



การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โครมิกบนพื้นฐานของฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์
สำหรับประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอัจฉริยะ

โดย

น.ส. ชนันธร ชนนนวรร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์
สำหรับประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอัจฉริยะ

โดย

น.ส. ชนันธร ชนนนวรร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์



Investigation of Electrochromic Property Based on WO_3 Films for
Smart Window Application

BY

Miss. CHANUNTHORN CHANANONNAWATHORN



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE PROGRAM IN PHYSICS

DEPARTMENT OF PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

THAMMASAT UNIVERSITY

ACADEMIC YEAR 2014

COPYRIGHT OF THAMMASAT UNIVERSITY

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

วิทยานิพนธ์

ของ

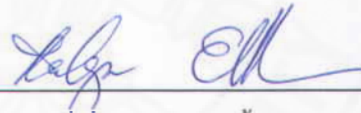
นางสาว ชนินทร์ ชนนนวรร

เรื่อง

การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์บนพื้นฐานของฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์
สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอัจฉริยะ
ได้รับการตรวจสอบและอนุมัติ ให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

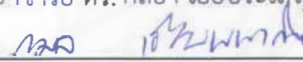
เมื่อ วันที่ 13 สิงหาคม พ.ศ. 2558

ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(อาจารย์ ดร. กัลยา เอี้ยประเสริฐศักดิ์)

กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์



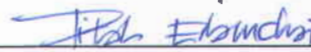
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมล เอี่ยมพานากิจ)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์



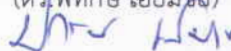
(ดร.มตี ห่อประทุม)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ดร.พิทักษ์ เอี่ยมพานัก)

คณบดี



(รองศาสตราจารย์ ปกรณ์ เสริมสุข)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์บนพื้นฐานของฟิล์มบาง ทังสเตนออกไซด์ สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่าง อัจฉริยะ
ชื่อผู้เขียน	นางสาว ชนันธร ชนนนนวนร
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา/คณะ/มหาวิทยาลัย	สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผ.ศ. ดร. กมล เอี่ยมพนากิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. มติ ห่อประทุม
ปีการศึกษา	2557

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยฉบับนี้ทำการศึกษากาการเตรียม และทำการวิเคราะห์ฟิล์มบาง
ทังสเตนออกไซด์สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี
แมกนีตรอน สปีดเตอริงร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบ GLAD ทำการวิเคราะห์ความเป็นผลึก และ
ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และกล้อง
จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดตามลำดับ สำหรับการตรวจสอบสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ทำการ
วิเคราะห์จากเครื่องยูวีวิสิเบิล และเครื่องโพเทนชิโอสแตท ผลจากเครื่องเอ็กซ์เรย์พบว่าทุกเงื่อนไขที่
ทำการเตรียมแสดงเฟสของออสันฐาน โดยลักษณะของฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์แสดงลักษณะของ
แท่งนาโนที่ตั้งตรงตั้งฉากกับแผ่นรองรับเมื่อเตรียมด้วยมุมของแผ่นรองรับ 85 องศา และความเร็วของ
แผ่นรองรับเท่ากับ 1.6 rpm ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ของ shadowing effect และ limits
adatom diffusion สำหรับสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์จะทำการตรวจสอบสภาวะการเกิดสีใน
สารละลายชั้นฟิวริคความเข้มข้น 0.01 M จ่ายความต่างศักย์ 1.5 V จากการทดสอบพบว่าโครงสร้าง
แท่งนาโนทังสเตนออกไซด์สามารถแสดงสภาวะการเกิดสี สภาวะการจางสีได้ โดยแสดงค่าความต่าง
ระหว่างการจางสี และการเกิดสีได้สูงสุด 77% นอกจากนี้ทำการตรวจสอบจากเครื่อง
โพเทนชิโอสแตท และทำการวัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรมพบว่าพื้นที่ภายในกราฟนั้นมี
ขนาดใหญ่แสดงว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งผลที่ได้จะสอดคล้องกับค่าการส่องผ่านทางแสง จาก
ผลการศึกษาทั้งหมดจึงสรุปได้ว่าโครงสร้างแท่งนาโนทังสเตนออกไซด์สามารถพัฒนาประสิทธิภาพ
ของอิเล็กทรอนิกส์ได้จริงเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูง

คำสำคัญ: อิเล็กโตรโครมิก, ทังสแตนออกไซด์, glancing angle deposition



Thesis Title	Investigation of Electrochromic Property Based on WO ₃ Films for Smart Window Application
Author	Miss Chanunthorn Chananonnawathorn
Degree	Master of science
Major Field/Faculty/University	Department of Physics Faculty of Science and Technology Thammasat University
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Kamon Aiempanakit
Thesis Co-Advisor	Dr. Mati Horprathum
Academic Years	2014

ABSTRACT

This research aims to prepare and characterize Tungsten oxide thin film (WO₃) for electrochromic smart window application. The WO₃ thin film was prepared via reactive D.C. magnetron sputtering system from pure tungsten target cooperated with glancing angle deposition (GLAD) technique. Crystal structure, and physical morphology properties of the WO₃ thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM), respectively. While electrochromic property of WO₃ thin films was characteristic using uv-visible spectrophotometer, potentiostat and galvanometer. XRD results indicated that all the WO₃ thin films were amorphous structure. According to FE-SEM images, vertically aligned WO₃ nanorods demonstrate when the deposition angle and rotation speed were controlled at least 85 degree and 1.6 rpm. It is owing to the shadowing effect and limits adatom diffusion. In order to investigate the electrochromic property, coloured state of the electrochromic cell was obtained by ion insertion at 1.5 V of external applied bias in 0.01M of H₂SO₄. Their reversibility between coloured and bleached state was confirmed by their optical transmittance with the optical contrast as high as 77%. From cyclic voltammetry, area in the hysteresis loop becomes larger when the prepared thin films are in nanorod structures that strongly agree with the

optical transmittance. The electrochromic property of the prepared nanorods thin films significantly improve due to the higher active area.

Keywords: electrochromic, tungsten oxide, glancing angle deposition



กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินงานวิจัย และการจัดวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือของบุคคลหลายฝ่าย ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์และ ให้ความช่วยเหลือ อีกทั้งยังเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยสามารถทำงานวิจัยที่จะก่อเกิดประโยชน์ต่อผู้อื่นไม่มากนัก

ขอขอบพระคุณ ผ.ศ. ดร. กมล เอี่ยมพนากิจ อาจารย์ที่ปรึกษา และ ดร. มติ ห่อประทุม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลืองานวิจัยนี้ในทุกๆ ด้าน ขอขอบพระคุณ ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิล์มบางเชิงแสง (optical thin films lab) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้งานเครื่องเคลือบฟิล์มบาง และให้ทุนสนับสนุนการดำเนินงานวิจัย รวมถึงค่าวิเคราะห์ต่างๆ ขอขอบพระคุณ คุณวิยะพล พัฒนเศรษฐกุล ที่ถ่ายทอดความรู้ทางเกี่ยวกับระบบสุญญากาศ ขอขอบพระคุณ ดร. พัทธ์ชัย เอี่ยมชัย ที่ให้คำปรึกษา แนะนำข้อมูลต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินงานวิจัยนี้ รวมถึงนักวิจัยทุกท่านที่ให้คำแนะนำช่วยเหลือ ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยี ขอขอบพระคุณมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ที่ให้โอกาสในการเข้าศึกษาในระดับมหาบัณฑิต ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ที่ร่วมทำงานวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิล์มบางเชิงแสงทุกคน ที่คอยให้กำลังใจ และสุดท้ายขอขอบคุณครอบครัวผู้ซึ่งให้การดูแล และมอบกำลังใจตลอดมา

ขอขอบพระคุณทุกๆ ท่านที่มีส่วนช่วยให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขออภัยสำหรับท่านที่ไม่สามารถกล่าวชื่อนามได้ทั้งหมด จึงใคร่ขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

นางสาว ชนันธร ชนนนวรร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(1)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(2)
กิตติกรรมประกาศ	(4)
สารบัญตาราง	(9)
สารบัญภาพ	(10)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มา และความสำคัญ	2
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการศึกษาเชิงทฤษฎี และเชิงประยุกต์	2
บทที่ 2 วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.2 การเตรียมฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์	8
2.3 การเคลือบฟิล์มบางแบบสปัตเตอริง (sputtering deposition)	9
2.3.1 การเคลือบฟิล์มแบบเอียงมุม (oblique angle deposition)	10
2.4 ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิก (electrochromic phenomenon)	13
2.4.1 วัสดุอิเล็กโตรโครมิก (electrochromic materials)	13
2.4.2 ทั้งสแตนออกไซด์ (tungsten oxide: WO ₃)	15
2.4.3 หลักการทำงานพื้นฐาน และกลไกการเกิดอิเล็กโตรโครมิกของ WO ₃	15
ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์	
2.5 เคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้อง (electrochemistry)	17
2.5.1 ขั้วไฟฟ้า (electrodes)	18
2.6 สารละลายอิเล็กโตรไลต์	20

2.7 การนำพาไอออนในสารละลาย	21
2.7.1 กระบวนการเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน	21
2.7.2 กระบวนการเคลื่อนที่แบบแพร่	21
2.7.3 กระบวนการพา	21
2.8 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า	22
2.9 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry)	23
2.10 ปฏิกริยารีดอกซ์	24
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	26
3.1 แผนการดำเนินงานวิจัย	26
3.2 วัสดุรองรับที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3	26
3.3 การเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริง	29
3.4 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง	30
3.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD)	31
3.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (field emission scanning electron microscope: FE-SEM)	32
3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometry)	31
3.4.3.1 การหาค่าความต่างของสภาวะการจางสีและการเกิดสี	34
3.4.4 การศึกษาการเกิดปฏิกริยารีดอกซ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	35
บทที่ 4 ผลการวิจัย และอภิปรายผล	
4.1 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุมแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	38

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3	31
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์มบาง WO_3	40
4.1.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3	40
4.1.2.2 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิว และภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3	41
4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3	43
4.1.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	43
4.2 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุม และการหมุนแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสเปตเตอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	38
4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3	40
4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์มบาง WO_3	40
4.2.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3	40
4.2.2.2 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิว และภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3	41
4.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3	43
4.2.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	43
4.3 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วของการหมุนแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสเปตเตอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	38
4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3	40
4.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์มบาง WO_3	40
4.3.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3	40
4.3.2.2 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิว และภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3	41
4.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3	43
4.3.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	43
4.4 การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสเปตเตอริง ที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	38

4.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3	40
4.4.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์มบาง WO_3	40
4.4.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3	40
4.4.2.2 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิว และ ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3	41
4.4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3	43
4.4.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	43
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	76
5.1 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุมแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	76
5.2 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุมและ หมุนแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	76
5.3 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วของการหมุนแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	76
5.4 ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริง ที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์	77
5.5 ข้อเสนอแนะ	77
รายการอ้างอิง	80
ประวัติผู้เขียน	84

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เปรียบเทียบเทคนิคต่างๆ สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง WO_3	9
2.2 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัสดุที่นำมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นอิเล็กโทรโครมิก	15
2.2 การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทุติยภูมิ	19
3.1 ค่าพลังงานแสงอาทิตย์ ณ ระดับน้ำทะเล และมวลอากาศ ในคลื่นแสงที่ตามองเห็น (visible range) 380-780 นาโนเมตร ระดับความสูงที่	34
4.1 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.1	38
4.2 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.2	49
4.2 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.3	57
4.3 เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.4	67

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โครมิก	1
2.1 ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง	10
2.2 การเคลือบฟิล์มบางแบบทั่วไป (perpendicular deposition) และการเคลือบแบบเอียงมุม (oblique angle deposition)	10
2.3 กระบวนการเกิดปรากฏการณ์ shadowing effect และ surface diffusion	11
2.4 ทิศทางลำอนุภาคของสารเคลือบที่ตกกระทบกับแผ่นรองรับ	11
2.5 แผนภาพการก่อตัวของฟิล์มบางแบบแท่งนาโน (a) การเกิดนิวเคลียสไอ (b) การเกิดนิวเคลียส (c) การเกิดแท่งนาโน	12
2.6 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางซิลิกอนทำการเคลือบที่มุม a) 60° b) 75° c) 80° d) 83°	12
2.7 ตารางธาตุแสดงชนิดของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นสารโลหะออกไซด์ โดยอยู่ในหมู่ของ โลหะทรานซิชัน	14
2.8 แสดงขั้นตอนการเกิดสีของ WO ₃ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์	17
2.9 ลักษณะของวงจรไฟฟ้า และตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ	20
2.10 การแตกตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์	21
2.11 ศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับระบบและความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า	24
3.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดชิ้นงาน	28
3.2 เครื่องสเปกโตรสโกปีของห้องปฏิบัติการฟิล์มบางเชิงแสง	30
3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบริษัท Rigaku รุ่น TTRAX III	31
3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรุ่น S4700 ของบริษัท Hitachi	32
3.5 สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แบบ dual beam รุ่น λ -900 UV/Vis	32
3.6 แสดงลักษณะของฟิล์มบาง WO ₃ ในสถานะต่างๆ	33
3.7 แสดงตัวอย่างผลการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง	33

WO ₃ ในสถานะต่างๆ	
3.8 เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า autolab economic	35
4.1 ลักษณะการเอียงมุมแผ่นรองรับในการเคลือบฟิล์มบาง WO ₃	39
เมื่อทำการเอียงมุมแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85°	
4.2 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO ₃ ที่เอียงมุมแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85°	39
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบ และความหนาของฟิล์มที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85°	40
4.4 สภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง WO ₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85°	41
4.5 ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO ₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85°	42
ความหนาของฟิล์มประมาณ 300 nm	
4.6 (a) แสดงแบบจำลองการเกิดปรากฏการณ์ shadowing effect และ adatom diffusion	43
(b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของฟลักซ์ (α) และมุมของแท่งคอลัมน์ที่ทำกับแผ่นรองรับ (β)	
4.7 ลักษณะของฟิล์มในสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี การเกิดสีและ การจางสี	44
4.8 สเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง WO ₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85°	44
4.9 เปรอเซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในช่วงแสงตามมองเห็นของสภาวะก่อนการเปลี่ยนสีเกิดสี และการจางสี	46
4.10 ผลการวิเคราะห์ค่าความต่างระหว่างการจางสีและ การเกิดสี (optical contrast; $\Delta\%T$)	46
4.11 กราฟโวลแทรมโมแกรมของระบบฟิล์ม Glass/ITO/WO ₃ โดยทำการเตรียมฟิล์ม WO ₃ ที่มุม 0°-85°	48
4.12 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO ₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0°-85° โดยความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับเท่า 1.6 rpm	48
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบ และความหนาของฟิล์ม ที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0 - 85° โดยความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับเท่า 1.6 rpm	50
4.14 แสดงสภาพพื้นผิวฟิล์มบาง WO ₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่มุม 0°-85° และขณะเคลือบทำการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm	51
4.15 แสดงภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO ₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่มุม 0°-85° และขณะเคลือบทำการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm	52

4.16	สเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$	
52		และ
	ทำการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm	
4.17	แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านเฉลี่ยในช่วงที่แสงตามองเห็นของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุม $0^\circ-85^\circ$ และทำการหมุนแผ่นรองรับด้วยความเร็ว 1.6 rpm	54
4.18	ค่า optical contrast ของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุม $0-85^\circ$ และทำการหมุนแผ่นรองรับด้วยความเร็ว 1.6 rpm	54
4.19	กราฟโวลแทมโมแกรมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบโดยทำการปรับมุมแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$ พร้อมกับหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm	55
4.20	ค่า optical contrast เปรียบเทียบระหว่างเงื่อนไขที่ไม่ได้ทำการหมุนแผ่นรองรับในขณะที่เคลือบกับเงื่อนไขที่ทำการหมุนแผ่นรองรับในระหว่างการเคลือบ	56
4.21	ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับ 85° โดยทำการเคลือบที่ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับแตกต่างกันตั้งแต่ 0.04-30 rpm	58
4.22	ความสูงของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเตรียมที่ความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับต่างกัน ตั้งแต่ 0.04 – 30 rpm	58
4.23	ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับ ตั้งแต่ 0.04 – 30 rpm	59
4.24	สภาพพื้นผิวของโครงสร้างแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่ความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับเท่ากับ 0.04 – 30 rpm	60
4.25	แสดงการกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ของขนาดแท่งนาโน WO_3 เมื่อทำการเคลือบที่ความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับแตกต่างกัน (a) 0.04 rpm (b) 1.6 rpm (d) 20 rpm และ (e) 30 rpm	61
4.26	(a) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและ (b) จำนวนของแท่งนาโนแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเตรียม ความเร็วในการหมุนต่างกันคือ 0.04 1.6 10 20 และ 30 rpm	62
4.27	กราฟสเปกตรัมทางแสงของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่ความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับต่างกัน 0.04 – 30 rpm	63

4.28	เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในช่วงแสงตามมองเห็นของสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี เกิดสีและ การ	
จางสี 64		4.29
	ผลการวิเคราะห์ค่าความต่างระหว่งการจางสีและ การเกิดสี (optical contrast; $\Delta\%T$)	64
4.30	กราฟโวลแทมโมแกรมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบโดยทำการหมุนแผ่นรองรับ	65
	ที่ความเร็วตั้งแต่ 0.04 -30 rpm	
4.31	ผลการลึยเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ที่เวลาในการเคลือบต่างกัน	68
4.32	แสดงความสูงของแท่งนาโน WO_3 เมื่อทำการเคลือบตั้งแต่ 15-90 นาที	68
4.33	แสดงภาคตัดขวางของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบตั้งแต่ 15-90 นาที	69
	ทำการวิเคราะห์ด้วยกล้อง FE-SEM	
4.34	สภาพพื้นผิวของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบตั้งแต่เวลา 15-90 นาที	70
4.35	แสดงการกระจายตัวแบบเกาส์ (gaussian distribution) ของขนาดแท่งนาโน WO_3	71
	เมื่อทำการเคลือบที่เวลา (a) 15 min (b) 30 min (c) 45 min (d) 60 min (e) 75 min	
	และ (f) 90 min	
4.36	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางกับความหนาแน่นของแท่งนาโน	72
	ที่ทำการนับในพื้นที่เท่ากัน	
4.37	แสดงแบบจำลองการเกิดแท่งนาโน WO_3	72
4.38	แสดงกราฟสเปกตรัมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่ 15 - 90 นาที	73
4.39 (a)	เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในช่วงแสงตามมองเห็นของสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี	74
	เกิดสีและ การจางสี (b) optical contrast: $\Delta\%T$	
4.40	กราฟโวลแทมโมแกรมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่เวลา (a) 15- (f) 90 นาที	74

บทที่ 1

บทนำ

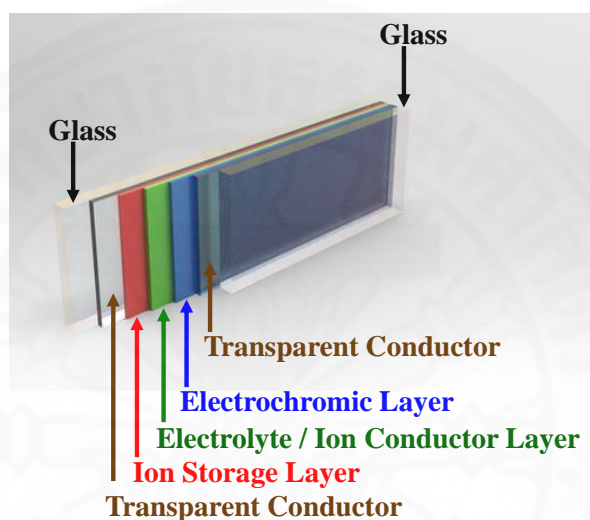
1.1 ที่มา และความสำคัญ

ต้องยอมรับกันว่าในปัจจุบันนี้การใช้พลังงานอย่างรู้คุณค่าเป็นสิ่งที่สำคัญ แต่ในการดำเนินชีวิตประจำวันต้องใช้พลังงานเหล่านั้นมาอำนวยความสะดวกในการใช้ชีวิต สิ่งที่ทำได้ คือการช่วย และลดการใช้พลังงานบางอย่างที่ไม่จำเป็นโดยเฉพาะพลังงานไฟฟ้าถูกนำมาใช้มากที่สุดไม่ว่าจะใช้ในกระบวนการผลิตของเครื่องจักร และอุปกรณ์ไฟฟ้าต่าง ๆ ใช้สำหรับระบบส่องสว่าง และระบบปรับอากาศภายในอาคาร บ้านเรือน ด้วยสภาพอากาศที่ร้อนขึ้นอย่างเห็นได้ชัด บุคคลที่อาศัยอยู่ตามอาคารบ้านเรือนต่างๆ จึงหันมาติดเครื่องปรับอากาศมากขึ้นเพื่อลดความร้อนที่เกิดขึ้นภายในอาคาร นอกจากนี้สถาปัตยกรรมในปัจจุบันมีการนำกระจกมาเป็นวัสดุเสริมในสิ่งก่อสร้างไม่ว่าจะอยู่ในส่วนของหน้าต่าง หลังคา ประตู เป็นต้น ข้อดีของการใช้กระจก คือทำให้มองเห็นทัศนียภาพภายนอก และมีน้ำหนักเบากว่าซีเมนต์ แต่การใช้กระจกจะส่งผลกระทบต่อสภาวะโลกร้อนตามมาด้วย เมื่อบรรยากาศที่โปร่งใสจะดูดกลืนคลื่นแสงบางส่วน และยอมให้คลื่นแสงบางส่วนผ่านไปได้ โดยเฉพาะคลื่นแสงช่วงอินฟราเรดซึ่งเป็นคลื่นแสงที่ทำให้ความร้อน ทำให้อุณหภูมิภายในอาคารสูงขึ้น เพื่อคงสภาพความเย็นภายในตัวอาคาร เครื่องปรับอากาศจึงต้องทำงานหนักมากขึ้น เกิดการสิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้า มีค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้นโดยไม่จำเป็น แล้วยังส่งผลกระทบต่อสภาวะโลกร้อนตามมาด้วย ดังนั้นถ้าหากสามารถควบคุมสมบัติทางแสงของกระจกได้ก็จะสามารถแก้ปัญหาในเบื้องต้นได้ นักวิจัยจึงได้มีการพัฒนากระจกหน้าต่างที่สามารถช่วยลดความร้อนที่จะเข้ามาภายใน เรียกกันว่ากระจกหน้าต่างอัจฉริยะ (smart window) จะมีหลากหลายชนิด [1] ได้แก่ เทอร์โมโครมิก (thermochromic) โฟโตโครมิก (photochromic) สารแขวนลอย (suspended) ผลึกเหลว (liquid crystals) กระจกปรับเปลี่ยนสภาพทางแสง (switchable mirrors) และอิเล็กโตรโครมิก (electrochromic) แต่ถ้าทำการเปรียบเทียบกระจกในกลุ่มอัจฉริยะชนิดอื่นแล้วพบว่า เทอร์โมโครมิก และโฟโตโครมิกจะเปลี่ยนสมบัติทางแสงตามสิ่งเร้าภายนอก หรือเปลี่ยนตามสภาพแวดล้อมซึ่งยากต่อการควบคุมในการใช้งาน ในขณะที่ผลึกเหลว และสารแขวนลอย จำเป็นที่จะต้องจ่ายความต่างศักย์อยู่ตลอดเวลา จึงเป็นข้อโต้แย้งว่าสามารถประหยัดพลังงานได้จริงหรือไม่ในขณะที่กระจกอิเล็กโตรโครมิกจะมีข้อได้เปรียบ คือ

เมื่อต้องการเปลี่ยนสถานะของกระจกไม่ว่าจะเป็นโปร่งแสงไปเป็นทึบแสงหรือ จากทึบแสงให้กลับมาโปร่งแสงไม่จำเป็นที่จะต้องจ่ายความต่างศักย์ให้กับตัวอุปกรณ์อยู่ตลอดเวลา อุปกรณ์สามารถคงสถานะอยู่ได้ กระจกอิเล็กทรอนิกส์ยังใช้เวลาในการตอบสนองที่ค่อนข้างไว ใช้เวลาเพียงเล็กน้อย กระจกก็สามารถเปลี่ยนสถานะได้แต่ทั้งนี้ก็จะขึ้นอยู่กับคุณภาพ และขนาดของตัวอุปกรณ์ด้วย

ภาพที่ 1.1

โครงสร้างพื้นฐานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์



ปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์นี้เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้า แล้วทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนสี เมื่อทำการจ่ายความต่างศักย์ หรือแรงดันไฟฟ้าให้กับวัสดุที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์จะส่งผลทำให้สมบัติทางแสงของอุปกรณ์นั้นเปลี่ยนไป คืออุปกรณ์สามารถเปลี่ยนสีได้ และสามารถเกิดกลับไปกลับมาได้ภายใต้สนามไฟฟ้าโดยอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะประกอบไปด้วยชั้นฟิล์มบางหลายชั้น [2] แสดงดังภาพที่ 1.1 ในแต่ละชั้นก็จะทำหน้าที่แตกต่างกันออกไป ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ประกอบไปด้วยโครงสร้างพื้นฐานคือ (1) ชั้นไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conductor) ทำหน้าที่ช่วยในการนำไฟฟ้า และยอมให้แสงในช่วงที่ตามองเห็นผ่านได้ดี (2) ชั้นสะสมประจุ (ion storage) ในชั้นนี้จะมีสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์ หรือไม่มีก็ได้ (3) ชั้นตัวนำไอออน หรือชั้นที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ (ion conductor or electrolyte) และ(4) ชั้นอิเล็กทรอนิกส์ (electrochromic) รูปแบบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อาจจะมีชั้นฟิล์มในสถานะกึ่งของแข็งของเหลว (semi-solid state) หรือเป็นสถานะของแข็งทั้งหมด (all solid state)

ประสิทธิภาพในการเกิดสีของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของฟิล์มในแต่ละชั้น โดยเฉพาะชั้นที่ทำหน้าที่เป็นชั้นอิเล็กทรอนิกส์เป็นชั้นที่มีความสำคัญอย่างมากเนื่องจากเป็นชั้นหลักที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ สารประกอบโลหะออกไซด์ที่ได้รับความสนใจและมีการนำมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นอิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมากคือ ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) เนื่องจาก WO_3 มีราคาถูก มีความเสถียร และมีประสิทธิภาพในการเกิดสีที่สูง จึงมีความเหมาะสม มีค่าการดูดกลืนทางแสงอยู่ในช่วงแสงที่ตามองเห็น ให้สีที่สวยงาม และประสิทธิภาพในการเกิดสีที่สูง [3]

ดังนั้นในงานวิจัยฉบับนี้จึงได้ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นส่วนหนึ่งของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งในการที่จะนำไปใช้งานนั้นจะต้องทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อคุณภาพของชั้นอิเล็กทรอนิกส์ จากการศึกษาค้นคว้าพบว่าฟิล์มบาง WO_3 ที่นำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยังมีปัญหาเรื่องค่าความแตกต่างระหว่างการส่งผ่านแสงสภาวะการเกิดสี และการจางสี (optical contrast; $\Delta\%T = \%T_{\text{bleached}} - \%T_{\text{colored}}$) ที่มีค่าค่อนข้างต่ำ และมีการตอบสนองของการเกิดปรากฏการณ์ที่ช้า สมบัติเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของวัสดุกับสารอิเล็กทรอนิกส์ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ จึงมีการพัฒนาโดยนำโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นนาโน ซึ่งมีข้อดีคือ ขนาดเล็กแต่ให้พื้นที่ผิวสัมผัสที่มาก มีการพัฒนาโครงสร้างนาโนของ WO_3 หลายแบบเช่น รูพรุนระดับนาโน (nanoporous) [4] เส้นลวดนาโน (nanowire) [5] และโครงสร้างแท่งระดับนาโน (nanorod) [6] โดยสามารถเตรียมฟิล์มโครงสร้างนาโน WO_3 ด้วยวิธีต่างๆ เช่น ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [5] อะโนไดซ์ (anodize) [4] การเคลือบโดยไอเชิงกายภาพ (physical vapor deposition: PVD)

ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบวิธีการเตรียมแบบต่างๆ พบว่ากระบวนการเคลือบแบบ PVD มีข้อดีคือ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สามารถทำซ้ำได้ดี แต่ฟิล์มที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะเป็นฟิล์มบางที่มีการเกาะตัวกันหนาแน่น ต่อมาในปี ค.ศ.1996 M.J Brett [7] ได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาโครงสร้างนาโน โดยใช้เทคนิค PVD แบบการเคลือบระเหยสาร ร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบเอียงมุม (oblique angle deposition; OAD) และเทคนิคการเอียงมุม และหมุนแผ่นรองรับ (glancing angle deposition: GLAD) ในงานวิจัยนี้จึงสนใจการนำเทคนิค OAD และ GLAD มาประยุกต์ใช้กับเทคนิคการเคลือบแบบสปัตเตอร์ เนื่องจากสามารถควบคุมการเคลือบได้ดี ใช้อุณหภูมิต่ำ สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้ โครงสร้างในระดับนาโนที่เตรียมโดยเทคนิค OAD และ GLAD มีปัจจัย

หลายอย่างที่จะส่งผลต่อลักษณะโครงสร้าง ซึ่งลักษณะโครงสร้างที่มีรูปแบบแตกต่างกันนี้จะส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง WO_3 โดยผู้วิจัยสนใจที่จะทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างดังนี้ คือ

- ศึกษาผลกระทบของการเอียงมุมของแผ่นรองรับ ทำการเคลือบตั้งแต่มุม 0° - 85° ความหนาฟิล์มประมาณ 300 nm
- ศึกษาผลกระทบของการเอียงมุมร่วมกับการหมุนแผ่นรองรับในระหว่างกระบวนการเคลือบ ทำการเคลือบตั้งแต่ 0° - 85° ความหนาฟิล์ม 300 nm ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm
- ศึกษาความเร็วในการหมุนของแผ่นรองรับในระหว่างกระบวนการเคลือบ กำหนดค่าความเร็วตั้งแต่ 0.04 – 30 rpm โดยทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับ 85° ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่แสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีที่สุด
- ศึกษาผลกระทบของเวลาในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 ทำการเคลือบตั้งแต่เวลา 15 – 90 นาที โดยทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับ 85° ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 ศึกษากระบวนการ และปัจจัยที่ส่งผลต่อการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิค OAD และ GLAD โดยเคลือบฟิล์มด้วยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง (reactive dc magnetron sputtering)

1.2.2 ศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง WO_3 กับเงื่อนไขที่เตรียมฟิล์ม โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction: XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (field emission scanning electron microscope: FE-SEM)

1.2.3 ศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติทางแสง และสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ ของฟิล์มบาง WO_3 กับเงื่อนไขที่เตรียม โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

(spectrophotometer) และเครื่องโพเทนทีโอสแตท (potentiostat) โดยใช้โหมดการวัดเป็นไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษากระบวนการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิค OAD และ GLAD ที่เคลือบโดยวิธีรีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสงของฟิล์ม และสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการศึกษาเชิงทฤษฎี และ/หรือเชิงประยุกต์

1.4.1 ก่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจในเทคนิค OAD และ GLAD โดยใช้เครื่องสปีดเตอริง และ เครื่องมือที่ใช้ทำการวิเคราะห์ต่างๆ

1.4.2 สามารถวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ และ สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเตรียมขึ้นมาได้อย่างมีประสิทธิภาพพร้อมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเตรียมเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ได้

1.4.3 สามารถนำองค์ความรู้ไปใช้ประโยชน์ในภาคอุตสาหกรรมได้

1.5 คำสำคัญของวิทยานิพนธ์

Tungsten oxide film: ฟิล์มทังสแตนออกไซด์

Spectrophotometry: สเปกโตรโฟโตเมทรี

Reactive dc magnetron sputtering: รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สปีดเตอริง

Electrochromic device: อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

Oblique angle deposition: การเคลือบแบบเอียงมุม

Glancing angle deposition: การเคลือบแบบเอียงมุม และทำการหมุนแผ่นรองรับ

บทที่ 2

วรรณกรรม และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย เช่น เทคนิคที่ใช้สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ปฏิกิริยาการเกิดอิเล็กโตรโครมิก กลไกในการเกิดสีรวมทั้งงานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปี ค.ศ. 2001 P.V. Ashrit และคณะ [8] ทำการศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มบาง WO_3 พบว่าประสิทธิภาพในการเกิดสีจะขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างผลึก โดยทำการศึกษาโครงสร้างที่เป็นผลึกขนาดนาโน (nanocrystalline) ผลึกรวม (polycrystalline) และอสัณฐาน (amorphous) สำหรับโครงสร้างที่เป็น nanocrystalline จะแสดงสมบัติอิเล็กโตรโครมิกที่ดีในช่วงความยาวคลื่นอินฟราเรดใกล้ แต่ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็นจะมีประสิทธิภาพต่ำ ถ้าเป็นโครงสร้างแบบผลึกรวม และอสัณฐานจะมีประสิทธิภาพที่ดีในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็น

