

ผลของปริมาณเซอร์โคเนียมต่อโครงสร้างและความแข็งของ  
ฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธี  
รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสพัตเตอร์ริง

Effect of Zr content on the structure and hardness of CrZrN thin films  
prepared by reactive DC magnetron co-sputtering method

นิรันดร์ วิทิตอนันต์<sup>1, 2</sup> และ อติศร บุรณวงศ์<sup>1, 2\*</sup>

Nirun Witit-anun<sup>1, 2</sup> and Adisorn Buranawong<sup>1, 2\*</sup>

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้เคลือบฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (CrZrN) โครงสร้างระดับนาโนบนแผ่นซิลิคอนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสพัตเตอร์ริงที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของปริมาณเซอร์โคเนียมที่มีต่อโครงสร้างและความแข็งของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการแปรค่ากระแสสพัตเตอร์ริงของเป้าสารเคลือบเซอร์โคเนียม ( $I_{Zr}$ ) ในช่วง 300 mA ถึง 900 mA โดยกระแสสพัตเตอร์ริงของเป้าโครเมียม ( $I_{Cr}$ ) มีค่าคงที่เท่ากับ 300 mA โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว ความหนา และองค์ประกอบทางเคมี วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (field emission scanning electron microscopy; FE-SEM) และเอกซเรย์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS) ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่า การเพิ่มค่า  $I_{Zr}$  ทำให้อัตราเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 7.9 nm/min เป็น 17.9 nm/min และปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 6.71 at% เป็น 45.91 at% ทั้งนี้ฟิล์มที่ได้ทั้งหมดเป็นสารละลายของแข็งของโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ซึ่งมีโครงสร้างแบบ fcc ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยค่าคงที่แลตทิซมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 4.164 Å เป็น 4.485 Å ขณะที่ขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าลดลงจาก 9.8 nm เป็น 2.8 nm ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างระดับนาโน ส่วนภาพจุลภาคจากเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม CrZrN ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างที่แน่นทึบเป็นแบบคอลัมน์แปรตามปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์ม โดยความหนาฟิล์มมีค่าในช่วง 475-1075 nm ฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดในงานวิจัยนี้มีโครเมียม เซอร์โคเนียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แปรตามค่า  $I_{Zr}$  สำหรับความแข็งของฟิล์มบางตรวจวัดได้ด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเตอร์ พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 9.1 GPa เป็น 18.6 GPa แปรตามปริมาณเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้นและขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มที่ลดลง

**คำสำคัญ:** ฟิล์มบางแข็ง โครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ กระแสสพัตเตอร์ริง รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสพัตเตอร์ริง

<sup>1</sup> คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

<sup>1</sup> Faculty of Sciences, Burapha University

<sup>2</sup> ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม

<sup>2</sup> Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation (MHESI)

\* Corresponding author. E-mail: adisornb@buu.ac.th

### Abstract

In this research work, a nanostructured chromium zirconium nitride (CrZrN) thin film was deposited on Si(100) by reactive DC magnetron co-sputtering method at room temperature. The effects of zirconium content on the structure and hardness of the as-deposited thin films by varying the sputtering currents applied to the Zr target ( $I_{Zr}$ ) in the range of 300 mA to 900 mA, while the current of Cr target ( $I_{Cr}$ ) was kept at 300 mA were investigated. The crystal structure, microstructure, morphology, thickness, and chemical composition were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) techniques, respectively. The results showed that increases in  $I_{Zr}$  enhanced the deposition rate from 7.9 nm/min to 17.9 nm/min and increased the Zr content in the as-deposited films from 6.71 at% to 45.91 at%. The as-deposited films were formed as a (Cr, Zr) N solid solution, with fcc structure in (111), (200), and (220) planes. The lattice constant increased from 4.164 Å to 4.485 Å, whereas the average crystallite size decreased from 9.8 nm to 2.8 nm, showing that the as-deposited film has a nanocrystalline. The FE-SEM micro-images of all the CrZrN thin films showed compact columnar structure and dense morphology as a result of various Zr content in the films. Moreover, the thickness of the thin films was in the range of 475-1075 nm. The as-deposited film in this research work composed of chromium, zirconium, and nitrogen in different ratios, depending on  $I_{Zr}$ . The hardness of films measured by the nano-indentation technique increased from 9.1 GPa to 18.6 GPa with respect to an increase in zirconium content and a decrease in average crystallite size.

**Keywords:** hard thin films, chromium zirconium nitride, sputtering current, reactive magnetron co-sputtering

### บทนำ

ปัจจุบันการเคลือบผิววัสดุด้วยชั้นเคลือบในลักษณะของฟิล์มบางเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงผิวต่าง ๆ ของวัสดุ เช่น สมบัติด้านความแข็ง สมบัติด้านทานการเกิดออกซิเดชันและการกัดกร่อนได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นและถูกนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง โดยภาคอุตสาหกรรมเริ่มมีการนำไปเคลือบผิวชิ้นส่วน อุปกรณ์และเครื่องมือช่างเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของผิวชิ้นงานทำให้ทนต่อการขีดข่วนและกัดกร่อน ช่วยยืดอายุการใช้งานไปสู่การลงทุนในกระบวนการผลิตช่วงเวลาที่ผ่านมาจึงมีการวิจัยและพัฒนาฟิล์มบางแข็ง (hard thin films) หรือชั้นเคลือบแข็ง (hard coating) หลายชนิด เช่น ชั้นเคลือบไนไตรด์ คาร์ไบด์ ออกไซด์

และบอไรด์ เพื่อนำมาใช้งานเชิงพาณิชย์มากขึ้น (Franz, & Mitterer, 2013; Santecchia et al., 2015; Krelling, Da Costa, Milan, & Almeida, 2017).

