



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ สมบัติไดอิเดคทริกและความไวต่อแก๊ส  
ของฟิล์มบางเพอรอฟส์ไกต์ออกไซด์

โดย พศ. ดร.สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โภศดัค และคณะ

พฤษภาคม 2553

สัญญาเลขที่ MRG5180363

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### โครงการ สมบัติไดอิเลคทริกและความไวต่อแก๊ส ของฟิล์มบางเพอรอฟล์ไกต์ออกไซด์

#### คณะผู้วิจัย

คณะผู้วิจัย	สังกัด
1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โอดัค	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ดร. โอดี้ เอคเตอร์ โอดัค (Mentor)	มหาวิทยาลัยมหิดล
3. ดร. อนุรัตน์ วิศิษฐ์สรอรรถ	NECTEC
4. นางสาวธิดารัตน์ ถุภาษัย	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. นางสาวอรณิชา คงวุฒิ	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. ดร. สมศักดิ์ แดงตีบ	มหาวิทยาลัยมหิดล
7. นายอารีรัตน์ คงดวงแก้ว	ศูนย์จายรังสีอัลูมิ늄

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกอ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## สารบัญ

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

## สมบัติไดอิเลคทริกและความไวต่อแก๊ส ของฟิล์มบางเพอร์อฟสไกค์ต์ออกไซด์

สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว ไอยดัค ไอยเช่ เอคเตอร์ ไอยดัค อนุรัตน์ วิศิษฐ์สารบรรณ ธิดารัตน์ สุภาสัย  
อรณิชา คงวุฒิ สมศักดิ์ แดงติบ และอาริรัตน์ กอนดวงแก้ว

### บทคัดย่อ

ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแบบเริ่ม ไไทเทเนต ( $BaTiO_3$ :BTO) และสตอรอนเทียม ไไทเทเนต ( $SrTiO_3$ :STO) ลับชั้นบนกระจกที่เคลือบด้วยฟิล์มบางอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin Oxide: ITO) ด้วยกระบวนการโซล-เจลแบบสปีน และอบที่อุณหภูมิระหว่าง  $300-650\text{ }^{\circ}\text{C}$  นอกจากนี้ได้วัดสมบัติทางแสงของฟิล์มได้ทดสอบด้วยเทคนิค UV-Vis พบว่าการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นประมาณ 85% ค่าช่องว่างแอบพลังงาน (Energy gap) ของฟิล์มสามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วง  $3.64-4.19\text{ eV}$  โดยการอบที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ค่าช่องว่างแอบพลังงานจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเข้าสู่ค่าของผลึกเดียวเมื่ออบที่อุณหภูมิการอบมากกว่า  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  ฟิล์มที่อบที่  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีดัชนีหักเหของฟิล์มเท่ากับ  $2.09-1.91$  ในช่วงความยาวคลื่น  $450-750\text{ }{\text{นาโนเมตร}}$  ผลของ X-ray diffraction (XRD) พบว่าฟิล์มจะมีโครงสร้างเป็นผลึกเมื่อบอบที่อุณหภูมิตั้งแต่  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป ในขณะที่ฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้จะมีเฟสอัมอร์ฟัส (amorphous) ผู้วิจัยได้ปัลก์ฟิล์มบาง  $SrTiO_3/BaTiO_3$  ลงบนแผ่นรองรับอุ่มนิ่มและอบที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากนั้นเคลือบอิเล็กโทรดแบบโคลพานาร์ด้วยทองผ่านหน้ากากโดยเทคนิคสปัตเตอร์ริง หลักการทำงานของเซนเซอร์ตรวจจับไออกทานอล ความไวต่อการตอบสนองของไออกทานอลของเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่ามากกว่าเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิ  $2-3$  เท่า ฟิล์มอบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ประพุตตัวเป็นชนิด p มีความไวต่อการตอบสนองของไออกทานอลในช่วงความเข้มข้น  $10-1000\text{ ppm}$  เท่ากับ  $30-100$  นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปของฟิล์มแบบเริ่ม ไไทเทเนต โดยเหล็กเมื่อมีการฉายรังสีแกมมา ค่าช่องว่างแอบพลังงานของฟิล์มนี้อยู่ในช่วง  $3.42-3.95\text{ eV}$  ขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการอบ ในช่วงความยาวคลื่น  $350-750\text{ nm}$  ดัชนีหักเหของฟิล์มนี้เท่ากับ  $2.17-1.88$  และเพิ่มขึ้นเป็น  $2.34-1.95$  เมื่อฉายรังสีแกมมาด้วยโดส  $15\text{ kGy}$  ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนอยู่ในช่วง  $10^{-2}$  และหลังจากการฉายรังสีแกมมา ผู้วิจัยสามารถควบคุมค่าเชิงช้อนดัชนีหักเหของฟิล์มโดยการฉายรังสีแกมมาด้วยโดสขนาดแตกต่างกัน

คำสำคัญ (ไทย) ฟิล์มบางแบบเริ่ม ไไทเทเนตและสตอรอนเทียม ไไทเทเนต, ฟิล์มบางแบบเริ่ม ไไทเทเนต โดยเหล็ก, สมบัติทางแสง, เซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส

## Dielectric properties and gas sensing properties of perovskite 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) สมบัติไดอิเลคทริกและความไวต่อแก๊สของฟิล์มบางเพอร์อฟส์ไกต์ออกไซด์

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

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขอรหัสพท โทรสาร และ e-mail

ชื่อ...นาง...สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โอดัค ... 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 ...การวิจัยพื้นฐานเพื่อสร้างองค์ความรู้ด้านฟิสิกส์ไดอิเลคทริก

5. ระยะเวลาดำเนินงาน ...2...ปี.....

6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วนเพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่นที่ใดบ้าง

ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น

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

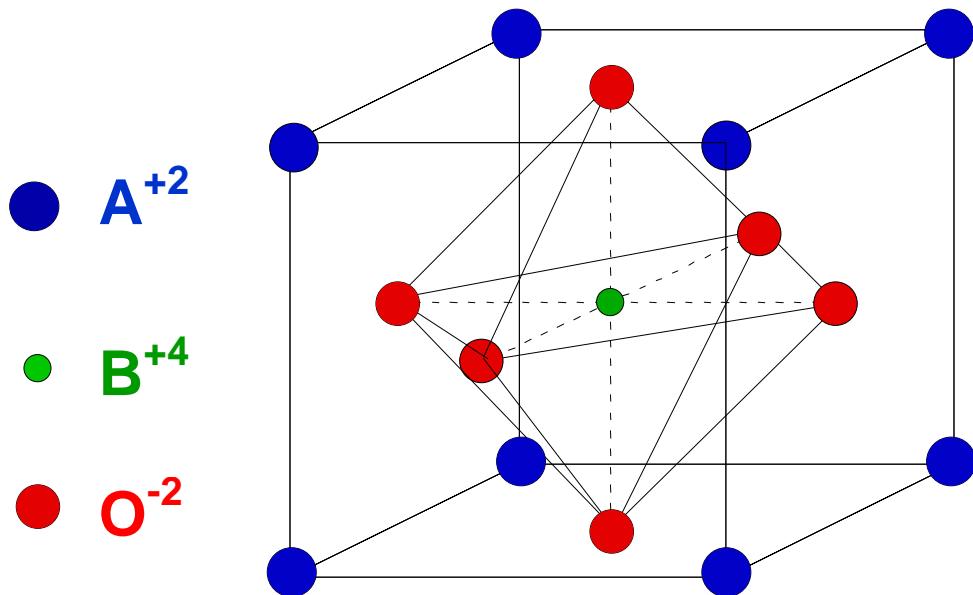
ชื่อโครงการที่เสนอ ... Microstructure of dielectric thin films prepared by a sol-gel method on different types of substrate and their applications.....

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

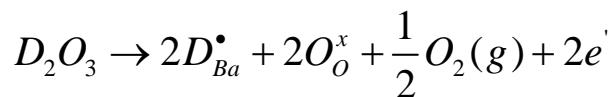
มีบางส่วนที่เหมือนกับเรื่องที่เสนอ...สถานภาพปัจจุบัน ปิดโครงการเรียบร้อยแล้ว.....

## 7. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

ความเจริญก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเปรียบเสมือนดาบสองคม ด้านดีก็คือทำให้มนุษย์ มีเครื่องอำนวยความสะดวกมากมายเพื่อสนองความต้องการของตัวเอง ทำให้ชีวิตสะดวกสบายมากขึ้น ส่วนด้านลบก็คือ ถ้ามีการบริโภคใช้กันอย่างไม่ถูกต้องหรือไม่มีการควบคุมปริมาณการบริโภคก็จะทำลายโลก ทางอ้อม ยกตัวอย่าง สภาพโลกร้อนที่เกิดจากการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาย่างต่อเนื่อง จากโรงงานอุตสาหกรรม เครื่องจักรกล และ พาหนะที่มีน้ำหนักสร้างขึ้น หรือสภาวะน้ำเสียในแม่น้ำลำคลอง ดังนั้นเราควรจะหันมาใช้ใจและป้องกันปัญหาเหล่านี้ก่อนที่จะสายเกินแก้ วิธีการที่ใช้กันอยู่ทั่วไปในการตรวจจับปริมาณแก๊ส ยกตัวอย่างเช่น ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อควบคุมมลภาวะทางอากาศ หรือปริมาณออกซิเจนในระบบบำบัดน้ำเสียเพื่อให้ปริมาณออกซิเจนในน้ำอยู่ในค่าที่ปลอดภัยต่อการ บริโภค ก็คือใช้แก๊สเซนเซอร์ ปัจจุบันแก๊สเซนเซอร์ที่ใช้กันอยู่ในประเทศไทย ยังมีการนำเข้าเป็นส่วน ใหญ่ทำให้เงินตราร่วงไหลออกประเทศ ส่งผลกระทบทางลบต่อเศรษฐกิจของประเทศไทย ดังนั้น คงจะดีที่จะได้รับความสำคัญของการพัฒนาแก๊สเซนเซอร์ที่สามารถผลิตในประเทศไทย เพื่อการลด พึ่งพาเทคโนโลยีที่เกินความจำเป็นจากต่างประเทศ และเพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ ๆ ด้านแก๊สเซนเซอร์ ในประเทศไทย



โครงสร้างพorphosilicate ออกไซด์ในรูป  $ABO_3$  ประกอบด้วย ไอออน  $A^{+2}$  ที่มุ่งทั้งหมดของ unit cell ไอออนออกซิเจน  $O^{-2}$  อยู่ตรงกลางหน้า (face center) ทั้งหน้าด้าน และ ไอออน  $B^{+4}$  อยู่ตรงกลางของ unit cell โดยปกติโครงสร้างผลึกของสาร  $ABO_3$  จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมนี้ชื่งเรียกว่า 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 การเปลี่ยนแปลงของค่าไดอิเลคทริกตามอุณหภูมิ ตามสมानไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงเชิงกลเมื่อมีการให้สนาณไฟฟ้า และ 俌กภารณ์ Positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) ซึ่งเป็น俌กภารณ์ที่เกิดกับสารที่มีค่าความต้านทานเปลี่ยนแปลงอย่างมากที่อุณหภูมิ Curie Temperature สืบเนื่องมาจากโครงสร้างผลึกเปลี่ยนไป 俌กภารณ์นี้มีประโยชน์อย่างมากในด้านก้าซเซนเซอร์ ในงานวิจัยนี้จะเลือกทำสองระบบ คือ  $BaTiO_3$  และ  $SrTiO_3$  สำหรับผลของการโดยคือค่าความต้านทานจะลดลงในช่วงการโดยต่ำ (Low level) จากนั้นพอลิ่งค่าต่ำสุดค่าหนึ่งก็ค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นค่าความต้านทานในช่วงการโดยสูง (High level) ถ้ามีการโดยด้วยไอออนที่มีประจุบวกสาม (trivalent ions) จะมีการแทนที่ของตำแหน่ง  $A^{+2}$  ถ้ามีการโดยด้วยไอออนที่มีประจุบวกห้า (pentavalent ions) จะมีการแทนที่ของตำแหน่ง  $B^{+4}$  เมื่อมีการโดยของ dopant ( $D^{+3}$ ) จำนวนหนึ่งในสาร  $ABO_3$  จะมีการแทนที่ตำแหน่งของ Ba ดังนั้นทำหน้าที่เหมือนให้อิเล็กตรอน (donor) ดังสมการ



แต่เมื่อมีการโดยของ dopant มากเกินพอ จะมีการแทนที่ตำแหน่งของ Ti แทนทำหน้าที่เหมือนรับอิเล็กตรอน (acceptor) ดังนั้นจำนวนอิเล็กตรอนลดลงส่งผลให้ค่าความต้านทานเพิ่มขึ้น

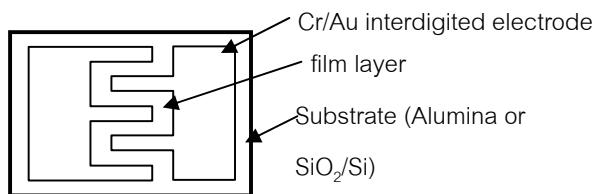


อย่างไรก็ตาม ไม่ว่าจะมีการโดยมากน้อยแค่ไหน เมื่อมีการวัดค่าความต้านทานหรือสภาพต้านทาน (ความสามารถของสารในการต้านกระแสไฟฟ้า) จากการวิจัยพบว่าสภาพต้านทานขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสาร โดยที่จะมีการกระโดดของสภาพต้านทานที่ Curie Temperature สำหรับส่วนอื่นที่สำคัญที่สามารถนำมาสู่โจทย์วิจัย เช่น การศึกษาความสัมพันธ์ของการกระโดดของความต้านทาน (resistance jumping) กับปริมาณ donor การศึกษาทฤษฎีก่อการเกิดความบกพร่อง (defect) ที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ กลไกการ adsorption และ desorption ของ defects เมื่อยูในบรรยายกาศแก๊สต่าง ๆ เช่น ไอโอดีนอล คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และ ออกซิเจน

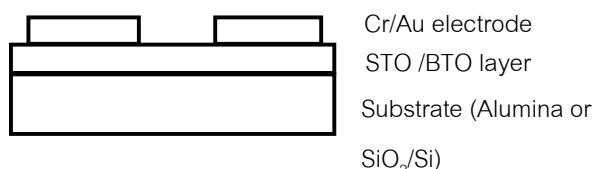
## 8. วัสดุประสงค์

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

2. เพื่อประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แก๊สเซนเซอร์จากฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ โดยกระบวนการทาง PhotoLithography และ การเคลือบอิเล็กโทรดทองบันฟิล์มโดยวิธีสปัตเตอร์ริง ในที่นี้จะอธิบายรายละเอียด เชิงเทคนิคของการประดิษฐ์ Coplanar capacitors ขั้นตอนแรกจะต้องมีการเคลือบ photoresist ซึ่งเป็น สารเคมีที่ไวต่อแสงลงบนฟิล์มก่อน จากนั้นนำชิ้นงานมาฉายแสง UV โดยที่มีแผ่นมาร์กวางอยู่บนฟิล์มที่ถูก เคลือบด้วย photoresist แผ่นมาร์กที่ใช้จะมีลวดลายที่ต้องการมีทั้งพื้นที่ที่แสงทะลุผ่านได้และพื้นที่ที่แสง ทะลุผ่านไม่ได้ ปกติ photoresist จะมีอยู่สองแบบ ถ้าเป็นแบบ negative photoresist แสง UV จะทำให้ negative resist มีความแข็งแรงมากขึ้นจากการ polymerization จากนั้นจะถูกนำมาล้างด้วยน้ำยาล้าง (developer) เนื่องจากการละลายของ negative resist ที่ถูกแสง UV ด้วยน้ำยาล้าง ทำให้บริเวณที่โดน แสง UV ยังมี resist เคลือบอยู่บนผิว จากนั้นเมื่อมีการเคลือบอิเล็กโทรด (Cr/Au) ด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริง หรือการระเหยสูญญากาศแล้ว นำชิ้นงานไปปลายกับสารละลายอะซิโตน จะมีการ etch เอาส่วนที่มี resist อยู่ซึ่งเป็นส่วนที่อิเล็กโทรดถูก etch ไปด้วย จากนั้นก็จะได้ Coplanar capacitors ที่ต้องการ ภาพข้างล่าง เป็นตัวอย่างของ Coplanar capacitor ที่ได้จากการวน PhotoLithography ที่ผู้วิจัยได้ผลิตขึ้นเมื่อครั้งกำลัง ทำวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาเอก



สำหรับภาคตัดขวาง



3. เพื่อทดสอบสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ เช่น ความไวในการตอบสนอง (Response) ความไวในการวัด (Sensitivity) ความจำเพาะ (Selectivity) ความเสถียรภาพ (Stability) และพิสัยการวัด (Dynamic Range) โดยแก๊สที่จะใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ไออกซิเจน ออกไซด์ และ คาร์บอนมอนอกไซด์

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

5. เพื่อนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังที่กล่าวมาแล้ว มาเชื่อมโยงกับผลที่ได้จากการทดสอบสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ ผลลัพธ์ที่ได้จะถูกประมวลผลในการพัฒนาองค์ความรู้ เพื่อเข้าใจกลไกที่เกิดขึ้นภายในฟิล์มและเพื่อพัฒนาปรับปรุงประสิทธิภาพของเซนเซอร์ที่ต้องการ

6. เพื่อศึกษาวิทยาศาสตร์พื้นฐาน (Basic Science) ของตัวสารไดอิเล็กทริกของโดยการทำเป็นตัวเก็บประจุขนาน (parallel capacitors) ควบคู่กับการประยุกต์ใช้ฟิล์มบางเพอร์อฟสไกท์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือด้วยโลหะและเจือด้วยโลหะเป็นแก๊สเซนเซอร์

## 9. ระเบียบวิธีวิจัย

1. ปัลส์ฟิล์มบางเพอร์อฟสไกท์ออกไซด์ (Perovskite Oxide) ประเภทต่าง ๆ เช่น Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), Strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ), Lanthanum iron oxide ( $\text{LaFeO}_3$ ) โดยวิธีการโซล-เจล ในเบื้องต้นผู้วิจัยจะปัลส์บนสารรองรับซิลิกอน (silicon substrate) และ สารรองรับอัลมิเนียม (alumina substrate) และรวบรวมข้อมูลพารามิเตอร์ที่ใช้ในการปัลส์ฟิล์ม
2. ประกอบเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในรูปแบบของ Coplanar capacitors โดยเทคนิค Lithography และการเคลือบอิเล็กโทรดโดยเทคนิคสปัตเตอร์ริงบนฟิล์มที่ได้ เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าต่าง ๆ เช่น ความด้านทาน การเก็บประจุไฟฟ้า
3. ศึกษาสมบัติแก๊สเซนเซอร์โดยดูความต้านทานที่เปลี่ยนไปเมื่อปริมาณความเข้มข้นแก๊สเปลี่ยนแปลง หรือเมื่อเปลี่ยนชนิดของแก๊ส

4. วัดโครงสร้างทางผลึกและค่าคงที่เลตทิช (Lattice constant) ของฟิล์มด้วยเทคนิควิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ X-ray Diffraction (XRD)
5. วัดและศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Atomic Force Microscopy (AFM) เช่น ขนาดของเกรน ความขรุขระ
6. วัดความหนาของฟิล์มบาง โดยภาพถ่ายด้วยวิวัจจากเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)
7. เจือโลหะ และ/หรือ อนุภาคนาโนโลหะลงไประหว่างการเตรียมฟิล์ม
8. วัดและศึกษาปริมาณสัดส่วนของโลหะโดยวิธีการ Energy Dispersive X-ray Analysis
9. ทำการทดลองวัดข้อ ตั้งแต่ข้อ 1-6 เพื่อศึกษาความแตกต่างของการตอบสนองของเก๊สสมบัติทางไฟฟ้า และค่าไดอิเลคทริก ก่อนและหลังทำการเจือโลหะในฟิล์ม
10. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่กล่าวข้างต้น
11. สรุปและเตรียมรายงานผลการทดลอง
12. เก็บรายงานเพื่อการนำเสนอ
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 ... มูลนิธิไทย 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 ... มูลนิธิรักษากษาชีวี .....

สถานะผู้สมัคร  หัวหน้าโครงการ

ผู้ร่วมโครงการ

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

เนื้อหางานวิจัย  
ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

---

**1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติไดอเลคทริกและความไวต่อแก๊สของฟิล์มบางเพอร์อฟส์ไกต์ออกไซด์**

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

**1. แนวเหตุผล ทฤษฎีสำคัญ และสมมติฐาน**

จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่าสารเพอร์อฟส์ไกต์ออกไซด์ (Perovskite Oxide) ส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวสูง มีเสถียรภาพของโครงสร้างผลึกและพื้นผิวที่อุณหภูมิสูง [1] ดังนั้นจึงเหมาะสมสำหรับนำมาผลิตเป็นแก๊สเซนเซอร์ที่ใช้ในสภาพอากาศภูมิสูงและมีความไวต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ อาทิ ฟิล์ม Strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ) ใช้สำหรับตรวจจับปริมาณแก๊สออกซิเจน [2] ตรวจจับปริมาณแก๊สออกซิโตน [3] ฟิล์ม Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) ที่ถูกโดปด้วย  $\text{CuO}$  ใช้ตรวจจับปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [4] เมื่อไม่นานมานี้มีการทดลองเติมโลหะเงิน ( $\text{Ag}$ ) ลงในฟิล์ม  $\text{BaTiO}_3$  ที่ถูกโดปด้วย  $\text{CuO}$  พบว่าการตอบสนองต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้น [5] (ในเชิงสมบัติความต้านทาน และการเก็บประจุที่มีการเปลี่ยนแปลง) ฟิล์ม  $\text{LaFeO}_3$  ใช้ตรวจจับปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ [6] จากการวิจัยพบว่าสภาพต้านทานขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสารที่ทำการวัด โดยที่จะมีการกระโดดของสภาพต้านทานที่ Curie Temperature สำหรับส่วนอื่นที่สำคัญที่สามารถนำมาสู่โลหะวิจัย เช่น การศึกษาความสัมพันธ์ของการกระโดดของความต้านทาน (resistance jumping) กับปริมาณ donor การศึกษาทฤษฎีกําลังในการกิดความบกพร่อง (defect) ที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ กลไกการ adsorption และ desorption ของ defects เมื่อยื่นบรรยายกาศแก๊สต่าง ๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิเจน 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 หรือไม่มีการเติมอนุภาคนาโนโลหะเพื่อเป็นการยืนยันองค์ความรู้ที่มีอยู่แล้ว จากนั้นจะทำการเจือโลหะ หรือเติมอนุภาคนาโนโลหะลงในฟิล์มที่จะทำเป็นแก๊สเซนเซอร์ เพื่อคาดว่าจะวิธีการนี้จะช่วยพัฒนาประสิทธิภาพของเซนเซอร์ในท่อของความไวต่อแก๊ส และความจำเพาะในการเลือกแก๊ส ผู้วิจัยคาดหวังว่าจะเป็นการวิจัยเพื่อห้องค์ความรู้ใหม่

## ເອກສານອ້າງອີງ

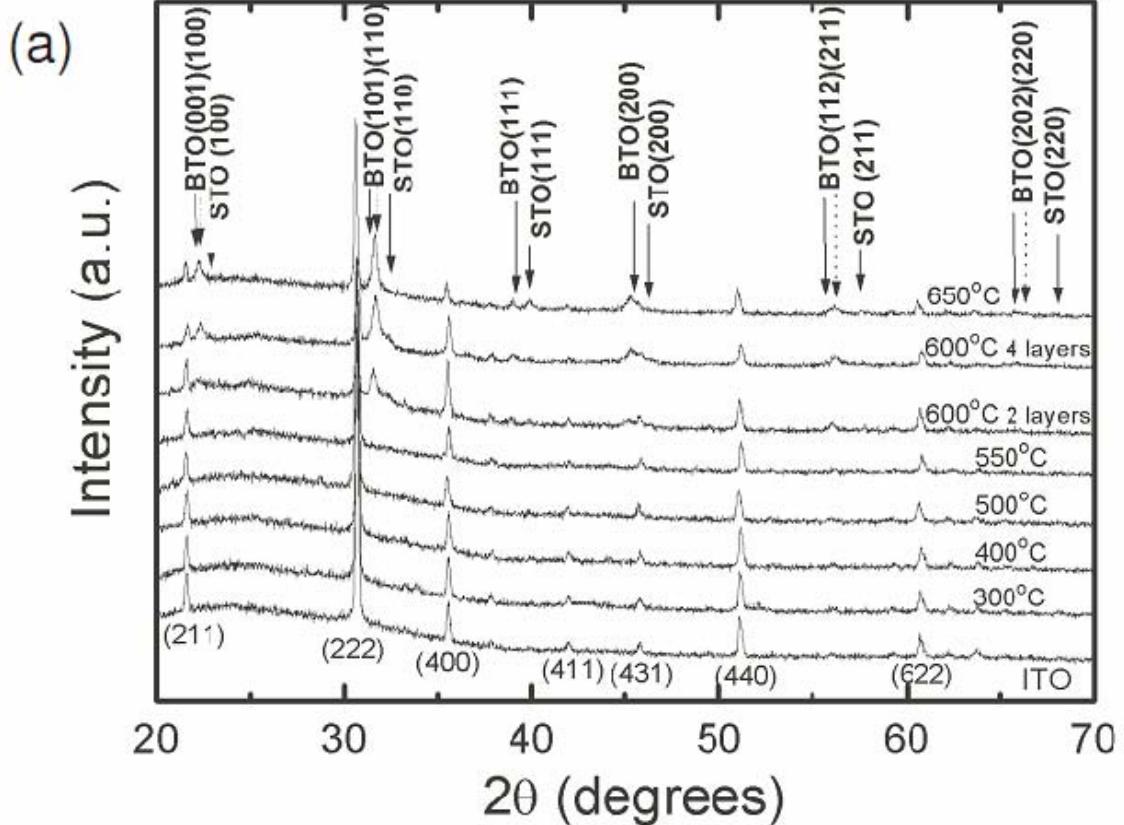
- [1] Asis Sarkar, S.B. Krupanidhi, Solid State Communications 143 (2007) 510–514
- [2] Y. Hu, O.K. Tan, J.S. Pan, H. Huang, W. Cao, Sensors and Actuators B 108 (2005) 244–249
- [3] R. Bene, Z. Pinter, I.V. Perczel, M. Fleischer, F. R Heti, Vacuum 61 (2001) 275-278
- [4] T. Ishihara, K. Kometani, Y. 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

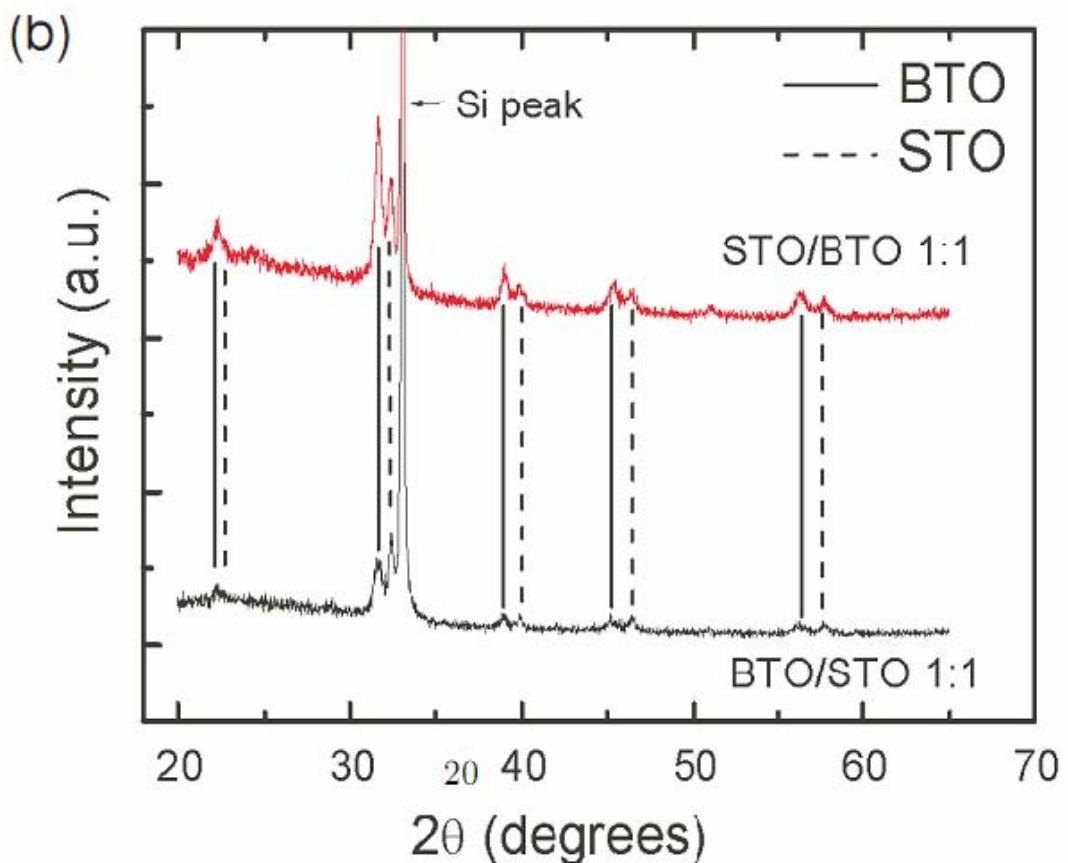
### 2.1 ผลการวิจัยส่วนที่ 1 (ดูรายละเอียดได้ในภาคผนวก ผลงานตีพิมพ์ ลำดับที่ 1-2)

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

ผู้วิจัยได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางแบบเรียบ ไททานेट ( $\text{BaTiO}_3$ :BTO) และสตรอรอนเทียม ไททานेट ( $\text{SrTiO}_3$ :STO) ด้วยกระบวนการ โซล-เจลแบบสปิน โดยในที่นี่จะปลูก 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 พบว่าฟิล์มจะมีโครงสร้างเป็นผลึกเมื่อบันทึกที่อุณหภูมิตั้งแต่  $600^\circ\text{C}$  ขึ้นไป ในขณะที่ฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้จะมีเฟล็อสัมฟูน (amorphous) นอกจากนี้แล้ว ยอดของรูปการเดี่ยวแบบแผลมและมีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการอบเพิ่มมากขึ้น นั่นคือ ฟิล์มมีความเป็นผลึกมากขึ้น จากผลของ XRD นี้ชี้ให้เห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการอบฟิล์มเป็นปัจจัยสำคัญต่อการทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกของฟิล์ม นอกจากนี้จากรูปที่ 1 (b) จะเห็นว่าฟิล์มที่ถูกปลูกบนชั้นแรกสุดซึ่งผ่านการอบที่นานกว่าจะมีความเข้มของพีคสูงกว่าฟิล์มที่ปลูกชั้นที่สอง ซึ่งผู้วิจัยได้ทดสอบสมมติฐานนี้โดยการปลูก BTO/STO และ STO/BTO บนแผ่นรองรับ silicon

