

อิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของ ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์

เจนจิรา สอนรงค์^{1,2}, อติศร บุรณวงศ์^{1,2} และนิรันดร์ วิทิตอนันต์^{1,2*}

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี

²ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (TheEP), กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (MHESI), กรุงเทพฯ

*nirun@buu.ac.th

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) ถูกเคลือบบนแผ่นซิลิคอนด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีโพสิชันบาลานซ์แมกนีตรอน สเปคเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอยแล้วนำไปอบอ่อนในอากาศที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วง 500 - 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของฟิล์มที่เคลือบได้ โดยโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีและ สัณฐานวิทยาของฟิล์มศึกษาด้วยเทคนิค XRD, EDS และ FE-SEM ตามลำดับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มที่ได้เป็นสารละลายของแข็ง ของ (Cr,Al)N ระนาบ (111), (200) และ (220) ทั้งนี้ฟิล์มที่เคลือบได้มีโครเมียม (Cr) อะลูมิเนียม (Al) และไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบหลักในอัตราส่วนต่าง ๆ และมีออกซิเจน (O) ปนอยู่บางส่วน โดยฟิล์มมีค่าคงที่แลตทิซในช่วง 4.055 – 4.139 Å ส่วนขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าในช่วง 14.8 – 20.3 nm สำหรับผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบาง จากเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีโครงสร้างเป็นแบบคอลัมน์าร์ ทั้งนี้เมื่อนำ ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ไปอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 900 °C พบว่าโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มยังคงมีโครงสร้าง แบบคอลัมน์าร์ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามความร้อนจากกระบวนการอบอ่อน นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มสูงขึ้น เป็น 900 °C พบว่าปริมาณออกซิเจนในเนื้อฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และไม่พบโครงสร้างผลึก (จากเทคนิค XRD) หรือชั้นของออกไซด์ (จากเทคนิค FE-SEM) ซึ่งเป็นการยืนยันและแสดงให้เห็นว่าการเจืออะลูมิเนียมในฟิล์มสามารถช่วยต้านทาน การเกิดออกซิเดชันของฟิล์มได้สูงถึง 900 °C

คำสำคัญ: ฟิล์มบาง โครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ สเปคเตอริง อุณหภูมิอบอ่อน ชั้นเคลือบแข็ง



Influence of Annealing Temperature on the Structure and Morphology of Chromium Aluminum Nitride Thin Films

Jenjira Sonnarong^{1,2}, Adisorn Buranawong^{1,2} and Nirun Witit-anun^{1,2*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University, Chon Buri

²Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation (MHESI), Bangkok

*nirun@buu.ac.th

Abstract

Chromium aluminium nitride (CrAlN) thin films were deposited on Si by using reactive DC unbalanced magnetron sputtering technique from alloy target and then annealed in air at different temperatures, in the range of 500 - 900 °C, for 1 hr. The effect of annealing temperature on the structure and morphology of the as-deposited films were investigated. The structure, chemical composition, and morphology of the thin films were characterized using XRD, EDS, and FE-SEM, respectively. The results show that the as-deposited films were solid solutions of (Cr,Al)N with (111), (200), and (220) planes. The as-deposited film has chromium (Cr), aluminium (Al), and nitrogen (N) as the main composition in different ratios, with some oxygen (O). The lattice constant was in the range of 4.055 – 4.139 Å. The average crystal size was in the range of 14.8 – 20.3 nm. The microstructure and cross-section analysis result from the FE-SEM technique was revealed that the as-deposited CrAlN thin film shows the compact columnar structure. The microstructure of the CrAlN thin film was unchanged by heat from the annealing process at temperatures in the range of 500 - 900 °C. However, in this work, when the annealing temperature was increased up to 900 °C, a slight increase in oxygen content in the films, and the crystal structure (from XRD technique) or layer of the oxides (from FE-SEM technique) were not observed showed that alloyed aluminium in the film can improve the oxidation resistance up to 900 °C.

Keywords: Thin film, Chromium Aluminium Nitride, sputtering, annealing temperature, hard coating

1. บทนำ

หลายทศวรรษที่ผ่านมาภาคอุตสาหกรรมและกลุ่มวิจัยทั่วโลกได้ให้ความสนใจวิจัยและพัฒนา เทคนิคและกระบวนการปรับปรุงผิววัสดุเพื่อให้มีสมบัติเฉพาะด้านตามที่ต้องการ โดยการเคลือบด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมให้เป็นชั้นเคลือบที่มีลักษณะเป็นชั้นของฟิล์มบาง (thin films) ด้วยวิธีการเคลือบในสุญญากาศ (vacuum coating) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเทคนิคการเคลือบด้วยไอกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) หรือที่เรียกว่าเทคนิค PVD ซึ่งปัจจุบันมีการนำมาประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน เช่น การเคลือบแสง (optical coating) เพื่อให้ชิ้นงานมีการส่งผ่านแสงที่ดีหรือมีการส่งผ่านแสงบางช่วงที่ต้องการหรือเพื่อป้องกันการสะท้อนแสง หรือ การเคลือบความสวยงาม (decorative coating) เพื่อให้ผิวของวัสดุเงางามหรือมีลักษณะคล้ายผิวโลหะ รวมถึงยังให้สีที่สวยงาม และการเคลือบแข็ง (hard coating) เพื่อให้ผิวของชิ้นงานที่ถูกเคลือบมีความทนทานต่อการขีดข่วนระหว่างการใช้งานซึ่งช่วยยืดอายุการใช้งาน เป็นต้น

