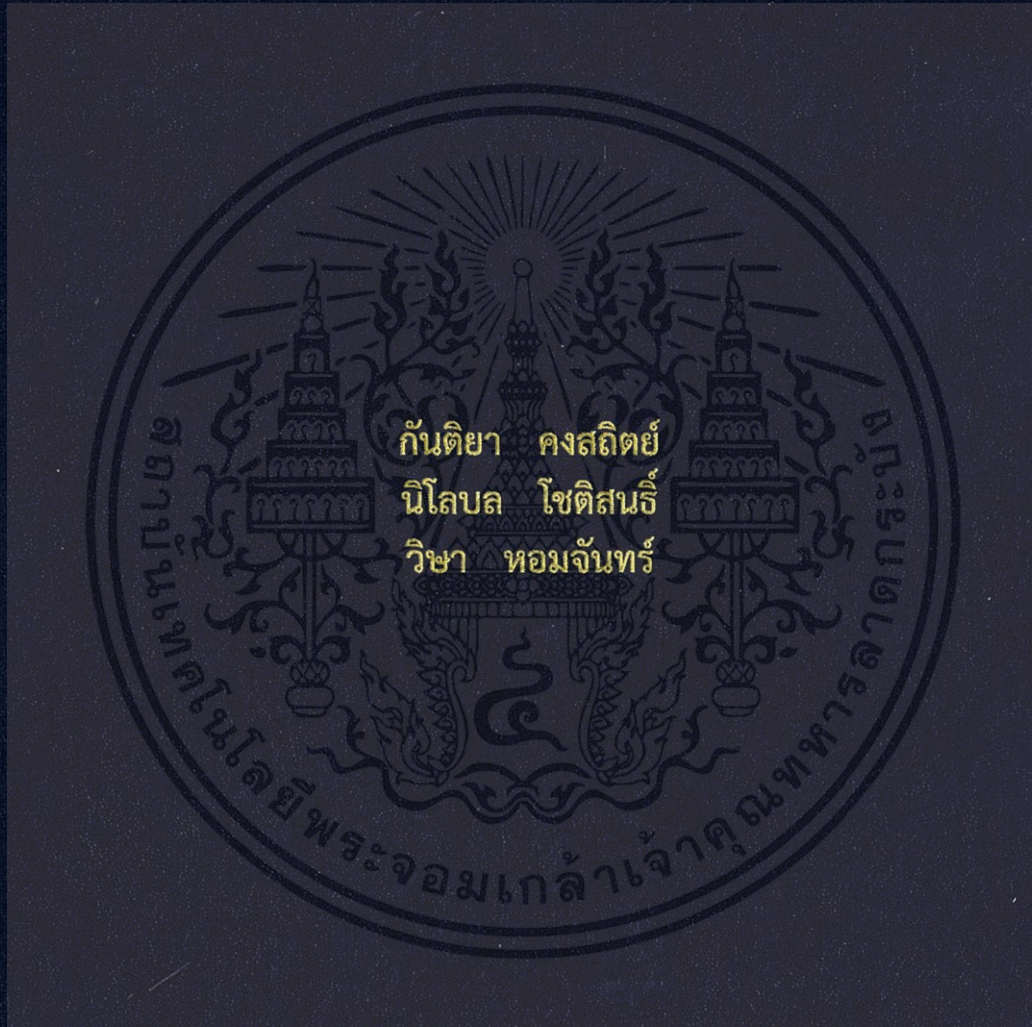


การปลูกฟิล์มบางเทอร์โมโครมิกของ VO_2 ด้วยรีแอคทีฟอาร์เอฟ
แมกนีตรอนสปัตเตอริง

DEPOSITION OF THERMOCHROMIC THIN FILM OF VO_2
BY REACTIVE RF MAGNETRON SPUTTERING

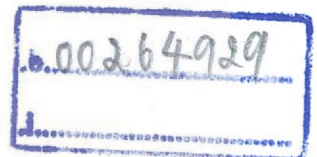


โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2559

การปลูกฟิล์มบางเทอร์โมโครมิกของ VO_2 ด้วยรีแอคทีฟอาร์เอฟ
แมกนีตรอนสปัตเตอริง
DEPOSITION OF THERMOCHROMIC THIN FILM OF VO_2
BY REACTIVE RF MAGNETRON SPUTTERING



TB00067



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต(ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

DEPOSITION OF THERMOCHROMIC THIN FILM OF VO₂
BY REACTIVE RF MAGNETRON SPUTTERING



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (APPLIED PHYSICS)
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการ การปลูกฟิล์มบางเทอร์โมโครมิกของ VO₂ ด้วยรีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง
Deposition of Thermochromic Thin Film of VO₂ by Reactive RF Magnetron Sputtering

ชื่อนักศึกษา นางสาวกันติยา คงสถิตย์ รหัสนักศึกษา 56051114
นางสาวนิโลบล โชติสนธิ รหัสนักศึกษา 56051158
นางสาววิชา หอมจันทร์ รหัสนักศึกษา 56051213