การเคลือบแข็งในอุตสาหกรรมสมัยใหม่นิยมใช้ฟิล์มบางแข็งที่ได้จากการเคลือบด้วยไอกายภาพ (physical vapor deposition: PVD) ซึ่งเป็นวิธีเคลือบที่มีประสิทธิภาพสูง สามารถควบคุมความหนาและองค์ประกอบได้แม่นยำและที่สำคัญการเคลือบวิธีนี้ไม่ใช้สารเคมีจึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม (Witit-anun, Khambun, Alaksanasuwan, & Buranawong, 2020) จึงทำให้การเคลือบแข็งด้วยไอกายภาพได้รับความสนใจเรื่อยมา โดยในช่วงแรกนิยมใช้ชั้นเคลือบไนไตรด์ของธาตุสองชนิด (binary nitride coating) เช่น ไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN)

เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) หรือ โครเมียมไนไตรด์ (CrN) เพราะมีสมบัติเชิงกลที่ดี (Chantharangsi, Denchitcharoen, Chaiyakun, & Limsuwan, 2015) ทั้งนี้ในช่วงเวลาที่ผ่านมามีพบว่าโครเมียมไนไตรด์ได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นเนื่องจากเป็นชั้นเคลือบที่มีความแข็งแรงสูง ด้านทานการขีดขีดข่วน และทนกัดกร่อนของสารเคมีที่สำคัญยังสามารถเตรียมหรือเคลือบได้ง่ายกว่าไทเทเนียมไนไตรด์ (Feng, Zhang, Zheng, Zhou, & Wan, 2018)

ถึงแม้ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์มีสมบัติที่น่าสนใจ แต่ยังมีข้อจำกัดคือฟิล์มเสื่อมสภาพจากการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงขณะใช้งาน (Khambun, Buanawong, & Witit-anun, 2017) แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาคือการเจือ (doping) อะตอมของโลหะบางชนิด เช่น อะลูมิเนียม (Al) หรือเซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในโครงสร้างของฟิล์มทำให้ได้ฟิล์มไนไตรด์ของธาตุสามชนิด (ternary nitride coating) ที่มีความแข็งแรงสูงและด้านการเกิดออกซิเดชันได้ดี (Paksunchai, Denchitcharoen, Chaiyakun, & Limsuwan, 2014) ฟิล์มที่น่าสนใจคือ ฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (CrZrN) ซึ่งพัฒนาต่อจากฟิล์มโครเมียมไนไตรด์โดยเจืออะตอมเซอร์โคเนียม (Zr) เข้าไปในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ (Leelaruedee et al., 2020) ทำให้ได้ฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นจาก 22 GPa เป็น 35 GPa และยังช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันจากอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็น 800 องศาเซลเซียสตามปริมาณเซอร์โคเนียมที่เจือเข้าไปในฟิล์ม (Khamseh, & Araghi, 2016) ทำให้ฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์เหมาะสำหรับเคลือบผิวชิ้นส่วน

เครื่องจักรหรืออุปกรณ์ทางช่างที่ต้องการความแข็งแรงและมีการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

การเคลือบฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ทำได้หลายวิธี แต่ที่มีประสิทธิภาพและได้รับความสนใจ คือ การเคลือบด้วยไอกายภาพโดยวิธีสปัตเตอร์ เพราะฟิล์มมีคุณภาพสูง มีการยึดติดวัสดุรองรับดี (Chantharangsi, Denchitcharoen, Chaiyakun, & Limsuwan, 2015; Khamseh, & Araghi, 2016) สามารถปรับโครงสร้างผลึกของฟิล์มได้ง่ายด้วยการเปลี่ยนเงื่อนไขการเคลือบเท่านั้น (Leasen, & Boonyopakorn, 2017) โดยทศวรรษที่ผ่านมา มีงานวิจัยหลายฉบับรายงานผลการศึกษาโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีสปัตเตอร์ โดย Chantharangsi, Denchitcharoen, Chaiyakun, & Limsuwan (2015) ได้ศึกษาผลของปริมาณเซอร์โคเนียมน้อยในช่วง 3.70 at% - 16.60 at% ที่มีต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสถานะทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปัตเตอร์ พบว่าฟิล์มที่ได้เป็นสารละลายของแข็ง (solid-solution) ขนาดผลึก ความหนา ความหนาผิวแปรตามกระแสเซอร์โคเนียม และมีบางงานวิจัยพบว่าปริมาณเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้น นอกจากช่วยเพิ่มความแข็งแรงของฟิล์มแล้ว ยังช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงของฟิล์มอีกด้วย (Khamseh, & Araghi, 2016; Feng, Zhang, Zheng, Zhou, & Wan, 2018) ทั้งนี้การศึกษาฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ส่วนใหญ่เน้นศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบและวิธีการเคลือบที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์ม แต่ผลของปริมาณ

เซอร์โคเนียม ในฟิล์มต่อโครงสร้างและสมบัติความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ยังมีค่อนข้างน้อยและจำกัดปริมาณเซอร์โคเนียมในช่วงไม่เกิน 20 at%

บทความวิจัยนี้เป็นรายงานผลของปริมาณเซอร์โคเนียม 3 ค่า คือ 6.71 at%, 32.21 at% และ 45.91 at% ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว ความหนา องค์ประกอบทางเคมีและความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ที่เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริงบนแผ่นซิลิคอนที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ต้องให้ความร้อนและความต่างศักย์ไบแอสแก่วัสดุรองรับ ทั้งนี้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัยต่อเนื่องของคณะผู้วิจัยที่กำลังศึกษาวิจัยเกี่ยวกับเทคนิคและกระบวนการเคลือบฟิล์มบางแข็งชนิดต่าง ๆ ของสารประกอบของธาตุสามชนิดที่มีโครเมียมเป็นหลัก (Cr-based ternary hard coating) โดยการเคลือบด้วยไอกายภาพจากเทคนิคสปีดเตอริง เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการวิจัยและประยุกต์ใช้ในภาคอุตสาหกรรมต่อไป

## วิธีการศึกษา

### การเตรียมฟิล์มบาง

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มบางโครเมียม-เซอร์โคเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศดัง (Figure 1) ซึ่งประกอบด้วย (1) ระบบเคลือบ (coating system) ที่มีห้องเคลือบทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมทรงกระบอกรัศมี 310 mm ความสูง 310 mm และติดตั้งเป้าสารเคลือบซึ่งเป็นแผ่นโลหะของโครเมียม (99.95%) และเซอร์โคเนียม (99.95%)