ค.ศ. 2004 M. Deepa และคณะ [9] ทำการศึกษาผลกระทบของการอบฟิล์มบาง WO_3 ต่อลักษณะโครงสร้างผลึกและประสิทธิภาพของอิเล็กโตรโครมิก โดยทำการอบที่อุณหภูมิ 60° 100° 250° และ 500°C จากการศึกษาพบว่าฟิล์มที่ทำการอบที่ 60 และ 100°C มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน 250°C แสดงโครงสร้างในเฟสของไตรคลีนิกที่ 500°C แสดงเฟสผสมระหว่างไตรคลีนิกกับเฮกซะโกนอล ค่าการส่องผ่านของฟิล์มในสถานะก่อนการเปลี่ยนสีจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์ม กลไกการเกิดสีและการจางสีจะเกิดได้น้อยลงเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์ม

ปี ค.ศ. 2006 E. Avendaño และ คณะ [3] ได้ทำการศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกของ NiO และ WO_3 ที่ทำการเตรียมด้วยวิธีสปีดเตอริง พบว่าวัสดุทั้งสองมีประสิทธิภาพในการเกิดสีค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับโลหะออกไซด์ตัวอื่น แต่เมื่อทำการศึกษาจากงานวิจัยหลายฉบับพบว่า WO_3 จะถูกนำมาใช้เป็นชั้นอิเล็กโตรโครมิกมากกว่า NiO เนื่องจาก WO_3 ให้สีที่สวยงามมากกว่าโดยจะให้สีน้ำเงินกับสีใส ในขณะที่ NiO จะให้สีเขียวอ่อนกับสีน้ำตาลอ่อน ทำให้ถูกนำมาใช้เป็นชั้นสะสมประจุในอุปกรณ์อิเล็กโตรโครมิกมากกว่า

ปี ค.ศ 2010 K.J. Patel และคณะ [10] ทำการตรวจสอบการแทรกตัวของไอออน H^+ Na^+ และ K^+ ต่อสมบัติของอิเล็กโตรโครมิกในฟิล์มบาง WO_3 ที่เตรียมด้วยวิธีการระเหยสารจากการตรวจสอบพบว่า การแทรกตัวของ H^+ ในฟิล์มบาง WO_3 จะแสดงสมบัติของอิเล็กโตรโครมิกได้ดีกว่า Na^+ และ K^+ เนื่องจาก H^+ มีสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สูงมากกว่า

ปี ค.ศ 2011

C. Chananonwathorn และคณะ [11] ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนที่ 5 – 20 sccm และศึกษาความหนาของชั้นฟิล์มบาง WO_3 ตั้งแต่ 50 – 500 nm พบว่าฟิล์มที่ทำการเตรียมที่เงื่อนไขการป้อนก๊าซออกซิเจน 5 sccm มีประสิทธิภาพในการเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์โคโรนาที่ดีที่สุดเนื่องจากฟิล์มมีลักษณะการจัดเรียงที่ไม่หนาแน่นมากนัก ทำให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าเงื่อนไขอื่นที่มีการจัดเรียงตัวที่แน่นกว่า และเมื่อทำการพิจารณาความหนาของชั้นฟิล์มบาง WO_3 พบว่าความหนาที่ 300 nm มีความเหมาะสมมากที่สุด ต่อมา Baloukas และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาลักษณะของชั้นฟิล์มระหว่างฟิล์มที่ทำการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่น (dense films) กับฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุน (porous films) ของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟสปัตเตอร์ริง โดยทำการแปรค่าความดันขณะเคลือบทำให้ฟิล์มที่ได้มีลักษณะการจัดเรียงที่หนาแน่นต่างกัน พบว่าฟิล์มที่มีลักษณะเป็นรูพรุนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากกว่าฟิล์มที่มีการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างหนาแน่น โดยทำการวิเคราะห์จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry)

2.2 การเตรียมฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์

วิธีการเตรียมฟิล์มบางก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อคุณภาพของชั้นฟิล์มดังนั้นผู้ทำวิจัยจึงได้ทำการศึกษาถึงวิธีที่จะนำมาทำการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 หลังจากทำการศึกษาค้นคว้าพบว่าสามารถทำการเตรียมได้หลากหลายวิธีสามารถทำการเตรียมได้ทั้งทางเคมี (wet chemical processing) เช่น โซลเจล (sol-gel) [13] การจุ่มเคลือบ (dip coating) กระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (spin coating) สเปรย์ไพโรไลซิส (spray pyrolysis) และวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (electrodeposition) [14] การเคลือบโดยไอเชิงเคมี (chemical vapor deposition; CVD) [15] และการเคลือบโดยไอเชิงกายภาพ (physical vapor deposition; PVD) เช่น การทำให้เป็นไอด้วยความร้อน (thermal evaporation) [10] การเคลือบแบบพัลส์เลเซอร์ (pulsed laser deposition) และสปัตเตอร์ริง (sputtering) [16-17]

ซึ่งแต่ละวิธีก็จะมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกันไปดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 หลังจากทำการวิเคราะห์และเปรียบเทียบพบว่าวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากคือ รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (reactive dc magnetron sputtering) เนื่องจากสามารถศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อชั้นฟิล์มได้อย่างหลากหลาย ระบบสามารถควบคุมได้ง่าย อัตราเคลือบค่อนข้างสูง อุณหภูมิที่เกิดขึ้นภายในระบบค่อนข้างต่ำ และฟิล์มที่ได้สามารถยึดติดกับวัสดุรองรับได้เป็นอย่างดี ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยวิธีนี้

ตารางที่ 2.1

เปรียบเทียบเทคนิคต่างๆ สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง WO_3

Technique	Quality	Adhesion	Unifrom	Repeatable	Deposition control	Large area	Environmental toxicity
Hydrothermal	✓	□	□	□	□	×	×
anodize	✓	✓	□	□	□	✓	×
Pulsed laser deposition	✓	✓	✓	✓	✓	×	×
Evaporation	✓	□	✓	✓	✓	✓	✓
Sputtering	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

× Bad

□ Moderated

✓ Good

2.3 การเคลือบฟิล์มบางแบบสปัตเตอริง (sputtering deposition) [18]

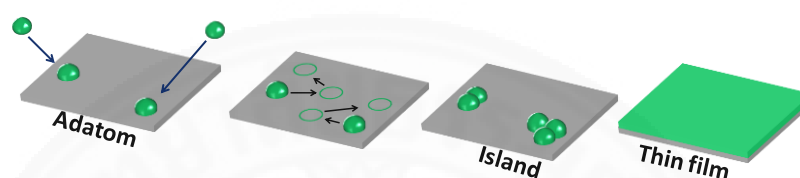
ฟิล์มบาง หมายถึงการเคลือบสารบนชิ้นงาน หรือแผ่นรองรับ โดยมีความหนาของฟิล์มไม่เกิน 1 μm การเคลือบฟิล์มบางสปัตเตอริงจะอาศัยหลักการ คือใช้ไอออนของก๊าซเฉื่อยที่ถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าจึงส่งผลให้ไอออนมีพลังงานสูงวิ่งเข้าไปชนกับเป้าสารเคลือบ ทำให้เกิดการถ่ายเทพลังงานที่บริเวณผิวหน้าของเป้าสารเคลือบ เมื่ออะตอมของสารเคลือบได้รับพลังงานที่มากเพียงพอ อะตอมของสารเคลือบจะหลุดออกจากเป้าสารเคลือบไปตกเคลือบอยู่บนวัสดุรองรับที่ต้องการ และเกิดการพอกพูนเป็นชั้นฟิล์มบางขึ้น ซึ่งขั้นตอนของการเกิดฟิล์มบางจะแสดงในภาพที่ 2.1

การเคลือบฟิล์มในระบบสุญญากาศ สารเคลือบที่ตกลงบนผิวรองรับ ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอะตอม หรือโมเลกุล โดยช่วงแรกเมื่ออะตอมตกลงสู่ผิวรองรับ อะตอมของสารเคลือบจะถ่ายเทพลังงานให้กับอะตอมในแลตทิซของแผ่นรองรับ (substrate lattice) และเกิดพันธะหลวมๆ ขึ้นเรียกอะตอมเหล่านี้ว่า adatom ถ้าอะตอมเหล่านี้มีพลังงานมากก็อาจเคลื่อนที่ไปตำแหน่งอื่น และระหว่างนั้นอาจมีการรวมตัวกันระหว่างอะตอมที่มีการเคลื่อนที่ เมื่ออะตอมรวมตัวกันอาจเกิดเป็นอะตอมคู่ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าอะตอมเดี่ยว อะตอมคู่อาจมีการรวมตัวกับอะตอมเดี่ยวเกิดเป็นสามอะตอม (triplets) สี่อะตอม (quadruplets) และอื่นๆ ทั้งนี้การรวมตัวของอะตอมขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอะตอมเดี่ยวและอัตราการเคลือบ (deposition rate) การรวมตัวในลักษณะนี้เรียกว่า การเกิดนิวเคลียส (nucleation) ซึ่งทำให้เกิดกลุ่มอะตอมกึ่งเสถียร จากนั้นกลุ่มอะตอมจะเริ่มขยายเติบโตจนเป็นกลุ่มก้อน (island) กลุ่มอะตอมนี้จะขยายตัวขึ้นเรื่อยๆจนกระทั่งแต่ละกลุ่มชนกัน จึง

เกิดการรวมเข้าเป็นก้อนของกลุ่มอะตอม ขณะที่กลุ่มอะตอมรวมตัวเป็นก้อนอะตอมจะมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว (liquid-like behavior) และมีการจัดเรียงตัวในเชิงผลึกวิทยา (crystallographic orientation) การรวมตัวของกลุ่มอะตอมจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (น้อยกว่า 0.1 วินาที) และจะเกิดขึ้นจนกระทั่งแต่ละกลุ่มอะตอมเชื่อมต่อกันอย่างต่อเนื่องเป็นฟิล์ม

ภาพที่ 2.1

ขั้นตอนการเกิดฟิล์มบาง

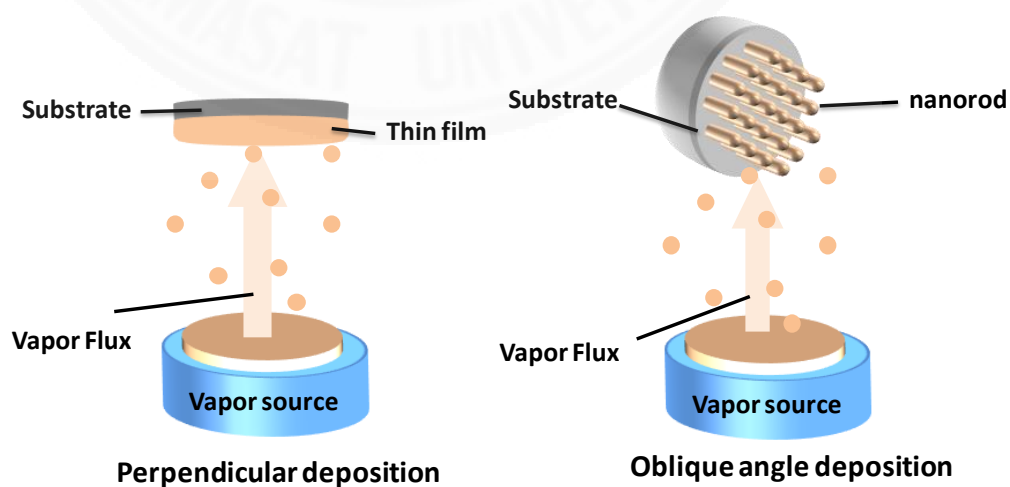


2.3.1 การเคลือบฟิล์มแบบเอียงมุม (oblique angle deposition)

ในการเคลือบแบบทั่วไป (perpendicular deposition) ลำอนุภาคของสารเคลือบจะทำมุมตกกระทบกับแผ่นรองรับเท่ากับ 90° หรือที่เรียกว่าแนวขนานกับเส้นปกติ (normal line) โดยการเคลือบเช่นนี้ลักษณะของฟิล์มบางที่เตรียมได้จะมีการรวมตัวอะตอมกันอย่างหนาแน่น ดังภาพแสดงในภาพที่ 2.2

ภาพที่ 2.2

การเคลือบฟิล์มบางแบบทั่วไป (perpendicular deposition) และ การเคลือบแบบเอียงมุม (oblique angle deposition)

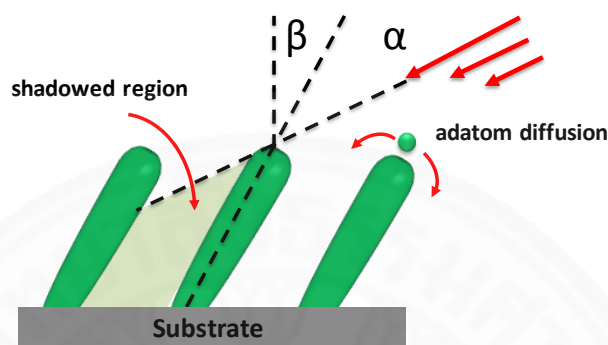


แต่หากต้องการสร้างฟิล์มบางให้มีลักษณะเป็นแท่งนาโนจะต้องทำการปรับมุมของลำอนุภาคสารเคลือบที่เข้ามาตกกระทบกับแผ่นรองรับซึ่งก็คือ การเคลือบแบบเอียงมุม โดยการ

เคลือบแบบเอียงมุมจะอาศัยการเกิดจากปรากฏการณ์ที่เรียกว่า shadow effect และ surface diffusion ที่เกิดในระหว่างการเคลือบ ดังภาพแสดงในภาพที่ 2.3

ภาพที่ 2.3

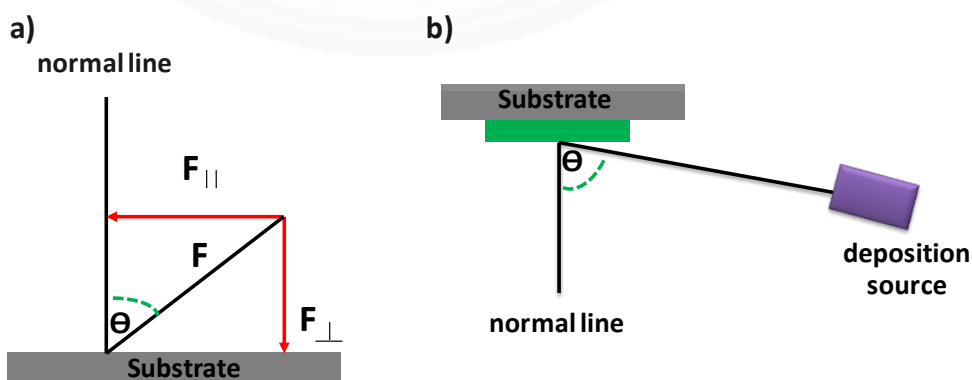
กระบวนการเกิดปรากฏการณ์ shadowing effect และ surface diffusion



เมื่อพิจารณาลำอนุภาคสารเคลือบซึ่งมีทิศทางพุ่งเข้าสู่แผ่นรองรับ โดยจะแทนด้วยสัญลักษณ์เป็นเวกเตอร์ F และทำมุม Θ กับเส้นตั้งฉากแผ่นรองรับ หรือ เส้นปกติ ดังภาพที่ 2.4 สามารถกระจายเวกเตอร์ได้ออกเป็นสองแนวคือ แนวขนาน และแนวตั้งฉาก กับแผ่นรองรับตามลำดับจากการกระจายลำอนุภาคสารเคลือบในแนวขนานแผ่นรองรับได้ขนาดเป็น $F = F \cos \Theta$ และในแนวตั้งฉากแผ่นรองรับมีขนาดเป็น $F = F \sin \Theta$ โดยลำอนุภาคของสารเคลือบจะก่อตัวบนผิวของแผ่นรองรับทั้งสองทิศทางดังภาพที่ 2.4

ภาพที่ 2.4

ทิศทางลำอนุภาคของสารเคลือบที่ตกกระทบกับแผ่นรองรับ



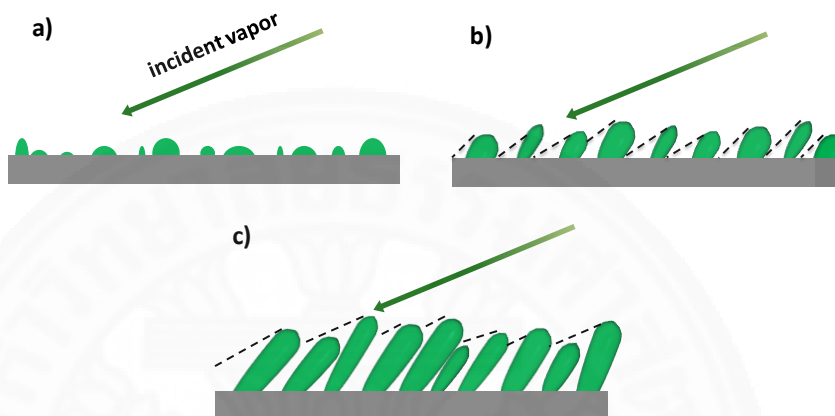
ภาพที่ 2.5 แสดงการก่อตัวของฟิล์มบางแบบแท่งนาโน ในตอนเริ่มต้นลำอนุภาคของสารเคลือบที่ตกลงบนแผ่นรองรับจะสร้างนิวคลีโอ ซึ่งตำแหน่งของนิวคลีโอที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบสุ่ม

จากนั้นจะเกิดเป็นนิวเคลียสจนมีขนาดโตขึ้นเริ่มก่อตัวเป็นแท่งนาโน และขยายตัวเป็นกลุ่มของฟิล์มบางแบบแท่งนาโน

ภาพที่ 2.5

แผนภาพการก่อตัวของฟิล์มบางแบบแท่งนาโน (a) การเกิดนิวเคลียส

(b) การเกิดนิวเคลียส (c) การเกิดแท่งนาโน

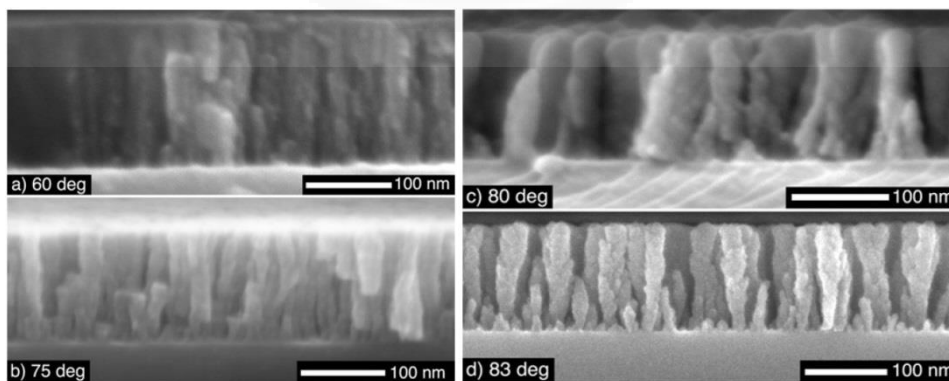


การก่อตัวของฟิล์มบางแบบนี้เรียกว่าเป็นการก่อตัวแบบ island และเมื่อทำการปรับแผ่นรองรับ ให้ทำมุม Θ กับลำอนุภาคสารเคลือบในระหว่างกระบวนการเคลือบจากปรากฏการณ์ shadowing effect ทำให้แบบต่างๆ กัน ดังที่แสดงในภาพที่ 2.6 แสดงการก่อตัวของฟิล์มบางซิลิกอนที่มุม 65° 75° 80° และ 83°

ภาพที่ 2.6

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มบางซิลิกอนทำการเคลือบที่มุม

a) 60° b) 75° c) 80° d) 83° [19]



2.4 ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic phenomenon)

ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสนามไฟฟ้า แล้วทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนสี โดยเมื่อทำการจ่ายความต่างศักย์ หรือแรงดันไฟฟ้าให้กับวัสดุที่มีสมบัติอิเล็กโตรโครมิกจะส่งผลทำให้สมบัติทางแสงของอุปกรณ์นั้นเปลี่ยนไป คืออุปกรณ์สามารถเปลี่ยนสีได้ ซึ่งสามารถเกิดกลับไปกลับมาได้ภายใต้สนามไฟฟ้า อิเล็กโตรโครมิกเป็นปรากฏการณ์ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับสนามไฟฟ้า และการเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งอาศัยหลักการของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (electro-chemical reaction) ก่อให้เกิดการเปลี่ยนสีของวัสดุ การเปลี่ยนสีของวัสดุด้วยปฏิกิริยานี้เป็นที่รู้จักกันในปี ค.ศ. 1930 พบว่าหากมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วไฟฟ้าเข้าสู่สารประกอบอัลคัลไลฮาไลด์ เช่น NaCl หรือ KCl ที่อุณหภูมิ 700 °C จะสามารถทำให้วัสดุเหล่านี้เปลี่ยนสีได้ โดยมีสีแดงและน้ำเงินตามลำดับ และหากทำการสลับขั้วสีจะจางหายไป ต่อมาได้มีการศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกในสารประกอบโลหะออกไซด์ เช่น MoO_3 , V_2O_5 , TiO_2 และ WO_3 เป็นต้น

ตามที่ได้กล่าวไว้ในข้างต้นแล้วว่าอุปกรณ์อิเล็กโตรโครมิกจะประกอบไปด้วยฟิล์มบางหลายชั้นดังที่แสดงไว้ดังรูปที่ 1.1 ซึ่งผู้วิจัยได้เลือกทำการศึกษาชั้นฟิล์มที่ทำหน้าที่เป็นชั้นอิเล็กโตรโครมิกหรือชั้นหลักในการเปลี่ยนสี ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อทำการเลือกวัสดุที่มีความเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นอิเล็กโตรโครมิก จึงขอรวบรวมมาพอสังเขปดังที่แสดงไว้ต่อไปนี้

2.4.1 วัสดุอิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic materials)

ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกเกิดจากการที่วัสดุสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแสงได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยสนามไฟฟ้า แต่ไม่ใช่ว่าวัสดุทุกชนิดจะมีสมบัติเป็นอิเล็กโตรโครมิกทั้งหมด วัสดุอิเล็กโตรโครมิกต้องสามารถเปลี่ยนสภาพจากโปร่งแสงเป็นทึบแสงได้ และต้องสามารถเกิดกลับไปกลับมาได้ (reversible) ภายใต้การป้อนสนามไฟฟ้าให้กับวัสดุ วัสดุที่มีสมบัติเป็นอิเล็กโตรโครมิกสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ สารอินทรีย์ (organics) และสารอนินทรีย์ (inorganics) แต่วัสดุที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้จะอยู่ในกลุ่มของสารอนินทรีย์ เนื่องจากมีความเสถียรมากกว่า สารอนินทรีย์ที่มีสมบัติอิเล็กโตรโครมิกโดยอยู่ในส่วนของโลหะทรานซิชัน (transition metal) ดังแสดงในภาพที่ 2.7 [20] จะพบในสารจำพวกโลหะออกไซด์ สามารถออกได้เป็นสามชนิดแบ่งตามพฤติกรรม

การเกิดปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิก โดยสามารถแบ่งออกเป็น cathodic coloration anodic coloration และ cathodic and anodic coloration วัสดุที่เป็น cathodic coloration หมายถึง วัสดุจะเกิดการเปลี่ยนสีเมื่อมีไอออนแทรกเข้าสู่โครงสร้างของวัสดุ โดยจะเกิดการแทรกตัวของ อิเล็กตรอน และไอออน ยกตัวอย่าง เช่น สารประกอบออกไซด์ของ W Ti Nb Mo และ Ta เป็นต้น ส่วนวัสดุ anodic coloration จะเกิดการเปลี่ยนสีก็ต่อเมื่อไอออนถอนตัวออกจากโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งจะทำให้เกิดการถอนตัวของไอออนภายในโครงสร้างยกตัวอย่าง เช่น สารประกอบออกไซด์ของ Ni Cr Mn Fe Co Rh และ Ir เป็นต้น และวัสดุอีกประเภทสุดท้ายคือ cathodic and anodic coloration เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนสีได้ไม่ว่าจะมีการแทรกตัว หรือถอนตัวของไอออน

ภาพที่ 2.7

ตารางธาตุ แสดงชนิดของวัสดุอิเล็กโทรโครมิกที่เป็นสารโลหะออกไซด์ โดยอยู่ในหมู่ของโลหะทรานซิชัน

ELECTROCHROMIC OXIDE

H																	He	
Li	Be															He		
Na	Mg											B	C	N	O	F	Ne	
K	Ca	Sc											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rb	Sr	Y	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Cs	Ba	La	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Fr	Ra	Ac	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

Cathodic and Anodic coloration
 Cathodic coloration
 Anodic coloration

สารประกอบออกไซด์แต่ละตัวมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันออกไปดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งวัสดุที่ได้รับความนิยมนำมาศึกษาเป็นอย่างมากคือ NiO และ WO₃ เนื่องจากมีความเสถียรค่อนข้างสูง ราคาถูก แต่ WO₃ [21-22] จะได้รับความสนใจมากกว่าเพราะมีสีส้มที่สวยงามซึ่งจะให้สีน้ำเงิน ส่วน NiO จะให้สีน้ำตาล และข้อเสียอีกอย่างหนึ่งคือ NiO คือมีสมบัติในการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ 400-500 nm ซึ่งตรงกับช่วงความยาวคลื่นที่ตาสามารถมองเห็น (visible light) ทำให้ฟิล์มบาง NiO ที่เตรียมได้จะมีการส่องผ่านทางแสงในสถานะเริ่มต้นค่อนข้างต่ำ

ตารางที่ 2.2

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัสดุที่นำมาประยุกต์ใช้เป็นชั้นอิเล็กโทรโครมิก

Materials	Stability	Optical efficiency	cost	Color	
				Oxidation state	Reduced state
MoO ₃	□	□	✓	Transparent	Blue
TiO ₂	×	×	✓	Transparent	pale -green
V ₂ O ₅	□	×	×	yellow	Blue – back
Nb ₂ O ₅	□	□	□	yellow	Blue
NiO	✓	✓	✓	Brown-bronze	pale -green
WO ₃	✓	✓	✓	Transparent	Deep-blue

× Bad □ Moderated ✓ Good

ด้วยเหตุผลในข้างต้นนี้ผู้วิจัยจึงเลือกทำการศึกษาฟิล์มบางWO₃ที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กโทรโครมิกต่อไป

2.4.2 ทังสเทนออกไซด์ (Tungsten Oxide: WO₃)

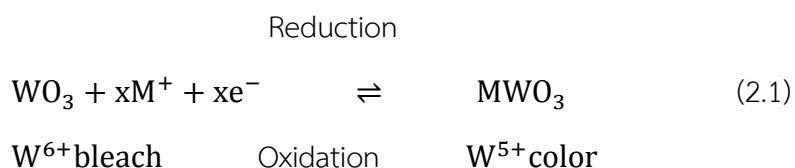
WO₃ เป็นสารประกอบแบบพันธะโควาเลนต์ที่ใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างทังสเทน (tungsten: W) กับออกซิเจน (oxygen: O) โดย W จะมีเลขออกซิเดชัน 6+ ส่วน O มีเลขออกซิเดชัน 2- สมบัติทั่วไปของ WO₃ มีดังนี้

สูตรเคมี	: WO ₃
ลักษณะโครงสร้าง	: hexagonal, monoclinic, orthorhombic
น้ำหนักโมเลกุล	: 231.84 g/mol
ความหนาแน่น	: 7200 kg/m ³
จุดเดือด	: 1473 °C
จุดหลอมเหลว	: 1837 °C
สีที่มองเห็น	: สีเขียวอมเหลือง
เลขออกซิเดชัน	: +3, +4, +5, +6

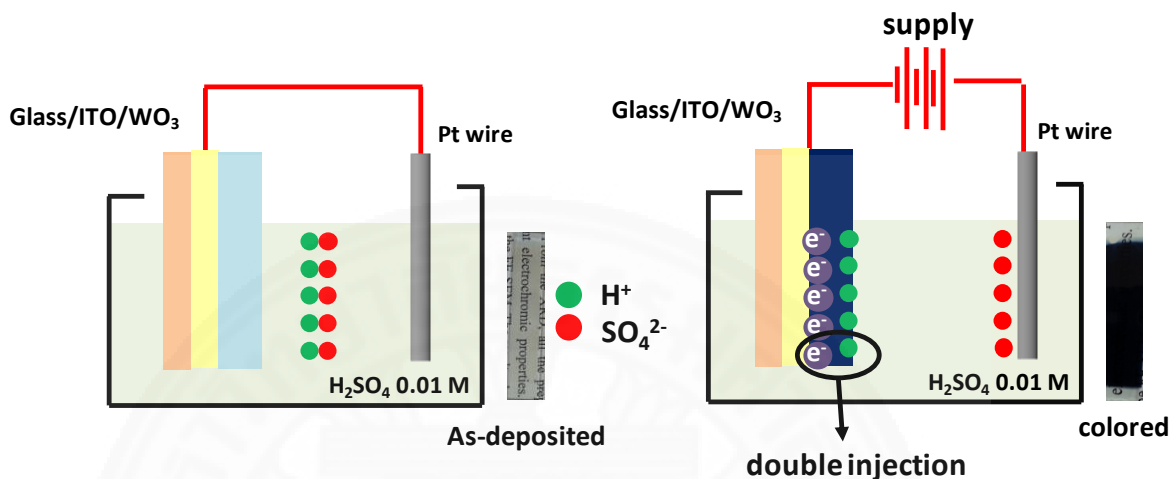
โครงสร้างของ WO_3 ส่วนมากจะพบโครงสร้างแบบโมโนคลินิกโดยโครงสร้างทางอุดมคติของ WO_3 นั้นเป็นแบบ perovskite structure ซึ่งมีการจับพันธะเดียวกับ O ในโครงสร้างผลึก (O-W-O) ทำให้มีรูปแบบเป็น octahedral จากที่กล่าวไว้ในข้างต้นว่าเลขออกซิเดชันของ WO_3 นั้นมีหลายค่า แต่โดยทั่วไปแล้วจะพบเลขออกซิเดชันเป็น +6

2.4.3 หลักการทำงานพื้นฐาน และกลไกการเกิดอิเล็กโตรโครมิกของ WO_3 ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์

หลักการทำการพื้นฐานของปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อทำการจ่ายสนามไฟฟ้าให้กับชุดเซลล์อิเล็กโตรโครมิกซึ่งจะประกอบไปด้วยตัวนำไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conductor oxide, TCO) ที่นิยมใช้คือฟิล์มบาง ITO และฟิล์มบาง WO_3 ที่เคลือบบนกระจก (Glass/ITO/ WO_3) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 โดยทำการจ่ายศักย์ไฟฟ้าลบไปที่ขั้วแคโทดซึ่งก็คือชุดเซลล์อิเล็กโตรโครมิกที่ขั้ว ITO และจ่ายศักย์ไฟฟ้าบวกไปที่ขั้วแอโนดซึ่งใช้ลวดแพลตตินัม (Pt wire) ทั้งหมดจุ่มอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ในที่นี้ใช้เป็นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ซึ่งเมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าไปจะทำให้สารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่เกิดการแตกตัวเป็น H^+ และ SO_4^{2-} ประจุทั้งสองจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้าโดย SO_4^{2-} จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนด ส่วนประจวบ H^+ จะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทดซึ่งก็คือชุดเซลล์อิเล็กโตรโครมิก โดย H^+ จะแทรกตัวเข้าไปในฟิล์มบาง WO_3 และจะเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนที่อยู่บริเวณขั้วแคโทดให้แทรกตัวเข้าไปในฟิล์มบาง WO_3 ด้วย โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าดับเบิลอินเจคชัน (double injection) ดังแสดงในภาพที่ 2.8 การแทรกตัวของประจวบและอิเล็กตรอนในโครงสร้างของ WO_3 มีผลทำให้เลขออกซิเดชันของทั้งสแตนเปลี่ยนจาก 6+ เป็น 5+ ทำให้ชุดเซลล์อิเล็กโตรโครมิกในตอนแรกที่มีสีใสเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้ม โดยสามารถอธิบายได้จากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่มีการให้อิเล็กตรอน (oxidation) และมีการรับอิเล็กตรอน (reduction) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชัน โดยปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกสามารถเขียนเป็นสมการรีดอกซ์ได้ดังสมการ (2.1)



ภาพที่ 2.8

แสดงขั้นตอนการเกิดสีของ WO_3 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ถ้าปฏิกิริยาไปทางขวาเรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชัน เป็นปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณเซลล์อิเล็กโทรโครมิกทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด เนื่องจากทำหน้าที่ในการรับอิเล็กตรอน ประกอบกับการแทรกตัวของ H^+ (ในสมการแทนด้วย M^+) เข้าสู่โครงสร้างส่งผลทำให้ทั้งสแตมมีเลขออกซิเดชันเปลี่ยนแปลงจาก W^{+6} เป็น W^{+5} เกิดเป็นทั้งสแตมบรอนซ์ (tungsten bronze) ขึ้นทำให้ฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน และหากทำการกลับทิศของสนามไฟฟ้าจะส่งผลทำให้เกิดการถอนประจุออกจากโครงสร้างของ WO_3 หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้สีของชุดฟิล์มกลับมาโปร่งใสเหมือนเดิม แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเคมีของปรากฏการณ์อิเล็กโทรโครมิกสามารถเกิดกลับไปได้ (reversible reaction) ภายใต้การป้อนสนามไฟฟ้า

2.5 เคมีไฟฟ้าที่เกี่ยวข้อง (electrochemistry)

