



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ สมบัติไดอิเล็กทริกและความไวต่อแก๊ส  
ของฟิล์มบางเพอร์ออฟสไกต์ออกไซด์

โดย ผศ. ดร.สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โฮดัก และคณะ

พฤษภาคม 2553

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### โครงการ สมบัติไดอิเล็กทริกและความไวต่อแก๊ส ของฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ออกไซด์

คณะผู้วิจัย	สังกัด
1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โฮตัก	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ดร. โฮเซ่ เอกเตอร์ โฮตัก (Mentor)	มหาวิทยาลัยมหิดล
3. ดร. อนรรตน์ วิเศษสุวรรณธร	NECTEC
4. นางสาวธิดารัตน์ สุภาสัย	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. นางสาวอรณิชา คงวุฒิ	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. ดร. สมศักดิ์ แดงดิบ	มหาวิทยาลัยมหิดล
7. นายอารีรัตน์ คอนดวงแก้ว	ศูนย์วิจัยรังสีอัญมณี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## สารบัญ

บทคัดย่อ.....	4
Abstract .....	5
Executive Summary .....	6
เนื้อหางานวิจัย.....	13
Output .....	36
ภาคผนวก .....	37

## สมบัติไดอิเล็กทริกและความไวต่อแก๊ส ของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ออกไซด์

ศตริรัตน์ กำแพงแก้ว โฮดัก โฮเซ่ เอกเตอร์ โฮดัก อนุรัตน์ วิศิษฐ์สรอรรถ ชิดารัตน์ สุภาสัย  
อรณิชา คงวุฒิ สมศักดิ์ แดงดีบ และอารีรัตน์ คอนดวงแก้ว

### บทคัดย่อ

ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแบบเรียบไททานเตต ( $\text{BaTiO}_3$ :BTO) และสตรอนเทียมไททานเตต ( $\text{SrTiO}_3$ :STO) สลับชั้นบนกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide: ITO) ด้วยกระบวนการโซล-เจลแบบสปิน และอบที่อุณหภูมิระหว่าง  $300\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$  นอกจากนี้ได้วัดสมบัติทางแสงของฟิล์มได้ทดสอบด้วยเทคนิค UV-Vis พบว่าการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นประมาณ 85% ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ของฟิล์มสามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วง  $3.64\text{--}4.19\text{ eV}$  โดยการอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ค่าช่องว่างแถบพลังงานจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเข้าสู่ค่าของผลึกเดี่ยวเมื่ออุณหภูมิการอบมากกว่า  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  ฟิล์มที่อบที่  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีดัชนีหักเหของฟิล์มเท่ากับ  $2.09\text{--}1.91$  ในช่วงความยาวคลื่น  $450\text{--}750$  นาโนเมตร ผลของ X-ray diffraction (XRD) พบว่าฟิล์มจะมีโครงสร้างเป็นผลึกเมื่ออบที่อุณหภูมิตั้งแต่  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป ในขณะที่ฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้จะมีเฟสอสัณฐาน (amorphous) ผู้วิจัยได้ปลูกฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  ลงบนแผ่นรองรับอลูมินาและอบที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากนั้นเคลือบอิเล็กโทรดแบบโคพลานาร์ด้วยทองผ่านหน้ากากโดยเทคนิคสปีเตอร์ริง หลักการทำงานของเซนเซอร์ตรวจจับไอเอทานอลสามารถตรวจสอบได้จากความต้านทานที่เปลี่ยนไปของฟิล์มที่อยู่ในบรรยากาศของไอเอทานอล ความไวต่อการตอบสนองของไอเอทานอลของเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่ามากกว่าเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิ 2-3 เท่า ฟิล์มอบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ประพฤติตัวเป็นชนิด p มีความไวต่อการตอบสนองของไอเอทานอลในช่วงความเข้มข้น  $10\text{--}1000\text{ ppm}$  เท่ากับ  $30\text{--}100$  นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปของฟิล์มแบบเรียบไททานเตตโดยหลักเมื่อมีการฉายรังสีแกมมา ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มนี้อยู่ในช่วง  $3.42\text{--}3.95\text{ eV}$  ขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการอบ ในช่วงความยาวคลื่น  $350\text{--}750\text{ nm}$  ดัชนีหักเหของฟิล์มนี้เท่ากับ  $2.17\text{--}1.88$  และเพิ่มขึ้นเป็น  $2.34\text{--}1.95$  เมื่อฉายรังสีแกมมาด้วยโดส  $15\text{ kGy}$  ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนอยู่ในช่วง  $10^{-2}$  และหลังจากการฉายรังสีแกมมา ผู้วิจัยสามารถควบคุมค่าเชิงซ้อนดัชนีหักเหของฟิล์มโดยการฉายรังสีแกมมาด้วยโดสขนาดแตกต่างกัน

คำสำคัญ (ไทย) ฟิล์มบางแบบเรียบไททานเตตและสตรอนเทียมไททานเตต, ฟิล์มบางแบบเรียบไททานเตตโดยหลัก, สมบัติทางแสง, เซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส

## **Dielectric properties and gas sensing properties of pervoskite oxide thin films**

Satreerat Kampangkeaw Hodak, Jose Hector Hodak, Anurat Wisitsoraat,  
Thidarat Supasai, Ornnicha Kongwut, Somsak Dangtip and Areerat Kornduangkeaw

### **Abstract**

We have prepared  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  thin films with multilayered structures deposited on indium tin oxide (ITO) coated glass by a sol-gel deposition and heating at 300–650 °C. The optical properties were obtained by UV-Vis spectroscopy. The films show a high transmittance (approximately 85%) in the visible region. The optical band gap of the films is tunable in the 3.64-4.19 eV range by varying the annealing temperature. An abrupt decrease towards the bulk band gap value is observed at annealing temperatures above 600 °C. The multilayered film annealed at 650 °C exhibited the maximum refractive index of 2.09-1.91 in the 450-750 nm wavelength range. The XRD and AFM results indicate that the films annealed above 600 °C are substantially more crystalline than the films prepared at lower temperatures. The ethanol sensors based on  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  thin films annealed at 300 °C and 1000 °C on alumina substrates were fabricated by applying interdigitated gold electrodes by sputtering technique. The ethanol sensing characteristics of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  thin films were quantified by the change in resistance of the sensors when they were exposed to ethanol. The sensitivity of crystalline film annealed at 1000 °C is 2-3 times larger than that of amorphous film annealed at 300 °C. The optimum operating temperature of these sensors was found to be 350 °C. The film annealed at 1000 °C exhibited p-type gas sensing behavior with the best sensitivity of 30-100 for low ethanol concentration in the range of 10-1000 ppm. In addition, the changes in the transmittance spectra induced by gamma irradiation on the Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  thin films were quantified. The values for the optical energy band gap were in the range of 3.42-3.95 eV depending on the annealing time. The refractive index of the film, as measured in the 350-750 nm wavelength range was in the 2.17-1.88 range for the as prepared film, and this increased to 2.34-1.95 after gamma irradiation at 15 kGy. The extinction coefficient of the film was in the order of  $10^{-2}$  and increased after gamma irradiation. We obtained tuneable complex refractive index of the films by exposure to various gamma rays doses.

**Keywords:**  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  thin films, Fe-doped  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  thin films, optical properties, gas sensors

**หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)**  
**ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่**

---

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติไดอิเล็กทริกและความไวต่อแก๊สของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ออกไซด์

(ภาษาอังกฤษ) Dielectric properties and gas sensing properties of perovskite oxide thin films

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ชื่อ...นาง...สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โฮตค ... ตำแหน่ง...ผู้ช่วยศาสตราจารย์.....ระดับ...A-4.....  
สถานที่ทำงาน ...ภาควิชาฟิสิกส์...คณะวิทยาศาสตร์...จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย...เขตปทุมวัน.....  
จังหวัด .....กรุงเทพฯ.....รหัสไปรษณีย์.....10330.....  
โทรศัพท์.....0-2218-7557.....โทรสาร...0-2253-1150.....  
โทรศัพท์มือถือ...08-6554-5524.....e-mail ...Satreerat.H@chula.ac.th.....

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย ...การวิจัยพื้นฐานเพื่อสร้างองค์ความรู้ด้านฟิสิกส์ไดอิเล็กทริก

5. ระยะเวลาดำเนินงาน ...2...ปี.....

6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วนเพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่นที่ใดบ้าง

☐ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น

☒ เสนอต่อ ...มูลนิธิโทร เพื่อการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ ประเทศไทย (TTSF).....

ชื่อโครงการที่เสนอ ... Microstructure of dielectric thin films prepared by a sol-gel method on different types of substrate and their applications.....

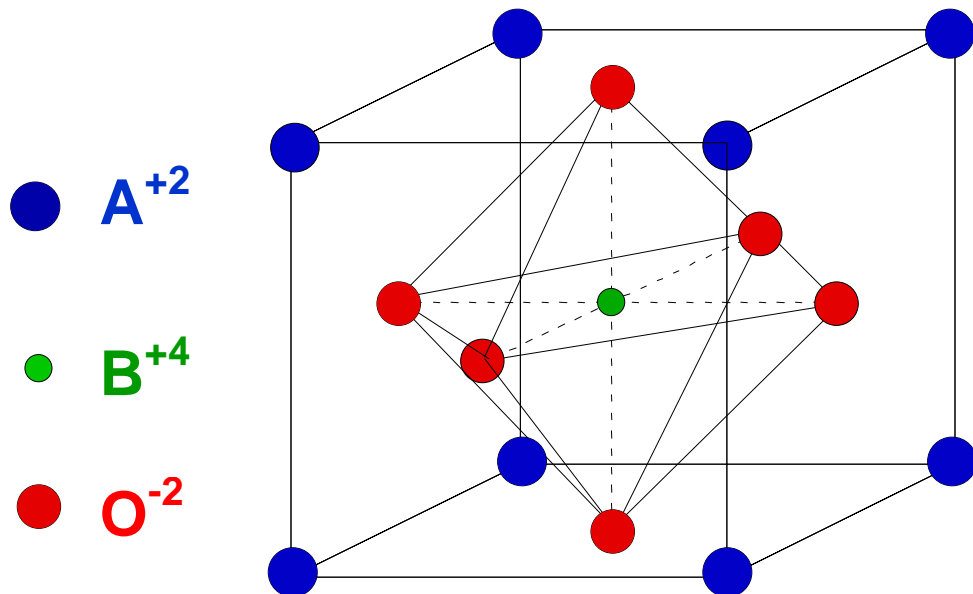
กำหนดทราบผล (หรือสถานภาพที่ทราบ) ... 1.....ปี ตั้งแต่ .....2552.....ถึง .....2553.....

มีบางส่วนที่เหมือนกับเรื่องที่เสนอ...สถานภาพปัจจุบัน ปิดโครงการเรียบร้อยแล้ว.....

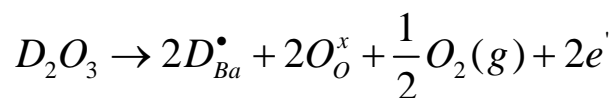
.....

## 7. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

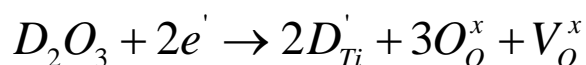
ความเจริญก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเปรียบเสมือนดาบสองคม ด้านดีก็คือทำให้มนุษย์มีเครื่องอำนวยความสะดวกเพื่อสนองความต้องการของตัวเอง ทำให้ชีวิตสะดวกสบายมากขึ้น ส่วนด้านลบก็คือ ถ้ามีการบริโภคใช้กันอย่างไม่ถูกต้องหรือไม่มีการควบคุมปริมาณการบริโภคก็จะทำลายโลกทางอ้อม ยกตัวอย่าง สภาวะโลกร้อนที่เกิดจากการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาอย่างต่อเนื่องจากโรงงานอุตสาหกรรม เครื่องจักรกล และ พาหนะที่มนุษย์สร้างขึ้น หรือสภาวะน้ำเสียในแม่น้ำลำคลอง ดังนั้นเราควรจะหันมาใส่ใจและป้องกันปัญหาเหล่านี้ก่อนที่จะสายเกินแก้ วิธีการที่ใช้กันอยู่ทั่วไปในการตรวจจับปริมาณแก๊ส ยกตัวอย่างเช่น ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อควบคุมมลภาวะทางอากาศ หรือปริมาณออกซิเจนในระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำอยู่ในค่าที่ปลอดภัยต่อการบริโภค ก็คือใช้แก๊สเซนเซอร์ ปัจจุบันแก๊สเซนเซอร์ที่ใช้กันอยู่ในประเทศไทย ยังมีการนำเข้าเป็นส่วนใหญ่ทำให้เงินตรารั่วไหลออกนอกประเทศ ส่งผลกระทบทางลบต่อเศรษฐกิจของประเทศ ดังนั้นคณะผู้วิจัยได้เล็งเห็นความสำคัญของการพัฒนาแก๊สเซนเซอร์ที่สามารถผลิตในประเทศไทย เพื่อการลดพึ่งพาเทคโนโลยีที่เกินความจำเป็นจากต่างประเทศ และเพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ ๆ ด้านแก๊สเซนเซอร์ในประเทศไทย



โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ในรูป  $ABO_3$  ประกอบด้วยไอออน  $A^{+2}$  ที่มุมทั้งแปดของ unit cell ไอออนออกซิเจน  $O^{2-}$  อยู่ตรงกลางหน้า (face center) ทั้งหกด้าน และไอออน  $B^{+4}$  อยู่ตรงกลางของ unit cell โดยปกติโครงสร้างผลึกของสาร  $ABO_3$  จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหนึ่งซึ่งเรียกว่า Curie Temperature สารจะมีโครงสร้างผลึกเป็น tetragonal ( $a = b \neq c$ ) เนื่องจากจะมีการเลื่อนตำแหน่งของไอออน  $B^{+4}$  ทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์ขึ้น ส่งผลให้เฟสของสารเป็น ferroelectric ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนกระทั่งมากกว่า Curie Temperature สารจะมีโครงสร้างผลึกเป็น cubic ( $a = b = c$ ) ส่งผลให้เฟสของสารเป็น paraelectric ด้วยเหตุนี้เองทำให้สารประเภทนี้มีการวิจัยอย่างมากในหลายด้าน เช่น การเปลี่ยนแปลงของค่าไดอิเล็กทริกตามอุณหภูมิ ตามสนามไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงเชิงกลเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้า และ ปรากฏการณ์ Positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดกับสารที่มีค่าความต้านทานเปลี่ยนแปลงอย่างมากที่อุณหภูมิ Curie Temperature สืบเนื่องมาจากโครงสร้างผลึกเปลี่ยนไป ปรากฏการณ์นี้มีประโยชน์อย่างมากในด้านก๊าซเซนเซอร์ ในงานวิจัยนี้จะเลือกทำสองระบบ คือ  $BaTiO_3$  และ  $SrTiO_3$  สำหรับผลของการโดปคือค่าความต้านทานจะลดลงในช่วงการโดปต่ำ (Low level) จากนั้นพอถึงค่าต่ำสุดค่าหนึ่งก็ค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นค่าความต้านทานในช่วงการโดปสูง (High level) ถ้ามีการโดปด้วยไอออนที่มีประจุบวกสาม (trivalent ions) จะมีการแทนที่ของตำแหน่ง  $A^{+2}$  ถ้ามีการโดปด้วยไอออนที่มีประจุบวกห้า (pentavalent ions) จะมีการแทนที่ของตำแหน่ง  $B^{+4}$  เมื่อมีการโดปของ dopant ( $D^{+3}$ ) จำนวนหนึ่งในสาร  $ABO_3$  จะมีการแทนที่ตำแหน่งของ Ba ดังนั้นทำหน้าที่เหมือนให้อิเล็กตรอน (donor) ดังสมการ



แต่เมื่อมีการโดปของ dopant มากเกินไป จะมีการแทนที่ตำแหน่งของ Ti แทนทำหน้าที่เหมือนรับอิเล็กตรอน (acceptor) ดังนั้นจำนวนอิเล็กตรอนลดลงส่งผลให้ค่าความต้านทานเพิ่มขึ้น



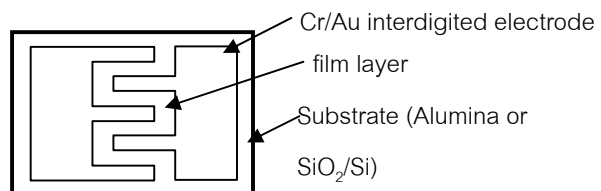
อย่างไรก็ตาม ไม่ว่าจะมีการโดปมากน้อยแค่ไหน เมื่อมีการวัดค่าความต้านทานหรือสภาพต้านทาน (ความสามารถของสารในการต้านกระแสไฟฟ้า) จากการวิจัยพบว่าสภาพต้านทานขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสาร โดยที่จะมีการกระโดดของสภาพต้านทานที่ Curie Temperature สำหรับส่วนอื่นที่สำคัญที่สามารถนำมาสู่โจทย์วิจัย เช่น การศึกษาความสัมพันธ์ของการกระโดดของความต้านทาน (resistance jumping) กับปริมาณ donor การศึกษาทฤษฎีกลไกการเกิดความบกพร่อง (defect) ที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ กลไกการ adsorption และ desorption ของ defects เมื่ออยู่ในบรรยากาศแก๊สต่าง ๆ เช่น ไอเอทานอล คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และ ออกซิเจน



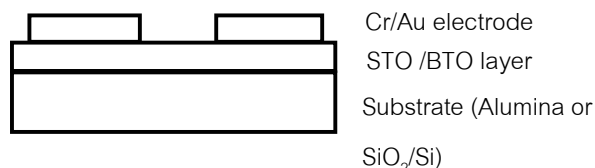
## 8. วัสดุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ (Perovskite Oxide) ประเภทต่าง ๆ เช่น Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) และ Strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ) โดยวิธีการโซล-เจลบนสารรองรับซิลิกอน (silicon substrate) และ สารรองรับอลูมินา (alumina substrate) ทั้งถูกเจือและไม่ถูกเจือ ซึ่งในปัจจุบันผู้วิจัยสามารถทำการสังเคราะห์สาร  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{SrTiO}_3$  ได้ในห้องปฏิบัติการของตนเอง

2. เพื่อประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แก๊สเซนเซอร์จากฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ โดยกระบวนการทาง PhotoLithography และการเคลือบอิเล็กโทรดทองบนฟิล์มโดยวิธีสปีดเทอริง ในที่นี้จะอธิบายรายละเอียดเชิงเทคนิคของการประดิษฐ์ Coplanar capacitors ขั้นตอนแรกจะต้องมีการเคลือบ photoresist ซึ่งเป็นสารเคมีที่ไวต่อแสงลงบนฟิล์มก่อน จากนั้นนำชิ้นงานมาฉายแสง UV โดยที่มีแผ่นมาร์กวางอยู่บนฟิล์มที่ถูกเคลือบด้วย photoresist แผ่นมาร์กที่ใช้จะมีลวดลายที่ต้องการมีทั้งพื้นที่ที่แสงทะลุผ่านได้และพื้นที่ที่แสงทะลุผ่านไม่ได้ ปกติ photoresist จะมีอยู่สองแบบ ถ้าเป็นแบบ negative photoresist แสง UV จะทำให้ negative resist มีความแข็งแรงมากขึ้นจากการ polymerization จากนั้นจะถูกนำมาล้างด้วยน้ำยาล้าง (developer) เนื่องจากการละลายยากของ negative resist ที่ถูกแสง UV ด้วยน้ำยาล้าง ทำให้บริเวณที่โดนแสง UV ยังมี resist เคลือบอยู่บนผิว จากนั้นเมื่อมีการเคลือบอิเล็กโทรด (Cr/Au) ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงหรือการระเหยสูญญากาศแล้ว นำชิ้นงานไปละลายกับสารละลายอะซิโตน จะมีการ etch เอาส่วนที่มี resist อยู่ซึ่งเป็นส่วนที่อิเล็กโทรดถูก etch ไปด้วย จากนั้นก็จะได้ Coplanar capacitors ที่ต้องการ ภาพข้างล่างเป็นตัวอย่างของ Coplanar capacitor ที่ได้จากกระบวนการ PhotoLithography ที่ผู้วิจัยได้ผลิตขึ้นเมื่อครั้งกำลังทำวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาเอก



สำหรับภาคตัดขวาง



3. เพื่อทดสอบสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ เช่น ความไวการตอบสนอง (Response) ความไวในการวัด (Sensitivity) ความจำเพาะ (Selectivity) ความเสถียรภาพ (Stability) และพิสัยการวัด (Dynamic Range) โดยแก๊สที่จะใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ไอเอทานอล ออกซิเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และ คาร์บอนมอนนอกไซด์

4. เพื่อทดสอบเงื่อนไขในการปลูกฟิล์มที่มีผลต่อคุณสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ เช่น อุณหภูมิที่ใช้ในการปลูก ขนาดของเกรน การเจือด้วยธาตุโลหะต่าง ๆ เพื่อเปลี่ยนเป็นสารกึ่งตัวนำ พร้อมทั้งมีการวัดโครงสร้างทางผลึกของฟิล์มด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) การตรวจสอบสภาพพื้นผิวด้วยเทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM) การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) และโครงสร้างของฟิล์มในระดับจุลภาคด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (TEM) ควบคู่ไปด้วย

5. เพื่อนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังที่กล่าวมาแล้ว มาเชื่อมโยงกับผลที่ได้จากการทดสอบสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ ผลลัพธ์ที่ได้จะถูกประมวลผลในการพัฒนาองค์ความรู้เพื่อเข้าใจกลไกที่เกิดขึ้นภายในฟิล์มและเพื่อพัฒนาปรับปรุงประสิทธิภาพของเซนเซอร์ที่ต้องการ