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 mm หนา 3 mm ที่แคโทดแบบอับบาลานซ์แมกนีตรอน (unbalanced magnetron cathode) ซึ่งติดตั้งอยู่ด้านข้างของห้องเคลือบ โดยความเข้มของสนามแม่เหล็กที่กึ่งกลางและด้านข้างของแคโทดมีค่าเท่ากับ 1800 G และ 1300 G ตามลำดับ เพื่อให้สนามแม่เหล็กของแคโทดมีลักษณะไม่สมมาตร การเคลือบใช้ภาคจ่ายไฟฟ้าชนิดไฟฟ้ากระแสตรงแรงดันสูงขนาด 1000 V 3 A การเคลือบใช้แก๊ส 2 ชนิด คือ แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปีดเตอริงและแก๊สไนโตรเจน (99.999%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา จ่ายผ่านชุดควบคุมการไหลของมวล (mass flow controller) ของ MKS type247D และ (2) ระบบเครื่องสูบลูญญากาศ (vacuum pump system) ใช้ด้วยเครื่องสูบบแบบเพอร์โอมิเครื่องสูบลูกแบบโรตารีเป็นเครื่องสูบลูก การวัดความดันของเครื่องเคลือบใช้ในงานวิจัยนี้ตรวจวัดด้วยมาตรวัดความดันของ Pfeiffer ประกอบด้วยชุดแสดงผล รุ่น TPG262 dual gauge และหัววัดความดันรุ่น PKR251 compact full range gauge

วัสดุรองรับที่ใช้สำหรับเคลือบฟิล์มบางในงานวิจัยนี้คือแผ่นซิลิคอน ขนาด  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  แล้วนำไปล้างทำความสะอาดโดยนำวัสดุรองรับไปแช่ในสารละลายอะซิโตนและไอโซโพรพานอล ซึ่งสั่นด้วยคลื่นความถี่สูง จากเครื่องอัลตราโซนิค สารละลายละ 10 นาที ตามลำดับ แล้วนำมาเป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน ขั้นตอนการเคลือบเริ่มจากนั้นนำวัสดุรองรับที่ทำความสะอาดแล้วเข้าห้องเคลือบวางให้ห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบ 130 mm จากนั้นลดความดันในห้องเคลือบด้วยระบบเครื่องสูบลูญญากาศจนมีค่าเท่ากับ  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  (base pressure:  $P_b$ )

แล้วจึงปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนเข้าห้องเคลือบ โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนคงที่เท่ากับ 10 sccm และ 2 sccm ทั้งนี้ขณะเคลือบจะควบคุมความดันรวมให้คงที่เท่ากับ  $5.0 \times 10^{-3}$  mbar (working pressure:  $P_w$ ) ตลอดจนการเคลือบ งานวิจัยนี้ได้กำหนดให้กระแสสปีดเตอริงของ

เป้าโครเมียม ( $I_{Cr}$ ) คงที่เท่ากับ 300 mA ส่วนปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มให้เป็นตัวแปรการศึกษาโดยแปรค่ากระแสสปีดเตอริงของเป้าเซอร์โคเนียม ( $I_{Zr}$ ) 3 ค่า ได้แก่ 300, 600 และ 900 mA ฟิล์มแต่ละชุดใช้เวลาเคลือบ 60 นาที เงื่อนไขการเตรียมฟิล์มดัง (Table 1)

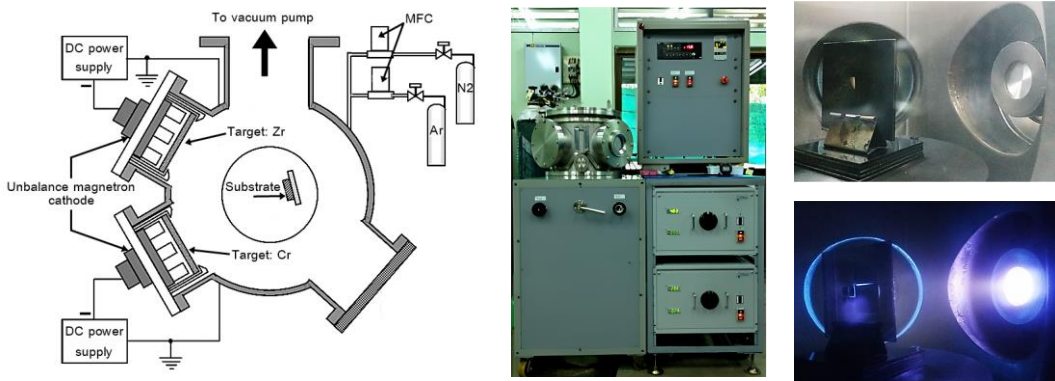


Figure 1 The diagram and features of the PVD coating system used in this research work.

Table 1 Thin film deposition conditions.

parameters	details
sputtering target	Cr (99.95%), Zr (99.95%)
substrate	silicon
substrate temperature	room temperature
substrate-target distances ( $d_{st}$ )	130 mm
base pressure ( $P_B$ )	$5.0 \times 10^{-5}$ mbar
working pressure ( $P_w$ )	$5.0 \times 10^{-3}$ mbar
flow rate of Ar	10 sccm
flow rate of $N_2$	2 sccm
Cr target sputtering current	300 mA
Zr target sputtering current	300, 600, 900 mA
deposition time	60 min

### การศึกษาลักษณะเฉพาะและความแข็งของฟิล์มบาง

ฟิล์มที่ได้ทั้งหมดถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ 1) โครงสร้างผลึกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) (Burker รุ่น D8) ตรวจวัดแบบ 2 $\theta$ -scan ระหว่างมุม 20 $^{\circ}$  - 80 $^{\circ}$  ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 2 $^{\circ}$  2) ขนาดผลึก คำนวณจากสมการของ Scherrer 3) ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคภาคตัดขวาง และความหนาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมีชัน (FE-SEM) (Hitachi รุ่น s4700) และ 4) องค์ประกอบทางเคมีตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) ของ EDAX ซึ่งติดอยู่กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (LEO รุ่น 1450 VP) ความแข็งของฟิล์มตรวจวัดด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเตอร์ (nano-indenter) (Bruker รุ่น Hysitron TI Premier) ซึ่งใช้หัวกดชนิดเบอร์โควิช (Berkovich) ด้วยแรงกดเท่ากับ 9 mN เท่ากันทุกครั้ง โดยควบคุมความลึกของการกดไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์ของความหนาฟิล์มเพื่อลดผลกระทบที่อาจเกิดขึ้นจากความแข็งของวัสดุรองรับ