การเคลือบแข็งจัดเป็นการประยุกต์ใช้ฟิล์มบางที่ได้รับความนิยมอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะการปรับปรุงผิวของอุปกรณ์และเครื่องมือช่างในกลุ่มกลึง กัด ตัด เจาะ ทั้งนี้การเคลือบแข็งซึ่งมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อให้ผิวของชิ้นงานมีความแข็งและทนทานมากขึ้นด้วยการเคลือบด้วยชั้นเคลือบแข็งหรือฟิล์มบางแข็ง (hard thin film) ของสารประกอบไนไตรด์ของธาตุทรานซิชัน โดยยุคแรกนิยมใช้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) โครเมียมไนไตรด์ (CrN) และ เซอร์โคเนียมไนไตรด์ (ZrN) ซึ่งเป็นชั้นเคลือบของสารประกอบของธาตุสองชนิด (binary coating) เนื่องจากมีสมบัติที่ดีหลายด้าน เช่น มีความแข็งสูง ทนการขีดข่วนได้ดี มีจุดหลอมเหลวสูง มีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนดี [1] อย่างไรก็ตามฟิล์มทั้งสามชนิดดังกล่าวก็ยังมีข้อจำกัดในการเตรียมที่ต่างกัน ทั้งนี้ฟิล์มบางชนิดหนึ่งที่น่าสนใจคือโครเมียมไนไตรด์เนื่องจากมีความแข็งใกล้เคียงไทเทเนียมไนไตรด์แต่เตรียมได้ง่ายกว่า อีกทั้งยังมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น ด้านทานการขีดข่วนและการกัดกร่อนได้ดีที่อุณหภูมิสูง [2] แต่ฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ก็ยังมีข้อจำกัดบางประการเกี่ยวกับการเสื่อมสภาพเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 600 °C เนื่องจากชั้นฟิล์มจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในบรรยากาศแล้วเกิดการออกซิเดชันกลายเป็นสารประกอบออกไซด์แทรกตัวอยู่ในชั้นฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของฟิล์มหรืออาจทำให้ชั้นฟิล์มหลุดลอกออกจากชิ้นงานที่เคลือบทำให้อายุการใช้งานลดลงในที่สุด [3]

แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางแข็งดังกล่าวข้างต้นสามารถทำได้โดยการเจือหรือเติมอะตอมของธาตุบางชนิดเข้าไปในโครงสร้างหลักของชั้นเคลือบของสารประกอบของธาตุสองชนิด ซึ่งทำให้เกิดเป็นชั้นเคลือบของสารประกอบของธาตุสามชนิด (ternary coating) ที่มีความแข็งและต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ดีมากยิ่งขึ้น [4] ทั้งนี้จากงานวิจัยของ Xingrun และคณะ (2018) พบว่าการเจืออะลูมิเนียมเข้าไปในโครงสร้างหลักของฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์จะทำให้เกิดการฟอร์มตัวเป็นชั้นเคลือบของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีความแข็งสูงกว่าฟิล์มบางโครเมียมไนไตรด์และยังมีสมบัติในการต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้ดีกว่าอีกด้วย [5] นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Li และคณะ (2012) พบว่าฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์สามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ถึง 800 °C และยังมีค่าความแข็งสูงมากถึง 48 GPa เนื่องจากเกิดการฟอร์มตัวของออกไซด์เชิงซ้อนของ Cr_2O_3 และ Al_2O_3 ในโครงสร้างหลักของฟิล์ม [3,6] ซึ่งเป็นการสนับสนุนและยืนยันแนวคิดของการเจือธาตุอะลูมิเนียมในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์สามารถช่วยเพิ่มความแข็งและสมบัติต้านทานการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์โดยการเคลือบในสุญญากาศด้วยเทคนิค PVD จากวิธีสปีดเตอริงสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแบ่งได้ตามชนิดของเป้าสารเคลือบที่ใช้ ได้แก่ การเคลือบด้วยเป้าสารเคลือบแบบเป้าร่วม (Co-target) หรือเป้าแบบอัลลอย (alloy target) หรือเป้าแบบเซกเมนต์ (segment target) หรือเป้าแบบโมเสก (mosaic target) ซึ่งแต่ละวิธีก็มีข้อดี-ข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป [7] ทั้งนี้ในช่วงเวลาที่ผ่านมาการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ส่วนใหญ่เน้นศึกษาผลของเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบต่อลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางที่เคลือบได้ด้วยวิธีสปีดเตอริงจากเป้าแบบร่วม



อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์นี้จากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอยก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจเพราะเป็นระบบที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน นอกจากนี้การศึกษาผลของอุณหภูมิอบอ่อนต่อโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากความร้อนของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์นี้ก็ยังมีการศึกษาไม่มากและอยู่ในวงจำกัดเท่านั้น

งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัยซึ่งคณะผู้วิจัยกำลังดำเนินการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับฟิล์มบางแข็งของสารประกอบของธาตุสามชนิดที่มีโครเมียมเป็นหลัก (Cr-based ternary hard coating) โดยบทความวิจัยนี้เป็นการรายงานผลการศึกษาในส่วนของการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิอบอ่อนที่มีผลต่อโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีแอคทีฟดีซีอานาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป้าสารเคลือบแบบอัลลอย โดยนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปอบอ่อนในอากาศปกติที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วนำฟิล์มทั้งหมดมาศึกษาลักษณะเฉพาะได้แก่ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์ม ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) ตามลำดับ เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับงานวิจัยและประยุกต์ใช้ต่อไป

