอนต่ำสุด ความหนาแน่นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมีค่าสูงสุดจุดหนึ่ง ถ้ามีอะตอมตั้งแต่สองอะตอมเข้าใกล้กันมากขึ้น พลังค์ชั้นคลื่นของอะตอมทั้งสองจะเริ่มซ้อนทับกัน หรือกล่าวได้ว่ากราฟแสดงความหนาแน่นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนของอะตอมทั้งสองซ้อนทับกัน หมายความว่าอะตอมทั้งสองมีอันตรกิริยาต่อกันซึ่งผลให้ระดับพลังงานอิเล็กตรอนซึ่งเป็นปริมาณควอนตัมค่าเดียวสำหรับอะตอมเดี่ยวแยกออกมาเป็นหลายระดับ เนื่องจากตำแหน่งซ้อนทับกันของ พลังค์ชั้นคลื่นมีโอกาสพบอิเล็กตรอนได้มากกว่าหนึ่ง ซึ่งตามหลักการกีดกันเพาลี (Pauli Exclusion Principle) อิเล็กตรอนสองตัวจะมีเลขควอนตัมเดียวกันไม่ได้ การแยกออกของระดับพลังงานเป็นระดับจะทำให้อิเล็กตรอนในช่วงซ้อนทับกันมีสถานะควอนตัมที่แตกต่างกัน กรณีที่อะตอมของผลึกประกอบด้วยอิเล็กตรอนในอะตอมมีระดับพลังงานถึง  $n=3$  เมื่ออะตอมอยู่ห่างกันและไม่มีอันตรกิริยาต่อกันอิเล็กตรอนจะมีพลังงานที่แตกต่างกัน เมื่ออะตอมเข้ามาใกล้ระดับพลังงานในชั้นนอกสุด ( $n=3$ ) จะแยก ออกเป็นระดับชั้นพลังงานเล็ก ๆ หลายชั้นเรียกว่าแถบพลังงาน (energy band) เมื่อ อะตอมเข้าใกล้กันมากขึ้นระดับพลังงานชั้นถัดไป ( $n=2$ ) จากด้านบนก็จะแยก ออกเป็นระดับชั้นพลังงานเล็ก ๆ เช่นเดียวกัน สำหรับระดับชั้นใน ( $n=1$ ) ก็สามารถ แยกออกเป็นระดับชั้นพลังงานเล็ก เมื่ออะตอมเข้ามาอยู่ใกล้กันมากยิ่งขึ้น (นรินทร์ สิริกุลรัตน์, 2554)

เมื่อระยะระหว่างอะตอมใกล้กันมากขึ้น ๆ ระดับพลังงานแยกออกเป็น แถบพลังงานจนเกิดการซ้อนทับกันรวมกันเป็นช่วงหรือแถบพลังงานเดียวกัน และ จะแยกออกเป็นแถบพลังงานที่แสดงช่วงที่อิเล็กตรอนอยู่ได้ (Allowed Energy Bands) และช่วงหรือแถบต้องห้าม หรือ แถบพลังงานที่อิเล็กตรอนอยู่ไม่ได้ (Forbidden Energy Bands) ลักษณะการเกิดแถบพลังงานนี้เรียกว่า ทฤษฎีแถบพลังงาน (Energy Band Theory) ซึ่งจะได้พิจารณาในรายละเอียดต่อไป

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Thammapreecha et al. (2017) พิล์มบาง  $ZrTiO_4$  เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน สเปคโตรสโกปี โดยไม่ต้องให้ความร้อน โดยงานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้าง ลักษณะพื้นผิว ความหนา สมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้า เมื่อกระแสไฟฟ้าสูงกว่า 2.0 A โดยไม่ทำให้ความร้อน พิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (111) ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มอยู่ระหว่าง 2.01 ถึง 2.23 (ที่ความยาวคลื่น 650 นาโนเมตร) ค่าความหนาแน่นของการบรรจุอะตอมอยู่ระหว่าง 0.85 ถึง 0.96 จากการศึกษาพบว่าค่าดัชนีหักเหของแสงขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของบรรจุภัณฑ์ ความเป็นฉนวนคงที่สูงจะลดลงจาก 74.3 เป็น 43.3 เมื่อมีกระแสไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสูงกว่างานวิจัยอื่น ๆ

Zhao et al. (2008) เตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ด้วยวิธี อาร์เอฟ รีแอคทีฟ สเปคโตรสโกปี ภายใต้เงื่อนไขไบแอสต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิขณะเคลือบ และกระบวนการอบอ่อนภายหลังการเคลือบต่อ โครงสร้างและสมบัติทางแสงของฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ จากการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นซิลิกอนมีโครงสร้างผลึกแบบ โมโนคลินิก ระบาย (111) ที่มีความเป็นผลึกสูง ภายใต้เงื่อนไขไบแอส สเปคโตรสโกปี และอุณหภูมิวัดตรงรับสูง ในทางตรงกันข้าม พบโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล บนกระจกภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน และพบว่าเส้นโค้งการกระจายค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเพิ่มขึ้นภายหลังการอบอ่อน โดยเฉพาะฟิล์มที่เคลือบที่ไบแอสสูง ๆ ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ เพิ่มขึ้นเป็น 2.17 (550 nm) ที่ไบแอสที่เหมาะสม ในขณะที่ค่าแถบพลังงานลดลงเป็น 5.65 eV

Pamu, Sudheendran, Ghanashyam Krishna, James Raju, and Bhatnagar Anil (2009) ศึกษาผลึกระดับนาโนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ ที่เคลือบบนแก้วบอโรซิลิเกต (Borosilicate Glass) ด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน สเปคโตรสโกปี โดยให้ความร้อน จากการศึกษาได้แสดงถึงความเป็นไปได้ของการปลูกฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ใน ดีซี พลาสมาของแก๊สออกซิเจน 100% ฟิล์มที่ได้มีความหนาเท่ากับ 500 nm ฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่เคลือบด้วยเปอร์เซ็นต์ของแก๊สออกซิเจน 40%, 60% และ 80% และให้อุณหภูมิสูง ๆ พบเฟสมากกว่าหนึ่งเฟส ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ของแก๊สออกซิเจนที่ต่ำสุดและสูงสุด มีเพียงเฟส โมโนคลินิก ค่าดัชนีหักเหสูงสุดมีค่าเท่ากับ 1.85 เมื่อเทียบกับเปอร์เซ็นต์ของแก๊สออกซิเจน ขนาดผลึกของฟิล์มมีค่าอยู่ในช่วง 11-25 nm โดยคำนวณจากเทคนิค XRD ขนาดเกรนมีค่าอยู่ในช่วง 38-45 nm ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกของฟิล์มวัดด้วยคลื่นความถี่ไมโครเวฟ (8-12 GHz) มีค่าอยู่ในช่วง 13-19.2

Mozafari et al. (2013) ในงานนี้การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट ด้วยวิธีโซลเจล ผลจากการศึกษาพบว่าฟิล์มที่ได้สม่ำเสมอและชั้นฟิล์มบางหลายชั้นที่สมบูรณ์ ซึ่งเป็นการเตรียมที่ประสบความสำเร็จ การเพิ่มประสิทธิภาพกระบวนการต่าง ๆ และการประยุกต์ของ Carboxymethyl Cellulose เป็นการกระจายตัว นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มหลายชั้นเพิ่มขึ้น แต่ไม่เป็นเส้นแม่เพิ่มจำนวนชั้นฟิล์ม การเคลือบแบบ Nanocomposite เป็นการเคลือบแบบใหม่ เป็นองค์ประกอบที่ออกฤทธิ์ทางชีวภาพ องค์ประกอบเนื้อยาคาดว่าไม่เพียงแต่จะเพิ่มฤทธิ์ทางชีวภาพ และการเข้ากันกับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต แต่ยังช่วยป้องกันการสึกหรอและกัดกร่อนของผิวของรากฟันเทียมที่เป็นโลหะ

Pamua, Sudheendran, Ghanashyam Krishna, and James Raju (2010) เตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ขนาดผลึกอยู่ในช่วง 13.2-28.6 nm ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและสูญเสียไดอิเล็กตริกฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  วัดในช่วงความถี่ 100 Hz-15 MHz มีค่าอยู่ในช่วง 37-46.5 และ 0.007-0.03 ตามลำดับ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเร็วไหลเป็น  $9.03 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  ที่ 10mV/m สำหรับฟิล์มที่เคลือบที่ 40% OMP

Kim et al. (2004) ได้เตรียมฟิล์มเซอร์โคเนียม ไททานेट ( $ZrTiO_4$ ) บน Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol Gel) และได้ให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ และศึกษาลักษณะพื้นผิว โครงสร้าง และสมบัติทางไฟฟ้า โดยเฟสของ  $ZrTiO_4$  จะเกิดเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 650°C ที่เวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิที่เฟามาก โครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม  $ZrTiO_4$  ที่ได้มีความเป็นผลึกที่ดี ขนาดเกรนมีขนาดน้อยกว่า 70 nm และพื้นผิวของฟิล์มเรียบ มีค่าความหยาบผิวเท่ากับ 22.4 nm สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและการสูญเสียไดอิเล็กตริกของฟิล์ม  $ZrTiO_4$  เท่ากับ 38 และ 0.006 ตามลำดับ ที่ความหนา 450 nm ให้ความร้อนที่ 900°C ที่เวลา 2 ชั่วโมง

Sanchez-Gonzalez, Diaz-Parralejo, Ortiz, and Guiberteau (2006) ศึกษาวิธีการคำนวณหาค่าคงที่ทางแสงจากข้อมูลค่าการส่งผ่านแสงด้วยวิธี Swanepoel โดยสนใจค่าดัชนีหักเห (Refractive index ;  $n$ ) ความหนา (Thickness ;  $d$ ) ดัชนีการดูดกลืน (Absorption index ;  $\alpha$ ) และสัมประสิทธิ์การดับสูญ (Extinction coefficient ;  $k$ ) ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์ที่โคปด้วยอิตเทรียมออกไซด์ ( $Y_2O_3$ ) 3 mol % (Vtria stabilized zirconia; 3YSZ) ซึ่งมีโครงสร้างระดับนาโนฟิล์มเซอร์โคเนียมออกไซด์เตรียมด้วยวิธีโซลเจลและเคลือบแบบจุ่ม (Dipping) บนแก้วโซดาไลม์ (Soda-lime glass) และใช้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนในการคำนวณหาค่าแถบพลังงานของฟิล์ม จากผลการศึกษาพบว่าค่าดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้น ลดลง และคงที่เมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น ขณะที่สัมประสิทธิ์การดูดกลืน และสัมประสิทธิ์การดับสูญมีค่าลดลงจนถึงศูนย์ ฟิล์มบาง 3YSZ มีค่า

แถบพลังงานเท่ากับ 4.6 eV ผลที่ได้ทั้งหมดสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่เป็นฟิล์มบางเหมือนกัน และเสนอว่าวิธี Swanepoel มีความสำคัญในการหาลักษณะเฉพาะทางแสงของฟิล์มบางเซรามิกส์

Manificier, Gasiot, and Fillard (1976) เสนอวิธีการคำนวณหาค่าคงที่ทางแสงและความหนาจากรูปแบบริ้วการแทรกสอด (Interference Fringe Pattern) ของสเปกตรัมการส่งผ่านของฟิล์มบางไดอิเล็กทริกที่มีความใส ซึ่งเคลือบอยู่บนวัสดุรองรับที่ไม่มีการดูดกลืน (Non-Absorbing) ประเด็นสำคัญที่น่าสนใจของวิธีการหาค่าคงที่ทางแสงของฟิล์มบางที่เสนอนี้คือ เป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน สามารถหาได้โดยตรงและแม่นยำเหมือนกับวิธี Iteration

Swanepoel (1983) ศึกษาค่าคงที่ทางแสงและความหนาของฟิล์มจากริ้วการแทรกสอดของสเปกตรัมการส่งผ่านเมื่อความหนาของฟิล์มและความยาวคลื่นมีขนาดเท่ากัน ค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มจะเป็นฟังก์ชันของดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ ความหนา และดัชนีหักเหของวัสดุรองรับ



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้จะนำเสนอวิธีดำเนินการวิจัยของคุษฎีนิพนธ์ ซึ่งประกอบด้วย กรอบแนวคิดของการวิจัย แนวทางการศึกษา อุปกรณ์และเครื่องมือ แนวทางและขั้นตอนในการทดลอง

#### กรอบแนวคิดของงานวิจัย

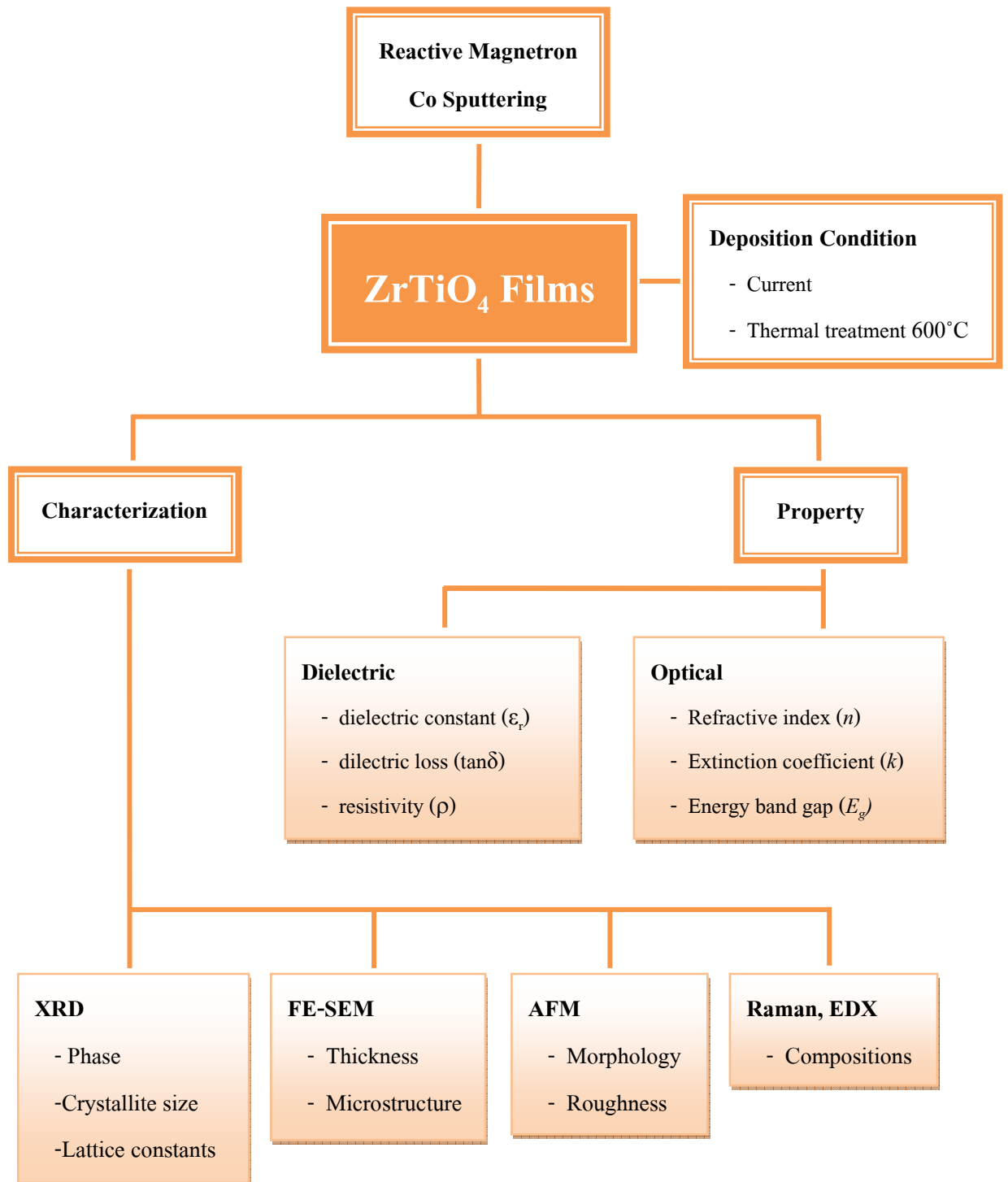
ผู้วิจัยแบ่งการดำเนินงานของคุษฎีนิพนธ์นี้เป็น 3 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต (2) ศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ (3) การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง ซึ่งสรุปได้ดังนี้

1. การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต นั้นเริ่มจากศึกษาอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเคลือบ ตัวแปรและขั้นตอนการเคลือบ ซึ่งคุษฎีนิพนธ์นี้ใช้การเคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟแมกนีตรอนโคสเปคเตอริง จากนั้นจึงทดลองเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต โดยแปรค่าการเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) และการเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

2. การศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต สำหรับขั้นตอนนี้ผู้วิจัยจะนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, AFM, FE-SEM, Raman Spectroscopy และ EDX

3. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อหาค่าคงตัวของไดอิเล็กตริก การสูญเสียไดอิเล็กตริก และสภาพต้านทานไฟฟ้า และสมบัติทางแสงเพื่อคำนวณหาค่าดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ และแถบพลังงาน จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง

สุดท้ายเป็นการอธิบายผลของการเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) และการเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C ต่อโครงสร้าง ลักษณะพื้นผิว ความหนา สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต เพื่อเปรียบเทียบการเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) กับการเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C



ภาพที่ 3-1 กรอบแนวความคิดของการวิจัย

## เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะแบ่งเป็น 3 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบาง เซอร์โคเนียมไททานเนต และ (2) การหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ (3) การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

### 1. การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

1.1 เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ เครื่องเคลือบที่ใช้ในการวิจัยสร้างขึ้นโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

#### 1.2 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

1.2.1 เป้าสารเคลือบเป็นเป้าเซอร์โคเนียม มีความบริสุทธิ์ 99.97 % และ เป้าไทเทเนียม มีความบริสุทธิ์ 99.97 %

1.2.2 วัสดุรองรับ (Substrate) มี 3 ชนิดคือ

- กระจกสไลด์ใช้เพื่อศึกษาลักษณะสีของฟิล์ม และวิเคราะห์สมบัติทางแสง
- แผ่นสแตนเลสใช้เพื่อศึกษาลักษณะสีของฟิล์ม และวิเคราะห์สมบัติทาง

ไฟฟ้า

- แผ่นซิลิกอนใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ

และลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

1.2.3 แก๊ส (Gas) ประกอบด้วยแก๊ส 2 ชนิดคือ

- แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์ 99.999% เป็นแก๊สสปัตเตอร์
- แก๊สออกซิเจนความบริสุทธิ์ 99.98% เป็นแก๊สไปฏิกิริยา

### 2. การหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมออกไซด์

2.1 X-Ray Diffractometer สำหรับศึกษาโครงสร้างผลึก งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-Ray Diffractometer ของคณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

2.2 Atomic Force Microscope สำหรับศึกษาลักษณะพื้นผิว งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Atomic Force Microscope ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ

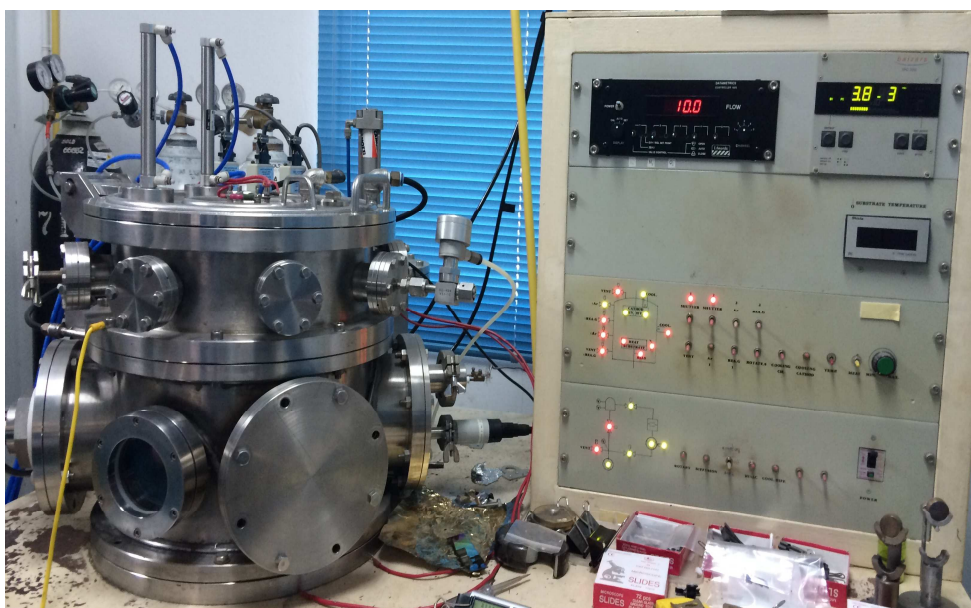
2.3 Scanning Electron Microscope สำหรับศึกษาความหนา ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์ม ใช้เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) และ เครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) ของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

2.4 Raman Spectroscopy สำหรับศึกษาองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์ม ใช้เครื่อง Raman spectroscopy ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ

### 3. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซออร์โคเนียมไททานต

3.1 ค่าคงตัวของไดอิเล็กตริก การสูญเสียไดอิเล็กตริก และสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเครื่อง Probe Station และ Precision Parametric Analyzer รุ่น Agilent 4294A. ของห้องปฏิบัติการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Properties Measurement Laboratory) M 322 ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ โดยวัดค่าความจุไฟฟ้า

3.2 Spectrophotometer สำหรับวัดค่าการส่งผ่านแสงในช่วง 200-2500 nm งานวิจัยนี้ จะใช้เครื่อง Spectrophotometer รุ่น Shimadzu UV-3600 (A, %T, %R measurements in the range of 200 - 3600 nm) ของศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม โดยคำนวณหาค่าดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ และแถบพลังงานของฟิล์มบางเซออร์โคเนียมออกไซด์ จากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง



ภาพที่ 3-2 เครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน โคสปีดเตอริงที่ใช้ในงานวิจัย จากห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา



ภาพที่ 3-3 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD KMUTT) จากคณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี



ภาพที่ 3-4 เครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM และเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) จากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (ที่มา : <http://tmecl.nectec.or.th/services/detail/id/e319fb147f550d8b9e473deecb3884db/lang/th>)



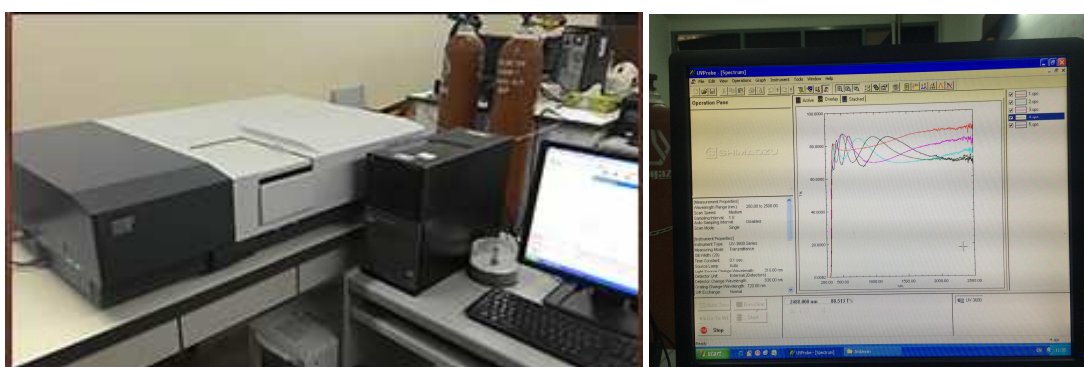
ภาพที่ 3-5 เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM) จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ



ภาพที่ 3-6 เครื่องรามันสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy) จากศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ  
 (<http://www.manager.co.th/Science/ViewNews.aspx?NewsID=9500000124432>)



ภาพที่ 3-7 เครื่อง Precision Parametric Analyzer จากห้องปฏิบัติการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Properties Measurement Laboratory) M 322 ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ



ภาพที่ 3-8 เครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer (A, %T, %R measurements in the range of 200 - 3600 nm) (Shimadzu UV-3600) จากศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ([http://dept.npru.ac.th/cegm/index.php?6a992d5529f459a44fee58c733255e86&lnotype=editor\\_top&stm\\_id=1568](http://dept.npru.ac.th/cegm/index.php?6a992d5529f459a44fee58c733255e86&lnotype=editor_top&stm_id=1568))

