

โครงสร้างและพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

Structural and Oxidation behavior of TiN Thin Films Deposited Using Reactive DC Magnetron Sputtering Technique

อดิศร บุรณวงศ์^{1*}, อมรรัตน์ คำบุญ², ศิริวัชร อาลักษณ์สุวรรณ³ และ นิรันดร์ วิทิตอนันต์¹

Adisorn Buranawong^{1*}, Amonrat Khambun², Siriwat Alaksanasuwan³ and Nirun Witit-anun¹

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

²สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสมเด็จพระเจ้าพระยา

³ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

¹Physics Department, Faculty of Science, Burapha University

²Program in Physics, Faculty of Science and Technology, Bansomdejchaopraya Rajabhat University

³Science Department, Faculty of Science and Technology, Phranakhon Si Ayutthaya Rajabhat University

Received : 30 April 2019

Revised : 19 August 2019

Accepted : 3 October 2019

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างและพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่เคลือบด้วยเทคนิควิธีรีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยศึกษาโครงสร้างผลึกและพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิอบอ่อนในช่วง 500 - 1000 °C จากนั้นทำการศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), เทคนิคเอกซ์เรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิล์มอีมิสชัน (FE-SEM) ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่าเกิดออกซิเดชัน โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรูไทล์ตั้งแต่อุณหภูมิ 600 °C ขึ้นไปและความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน มีการรวมตัวของเกรนไปตามอุณหภูมิซึ่งสังเกตจากเทคนิค FE-SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มบางแสดงให้เห็นชั้นออกไซด์ขนาดบางบนฟิล์มที่เคลือบได้ที่อุณหภูมิ 500 °C และชั้นออกไซด์มีความหนาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน ในขณะที่เกรนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อยู่ด้านล่างโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 500 °C และเริ่มมีช่องว่างเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700 °C ขึ้นไป จากเทคนิค EDS พบธาตุออกซิเจนที่อุณหภูมิ 600 °C องค์ประกอบทางเคมีของธาตุไทเทเนียม ไนโตรเจน และออกซิเจนมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน ส่วนค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันนั้นขึ้นกับอุณหภูมิในการอบอ่อนและค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol

คำสำคัญ : ออกซิเดชัน, ไทเทเนียมไนไตรด์, สปัตเตอริง

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

Abstract

The structural and oxidation behavior of TiN thin films, grown by reactive DC magnetron sputtering technique was studied. To evaluate crystal structure and oxidation behavior of coated samples, annealing with the different temperature in the range of 500 - 1000 °C were conducted. After annealing, the films were characterized using X-ray Diffractometer (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). The XRD resulted revealed that the formation oxidation which TiO₂ rutile phase diffraction peak appear from 600 °C and the intensity of oxide increased gradually with temperature. The aggregation of grain increased with temperature were observed from FE-SEM. The cross-sectional results showed that the thin dense oxide over layer was present at 500 °C and the oxide thickness increased gradually with temperature. Meanwhile, underneath TiN grain grew above 500 °C and become more void structure after annealing at 700 °C. The oxygen content was found at 500 °C and the evolution of Ti, N and O with different elements compositions at various annealing temperatures were investigated from EDS technique. The oxidation rate was found to depend strongly on annealing temperature. The oxidation activation energy of 44.54 kJ/mol was obtained.

Keywords : oxidation, TiN, sputtering

บทนำ

การเคลือบลงบนผิววัสดุหรือชิ้นงานรูปร่างต่าง ๆ ด้วยฟิล์มบางสารประกอบของธาตุกลุ่มโลหะทรานซิชันไนไตรด์ (transition metal nitrides) นั้นได้นำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่โดดเด่น เช่น มีความแข็งแรง มีความต้านทานการสึกหรอสูง มีจุดหลอมเหลวสูงและมีความเสถียรภาพทางเคมีสูง (Gong *et al.*, 2012, Popovic' *et al.*, 2015) ซึ่งฟิล์มบางสารประกอบของธาตุโลหะทรานซิชันไนไตรด์นั้นมีอยู่หลายชนิดและมีสมบัติที่แตกต่างกันไปตามธาตุโลหะทรานซิชันที่อยู่ในฟิล์มนั้น ๆ เช่น โคโรเนียม อะลูมิเนียม วานาเดียม และ ไทเทเนียม ทั้งนี้ฟิล์มบางสารประกอบของธาตุกลุ่มโลหะทรานซิชันไนไตรด์ ชนิดหนึ่งที่เป็นที่รู้จักกันอย่างดีและใช้เป็นชั้นเคลือบลงบนวัสดุต่าง ๆ กันอย่างแพร่หลายคือ ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เนื่องจากมีความแข็งแรง มีความเสถียรทางเคมี และมีความเสถียรทางความร้อน (Jafari *et al.*, 2015) จากสมบัติดังกล่าวในงานวิจัยและในโรงงานอุตสาหกรรมการเคลือบจึง นำฟิล์มบางชนิดนี้มาเคลือบเป็นชั้นเคลือบแข็งที่ป้องกันผิวเครื่องมือและเครื่องมือเจาะเดิม เพื่อให้มีความต้านทานการสึกหรบนเครื่องมือและเครื่องมือเจาะ เช่น ดอกสว่าน แม่พิมพ์ และการฉีดขึ้นรูป (Omran *et al.*, 2012) นอกจากนี้ไทเทเนียมไนไตรด์ยังเป็นที่ยอมรับใช้เป็นชั้นเคลือบวัสดุเพื่อการตกแต่ง (decorative coating) เนื่องจากมีสีทองสวยงาม (Niyomsoan *et al.*, 2002)

โดยทั่วไปแล้วในงานวิจัยรวมถึงในโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่มักจะนำฟิล์มบางไปใช้งานสำหรับเป็นฟิล์มบางเคลือบแข็งบนเครื่องมือตัดและชิ้นส่วนเครื่องจักร เพื่อยืดอายุการใช้งานของเครื่องมือต่างๆ ซึ่งในระหว่างการใช้งานเครื่องมือและชิ้นส่วนทั้งหมดนี้มักจะต้องอยู่ภายใต้สภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง การกัดกร่อนสูง ความดันระหว่างใช้งานสูง หรือ ความเครียดสูง (Qi *et al.*, 2013) แต่สภาพแวดล้อมในระหว่างการใช้งานชนิดหนึ่งซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติและ