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา ฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2559
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.วราวุฒิ เถาถัดตา
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต(ฟิสิกส์ประยุกต์) ปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
อ.สุรชาติ กมลติลก ประธานกรรมการ	
ดร.พิศาล สุขวิสูตร กรรมการ	
ดร.ภาณุพล โขลนกระโทก กรรมการ	
รศ.ดร.วราวุฒิ เถาถัดตา กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	
ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการ	การปลูกฟิล์มบางเทอร์โมโครมิกของ VO ₂ ด้วยรีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกันติยา คงสถิตย์	รหัสนักศึกษา 56051114
	นางสาวนิโลบล โชติสนธิ์	รหัสนักศึกษา 56051158
	นางสาววิษา หอมจันทร์	รหัสนักศึกษา 56051213
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)	
ภาควิชา	ฟิสิกส์	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)	
ปีการศึกษา	2559	
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์.ดร.วราวุฒิ เถาถัดดา	
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี	

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ได้นำเสนอการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์บนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ ซึ่งปลูกฟิล์มบางด้วยระบบรีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง ใช้เป้าสารเคลือบวาเนเดียมและใช้เวลาในการปลูก 90 นาที สำหรับระบบสปีดเตอริงเป็นระบบที่สร้างขึ้นเองในห้องปฏิบัติการวิจัย Surface Physics and Laser Research Laboratory ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการทดลองได้ศึกษาผลของกำลังแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด และการอบ (Annealing) ที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติต่างๆของฟิล์มบาง โดยกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุที่ใช้ในการทดลอง คือ 100 150 และ 200 วัตต์ และอัตราส่วนก๊าซออกซิเจนต่อผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่ใช้ คือ 10% 15% 30% และ 40% อัตราส่วนดังกล่าวเป็นการผสมกันระหว่างก๊าซออกซิเจนกับก๊าซอาร์กอนที่มีอัตราการไหลรวมของแก๊สทั้งหมดเป็น 25 sccm ต่อมานำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปอบในบรรยากาศและสุญญากาศ จากนั้นนำไปตรวจวัดสมบัติของฟิล์มบางด้วยเทคนิค XRD FTIR Raman และ UV - Vis transmission spectroscopy ซึ่งผลที่ได้จากการตรวจ XRD พบว่า ฟิล์มบางมีความเป็นอะมอร์ฟัส จึงนำฟิล์มบางไปอบในบรรยากาศทำให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น โดยพีคปรากฏเด่นชัดที่ระนาบ (101) และ (201) ระบุว่าฟิล์มบางเป็น V₂O₅ มีโครงสร้างแบบ Orthorhombic และมี Space group เป็น Pmnm นอกจากนี้ความเข้มของพีคจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้น ส่วนฟิล์มบางหลังจากนำไปอบในสุญญากาศภายใต้ความดัน 5.0×10⁻³ มิลลิบาร์ และอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส พบว่า ยังคงมีความเป็นอะมอร์ฟัสอยู่ แต่เริ่มมีพีคปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 28 องศา ระนาบ (011) ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก V₂O₅ เป็น VO₂

เอกสารสำคัญ: เทอร์โมโครมิก วาเนเดียมไดออกไซด์ รีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง โยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Deposition of Thermo-chromic Thin Film of VO ₂ by Reactive RF Magnetron Sputtering	
Students	Miss Kantiya Kongsatit	Students ID 56051114
	Miss Nilobon Chotison	Students ID 56051158
	Miss Wisu Homchan	Students ID 56051213
Degree	Bachelor of Science (Applied Physics)	
Department	Physics	
Faculty	Science	
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)	
Academic Year	2016	
Advisor	Associate Professor Dr. Warawoot Thowladda	
Co-advisor	Dr. S.Tipawan Khlayboonme	

Abstract

This special project focuses deposition of vanadium dioxide thin films on Pyrex glass substrates. The thin films were prepared by the laboratory-made reactive RF magnetron sputtering system using a vanadium target with a deposition time of 90 min. This sputtering system is housed at Surface Physics and Laser Research Laboratory, department of Physics, faculty of Science KMITL. The effect of RF power, oxygen concentration and annealing condition was investigated. The RF powers were 100, 150 and 200 W. The O₂ concentrations of 10, 15, 30 and 40% were used for deposition and balanced with Ar gas to a total flow rate of 25 sccm. After deposition, the films were annealed under atmosphere and vacuum conditions. The films were characterized by XRD, FTIR, Raman and UV-Vis transmission spectroscopy. The XRD patterns showed that the as-deposited films were amorphous. After post-annealing treatment in air, they exhibited (101) and (201) planes of refraction. These planes indexed on Pmmn space group with orthorhombic structure of V₂O₅ structure. The intensity of these planes increased with O₂ concentrations. After the as-deposited amorphous thin films were annealed under vacuum conditions with a pressure around 5.0x10⁻³ mbar and temperature of 170 °C, XRD patterns tended to show (011) plane of refraction at 2θ of 28°. This result suggested transforming the amorphous V₂O₅ phase to VO₂ phase.