6. เพื่อศึกษาวิทยาศาสตร์พื้นฐาน (Basic Science) ของตัวสารไดอิเล็กทริกเองโดยการทำเป็นตัวเก็บประจุขนาน (parallel capacitors) ควบคู่กับการประยุกต์ใช้ฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยโลหะและเจือด้วยโลหะเป็นแก๊สเซนเซอร์

## 9. ระเบียบวิธีวิจัย

1. ปลูกฟิล์มบางเพอรอฟสไกต์ออกไซด์ (Perovskite Oxide) ประเภทต่าง ๆ เช่น Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), Strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ), Lanthanum iron oxide ( $\text{LaFeO}_3$ ) โดยวิธีการโซล-เจล ในเบื้องต้นผู้วิจัยจะปลูกบนสารรองรับซิลิกอน (silicon substrate) และ สารรองรับอลูมินา (alumina substrate) และรวบรวมข้อมูลพารามิเตอร์ที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม
2. ประกอบเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในรูปแบบของ Coplanar capacitors โดยเทคนิค Lithography และการเคลือบอิเล็กโทรดโดยเทคนิคสปีดเทอริงบนฟิล์มที่ได้ เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าต่าง ๆ เช่น ความต้านทาน การเก็บประจุไฟฟ้า
3. ศึกษาสมบัติแก๊สเซนเซอร์โดยดูความต้านทานที่เปลี่ยนไปเมื่อปริมาณความเข้มข้นแก๊สเปลี่ยนแปลง หรือเมื่อเปลี่ยนชนิดของแก๊ส

4. วัดโครงสร้างทางผลึกและค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant) ของฟิล์มด้วยเทคนิควิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ X-ray Diffraction (XRD)
5. วัดและศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM) เช่น ขนาดของเกรน ความขรุขระ
6. วัดความหนาของฟิล์มบาง โดยภาพถ่ายตัดขวางจากเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)
7. เจือโลหะ และ/หรือ อนุภาคนาโนโลหะลงไประหว่างการเตรียมฟิล์ม
8. วัดและศึกษาปริมาณสัดส่วนของโลหะโดยวิธีการ Energy Dispersive X-ray Analysis
9. ทำการทดลองวัดค่า ตั้งแต่ข้อ 1-6 เพื่อศึกษาความแตกต่างของการตอบสนองของแก๊สสมบัติทางไฟฟ้า และค่าไดอิเล็กทริก ก่อนและหลังทำการเจือโลหะในฟิล์ม
10. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่กล่าวข้างต้น
11. สรุปและเตรียมรายงานผลการทดลอง
12. เขียนรายงานเพื่อการนำเสนอ
13. ตีพิมพ์ในวารสารหรือนำเสนอการประชุมวิชาการต่าง ๆ

10. จำนวนโครงการที่ผู้สมัครกำลังดำเนินการอยู่ โดยขอให้ระบุระยะเวลาเริ่มต้นและสิ้นสุดของแต่ละโครงการ แหล่งทุน และงบประมาณสนับสนุนที่ได้รับ เวลาที่ใช้ทำโครงการวิจัยในแต่ละโครงการ เป็นกี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ ทั้งในฐานะหัวหน้าโครงการ ผู้ร่วมโครงการของแต่ละโครงการที่กำลังดำเนินการอยู่

10.1 ชื่อโครงการ... Microstructure of dielectric thin films prepared by a sol-gel method on different types of substrate and their applications.

ระยะเวลาโครงการ .....1.....ปี ตั้งแต่ .....2552.....ถึง .....2553.....

แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน ...มูลนิธิโทเร เพื่อการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ ประเทศไทย (TTSF).....

สถานะผู้สมัคร ☒ หัวหน้าโครงการ

☐ ผู้ร่วมโครงการ

เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์.....12.....ชั่วโมง.....

10.2 ชื่อโครงการ... Mechanical sensing properties of barium titanate and barium-strontium titanate thin films prepared by a sol-gel method.

ระยะเวลาโครงการ .....2.....ปี ตั้งแต่ .....2551.....ถึง .....2553.....

แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน ...มูลนิธิกระเจ๊กอาชาอี.....

สถานะผู้สมัคร ☒ หัวหน้าโครงการ

☐ ผู้ร่วมโครงการ

เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์.....12.....ชั่วโมง.....

เนื้อหางานวิจัย  
ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

---

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติไดอิเล็กทริกและความไวต่อแก๊สของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ออกไซด์

(ภาษาอังกฤษ) Dielectric properties and gas sensing properties of perovskite oxide thin films

1. แนวเหตุผล ทฤษฎีสำคัญ และสมมติฐาน

จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่าสารเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ (Perovskite Oxide) ส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวสูง มีเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกและพื้นผิวที่อุณหภูมิสูง [1] ดังนั้นจึงเหมาะสำหรับนำมาผลิตเป็นแก๊สเซนเซอร์ที่ใช้ในสภาวะอุณหภูมิสูงและความไวต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ อาทิ ฟิล์ม Strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ) ใช้สำหรับตรวจจับปริมาณแก๊สออกซิเจน [2] ตรวจจับปริมาณแก๊สอะซิโตน [3] ฟิล์ม Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) ที่ถูกโด๊ปด้วย CuO ใช้ตรวจจับปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [4] เมื่อไม่นานมานี้มีการทดลองเติมโลหะเงิน (Ag) ลงไปในฟิล์ม  $\text{BaTiO}_3$  ที่ถูกโด๊ปด้วย CuO พบว่าการตอบสนองต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น [5] (ในเชิงสมบัติความต้านทาน และการเก็บประจุที่มีการเปลี่ยนแปลง) ฟิล์ม  $\text{LaFeO}_3$  ใช้ตรวจจับปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [6] จากการวิจัยพบว่าสภาพต้านทานขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสารที่ทำกรวัด โดยจะมีการกระโดดของสภาพต้านทานที่ Curie Temperature สำหรับส่วนอื่นที่สำคัญที่สามารถนำมาสู่โจทย์วิจัย เช่น การศึกษาความสัมพันธ์ของการกระโดดของความต้านทาน (resistance jumping) กับปริมาณ donor การศึกษาทฤษฎีกลไกการเกิดความบกพร่อง (defect) ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ กลไกการ adsorption และ desorption ของ defects เมื่ออยู่ในบรรยากาศแก๊สต่าง ๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และ ออกซิเจน การวัดความไวต่อแก๊สต่าง ๆ

$$\text{Sensitivity, } S = \frac{(R_{\text{gas}} - R_{\text{air}})}{R_{\text{air}}} \quad [7]$$

ผู้วิจัยคาดว่าสารประเภท Perovskite Oxide ที่แตกต่างกันไป สามารถนำไปตรวจจับปริมาณแก๊สต่าง ๆ ได้ ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารประเภท Perovskite Oxide นั้น โครงการวิจัยที่เสนอจะเริ่มจากการศึกษาทดสอบสมบัติของแก๊สเซนเซอร์  $\text{SrTiO}_3$  และ  $\text{BaTiO}_3$  โดยไม่มีการเจือโลหะ หรือไม่มีการเติมอนุภาคนาโนโลหะ เพื่อเป็นการยืนยันองค์ความรู้ที่มีอยู่แล้ว จากนั้นจะทำการเจือโลหะ หรือเติมอนุภาคนาโนโลหะลงไปในฟิล์มที่จะทำเป็นแก๊สเซนเซอร์ เพื่อคาดว่าจะวิธีการนี้จะช่วยพัฒนาประสิทธิภาพของเซนเซอร์ในทอมของความไวต่อแก๊ส และความจำเพาะในการเลือกแก๊ส ผู้วิจัยคาดหวังว่าจะเป็นงานวิจัยเพื่อหาองค์ความรู้ใหม่

**เอกสารอ้างอิง**

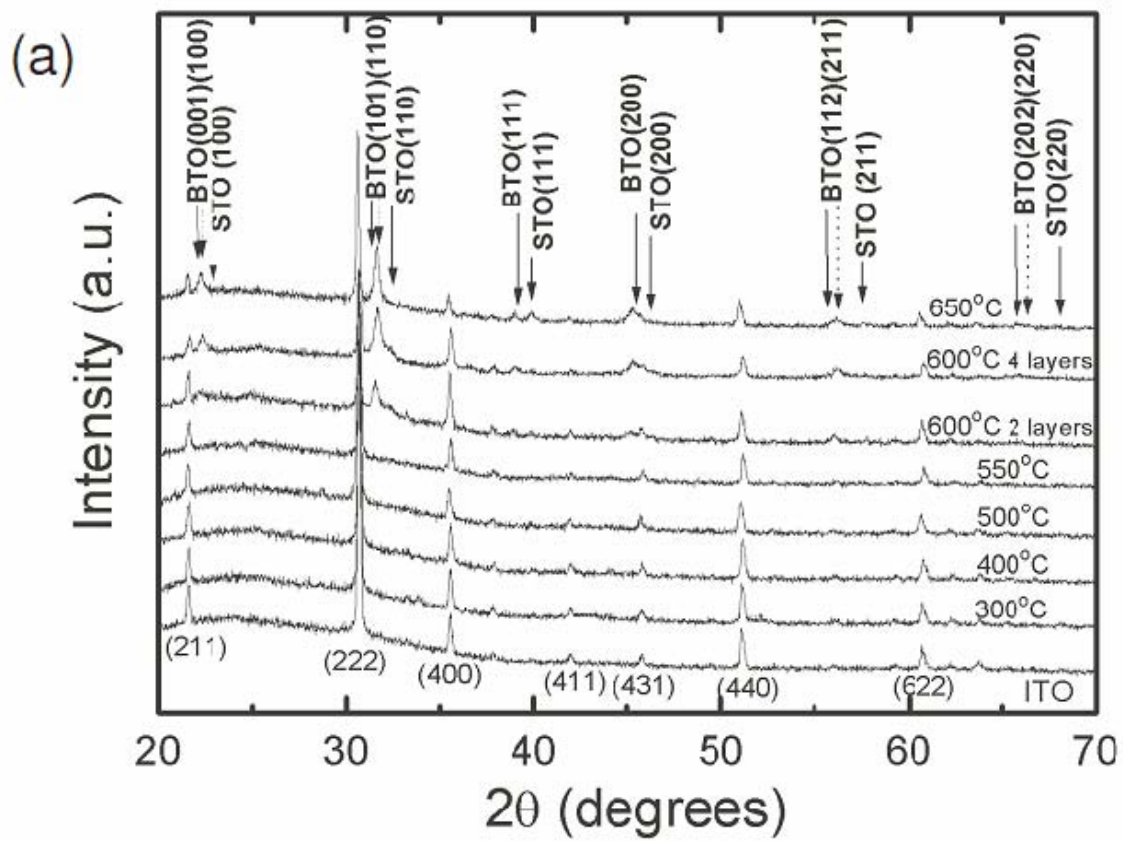
- [1] Asis Sarkar, S.B. Krupanidhi, Solid State Communications 143 (2007) 510–514
- [2] Y. Hu, O.K. Tan, J.S. Pan, H. Huang, W. Cao, Sensors and Actuators B 108 (2005) 244–249
- [3] R. Bene, Z. Pinter, I.V. Perczel, M. Fleischer, F. R Heti, Vacuum 61 (2001) 275-278
- [4] T. Ishihara, K. Kometani, Y. Nishi, Y. Takita, Sens. Actuators B 28 (1995) 49–54
- [5] J. Herran, G. G Mandayo, I. Ayerdi, E. Castano, Sens. Actuators B (in press 2007)
- [6] N.N.Toan, S.Saukko, V.Lantto, Physica B 327 (2003) 279-282
- [7] Z.G.Zhou,Z.L.Tang,Z.T.Zhang.W.Wlodarski, Sensors and Actuators B 77 (2001) 22-26

## 2. สรุปผลการวิจัย

### 2.1 ผลการวิจัยส่วนที่ 1 (ดูรายละเอียดได้ในภาคผนวก ผลงานตีพิมพ์ ลำดับที่ 1-2)

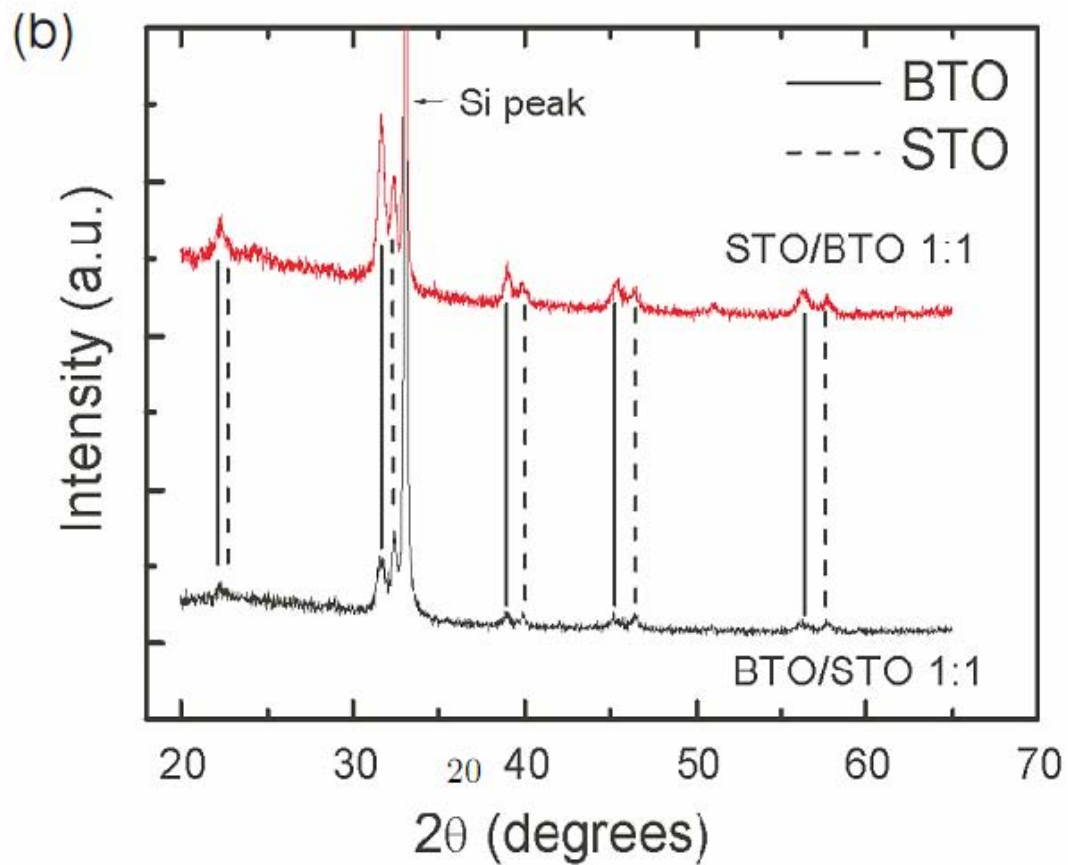
#### งานที่เกี่ยวข้องกับฟิล์มบาง barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) and strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ )

ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแบบเรียบไททานेट ( $\text{BaTiO}_3$ :BTO) และสตรอนเทียมไททานेट ( $\text{SrTiO}_3$ :STO) ด้วยกระบวนการโซล-เจลแบบสปิน โดยในขั้นนี้จะปลูก STO เป็นชั้นแรก ตามด้วย BTO เป็นชั้นถัดไป สลับกันไปบนกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide: ITO) (ฟิล์มสองชั้น: STO/BTO ฟิล์มสี่ชั้น: STO/BTO/STO/BTO) โดยผู้วิจัยได้เลือกอบฟิล์มดังกล่าวที่อุณหภูมิแตกต่างกันดังต่อไปนี้ คือ  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  และ  $650^\circ\text{C}$  โดยฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) จากรูปที่ 1 (a) ผลของ XRD พบว่าฟิล์มจะมีโครงสร้างเป็นผลึกเมื่ออบที่อุณหภูมิตั้งแต่  $600^\circ\text{C}$  ขึ้นไป ในขณะที่ฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้จะมีเฟสอสัณฐาน (amorphous) นอกจากนี้แล้ว ยอดของระนาบการเลี้ยวเบนจะแหลมและมีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการอบเพิ่มมากขึ้น นั่นคือฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้น จากผลของ XRD นี้ชี้ให้เห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการอบฟิล์มเป็นปัจจัยสำคัญต่อการทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกของฟิล์ม นอกจากนี้จากรูปที่ 1 (b) จะเห็นว่าฟิล์มที่ถูกปลูกบนชั้นแรกสุดซึ่งผ่านการอบที่นานกว่าจะมีความเข้มของพีกสูงกว่าฟิล์มที่ปลูกชั้นที่สอง ซึ่งผู้วิจัยได้ทดสอบสมมติฐานนี้โดยการปลูก BTO/STO และ STO/BTO บนแผ่นรองรับ silicon



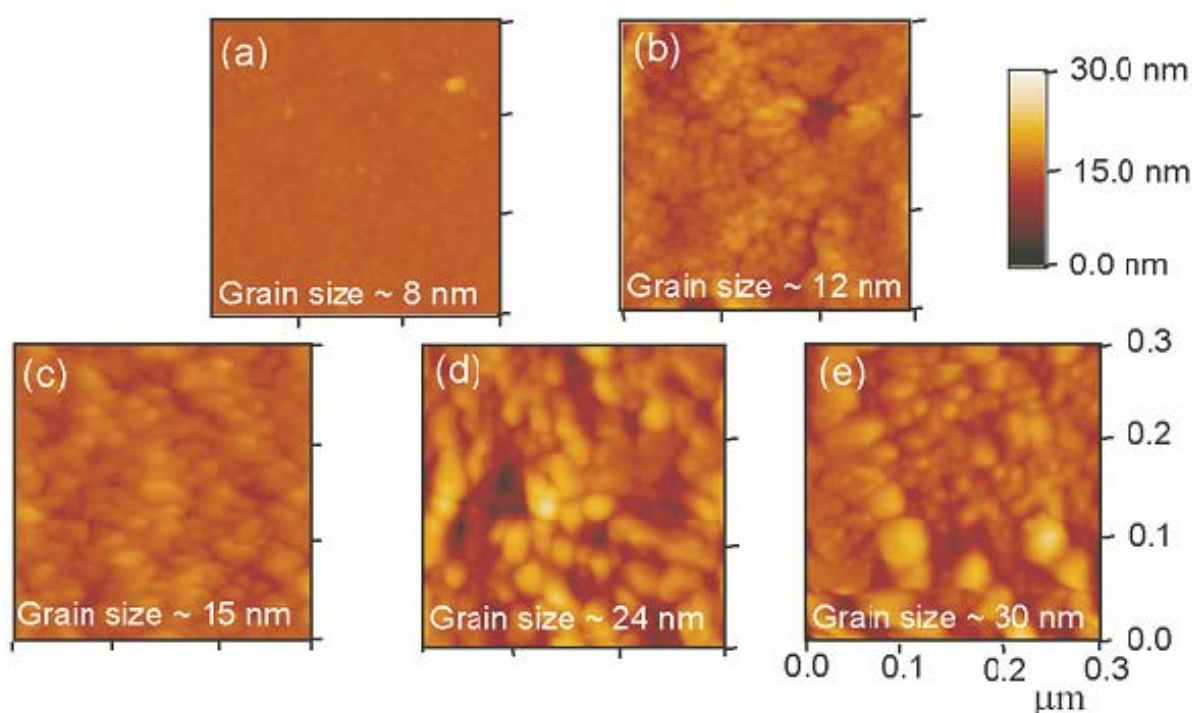
รูปที่ 1 (a) X-ray diffraction pattern ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass อบที่อุณหภูมิต่างกัน





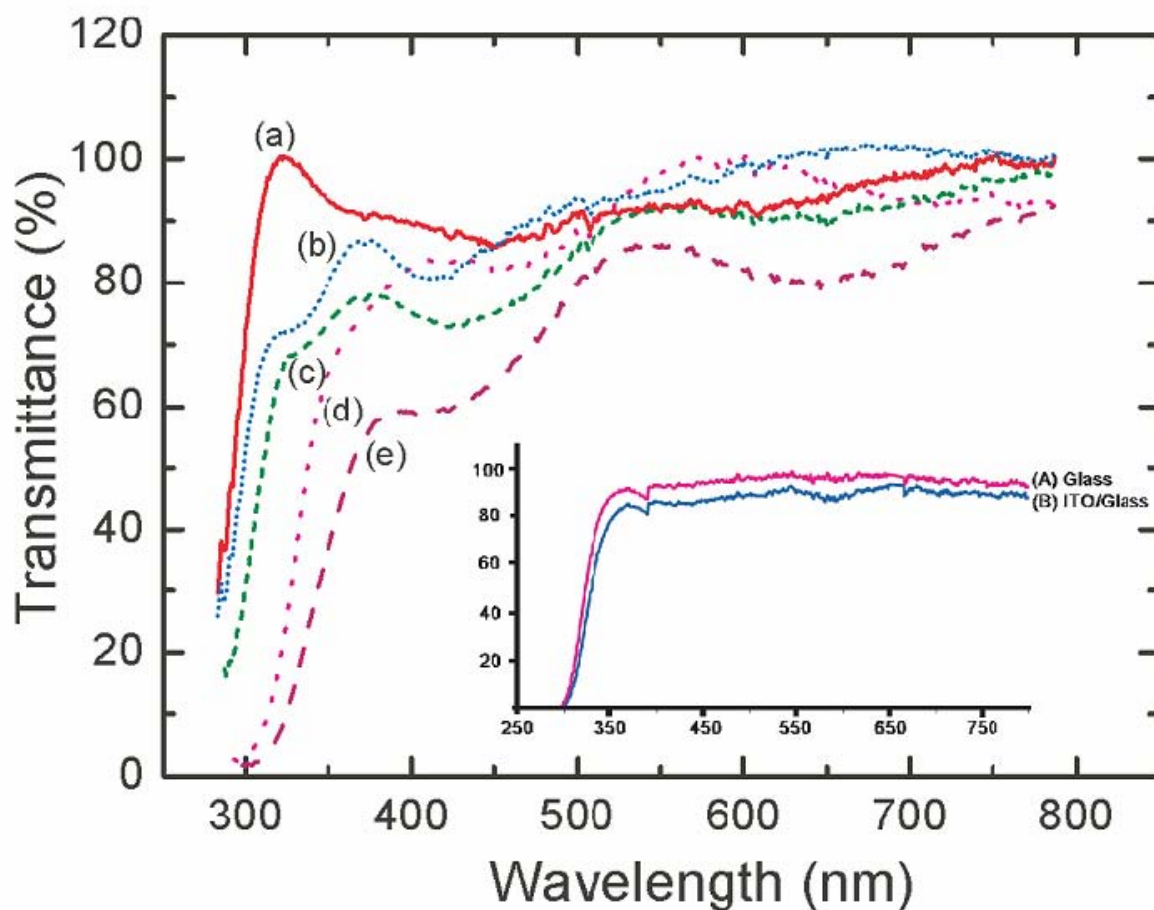
รูปที่ 2 (b) X-ray diffraction pattern ของฟิล์มบาง BTO/STO และ STO/BTO บน Si (100) substrate อบที่อุณหภูมิ 800°C