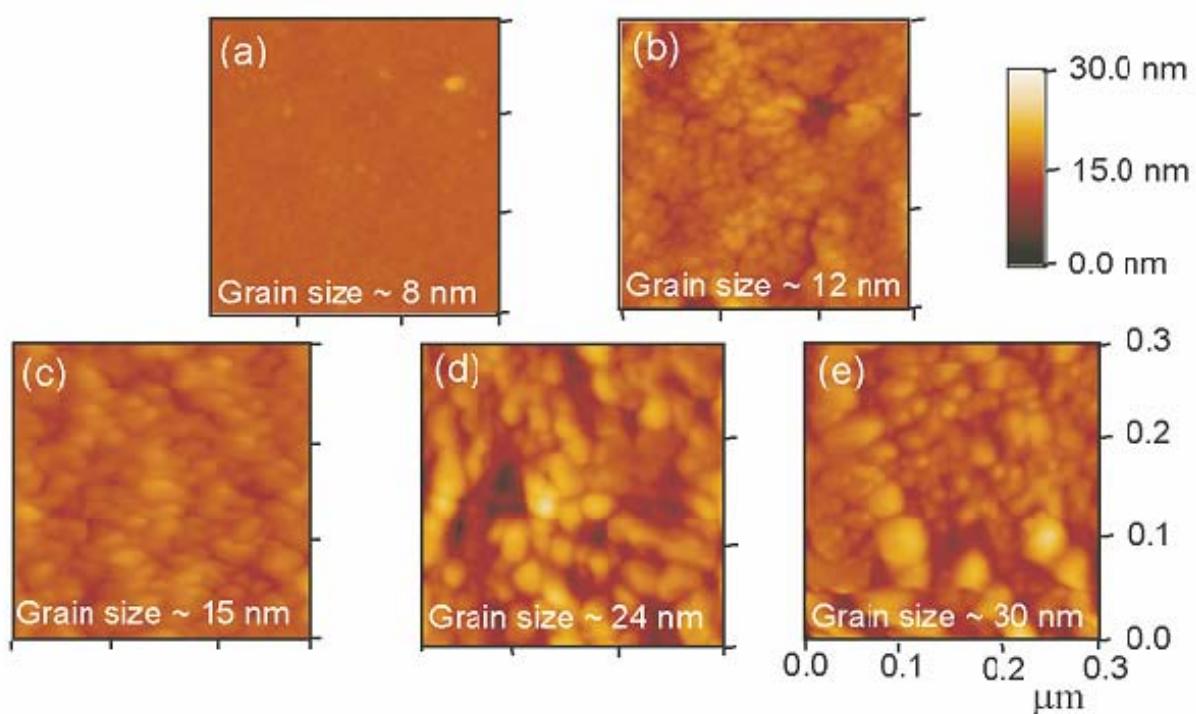


รูปที่ 1 (a) X-ray diffraction pattern ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass อบที่อุณหภูมิต่างกัน



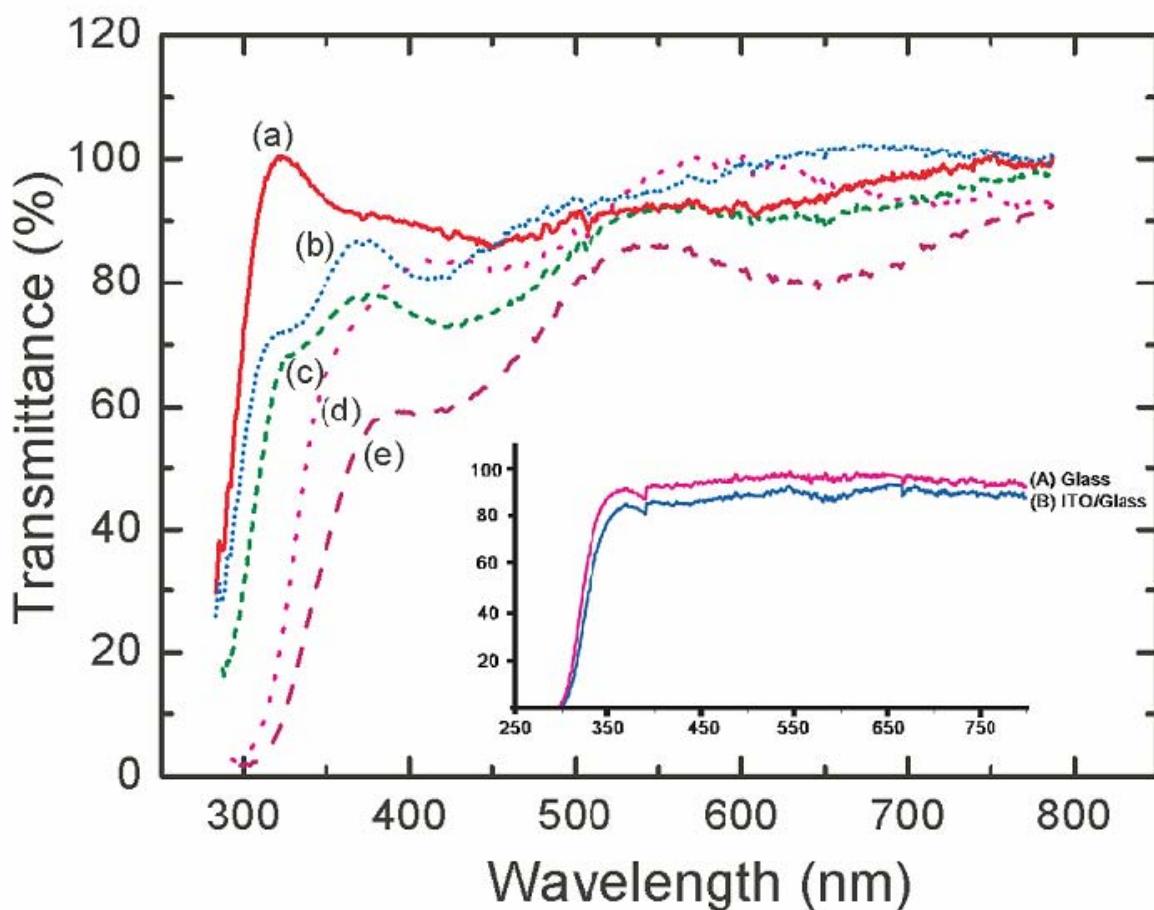
รูปที่ 2 (b) X-ray diffraction pattern ของฟิล์มบาง BTO/STO และ STO/BTO บน Si (100) substrate อบที่อุณหภูมิ 800°C

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้นำฟิล์มไปศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค Atomic force microscopy (AFM) ดังรูปที่ 2 พบว่า ขนาดกราน (Grain size) มีแนวโน้มที่จะมีขนาดเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่าแผ่นรองรับ (Substrate) ที่มี อุณหภูมิสูงจะไปเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของอะตอมให้เคลื่อนที่ไปรวมกับอะตอมข้างเคียงเกิดขนาด กรานที่มีขนาดใหญ่ขึ้น



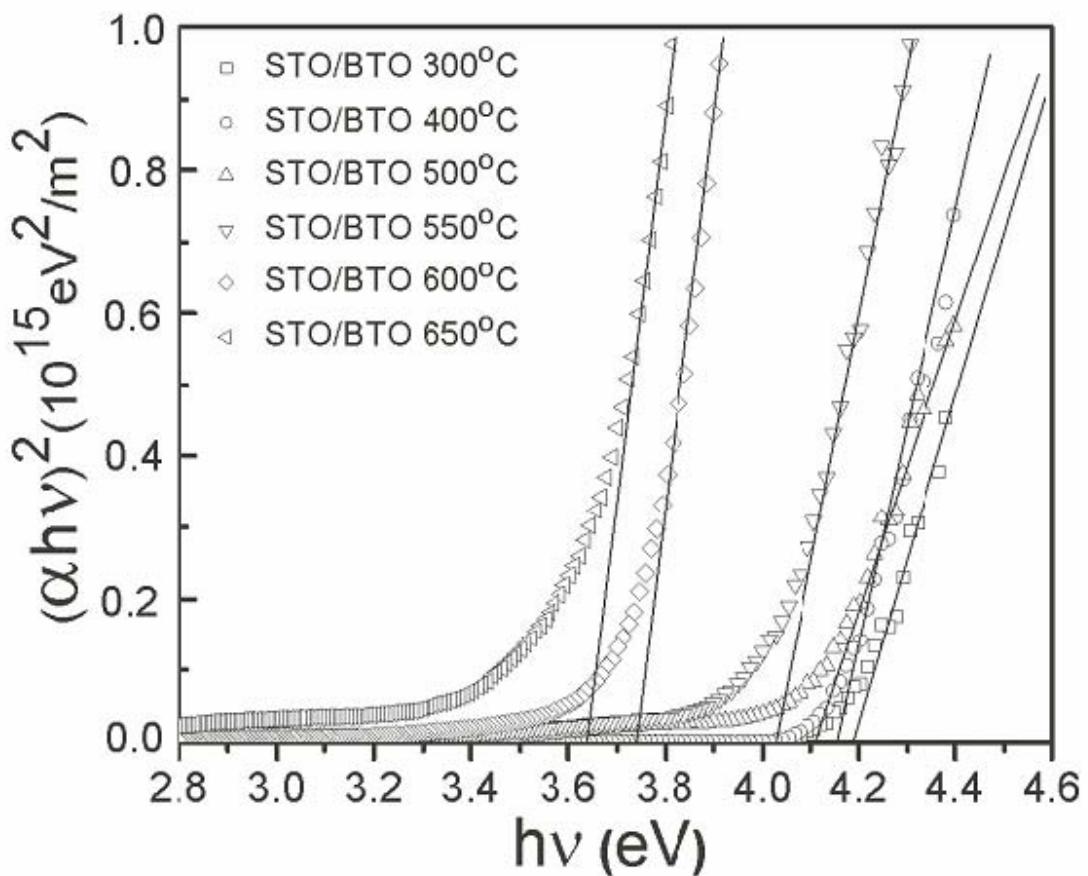
รูปที่ 2 ภาพสองมิติของ AFM ขนาด  $0.3\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$  ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบ ที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 20 นาทีสำหรับแต่ละชั้น (a)  $300^\circ\text{C}$  (b)  $500^\circ\text{C}$  (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $600^\circ\text{C}$  and (e)  $650^\circ\text{C}$ .

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



รูปที่ 3 การส่งผ่าน (%) ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 20 นาที สำหรับแต่ละชั้น (a)  $300^{\circ}\text{C}$  (b)  $500^{\circ}\text{C}$  (c)  $550^{\circ}\text{C}$ , (d)  $600^{\circ}\text{C}$  and (e)  $650^{\circ}\text{C}$ .

จากค่าการส่งผ่านแสงนี้เรารสามารถที่จะนำໄไปหาค่าช่องว่างແຄบพลังงาน (Energy gap) ของฟิล์มได้ พบว่า สำหรับฟิล์มที่อบที่อุณหภูมิต่างๆ ( $300^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  และ  $550^{\circ}\text{C}$ ) จะมีค่าช่องว่างແຄบพลังงานอยู่ในช่วง  $4.19\text{-}4.03\text{ eV}$  และค่าช่องว่างແຄบพลังงานจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเข้าสู่ค่าของผลึกเดี่ยว เมื่ออบฟิล์มที่อุณหภูมิมากกว่า  $600^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าช่องว่างແຄบพลังงานอยู่ในช่วง  $3.64\text{-}3.74\text{ eV}$  ค่าช่องว่างແຄบพลังงานที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญนี้ ชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนเฟส จากเฟสอสัมฐานเป็นเฟสผลึกและขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้น ตามทฤษฎีของ quantum confinement



รูปที่ 4 แสดงการหาค่าช่องว่างແຄบพลังงานของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบที่อุณหภูมิต่างกัน

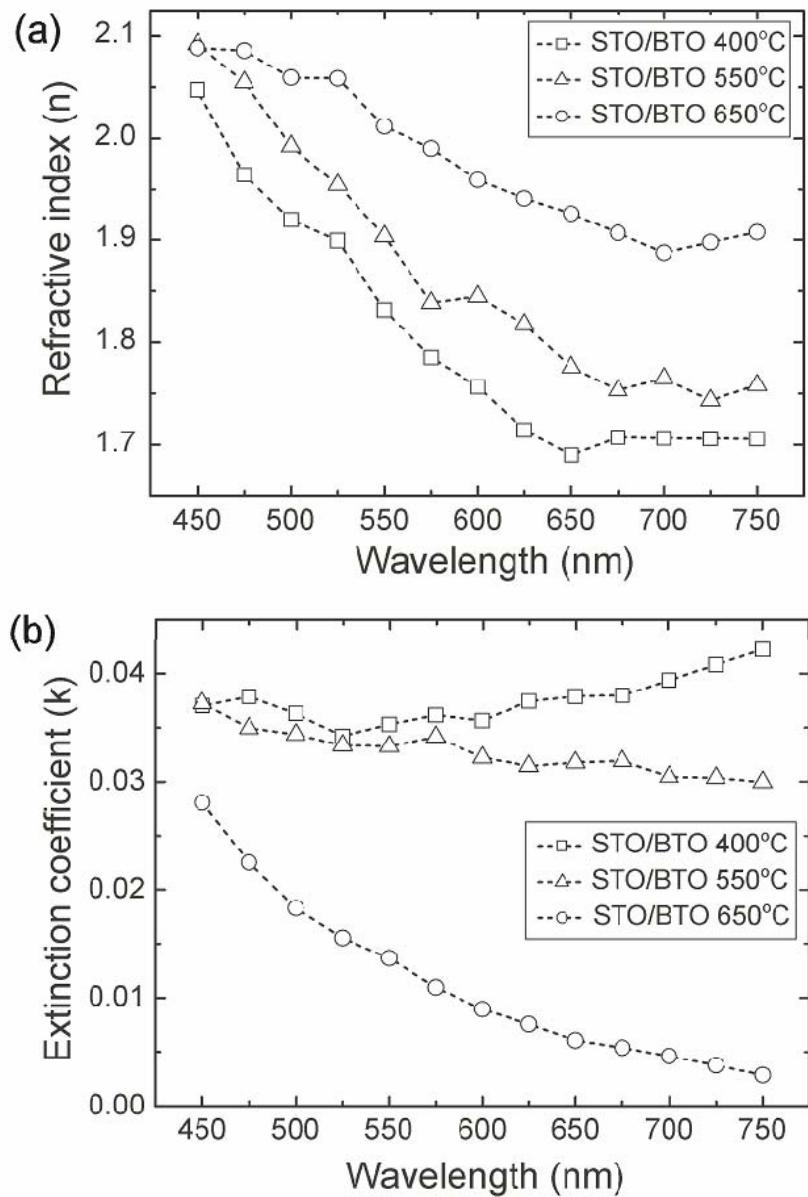
ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของฟิล์มเพิ่มเติม โดยทำการหาค่าดัชนีหักเหในรูปจำนวนเชิงซ้อน (Complex refractive index:  $\tilde{n}$ ) ของฟิล์ม ค่าดัชนีหักเหในรูปจำนวนเชิงซ้อนเป็น  $\tilde{n} = n + ik$  ได้ดังนี้

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

เมื่อ  $n$  คือ ส่วนจริง (real part) ของค่าดัชนีหักเห ซึ่งคือค่าดัชนีหักเหปกติ (usual refractive index)

