

ผลของกำลังไฟฟ้าต่อโครงสร้างของฟิล์มบางเซอร์โคเนียม ไททาเนต ที่เคลือบด้วยวิธีดีซี แมกนีตรอน โคสแปตเตอริง

Effect of Power on Structure of Zirconium Titanate Thin Films Deposited by DC Magnetron Co-Sputtering

จินดาวรรณ ธรรมปรีชา* และกาญจนา สารุพันธ์

สาขาฟิสิกส์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

ตำบลประดู่ชัย อำเภอนครหลวง จังหวัดพระนครศรีอยุธยา 13000

นิรันดร์ วิทิตอนันต์^๑ และสุรสิงห์ ไชยคุณ^๑

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

ตำบลแสนสุข อำเภอเมือง จังหวัดชลบุรี 20131

Jindawan Thammapreecha and Karnchana Sathupun

Department of Physics, Faculty of Sciences and Technology, Phranakhon Si Ayutthaya

Rajabhat University, Pratuchai, Phra Nakhon Si Ayutthaya 13000

Nirun Witit-anun^๑ and Surasing Chaiyakun^๑

Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University,

Saen Suk, Muang, Chon Buri 20131

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เคลือบฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต (ZrTiO_4) บนกระจกสไลด์ แผ่นสแตนเลส และแผ่นซิลิกอน ด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอน โคสแปตเตอริง เพื่อศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าต่อโครงสร้างของฟิล์ม แล้วนำฟิล์มที่เคลือบได้ วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ศึกษาลักษณะพื้นผิวและความหนาด้วยเทคนิค AFM และ FE-SEM ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นตามค่ากำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เมื่อฟิล์มบาง เซอร์โคเนียมไททาเนตเคลือบที่ค่ากำลังไฟฟ้าต่ำ (Zr:Ti) ฟิล์มมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน แต่เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) สูงถึง 900:1200 โดยไม่ต้องให้ความร้อนกับวัสดุรองรับ ฟิล์มมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ระบาย (111) สอดคล้องกับความหนาและความหยาบผิวของฟิล์ม เมื่อกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (Zr:Ti) ฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนา เพิ่มขึ้นและพื้นผิวของฟิล์มเรียบขึ้น เนื่องจากในกระบวนการเคลือบมีพลังงานสูงมาก

คำสำคัญ : ฟิล์มบาง; เซอร์โคเนียมไททาเนต; กำลังไฟฟ้า; สแปตเตอริง

^๑ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) สบว. สกอ.

*ผู้รับผิดชอบบทความ : eang_jj@hotmail.com

Abstract

Zirconium titanate (ZrTiO_4) thin films were deposited on glass slides, stainless steel and silicon wafer by DC reactive magnetron co-sputtering method. The effect of powers on the structure of the films were investigated. The crystal structure was characterized by XRD. The surface morphologies and thickness were evaluated by AFM and FE-SEM respectively. The results show that the films coated with crystalline increase the power (Zr:Ti). When Zirconium titanate thin films were coated at low powers, found that films have an amorphous structure. After the power increased (Zr:Ti) up to 900:1200 without heating the film has an orthogonal crystalline planar structure (111) corresponds to the thickness and roughness of the films. When increased power (Zr:Ti), the coated film has increase thickness and decrease roughness because of the high-energy coating process.

Keywords: thin film; zirconium titanate; power; sputtering

1. บทนำ

เซอร์โคเนียมไททาเนต (ZrTiO_4) มีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย เช่น ความต้านทานสูง (high resistivity) ค่าคงตัวอิเล็กทริกสูง (high dielectric constant) วัสดุเหล่านี้มีความหลากหลายมากในการนำมาประยุกต์ใช้ทางเทคโนโลยี เช่น ไมโครเวฟ ไตรคอมนามคม (เช่น capacitor, dielectric resonator in filter, oscillator) และการประยุกต์ทางการแพทย์