เคมีไฟฟ้าเป็นศาสตร์แขนงหนึ่งของวิชาเคมี ซึ่งเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทางไฟฟ้า กับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี โดยที่การเปลี่ยนแปลงทางเคมีในลักษณะต่างๆ จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณทางไฟฟ้า เช่น การเปลี่ยนแปลงของปริมาณกระแสไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้า และปริมาณของประจุไฟฟ้า เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วในการศึกษาเคมีเชิงไฟฟ้านั้นมักจะมีการใช้ขั้วไฟฟ้าสำหรับจ่ายกระแสไฟฟ้า หรือความต่างศักย์ให้กับระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์สำหรับเป็นทางผ่านของประจุไฟฟ้า และอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ตรวจวัดสัญญาณไฟฟ้า เช่น กระแสไฟฟ้า หรือศักย์ไฟฟ้า

2.5.1 ขั้วไฟฟ้า (electrodes)

ขั้วไฟฟ้าเป็นส่วนประกอบที่สำคัญมากในไฟฟ้าเคมี ซึ่งมีหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่เชื่อมต่อระหว่างละลายอิเล็กโทรไลต์ และอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้าอื่น โดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้ามักจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าที่มีสมบัติต่างกันทั้งหมด 3 ชนิด คือ

2.5.1.1 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrodes, RE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณกระแสไฟฟ้า ไม่ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง และจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก ปัจจุบันนี้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้งานอยู่มีทั้งหมด 2 ประเภทคือ

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงปฐมภูมิ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมาตรฐานที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าเป็นศูนย์ที่ทุกอุณหภูมิขั้วไฟฟ้านี้มีอยู่ชนิดเดียวเท่านั้น คือ ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน (standard hydrogen electrode, SHE)

- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทุติยภูมิ เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่มีศักย์ไม่เป็นศูนย์แต่จะมีศักย์ไฟฟ้าคงที่ตลอดเวลา ปัจจุบันนี้ที่ใช้งานอยู่มีทั้งหมด 3 ชนิด คือ ขั้วไฟฟ้าคาลอเมล (saturated calomel electrode, SCE) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) และขั้วไฟฟ้าเมอร์คิวรี-เมอร์คิวรีซัลเฟต (Hg/HgSO_4)

(1) การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทั้งปฐมภูมิ และทุติยภูมิที่เลือกใช้ที่เหมาะสมกับงานวิเคราะห์ได้แตกต่างกันซึ่งพอสรุปเป็นสังเขปได้ดังนี้

ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (SHE) มักไม่นำมาใช้กับงานวิเคราะห์ทั่วไป นอกจากถูกกำหนดให้ต้องใช้สำหรับงานหนึ่งๆ เท่านั้น การใช้ SHE ในการวิเคราะห์เคมีเชิงไฟฟ้า เพื่อเป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานในการตรวจสอบความถูกต้องของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทุติยภูมิ และขั้วไฟฟ้าใช้งานอื่นๆ หรือใช้ทดสอบขนาดของศักย์ที่รอยต่อของสารละลาย และทดสอบความคงตัวของสารละลายมาตรฐานอื่นๆ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทุติยภูมิทั้ง 3 ชนิดมีที่ให้เลือกใช้แตกต่างกัน ดังแสดงสรุปในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3

การเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงทุติยภูมิ

สภาวะการณ์	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง		
	SCE	Ag/AgCl	Hg/Hg ₂ SO ₄
มีน้ำได้	√	√	
ไม่มีน้ำ		√	
มีคลอไรด์			√
อุณหภูมิสูงมากกว่า 80°C		√	
ขั้วจุลภาค		√	

ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (SCE) มักใช้ในงานการตรวจวัด pH และงานวิเคราะห์ทั่วไปที่สารละลายเข้ากับน้ำได้ โดยอุณหภูมิของสารละลายต้องไม่เกิน 80°C เพราะที่อุณหภูมิมากกว่า 80°C จะเกิดธาตุปรอท และไอออนของเมอร์คิวริกในขั้วไฟฟ้า ทำให้ขั้วเสียสภาพการใช้งาน สภาวะการณ์เช่นนี้ เกิดขึ้นกับขั้วไฟฟ้าเมอร์คิวรี-เมอร์คิวรัสซัลเฟต ได้เช่นกัน

ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์ ใช้งานได้กว้างขวางมากกว่า ทั้งนี้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ซิลเวอร์คลอไรด์ มีคุณสมบัติเฉพาะที่แตกต่างจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงอื่นๆ คือ

- 1) ทั้งโลหะเงิน และเกลือของโลหะมีคงตัวดีมาก ทนอุณหภูมิได้ถึง 275°C เหมาะแก่การใช้งานที่มีความร้อนเกี่ยวข้อง
- 2) ใช้ได้ทั้งสารละลายที่มีน้ำ (aqueous) และที่ไม่มีน้ำ (non-aqueous)
- 3) ขนาดของขั้วไฟฟ้ามีขนาดเล็ก ทำให้นำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ที่อยู่ภายในของขั้วไฟฟ้าใช้งานอื่นๆได้ หรือใช้เป็นขั้วไฟฟ้าจุลภาคในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของร่างกายสิ่งมีชีวิตได้ โดยให้สัมผัสกับส่วนของเหลวของร่างกาย

ด้วยคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl ดังกล่าวนี และเพื่อหลีกเลี่ยงการใช้ปรอทซึ่งเป็นสารที่ก่อมลพิษ ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl จึงเข้ามาทดแทนการใช้ขั้วไฟฟ้า SCE ในปัจจุบัน

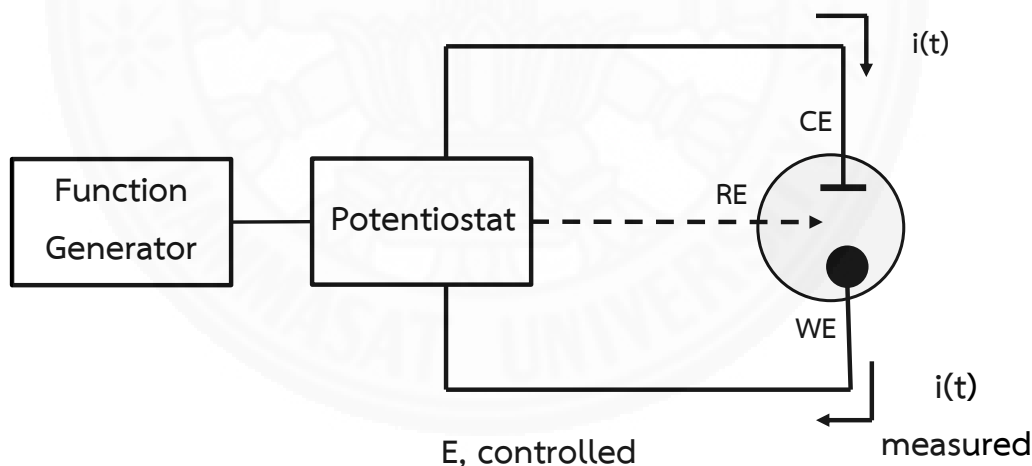
2.5.1.2 ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) หรือชิ้นงานที่เราต้องการทดสอบ เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณทางไฟฟ้า หรือเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี ขั้วไฟฟ้านี้จะมีสมบัติทางเคมีแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับชนิดของชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ

2.5.1.3 ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary electrode) ขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode, CE) ทำหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอน หรือกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วไฟฟ้าใช้งานโดยไม่ต้องผ่านขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

โดยทั่วไปศักย์ไฟฟ้าที่อ่านได้จากอุปกรณ์วัดสัญญาณไฟฟ้า เป็นค่าที่อ่านได้จากผลต่างของศักย์ไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงนั้นเป็นขั้วไฟฟ้าที่รู้ค่าศักย์ไฟฟ้าแน่นอนคงที่ ดังนั้นการหาค่าศักย์ไฟฟ้าอีกขั้วหนึ่งจึงง่ายขึ้น ดังนั้นเราจึงทราบผลการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นกับขั้วไฟฟ้าใช้งานซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่ขั้วไฟฟ้าใช้งาน วงจรไฟฟ้าและตำแหน่งต่างๆของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆที่กล่าวมาดังภาพที่ 2.9

ภาพที่ 2.9

ลักษณะของวงจรไฟฟ้า และตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ



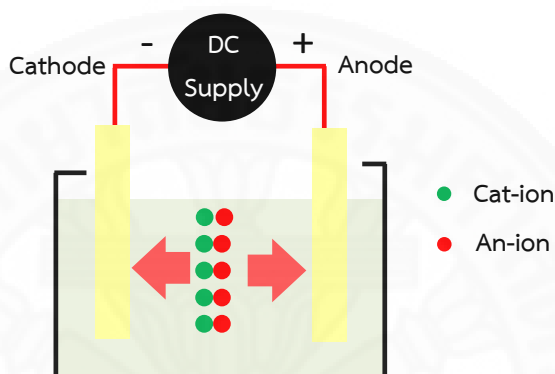
2.6 สารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ หมายถึง สารละลายที่สามารถนำไฟฟ้าได้ เมื่อสารละลายอยู่ภายใต้ศักย์ไฟฟ้าที่เหนี่ยวนำให้เกิดการแตกตัว โดยการแตกตัวจะได้ไอออนที่มีประจุไฟฟ้าหรือไอออน ไอออนที่มีประจุไฟฟ้าบวกจะวิ่งเข้าสู่ขั้วแคโทด (cathode) เรียกว่า แคตไอออน (cat-ion) ไอออนที่มีประจุไฟฟ้าลบจะวิ่งเข้าสู่ขั้วแอโนด (anode) เรียกว่า แอนไอออน (an-ion) ดังแสดงในภาพที่ 2.10 สารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถแบ่งได้ 4 ประเภทคือ

- 1) สารละลายกรด เช่น ไฮโดรคลอริก ซัลฟิวริกและ ฟอสฟอริก
- 2) สารละลายเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์และ ลิเทียมไฮดรอกไซด์
- 3) สารละลายกรดเกลือ เช่น โซเดียมคลอไรด์
- 4) สารละลายอินทรีย์ เช่น CH_3OH $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ และ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

ภาพที่ 2.10

การแตกตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์



2.7 การนำพาไอออนในสารละลาย

ไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สามารถถูกพาไปยังผิวขั้วไฟฟ้าได้ 3 วิธี คือ

2.7.1. กระบวนการเคลื่อนที่แบบไมเกรชัน (migration) หรือ ดริฟ (drift) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารละลายนั้น โดยไอออนบวกเคลื่อนที่เข้าหาขั้วลบและ ไอออนลบเคลื่อนที่เข้าหาขั้วบวก ความเร็วของการเคลื่อนที่ของไอออนขึ้นอยู่กับศักย์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้านั้น มีผลทำให้ค่ากระแสเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามไปด้วย

2.7.2 กระบวนการเคลื่อนที่แบบแพร่ (diffusion) เป็นการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายจากบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ จนกว่าจะไม่เกิดความแตกต่างของความเข้มข้น อัตราความเร็วของการแพร่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นที่ต่างกัน

2.7.3. กระบวนการพา (convection) เป็นการพาไอออนเข้าหา หรือเคลื่อนที่ออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้าด้วยกลไกจากภายนอก เช่น การคน หรือการเขย่าสารละลาย เพื่อให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิ หรือความหนาแน่นของสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่งการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลาย ซึ่งเป็นการเร่งการเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายให้มีความสามารถในการเคลื่อนที่เข้าหรือออกจากผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

2.8 กระบวนการที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า

การเคลื่อนที่ของไอออนในสารละลายไม่ว่าจะเป็นการเคลื่อนที่เข้าหา หรือเคลื่อนที่ออกจากขั้วไฟฟ้าจะเกิดขึ้นที่บริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ถ้าไอออน หรือประจุบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า สามารถข้ามรอยต่อระหว่างสารละลาย กับผิวหน้าขั้วไฟฟ้านั้น และมีปฏิกิริยาการรับและการคายอิเล็กตรอนเกิดขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎของฟาราเดย์ (faradaic process) ผลจากกระบวนการนี้ จะเกิดกระแสไหลในวงจรเซลล์เคมีไฟฟ้านั้นเรียกว่า กระแสฟาราเดย์ (faradaic current) ถ้าไอออนหรือประจุที่ถูกพาไปที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้า เพียงแต่ถูกดูดซับไว้บริเวณรอยต่อของสารละลายกับขั้วไฟฟ้า และมีการเรียงตัวของไอออนบริเวณรอยต่อ ไม่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้น ในขณะที่มีการจัดเรียงตัวของไอออนนั้นจะเกิดกระแสไฟฟ้าชั่วขณะ เราเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการนอนฟาราเดย์ (nonfaradic process) และเรียกระแสที่เกิดขึ้นนี้ว่า กระแสนอนฟาราเดย์ (nonfaradic current)

สมการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์



O คือ อะตอมที่อยู่ในสถานะที่มีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น

R คือ อะตอมที่อยู่ในสถานะที่มีเลขออกซิเดชันลดลง

ในทางปฏิบัติ ศักย์ขั้วไฟฟ้าที่วัดได้จากขั้วเซลล์หนึ่งแปรเปลี่ยนได้ ถ้าสารละลายครึ่งเซลล์ที่ขั้วไฟฟ้าที่จุ่มมีความเข้มข้นเปลี่ยนไป โดยหากความเข้มข้นของสารละลายที่เพิ่มขึ้น ศักย์ขั้วไฟฟ้าที่อ่านได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย แสดงให้เห็นว่า ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นสูง ไอออนในสารละลายย่อมมีจำนวนมากด้วยการส่งผ่านอิเล็กตรอนข้ามผิวหน้าขั้วไฟฟ้าย่อมเกิดได้ดีขึ้น ทำให้วัดศักย์ได้เพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ของศักย์ที่ขั้วไฟฟ้ากับแอกทิวิตีของตัวทำปฏิกิริยา สามารถแสดงได้ด้วยสมการเนินสต์ (nernst equation)

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{product}}}{a_{\text{reaction}}} \quad (2.3)$$

E_e	คือ	ศักย์ขั้วไฟฟ้า
E_e^0	คือ	ศักย์ขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน
R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 kJ/K)
T	คือ	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{K}$)

n	คือ	จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในครึ่งปฏิกิริยา
F	คือ	ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96500 C/mol)
$\frac{a_{\text{product}}}{a_{\text{reaction}}}$	คือ	อัตราส่วนแอกติวิตีของผลปฏิกิริยาและตัวทำปฏิกิริยา

ศักย์ไฟฟ้าจะมีค่าสมดุลเมื่อความเข้มข้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ ความเข้มข้นที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยสามารถเขียนสมการได้ดังต่อไปนี้

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{WE}} - E_{\text{RE}} \quad (2.4)$$

E_{cell}	คือ	ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์
E_{WE}	คือ	ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน
E_{RE}	คือ	ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

2.9 ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)

ไซคลิกโวลแทมเมตรีหรือโวลแทมเมตรีแบบรอบ จัดเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพมากเทคนิคหนึ่ง ดังนั้นจึงนิยมใช้ในการตรวจวิเคราะห์ข้อมูลเชิงกายภาพของปฏิกิริยาเคมี ทั้งนี้เพราะให้ข้อมูลทางเคมีได้รวดเร็ว เช่นกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอน กล่าวคือโวลแทมเมตรีแบบรอบสามารถระบุตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้แล้วยังสามารถตรวจสอบคุณภาพของปฏิกิริยาเคมีได้จากกลไกและอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน โดยการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานขึ้นงาน เนื่องจากผลการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและศักย์ไฟฟ้าของสารใดๆที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานนั้น มักจะมีลักษณะเฉพาะตัวเสมอ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับรูปทรง ขนาด รวมทั้งชนิดของขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเสมอ ซึ่งผลการวัดก็คือข้อมูลที่เรานักศึกษานั้นเองเมื่อเราบ่อนความต่างศักย์ (E) ระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ศักย์ไฟฟ้างกล่าวจะแยกออกเป็น 3 เทอม ดังสมการที่ 2.5

$$E = (\phi_m - \phi_s) + iR + (\phi_s - \phi_{\text{Ref}}) \quad (2.5)$$

เมื่อ $(\phi_m - \phi_s)$ คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงเนื่องจากขั้วไฟฟ้าใช้งาน และสารละลายอิเล็กโทรไลต์

iR คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าของสารละลาย

$(\phi_s - \phi_{\text{Ref}})$ คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงเนื่องจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

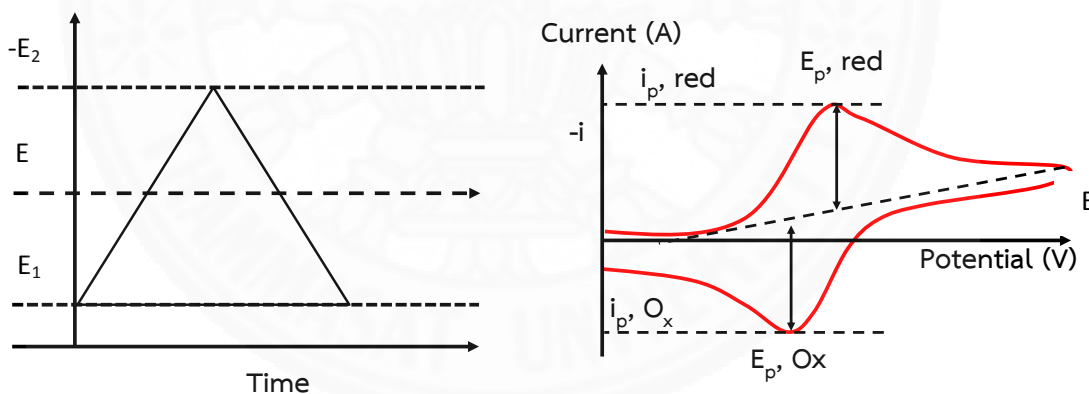
ศักย์ไฟฟ้าที่ลดลงนั้นมีสาเหตุหลักๆ 3 ประการคือ

- ที่บริเวณรอยต่อระหว่างพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าใช้งานและสารละลาย จำเป็นต้องใช้พลังงานค่าหนึ่ง ซึ่งจะต้องมากพอที่จะทำให้เกิดการส่งถ่ายอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ($\Phi_m - \Phi_s$)
- ภายในเนื้อสารละลาย(bulk) ไอออนต่างๆจะต้องมีพลังงานเพียงพอที่จะเคลื่อนที่ระหว่างขั้วไฟฟ้าเพื่อให้เกิดการไหลของประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง (iR)
- ที่บริเวณรอยต่อระหว่างสารละลายและพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จำเป็นจะต้องใช้พลังงานเพื่อให้ไฟฟ้าไหลครบวงจร ($\Phi_s - \Phi_{Ref}$)

อย่างไรก็ตามการลดลงของศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับระบบนั้น จะขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวทางเคมีของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ภาพที่ 2.11

ศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับระบบและความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า



จากการต่อวงจรในรูปแบบที่ 2.12 เมื่อเริ่มป้อนศักย์ไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งานที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยเริ่มจาก E_1 ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าบวกค่าหนึ่ง ไปจนถึง E_2 ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบมากขึ้น เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 2.12 (ด้านซ้ายมือ) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้า ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน และปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.12 (ด้านขวามือ) ซึ่งเป็นตัวอย่างหนึ่งของการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าใช้งานชนิดหนึ่ง จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน

ในการป้อนความต่างศักย์ให้กับขั้วไฟฟ้าใช้งาน จาก E_1 จนถึง E_2 สามารถคำนวณหาอัตรา
การป้อนศักย์ไฟฟ้า (scanning rate, v_s) ได้จาก สมการที่ 2.6

$$E(t) = E_1 + v_s t \quad (2.6)$$

เมื่อ E_1 คือ ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น
 v_s คือ อัตราการเพิ่มหรือลดศักย์ไฟฟ้า
 t คือ เวลาที่ใช้ในการป้อนศักย์ไฟฟ้า

$E(t)$ คือ ศักย์ไฟฟ้าที่เวลาใดๆ

อย่างไรก็ตามเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี มักจะถูกใช้ในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง
ศักย์ไฟฟ้ากับปริมาณกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากสมบัติทางเคมีของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังนั้นจึง
สามารถศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชัน ได้จากลักษณะตำแหน่งของพีคโวลแทมโม-
แกรม

2.10 ปฏิกิริยารีดอกซ์

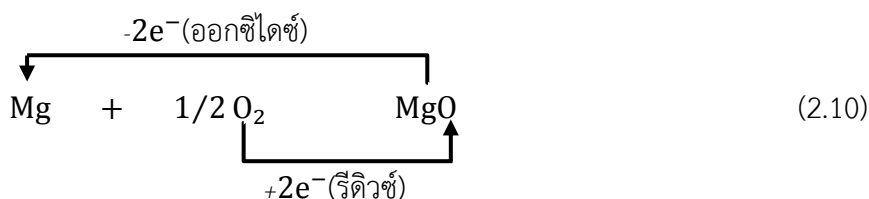
การถ่ายเทอิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์สามารถกล่าวได้คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่สูญเสียไป
ตัวหนึ่งในปฏิกิริยารีดอกซ์ ต้องเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น ยกตัวอย่างสมการที่ 2.7 ปฏิกิริยา
อะตอมแมกนีเซียมกับก๊าซออกซิเจน



ผลที่ได้จากปฏิกิริยาอะตอมของแมกนีเซียมจะสูญเสียอิเล็กตรอน 2 ตัวและกลายเป็น Mg^{2+}
แสดงให้เห็นถึงการสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับอะตอมของออกซิเจน จึงเรียกแมกนีเซียมว่าถูกออกซิไดซ์
และ เรียกออกซิเจนว่าถูกรีดิวซ์และ สามารถเขียนครึ่งปฏิกิริยาได้ดังนี้



การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแมกนีเซียม สามารถเรียก แมกนีเซียมว่าเป็นตัวออกซิไดซ์
ส่วนออกซิเจนเรียกว่า ตัวรีดิวซ์ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ในสมการรวม (2.8) และ (2.9) ได้ดังสมการที่
(2.10)



เมื่อพิจารณาเลขออกซิเดชัน จะพบว่าอะตอมของแมกนีเซียมมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 2+ (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน) ส่วนอะตอมของออกซิเจนจะมีเลขออกซิเดชันลดลงจาก 0 เป็น -2 (ปฏิกิริยารีดักชัน) ซึ่งในการตรวจสอบและวิเคราะห์สมการจากการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันจะสามารถบอกได้ว่าธาตุเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือรีดักชัน



บทที่ 3

วิธีการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอน เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียม วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง WO_3 ทั้งนี้เครื่องมือ ขั้นตอนการวิเคราะห์ และการเตรียมฟิล์มจะกล่าวโดยละเอียดต่อไป

3.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

จากการศึกษาการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 ทางทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โตรโคโรมิกมีนักวิจัยหลายกลุ่มเลือกใช้กระจก ITO มาใช้เป็นชั้นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง เนื่องจากมีข้อดีหลายประการเช่น ค่าการส่องผ่านทางแสงสูงประมาณ 80% หรือมีการดูดกลืนแสงต่ำ สามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีความสามารถในการสะท้อนคลื่นความร้อน

ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงเลือกกระจก ITO มาเป็นแผ่นรองรับเพื่อศึกษาการเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางทั้งสแตนด์ออลไซด์ที่ทางผู้วิจัยทำการเตรียมขึ้น ซึ่งกระจก ITO สามารถสั่งซื้อได้จากภาคอุตสาหกรรมไม่ได้ทำการเตรียมขึ้นมาเอง โดยผู้วิจัยจะทำการศึกษาเฉพาะชั้นของสแตนด์ออลไซด์เท่านั้น

3.2 วัสดุรองรับที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3

วัสดุรองรับที่ใช้สำหรับการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 มี 2 ประเภทได้แก่

1. แผ่นซิลิกอนระนาบ (100) หนา $525 \pm 25 \mu\text{m}$ ชัดเงา 1 ด้าน สำหรับตรวจสอบโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพ
2. แผ่นกระจกที่ทำการเคลือบฟิล์มบาง ITO สำหรับตรวจสอบสมบัติทางแสง สมบัติของอิเล็กทรอนิกส์ และการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

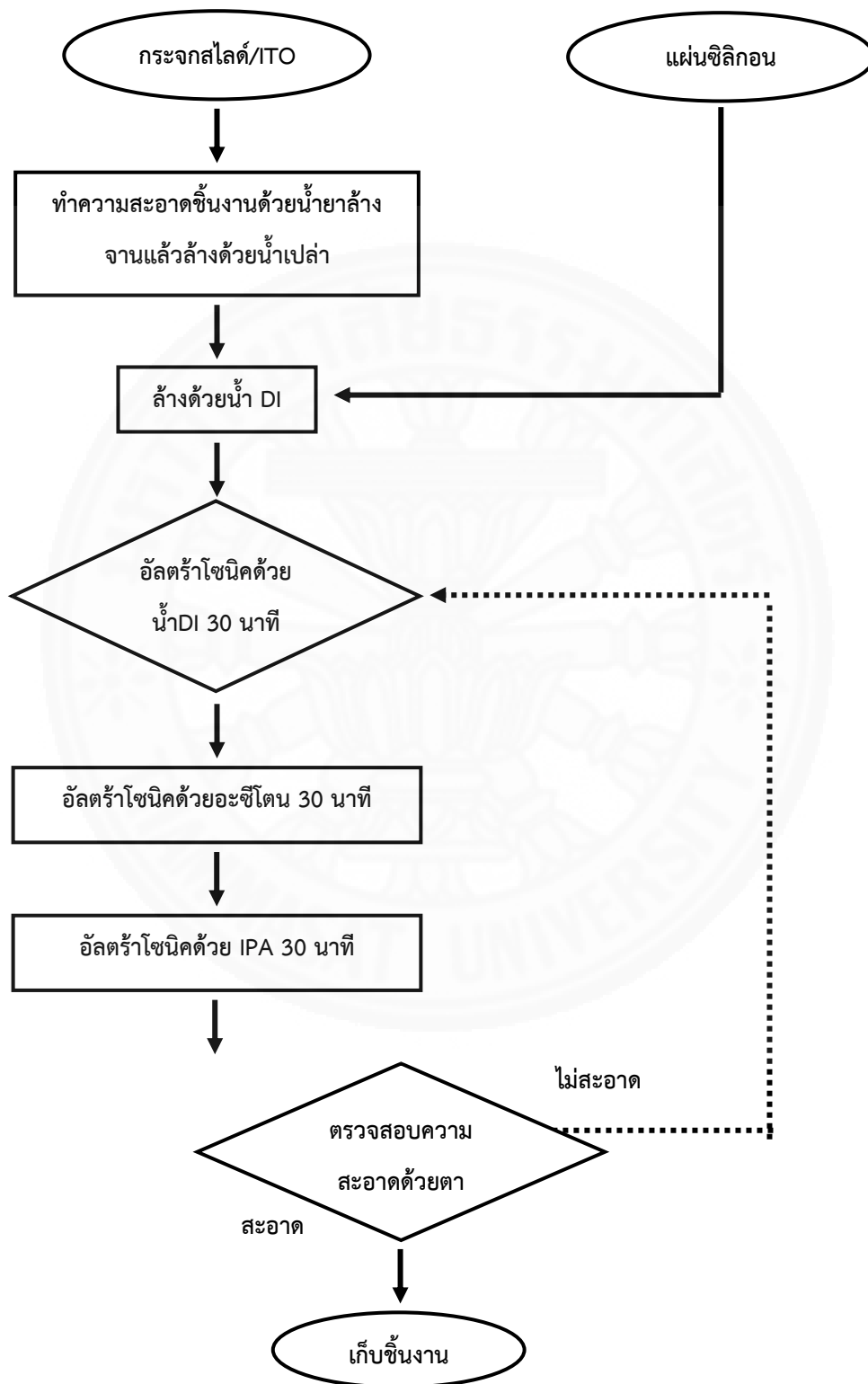
ก่อนนำมาศึกษาหรือ เคลือบฟิล์มจะต้องทำความสะอาดสิ่งสกปรกได้แก่ คราบฝุ่นไขมัน สารอินทรีย์ต่างๆ เพื่อให้ได้ผิวของชิ้นงานที่สะอาด ทำให้ฟิล์มที่เคลือบยึดติดแน่นลงบนชิ้นงานโดยมีวัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำความสะอาด ดังนี้

1. น้ำยาล้างคราบไขมันชั้นไลด์
2. ปีกเกอร์ขนาด 600 ml
3. ก๊าซไนโตรเจน (ความบริสุทธิ์ 95.5%)
4. ถูมียางแบบไม่มีแป้ง
5. น้ำดีไอออนไนซ์ (deionize water: DI)
6. อะซีโตน ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) และไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (CH_3COCH_3)
7. เครื่องอัลตราโซนิก ยี่ห้อ Crest
8. ปากคีบ

แผนภาพไต่อะแกรมในรูปที่ 3.1 แสดงการทำความสะอาดกระจก ITO และแผ่นซิลิกอน เริ่มจากนำชิ้นงานมาเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนเพื่อเอาฝุ่นออกนำชิ้นงานไปอัลตราโซนิกด้วยน้ำ DI เป็นเวลา 30 นาที ใช้ก๊าซไนโตรเจนเป่าให้แห้ง แล้วนำไปอัลตราโซนิกด้วยอะซีโตน 30 นาที ตามด้วยการใช้อัลตราโซนิกด้วยไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (IPA) อีก 30 นาที ใช้คีบคิบนำชิ้นงานขึ้น แล้วเป่าด้วยก๊าซไนโตรเจนจนชิ้นงานแห้งสนิท ดูว่าสะอาดหรือไม่ ถ้ายังมีส่วนที่มีคราบสกปรกอยู่ ให้นำกลับไปทำความสะอาดใหม่ตั้งแต่ขั้นตอนการใช้อัลตราโซนิกด้วยน้ำ DI 30 นาที นำชิ้นงานที่สะอาดไปเก็บไว้ในกล่องเก็บชิ้นงานที่มีดซิด ดังภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดชิ้นงาน [23]

ภาพที่ 3.1

ขั้นตอนการทำความสะอาดชิ้นงาน



3.3 การเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริง

ในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 นั้นจะใช้เป้าทั้งสแตนบริสุทธี 99.95% มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 นิ้ว ใช้ก๊าซอาร์กอน (Ar) บริสุทธี 99.99% เป็นก๊าซสปัตเตอร์ริง และก๊าซออกซิเจน (O_2) บริสุทธี 99.99% เป็นก๊าซไวปฏิกิริยา โดยควบคุมอัตราการไหลของก๊าซด้วย Mass Flow Transducer ในการทดลองจะเปลี่ยนแปลง และควบคุมสภาวะการเคลือบต่างๆเพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงไป ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่

1. ศึกษาผลกระทบของการเอียงมุมของแผ่นรองรับ ทำการเคลือบตั้งแต่มุม 0° - 85° ความหนาฟิล์มประมาณ 300 nm
2. ศึกษาผลกระทบของการเอียงมุมร่วมกับการหมุนแผ่นรองรับในระหว่างกระบวนการเคลือบ ทำการเคลือบตั้งแต่ 0° - 85° ความหนาฟิล์ม 300 nm ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm
3. ศึกษาความเร็วในการหมุนของแผ่นรองรับในระหว่างกระบวนการเคลือบ กำหนดค่าความเร็วตั้งแต่ 0.04 – 30 rpm โดยทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับ 85° ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่แสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีที่สุด
4. ศึกษาผลกระทบของเวลาในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 ทำการเคลือบตั้งแต่เวลา 15 – 90 นาที โดยทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับ 85° ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm

ในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ทุกการทดลองทำการเตรียมด้วยเครื่องสปัตเตอร์ริง ของห้องปฏิบัติการฟิล์มบางเชิงแสง (optical thin films laboratory) ตั้งอยู่ที่ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) แสดงดังภาพที่ 3.2 โดยทำการเคลือบลงบนแผ่นรองรับที่เป็นกระจก ITO และ แผ่นซิลิกอน หลังจากที่ทำกรเตรียมฟิล์มเสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำฟิล์มที่ได้ไปทำการวิเคราะห์คุณภาพของฟิล์มต่อไป

ภาพที่ 3.2

เครื่องสเปคโตรริง ของห้องปฏิบัติการฟิล์มบางเชิงแสง



3.4 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง

ฟิล์มบาง WO_3 ที่เตรียมในสภาวะการเคลือบต่างๆ จะถูกวิเคราะห์โครงสร้าง และสมบัติของฟิล์มที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่องมือตรวจสอบดังนี้

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction: XRD)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (field emission scanning electron microscope: FE-SEM)
3. เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometry)
4. เครื่องโพเทนทีโอสแตท (potentiostat)

ในการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มที่เคลือบนี้ต้องใช้เครื่องมือสำหรับการวัดวิเคราะห์ผลหลายชนิดโดยเครื่องมือที่ใช้นั้นจะมีขั้นตอน และหลักการของการทำงานเฉพาะ ในที่นี้จะแสดงรายละเอียดของขั้นตอนการใช้งาน หรือหลักการทางทฤษฎีโดยสังเขป แบ่งรายละเอียดออกได้เป็น ดังนี้

3.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Xray Diffraction: XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3 ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของบริษัท Rigaku รุ่น TTRAX III ดังแสดงในรูปที่ 3.3 เครื่องมือนี้ติดตั้งที่ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในการตรวจสอบเพื่อศึกษาโครงสร้างของสารที่ใช้ในการเคลือบ อาศัยการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนกับค่ามาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ของสารนั้น และทำการตรวจสอบด้วยระบบ Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) โดยแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ทำจากเป้าทองแดง (Cu) เพื่อให้ได้รังสี $Cu\ K\alpha$ ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.54064 อังสตรอม (Å) ทำการวัดในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 30° ถึง 60° ที่อัตราการตรวจสอบเท่ากับ 3° ต่อนาที และมุม Glancing incident เท่ากับ 0.4°