Keywords: Thermo-chromics, Vanadium Dioxide, Reactive RF Magnetron Sputtering

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีต้องกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.วราวุฒิ เถาถัดดา อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้คำปรึกษา ความรู้ การสอนใช้อุปกรณ์และเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ต่าง ๆ ในการปฏิบัติงานครั้งนี้และคำชี้แนะทั้งที่เกี่ยวกับโครงการและประสบการณ์ชีวิต พวกเราดีใจและรู้สึกขอบคุณเป็นอย่างยิ่งที่ได้ทำงานวิจัยในห้องปฏิบัติการเลเซอร์ฟิสิกส์และพื้นผิว ภายใต้การดูแลของอาจารย์

ขอขอบคุณ ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ แนวทางการปฏิบัติงานและประทับประคองช่วยเหลือให้เราสามารถปฏิบัติงานต่าง ๆ ไปได้เป็นอย่างดี เพราะคำแนะนำและคำชี้แนะต่าง ๆ ทำให้โครงการพิเศษของพวกเราสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับอาจารย์ รุ่งพี เพื่อนและรุ่นน้อง ที่ทำให้ได้ความรู้และประสบการณ์ต่างๆในชีวิตมหาลัย ขอขอบคุณเพื่อนๆในห้องปฏิบัติการเลเซอร์ฟิสิกส์และพื้นผิว ที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่และครอบครัวของพวกเราที่สนับสนุนและการส่งเสริมการศึกษาของพวกเราตลอดมา อีกทั้งกำลังใจ และคำปรึกษาที่ดีให้กับพวกเรา

ด้วยความกรุณาของทุก ๆ ท่านที่กล่าวมาข้างต้นนี้ จึงทำให้โครงการพิเศษของพวกเราสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงและขออภัยไว้ ณ โอกาสนี้

กัญติยา คงสถิตย์
นิโลบล โชติสนธิ์
วิชา หอมจันทร์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง - ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ - ฅ
คำย่อ/สัญลักษณ์	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 फिल्मบางวาเนเดียมไดออกไซด์	4
2.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยการสปัตเตอร์ [4]	6
2.2.1 DC Sputtering	7
2.2.2 RF Sputtering	8
2.2.3 Magnetron Sputtering	9
2.3 กระบวนการเกิดการสปัตเตอร์	11
2.3.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ	12
2.3.2 การกำเนิดพลาสมา (Plasma Generation)	13
2.4 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบาง	15
2.4.1 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	15
2.4.2 เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง	17
2.4.2.1 UV - Vis Spectrum	17
2.4.2.2 UV - Vis Spectroscopy	18
2.4.2.3 UV - Vis Spectrophotometer	18
2.4.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	19
2.4.4 เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)	21
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
2.5.1 วิธีการสปัตเตอร์ริงออกซิเดชันคัปปลิงแบบใหม่เพื่อการสร้างฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ (A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO ₂ thin film)	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5.2	อิทธิพลของการใช้พลังงานมาเปลี่ยนเฟสที่มีผลต่อประสิทธิภาพของฟิล์มบาง VO ₂ โดยวิธีการแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Influence of sputtering power on the phase transition performance of VO ₂ thin films grown by magnetron sputtering)	24
2.5.3	ผลของความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและการอบต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์ม วาเนเดียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Effects of Discharge Power Density and Annealing on Crystal Structure of Vanadium Oxide Film Prepared by Reactive Magnetron Sputtering Technique)	25
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย		26
3.1	ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง	26
3.1.1	ระบบปั๊มสุญญากาศ	27
3.1.2	อุปกรณ์วัดและแสดงผลความดัน	28
3.1.3	แชมเบอร์สุญญากาศ	29
3.1.4	ระบบควบคุมการไหลของก๊าซ	30
3.1.5	แหล่งจ่ายกำลังคลื่นความถี่วิทยุ	30
3.2	แผ่นฐานรองและเป้าสารเคลือบ	31
3.3	การเตรียมแผ่นฐานรอง	32
3.4	การเตรียมและติดตั้งระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง	32
3.4.1	ทำความสะอาดและซ่อมบำรุงอุปกรณ์ที่ใช้ระบบสุญญากาศ	32
3.5	ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์	34
3.6	ระบบการแอนนีสล	35
3.6.1	ระบบการแอนนีสลภายใต้สภาวะความเป็นบรรยากาศ	36
3.6.2	ระบบการแอนนีสลภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ	36
3.7	การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์	37
3.7.1	X-ray Diffraction (XRD)	37
3.7.2	Micro-Raman Spectroscopy	38
3.7.3	FTIR Spectroscopy	39
3.7.4	UV-Vis Transmission Spectroscopy	39
บทที่ 4 ผลการวิจัย และอภิปรายผล		40
4.1	ผลของการอบฟิล์มบางภายใต้สภาวะบรรยากาศ	40
4.1.1	ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง	41
4.1.2	สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง	41
4.1.3	โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.4 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย Raman Spectroscopy	44
4.1.5 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย FTIR Spectroscopy	45
4.2 การปลูกฟิล์มบางที่เงื่อนไขการใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุที่ต่างกัน	46
4.2.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง	47
4.2.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง	47
4.2.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง	48
4.2.4 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย Raman Spectroscopy	50
4.2.5 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย FTIR Spectroscopy	51
4.3 ผลของเปอร์เซ็นต์ของก๊าซออกซิเจน	52
4.3.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง	53
4.3.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง	54
4.3.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง	54
4.3.4 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย Raman Spectroscopy	57
4.3.5 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย FTIR Spectroscopy	58
4.4 ผลของการปรับปรุงเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง	59
4.4.1 ผลการปลูกฟิล์มบางเมื่ออบภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ	59
4.4.1.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง	59
4.4.1.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง	60
4.4.1.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง	60
4.4.2 ผลการลดเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนและแอนีลในสุญญากาศ	62
4.4.2.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง	62
4.4.2.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง	63
4.4.2.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง	64
บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ	67
5.1 ผลของการแอนีลภายใต้สภาวะบรรยากาศ	67
5.2 ผลของกำลังงานคลื่นความถี่วิทยุ	67
5.3 ผลของเปอร์เซ็นต์ของก๊าซออกซิเจน	67
5.4 สรุปผลของการปรับปรุงเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง	68
5.4.1 สรุปผลการปลูกฟิล์มบางเมื่ออบภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ	68
5.4.2 สรุปผลการปลูกฟิล์มบางเมื่อลดอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดและนำไปผ่านการอบภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ	68
5.5 ปัญหาและแนวทางแก้ไข	68
5.6 ข้อเสนอแนะ	69
เอกสารอ้างอิง	70
ภาคผนวก	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติต่าง ๆ ของพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนไซด์ที่มีสัดส่วนที่แตกต่างกัน	5
2.2 ตัวอย่างของวัสดุที่ใช้ทำ Window cells สำหรับเทคนิค FTIR	20
2.3 ความแตกต่างของวาเนเดียมออกไซด์แต่ละชนิด	19
3.1 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ในโครงการพิเศษ	35
4.1 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางเพื่อทำการศึกษาผลของการแอนนัล	40
4.2 ค่า d-spacing, 2θ , FWHM และ Crystallite size ที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน	43
4.3 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ที่เงื่อนไขการใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุที่แตกต่างกัน	47
4.4 ค่า d-spacing, 2θ , FWHM และ Crystallite size ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุต่าง ๆ	50
4.5 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดต่างกัน	53
4.6 ค่า d-spacing, 2θ , FWHM และ Crystallite size ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดต่างกัน	56



สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างทางผลึกของ VO ₂ โดยที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างผลึกเป็น Monoclinic Phase และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็น Rutile Phase Low-temperature Monoclinic Phase (M1 Phase)	4
2.1	โครงสร้างทางผลึกของ VO ₂ โดยที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างผลึกเป็น Monoclinic Phase และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็น Rutile Phase High-temperature Rutile Phase (R phase)	4
2.2	การเปลี่ยนโครงสร้างของ VO ₂ เมื่ออุณหภูมิเกิดการเปลี่ยนแปลง	5
2.3	เฟสไดอะแกรมของวาเนเดียมออกไซด์	6
2.4	DC Sputtering	7
2.5	RF Sputtering	8
2.6	Impedance matching network	8
2.7	Magnetron Sputtering โครงสร้างของ Magnetron Sputtering แบบ DC หรือ RF	9
2.7	Magnetron Sputtering ทิศของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน	9
2.8	ระบบปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง	10
2.9	กระบวนการสเปคโตรริงเชิงฟิสิกส์	11
2.10	อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ	12
2.11	การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ที่ระนาบของผลึกและให้ผลต่างทางเดินแสงเท่ากับ $2d \sin \theta$	15
2.12	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วัสดุที่มีสัดส่วนของวาเนเดียมกับออกไซด์ต่างกัน	17
2.13	สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	18
2.14	อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน เมื่อได้รับพลังงานในการกระตุ้นที่เพียงพอ	18
2.15	Michelson Interferometer	20
2.16	หลักการทํางานของ FTIR spectroscopy	21
2.17	กระบวนการกระเจิงแสงในแบบ Rayleigh scattering และแบบ Raman scattering	22
2.18	ไดอะแกรมการทํางานของ Raman spectrometer	22
2.19	กระบวนการสั่นภายในโมเลกุลพื้นฐานที่เกิดขึ้นกับปรากฏการณ์รามาน	23
2.20	เปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR และ Raman ของพอลิสไตรีน	23
3.1	ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสเปคโตรริงติดตั้งอยู่ที่ Surface Physics and Plasma Applications Lab ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.	27
3.2	ปั๊มโรตารี Edward RV12	27
3.2	ปั๊มไอฟุ้งกระจาย Diffstak 160/700 ของบริษัท Edward	28
3.3	หัววัดความดันชนิดพิรานี	29
3.3	หัววัดความดันชนิดเพนนิ่ง	29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.3	ตัวแสดงผล Active gauge controller ของบริษัทเอตวาร์ด	29
3.4	Magnetron Head ติดตั้งอยู่ภายในแชมเบอร์สุญญากาศ	29
3.5	ตัวควบคุมและแสดงผลของ Mass flow รุ่น ROD - 4 ของบริษัท ADVANCED ENERGY	30
3.5	Mass flow controller ของบริษัท ADVANCED ENERGY	30
3.6	เครื่องแหล่งจ่ายกำลังคลื่นความถี่วิทยุของบริษัท ENI รุ่น OEM – 650A XL	31
3.7	เป้าสารเคลือบวานาเดียม Kurt J. Lesker ความบริสุทธิ์ 99.5%	31
3.7	แผ่นกระจกสไลด์ MARIENFELD	31
3.8	แชมเบอร์สุญญากาศที่ติดอลูมิเนียมพอยล์	33
3.9	อุปกรณ์ที่ห่อพอยล์อลูมิเนียมและพร้อมติดตั้งในระบบสุญญากาศ	34
3.10	การจัดวางอุปกรณ์ต่าง ๆ ภายในแชมเบอร์สุญญากาศ	34
3.11	ระบบการแอนนีสลายใต้สภาวะความเป็นบรรยากาศ ด้วยเตาอบความร้อนสูงที่มีการควบคุมด้วยระบบควบคุมอุณหภูมิแบบพีไอดี	36
3.12	ระบบการแอนนีสลายใต้ความเป็นสุญญากาศ	37
3.13	Rigaku SmartLab X-Ray Diffraction	38
3.14	NT-MDT INTEGRA Micro-Raman spectra	38
3.15	UV-Vis Transmission Spectroscopy Setup	39
4.1	ฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10% เมื่อไม่ผ่านการแอนนีส (As-deposited film)	41
4.1	ฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10% เมื่อผ่านการแอนนีสภายใต้สภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที	41
4.2	ผลของการแอนนีสที่มีต่อสเปกตรัมการส่องผ่านของแสงย่านตามองเห็นของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%	42
4.3	ผลของการแอนนีสที่มีต่อสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%	43
4.4	ผลของการแอนนีสที่มีต่อ Raman spectra ของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%	45
4.5	ผลของการแอนนีสที่มีต่อ FTIR spectra ของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%	46
4.6	ฟิล์มบางที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 10% ที่มีการให้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์	47
4.6	ฟิล์มบางที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 10% ที่มีการให้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์	47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.6	ฟิล์มบางที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 10% ที่มีการให้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์	47
4.7	สเปกตรัมการส่องผ่านของแสงย่านตามองเห็นของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์	48
4.8	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบนแผ่นฐานรองแก้วไฟเร็กซ์ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ โดยอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10%	49
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่าง Raman shift กับ Intensity	51
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่าง Wavenumbers กับ Transmittance	52
4.11	ฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด เท่ากับ 10%	53
4.11	ฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด เท่ากับ 15%	53
4.11	ฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด เท่ากับ 30%	53
4.11	ฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด เท่ากับ 40%	53
4.12	ผลของเปอร์เซ็นต์ออกซิเจนที่มีต่อสเปกตรัมการส่องผ่านแสง	54
4.13	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบนฐานรองแก้วไฟเร็กซ์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขการใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่แตกต่างกัน	55
4.14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Crystallite Size ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่แตกต่างกัน	56
4.15	ความสัมพันธ์ระหว่าง Raman shift กับ Intensity	57
4.16	ความสัมพันธ์ระหว่าง Wavenumbers กับ Transmittance	59
4.17	ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบางที่เงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	59
4.17	ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบางที่เงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส	59