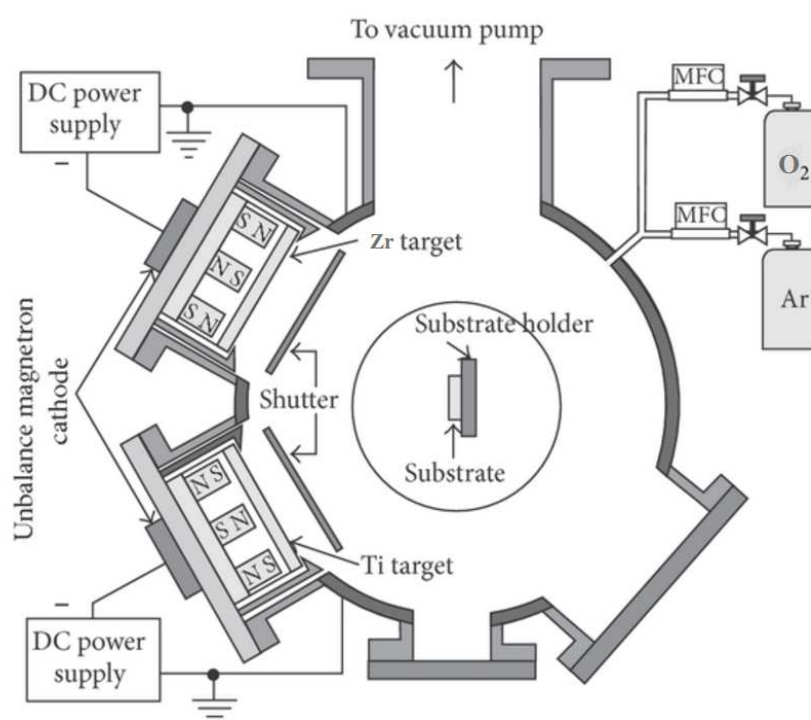
### เครื่องเคลือบฟิล์มบางระบบรีแอกตีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง

การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนียมในสูญญากาศนี้เตรียมจากเครื่องเคลือบในสูญญากาศระบบรีแอกตีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริง (ภาพที่ 3-9) ซึ่งเป็นกระบวนการภายใต้สภาวะสูญญากาศ ดังนั้นเพื่อให้ฟิล์มบางที่ได้มีคุณภาพและสมบัติตามที่ต้องการ จะต้องลดความดันภายในภาชนะสูญญากาศให้อยู่ในระดับ  $10^{-5}$  mbar ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบระบบ

สปีดเตอริงในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนของระบบสุญญากาศ (Vacuum System) และ ส่วนของระบบเคลือบ (Coating System) รายละเอียดดังนี้

1. ส่วนระบบสุญญากาศ ประกอบด้วย ห้องเคลือบทรงกระบอกทำจาก สแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 310.0 mm สูง 370.0 mm ระบบเครื่องสูบลสุญญากาศประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบ แพร้อไบเบบระบายความร้อนด้วยน้ำและมีเครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบลทำย การวัดความดันภายในภาชนะสุญญากาศใช้มาตรวัดความดันของ Balzers รุ่น TPG300 โดยใช้หัววัดแบบพิรานีรุ่น TPR010 และหัววัดแบบเพนนิ่งรุ่น IKR050

2. ส่วนของระบบเคลือบ เป็นส่วนเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตประกอบด้วย แมกนีตรอนคาโทด 2 หัว ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 inch ระบายความร้อนด้วยน้ำติดตั้งเป้า เซอร์โคเนียม (99.97%) และไทเทเนียม (99.97%) ที่คาโทด พร้อมภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ใช้แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์สูง (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอร์ ใช้แก๊สออกซิเจนความบริสุทธิ์สูง (99.98%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา สำหรับการจ่ายแก๊สอาร์กอนและแก๊สออกซิเจนในกระบวนการเคลือบจะควบคุมด้วย Mass Flow Controller ของ MKS type247D



ภาพที่ 3-9 โดอะแกรมของเครื่องเคลือบสุญญากาศระบบรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอน โคสปีดเตอริง (สุรสิงห์ ไชยคุณ, นิรันดร์ วิทิตอนันต์ และอดิศร บุรณวงศ์, 2557)



## การสร้างสถานะสุญญากาศ

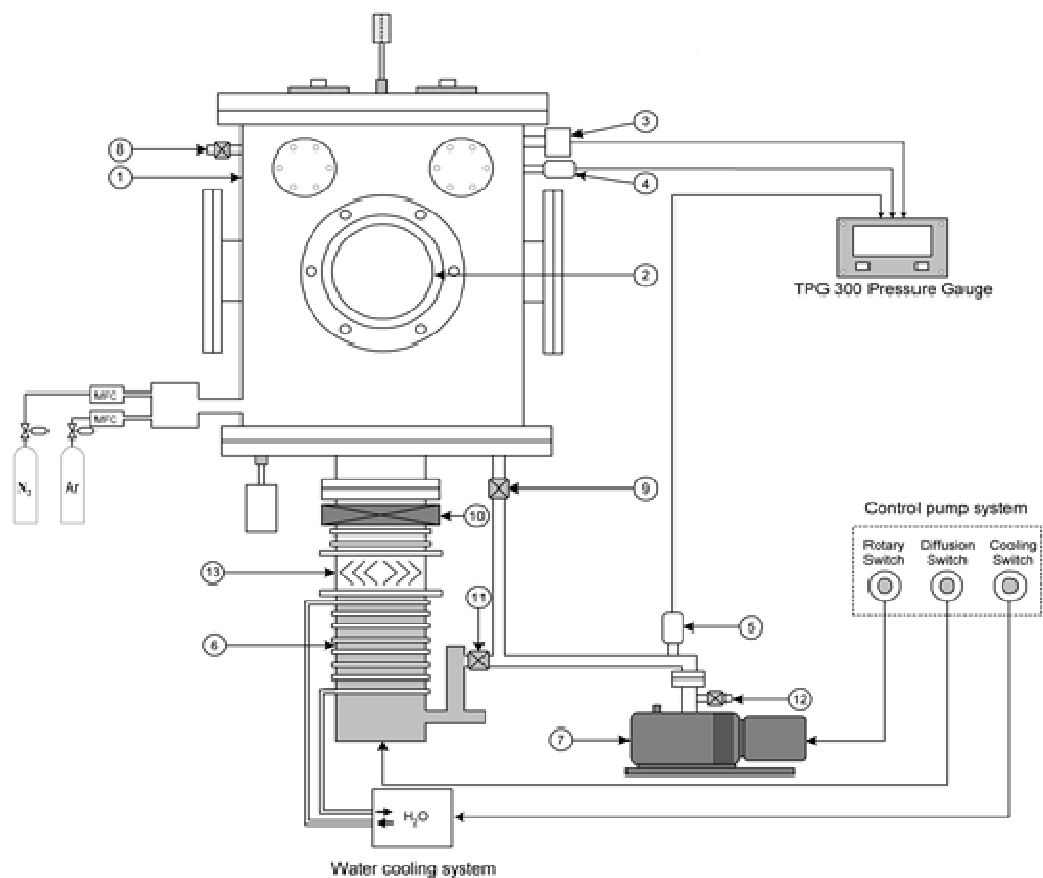
ก่อนทำการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง ต้องทำความดันในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในสถานะสุญญากาศที่ระดับสุญญากาศสูง (High Vacuum) ความดันประมาณ  $10^{-3} - 10^{-5}$  mbar เพื่อลดการปนเปื้อนของฟิล์มที่เคลือบได้เนื่องจากการคงค้างของแก๊สในภาชนะสุญญากาศ (Residual Gas) การสร้างสถานะสุญญากาศจะใช้ระบบเครื่องสูบลสุญญากาศ ประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพร่ไอ (Diffusion Pump) หนุนหลังด้วยเครื่องสูบลโรตารี (Rotary Pump) ที่ต่อเข้ากับภาชนะสุญญากาศด้วยท่อและมีวาล์วควบคุมการปิด-เปิด (ภาพที่ 3-10) โดยในตอนต้นจะใช้เครื่องสูบลโรตารีเพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศจากความดันบรรยากาศเป็นความดันต่ำประมาณ  $10^{-2}$  mbar ต่อมาจะใช้เครื่องสูบบแบบแพร่ไอ เพื่อลดความดันในภาชนะสุญญากาศจาก  $10^{-2}$  mbar ให้ลดลงอยู่ในช่วงความดัน  $10^{-5}$  mbar

สำหรับขั้นตอนการสร้างภาวะสุญญากาศมีดังนี้

1. ตรวจสอบเช็ควาล์วหยาบ (หมายเลข 9) วาล์วท้าย (หมายเลข 11) และวาล์วสุญญากาศสูง (หมายเลข 10) ให้อยู่ในสภาพปิดทั้งหมด
2. เปิดสวิตซ์หลัก เพื่อจ่ายไฟฟ้าให้แก่ระบบต่าง ๆ ของเครื่อง เช่น ระบบวัดความดัน และระบบควบคุมการทำงานของระบบเครื่องสูบลสุญญากาศ เป็นต้น หลังจากนั้นเปิดสวิตซ์ Rotary เพื่อให้เครื่องสูบลโรตารี (หมายเลข 7) ทำงาน
3. เริ่มสูบลอากาศจากเครื่องสูบบแบบแพร่ไอ โดยใช้เครื่องสูบลโรตารี โดยเปิดวาล์วท้าย เพื่อให้เครื่องสูบลโรตารีสูบลอากาศออกจากเครื่องสูบลแบบแพร่ไอ (หมายเลข 6) จนความดันในเครื่องสูบบแบบแพร่ไอ เมื่ออ่านจากพิราณีเกจ (หมายเลข 4) มีค่าน้อยกว่า  $10^{-2}$  mbar ซึ่งเป็นความดันที่เครื่องสูบบแบบแพร่ไอ สามารถทำงานได้ พร้อมทั้งเปิดสวิตซ์ Diffusion เพื่อให้ตัวทำความร้อนของเครื่องสูบบแบบแพร่ไอทำงานเป็นการเริ่มต้มน้ำมัน ใช้ประมาณ 20 นาที
4. ในระหว่างการต้มน้ำมันนำวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบวางในภาชนะสุญญากาศ โดยก่อนวางวัสดุรองรับต้องตรวจความดันใน ภาชนะสุญญากาศยังคงอยู่ในสถานะเป็นสุญญากาศหรือไม่ ถ้ายังเป็นสุญญากาศก็ทำการเปิดวาล์วปล่อย เพื่อให้อากาศเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ จนความดันในภาชนะสุญญากาศเท่ากับความดันบรรยากาศ หลังจากนั้นทำการเปิดฝาครอบภาชนะสุญญากาศออก นำวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบไปวาง ปิดฝาครอบและปิดวาล์วปล่อยให้สนิท
5. สร้างภาวะสุญญากาศขั้นต้นในภาชนะสุญญากาศโดยใช้เครื่องสูบลโรตารี โดยการปิดวาล์วท้าย แล้วเปิดวาล์วหยาบเพื่อให้เครื่องสูบลโรตารีสูบลอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศ จนความดันในภาชนะสุญญากาศ มีค่าประมาณ  $10^{-2}$  mbar เมื่ออ่านความดันจากมาตรวัดความดันแบบช่วงกว้าง (หมายเลข 3)

6. เมื่อต้มน้ำมันจนครบ 20 นาที ทำการสร้างสภาวะสุญญากาศสูง ในภาชนะสุญญากาศ ด้วยเครื่องสูบแบบแพร่ไอ โดยปิดวาล์วหยาบ แล้วเปิดวาล์วท้าย หลังจากนั้นเปิดวาล์วสุญญากาศสูง เพื่อให้เครื่องสูบแบบแพร่ไอสูบล้างอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศเพื่อทำความสะอาดในภาชนะสุญญากาศให้อยู่ในระดับสภาวะสุญญากาศสูง หรืออยู่ในช่วง  $10^{-5} - 10^{-6}$  mbar

7. จับเวลาและรอนความดันในภาชนะสุญญากาศมีค่าประมาณ  $5 \times 10^{-5}$  mbar ซึ่งกำหนดให้เป็นค่าความดันพื้น ( $P_b$ ) ก่อนเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต

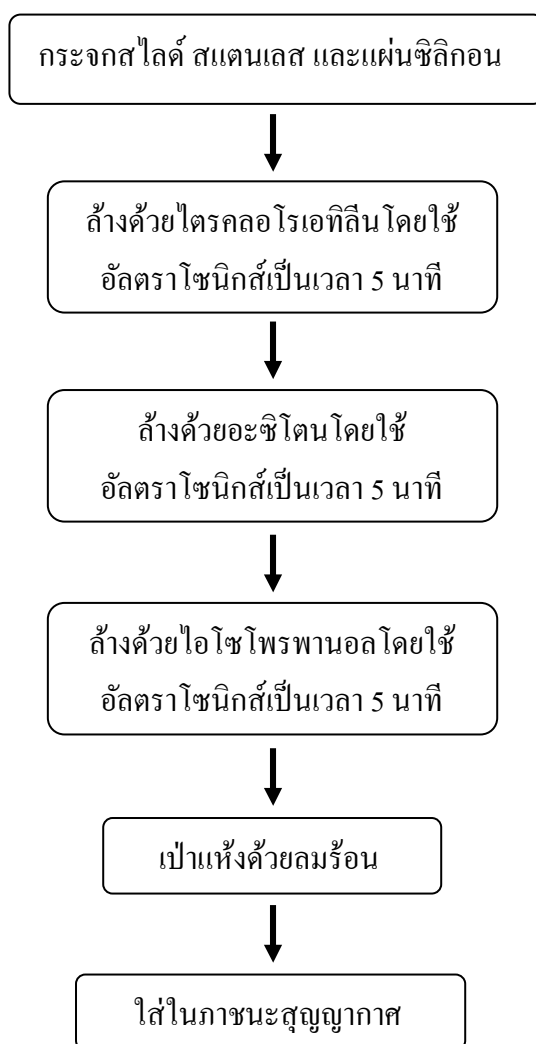


ภาพที่ 3-10 ไลอะแกรมระบบเครื่องสูบล้างสุญญากาศ ของระบบเคลือบสปีดเตอร์ริง

- |   |   |
|---|---|
| 1. ภาชนะสุญญากาศ (Vacuum Chamber)         | 2. หน้าต่าง (Window)                        |
| 3. มาตรวัดความดันเพนนิ่ง (Panning Gauge)  | 4. มาตรวัดความดันพิรานี (Pirani Gauge)      |
| 5. มาตรวัดความดันแบบพิรานี (Pirani Gauge) | 6. เครื่องสูบล้างแบบแพร่ไอ (Diffusion Pump) |
| 7. เครื่องสูบล้างโรตารี (Rotary Pump)     | 8. วาล์วปล่อย (Vent Valve)                  |
| 9. วาล์วหยาบ (Roughing Valve)             | 10. วาล์วสุญญากาศสูง (High Vacuum Valve)    |
| 11. วาล์วท้าย (Backing Valve)             | 12. วาล์วปล่อย (Vent Valve)                 |
| 13. แบริล (Baffle)                        |   |

### การเตรียมวัสดุรองรับสำหรับการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

ทั้งนี้ก่อนนำวัสดุรองรับมาเคลือบฟิล์มต้องนำมาทำความสะอาดเพื่อขจัดสิ่งสกปรก ได้แก่ คราบฝุ่น ไขมันสารอินทรีย์ต่าง ๆ ก่อน ซึ่งจะทำให้ได้ผิววัสดุรองรับที่ได้มีความสะอาด ทำให้ฟิล์มที่เคลือบยึดติดแน่นลงบนผิวหน้าของวัสดุรองรับ สำหรับการทำความสะอาดวัสดุรองรับ เริ่มจากนำวัสดุรองรับไปล้างด้วยไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene) โดยใช้อัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปล้างด้วยอะซิโตนโดยใช้อัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปล้างต่อด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanol) โดยใช้อัลตราโซนิคส์อีก 5 นาที นำวัสดุรองรับขึ้นด้วยคีมคีบ เป่าด้วยลมร้อนให้แห้ง จากนั้นนำวัสดุรองรับใส่เข้าในภาชนะสุญญากาศเพื่อรอการเคลือบ ดังแสดงในภาพที่ 3-11



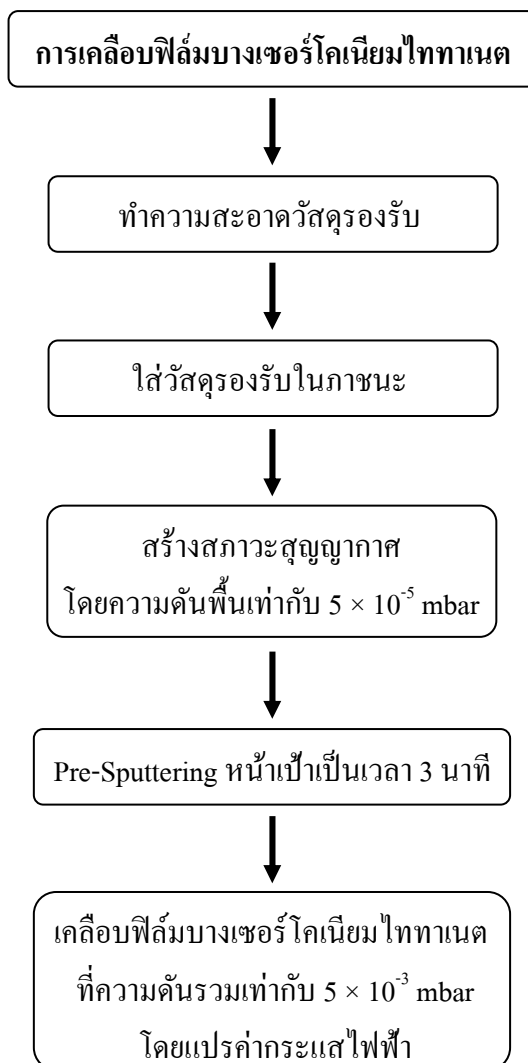
ภาพที่ 3-11 การล้างวัสดุรองรับ

## การเคลือบฟิล์มบางเซอรัโคเนียมไททานิต

การเคลือบฟิล์มบางในสถานะสุญญากาศด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอร์ริง มีรายละเอียดพอสรุปได้ดังนี้ แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงถูกติดตั้งเข้ากับระบบเคลือบโดยต่อ ศักย์ไฟฟ้าลบเข้ากับขั้วคาโทดและต่อศักย์ไฟฟ้าบวก (Ground) กับสถานะสุญญากาศ เป้า เซอรัโคเนียมจะถูกติดตั้งกับขั้วคาโทด โดยด้านบนของคาโทดจะต่อกับระบบไหลเวียนน้ำเย็นเพื่อ ใช้ระบายความร้อนที่เกิดขึ้นบริเวณคาโทดจากการสปัตเตอร์ของไอออนอาร์กอนที่บริเวณผิวหน้า เป้าสารเคลือบ ส่วนวัสดุรองรับถูกวางบนแผ่นรองรับที่ติดตั้งบนแท่นวางที่สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลง ได้ โดยชัตเตอร์ (Shutter) ใช้สำหรับกั้นระหว่างวัสดุรองรับกับเป้าสารเคลือบ เพื่อป้องกันการ เคลือบผิววัสดุรองรับในระหว่างกระบวนการทำความสะอาดหน้าเป้า (Pre Sputtering) และอุปกรณ์ Control Unit ที่เชื่อมต่อกับ Mass Flow Controller (MFC) ใช้บังคับการทำงานของเครื่องควบคุม การปล่อยแก๊สอย่างละเอียด เพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนและออกซิเจนที่เข้าสู่ ภาวะสุญญากาศ โดยค่าอัตราการไหลของแก๊สจะมีหน่วยเป็น Standard Cubic Centimeter per Minute at STP (sccm)

ขั้นตอนในการเคลือบฟิล์มบางเซอรัโคเนียมไททานิตมีรายละเอียดดังนี้

1. นำวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบวางไว้บนแท่นวางวัสดุรองรับ ปิดชัตเตอร์หน้า เป้าเซอรัโคเนียมและไทเทเนียม แล้วปิดฝาภาวะสุญญากาศ
2. ลดความดันภายในภาวะสุญญากาศเท่ากับ  $5 \times 10^{-5}$  mbar กำหนดเป็นค่าความดันพื้น ( $P_0$ ) ของระบบก่อนทำการเคลือบฟิล์ม บันทึกค่าความดัน  $P_0$  ที่อ่านได้
3. ทำความสะอาดหน้าเป้าสารเคลือบด้วยกระบวนการ Pre-Sputtering เป็นเวลา 3 นาที
4. ขั้นตอนนี้เป็นเคลือบฟิล์มโดยเริ่มจากการปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สออกซิเจน เข้าสู่ภาวะสุญญากาศ ตามค่าที่กำหนดไว้ในเงื่อนไขการทดลอง
5. จ่ายศักย์ไฟฟ้าลบให้แก่คาโทด จนเกิด โกลว์ดีสชาร์จ (ชัตเตอร์ยังคงปิดอยู่) เมื่อความ ต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้คาโทดและกระแสคาโทดที่วัดได้ไม่เปลี่ยนแปลง จะเริ่มการเคลือบฟิล์มบาง โดยเปิดชัตเตอร์ที่ปิดหน้าเป้าออก เพื่อเริ่มกระบวนการเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับ พร้อมทั้ง บันทึกผลค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) ค่ากระแสไฟฟ้า ( $I$ ) และความดันรวม ( $P$ ) ที่เกิดขึ้นขณะเริ่ม เคลือบฟิล์ม และทำการเคลือบฟิล์ม ตามเวลา ( $t$ ) ที่กำหนด
6. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการเคลือบฟิล์ม ปิดแหล่งจ่ายไฟ ปิดแก๊สอาร์กอน ปิดแก๊สออกซิเจน และปล่อยอากาศเข้าไปในภาวะสุญญากาศ เพื่อนำวัสดุรองรับออก



ภาพที่ 3-12 การเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานิต

## การวิเคราะห์ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट

การวิเคราะห์ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटในงานวิจัยนี้ แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ (1) โครงสร้างผลึกและลักษณะเฉพาะทางกายภาพของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट (2) สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट และ (3) สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट

1. โครงสร้างผลึกและลักษณะเฉพาะทางกายภาพของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट ขั้นตอนนี้เป็นกรนำฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่เคลือบได้มาศึกษาโครงสร้างผลึก ขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซ ลักษณะพื้นผิวและความหนา โดยมีรายละเอียดดังนี้

1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटโดยนำวัสดุรองรับที่เป็นแผ่นซิลิกอนที่ผ่านการเคลือบแล้ว มาทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer เพื่อหาโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่เกิดขึ้น โดยจะใช้  $\text{Cu-K}\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ใน Mode Low Angle กำหนดมุมวัดอยู่ในช่วง  $20^\circ - 70^\circ$  สเปกตรัมที่วัดได้จะบันทึกอยู่ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เปรียบเทียบกับค่ามุม  $2\theta$  ที่ตำแหน่งความเข้มสูงสุดกับมาตรฐานอ้างอิงของแฟ้ม JCPDS เพื่อหารูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ต่อไป

1.2 การหาขนาดผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटสำหรับการหาขนาดผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटสามารถหาได้จากรูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเครื่อง X-Ray Diffractometer โดยใช้ Scherrer Equation

1.3 การหาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटสำหรับการหาค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटสามารถหาได้จากรูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากเครื่อง X-Ray Diffractometer โดยใช้สมการการหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก

1.4 การหาความหนา ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटโดยนำวัสดุรองรับที่เป็นแผ่นซิลิกอนที่ผ่านกระบวนการเคลือบแล้วไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Atomic Force Microscope (AFM) และ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) โดยมีความละเอียดในระดับนาโน และใช้พื้นที่ในการวิเคราะห์เท่ากับ  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  พร้อมวัดค่าความหยาบผิว

1.5 การหาองค์ประกอบธาตุทางเคมีของฟิล์มเซอร์โคเนียมไททานेट วัดด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy โดยวัดจากรามานชิฟ แล้วเทียบกับมาตรฐาน

2. สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต ขั้นตอนนี้จะเป็นการนำฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตเคลือบบนแผ่นสแตนเลสจากการทดลองที่ 1 และ 2 ไปวัดค่าความจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง Precision Parametric Analyzer แล้วนำมาคำนวณหาค่าคงตัวของไดอิเล็กตริกจากสมการที่ 3-1 การสูญเสียไดอิเล็กตริก คำนวณได้จากสมการข้างล่าง และวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่อง Probe Station

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3-1)$$

เมื่อ	$C$	เป็นค่าความจุไฟฟ้า
	$A$	เป็นพื้นที่หน้าตัดของฟิล์ม $m^2$ ,
	$\epsilon_r$	เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต
	$\epsilon_0$	เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสุญญากาศมีค่าประมาณ $8.854 \times 10^{-15}$ F/mm
	$d$	คือความหนาของฟิล์ม

3. สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต ขั้นตอนนี้จะทำการคำนวณหาค่าคงที่ทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์วัดค่าการส่งผ่านแสงบนกระจกสไลด์ที่เป็นวัสดุรองรับ แล้วนำมาคำนวณหา ดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ และแถบพลังงาน

3.1 การหาดัชนีหักเหและสัมประสิทธิ์การดับสูญจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง  
ดัชนีหักเหและสัมประสิทธิ์การดับสูญของฟิล์มบางหาจากวิธี Envelope โดยใช้ข้อมูลจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงในการคำนวณซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

#### 3.1.1 การหาดัชนีหักเห ( $n$ )

3.1.1.1 นำฟิล์มบางที่เคลือบบนกระจกสไลด์ไปทำการวัดเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

3.1.1.2 นำเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงไปเขียนกราฟ โดยให้แกน  $x$  เป็นแกนของความยาวคลื่น และแกน  $y$  เป็นแกนของเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสง

3.1.1.3 สร้างซองครอบสเปกตรัมการส่งผ่านแสงโดยการลากเส้นผ่านค่าสูงสุด ( $T_m$ ) และค่าต่ำสุด ( $T_m$ ) ของสเปกตรัมการส่งผ่านแสงตลอดช่วงความยาวคลื่นที่สนใจ  
ดังภาพที่ 3-13

3.1.1.4 ลากเส้นตรงตั้งฉากกับแกน  $x$  ที่ความยาวคลื่นที่สนใจให้ตัดกับช่องที่สร้างขึ้น ดังภาพที่ 3-14

3.1.1.5 นำค่า  $T_M$  และ  $T_m$  ที่ได้ไปแทนในสมการ 3-2

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3-2)$$

$$\text{เมื่อ } s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (3-3)$$

เมื่อ  $s$  คือ ดัชนีหักเหของกระจกสไลด์ และ  $T_s$  เป็นเปอร์เซ็นต์ค่าการส่งผ่านแสงของกระจกสไลด์ ( $\lambda > 350 \text{ nm}$ ).