อายุการใช้งานของฟิล์มบาง ก็คือ สภาพแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูง เนื่องจากการ ตัด เจาะ กัด กลึง หรือ การเสียดสีของเครื่องมือ และชิ้นส่วนในระหว่างการทำงานมักเกิดความร้อนสะสมจนทำให้อุณหภูมิสูงอย่างต่อเนื่อง ฟิล์มบางจะทำปฏิกิริยากับ ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศบริเวณนั้นแล้วเกิดการออกซิเดชัน ส่งผลให้ฟิล์มบางมีสมบัติเชิงกลและไดรอปโลยีลดลง หรือทำให้ฟิล์มบางหลุดล่อนออกไปส่งผลให้อายุการใช้งานของฟิล์มบางลดลงในที่สุด

สำหรับกลไกการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางที่มีโครงสร้างระดับนาโน เกิดเมื่อฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ สัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิสูงในระหว่างการใช้งาน ออกซิเจนที่อยู่ในบรรยากาศรอบ ๆ แพร่ผ่านรอยต่อระหว่างเกรนเข้าไป ภายในฟิล์มบาง จากนั้นออกซิเจนจะไปฟอร์มตัวกับไทเทเนียมไนไตรด์ในโครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์ แล้วเกิดเป็นชั้นฟิล์มบาง ไทเทเนียมไดออกไซด์บนพื้นผิวของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (Lin *et al.*, 2012) ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ฟอร์มตัว มีโครงสร้างผลึกอยู่สามรูปแบบคือ โครงสร้างอนาเทส โครงสร้างรูไทล์และโครงสร้างบรูไคท์ โครงสร้างอนาเทสเปลี่ยนเป็น โครงสร้างรูไทล์เมื่ออุณหภูมิระหว่างการใช้งานสูงกว่า $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Wittmer *et al.*, 1981) จึงมีงานวิจัยที่ศึกษากลไกและพฤติกรรม การเกิดออกซิเดชัน โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และคำนวณค่าอัตราการเกิด ออกซิเดชัน พลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน เมื่อแปรค่าอุณหภูมิในการอุณหภูมิอบอ่อนให้กับฟิล์มบางไทเทเนียมไน ไไตรด์หลังจากการเคลือบเพื่อศึกษาการเกิดออกซิเดชัน อีกทั้งยังพบว่าอุณหภูมิในการเกิดออกซิเดชัน ค่าอัตราการเกิด ออกซิเดชัน และพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันในแต่ละงานวิจัยมีค่าแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึก โครงสร้าง จุลภาค และอุณหภูมิอบอ่อนในการวิจัย (Chim *et al.*, 2006, Huang *et al.*, 2006, Aliaj *et al.*, 2016) ดังนั้นการศึกษา ว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เตรียมจากงานวิจัยนี้ เมื่ออบอ่อนในอุณหภูมิสูงแล้วส่งผลต่อโครงสร้างและการเกิดพฤติกรรม การเกิดออกซิเดชันอย่างไร จึงสำคัญอย่างยิ่งเพื่อให้ทราบและเข้าใจข้อจำกัดในการนำฟิล์มบางไปประยุกต์ใช้งาน

วัตถุประสงค์ของบทความนี้คือ ศึกษาโครงสร้างและพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบาง ไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงเมื่อแปรค่าอุณหภูมิอบอ่อน งานวิจัยนี้จะเน้น เรื่องศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง ความหนา และ องค์ประกอบธาตุ ที่เปลี่ยนไปตาม อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ ตลอดจนศึกษาอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบาง

วิธีดำเนินการวิจัย

ในงานวิจัยนี้เริ่มจากทำความสะอาดวัสดุรองรับที่เป็นแผ่นซิลิกอน ขนาด $0.5 \times 0.5\text{ cm}^2$ โดยมีขั้นตอนดังนี้คือ นำแผ่นซิลิกอนไปแช่ในสารละลายอะซิโตน ตามด้วยแช่ต่อในสารละลายไอโซโพรพานอล โดยในแต่ละขั้นตอนจะทำการล้าง ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ขั้นตอนละ 10 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่อยู่บนผิว หลังจากนั้นเป่าแห้งในบรรยากาศ ขั้นตอนต่อไป เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ลงบนแผ่นซิลิกอนที่ทำความสะอาดแล้ว ด้วยเทคนิค รีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากเครื่องเคลือบในสุญญากาศที่ออกแบบและสร้างโดยห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีสุญญากาศและฟิล์มบาง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ประกอบด้วย ภาชนะสุญญากาศทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 31.0 cm สูง 31.0 cm ติดตั้งเป้าสารเคลือบไทเทเนียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm ความบริสุทธิ์ 99.95% ไว้ด้านบนเพื่อ ใช้ในการเคลือบภาชนะสุญญากาศเชื่อมต่อกับระบบเครื่องสูบลสุญญากาศ ซึ่งประกอบด้วยเครื่องสูบบแบบแพร่ไอ โดยมีเครื่องสูบลโรตารีเป็นเครื่องสูบลท้าย เพื่อสร้างสภาวะสุญญากาศก่อนการเคลือบ การเคลือบใช้แก๊ส 2 ชนิด ได้แก่

แก๊สอาร์กอน (Ar) (99.999%) ทำหน้าที่เป็นแก๊สสปัตเตอร์ และ แก๊สไนโตรเจน (N_2) (99.995%) ทำหน้าที่เป็นแก๊สไอพฏิกิริยา โดยควบคุมการจ่ายแก๊สด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D ของเครื่องเคลือบ วัดความดันในห้องเคลือบด้วยมาตรวัดความดันของ PFEIFFER ผ่านส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และ มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251

การเคลือบเริ่มติดตั้งแผ่นซิลิกอนลงบนแท่นวางวัสดุรองรับ กำหนดให้มีระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับเท่ากับ 8 cm จากนั้นสูบลำอากาศออกจากภาชนะสุญญากาศด้วยระบบเครื่องสูบลำอากาศ จนได้ความดันฐานในภาชนะสุญญากาศตามที่กำหนด คือ 5.0×10^{-5} mbar จากนั้นปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าไปในภาชนะสุญญากาศด้วยอัตราการไหลแก๊สอาร์กอนเท่ากับ 20 sccm และปล่อยแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหลเท่ากับ 3 sccm ควบคุมความดันรวมขณะเคลือบคงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar ขั้นตอนต่อไปในการเคลือบ ทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเป้าสารเคลือบไทเทเนียมเท่ากับ 700 mA ด้วยแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง และเคลือบฟิล์มบางเป็นระยะเวลา 60 min โดยมีเงื่อนไขในการเคลือบแสดงในตารางที่ 1