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.18	สเปกตรัมการส่องผ่านแสงย่านตามองเห็นของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกัน (อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์) แตกต่างกันตรงที่นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และนำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส	60
4.19	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางปลูกด้วยออกซิเจน 10% กำลังงานคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ เมื่ออบในบรรยากาศ 300 องศาเซลเซียส	61
4.19	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางปลูกด้วยออกซิเจน 10% กำลังงานคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ เมื่ออบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส	61
4.20	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด เป็น 10% กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส	62
4.21	ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	63
4.21	ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 6% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	63
4.21	ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 6% นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส	63
4.22	สเปกตรัมการส่องผ่านแสงย่านตามองเห็นของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกัน (ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์) แตกต่างกันที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดและการนำไปผ่านการอบ	64
4.23	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกัน (ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์) แตกต่างกันที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดและการนำไปผ่านการอบ	65
4.24	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 6% กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ อบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส	66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
VO ₂	วาเนเดียมไดออกไซด์
V	วาเนเดียม
g/mol	กรัมต่อโมล
K	องศาเคลวิน
°C	องศาเซลเซียส
KJ/mol	กิโลจูลต่อโมล
pm	พิโกเมตร
eV	อิเล็กตรอนโวลต์
MHz	เมกะเฮิรตซ์
UV	รังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือ รังสียูวี (Ultraviolet)
µm	ไมโครเมตร
O	ออกซิเจน (Oxygen)
%	เปอร์เซ็นต์ (Percent)
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute
nm	นาโนเมตร
FWHM	Full Width at Half Maximum
V ₂ O ₅	Vanadium pentoxide
cm ⁻¹	Reciprocal centimeter
W	วัตต์
H ₂ O	น้ำ
CO ₂	คาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมีความจำเป็นและมีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์เป็นลำดับมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเทคโนโลยีเป็นการประยุกต์ความรู้ทางด้านวิทยาศาสตร์มาใช้ให้เกิดเป็นกระบวนการหรือวิธีการเพื่อช่วยในการทำงานหรือแก้ปัญหาต่าง ๆ มีผลทำให้เกิด วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ แม้กระทั่งองค์ความรู้ที่ทำให้การดำรงชีวิตของมนุษย์มีความสะดวกสบายยิ่งขึ้น และจากการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับการจัดการ การสร้าง การสังเคราะห์วัสดุหรืออุปกรณ์ในระดับอะตอมที่เรียกกันว่า เทคโนโลยีนาโน (Nanotechnology) ส่งผลให้วัสดุหรืออุปกรณ์ต่าง ๆ ที่มีหน้าที่มีความซับซ้อนในการทำงานและมีคุณสมบัติที่พิเศษขึ้น ทั้งทางด้านกายภาพ เคมี และชีวภาพ ทำให้มีประโยชน์ต่อผู้ใช้และเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจได้ เทคโนโลยีนาโนถือได้ว่าเป็นเทคโนโลยีที่มีบทบาทความสำคัญต่อการดำเนินชีวิตของมนุษย์ และเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์มากขึ้นทุกขณะ จึงทำให้มีการศึกษาค้นคว้า การต่อยอดเทคโนโลยีและวิชาการที่เกี่ยวข้อง ที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาวัสดุให้มีสมบัติตามต้องการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุนาโนที่อยู่ในรูปแบบของฟิล์มบางที่เรียกกันว่า Smart Coating ซึ่งหมายถึงฟิล์มบางที่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวตรวจวัดสภาพแวดล้อม เช่น แสง หรือ บรรยากาศ โดยตัวมันเองจะมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่เปลี่ยนไป เช่น การเคลือบกระจกด้วยฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีผลทำให้กระจกนั้นสามารถทำความสะอาดได้ด้วยตัวเองหรือที่เรียกว่า Self-Cleaning หรือ การเคลือบกระจกด้วยฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ลงบนกระจกก็จะสามารถทำให้กระจกนั้นสามารถกรองรังสีอินฟราเรดได้ ซึ่งเรียกกันว่า กระจกอัจฉริยะ (Smart windows) เป็นต้น จากนวัตกรรมของกระจกอัจฉริยะซึ่งสามารถแปรสภาพได้ตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมภายนอก สดทอนหรือป้องกันความร้อนของแสงอาทิตย์ที่ส่องผ่านเข้ามาภายในอาคาร ซึ่งเป็นวิธีการลดการใช้พลังงานไฟฟ้าในอาคารได้ดีวิธีหนึ่ง จึงเป็นที่มาของการสังเคราะห์และศึกษาวิจัยสมบัติของฟิล์มบางของวาเนเดียมไดออกไซด์ (VO₂) ของโครงการพิเศษนี้