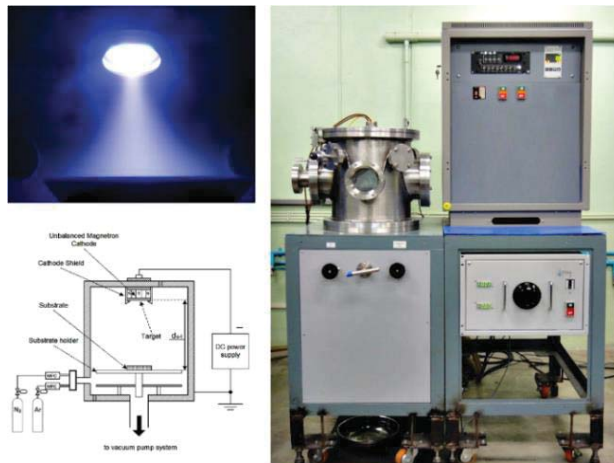
2. วิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมบนแผ่นซิลิคอนด้วยวิธีแอคทีฟดีซีอานาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเครื่องเคลือบในสุญญากาศ (ภาพที่ 1) ซึ่งมีห้องเคลือบทำจากสเตนเลสเป็นทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 31.0 cm สูง 31.0 cm มีแคโทดชนิดระบายนความร้อนด้วยน้ำอยู่ติดตั้งที่แผ่นปิดบนของห้องเคลือบ แคโทดเป็นแบบอานาลานซ์แมกนีตรอนแคโทด ซึ่งทำได้โดยติดตั้งแม่เหล็กความเข้ม 1800 G ที่กึ่งกลางและ 1300 G ที่ด้านข้างของแคโทด ส่วนเป้าสารเคลือบที่ใช้เป็นอัลลอยของโครเมียม-อะลูมิเนียม ส่วนผสม 50%/50% (50%Cr/50%Al alloy target) เป็นชนิดแผ่นกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm และความหนา 3.0 mm โดยใช้ภาคจ่ายไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ขนาด 3 A 1000 V สำหรับระบบเครื่องสุญญากาศงานวิจัยนี้ใช้เครื่องสุบแบบแปรไอชนิดระบายนความร้อนด้วยน้ำซึ่งมีเครื่องสุบกลโรตารีเป็นเครื่องสุบท้าย ในส่วนการวัดความดันในห้องเคลือบใช้ระบบวัดความดันของ PFEIFFER ซึ่งใช้ส่วนแสดงผลรุ่น TPG262 และใช้มาตรวัดความดันชนิด Compact Full Range Gauge รุ่น PKR251 แก๊สที่ใช้เคลือบมี 2 ชนิด คือแก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สสปัตเตอร์ (sputter gas) และแก๊สไนโตรเจน (99.995%) เป็นแก๊สไวปฏิกิริยา (reactive gas) โดยแก๊สทั้งสองชนิดจ่ายเข้าห้องเคลือบผ่านการควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราไหลมวลแก๊สของ MKS รุ่น type247D

ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางเริ่มจากนำวัสดุรองรับ (แผ่นซิลิคอน) เข้าห้องเคลือบโดยวางห่างจากหน้าเป้าสารเคลือบเท่ากับ 10.0 cm จากนั้นสร้างภาวะสุญญากาศโดยลดความดันภายในห้องเคลือบจนได้ความดันพื้นเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar แล้วปล่อยแก๊สที่ใช้ (แก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจน) เข้าห้องเคลือบ โดยกำหนดให้อัตราไหลแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนมีค่าคงที่ตลอดการเคลือบเท่ากับ 20.0 sccm และ 6.0 sccm ตามลำดับ ทั้งนี้ระหว่างเตรียมฟิล์มจะควบคุมความดันให้คงที่เท่ากับ 5.0×10^{-3} mbar ตลอดการเคลือบด้วยการปรับวาล์วสุญญากาศสูง โดยฟิล์มบางแต่ละชุดใช้เวลาเคลือบนาน 30 นาที สำหรับเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางสรุปดังแสดงในตารางที่ 1 จากนั้นนำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปให้ความร้อนโดยการอบอ่อนในอากาศปกติด้วยเตาอบของ CARBOLITE รุ่น CWF1300 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วง 500 – 900 °C โดยในขั้นตอนการอบอ่อนจะเพิ่มอุณหภูมิในอัตราคงที่จนถึงอุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นอบให้ความร้อนต่อไปเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิของชิ้นงาน โดยปล่อยให้อุณหภูมิลดลงในบรรยากาศปกติจนถึงอุณหภูมิจากก่อนนำฟิล์มบางออกจากเตาอบแล้วนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง

พารามิเตอร์การเคลือบ	รายละเอียด
เป้าสารเคลือบ	เป้าอัลลอยของ Cr-Al
อุณหภูมิขณะเคลือบ	อุณหภูมิห้อง
ระยะห่างของวัสดุรองรับ	10.0 cm
ความดันพื้น	5.0×10^{-5} mbar
ความดันรวมขณะเคลือบ	5.0×10^{-3} mbar
อัตราไหลแก๊สอาร์กอน	20.0 sccm
อัตราไหลของแก๊สไนโตรเจน	6.0 sccm
กำลังสปัตเตอร์	226 W
เวลาเคลือบ	30 min