3.1.1.6 นำค่า  $N$  ที่ได้จากสมการ 3-2 ไปแทนในสมการ 3-4 จะได้ ดัชนีหักเห ( $n$ ) ของแต่ละความยาวคลื่นในช่วงที่สนใจ

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (3-4)$$

3.1.2 การหาสัมประสิทธิ์การดับสูญ ( $k$ )

3.1.2.1 สัมประสิทธิ์การดูดกลืน ( $\alpha_{(\lambda)}$ ) คำนวณได้จากสมการที่ 3-5 โดย  $d$  เป็นความหนาของฟิล์ม

$$\alpha_{(\lambda)} = -\frac{1}{d} \ln x \quad (3-5)$$

$$\text{เมื่อ } x = \frac{F - \sqrt{F^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)}}{(n - 1)^3 (n - s^4)} \quad (3-6)$$

$$F = \frac{8n^2 s}{T_i} \quad (3-7)$$

$$\text{และ } T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (3-8)$$



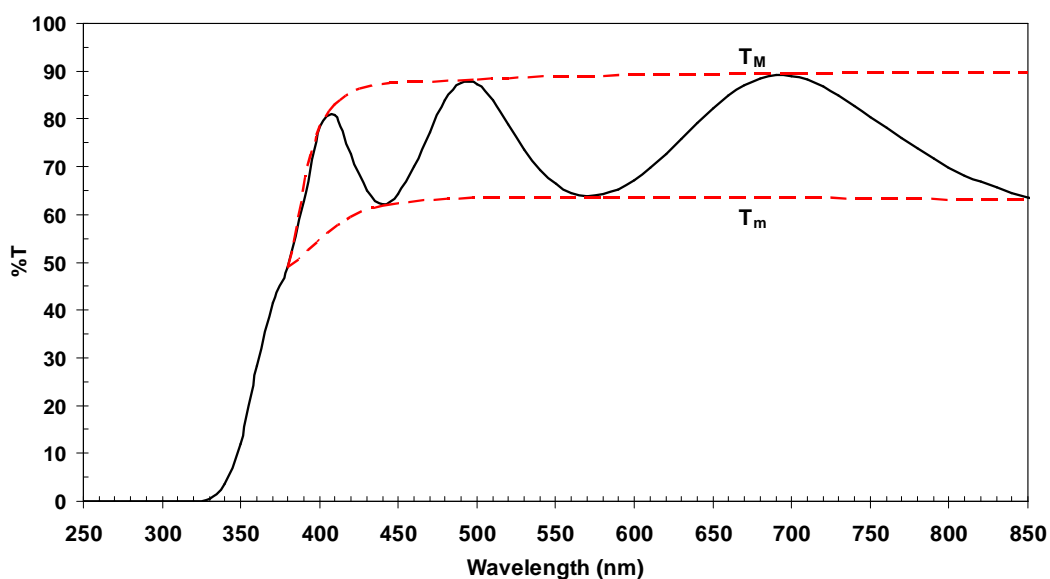
3.1.2.2 แทนค่า  $\alpha$  จากสมการที่ 3-5 ในสมการที่ 3-9 จะได้สัมประสิทธิ์การดูดซับ ( $k$ ) ของแต่ละความยาวคลื่นในช่วงที่สนใจ

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3-9)$$

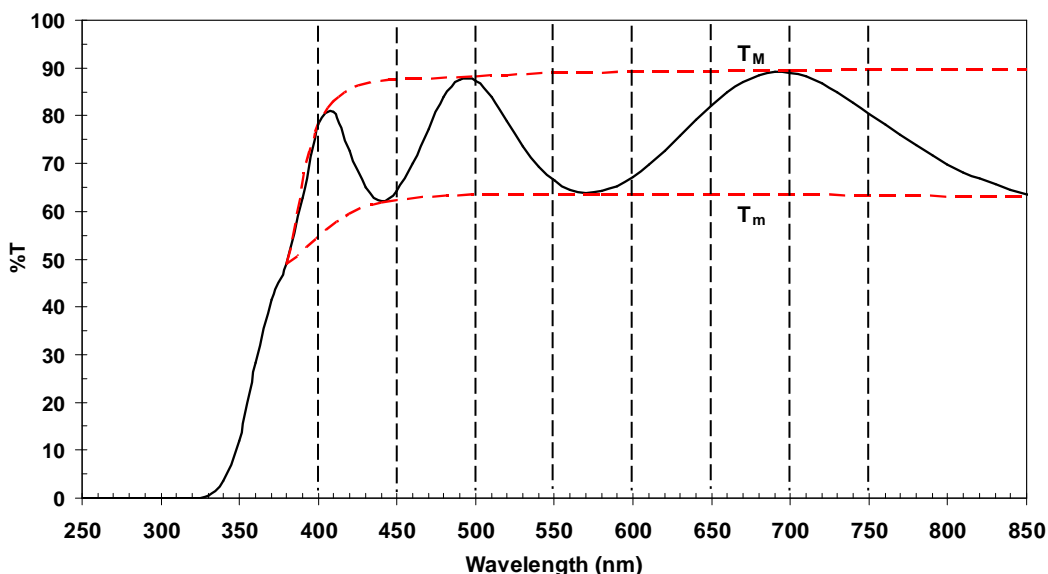
### 3.2 การหาแถบพลังงาน ( $E_g$ )

3.2.1 แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 3-10 โดย  $p = 2$  (direct optical band gap) (Henri & Jansen, 1991)

$$\alpha_{(\lambda)} = A \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu} \quad (3-10)$$



ภาพที่ 3-13 ตัวอย่างซอง (Envelope) กรอบสเปคตรัมการส่งผ่านแสงสำหรับการคำนวณหาดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดูดซับ



ภาพที่ 3-14 ตัวอย่างเส้นตั้งฉากที่ความยาวคลื่นที่สนใจ

#### แนวทางการทดลอง

การทดลองในคุษฎีนิพนธ์นี้ ผู้วิจัยได้เตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตบนกระจกสไลด์ แผ่นสแตนเลส และแผ่นซิลิกอน โดยการแปรค่าการเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) และการเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C จากนั้นนำฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต ที่เคลือบได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางกายภาพ สุดท้ายศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต ซึ่งผู้วิจัยได้แบ่งการทดลองออกเป็น 4 การทดลอง ดังนี้

#### การทดลองที่ 1 การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

**วัตถุประสงค์** เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างและลักษณะเฉพาะต่อฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

เป็นการทดลองการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต โดยการแปรการเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางที่ 3-1 จากนั้นนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ คือวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิค AFM ความหนาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค FE-SEM และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDX และ Raman

ตารางที่ 3-1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตการเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

$I_{Zr}(A) = I_{Ti}(A)$	P (mbar)		Gas (sccm)		$d_{s-t}$ (cm)	time (min)	Heat (°C)
	$P_{Ar}$	$P_{Ar+O_2}$	Ar	O <sub>2</sub>			
0.5							
1.0							
1.5	$3 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	4.0	20	13	40	-
2.0							
2.5							

การทดลองที่ 2 การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

วัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างและลักษณะเฉพาะต่อฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

ในการทดลองนี้เป็นการทดลองการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต โดยการแปลค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าสารเคลือบที่กระแสสูง และนำไปอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางที่ 3-2 จากนั้นนำฟิล์มบางที่อบหลังเคลือบไปวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ คือวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิค AFM ความหนาและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค FE-SEM และองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDX และ Raman

ตารางที่ 3-2 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

$I_{Zr}(A) = I_{Ti}(A)$	P (mbar)		Gas (sccm)		$d_{s-t}$ (cm)	time (min)	Heat (°C)
	$P_{Ar}$	$P_{Ar+O_2}$	Ar	O <sub>2</sub>			
0.5							
1.0							
1.5	$3 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	4.0	20	13	40	600
2.0							
2.5							

### การทดลองที่ 3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

วัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

การศึกษสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต ขั้นตอนนี้จะเป็นการนำฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตเคลือบบนแผ่นสแตนเลสจากการทดลองที่ 1 และ 2 ไปวัดค่าความจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง Precision Parametric Analyzer แล้วนำมาคำนวณหาค่าคงตัวของไดอิเล็กตริก การสูญเสียไดอิเล็กตริก และวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่อง Probe Station

### การทดลองที่ 4 การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

วัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

การศึกษสมบัติทางแสง และแถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต ขั้นตอนนี้จะเป็นการนำฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบบนกระจกสไลด์ จากการทดลองที่ 1 และ 2 ไปวัดค่าการส่งผ่านแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แล้วนำมาคำนวณหาดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดับสูญ ด้วยวิธี Envelope ส่วนแถบพลังงานคำนวณจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสง ด้วยสมการ  $\alpha_{(x)} = A^p \sqrt{h\nu - E_g} / h\nu$  เมื่อ  $p = 2$  (direct optical band gap)

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

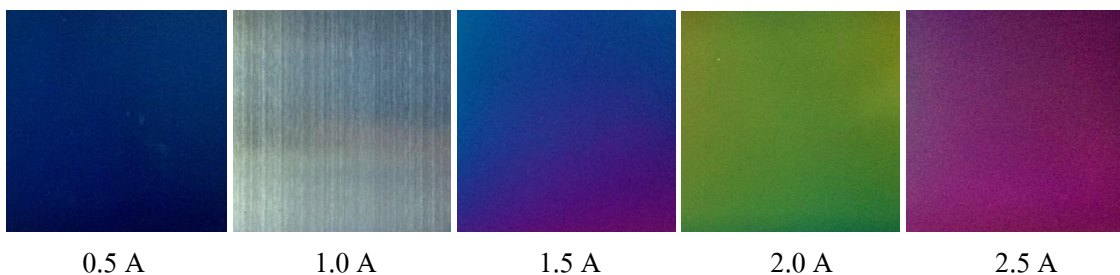
บทนี้กล่าวถึงข้อมูลจากการทดลองตามแนวทางการศึกษาในบทที่ 3 ซึ่งผู้วิจัยแบ่งการดำเนินงานของคุษฎีนิพนธ์นี้เป็น 3 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต (2) ศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ (3) การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง ซึ่งสรุปได้ดังนี้

#### 1. การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต

ส่วนนี้จะเป็นการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตบนแผ่นสแตนเลส กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอนในเงื่อนไขต่าง ๆ เพื่อให้ได้ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต ซึ่งแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) และ (2) การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$

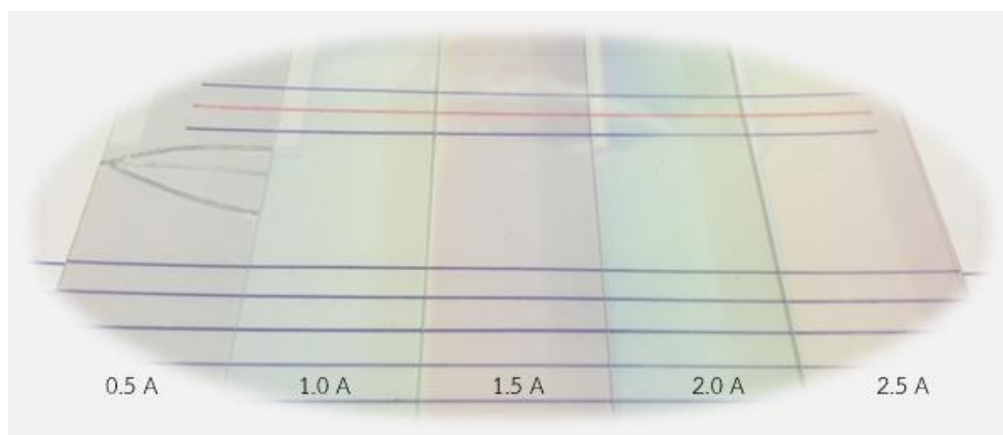
##### 1). การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

จากภาพที่ 4-1 เป็นฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนแผ่นสแตนเลสเพื่อดูลักษณะสีและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีสีที่แตกต่างกันโดยสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) จาก 0.5 A เป็น 2.5 A โดยมีสีคราม เงินคราม น้ำเงิน เขียวและสีม่วง ตามลำดับ เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้นตามกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4-1 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนแผ่นสแตนเลสโดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

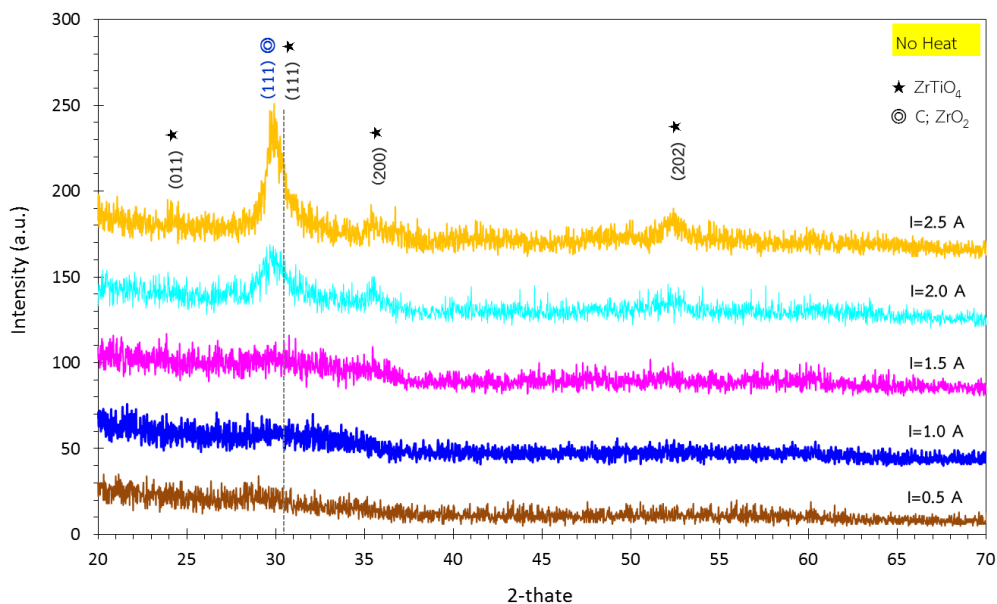
จากภาพที่ 4-2 เป็นฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนกระจกสไลด์เพื่อดูลักษณะสีและสมบัติทางแสงของฟิล์ม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีสีที่แตกต่างกัน โดยสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) จาก 0.5 A เป็น 2.5 A โดยมีสีคราม เงิน คราม ม่วง น้ำเงิน ฟ้าเขียวและชมพู ตามลำดับ เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้น มีค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดเพิ่มขึ้น ตามกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4-2 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

### โครงสร้างผลึก

ภาพที่ 4-3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) พบว่าที่กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ในช่วง 0.5 A ถึง 1.5 A มีโครงสร้างแบบออสถันฐาน แต่ที่กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เท่ากับ 2.0 A และ 2.5 A มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $2\theta$  24.2°, 30.0° และ 35.4° ซึ่งกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททานเนด ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 34-415 มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ที่ระนาบ (011), (111) และ (200) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก เนื่องจากการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดต้องใช้พลังงานสูง ถึงจะเกิดผลึกได้ และจะสังเกตได้ว่าฟิล์มมีลักษณะสีฟ้าไปทางซ้ายเล็กน้อย เนื่องจากอะตอมของ Zr มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของ Ti ทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมมาก และสอดคล้องกับตารางที่ 4-1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด



ภาพที่ 4-3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

ตารางที่ 4-1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )	Wt%			ratio		
	Zr	Ti	O	Zr	Ti	O
0.5 A	54.00	9.47	36.53	3.14	1.00	10.61
1.0 A	53.86	17.58	28.56	1.68	1.00	4.47
1.5 A	54.71	19.01	26.27	1.58	1.00	3.80
2.0 A	58.46	17.45	24.09	1.84	1.00	3.80
2.5 A	57.84	19.09	23.07	1.67	1.00	3.32

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มนั้นหาได้จากสมการของ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) พบว่าที่กระแสไฟฟ้าในช่วง 0.5 A ถึง 1.5 A ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าเป็น 2.0 A และ 2.5 A ฟิล์มที่เคลือบได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททานเนตมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยมี

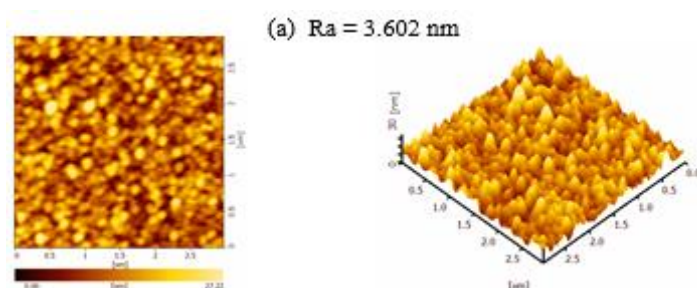
ระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก และขนาดผลึกเท่ากับ 14.950 nm และ 20.062 nm ตามลำดับ ดังในตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 แสดงขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )	FWHM (111)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ		
			a (5.036)	b (5.487)	c (4.802)
0.5 A	-	-	-	-	-
1.0 A	-	-	-	-	-
1.5 A	-	-	-	-	-
2.0 A	0.550	14.950	5.040	5.040	5.374
2.5 A	0.410	20.062	5.060	5.060	5.444

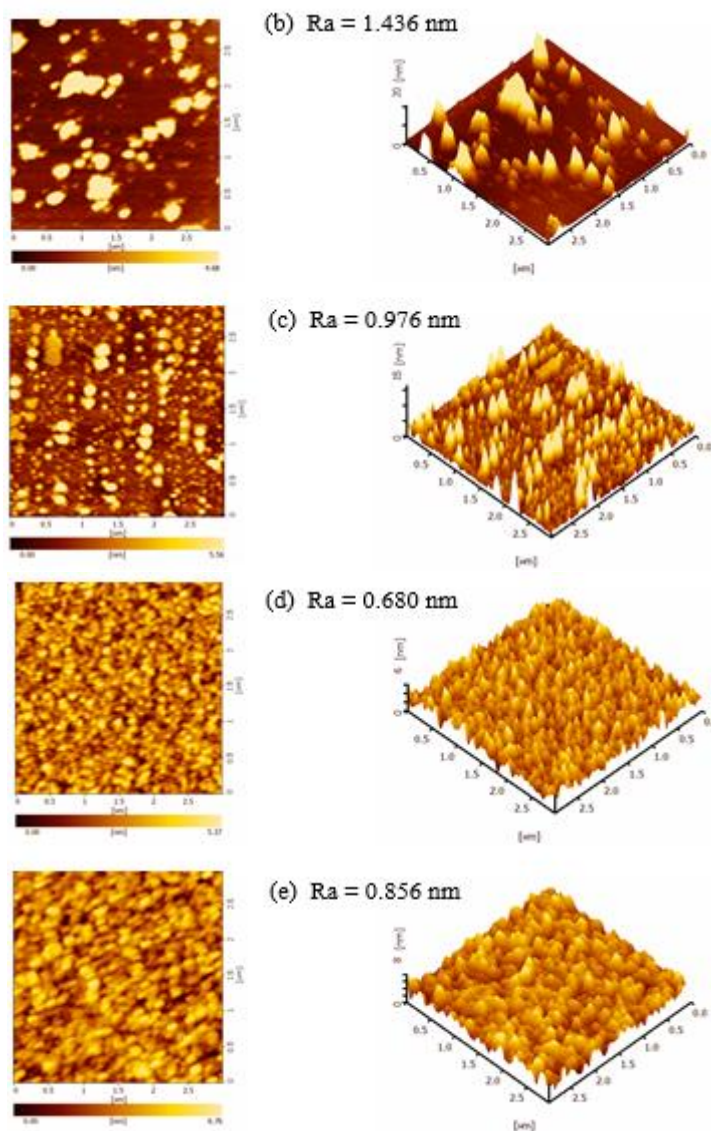
#### ลักษณะพื้นผิวและความหนา

ส่วนนี้จะเป็นการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากำลังไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM ในแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ โดยภาพที่ 4-4 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบได้มีเกรนขนาดเล็กแหลมกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม แต่ที่กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เท่ากับ 1.0 A และ 1.5 A พบเกรนขนาดเล็กแหลมกระจายแบบไม่สม่ำเสมอ



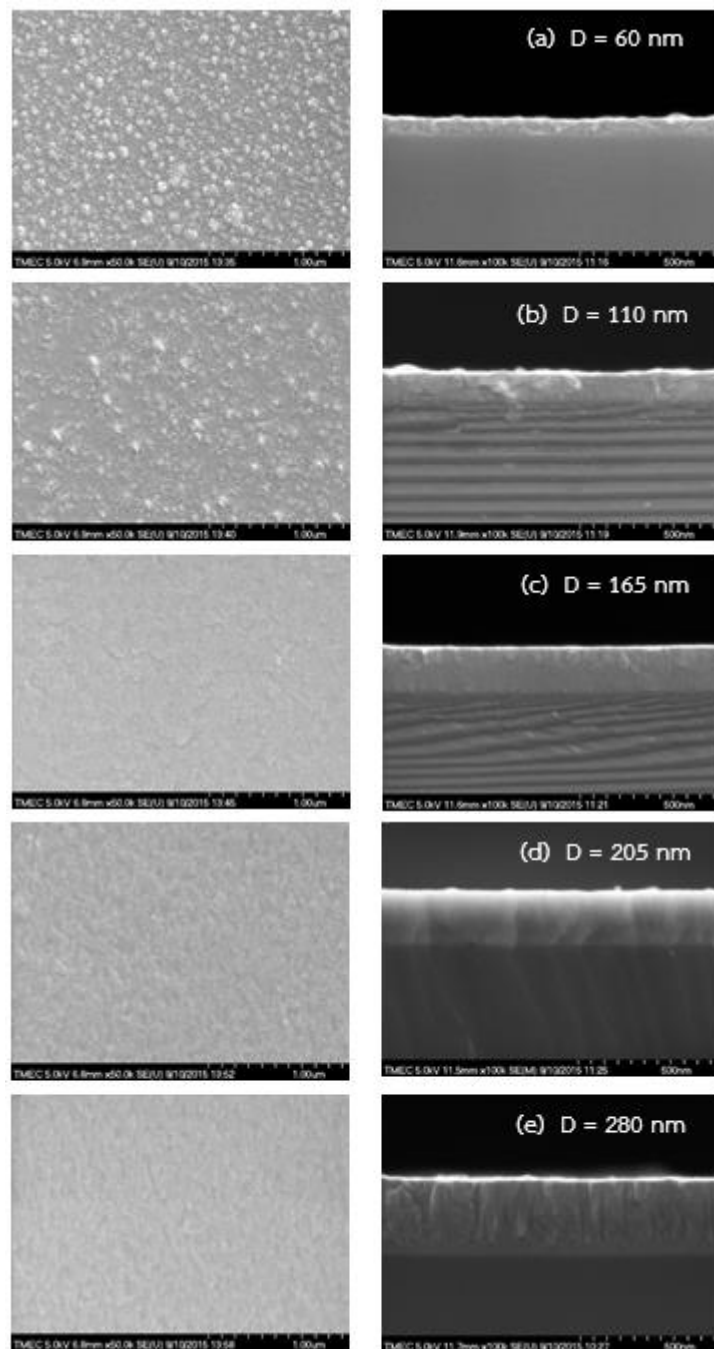
ภาพที่ 4-4 AFM ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) (a) 0.5 A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A and (e) 2.5 A