ฟิล์มบางคือชั้นของวัสดุที่มีความหนาตั้งแต่ระดับนาโนเมตรจนถึงหลายไมโครเมตร ฟิล์มบางถูกประยุกต์ใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำและอุปกรณ์เชิงทัศนศาสตร์ (optical component) การปลูกหรือการสร้างฟิล์มบางลงบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ (substrate) มีวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกัน เช่น การปลูกฟิล์มบางลงบนพื้นผิวของแก้วในอุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์เชิงทัศนศาสตร์ มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มการสะท้อนและลดการกระเจิงของแสง หรือ เพื่อป้องกันการดูดซับบนพื้นผิว เป็นต้น ในอุตสาหกรรมสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำมีการปลูกฟิล์มบางของฉนวน สารกึ่งตัวนำและตัวนำ เพื่อสร้างวงจรรวม (integrated circuit) เป็นต้น เทคนิคการปลูกฟิล์มบางแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ วิธีการทางเคมี (chemical deposition) และวิธีการทางฟิสิกส์ (physical deposition) การปลูกฟิล์มบางด้วยวิธีการสปัตเตอร์ริง เป็นหนึ่งในวิธีการทางฟิสิกส์

การสปัตเตอร์ (sputtering) ได้ถูกนำมาใช้กับระบบเคลือบฟิล์มบางกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ทั้งในระดับอุตสาหกรรมและระดับงานวิจัย เนื่องจากเป็นวิธีการปลูกฟิล์มที่มีประสิทธิภาพและยืดหยุ่นต่อการใช้งาน โดยสามารถปลูกฟิล์มบางได้บนพื้นผิวเกือบทุกชนิด โดยฟิล์มดังกล่าวเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถเป็นได้ทั้งตัวนำไฟฟ้าและฉนวนไฟฟ้า เช่น โลหะ สารกึ่งตัวนำ สารไดอิเล็กตริก รวมถึงอัลลอย และสารประกอบชนิดต่าง ๆ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดแหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้านำมาใช้ โดยฟิล์มของตัวนำไฟฟ้าสามารถปลูกได้โดยใช้แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (d.c. power supply) ในขณะที่ฟิล์มของฉนวนไฟฟ้าสามารถปลูกได้โดยใช้แหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าความถี่คลื่นวิทยุ (r.f. power supply) ระบบปลูกฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพสูงซึ่งสามารถปลูกได้ทั้งฟิล์มของตัวนำไฟฟ้าและฟิล์มของฉนวนไฟฟ้า ได้แก่ ระบบอาร์เอฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง

สำหรับโครงการพิเศษจึงนี้เป็นการดำเนินงานเพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางเทอร์โมโครมิกของวาเนเดียมไดออกไซด์ (Thermochromic VO₂ Thin Films) เมื่อฟิล์มดังกล่าวเคลือบลงบนกระจกจะมีผลทำให้กระจกเกิดการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิ มีสมบัติป้องกันความร้อนหรือสะท้อนรังสีอินฟราเรด จึงทำให้เมื่อเคลือบฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ลงบนกระจกที่ติดตั้งตามอาคารบ้านเรือนจะส่งผลให้อุณหภูมิภายในห้องน้อยลง จึงทำให้อัตราการใช้พลังงานของเครื่องปรับอากาศภายในห้องลดลงด้วย ในโครงการพิเศษนี้ฟิล์มบางดังกล่าวจะถูกสังเคราะห์ขึ้นจากระบบปลูกฟิล์มบางด้วยเทคนิค RF Magnetron Sputtering

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อเตรียมฟิล์มบางของวาเนเดียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง
2. เพื่อวัดและวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เพื่อทำการศึกษาลักษณะในการสังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง
2. เพื่อทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์
3. เพื่อทำการวัดและวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD), สเปกโทรสโกปีของการส่องผ่านแสงในย่านยูวีและตามองแสง (UV-Visible Transmission Spectroscopy), เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR Spectroscopy) และเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ศึกษาทฤษฎีและหลักการเบื้องต้นของการสังเคราะห์ฟิล์มบางด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง
2. ศึกษาทฤษฎีและหลักการเบื้องต้นรวมทั้งวิธีการวิเคราะห์ข้อมูลเชิงลึกของเทคนิคต่าง ๆ ที่นำมาใช้ในการวัดสมบัติของฟิล์มบาง
3. สังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคแอคทีฟอาร์เอฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง โดยทำการศึกษาผลของกำลังคลื่นวิทยุ อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด และ ผลของการแอนนิลที่มีต่อสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงแสงของฟิล์มบางเตรียมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ประเมินความเป็นผลึกและพันธะทางเคมีของฟิล์มบางด้วยเทคนิค XRD, Raman spectroscopy, FTIR และ UV-Vis-NIR Transmission Spectroscopy
5. สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความรู้และความเข้าใจในเทคนิคการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง
2. สามารถปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงได้
3. จากผลงานของโครงการพิเศษนี้ถือได้ว่าเป็นส่วนหนึ่งที่จะนำไปสู่การลดการใช้พลังงานและยังเป็นการนำพาประเทศไปสู่สังคมคาร์บอนต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