ภาพที่ 3.3

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบริษัท Rigaku รุ่น TTRAX III



สัญญาณที่ตรวจวัดได้จะแสดงออกมาในรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสี (Diffraction Pattern) ความเข้มของสัญญาณขึ้นอยู่กับโครงสร้างของฟิล์ม เมื่อเปรียบเทียบตำแหน่งของมุมที่มีค่าความเข้มของสัญญาณมากกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS จะทำให้ทราบโครงสร้างผลึกของฟิล์ม

3.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ถูกใช้เพื่อตรวจสอบลักษณะเฉพาะของฟิล์มบาง WO_3 ที่สภาวะการเคลื่อนที่ที่แตกต่างกัน เครื่อง FE-SEM (ภาพที่ 3.4) ที่ใช้ในการตรวจสอบเป็นของบริษัท Hitachi รุ่น S4700 ติดตั้งอยู่ที่ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC) ใช้หาความหนาของฟิล์มบางในระบบภาพตัดขวาง และหาขนาดของเกรนในระบบภาพถ่ายพื้นผิว

ภาพที่ 3.4

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดรุ่น S4700 ของบริษัท Hitachi



3.4.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometry)

การศึกษาสมบัติทางแสงและ สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ สามารถวิเคราะห์โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น λ -900 UV-Vis (190-2000nm) ของห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) แสดงดังภาพที่ 3.5

ภาพที่ 3.5

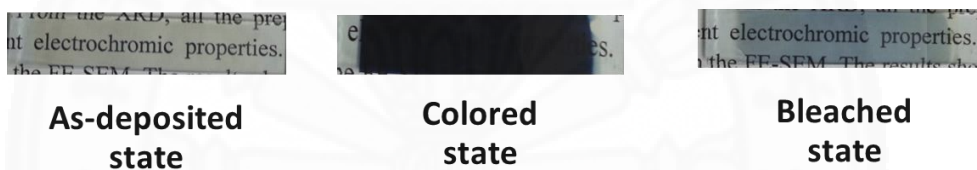
สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แบบ Dual Beam รุ่น λ -900



ในการศึกษาสมบัติทางแสงจะวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงตั้งแต่ความยาวคลื่นที่ 250 – 1700 ในการทดสอบฟิล์มบางในทุกเงื่อนไขในงานวิจัยนี้นั้นจะทำ base line เทียบกับอากาศ ในการนำค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงมาวิเคราะห์สมบัติของอิเล็กโตรโครมิก ฟิล์มหนึ่งเงื่อนไขทำการวัดเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทั้งหมด 3 รอบ คือฟิล์มบาง WO_3 ในสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี (as-deposited state) สภาวะการเกิดสี (colored state) และสภาวะการจางสี (bleached state) ลักษณะของฟิล์มในสถานะต่างๆ แสดงดังภาพที่ 3.6 โดยตัวอย่างผลการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านมีลักษณะดังภาพที่ 3.7

ภาพที่ 3.6

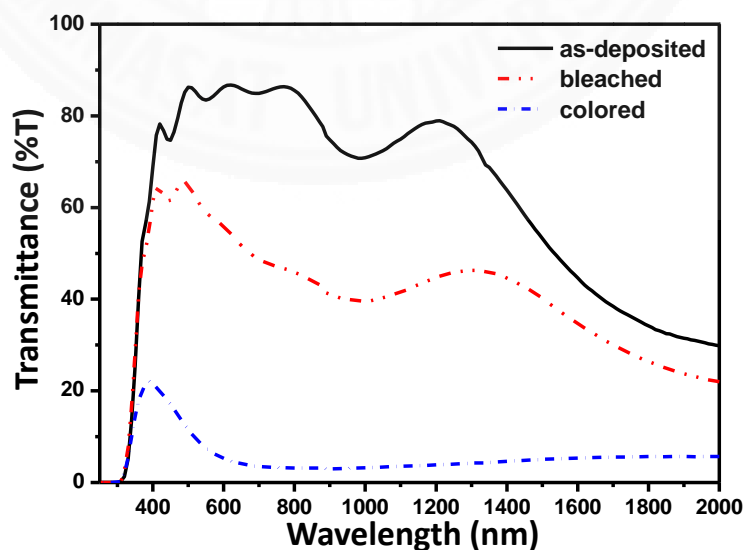
ลักษณะของฟิล์มบาง WO_3 ในสถานะต่างๆ



ภาพที่ 3.7

กราฟเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงของ

ฟิล์มบาง WO_3 ในสถานะต่างๆ



3.4.3.1 การหาค่าความต่างของสภาวะการจางสีและการเกิดสี (optical contrast)

ในการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ หากพิจารณาเฉพาะค่าการส่องผ่านทางแสงที่ได้จากเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ไม่สามารถยืนยันได้ว่าเงื่อนไขไหนให้ประสิทธิภาพดี ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์ได้จากค่าความต่างระหว่างสภาวะการจางสีและการเกิดสี หรือที่เรียกว่าค่า optical contrast สามารถหาได้จากค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงในสภาวะการจางสี (%T_{bleached}) ลบด้วยค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงในสภาวะการเกิดสี (%T_{colored}) ตามสมการที่ (3.1) [24] โดยจะทำการพิจารณาเฉพาะในช่วงแสงที่ตามองเห็น ซึ่งผลของเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงที่ได้จากการวัดทั้ง 3 สภาวะ จะนำมาหาค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านเฉลี่ยโดยหาจากสมการ (3.2) [25]

$$\Delta\%T = \%T_{\text{bleach}} - \%T_{\text{colored}} \quad (3.1)$$

$$\%T_{\text{avg}} = \frac{\sum_{\lambda_a}^{\lambda_b} T(\lambda)E(\lambda)}{\sum_{\lambda_a}^{\lambda_b} E(\lambda)} \quad (3.2)$$

$T(\lambda)$ คือ ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน

$E(\lambda)$ คือ ค่าพลังงานแสงอาทิตย์สัมพัทธ์ (relative solar energy) แสดงดังตารางที่ 3.1 โดย

โดย $\sum_{\lambda_a}^{\lambda_b} E(\lambda)$ มีค่าเท่ากับ 100 ในการคำนวณค่าเฉลี่ยทางแสงในช่วงตามองเห็น %T_{avg} โดยกำหนดให้ $\lambda_a = 380$ นาโนเมตร $\lambda_b = 780$ นาโนเมตร

ถ้าค่าของ $\Delta\%T$ มีค่าที่สูงก็แสดงว่าฟิล์มที่ทำการเตรียมมีสมบัติการเกิดอิเล็กทรอนิกส์ที่ดี

ตารางที่ 3.1

ค่าพลังงานแสงอาทิตย์ ณ ระดับน้ำทะเล และมวลอากาศ 1.5 ในคลื่นแสงที่ตามองเห็น (visible range) 380-780 นาโนเมตร [25]

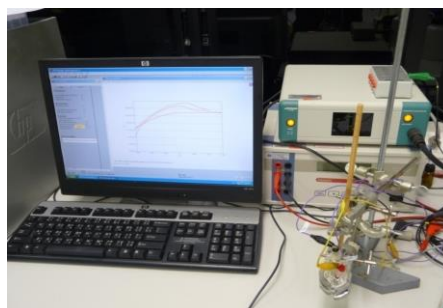
Wavelength (nm)	Energy (W/m ² μm)	Relative Energy
380	513.14	2.06
400	749.95	3.00
420	1003.24	4.02
440	1136.67	4.55

460	1387.34	5.56
480	1456.28	5.83
500	1425.25	5.71
520	1373.08	5.50
540	1362.83	5.46
560	1316.44	5.27
580	1347.84	5.40
600	1324.65	5.30
620	1310.65	5.25
640	1298.73	5.20
660	1278.77	5.12
680	1249.75	5.00
700	1220.04	4.89
720	1180.45	4.73
740	1140.92	4.57
760	828.63	3.32
780	1065.90	4.27

3.4.4 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า Potentiostat

ภาพที่ 3.8

เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า Autolab Economic



ในการศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ของชุดฟิล์มบาง Glass/ITO/WO₃ นั้นจะใช้เทคนิคโวลทาลิโวลแทรมเมทรี โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า autolab economic ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) มีลักษณะดังภาพที่ 3.8

โดยมีอุปกรณ์และเงื่อนไขในการตรวจสอบดังนี้

ขั้วไฟฟ้าใช้งาน : ชิ้นงานที่ทดสอบมีขนาดพื้นที่ $0.25 \times 2 \text{ cm}^2$

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง : ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

ขั้วไฟฟ้าช่วย : ลวดแพตตินัม

สารอิเล็กโทรไลต์ : สายละลายซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.01 M

ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น : -1.5 V

ศักย์ไฟฟ้า ณ จุดวกกลับของครึ่งรอบแรก : 1.5 V

ศักย์ไฟฟ้า ณ จุดวกกลับของครึ่งรอบหลัง : -1.5 V

อัตราการสแกน : 100 mV/sec

เมื่อทำการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มครบทุกอย่างตามแผนงานที่วางไว้แล้วนั้น จึงนำผลการวัดที่ได้จากเครื่องต่างๆ มาทำการวิเคราะห์และสรุปผล เพื่อศึกษาผลกระทบต่างๆ ว่ามีผลต่อลักษณะโครงสร้างของ WO₃ หรือไม่

บทที่ 4

ผลการวิจัย และอภิปรายผล

วัสดุที่มีสมบัติอิเล็กทรอนิกส์โครโมคั้นต้องเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการเปลี่ยนสีได้เมื่อทำการจ่ายความต่างศักย์ให้กับวัสดุ การเปลี่ยนสีนี้จะขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันของวัสดุที่จะต้องมียเลขออกซิเดชันมากกว่าหนึ่งค่า และอยู่ในกลุ่มของโลหะออกไซด์ (metal oxide) เช่น โมลิบดินัมออกไซด์ (MoO_2) ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) วาเนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และทังสเตนออกไซด์ (WO_3) [26] โดย WO_3 เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้งานกับกระจกอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีราคาถูก มีความเสถียร และมีประสิทธิภาพในการเกิดสีที่สูง

โดยทั่วไปการพัฒนากระจกอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุที่ถูกลำมาเคลือบจะอยู่ในรูปฟิล์มบางซึ่งประสิทธิภาพในการเกิดสีนั้นจะขึ้นอยู่กับพื้นผิวของวัสดุซึ่งจะส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างผิวฟิล์มกับสารอิเล็กทรอนิกส์ จึงมีการพัฒนาโดยนำโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นนาโนเข้ามาประยุกต์ใช้เช่น nanoparticle nanowire และ nanorod เนื่องจากสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยาที่มากขึ้น [27]

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจการพัฒนาโครงสร้างนาโนของ WO_3 ด้วยระบบการเคลือบแบบสเปคโตรริงร่วมกับเทคนิค OAD และ GLAD ซึ่งในการพัฒนาโครงสร้างนาโนที่เตรียมโดยเทคนิค OAD และ GLAD มีปัจจัยหลายอย่างที่จะส่งผลต่อลักษณะโครงสร้าง และส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง WO_3 ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างดังนี้

1. ศึกษาผลกระทบของการเอียงมุมระหว่างเป้าสารเคลือบกับแผ่นรองรับเมื่อเตรียมฟิล์มกับเทคนิค OAD
2. ศึกษาผลกระทบของการเอียงมุมระหว่างเป้าสารเคลือบกับแผ่นรองรับเมื่อเตรียมฟิล์มกับเทคนิค GLAD
3. ศึกษาผลกระทบความเร็วในการหมุนของแผ่นรองรับเมื่อเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิค GLAD
4. ศึกษาผลกระทบของเวลาในการเคลือบด้วยเทคนิค GLAD

โครงสร้างนาโน WO_3 ที่เตรียมได้จะนำมาวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังนี้โดยจะแบ่งออกเป็น 2 หัวข้อใหญ่คือ

1. ศึกษาความเป็นผลึก และลักษณะทางกายภาพ (structure and morphology)
 - วิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

- วิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (FE-SEM)
2. ศึกษาสมบัติทางแสง และสมบัติอิเล็กโตรโครมิก (optical and electrochromic properties)
- วิเคราะห์สมบัติทางแสง และสมบัติของอิเล็กโตรโครมิกด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)
 - วิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มด้วยเครื่องเครื่องโพเทนทีโอสแตท (potentiostat) โดยใช้เทคนิคการวัดแบบไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry)

4.1 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุมแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสเปตเตอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กโตรโครมิก

ในการเตรียมโครงสร้างนาโนของ WO_3 ที่เตรียมโดยวิธีสเปตเตอริงร่วมกับเทคนิคการเคลือบแบบ OAD จะต้องอาศัยปรากฏการณ์ shadowing effect ในระหว่างการเคลือบซึ่งปรากฏการณ์ shadowing effect จะสามารถทำได้จากการปรับมุมให้ฟลักซ์สารเคลือบทำมุมเกือบขนานกับแผ่นรองรับซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างนาโน ดังนั้นจึงต้องทำการหามุมที่เหมาะสมในการสร้างโครงสร้างนาโนของ WO_3 สำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กโตรโครมิก การทดลองนี้ทำการเตรียม WO_3 ตามเงื่อนไขการเคลือบในตารางที่ 4.1 ซึ่งจะทำการปรับมุมของแผ่นรองรับในระหว่างการเคลือบตั้งแต่ $0-85^\circ$ ดังแสดงในภาพที่ 4.1

ตารางที่ 4.1

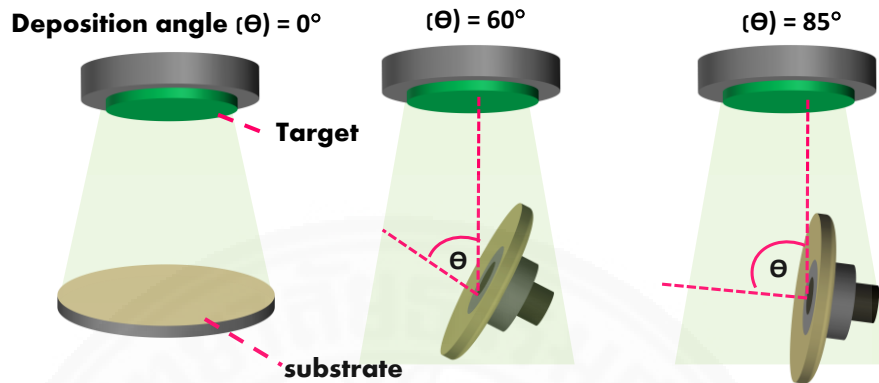
เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.1

ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบ (base Pressure)	5×10^{-6} mbar
ความดันบรรยากาศขณะเคลือบ (operating Pressure)	4.3×10^{-3} mbar
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	8 sccm
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน	24 sccm
กำลังไฟฟ้า	180 watt
เวลาในการเคลือบ	30 min
มุมของแผ่นรองรับ	$0^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 85^\circ$

ภาพที่ 4.1

ลักษณะการเอียงมุมแผ่นรองรับในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3

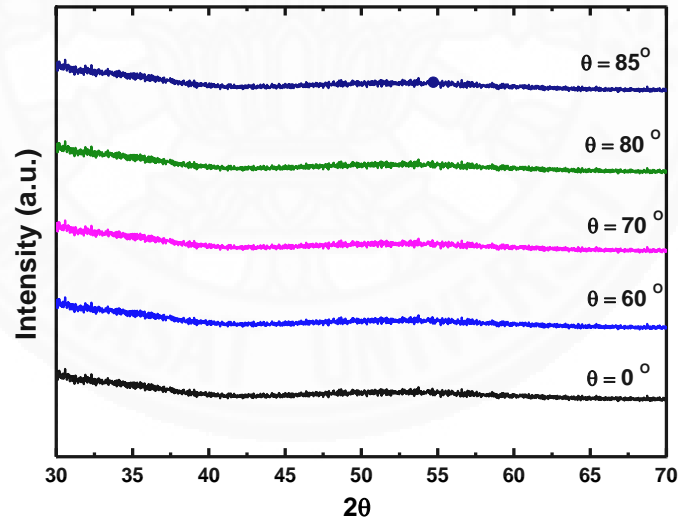
เมื่อทำการเอียงมุมแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$



4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3

ภาพที่ 4.2

ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ที่เอียงมุมแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$



จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD แสดงในภาพที่ 4.2 พบว่า โครงสร้างนาโน WO_3 ที่ทำการเตรียมในทุกเงื่อนไขจะอยู่ในเฟสที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งโครงสร้างที่เป็นผลึกกับโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานจะแสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ที่ต่างกัน โดยโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานให้การตอบสนองในสภาวะการเกิดสี และจางสีที่ไวมากกว่าโครงสร้างที่เป็นผลึก เนื่องจากฟิล์มบางที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐานมีช่องว่างในโครงผลึกมากเพราะ ความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้าง ส่งผลให้มีการแทรกตัวของประจุไฟฟ้าได้มาก แต่ฟิล์มบาง WO_3 ที่มีความเป็นผลึกอะตอม จะมีการจัดเรียงตัวใหม่ก่อให้เกิดความหนาแน่นภายในโครงผลึก การแทรกตัวของประจุไฟฟ้าจึง

เป็นไปได้ยากกว่า ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มที่มีความเป็นผลึกจึงเกิดขึ้นช้ากว่าฟิล์มที่เป็นอสัณฐาน ทั้งนี้จากงานวิจัยของ M. Deepa และคณะ [4] ทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างที่เป็นผลึกกับโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานพบว่าโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานให้การตอบสนองที่ไวกว่าโครงสร้างที่เป็นผลึกทั้งสภาวะการเกิดสี และการจางสี โดยโครงสร้างที่เป็น อสัณฐานใช้เวลาในการเกิดสี 94 วินาที การจางสี 5 วินาที ในขณะที่โครงสร้างที่เป็นผลึกใช้เวลาในการเกิดสี 294 วินาที จางสี 203 วินาที และโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานมีค่า optical contrast เท่ากับ 67.6% ซึ่งสูงกว่าโครงสร้างที่เป็นผลึกที่มีค่าเท่ากับ 20.8%

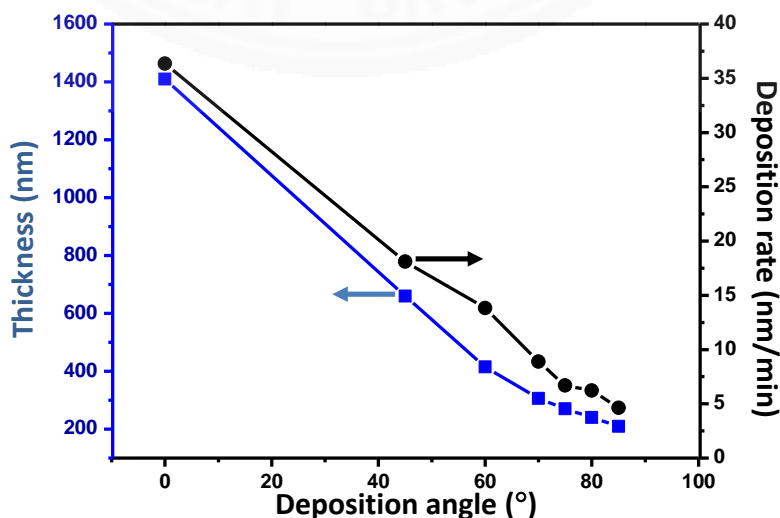
4.1.2 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพ

4.1.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3

ผลกระทบของการปรับมุม เมื่อทำการเพิ่มมุมในการเคลือบตั้งแต่ $0-85^\circ$ เคลือบฟิล์มที่เวลา 30 นาที พบว่าฟิล์มมีความหนาลดลงเมื่อทำการเพิ่มมุมของแผ่นรองรับ ความหนาที่ได้มีค่าตั้งแต่ $1410 - 210 \text{ nm}$ ซึ่งอัตราการเคลือบที่ได้ก็มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันคือ เมื่อมุมของแผ่นรองรับในระหว่างการเคลือบมากขึ้นอัตราการเคลือบจะลดลงตั้งแต่ $36.36-4.62 \text{ nm/min}$ ดังภาพที่ 4.3 เนื่องจากเมื่อทำการเพิ่มการเอียงมุมของแผ่นรองรับให้มากขึ้นโอกาสที่ลำอนุภาคของสารเคลือบที่จะตกลงมาเคลือบที่แผ่นรองรับมีโอกาสน้อยกว่า ดังนั้นเงื่อนไขที่มุมของแผ่นรองรับเท่ากับ 85° ฟิล์มจึงมีความหนาน้อยที่สุด เนื่องจากความหนาในแต่ละเงื่อนไขมีค่าไม่เท่ากัน และความหนานั้นจะส่งผลต่อสมบัติทางแสงและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มจึงทำการกำหนดค่าความหนาให้มีค่าใกล้เคียงกันในทุกเงื่อนไข โดยนำอัตราการเคลือบที่ได้มาคำนวณหาเวลาที่เหมาะสม โดยกำหนดให้ความหนาฟิล์ม 300 nm

ภาพที่ 4.3

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบ และความหนาของฟิล์มที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$

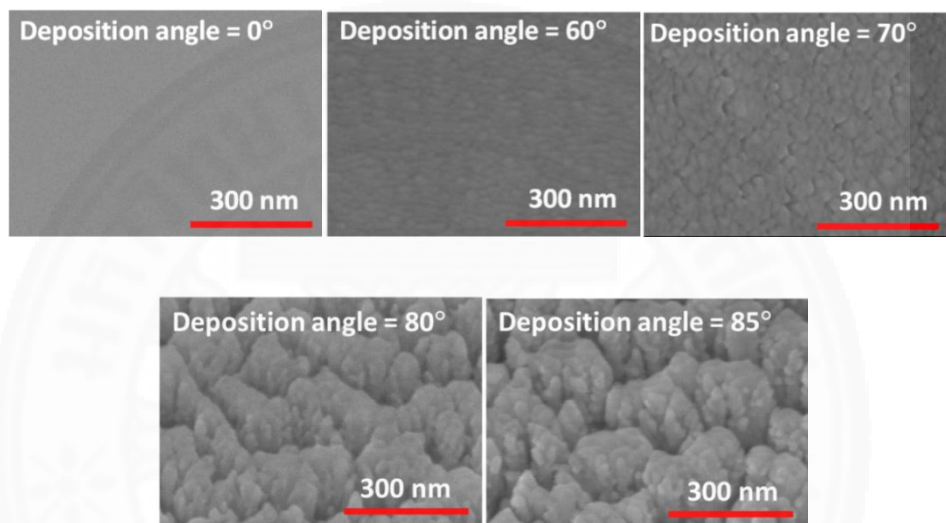


4.1.2.2 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิว และ ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3

นำฟิล์มบาง WO_3 หนา 300 nm ที่ได้มาทำการศึกษาโครงสร้างเชิงกายภาพ โดยทำการวิเคราะห์จากเครื่อง FE-SEM ในภาพที่ 4.4 แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับแตกต่างกัน

ภาพที่ 4.4

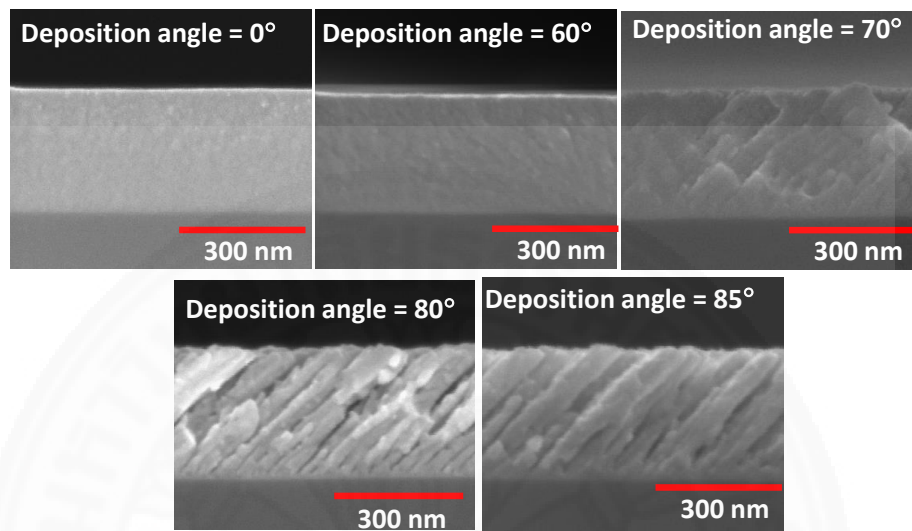
สภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$



พบว่าเมื่อทำการเพิ่มมุมของแผ่นรองรับขนาดของเกรนมีขนาดเพิ่มมากขึ้น โดยที่มุม $0^\circ-60^\circ$ พื้นผิวเรียบเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อทำการเพิ่มมุมเป็น 70° จะเห็นเกรนเริ่มมีการรวมกลุ่มและแยกออกจากกัน ที่มุม 80° และ 85° ลักษณะของเกรนร่วมกันเป็นกลุ่มและแยกออกจากกันชัดเจนมากยิ่งขึ้น และเมื่อพิจารณาลักษณะของภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3 ก็พบว่าที่มุมการเคลือบ $0^\circ-60^\circ$ ฟิล์มมีลักษณะการเกาะตัวที่หนาแน่น เมื่อทำการเพิ่มมุมเป็น 70° และ 80° มีลักษณะเป็นแท่งที่ชัดเจนแต่แน่นติดกัน และเมื่อทำการเพิ่มมุมเป็น 85° ฟิล์มบาง WO_3 มีลักษณะเป็นแท่งที่แยกตัวกันอย่างชัดเจน ดังแสดงในภาพที่ 4.5 ซึ่งในการเกิดโครงสร้างแบบแท่งนาโนนั้นจะขึ้นอยู่กับ 2 ปรัชการการณ์คือ การบดบังของอนุภาคเป่าสารเคลือบระหว่างการตกสู่แผ่นรองรับ (shadow effect) และการจำกัดของการเคลื่อนที่ของแอตอม (limited adatom diffusion) ลักษณะการเกิดปรากฏการณ์แสดงดังแบบจำลองในภาพที่ 4.6(ก)

ภาพที่ 4.5

ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$
ความหนาของฟิล์มประมาณ 300 nm



การบดบังกันเองของอะตอมสารเคลือบทำให้อะตอมไม่สามารถตกลงมาบริเวณดังกล่าวได้ ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างแท่งขึ้นมารวมถึงการเคลื่อนที่ของอะตอมที่ถูกจำกัด ไม่เกิดการแพร่ (diffusion) ทำให้อะตอมตกลงบริเวณที่เดิม ซึ่งอัตราการแพร่ของแต่ละวัสดุจะขึ้นอยู่กับจุดหลอมเหลวของวัสดุแต่ละชนิด [28] ทำให้โครงสร้างแท่งแต่ละแท่งไม่สามารถรวมกันได้จนเกิดเป็นแท่งนาโน ซึ่งการเพิ่มมุมในการเคลือบจะส่งผลทำให้บริเวณการบดบังของอะตอมมากขึ้นทำให้แท่งนาโนแต่ละแท่งมีการแยกกันอย่างชัดเจนเมื่อเพิ่มมุมในการเคลือบ โดยทิศทางของแท่งนาโนเอียงตามทิศทางการตกของฟลักซ์สารเคลือบ โดยสามารถหาความสัมพันธ์ของการเอียงของแท่งนาโนที่ทำกับแผ่นรองรับที่เกิดจากการปรับมุมของแผ่นรองรับในขณะที่ทำการเคลือบโดยหาความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Tait [29] แสดงดังสมการที่ 4.1

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2}\right) \quad (4.1)$$

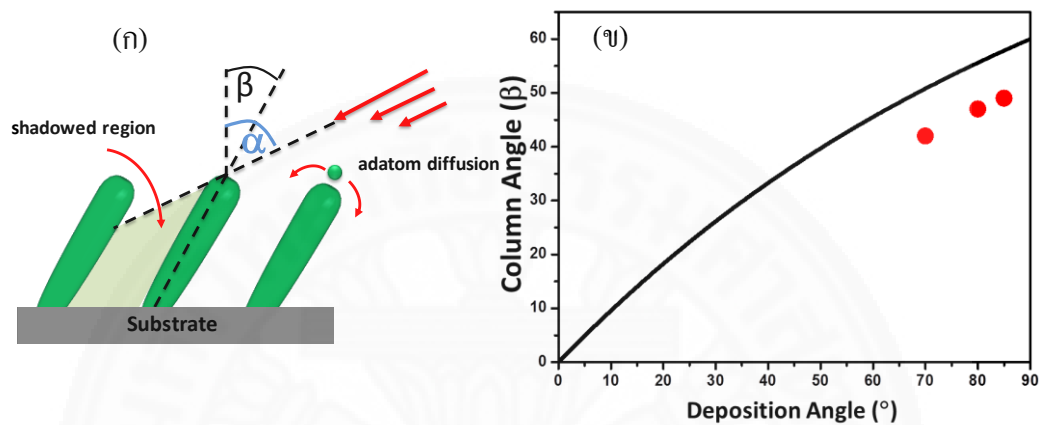
โดย α คือ มุมของฟลักซ์สารเคลือบที่กระทำต่อแผ่นรองรับ ในขณะที่ β คือมุมของแท่งที่เอียงทำมุมตั้งฉากกับแผ่นรองรับ เมื่อทำการปรับมุมในการเคลือบให้มากขึ้นโดยนำค่ามาคำนวณในสมการที่ 4.1 พบว่าจะได้ค่ามุมของโครงสร้างแท่งนาโนที่ทำกับแผ่นรองรับมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยแสดงดังภาพที่ 4.6 (ข) (กราฟเส้น) ซึ่งเมื่อนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากภาพถ่าย FE-SEM

(กราฟจุด) พบว่าค่าการเอียงมุมของแท่งระหว่างแผ่นรองรับมีค่าที่สอดคล้องกันกับค่ามุมที่ได้จากคำนวณ

ภาพที่ 4.6

(ก) แสดงแบบจำลองการเกิดปรากฏการณ์ shadowing effect และ adatom diffusion

(ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของฟลักซ์ (α) และมุมของแท่งคอลัมน์ที่ทำกับแผ่นรองรับ (β)



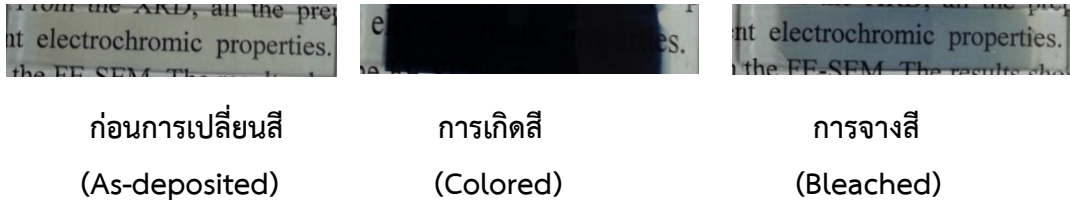
โดยโครงสร้างแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเตรียมด้วยวิธีการปรับมุมแผ่นรองรับที่มุมต่างกันจะถูกนำไปทดสอบคุณสมบัติในการเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3

ในการศึกษาสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์สามารถวิเคราะห์ได้จากสมบัติทางแสงของแท่งนาโน WO_3 โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ เพื่อวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงของฟิล์ม ในการวิเคราะห์จะต้องทำการวิเคราะห์ฟิล์มบาง WO_3 ทั้งหมด 3 สภาวะคือ สภาวะก่อนการเปลี่ยนสี (as-deposited state) สภาวะการเกิดสี (colored state) และสภาวะการจางสี (bleached state) ชิ้นงานที่นำไปวิเคราะห์ค่าการส่องผ่านทางแสงนี้จะทำการเคลือบแท่งนาโน WO_3 ลงบนกระจก ITO ที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง หลังจากนั้นจะนำชุดฟิล์ม glass/ITO/ WO_3 ไปจุ่มลงในสายละลายอิเล็กโทรไลต์ ในงานวิจัยนี้จะใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.01 M จากนั้นทำการจ่ายความต่างศักย์ให้กับชิ้นงานใช้ความต่างศักย์เท่ากับ -1.5 โวลต์ ฟิล์มที่มีลักษณะโปร่งแสงก็จะเปลี่ยนสภาพเป็นฟิล์มที่ทึบแสง โดยจะมีลักษณะเป็นสีน้ำเงินซึ่งก็คือสภาวะการเกิดสี และเมื่อนำฟิล์มที่อยู่ในสภาวะการเกิดสีมาจุ่มในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อีกครั้งแล้วทำการจ่ายความต่างศักย์ +1.5 โวลต์ ให้กับชิ้นงาน ชุดฟิล์มก็จะเปลี่ยนมาอยู่ในสภาวะจางสี ฟิล์มที่มีลักษณะทึบแสงก็จะเปลี่ยนกลับมาเป็นฟิล์มที่มีลักษณะโปร่งแสงอีกครั้งแสดงดังภาพที่ 4.7

ภาพที่ 4.7

ลักษณะของฟิล์มในสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี การเกิดสี และ การจางสี