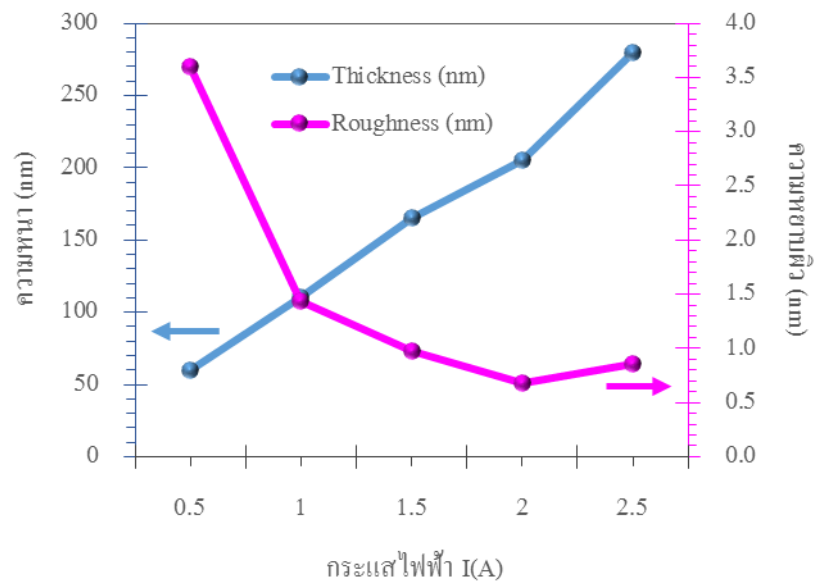


ภาพที่ 4-4 AFM ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_z = I_T$ ) (a) 0.5 A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A and (e) 2.5 A

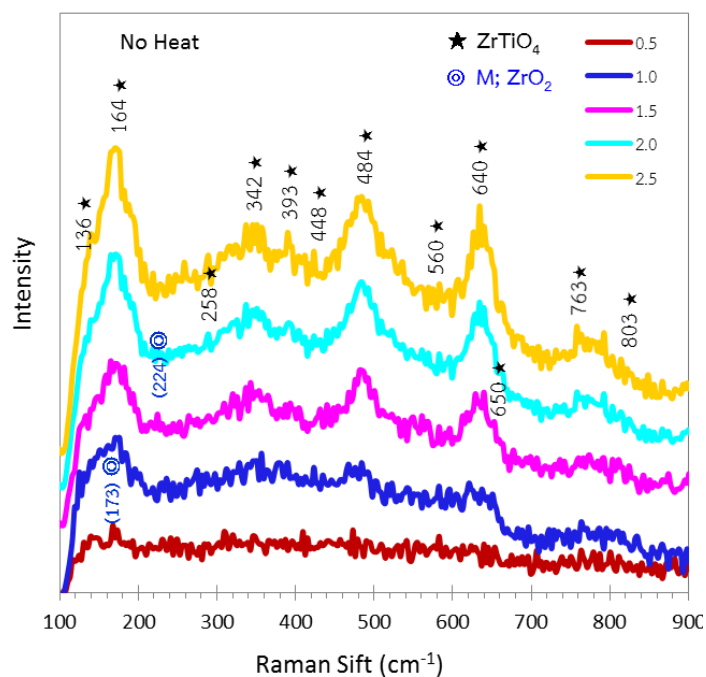
ภาพที่ 4-5 แสดงลักษณะพื้นผิว และความหนาของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่เคลือบได้มีเกรนขนาดเล็กกระจายเต็มผิวหน้าฟิล์ม และยังมีรูพรุนที่เนื้อฟิล์ม และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้า ( $I_z = I_T$ ) สูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A เนื้อฟิล์มมีลักษณะจับตัวดีขึ้นแน่นมาก ทำให้ฟิล์มมีพื้นผิวที่เรียบขึ้นและที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A ฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลัมน์นาร์



ภาพที่ 4-5 ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM (a) 0.5 A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A and (e) 2.5 A



ภาพที่ 4-6 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบาง เซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )



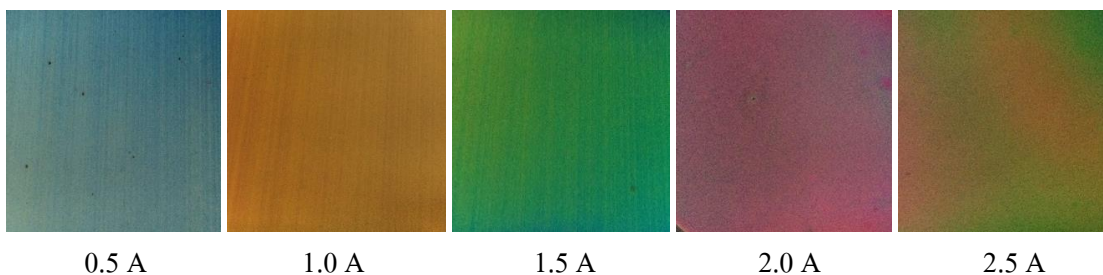
ภาพที่ 4-7 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

### การวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมี

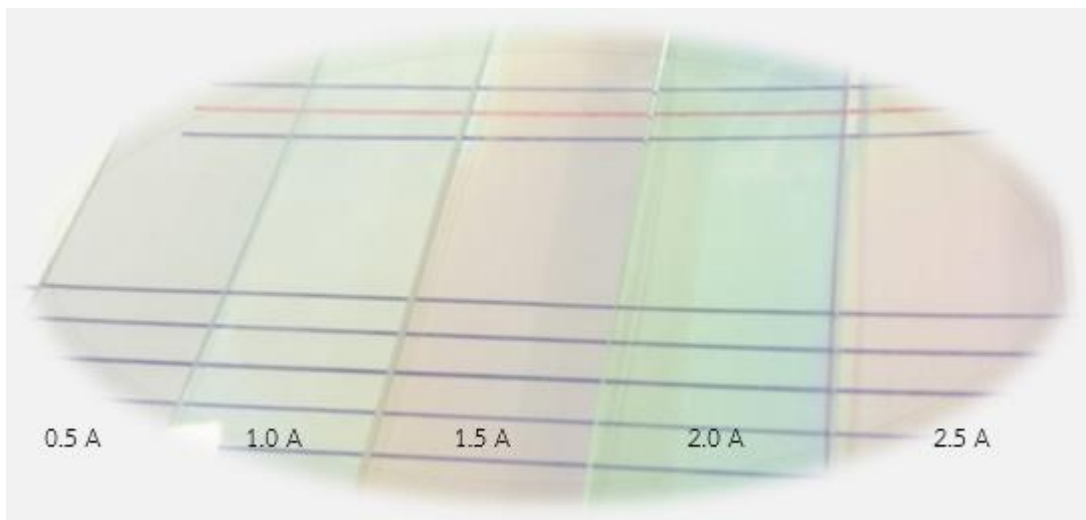
Raman Spectroscopy เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบาง เซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ดังภาพที่ 4-7 แสดงรามานสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy ซึ่งผลของรามานสเปกตรัม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ตรงกับฟิล์มเซอร์โคเนียมไททานเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ของ Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) ที่ 136, 164, 258, 342, 393, 448, 484, 560, 640, 650, 763 และ 803 ซึ่งเป็นการยืนยันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ได้เป็นอย่างดี

### 2). การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ $600^{\circ}\text{C}$

จากภาพที่ 4-8 เป็นฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เคลือบบนแผ่นสแตนเลสเพื่อดูลักษณะสีและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีสีที่แตกต่างกัน โดยสีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีน้ำเงิน ส้ม เขียว ม่วง ชมพูอมส้ม ตามกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้นตามกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4-8 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เคลือบบนแผ่นสแตนเลส โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

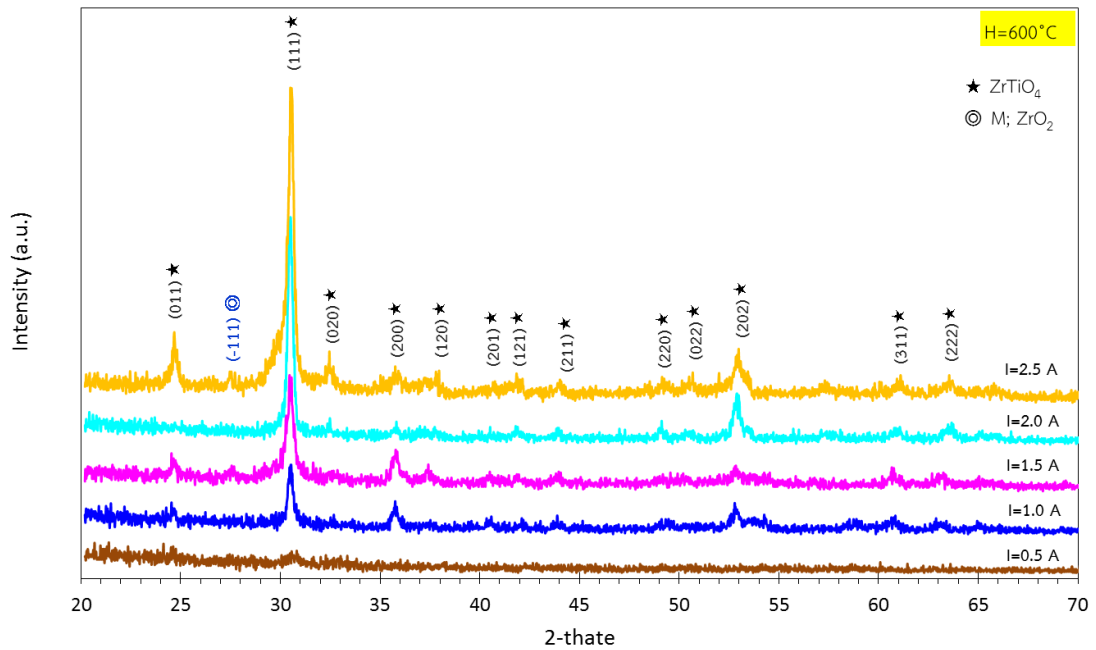


ภาพที่ 4-9 แสดงสีฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{\text{Zr}} = I_{\text{Tl}}$ )

จากภาพที่ 4-9 เป็นฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เคลือบบนกระจกสไลด์เพื่อดูลักษณะสีและสมบัติทางแสงของฟิล์ม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีสีที่แตกต่างกันโดยสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามกระแสไฟฟ้า ( $I_{\text{Zr}} = I_{\text{Tl}}$ ) จาก 0.5 A เป็น 2.5 A โดยมีสีคราม น้ำเงินฟ้า ม่วง น้ำเงิน ฟ้าเขียวและชมพู ตามลำดับ เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้น มีค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตเพิ่มขึ้น ตามกระแสไฟฟ้า ( $I_{\text{Zr}} = I_{\text{Tl}}$ ) ที่เพิ่มขึ้น

### โครงสร้างผลึก

ส่วนฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{\text{Zr}} = I_{\text{Tl}}$ ) ในช่วง 1.0 A ถึง 2.5 A มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $24.62^{\circ}$ ,  $30.44^{\circ}$ ,  $32.60^{\circ}$ ,  $35.62^{\circ}$ ,  $37.40^{\circ}$ ,  $40.45^{\circ}$ ,  $41.91^{\circ}$ ,  $43.76^{\circ}$ ,  $49.12^{\circ}$ ,  $50.47^{\circ}$ ,  $53.84^{\circ}$ ,  $60.79^{\circ}$  และ  $63.30^{\circ}$  ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททานเนต ตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 34-415 มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ที่ระนาบ (011), (111), (020), (200), (120), (201), (121), (211), (220), (022), (202), (311) และ (222) ตามลำดับโดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก แต่ที่กระแสไฟฟ้า ( $I_{\text{Zr}} = I_{\text{Tl}}$ ) เท่ากับ 0.5 A มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $30.44^{\circ}$  ที่ระนาบ (111) โดยมีความเป็นผลึกต่ำ



ภาพที่ 4-10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

ตารางที่ 4-3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

No	กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )	Wt%			ratio		
		Zr	Ti	O	Zr	Ti	O
1	0.5 A	50.38	15.67	33.95	1.77	1.00	5.96
2	1.0 A	51.40	20.12	28.49	1.40	1.00	3.89
3	1.5 A	55.57	19.04	25.39	1.61	1.00	3.67
4	2.0 A	55.35	21.11	23.54	1.44	1.00	3.07
5	2.5 A	54.87	22.47	22.66	1.34	1.00	2.77

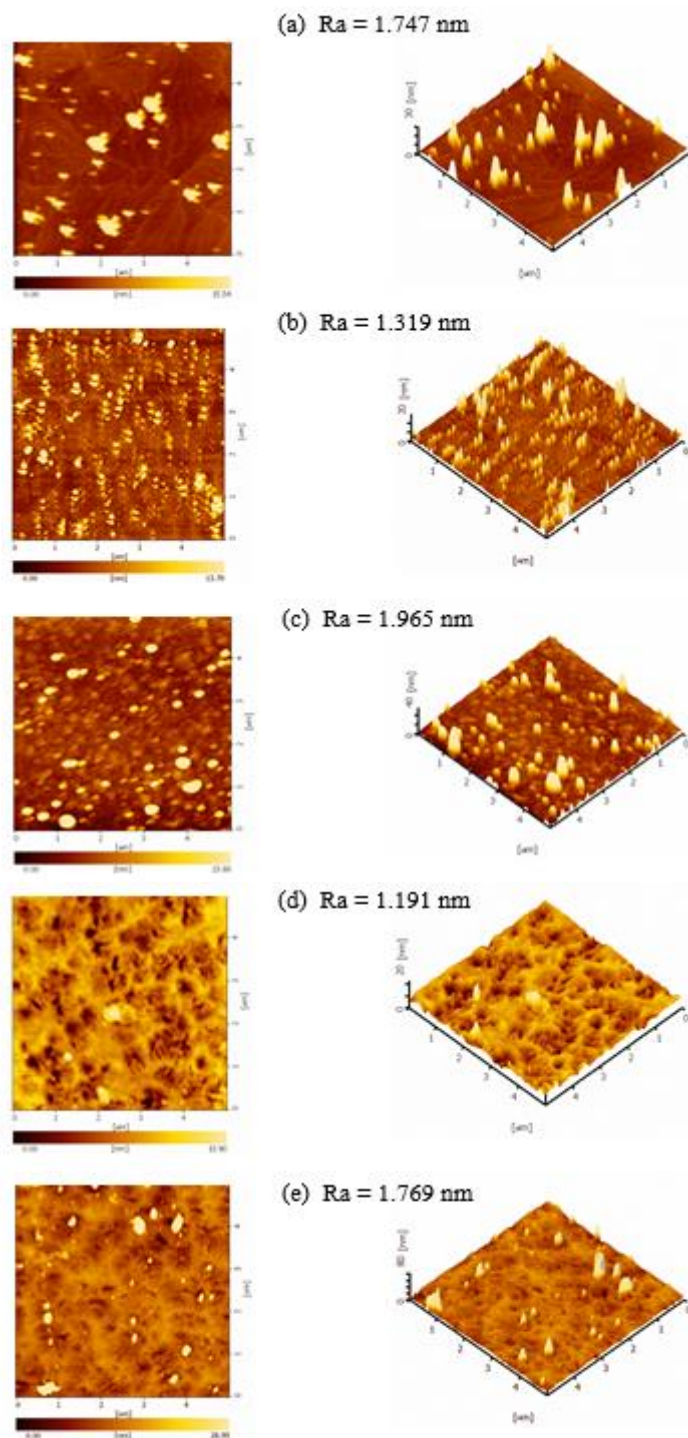
ตารางที่ 4-4 แสดงขนาดผลึก ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบ กระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนกระจกสไลด์โดยแปรค่า กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

กระแสไฟฟ้า (Zr = Ti)	FWHM (111)	ขนาดผลึก (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ		
			a (5.036)	b (5.487)	c (4.802)
0.5 A	-	-	-	-	-
1.0 A	0.160	51.470	5.020	5.500	4.738
1.5 A	0.155	53.124	5.040	5.500	4.808
2.0 A	0.135	60.987	5.040	5.500	4.764
2.5 A	0.140	58.816	5.020	5.500	4.825

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มนั้นหาได้จากสมการของ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 A ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้ามากกว่า 1.0 A ฟิล์มที่เคลือบได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททานเนตมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก และขนาดผลึกอยู่ในช่วง 51.470 nm ถึง 60.987 nm โดยที่ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A ขนาดผลึกลดลงเท่ากับ 58.816 ดังในตารางที่ 4-2

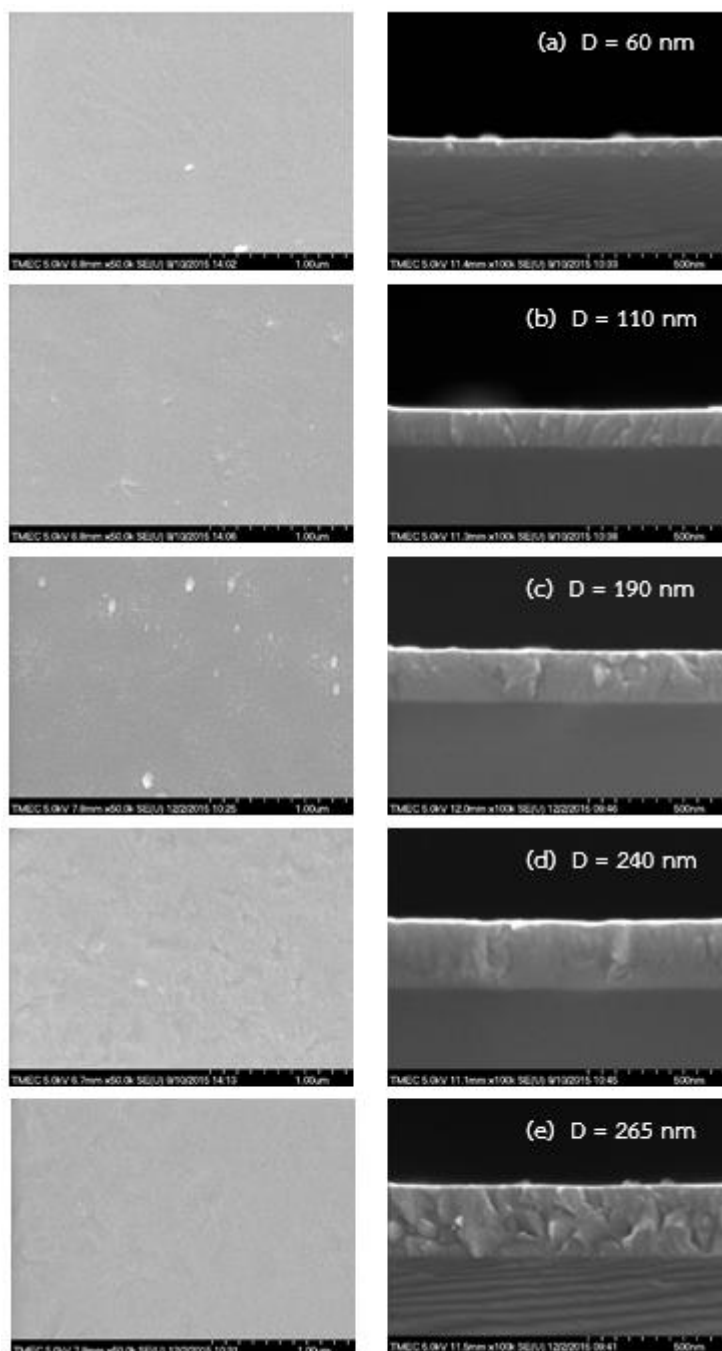
#### ลักษณะพื้นผิวและความหนา

ส่วนนี้จะเป็นการศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM ในแบบ 2 มิติ และ 3 มิติ โดยภาพที่ 4-11 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบได้มีเกรนขนาดเล็กแหลมกระจายทั่วผิวน้ำของฟิล์มแบบไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C มีความหยาบผิวน้อยมาก ทำให้มีค่า



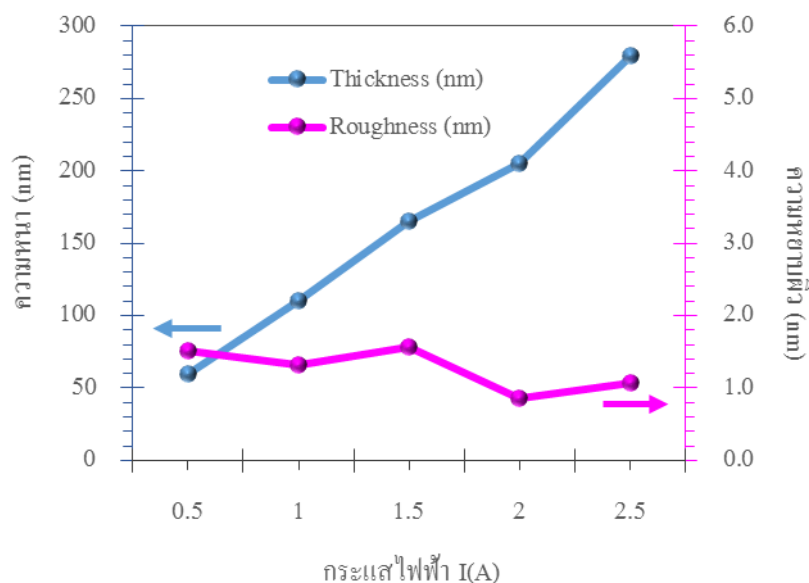
ภาพที่ 4-11 AFM ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) (a) 0.5A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A และ (e) 2.5 A





ภาพที่ 4-12 ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{\text{Zr}} = I_{\text{Tt}}$ ) ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM (a) 0.5 A, (b) 1.0 A, (c) 1.5 A, (d) 2.0 A and (e) 2.5 A

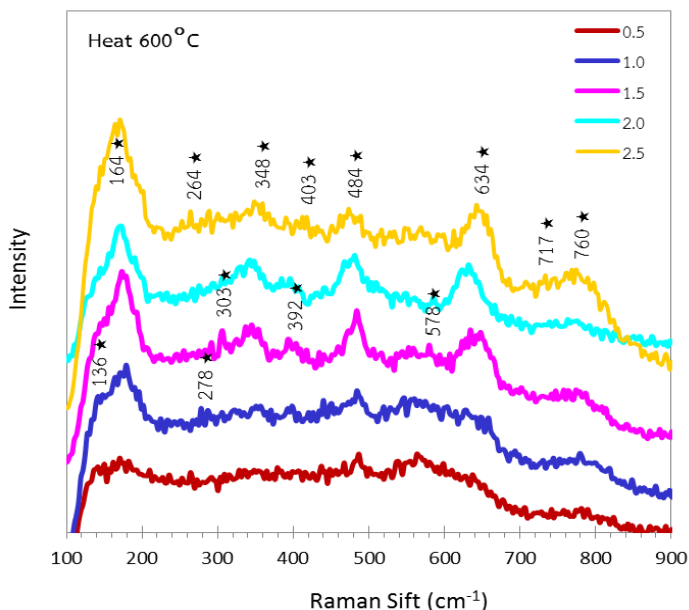
ภาพที่ 4-12 แสดงลักษณะพื้นผิว และความหนาของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบได้มีผิวหน้าที่เรียบ แต่เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) สูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A เนื้อฟิล์มมีลักษณะจับตัวเป็นแน่นมาก ทำให้ผิวหน้าของฟิล์มดูไม่เรียบ



ภาพที่ 4-13 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

#### การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

Raman Spectroscopy เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ดังภาพที่ 4-14 แสดงรามานสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy ซึ่งผลของรามานสเปกตรัม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ตรงกับฟิล์มเซอร์โคเนียมไททานเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ของ Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) ที่ 136, 164, 264, 278, 303, 348, 392, 403, 484, 578, 634, 717 และ 760 ซึ่งเป็นการยืนยันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ได้เป็นอย่างดี



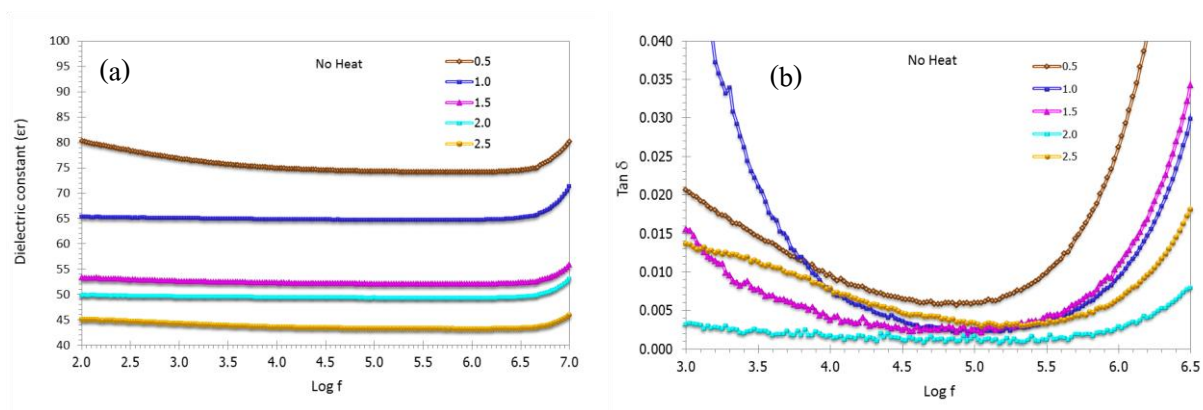
ภาพที่ 4-14 รามานสเปกตรัมของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูง และ  
 อบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

### สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต

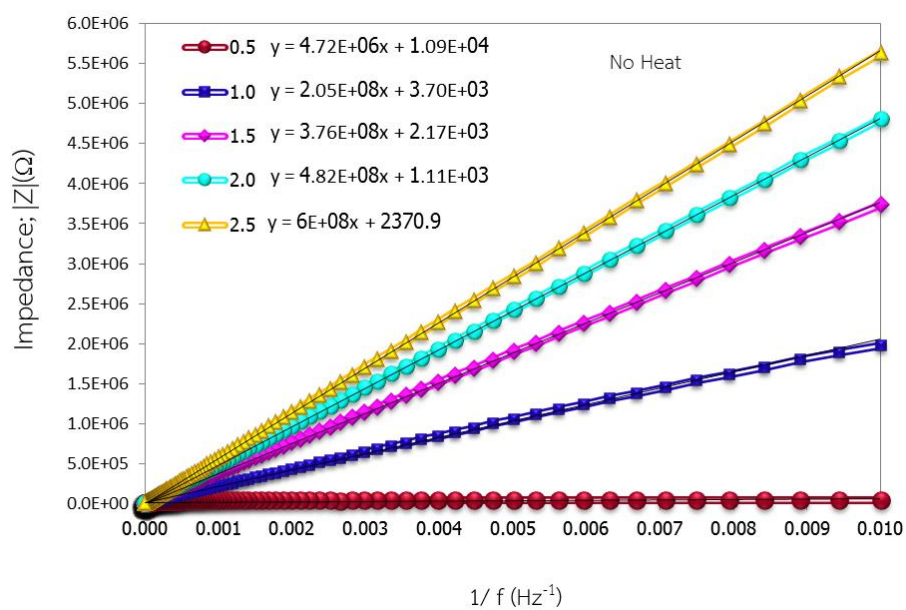
สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)  
 ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  
 600°C เคลือบบนแผ่นสแตนเลส เพื่อหาค่าคงตัวของไดอิเล็กตริก และการสูญเสียไดอิเล็กตริก ด้วย  
 เครื่อง Precision Parametric Analyzer โดยวัดค่าความจุไฟฟ้าของฟิล์มที่มีความถี่ 1 kHz ณ  
 อุณหภูมิห้อง เพื่อคำนวณหาค่าคงตัวของไดอิเล็กตริก และการสูญเสียไดอิเล็กตริก โดยใช้สมการ  
 (3-1)

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3-1)$$

- เมื่อ  $C$  เป็นค่าความจุไฟฟ้า  
 $A$  เป็นพื้นที่หน้าตัดของฟิล์ม  $m^2$ ,  
 $\epsilon_r$  เป็นเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานต  
 $\epsilon_0$  เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสุญญากาศมีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m  
 $d$  คือความหนาของฟิล์ม



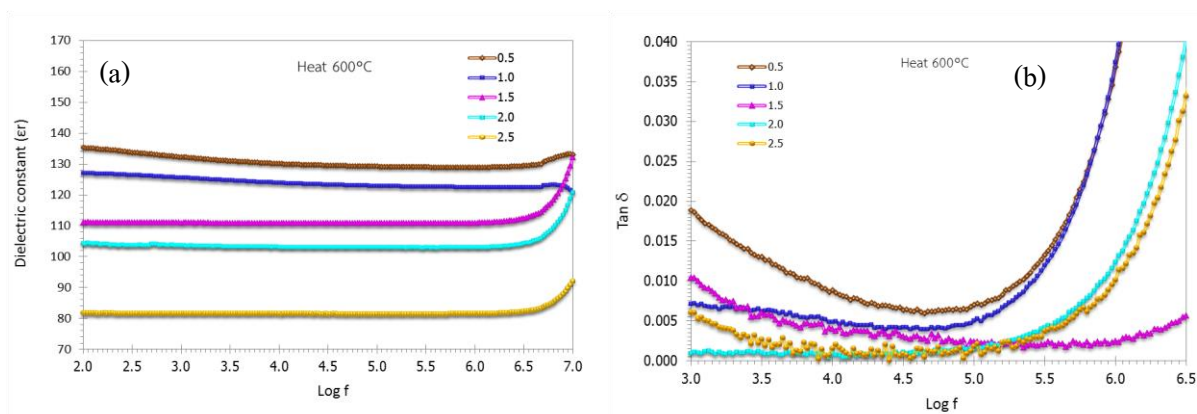
ภาพที่ 4-15 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (b) การสูญเสียไดอิเล็กตริก



ภาพที่ 4-16 อิมพีแดนซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

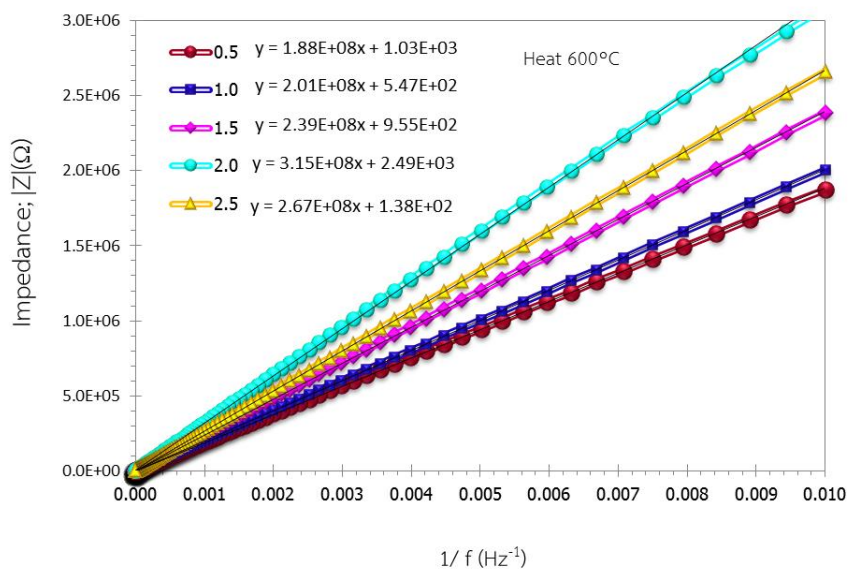
จากสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่ความถี่ 100 kHz พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงจาก 74.33 เป็น 43.28 ดังภาพที่ 4-15 (a) ซึ่งมีค่าสูงกว่างานวิจัยอื่นมาก เนื่องจากการเคลือบด้วยกระบวนการสปีดเทอริงมีพลังงานสูง ส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าอยู่ในช่วง 0.003 – 0.006 ดังภาพที่ 4-15 (b) ส่วนสภาพต้านทานไฟฟ้าวัดด้วยเครื่อง Probe Station พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A พบว่าอิมพีแดนซ์มีค่าสูงขึ้น ดังในภาพที่ 4-16

### สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C



ภาพที่ 4-17 สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดย (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ (b) การสูญเสียไดอิเล็กตริก

จากสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) ที่ความถี่ 100 kHz พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงจาก 129.20 เป็น 81.39 ดังภาพที่ 4-17 (a) ซึ่งมีค่าสูงกว่างานวิจัยอื่นมาก เนื่องจากการเคลือบด้วยกระบวนการสปีดเทอริงมีพลังงานสูง ส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าอยู่ในช่วง 0.0006 – 0.002 ดังภาพที่ 4-15 (b) ส่วนสภาพต้านทานไฟฟ้าวัดด้วยเครื่อง Probe Station พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A พบว่าอิมพีแดนซ์มีค่าสูงขึ้น ดังในภาพที่ 4-18

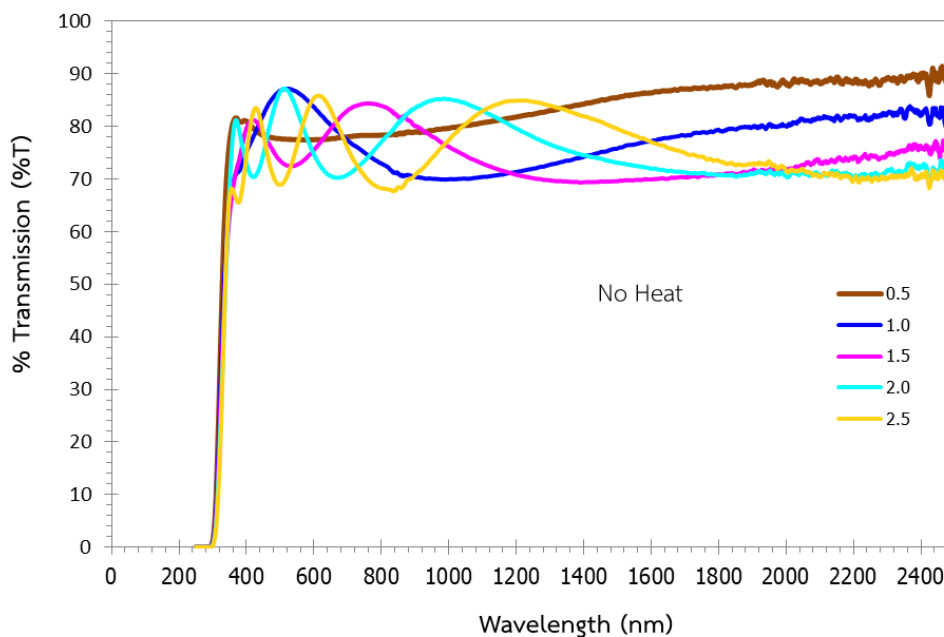


ภาพที่ 4-18 อิมพีแดนซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

### สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด

สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

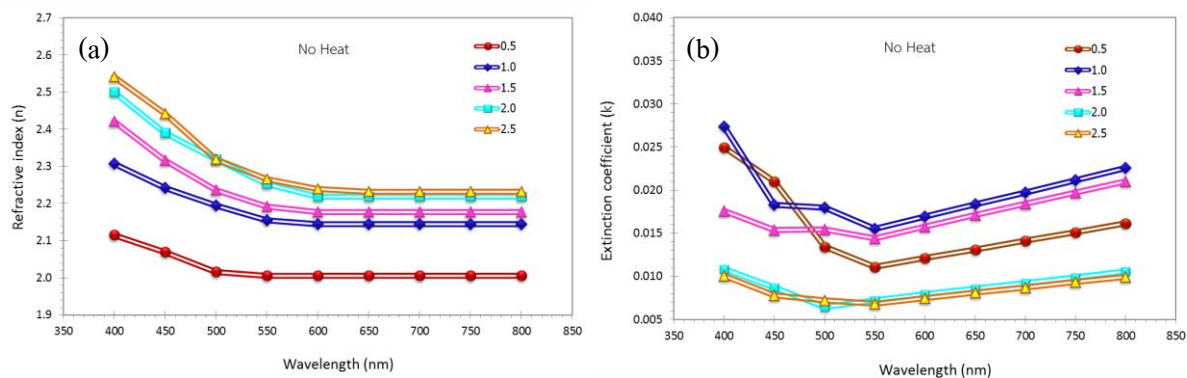
ส่วนนี้จะเป็นการเสนอผลการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูงบนกระจกสไลด์เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด สำหรับสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่ศึกษาประกอบด้วยดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ และแถบพลังงาน



ภาพที่ 4-19 เปรอ์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Tr}$ )

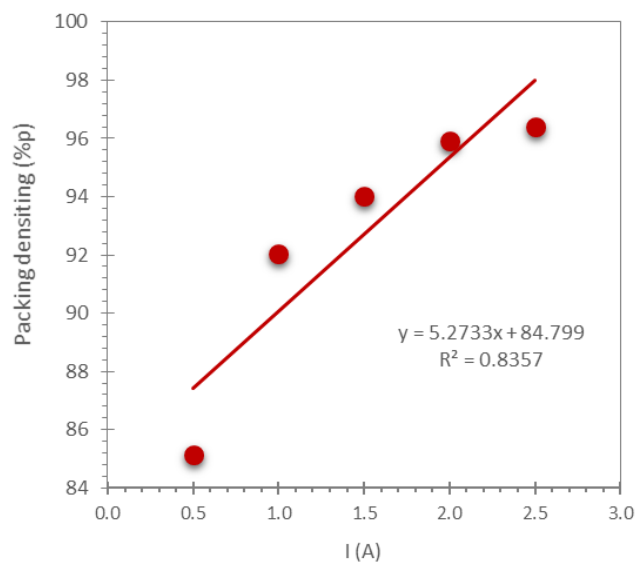
### 1. ดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Tr}$ ) มีค่าการส่งผ่านแสงสูงทั้งในช่วงตามมองเห็นและอินฟราเรดใกล้ (ภาพที่ 4-19) สำหรับค่าดัชนีหักเห ( $n$ ) และสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ( $k$ ) หาได้จากวิธี Swanepoel โดยใช้ข้อมูลจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงมาคำนวณ พบว่าที่ความยาวคลื่นแสง 650 nm ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด เมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Tr}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.01 เป็น 2.23 ดังภาพที่ 4-20 (a) ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Tr}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 1.0 A เป็น 2.5 A สัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีค่าลดลงจาก 0.0183 เป็น 0.0081 แต่ที่กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Tr}$ ) เท่ากับ 0.5 A สัมประสิทธิ์การดูดกลืนเท่ากับ 0.0131 ดังภาพที่ 4-20 (b)



ภาพที่ 4-20 (a) ดัชนีหักเห และ (b) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานด ที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

ภาพที่ 4-21 แสดงเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยมีค่าเพิ่มขึ้นพร้อมกับการตกผลึกนอกจากนี้จะส่งผลให้ดัชนีหักเหเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัลอยู่ในช่วงระหว่าง 85.15 ถึง 96.40

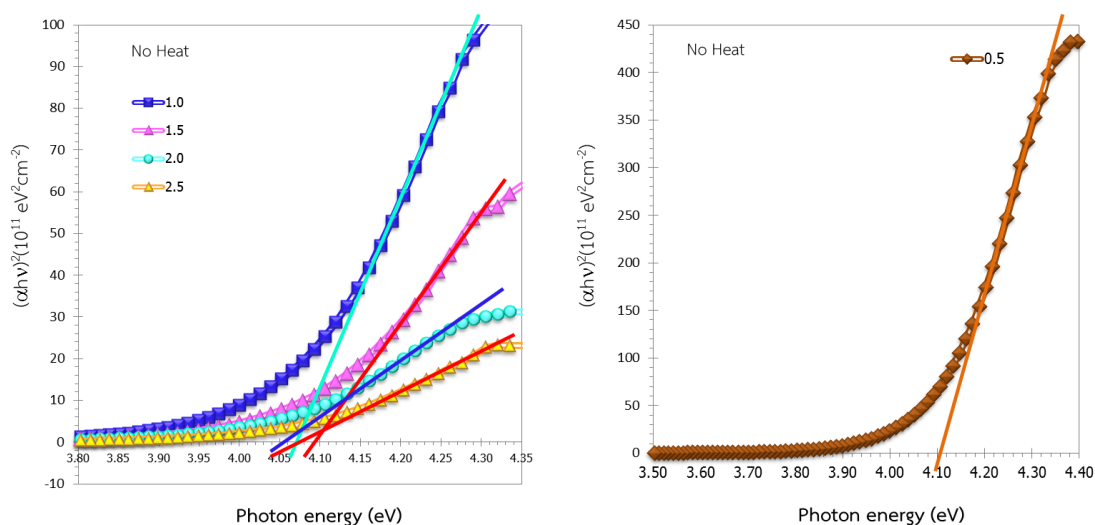


ภาพที่ 4-21 แสดงเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานดที่การเคลือบ กระแสสูง (ไม่อบ)



## 2. แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

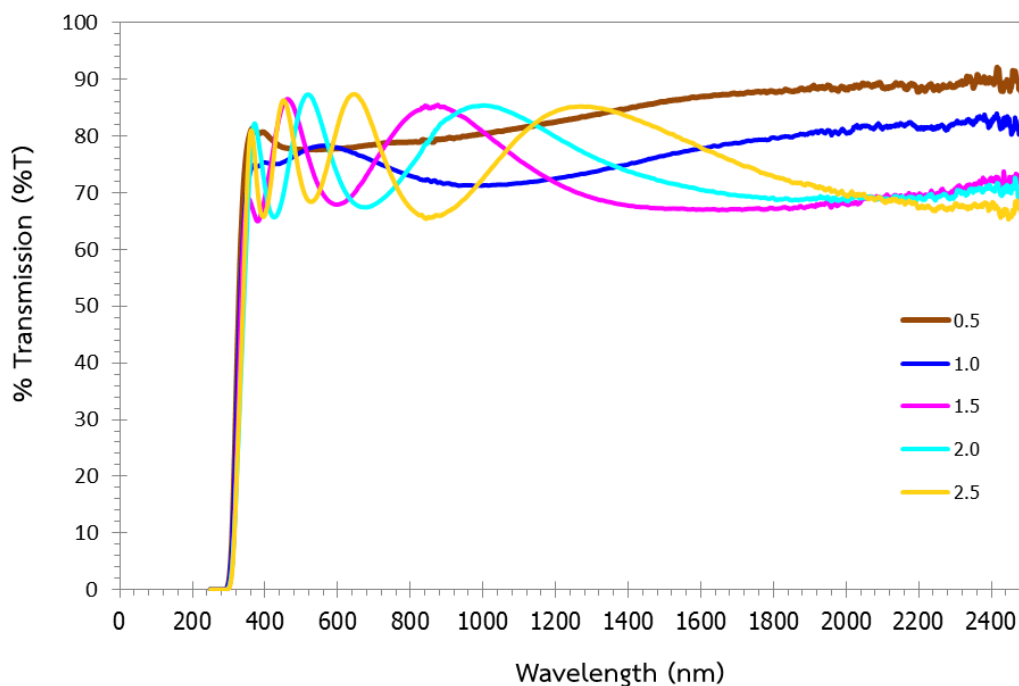
ภาพที่ 4-22 แสดงแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตคำนวณจาก  $\alpha_{(\lambda)} = A \sqrt{hv - E_g} / hv$  เมื่อ  $p = 2$  (direct optical band gap) (Henri & Jansen, 1991) พบว่า แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตมีค่าอยู่ในช่วง 4.06 eV – 4.11 eV โดยที่ กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต มีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 4.11 eV



ภาพที่ 4-22 แถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ )

**สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600 °C**

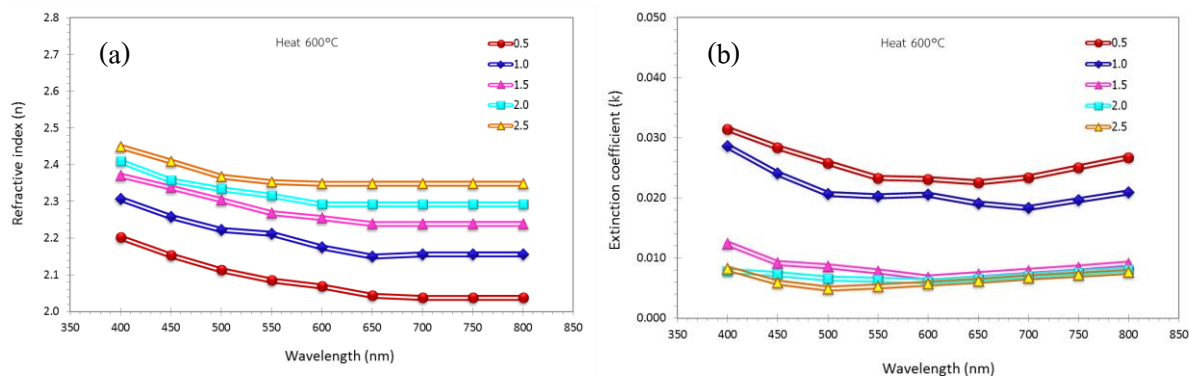
ส่วนนี้จะเป็นการเสนอผลการศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงบนกระจกสไลด์เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต สำหรับสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่ศึกษาประกอบด้วยดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ และแถบพลังงาน



ภาพที่ 4-23 เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

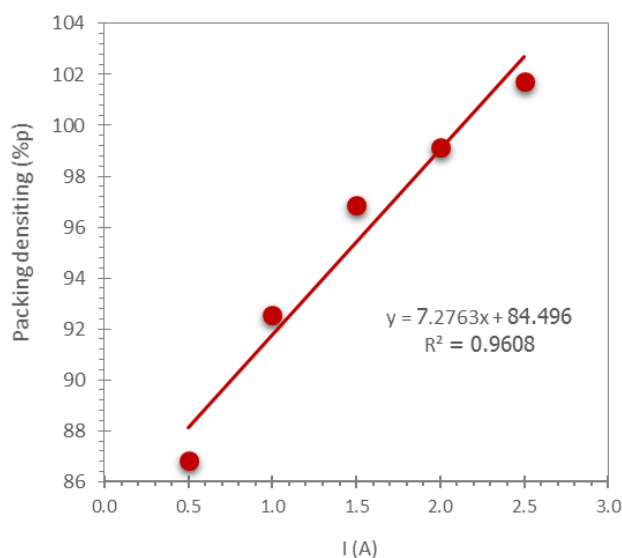
### 1. ดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) มีค่าการส่งผ่านแสงสูงทั้งในช่วงตามมองเห็นและอินฟราเรดใกล้ (ภาพที่ 4-23) สำหรับค่าดัชนีหักเห ( $n$ ) และสัมประสิทธิ์การดูดกลืน ( $k$ ) หาได้จากวิธี Swanepoel โดยใช้ข้อมูลจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงมาคำนวณ พบว่าที่ความยาวคลื่นแสง 650 nm ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.01 เป็น 2.23 ดังภาพที่ 4-24 (a) ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนเมื่อกระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มขึ้นจาก 1.0 A เป็น 2.5 A สัมประสิทธิ์การดูดกลืนมีค่าลดลงจาก 0.0183 เป็น 0.0081 แต่ที่กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เท่ากับ 0.5 A สัมประสิทธิ์การดูดกลืนมี 0.0131 ดังภาพที่ 4-24 (b)



ภาพที่ 4-24 (a) ดัชนีหักเห และ (b) สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่ การเคลือบกระแสนสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

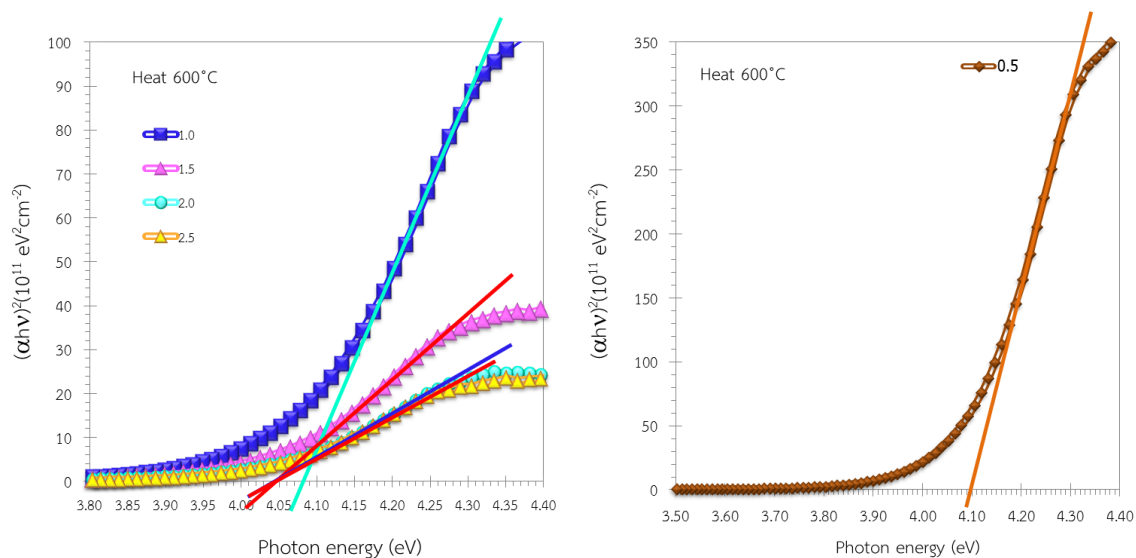
ภาพที่ 4-25 แสดงเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่ การเคลือบกระแสนสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C โดยมีค่าเพิ่มขึ้นพร้อมกับการตกผลึก นอกจากนี้จะส่งผลให้ดัชนีหักเหเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัลอยู่ในช่วง ระหว่าง 86.81 ถึง 101.71



ภาพที่ 4-25 ความหนาแน่นของฟิล์มบางของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบกระแสนสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

## 2. แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

ภาพที่ 4-26 แสดงแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตคำนวณจาก  $\alpha_{(\lambda)} = A \sqrt{hv - E_g} / hv$  เมื่อ  $p = 2$  (direct optical band gap) (Henri & Jansen, 1991) พบว่า แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตมีค่าอยู่ในช่วง 4.05 eV – 4.10 eV โดยที่ กระแสไฟฟ้า ( $I_{Zr} = I_{Ti}$ ) เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต มีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 4.10 eV