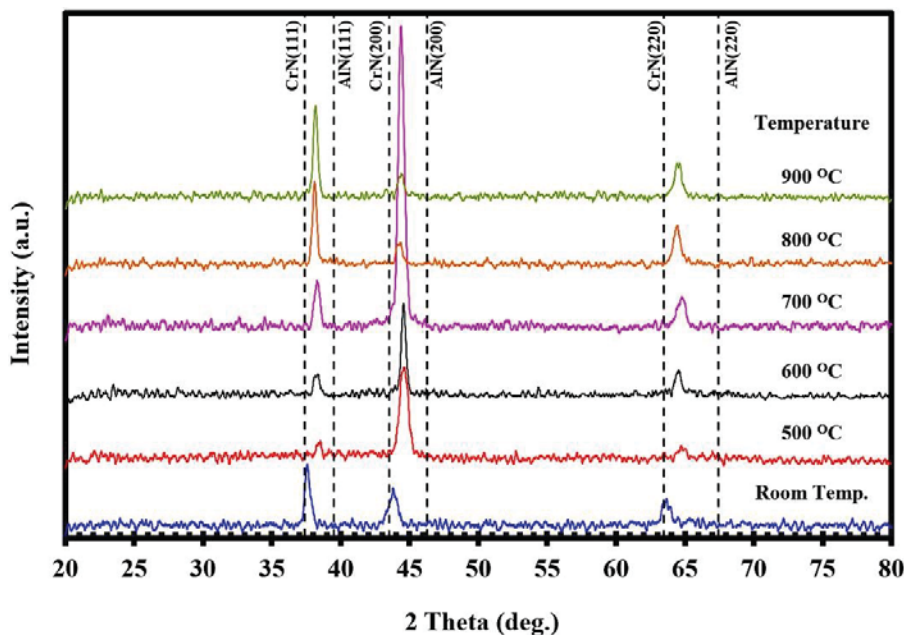


ภาพที่ 1 ลักษณะของเครื่องเคลือบและพลาสมา

ฟิล์มบางทั้งหมดในงานวิจัยนี้ถูกนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ (1) โครงสร้างผลึก ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Bruker รุ่น D8 ADVANCE โดยตรวจวัดแบบ 2 θ -scan ด้วยมุมตกกระทบเฉียง (grazing incident angle) เท่ากับ 2 $^{\circ}$ และตรวจวัดมุม 2 θ ระหว่างมุม 20 $^{\circ}$ ถึง 80 $^{\circ}$ (2) ขนาดผลึก (crystal size) คำนวณด้วยสมการของ Scherrer จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ตรวจวัดได้ (3) โครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิว ภาคตัดขวางและความหนา ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) ของ Hitachi รุ่น s4700 และ (4) องค์ประกอบทางเคมี ศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) ของ EDAX ซึ่งติดตั้งต่อพ่วงอยู่กับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ของ LEO รุ่น 1450VP

3. ผลและอภิปรายผลการวิจัย

โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900 °C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งปรากฏที่ 2 แต่เนื่องจากสารประกอบโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์มีโครงสร้างเป็นแบบสารละลายของแข็ง (solid-solution) ซึ่งไม่มีโครงสร้างผลึกที่แน่นอนจึงไม่มีข้อมูลมาตรฐานสำหรับการเปรียบเทียบ ผู้วิจัยจึงได้เพิ่มข้อมูลซึ่งระบุมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐานของโครเมียมไนไตรด์ (JCPDS No.65-2899) และอะลูมิเนียมไนไตรด์ (JCPDS No.88-2250) สำหรับเปรียบเทียบกับผลของฟิล์มที่ได้ ทั้งนี้ผลจากการศึกษาพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ซึ่งยังไม่อบอ่อนมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 37.59°, 43.82° และ 63.66° ซึ่งเป็นมุมที่อยู่ระหว่างมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ (CrN) และอะลูมิเนียมไนไตรด์ (AlN) ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์และอะลูมิเนียมไนไตรด์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้เป็นฟิล์มบางของสารละลายของแข็งของ (Cr,Al)N ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc ซึ่งเกิดจากการที่อะตอมของธาตุโครเมียม (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.139 nm) ในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์ถูกแทนที่ด้วยอะตอมของธาตุอะลูมิเนียมซึ่งมีขนาดเล็กกว่า (รัศมีอะตอมเท่ากับ 0.121 nm) [3] โดยฟิล์มที่เคลือบได้มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 4.139 Å ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่แลตทิซของอะลูมิเนียมไนไตรด์ (3.938 Å) และ โครเมียมไนไตรด์ (4.148 Å) กรณีนี้จึงทำให้มุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีการเลื่อนไปทางขวามือของมุมของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์ [8]



ภาพที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ

ทั้งนี้เมื่อนำฟิล์มบางที่เคลือบได้ไปอบอ่อนในอากาศปกติที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900 °C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วนำฟิล์มทั้งหมดมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จำนวน 3 มุม ดังแสดงในภาพที่ 2 คือที่มุมประมาณ 38.15° – 38.40°, 44.25° – 44.56° และ 64.43° – 64.84° สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) [6] ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มบางที่เคลือบได้ที่อุณหภูมิห้องและยังไม่อบอ่อน

ทั้งนี้หากพิจารณาความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 – 900 °C พบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน โดยพบว่าที่อุณหภูมิอบอ่อนเท่ากับ 500 °C ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่ระนาบ (200) มีค่าสูงสุด ขณะที่ระนาบ (111) และ (220) มีค่าค่อนข้างต่ำใกล้เคียงกัน และเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 600 °C และ 700 °C ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งสามระนาบมีค่าเพิ่มสูงสุด โดยที่ระนาบ (200) มีค่าความเข้มสูงสุด แต่เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นเป็น 800 °C และ 900 °C กลับพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) มีค่าลดลง ขณะที่ระนาบ (111) และ (220) มีค่าเพิ่มขึ้น

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าความร้อนจากการอบอ่อนทำให้ (1) ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีการเพิ่มขึ้น ทั้งนี้หากพิจารณาในภาพรวมพบว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าเพิ่มสูงขึ้นทั้งหมดตามอุณหภูมิอบอ่อนทั้ง 3 ระนาบ ผลในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีความเป็นผลึก (crystallinity) มากขึ้น เนื่องจากความร้อนที่ใช้ในการอบอ่อนมีค่าหรือมีปริมาณที่สูงมากพอเทียบเท่าการเพิ่มพลังงานให้แก่อะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มที่เคลือบได้บนวัสดุรองรับโดยตรง กรณีนี้ทำให้อะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มมีการรวมตัวหรือเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึก (recrystallize) ซึ่งส่งผลให้ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น และ (2) ผลจากการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกเนื่องจากความร้อนจากกระบวนการอบอ่อนที่เพิ่มสูงขึ้น ผลที่เกิดขึ้นทำให้ผลึกของฟิล์มมีการเปลี่ยนโครงสร้าง จากระนาบ (200) (ที่อุณหภูมิอบอ่อนในช่วง 500 – 700 °C) ไปเป็นระนาบ (111) (ที่อุณหภูมิอบอ่อนในช่วง 800 – 900 °C) ขณะที่ ระนาบ (220) ไม่มีการเปลี่ยนแปลง