หลังจากการเคลือบแล้วนำฟิล์มบางที่เคลือบลงบนแผ่นซิลิกอนไปใส่เตาอบของ CARBOLITE รุ่น CWF 13/5 เพื่อศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิอบอ่อนค่าต่าง ๆ โดยทำการอบในสภาวะบรรยากาศและแปรค่าอุณหภูมิอบอ่อนระหว่าง 500 – 1000 °C เป็นระยะเวลา 2 hr ในแต่ละค่า โดยหลังจากอบอ่อนเสร็จจึงรื้อฟิล์มบางค่อย ๆ เย็นตัวอย่างต่อเนื่องจนเป็นอุณหภูมิห้องภายในเตาอบ จากนั้นใส่ฟิล์มบางชิ้นใหม่เข้าไปในเตาอบเพื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิค่าสูงขึ้นไปจนครบตามที่กำหนด สำหรับพฤติกรรมเกิดการเกิดออกซิเดชัน จะพิจารณาจากค่าอัตราการเกิดออกซิเดชัน ที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิต่าง ๆ ($k_p(T)$) ตามทฤษฎีของ Wagner's parabolic oxidation theory (Qi *et al.*, 2013) ดังนี้

$$k_p(T) = \frac{d^2}{4t} \quad (1)$$

โดยที่ $k_p(T)$ คือ อัตราการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิในการอบอ่อนต่าง ๆ (cm^2/s)
 d คือ ความหนาของชั้นออกไซด์ที่วัดจากภาคตัดขวางของฟิล์มบาง (cm)
 t คือ เวลาในการอบอ่อน (s)

สำหรับค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน (E_a) จะสัมพันธ์กับค่า $k_p(T)$ ที่ได้จากสมการที่ 1 ตามสมการของ Arrhenius (Chen & Lu, 2006) ดังแสดงในสมการที่ 2 โดยคำนวณจากค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันจากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_p(T)$ กับ $(1000/T)$ ซึ่งปรับจากสมการที่ 2

$$k_p(T) = k_{p0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

- โดยที่ k_{p0} คือ pre-exponential factor (cm^2/s)
 R คือ ค่าคงที่แก๊ส ($8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 E_a คือ พลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน (kJ/mol)
 T คือ อุณหภูมิในการอบอ่อน (K)

ฟิล์มบางในงานวิจัยนี้จะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางก่อนและหลังไปอบอ่อนเพื่อศึกษาพฤติกรรม การเกิดออกซิเดชันด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer) ของ Bruker รุ่น D8 ตระหวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียงของรังสีเอกซ์ (Grazing incident angle) เท่ากับ 2 $^\circ$ โดยทำการสแกนมุมเลี้ยวเบน 2 θ จาก 20 $^\circ$ ถึง 80 $^\circ$ องค์ประกอบทางเคมีศึกษาด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) ของ EDAX ซึ่งเชื่อมต่อกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ของ LEO รุ่น 1450VP สูดทำย โครงสร้างจุลภาค ภาคตัดขวาง ความหนาของฟิล์มบางและ ความหนาของชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น s4700

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

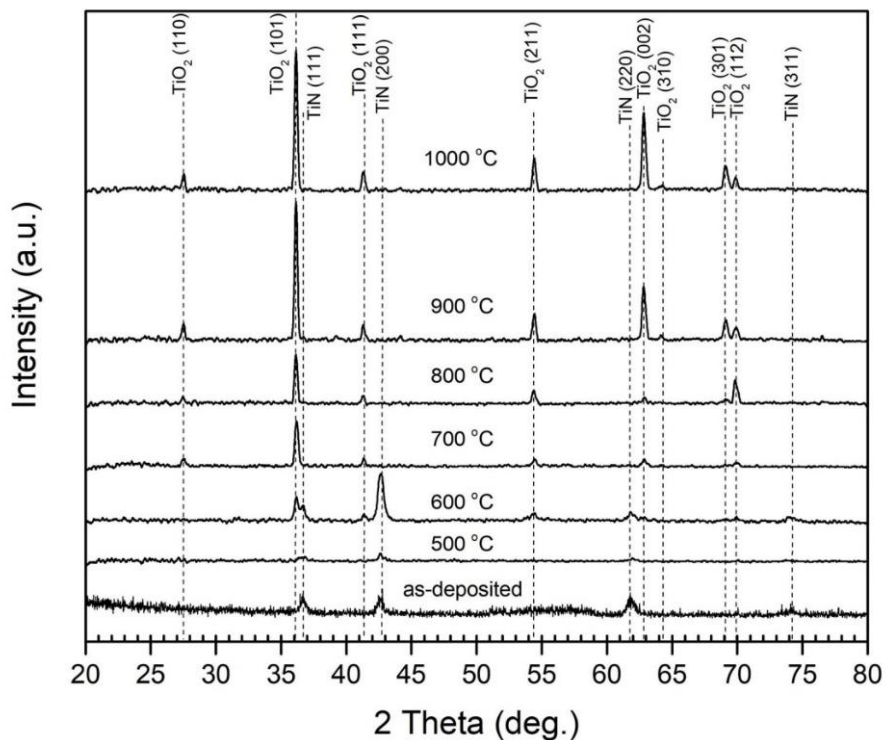
เงื่อนไข	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	ไทเทเนียม
ความดันพื้น	5.0×10^{-5} mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	5.0×10^{-3} mbar
อัตราการไหลแก๊สอาร์กอน	20 sccm
อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน	3 sccm
กระแสไฟฟ้าของเป้าไทเทเนียม	700 mA
ความต่างศักย์ของเป้าคาโทด	350 V
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ	8 cm
เวลาที่ใช้ในการเคลือบ	60 min

ผลการวิจัย

เมื่อนำฟิล์มบางที่เคลือบและฟิล์มบางที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกก่อนและหลังการอบอ่อนของด้วยเทคนิค XRD จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 1 จากภาพพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางก่อนและหลังการอบอ่อน จะแสดงถึงโครงสร้างผลึกในแบบต่างๆ ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อนค่าต่าง ๆ โดยฟิล์มบางที่ไม่ได้ทำการอบอ่อน พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 36.68° , 42.70° , 61.98° และ 74.36° เมื่อนำมุมเลี้ยวเบนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับมาตรฐาน JCPDS พบว่ามุมเลี้ยวเบนตรงโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์มาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0633) ระนาบ (111), (200), (220) และ (311) ตามลำดับ แสดงว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้มี

โครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทุกระนาบเป็นโดมฐานกว้าง และมีความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนเป็น 500°C ยังพบมุมเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไนไตรด์เหมือนเดิม รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทุกระนาบยังคงเป็นโดมฐานกว้างแต่ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ลดลงทุกฟีก ที่อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ 600°C ยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมการเลี้ยวเบนมุมเดิมอยู่แต่ความเข้มการเลี้ยวเบนของระนาบ (111), (200) และ (220) สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มจากเดิมที่มุม 36.24° , 41.40° , 54.52° และ 62.92° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ตามมาตรฐาน (JCPDS NO: 87-0920) ระนาบ (101), (111), (211) และ (002) ตามลำดับ จากนั้นพบมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นที่มุม 27.72° ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ระนาบ (110) ส่วนความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ระนาบอื่น ๆ สูงขึ้นทั้งหมด ในขณะที่ฟีกของโครงสร้างไทเทเนียมไนไตรด์หายไปทั้งหมดเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มเป็น 700°C ขณะที่อุณหภูมิอบอ่อนในช่วง $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ ความเข้มการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทุกมุมเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 69.16° เพิ่มจากเดิม ซึ่งตรงกับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ระนาบ (301) ที่อุณหภูมิอบอ่อนตั้งแต่ 900°C ขึ้นไป

ตารางที่ 2 แสดงขนาดผลึกซึ่งคำนวณจากจากการสมการของ Scherrer (Cullity & Stock, 2001) พบว่ามีค่าในช่วง $24.27 - 54.61\text{ nm}$ สำหรับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไนไตรด์เมื่ออบอ่อนที่อุณหภูมิ 500°C และมีค่าในช่วง $34.90 - 69.80\text{ nm}$ เมื่ออบอ่อนตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป สำหรับโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้งนี้ค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้มีการเปลี่ยนแปลง สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนสูงขึ้น สำหรับค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้มีค่าอยู่ระหว่าง $4.230 - 4.242\text{ \AA}$ หากพิจารณาแล้วจะสังเกตได้ว่ามีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 \AA) แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซอีกชุดหนึ่งที่อุณหภูมิ 600°C เป็นต้นไป มีค่า a และ b ในช่วง $4.578 - 4.621\text{ \AA}$ และมีค่า c ในช่วง $2.939 - 2.954\text{ \AA}$ มีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ (a, b = 4.594 \AA และ c = 2.9589 \AA) แสดงว่าฟิล์มบางที่อบอ่อนตั้งแต่ 600°C มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ และ ยังช่วยยืนยันว่าเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 600°C จากการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้อีกด้วย



ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ

ตารางที่ 2 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ

อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	ขนาดผลึก (nm)		ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
	TiN	TiO ₂	TiN	TiO ₂	
			a = b = c	a = b	c
ไม่ได้อบ	28.32 – 43.69	-	4.235 – 4.238	-	-
500	24.27 – 32.25	-	4.230 – 4.242	-	-
600	31.03 – 54.61	34.90 – 62.32	4.235 – 4.239	4.621	2.939
700	-	40.29 – 65.67	-	4.581	2.949
800	-	53.01 – 67.44	-	4.586	2.953
900	-	45.52 – 69.80	-	4.581	2.954
1000	-	44.48 – 69.76	-	4.578	2.954

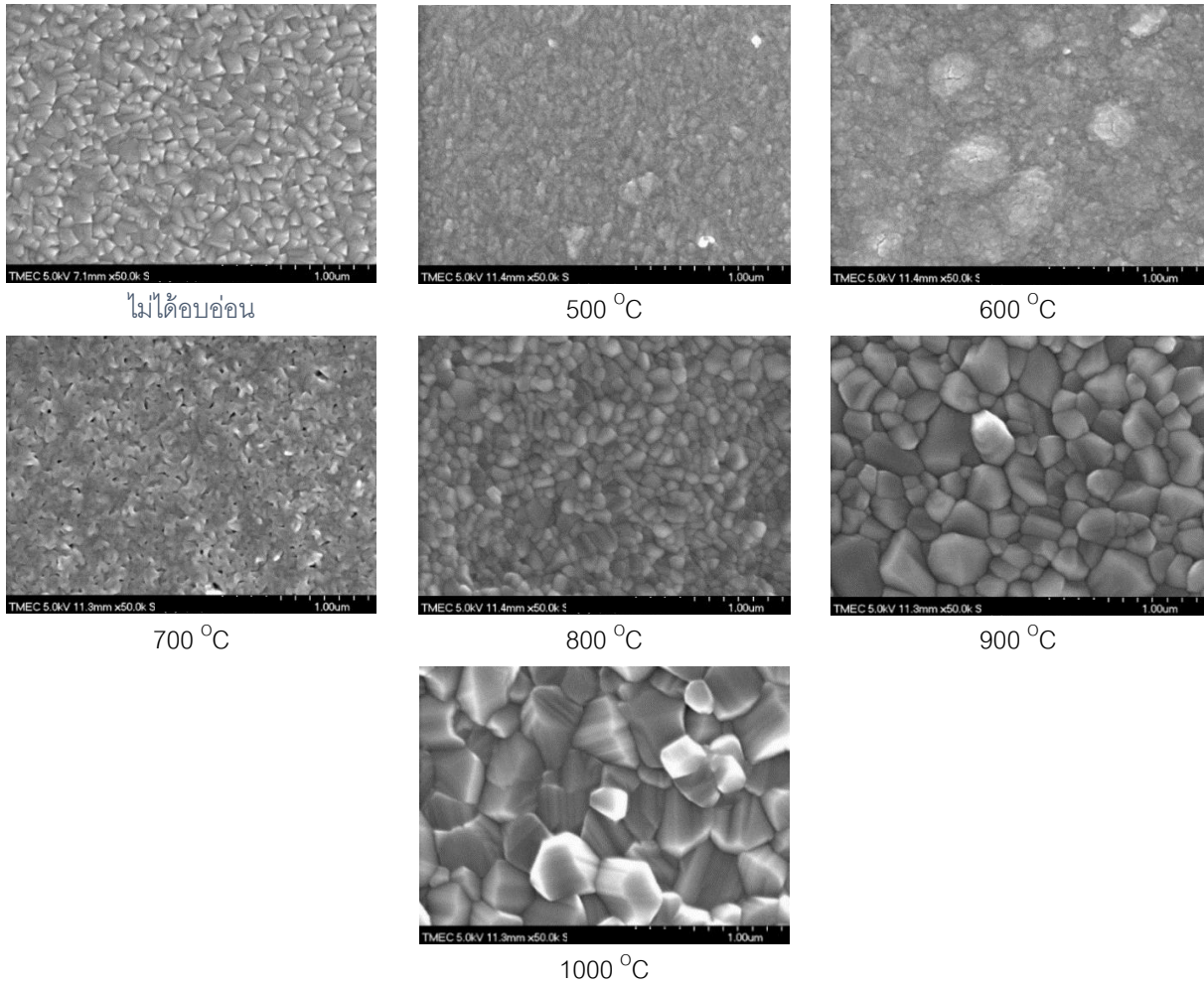
พฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางที่เคลือบได้ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงดังภาพที่ 2 จากการศึกษาพบว่าลักษณะพื้นผิวและเกรนของฟิล์มบางเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน ฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีลักษณะเกรนเป็นเกล็ดเหลี่ยมกระจายทั่วผิวน้ำของฟิล์มบางและมีช่องว่างระหว่างเกรน พออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มเป็น 500 °C เกรนมีลักษณะขนาดเล็กลง