ภาพที่ 4-26 แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

## บทที่ 5

### อภิปรายและสรุปผล

บทนี้เป็นการอภิปรายและสรุปผลการศึกษาของงานวิจัยประกอบด้วย 3 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट และ (2) การหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพ (3) การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### อภิปราย

##### 1. การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट

ส่วนนี้จะเป็นการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटบนแผ่นสแตนเลส กระจกสไลด์ และแผ่นซิลิกอนในเงื่อนไขต่าง ๆ เพื่อให้ได้ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट ซึ่งแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ (1) การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) และ (2) การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$

##### 1). การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีสีที่แตกต่างกัน โดยสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามกระแสไฟฟ้า ( $\text{Zr} = \text{Ti}$ ) จาก 0.5 A เป็น 2.5 A โดยมีสีคราม เงินคราม น้ำเงิน เขียวและสีม่วง ตามลำดับ

##### โครงสร้างผลึก

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสสูงมากกว่า 1.5 A ฟิล์มที่เคลือบมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก ซึ่งจะสังเกตได้ว่าฟิสิกส์ลักษณะชีพไปทางซ้ายเล็กน้อย

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มนั้นหาได้จากสมการของ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) พบว่าเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้ามากกว่า 1.5 A ฟิล์มที่เคลือบได้มีขนาดผลึกเท่ากับ 14.950 nm และ 20.062 nm

##### ลักษณะพื้นผิวและความหนา

การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่เคลือบได้มีเกรนขนาดเล็กแหลมกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์ม แต่ที่กระแสไฟฟ้า เท่ากับ 1.0 A และ 1.5 A พบเกรนขนาดเล็กแหลมกระจายแบบไม่สม่ำเสมอ

ลักษณะพื้นผิว และความหนาของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบได้มีเกรนขนาดเล็กกระจายเต็มผิวหน้าฟิล์ม และยังมีรูพรุนที่เนื้อฟิล์ม และเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้า ( $Zr = Ti$ ) สูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A เนื้อฟิล์มมีลักษณะจับตัวดีขึ้นแน่นมาก ทำให้ฟิล์มมีพื้นผิวที่เรียบขึ้นและที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A ฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอลลัมน์ เนื่องจากกระบวนการสปีดเตอร์มีพลังงานที่สูงมาก และสอดคล้องกับผลของรูปแบบ XRD

#### การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมี

Raman Spectroscopy เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้วิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ตรงกับฟิล์มเซอร์โคเนียมไททานเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ของ Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ ) ที่ 136, 164, 258, 342, 393, 448, 484, 560, 640, 650, 763 และ 803 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Newnham (1967) และ Azough, Freer, and Petzelt (1993) ซึ่งเป็นการยืนยันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ได้เป็นอย่างดี

#### 2). การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีสีที่แตกต่างกัน โดยสีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีน้ำเงิน ส้ม เขียว ม่วง ชมพูอมส้ม ตามกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A

#### โครงสร้างผลึก

ส่วนฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C ฟิล์มที่เคลือบได้ มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ที่ระนาบ (011), (111), (020), (200), (120), (201), (121), (211), (220), (022), (202), (311) และ (222) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก สอดคล้องกับ Thammapreecha et al. (2017) แต่ที่กำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 A มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $30.44^\circ$  ที่ระนาบ (111) โดยมีความเป็นผลึกต่ำ

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้ามากกว่า 1.0 A ฟิล์มที่เคลือบได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททานเนตมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก และขนาดผลึกอยู่ในช่วง 51.470 nm ถึง 60.987 nm โดยที่ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A ขนาดผลึกลดลงเท่ากับ 58.816

### ลักษณะพื้นผิวและความหนา

ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบได้มีเกรนขนาดเล็ก แผลมกระจายทั่วผิวหน้าของฟิล์มแบบไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C มีความหยาบผิวน้อยมาก ทำให้มีค่า

ลักษณะพื้นผิว และความหนาของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบได้มีผิวหน้าที่เรียบ แต่เมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A เนื้อฟิล์มมีลักษณะจับตัวเป็นแน่นมาก ทำให้ผิวหน้าของฟิล์มดูไม่เรียบ สอดคล้องกับ Kim, Park, Kim and Choi (2004) ที่กล่าวว่าขนาดเกรนของฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของผลึกสูงขึ้น

### การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

รามานสเปกตรัมจากการวิเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy ซึ่งผลของรามานสเปกตรัม พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ตรงกับฟิล์มเซอร์โคเนียมไททานเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ของ Raman Shift ( $cm^{-1}$ ) ที่ 136, 164, 264, 278, 303, 348, 392, 403, 484, 578, 634, 717 และ 760 สอดคล้องกับ Newnham (1967) ซึ่งเป็นการยืนยันกับผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ได้เป็นอย่างดี

### สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

#### สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C เคลือบบนแผ่นสแตนเลส เพื่อสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อหาค่าคงตัวของไดอิเล็กตริก และการสูญเสียไดอิเล็กตริก

จากสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสไฟฟ้าที่ความถี่ 100 kHz พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงจาก 74.33 เป็น 43 ซึ่งมีค่าสูงกว่างานวิจัยอื่น ๆ Padeletti et al. (2004) มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ  $40 \pm 1$  ส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าอยู่ในช่วง 0.003 - 0.006 สอดคล้องกับ Kim et al. (2004) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและสูญเสียไดอิเล็กตริกฟิล์มบาง  $ZrTiO_4$  เท่ากับ 38 และ 0.006 ตามลำดับ ส่วนสภาพต้านทานไฟฟ้าวัดด้วยเครื่อง Probe Station พบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A พบว่าอิมพีแดนซ์มีค่าสูงขึ้น

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เคลือบบนแผ่นสแตนเลส เพื่อสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเครื่อง Probe Station เมื่อกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.0 A พบว่าอิมพีแดนซ์มีค่าสูงขึ้น แต่ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A อิมพีแดนซ์มีค่าลดลง

### สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด

สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

การศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูงบนกระจกสไลด์เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด สำหรับสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่ศึกษาประกอบด้วย ดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ และแถบพลังงาน

#### 1. ดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดับสูญของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) มีค่าการส่งผ่านแสงสูง ทั้งในช่วงตามองเห็นและอินฟราเรดใกล้ สำหรับค่าดัชนีหักเห ( $n$ ) และสัมประสิทธิ์การดับสูญ ( $k$ ) หาได้จากวิธี Swanepoel โดยใช้ข้อมูลจากสเปกตรัมการส่งผ่านแสงมาคำนวณ พบว่าที่ความยาวคลื่นแสง 650 nm ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.01 เป็น 2.23 สอดคล้องกับ Pamua et al., (2010) ดังภาพที่ 4-20 (a) ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 1.0 A เป็น 2.5 A สัมประสิทธิ์การดับสูญมีค่าลดลงจาก 0.0183 เป็น 0.0081 แต่ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 A สัมประสิทธิ์การดับสูญมี 0.0131

เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยมีค่าเพิ่มขึ้นพร้อมกับการตกผลึกนอกจากนี้ จะส่งผลให้ดัชนีหักเหเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัลอยู่ในช่วงระหว่าง 85.15 ถึง 96.40 สอดคล้องกับ Pamua et al., (2010)

#### 2. แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด

แถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนด พบว่าแถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดมีค่าอยู่ในช่วง 4.06 eV - 4.11 eV โดยที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนดมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 4.11 eV



## สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600 °C

สมบัติทางแสงของฟิล์มบางฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงบนกระจกสไลด์เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต สำหรับสมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่ศึกษาประกอบด้วย ดัชนีหักเห สัมประสิทธิ์การดับสูญ และแถบพลังงาน

### 1. ดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดับสูญของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) มีค่าการส่งผ่านแสงสูงทั้งในช่วงตามมองเห็นและอินฟราเรดใกล้ สำหรับค่าดัชนีหักเห ( $n$ ) และสัมประสิทธิ์การดับสูญ ( $k$ ) พบว่าที่ความยาวคลื่นแสง 650 nm ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.01 เป็น 2.23 สอดคล้องกับ Pamua et al., (2010) ดังภาพที่ 4-24 (a) ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 1.0 A เป็น 2.5 A สัมประสิทธิ์การดับสูญมีค่าลดลงจาก 0.0183 เป็น 0.0081 แต่ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 A สัมประสิทธิ์การดับสูญมี 0.0131

เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600 °C โดยมีค่าเพิ่มขึ้นพร้อมกับการตกผลึกนอกจากนี้จะส่งผลให้ดัชนีหักเหเพิ่มขึ้น ค่าความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัลอยู่ในช่วงระหว่าง 86.81 ถึง 101.71 สอดคล้องกับ Pamua et al., (2010)

### 2. แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

แถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตคำนวณจาก พบว่าแถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตมีค่าอยู่ในช่วง 4.05 eV – 4.10 eV โดยที่กระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 4.10 eV

## สรุปผล

### ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

1. ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) โดยแปรค่ากระแสสูงมากกว่า 1.5 A ฟิล์มที่เคลือบมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก ซึ่งจะสังเกตได้ว่าฟิล์มมีลักษณะฉีกไปทางซ้ายเล็กน้อย และมีขนาดผลึกเท่ากับ 14.950 nm และ 20.062 nm
2. ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) พบว่าเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A เนื้อฟิล์มมีลักษณะจับตัวดีขึ้นแน่นมาก ทำให้ฟิล์มมีพื้นผิวที่เรียบขึ้นและที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A ฟิล์มมีโครงสร้างแบบคอดัมนาร์
3. การวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ตรงกับฟิล์มเซอร์โคเนียมไททานเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ของ Raman Sift ( $\text{cm}^{-1}$ )

### การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

1. ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้ามากกว่า 1.0 A ฟิล์มที่เคลือบได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททานเนตมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก และขนาดผลึกอยู่ในช่วง 51.470 nm ถึง 60.987 nm โดยที่ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A ขนาดผลึกลดลงเท่ากับ 58.816
2. ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าเมื่อเพิ่มกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A เนื้อฟิล์มมีลักษณะจับตัวเป็นแน่นมาก ทำให้ผิวหน้าของฟิล์มดูไม่เรียบ
3. การวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเคมีพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ตรงกับฟิล์มเซอร์โคเนียมไททานเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ของ Raman Sift ( $\text{cm}^{-1}$ ) ที่ 136, 164, 264, 278, 303, 348, 392, 403, 484, 578, 634, 717 และ 760

### สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ) ที่ความถี่ 100 kHz พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้าสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงจาก 74.33 เป็น 43 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าอยู่

ในช่วง 0.003 - 0.006 ส่วนสภาพต้านทานไฟฟ้าเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A พบว่าอิมพีแดนซ์มีค่าสูงขึ้น

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูงและอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C ที่ความถี่ 100 kHz พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงจาก 129.20 เป็น 81.39 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าอยู่ในช่วง 0.0006 - 0.002 ส่วนสภาพต้านทานไฟฟ้าพบว่าเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น พบว่าอิมพีแดนซ์มีค่าสูงขึ้น แต่ที่กระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2.5 A อิมพีแดนซ์มีค่าลดลง

### สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

#### สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง (ไม่อบ)

1. ดัชนีหักเห ( $n$ ) และสัมประสิทธิ์การดับสูญ ( $k$ ) ที่ความยาวคลื่นแสง 650 nm ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.01 เป็น 2.23 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 1.0 A เป็น 2.5 A สัมประสิทธิ์การดับสูญมีค่าลดลงจาก 0.0183 เป็น 0.0081 และค่าความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัลอยู่ในช่วงระหว่าง 85.15 ถึง 96.40

2. แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตมีค่าอยู่ในช่วง 4.06 eV - 4.11 eV

#### สมบัติทางแสงของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่การเคลือบกระแสสูง และอบหลังเคลือบที่อุณหภูมิ 600°C

1. ดัชนีหักเห ( $n$ ) และสัมประสิทธิ์การดับสูญ ( $k$ ) พบว่าที่ความยาวคลื่นแสง 650 nm ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 0.5 A เป็น 2.5 A ดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.01 เป็น 2.23 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การดับสูญเมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจาก 1.0 A เป็น 2.5 A สัมประสิทธิ์การดับสูญมีค่าลดลงจาก 0.0183 เป็น 0.0081 ค่าความหนาแน่นของการบรรจุออปติคัลอยู่ในช่วงระหว่าง 86.81 ถึง 101.71

2. แถบพลังงานของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตมีค่าอยู่ในช่วง 4.05 eV - 4.10 eV

## บรรณานุกรม

- กมล เอี่ยมพนากิจ. (2547). การศึกษาการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นที่ให้ค่าการปลดปล่อยรังสีต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. (2542). การศึกษาสภาพพื้นผิวของโพลีเมอร์ โดยใช้เทคนิค Atomic Force Microscopy. วารสารเทคโนโลยีวัสดุ, 15, 46-50.
- ชีวารัตน์ ม่วงพัฒน์. (2544). การสร้างและศึกษาลักษณะของอิเล็กโทรดประเภทฟิล์มบางโปร่งแสง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเทคโนโลยีและวัสดุ, คณะพลังงานและวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- คูสิต เครื่องาม. (2535). โพลีเอสเตอร์ฟิสิกส์. กรุงเทพฯ: ซีเอ็ดยูเคชั่น.
- ชานินทร์ ปัจจุโส. (2555). วัสดุโพลีเอสเตอร์ไฟฟ้า. วารสารวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 40(1), 54-65.
- นรินทร์ สิริกุลรัตน์. (2554). ฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำและรอยต่อ. เชียงใหม่: สาขาวิชาฟิสิกส์, ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- นิพนธ์ ตังคณานุรักษ์ และคณิตา ตังคณานุรักษ์. (2547). สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- ประจักษ์ สาระสิทธิ์. (2543). เนื้อเซรามิกส์ 1. เข้าถึงได้จาก [http://www.teacher.ssru.ac.th/reudee\\_ni/file.php/1/Book-CeramicBody/body-ch4.htm](http://www.teacher.ssru.ac.th/reudee_ni/file.php/1/Book-CeramicBody/body-ch4.htm)
- ผู้จัดการออนไลน์. (2550, 24 ตุลาคม). เปิดลับ “นาโนเทค” ชมเครื่องมือ 18 ล้าน. เข้าถึงได้จาก <http://www.manager.co.th/Science/ViewNews.aspx?NewsID=9500000124432>
- พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ. (2551). เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบางในสุญญากาศ. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และธนัสดา รัตนะ. (2547). การวิจัยและพัฒนาการเคลือบผิวโลหะด้วยวิธีสเปกโตรริงตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรม ระยะที่ 2. รายงานการวิจัยประจำปี 2547 ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยร่วมกับสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม. กรุงเทพฯ: ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- พรสวาท วัฒนกุล. (ม.ป.ป.). การวิเคราะห์พลอยโดยการใช้เครื่องมือขั้นสูง. เข้าถึงได้จาก <http://pirun.ku.ac.th/~fscipww/instrutech.doc>

- มดี ห่อประทุม. (2548). การศึกษาฟิล์มบางไททานเนียมไดออกไซด์โดยการเตรียมด้วยวิธี คีซีรีแอคทีฟ แมกนีตรอน สเป็คเตอริง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- วรรณนา โฆสิตะมงคล และสุทธิเวช ต. แสงจันทร์. (2533, ธันวาคม). การพัฒนาอุตสาหกรรมเซรามิกส์ใหม่จากแร่เซอร์คอน. *เอกสารการประชุมวิชาการเคมี สมาคมเคมีและสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ*, 95-100.
- วีระศักดิ์ อุดมกิจเดช, สุรศักดิ์ ไททวงศ์สกุล, พุศศักดิ์ บุญยกุลศรีรุ่ง, วรมน สุภัทรวณิชย์, วีระ ชูกระชั้น, ศรีไฉล ขุนทน, มงคล อูมา, ดวงสมร เจริญกุล, ปราณีย์ รัตนวลีดิโรจน์, ปริญญา พวงนาค, สิริพรรณ นิลไพรัช, สวลี เสนาพิทักษ์, รัตเกล้า ภูติวรรณ, กฤษณา ศิริเลิศมุกด์ และสรินทร ลิมปนาท. (2543). *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC). (ม.ป.ป.). *บริการวิเคราะห์สมบัติทางวัสดุ*. เข้าถึงได้จาก <http://tmec.nectec.or.th/services/detail/id/e319fb147f550d8b9e473deecb3884db/lang/th>
- ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม. (ม.ป.ป.). *UV-VIS-NIR Spectrophotometer*. เข้าถึงได้จาก [http://dept.npru.ac.th/cegm/index.php?6a992d5529f459a44fee58c733255e86&Intype=editor\\_top&stm\\_id=1568](http://dept.npru.ac.th/cegm/index.php?6a992d5529f459a44fee58c733255e86&Intype=editor_top&stm_id=1568)
- สุรสิงห์ ไชยคุณ, นิรันดร์ วิทิตอนันต์ และอดิศร บุณณวงศ์. (2557). *ผลของกระแสเซอร์โคเนียมคาโทดที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอน โคสเป็คเตอริง*. รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์, โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557, มหาวิทยาลัยบูรพา. ชลบุรี: มหาวิทยาลัยบูรพา.
- Anderson, H. H., & Bay, H. L. (1981). *Sputtering by Particle Bombardment*. Springer Verlag, Berlin, 202.
- Austin, R., & Lim, S. F. (2008). The Sackler Colloquium on Pormoses and Perils in Nanotechnology for Medicine. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(45), 17217-17221.
- Bally, A. R., Hones, P., Sanjines, R., Schmid, P. E., & Levy, F. (1998). Mechanical and Electrical Properties of fcc TiO<sub>1+x</sub> Thin Film Prepared by r.f. Reactive Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 108, 166-170.

- Bastianini, A., Battiston, G. A., Gerbasi, R., Porchia, M., & Daolio, S. (1995). Chemical Vapor Deposition of  $ZrO_2$  Thin Films Using  $Zr(NEt_2)_4$  as Precursor. *Journal de Physique IV*, 5, 525.
- Bendoraitis, J. G., & Salomon, R. E. (1965). Optical Energy Gaps in the Monoclinic Oxides of Hafnium and Zirconium and Their Solid Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 69, 3666.
- Bernard, O., Huntz, A. M., Andrieux, M., Seiler, W., Ji, V., & Poissonnet, S. (2007). Synthesis structure microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films. *Applied Surface Science*, 253(10), 4626-4640.
- Biancoa, A., Gusmano, G., Freerb, R., & Smith, P. (1999). Zirconium Titanate Microwave Dielectrics Prepared via Polymeric Precursor Route. *Journal of the European Ceramic Society* 19, 959-963.
- Bondars, B., Heidemane, G., Grabis, J., Laschke, K., Boysen, H., Schneider, J., & Frey, F. (1995). Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia. *Journal of Materials Science*, 30, 1621-1625.
- Brenier, R., Urlacher, C., Mugnier, J., & Brunel, M. (1999). Stress development in amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel processing. *Thin Slid Films*, 338, 136.
- Bunshah, R. F. (1994). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (2<sup>nd</sup> ed.). New Jersey: Noyes.
- Chandra, N., Singh, D. K., Sharma, M., Upadhyay, R. K., & Ammrithphale, S. S. (2010). Synthesis and characterization of nano-sized zirconia powder synthesized by single emulsion assisted direct precipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2), 327-332.
- Chang, D. A., Lin, P., & Tseng, T. (1995). Optical properties of  $ZrTiO_4$  films grown by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 77(9), 4445-4451.
- Chapman, B. (1980). *Glow Discharge Processes*. New York: John Wiley & Sons.
- Corematerials. (2009). *Interactive model of the tetragonal structure of  $ZrO_2$* . Retrieved from <http://www.youtube.com/watch?v=CW8VCsBFR-s>
- Cosentino, I. C., Muccillo, E. N. S., & Muccillo, R. (2003). Development of zirconia-titania porous ceramics for humidity sensors. *Sensors and Actuators B*, 96, 677-683.

- Dos Santos, V., Zeni, M., Hohemberger, J. M., & Bergmann, C. P. (2010). Preparation of crystalline ZrTiO<sub>4</sub> at low thermal treatment temperatures. *Reviews on advanced materials science*, 24, 44-47.
- Elsholz, F., Schöll, E., & Rosenfeld, A. (2004). Control of surface roughness in amorphous thin-film growth. *Applied Physics Letter*, 84, 4167.
- Gao, P. T., Meng, L. J., dos Santos, M. P., Teixeira, V., & Andritschky, M. (2000). Influence of sputtering power and the substrate-target distance on the properties of ZrO<sub>2</sub> films prepared by RF reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 377-378, 557-561.
- Gao, P. T., Meng, L. J., dos Santos, M. P., Teixeira, V., & Andritschky, M. (2001). Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO<sub>2</sub> films prepared by rf reactive sputtering. *Applied Surface Science*, 173(1-2), 84-90.
- Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797-818.
- HarneitHk, O., & Müller-Buschbaum, H. (1993). InTaO<sub>4</sub> und GaTaO<sub>4</sub> mit geordneter und ungeordneter Metallverteilung. *Journal of Alloys and Compounds*, 194(1), 101-103.
- Hemram, K. P. S. S., Dutta, G., Waghmare, U. V., & Rao, G. M. (2007). Electrical and structural properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Physica B*, 399, 21-26.
- Henri, J., & Jansen, F. (1991). Electronic structure of cubic and tetragonal zirconia. *Physical Review B*, 43, 7267-7278.
- Hsu, C. H., & Lin, S. Y. (2013). Characterization of ZrTiO<sub>4</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 1262-1266.
- Huang, A. P., & Chu, P. K. (2005). Microstructural improvement of sputtered ZrO<sub>2</sub> thin films by substrate biasing. *Materials Science and Engineering B*, 121, 244-247.
- Iwamoto, N. B., Makino, Y., & Kamia, M. (1987). Characterization of r.f. sputtered zirconia coatings. *Thin Solid Films*, 153, 233.
- Jalili, N., & Laxminarayana, K. (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14 (8), 907-945.

- Jin, P., Miao, L., Tanemura, S., Xu, G., Tazawa, M., & Yoshimura, K. (2003). Formation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Films with Application to a Multifunctional Heat Mirror. *Applied Surface Science*, 212-213, 775-781.
- Kim, D. J., Hahn, S. H., Oh, S. H., & Kim, E. J. (2002). Influence of Calcinations Temperature on Structural and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Sol-Gel Dip Coation. *Materials Letters*, 57, 355-360.
- Kim, D. S., Park, D. H., Kim, G. D., & Choi, S. Y. (2004). Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Synthesized by Sol-Gel Method. *Metals and Materials International*, 10, 361-365.
- Kim, J. S., Marzouk, H. A., & Reucroft, P. J. (1995). Deposition and structural characterization of ZrO<sub>2</sub> and yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub> films by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 254, 33.
- Kim, T., Oh, J., Park, B., & Hong, K. S. (2000). Dielectric Properties and Strain Analysis in Paraelectric ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering, Japanese. *Journal of Applied Physics*, 39, 4153-4157.
- Kim, T., Park, B., & Hong, K. S. (1999). Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Deposited by DC Magnetron Reactive Sputtering. *The Journal of Korean Vacuum Science & Technology*, 3(2), 130-133.
- Kim, Y., Oh, J., Kim, T. G., & Park, B. (2001). Influence of the Microstructures on the Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films at Microwave-Frequency Range, Japanese. *Journal of Applied Physics*, 40, 4599-4603.
- Koedsombat, N. (2559). *Electrical Properties*. Retrieved from <http://electricalproperties.blogspot.com/>
- Laegreid, N., & Wehner, G. K. (1961). Sputtering Yields of Metals for Ar<sup>+</sup> and Ne<sup>+</sup> Ions with Energies from 50 to 600 ev. *Journal of Applied Physics*, 32, 365.
- Maissel, L. I., & Glang, R. (1970). *Handbook of Thin Film Technology*. New York: Mc Graw-Hill Book.
- Manifacier, J. C., Gasiot, J., & Fillard, J. P. (1976). A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics K*, 9, 1002-1004.