### ผลการศึกษาและอภิปรายผล

#### ลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมี

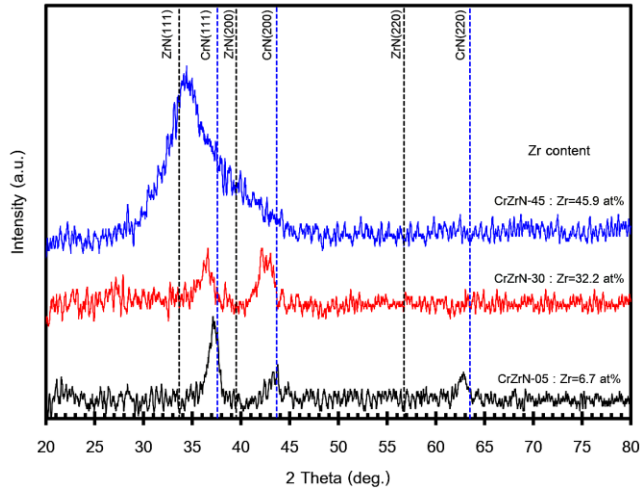
ฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนซิลิคอนโดยแปรค่ากระแสไฟฟ้าของเป้าเซอร์โคเนียม ( $I_{Zr}$ ) เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ได้องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม ดัง (Table 2) พบว่าฟิล์มมีธาตุโครเมียม (Cr) เซอร์โคเนียม (Zr) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ

ทั้งนี้พบว่า ปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นตามกระแสเซอร์โคเนียมที่ทำให้เกิดการสับเตออร์เป้าเซอร์โคเนียมออกมาเป็นอะตอมสารเคลือบปริมาณมากแล้วเข้ารวมกับโครเมียมและไนโตรเจนเป็นชั้นฟิล์มบนผิวหน้าวัสดุรองรับ ถ้าให้  $x = Zr/(Cr+Zr)$  และ  $y = N/(Cr+Zr)$  และองค์ประกอบทางเคมีเขียนได้เป็น  $Cr_{1-x}Zr_xN_y$  พบว่าอัตราส่วนของปริมาณเซอร์โคเนียม (x) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.18 เป็น 0.80 ขณะที่อัตราส่วนของปริมาณโครเมียม (1-x) และไนโตรเจน (y) มีค่าลดลงจาก 0.85 เป็น 0.20 และ 1.66 เป็น 0.73 ตามลำดับ หากพิจารณาปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) โดยพิจารณาอัตราส่วนของปริมาณไนโตรเจนต่อธาตุโลหะในฟิล์ม (y) พบว่ากรณีกระแสเซอร์โคเนียมต่ำ ฟิล์มที่ได้มีค่า y มากกว่า 1 จัดเป็น over stoichiometry ส่วนกรณีที่ใช้กระแสเซอร์โคเนียมสูง (900 mA) ฟิล์มที่ได้มีค่า y น้อยกว่า 1 จัดเป็น under stoichiometry

ทั้งนี้ ถ้าใช้ปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาสามารถแบ่งฟิล์มที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้เป็น 3 กลุ่ม คือ 1) ฟิล์มบางโครเมียม-เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมน้อย เท่ากับ 6.71 at% (CrZrN-05) โดยมีโครเมียมและไนโตรเจนเท่ากับ 30.88 at%, 62.41 at% และ 2) ฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมปานกลางเท่ากับ 32.21 at% (CrZrN-30) ซึ่งมีโครเมียมและไนโตรเจนเท่ากับ 14.56 at%, 53.23 at% และ 3) ฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมมาก เท่ากับ 45.91 at% (CrZrN-45) ซึ่งมีปริมาณโครเมียมและไนโตรเจนเท่ากับ 11.80 at% และ 42.29 at%

**Table 2** Chemical composition, atomic ratio, and film composition of the as-deposited thin films.

code	$I_{Zr}$ (mA)	chemical composition (at%)			atomic ratio		film composition $Cr_{1-x}Zr_xN_y$
		Cr	Zr	N	$x = Zr/(Zr+Cr)$	$y = N/(Zr+Cr)$	
CrZrN-05	300	30.88	6.71	62.41	0.18	1.66	$Cr_{0.82}Zr_{0.18}N_{1.66}$
CrZrN-30	600	14.56	32.21	53.23	0.69	1.14	$Cr_{0.31}Zr_{0.69}N_{1.14}$
CrZrN-45	900	11.80	45.91	42.29	0.80	0.73	$Cr_{0.20}Zr_{0.80}N_{0.73}$

**Figure 2** XRD patterns of CrZrN thin film with different Zr contents.

### ผลของปริมาณเซอร์โคเนียมต่อโครงสร้างผลึก

โครงสร้างผลึกของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานนี้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดัง (Figure 2) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีการเปลี่ยนไปตามปริมาณเซอร์โคเนียม โดยฟิล์มที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05 : Zr = 6.71 at%) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $37.19^\circ$ ,  $43.43^\circ$  และ  $62.79^\circ$  ส่วนฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมปานกลาง (CrZrN-30 : Zr = 32.21 at%) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $36.48^\circ$  และ

$42.60^\circ$  ชุดทำฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45 : Zr = 45.91 at%) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $34.61^\circ$  ในลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง

อย่างไรก็ดีเนื่องจากโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์เป็นสารประกอบของสารละลายของแข็ง (solid solution) จึงไม่มีข้อมูลมาตรฐานสำหรับอ้างอิง ผู้วิจัยจึงใช้วิธีการเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐานของเซอร์โคเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ โดยผู้วิจัยจึงได้เพิ่มข้อมูลมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐานของสารประกอบ

เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN ; JCPDS No.78-1420) และโครเมียมไนไตรด์ (CrN ; JCPDS No.77-0047) สำหรับใช้เปรียบเทียบกับโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ (Figure 2) โดยพบว่า มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีค่าอยู่ระหว่างมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐานของสารประกอบเซอร์โคเนียมไนไตรด์และโครเมียมไนไตรด์ ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ คือ ฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างแบบสารละลายของแข็ง (Chantharangsi, Denchitcharoen, Chaiyakun, & Limsuwan, 2015)

จากกราฟแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมต่างกัน ดัง (Figure 2) พบว่าฟิล์มที่ได้มีระนาบต่าง ๆ ดังนี้ กรณีฟิล์มที่มีเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05 : Zr = 6.71 at%) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้สอดคล้องกับระนาบ (111), (200) และ (220) โดยระนาบ (111) ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าสูงและมีฐานแคบ ขณะที่ระนาบ (200) และ (220) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มใกล้เคียงกันและฐานกว้าง ส่วนฟิล์มที่มีเซอร์โคเนียมปานกลาง (CrZrN-30 : Zr = 32.21 at%) พบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) และ (200) มีค่าใกล้เคียงกันและที่ระนาบ (220) หายไป สุดท้ายฟิล์มที่มีเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45 : Zr = 45.91 at%) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้เป็นพีคสูงฐานกว้างสอดคล้องกับระนาบ (111) เพียงระนาบเดียว สอดคล้องกับงานวิจัยของ Khamseh, & Araghi (2016) ซึ่งอธิบายว่าปริมาณ

เซอร์โคเนียมในฟิล์มที่เพิ่มขึ้นจะยับยั้งการเคลื่อนที่ของอะตอมสารเคลือบในการรวมตัวเป็นผลึกส่งผลให้โครงสร้างผลึกของฟิล์มที่มีเซอร์โคเนียมมากมีโอกาสเป็นแบบอสัณฐานสูง โดยในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มที่มีเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45 : Zr = 45.91 at%) เป็นพีคเดี่ยวฐานกว้างแสดงว่ามีความเป็นผลึกน้อย

ในส่วนของผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ พบว่าเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มเพิ่มขึ้นมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้มีแนวโน้มที่จะเลื่อนไปทางด้านซ้ายมือ (มุมมีค่าลดลง) เข้าหามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซอร์โคเนียมไนไตรด์ และเมื่อนำข้อมูลองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDS ดัง (Table 2) มาประกอบการพิจารณาพบว่า ฟิล์มที่ได้ทั้งหมดมีเซอร์โคเนียมเป็นองค์ประกอบในปริมาณที่ต่างกันแปรค่าตามกระแสไฟฟ้าของเป้าเซอร์โคเนียมโดยมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่ากระแสเซอร์โคเนียม กรณีนี้ทำให้อะตอมของเซอร์โคเนียมซึ่งมีขนาดใหญ่ (รัศมีอะตอม = 1.60 Å) มีโอกาสเข้าไปแทรกหรือแทนที่อะตอมของโครเมียมซึ่งมีขนาดเล็ก (รัศมีอะตอม = 1.36 Å) ในโครงสร้างหลักของโครเมียมไนไตรด์ได้ (Leelaruedee et al., 2020) จึงทำให้ระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของโครเมียมไนไตรด์มีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตำแหน่งมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ ในงานวิจัยนี้มีการเลื่อนไปทางด้านซ้ายมือของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์หรืออาจกล่าวโดยสรุปได้ว่ามุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าลดลงตามปริมาณเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้น ดัง (Figure 3)



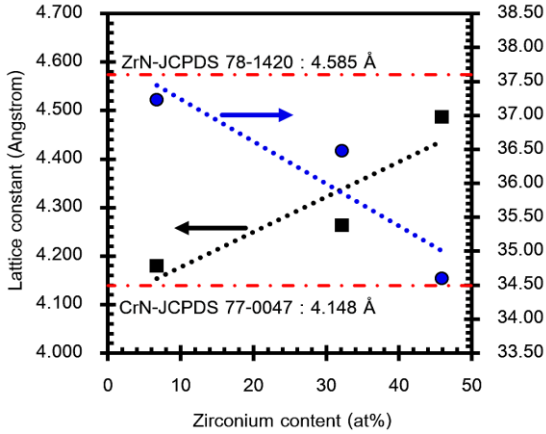


Figure 3 2θ position and lattice constant of CrZrN films as a function of Zr content.

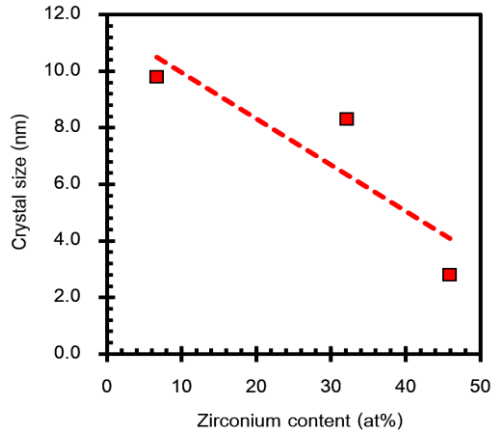


Figure 4 Average crystallite size of CrZrN films as a function of Zr content.

Table 3 Thickness, crystallite sizes, and lattice constants of the as-deposited thin films.

code	I <sub>zr</sub> (mA)	thickness (nm)	crystallite size (nm)				lattice constant (Å)		
			(111)	(200)	(220)	average	(111)	(200)	(220)
CrZrN-05	300	475	8.9	9.0	11.4	9.8	4.184	4.164	4.182
CrZrN-30	600	735	8.8	7.8	-	8.3	4.263	4.241	-
CrZrN-45	900	1075	2.8	-	-	2.8	4.485	-	-

จาก (Table 3) แสดงค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดในงานวิจัยนี้ โดยฟิล์มที่ได้มีเซอร์โคเนียมเป็นองค์ประกอบในปริมาณที่แตกต่างกัน สำหรับค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มคำนวณได้จากระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของฟิล์มที่มีโครงสร้างแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก (fcc) โดยพบว่ากรณีฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05) ฟิล์มที่ได้มี 3 ระนาบ คือ ระนาบ (111), (200) และ (220) ส่วนชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมปานกลาง (CrZrN-30) ลดเหลือ 2 ระนาบ คือ (111) และ (200) สุดท้ายฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45) พบเพียง 1 ระนาบ คือ