$k$  คือ ส่วนจินตภาพ (imaginary part) ของค่าดัชนีหักเห ซึ่งเรียกว่า Extinction coefficient เป็นส่วนที่บวกถึง การดูดกลืนแสงของวัสดุชนิดนั้น ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้หาค่าดัชนีหักเห ( $n$ ) และค่า Extinction coefficient ( $k$ ) ของฟิล์มบางจากสเปกตรัมการส่องผ่านด้วยวิธี envelope method

รูปที่ 5 แสดงค่าดัชนีหักเหของฟิล์ม ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงกับความยาวคลื่นที่อุณหภูมิในการอบแตกต่างกัน จะเห็นว่าค่าดัชนีหักเหของฟิล์มจะมีค่าลดลงเมื่อความยาวคลื่นมากขึ้น ซึ่งรูปแบบการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นรูปแบบปกติทั่วไปของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเหกับความยาวคลื่น (Dispersion relation) นอกจากนี้ แล้วพบว่าค่าดัชนีหักเหของฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการอบเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้น จะทำให้อัตราการเคลื่อนที่มาร่วมตัวกันได้ดีขึ้นและมีความเป็นผลลัพธ์ของฟิล์มมากขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อความหนาแน่นของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นค่าดัชนีหักเหของฟิล์มจึงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย จากรูปที่ 5(a) จะเห็นว่าค่าดัชนีหักเหของฟิล์มจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้นเป็น  $650^{\circ}\text{C}$  ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นผลลัพธ์ของฟิล์มและการแน่นตัวขึ้นของฟิล์มนั้นเอง 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) ของค่านีหักเห และ (b) ส่วนจินตภาพ (imaginary part) ของค่านีหักเห ของฟิล์มบาง STO/BTO บน ITO/Glass ที่อบที่อุณหภูมิต่างกัน

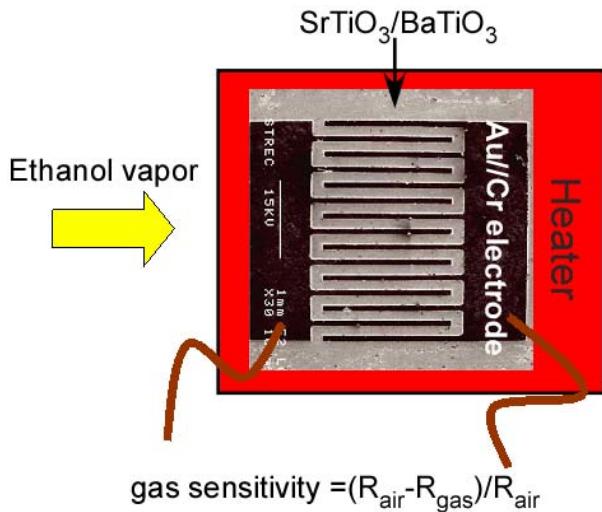
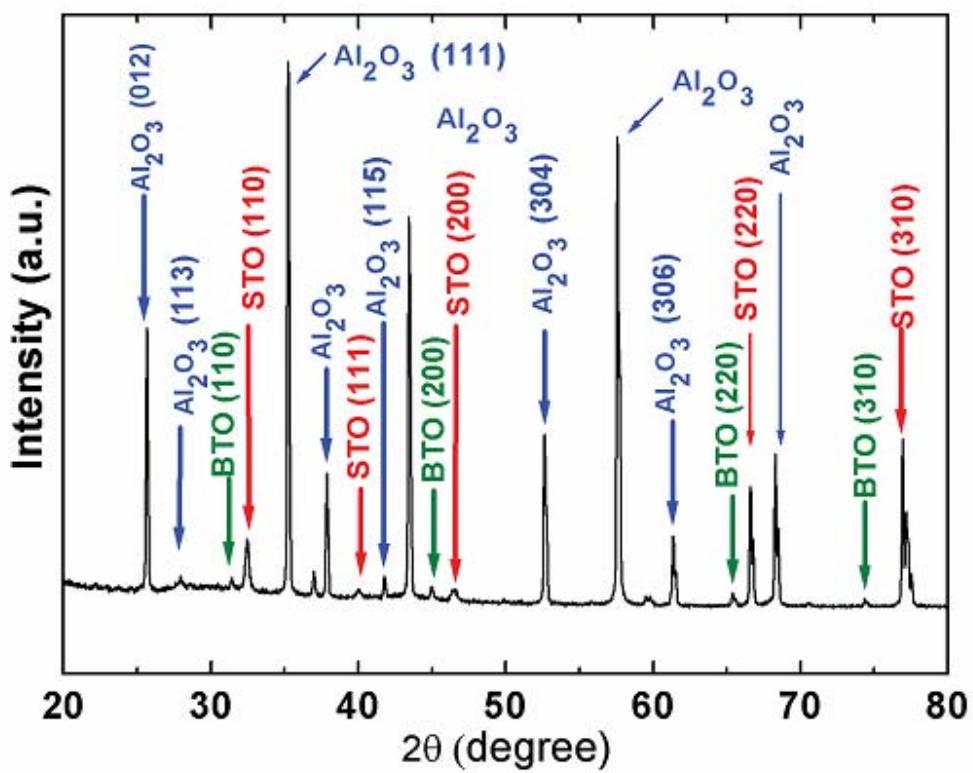


Fig. 6: ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy) แสดงเซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส

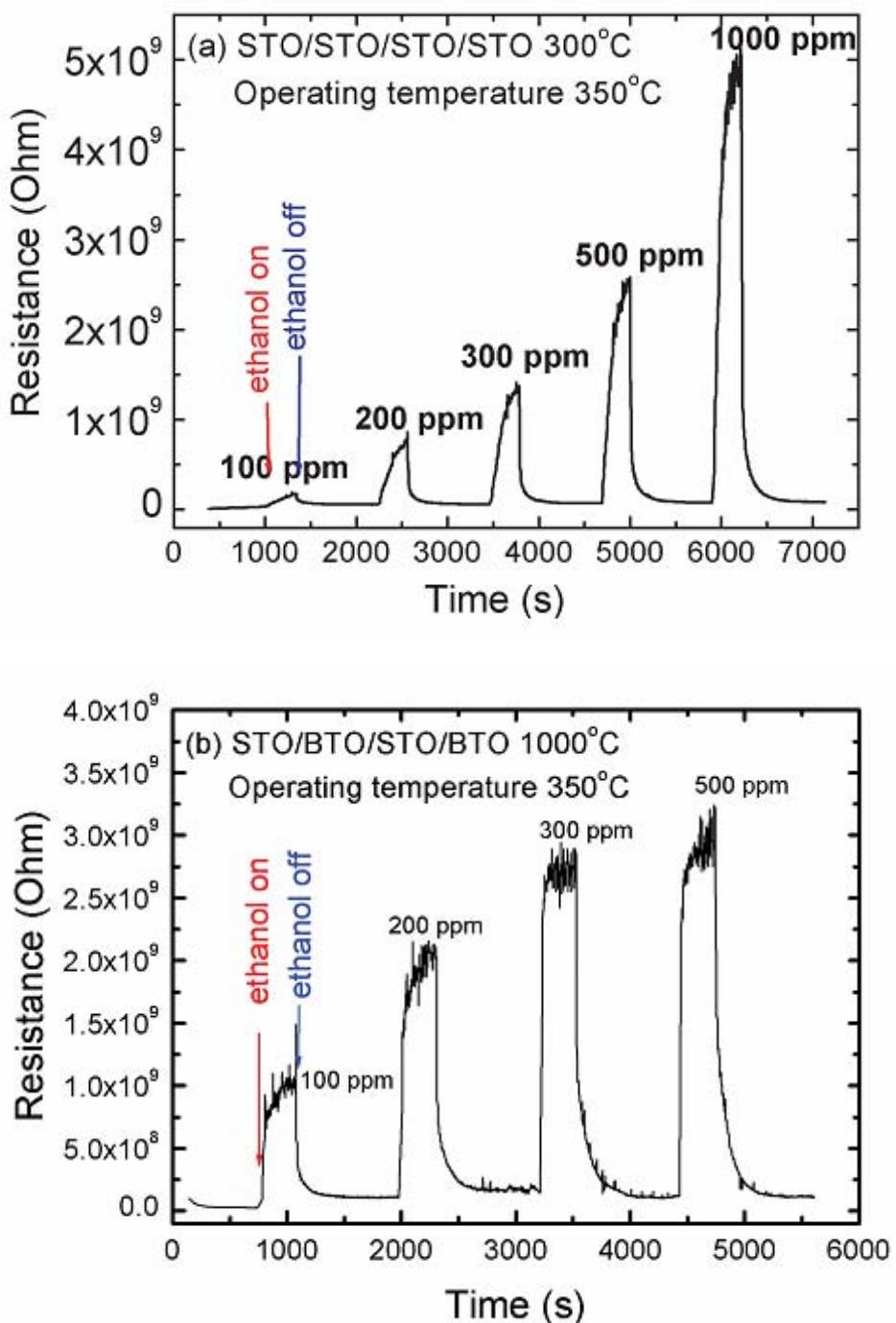
ผู้วิจัยได้ปูลูกฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  สีเข้มลงบนแผ่นรองรับอุ่นภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากนั้นเคลือบอิเล็กโทรดแบบโโคพลาnar ด้วยทองผ่านหน้ากากโดยเทคนิคสเปตเตอร์ริง ดังแสดงในรูปที่ 6

หลักการทำงานของเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สสามารถตรวจสอบได้จากความต้านทานที่เปลี่ยนไปของฟิล์มที่อยู่ในบรรยายกาศของแก๊สต่างๆ ในเบื้องต้นผู้วิจัยได้นำฟิล์มไปทดสอบการตอบสนองต่อ ไออุตานอลซึ่งยังไม่เคยมีนักวิจัยท่านใดใช้หัวตรวจจับแก๊สที่ทำจากฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  ลับชั้นในการตรวจสอบการตอบสนองต่อ ไออุตานอล ผู้วิจัยได้ทดสอบความเป็นผลึกของฟิล์มบาง  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  สีเข้มบนแผ่นรองรับอุ่นภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ดังรูปที่ 7 ซึ่งจะเห็นพิคของทั้ง  $\text{SrTiO}_3$  และ  $\text{BaTiO}_3$  แยกกัน

ขั้นตอน



รูปที่ 7 กราฟ XRD ของฟิล์ม  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  บนแผ่นรองรับอุ่มนิ่มและอบที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^\circ\text{C}$



รูปที่ 8 แสดงค่าความต้านทานและการตอบสนองของเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สที่ทำมาจากฟิล์มบาง

(a)  $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  สีเขียวอบที่ 300 °C และ (b)  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  สีเขียวอบที่ 1000 °C  
ในบรรยายกาศไออกอีเทานอล ที่ความเข้มข้น 100, 200, 300 และ 500 ppm

จากรูปที่ 8 ได้แสดงค่าความต้านทานและลักษณะการตอบสนองของหัวตรวจจับแก๊สที่ทำมาจากฟิล์มบาง

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

ในบรรยายกาศของ ไอเออทานอล ที่ความเข้มข้น  $100, 200, 300$  และ  $500\text{ ppm}$  ที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^\circ\text{C}$  พบว่า ค่าความ

ต้านทานของฟิล์มในช่วงแรกจะค่อนข้างคงที่และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออยู่ในบรรยายกาศของ ไอเออทานอล

จากนั้นค่าความต้านทานของฟิล์มจะกลับเข้าใกล้ค่าเริ่มต้นอีกครั้งเมื่อ ไอเออทานอลไม่ได้ถูกใส่เข้าไปในระบบ

นอกจากนี้พบว่า ความความต้านทานของ เชนเชอร์ ตรวจจับแก๊สจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ ไอเออทานอลมี

ค่าเพิ่มขึ้น

ค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส (Sensitivity) ของ เชนเชอร์ ตรวจจับแก๊สสามารถหาได้จาก  
อัตราส่วนของความต้านทานที่เปลี่ยนไปของฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยายกาศของ ไอเออทานอลกับความต้านทานของ  
ฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยายกาศของอากาศ ดังแสดงไว้ในสมการ (2)

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

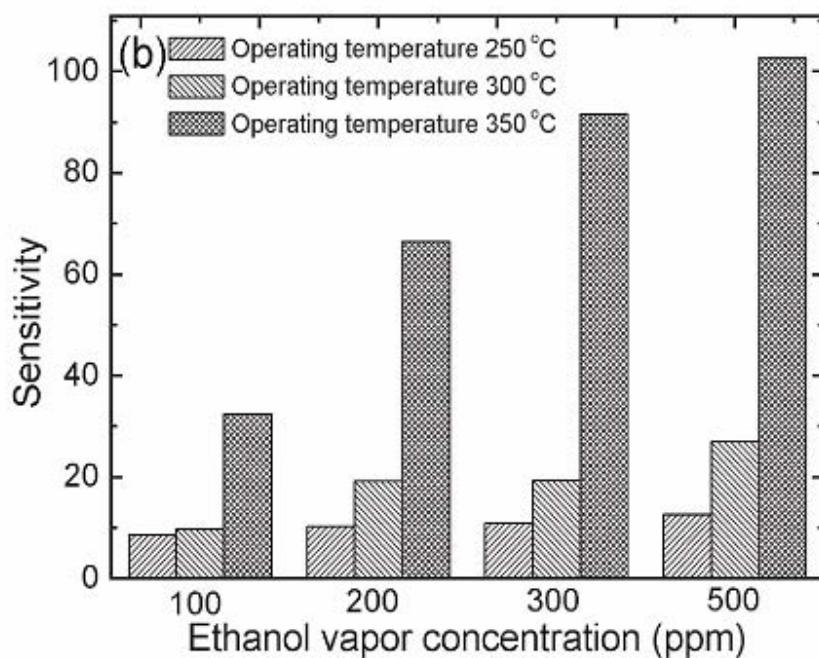
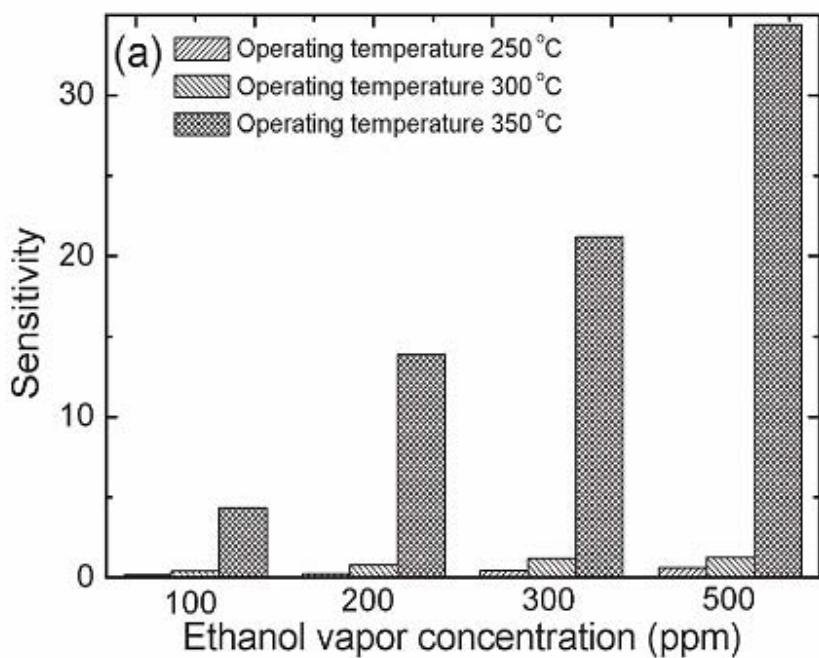
เมื่อ  $R_g$  คือ ความต้านทานของฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยายกาศของ ไอเออทานอล