เล็กน้อยแต่ยังกระจายทั่วพื้นที่เช่นเดิมและไม่มีช่องว่างระหว่างเกรน เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มเป็น 600 °C เกรนยังคงมีลักษณะและการจัดเรียงตัวแบบเดิม แต่เริ่มมีการเกาะกลุ่มกันในบางบริเวณ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนไปจนถึง 1000 °C สังเกตได้ว่าเกรนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด คือ เกรนเปลี่ยนรูปร่างจากเดิมเป็นลักษณะเกร็ดเหลี่ยมทั่วพื้นผิวของฟิล์มบางและยังมีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

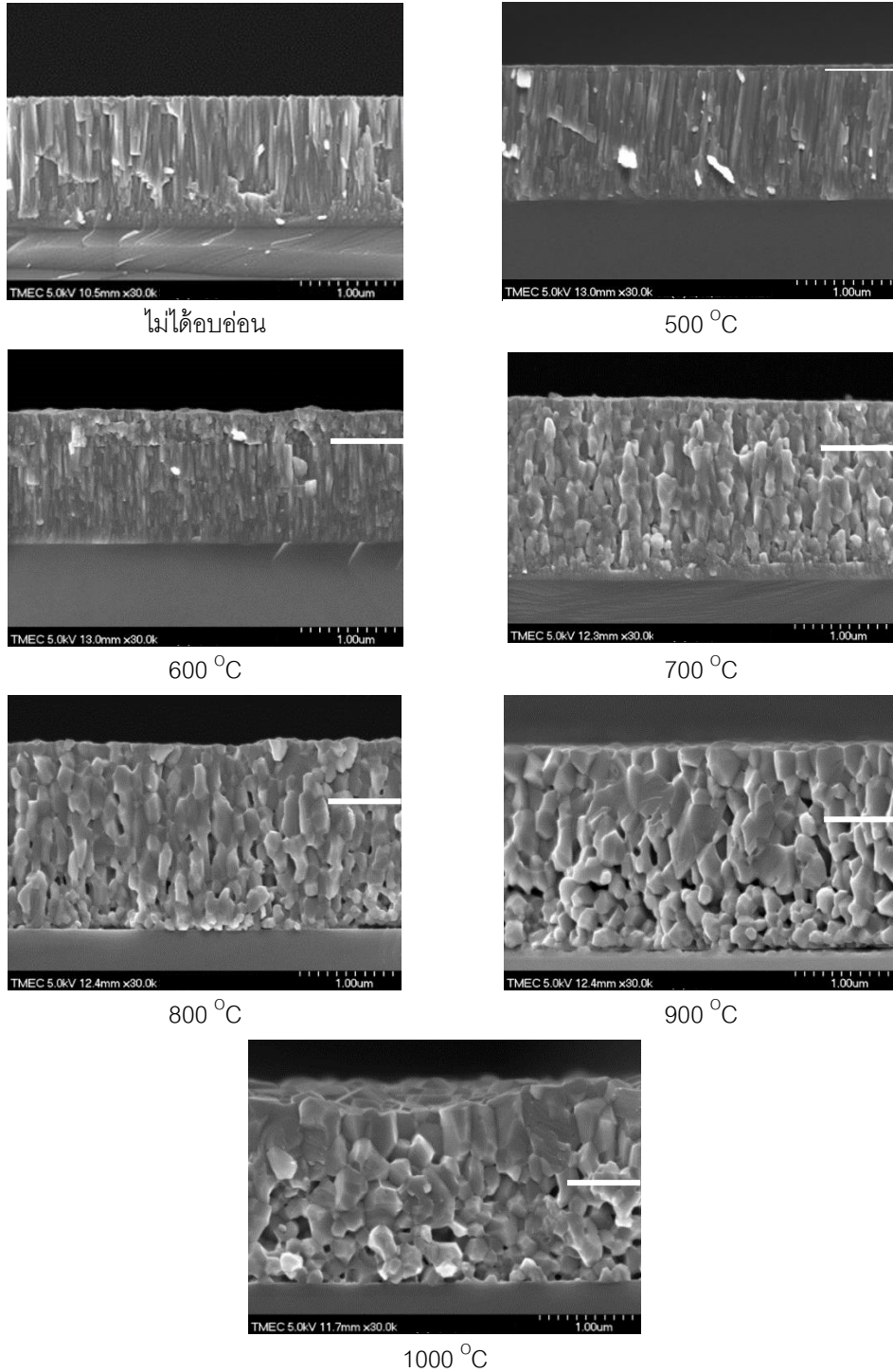
ภาคตัดขวางฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ก่อนและหลังการเกิดออกซิเดชัน แสดงดังในภาพที่ 3 จากภาพพบว่าฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีโครงสร้างแบบคอลัมนาและมีช่องว่างระหว่างเกรน เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 500 °C พบว่าเกิดชั้นฟิล์มออกไซด์อยู่บนผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งภาคตัดขวางของชั้นที่เกิดขึ้นมีลักษณะเกรนรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ ซึ่งแยกชั้นอย่างเห็นได้ชัดกับลักษณะเกรนในชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่มีขนาดเล็ก ไม่เป็นคอลัมนาและมีช่องว่าง (void) เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเป็น 600 °C ชั้นออกไซด์หนาขึ้นต่อเนื่องจาก 0.32 เป็น 0.37 μm ดังแสดงในตารางที่ 3 และเกรนของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีลักษณะเป็นคอลัมนาเรียงตัวกันหนาแน่น เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนสูงเท่ากับ 700 °C จะเห็นว่าชั้นออกไซด์หนาขึ้นอย่างต่อเนื่องเป็น 0.47 μm โครงสร้างคอลัมนามีขนาดใหญ่ขึ้นและรูพรุนเล็กน้อยระหว่างขอบเขตของเกรน ถ้าอุณหภูมิในการอบอ่อนสูงเป็น 800 °C ชั้นออกไซด์ด้านบนหนาขึ้นเป็น 0.70 μm และเกรนรวมตัวกันแน่น ส่วนโครงสร้างคอลัมนาของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เริ่มหายไปโดยรูพรุนภายในฟิล์มบาง สุดท้ายพบว่าที่อุณหภูมิในการอบอ่อนระหว่าง 900 °C - 1000 °C ชั้นออกไซด์หนาขึ้นอย่างต่อเนื่องจนมีค่าเป็น 1.03 μm และเกรนของชั้นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์รวมตัวกันมากขึ้นรวมทั้งเกิดรูพรุนจำนวนมากบริเวณใกล้รอยต่อระหว่างฟิล์มบางกับวัสดุรองรับ