(111) โดยค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่ได้มีค่าในช่วง 4.164-4.485 Å ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์ (4.148 Å; JCPDS No.77-0047) และเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (4.585 Å; JCPDS No.78-1420) เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้เป็นสารละลายของแข็งของโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมของโครเมียม (รัศมีอะตอมเท่ากับ 1.36 Å) ในโครเมียมไนไตรด์ที่เป็นโครงสร้างหลักถูกแทนที่ด้วยอะตอมของเซอร์โคเนียมซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า (รัศมีอะตอมเท่ากับ 1.60 Å) จึงทำให้ค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างผลึก

ของโครเมียมไนไตรด์ นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังพบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์ม ดัง (Figure 3)

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางโครเมียม-เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer ดัง (Table 3) พบว่า ผลึกของฟิล์มมีค่าในระดับนาโนเมตร กล่าวคือ ผลึกมีขนาดเฉลี่ยน้อยกว่า 10 nm โดยขนาดผลึกของฟิล์มบางที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05) มีค่าในช่วง 8.9-11.4 nm ค่าเฉลี่ยเท่ากับ 9.8 nm ส่วนขนาดผลึกของฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมปานกลาง (CrZrN-30) มีค่าในช่วง 7.8-8.8 nm และมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 8.3 nm สุดท้ายสำหรับฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45) ผลึกมีขนาดเท่ากับ 2.8 nm สรุปได้ว่า ขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มโครเมียม-เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่ได้มีค่าลดลงตามปริมาณเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้น ดัง (Figure 4) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Khamseh, & Araghi (2016) ซึ่งอธิบายว่าขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์มีค่าลดลงตามปริมาณเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้นเพราะอะตอมเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้นจะไปยับยั้งการแพร่หรือการเคลื่อนที่ (mobility) ของอะตอมสารเคลือบไม่ให้มารวมกันเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น

#### ผลของปริมาณเซอร์โคเนียมต่อโครงสร้างจุลภาค

โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ได้แก่ ลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวาง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค

FE-SEM ดัง (Figure 5-6) ตามลำดับ โดยลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม ดัง (Figure 5) พบว่ากรณีฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05) และปานกลาง (CrZrN-30) ผิวหน้าของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งแหลมรีขนาดเล็ก วางเรียงตัวซ้อนทับต่อเนื่องกันไปตลอดผิวหน้าฟิล์มและมีช่องว่างระหว่างเกรนทำให้มีลักษณะขรุขระไม่เรียบ (Figure 5a-b) ส่วนกรณีฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45) พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มต่างออกไป ในกรณีนี้สารเคลือบที่ฟอร์มตัวเป็นชั้นฟิล์มมีการรวมตัวกันเป็นก้อนกลมมนขนาดเล็กซึ่งมีการเชื่อมประสานและเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วผิวหน้าของฟิล์ม ส่วนหนึ่งอาจเป็นเพราะฟิล์มที่ได้ในกรณีนี้ถูกเคลือบด้วยกระแสไฟฟ้าของเป้าเซอร์โคเนียมที่มีค่าสูง ( $I_z = 900$  mA) กรณีนี้ทำให้อะตอมสารเคลือบที่ได้มีพลังงานสูง และเมื่ออะตอมสารเคลือบเคลื่อนที่ไปถึงวัสดุรองรับในลักษณะพุ่งเข้าชนวัสดุรองรับและสารเคลือบที่กำลังสะสมพอกพูนโตเป็นชั้นฟิล์มในลักษณะระดมยิง (bombard) ทำให้เกิดความร้อนในเนื้อฟิล์มที่เรียกว่าความร้อนที่เกิดจากพลาสมา (plasma heating effect) (Alaksanasuwan, Buranawong, & Witit-anun, 2020) ซึ่งช่วยให้อะตอมสารเคลือบมีการรวมตัวกันเป็นเกรนขนาดใหญ่ ผลการศึกษานี้สรุปได้ว่า ปริมาณเซอร์โคเนียมในเนื้อฟิล์มมีผลต่อลักษณะพื้นผิวและขนาดเกรนของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้

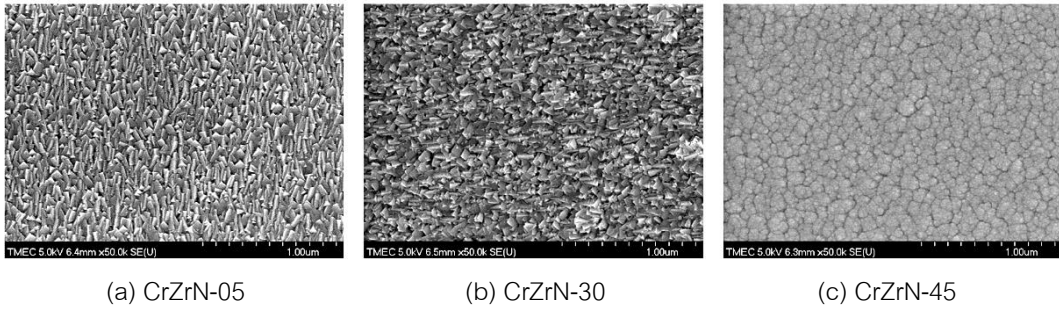


Figure 5 FE-SEM images of CrZrN surface morphology thin film with different of Zr contents.

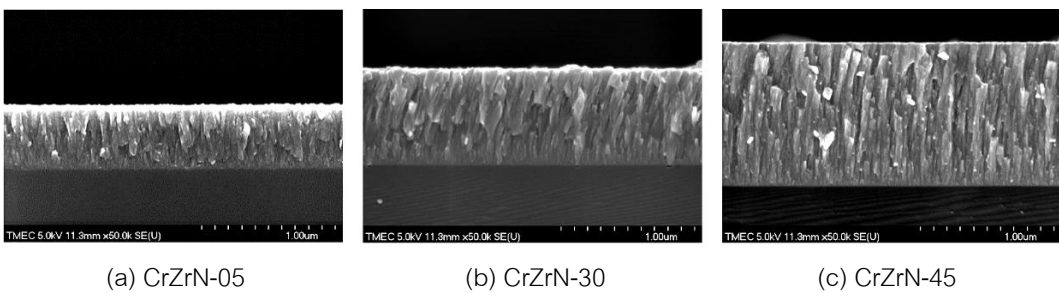


Figure 6 Cross-sectional FE-SEM images of CrZrN thin film with different of Zr contents.