$R_a$  คือ ความต้านทานของฟิล์มเมื่ออยู่ในบรรยายกาศของอากาศ

ความไวต่อการตอบสนองต่อ ไอเออทานอลของ เชนเชอร์ ที่ทำจากฟิล์ม  $\text{STO/BTO/STO/BTO}$  สลับชั้nob  
ที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  มีค่ามากกว่า เชนเชอร์ ที่ทำจากฟิล์ม  $\text{STO/STO/STO/STO}$  อบที่อุณหภูมิ  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ประมาณ

2-3 เท่า (สังเกตว่า พื้นผิวนสุดของฟิล์มสองชั้นนี้ ยังคงเป็น  $\text{SrTiO}_3$  ที่เกิดกลไก reaction กับแก๊ส)

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



รูปที่ 9 แสดงความไวในการตอบสนองต่อ ไออีthananol ที่ความเข้มข้น 100, 200, 300 และ 500 ppm

ที่อุณหภูมิ 350 °C เป็นเวลา 5 นาที (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

รูปที่ 9

แสดงความไวในการตอบสนองต่อไออกาโนลของเซนเซอร์ที่ทำจากฟิล์มบาง

$\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  ลีชั้นอบที่  $300\text{ }^\circ\text{C}$  และ  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  ลีชั้นอบที่  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ที่

ความเข้มข้น  $100, 200, 300$  และ  $500\text{ ppm}$  ที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $5\text{นาที}$  พบว่าความไวในการตอบสนอง

มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไออกาโนลเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มบางสลับชั้น STO/BTO อบที่  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  มีความไว

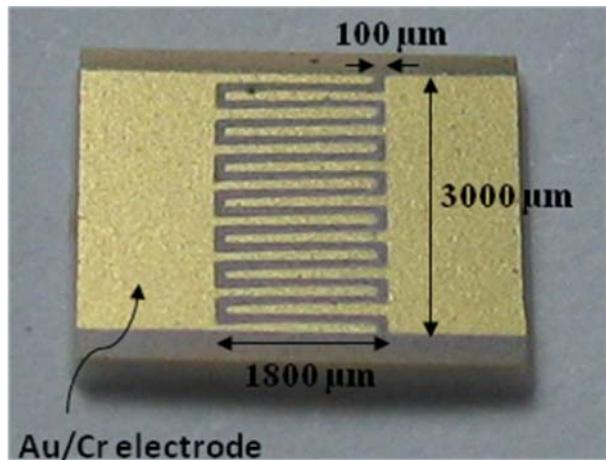
ในการตอบสนองประมาณ  $30-100\text{ ชั่วโมง}$  กับความเข้มข้นของไออกาโนล ผู้วิจัยพบว่าเซนเซอร์

ตรวจจับไออกาโนลที่ประดิษฐ์ขึ้นจากฟิล์มบาง STO/BTO มีความไวในการตอบสนองไออกาโนลสูงกว่าสาร

ชนิดอื่นที่ประดิษฐ์ขึ้นเป็นเซนเซอร์ตรวจจับไออกาโนล  เช่น ZnO ประมาณ  $5-10\text{ นาที}$  เท่าที่ความเข้มข้นของ

ไออกาโนล และอุณหภูมิในการทดสอบเดียวกัน

ผู้วิจัยได้ประดิษฐ์ตัวเก็บประจุแบบโคลพลานาร์ซึ่งอิเล็กโทรดจะอยู่บนพื้นผิวฟิล์มดังรูปข้างล่าง



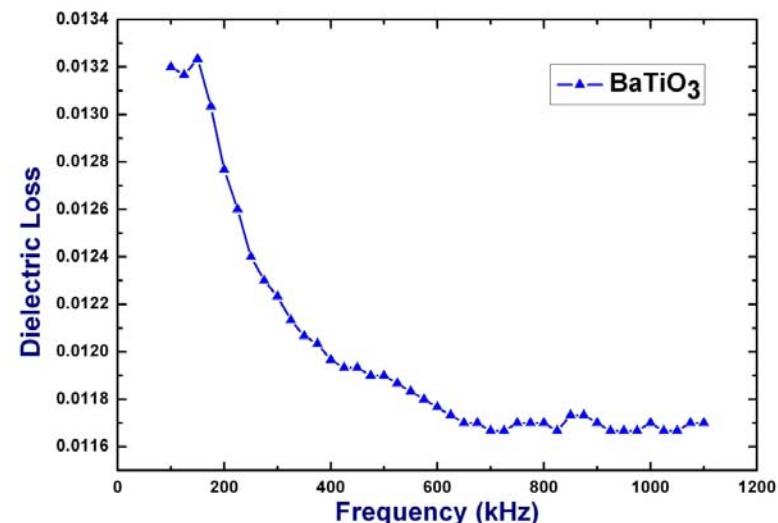
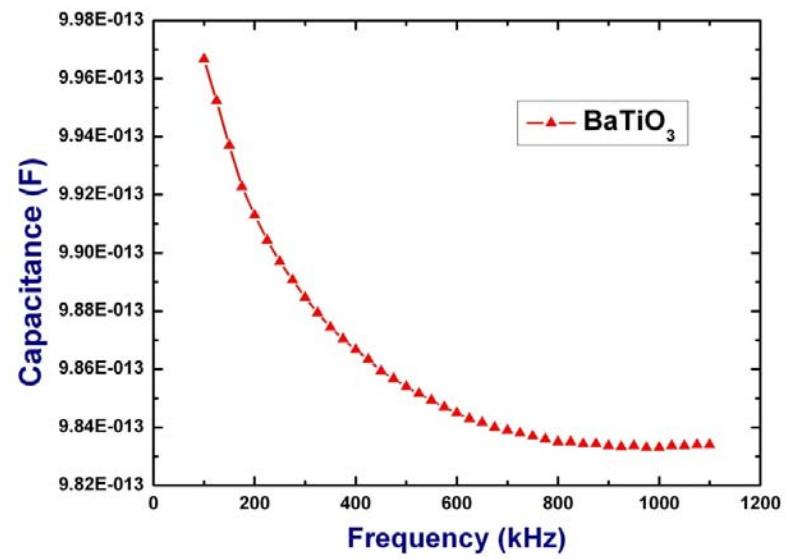
รูปที่ 10 รูปถ่ายของตัวเก็บประจุที่ทำจากฟิล์มบาง BTO บนแผ่นรองรับอลูมินา

ผู้วิจัยได้ทำการวัดค่าการเก็บประจุของตัวเก็บประจุแบบโคงพลานาร์ โดยใช้เครื่อง LCR (Inductance (L),

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

ผู้วิจัยพบว่าการเก็บประจุไฟฟ้าและค่าจินตภาพของไอดิอิเลคทริก (loss tangent) ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น

สำหรับค่าจินตภาพของไอดิอิเลคทริกที่วัดได้มีค่าค่อนข้างต่ำ บ่งบอกถึงคุณภาพของฟิล์มไอดิอิเลคทริกที่ดี

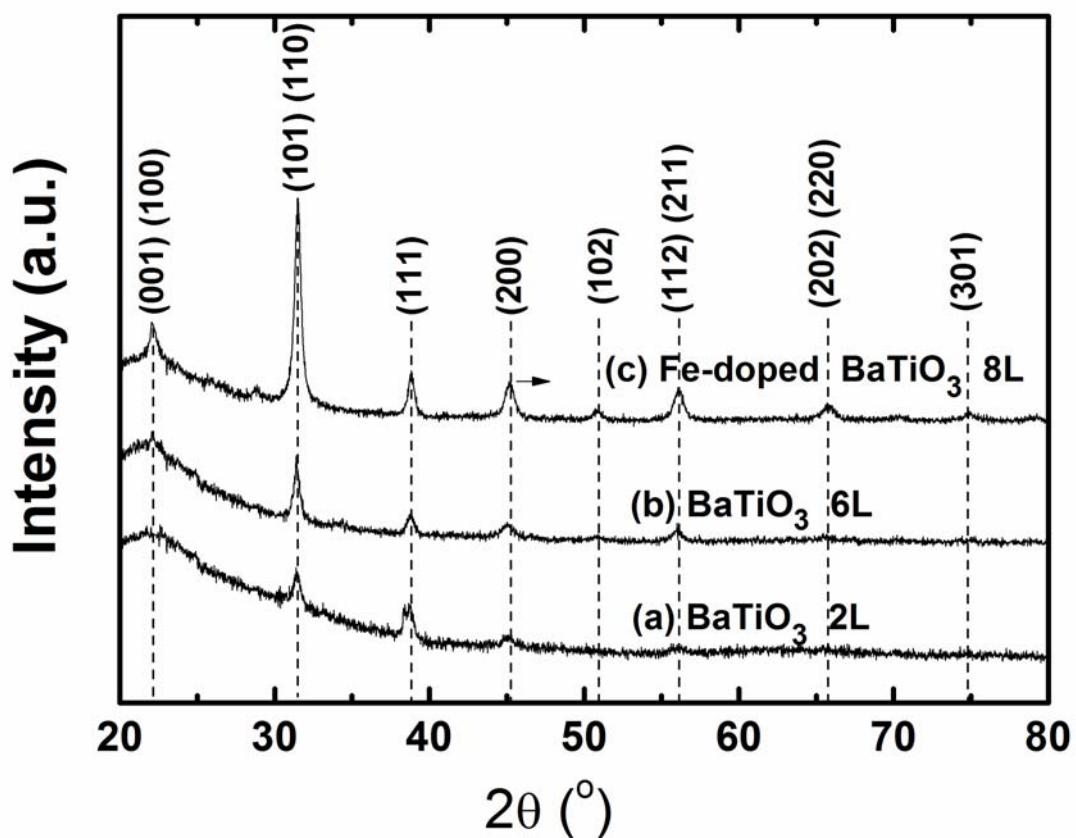


รูปที่ 11 ค่าเก็บประจุไฟฟ้าและค่าจินตภาพของไอดิอิเลคทริก (loss tangent) ของฟิล์ม BTO

## 2.2 ผลการวิจัยส่วนที่ 2 (คุณภาพและอิทธิพลของ Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> และ SrTiO<sub>3</sub> สำหรับการผลิตฟิล์มบาง)

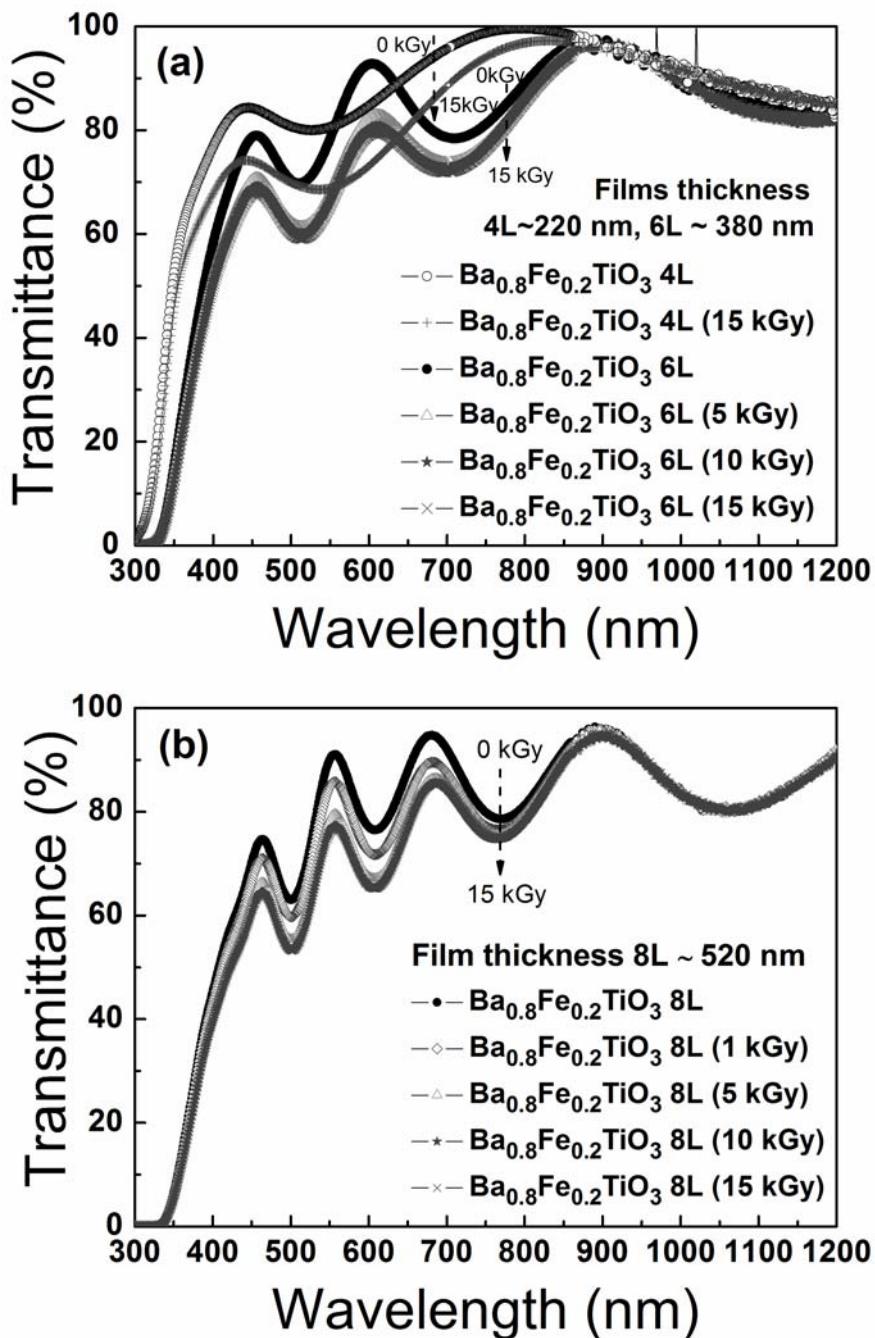
### งานที่เกี่ยวข้องกับฟิล์มบาง Fe-doped barium titanate (Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>) and strontium titanate (Fe-doped SrTiO<sub>3</sub>)

ผู้วิจัยได้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางแบบเริ่มไทยแทนต์ และฟิล์มบางแบบเริ่มไทยแทนต์โดยหลัก ด้วยเทคนิคการเลือกแบบรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) พบว่าตำแหน่งของพีกเลื่อนไปที่มุ่งสูงขึ้นเมื่อมีการแทนที่ของอะตอมเหล็กในตำแหน่ง A หรือ B สามารถอธิบายได้จากค่าคงที่แลตทิซของฟิล์มบางโดยหลักแบบเริ่มไทยแทนต์ที่น้อยกว่าของฟิล์มบางแบบเริ่มไทยแทนต์อันเนื่องมาจากการของอะตอมของเหล็ก  $Fe^{3+}$  (0.64 Å) มีขนาดเล็กกว่าอะตอมของ  $Ba^{2+}$  (1.34 Å) หรือ  $Ti^{4+}$  (0.68 Å) ถึงแม้ว่าขนาดของอะตอมเหล็กจะมีค่าใกล้เคียงกับขนาดของอะตอมไทยแทนต์นี้ไม่สามารถยืนยันได้ ต้องอาศัยเทคนิค wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDX) ผู้วิจัยพบว่าสัดส่วน Ba/Ti น้อยกว่า 1 นั่นคือมีการแทนที่ในตำแหน่ง  $Ba^{2+}$  สำหรับ oxidation state ของเหล็กตรวจสอบด้วยเทคนิค X-ray absorption spectroscopy near the edge structure (XANES) จากแสดงชิ้นโครงสร้างโดยทราบจาก X-ray absorption edge ของ  $Fe^{3+}$  เท่ากับ 7130.5 eV นั่นคือทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน



รูปที่ 12 กราฟ XRD ของฟิล์ม BTO บนแผ่นรองรับความชื้น (a) BTO สองชั้น (2L),

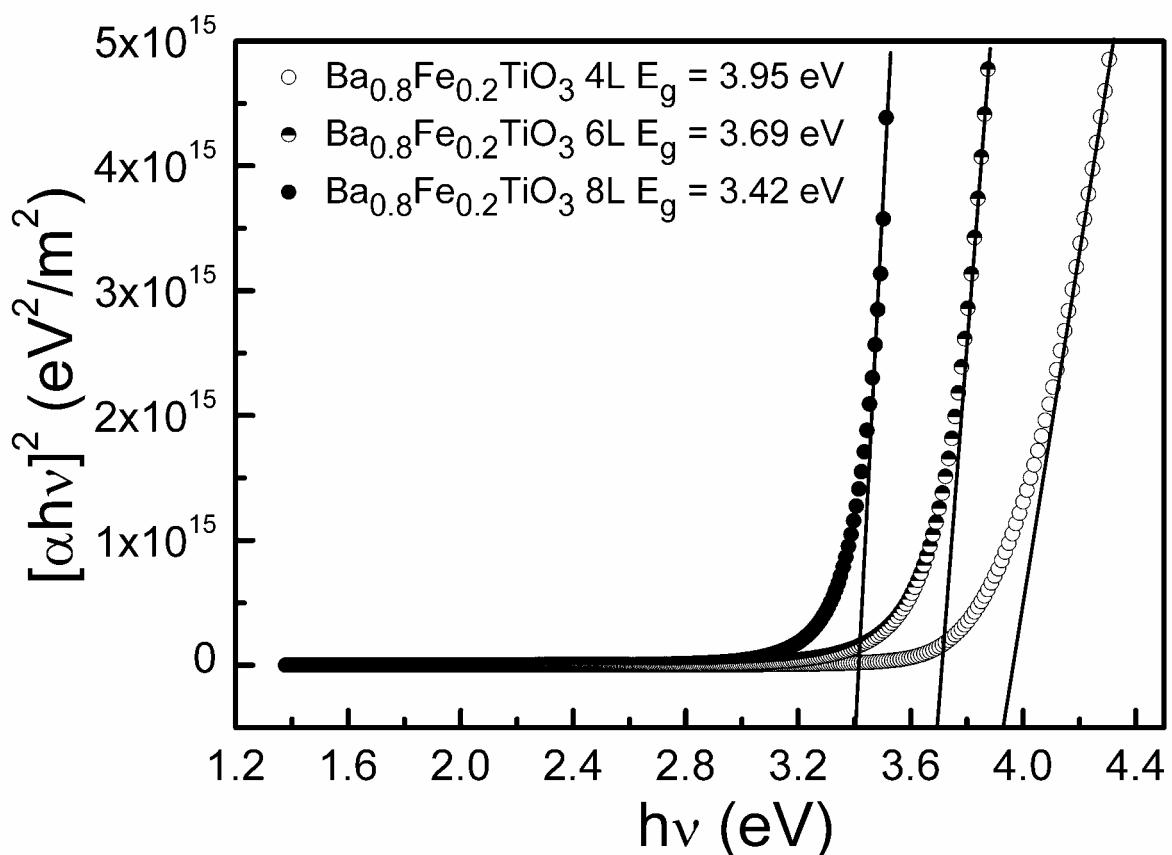
(b) BTO หกชั้น (6L), (c) BTO โคลเพล็ก แปดชั้น (8L)



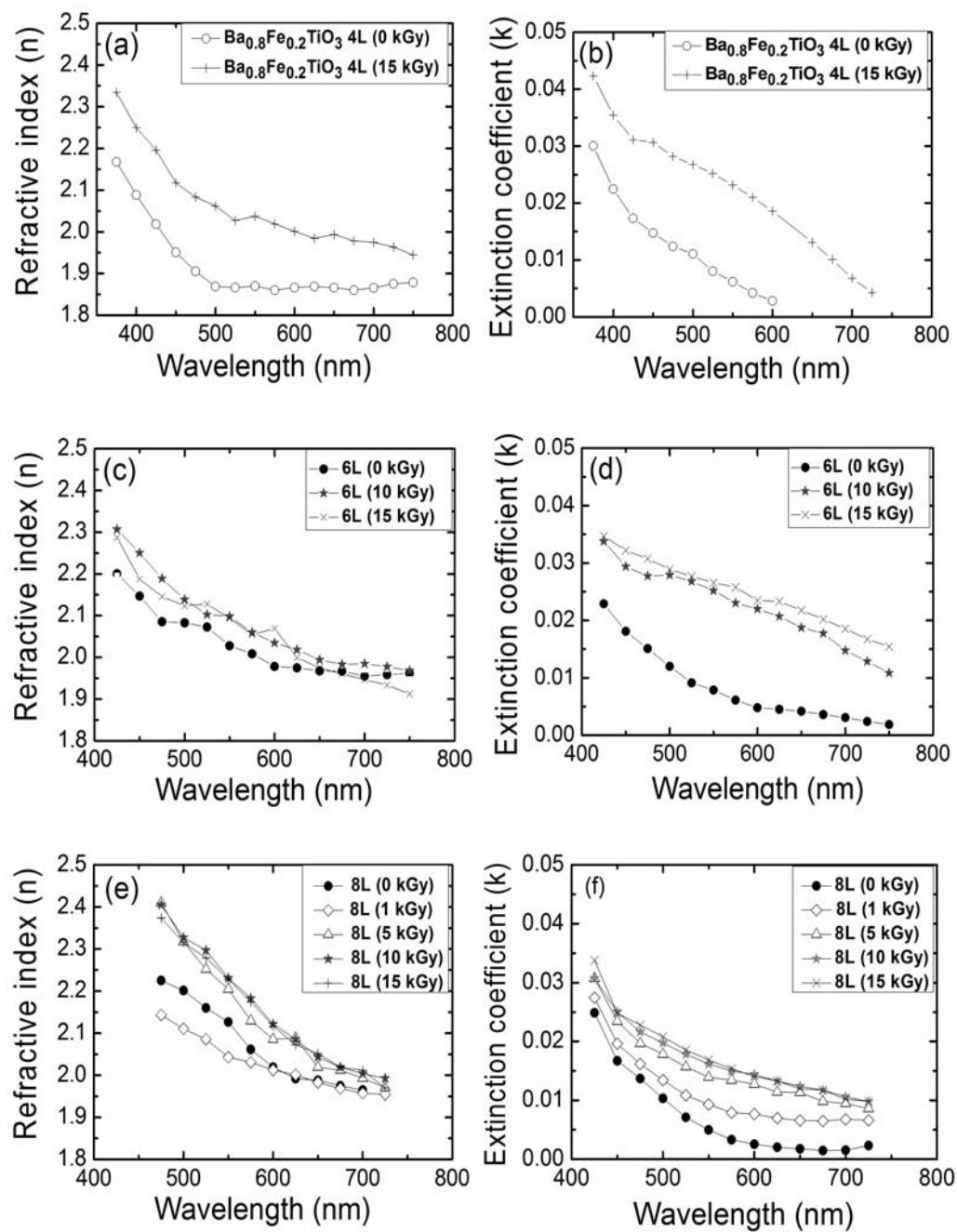
รูปที่ 13 การส่งผ่าน (%) ของฟิล์มบาง BTO โดยเปลือกปลูกบันเพื่อรับความที่ลดลงหลังจากถูกนิรย์รังสีแกมมา

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

นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาค่าซ่องว่างແลบพลังงานที่เปลี่ยนไปของฟิล์มແบเริมไททาเนตโดยเหล็ก เมื่อมีการฉายรังสีแกมมา ค่าซ่องว่างແลบพลังงานของฟิล์มนี้อยู่ในช่วง 3.42-3.95 eV ขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการอบโดยในที่นี่ฟิล์มทุกตัวอบที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 60 นาทีสำหรับแต่ละชั้น เพราะจะน้ำหนักเพิ่มจำนวนชั้นเท่ากับเป็นการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการอบฟิล์ม



รูปที่ 14 แสดงการหาค่าซ่องว่างແลบพลังงานของฟิล์มบาง BTO โดยเหล็กที่มีจำนวนชั้นต่างกัน ปัญหานั้นແผ็นรองรับความซึ้ง



รูปที่ 15 (a)(c)(e) ส่วนจริง (Refractive index, n) และ (b)(d)(f) ส่วนจินตภาพ (imaginary part) ของค่าหักเห (Extinction coefficient, k) ของฟิล์มบาง BTO โคปเหล็กที่มีจำนวนชั้นในการปั้กต่างกันและถ่ายด้วยโอดิสแกรมมาต่างกัน

ของค่าหักเห (Extinction coefficient, k) ของฟิล์มบาง BTO โคปเหล็กที่มีจำนวนชั้นในการปั้กต่างกันและถ่ายด้วยโอดิสแกรมมาต่างกัน

โดยการรวม พบว่าดัชนีหักเหของฟิล์ม (Refractive index, n) มีค่ามากขึ้น ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (Extinction coefficient, k) มีค่ามากขึ้นด้วย ยกตัวอย่าง ดัชนีหักเหของฟิล์ม BTO โดยเหล็กสี่ชั้น (4L) นี้เท่ากับ 2.17-1.88 และเพิ่มขึ้นเป็น 2.34-1.95 เมื่อฉายรังสีแกมมาด้วยโดส 15 kGy ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนอยู่ในช่วง  $10^{-2}$  และหลังจากการฉายรังสีแกมมา ผู้วิจัยสามารถคุณค่าเชิงชั้นดัชนีหักเหของฟิล์ม โดยการฉายรังสีแกมมาด้วยโดสขนาดแตกต่างกัน ก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ถึงความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ฟิล์มบางแบบเริยม “หากแทนโดยเหล็กเป็นโดยสมิเตอร์บันพื้นฐานของสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไป

**Output ที่ได้จากการทดลอง**  
**ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่!**

---

**1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติไดอิเดกทริกและความไวต่อแก๊สของฟิล์มบางเพอร์อฟฟ์ไกต์ออกไซด์**

**(ภาษาอังกฤษ) Dielectric properties and gas sensing properties of  
perovskite 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  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  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  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  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. Jangswang, **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  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayered films on indium tin oxide

# ภาคผนวก

## บทความที่ 1

# Influence of temperature annealing on optical properties of $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 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>b, 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  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  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 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 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 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  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  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 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  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) and  $\text{SrTiO}_3$  (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  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  via an applied electric field is a well established characteristic of these materials. However, the optimum tunability occurs at vastly different temperatures ( $\sim 4$ –100 K for  $\text{SrTiO}_3$  [4,8] and  $\sim 250$ –400 K for  $\text{BaTiO}_3$  [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  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  compound [3,11,12] and by the use of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  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  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayered film on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate and compared the dielectric response with the uniform  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  films [13]. They found that the dielectric constant of the polycrystalline  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  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  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  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  $(\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3)_n$  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: [S.K. Hodak](mailto:Satreerat.H@Chula.ac.th).

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 °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 °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 °C for 20 min in order to remove the solvent, then the films were heated at rate of 10 °C/min from 25 °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 °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 °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 °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 °C, as indicated by the appearance of characteristic peaks of BTO and

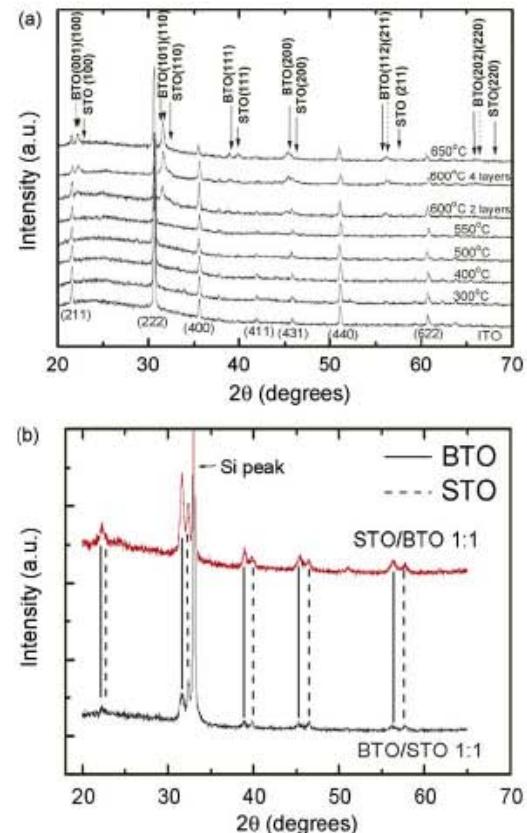


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of STO/BTO films annealed at various temperatures (a) on ITO/Glass and (b) on Si (100) substrate.

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 °C show weak signals suggesting that the films are not well crystallized. With the same annealing temperature of 600 °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 °C are  $44 \pm 4$  nm and  $37 \pm 4$  nm, respectively, while for BTO and STO film annealed at 600 °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 °C, the crystal

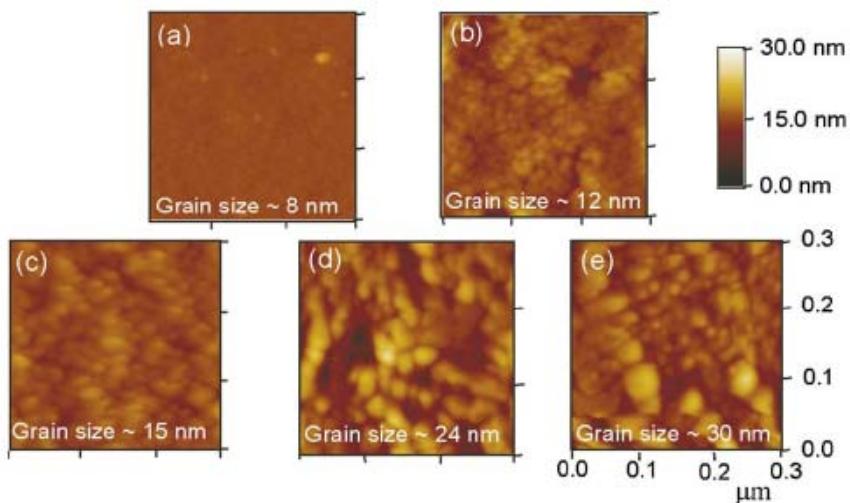


Fig. 2. AFM 2D images ( $0.3 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ ) of STO/BTO films deposited on ITO coated glass annealed at various temperatures for 20 min (a)  $300^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $600^\circ\text{C}$  and (e)  $650^\circ\text{C}$ .