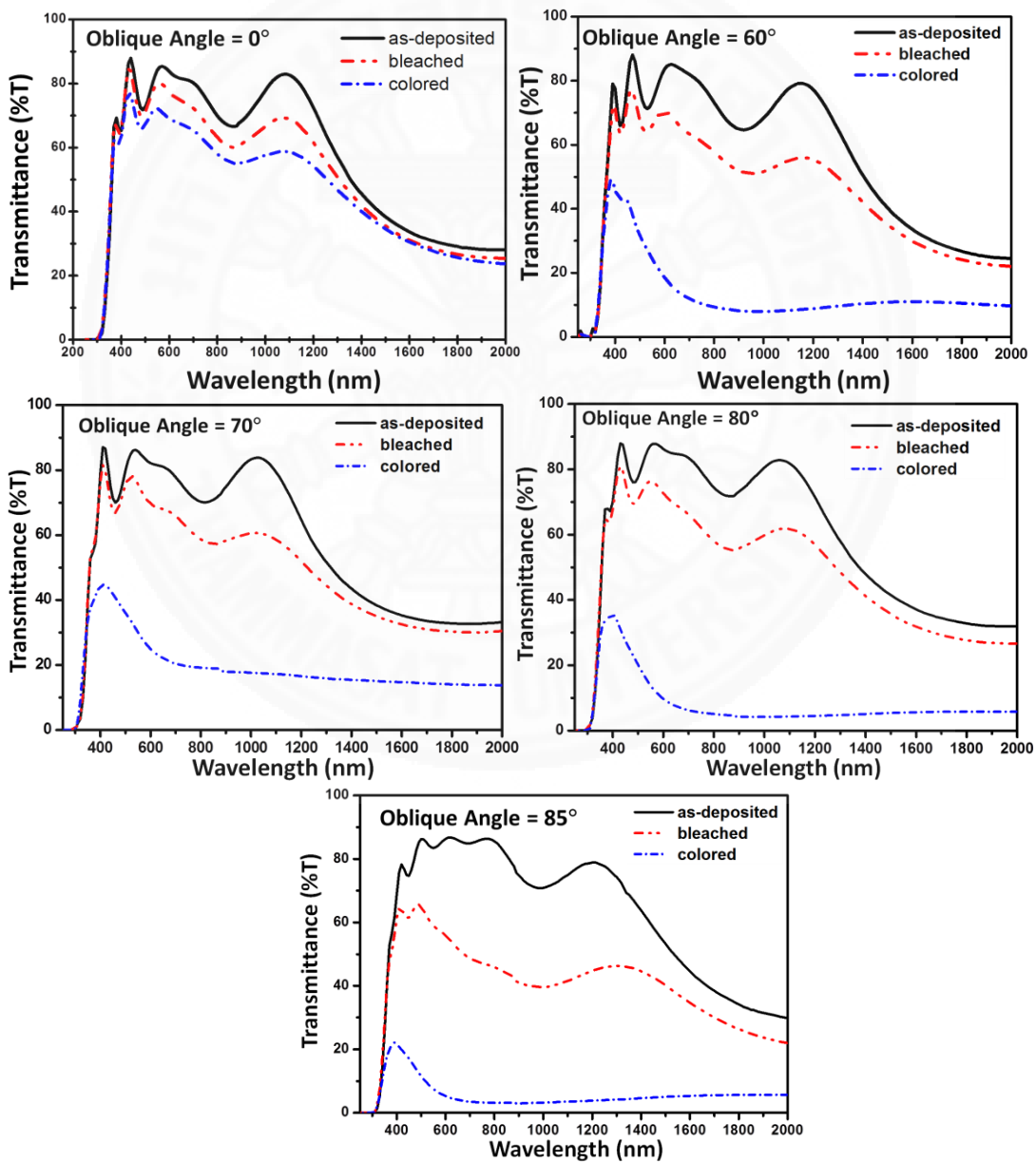
ก่อนการเปลี่ยนสี
(As-deposited)

การเกิดสี
(Colored)

การจางสี
(Bleached)

ภาพที่ 4.8

สเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง WO₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85°

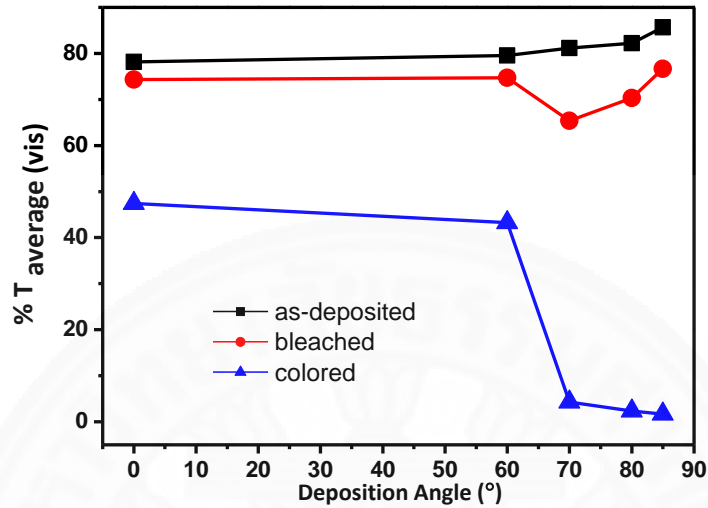


โดยจะเห็นได้ว่าค่าสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบาง WO_3 (ภาพที่ 4.8) ในทุกเงื่อนไขจะเริ่มแสดงค่าการส่งผ่านที่ความยาวคลื่นประมาณ 300 nm เนื่องจากบริเวณนี้จะเป็นช่วงช่องว่างพลังงาน (energy gap) ของ WO_3 ดังนั้นเส้นสเปกตรัมจึงเริ่มปรากฏที่ความยาวคลื่นนี้ซึ่งที่ค่าพลังงานมากกว่านี้การส่งผ่านแสงจึงถูกดูดกลืนไปหมด พิจารณาการส่งผ่านแสงที่เกิดขึ้นบริเวณความยาวคลื่นแสงตั้งแต่ 300 nm ขึ้นไปเกิดขึ้นจากการแทรกสอดของคลื่นแสงเนื่องจากความหนาของฟิล์มและชั้นฟิล์มที่มีหลายชั้น ส่วนบริเวณความยาวคลื่นประมาณ 1,400 nm ขึ้นไป สเปกตรัมการส่งผ่านแสงจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากชั้นฟิล์ม ITO ที่ทำการสะท้อนคลื่นในช่วงอินฟราเรด เมื่อพิจารณาสเปกตรัมการส่งผ่านทางแสงในสภาวะการเกิดสี เงื่อนไขการเคลือบที่ทำการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ 85° เส้นสเปกตรัมมีลักษณะที่ค่อนข้างต่ำว่าเงื่อนไขการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ $0^\circ-80^\circ$ แสดงว่าเงื่อนไขการเคลือบที่ทำการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ 85° มีความทึบแสงมากกว่าที่มุมการเคลือบอื่น ๆ ซึ่งในสภาวะการเกิดสีนั้นเส้นสเปกตรัมมีการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่น 500-600 nm โดยเป็นช่วงของคลื่นแสงสีเขียวเป็นต้นไป ทำให้ฟิล์มบาง WO_3 แสดงเป็นสีน้ำเงินออกเทา และเมื่อทำการพิจารณาเส้นสเปกตรัมในสภาวะการจางสีกับสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี เห็นได้ว่าเส้นสเปกตรัมทั้งสองเส้นไม่ซ้อนทับกัน ซึ่งถ้าหากฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเปลี่ยนสีแล้วมาทำการจางสีฟิล์มสามารถกลับมาใสได้เหมือนกับสภาวะก่อนการเปลี่ยนสีเส้นสเปกตรัมทั้งสองเส้นควรจะซ้อนทับกันพอดี แต่จากผลการทดลองพบว่าเส้นสภาวะการจางสีกับเส้นสภาวะก่อนการเปลี่ยนสีไม่ซ้อนทับกัน เนื่องมาจากฟิล์มบาง WO_3 ไม่สามารถกลับมาใสได้ทั้งหมดยังคงเหลือเป็นสีน้ำเงินจางๆ ที่ตัวเนื้อฟิล์มและเมื่อทำการพิจารณารูปถ่ายของฟิล์มทั้งสองสภาวะในภาพที่ 4.7 คือ สภาวะการเกิดสีกับสภาวะการจางสี ผลที่ได้ก็มีความสอดคล้องกับเส้นสเปกตรัมคือ ฟิล์มไม่ได้กลับมาใสเหมือนยังค่อมมีรอยสีน้ำเงินจางๆ อยู่

เพื่อถ่ายทอดการวิเคราะห์จึงทำการหาเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงเฉลี่ยโดยทำการพิจารณาเฉพาะช่วงที่แสงตามองเห็น (visible) ดังภาพที่ 4.9 จากการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การส่งผ่านทางแสงพบว่าฟิล์มบาง WO_3 ที่เตรียมโดยการเอียงมุมของแผ่นรองรับที่ต่างๆ กัน ในสภาวะก่อนการเปลี่ยนสีมีค่าการส่งผ่านทางแสงโดยเฉลี่ยในทุกเงื่อนไขประมาณ 80% เมื่อพิจารณาในสภาวะการเกิดสีจะพบว่าค่าการส่งผ่านทางแสงจะมีค่าต่ำลง เมื่อทำการเพิ่มมุมในการเคลือบสูงขึ้น โดยต่ำที่สุดที่เงื่อนไขการเคลือบที่ 85° และในสภาวะการจางสีพบว่ามีค่าสูงขึ้นจนเกือบเท่าสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี แสดงว่าฟิล์มบาง WO_3 ในทุกเงื่อนไขสามารถเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ ถึงแม้ว่าในทุกเงื่อนไขจะสามารถเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้แต่ไม่สามารถบอกได้ว่าเงื่อนไขไหนแสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ดีที่สุด

ภาพที่ 4.9

เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในช่วงแสงตามมองเห็นของสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี
เกิดสี และการจางสี

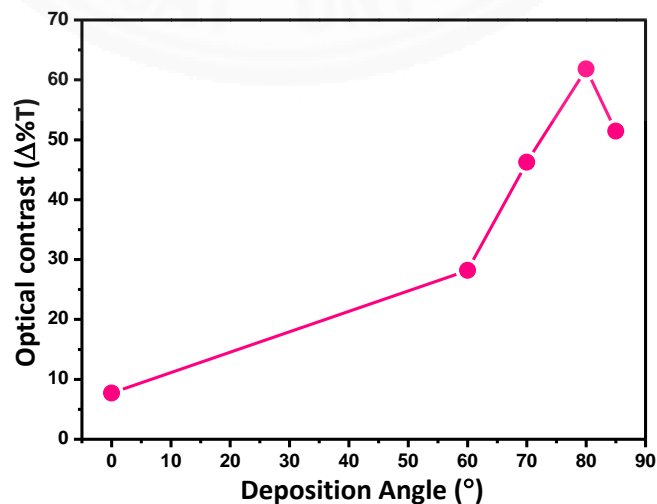


ในการวิเคราะห์สมบัติอิเล็กทรอนิกส์สามารถวิเคราะห์ได้จากค่าความต่างระหว่างการเกิดสีและการจางสี (optical contrast; $\Delta\%T$) ดังภาพที่ 4.10 ซึ่งสามารถหาได้จากเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในช่วงที่แสงตามมองเห็นของสภาวะจางสี ($\%T_{\text{bleached}}$) ลบด้วยเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในสภาวะการเกิดสี ($\%T_{\text{colored}}$) ดังสมการที่ (2) โดยถ้าค่า $\Delta\%T$ มีค่าสูงแสดงว่าสามารถเกิดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ดีที่สุด

$$\Delta\%T_{\text{visible}} = \%T_{\text{bleached}} - \%T_{\text{colored}} \quad (4.2)$$

ภาพที่ 4.10

ผลการวิเคราะห์ค่าความต่างระหว่างการจางสีและการเกิดสี (optical contrast; $\Delta\%T$)

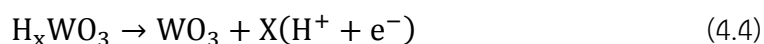


จากภาพที่ 4.10 พบว่าค่า optical contrast มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการเพิ่มมุมของแผ่นรองรับให้สูงขึ้น จากงานวิจัยของ Y.S. Lin และคณะ[30] พบว่าความพรุนของพื้นผิวจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของไอออน ซึ่งฟิล์มที่มีความพรุนสูงไอออนจะเคลื่อนที่ได้ง่าย พบว่าการเกิดปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวที่ทำปฏิกิริยากับสารอิเล็กโตรไลต์ โดยเงื่อนไขการเคลื่อนที่มุม 0° ให้ค่า optical contrast ต่ำสุดเท่ากับ 7.72 และมีค่าสูงที่สุดที่เงื่อนไขการเคลื่อนที่มุม 80° โดยมีค่าเท่ากับ 61.83 หลังจากนั้นค่าจะลดลง หากทำการพิจารณา %T เฉลี่ยช่วงที่แสงตามองเห็นในภาพที่ 4.9 จะพบว่าเงื่อนไขการเคลื่อนที่มุม 85° จะให้เกิดสีจะเข้มที่สุด แต่เมื่อทำการสลับขั้วความต่างศักย์แล้ว ฟิล์มบาง WO_3 ไม่สามารถกลับมาใสได้เหมือนกับสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี แต่ในเงื่อนไขการเคลื่อนที่ 80° ฟิล์มบาง WO_3 สามารถคืนสภาพกลับมาได้มากกว่าส่งผลทำให้ค่า optical contrast มีค่าสูงกว่านั่นเอง

ในการศึกษาปรากฏการณ์การเกิดอิเล็กโตรโครมิกนอกจากวิเคราะห์จากค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงแล้ว สามารถวิเคราะห์ได้จากความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์ม ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

4.1.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในการวิเคราะห์ ในการทดสอบใช้ฟิล์มบาง WO_3 หนาประมาณ 300 nm เตรียมบนแผ่นรองรับ Glass/ITO ที่มีขนาด $0.25 \times 0.5 \text{ cm}^2$ แล้วทำการทดสอบการเกิดอิเล็กโตรโครมิก โดยชั้นงาน Glass/ITO/ WO_3 ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode) ลวดแพลตินัม เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ใช้สารละลายอิเล็กโตรไลต์เป็น H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.01 M ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดไอออน อัตราการสแกน 100 mVs^{-1} โดยจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น -1.5 V และศักย์ไฟฟ้าสุดท้ายคือ $+1.5 \text{ V}$ ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพที่ 4.11

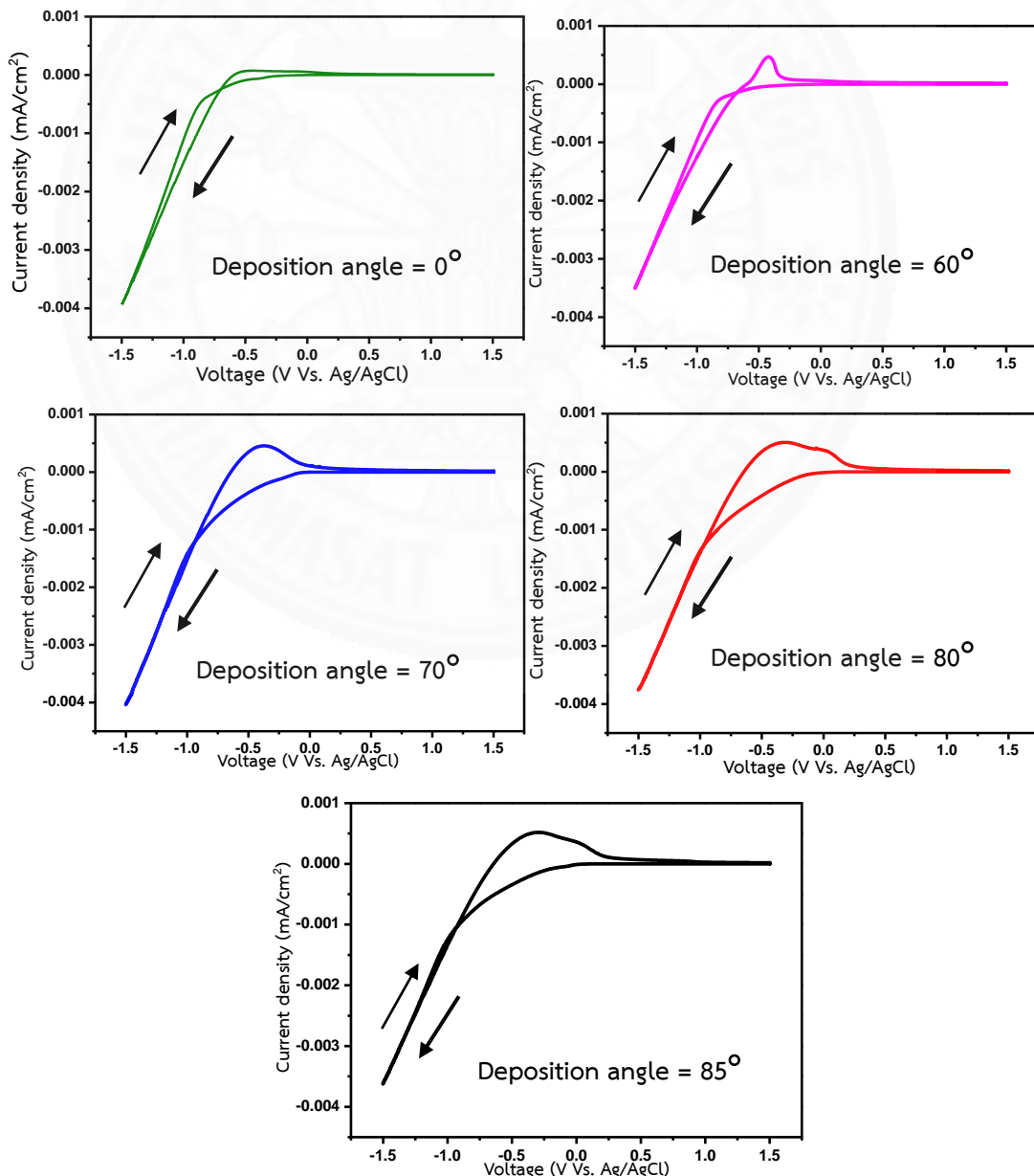


ในการตรวจสอบประสิทธิภาพของอิเล็กโตรโครมิกนอกจากสังเกตด้วยตาโดยการสังเกตสีของฟิล์มที่เปลี่ยนจากใสเป็นสีน้ำเงิน และจากสีน้ำเงินเป็นสีใส ยังสามารถตรวจสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ในการวัดจะทำการจ่ายความต่างศักย์โดยเริ่มจากศักย์ลบไปศักย์บวกจะได้กราฟเส้นบน ซึ่งแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation state) โดยปฏิกิริยาเคมีแสดงดัง

สมการที่ 4.3 และเมื่อทำการจ่ายความต่างศักย์บวกไปยังศักย์ลบแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction state) ปฏิกิริยาเคมีแสดงดังสมการ 4.4 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาจากพื้นที่ภายในกราฟถ้าพื้นที่มากแสดงว่าฟิล์มบางมีสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุได้ดี ผลการวิเคราะห์พบว่า เงื่อนไขการเคลือบที่มุม 0° และ 60° กราฟมีลักษณะเกือบเป็นเส้นตรงแสดงว่าปฏิกิริยาแทบไม่เกิดขึ้นหรือสามารถเกิดได้น้อยมาก กราฟเริ่มมีขนาดใหญ่ขึ้นที่มุม 70° และพื้นที่ภายในกราฟมีขนาดใหญ่ที่สุดที่มุมการเคลือบ 80° และ 85° สาเหตุที่เมื่อทำการเพิ่มมุมของแผ่นรองรับให้สูงขึ้นแล้วปฏิกิริยาสามารถเกิดได้มากขึ้นเนื่องจาก เมื่อทำการเพิ่มมุมในการเคลือบส่งผลทำให้โครงสร้างแท่งนาโน WO_3 มีความพรุนมากขึ้นปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดี

ภาพที่ 4.11

กราฟโวลแทมโมแกรมของระบบฟิล์ม Glass/ITO/ WO_3 โดยทำการเตรียมฟิล์ม WO_3 ที่มุม 0° - 85°



ผลการศึกษาที่ได้จากการทดลองแรกนี้ทำให้ทราบว่าเมื่อทำการปรับมุมของแผ่นรองรับจะสามารถช่วยปรับปรุงโครงสร้างแท่งนาโน WO_3 โดยเมื่อปรับมุมของแผ่นรองรับในระหว่างการเคลือบให้เพิ่มมากขึ้นจะสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของอิเล็กโทรโครมิก โดยมุมของแผ่นรองรับที่ 80° และ 85° จะแสดงสมบัติอิเล็กโทรโครมิกได้ดีที่สุดเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยา

4.2 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุม และการหมุนแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กโทรโครมิก

จากการทดลองที่ 4.1 ทำให้ทราบว่า การปรับมุมของแผ่นรองรับจะส่งผลกระทบต่อลักษณะโครงสร้างฟิล์มที่ได้ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติอิเล็กโทรโครมิก แต่หากทำการเคลือบฟิล์มโดยการปรับมุมแผ่นรองรับ และทำการหมุนแผ่นรองรับในระหว่างการเคลือบไปด้วยลักษณะของฟิล์มทั้งสภาพพื้นผิว และภาคตัดขวางของฟิล์มที่ได้จะมีลักษณะแตกต่างกับเงื่อนไขที่ไม่ได้ทำการหมุนแผ่นรองรับ และน่าจะส่งผลกระทบต่อสมบัติอิเล็กโทรโครมิกแน่นอน ดังนั้นในการทดลองที่ 4.2 นี้ จะทำการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ที่โดยทำการเอียงมุมของแผ่นรองรับพร้อมกับทำการหมุนแผ่นรองรับไปด้วยเงื่อนไขการเคลือบแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2

เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.2

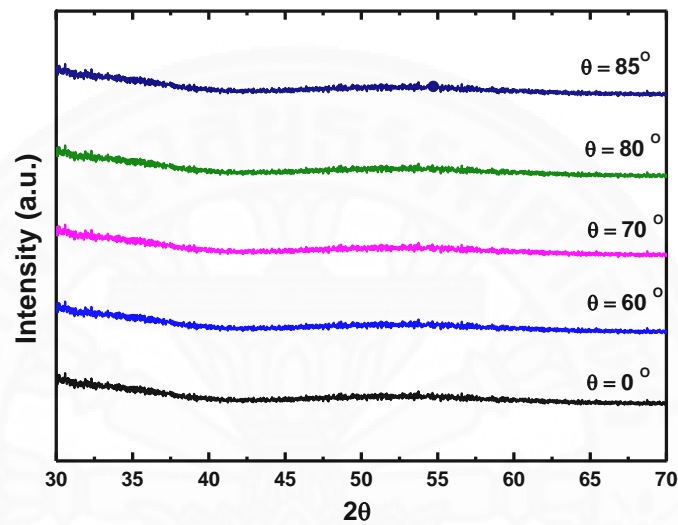
ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบ (base Pressure)	5×10^{-6} mbar
ความดันบรรยากาศขณะเคลือบ (operating Pressure)	4.3×10^{-3} mbar
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	8 sccm
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน	24 sccm
กำลังไฟฟ้า	180 watt
เวลาในการเคลือบ	30 min
ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ	1.6 rpm
มุมของแผ่นรองรับ	$0^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ, 85^\circ$

4.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO₃

ในหัวข้อนี้ฟิล์มบาง WO₃ ที่ทำการเตรียมได้ยังคงอยู่โครงสร้างที่เป็นออสัณฐาน โดยผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.12

ภาพที่ 4.12

ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO₃ ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0°-85° โดยความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับเท่า 1.6 rpm

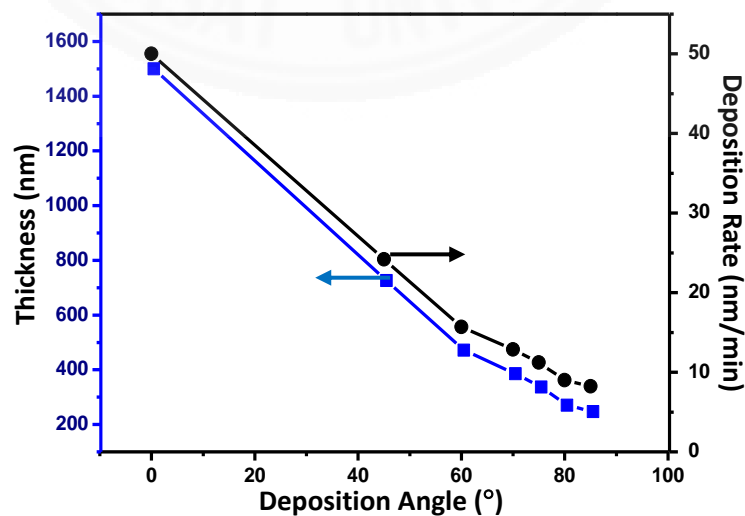


4.2.2 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพ

4.2.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO₃

ภาพที่ 4.13

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบ และความหนาของฟิล์ม ที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0 - 85° โดยความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับเท่า 1.6 rpm



ผลการวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3 สำหรับกรณีที่ทำการหมุนแผ่นรองรับระหว่างที่ทำการเคลือบ อัตราการเคลือบที่ได้จะสอดคล้องกับการทดลองแรกที่ไม่ได้ทำการหมุนแผ่นรองรับ คือเมื่อทำการเพิ่มมุมความหนาฟิล์ม และอัตราการเคลือบ จะมีค่าลดลงโดยมีค่าเท่ากับ 1500 – 247 nm และ 50-8.23 nm/min ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.13 จากนั้นจะนำอัตราการเคลือบที่ได้ไปคำนวณหาเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความหนา 300 nm ในทุกเงื่อนไข

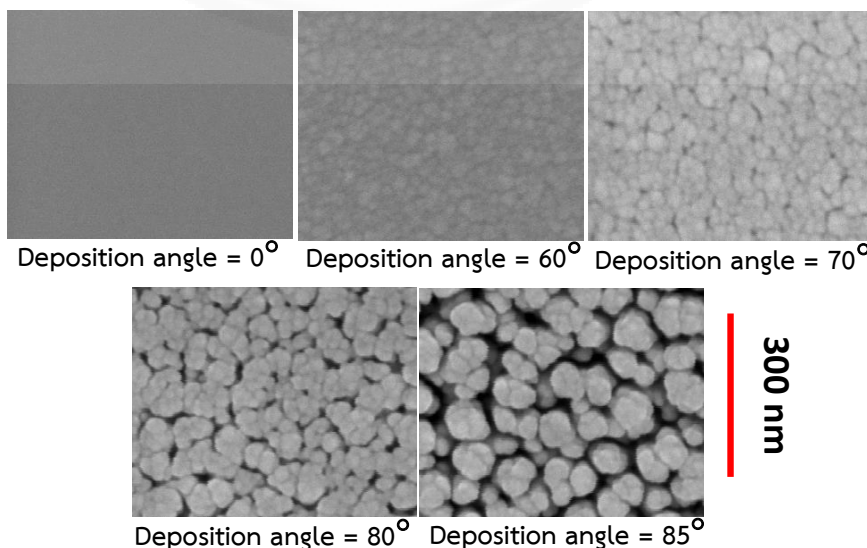
4.2.2.2 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิวและ ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3

จากการวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง WO_3 ด้วยกล้อง FE-SEM (ภาพที่ 4.14) พบว่า เงื่อนไขการเคลือบที่ 0° ขนาดของเกรนมีขนาดเล็กมาก และแน่นติดกันจนเสมือนเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเพิ่มการเคลือบมุมเป็น 60° ขนาดของเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นสังเกตเห็นขอบเกรนได้ชัดเจน เมื่อเพิ่มมุมในการเคลือบเป็น 70° และ 80° เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเกรนแต่ละเกรนเริ่มมีการแยกออกจากกันเริ่มสังเกตเห็นช่องว่างระหว่างเกรน จนที่มุม 85° เกรนมีขนาดใหญ่ที่สุด และ เกรนแต่ละเกรนแยกออกจากกันอย่างชัดเจน

พิจารณาลักษณะของภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3 ภาพที่ 4.15 ก็พบว่าเงื่อนไขที่ทำการเคลือบที่มุม 0° - 60° ฟิล์มมีลักษณะการเกาะตัวที่หนาแน่นลักษณะของเนื้อฟิล์มแน่นเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อทำการเพิ่มมุมเป็น 70° และ 80° ฟิล์มมีการก่อตัวเป็นแท่งๆ ที่ตั้งตรงตั้งฉากกับแผ่นรองรับแต่ลักษณะของแท่งยังคงแน่นติดกัน และเมื่อทำการเพิ่มมุมเป็น 85° WO_3 มีลักษณะเป็นแท่งที่แยกออกจากกันอย่างชัดเจนดังแสดงในภาพที่ 4.17 ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ shadowing effect และ surface diffusion

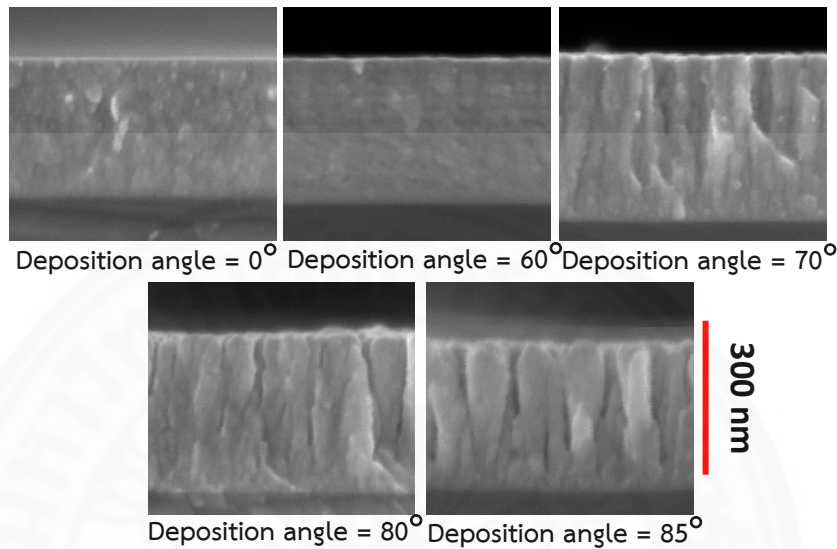
ภาพที่ 4.14

แสดงสภาพพื้นผิวฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่มุม 0° - 85° และขณะเคลือบทำการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm



ภาพที่ 4.15

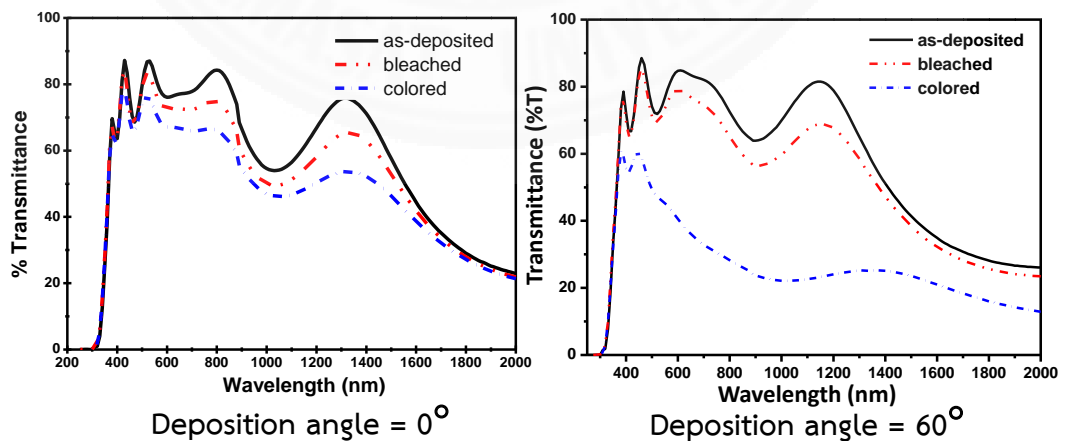
แสดงภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่มุม 0° - 85°
และขณะเคลือบทำการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm



4.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสง และสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบาง WO_3

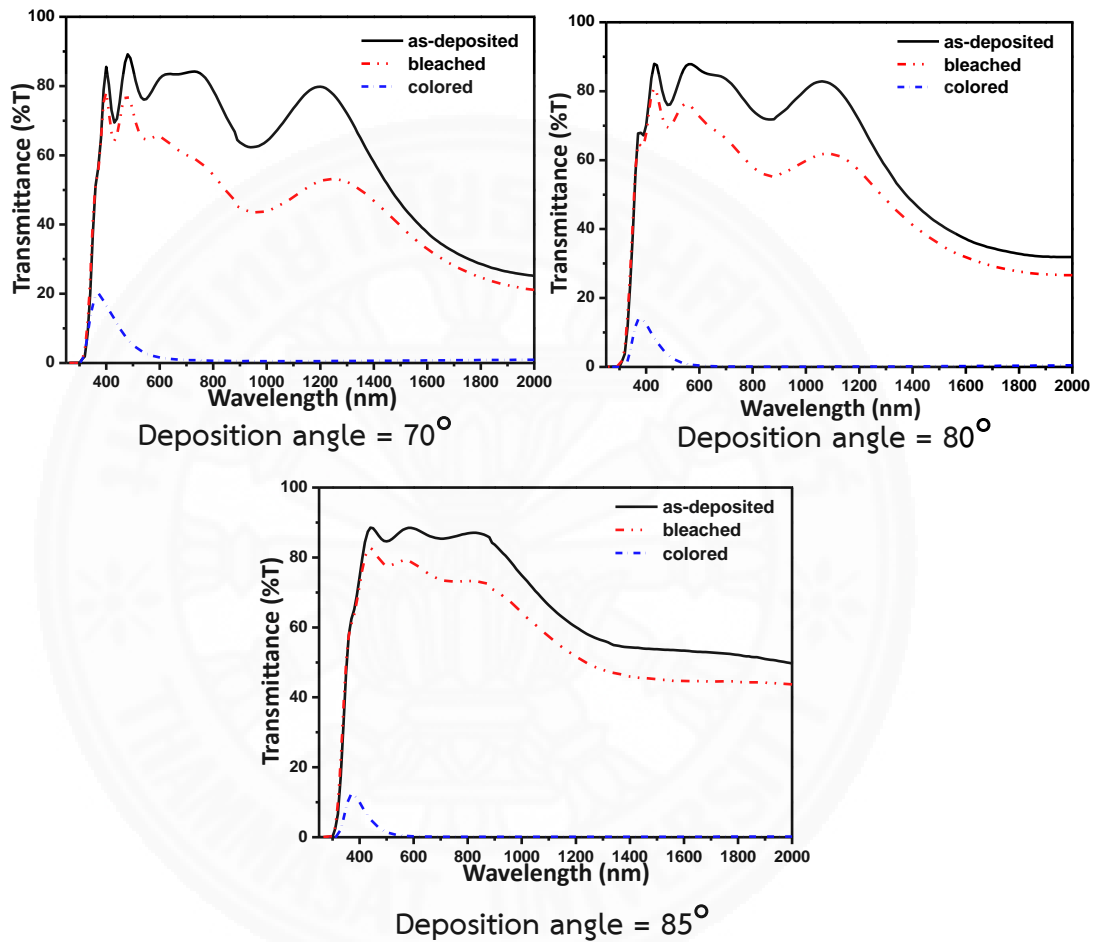
ภาพที่ 4.16

สเปกตรัมการส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ 0 - 85°
และทำการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm



ภาพที่ 4.16 (ต่อ)

ผลการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงของฟิล์มบาง WO_3
 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับตั้งแต่ $0-85^\circ$

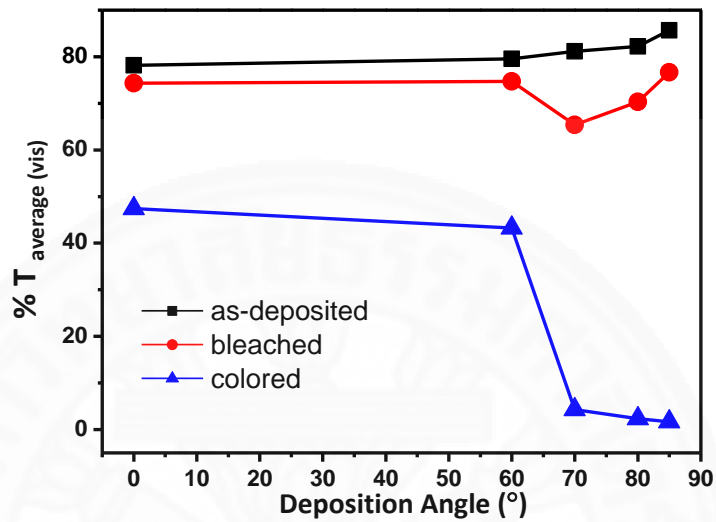


เพื่ออำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์จะทำการพิจารณาเฉพาะในช่วงแสงที่ตามองเห็นโดยจะทำการหาค่าเฉลี่ยในแต่ละสภาวะดังแสดงในภาพที่ 4.17 สังเกตสภาวะการเกิดสีสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มคือ กลุ่มแรกเป็นฟิล์มที่มีลักษณะเกาะตัวกันอย่างหนาแน่นคือที่มุม 0° กับ 60° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงจะมีค่าสูงประมาณ 45% และอีกกลุ่มคือกลุ่มที่ฟิล์มมีลักษณะเป็นแท่งๆ คือมุมที่ 70° 80° และ 85° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงมีค่าต่ำมากประมาณ 5%

เมื่อพิจารณาค่า optical contrast แสดงดังภาพที่ 4. พบว่าค่ามีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มมุมในการเคลือบโดยมีค่าสูงสุดที่มุม 85° เนื่องจากเงื่อนไขนี้ให้โครงสร้างแบบแท่งนาโนที่แยกออกจากกันอย่างชัดเจน ส่งผลทำให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยามากสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดี

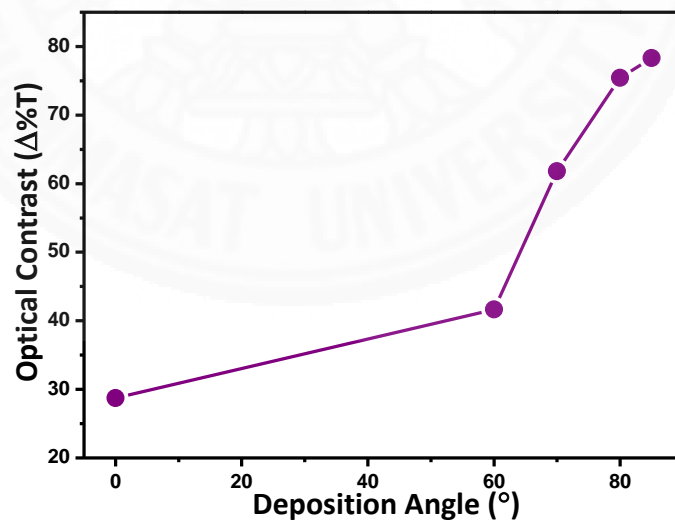
ภาพที่ 4.17

แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านเฉลี่ยในช่วงที่แสงตามองเห็นของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบ
ที่มุม 0° - 85° และทำการหมุนแผ่นรองรับด้วยความเร็ว 1.6 rpm



ภาพที่ 4.18

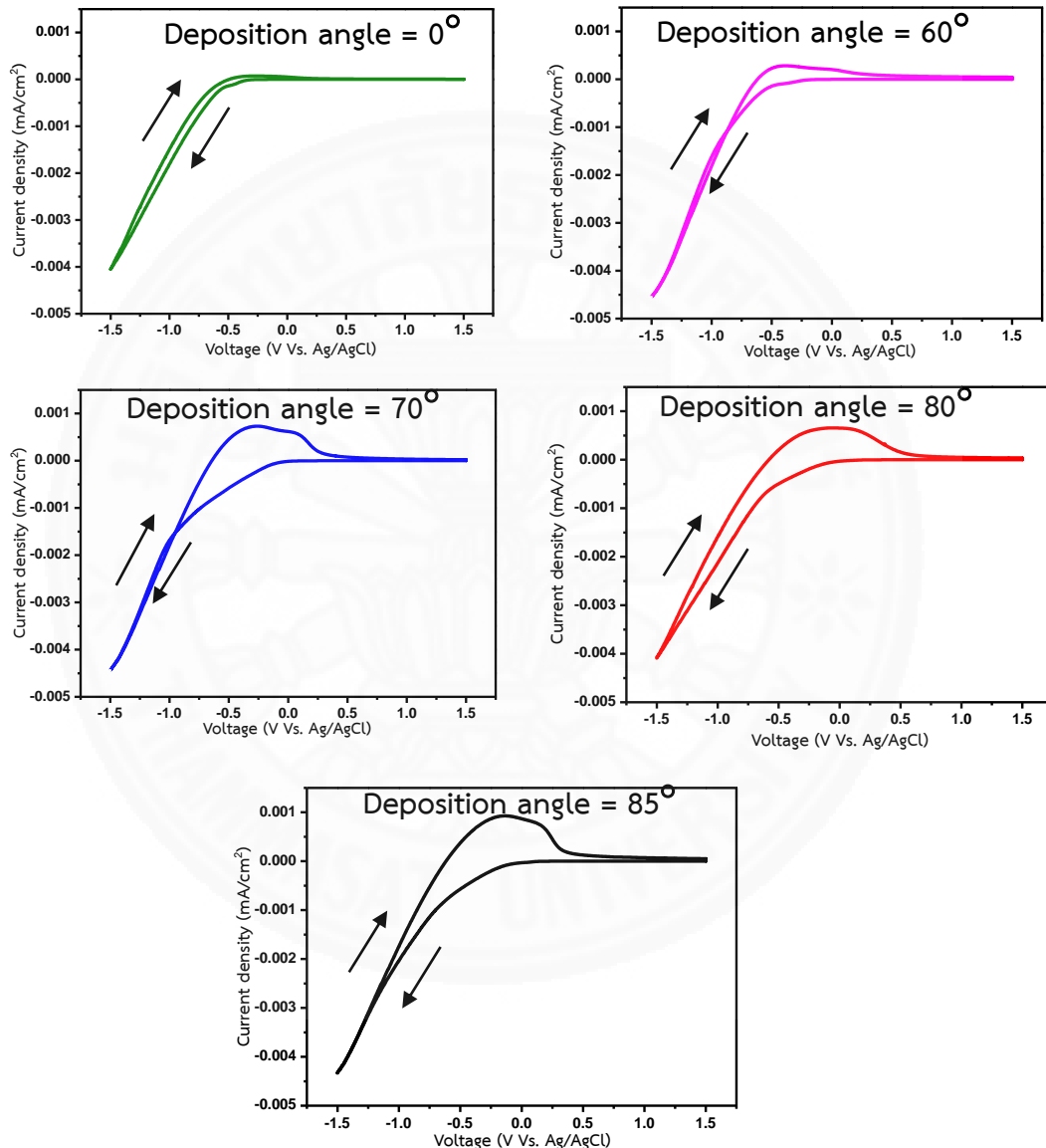
ค่า Optical contrast ของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุม 0 - 85° และทำการ
หมุนแผ่นรองรับด้วยความเร็ว 1.6 rpm



4.2.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของแท่งนาโน WO₃ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

ภาพที่ 4.19

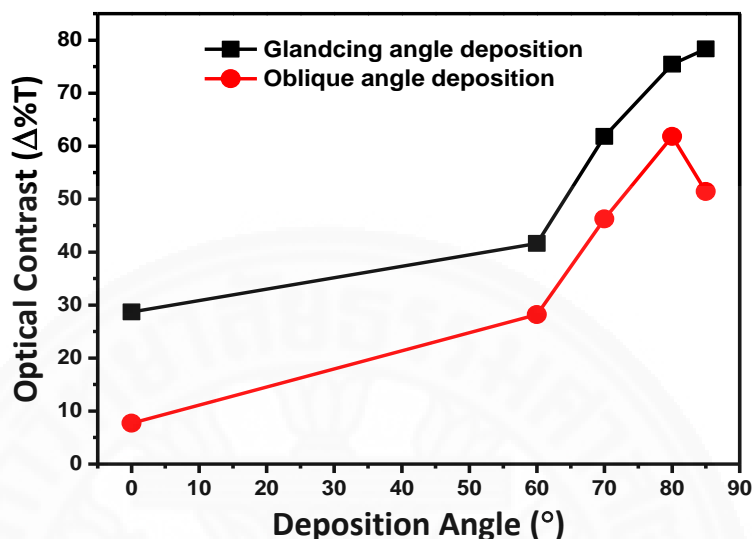
กราฟโวลแทมโกรมของแท่งนาโน WO₃ ที่ทำการเคลือบโดยทำการปรับมุมแผ่นรองรับตั้งแต่ 0-85° พร้อมกับหมุนแผ่นรองรับ 1.6 rpm



จากผลการวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์พบว่าเงื่อนไขการเคลือบที่มุม 0° กับ 60° การเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้น้อยมากแต่เมื่อเพิ่มมุมในการเคลือบปฏิกิริยาสามารถเกิดได้มากขึ้น โดยเงื่อนไขที่ 85° จะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากที่สุดสังเกตจากพื้นที่ภายในกราฟที่มากขึ้น และมีขนาดใหญ่มากที่สุด

ภาพที่ 4.20

ค่า optical contrast เปรียบเทียบระหว่างเงื่อนไขที่ไม่ได้ทำการหมุนแผ่นรองรับในขณะที่เคลือบกับ
เงื่อนไขที่ทำการหมุนแผ่นรองรับในระหว่างการเคลือบ



จากการทดลองที่ 4.1 และ 4.2 ทำให้ทราบว่าลักษณะโครงสร้างนาโนสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสมบัตินี้ได้ เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของฟิล์มที่เคลือบจากค่า optical contrast (แสดงดังภาพที่ 4.20) พบว่าเทคนิคการเตรียมฟิล์มด้วยวิธี GLAD จะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าเนื่องจากโครงสร้างของ WO_3 ที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิค GLAD ให้โครงสร้างที่มีความพรุนสูงมากกว่าเทคนิคที่ทำการเตรียมด้วย OAD ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากกว่า ดังนั้นการทดลองต่อไปจะเลือกเทคนิคการเตรียมฟิล์มด้วย GLAD และทำการศึกษาตัวแปรอื่นที่ส่งผลกระทบต่อสมบัตินี้ต่อไป

4.3 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วของการหมุนแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิค สเป็คเตอรืงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

จากการทดลองตอนที่ 4.1 และ 4.2 พบว่าเมื่อทำการเตรียมฟิล์ม WO_3 ด้วยเทคนิค GLAD ที่มุมแผ่นรองรับที่ 85° สามารถเตรียมโครงสร้างแท่งนาโนที่มีลักษณะตั้งตรงตั้งฉากกับแผ่นรองรับได้ ทั้งนี้พบว่าความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับจะส่งผลกระทบต่อโครงสร้างแท่งนาโน จากงานวิจัยของ E. Schubert และคณะ [31] ทำการศึกษาการเคลือบฟิล์ม Si ใช้ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับที่ต่างกันพบว่าส่งผลต่อลักษณะของฟิล์มทั้งสภาพพื้นผิว และภาคตัดขวางของฟิล์มที่เตรียมได้ เป็นผลมาจากการปรับความเร็วรอบในการหมุนของแผ่นรองรับที่ต่างกันนั้นส่งผลให้อะตอมของเป้าสารเคลือบที่ตกสู่แผ่นรองรับที่ตำแหน่งแตกต่างกันออกไป สำหรับการทดลองที่ 4.3 นี้จึงทำการศึกษาผลกระทบของความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ โดยทำการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 โดยทำการเอียงมุมแผ่นรองรับที่ 85° เงื่อนไขการเคลือบแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3

เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.3

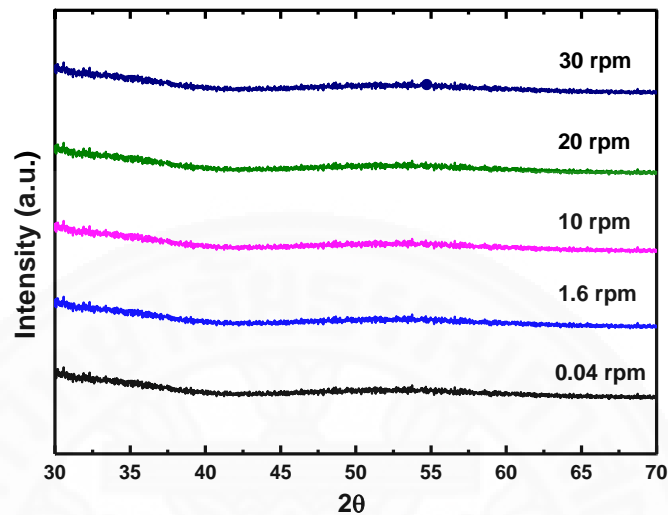
ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบ (base Pressure)	5×10^{-6} mbar
ความดันบรรยากาศขณะเคลือบ (operating Pressure)	4.3×10^{-3} mbar
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	8 sccm
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน	24 sccm
กำลังไฟฟ้า	180 watt
เวลาในการเคลือบ	60 min
ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับ	0.04, 1.6, 10, 20, 30 rpm
มุมของแผ่นรองรับ	85°

4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3

ในหัวข้อนี้ฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเตรียมได้ยังคงอยู่โครงสร้างที่เป็นอัญฐาน โดยผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.21

ภาพที่ 4.21

ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับ 85° โดยทำการเคลือบด้วยความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับแตกต่างกันตั้งแต่ 0.04-30 rpm

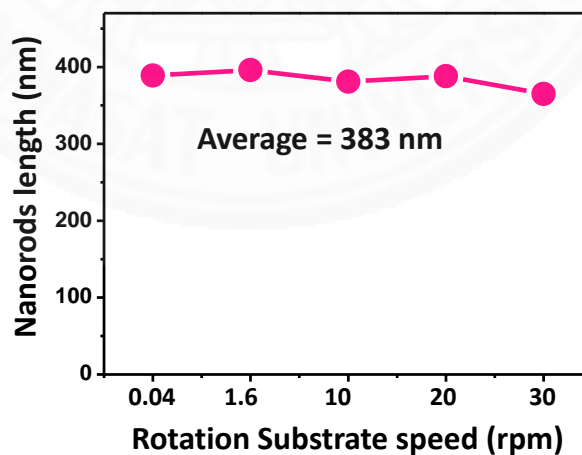


4.3.2 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพ

4.3.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3

ภาพที่ 4.22

ความสูงของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเตรียมที่ความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับต่างกัน ตั้งแต่ 0.04 – 30 rpm



พิจารณาความสูงของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่ความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับต่างกันซึ่งทำการเคลือบที่เวลาเท่ากันทุกเงื่อนไขความสูงของแท่งนาโนมีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าเท่ากับ 389 396 381 388 และ 365 nm สำหรับเงื่อนไขการเคลือบที่ 0.04 1.6 10 20 และ 30 rpm

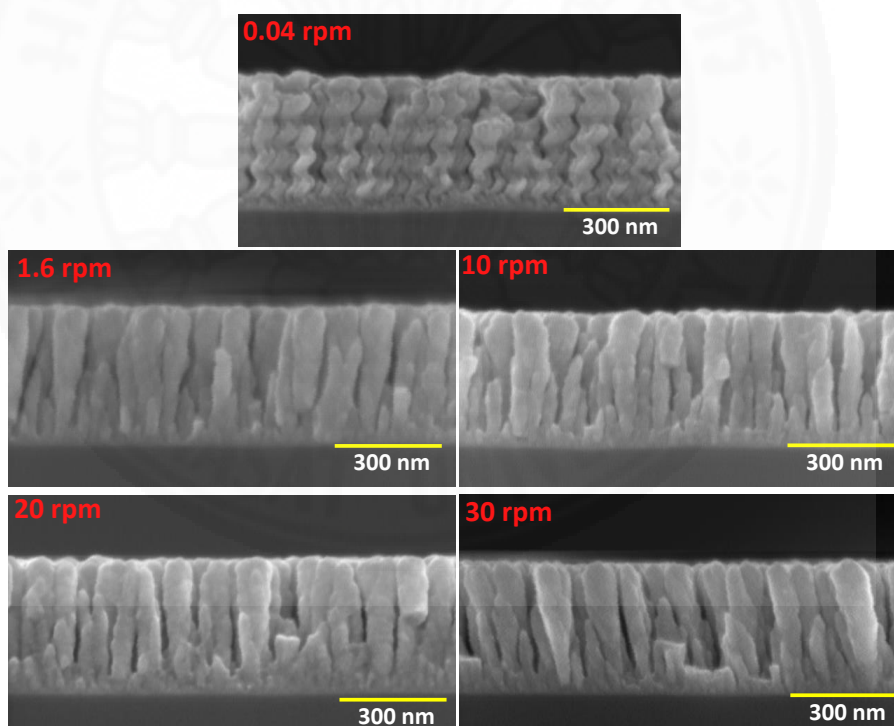
ตามลำดับ แสดงว่าความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับไม่ได้ส่งผลกระทบต่อความสูงของแท่งนาโน WO_3 แสดงดังภาพที่ 4.24

4.3.2.2 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิวและ ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3

การหมุนแผ่นรองรับจะเป็นการจำกัดการตกของสารเคลือบ ดังนั้นลักษณะภาคตัดขวางของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบด้วยความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับ 1.6 – 30 rpm ลักษณะของแท่งนาโนจึงมีลักษณะตั้งตรง เนื่องจากความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับนั้นค่อนข้างเร็วทำให้อะตอมของสารเคลือบตกลงที่จุดเดิมเร็วขึ้น แต่ถ้าหากทำการปรับความเร็วเป็น 0.04 rpm ลักษณะโครงสร้างจะเป็นแท่งเกลียว (helix structure) เป็นผลมาจากขณะการเคลือบฟิล์มนั้นมีการตกลงของอะตอมที่ทิศทางการเคลือบที่แตกต่างกัน (ภาพที่ 4.23)

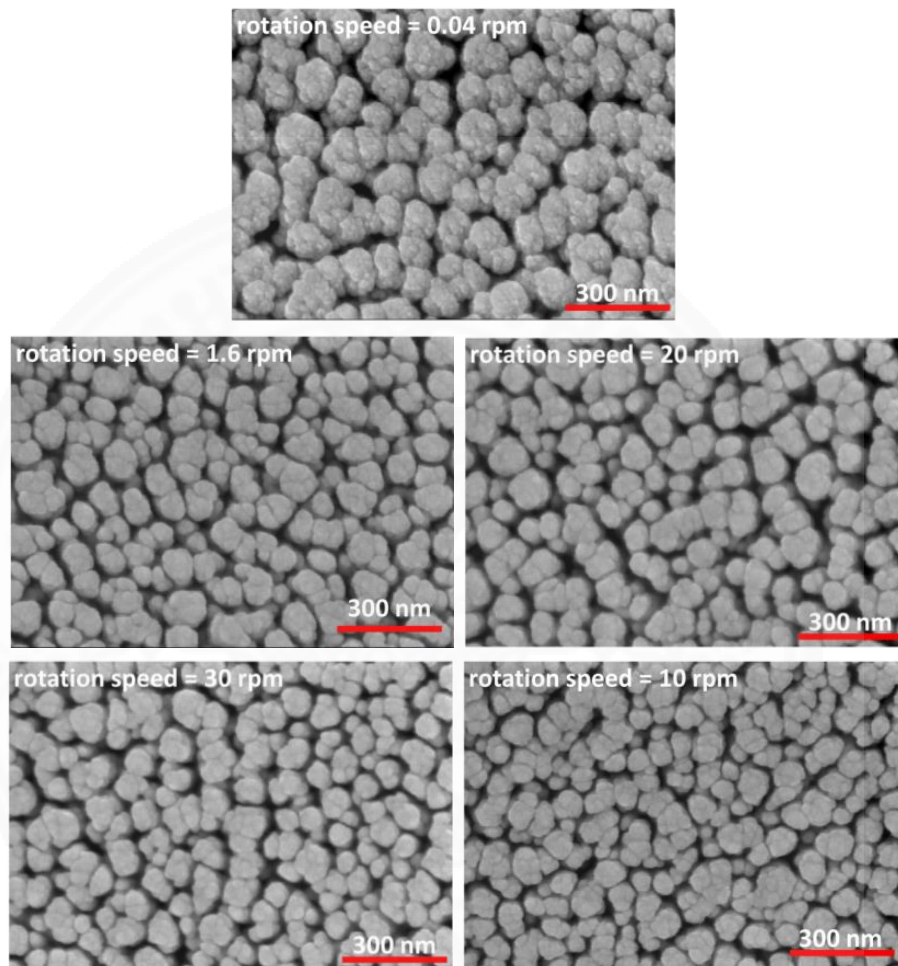
ภาพที่ 4.23

ภาคตัดขวางของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับตั้งแต่ 0.04 – 30 rpm



ภาพที่ 4.24

สภาพพื้นผิวของโครงสร้างแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบด้วยความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับ เท่ากับ 0.04 – 30 rpm



เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นผิวของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบด้วยความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับแตกต่างกันตั้งแต่ 0.04-30 rpm ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หลังจากนั้นวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรน แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยด้วยการกระจายข้อมูลเชิงสถิติแบบ Gaussian distribution แสดงดังสมการที่ (4.6)

$$f_g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.6)$$

$f_g(x)$ = Gaussian function

a = ค่าเฉลี่ย (mean)

σ = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation)

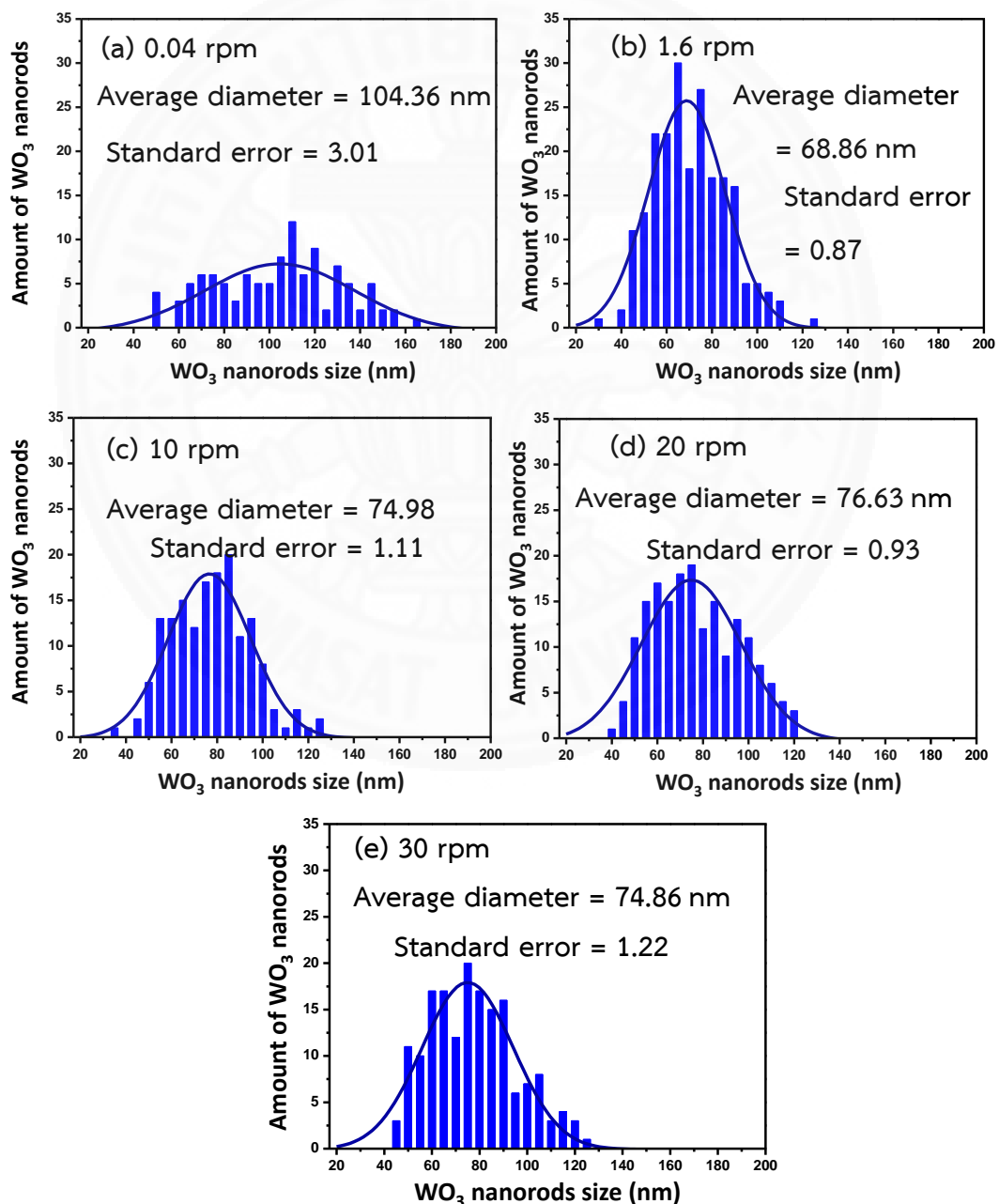
x = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเกรนที่วัดได้แต่ละอัน (nm)

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนเกรน (number of grain) และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบความเร็วในการหมุนแผ่นรองรับแตกต่างกันแสดงในภาพที่ 4.27

ภาพที่ 4.25

แสดงการกระจายตัวแบบเกาส์ (Gaussian distribution) ของขนาดแท่งนาโน WO_3 เมื่อทำการเคลือบด้วยความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับแตกต่างกัน (a) 0.04 rpm (b) 1.6 rpm

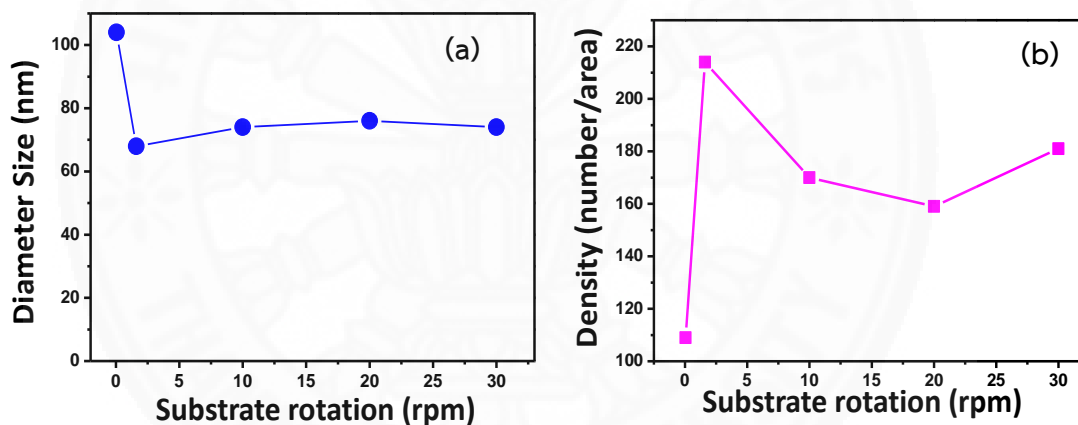
(c) 10 rpm (d) 20 rpm และ (e) 30 rpm



เมื่อพิจารณาข้อมูลที่ได้จากการกระจายตัวแบบเกาส์ทำให้ทราบถึงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างแท่งนาโน และจำนวนของแท่งนาโน พบว่าเงื่อนไขการเคลือบที่ 1.6 rpm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งนาโนเล็กที่สุดเท่ากับ 68.86 nm ส่วนเงื่อนไขการเคลือบที่ 10 20 และ 30 rpm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งนาโนเท่ากับ 74.98 76.63 และ 74.86 ตามลำดับ โดยเงื่อนไขการเคลือบที่ 0.04 rpm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแท่งนาโนใหญ่ที่สุด เท่ากับ 104.36 nm เส้นผ่านศูนย์กลาง และจำนวนของแท่งนาโนแสดงดังภาพที่ 4.26 เมื่อทำการพิจารณาทั้งเส้นผ่านศูนย์กลางและจำนวนของแท่งนาโน เงื่อนไขที่ 1.6 rpm น่าจะมีพื้นที่ผิวที่สามารถทำปฏิกิริยาได้มาก และเมื่อพิจารณาค่า Standard error เงื่อนไขที่ 1.6 rpm มีค่าต่ำที่สุดเนื่องจากเส้นผ่านศูนย์กลางของแต่ละแท่งมีค่าใกล้เคียงกันมาก แสดงว่าโครงสร้างแท่งนาโนมีขนาดที่สม่ำเสมอมากกว่าเงื่อนไขอื่น

ภาพที่ 4.26

(a) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและ (b) จำนวนของแท่งนาโนแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเตรียมที่ความเร็วในการหมุนต่างกันคือ 0.04 1.6 10 20 และ 30 rpm

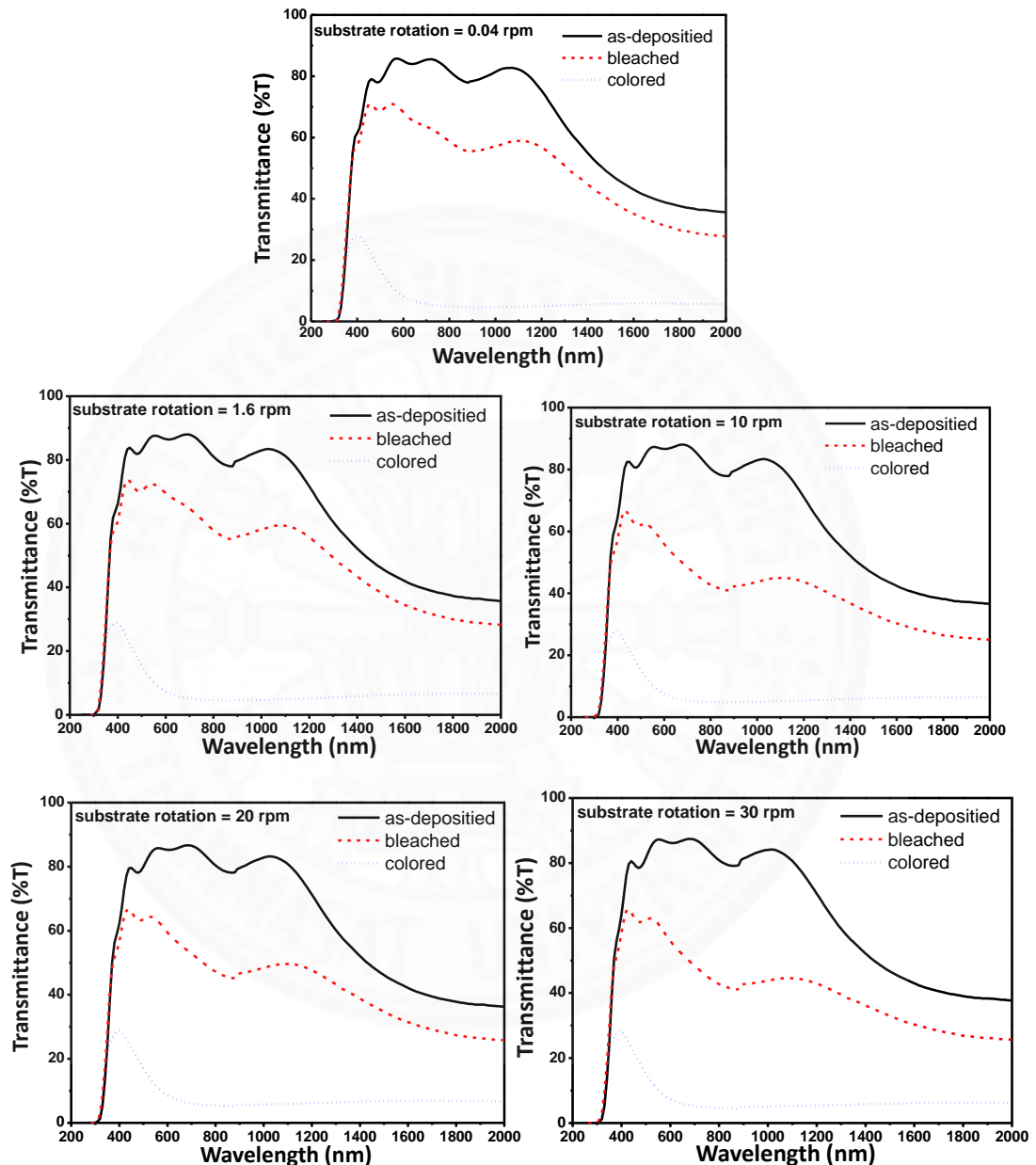


4.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3

ผลการวิเคราะห์ค่าการส่องผ่านทางแสงแสดงดังภาพที่ 4.27 แสดงกราฟสเปกตรัมทางแสงของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่ความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับต่างกัน โดยแต่ละเงื่อนไขทำการวัด 3 สภาวะ คือ ก่อนการเปลี่ยนสี เกิดสี และจางสี