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้นำฟิล์มไปศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค Atomic force microscopy (AFM) ดังรูปที่ 2 พบว่าขนาดเกรน (Grain size) มีแนวโน้มที่จะมีขนาดเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่าแผ่นรองรับ (Substrate) ที่มีอุณหภูมิสูงจะไปเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมให้เคลื่อนที่ไปรวมกับอะตอมข้างเคียงเกิดขนาดเกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น



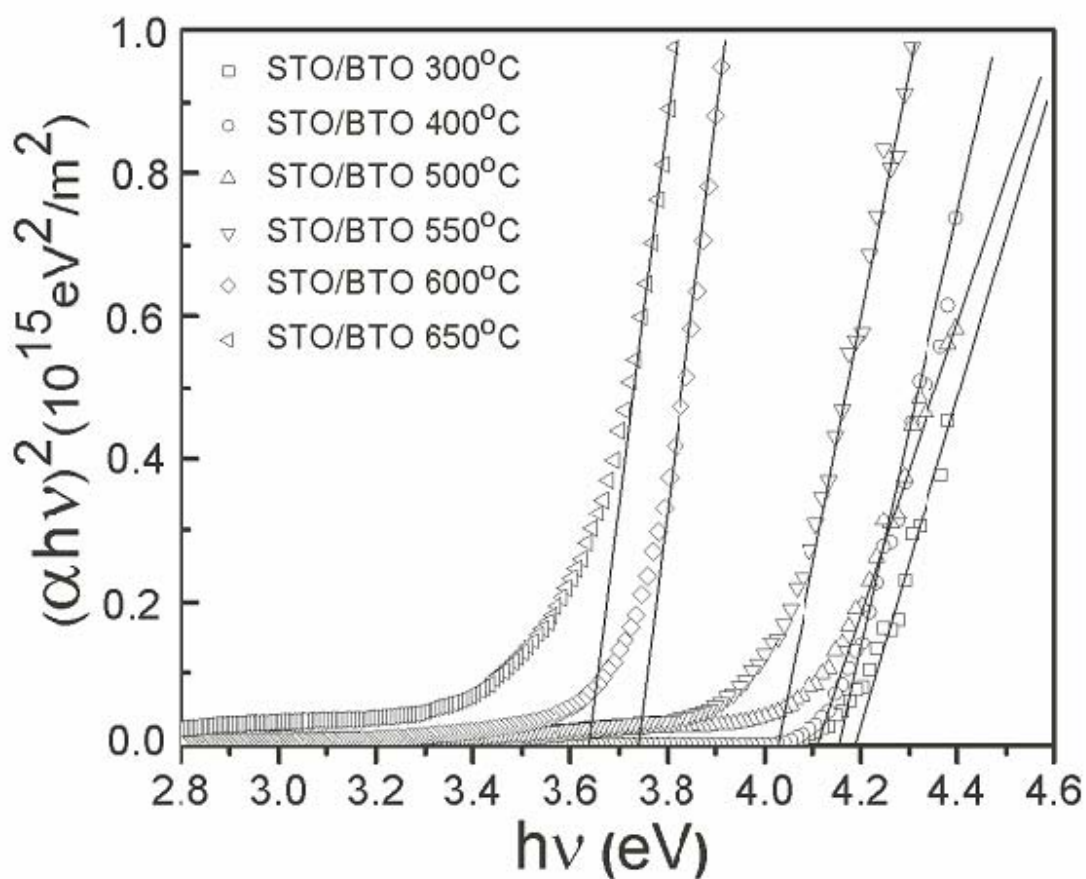
รูปที่ 2 ภาพสองมิติของ AFM ขนาด  $0.3\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$  ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 20 นาทีสำหรับแต่ละชั้น (a)  $300^{\circ}\text{C}$  (b)  $500^{\circ}\text{C}$  (c)  $550^{\circ}\text{C}$ , (d)  $600^{\circ}\text{C}$  and (e)  $650^{\circ}\text{C}$ .

ในส่วนของการศึกษาสมบัติเชิงแสงของฟิล์ม ผู้วิจัยได้ใช้เครื่อง UV-VIS spectrometer เพื่อวัดค่าการส่งผ่านแสง (Transmittance) ของฟิล์มที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-800 nm พบว่าฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิสูง จะมีการส่งผ่านของแสงแก่กว่าฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 3 การส่งผ่าน (%) ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 20 นาทีสำหรับแต่ละชั้น (a) 300°C (b) 500°C (c) 550°C, (d) 600°C and (e) 650°C.

จากค่าการส่งผ่านแสงนี้เราสามารถที่จะนำไปหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) ของฟิล์มได้ พบว่า สำหรับฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่างๆ (300°C, 400°C, 500°C และ 550°C ) จะมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 4.19-4.03 eV และค่าช่องว่างแถบพลังงานจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเข้าสู่ค่าของผลึกเดี่ยว เมื่ออบฟิล์มที่อุณหภูมิมากกว่า 600°C ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงานอยู่ในช่วง 3.64-3.74 eV ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญนี้ ชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนเฟส จากเฟสออสซิลานเป็นเฟสผลึกและขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้น ตามทฤษฎีของ quantum confinement



รูปที่ 4 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบที่อุณหภูมิต่างกัน

ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของฟิล์มเพิ่มเติม โดยทำการหาค่าดัชนีหักเหในรูปจำนวนเชิงซ้อน (Complex refractive index:  $\tilde{n}$ ) ของฟิล์ม ดัชนีหักเหในรูปจำนวนเชิงซ้อนเขียนได้ดังนี้

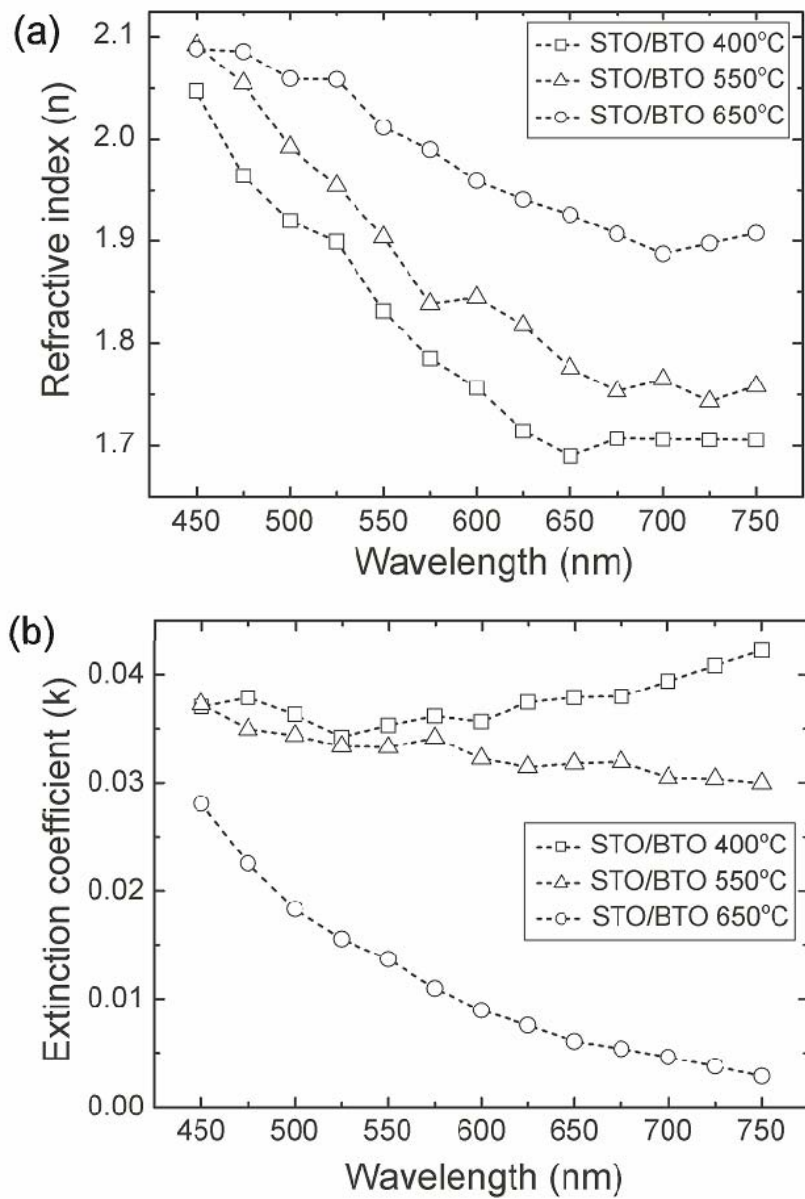
$$\tilde{n} = n + ik \quad \text{----- (1)}$$

เมื่อ  $n$  คือ ส่วนจริง (real part) ของดัชนีหักเห ซึ่งก็คือดัชนีหักเหปกติ (usual refractive index)

$k$  คือ ส่วนจินตภาพ (imaginary part) ของดัชนีหักเห ซึ่งเรียกว่า Extinction coefficient เป็นส่วนที่บอกถึงการดูดกลืนแสงของวัสดุชิ้นนั้น ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้หาค่าดัชนีหักเห ( $n$ ) และค่า Extinction coefficient ( $k$ ) ของฟิล์มบางจากสเปกตรัมการส่งผ่านด้วยวิธี envelope method

รูปที่ 5 แสดงค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงกับความยาวคลื่นที่อุณหภูมิในการอบแตกต่างกัน จะเห็นว่าดัชนีหักเหของฟิล์มจะมีค่าลดลงเมื่อความยาวคลื่นมากขึ้น ซึ่งรูปแบบการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นรูปแบบปกติทั่วไปของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างดัชนีหักเหกับความยาวคลื่น (Dispersion relation) นอกจากนี้แล้วพบว่าค่าดัชนีหักเหของฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการอบเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้น จะทำให้อะตอมเคลื่อนที่มารวมตัวกันได้ดีขึ้นและมีความเป็นผลึกของฟิล์มมากขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาแน่นของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นดัชนีหักเหของฟิล์มจึงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย จากรูปที่ 5(a) จะเห็นว่าค่าดัชนีหักเหของฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้นเป็น 650 °C ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นผลึกของฟิล์มและการแน่นตัวขึ้นของฟิล์มนั่นเอง

รูปที่ 5 (b) แสดงค่า Extinction coefficient)  $k$  ของฟิล์มเปลี่ยนแปลงตามความยาวคลื่น จะเห็นว่า ค่า Extinction coefficient ของทุกฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวคลื่นมากขึ้น ถ้าพิจารณาที่ความยาวคลื่นเดียวกัน พบว่าค่า Extinction coefficient ของฟิล์มที่ถูกอบที่อุณหภูมิสูง จะมีค่าน้อยกว่าฟิล์มที่ถูกอบที่อุณหภูมิต่ำ นั่นคือฟิล์มที่ถูกอบที่อุณหภูมิสูงจะดูดกลืนแสงได้น้อยกว่าฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 5 (a) ส่วนจริง (real part) ของดัชนีหักเห และ (b) ส่วนจินตภาพ (imaginary part) ของดัชนีหักเห ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบที่อุณหภูมิต่างกัน

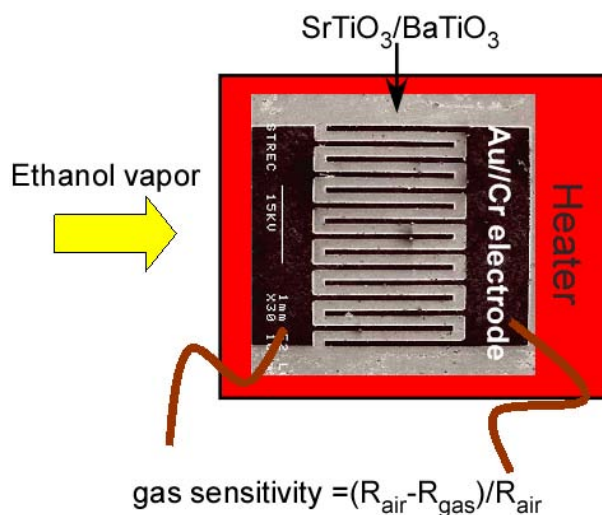
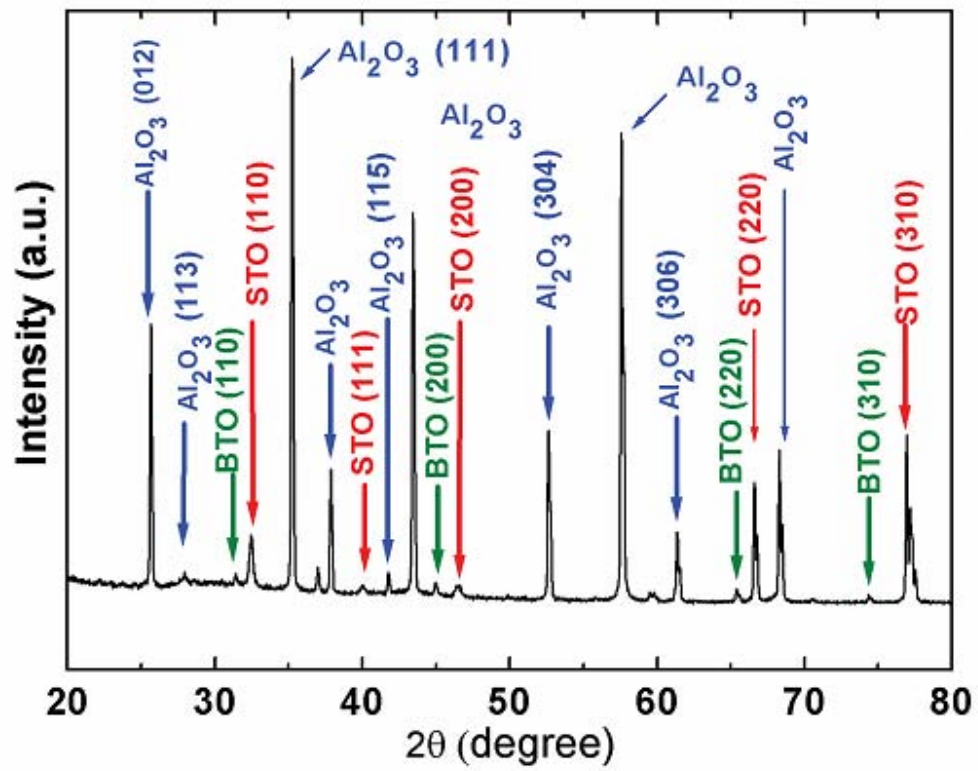


Fig. 6: ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy) แสดง เซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส

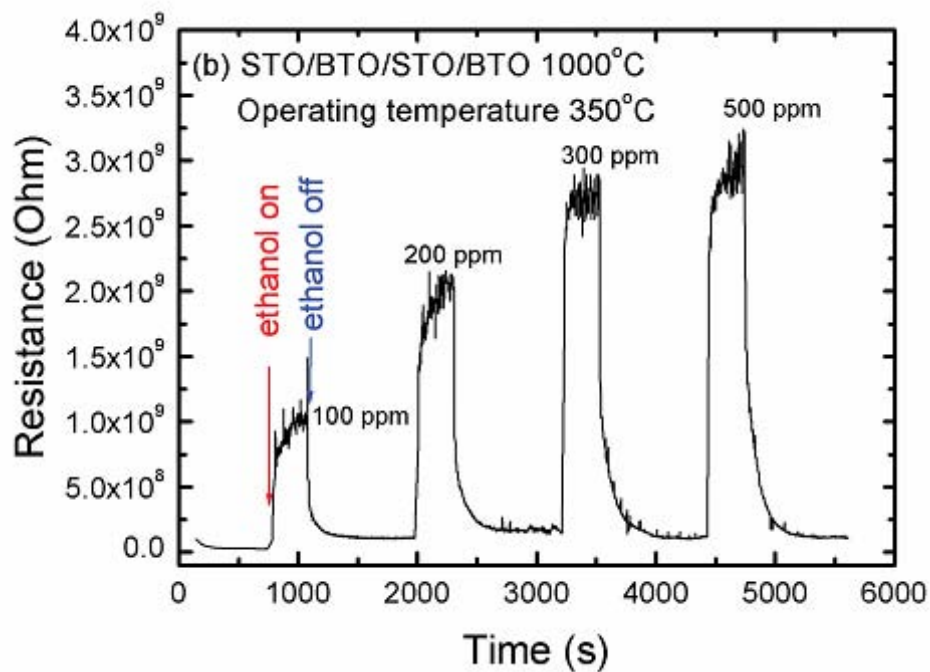
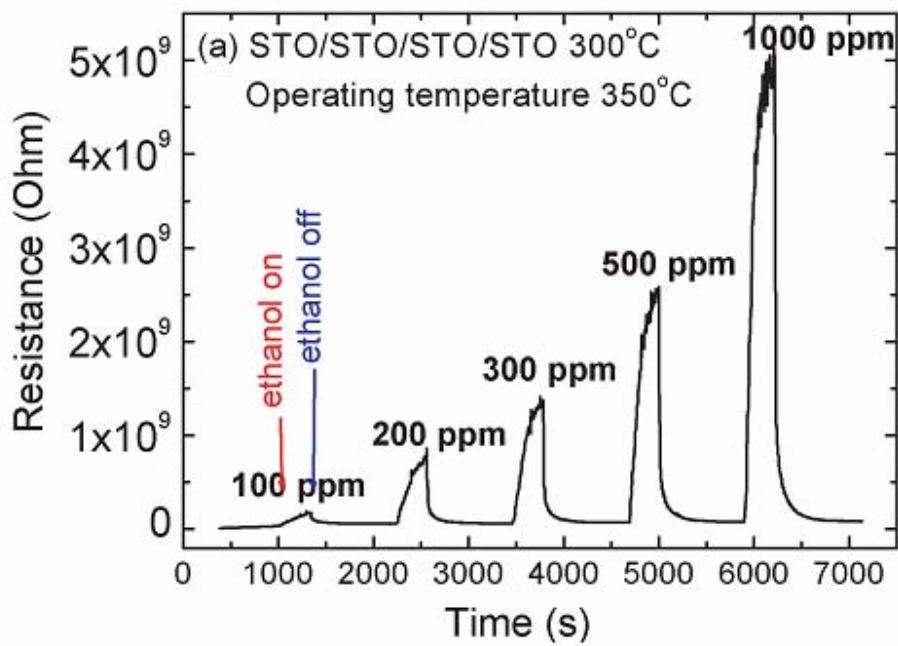
ผู้วิจัยได้ปลูกฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  ที่ชั้นลงบนแผ่นรองรับอลูมินาและอบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  จากนั้นเคลือบอิเล็กโทรดแบบโคพลานาร์ด้วยทองผ่านหน้ากากโดยเทคนิคสปีเตอร์ริง ดังแสดงในรูปที่ 6

หลักการทำงานของเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สสามารถตรวจสอบได้จากความต้านทานที่เปลี่ยนไปของฟิล์มที่อยู่ในบรรยากาศของแก๊สต่างๆ ในเบื้องต้นผู้วิจัยได้นำฟิล์มไปทดสอบการตอบสนองต่อไอเอทานอลซึ่งไม่เคยมีนักวิจัยท่านใดใช้หัวตรวจจับแก๊สที่ทำจากฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  สลับชั้นในการตรวจสอบการตอบสนองต่อไอเอทานอล ผู้วิจัยได้ทดสอบความเป็นผลึกของฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  ที่ชั้นบนแผ่นรองรับอลูมินา อบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ดังรูปที่ 7 ซึ่งจะเห็นผลของทั้ง  $\text{SrTiO}_3$  และ  $\text{BaTiO}_3$  แยกกันชัดเจน



รูปที่ 7 กราฟ XRD ของฟิล์ม SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> บนแผ่นรองรับอลูมินาและอบที่อุณหภูมิ 1000 °C





รูปที่ 8 แสดงค่าความต้านทานและการตอบสนองของเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สที่ทำมาจากฟิล์มบาง

(a)  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  ที่ชั้นอบที่ 300 °C และ (b)  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  ที่ชั้นอบที่ 1000 °C

ในบรรยากาศไอเอทานอล ที่ความเข้มข้น 100, 200, 300 และ 500 ppm

จากรูปที่ 8 ได้แสดงค่าความต้านทานและลักษณะการตอบสนองของหัวตรวจจับแก๊สที่ทำมาจากฟิล์มบาง

(a)  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  สลับชั้นที่  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ (b)  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  สลับชั้นที่  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