ตารางที่ 3 ความหนาของชั้นออกไซด์และฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ

อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	ความหนาของชั้นออกไซด์ (μm)	ความหนาทั้งหมดของฟิล์มบาง (μm)
ไม่ได้อบอ่อน	-	1.37
500	0.32	1.40
600	0.37	1.42
700	0.47	1.97
800	0.70	2.06
900	0.98	2.17
1000	1.03	2.24



ภาพที่ 2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ



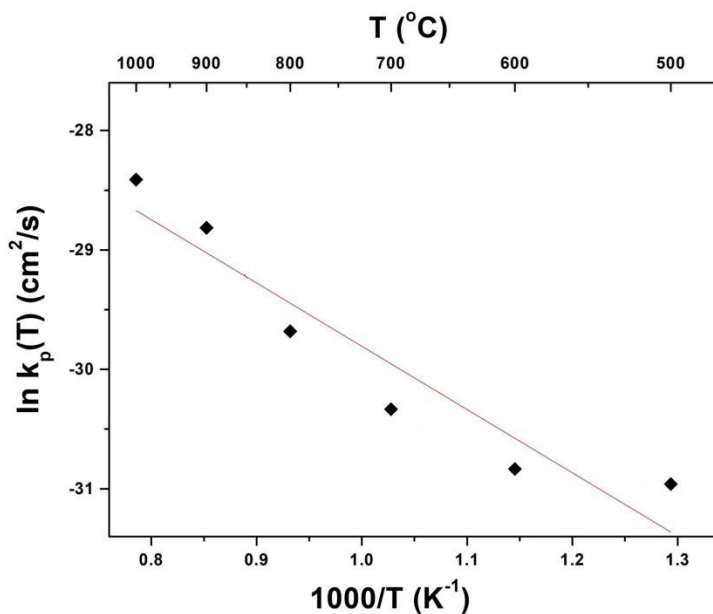
ภาพที่ 3 ภาคตัดขวางของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบซ้อนต่างๆ

ตารางที่ 4 แสดง องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่เคลือบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วยธาตุไทเทเนียม ไนโตรเจน และ ออกซิเจน เป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณแตกต่างกันภายในชั้นฟิล์มบาง โดยเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน จากการวิเคราะห์พบว่าองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีการเปลี่ยนแปลงดังนี้ ฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีปริมาณไทเทเนียมเท่ากับ 56.07 % และ ไนโตรเจนเท่ากับ 43.93 % เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเท่ากับ 500 °C ปริมาณไทเทเนียมและไนโตรเจนลดลงเป็น 31.07 % และ 30.71 % ตามลำดับ แต่พบธาตุออกซิเจนปริมาณเท่ากับ 38.22 % จากนั้นปริมาณธาตุไทเทเนียมและไนโตรเจนลดลงอย่างต่อเนื่องจาก 26.98 % เป็น 24.75 % และ จาก 22.8 % เป็น 16.96 % ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณธาตุออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 50.94 % เป็น 58.21 % เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 600 °C เป็น 1000 °C ตามลำดับ

กลไกการเกิดออกซิเดชันในเชิงลึก สามารถพิจารณาได้จากค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน โดยค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันคำนวณจากทฤษฎีของ Wagner's parabolic oxidation theory ส่วนพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งคำนวณจากความชันของกราฟจากสมการของ Arrhenius ตามสมการที่ 2 จากการคำนวณ ฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนไม่สามารถคำนวณค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันได้เนื่องจากไม่พบชั้นออกไซด์บนผิวฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ขณะที่อุณหภูมิในการอบอ่อนอยู่ระหว่าง 500 - 1000 °C เกิดชั้นออกไซด์หนาเพิ่มขึ้นต่อเนื่อง โดยค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางที่อบอ่อนด้วยอุณหภูมิ 500 °C มีค่าเท่ากับ 3.64×10^{-14} cm²/s และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 4.78×10^{-13} cm²/s เมื่ออุณหภูมิลบอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 600 °C ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 7.69×10^{-14} cm²/s เป็น 1.70×10^{-13} cm²/s เมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 700 °C เป็น 800 °C และเพิ่มจนค่อนข้างคงที่อยู่ระหว่าง 3.34×10^{-13} ถึง 3.70×10^{-13} cm²/s ที่อุณหภูมิ 900 °C ถึง 1000 °C (ตารางที่ 4) นอกจากนี้ภาพที่ 4 คือ Arrhenius plot ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการอบอ่อนกับค่าอัตราการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งพบว่ามีความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น โดยเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นทำให้อัตราการเกิดออกซิเดชันไปเพิ่มขึ้นด้วย สำหรับค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณจากความชันของกราฟในภาพที่ 4 มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol

ตารางที่ 4 ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและองค์ประกอบธาตุของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิลบอบอ่อนต่าง ๆ

อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	อัตราการเกิดออกซิเดชัน (cm ² /s)	องค์ประกอบธาตุ (At%)		
		Ti	N	O
ไม่ได้อบอ่อน	-	56.07	43.93	-
500	3.64×10^{-14}	31.07	30.71	38.22
600	4.78×10^{-14}	26.98	22.08	50.94
700	7.69×10^{-14}	25.72	17.60	57.05
800	1.70×10^{-13}	25.35	17.18	57.10
900	3.34×10^{-13}	25.24	17.03	57.80
1000	3.70×10^{-13}	24.75	16.96	58.21



ภาพที่ 4 Arrhenius plot ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เกิดออกซิเดชันในอากาศที่อุณหภูมิอบอ่อนต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

วิจารณ์ผลการวิจัย

จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกจากเทคนิค XRD นี้แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิอบอ่อน โดยฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนเป็น 500 °C ความเป็นผลึกลดลงเล็กน้อยและเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ 600 °C อุณหภูมินี้เริ่มพบโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูไทล์ แสดงว่าฟิล์มบางในงานวิจัยนี้เกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 600 °C เนื่องจากเริ่มพบโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Aliaj *et al.*, 2016) ที่ศึกษาพฤติกรรมการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์โดยทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วพบโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยที่โครงสร้างผลึกนี้เกิดจากออกซิเจนในบรรยากาศระหว่างการอบอ่อนไปทำปฏิกิริยากับธาตุไทเทเนียมในฟิล์มบาง จนกลายเป็นโครงสร้างผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ (Logothetidis *et al.*, 1999) นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนตั้งแต่ 700 °C เป็นต้นไป ทำให้ความเข้มข้นของเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสูงขึ้น จนความเป็นผลึกของโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้นตามไปด้วย อธิบายได้จากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อน จะเป็นการเพิ่มพลังงานกับอะตอมของไทเทเนียมไนไตรด์บนวัสดุรองรับโดยตรง ส่งผลให้เกรนของไทเทเนียมไนไตรด์รวมตัวกันมากขึ้น และจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้นทำให้เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มากขึ้น จนความเข้มข้นของเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางสูงขึ้น (Ibrahim *et al.*, 2018)

หากพิจารณาค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณจากเทคนิค XRD แล้วเห็นได้ว่ามีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไนไตรด์ (4.238 Å) แสดงว่าฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไนไตรด์ ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซอีกชุดหนึ่งที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นต้นไป มีค่า a และ b ในช่วง 4.578 – 4.621 Å และมีค่า c ในช่วง 2.939 - 2.954 Å มีค่าตรงกับแลตทิซมาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (a, b = 4.594 Å และ c = 2.9589 Å) แสดงว่าฟิล์มบาง

มีโครงสร้างผลึกเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์แบบรูโหลและยังยืนยันว่าเกิดออกซิเดชันด้วยการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ด้วย

สำหรับผลการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นมีผลต่อลักษณะพื้นผิว ลักษณะและขนาดของเกรน โดยเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น อธิบายได้โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ทำให้เพิ่มพลังงานกับเกรนของฟิล์มบางแล้วเกรนที่อยู่บนพื้นผิววัสดุรองรับเคลื่อนที่ไปรวมตัวกัน เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “grain coalescence effect” จนทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น (Chen & Lu, 2006) หากพิจารณาความหนาของชั้นออกไซด์และชั้นฟิล์มบางทั้งหมดเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 500 °C เป็น 1000 °C เพิ่มขึ้นจาก 0.32 μm เป็น 1.03 μm และ จาก 1.40 μm เป็น 2.24 μm ตามลำดับ (ตารางที่ 3) ชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากงานวิจัยนี้นั้นยืนยันได้ว่ามีพฤติกรรมเกิดออกซิเดชันอย่างต่อเนื่อง มีผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aliaj *et al.* (2016) โดยมีกลไกดังนี้ คือ ออกซิเจนที่ในบรรยากาศ ในระหว่างการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แพร่เข้าไปในเนื้อฟิล์มบางผ่านโครงสร้างคอลลัมนา ซึ่งมีขอบเขตระหว่างเกรนอยู่ระหว่างแต่ละแห่งของโครงสร้างคอลลัมนาแล้วไปทำปฏิกิริยาจนเกิดชั้นออกไซด์บนชั้นฟิล์มเดิมขึ้นมา โดยมีความร้อนจากการอบอ่อนเป็นตัวกระตุ้น (Logothetidis *et al.*, 1999) อีกทั้งเกรนของทำให้ชั้นออกไซด์หนาขึ้นจนความหนาของชั้นฟิล์มบางทั้งหมดหนาขึ้นตามไปด้วย ดังแสดงในตารางที่ 3

จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่า การที่ปริมาณปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนนั้นไปเร่งการทำปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนที่แพร่ผ่านเข้าไปในฟิล์มบางกับอะตอมของธาตุไทเทเนียมที่อยู่ในฟิล์มบางทำให้ฟอร์มตัวกับอะตอมของสารเคลือบเพิ่มมากขึ้น จนส่งผลให้มีปริมาณธาตุไนโตรเจนที่ฟอร์มตัวอยู่ในฟิล์มบางที่เคลือบไว้มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นไปด้วย สอดคล้องกับงานวิจัยของ Aliaj *et al.* (2016) ที่ทำการทดลองแปรค่าอุณหภูมิอบอ่อนแล้วทำให้ปริมาณธาตุออกซิเจนในฟิล์มบางเพิ่มขึ้นไปตามการเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนที่ใช้ในการเคลือบ ในขณะที่ปริมาณธาตุไนโตรเจนลดลง เพราะออกซิเจนที่แพร่เข้าไปนั้นแทนที่อะตอมไนโตรเจนในฟิล์มบางทำให้ปริมาณธาตุไนโตรเจนที่วัดได้ลดลง ส่งผลให้ปริมาณธาตุไทเทเนียมลดลงด้วยเช่นกัน (Chim *et al.*, 2009) นอกจากนี้ ผลวิเคราะห์จากเทคนิค EDS ยังช่วยยืนยันว่ามีพฤติกรรมเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ได้เนื่องจากพบปริมาณธาตุออกซิเจนที่ออกซิเจนที่อุณหภูมิในการอบอ่อนตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป แสดงว่าฟิล์มบางเกิดออกซิเดชันตั้งแต่อุณหภูมินี้และเกิดเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ซึ่งยืนยันได้จากปริมาณออกซิเจนในฟิล์มบางเพิ่มขึ้น