- Massey, H. S. W., & Burhop, E. H. A. (1955). *Electronics and Ionic Impact Phenomena*. New York: Oxford Univ.
- Maver, U., Maver, T., Persin, Z., Mozetic, M., Vesel, A., Gaberscek, M., & Stana-Kleinschek, K. (2013). *Polymer Characterization with the Atomic Force Microscope*. INTECH Open Access Publisher. Retrieved from <https://www.intechopen.com/books/polymer-science/polymer-characterization-with-the-atomic-force-microscope>
- Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (1990). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. New York: Chapman and Hall.
- Mozafari, M., Salahinejad, E., Shabafrooz, V., Yazdimamaghani, M., Vashae, D., & Tayebi, L. (2013). Multilayer bioactive glass/zirconium titanate thin films in bone tissue engineering and regenerative dentistry. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 1665-1672.
- Munz, W. D. (1991). The Unbalanced Magnetron : Current Status of Development. *Surface and Coatings Technology*, 48, 81-94.
- Musil, J., & Kadlec, S. (1990). Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. *Vacuum*, 40(5), 435-444.
- Nano Physics Group. (2006). *Scanning probe microscope*. Retrieved from <http://web.mit.edu/cortiz/www/afm.gif>
- Nanocraft Exploring Nanospace. (2006). *Tapping mode*. Retrieved from <http://www.nanocraft.de/kompetenz/tapping/tapping.html>
- Newnham, R. E. (1967). Crystal Structure of ZrTiO<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* 55, 409-413.
- Okutani, T., Shikata, M., Ichimura, S., & Shimizu, R. (1980). Angular distribution of Si atoms sputtered by keV Ar<sup>+</sup> ions. *Journal of Applied Physics*, 51, 2884.
- Padeletti, G., Cusma, A., Viticoli, M., Ingo, G. M., Mezzi, A., & Watts, B. (2004). ZT thin films produced by metal organic-chemical vapour deposition to be used as high-*k* dielectrics. *Materials Science and Engineering B*, 109, 104-112.
- Pamu, D., Sudheendran, K., Ghanashyam Krishna, M., James Raju, K. C., & Bhatnagar Anil, K. (2009). Ambient temperature stabilization of crystalline zirconia thin films deposited by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 517, 1587-1591.

- Pamua, D., Sudheendran, K., Ghanashyam Krishna, M., & James Raju, K. C. (2010). Dielectric Properties of Ambient Temperature Grown Nanocrystalline ZrTiO<sub>4</sub> Films Using DC Magnetron Sputtering. *Materials Science and Engineering B*, 168, 208-213.
- Rickerby, D. S., & Matthews, I. (1991). *Advanced Surface Coating: a Handbook of Surface Engineering*. New York: Chapman and Hall.
- Roduit, C. (2010). *AFM figures*. Retrieved from <http://www.freesbi.ch/en/illustration/figures>
- Rohde, S. L., & Munz, W. D. (1991). *Sputter Deposition in Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering*. New York: Chapman and Hall.
- Rouhani, P., Salahinejad, E., Kaul, R., Vashae, D., & Tayebi, L. (2013). Nanostructured zirconium titanate fibers prepared by particulate sol-gel and cellulose templating techniques. *Journal of Alloys and Compounds*, 568, 102-105.
- Sanchez-Gonzalez, J., Diaz-Parralejo, A., Ortiz, A. L., & Guiberteau, F. (2006). Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method. *Applied Surface Scienc*, 252, 6013-6017.
- Sigmund, P. (1969). Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review Journals Archive*, 184, 383.
- Smith, D. L. (1995). *Thin-Film Deposition : Principle And Practice*. New York: McGraw-Hill.
- Sproul, W. D. (1992). Unbalanced Magnetron Sputtering. In *SVC - Society of Vacuum Coaters, 35<sup>th</sup> Annual Technical Conference Proceedings* (pp. 236-239). Albuquerque: Society of Vacuum Coaters.
- Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E*, 16, 1214-1222.
- Swarnalatha, M., Stewart, A. F., Guenther, A. H., & Carniglia, C. K. (1992). Optical and Structural Properties of Thin Films Deposited from Laser Fused Zirconia, Hafnia, and Yttria. *Applied Physics A*, 54, 533-537.
- Thammapreecha, J., Treetong, A., Putasaeng, B., Witit-anun, N., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2017). Structure and Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Co-Sputtering Without Heating. *International Journal of Natural Sciences Research*, 5(3), 50-54.
- Vossen, J. L., & Kerns, W. (1978). *Thin Films Processes*. New York: Academic Press.

- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*. New Jersey: Noyes.
- Wehner, G. K. (1959). Influence of the Angle of Incidence on Sputtering Yields. *Journal of Applied Physics*, *30*, 1762.
- Wehner, G. K., & Rosenberg, D. L. (1960). Angular Distribution of Sputtered Material. *Journal of Applied Physics*, *31*, 177.
- Window, B., & Savvides, N. (1986). Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *4*, 196.
- Window, B., & Savvides, N. (1986). Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *4*, 453.
- Woodley, S., & Catlow, C. (2009). Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm. *Computational Materials Science*, *45*(1), 84-95.
- Wu, X., Landheer, D., Graham, M. J., Chen, H. W., Huang, T. Y., & Chao, T. S. (2003). Structure and thermal stability of MOCVD ZrO<sub>2</sub> films on si (100). *J Cryst Growth*, *250*, 479-485.
- Yu, G. Q., Tay, B. K., & Zhao, Z. W. (2005). Structure and properties of zirconium oxide thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc. *Applied Physics A*, *81*, 405-411.
- Zeman, P., & Takabayashi, S. (2002). Effect of Total and Oxygen Partial Pressures on Structure of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films Sputtered on Unheated Substrate. *Surface and Coatings Technology*, *153*, 93-99.
- Zhao, S., Ma, F., Song, Z., & Xu, K. (2008). Thickness-dependent structural and optical properties of sputter deposited ZrO<sub>2</sub> films. *Optical Materials*, *30*, 910-915.
- Zhao, S., Ma, F., Xu, K. W., & Liang, H. F. (2008). Optical properties and structural characterization of bias sputtered ZrO<sub>2</sub> films. *Journal of Alloys and Compounds*, *453*, 453-457.
- Zou, Z., Ye, J., & Arakawa, H. (2001). Photophysical and photocatalytic properties of InMO<sub>4</sub> (M = Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, *36*(7-8), 1185-1193.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก  
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่



## STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZRTIO<sub>4</sub> THIN FILMS PREPARED BY REACTIVE MAGNETRON CO-SPUTTERING WITHOUT HEATING

Jindawan

Thammapreecha<sup>1+</sup>

Alongkot Treetong<sup>2</sup>

Bundit Putasaeng<sup>3</sup>

Nirun Witit-anun<sup>4</sup>

Surasing Chaiyakun<sup>5</sup>

Pichet Limsuwan<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand

Email: [57810013@burapha.onmicrosoft.com](mailto:57810013@burapha.onmicrosoft.com)

<sup>2</sup>Nano Characterization Laboratory (NCL) National Nanotechnology Center National Science and Technology Development Agency 111 Thailand Science Park, Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani, Thailand

<sup>3</sup>National Metal and Materials Technology Center (MTEC) 114 Thailand Science Park (TSP), Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani, Thailand

<sup>4</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand; Vacuum Technology and Thin Film Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand

<sup>5</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand; Vacuum Technology and Thin Film Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand; Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

<sup>6</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand; Vacuum Technology and Thin Film Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand; Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, Ministry of Education, Bangkok, Thailand



(+ Corresponding author)

### ABSTRACT

#### Article History

Received: 2 August 2017

Revised: 7 September 2017

Accepted: 15 November 2017

Published: 19 December 2017

#### Keywords

ZrTiO<sub>4</sub>

Thin films

Optical properties

Dielectric constant

Co-sputtering.

ZrTiO<sub>4</sub> thin films were deposited by reactive dc magnetron co-sputtering method without heating. The crystal structure, surface morphology, thickness, optical and dielectric properties of the thin films were investigated. At sputtering currents above 2.0 A without heating ZrTiO<sub>4</sub> thin film was crystallization of the orthorhombic phase (111). The values of refractive index were ranged between 2.01 and 2.23 (at 650 nm). The optical packing density values were ranged between 0.85 and 0.96. From this study, it was observed that the refractive index values were strongly dependent on packing densities. The high dielectric constant width decreases from 74.3 to 43.3 when sputtering current increases, which is higher than other research.

**Contribution/Originality:** This study is one of very few studies which have a high degree of insulation of 43.3, which is higher than other research due to ZrTiO<sub>4</sub> thin films were deposited by reactive dc magnetron co-sputtering system at Zr and Ti sputtering current of 2.5 A without heating

### 1. INTRODUCTION

Zirconium titanate (ZrTiO<sub>4</sub>) is a small ceramic constituent material which is widely use of application to very good thermal and electrical properties and high resistance to heat and corrosive environment [1]. ZrTiO<sub>4</sub> thin films coatings have attracted much attention especially in dielectric applications which have high resistivity and

dielectric constant (38-40) [2]. For size miniaturization, a low dielectric loss ( $\tan\delta \sim 10^{-2}$  to  $10^{-3}$ ) for high frequency selectivity and low signal attenuation and more [3]. Laterally, with the good dielectric properties, ZrTiO<sub>4</sub> thin films also exhibit good optical and electrical properties to find applications in antireflection coatings, wave guides for light, an insulator in electronic devices which requiring high permittivity and as protective coatings [2]. Due to their excellent optical, electrical and dielectric properties, it is important to study the dependence of film properties on the deposition conditions at the present time [4].

ZrTiO<sub>4</sub> thin films have been deposited by different techniques such as the dc magnetron sputtered ZrTiO<sub>4</sub> thin films have dielectric constants in the range of  $35 \pm 7$ . The change in the dielectric constants due to the variation in the deposition temperature [5]. Moreover, those the correlation between the micro strain and dielectric loss of ZrTiO<sub>4</sub> thin films were studied. ZrTiO<sub>4</sub> thin films have been additional studied because of their excellent dielectric properties, such as the dielectric constant and dielectric loss of 38 and 0.006, respectively [6].

For engineering applications, the deposition of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films should be simple processing and low cost. In the present study, ZrTiO<sub>4</sub> thin films were using dc magnetron sputtering which is a low cost preparation method. ZrTiO<sub>4</sub> thin films fabrication which has dielectric properties at low frequencies should be by using dc magnetron sputtering technique from the Zr and Ti targets have not been reported earlier. Moreover, Pamua, et al. [4] Growth of nanocrystalline zirconium titanate thin films at ambient temperatures using dc reactive magnetron sputtering from Zr and Ti metal targets placed in a single cathode. The present study demonstrates the dielectric constant of these films did not show much dependence on high frequency were not much to shows whereas the loss is higher at lower frequency region. The dielectric constant and loss of the films measured at frequencies in the range of

100 Hz-15 MHz were values between 37.0-46.5 and 0.007-0.03, respectively. In this paper, we designed the ZrTiO<sub>4</sub> thin film by a reactive dc magnetron co-sputtering. The methodical study of structural, microstructural, and dielectric properties of the films are reported.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 2.1. Film Preparation

ZrTiO<sub>4</sub> thin films were deposited on Si (100) wafers, glass slides and stainless steels of the substrates by using a reactive dc magnetron co-sputtering system. Titanium (99.97%) and zirconium (99.95%) metals with a diameter of 3 inches were used as sputtering targets. Ultra high purity Ar (99.999%) and O<sub>2</sub> (99.98%) gases were used as sputtering and reactive gas respectively. By reactive fixed flow rates of 4 sccm and 20 sccm, respectively. The target to substrate distance for both targets was 13 cm. A diffusion pump together with a rotary pump were used to achieve the base pressure of  $5.0 \times 10^{-5}$  mbar. Prior to deposition, the targets were pre-sputtered for 5 min in order to eliminate the contaminants from the target surfaces. The Zr sputtering current ( $I_{Zr}$ ) and Ti sputtering current ( $I_{Ti}$ ) were varied from 0.5 A to 2.5 A without heating. The deposition time for all prepared films was 40 min.

### 2.2. Characterization

The structural analysis of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films were characterized by X-ray diffraction. The phases were compared with the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) files. The crystallite size of the films were determined from Scherrer's formula. The surface and cross-sectional morphologies were examined by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM: Hitachi, S4700). The transmittance spectra of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films are analyzed by UV-VIS-NIR-spectrophotometer (Shimadzu, UV-3600) in the range of 200 nm to 2500 nm. Swanepoel's envelope method was used to determine the optical constant of the films [7]. The optical packing densities ( $\rho$ ) of the films were calculated by using the relation is given by the bulk refractive index ( $n_b = 2.31$ ) of ZrTiO<sub>4</sub> and  $n_f$  is the observed film refractive index and wavelength;  $\lambda = 650$  nm [8]. The dielectric constant and dielectric loss ( $\tan\delta$ ) were measured by using a precision impedance analyzer Agilent 4294A.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

#### 3.1. Crystalline Structure

Fig-1 shows the XRD pattern of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films at different sputtering currents of 0.5 A to 2.5 A without heating. This result showed that the thin films were crystalline, which exhibits an orthorhombic crystal structure (JCPDS 34-0415) and possesses α-PbO<sub>2</sub>-type structure belonging to the *Pbcn* space group [9]. The ZrTiO<sub>4</sub> thin films were an amorphous structure at sputtering currents of 0.5 A, 1.0 A and 1.5 A respectively. And show preferred orientation in (111) direction at sputtering currents of 2.0 A and 2.5 A. The other observed XRD patterns are (011), (020), (200), (120), (201), (121), (022), (202), (122), and (311) peaks were shown also. Titania and zirconia thin films deposited by dc magnetron sputtering without substrate heating been reported to be amorphous earlier [10, 11].

The crystallite sizes are estimated from the full width at half maximum (FWHM) of the 111 peaks by using Scherrer's method (Table-1). The crystallite sizes are in the range of 14.95-20.06 nm at sputtering currents of 2.0 A and 2.5 A respectively. It is found that crystallite size increases with increasing sputtering currents.

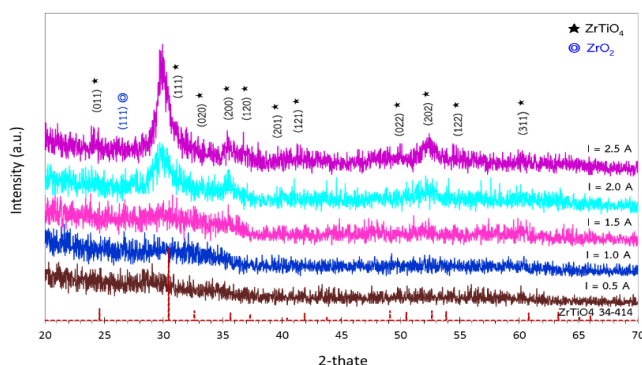


Fig-1. XRD patterns of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films

Source: The result is a doctoral research. Analyzed with X-ray diffraction from School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi

**Table-1.** Crystallite size of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films

I(A)	FWHM (β)	Crystallite size (Å)
0.5	-	-
1.0	-	-
1.5	-	-
2.0	0.550	14.95
2.5	0.410	20.06

Source: The result is a doctoral research by using Scherrer's method.

#### 3.2. Cross-Sectional Morphology

Fig-2 shows the FE-SEM cross-sectional images of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films. It is seen that the thickness of the films increases from 60 to 280 nm when sputtering current was increased from 0.5 A to 2.5 A without heating. These results are consistent with the XRD results, that are the intensity of XRD peaks increases with increasing sputtering current. It is clearly visible that the sputtering currents of 2.5 A present a columnar structure. These films are formed by a dense coalescence of columns propagating from the electrode to the film surface. It is concluded that increasing the sputtering currents of 2.5 A (Fig-2 (c)), promotes the formation of denser columnar structures, likely due to sputtering processes have much high energy and consistent with the results of the XRD patterns.

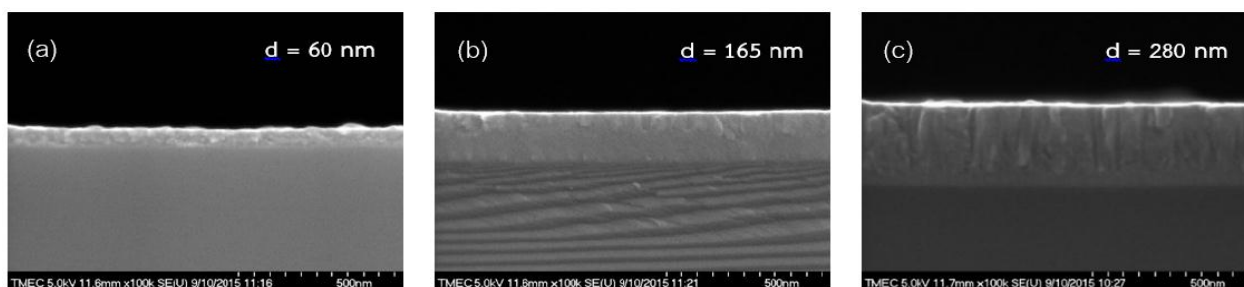


Fig-2. Cross-sectional FE-SEM morphology of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films (a) 0.5 A, (b) 1.5 A, and (c) 2.5 A.

Source: The result is a doctoral research. Analyzed with field emission scanning electron microscopy from Thai Microelectronics Center:TMEC.



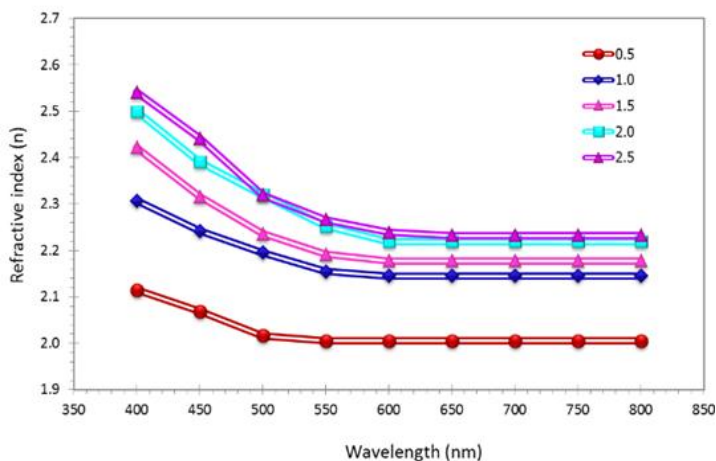


Fig-3. Refractive index of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films

Source: The result is a doctoral research. Analyzed with UV-VIS-NIR-spectrophotometer and calculate by Swanepoel's envelope method from Center of Excellence in Glass Technology and Materials Science (CEGM), NPRU

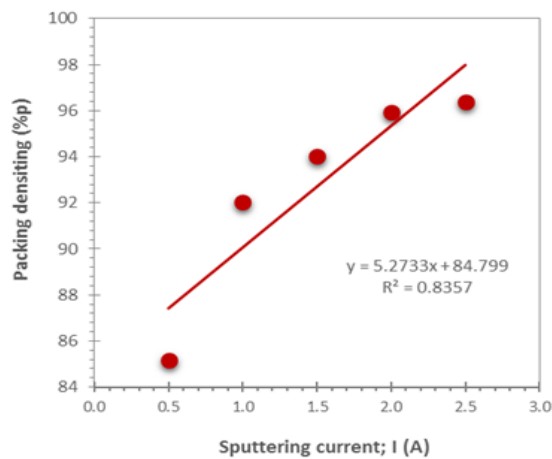


Fig-4. Packing density of ZrTiO<sub>4</sub> thin films

Source: The result is a doctoral research. Calculated by using the relation is given by the bulk refractive index [8].

### 3.3. Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films

The refractive index ( $n$ ) of the films deposited on glass at different sputtering currents are shown in Fig-3. It is observed that refractive index increased with increase in sputtering currents. The values of  $n$  ranged between 2.01 and 2.23 (at 650 nm) [4]. It is seen that the film structure changes from a porous structure into a dense structure and have crystallite more than as the sputtering currents increases. These means that the packing density of the films increases together with crystallite addition are results in the increase in the refractive index. The optical packing density values were ranged between 0.85 and 0.96 (Fig-4). From this study it was observed that the refractive index values were strongly dependent on packing densities [4].

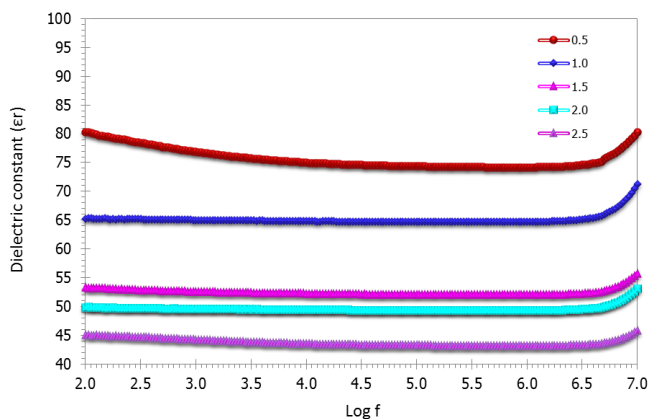


Fig-5. Dielectric constant of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films

Source: The result is a doctoral research. Analyzed with precision impedance analyzer from National Metal and Materials Technology Center (MTEC).

Fig-5 shows the dielectric properties of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films at different sputtering currents of 0.5 A to 2.5 A. The dielectric constant and loss of the films were measured at frequencies in the range of 100 Hz-10 MHz and it is observed that as the sputtering current increases, the high dielectric constant width decreases from 74.3 to 43.3 for ZrTiO<sub>4</sub> thin films which were higher more than which other research because of higher energy [4, 12, 13].

## 4. CONCLUSIONS

ZrTiO<sub>4</sub> thin films were deposited by reactive dc magnetron co-sputtering method without heating. The XRD results showed that crystal structure of ZrTiO<sub>4</sub> thin films at sputtering currents above 2.0 A was crystallization of the orthorhombic phase (111). The values of refractive index ranged between 2.01 and 2.23 (at 650 nm). The optical packing density values were ranged between 0.85 and 0.96. From this study, it was observed that the refractive index values were strongly dependent on packing densities and crystalline of films. The high dielectric constant width decreases from 74.3 to 43.3 when sputtering current increases, which is higher than other research. In, conclusion the refractive index, packing density and dielectric constant depend on energy of sputtering currents.

**Funding:** This work was supported by the National Science and Technology Development Agency (NSTDA).

**Competing Interests:** The authors declare that they have no competing interests.

**Contributors/Acknowledgement:** All authors contributed equally to the conception and design of the study.

## REFERENCES

- [1] J. Macan, A. Gajović, D. Dekanić, and H. Ivanković, "Zirconium titanate ceramics for humidity sensors synthesized by Sol-Gel Process, J.G.Heinrich and C. Aneziris," in *Proc. 10th ECerS Conf., Göller Verlag, Baden-Baden*, 2007.
- [2] D. Pamu, K. Sudheendran, K. M. Ghanashyam, and K. C. J. Raju, "Optical and microwave characteristics of ambient temperature deposited zirconium tin titanate high-k films," *EPJ Applied Physics*, vol. 44, pp. 71-75, 2008. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [3] C. L. Huang, M. H. Weng, C. C. Wu, and C. C. Wei, "Microwave dielectric properties and microstructures of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modified Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>TiO<sub>4</sub> ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 698-702, 2001. [View at Google Scholar](#)
- [4] D. Pamua, K. Sudheendran, K. M. Ghanashyam, and R. K. C. James, "Dielectric properties of ambient temperature grown nanocrystalline ZrTiO<sub>4</sub> thin films using DC magnetron sputtering," *Materials Science and Engineering*, vol. 168, pp. 208-213, 2010. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [5] T. Kim, J. Oh, B. Park, and K. S. Hong, "Dielectric properties and strain analysis in paraelectric ZrTiO<sub>4</sub> thin films deposited by DC Magnetron Sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 4153-4157, 2000. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [6] D. S. Kim, D. H. Park, G. D. Kim, and S. Y. Choi, "Dielectric properties of ZrTiO<sub>4</sub> thin films synthesized by sol-gel method," *Metals and Materials International*, vol. 10, pp. 361-365, 2004. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [7] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silico," *Journal of Physics E*, vol. 16, pp. 1214-1222, 1983. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [8] S. K. Venkata, K. Sudheendran, K. M. Ghanashyam, R. K. C. James, and A. K. Bhatnagar, "Effect of process parameters and post deposition annealing on the optical, structural and microwave dielectric properties of RF magnetron sputtered (Ba<sub>0.5</sub>,Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films," *Vacuum*, vol. 81, pp. 307-316, 2006. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [9] R. E. Newnham, "Crystal structure of ZrTiO<sub>4</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, pp. 409-413, 1967.
- [10] M. H. Suhail, R. G. Mohan, and S. Mohan, "Dc reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO<sub>2</sub> films," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, pp. 1421-1427, 1992. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [11] M. H. Suhail, R. G. Mohan, and S. Mohan, "Studies on the properties of zirconia films prepared by direct current reactive magnetron sputtering," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 9, pp. 2675-2677, 1991. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [12] M. Viticoli, G. Padeletti, S. Kaciulis, G. M. Ingo, L. Pandolfi, and C. Zaldo, "Structural and dielectric properties of ZrTiO<sub>4</sub> and Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>TiO<sub>4</sub> deposited by pulsed laser deposition," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 118, pp. 87-91, 2005. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)
- [13] G. Padeletti, A. Cusma, M. Viticoli, G. M. Ingo, A. Mezzi, and B. Watts, "ZT thin films produced by metal organic-chemical vapour deposition to be used as high-k dielectrics," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 109, pp. 104-112, 2004. [View at Google Scholar](#) | [View at Publisher](#)

*Views and opinions expressed in this article are the views and opinions of the author(s). International Journal of Natural Sciences Research shall not be responsible or answerable for any loss, damage or liability etc. caused in relation to/arising out of the use of the content.*

# Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Co-sputtering

J. Thammapreecha<sup>1</sup>, A. Treetong<sup>2</sup>, B. Putasaeng<sup>3</sup>, N. Witit-anun<sup>1,4</sup>, S. Chaiyakun<sup>1,4,5</sup> and P. Limsuwan<sup>5,6</sup>

1. Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

2. Nano Characterization Laboratory (NCL) National Nanotechnology Center National Science and Technology Development Agency 111 Thailand Science Park, Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120, Thailand

3. National Metal and Materials Technology Center (MTEC) 114 Thailand Science Park (TSP), Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120, Thailand

4. Vacuum Technology and Thin Film Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi 20131, Thailand

5. Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, Ministry of Education, Bangkok 10400, Thailand

6. Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

**Abstract:** ZrTiO<sub>4</sub> is a small ceramic constituent material which has very good thermal and electrical properties. ZrTiO<sub>4</sub> thin films were deposited by reactive dc magnetron co-sputtering method. The crystal structure, surface morphology, thickness and dielectric properties were characterized by XRD (X-ray diffraction), AFM (atomic force microscopy), FE-SEM (field emission scanning electron microscope), and precision impedance analyzer respectively. These films were crystallization of the orthorhombic phase (111) of ZrTiO<sub>4</sub>. The microstructure of well-crystallized ZrTiO<sub>4</sub> thin films had the surface morphology was smooth with 1.695 nmrms roughness. The high dielectric constant width decreases from 129.2 to 110.6 when sputtering current increases which are higher more than that had researched because of higher energy but impedance;  $|Z|$  increases from 1.97 to 2.47 k $\Omega$ . These results are consistent with the RMS roughness results, which are the RMS roughness decrease with increasing sputtering current.