ในบรรยากาศของไอเอทานอล ที่ความเข้มข้น 100, 200, 300 และ 500 ppm ที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่า ค่าความต้านทานของฟิล์มในช่วงแรกจะค่อนข้างคงที่และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออยู่ในบรรยากาศของไอเอทานอล จากนั้นค่าความต้านทานของฟิล์มจะกลับเข้าใกล้ค่าเริ่มต้นอีกครั้งเมื่อไอเอทานอลไม่ได้ถูกใส่เข้าไปในระบบ นอกจากนี้พบว่าความความต้านทานของเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไอเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้น

ค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส (Sensitivity) ของเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สสามารถหาได้จากอัตราส่วนของความต้านทานที่เปลี่ยนไปของฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยากาศของไอเอทานอลกับความต้านทานของฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยากาศของอากาศ ดังแสดงไว้ในสมการ (2)

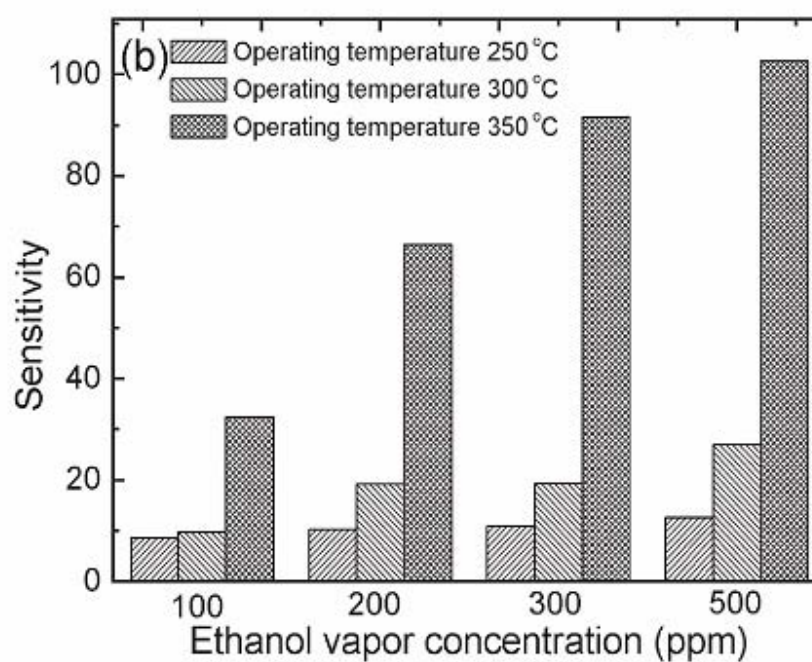
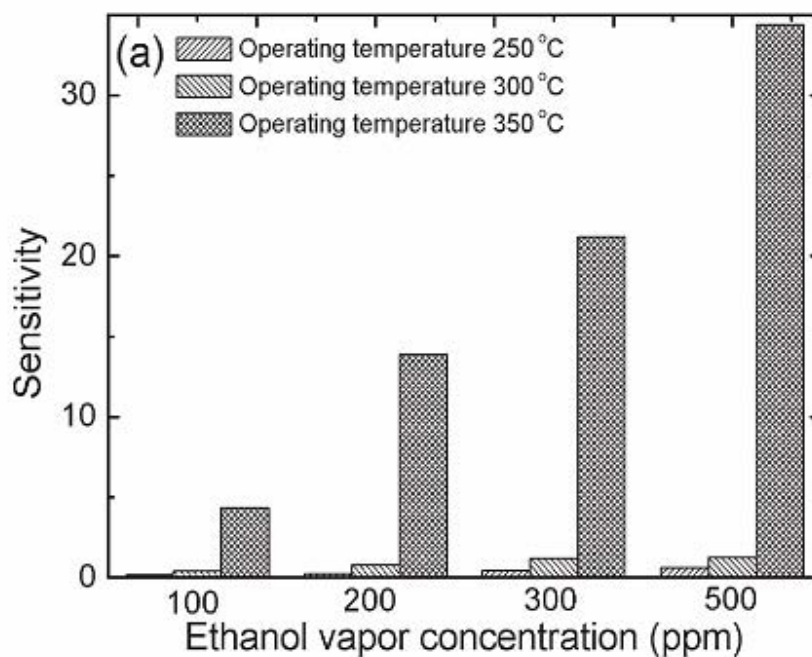
$$\text{Sensitivity} = \frac{R_g - R_a}{R_a} \text{-----(2)}$$

เมื่อ  $R_g$  คือ ความต้านทานของฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยากาศของไอเอทานอล

$R_a$  คือ ความต้านทานของฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยากาศของอากาศ

ความไวต่อการตอบสนองต่อไอเอทานอลของเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์ม  $\text{STO/BTO/STO/BTO}$  สลับชั้นที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่ามากกว่าเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์ม  $\text{STO/STO/STO/STO}$  อบที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ประมาณ 2-3 เท่า (สังเกตว่า พื้นผิวบนสุดของฟิล์มสองชิ้นนี้ ยังคงเป็น  $\text{SrTiO}_3$  ที่เกิดกลไก reaction กับแก๊ส)

ฟิล์ม  $\text{STO/BTO/STO/BTO}$  อบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ประพฤติตัวเป็นชนิด p มีความไวต่อการตอบสนองของไอเอทานอลในช่วงความเข้มข้น 10-1000 ppm เท่ากับ 30-100



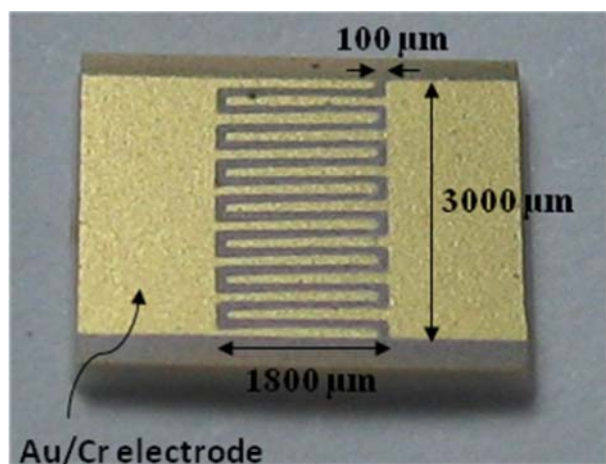
รูปที่ 9 แสดงความไวในการตอบสนองต่อไอเอทานอลที่ความเข้มข้น 100, 200, 300 และ 500 ppm

ที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 5 นาที (a) SrTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ที่ 300 °C และ (b)

SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> ที่ 1000 °C

รูปที่ 9 แสดงความไวในการตอบสนองต่อไอเอทานอลของเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  สัณฐานที่  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  สัณฐานที่  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ที่ความเข้มข้น 100, 200, 300 และ 500 ppm ที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 นาที พบว่าความไวในการตอบสนองมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไอเอทานอลเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มบางสลับชั้น STO/BTO อบที่  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีความไวในการตอบสนองประมาณ 30-100 ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอเอทานอล ผู้วิจัยพบว่าเซนเซอร์ตรวจจับไอเอทานอลที่ประดิษฐ์ขึ้นจากฟิล์มบาง STO/BTO มีความไวในการตอบสนองไอเอทานอลสูงกว่าสารชนิดอื่นที่ประดิษฐ์ขึ้นเป็นเซนเซอร์ตรวจจับไอเอทานอล เช่น ZnO ประมาณ 5-10 เท่าที่ความเข้มข้นของไอเอทานอล และอุณหภูมิในการทดสอบเดียวกัน

ผู้วิจัยได้ประดิษฐ์ตัวเก็บประจุแบบโคพลานาร์ซึ่งอิเล็กทรอนิกส์จะอยู่บนพื้นผิวฟิล์มดังรูปข้างล่าง



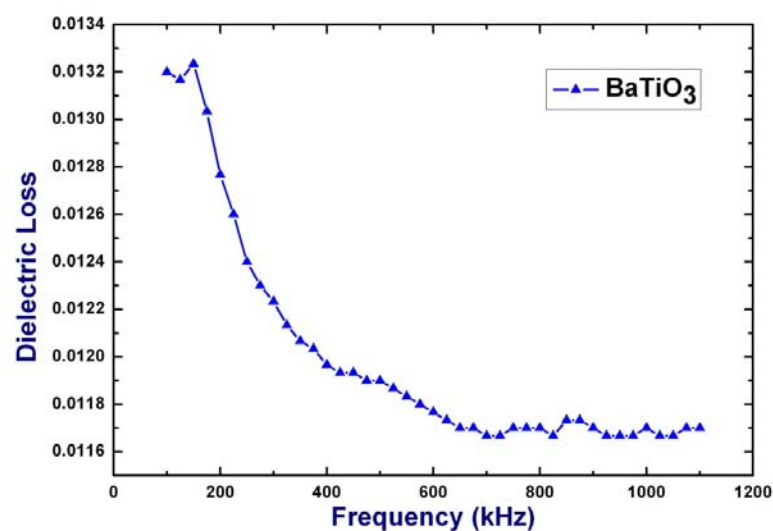
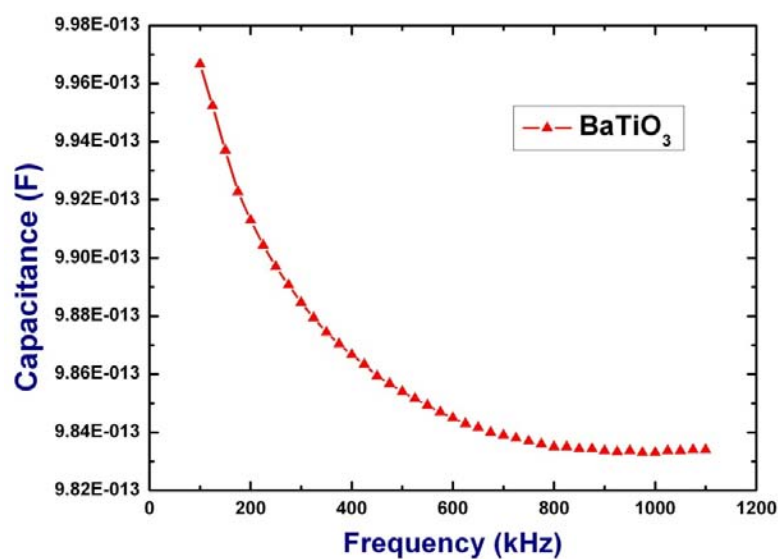
รูปที่ 10 รูปถ่ายจริงของตัวเก็บประจุที่ทำจากฟิล์มบาง BTO บนแผ่นรองรับอลูมินา

ผู้วิจัยได้ทำการวัดค่าการเก็บประจุของตัวเก็บประจุแบบโคพลานาร์โดยใช้เครื่อง LCR (Inductance (L).

Capacitance (C), และ Resistance (R)) meter เป็นฟังก์ชันของความถี่ในช่วง 100-1100 kHz ซึ่งเป็นช่วงความถี่ต่ำ

ผู้วิจัยพบว่าการเก็บประจุไฟฟ้าและค่าจินตภาพของไดอิเล็กทริก (loss tangent) ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น

สำหรับค่าจินตภาพของไดอิเล็กทริกที่วัดได้มีค่าค่อนข้างต่ำ บ่งบอกถึงคุณภาพของฟิล์มไดอิเล็กทริกที่ดี

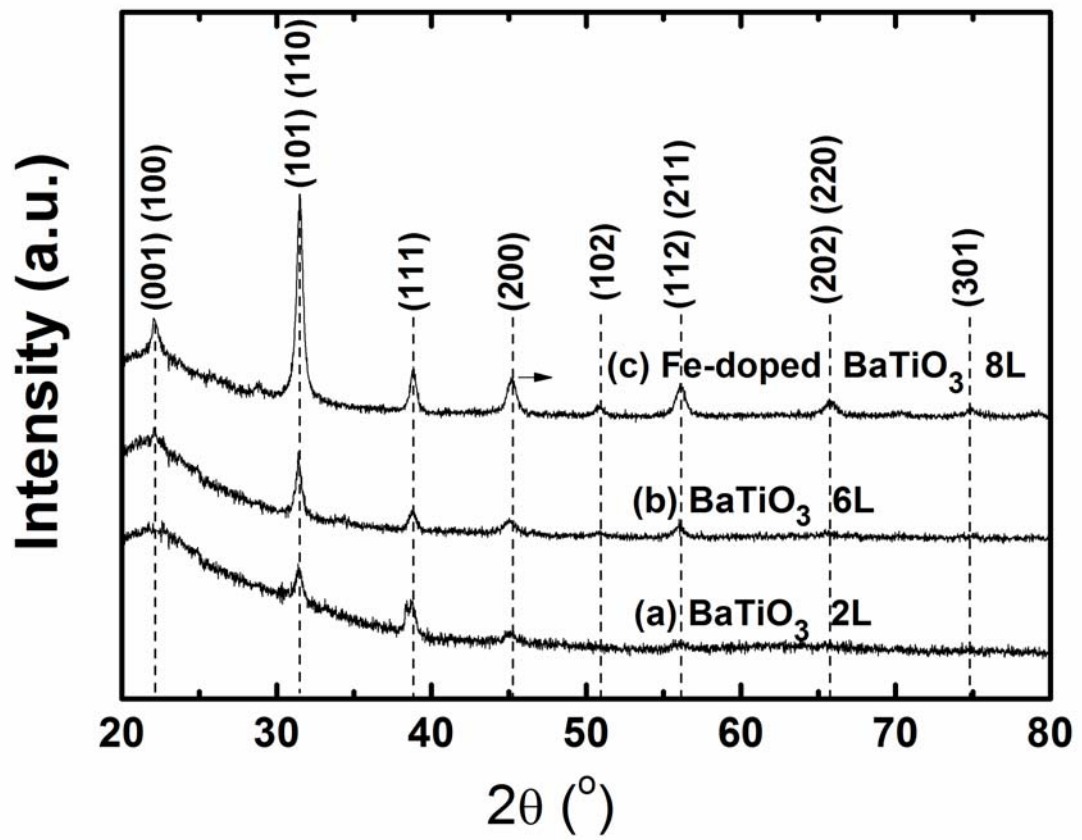


รูปที่ 11 ค่าเก็บประจุไฟฟ้าและค่าจินตภาพของไดอิเล็กทริก (loss tangent) ของฟิล์ม BTO

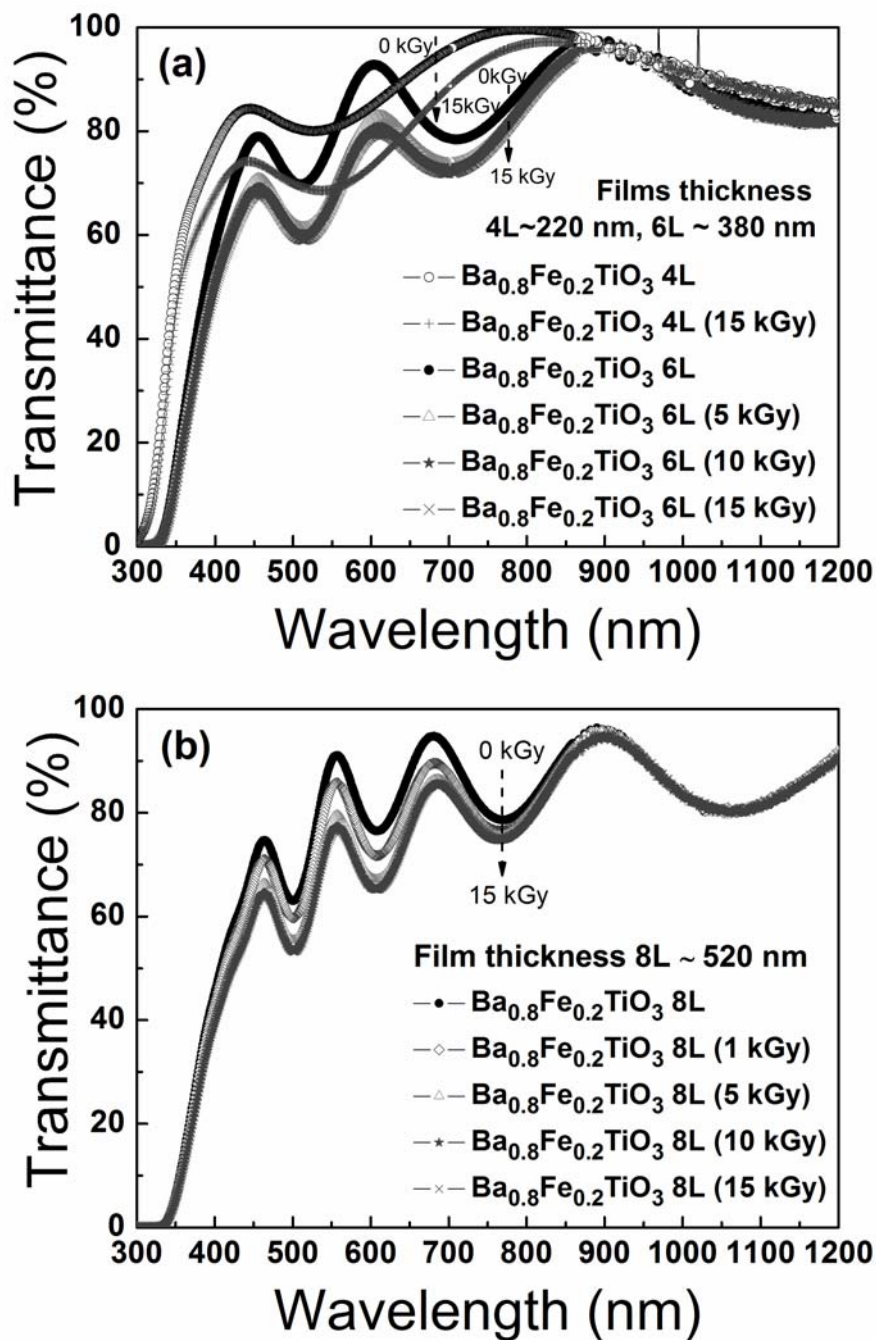
## 2.2 ผลการวิจัยส่วนที่ 2 (ดูรายละเอียดได้ในภาคผนวก ผลงานตีพิมพ์ ลำดับที่ 3)

### งานที่เกี่ยวข้องกับฟิล์มบาง Fe-doped barium titanate (Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>) and strontium titanate (Fe-doped SrTiO<sub>3</sub>)

ผู้วิจัยได้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางแบเรียมไททาเนต และฟิล์มบางแบเรียมไททาเนตโดบเหล็ก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) พบว่าตำแหน่งของฟลักเลื่อนไปที่มุมสูงขึ้นเมื่อมีการแทนที่ของอะตอมเหล็กในตำแหน่ง A หรือ B สามารถอธิบายได้จากค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโดบเหล็กแบเรียมไททาเนตที่น้อยกว่าของฟิล์มบางแบเรียมไททาเนตอื่นเนื่องมาจากอะตอมของเหล็ก Fe<sup>3+</sup> (0.64 Å) มีขนาดเล็กกว่าอะตอมของ Ba<sup>2+</sup> (1.34 Å) หรือ Ti<sup>4+</sup> (0.68 Å) ถึงแม้ว่าขนาดของอะตอมเหล็กจะมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของอะตอมไททาเนียม แต่ยังไม่สามารถยืนยันได้ ต้องอาศัยเทคนิค wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDX) ผู้วิจัยพบว่าสัดส่วน Ba/Ti น้อยกว่า 1 นั่นคือเมื่อการแทนที่ในตำแหน่ง Ba<sup>2+</sup> สำหรับ oxidation state ของเหล็กตรวจสอบด้วยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy near the edge structure (XANES) จากแสงซินโครตรอน โดยทราบจาก X-ray absorption edge ของ Fe<sup>3+</sup> เท่ากับ 7130.5 eV นั่นคือ ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน



รูปที่ 12 กราฟ XRD ของฟิล์ม BTO บนแผ่นรองรับควอทซ์ (a) BTO สองชั้น (2L),  
(b) BTO หกชั้น (6L), (c) BTO โด๊ปเหล็ก แปดชั้น (8L)