ช่วงปีที่ผ่านมา เซอร์โคเนียเป็นฐานด้านเซรามิกชีวภาพ (zirconia-based bioceramic) ที่มีการประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ เนื่องจากมีความต้านทานต่อการแตกหัก การเข้ากันกับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตได้ดี (biocompatibility) ค่าใช้จ่ายต่ำและความแข็งแรงสูง [1] ในโลหะกลุ่มออกไซด์ที่แตกต่างกัน การรวมกันของเซอร์โคเนียมและไทเทเนียมเพ็ญได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีกลไกความแข็งแรงเพิ่มขึ้นซึ่งเกี่ยวกับขั้นตอนในเตรียมเพื่อให้ได้องค์ประกอบของ ZrTiO_4 [2] เซอร์โคเนียมออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นเซรามิก และองค์ประกอบของวัสดุทั้งสองทนความร้อนสูงและความแข็งแรงเชิงกลที่แข็งแรง [3,4]

แม้ว่าเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (lead zirconate titanate, PZT) ฟิล์มไททาเนีย (TiO_2) และฟิล์มเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางและมีการรายงานว่าการเคลือบฟิล์มบาง ZrTiO_4 โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านการแพทย์ เมื่อเร็ว ๆ นี้ มีการศึกษาโครงสร้างและการออกฤทธิ์ทางชีวภาพของการเคลือบ ZrTiO_4 บนสแตนเลส โดยวิธีโซลเจล nonhydrolytic ได้ข้อสรุปว่าการเคลือบเป็นการปรับปรุงพื้นผิวทางชีวภาพทำให้ง่ายต่อการเกิดอะพาไทต์ [5] และยังมีการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า เช่น ค่าความเป็นฉนวนและการสูญเสียค่าความเป็นฉนวนเท่ากับ 38 และ 0.006 ตามลำดับ โดยเตรียมฟิล์มบาง ZrTiO_4 ด้วยวิธีดีซีแมกนีตรอนสเปตเตอริง [6] และศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนหน่วยความจำในอุณหภูมิการหลอม โดยเตรียมฟิล์มบาง ZrTiO_4 ด้วยวิธีโซลเจลและอบที่อุณหภูมิ 600-800°C [7]

ผู้วิจัยจึงมีความสนใจศึกษาเทคนิคกระบวนการเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าต่อโครงสร้างของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำ

วิจัยต่อไป

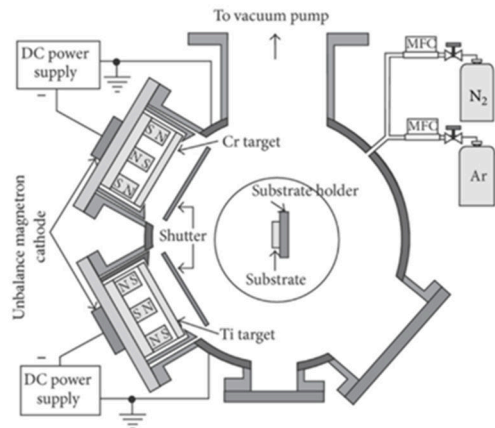
2. อุปกรณ์และวิธีการ

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยวิธี ดีซี รีแอคทีฟ แมกนีตรอน โคสปีเตอร์ริง จากเครื่องเคลือบสุญญากาศระบบสปัตเตอร์ริง โดยติดเป้าเซอร์โคเนียม (99.97 %) และไทเทเนียม (99.97 %) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 76.2 mm ที่คาโทดพร้อมจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ใช้แก๊สอาร์กอนความบริสุทธิ์สูง (99.999 %) และแก๊สออกซิเจนความบริสุทธิ์สูง (99.999 %) เป็นแก๊สสปัตเตอร์และแก๊สไอพริกิริยาตามลำดับ ก่อนเคลือบทุกครั้งจะทำความสะอาดหน้าเป้าสารเคลือบ โดยการสปัตเตอร์หน้าเป้าสารเคลือบ (pre-sputtering) ประมาณ 3 นาที โดยปิดแผ่นบัง (shutter) ที่ติดตั้งระหว่างเป้าสารเคลือบกับแท่นวางชิ้นงาน (รูปที่ 1)

ขั้นตอนการเคลือบเริ่มจากนำกระจกสไลด์แผ่นสแตนเลสและแผ่นซิลิกอน เข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ จัดให้ห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบเท่ากับ 13 cm ลดความดันในห้องเคลือบให้ได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar แล้วปล่อยแก๊สเข้าสู่ภาชนะสุญญากาศ โดยกำหนดให้อัตราส่วนแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สออกซิเจนคงที่เท่ากับ 4 sccm : 20 sccm โดยแปรค่ากำลังไฟฟ้าของ Zr:Ti (W) เท่ากับ 150:200, 500:700 และ 900:1,200 โดยไม่ให้ความร้อนกับวัสดุรองรับและใช้เวลาเคลือบนาน 40 นาที

ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบได้ทั้งหมดจะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (glazing incident angle) คงที่เท่ากับ 3° โดยสแกน 2 θ จาก 20° ถึง 50° ศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเครื่องอะตอมมิกฟอรัซไมโครสโคป (atomic

force microscope, AFM) และหาความหนา และภาคตัดขวางของฟิล์ม ใช้เครื่อง field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

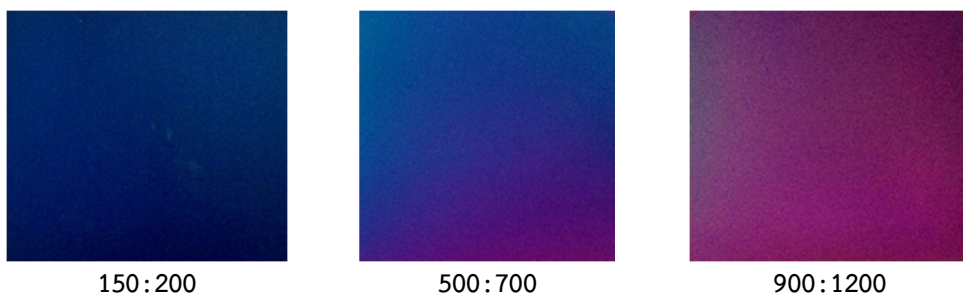
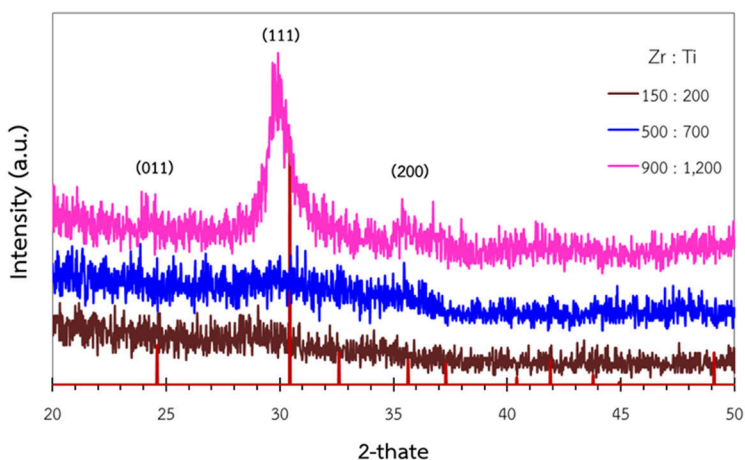


รูปที่ 1 ส่วนประกอบหลักของระบบเคลือบแบบดีซี-อานบาลานซ์แมกนีตรอนโคสปีเตอร์ริง จากห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง (VTTF) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา [8]

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 การเตรียมฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนต

รูปที่ 2 เป็นฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเนตที่เคลือบบนแผ่นสแตนเลสเพื่อดูลักษณะสีของฟิล์มพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีสีน้ำเงิน คราม และสีม่วงตามลำดับ โดยสีของฟิล์มจะเปลี่ยนตามค่ากำลังไฟฟ้า (Zr : Ti) จาก 150 : 200 เป็น 900 : 1200 เนื่องจากการเพิ่มกำลังไฟฟ้านี้เป็นการเพิ่มพลังงานในกระบวนการเคลือบ ทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีพลังงานขณะเคลือบสูงขึ้นและฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้นอีกด้วย

รูปที่ 2 สีฟิล์มบาง $ZrTiO_4$ โดยแปรค่ากำลังไฟฟ้า (Zr:Ti)

รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट

3.2 โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेट

รูปที่ 3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่เคลือบโดยแปรค่ากำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) โดยไม่อบ พบว่าที่ กำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เท่ากับ 150:200 และ 500:700 มีโครงสร้างแบบออสทราไนต์ แต่ที่ กำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เท่ากับ 900:1200 มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 24.2° , 30.0° และ 35.4° ซึ่งกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททานेटตามมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 34-415 มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ที่ระนาบ (011), (111) และ (200) ตามลำดับ โดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก ซึ่งจะ