สุดท้ายเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการอบอ่อนที่มีต่อค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชัน พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอบอ่อนตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป ทำให้ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง (Otani & Hofmann, 1996) แสดงได้ว่าฟิล์มบางเกิดออกซิเดชันอย่างต่อเนื่อง เพราะออกซิเจนในบรรยากาศไปฟอร์มตัวกับธาตุไทเทเนียมที่อยู่ในฟิล์มบางจนกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ บนผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ (Logothetidis *et al.*, 1999, Otani & Hofmann, 1996) นอกจากนี้ในส่วนของพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol ซึ่งมีค่าแตกต่างจากงานวิจัยอื่นๆ คือ 166 kJ/mol (Otani & Hofmann, 1996) และ 184 kJ/mol (Huber & Hofmann, 1994) เพราะสภาวะการเกิดออกซิเดชันและวิธีการวัดพฤติกรรมเกิดออกซิเดชันของแต่ละงานวิจัยนั้นไม่เหมือนกัน รวมทั้งลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาคและ

องค์ประกอบธาตุที่แตกต่างกันก็จะเป็นปัจจัยที่ส่งผลทำให้ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันและพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันแตกต่างกัน

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างและพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันของชั้นเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสเปคโตรริง จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างผลึก ลักษณะพื้นผิว โครงสร้างจุลภาค ความหนา และพฤติกรรมของการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการอบอ่อน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าฟิล์มบางที่ไม่ได้อบอ่อนมีโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ ระนาบ (111) (200) (220) และ (311) และเริ่มเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 600 °C ขึ้นไปโดยพบโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์แบบรูไทล์ และมีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มขึ้น ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิในการอบอ่อน ผลจากเทคนิค FE-SEM พบว่า เกรนเปลี่ยนรูปร่างจากลักษณะเกล็ดกลายเป็นลักษณะกลม ขนาดเกรนใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อน ในส่วนของโครงสร้างจุลภาคพบว่าเกิดชั้นออกไซด์บนฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ตั้งแต่อุณหภูมิ 500 °C และหนาขึ้น โครงสร้างคอลัมน์รวมตัวกันและมีรูพรุนจำนวนมากขึ้น ความหนาของชั้นออกไซด์เพิ่มจาก 0.32 nm เป็น 1.03 nm จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าเกิดออกซิเดชันตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 500 °C ถึง 1000 °C เพราะปริมาณธาตุออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 38.22 % เป็น 58.21 % ส่วนปริมาณธาตุไทเทเนียมและไนโตรเจนลดลงจาก 56.07 % เป็น 24.75 % และจาก 43.93 % เป็น 16.96 % ตามลำดับ ขณะที่ค่าอัตราการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นจาก 3.64×10^{-14} cm²/s เป็น 3.70×10^{-13} cm²/s เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สุดท้ายค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดออกซิเดชันที่คำนวณได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ 44.54 kJ/mol

เอกสารอ้างอิง

- Aliaj, F., Sylva, N., Oettel, H. and Dilo, T. (2016). Thermal treatment in air of direct current (DC) magnetron sputtered TiN coatings. *Scientific Research and Essays*, 11, 230-238.
- Chen, H.Y. and Lu, F.H. (2006). Oxidation behavior of chromium nitride films. *Thin Solid Films*, 515, 2179-2184.
- Chim, Y.C., Ding, X.Z., Zeng, X.T. and Zhang, S. (2009). Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films*, 517, 4845-4849.
- Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. New Jersey: Prentice Hall.
- Gong, C., Zhang J., Yan C., Cheng X., Zhang J., Yu L., Jin Z. and Zhang, Z. (2012). Synthesis and microwave properties of nanosized titanium nitride. *Journal of Materials Chemistry*. 22(8), 3370-3376.
- Hones, P., Zakri, C., Schmid, P.E., Lévy, F. and Shojae, O.R. (2000). Oxidation resistance of protective coatings studied by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 76, 3194-3196.
- Huang, J.H., Yu, K.J., Sit, P. and Yu, G.P. (2006). Heat treatment of nanocrystalline TiN films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200, 4291-4299.

- Huber, E. and Hofmann, S. (1994). Oxidation behaviour of chromium-based nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 68-69, 64-69.
- Ibrahim, K., Rahman, M., Zhao, X., Vedere, J.P., Zhou, Z.F., Mohammadpou, E., Majeed, R.H., Nikoloski, A.N. and Jiang, Z.T. (2018). Annealing effects on microstructural, optical, and mechanical properties of sputtered CrN thin film coatings: Experimental studies and finite element modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 451-464.
- Jafari, A., Ghoranneviss, Z., Elahi, S., Ghoranneviss, M., Yazdi, F. and Rezaei, A. (2015). Effects of Annealing on TiN Thin Film Growth by DC Magnetron Sputtering. *Advances in Mechanical Engineering*, 2014, 1-6.
- Lin, J., Zhang, N., Sproul, W.D. and Moore, J.J. (2012). A comparison of the oxidation behavior of CrN films deposited using continuous dc, pulsed dc and modulated pulsed power magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 206, 3283-3290.
- Logothetidis, S., Meletis, E.I., Stergioudis, G. and Adjaottor, A.A. (1999). Room temperature oxidation behavior of TiN thin films. *Thin Solid Films*, 338, 304-313.
- Niyomsoan, S., Grant, W., Olson D.L. and Mishra, B (2002). Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, 415, 187-194.
- Omrani M., Habibi M. & Amrollahi, R. (2012). Coating of titanium nitride on stainless steel targets by a 4 kJ plasma focus device. *Journal of Fusion Energy*, 31, 401-404.
- Otani, Y. and Hofmann, S. (1996). High temperature oxidation behavior of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{N}$ coatings. *Thin Solid Films*, 287, 188-192.
- Popovic', M., Novakovic', M. and Bibic'. N. (2015). Annealing effects on the properties of TiN thin films. *Processing and Application of Ceramics*, 9, 67-71.
- Qi, Z.B., Liu, B., Wu, Z.T., Zhu, F.P., Wang, Z.C. and Wu, C.H. (2013). A comparative study of the oxidation behavior of Cr_2N and CrN coating. *Thin Solid Films*, 544, 515-520.
- Wittmer, M., Noser, N. and Melchior, H. (1981). Oxidation kinetics of TiN thin films. *Journal of Applied Physics*, 52, 6659-6664.