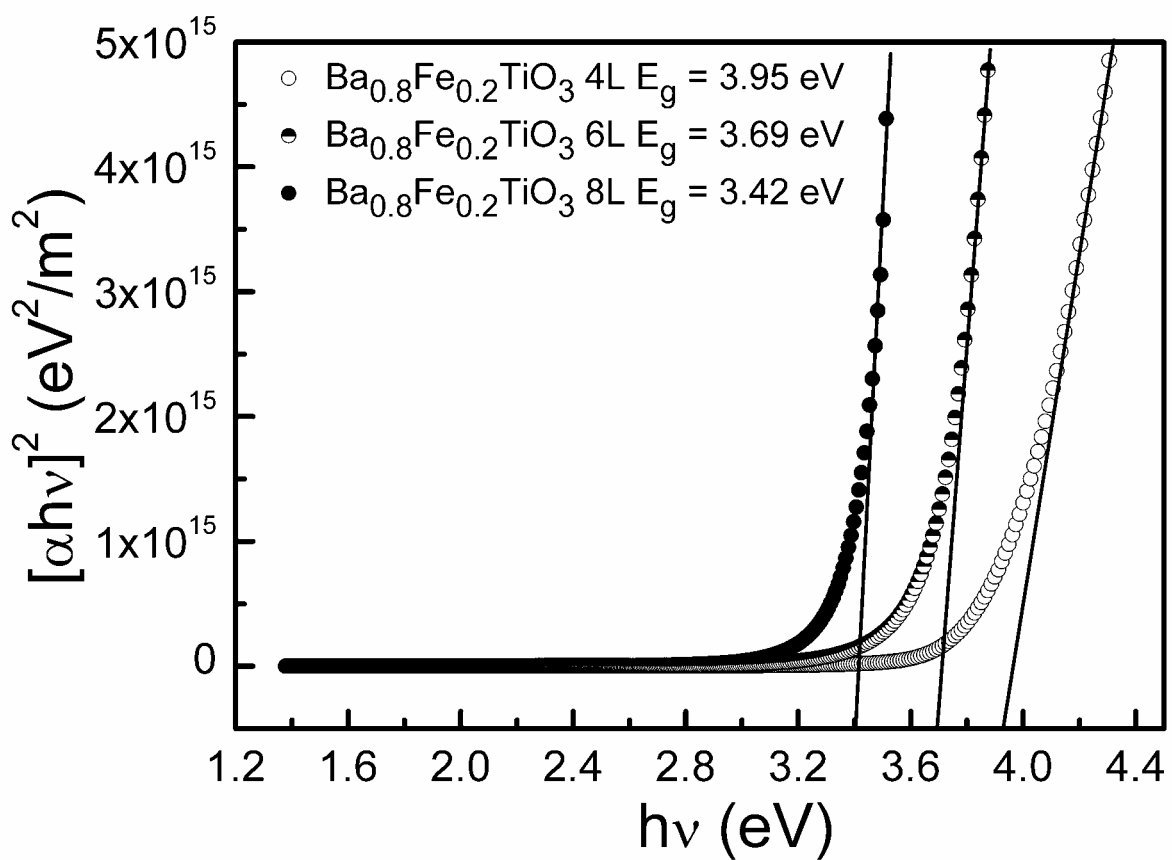


รูปที่ 13 การส่งผ่าน (%) ของฟิล์มบาง BTO โดปเหล็กปลูกบนแผ่นรองรับควอตซ์ที่ลดลงหลังจากถูกฉายด้วยรังสีแกมมา

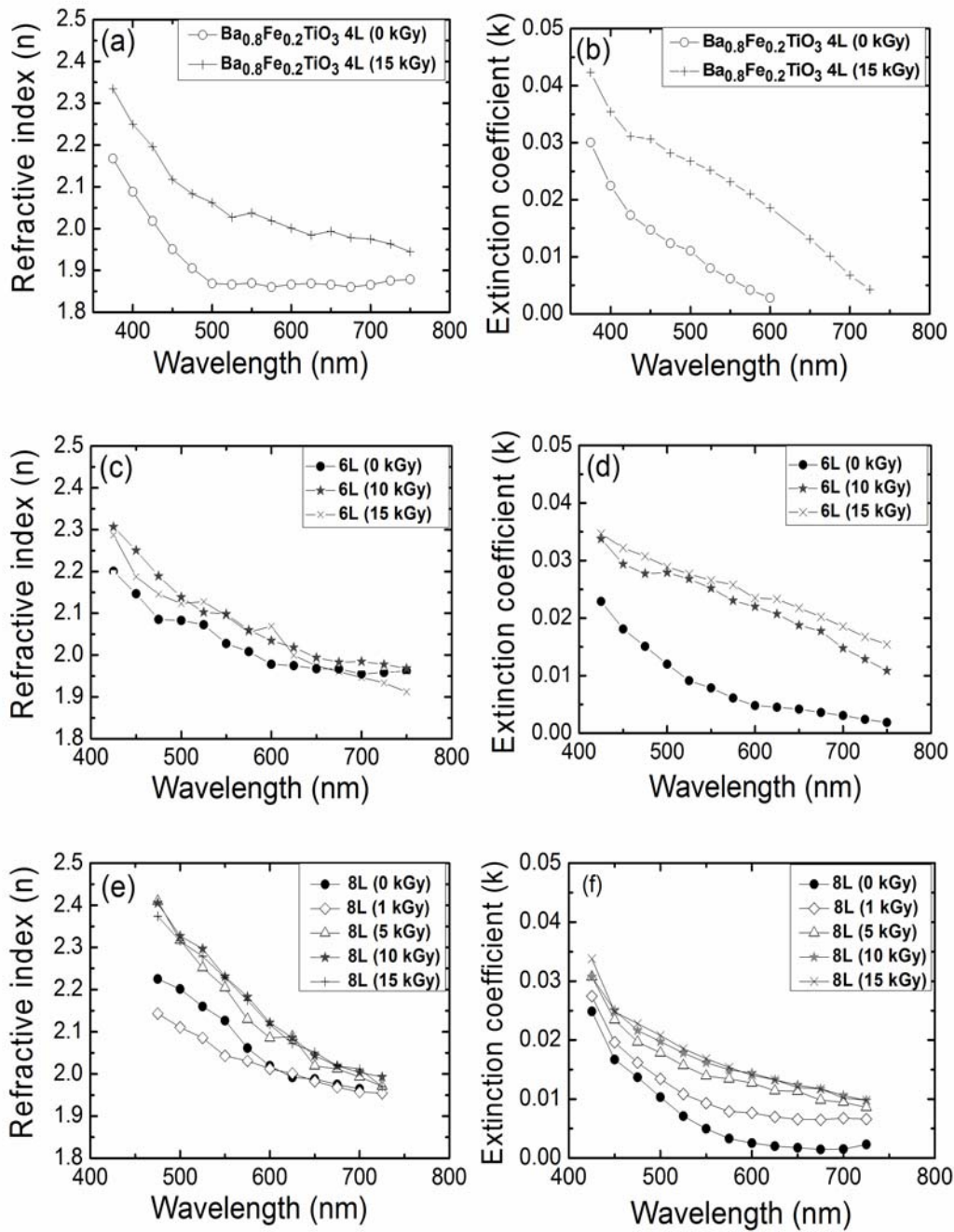
(a) ลีชั้น (4L) หนา 220 nm และ หกชั้น (6L) หนา 380 nm (b) แปดชั้น (8L) หนา 520 nm ถูกฉายด้วยรังสีแกมมาโดสต่างกันถึง 15 kGy



นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาค่าช่องว่างแถบพลังงานที่เปลี่ยนไปของฟิล์มแบเรียมไททานेटโคบเลต เมื่อมีการฉายรังสีแกมมา ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มนี้อยู่ในช่วง 3.42-3.95 eV ขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการอบ โดยในที่นี้ฟิล์มทุกตัวอบที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 60 นาทีสำหรับแต่ละชั้น เพราะฉะนั้นการเพิ่มจำนวนชั้นเท่ากับเป็นการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการอบฟิล์ม



รูปที่ 14 แสดงการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง BTO โคบเลตที่มีจำนวนชั้นต่างกัน  
ปลูกบนแผ่นรองรับควอตซ์



รูปที่ 15 (a)(c)(e) ส่วนจริง (Refractive index,  $n$ ) และ (b)(d)(f) ส่วนจินตภาพ (imaginary part)

ของดัชนีหักเห (Extinction coefficient,  $k$ ) ของฟิล์มบาง BTO โดปเหล็กที่มีจำนวนชั้นในการปลูก  
ต่างกันและฉายด้วยโดสแกมมาต่างกัน

โดยภาพรวม พบว่าดัชนีหักเหของฟิล์ม (Refractive index,  $n$ ) มีค่ามากขึ้น ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (Extinction coefficient,  $k$ ) มีค่ามากขึ้นด้วย ยกตัวอย่าง ดัชนีหักเหของฟิล์ม BTO โดปเหล็กสี่ชั้น (4L) นี้เท่ากับ 2.17-1.88 และเพิ่มขึ้นเป็น 2.34-1.95 เมื่อฉายรังสีแกมมาด้วยโดส 15 kGy ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนอยู่ในช่วง  $10^{-2}$  และหลังจากการฉายรังสีแกมมา ผู้วิจัยสามารถควบคุมค่าเชิงซ้อนดัชนีหักเหของฟิล์มโดยการฉายรังสีแกมมาด้วยโดสขนาดแตกต่างกัน ก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ถึงความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ฟิล์มบางแบบเรียบไททานेटโดปเหล็กเป็นโคสมิเตอร์บนพื้นฐานของสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไป

**Output ที่ได้จากโครงการ**  
**ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่**

---

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติไดอิเล็กทริกและความไวต่อแก๊สของฟิล์มบางเพอโรฟสไกต์ออกไซด์

(ภาษาอังกฤษ) Dielectric properties and gas sensing properties of  
pervoskite oxide thin films

**INTERNATIONAL JOURNAL**

1. **Satreerat K. Hodak\***, Thidarat Supasai, Anurat Wisitsoraat and Jose H. Hodak "Design of Low Cost Gas Sensor Based on SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Films", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 10 (2010) (impact factor: 1.929).

2. T. Supasai, S. Dangtip, P. Learngarunsri, N. Boonyopakorn, A. Wisitsoraat, and **Satreerat K. Hodak\*** "Influence of temperature annealing on optical properties of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered films on indium tin oxide", Applied Surface Science, Volume 256, Issue 14 Pages 4462-4467 (impact factor: 1.576)

3. O. Kongwut, A. Komduangkeaw, N. Jangsawang, **S.K. Hodak\*** "Influence of gamma irradiation on the refractive index of Fe-doped barium titanate thin films.", Thin Solid Films (accepted: April 29 ,2010) (impact factor: 1.884)

corresponding author: [satreerat.h@chula.ac.th](mailto:satreerat.h@chula.ac.th)

**INTERNATIONAL CONFERENCE**

เสนอผลงานแบบบรรยายในการประชุมวิชาการ American Physical Society March Meeting  
(APS March Meeting) 2010 ที่ประเทศสหรัฐอเมริกา (15-19 มีนาคม 2553)

เรื่อง Annealing temperature dependence of optical properties of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered  
films on indium tin oxide

## ภาคผนวก

## บทความที่ 1

# Influence of temperature annealing on optical properties of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered films on indium tin oxide

T. Supasai<sup>a</sup>, S. Dangtip<sup>b</sup>, P. Learngarunsri<sup>b</sup>, N. Boonyopakorn<sup>b</sup>, A. Wisitsoraat<sup>c</sup> and Satreerat<sup>b</sup> K. Hodak<sup>a, d, \*</sup>  

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>b</sup> Department of Physics, and NANOTEC COE at Mahidol University, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

<sup>c</sup> Nanoelectronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand 12120

<sup>d</sup> Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

\*Correspondent: [satreerat.h@chula.ac.th](mailto:satreerat.h@chula.ac.th)

Impact factor 1.576

## บทคัดย่อ

We have prepared SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin films with multilayered structures deposited on indium tin oxide (ITO) coated glass by a sol-gel deposition and heating at 300–650 °C. The optical properties were obtained by UV-vis spectroscopy. The films show a high transmittance (approximately 85%) in the visible region. The optical band gap of the films is tunable in the 3.64–4.19 eV range by varying the annealing temperature. An abrupt decrease towards the bulk band gap value is observed at annealing temperatures above 600 °C. The multilayered film annealed at 650 °C exhibited the maximum refractive index of 2.09–1.91 in the 450–750 nm wavelength range. The XRD and AFM results indicate that the films annealed above 600 °C are substantially more crystalline than the films prepared at lower temperatures which were used to change their optical band gap and complex refractive index to an extent that depended on the annealing temperature.

**Keywords:** Perovskites; Optical properties; Multilayers; Annealing; Sol-gel



# Influence of temperature annealing on optical properties of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered films on indium tin oxide

T. Supasai<sup>a</sup>, S. Dangtip<sup>b</sup>, P. Learngarunsri<sup>b</sup>, N. Boonyopakorn<sup>b</sup>, A. Wisitsoraat<sup>c</sup>, Satreerat K. Hodak<sup>a,d,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>b</sup> Department of Physics, and NANOTEC COE at Mahidol University, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

<sup>c</sup> Nanoelectronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Thailand 12120

<sup>d</sup> Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 August 2009

Received in revised form 20 November 2009

Accepted 22 January 2010

Available online 1 February 2010

### PACS:

78.20.Ci

### Keywords:

Perovskites

Optical properties

Multilayers

Annealing

Sol–gel

## ABSTRACT

We have prepared SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin films with multilayered structures deposited on indium tin oxide (ITO) coated glass by a sol–gel deposition and heating at 300–650 °C. The optical properties were obtained by UV–vis spectroscopy. The films show a high transmittance (approximately 85%) in the visible region. The optical band gap of the films is tunable in the 3.64–4.19 eV range by varying the annealing temperature. An abrupt decrease towards the bulk band gap value is observed at annealing temperatures above 600 °C. The multilayered film annealed at 650 °C exhibited the maximum refractive index of 2.09–1.91 in the 450–750 nm wavelength range. The XRD and AFM results indicate that the films annealed above 600 °C are substantially more crystalline than the films prepared at lower temperatures which were used to change their optical band gap and complex refractive index to an extent that depended on the annealing temperature.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Thin films made of high dielectric constant materials based on alkaline earth titanates of BaTiO<sub>3</sub> (BTO) and SrTiO<sub>3</sub> (STO) have received much attention due to their applications in dynamic random access memories (DRAMs) [1], high dielectric capacitors [2–4], and tunable microwave devices [5]. In addition, due to their large electro-optical coefficient, low optical losses, and excellent optical transparency in the visible region, these materials can be used in optoelectronic devices. An application of these types of films as insulating layer in flat panel displays (FPD) comprising of the layer of metal–electrode/phosphor/insulator/transparent electrode/glass has recently been reported [6,7]. Tunable dielectric response for BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> via an applied electric field is a well established characteristic of these materials. However, the optimum tunability occurs at vastly different temperatures (~ 4–100 K for SrTiO<sub>3</sub> [4,8] and ~ 250–400 K for BaTiO<sub>3</sub> [9,10]). Several approaches have been employed to enhance the tunability of dielectric constant near room

temperature. Experiments showed that an increase of the tunability of dielectric constant at room temperature can be achieved through film growth of Ba<sub>1–x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> compound [3,11,12] and by the use of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered thin films [13–16]. These composite films have already been prepared with various deposition techniques such as pulsed laser deposition [4,8,16–19], RF sputtering [12,20], and by sol–gel method [3,13,21]. The dielectric response as well as the structural and optical properties of these perovskite materials depend on the growth conditions, the annealing temperature [22], the type of substrate or buffer layer used [23,24], the thickness [21], and the doping [25]. Xu et al. used a sol–gel technique to prepare polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered film on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate and compared the dielectric response with the uniform BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> films [13]. They found that the dielectric constant of the polycrystalline SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered films could reach the 400–600 range at 10 kHz while keeping the dielectric loss near that of the uniform films. In another work, epitaxial SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayered films of 8 Å for each layer prepared by pulsed laser deposition yielded dielectric constants even higher, ranging from 500 to 900 at 10 kHz at room temperature [17]. Moo-Chin Wang's group have found the increase in the dielectric constant of (SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> multilayered thin films grown by RF magnetron sputtering by increasing the number of layers up to 4 [26,27]. Relatively few works dealt with the optical

\* Corresponding author at: Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Payathai Rd., Bangkok 10330, Thailand.

Tel.: +66 2 218 7557; fax: +66 2 253 1150.

E-mail address: [Satreerat.H@Chula.ac.th](mailto:Satreerat.H@Chula.ac.th) (S.K. Hodak).



properties of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayered films despite of much growing interest in these films for device applications [28,29]. In this work, we focused on the effect of the annealing temperature  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayered thin films with different thicknesses prepared by sol–gel deposition on substrates made of indium tin oxide (ITO) on glass. We found that the optical band gap and complex refractive index of the films can be adjusted by controlling the annealing temperature and the thickness.

## 2. Experimental details

Glass substrates were cleaned in an ultrasonic bath with acetone, methanol, deionized water and dried with a nitrogen stream. The substrates were then transferred to the deposition chamber. Tin-doped indium oxide (indium tin oxide, ITO) was deposited by rf-magnetron sputtering method under argon plasma to a thickness of 100 nm. The ITO films were post-annealed at  $400^\circ\text{C}$  for 90 min in an argon atmosphere. The typical resistivity of the ITO film was  $3 \times 10^{-4}$  ohm cm with transparency above 90% in the visible region. The raw materials used for the synthesis  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  solution were barium acetate ( $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), strontium acetate ( $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), titanium n-butoxide ( $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ ), acetic acid as a solvent and methanol as a stabilizer. Barium acetate and strontium acetate were dissolved in acetic acid at ca.  $60^\circ\text{C}$  with stirring. After homogeneous solutions were obtained, 3.47 ml of pure titanium n-butoxide was added to each solution. The solutions were then diluted by addition of 1.75 ml of methanol. This dilution is necessary to prevent the formation of a precipitate of  $\text{TiO}_2$ . The deposition of the first layer was done with the Ba solution by spin coating on ITO coated glass at 1000 rpm for 45 s. After the first deposition, the films were preheated on a hot plate at  $120^\circ\text{C}$  for 20 min in order to remove the solvent, then the films were heated at rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  from  $25^\circ\text{C}$  to the desired annealing temperature which was maintained for 20 min in air atmosphere. The same process was repeated for the second layer using the Sr solution. The maximum annealing temperature was limited at  $650^\circ\text{C}$  to avoid softening and deformation of the glass substrate. The Ba and Sr solutions were spun on silicon (100) substrates as well for comparison with films on ITO coated glass. The crystal structure of the  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayered thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD: Model D8 Bruker diffractometer) using  $\text{Cu K}\alpha 1$  with the wavelength of 1.5406 Å. The surface morphology of the films were examined by atomic force microscopy (AFM: Model Veeco Nanoscope V). The optical transmission and absorbance of the films were recorded using UV–vis spectrometer (JENWAY: Model 6405 UV/Vis), and the optical band gap was calculated from transmittance spectra.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

The film thickness measurements were obtained from the cross-section of scanning electron microscope images. The prepared two layer films (STO/BTO) have quite reproducible  $250 \pm 20$  nm thicknesses. The crystallinity of the films was investigated using X-ray diffraction. Fig. 1(a) shows the XRD patterns of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  films deposited on ITO coated glass substrate as a function of the annealing temperature which varied in the range of  $300$ – $650^\circ\text{C}$ . There were no BTO and STO characteristic diffraction peaks, nor we observed diffraction peaks from contaminating substances for the films annealed at the  $300$ – $550^\circ\text{C}$  temperature range even in the thicker four-layer films (data not shown). The STO/BTO multilayered films showed distinct crystalline peaks at the annealing temperatures of  $600$  and  $650^\circ\text{C}$ , as indicated by the appearance of characteristic peaks of BTO and

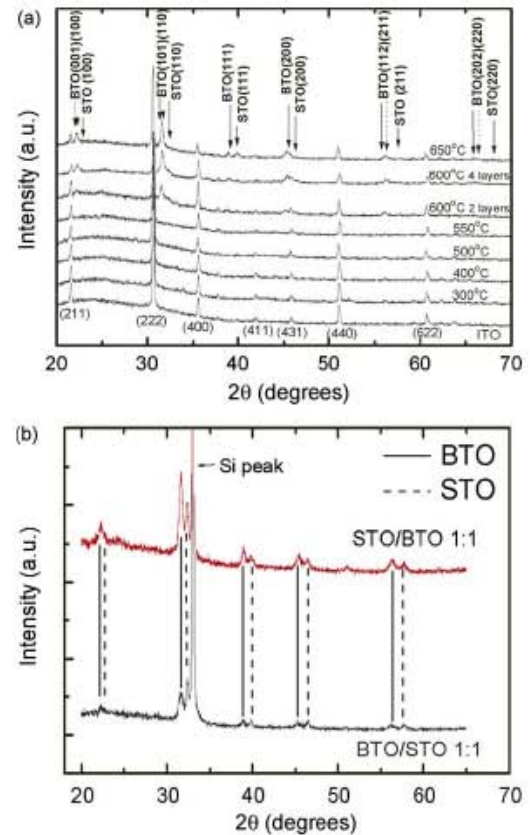


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of STO/BTO films annealed at various temperatures (a) on ITO/Glass and (b) on Si (100) substrate.

STO. The peaks of the X-ray diffraction patterns are sharper and more intense as the annealing temperature increases. However, X-ray spectra of the films annealed at  $600$  and  $650^\circ\text{C}$  show weak signals suggesting that the films are not well crystallized. With the same annealing temperature of  $600^\circ\text{C}$ , the thicker film (STO/BTO/STO/BTO) showed intense characteristic peaks. Moreover, the full-width at half maximum decreases with the temperature increases. This result is consistent with increased crystallinity of the films at higher annealing temperatures. The average crystallite size  $t$  measured in a direction perpendicular to the surface of the specimen was calculated using Scherrer formula as shown in Eq. 1, where  $B$  represents a width measured in radians at an intensity equal to half of the maximum intensity,  $\theta_b$  is the Bragg angle and  $k$  is the shape factor of the average crystallite [30]:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_b} \quad (1)$$

The parameter  $B$  is the full width half of the maximum (FWHM) which increases as the crystal size decreases. The calculation was done with  $k = 0.94$  by assuming a Gaussian peak shape and a cubic crystal structure. For this analysis, we have chosen the most intense BTO (111) and STO (111) peaks which did not overlap with ITO peaks. The crystal sizes of BTO and STO films annealed at  $650^\circ\text{C}$  are  $44 \pm 4$  nm and  $37 \pm 4$  nm, respectively, while for BTO and STO film annealed at  $600^\circ\text{C}$  are approximately  $26 \pm 5$  nm and  $14 \pm 5$  nm, respectively. Clearly, the crystal size of the  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  films increases with increasing annealing temperature. For four layer film (STO/BTO/STO/BTO) annealed at  $600^\circ\text{C}$ , the crystal



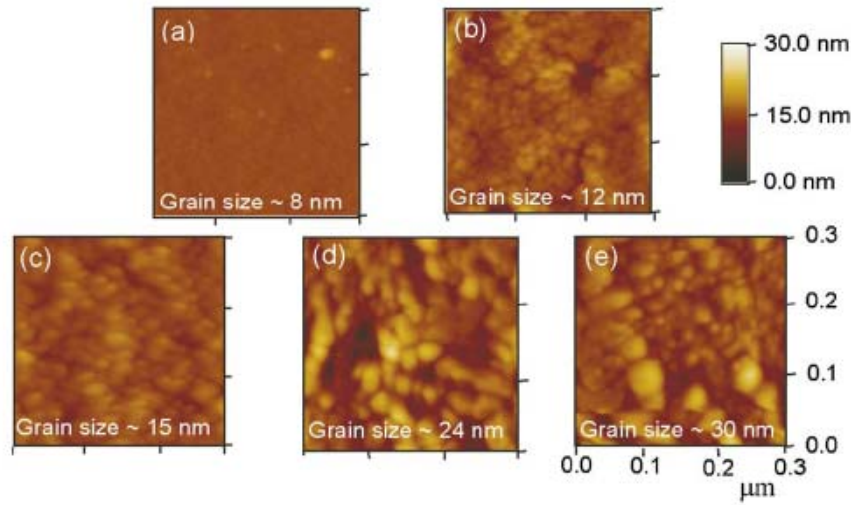


Fig. 2. AFM 2D images ( $0.3 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ ) of STO/BTO films deposited on ITO coated glass annealed at various temperatures for 20 min (a) 300 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C, (d) 600 °C and (e) 650 °C.

sizes of BTO and STO films are  $44 \pm 4 \text{ nm}$  and  $24 \pm 4 \text{ nm}$ , respectively. The crystallite size of BTO is slightly larger than that of STO. This is due to the fact that the BTO solution was deposited on the first layer which was annealed for two times longer than that of the top STO film. We further prove this assumption by inverting the order of the film layer and depositing on Si (1 0 0) substrates. By comparing the X-ray diffraction patterns of STO/BTO and BTO/STO films as presented in Fig. 1(b), we clearly see that the film located in the first layer showed higher and narrower peaks.