ภาพที่ 4.27

กราฟสเปกตรัมทางแสงของแก่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบด้วยความเร็วรอบในการหมุน
แผ่นรองรับต่างกัน 0.04 – 30 rpm

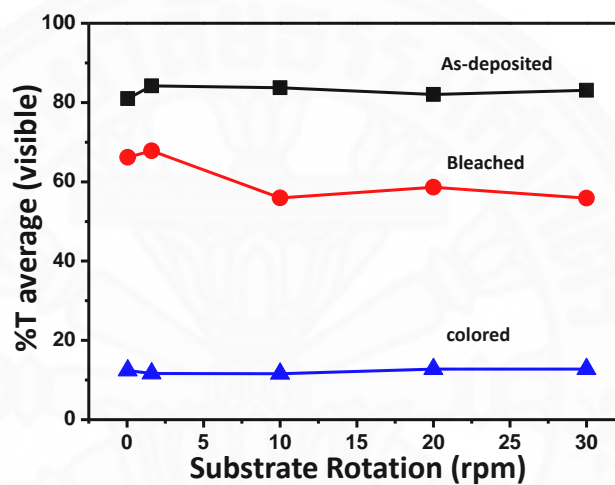


ภาพที่ 4.28 แสดงค่าการส่องผ่านแสงเฉลี่ยในช่วงที่แสงตามองเห็นพบว่าฟิล์มบาง WO_3 ที่เตรียมที่ความเร็วของแผ่นรองรับที่ต่างๆ กัน ในสภาวะก่อนการเปลี่ยนสีมีค่าการส่องผ่านทางแสงโดยเฉลี่ยในทุกเงื่อนไขประมาณ 80% เมื่อพิจารณาในสภาวะการเกิดสีจะพบว่าค่าการส่องผ่านทางแสงจะมีค่าต่ำลงโดยทุกเงื่อนไขมีค่าที่ใกล้เคียงกันมากประมาณ 10% และในสภาวะการจางสีพบว่ามีความสูงชันจนเกือบเท่าสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี แสดงว่าฟิล์มบาง WO_3 ในทุกเงื่อนไขสามารถเกิด

ปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกได้โดยเงื่อนไขการเคลือบที่ 10 20 และ 30 rpm ค่าการส่องผ่านทางแสงมีค่าประมาณ 60% ส่วนเงื่อนไขที่ 0.04 กับ 1.6 rpm ค่าส่องผ่านทางแสงมีค่าประมาณ 70% ถ้าพิจารณาจากความสามารถในการเกิดสีเพียงอย่างเดียวทุกเงื่อนไขมีประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นต้องพิจารณาถึงความสามารถในการคืนสภาพโดยดูจากค่า optical contrast แสดงดังภาพที่ 4.29

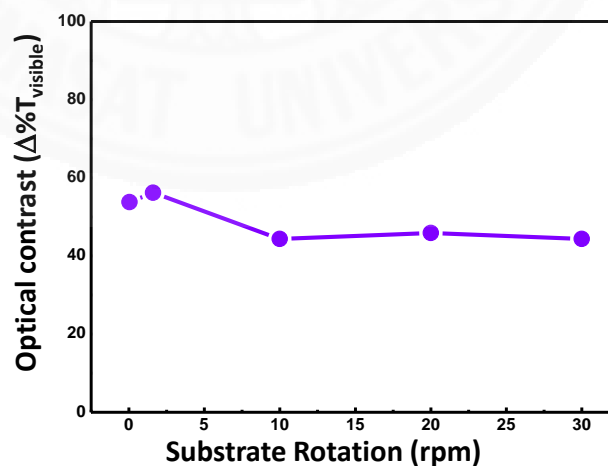
ภาพที่ 4.28

เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในช่วงแสงตามมองเห็น
ของสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี เกิดสีและ การจางสี



ภาพที่ 4.29

ผลการวิเคราะห์ค่าความต่างระหว่างการจางสีและ การเกิดสี (optical contrast; $\Delta\%T$)



เมื่อพิจารณาค่า optical contrast ผลการวิเคราะห์พบว่าเงื่อนไขการเคลือบที่ 10 20 และ 30 rpm มีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 45% เนื่องจากทั้งสามเงื่อนไขนี้มีความหนาที่ใกล้เคียงกันรวมทั้ง

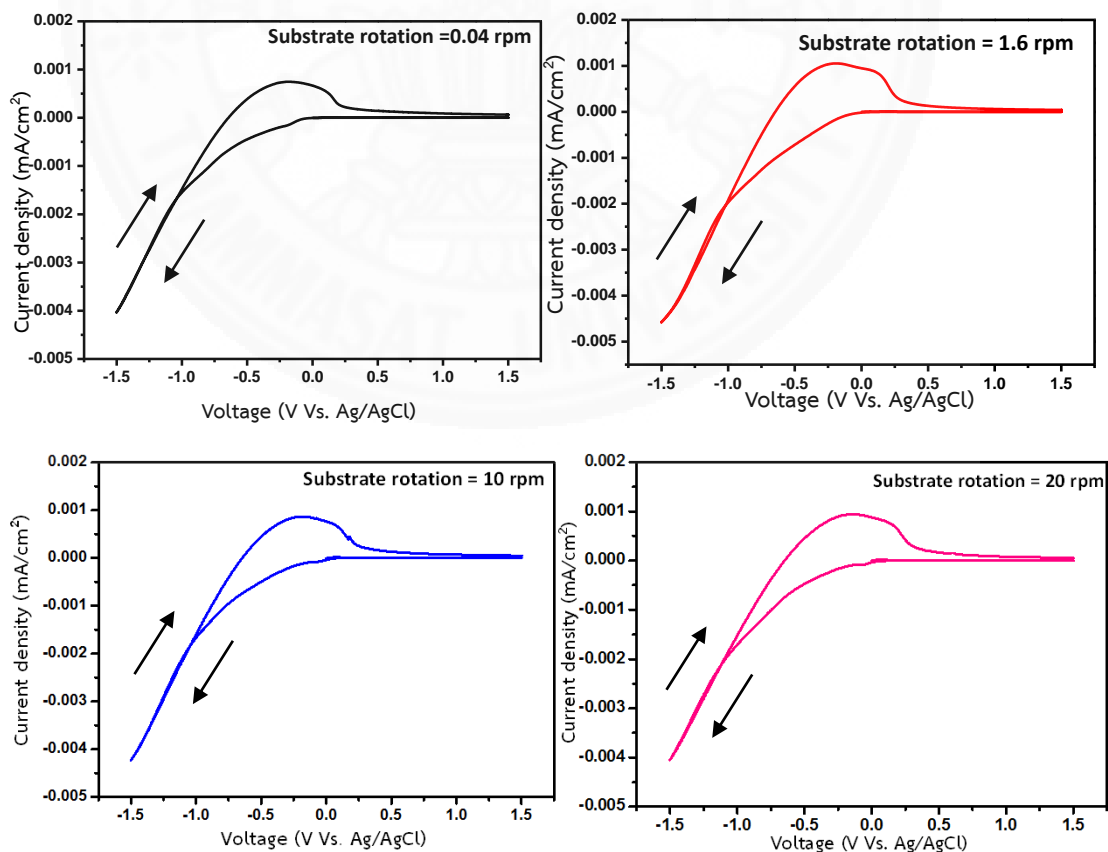
ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าประมาณ 75 นาโนเมตรทำให้ประสิทธิภาพมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนเงื่อนไขการเคลือบที่ 0.04 กับ 1.6 rpm ให้ค่า optical contrast ที่สูงขึ้นมาเป็นประมาณ 55%

4.3.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของแท่งนาโน WO_3 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

จากผลการวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (แสดงดังภาพที่ 4.34) พบว่าพื้นที่ภายในกราฟของเงื่อนไขที่ 1.6-30 rpm มีขนาดใกล้เคียงกันเนื่องจากลักษณะโครงสร้างแท่งที่ตั้งตรงมีลักษณะที่ใกล้เคียงกันทั้งความหนาและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ส่วนเงื่อนไขที่มีโครงสร้างเป็นแท่งเกลียว (0.04 rpm) แม้ว่าจะให้ค่า optical contrast ที่สูงใกล้เคียงกับเงื่อนไขที่ 1.6 rpm แต่พื้นที่ภายในกราฟไซคลิกมีขนาดเล็กกว่า น่าจะเป็นผลมาจากลักษณะสภาพพื้นผิวด้านบนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่ และอยู่ติดกันทำให้ไอออนเคลื่อนที่ได้ลำบากบางส่วนอาจค้างอยู่ในโครงสร้างส่งผลทำให้การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้น้อยลง

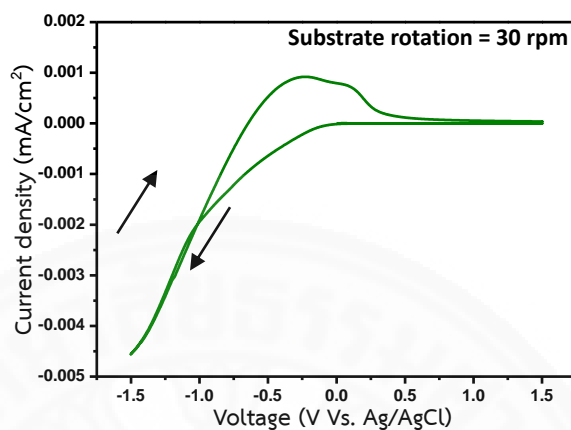
ภาพที่ 4.30

กราฟโวลแทมโมแกรมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบโดยทำการหมุนแผ่นรองรับที่ความเร็วตั้งแต่ 0.04 -30 rpm



ภาพที่ 4.30 (ต่อ)

กราฟโวลแทมโมแกรมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบโดยทำการหมุนแผ่นรองรับที่ความเร็วตั้งแต่ 0.04 -30 rpm



ในการทดลองนี้ทำการศึกษาผลกระทบของความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับ พบว่าการหมุนแผ่นรองรับที่ต่างกันนั้นจะให้โครงสร้างที่มีลักษณะต่างกันคือ เป็นแท่งเกลียวและ โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแท่งตั้งตรง โดยเงื่อนไขที่ 1.6 rpm เป็นโครงสร้างที่มีลักษณะตั้งตรงและ ให้ประสิทธิภาพในการเกิดอิเล็กโทรโครมิกได้ดีที่สุด ดังนั้นในการทดลองถัดไปจะขอเลือกเงื่อนไขความเร็วรอบที่ 1.6 rpm ไปทำการศึกษาตัวแปรอื่นที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติอิเล็กโทรโครมิกต่อไป

4.4 อิทธิพลของเวลาในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

จากการทดลองที่ 4.1-4.3 นอกจากการเพิ่มประสิทธิภาพของอิเล็กทรอนิกส์ด้วยการสร้างโครงสร้างแบบแท่งนาโนแล้ว อีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ก็คือ ความหนาของฟิล์ม ซึ่งความหนาของฟิล์มจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาได้อีกทางหนึ่ง ดังนั้นต้องทำการหาความหนาที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ โดยในการทดลองนี้จะเลือกเงื่อนไขที่ให้สมบัติของอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีที่สุดคือ มุมในการเคลือบคือ 85° ความเร็วของแผ่นรองรับ 1.6 rpm และเงื่อนไขอื่นๆ ตามตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4

เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 สำหรับการทดลองที่ 4.4

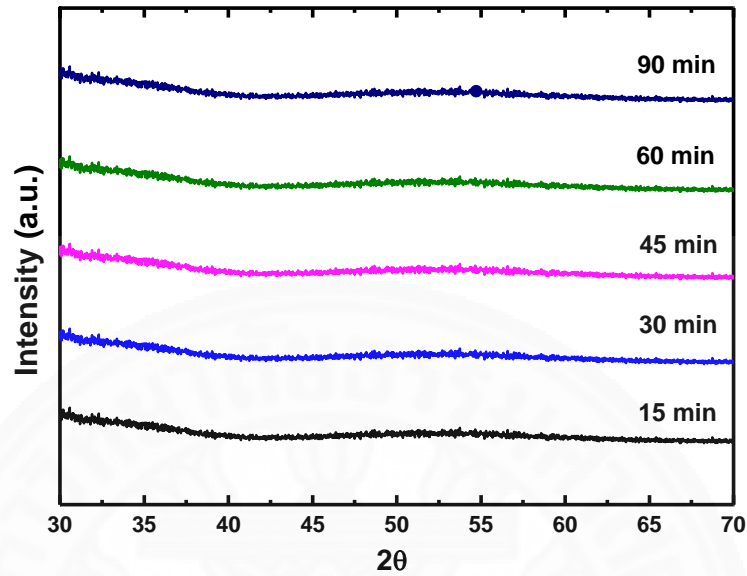
ชนิดของตัวแปร	ช่วงในการควบคุม
ความดันบรรยากาศก่อนการเคลือบ (base Pressure)	5×10^{-6} mbar
ความดันบรรยากาศขณะเคลือบ (operating Pressure)	4.3×10^{-3} mbar
อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	8 sccm
อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน	24 sccm
กำลังไฟฟ้า	180 watt
เวลาในการเคลือบ	15-90 min
มุมของแผ่นรองรับ	85°

4.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง WO_3 ที่ทำการเคลือบที่เวลาแตกต่างกัน

ในการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคสเปตเตอร์ริงโดยทั่วไปเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการเคลือบนานขึ้น จะเกิดการสะสมพลังงานภายในระบบ และเปลี่ยนรูปออกมาในรูปแบบของพลังงานความร้อน เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า การอบอ่อนด้วยตัวเอง (self-Annealing) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้อาจจะส่งผลต่อโครงสร้างนาโน WO_3 โดยการทดลองนี้ทำการเตรียมฟิล์มตั้งแต่ 15 – 90 นาที ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกแสดงในภาพที่ 4.31 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก พบว่ายังแสดงความเป็นออสัญฐานในทุกเงื่อนไข เนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นภายในระบบยังไม่เพียงพอที่จะทำให้ฟิล์มบาง WO_3 เกิดการจัดเรียงโครงสร้างผลึกใหม่ ซึ่งเป็นผลที่ดีเนื่องจากเราต้องการโครงสร้างที่เป็นออสัญฐาน

ภาพที่ 4.31

ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์มบาง WO_3 ที่เวลาในการเคลือบต่างกัน

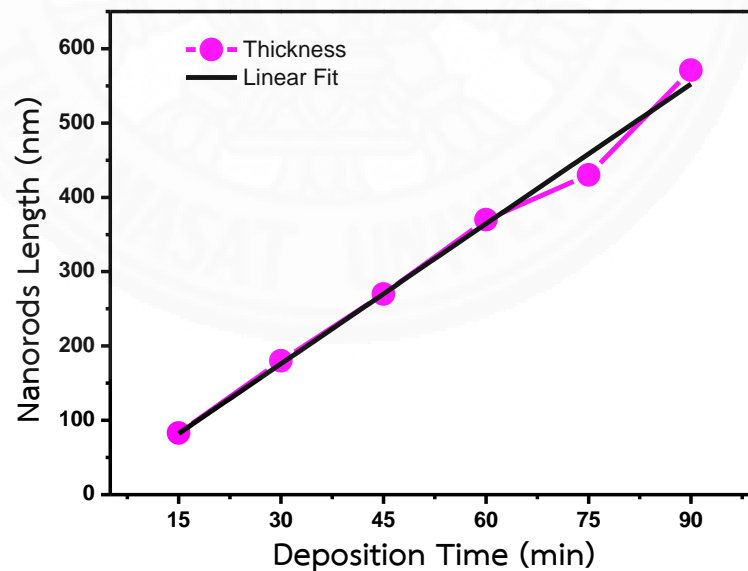


4.4.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพ

4.4.2.1 การวิเคราะห์อัตราการเคลือบของฟิล์มบาง WO_3

ภาพที่ 4.32

แสดงความสูงของแท่งนาโน WO_3 เมื่อทำการเคลือบตั้งแต่ 15-90 min



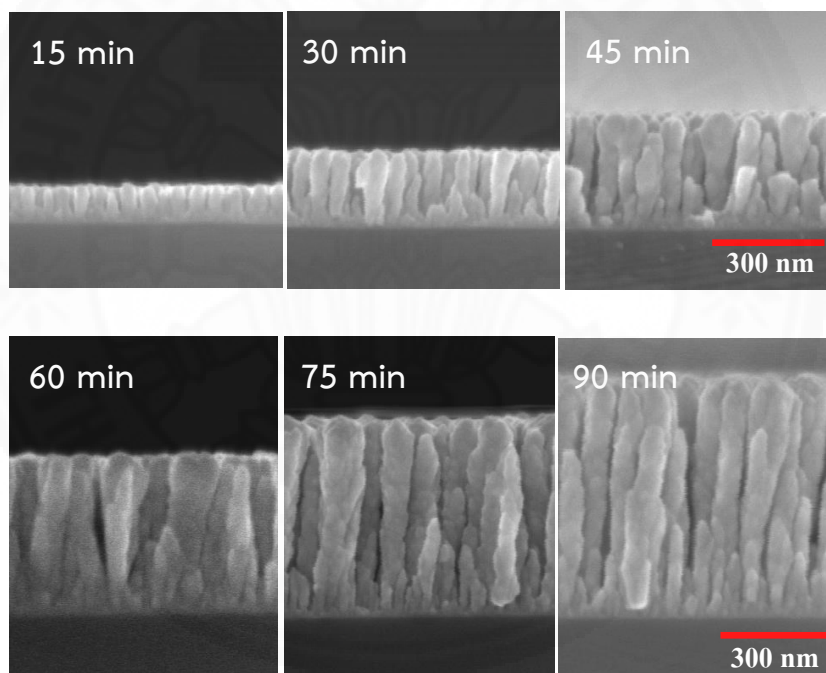
หลังจากทำการวิเคราะห์ลักษณะภาคตัดขวางของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่เวลา 15-90 นาที พบว่าความสูงมีความสูงเพิ่มมากขึ้น แสดงดังภาพที่ 4.32 โดยมีความสูงเท่ากับ 83-571 นาที่ ตามลำดับเมื่อทราบความสูงของแท่งนาโนก็สามารถหาอัตราการเคลือบได้

เนื่องจากความสูงของแท่งนาโนมีการเพิ่มขึ้นที่ค่อนข้างเป็นเส้นตรง เมื่อทำการหาความชันของกราฟ จึงได้อัตราการเคลือบโดยเฉลี่ยออกมา โดยมีค่าประมาณ 6.26 nm/min โดยปกติแล้วการเคลือบฟิล์มโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงเมื่อเคลือบเวลานานขึ้น อัตราการเคลือบจะมีค่าลดลง เนื่องจากบริเวณเป้าสารเคลือบจะเกิดการก่อตัวของออกไซด์หรือที่เรียกกันว่า เป้าสารเคลือบเป็นพิษ (target poisoning) แต่การเตรียมแท่งนาโน WO_3 ไม่เกิด target poisoning แสดงว่าเราสามารถควบคุมการเคลือบได้ง่าย และสามารถกลับมาทำซ้ำได้

4.4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะภาคตัดขวางของแท่งนาโน WO_3

ภาพที่ 4.33

แสดงภาคตัดขวางของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบตั้งแต่ 15-90 min
ทำการวิเคราะห์ด้วยกล้อง FE-SEM



จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าในทุกเงื่อนไขที่ทำการเคลือบที่เวลาแตกต่างกัน ทุกเงื่อนไขแสดงลักษณะของแท่งนาโนทั้งหมด ในเริ่มแรกชั้นฟิล์มยังมีการเกาะตัวกันอย่างหนาแน่นมีความสูงชันประมาณ 50 nm หลังจากนั้นจึงมีการแยกตัวเป็นแท่งนาโน และมีความชัดเจนมากยิ่งขึ้นเมื่อความสูงของแท่งนาโนเพิ่มขึ้น โดยมีลักษณะตั้งตรง ตั้งฉากกับแผ่นรองรับดังแสดงในภาพที่ 4.33 โดยลักษณะของแท่งนาโนทุกเงื่อนไขบริเวณด้านล่างจะมีขนาดเล็กกว่าด้านบน เนื่องจากอะตอมของสารเคลือบไม่สามารถเคลื่อนที่ลงมาที่บริเวณด้านล่างได้ เป็นผลมาจากปรากฏการณ์ limit adatom diffusion

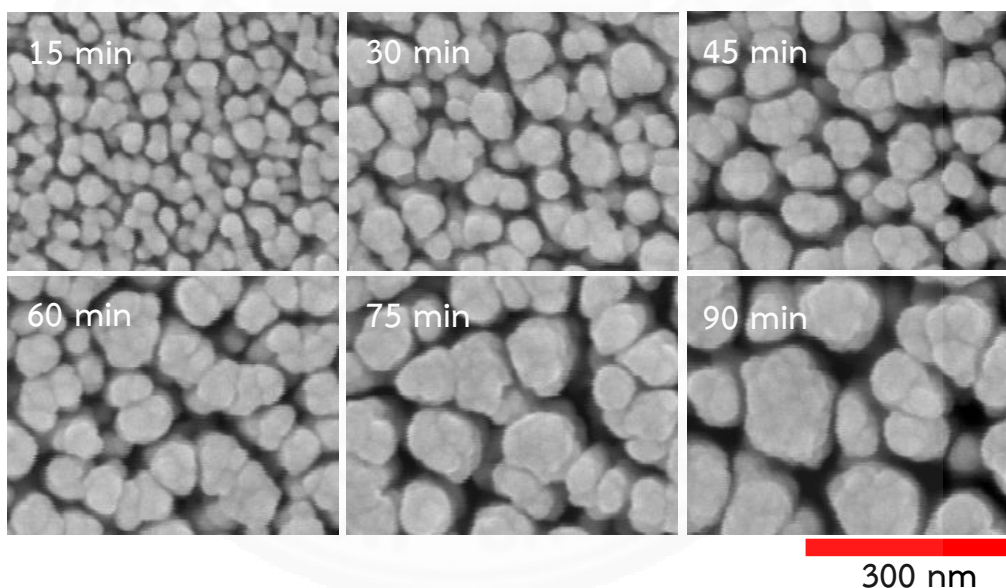
4.4.2.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของแท่งนาโน WO_3

เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นผิวของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบ 15 – 90 นาที ด้วยกล้อง FE-SEM (ภาพที่ 4.34) พบว่าแท่งนาโนมีการแยกตัวออกจากกันขนาดของ แต่ละแท่งก็มีขนาดแตกต่างกันออกไปเมื่อสังเกตด้วยตา เจือจางการเคลือบที่ 15 นาที แท่งนาโนจะมีขนาดเล็กที่สุด และมีจำนวนแท่งต่อพื้นที่มากที่สุด และเริ่มมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบ โดยเจือจางการเคลือบที่ 30-60 นาที มีขนาดใกล้เคียงกัน และเริ่มใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบ และใหญ่มากที่สุดที่เจือจางการเคลือบที่ 90 min

เพื่อความแม่นยำในการวิเคราะห์ผลจึงทำการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโน แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยด้วยการกระจายข้อมูลเชิงสถิติแบบ Gaussian distribution แสดงผลการวิเคราะห์ ดังภาพที่ 4.35

ภาพที่ 4.34

สภาพพื้นผิวของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบตั้งแต่เวลา 15-90 min

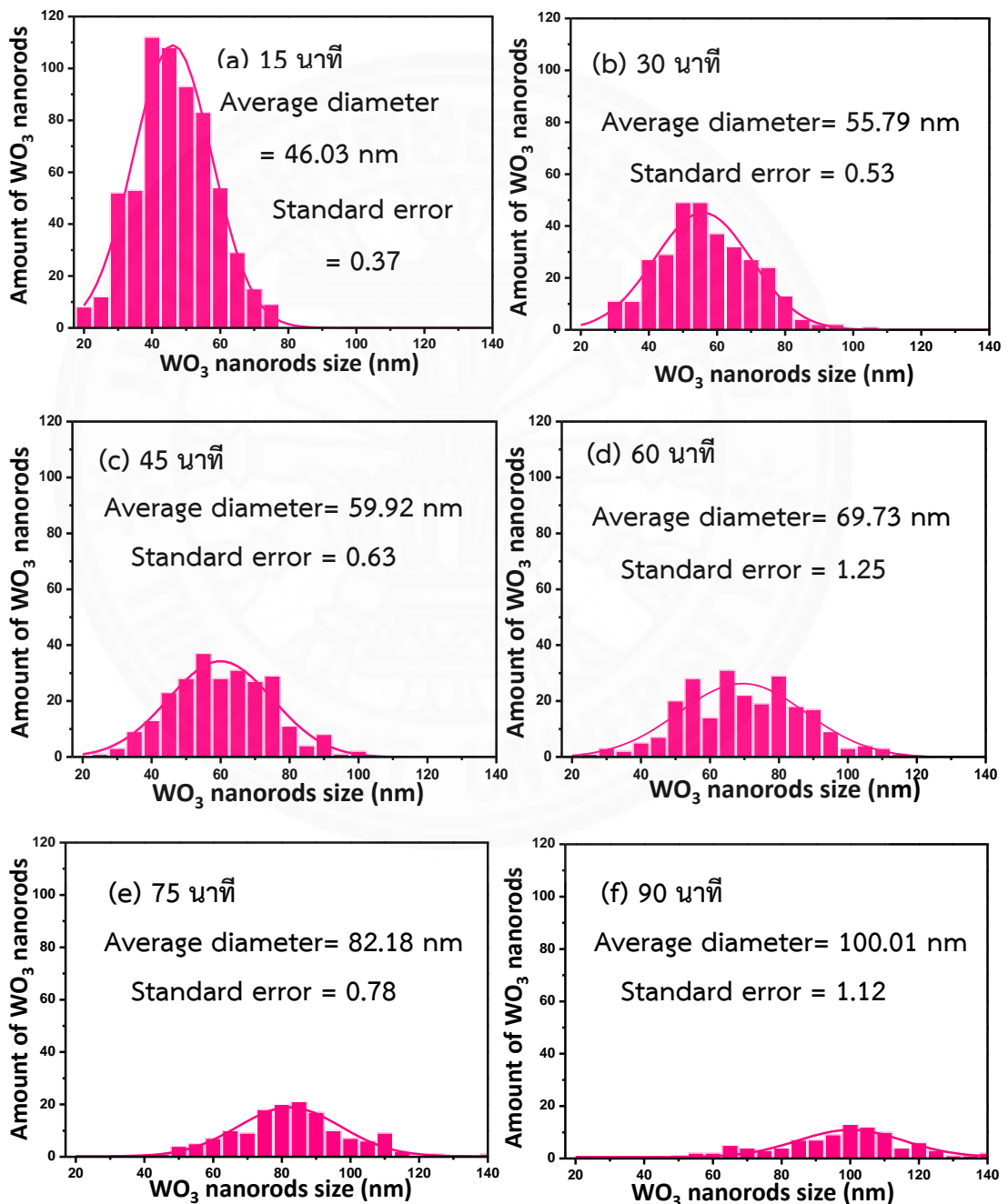


พิจารณาจากการกระจายตัวแบบเกาส์ทำให้ทราบความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนแท่งนาโน และขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโน WO_3 โดยในภาพที่ 4.36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และจำนวนของแท่งนาโนกับเวลาที่ใช้ในการเคลือบ พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบตั้งแต่ 15 – 90 min โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 46 –100 nm ตามลำดับ และจำนวนแท่งนาโนมีจำนวนลดลง เนื่องมาจากการเพิ่มเวลาในการเคลือบนานขึ้น จะเกิดการสะสมพลังงานภายในระบบ และเปลี่ยนรูปออกมาในรูปแบบของพลังงานงานความร้อน เมื่ออุณหภูมิภายในระบบสูงขึ้นส่งผลทำให้อะตอมมีพลังงานสูงสามารถ

เคลื่อนที่ไปได้ไกลมากกว่า อะตอมจึงเกิดการรวมตัวที่บริเวณด้านข้างมากกว่าด้านบนสุดของแท่งนาโน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนจึงใหญ่ขึ้น โดยขออธิบายเพิ่มเติมดังภาพที่ 4.37

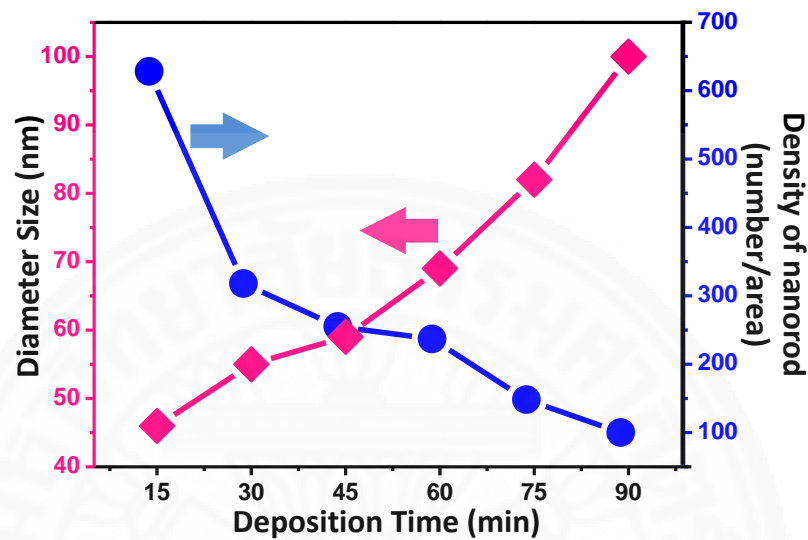
ภาพที่ 4.35

แสดงการกระจายตัวแบบเกาส์ (Gaussian distribution) ของขนาดแท่งนาโน WO_3 เมื่อทำการเคลือบที่เวลา (a) 15 min (b) 30 min (c) 45 min (d) 60 min (e) 75 min และ (f) 90 min



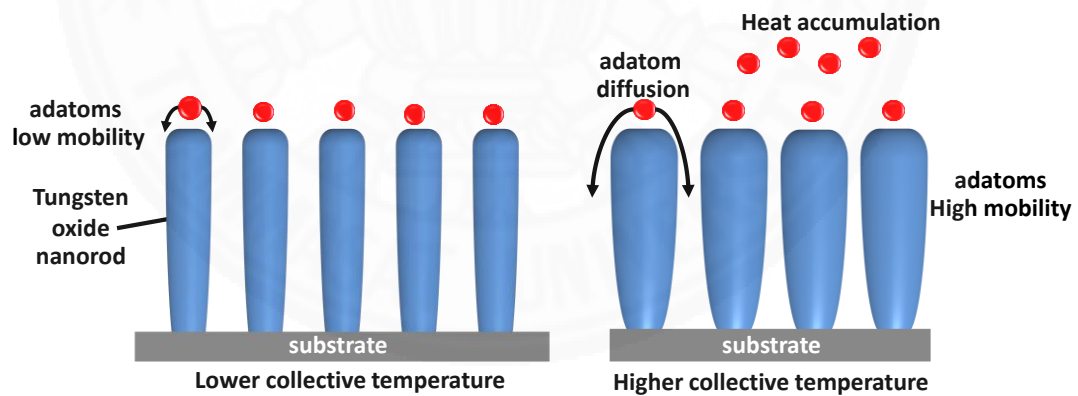
ภาพที่ 4.36

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางกับความหนาแน่นของแท่งนาโน
ที่ทำการนับในพื้นที่เท่ากัน