จาก (Figure 6) แสดงภาคตัดขวางของฟิล์ม พบว่า ฟิล์มโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05) โครงสร้างฟิล์มส่วนใหญ่มีลักษณะแน่นทึบแต่มีบางส่วนมีลักษณะเป็นแท่ง ซึ่งตรงกับ zone T ตามแบบจำลองแถบโครงสร้างของธอร์นตัน (Thornton structure zone model) (Kusano, 2019) (Figure 6a) ส่วนกรณีฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมปานกลาง (CrZrN-30) และมาก (CrZrN-45) (Figure 6b-c) พบว่าโครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งเรียงชิดติดกันค่อนข้างสม่ำเสมอโดยมีช่องว่าง (void) ในเนื้อฟิล์มระหว่างเกรนเพียงเล็กน้อย โครงสร้างนี้ตรงกับ zone 2 ตามแบบจำลองแถบโครงสร้างของธอร์นตัน (Kusano, 2019)

จากการศึกษาในส่วนนี้สรุปได้ว่า ปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ทั้งลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์ม โดยพบว่า ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มสอดคล้องกับแบบจำลองแถบโครงสร้างของธอร์นตัน (Kusano, 2019) สำหรับความหนาของฟิล์มทั้งหมดที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีค่าในช่วง 475-1075 nm ดัง (Table 3) **ความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์** สำหรับความแข็งของฟิล์มบางโครเมียม-เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเตอร์ โดยใช้แรงกดเท่ากับ 9 mN และควบคุมระยะการกดไม่ให้ลึกเกิน 10 เปอร์เซ็นต์ของความหนาฟิล์ม ได้กราฟแสดง

ความสัมพันธ์ระหว่างแรงกดและระยะความลึกของหัวกดที่เข้าไปในเนื้อฟิล์มของฟิล์มบางที่เคลือบได้ทั้งหมดในงานวิจัยนี้ดัง (Figure 7) โดยความแข็งของฟิล์มที่ตรวจวัดได้พบว่า ฟิล์มบางโครเมียม-เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05 : Zr = 6.71 at%) ความแข็งมีค่าเท่ากับ 9.1 GPa ขณะที่ฟิล์มบางชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมปานกลาง (CrZrN-30 : Zr = 32.21 at%) และฟิล์มที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45 : Zr = 45.91 at%) ความแข็งมีค่าเท่ากับ 12.6 GPa และ 18.6 GPa ตามลำดับ ดัง (Figure 8a)

ทั้งนี้จะเห็นว่า ความแข็งของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์ม เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้เป็นสารละลายของแข็ง ทำให้โครงสร้างของฟิล์มเกิดการบิดเบี้ยวไปจากปกติ ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันเป็นไปได้ยากทำให้ฟิล์มมีความแข็งเพิ่มขึ้น (Khamseh, & Araghi, 2016) โดยความแข็งสูงสุดของฟิล์มที่ได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 18.6 GPa คือฟิล์มชุดที่มีเซอร์โคเนียมมาก (CrZrN-45 : Zr = 45.91 at%) ซึ่งมีความสูงกว่าฟิล์มโครเมียมไนไตรด์ที่มีความแข็งประมาณ 9.6 GPa (Sukwisute, Sakdanuphab, & Sakulkalavek, 2017) ผลการศึกษาที่ได้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Feng, Zhang, Zheng, Zhou, & Wan (2018) ซึ่งพบว่าความแข็งของฟิล์มบางโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์มีค่าเพิ่มขึ้นตาม

ปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์ม เนื่องจากฟิล์มมีปริมาณเซอร์โคเนียมมากจะทำให้ฟิล์มมีโอกาสฟอร์มตัวเป็นเซอร์โคเนียมไนไตรด์สูง ซึ่งสารประกอบเซอร์โคเนียมไนไตรด์มีความแข็งมากกว่าโครเมียมไนไตรด์ ดังนั้นฟิล์มที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมมากจึงมีค่าความแข็งสูงด้วย นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังพบว่าความแข็งของฟิล์มมีค่าลดลงตามขนาดผลึกที่เพิ่มขึ้นดัง (Figure 8b) งานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มที่มีความแข็งสูงสุดเท่ากับ 18.6 GPa มีขนาดผลึกเท่ากับ 2.8 nm สอดคล้องกับงานวิจัยของ Musil (2012) ซึ่งสรุปว่าความแข็งของฟิล์มขึ้นกับขนาดผลึก โดยความแข็งของฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดผลึกมีค่าเล็กลง

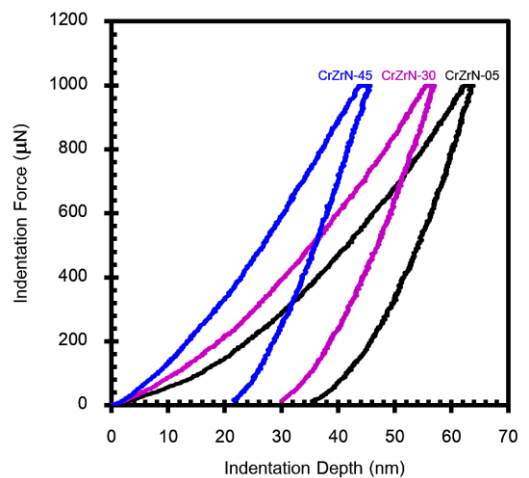


Figure 7 Load-displacement curve measured by nanoindenter on CrZrN films with different of Zr content.