The X-ray diffraction patterns of the films annealed at 600 and 650 °C showed a splitting of the BTO peaks. This suggests that BTO adopted tetragonal structure. Our calculated lattice parameters for BTO were  $a = 3.995 \pm 5 \text{ \AA}$  and  $c = 4.011 \pm 5 \text{ \AA}$  while STO structure exhibited a cubic structure with lattice constant of  $3.905 \pm 5 \text{ \AA}$ . We did not observe any phase transition and all the films annealed at 600 and 650 °C showed the same X-ray diffraction patterns. The surface of morphology was investigated by atomic force microscopy (AFM). Fig. 2 presents AFM images of the STO/BTO films as a function of annealing temperature. The grain sizes of the films also increases with increasing annealing temperatures reaching ca. 30 nm at 650 °C. This may result from higher atom mobility with increasing temperature which causes a more effective recrystallization of the material of the films and resulting in larger grains.

### 3.2. Optical properties

Fig. 3 shows the optical transmission spectra of STO/BTO films annealed at various temperatures in the 200–800 nm wavelength range. The transmission spectra of glass and ITO/glass are shown in the same figure for comparison. All the films annealed at high temperatures were transparent and exhibited optical transmittance of ca. ~85% in the visible region. The oscillations in the transmittance curve due to interference have low depths of modulation indicating inhomogeneity of the films across the light beam. Overall, the films annealed at higher temperatures displayed lower transmittance. The thickness  $d$  of the film can be determined using the envelope method according to Swanepoel [31] where  $n(\lambda_1)$  and  $n(\lambda_2)$  are refractive indices of two adjacent maxima or minima at wavelengths  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ , respectively:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (2)$$

The resulting film thickness of  $250 \pm 20 \text{ nm}$  calculated from Eq. 2 is consistent with the cross-sectional image from scanning electron microscopy. From the optical transmission spectra, the absorption coefficient ( $\alpha$ ) of the films was determined from the equation:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

where  $T$  is the normalized transmittance and  $d$  is thickness of the films [32]. All the films showed a sharp absorption onset in the near-UV region. The absorption edge of the films shifts to longer wavelengths as the annealing temperature increases. It is known that exciton–phonon coupling or dynamic disorder is the main factor contributing to absorption edge broadening for crystalline materials [33]. In amorphous materials, imperfections and disorder bring additional broadening due to static disorder. In the films of smallest grains changes in Urbach-type absorption tail manifest the static inhomogeneity due to the presence of localized states within the gap and maybe quantified by the steepness of the band edge [33] which can be estimated from the slope of the plot of  $\alpha^2$  versus  $h\nu$  at the beginning of band-to-band absorption [34]. The band edge steepness of our film increased with increasing the annealing temperature suggesting that the density of localized

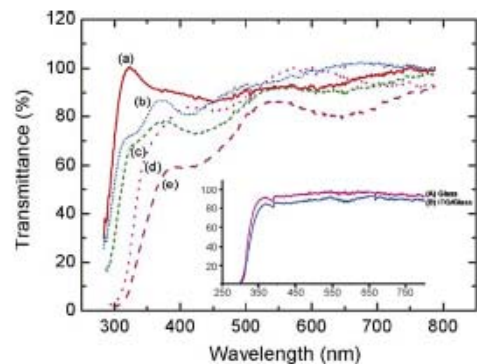


Fig. 3. Transmittance spectra of STO/BTO films annealed at various temperatures for 20 min: (a) 300 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C, (d) 600 °C and (e) 650 °C; (A) glass and (B) ITO/glass.

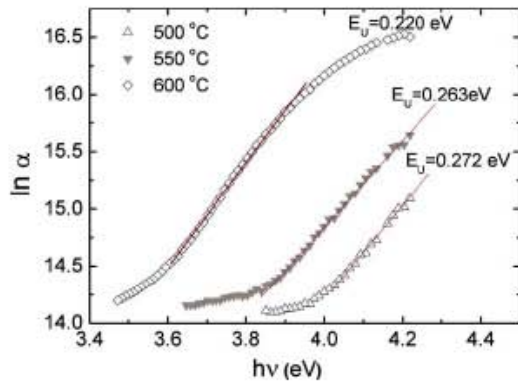


Fig. 4. Determination of the Urbach energy for STO/BTO films annealed at 500, 550 and 600 °C from the absorption coefficient.

states decrease with heating temperature. A more quantitative measurement of the band edge characteristic can be obtained from so-called Urbach rule [35]. In general, an exponentially increasing absorption edge can be seen in various types of materials:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_U}\right) \quad (4)$$

where  $\alpha_0$  and  $E_0$  are the Urbach bundle convergence point coordinates,  $E_U$  is the absorption edge energy width interpreted as the width of the tails of localized states in the band gap and  $\sigma$  is the steepness parameter,  $k$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature. Fig. 4 shows the plot of  $\ln \alpha$  versus  $h\nu$  at different annealing temperatures. The calculated Urbach energy which is inverse to the absorption edge slope value ( $E_U = (kT/\sigma)$ ) for STO/BTO films annealed at 500, 550 and 600 °C, respectively, are 0.272, 0.263 and 0.220 eV, respectively.

As the annealing temperature increases, larger grains are formed which brings an increased band edge steepness. This may be explained by the reduction of the surface to volume ratio as crystals grow larger since the localized states most likely arise from surface states.

The Tauc relation between the absorption coefficient and direct and indirect band gap energies ( $E_g$ ) are given by [32,36]:

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g), \quad (5)$$

and

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g), \quad (6)$$

for allowed direct transitions and indirect transitions, respectively, where  $h\nu$  is the energy of the incident photon. We plotted  $(\alpha h\nu)^n$  ( $n = 2$  for direct transition and  $n = 1/2$  for indirect transition) versus  $h\nu$ , and obtained  $E_g$  by extrapolating the linear portion of the plot to zero frequency. We found that the best fit to a straight line was obtained for  $n = 2$  indicating that a direct allowed transition occurs at  $\Gamma$  point in the Brillouin zone from the valence band maximum to the conduction band minimum. Fig. 5 shows the plot of  $(\alpha h\nu)^2$  as a function of  $h\nu$  at various annealing temperatures. The same absorption region has been used to evaluate optical band gap [37,38]. Fig. 6 shows the band gap energy versus annealing temperatures. For the films annealed at lower temperatures (300, 400, 500 and 550 °C), the value of the energy gaps gradually decrease with annealing temperature in the range of 4.19–4.03 eV. An abrupt decrease towards the bulk band gap value is observed for the films annealed above 600 °C yielding the energy gap in the 3.64–3.74 eV range. The experimental direct and indirect band gap energies for BTO are 3.6 and 3.2 eV, respectively

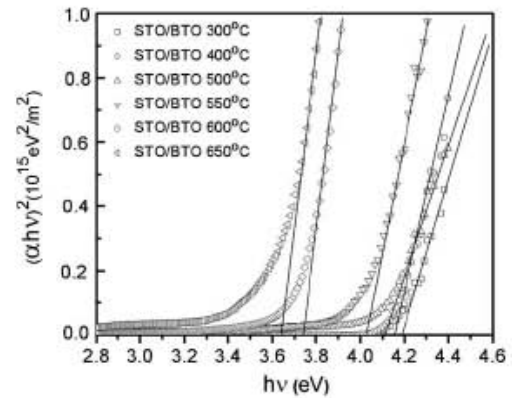


Fig. 5. Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  for STO/BTO films annealed at various temperatures.

[39], while those for STO are 3.75 and 3.25 eV, respectively [40,41]. The band gap of the amorphous phase is about 0.3–0.5 eV larger than that of the crystalline phase [39–41]. The abrupt decrease of energy gap from around 4 to 3.74 eV is consistent with a change in the structure of the films from amorphous to crystalline phase. The results of the energy gap are in agreement with the XRD results that show a more crystalline phase obtained when the films annealed above 600 °C. Similar change in energy gap has been observed for sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> [7] and SrTiO<sub>3</sub> films [21]. We further investigated the thickness effect of optical band gap by depositing four layers films (STO/BTO/STO/BTO) on ITO coated glass. For the same annealing temperature, the thicker films exhibited a reduction in the energy gap which is similar to that shown in Fig. 6. The crystallinity and the grain size of the films increase with the film thickness resulting in a decrease of the energy band gap. The shift of optical band gap energy can be also explained in terms of quantum-size effect in which the films with large crystallites will have red-shifted absorption onsets. By way of comparison, we used the quantum confinement prediction for energy gap [42].

$$E_g(r) = E_g(\text{bulk}) + \frac{2\pi^2\hbar^2}{r^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (7)$$

$$E_g(r) = E_g(\text{bulk}) + \frac{2\pi^2\hbar^2}{r^2\mu} \quad (8)$$

where  $m_e$ ,  $m_h$ ,  $\mu$ ,  $r$  are the effective mass of electron, the effective mass of hole, the reduced mass and the diameter of nanoparticle,

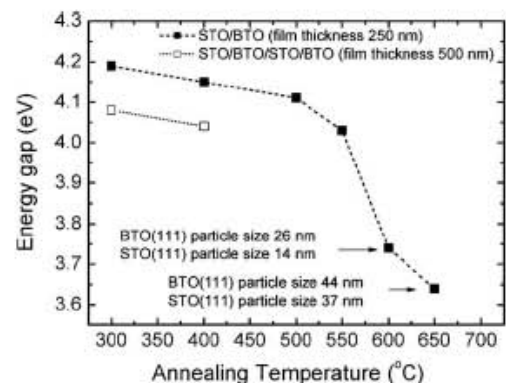


Fig. 6. Temperature and thickness dependence of the band gap energy for STO/BTO multilayered films.



respectively. Normally, if the particle size is smaller than the corresponding DeBroglie wavelength, the size quantization effects can be observed in the band gap. The theoretical calculated DeBroglie wavelength for BTO and STO is about 15 nm,  $\lambda_B = (4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2)/\mu e^2$  where  $\epsilon_r$  is the dielectric constant. Fig. 7 shows a comparison of the theory of quantum confinement model along with the experiment values for the allowed direct and phonon assisted indirect transitions. In the calculation for BTO, we substituted  $m_e$  for  $0.81m_0$  ( $\Gamma \rightarrow R$  direction) and  $m_h$  for  $-2.78m_0$  ( $R \rightarrow X$  direction) for indirect transitions ( $\mu=0.62m_0$ ), where  $m_0$  is the mass of a free electron equal to  $9.11 \times 10^{-31}$  kg [42,43]. The resulting values of direct band gap energies are larger than those of indirect band gap energies. As the particle size gets larger, the band gap energies approach the bulk values. For smaller crystallite size, there is a shift in band gap from the theoretical curve for both transitions. This is because the values for the effective mass of electron and the effective mass of hole used in our calculation were obtained from bulk assumption using the first principle calculation [43]. A better agreement between our data and the theory can be obtained by adjusting the reduced mass. Such procedure leads to a reduced mass of  $\mu=0.03m_0$  which would be consistent with band curvatures that are significantly larger than the bulk predictions. One has to note that the band discontinuities are not true infinite potential barriers which softens the confinement of the carriers and may also cause a deviation between the theory and our data. The shift of the energy band gap to the higher energies with decreasing in particle size is caused by destruction of the excitons [44].

We now turn our attention to the optical absorption. Our films showed a sharp absorption near UV region but not in the visible region. In the region of medium and weak absorption,  $\alpha \neq 0$  the complex refractive index ( $\tilde{n} = n - ik$ , where  $n$  is the refractive index and  $k$  is the extinction coefficient) can be obtained by [31]:

$$n(\lambda) = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (9)$$

where

$$N = \frac{(n_s^2 + 1)}{2} + 2n_s \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} T_{\min}} \quad (10)$$

where  $n_s$  is the refractive index of ITO/glass substrate,  $T_{\max}$  and  $T_{\min}$  are the maximum and minimum transmittances at the same wavelength in the envelop curves, respectively.

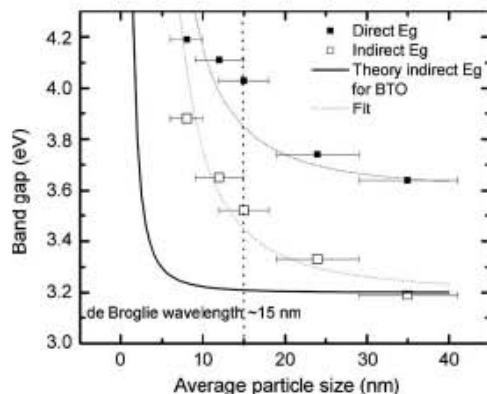


Fig. 7. Direct and indirect band gap energies versus the average particle size. The solid line is a prediction by quantum size effect. The dashed lines are the prediction of the quantum size effect with adjustable effective mass.

The extinction coefficient  $k$ , the absorption coefficient  $\alpha$ , and the thickness  $d$  are related by the following equations [31]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(n-1)(n_s-n)[1+(T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}{(n+1)(n_s+n)[1-(T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]} \quad (12)$$

Fig. 8 shows the variation of the dispersion curve of the films with annealing temperature. The refractive index and the extinction coefficient decrease with the wavelength following a typical shape of dispersion curve near an electronic interband transition, rising rapidly toward shorter wavelength [45]. The refractive index increases with increasing annealing temperature. The refractive index of perovskite thin films is known to be proportional to their electronic polarization per unit volume which is inversely proportional to distance between atomic planes. This result can be explained by an increase in the density of the film due to better packing and increased crystallinity. The large increase in refractive index and strain relaxation following crystallization obtained for the films annealed at temperature  $650^\circ\text{C}$  is due to crystallization of the perovskite phase. For comparison with bulk STO ( $n = 2.30\text{--}2.65$ ) [46] and BTO ( $n \sim 2.3$ ) [47] or well crystallized STO ( $n = 2.15\text{--}2.35$ ) [48] and BTO thin films ( $n = 2.15\text{--}2.55$ ) [49], the refractive index of our films is lower. This suggests that crystalline structure of our multilayer films leads to a relatively low density [46–49]. The extinction coefficient of our films is less than 0.05 in the 450–750 nm wavelength range indicating low optical losses with the film annealed at  $650^\circ\text{C}$  exhibiting the lowest loss.

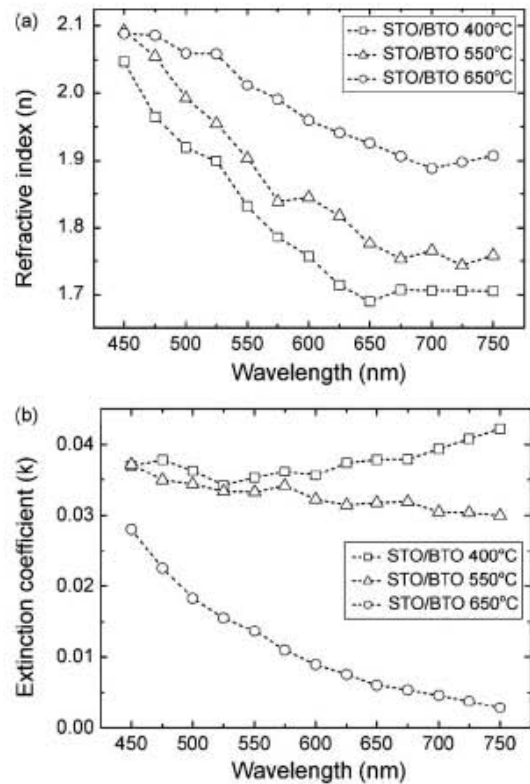


Fig. 8. The variation of (a) refractive index,  $n$  and (b) extinction coefficient,  $k$  of the films as a function of wavelength.

#### 4. Conclusions

Crystalline  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayered thin films have been prepared on ITO coated on glass by a sol–gel spin coating technique. The structural and optical properties of the films were studied. Our results indicate that the films annealed above  $600^\circ\text{C}$  show more pronounced crystallinity with large grain size. As the grain decreases, the localized states increase leading to broadening in the absorbance. Tunable band gaps can be obtained by varying annealing temperatures and the film thickness. The variation of the band gap energy upon the particle size follows from quantum confinement effects with somehow smaller carrier-effective masses. The optical band gap of the film annealed at  $650^\circ\text{C}$  approach the bulk value.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank Mr. Manop Tirarattanasompot for the help in the X-ray measurements. Miss Thidarat Supasai would like to thanks Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) for supporting her Ph.D. study. Authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), the Thailand Toray Science Foundation (TTSF) and Center of Innovative Nanotechnology (CIN) for financial support. Also, this work was supported by Research Funds from the Faculty of Science, Chulalongkorn University (A1B1), the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555), under the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture and Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project. We also thank Dr. Jose H. Hodak for valuable discussions about sol–gel process.

#### References

- [1] M.H. Yeh, Y.C. Liu, K.S. Liu, I.N. Lin, J.Y.M. Leeb, H.F. Cheng, *J. Appl. Phys.* 74 (3) (1993) 2143.
- [2] R. Thomas, D.C. Dube, M.N. Kamalasanan, S. Chandrab, *Thin Solid Films* 346 (1999) 212.
- [3] K.V. Saravanan, K. Sudheendran, M.G. Krishna, K.C. James Raju, K. Anil, Bhatnagar, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 426.
- [4] S.K. Hodak, C.T. Rogers, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 444.
- [5] D. Galt, J.C. Price, J.A. Beale, R.H. Ono, *Appl. Phys. Lett.* 63 (22) (1993) 3078.
- [6] X. Ouyang, A.H. Kitai, T. Xiao, *J. Appl. Phys.* 79 (6) (1996) 3229.
- [7] H.X. Zhang, C.H. Kam, Y. Zhou, X.Q. Han, Y.L. Lam, Y.C. Chan, K. Pita, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 174.
- [8] M.J. Dalberth, R.E. Stauber, J.C. Price, C.T. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 507.
- [9] Y. Guo, K. Suzuki, K. Nishizawa, T. Miki, K. Kato, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 190.
- [10] S. Madeswaran, N.V. Gindharan, R. Varatharajan, G. Ravi, R. Jayavel, *J. Cryst. Growth* 266 (2004) 481.
- [11] I. Aulika, J. Pokorny, V. Zauls, K. Kundzins, M. Rutkis, J. Petzelt, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1017.
- [12] B. Panda, A. Dhar, G.D. Nigam, D. Bhattacharya, S.K. Ray, *Thin Solid Films* 332 (1998) 46.
- [13] R. Xu, M. Shen, S. Ge, Z. Gan, W. Cao, *Thin Solid Films* 406 (2002) 113.
- [14] C.S. Hsi, F.Y. Shiao, N.C. Wu, M.C. Wang, *Solid State Commun.* 125 (2003) 633.
- [15] D. Hu, M. Shen, W. Cao, *Microelectron. Eng.* 83 (2006) 553.
- [16] G. Koebernik, W. Haessler, R. Pantou, F. Weiss, *Thin Solid Films* 449 (2004) 80.
- [17] H. Tabata, H. Tanka, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1970.
- [18] A. Visinoui, R. Scholz, S. Chattopadhyay, M. Alexe, D. Hesse, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 6633.
- [19] J. Hiltunen, J. Lappalainen, J. Puustinen, V. Lantto, H.L. Tuller, *Opt. Express* 16 (11) (2008) 8219.
- [20] A. Ianculescu, M. Gartner, B. Despax, V. Bley, Th. Lebey, R. Gavrilă, M. Modreanu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 344.
- [21] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* 79 (23) (2001) 3767.
- [22] M.N. Kamalasanan, N. Deepak Kumar, S. Chandra, *J. Appl. Phys.* 76 (8) (1994) 4603.
- [23] Y.C. Liang, Y.C. Liang, *Scr. Mater.* 61 (2009) 117.
- [24] H.N. Tsai, Y.C. Liang, H.Y. Lee, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 65.
- [25] A.Y. Fasali, M. Maaza, E.G. Rohwer, D. Knoessen, C. Theron, A. Leitch, U. Buttner, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6226.
- [26] C.S. Hsi, F.Y. Shiao, N.C. Wu, M.C. Wang, *Solid State Commun.* 125 (2003) 633.
- [27] H.H. Huang, F.Y. Shiao, N.C. Wu, M.C. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3809.
- [28] K. Ruan, X. Chen, T. Liang, G. Wu, D. Bao, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 074101.
- [29] E. Bruno, M.P. De Santo, M. Castriota, S. Marino, G. Strangi, E. Cazzanelli, N. Scaramuzza, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 064103.
- [30] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1978.
- [31] R.S. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214.
- [32] J.C. Tauc, *Optical Properties of Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1972.
- [33] A. Dejneka, A. Churpita, Z. Hubicka, V. Trepakov, Z. Potucek, L. Jastrabik, G. Suchanek, G. Gerlach, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 4094.
- [34] H. Mertin, R. Esen, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 141.
- [35] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324.
- [36] J. Tauc, A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569.
- [37] J. Wang, J. Xiang, S. Duo, W. Li, M. Li, L. Bai, *J. Mater. Sci. Mater. Electr.* 20 (2009) 319.
- [38] H. Li, Y. Zhang, J. Wen, S. Yang, D. Mo, C.H. Cheng, Y. Xu, J.D. Mackenzie, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1180.
- [39] A. Onton, V. Marrello, G. Lucovsky, F.L. Galeener, *AIP Conf. Proc.* No. 31, AIP, New York, 1976.
- [40] M. Cardona, *Phys. Rev.* 140A (1965) 651.
- [41] K. Van Benthem, C. Elsasser, R.H. French, *J. Appl. Phys.* 90 (12) (2001) 6156.
- [42] K. Suzuki, K. Kijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (4A) (2005) 2081.
- [43] Y.N. Xu, W.Y. Ching, R.H. French, *Ferroelectrics* 111 (1990) 23.
- [44] V.A. Trepakov, Z. Potucek, M.V. Makarova, A. Dejneka, P. Sazama, L. Jastrabik, Z. Brykner, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 375303.
- [45] M. Wohlecke, V. Marrello, A. Onton, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 1748.
- [46] M. Cardona, *Phys. Rev.* 140 (1965) 651.
- [47] S.H. Wemple, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 2151.
- [48] T. Hubert, U. Beck, H. Kleinke, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996) 150.
- [49] W.F. Zhang, Y.B. Huang, M.S. Zhang, Z.G. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1003.