ภาพที่ 4.37

แสดงแบบจำลองการเกิดแท่งนาโน WO_3



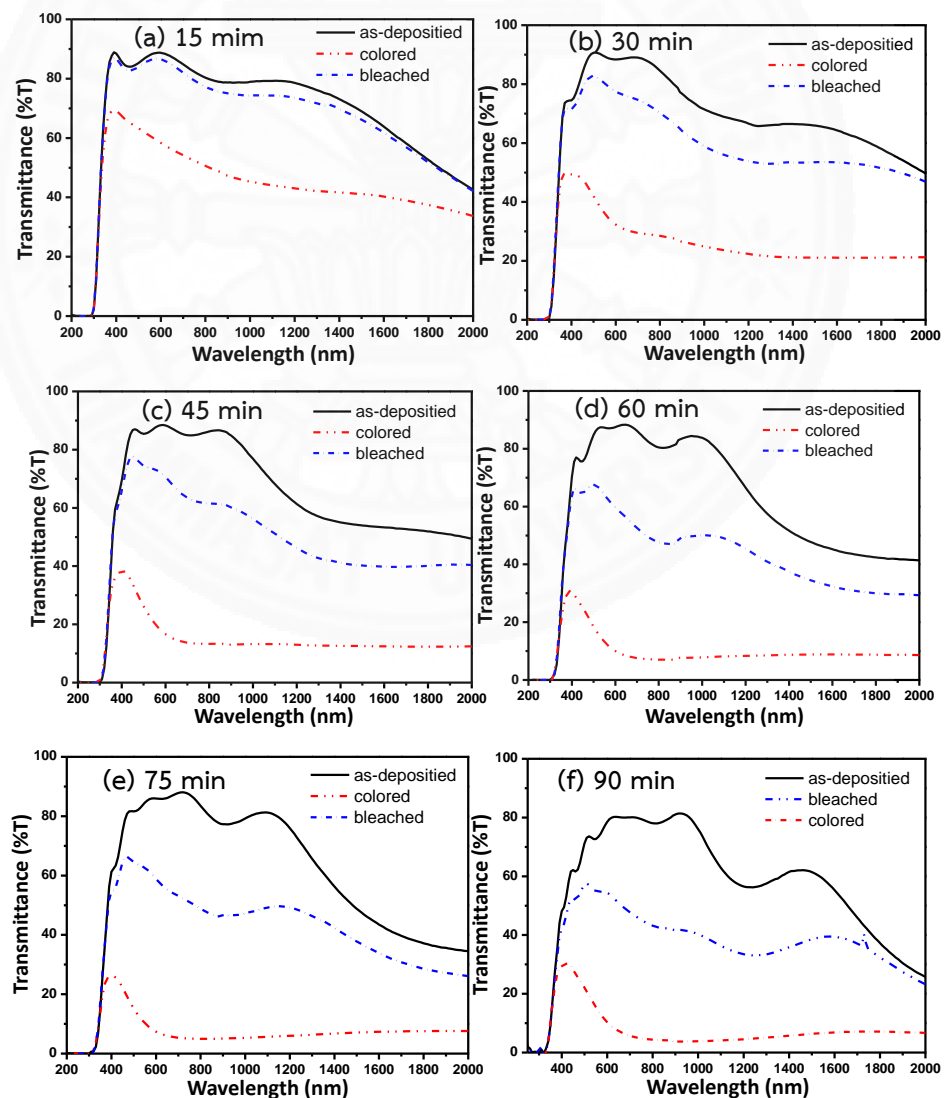
4.4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มบาง WO_3

ภาพที่ 4.38 แสดงกราฟสเปกตรัมทางแสงของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่เวลาแตกต่างกันโดยแต่ละเงื่อนไขทำการวัด 3 สภาวะ คือ ก่อนการเปลี่ยนสี เปลี่ยนสี และจางสี ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงเฉลี่ยแสดงในภาพที่ 4.39 สภาวะก่อนการเปลี่ยนสีมีค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทุกเงื่อนไขประมาณ 80% สภาวะการเกิดสีค่าการส่องผ่านทางแสงมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบแสดงว่าโครงสร้างแท่งนาโนเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินได้เข้มข้น ส่วนสภาวะการจางสีฟิล์ม

สามารถกลับมาใส่ได้โดยมีค่าการส่องผ่านแสงประมาณ 70% สำหรับค่า optical contrast แสดงดังภาพที่ 4.40 แบ่งช่วงในการอธิบายได้เป็นสองช่วงคือ เมื่อทำการเคลือบที่ 15 min จนถึง 75 min ค่า optical contrast มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 25 - 52% เนื่องจากความสูงของแท่งนาโน WO_3 สูงขึ้น ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยามากขึ้น หลังจากนั้นค่า optical contrast จะลดมีค่าเท่ากับ 39% ที่เวลาในการเคลือบฟิล์มที่ 90 min ซึ่งสามารถอธิบายได้จากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกึ่งจำนวนแท่งนาโน WO_3 ที่เปลี่ยนไปเมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบดังที่แสดงในภาพที่ 4.36 สาเหตุที่เงื่อนไขการเคลือบที่ 90 min มีค่า Optical contrast ต่ำลงแม้ว่าจะมีความสูงของแท่งนาโนมากที่สุด เนื่องมาจากจำนวนแท่งนาโน WO_3 มีจำนวนลดลง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนใหญ่ขึ้น ทำให้ใหญ่พื้นที่ผิวของแท่งนาโนทำปฏิกิริยากับสารอิเล็กโตรไลต์ได้น้อยลง

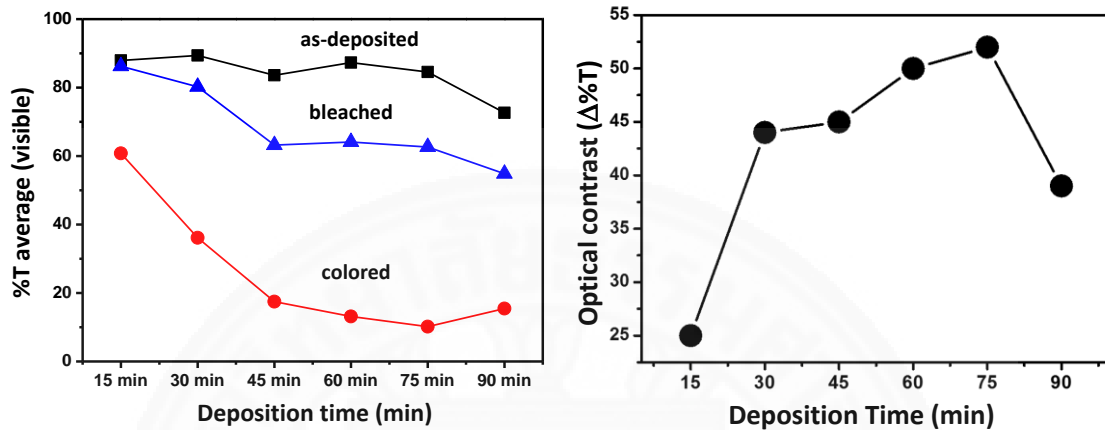
ภาพที่ 4.38

แสดงกราฟสเปกตรัมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่ 15 - 90 min



ภาพที่ 4.39

(a) เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านทางแสงเฉลี่ยในช่วงแสงตามมองเห็นของสภาวะก่อนการเปลี่ยนสี เกิดสีและ การจางสี (b) optical contrast: $\Delta\%T$

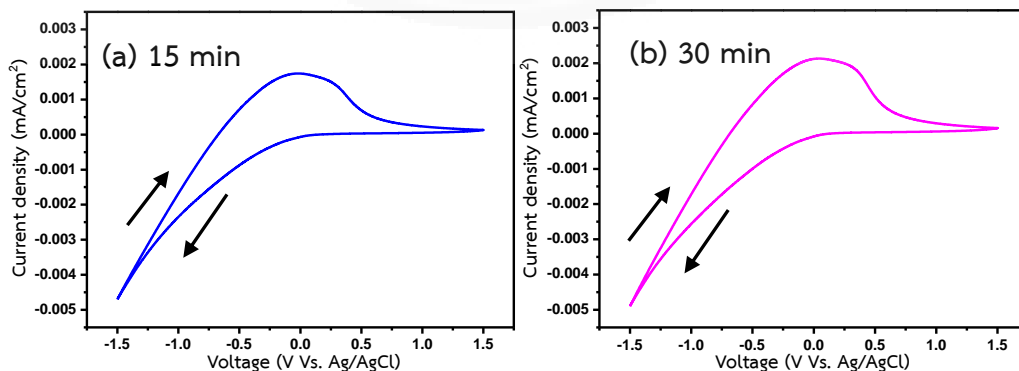


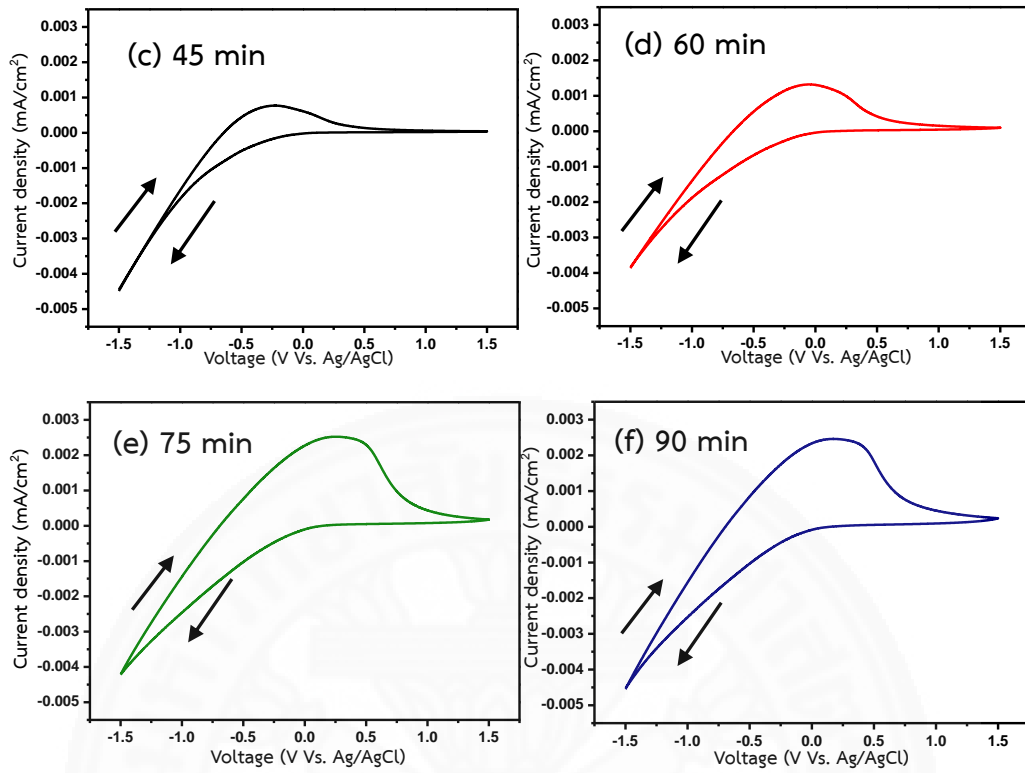
4.4.4 การวิเคราะห์ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของแท่งนาโน WO_3 ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

เมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบตั้งแต่ 15 – 75 min พบว่าพื้นที่ภายในกราฟมีขนาดใหญ่ขึ้น เป็นผลมาจากพื้นที่ในการทำปฏิกิริยามากขึ้นทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนและ อิเล็กตรอนได้มาก แต่เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการเคลือบเป็น 90 min พื้นที่ภายในกราฟกลับเล็กลงเป็นผลมาจาก ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนมีขนาดใหญ่ส่งผลทำให้ไอออนและ อิเล็กตรอนเคลื่อนที่แลกเปลี่ยนได้น้อย การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จึงเกิดได้น้อยเช่นเดียวกัน

ภาพที่ 4.40

กราฟโวลแทมโมแกรมของแท่งนาโน WO_3 ที่ทำการเคลือบที่เวลา (a) 15- (f) 90 min





บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุมแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิค สปัดเตอร์ริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

จากผลการทดลองทำให้ทราบว่า การเอียงมุมของแผ่นรองรับนั้นจะส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างของ WO_3 และสามารถสร้างโครงสร้างแท่งเอียงแบบนาโนได้ที่มุมของแผ่นรองรับที่ 80° และ 85° ซึ่งโครงสร้างแท่งเอียงแบบนาโนของ WO_3 สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพอิเล็กทรอนิกส์ได้จริง เนื่องจากการปรับมุมนี้จะส่งผลให้โครงสร้างของ WO_3 มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยมีค่า optical contrast เท่ากับ 61.83% และ 53.25% ที่มุมของแผ่นรองรับ 80° และ 85° ตามลำดับ

5.2 ศึกษาอิทธิพลของการเอียงมุม และมุมแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิค สปัดเตอร์ริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

จากการทดลองแรกทำให้ทราบว่า การเอียงมุมแผ่นรองรับสามารถสร้างโครงสร้างแท่งนาโนได้ และยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของอิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นในการทดลองที่สองนี้จึงทำการสร้างโครงสร้างแท่งนาโนที่มีลักษณะเป็นแท่งตั้งตรงตั้งฉากกับแผ่นรองรับ เพื่อเปรียบเทียบให้เห็นว่าโครงสร้างแบบแท่งเอียงที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิค OAD หรือโครงสร้างแท่งตรงที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิค GLAD จะให้ประสิทธิภาพอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีมากกว่ากัน เมื่อทำการเปรียบเทียบพบว่าฟิล์มบางที่ทำการเตรียมด้วยเทคนิค GLAD จะให้ประสิทธิภาพของอิเล็กทรอนิกส์ดีกว่าในทุกเงื่อนไข โดยมีค่า optical contrast สูงสุดอยู่ที่มุมการเคลือบที่ 85° มีค่าเท่ากับ 79%

5.3 ศึกษาอิทธิพลของความเร็วของการหมุนแผ่นรองรับในการเตรียมฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิค สปัดเตอร์ริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

เมื่อได้มุมที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มแล้ว ในการทดลองนี้ทำการศึกษาผลกระทบของความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับโดยทำการเคลือบที่มุมของแผ่นรองรับที่ 85° พบว่าการหมุนแผ่นรองรับที่ความเร็วต่างกันนั้นจะให้โครงสร้างที่มีลักษณะต่างกันคือ เป็นแท่งเกลียว และโครงสร้าง

ที่มีลักษณะเป็นแท่งตั้งตรง โดยเงื่อนไขที่ 1.6 nm ให้โครงสร้างที่มีลักษณะตั้งตรงจะให้ค่า optical contrast สูงที่สุดเท่ากับ 59% เนื่องจากแท่งของนาโน WO_3 ให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนเล็กที่สุดประมาณ 68 nm ทำให้มีจำนวนแท่งนาโนมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ที่เท่ากัน ส่งผลทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากจึงเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากกว่าเงื่อนไขอื่น

5.4 อิทธิพลของเวลาในการเคลือบฟิล์มบาง WO_3 ด้วยเทคนิคสปีดเทอริงที่ส่งผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์

เมื่อทราบมุม และความเร็วรอบในการหมุนแผ่นรองรับที่เหมาะสมในการเคลือบแล้ว ในการทดลองสุดท้ายนี้จึงทำการศึกษาผลกระทบของเวลาในการเคลือบตั้งแต่ 15-90 นาที พบว่าเมื่อทำการเพิ่มเวลาความหนาของแท่งนาโน WO_3 สูงขึ้น (80 – 550 nm) เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการเคลือบจะเกิดการสะสมพลังงานความร้อนในระบบสปีดเทอริง ส่งผลทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนเปลี่ยนไปคือ เมื่อเพิ่มเวลาในการเคลือบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดใหญ่ขึ้น ตั้งแต่ 46-100 nm ตามลำดับ โดยเงื่อนไขการเคลือบที่ 75 นาที ความสูงของแท่งนาโนเท่ากับ 422 nm ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนเท่ากับ 82 nm จะเป็นเงื่อนไขที่มีความเหมาะสมและแสดงสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ดีที่สุด โดยมีค่า optical contrast สูงสุดเท่ากับ 53%

5.5 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษา และพัฒนาขั้นของ WO_3 ทำให้ทราบแล้วว่าพื้นที่ผิวสัมผัสนั้นเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดสี และจางสีจากการศึกษาที่ผ่านมา โครงสร้างที่มีลักษณะนาโนจะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ไวขึ้น แต่ในงานวิจัยฉบับนี้ยังขาดข้อมูลทางด้าน การตอบสนอง ซึ่งสามารถทำการวัดได้จากเครื่องมือ potentiostat โดยใช้เทคนิคการวัดแบบไซคลิกโวลแทรมโมแกรม ทำการวัดโดยการแปรค่าอัตราการสแกนแล้วนำค่าความหนาแน่นกระแสที่ตำแหน่งสูงสุดของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมาหาค่าเฉลี่ย และนำไปคำนวณโดยใช้สมการของ Randles-Servcik เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) ของไอออน และอิเล็กตรอนได้

สำหรับการพัฒนาโครงสร้างนาโนของ WO_3 ให้มีลักษณะเป็นรูพรุนมากขึ้นด้วยเทคนิคการเคลือบแบบสปีดเทอริงสิ่งที่ทำได้คือ สามารถปรับมุมของแผ่นรองรับในระหว่างการเคลือบให้สูงมาก

ขึ้นมากกว่า 85° แต่ก็จะสามารถปรับได้สูงที่สุดแค่ 89° ซึ่งเป็นข้อจำกัดของเทคนิคการเคลือบแบบ GLAD หากต้องการโครงสร้างที่มีรูพรุนมากกว่านี้อาจต้องใช้เทคนิคสปีดเทอริงร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น การใช้ pattern ช่วยทำให้เราสามารถควบคุมตำแหน่งการเกิดของแท่งนาโนได้อย่างแม่นยำ และสามารถออกแบบลักษณะโครงสร้างนาโนได้มากขึ้น

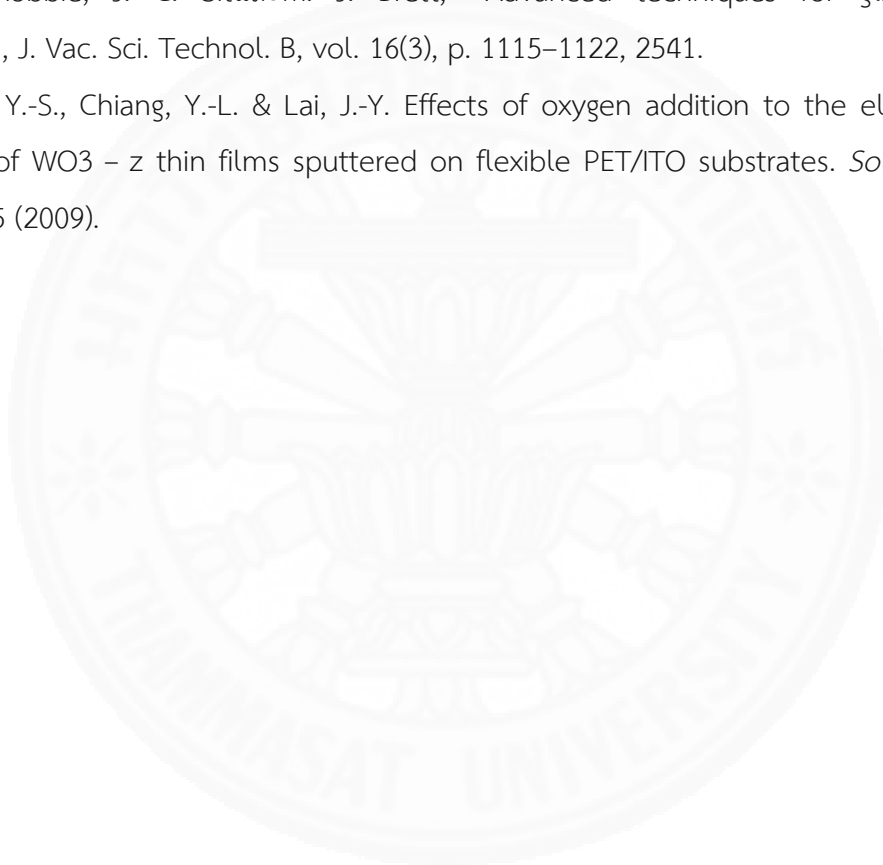
อีกประเด็นที่สำคัญมากคือ เรื่องของอายุการใช้งานในงานวิจัยฉบับนี้ไม่ได้เน้นถึงเรื่องอายุการใช้งาน ซึ่งจากการทดสอบปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกมีอายุการใช้งานประมาณ 30 รอบ ถ้าหากต้องการพัฒนาอายุการใช้งานให้มากกว่านี้อาจจะต้องมีการเคลือบชั้นของ protective layer เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของชั้น WO_3 ซึ่งวัสดุที่สามารถทำหน้าที่เป็นชั้น protective layer ก็มีหลายตัวทั้งที่เป็นสารอนินทรีย์และ สารอินทรีย์ เช่น แทนทาลัมออกไซด์ (Ta_2O_5) ลิเทียมเปอร์คลอไรด์ (LiClO_4) เป็นต้น

รายการอ้างอิง

1. R. Baetens, B. Petter Jelle and A. Gustavsen, "Properties- requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in building: A state of the art review", *Solar energy material & Solar cells*, vol. 94 p.87-105, 2010.
2. C. G. Granqvist, E. Avendaño, and A. Azens, "Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances," *Thin Solid Films*, vol. 442, no. 1-2, pp. 201-211, 2003.
3. E. Avendaño, L. Berggren, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and A. Azens, "Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 1, pp. 30-36, 2006.
4. I. Karart, J. Boneberg, P. Leiderer, Electrochromic switching of WO₃ nanostructure and thin films, *Materials science and processing*, Vol 83, P.1-3, 2006.
5. C. Ching Liao, F. Rong Chen, J. Jung Kai, "WO₃ nanowires based electrochromic devices", *Solar energy materials & Solar cells*", vol.90, p.1147-1155, 2006.
6. C.Hao Lu, M. Hsiung Hon, C.Yun Kuan and I.Chi Leu, "Preparation of WO₃ nanorods by a hydrothermal method for electrochromic device" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.53, 2014.
7. K. Robbica and M. J. Brett, "Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications" , *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol.15(3), 1997.
8. P.V. Ashrit, "Dry lithiation study of nanocrystalline, polycrystalline and amorphous tungsten trioxide thin films", *Thin solid films*, vol.385 p.81-86, 2001.
9. M. Deepa, M. Kar, S.A. Agnihotry, "electrodeposition tungsten oxide films: annealing effect on structure and electrochromic performance", *Thin solid films*, vol.468, p. 32-42, 2004.
10. K.J. Patel, C.J. Panchal, M.S. Desai, P.K. Mehta, An investigation of the insertion of the cations H⁺, Na⁺, K⁺ on the electrochromic properties of the thermally evaporation WO₃ thin films grown at different substrate temperatures, *Material chemistry and physics*, 124(2010) 884-890.
11. C. Chananonwathorn, S. Pudwat, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnontakul, C. Salawan, and K. Aiempanakit, "Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films," *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 752-758, 2012.

12. B. Baloukas, J.-M. Lamarre, and L. Martinu, "Electrochromic interference filters fabricated from dense and porous tungsten oxide films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 3, pp. 807–815, Mar. 2011.
13. C. Chananonnawathorn, M. Horprathum, P. Eiamchai, T. Srichaiyaperk, K. Aiempanakit, and P. Chindaudom, "Investigation of Electrochromic WO₃ Nanorods Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering with GLAD Technique," *Adv. Mater. Res.*, vol. 770, pp. 136–139, Sep. 2013.
14. Sharbatdaran Masoomah; Novinrooz Abdoljavad ; Noorkojouri Hassan ,Preparation and Characterization of WO₃ Electrochromic Films Obtained by the Sol-Gel Process, Iran. J. Chem. Chem. Eng.,Vol. 25, No.2, 2006
15. Rein U. Kirss* and Lamartine Meda, Chemical Vapor Deposition of Tungsten Oxide, APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, VOL. 12, 155–160 (1998).
16. นายพรเทพ ถวายทรัพย์, การสร้างชั้นฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้ทางด้านกระจกอัจฉริยะ, ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, พ.ศ. 2554
17. Cristina Buzea¹, Gisia Beydaghyan, Chelsea Elliott and Kevin Robbie, Control of power law scaling in the growth of silicon nanocolumn pseudo-regular arrays deposited by glancing angle deposition, Nanotechnology volume 16 (2005) Pages 1986–1992
18. Prakash R. Somani, S. Radhakrishnan, electrochromic materials and devices: present and future, Material Chemistry and Physics, 2002, Volume 77, Pages 117-133.
19. S.V. Rabokin, A.N. Zakharov, A.A. Soloviev and N.S. Sochgov, Electrochromic properties of WO₃ and NiO films obtained by reactive magnetron sputtering method, Coating deposition, Pages 636-639.]
20. Stefan Arman, electrochromic materials for display application: An introduction, Journal of New Materials for Electrochemical System, 2001, Volume 4, Pages 173-179.
21. มโน วัลย์อักษรลิขิตม, (พ.ศ.2555) การศึกษาสมบัติเชิงกล ทางแสง และทางไฟฟ้าของฟิล์มบางเซอร์โคเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วย รีแอคทีฟ ดีซี แมกนีตรอน สเปคโตรริง สำหรับประยุกต์ใช้งานด้านเคลือบแข็ง ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
22. Horng-Hwa Lu, Effects of oxygen content on the electrochromic properties of tungsten oxide films prepared by reactive magnetron sputtering, Journal of Alloys and compounds 465 (2008) 429-435.

25. กมล เอี่ยมพนากิจ, การศึกษาการเคลือบฟิล์มบางหลายชั้นที่ให้การปลดปล่อยรังสีต่ำของเงิน-ไททาเนียมไดออกไซด์ โดยวิธีสปีดเตอร์, ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (2547).
26. Gillaspie, D. T., Tenent, R. C. & Dillon, A. C. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. *J. Mater. Chem.* **20**, 9585–9592 (2010).
27. Wang, J. M., Sun, X. W. & Jiao, Z. Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress. *Materials* **3**, 5029–5053 (2010).
28. K. Robbie, J. C. Sit และ M. J. Brett, “Advanced techniques for glancing angle deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16(3), p. 1115–1122, 2541.
30. Lin, Y.-S., Chiang, Y.-L. & Lai, J.-Y. Effects of oxygen addition to the electrochromic properties of WO₃ – z thin films sputtered on flexible PET/ITO substrates. *Solid State Ion.* **180**, 99–105 (2009).



ประวัติการศึกษา

ชื่อ น.ส. ชนนันธร ชนนนนวนธร

วันเดือนปีเกิด วันที่ 21 เดือน พฤศจิกายน พ.ศ. 2531

ผลงานทางวิชาการ

PRESENTATION AND PUBLICATION

Oral Presentation

Siam Physics Congress 2012: (SPC 2012), Influence of O₂ gas flow rate on electrochromic property of sputtered WO₃ films, May 10, 2012, Krungsri River Ayutthaya, Thailand. (Second best)

The 6th National Science Research Conference 2014, , March 20-21, 2014, Faculty of Science, Burapha University.

Poster Presentation

International Conference

2013

Chananonwathorn, C., Khemasiri, N., Srichaiyaperka, T., Samransuksamer, B., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limwichean, S., Aiempanakit, K and Chidaudom, P., “Determination of Thickness and Optical properties of Tantalum Oxide Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry,” International Science Social Science Engineering and Energy conference 2013: (I-SEEC 2013), 18-20 December, 2013, Pavilion Rim Kwai Resor, Kanchanaburi, Thailand.

Plirdpring, T., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limwichean, S., Chananonwathorn, C., Boonpichayapha T., and Suriwong, T., “Fabrication of

Tantalum Oxide Nanorods by DC Magnetron Sputtering with Glancing Angle Deposition,” International Science Social Science Engineering and Energy conference 2013: (I-SEEC 2013), 18-20 December, 2013, Pavilion Rim Kwai Resor, Kanchanaburi, Thailand.

Mungchamnankit, A., Eiamchai, P., Chananonwathorn, C., Limwichean, S., Horprathum, M., Thongmee, A., and Sukplangd, P., “Effect of Annealing Temperature on ZnO Nanorods Prepared by Hydrothermal Process,” International Science Social Science Engineering and Energy conference 2013: (I-SEEC 2013), 18-20 December, 2013, Pavilion Rim Kwai Resor, Kanchanaburi, Thailand.

Khamkhom, P., Horprathum, M., Eiamchai, P., Chananonwathorn, C., and Kaewkhao, J., “Investigation on Nanostructure and Morphologies of ZnO Nanowires Prepared by Hydrothermal Method,” International Science Social Science Engineering and Energy conference 2013: (I-SEEC 2013), 18-20 December, 2013, Pavilion Rim Kwai Resor, Kanchanaburi, Thailand.

Limnonhakul, P., Chananonwathorn C., Aiempnanakit, K., Kaewkhao, J., Eiamchai, P., Horprathum, M., Effects of precursor concentration on hexagonal structures of ZnO nanorod grown by aqueous solution method, International Science Social Science Engineering and Energy conference 2013: (I-SEEC 2013), 18-20 December, 2013, Pavilion Rim Kwai Resor, Kanchanaburi, Thailand. **(Poster Award)**

Khemasiri, N., Chananonwathorn C., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limwichean, S., Chidaudom, P., Porntheeraphat, S., and Nukeaw, J., “High Performance Metal Surface Coating using Ta₂O₅ Thin Film prepared by D.C. Magnetron Sputtering,” International Science Social Science Engineering and Energy conference 2013: (I-SEEC 2013), 18-20 December, 2013, Pavilion Rim Kwai Resor, Kanchanaburi, Thailand.

Chananonwathorn, C., Horprathum, M., Eiamchai, P, Srichaiyaperk, T., Aiempanakit, K, and Chindaudom P., “Investigation of Electrochromic WO₃ Nanorods Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering with GLAD Technique,” International Conference on Applied Physics and Material Applications 2013 (ICAPMA 2013), February 20-22, Cha-am Prachuap Khiri Khan, Thailand.

2011

Chananonwathorn, C., Pudwat, S., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limnontakul, P., Salawan, C., Aiempanakit, K., “Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films,” International Science Social-Science Engineering and Energy Conference 2011: (I-SEEC 2011), February 2-5 2011, Rose Garden Riverside Nakhonpathom, Thailand.

National Conference

2012

Chananonwathorn, C., Horprathum, M., Eiamchai, P., Aiempanakit, K., “Effects of Oxygen Gas Flow Rate on the Energy Band Gap and Porosity of DC Sputtered WO₃ Films”, Siam Physics Congress 2012: (SPC 2012), May 9-12, 2012, Krungsri River Ayutthaya, Thailand.

2011

Chananonwathorn, C., Pudwat, S., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limnontakul, P., Salawan, C., Aiempanakit, K., “ Influence of Oxygen Gas Flow rate on Electrochomic Property of Sputtered WO₃ Films”, Siam Physics Congress 2011 : (SPC2011), March 23-26, 2011, Chonburi, Thailand. **(Poster Award)**

Publication

2013

Chananonwathorn, C., Horprathum, M., Eiamchai, P, Srichaiyaperk, T., Aiempanakit, K, and Chindaudom P., “Investigation of Electrochromic WO₃ Nanorods Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering with GLAD Technique,” Advanced Materials Research, Volume 770, 2013 Pages 136-139.

Khemasiri, N., Chananonwathorn, C., Horprathum, M., Rayanasukha, Y., Phromyothin, D., Bunjongpru, W., Porntheeraphat, S and Nukeaw, J., “Effect of Operated Pressure on Anticorrosive Behavior of Ta₂O₅ Thin Film Grown by D.C. Reactive Magnetron Sputtering System,” Advanced Materials Research Volume. 802, 2013 Pages 242-246.

Limnonhakul, P., Chananonwathorn C., Aiempanakit, K., Kaewkhao, J., Eiamchai, P., Horprathum, M., Effects of precursor concentration on hexagonal structures of ZnO nanorod grown by aqueous solution method, “Advanced Materials Research Volome.770, 2013, Pages 120-123.

Kalasung, S., Chananonwathorn C., Horprathum, M., Thongpanit, P., Eiamchai, P., Limwichean, S., Pattanaboonmee, N., Witit-anun, N., Aiempanakit, K., “Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline ZnO Nanorods Arrays,” Advanced Materials Research Volome.770, 2013, Pages 237-240.

Sornsanit K., Horprathum,M., Chananonwathorn, C., Eiamchai,P., Limwichean S., Aiempanakit, K., Kaewkhao, J., “Fabrication and Characterization of Antibacterial Ag-TiO₂ Thin Films Prepared by DC Magnetron Co-Sputtering Technique,” Advanced Materials Research Volume 770, 2013, Pages 221-224.

Mungchamnankit, A., Sornsanit, K., Horprathum, M., **Chananonwathorn, C.**, Eiamchai, P., Aiempanakit, K., Kaewkhao J., “Structural, Optical and Anti-Bacterial Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering,” Advanced Materials Research Volume 770, 2013, Pages 283-286.

Plirdpring, T., Horprathum, M., **Chananonwathorn, C.**, Eiamchai, P., Harnwungmoung, A., Boonpichayapha, T., Lorwongtragool¹, P and Charoenphakdee, A., “Effect of Annealing Temperature on Structure and Optical Properties of Ta₂O₅ thin films Prepared by DC Magnetron Sputtering,” Advanced Materials Research, Volume 770, 2013, Pages 149-152.

Khemasiri, N., Porntheeraphat, S., Horprathum, M., **Chananonwathorn, C.**, Bunjongpru, W., Phromyothin, D., Pratontep, S and Nukeaw, J., “ Tantalum oxide bio-photonic thin film grown by gas-timing innovation technique” SPIE Proceedings, Volume 8883.

2012

Chananonwathorn, C., Pudwat, S., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limnontakul, P., Salawan, C., Aiempanakit, K., “Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films”, Procedia Engineering, Volume 32, 2012, Pages 752-758.