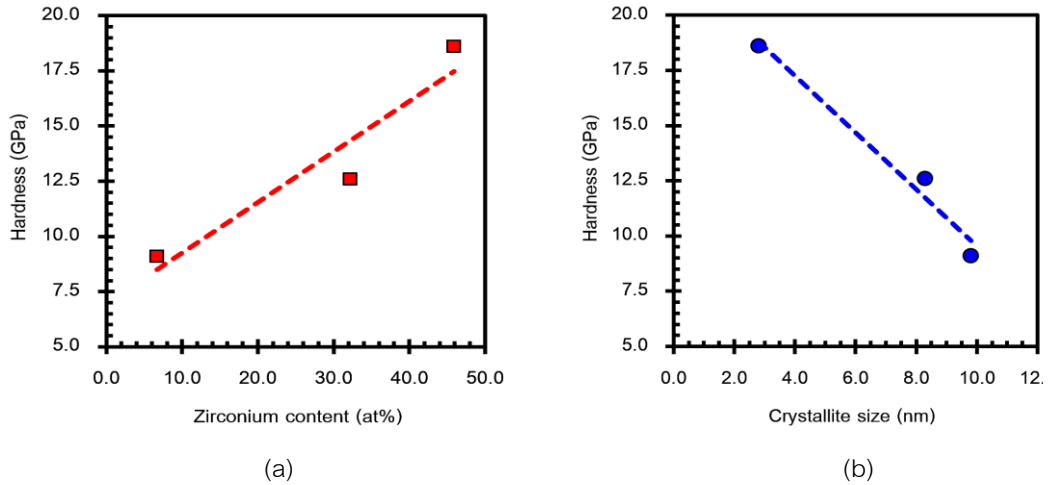


Figure 8 Hardness of CrZrN films as (a) a function of Zr content and (b) a crystallite size.

### สรุป

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางโครเมียม-เซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยวิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนโคสปีดเตอร์ริงบนแผ่นซิลิคอนได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ต้องให้ความร้อนและความต่างศักย์ไบแอสแก่วัสดุรองรับ ทั้งนี้ผลการศึกษาพบว่าองค์ประกอบทางเคมีจากเทคนิค EDS แสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีโครเมียม (Cr) เซอร์โคเนียม (Zr) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆ แบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม คือ ฟิล์มชุดที่มีปริมาณเซอร์โคเนียมน้อย (CrZrN-05 : Zr = 6.71 at%) ปานกลาง (CrZrN-30 : Zr = 32.21 at%) และมาก (CrZrN-45 : Zr = 45.91 at%) ตามลำดับ สำหรับผลวิเคราะห์จากเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้เป็นสารละลายของแข็งของโครเมียมเซอร์โคเนียมไนไตรด์ (CrZrN) โดยโครงสร้างผลึกของฟิล์มเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์ม ฟิล์มที่เคลือบได้ทั้งหมดมีค่าคงที่แลตทิซในช่วง 4.164-4.485 Å

ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซของโครเมียมไนไตรด์และเซอร์โคเนียมไนไตรด์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าฟิล์มที่ได้ในงานวิจัยนี้เป็นสารละลายของแข็ง ส่วนขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มที่ได้มีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มทุกระนามีค่าในช่วง 2.8-9.8 nm ซึ่งแสดงว่าฟิล์มที่ได้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างระดับนาโน ส่วนภาพจุลภาคที่ได้จากเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่เตรียมได้ ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ยังพบว่าการเจือธาตุเซอร์โคเนียมในโครงสร้างหลักของโครเมียมไนไตรด์นอกจากมีส่วนในการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของฟิล์มที่เตรียมได้แล้ว การเจือเซอร์โคเนียมยังมีส่วนช่วยเพิ่มความแข็งของฟิล์ม โดยในงานวิจัยนี้พบว่า ความแข็งของฟิล์มจากการวัดด้วยเทคนิคนาโนอินเดนเตชันมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 9.1 GPa เป็น 18.6 GPa ตามค่าปริมาณเซอร์โคเนียมในฟิล์มที่เพิ่มขึ้นและขนาดผลึกเฉลี่ยที่ลดลง

## เอกสารอ้างอิง

- Alaksanasuwan, S., Buranawong, A., & Witit-anun, N. (2020). Effect of total pressure on the structure and hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> thin film prepared by reactive DC magnetron sputtering method. *RMUTSB Academic Journal*, 8(2), 240-254. (in Thai)
- Chantharangsi, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2015). Structure, morphologies, and chemical states of sputter-deposited CrZrN thin films with various Zr contents. *Thin Solid Films*, 589, 613-619.
- Feng, X. G., Zhang, K. F., Zheng, Y. G., Zhou, H., & Wan, Z. H. (2018). Structure, morphologies and mechanical properties study of Cr-Zr-N films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 436, 112-118.
- Franz, R., & Mitterer, C. (2013). Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review. *Surface and Coatings Technology*, 228, 1-13.
- Khambun, A., Buranawong, A., & Witit-anun, N. (2017). Structural characterization of reactive DC magnetron Co-sputtered nanocrystalline CrAlN thin film. *Key Engineering Materials*, 751, 84-87.
- Khamseh, S., & Araghi, H. (2016). A study of the oxidation behavior of CrN and CrZrN ceramic thin films prepared in a magnetron sputtering system. *Ceramics International*, 42, 9988-9994.
- Krelling, A. P., Da Costa, C. E., Milan, J. C. G., & Almeida, E. A. S. (2017). Micro-abrasive wear mechanisms of borided AISI 1020 steel. *Tribology International*, 111, 234-242.
- Kusano, E. (2019). Structure-zone modeling of sputter-deposited thin films: a brief review. *Applied Science and Convergence Technology*, 28(6), 179-185.
- Leasen, S., & Boonyopakorn, N. (2017). The effect of RF power on crystal structure and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering technique. *RMUTSB Academic Journal*, 5(2), 129-135. (in Thai)
- Leelaruedee, K., Kuwahara, H., Khamkongkao, A., Yongvanich, N., Chanlek, N., Kidkhunthod, P., Leelachao, S., & Visuttipitukul, P. (2020). Effect of zirconium addition on the phase evolution of chromium zirconium nitride prepared by magnetron sputtering. *Materials Testing*, 62(8), 783-787.
- Musil, J. (2012). Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface & Coatings Technology*, 207, 50-65.
- Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2014). Growth and characterization of nanostructured TiCrN films prepared by DC magnetron Co-sputtering. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 609482.
- Santecchia, E., Hamouda, A. M. S., Musharavati, F., Zalnezhad, E., Cabibbo, M., & Spigarelli, S. (2015). Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics International*, 41, 10349-10379.
- Sukwisute, P., Sakdanuphab, R., & Sakulkalavek, A. (2017). Hardness and wear resistance improvement of ABS surface by CrN thin film. *Materialstoday: Proceedings*, 4(5), 6553-6561.
- Witit-anun, N., Khambun, A., Alaksanasuwan, S., & Buranawong, A. (2020). Effect of sputtering current on the structure of titanium nitride thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering. *Burapha Science Journal*, 25(1), 387-399. (in Thai)