# Design of Low Cost Gas Sensor Based on SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Films

Satreerat K. Hodak<sup>1,4,\*</sup>, Thidarat Supasai<sup>1</sup>, Anurat Wisitsoraat<sup>2</sup>, and Jose H. Hodak<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

<sup>2</sup>Nanoelectronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Pathumthani, Thailand

<sup>3</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand

<sup>4</sup>Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

\*Correspondent: satreerat.h@chula.ac.th

Journal of Nanoscience and Nanotechnology: Impact factor 1.929

## บทคัดย่อ

We have prepared SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayer film on alumina substrates by a sol–gel technique and investigated their response for sensing ethanol vapor. The surface morphology of the films were characterized by atomic force microscope (AFM) showing that the grain size of the films increase up to 40 nm as the annealing temperature increased to 1000 °C. The ethanol sensors based on SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin films were fabricated by applying interdigitated gold electrodes by sputtering technique. The ethanol sensing characteristics of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin films were quantified by the change in resistance of the sensors when they were exposed to ethanol. The optimum operating temperature of these sensors was found to be 350 °C. In addition, the film annealed at 1000 °C exhibited p-type gas sensing behavior with the best sensitivity of 30–100 for low ethanol concentration in the range of 100–1000 ppm.

**Keywords:** Perovskites; Optical properties; Multilayers; Annealing; Sol–gel





## Design of Low Cost Gas Sensor Based on SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Films

Satreerat K. Hodak<sup>1,4,\*</sup>, Thidarat Supasai<sup>1</sup>, Anurat Wisitsoraat<sup>2</sup>, and Jose H. Hodak<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

<sup>2</sup>Nanoelectronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Pathumthani, Thailand

<sup>3</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand

<sup>4</sup>Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

We have prepared SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayer film on alumina substrates by a sol-gel technique and investigated their response for sensing ethanol vapor. The surface morphology of the films were characterized by atomic force microscope (AFM) showing that the grain size of the films increase up to 40 nm as the annealing temperature increased to 1000 °C. The ethanol sensors based on SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin films were fabricated by applying interdigitated gold electrodes by sputtering technique. The ethanol sensing characteristics of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> thin films were quantified by the change in resistance of the sensors when they were exposed to ethanol. The optimum operating temperature of these sensors was found to be 350 °C. In addition, the film annealed at 1000 °C exhibited *p*-type gas sensing behavior with the best sensitivity of 30–100 for low ethanol concentration in the range of 100–1000 ppm.

**Keywords:** SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>, Gas Sensor, Sol-Gel Method.

### 1. INTRODUCTION

In the past decades, researchers have placed increasing interest in gas sensor fabrication by various techniques to detect wider variety of gases. The metal oxide materials commonly studied in such sensors are TiO<sub>2</sub>,<sup>1</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>2</sup> and WO<sub>3</sub>.<sup>3</sup> Recently, semiconductor-based gas sensors made of the perovskite oxides (ABO<sub>3</sub>) received interest due to the feasibility of doping with different metals to tailor their particular sensitivity.<sup>4</sup> There are two cations (A and B) with different sizes in the perovskite structure that can be replaced by the various dopants. Furthermore, perovskite oxides are suitable for detecting gas in high temperature environment due to high melting temperature and high stability in microstructure and surface morphology. Many research groups have investigated barium titanate for the detection of CO and CO<sub>2</sub>,<sup>5</sup> and strontium titanate for the detection of O<sub>2</sub>,<sup>6</sup> but not much on solvent vapors such as ethanol, methanol and acetone. In this work, we report the ethanol sensing of amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin film and SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayer thin film prepared by a sol-gel method. The advantage of such sol-gel coating is that uniform films in large area can be readily produced. It is also

cost effective and industrially scalable. The gas sensing characteristics of the films with two distinctively different phase structures, amorphous and polycrystalline, were studied in terms of the sensitivity, the type of the sensors, and the optimum temperature to operate the sensors.

### 2. EXPERIMENTAL DETAILS

In this work, BaTiO<sub>3</sub> (BTO) and SrTiO<sub>3</sub> (STO) thin films were prepared on clean alumina substrates by sol-gel spin coating technique. Alumina is an electrical insulator material which is commonly used as a substrate for heating metal oxide gas sensor. It has several advantages among other types of commercial substrates such as low cost, availability and high thermal conductivity resulting in uniform temperature across the device. We dissolved barium acetate and strontium acetate in acetic acid in separate beakers. Then we added titanium butoxide and methanol as a stabilizer in BTO and STO precursors. This process was done near 60 °C with stirring on a hot plate. Then the solution was spincoated onto clean substrates at 2000 rpm for 45 seconds. After preheating at 120 °C for 20 min, the films were annealed at two different temperatures, 300 °C and 1000 °C. We observed that it is important to

\*Author to whom correspondence should be addressed.



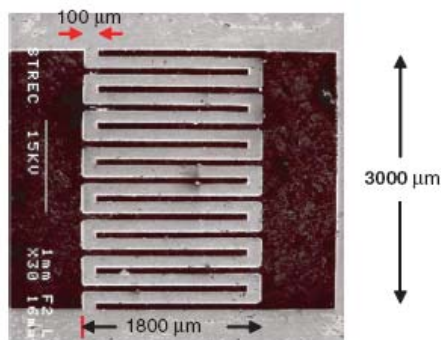


Fig. 1. Top view of scanning electron microscopy (SEM) image of the gas sensor.

deposit one layer at a time through this process to produce dense films. The obtained film deposited for four layers was about 400 nm. We focused on two films, pure STO/STO/STO/STO film annealed at 300 °C and STO/BTO/STO/BTO film annealed at 1000 °C. The gold/cromium (Au/Cr) interdigitated electrode was patterned on the film through an electroplated shadow mask with gap width about 100 microns using DC sputtering. Figure 1 shows a miniature sensor with the gap width of 100 microns, with the finger length of 14 mm and the overall size is 2 × 3 mm. The gas sensing characteristics of BTO and STO thin films were characterized with ethanol vapor (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) which is a reducing gas. To test the sensors, we fed purified air into the chamber to generate the base line and than the ethanol vapor with the desired concentrations was introduced for 5 min through mass flow controller. Ethanol vapor was generated by passing nitrogen gas through 99.99% ethanol. The sensors were heated to different temperatures and the resistances of sensor in the presence of air and in ethanol vapor were recorded. The crystal structure of the resulting films were characterized by X-ray diffraction (XRD: Model D8 Bruker diffractometer) using the wavelength of CuKα1 (1.5406 Å). The surface morphology of the films was examined by atomic force microscopy (AFM: Model Veeco Nanoscope V).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the X-ray diffraction pattern of the STO/BTO multilayer film prepared at 1000 °C on alumina substrate. This film exhibited a polycrystalline structure. There were no STO characteristic diffraction peaks for the STO film annealed at 300 °C. There are no big grains developed for the film annealed at low temperature as seen from AFM images (data not shown). The film annealed at 1000 °C exhibited large grain with the size of 40 nm due to the increasing of atom mobility at higher temperature. The time responses of two sensors toward ethanol vapor at 100–1000 ppm concentrations are shown in Figure 3.

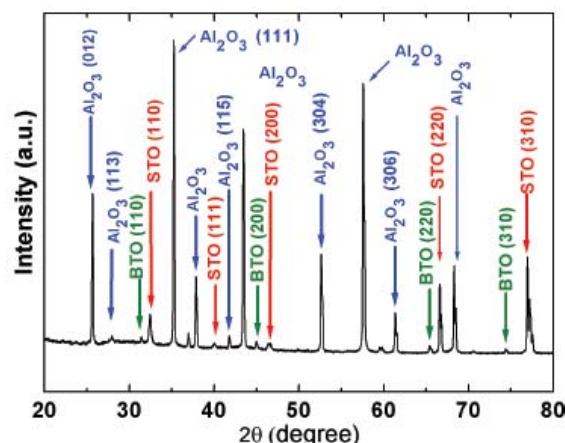


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayer thin film on alumina substrate.

Figures 3(a) and (b) show the response of amorphous STO film and the polycrystalline STO/BTO multilayer film, respectively. The response time of the polycrystalline film is quicker than that of the amorphous film while the

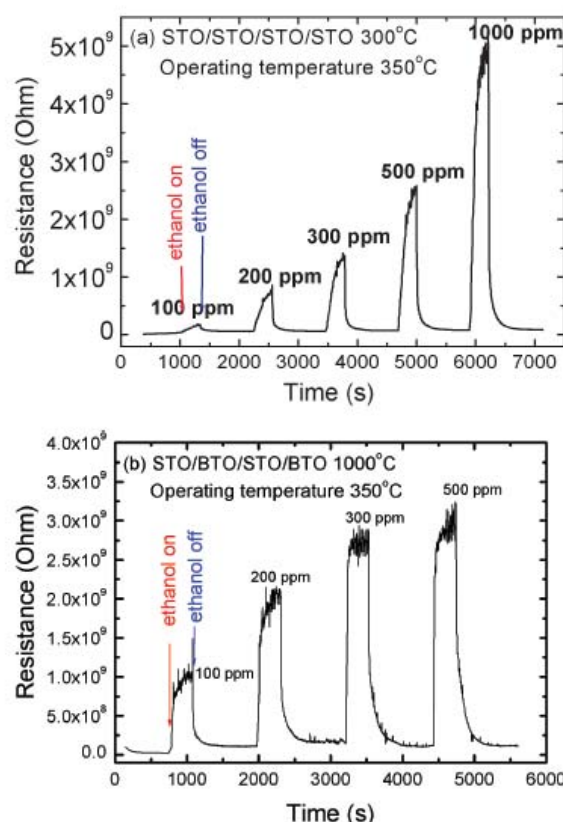


Fig. 3. Time response to ethanol vapor at 350 °C of (a) SrTiO<sub>3</sub> film annealed at 300 °C and (b) SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayer thin film annealed at 1000 °C on alumina substrate.



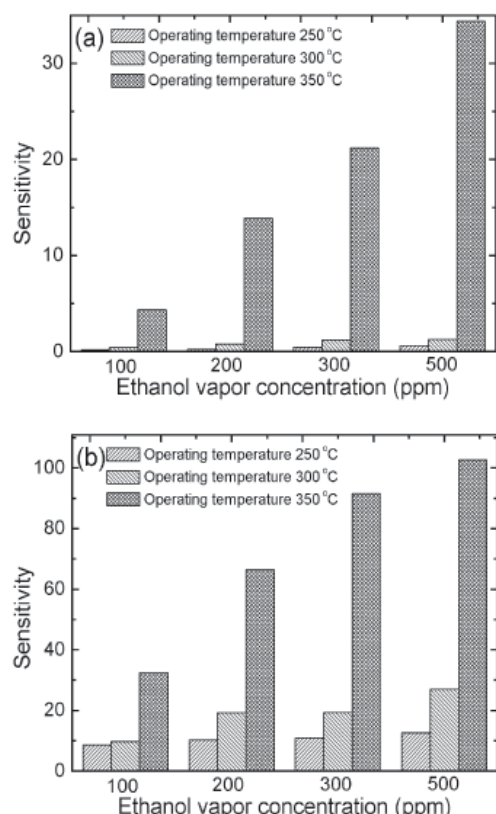


Fig. 4. Sensitivity to ethanol vapor at 100–500 ppm concentrations (a) SrTiO<sub>3</sub> film annealed at 300 °C and (b) SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multilayer thin film annealed at 1000 °C on alumina substrate.

recovery time is quite comparable. The film sensing properties are based on reactions between the film surface and gases. Many possible reactions can occur on the surface depending on the gas used and the type of semiconductor sensor. Ethanol vapor is a reducing gas in which acts as electron donors. For a *p*-type semiconductors, the oxidation of ethanol at the surface transfer electrons to the film surface and the resistance of the film increases with ethanol concentrations in the gas. Our results are consistent with a *p*-type active film. Normally, the gas sensitivity is defined as the ratio of the changes of resistance after the sensor exposed to gas and the resistance of the sensor in the presence of air.

$$\text{gas sensitivity} = \frac{|R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}|}{R_{\text{air}}} \quad (1)$$

To determine the optimum operating temperature of the sensor, we plotted the sensitivity as a function of ethanol

vapor concentrations at 250 °C, 300 °C and 350 °C, respectively (see Fig. 4). Notice that the optimum temperature of both films was found to be the same, at 350 °C regardless of their crystallinity. This can be explained that the ethanol vapor give electrons to the film surface the most at a certain temperature. The abrupt increase in the sensitivity at 350 °C of the film annealed at 1000 °C, which is higher than that of the film annealed at 300 °C, was observed. The sensitivity of crystalline film annealed at 1000 °C is 2–3 times larger than that of amorphous film annealed at 300 °C. It is possible that the surface area of polycrystalline film which was larger than that of the amorphous film increase the area of reaction. The film annealed at 1000 °C exhibited *p*-type gas sensing behavior with the best sensitivity of 30–100 for low ethanol concentration in the range of 100–1000 ppm. The sensitivity to ethanol vapor of SnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> reported by Wisitsoraat et al. was less than 10.<sup>1</sup> The best sensitivity for these perovskite films are higher than those obtained from other metal oxides.

#### 4. CONCLUSIONS

In conclusion, we have developed a *p*-type gas-sensitive material using BTO and STO thin films prepared by a sol gel method. The sensitivity of crystalline film annealed at 1000 °C is larger than that of amorphous film annealed at 300 °C. The obtained sensitivity to low ethanol concentration of the crystalline film is about ~30–100 which is quite competitive to other sensors based on other metal oxides. The optimum operating temperature of both films is the same at 350 °C.

**Acknowledgments:** The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), the Thailand Toray Science Foundation (TTSF), and Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) scholarship for financial support. Also, this work was supported by Research Funds from the Faculty of Science, Chulalongkorn University and Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project.

#### References and Notes

1. A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, V. Patthanasettakul, T. Lomas, and P. Chindaudom, *Science and Technology of Advance Materials* 6, 261 (2005).
2. A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski, *Thin Solid Films* 517, 2775 (2009).
3. L. Chen and S. C. Tsang, *Sens. Actuator B* 89, 68 (2003).
4. J. W. Fergus, *Sens. Actuator B* 123, 1169 (2007).
5. J. Herran, G. G. Mandayo, and E. Castano, *Thin Solid Film* (2009).
6. Y. Hu, O. K. Tan, W. Cao, and W. Zhu, *Ceram. Int.* 30, 1819 (2004).

Received: 4 September 2009. Accepted: 30 October 2009.

## บทความที่ 3

# Influence of Gamma Irradiation on the Refractive Index of Fe-doped Barium Titanate Thin Films

O. Kongwut<sup>1</sup>, A. Kornduangkeaw<sup>2</sup>, N. Jangsawang<sup>2</sup> and S.K. Hodak<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

<sup>2</sup> Thailand Institute of Nuclear Technology (TINT), Bangkok, 10900, Thailand

<sup>3</sup> Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

\*Correspondent: satreerat.h@chula.ac.th

Thin Solid Films: Impact factor 1.884

## บทคัดย่อ

Polycrystalline Fe-doped barium titanate (Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>) thin films were grown by thermal decomposition of the precursors deposited from a sol-gel system onto quartz substrates. The changes in the transmittance spectra induced by gamma irradiation on the Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films were quantified. The values for the optical energy band gap were in the range of 3.42 - 3.95 eV depending on the annealing time. The refractive index of the film, as measured in the 350 - 750 nm wavelength range was in the 2.17 - 1.88 range for the as prepared film, and this increased to 2.34 - 1.95 after gamma irradiation at 15 kGy. The extinction coefficient of the film was in the order of 10<sup>-2</sup> and increased after gamma irradiation. We obtained tuneable complex refractive index of the films by exposure to various gamma rays doses.

**Keywords:** Gamma Irradiation; Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>; Sol-Gel Method; Refractive Index

**Status:** Accepted manuscript to publish in Thin Solid Films (Accepted April 29, 2010)



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

# Influence of gamma irradiation on the refractive index of Fe-doped barium titanate thin films

O. Kongwut<sup>a</sup>, A. Kornduangkeaw<sup>b</sup>, N. Jangsawang<sup>b</sup>, S.K. Hodak<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

<sup>b</sup> Thailand Institute of Nuclear Technology (TINT), Bangkok, 10900, Thailand

<sup>c</sup> Center of Innovative Nanotechnology, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

## ARTICLE INFO

Available online xxxx

### Keywords:

Gamma irradiation  
Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>  
Sol-gel method  
Refractive index

## ABSTRACT

Polycrystalline Fe-doped barium titanate (Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>) thin films were grown by thermal decomposition of the precursors deposited from a sol-gel system onto quartz substrates. The changes in the transmittance spectra induced by gamma irradiation on the Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films were quantified. The values for the optical energy band gap were in the range of 3.42–3.95 eV depending on the annealing time. The refractive index of the film, as measured in the 350–750 nm wavelength range was in the 2.17–1.88 range for the as prepared film, and this increased to 2.34–1.95 after gamma irradiation at 15 kGy. The extinction coefficient of the film was in the order of 10<sup>−2</sup> and increased after gamma irradiation. We obtained tuneable complex refractive index of the films by exposure to various gamma rays doses.

© 2010 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

Recently, the effects of the inclusion of different transition metals on the structural, optical, electrical and magnetic properties of perovskite (ABO<sub>3</sub>) thin films have been investigated. Various types of dopants and cations of different sizes can be accommodated in the ABO<sub>3</sub> sites [1–4]. Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) is a ferroelectric material with a perovskite structure (Ba<sup>2+</sup> as A and Ti<sup>4+</sup> as B) that has gained much interest due to its many potential applications, such as high dielectric constant capacitors, dynamic random access memories, and piezoelectric and optical wave guide devices [5–7]. In addition, doping Fe ions into the BaTiO<sub>3</sub> lattice leads to the acquisition of both ferromagnetic and ferroelectric properties [8]. The ferromagnetism of Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics was reported to be dependent upon the annealing atmosphere and Fe-doping concentration, with the substitution by Fe<sup>3+</sup> occurring in Ti sites being confirmed by Mossbauer measurements [9,10]. Herner et al. showed that doping barium strontium titanate (BaSrTiO<sub>3</sub>) with Fe could reduce the loss tangent [11], by means of improving the dielectric properties compared to pure BaSrTiO<sub>3</sub>. Another way to change the fundamental properties of these materials is by exposure to high energy electromagnetic radiation or high energy particles, such as X-rays, gamma rays, electron or neutron bombardment. The retained polarization, dielectric constant and coercive field of lead titanate films decreased upon increasing gamma irradiation doses, but the material was less sensitive to neutron irradiation [12]. Recently, Arshak et al. observed that the energy gap of a bismuth germanate film decreased

from 1.95 eV to 1.76 eV after exposure to gamma irradiation with a 0.228 mGy of gamma irradiation [13]. Fasasi et al. have reported the use of high dose gamma irradiation to study the thermoluminescence glow curve characteristic of BaTiO<sub>3</sub> ceramics and the dose dependence on the glow curve [14]. These radiation imparted changes in BaTiO<sub>3</sub> are extremely useful for the effective design of modern radiation dosimeters.

In this work, the effect of gamma ray irradiation on the optical properties of Fe-doped and undoped BaTiO<sub>3</sub> thin films was investigated. The changes in transmittance spectra induced by gamma irradiation, and the corresponding changes in the film refractive index and extinction coefficient, were measured as a function of the gamma irradiation dose.