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  $650^\circ\text{C}$  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  $650^\circ\text{C}$  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.  $30 \text{ nm}$  at  $650^\circ\text{C}$ . 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  $200$ – $800 \text{ nm}$  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.  $\sim 85\%$  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

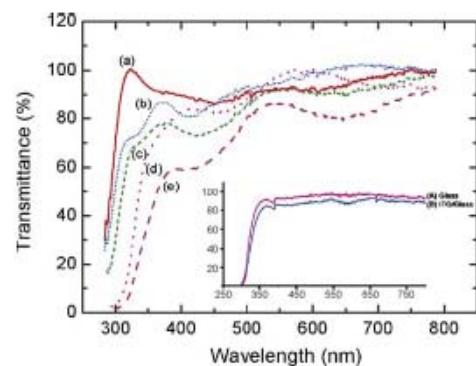


Fig. 3. Transmittance spectra of STO/BTO films annealed at various temperatures for 20 min: (a)  $300^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$ , (c)  $550^\circ\text{C}$ , (d)  $600^\circ\text{C}$  and (e)  $650^\circ\text{C}$ ; (A) glass and (B) ITO/glass.

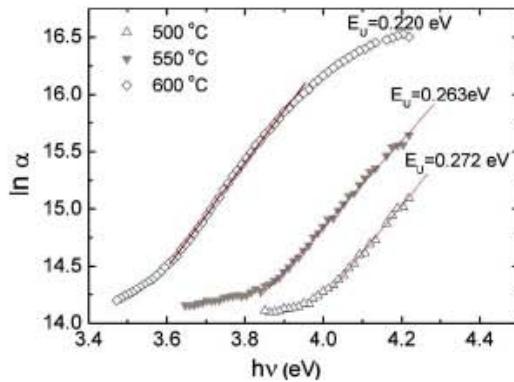


Fig. 4. Determination of the Urbach energy for STO/BTO films annealed at 500, 550 and 600 °C from the absorption coefficient.

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 and  $\alpha_0$  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

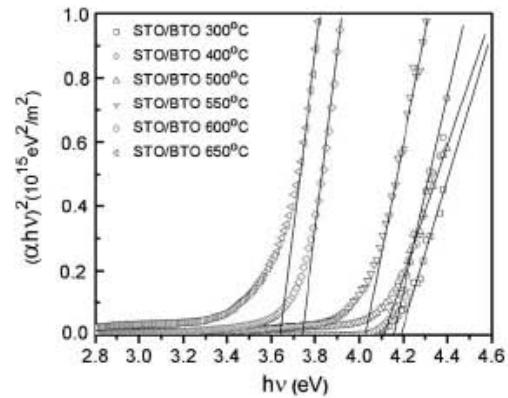


Fig. 5. Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  for STO/BTO films annealed at various temperatures.

[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,

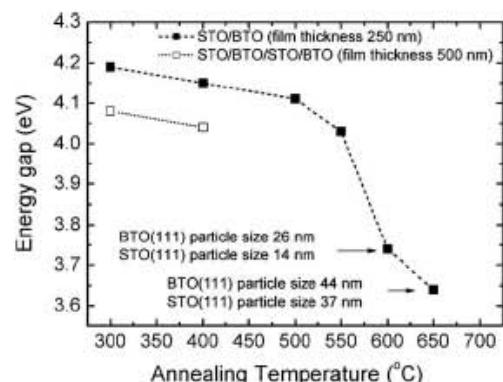


Fig. 6. Temperature and thickness dependence of the band gap energy for STO/BTO multilayered films.

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,  $a\hbar = (4\pi\epsilon_0 e_r \hbar^2) / (\mu e^2)$  where  $e_r$  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  $0.81m_e$  ( $\Gamma \rightarrow R$  direction) and  $m_h$  for  $-2.78m_e$  ( $R \rightarrow X$  direction) for indirect transitions ( $\mu = 0.62m_e$ ), where  $m_e$  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  $\mu = 0.03m_e$  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.

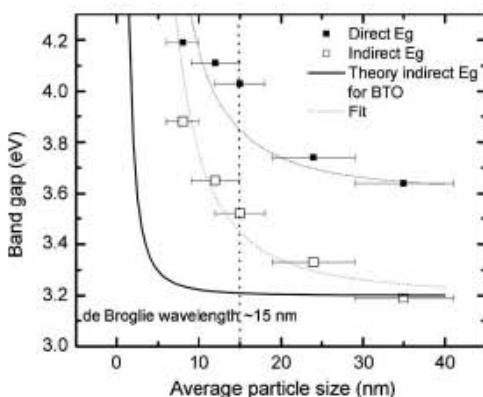


Fig. 7. Direct and indirect band gap energies versus the average particle size. The solid line is a prediction by quantum size effect. The dashed lines are the prediction of the quantum size effect with adjustable effective mass.

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 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 °C is due to crystallization of the perovskite phase. For comparison with bulk STO ( $n = 2.30$ – $2.65$ ) [46] and BTO ( $n \sim 2.3$ ) [47] or well crystallized STO ( $n = 2.15$ – $2.35$ ) [48] and BTO thin films ( $n = 2.15$ – $2.55$ ) [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 °C exhibiting the lowest loss.

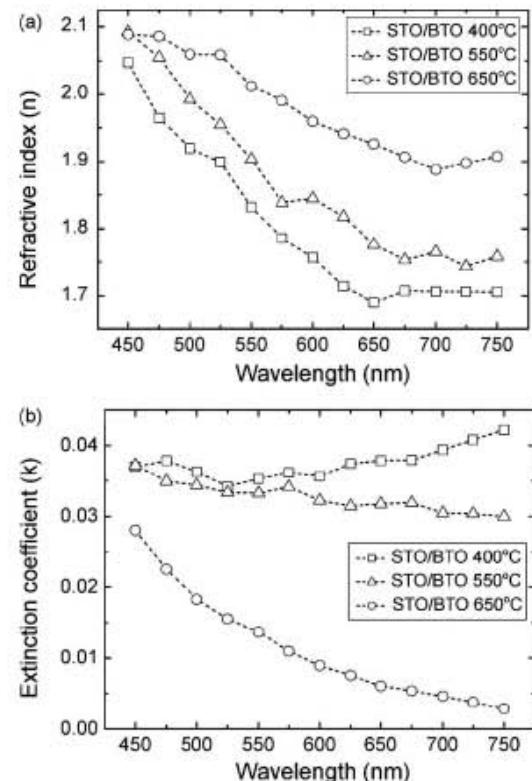


Fig. 8. The variation of (a) refractive index,  $n$  and (b) extinction coefficient,  $k$  of the films as a function of wavelength.

#### 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 Thidarath 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. Kamalasanab, 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. Girdharan, R. Varatharajan, G. Ravi, R. Jayavel, *J. Cryst. Growth* 266 (2004) 481.
- [11] I. Aulika, J. Pokorný, 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. His, 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. Visinou, 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. Gavrila, 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. Kamalasan, 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. Fasasi, 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. Hsiao, 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. Suchaneck, 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.

## บทความที่ 2

# 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.

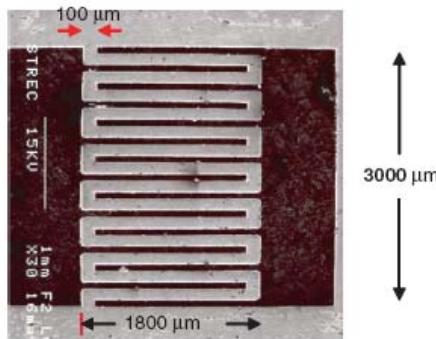


Fig. 1. Top view of scanning electron microscopy (SEM) image of the gas sensor.

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 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) which is a reducing gas. To test the sensors, we fed purified air into the chamber to generate the base line and then 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  $\text{CuK}\alpha 1$  (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.

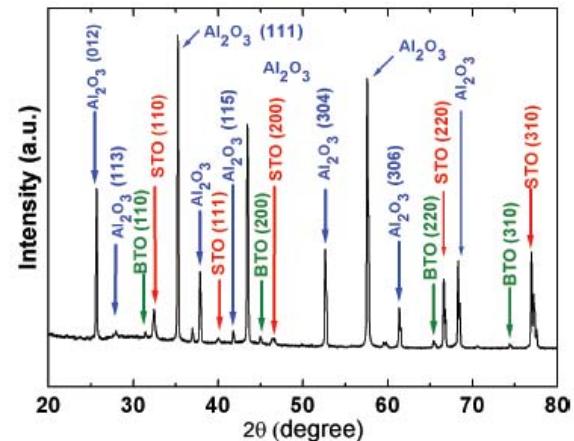


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayer thin film on alumina substrate.

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

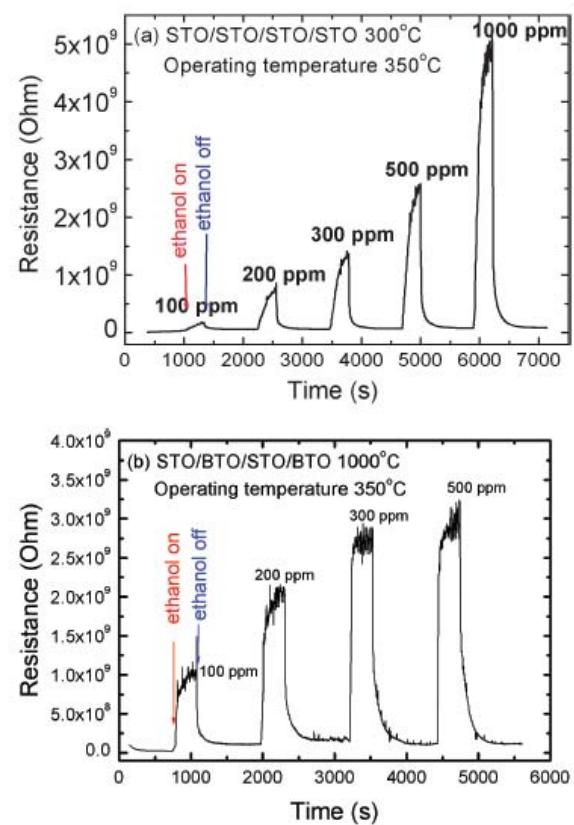


Fig. 3. Time response to ethanol vapor at 350 °C of (a)  $\text{SrTiO}_3$  film annealed at 300 °C and (b)  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayer thin film annealed at 1000 °C on alumina substrate.

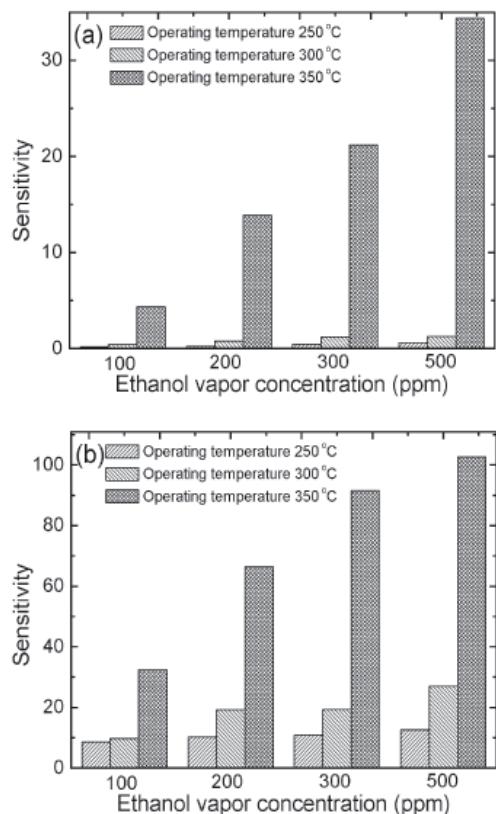


Fig. 4. Sensitivity to ethanol vapor at 100–500 ppm concentrations (a)  $\text{SrTiO}_3$  film annealed at 300 °C and (b)  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayer thin film annealed at 1000 °C on alumina substrate.

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  $\text{SnO}_2$  and  $\text{WO}_3$  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 Tora 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. Pathanasettakul, 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. Włodarski, *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)



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

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

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

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

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

7

8 ARTICLE INFO

9 Available online xxxx

10 **Keywords:**  
11 Gamma irradiation  
12 Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>  
13 Sol-gel method  
14 Refractive index

15 ABSTRACT

16 Polycrystalline Fe-doped barium titanate (Fe-doped BaTiO<sub>3</sub>) thin films were grown by thermal decomposi-  
17 tion of the precursors deposited from a sol-gel system onto quartz substrates. The changes in the  
18 transmittance spectra induced by gamma irradiation on the Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films were quantified. The  
19 values for the optical energy band gap were in the range of 3.42–3.95 eV depending on the annealing time.  
20 The refractive index of the film, as measured in the 350–750 nm wavelength range was in the 2.17–1.88  
21 range for the as prepared film, and this increased to 2.34–1.95 after gamma irradiation at 15 kGy. The  
22 extinction coefficient of the film was in the order of 10<sup>2</sup> and increased after gamma irradiation. We  
23 obtained tuneable complex refractive index of the films by exposure to various gamma rays doses.  
24

25 © 2010 Published by Elsevier B.V. 26

27

28

29 1. Introduction

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

54 from 1.95 eV to 1.76 eV after exposure to gamma irradiation with a  
55 0.228 mGy of gamma irradiation [13]. Fasasi et al. have reported the use  
56 of high dose gamma irradiation to study the thermoluminescence glow  
57 curve characteristic of BaTiO<sub>3</sub> ceramics and the dose dependence on the  
58 glow curve [14]. These radiation imparted changes in BaTiO<sub>3</sub> are ex-  
59 tremely useful for the effective design of modern radiation dosimeters.  
60

61 In this work, the effect of gamma ray irradiation on the optical  
62 properties of Fe-doped and undoped BaTiO<sub>3</sub> thin films was investi-  
63 gated. The changes in transmittance spectra induced by gamma  
64 irradiation, and the corresponding changes in the film refractive index  
65 and extinction coefficient, were measured as a function of the gamma  
66 irradiation dose.  
67

68 2. Experimental details

69 BaTiO<sub>3</sub> and Fe-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films were deposited on quartz 70  
70 substrates by a sol-gel method. The Fe-doping process was done by 71  
71 dissolving iron (II) sulphate (FeSO<sub>4</sub>) in a mixture of barium acetate 72  
72 (Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) and acetic acid. Then, pure titanium n-butoxide and 73  
73 methanol were added to the solution. The precursor solution was 74  
74 dropped onto the clean quartz substrate with a spinning speed of 75  
75 1500 rpm to provide the first layer of the film. The film was preheated 76  
76 at 120 °C for 20 min before annealing in an atmosphere of air at 800 °C 77  
77 for 60 min in order to form the crystalline structure. This process was 78  
78 repeated until the desired thickness was obtained. Different film 79  
79 thicknesses can be obtained by varying the number of deposition 80  
80 cycles. A <sup>60</sup>Co gamma radiation source with an activity of 10 kCi 81  
81 (Gammacel 220 Excell) was used to irradiate the BaTiO<sub>3</sub> and Fe-doped 82  
82 BaTiO<sub>3</sub> thin films. The radiation doses were varied via the exposure 83  
83 time up to 15 kGy at a rate of 10 kGy/h. The optical transmittance 84

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

0040-6090/\$ – see front matter © 2010 Published by Elsevier B.V.  
doi:10.1016/j.tsf.2010.05.023

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

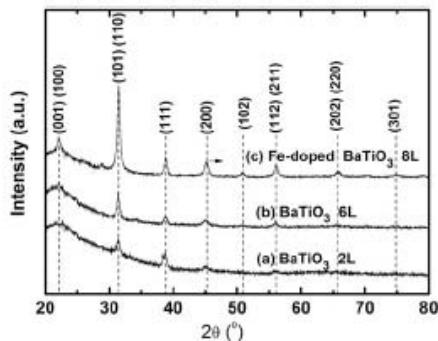


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{BaTiO}_3$  film with 2 layers (b)  $\text{BaTiO}_3$  film with 6 layers (c) Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  film with 8 layers.