สังเกตได้ว่าฟิล์มมีลักษณะซีฟไปทางซ้ายเล็กน้อยเนื่องจากที่ กำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เท่ากับ 900:1200 ทำให้ปริมาณอะตอมของ Ti ซึ่งมีขนาดเล็ก Zr หลุดมากกว่า Zr สอดคล้องกับงานวิจัยของ Pamu และคณะ (2010) ที่เตรียมฟิล์มบาง $ZrTiO_4$ ด้วยวิธี ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่ระนาบ (011), (111) และ (002) [6]

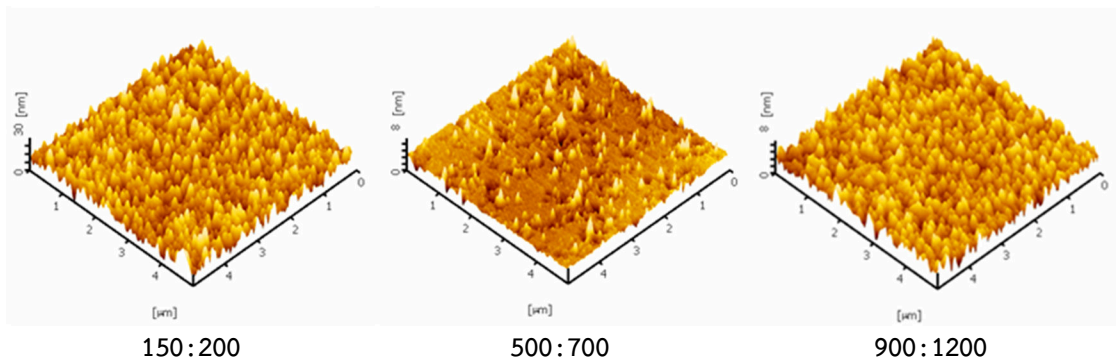
สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มนั้นหาได้จากสมการของ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานेटที่ไม่อบ ที่ กำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เท่ากับ 150:200 และ 500:700 ไม่สามารถคำนวณหาขนาดผลึกได้ เนื่องจากฟิล์มที่

เคลือบได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เป็น 900:1200 ฟิล์มที่เคลือบได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไททาเนตมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกโดยมีระนาบ (111) เป็นระนาบหลัก และขนาดผลึกเท่ากับ 30.37 nm

3.3 ลักษณะพื้นผิวและความหนาของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต

รูปที่ 4 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนตที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM ในแบบ 3 มิติ พบว่าฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนตที่เคลือบที่กําลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เท่ากับ 150:200 มีเกรนขนาดเล็กแหลมกระจายทั่วผิวน้ําของฟิล์ม ความสูง

ต่ำของเกรนต่างตํ่ากันถึง 30 nm แต่ที่กําลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เท่ากับ 500:700 พบเกรนขนาดเล็กแหลมคล้ายลวดหนามกระจายที่ผิวน้ําของฟิล์ม ไม่สมํ่าเสมอ ความสูงต่ำของเกรนเท่ากับ 8 nm และเมื่อเพิ่มกําลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เท่ากับ 900:1200 มีเกรนขนาดเล็กแหลมกระจายทั่วผิวน้ําของฟิล์ม ความสูงต่ำของเกรนเท่ากับ 8 nm (ตารางที่ 1) ซึ่งเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อให้อัตราการเคลือบสูงขึ้น ทำให้อะตอมที่อยู่บนผิววัสดุรองรับจะมีปริมาณมากขึ้น และได้รับพลังงานจากการชนของอนุภาคสารเคลือบ ทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้น ค่า surface mobility จะเพิ่มขึ้น ดังนั้นฟิล์มที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้น และมีความหยาบผิวลดลง [9]



รูปที่ 4 AFM ของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนต

ตารางที่ 1 ความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบาง $ZrTiO_4$

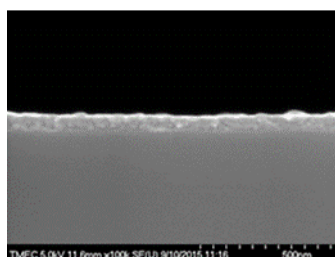
กําลังไฟฟ้า (W) Zr:Ti	ความหนา (nm)	ความหยาบผิว (nm)
150:200	60	4.843
500:700	164	1.487
900:1200	281	0.895