## 2. Experimental details

BaTiO<sub>3</sub> and Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films were deposited on quartz substrates by a sol-gel method. The Fe-doping process was done by dissolving iron (II) sulphate (FeSO<sub>4</sub>) in a mixture of barium acetate (Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) and acetic acid. Then, pure titanium n-butoxide and methanol were added to the solution. The precursor solution was dropped onto the clean quartz substrate with a spinning speed of 1500 rpm to provide the first layer of the film. The film was preheated at 120 °C for 20 min before annealing in an atmosphere of air at 800 °C for 60 min in order to form the crystalline structure. This process was repeated until the desired thickness was obtained. Different film thicknesses can be obtained by varying the number of deposition cycles. A <sup>60</sup>Co gamma radiation source with an activity of 10 kCi (Gammacel 220 Excell) was used to irradiate the BaTiO<sub>3</sub> and Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films. The radiation doses were varied via the exposure time up to 15 kGy at a rate of 10 kGy/h. The optical transmittance

\* Corresponding author. Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.  
E-mail address: [satreerath@chula.ac.th](mailto:satreerath@chula.ac.th) (S.K. Hodak).



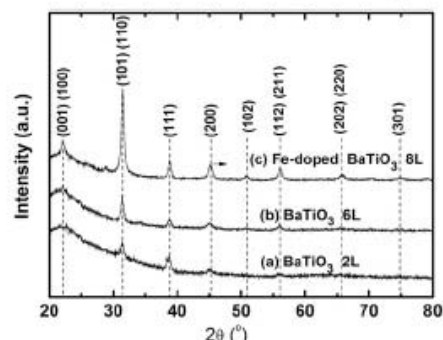


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{BaTiO}_3$  film with 2 layers (b)  $\text{BaTiO}_3$  film with 6 layers (c) Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  film with 8 layers.

spectra of the films were measured using a Perkin-Elmer Lambda 750 UV–Vis–NIR spectrophotometer. The refractive index and the extinction coefficient of the films before and after gamma irradiation as a function of the gamma dose were extracted from the transmittance spectra using the envelope method [15]. The band gap was also calculated from the transmittance spectra using the Tauc relation [16].

The compositions of the films were obtained using a wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDX) equipped with an electron probe microscopical spectrometer (EPMS: JEOL model JXA-8100). The oxidation state of Fe in the Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  films was examined by X-ray absorption spectroscopy near the edge structure (XANES) using a synchrotron source. The X-ray diffraction (XRD: Bruker model D8-Discover) patterns of  $\text{BaTiO}_3$  and Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  films were recorded to determine their crystal structures. The surface morphology of the films was observed using a Veeco Nanoscope IV atomic force microscopy (AFM).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural properties

The substitution site for the dopant cation depends more strongly on its concentration and on the Ba/Ti molar ratio than on its size [17]. The ionic radius of  $\text{Fe}^{3+}$  (0.64 Å) is comparable with the ionic radius of  $\text{Ti}^{4+}$  (0.68 Å) but is significantly different from that of  $\text{Ba}^{2+}$  (1.34 Å) [4]. However, the WDX shows signals that are consistent with  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  with the Fe doping occurring by substitution of Ba sites in  $\text{BaTiO}_3$  yielding a Ba/Ti ratio slightly smaller than 1. The oxidation state determined from the energy of the X-ray absorption edge (7130.5 eV) corresponds to  $\text{Fe}^{3+}$ . In our case the  $\text{Fe}^{3+}$  dopant acts

as a donor when it substitutes the  $\text{Ba}^{2+}$  site. A similar result for this substitution was found in the work of Battisha et al. [1].

The crystallinity of the films was investigated using X-ray diffraction. Fig. 1 shows the XRD patterns of undoped  $\text{BaTiO}_3$  with two (220 nm) and six (375 nm) layers as well as that for Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  films with eight layers (520 nm), derived from a sol-gel method. We denoted each film by the material formula followed by the number of layers (L). The tetragonal phase of  $\text{BaTiO}_3$  was identified in our films and it is indicated in Fig. 1 by the peaks with the indices of its crystallographic planes. The diffraction peaks are sharper and more intense as the films grow thicker through the deposition of more layers. The peak positions slightly shifted to higher diffraction angles after doping Fe in the film indicating that the lattice constants slightly decreased. This could be attributed to the substitution of ions with smaller size ( $\text{Fe}^{3+}$ ) to ions with bigger size ( $\text{Ba}^{2+}$ ). These results are consistent with the work of other groups [4,18].

The surface morphology of  $\text{BaTiO}_3$  and Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  films was investigated by atomic force microscopy (AFM), where the estimated average grain size of the  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  8 L film at 40 nm is smaller than the 54 nm grain size for the 6 L film as seen in Fig. 2. Devan et al. observed similar results with a decrease in grain size with doping concentrations [18]. Indeed, many research groups have reported that increasing the dopant concentration could reduce the grain size due to competition between different phase structures in the materials [24,19,20].

#### 3.2. Optical properties

Fig. 3 shows the optical transmission spectra in the 300–1200 nm wavelength range of the undoped  $\text{BaTiO}_3$  and Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  films of comparable thickness (ca. 220 nm) before and after gamma irradiation at 15 kGy. The oscillation in the transmission curve is due to interference between light reflecting from the film surface and from the film-substrate interface. The depth of modulation indicates good homogeneity of the films across the light beam (ca. 1 cm in diameter). The transmittance of both undoped and Fe-doped films was reduced after the irradiation, and a brownish tint could be seen by the naked eye in the irradiated films. However, our results revealed that gamma irradiation causes a more marked change on the transmittance of the Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  film than to the undoped film. For comparison, following gamma irradiation at 15 kGy, the transmittance decreased by ~4% in the undoped  $\text{BaTiO}_3$  film but by ~11% for the  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  film. It seems that the trapping process in the films after irradiation occurs more readily in the doped films, presumably because they have more defects than in undoped films. There are two types of defects in barium titanate; the type that preserves the stoichiometry (Schottky) and the type that changes the stoichiometry that occurs at the dopant substituted cells. Oxygen vacancy defects are commonly found in

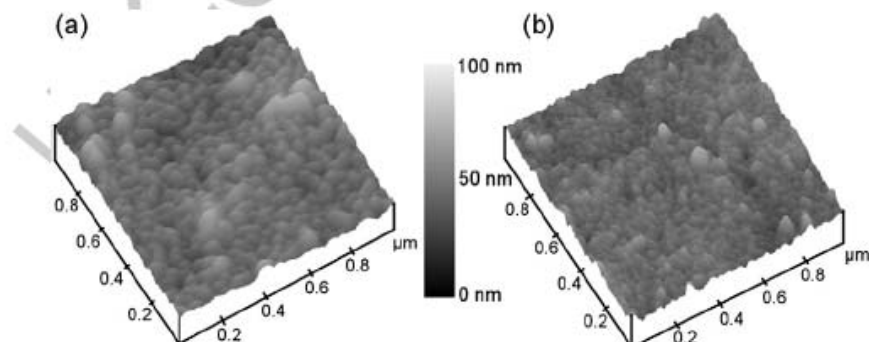


Fig. 2. Atomic force microscopy images ( $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ ) of the films comprised of (a)  $\text{BaTiO}_3$  with 6 layers (b) Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  with 8 layers.

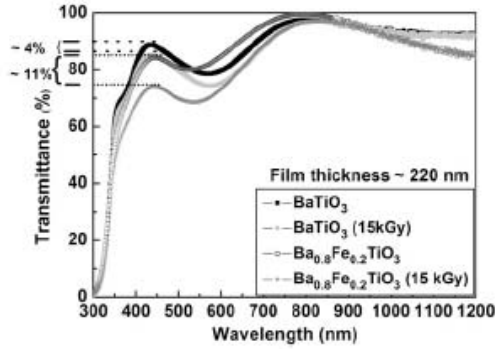
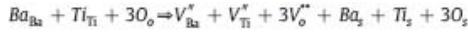


Fig. 3. The transmission spectra of BaTiO<sub>3</sub> and Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> thin films before and after gamma irradiation at a dose of 15 kGy.

BaTiO<sub>3</sub> due to an insufficient oxygen supply during the film processing [21]. Intrinsic Schottky defects in BaTiO<sub>3</sub> are believed to form according to the following process: [14].



Where Ba<sub>Ba</sub>, Ti<sub>Ti</sub>, 3O<sub>o</sub> are occupied Ba<sub>Ba</sub>, Ti<sub>Ti</sub> and O sites, respectively, V<sub>Ba</sub><sup>•</sup>, V<sub>Ti</sub><sup>•</sup> and 3V<sub>o</sub><sup>••</sup> are vacancies of Ba, Ti and O atoms, respectively, and Ba<sub>s</sub>, Ti<sub>s</sub> and 3O<sub>s</sub> are the Schottky defects, respectively. Upon irradiation there are a number of phenomena that can give rise to trap sites in BaTiO<sub>3</sub>. For example, a negative ion could be removed and this ion vacancy can subsequently trap an electron which constitutes the so-called F-center [14]. Another pathway is the self-trapping of holes [22]. Fig. 4(a) shows the optical transmission spectra of Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> films with four and six layers (denoted by Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> 4L and Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> 6L, respectively) in the 300–1200 nm wavelength range and Fig. 4(b) shows the same trend for the Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> film with eight layers (denoted by Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> 8L). As expected, the thicker film shows deeper oscillations in the transmission spectrum than the thinner film. The transmittance also decreased with the increasing gamma radiation doses. The doses used in this study were 1, 5, 10 and 15 kGy, respectively. We observed that the transmittance of the films did not change any further for gamma radiation doses higher than ca. 10 kGy. The absorption edge shifted to a lower energy as the films got thicker (Fig. 4(b)), because the films with a larger number of layers accumulated longer heating times (800 °C for 60 min for each layer) causing the growth of bigger grains. However, there was little variation in the absorption edge between the Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> 4 L film annealed for 4 h and Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> 8 L film annealed for 8 h. The film thickness of Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> ranging from four to eight layers was calculated via the envelope method derived by Swanepoel [23] and was approximately 220 nm (4 L), 375 nm (6 L) and 520 nm (8 L). From the transmittance spectra, the energy for the direct gap could be calculated by using the Eq. (1)

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Where  $\alpha$  is the absorption coefficient calculated by  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$ ,  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the energy gap and  $B$  is a constant [16]. Fig. 5 shows a plot between  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  (eV) of the Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films with 4, 6 and 8 layers of thin films. The resulting energy band gaps were 3.42 eV, 3.69 eV and 3.95 eV for Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> with 8, 6 and 4 layers, respectively. For comparison, the energy band gap value of pure BaTiO<sub>3</sub> powder, BaTiO<sub>3</sub> single crystal, and BaTiO<sub>3</sub> thin films are 3.92 eV [24], 3.6 eV [25] and 3.72–3.77 eV [26], respectively. The particle size in these films increases as the annealing cycle increases [27]. The corresponding reduction in band gap energy with increasing

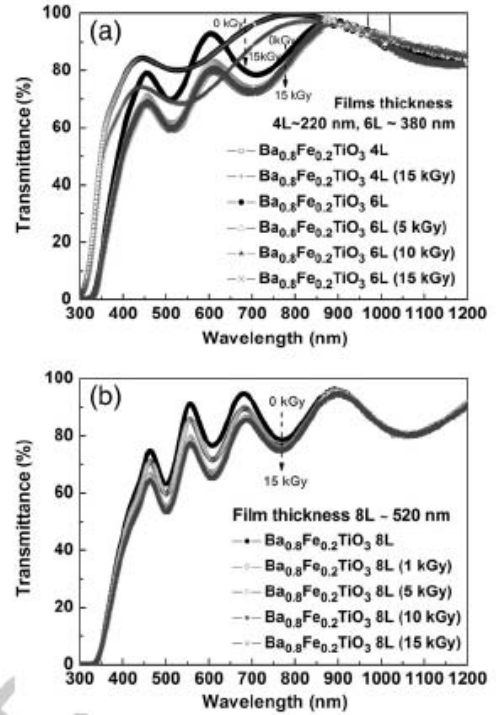


Fig. 4. The transmission spectra of (a) Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> films with 4 and 6 layers and (b) Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> films with 8 layers, after exposure to different gamma radiation doses.

particle size can be explained by quantum confinement [28]. The refractive index can be obtained using an envelope method;

$$n(\lambda) = \left[ N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

where  $N = \left( \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) + 2n_s^2 \left( \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}} \right)$ ,  $n_s$  is the refractive index of the substrate,  $T_{\max}$  and  $T_{\min}$  are the maximum and minimum transmittances. The extinction coefficient can be obtained from

$$k = \frac{2\alpha}{4\pi} \quad (3)$$

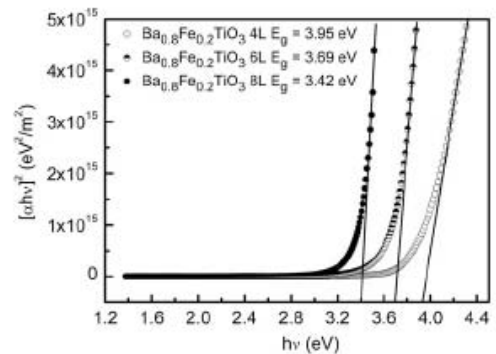


Fig. 5. Plot between  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  (eV) of Ba<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> thin films with 4, 6 and 8 layers.



where  $\alpha$  is the absorption coefficient ( $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(n-1)(n_2-n)}{(n+1)(n_2+n)}$ ) and  $d$  is the film thickness.

Analysis of the variation of the dispersion curves of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  films after different (0–15 kGy) gamma irradiation doses reveal that the refractive index and the extinction coefficient increase with the wavelength rising more rapidly toward short wavelengths and following a typical dispersion curve shape (Fig. 6). When measured in the 350–750 nm wavelength range, the refractive index for the  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  4 L increased from the 2.17–1.88 range to the 2.34–1.95 range upon the gamma irradiation at a dose of 15 kGy, with a corresponding increase in the extinction coefficient (Fig. 6(a) and (b)). The

value of the extinction coefficient for this film prior to gamma irradiation was in the order of  $10^{-2}$  and this increased after the irradiation with higher doses, indicating that higher optical losses result directly from the irradiation. With thicker films, the refractive index is also increased due to the increased film density and better crystallinity. The extinction coefficient follows an approximately linear function of the wavelength. The dispersion curves near the electronic band transition were significantly altered by the gamma irradiation. One of the main results of these experiments is that the complex refractive index of the films can be tuned by exposure to various gamma rays doses. These observed phenomena could be useful for the development of gamma irradiation dosimeters based on simple optical detection properties.

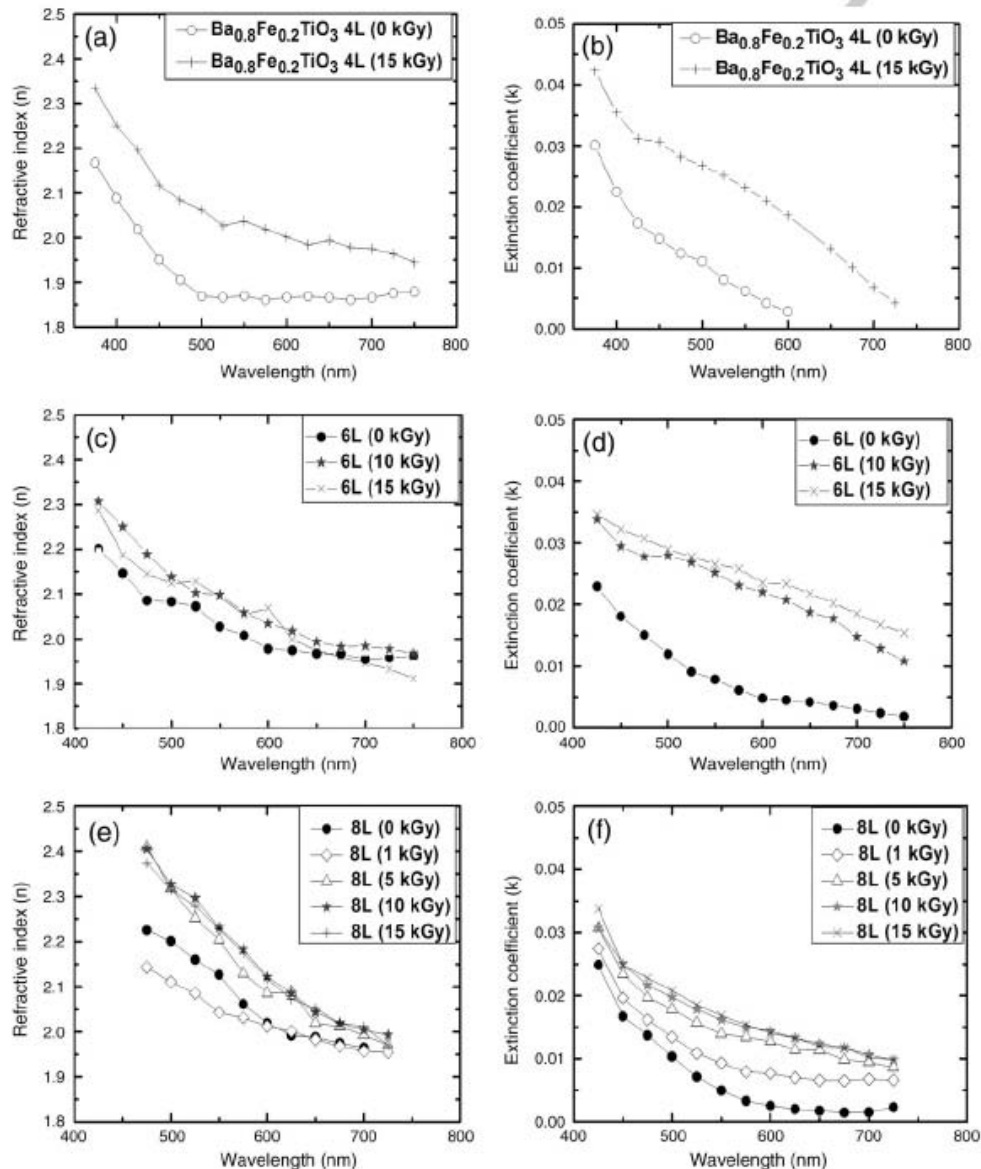


Fig. 6. (a,c,e) The refractive index of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  thin films with 4, 6 and 8 layers, respectively and (b,d,f) the extinction coefficient of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  thin films with 4, 6 and 8 layers, respectively.

Please cite this article as: O. Kongwut, et al., Thin Solid Films (2010), doi:10.1016/j.tsf.2010.05.023

#### 4. Conclusions

Gamma irradiation effects were found to be more pronounced for the iron doped films ( $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$ ) than for the undoped  $\text{BaTiO}_3$ . The transmittance of the films in the UV–visible range decreased after gamma irradiation with doses in the 1–15 kGy range. The refractive index and the extinction coefficient of the films were increased by exposure to higher gamma ray doses. These changes are due to the formation of color centers and the concomitant change in the complex refractive index for the irradiated the  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  films.

#### Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), the Thailand Toray Science Foundation (TTSF), National Research Council of Thailand (NRCT) and a Graduate Thesis Grant. Also, this work was supported by Research Funds from the Faculty of Science, Chulalongkorn University (A1B1), the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK2555) under the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture, and Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project.

#### References

- [1] I.K. Battisha, A.B.A. Hamad, R.M. Mahani, *Phys. B* 404 (2009) 2274.
- [2] E. Brzozowski, M.S. Castro, *J. Mater. Process. Technol.* 168 (2005) 464.
- [3] K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Kumagai, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6527.
- [4] Y. Ye, T.L. Guo, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2761.
- [5] S. Ke, H. Huang, H. Fan, H.L.W. Chan, L.M. Zhou, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1632.
- [6] F. Zimmermann, M. Voigts, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1729.
- [7] A. Kumar, S.G. Manavalan, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 406.
- [8] T.K. Kundu, A. Jana, P. Barik, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 501.
- [9] F. Lin, D. Jiang, X. Ma, W. Shi, *Phys. B* 403 (2008) 2525.
- [10] F. Lin, D. Jiang, X. Ma, W. Shi, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2008) 691.
- [11] S.B. Herner, F.A. Selmi, V.V. Varadan, V.K. Varadan, *Mater. Lett.* 15 (1993) 317.
- [12] J. Gao, L. Zheng, Z. Song, C. Lin, D. Zhu, *Mater. Lett.* 42 (2000) 345.
- [13] K. Arshak, O. Korostynska, J. Harris, D. Morris, A. Arshak, E. Jafer, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1493.
- [14] A.Y. Fasasi, F.A. Balogun, M.K. Fasasi, P.O. Ogunleye, C.E. Mokobia, E.P. Inyang, *Sens. Actuators A* 135 (2007) 598.
- [15] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilcan, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 1410.
- [16] J. Tauc, A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569.
- [17] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1997.
- [18] R.S. Devan, Y.R. Ma, B.K. Chougule, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 263.
- [19] Y.C. Huang, W.H. Tuan, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 320.
- [20] S.Y. Lee, B.S. Chiou, H.H. Lu, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 55.
- [21] K. Shimoyama, K. Kubo, T. Maeda, K. Yamabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 463.
- [22] A. Stashans, H. Pinto, *Radiat. Meas.* 33 (2001) 553.
- [23] R.S. Swanepoel, *J. Phys. E Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214.
- [24] A. Mansingh, C.V.R. Vasanta, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 1104.
- [25] A. Onton, V. Marella, G. Lucovsky, F.L. Galeener (Eds.), *AIP Conf. Proc. No. 31*, AIP, New York, 1976.
- [26] H.X. Zhang, C.H. Kam, Y. Zhou, X.Q. Han, Y.L. Lam, Y.C. Chan, K. Pita, *Mater. Chem. Phys.* 63 (2000) 174.
- [27] X.M. Lu, J.S. Zhu, W.Y. Zhang, G.Q. Ma, Y.N. Wang, *Thin Solid Films* 274 (1996) 165.
- [28] L. Burs, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555.