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 microscopic 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  $\text{Fe}^{3+}$  dopants

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 120 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 of 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 [2,4,19,20].

#### 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

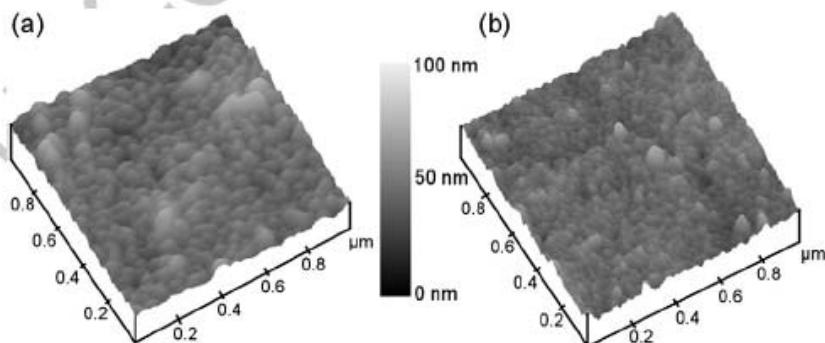


Fig. 2. Atomic force microscopy images ( $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ ) of the films comprised of (a)  $\text{BaTiO}_3$  with 6 layers (b) Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  with 8 layers.

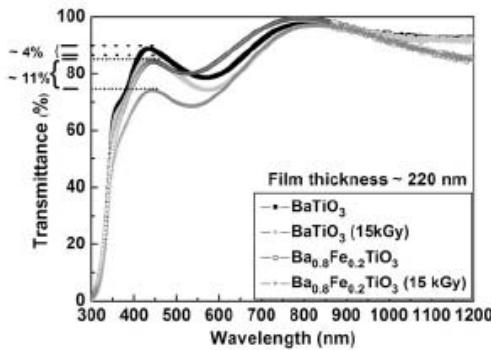
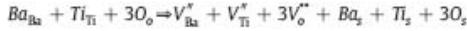


Fig. 3. The transmission spectra of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  thin films before and after gamma irradiation at a dose of 15 kGy.

158  $\text{BaTiO}_3$  due to an insufficient oxygen supply during the film processing  
 159 [21]. Intrinsic Schottky defects in  $\text{BaTiO}_3$  are believed to form  
 160 according to the following process: [14].



162 Where  $\text{Ba}_{\text{Ba}}$ ,  $\text{Ti}_{\text{Ti}}$ ,  $3\text{O}_{\text{O}}$  are occupied  $\text{Ba}_{\text{Ba}}$ ,  $\text{Ti}_{\text{Ti}}$  and  $\text{O}$  sites,  
 163 respectively,  $V_{\text{Ba}}^{\text{v}}$ ,  $V_{\text{Ti}}^{\text{v}}$  and  $3V_{\text{O}}^{\text{v}}$  are vacancies of  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ti}$  and  $\text{O}$  atoms,  
 164 respectively, and  $\text{Ba}_{\text{d}}$ ,  $\text{Ti}_{\text{d}}$  and  $3\text{O}_{\text{d}}$  are the Schottky defects, respectively.  
 165 Upon irradiation there are a number of phenomena that can  
 166 give rise to trap sites in  $\text{BaTiO}_3$ . For example, a negative ion could be  
 167 removed and this ion vacancy can subsequently trap an electron  
 168 which constitutes the so-called F-center [14]. Another pathway is the  
 169 self-trapping of holes [22]. Fig. 4(a) shows the optical transmission  
 170 spectra of Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  films with four and six layers (denoted by  
 171  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  4 L and  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  6 L, respectively) in the 300–  
 172 1200 nm wavelength range and Fig. 4(b) shows the same trend for the  
 173 Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$  film with eight layers (denoted by  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  8 L). As  
 174 expected, the thicker film shows deeper oscillations in the  
 175 transmission spectrum than the thinner film. The transmittance also  
 176 decreased with the increasing gamma radiation doses. The doses used  
 177 in this study were 1, 5, 10 and 15 kGy, respectively. We observed that  
 178 the transmittance of the films did not change any further for gamma  
 179 radiation doses higher than ca. 10 kGy. The absorption edge shifted to  
 180 a lower energy as the films got thicker (Fig. 4(a)), because the films  
 181 with a larger number of layers accumulated longer heating times  
 182 (800 °C for 60 min for each layer) causing the growth of bigger grains.  
 183 However, there was little variation in the absorption edge between  
 184 the  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  4 L film annealed for 4 h and  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  8 L film  
 185 annealed for 8 h. The film thickness of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  ranging from four  
 186 to eight layers was calculated via the envelope method derived by  
 187 Swanepoel [23] and was approximately 220 nm (4 L), 375 nm (6 L)  
 188 and 520 nm (8 L). From the transmittance spectra, the energy for the  
 189 direct gap could be calculated by using the Eq. (1)  
 190

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

192 Where  $\alpha$  is the absorption coefficient calculated by  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$ ,  $h\nu$  is  
 193 the photon energy,  $E_g$  is the energy gap and  $B$  is a constant [16]. Fig. 5  
 194 shows a plot between  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  (eV) of the Fe-doped  $\text{BaTiO}_3$   
 195 thin films with 4, 6 and 8 layers of thin films. The resulting energy band  
 196 gaps were 3.42 eV, 3.69 eV and 3.95 eV for  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  with 8, 6 and  
 197 4 layers, respectively. For comparison, the energy band gap value of  
 198 pure  $\text{BaTiO}_3$  powder,  $\text{BaTiO}_3$  single crystal, and  $\text{BaTiO}_3$  thin films are  
 199 3.92 eV [24], 3.6 eV [25] and 3.72–3.77 eV [26], respectively. The  
 200 particle size in these films increases as the annealing cycle increases  
 201 [27]. The corresponding reduction in band gap energy with increasing  
 202

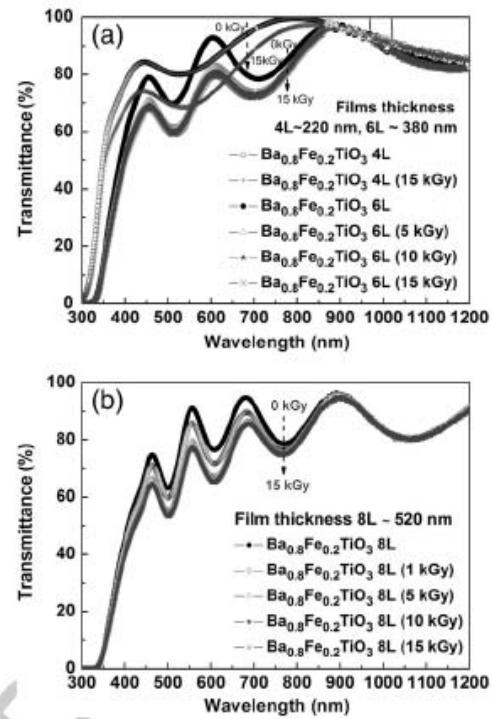


Fig. 4. The transmission spectra of (a)  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  films with 4 and 6 layers and (b)  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  films with 8 layers, after exposure to different gamma radiation doses.

203 particle size can be explained by quantum confinement [28]. The 203  
 204 refractive index can be obtained using an envelope method; 204

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

205 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 206  
 207 the substrate,  $T_{\max}$  and  $T_{\min}$  are the maximum and minimum trans- 207  
 208mittances. The extinction coefficient can be obtained from 208

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

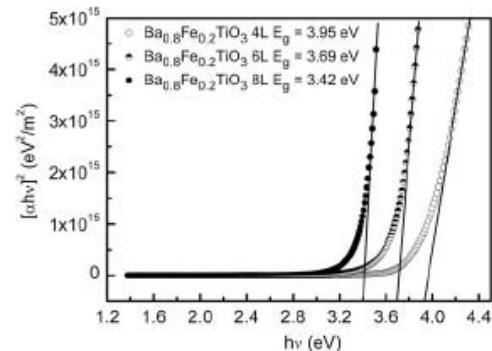


Fig. 5. Plot between  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  (eV) of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  thin films with 4, 6 and 8 layers.

200 where  $\alpha$  is the absorption coefficient  $\left( \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(n-1)(n_e-n)}{(n+1)(n_e+n)} \right)$   
 211  $\left[ \frac{1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}}{1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}} \right]$  and  $d$  is the film thickness.

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

221 value of the extinction coefficient for this film prior to gamma  
 222 irradiation was in the order of  $10^{-2}$  and this increased after the  
 223 irradiation with higher doses, indicating that higher optical losses result  
 224 directly from the irradiation. With thicker films, the refractive index is  
 225 also increased due to the increased film density and better crystallinity. 226  
 The extinction coefficient follows an approximately linear function of 227  
 the wavelength. The dispersion curves near the electronic band 228  
 transition were significantly altered by the gamma irradiation. One of 229  
 the main results of these experiments is that the complex refractive 230  
 index of the films can be tuned by exposure to various gamma rays 231  
 doses. These observed phenomena could be useful for the development 232  
 of gamma irradiation dosimeters based on simple optical detection 233  
 properties.

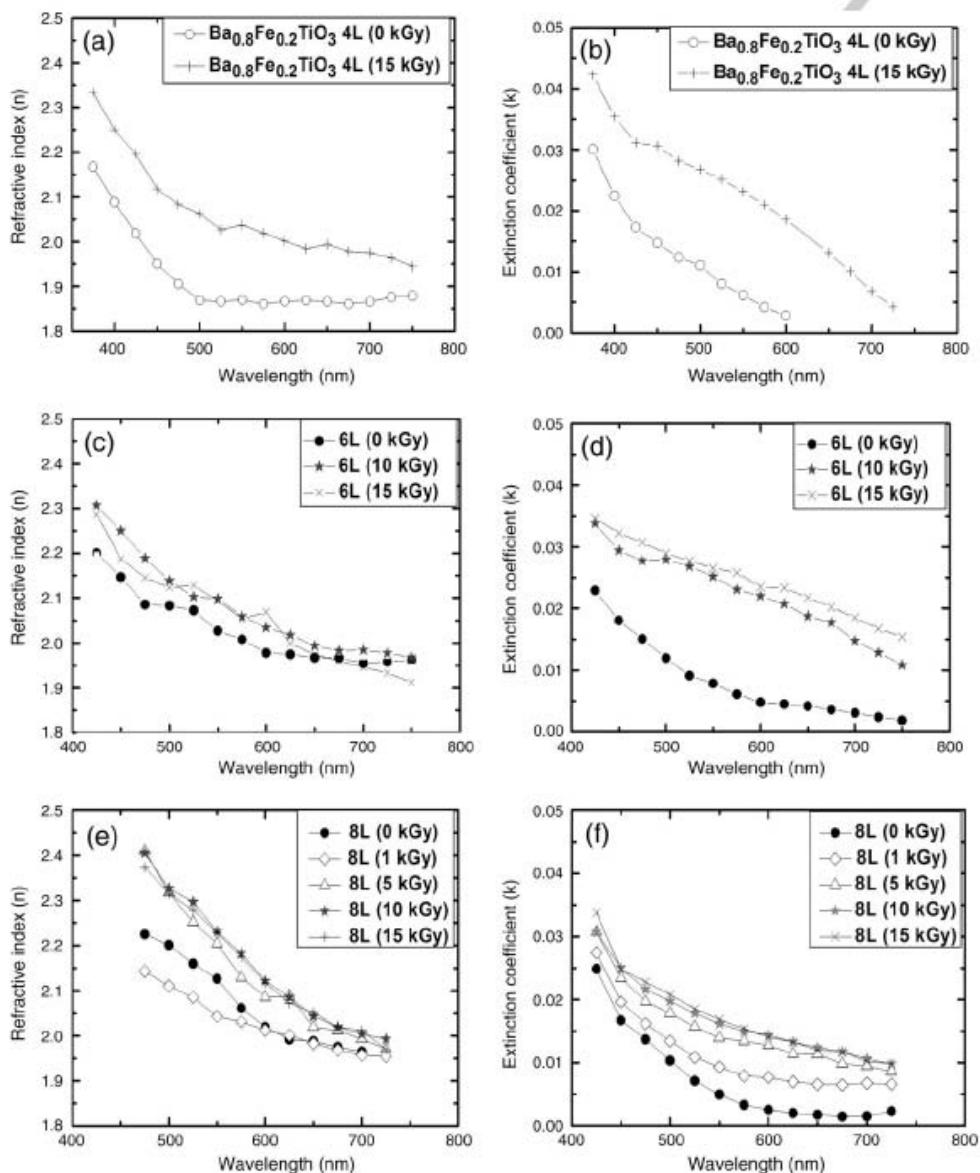


Fig. 6. (a,c,e) The refractive index of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  thin films with 4, 6 and 8 layers, respectively and (b,d,f) the extinction coefficient of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$  thin films with 4, 6 and 8 layers, respectively.

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

## 234 4. Conclusions

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

## 243 Acknowledgments

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

## 252 References

253 [1] I.K. Battisha, A.B.A. Hamad, R.M. Mahani, *Phys. B* 404 (2009) 2274.  
 254 [2] E. Brzozowski, M.S. Castro, *J. Mater. Process. Technol.* 168 (2005) 464.  
 287

[3] K. Daoudi, T. Tsuchiya, T. Kumagai, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6527. 255  
 [4] Y. Ye, T.L. Guo, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2761. 256  
 [5] S. Ke, H. Huang, H. Fan, H.J.W. Chan, L.M. Zhou, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1632. 257  
 [6] F. Zimmermann, M. Voigts, W. Meneskou, E. Ivers-Tiffée, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1729. 258  
 [7] A. Kumar, S.G. Manavalan, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 406. 259  
 [8] T.K. Kundu, A. Jana, P. Barik, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 501. 260  
 [9] F. Lin, D. Jiang, X. Ma, W. Shi, *Phys. B* 403 (2008) 2525. 261  
 [10] F. Lin, D. Jiang, X. Ma, W. Shi, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2008) 691. 262  
 [11] S.B. Herner, F.A. Selmi, V.V. Varadan, V.K. Varadan, *Mater. Lett.* 15 (1993) 317. 263  
 [12] J. Gao, L. Zheng, Z. Song, C. Lin, D. Zhu, *Mater. Lett.* 42 (2000) 345. 264  
 [13] K. Arshak, O. Korostynska, J. Harris, D. Morris, A. Arshak, E. Jafer, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1493. 265  
 [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. 266  
 [15] M. Caglar, Y. Caglar, S. Illican, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 1410. 267  
 [16] J. Tauc, A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 569. 268  
 [17] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1997. 269  
 [18] R.S. Devan, Y.R. Ma, B.K. Chougule, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 263. 270  
 [19] Y.C. Huang, W.H. Tuan, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 320. 271  
 [20] S.Y. Lee, B.S. Chiou, H.H. Lu, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 55. 272  
 [21] K. Shimojima, K. Kubo, T. Maeda, K. Yamabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 463. 273  
 [22] A. Stashans, H. Pinto, *Radiat. Meas.* 33 (2001) 553. 274  
 [23] R.S. Swanepoel, *J. Phys. E Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214. 275  
 [24] A. Mansingh, C.V.R. Vasanta, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 1104. 276  
 [25] A. Onton, V. Marella, G. Lucovsky, F.L. Galeener (Eds.), *AIP Conf. Proc.* No. 31, AIP, 277  
 New York, 1976. 278  
 [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. 279  
 [27] X.M. Lu, J.S. Zhu, W.Y. Zhang, G.Q. Ma, Y.N. Wang, *Thin Solid Films* 274 (1996) 165. 280  
 [28] L. Burs, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555. 281