นอกจากนี้หากพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้เมื่ออุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งพบเพียงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เคลือบได้จำนวน 3 มุมหรือ 3 ระนาบคือ (111), (200) และ (220) ซึ่งอยู่ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียมไนไตรด์และอะลูมิเนียมไนไตรด์เท่านั้น โดยไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครเมียม (Cr) หรืออะลูมิเนียม (Al) แสดงให้เห็นว่าอะตอมของธาตุโครเมียมและอะลูมิเนียมที่ใช้ในกระบวนการเคลือบซึ่งถูกสเปคเตอร์ออกมาจากเป้าอัลลอยของโครเมียม-อะลูมิเนียม (Cr-Al alloy target) มีการทำปฏิกิริยาหรือมีการฟอร์มตัวเป็นฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบสารละลายของแข็งทั้งหมดหรือเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ผลจากเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 2 ยังไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบออกไซด์ทั้งโครเมียมออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้หลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงยังไม่เกิดสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึก อย่างไรก็ตามก็อาจมีออกซิเจนในบรรยากาศอาจทำปฏิกิริยากับอะตอมของโครเมียมหรืออะลูมิเนียมในเนื้อฟิล์มบางส่วนแล้วกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) ที่มีปริมาณน้อยจึงไม่สามารถตรวจพบด้วยเทคนิค XRD ผลการวิจัยส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้สามารถทนหรือต้านทานการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ถึง 900 °C สอดคล้องกับงานวิจัยของ Li และคณะ (2012) ซึ่งพบว่าฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์สามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ถึง 800 °C เนื่องจากเกิดการฟอร์มตัวของออกไซด์เชิงซ้อนของ Cr_2O_3 และ Al_2O_3 ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานในโครงสร้างหลักของฟิล์ม [3]

สำหรับขนาดผลึกของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ทั้งหมดในงานวิจัยนี้ซึ่งคำนวณจากสมการของ Scherrer [9] แสดงได้ดังตารางที่ 2 พบว่าฟิล์มที่เคลือบได้ก่อนอบอ่อนมีโครงสร้างในระดับนาโนเมตรเนื่องจากขนาดผลึกของฟิล์มทุกระนาบมีขนาดน้อยกว่า 25 nm โดยมีขนาดผลึกเฉลี่ยทุกระนาบเท่ากับ 15.7 nm นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดผลึกของฟิล์มที่ผ่านการอบอ่อนมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิที่ใช้อบอ่อน ทั้งนี้หากพิจารณาภาพรวมพบว่าขนาดผลึกทุกระนาบของฟิล์มโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์หลังอบอ่อนมีค่าในช่วง 13.4 – 22.1 nm ซึ่งยังจัดเป็นโครงสร้างระดับนาโนเมตร (ขนาดผลึกน้อยกว่า 25 nm) ทั้งนี้หากพิจารณาขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มที่ได้พบว่าขนาดผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อนเนื่องจากพลังงานความร้อนที่ใช้ใน



กระบวนการอบอ่อนทำให้อะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของฟิล์มเกิดการจัดเรียงผลึกใหม่หรือมีโอกาสในการรวมตัวกันมากขึ้นซึ่งส่งผลให้ผลึกมีขนาดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอบอ่อน ยกเว้นที่อุณหภูมิ 700 °C ซึ่งพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าลดลง ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผล XRD ที่พบว่าฟิล์มบางซึ่งอบอ่อนที่อุณหภูมิ 700 °C ฟิล์มมีระนาบ (200) สูงสุด

ตารางที่ 2 ความหนา ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ

อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	ความหนา (nm)	ขนาดผลึก (nm)				ค่าคงที่แลตทิซ (Å)		
		(111)	(200)	(220)	เฉลี่ย	(111)	(200)	(220)
อุณหภูมิห้อง	683.5	19.9	12.6	14.6	15.7	4.139	4.127	4.129
500	649.5	21.0	16.5	21.4	19.6	4.055	4.062	4.062
600	671.0	19.1	21.5	20.4	20.3	4.072	4.062	4.081
700	669.5	15.6	15.3	13.4	14.8	4.067	4.076	4.068
800	680.5	22.1	19.1	17.4	19.5	4.081	4.089	4.085
900	693.5	18.3	17.9	14.7	16.9	4.079	4.079	4.080

ส่วนค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ทั้งหมดในงานวิจัยนี้ทั้งที่เคลือบได้โดยไม่ผ่านการอบอ่อนและที่ผ่านการอบอ่อน สรุปลักษณะแสดงในตารางที่ 2 พบว่าฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้โดยไม่ผ่านการอบอ่อนมีค่าคงที่แลตทิซในช่วง 4.127 – 4.139 Å และเมื่อนำฟิล์มไปอบอ่อนพบว่าค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน โดยค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มหลังการอบอ่อนมีค่าคงที่แลตทิซอยู่ในช่วง 4.055 – 4.089 Å และหากพิจารณาแยกตามระนาบของฟิล์ม พบว่าที่ ระนาบ (111) ค่าคงที่แลตทิซมีค่าในช่วง 4.055 – 4.081 Å ส่วนที่ระนาบ (200) และ (220) มีค่าในช่วง 4.062 – 4.089 Å และ 4.062 – 4.085 Å ตามลำดับ ซึ่งพบว่ายังคงมีค่าอยู่ระหว่างค่าของที่แลตทิซของอะลูมิเนียมไนไตรด์ (3.938 Å; JCPDS No.88-2250) และ โครเมียมไนไตรด์ (4.148 Å; JCPDS No.65-2899) ผลการศึกษาในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าการอบอ่อนฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ไม่มีผลหรือไม่ทำให้โครงสร้างของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้เปลี่ยนแปลงไป รวมถึงยังไม่ทำให้เกิดโครงสร้างของสารประกอบออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้มีความทนหรือสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากความร้อนได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 900 °C

ตารางที่ 3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ทั้งก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS พบว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ก่อนนำไปอบอ่อนมี ธาตุโครเมียม (Cr) อะลูมิเนียม (Al) และ ไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบหลักในปริมาณต่าง ๆ กล่าวคือ มีปริมาณโครเมียมเท่ากับ 10.61 at% อะลูมิเนียมเท่ากับ 24.01 at% และไนโตรเจนเท่ากับ 47.11 at% โดยมีออกซิเจน (O) เจือปนอยู่บางส่วนประมาณ 18.27 at% ส่วนองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ภายหลังการอบอ่อนในอากาศปกติที่อุณหภูมิ 500 – 900 °C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยพบว่าปริมาณโครเมียมลดลงจาก 10.78 at% เป็น 10.15 at% ส่วนอะลูมิเนียมลดลงจาก 23.07 at% เป็น 21.87 at% และไนโตรเจนลดลงจาก 48.10 at% เป็น 46.36 at% ขณะที่ออกซิเจนมีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 18.05 at% เป็น 21.62 at%

ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ

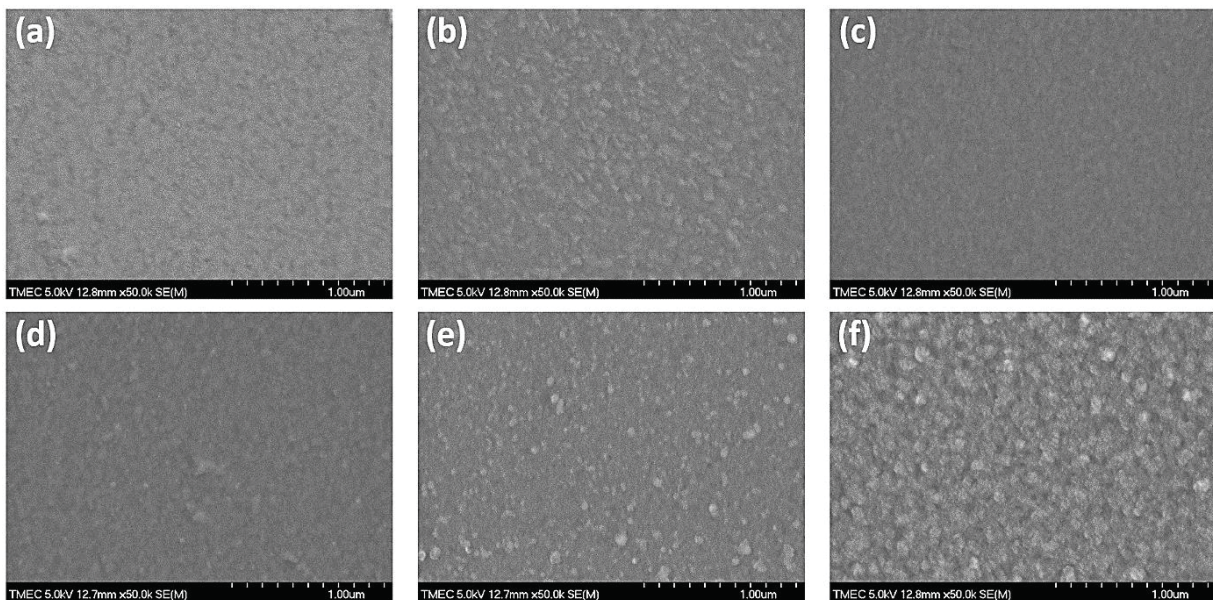
อุณหภูมิอบอ่อน (°C)	องค์ประกอบทางเคมี (at%)			
	Cr	Al	N	O
อุณหภูมิห้อง	10.61	24.01	47.11	18.27
500	10.78	23.07	48.10	18.05
600	11.26	24.37	43.46	20.91
700	10.06	20.20	49.71	20.03
800	10.67	22.85	46.80	19.67
900	10.15	21.87	46.36	21.62

ทั้งนี้หากพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ทั้งก่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในตารางที่ 3 ในประเด็นการเพิ่มปริมาณออกซิเจนเพียงเล็กน้อย (ประมาณ 3 at%) ในเนื้อฟิล์ม ภายหลังจากการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงถึง 900 °C ซึ่งเป็นจุดที่น่าสนใจและสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบออกไซด์ชนิดใดเลย เพราะถึงแม้ก่อนการเคลือบฟิล์มผู้วิจัยสามารถสร้างความดันพื้น (base pressure) โดยลดความดันภายในห้องเคลือบจนมีค่าต่ำมากเท่ากับ 5.0×10^{-5} mbar แต่ก็ยังอาจมีออกซิเจนหลงเหลือหรือคงค้างอยู่ในห้องเคลือบซึ่งทำให้ฟิล์มที่เคลือบได้ก่อนนำไปอบอ่อน ยังมีปริมาณออกซิเจนปะปนในชั้นฟิล์มประมาณ 18.27 at% และเมื่อนำฟิล์มที่เคลือบได้ไปอบอ่อน ความร้อนที่อุณหภูมิสูงของกระบวนการอบอ่อนก็อาจทำให้ออกซิเจนในบรรยากาศแพร่เข้าสู่ภายในของชั้นฟิล์ม ซึ่งสามารถตรวจพบปริมาณออกซิเจนในชั้นฟิล์มหลังการอบอ่อนประมาณ 21.62 at% ซึ่งปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นนี้ก็อาจยังไม่มากพอที่จะฟอร์มตัวเป็นสารประกอบออกไซด์หรืออาจมีการฟอร์มตัวเป็นสารประกอบออกไซด์แล้ว แต่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอสัณฐานจึงทำให้ไม่สามารถตรวจพบได้ด้วยเทคนิค XRD และนอกจากนี้หากเปรียบเทียบผลการศึกษาที่ได้จากงานวิจัยนี้กับผลการวิจัยของ Khamseh และคณะ (2010) ซึ่งศึกษาสมบัติด้านทานการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ โดยนำฟิล์มไปอบอ่อนในอากาศที่อุณหภูมิในช่วง 700 – 1,000 °C ซึ่ง Khamseh และคณะ พบว่าฟิล์มที่ใช้ศึกษาสามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 900 °C และยังพบว่าฟิล์มที่ใช้ในการศึกษาจะเกิดออกซิเดชันหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1,000 °C โดยพบเฟสของทั้งสารประกอบออกไซด์ของโครเมียมและอะลูมิเนียมจากเทคนิค XRD นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่เกิดออกซิเดชันหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1,000 °C จะมีปริมาณออกซิเจนในชั้นฟิล์มเพิ่มสูงขึ้นถึง 64.1 at% [10] ซึ่งสัมพันธ์และสอดคล้องกับผลการศึกษาของผู้วิจัยในงานวิจัยนี้ ซึ่งพบว่าฟิล์มที่เคลือบได้เมื่อนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 °C สามารถตรวจพบปริมาณออกซิเจนในชั้นฟิล์มได้เพียง 21.62 at% เท่านั้น (เพิ่มขึ้นจากฟิล์มที่เคลือบได้ก่อนการอบอ่อนประมาณ 3 at%) ดังนั้นผลจากเทคนิค EDS นี้ จึงเป็นการสนับสนุนและยืนยันว่าฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้สูงถึง 900 °C