**Key words:** ZrTiO<sub>4</sub>, thin films, dielectric constant, magnetron sputtering.

## 1. Introduction

ZrTiO<sub>4</sub> (zirconium titanate) is a small ceramic constituent material which is widely used of application to very good thermal, electrical properties and high resistance to heat and corrosive environment [1]. ZrTiO<sub>4</sub> thin films coatings have attracted much attention especially in dielectric applications which have high resistivity and dielectric constant (38-40) [2]. For size miniaturization, a low dielectric loss ( $\tan\delta \sim 10^{-2}$  to  $10^{-3}$ ) for high frequency selectivity and low signal attenuation is more [3]. ZrTiO<sub>4</sub> thin films have been deposited by different techniques such as the DC magnetron sputtered ZrTiO<sub>4</sub> thin films have

dielectric constants in the range  $35 \pm 7$ . The change in the dielectric constants is due to the variation in the deposition temperature [4]. There are studied the correlation between the micro strain and dielectric loss of ZrTiO<sub>4</sub> thin films [5]. ZrTiO<sub>4</sub> thin films have been additional studied because of their excellent dielectric properties, such as the dielectric constant and dielectric loss of 38 and 0.006, respectively [6].

For engineering applications the deposition of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films should be simple processing and low cost. In the present study, ZrTiO<sub>4</sub> thin films were using DC magnetron sputtering which is a low cost preparation method. The dielectric properties of the ZT thin films at low frequencies by using DC magnetron sputtering technique from the Zr and Ti targets have not been reported earlier. Moreover,

---

**Corresponding author:** J. Thammapreecha, master, research fields: physics, thin films.

Growth of nanocrystalline zirconium titanate thin films at ambient temperatures using DC reactive magnetron sputtering from Zr and Ti metal targets placed in a single cathode [7]. The present study demonstrates the dielectric constant of these films did not show much dependence on high frequency were not much to shows whereas the loss is higher at lower frequency region. The dielectric constant and loss of the films measured at frequencies in the range from 100 Hz to 15 MHz were values between 37-46.5 and 0.007-0.03, respectively. The magnitude of leakage current density is  $9.03 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> at 10 MV/m for the films deposited at 40% OMP. In this paper, we designed the ZrTiO<sub>4</sub> thin film by a reactive dc magnetron co-sputtering. The methodical study of structural, microstructural, and dielectric properties of the films is reported.

## 2. Experimental Procedures

ZrTiO<sub>4</sub> thin films were deposited on Si (100) wafers, glass slides and stainless steels without external heating of the substrates by using a reactive dc magnetron co-sputtering system. Titanium (99.97%) and zirconium (99.95%) metals with a diameter of 3 inches were used as sputtering targets. Ar (99.99%) and O<sub>2</sub> (99.98%) gases were used as sputtering and reactive gas respectively. By reactive fixed flow rates of 4 and 20 sccm, respectively, the target to substrate distance for both targets was 13 cm. A diffusion pump together with a rotary pump was used to achieve the base pressure of  $5.0 \times 10^{-5}$  mbar. Prior to deposition, the targets were pre-sputtered for 5 min in order to eliminate the contaminants from the target surfaces. The Zr sputtering current ( $I_{Zr}$ ) and Ti sputtering current ( $I_{Ti}$ ) were varied at 0.5 A and 1.5 A. The deposition time for all prepared films was 40 min. Some of these films were heated at 600 °C compared with unheated.

The structural analysis of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films was characterized by X-ray diffraction. The phases were compared with the JCPDS (Joint Committee on

Powder Diffraction Standard) files. The crystallite size of the films was determined from Scherrer's formula. Raman measurements were taken with an RFS/100/S Bruker FT-Raman spectrometer equipped with a Nd:YAG laser in the 100-900 cm<sup>-1</sup> spectral interval. The surface and cross-sectional morphologies were examined by atomic force microscopy (FE-SEM: Hitachi, S-4700) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM: Hitachi, S4700), respectively. The dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss ( $\tan\delta$ ) were measured using a precision impedance analyzer Agilent 4294A. The dielectric constant of the films is calculated using Eq. (1)

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1)$$

where  $C$  is the capacitance in frequency,  $A$  is the area of overlap of the two plates measured in m<sup>2</sup>,  $\epsilon_r$  is the relative static permittivity of the material between the plates,  $\epsilon_0$  is the permittivity of free space and  $d$  is thickness of the pellet or film, measured in m.

## 3. Results and discussions

### 3.1 Crystalline Structure

Fig. 1a shows the XRD pattern of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films deposited on Si (100) wafers at different sputtering currents of 0.5 and 1.5 A, which exhibits an orthorhombic crystal structure (JCPDS 34-0415) and possesses-PbO<sub>2</sub>-type structure belonging to the *Pbcn* space group. The ZrTiO<sub>4</sub> thin films were amorphous structure at sputtering currents of 0.5 A and 1.5 A without heating [8] and show preferred orientation in (111) direction at sputtering currents of 1.5 A with heat 600 °C. The other observed XRD patterns are (011), (020), (200), (120), (201), (121), (211), (220), (022), (202), (122), (311), (222) and (320) peaks. The crystallite size increases were 53.124 nm at sputtering currents of 1.5 A with heat 600 °C.

Raman spectroscopy of ZrTiO<sub>4</sub> was shown orthorhombic symmetry (space group *Pbcn*) [9] and two formula units in a unit cell which confirm by Fig. 1b. Only ZrTiO<sub>4</sub> bands were observed in 100-900 cm<sup>-1</sup>

region of the Raman spectra of sintered ceramics. In the Raman spectrum at sputtering currents of 1.5 A, expected ZrTiO<sub>4</sub> bands were resolved: 136, 164, 258, 342, 393, 484, 560, 640, 763 and 792 cm<sup>-1</sup> [1].

Fig. 2 shows the AFM surface images of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films deposited on Si (100) wafers at different sputtering currents. The average root-mean-square (RMS) roughness of ZrTiO<sub>4</sub> thin films was shown in Table 1. It is observed that the RMS roughness decreases from 3.602 to 0.976 nm as the sputtering current were increased from 0.5 to 1.5 A without heating. But the RMS roughness increases from 1.511 to 1.695 nm when heat 600 °C.

### 3.2 Cross-Sectional Morphology

Fig. 3 shows the FE-SEM cross-sectional images of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films. It may be noted from Fig. 3a that the film exhibited uniform cross-sectional thickness and the film thickness was about 60 nm at sputtering currents of 0.5 A. It is observed that as the sputtering current increases, the columnar of increases and results in the increase of the lateral grain size. The grain size of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films increased with increasing crystalline temperature [6]. These films are formed by a dense coalescence of columns propagating from the electrode to the film surface. It is

concluded that increasing the sputtering currents of 1.5 A (Fig. 3d), promotes the formation of denser columnar structures, likely due to sputtering processes have much high energy and consistent with the results of the XRD patterns.

The film thickness can be determined from the images in Fig. 3 and the results are shown in Table 1. It is seen that the thickness of the films increases from 60 to 165 nm when sputtering current is increased from 0.5 to 1.5 A without heating. These results are consistent with the XRD results, which are the intensity of XRD peaks increases with increasing sputtering current.

### 3.3 Dielectric Properties

Table 2 shows the dielectric properties of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films at different sputtering currents of 0.5 and 1.5 A. And 1 MHz dielectric properties of ZrTiO<sub>4</sub> thin films at sputtering currents, it is observed that as the sputtering current increases, the high dielectric constant width decreases from 74.3 to 52.1 for ZrTiO<sub>4</sub> thin films without heating [8] which are higher more than which had researched because of higher energy. Moreover ZrTiO<sub>4</sub> thin films with heat 600 °C are valuable high dielectric constant has increased to 129.2 [7]. But impedance;|Z| increases from

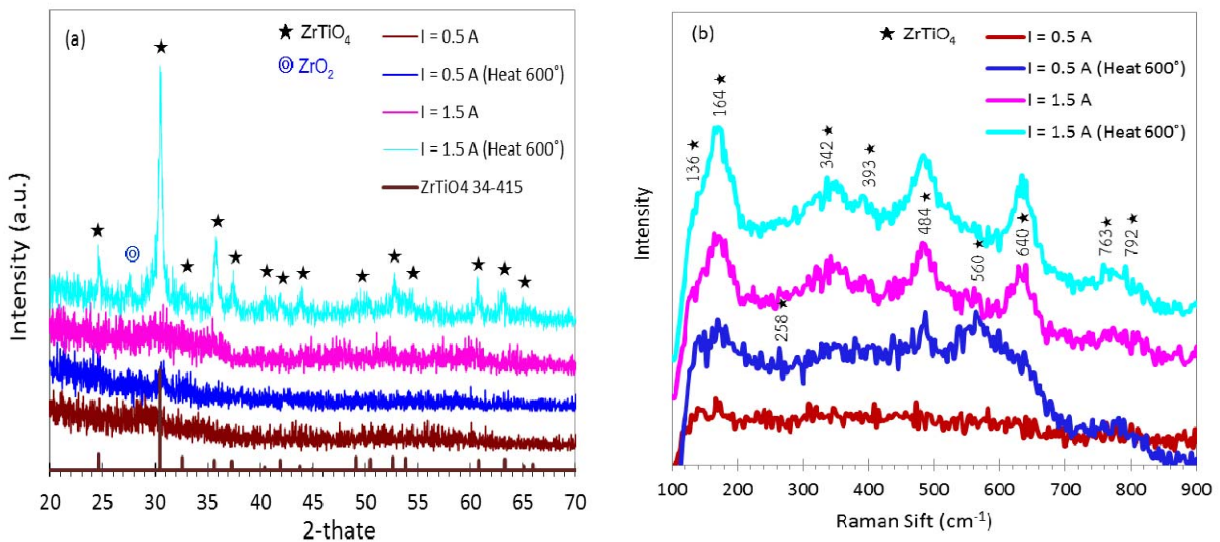
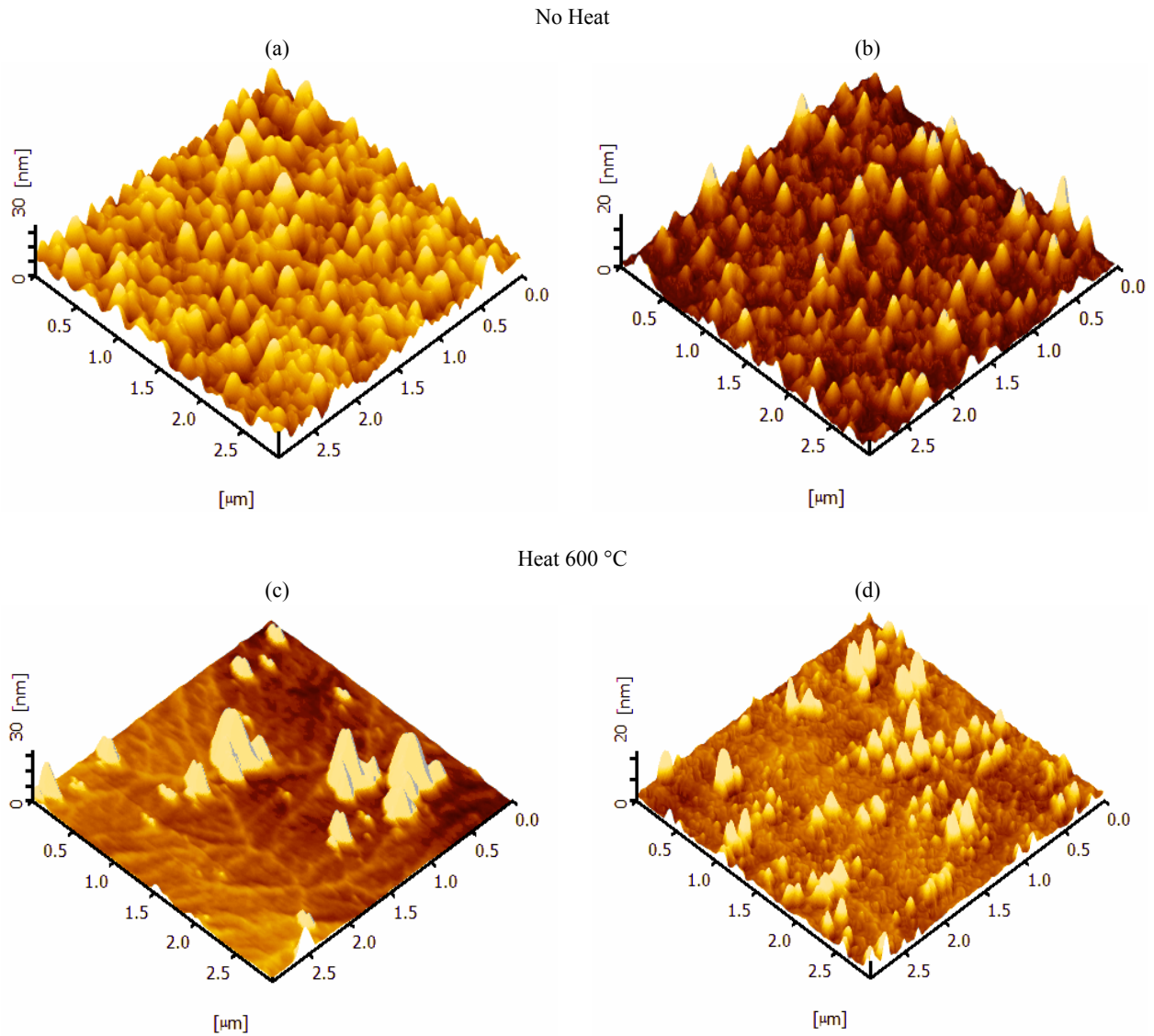


Fig. 1 ZrTiO<sub>4</sub> thin films deposited at various sputtering currents (a) XRD patterns and (b) Raman spectroscopy.



**Fig. 2** AFM images of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films at no heat [(a) 0.5 A, (b) 1.5 A] and at heat 600 °C [(c) 0.5 A, (d) 1.5 A].

**Table 1** Crystallite size, thickness and roughness of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films.

	Vary I	FWHM ( $\beta$ )	Crystallite size ( $\text{\AA}$ )	Thickness (nm)	Roughness (nm)
No heat	0.5	-	-	60	3.602
	1.5	-	-	165	0.976
Heat 600 °C	0.5	-	-	60	1.511
	1.5	0.155	53.124	190	1.695

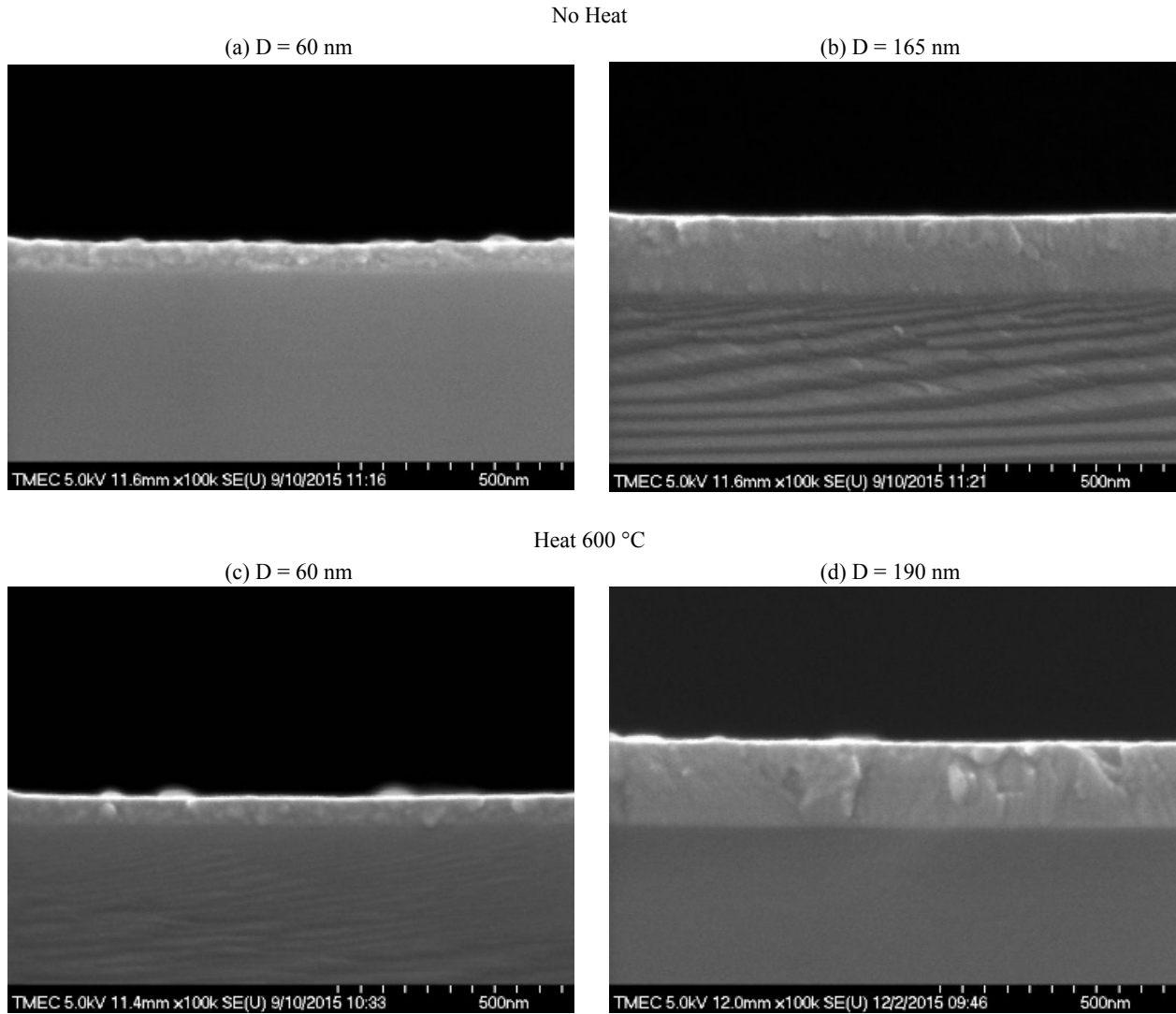


Fig. 3 Cross-sectional FE-SEM morphology of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films at no heat [(a) 0.5 A, (b) 1.5 A] and at heat 600 °C [(c) 0.5 A, (d) 1.5 A].

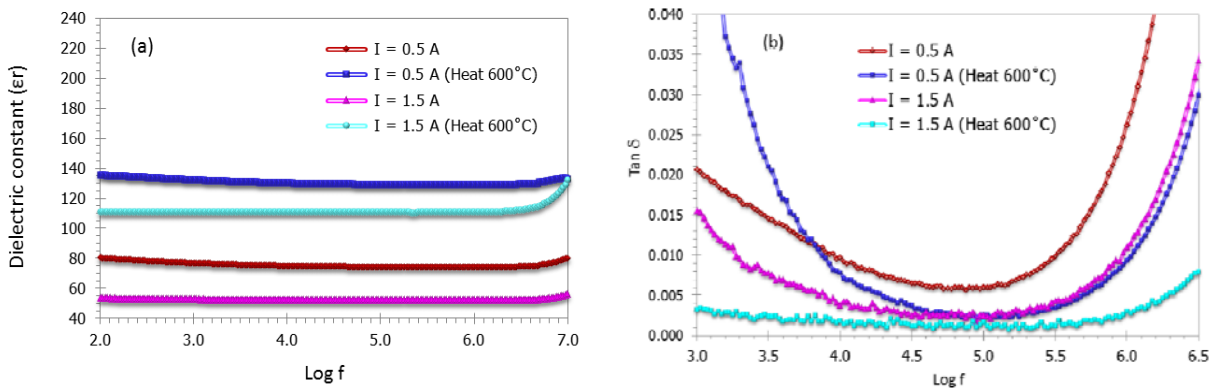


Fig. 4 ZrTiO<sub>4</sub> thin films deposited at various sputtering currents (a) dielectric constant ( $f = 100$  kHz); (b) dielectric properties ( $f = 100$  kHz).

**Table 2** Dielectric properties at  $f = 100$  kHz of the ZrTiO<sub>4</sub> thin films.

	Vary I	Dielectric propoty		
		$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$ Z $ (k $\Omega$ )
No heat	0.5	74.3	0.006	2.01
	1.5	52.1	0.002	3.89
Heat 600 °C	0.5	129.2	0.007	1.97
	1.5	110.6	0.002	2.47

2.01 to 3.89 k $\Omega$  for ZrTiO<sub>4</sub> thin films without heating and  $|Z|$  increases from 1.97 to 2.47 k $\Omega$  for ZrTiO<sub>4</sub> thin films with heat 600 °C the results are shown in Table 2.

#### 4. Conclusions

ZrTiO<sub>4</sub> thin films were deposited by reactive dc magnetron co-sputtering method. The results showed that, from XRD results crystal structure of ZrTiO<sub>4</sub> thin films corresponding in the orthorhombic (111). The microstructure of well-crystallized ZrTiO<sub>4</sub> thin films was the surface morphology was smooth with 1.695 nm RMS roughness. The high dielectric constant width decreases from 129.2 to 110.6 for ZrTiO<sub>4</sub> thin films without heating when sputtering current increases but impedance;  $|Z|$  increases from 1.97 to 2.47 k $\Omega$ . This result is consistent with the RMS roughness result, that is the RMS roughness decrease from increasing sputtering current.

#### References

- [1] Macan, J., Gajović, A., Dekanić, D., and Ivanković, H. 2007. "Zirconium Titanate Ceramics for Humidity Sensors Synthesized by Sol-Gel Process." Heinrich, J. G., and Aneziris, C. *Proc. 10th ECerS Conf., GöllerVerlag, Baden-Baden*, 866-70. ISBN: 3-87264-022-4.
- [2] Biancoa, A., Gusmanoa, G., Freerb, R., Smith, P. 1999. "Zirconium Titanate Microwave Dielectrics Prepared via Polymeric Precursor Route." *Journal of the European Ceramic Society* 19: 959-63.
- [3] Huang, C. L., Weng, M. H., Wu, C. C., and Wei, C. C. 2001. "Microwave Dielectric Properties and Microstructures of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modified Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>TiO<sub>4</sub> Ceramics, Japanese." *Journal of Applied Physics Part 1* 40: 698-702.
- [4] Kim, T., Oh, J., Park, B., and Hong, K. S. 2000. "Dielectric Properties and Strain Analysis in Paraelectric ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering, Japanese." *Journal of Applied Physics* 39: 4153-7.
- [5] Kim, Y., Oh, J., Kim, T. G., and Park, B. 2001. "Influence of the Microstructures on the Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films at Microwave-Frequency Range, Japanese." *Journal of Applied Physics* 40: 4599-603.
- [6] Kim, D. S., Park, D. H., Kim, G. D., and Choi, S. Y. 2004. "Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Synthesized by Sol-Gel Method." *Metals and Materials International* 10: 361-5.
- [7] Pamua, D., Sudheendranb, K., GhanashyamKrishnab, M., and James Raju, K. C. 2010. "Dielectric Properties of Ambient Temperature Grown Nanocrystalline ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Using DC Magnetron Sputtering." *Materials Science and Engineering B* 168: 208-13.
- [8] Thammapreecha, J., Treetong, A., Putasaeng, B., Witit-anun, N., Chaiyakun, S., and Limsuwan, P. 2017. "Structure and Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Co-Sputtering Without Heating" *International Journal of Natural Sciences Research* Vol. 5, No. 3, 50-54.
- [9] Newnham, R. E. 1967. *Journal of the American Ceramic Society* 55: 409-413.