ส่วนนี้เป็นผลของความหนาและความหยาบผิวของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนตที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าเมื่อเพิ่มกําลังไฟฟ้า (Zr:Ti) ฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททาเนตที่เคลือบได้มีความหนาเพิ่มขึ้นและพื้นผิวของฟิล์มดูเรียบขึ้น และเมื่อเพิ่มกําลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เป็น 900:1200 แสดงโครงสร้างของชั้นฟิล์มแบบคอลัมน์นํ้า เนื่องจากฟิล์มที่เคลือบได้มีพลังงานสูงมาก จึงทำให้ฟิล์มมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 5

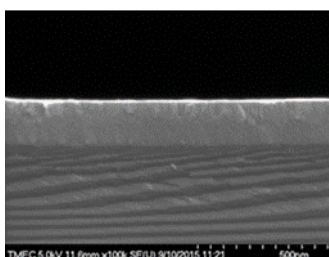
4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเตนที่เคลือบด้วยวิธี ดีซี รีแอคทีฟ แมกนีตรอน โคสปีดเตอริง ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นตามค่ากำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) เมื่อฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไททานเตนเคลือบที่กำลังไฟฟ้าต่ำ (Zr:Ti)

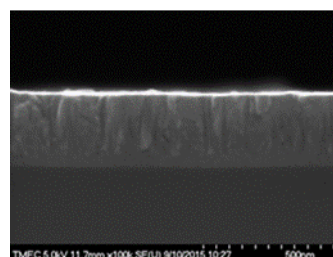
ฟิล์มมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน แต่เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้า (Zr:Ti) สูงถึง 900:1200 โดยไม่ต้องให้ความร้อนกับวัสดุรองรับ เนื่องจากในกระบวนการเคลือบมีพลังงานสูงมาก ทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ระนาบ (111) โครงสร้างของชั้นฟิล์มเป็นแบบแบบคอลัมน์าร์ และสอดคล้องกับมีความหนาเพิ่มขึ้น และมีความหยาบผิวลดลง



150:200



500:700



900:1200

รูปที่ 5 ความหนาของฟิล์มบาง $ZrTiO_4$ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากรของห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง (VTTF) และห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสมาสำหรับวิทยาศาสตร์พื้นผิว (PSS) ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้ความอนุเคราะห์และช่วยเหลือในการวิจัยด้วยดี รศ.ดร. สุรสิงห์ ไชยคุณ ที่ให้ความช่วยเหลือเกี่ยวกับการเตรียมและการวิเคราะห์ตัวอย่างในงานวิจัยนี้

6. รายการอ้างอิง

- [1] Kamalian, R., Yazdanpanah, A., Moztarzadeh, F. and Mozafari, M., 2012, Synthesis and characterization of bioactive glass/forsterite nanocomposites for bone implants, *Ceramics-Silikáty* 56: 331-340.
- [2] Bokhimi X, Morales A, Novaro O, Portillab, M., López, T., Tzompantzi, F., Gómez, R., 1998, Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts, *J. Solid State Chem.* 135: 28-35.
- [3] Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A., 2004, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 32: 33-177.
- [4] Reddy, B.M. and Khan, A., 2005, Recent advances on TiO_2 - ZrO_2 mixed oxides as catalysts and catalyst supports, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 47: 257-296.
- [5] Bavya Devi, K., Singh, K. and Rajendran, N.,

- 2011, Sol-gel synthesis and characterisation of nanoporous zirconium titanate coated on 316 L SS for biomedical applications, J. Sol-Gel Sci. Technol. 59: 513-520.
- [6] Pamu, D., Sudheendran, K., Ghanashyam Krishna, M. and James Raju, K.C., 2010, Dielectric properties of ambient temperature grown nanocrystalline ZrTiO_4 thin films using DC magnetron sputtering, Mater. Sci. Eng. B. 168: 208-213.
- [7] Hsu, C.H. and Lin, S.Y., 2013, Characterization of ZrTiO_4 thin films prepared by sol-gel method, Mater. Sci. Semicond. Proc. 16: 1262-1266.
- [8] Paksunchai, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S. and Limsuwan, P., 2014, Growth and characterization of nano-structured TiCrN films prepared by DC magnetron cosputtering, J. Nanomaterials Volume 2014, Article ID 609482, 9 p.
- [9] ชีวรัตน์ ม่วงพัฒน์, 2544, การสร้างและศึกษา ลักษณะของอิเล็กโทรดประเภทฟิล์มบางโปร่งแสง, วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.