รูปที่ 3 แสดงลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของฟิล์มด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางทั้งหมดไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิอบอ่อน โดยฟิล์มที่เคลือบได้ก่อนการอบอ่อน (รูปที่ 3(a)) ผิวหน้าของฟิล์มมีลักษณะเรียบ โดยเกรนของฟิล์มมีลักษณะเล็กละเอียดกระจายตัวสม่ำเสมอทั่วผิวหน้าของฟิล์ม และเมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 900 °C พบว่าเกรน

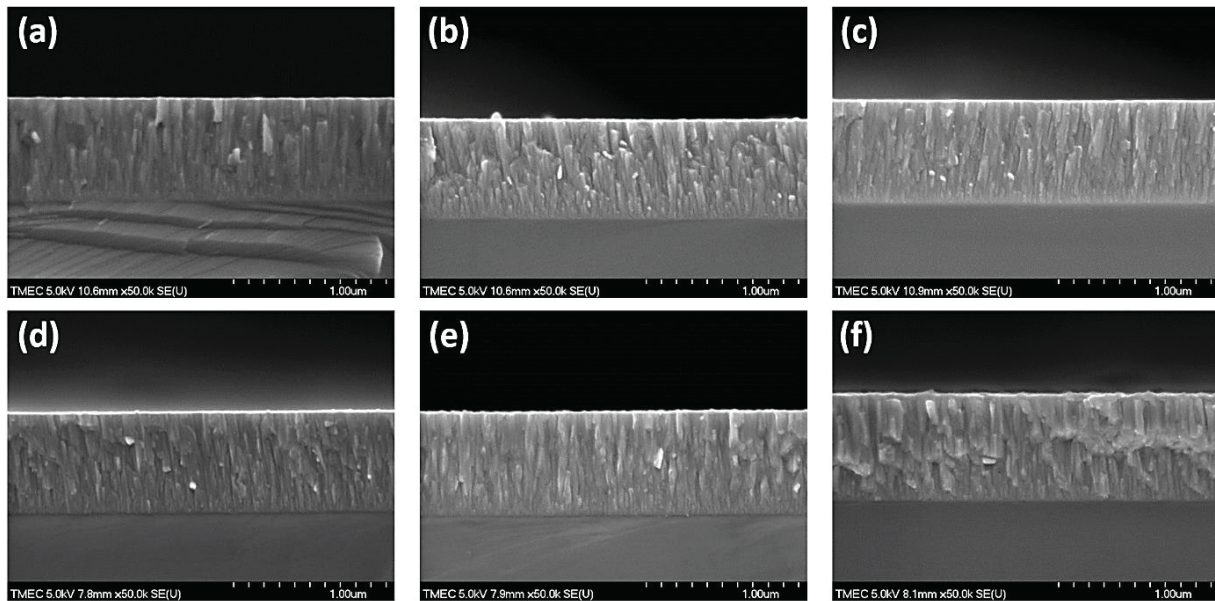
บนผิวหน้าของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนแทบไม่เปลี่ยนแปลง โดยเกรนของฟิล์มยังคงมีลักษณะเล็กละเอียดกระจายตัวเหมือนเดิม ดังแสดงในรูปที่ 3(b) - รูปที่ 3(f)

รูปที่ 4 แสดงภาคตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ก่อนการอบอ่อน (รูปที่ 4(a)) และภาคตัดขวางของฟิล์มหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งเป็นภาพระดับจุลภาคจากเทคนิค FE-SEM โดยพบว่า ฟิล์มที่เคลือบได้ก่อนการอบอ่อนมีลักษณะเป็นแท่งเรียงชิดติดกันหนาแน่นอย่างสม่ำเสมอโดยมีช่องว่าง (Void) ภายในเนื้อฟิล์มระหว่างเกรนเพียงเล็กน้อยซึ่งตรงกับ Zone 2 ตามแบบจำลองแถบโครงสร้างของธอร์ตัน (Thornton structure zone model) [11] และเมื่อนำฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ไปอบอ่อนในอากาศที่อุณหภูมิต่างกันในช่วง 500 - 900 °C (รูปที่ 4(b) - 4(f)) พบว่าโครงสร้างของฟิล์มยังคงมีลักษณะเป็นแท่งเรียงชิดติดกันอย่างหนาแน่นสม่ำเสมอในลักษณะของโครงสร้างแบบคอลัมน์าร์ตลอดทั้งภาคตัดขวางของฟิล์ม ซึ่งตรงกับ Zone 2 ตามแบบจำลองแถบโครงสร้างของธอร์ตัน [11] ผลจากการวิเคราะห์ฟิล์มจากเทคนิค FE-SEM ในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าความร้อนจากกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 900 °C ไม่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและภาคตัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้หรืออาจกล่าวโดยสรุปได้ว่าฟิล์มบางที่เคลือบได้ในงานวิจัยนี้ทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง 900 °C



ภาพที่ 3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

(a) อุณหภูมิห้อง (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C (f) 900 °C



ภาพที่ 4 ภาควัดขวางของฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ

(a) อุณหภูมิห้อง (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C (e) 800 °C (f) 900 °C

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเคลือบฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ (CrAlN) บนแผ่นซิลิคอนที่ใช้เป็นวัสดุรองรับด้วยเทคนิครีแอคทีฟดีซีอีพิตซัลอนบาลานซ์แมกนีตรอนสปัตเตอริงจากเป่าสารเคลือบแบบอัลลอยด์ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องให้ความร้อนหรือศักย์ไบแอสเพิ่มเติมเป็นพิเศษแก่วัสดุรองรับ ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มบางซึ่งเคลือบได้ที่อุณหภูมิต้องมีโครงสร้างเป็นสารละลายของแข็งของ (Cr,Al)N ที่ระนาบ (111), (200) และ (220) โดยฟิล์มที่ได้ก่อนและหลังการอบอ่อนมีโครงสร้างในระดับนาโนเมตร กล่าวคือขนาดผลึกเฉลี่ยทุกระนาบของฟิล์มมีขนาดน้อยกว่า 25 nm โดยก่อนอบอ่อนฟิล์มมีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 15.7 nm และภายหลังการอบอ่อนขนาดผลึกเฉลี่ยของฟิล์มทุกระนาบมีค่าในช่วง 13.4 - 22.1 nm ส่วนค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มมีค่าในช่วง 4.055 - 4.139 Å ตามลำดับ ทั้งนี้ฟิล์มที่ได้มีธาตุโครเมียม อะลูมิเนียมและไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบหลักในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยมีออกซิเจนเจือปนอยู่บางส่วน เมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปอบอ่อนในอากาศเป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วง 500 - 900 °C พบว่าความเป็นผลึกของฟิล์มมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน นอกจากนี้ผลจาก XRD ยังไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครเมียมหรืออะลูมิเนียม รวมถึงไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบออกไซด์ทั้งโครเมียมและอะลูมิเนียมอีกด้วย ทั้งนี้นำฟิล์มที่เคลือบได้ไปอบอ่อนที่อุณหภูมิในช่วง 500 - 900 °C พบว่าความเป็นผลึกของฟิล์มมีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิอบอ่อน ส่วนผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและภาควัดขวางของฟิล์มทั้งหมดจากเทคนิค FE-SEM แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างจุลภาค ลักษณะพื้นผิวและภาควัดขวางของฟิล์มที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิอบอ่อน โดยพบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มทั้งหมดมีลักษณะเป็นเกรนขนาดเล็กกระจายตัวสม่ำเสมอ ผลจากภาควัดขวางแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งเรียงชิดติดกันอย่างหนาแน่นสม่ำเสมอซึ่งเป็นลักษณะของโครงสร้างแบบคอลัมน์สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มพบว่าการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่ใช้อบอ่อนเล็กน้อยเท่านั้น โดยพบว่า ปริมาณโครเมียม อะลูมิเนียมและไนโตรเจน มีค่าลดลงเล็กน้อย ขณะที่ปริมาณออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้



ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิอบอ่อนเพิ่มขึ้นสูงถึง 900 °C ปริมาณออกซิเจนในฟิล์มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (ประมาณ 3 at%) อีกทั้งยังไม่พบโครงสร้างผลึกหรือชั้นออกไซด์ใด ๆ ทั้งของโครเมียมและอะลูมิเนียม ผลการศึกษาค้นคว้าจึงแสดงให้เห็นว่าการอบอ่อนฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่ได้ในงานวิจัยนี้ที่อุณหภูมิอบอ่อนต่าง ๆ ไม่มีผลต่อโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางที่ได้ นอกจากนี้ที่สำคัญคือฟิล์มบางโครเมียมอะลูมิเนียมไนไตรด์ที่เคลือบหรือเตรียมได้ในงานวิจัยนี้ซึ่งมีการเจืออะลูมิเนียมเข้าไปในโครงสร้างของโครเมียมไนไตรด์สามารถต้านทานการเกิดออกซิเดชันเนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิสูงถึง 900 °C

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Shi, P.Z., Wang, J., Tian, C.X., Li, Z.G., Zhang, G.D., Fu, D.J., & Yang, B. (2013). Structure, mechanical and tribological properties of CrN thick coatings deposited by circular combined tubular arc ion plating. **Surface and Coatings Technology**, 288, S534-S537.
- [2] Wang, L., Zhang, S., Chen, Z., Li, J., & Li, M. (2012). Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited by multi-arc ion plating. **Applied Surface Science**, 258, 3629-3636.
- [3] Li, Z., Munroe, P., Jiang, Z.T., Zhao, X., Xu, J., Zhou, Z.F., Jiang, J.Q., Fang, F., & Xie, Z.H. (2012). Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering. **Acta Materialia**, 60, 5735-5744.
- [4] Chantharangsri, C., Denchitcharoen, S., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2012). Structure and surface morphology of Cr-Zr-N thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering. **Procedia Engineering**, 32, 868-874.
- [5] Xingrun, R., Zhu, H., Meixia, L., Jianga, Y., & Hao, C. (2018). Comparison of microstructure and tribological behaviors of CrAlN and CrN film deposited by DC magnetron sputtering. **Rare Metal Materials and Engineering**, 47(4), 1100-1106.
- [6] Khambun, A., Buranawong, A., & Witit-anun, N. (2017). Structural characterization of reactive DC magnetron co-sputtered nanocrystalline CrAlN thin film. **Key Engineering Materials**, 751, 1662-9795.
- [7] Alaksanasuwan, S., Buranawong, A., & Witit-anun, N. (2020). Effect of sputtering current on structure of TiCrN thin films prepared from mosaic target by reactive DC magnetron sputtering. **Applied Mechanics and Materials**, 901, 37-42.
- [8] Vyas, A., Zhou, Z. F., & Shen, Y. S. (2018). Effect of aluminum contents on sputter deposited CrAlN thin films. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, 307, 012079. DOI:10.1088/1754-899/307/1/012079.
- [9] Holder, C. F., & Schaak, R. E. (2019). Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. **ACS Nano**, 13(7), 7359-7365. DOI: 10.1021/acsnano.9b05157.



- [10] Khamseh, S., Nose, M., Kawabata, T., Matsuda, K., & Ikeno, S. (2010). Oxidation resistance of CrAlN films with different microstructures prepared by pulsed DC balanced magnetron sputtering system. **Materials Transactions**, 51(2), 271-276.
- [11] Kusano, E. (2019). Structure-zone modeling of sputter-deposited thin films: a brief review. **Applied Science and Convergence Technology**, 28(6), 179-185.