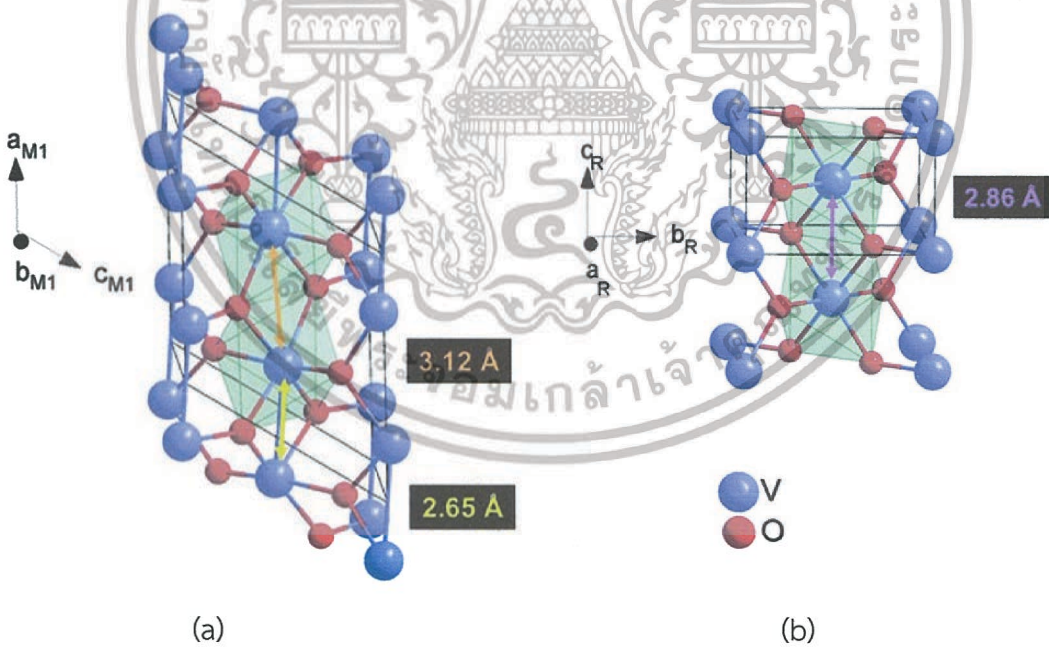


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

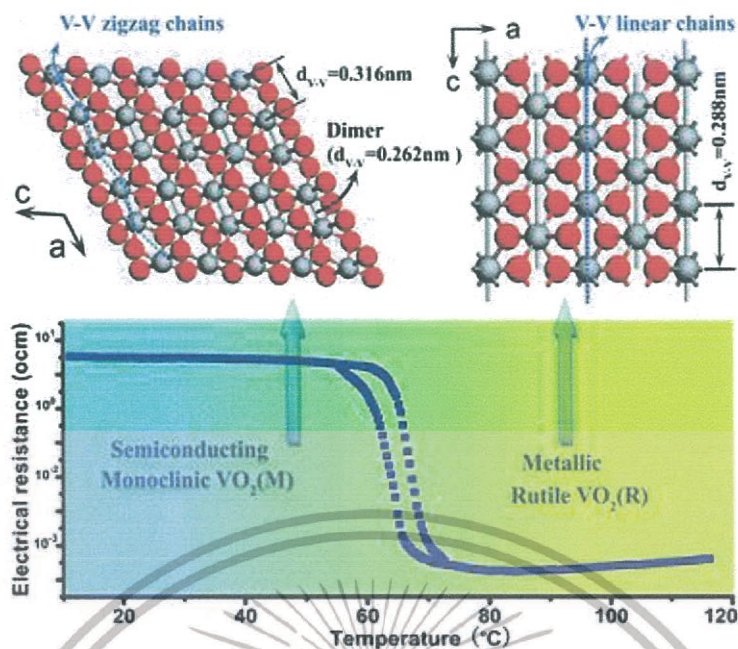
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์

วาเนเดียมและออกซิเจนสามารถเกิดพันธะทางเคมี มีการจัดเรียงตัวของอะตอมและสัดส่วนระหว่างอะตอมของวาเนเดียมกับออกซิเจน (Stoichiometry) หลายรูปแบบและหลายสัดส่วนด้วยกัน จึงทำให้มีลักษณะโครงสร้างทางผลึกที่แตกต่างกันออกไป โดยโครงสร้างที่สามารถเกิดขึ้นระหว่างวาเนเดียมและออกซิเจน เช่น V_2O_3 และ V_2O_5 โดย V_2O_5 จะมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic มีการนำไปประยุกต์กับงานทางด้าน Thermoelectric และ photoconductivity [27,20] ในขณะที่ VO_2 สามารถมีโครงสร้างทางผลึกเป็นได้ทั้งแบบ Monoclinic และ Rutile ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของสภาพแวดล้อม โดยเมื่ออุณหภูมิสูงเฟสของ VO_2 จะเปลี่ยนจาก Monoclinic phase เป็น Rutile phase ดังรูปที่ 2.1 และ 2.2 ซึ่งมีสมบัติการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิห้อง และสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็น Rutile ได้ สมบัติการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกับโลหะเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงขึ้นถึงจุดวิกฤตค่าหนึ่งซึ่งมีค่าเพียง $68^\circ C$ [22] ดังรูปที่ 2.2 ซึ่ง VO_2 ที่มีโครงสร้างแบบ Rutile นี้สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดได้ดี จึงมีการนำ VO_2 ไปประยุกต์ใช้เป็น Smart Windows [15, 18, 11] ซึ่งจะทำให้สามารถลดการใช้พลังงานของเครื่องปรับอากาศภายในห้องได้



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางผลึกของ VO_2 โดยที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างผลึกเป็น Monoclinic Phase และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็น Rutile Phase (a) Low-temperature Monoclinic Phase (M1 Phase) (b) High-temperature Rutile Phase (R phase) [26]



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนโครงสร้างของ VO_2 เมื่ออุณหภูมิเกิดการเปลี่ยนแปลง [13]

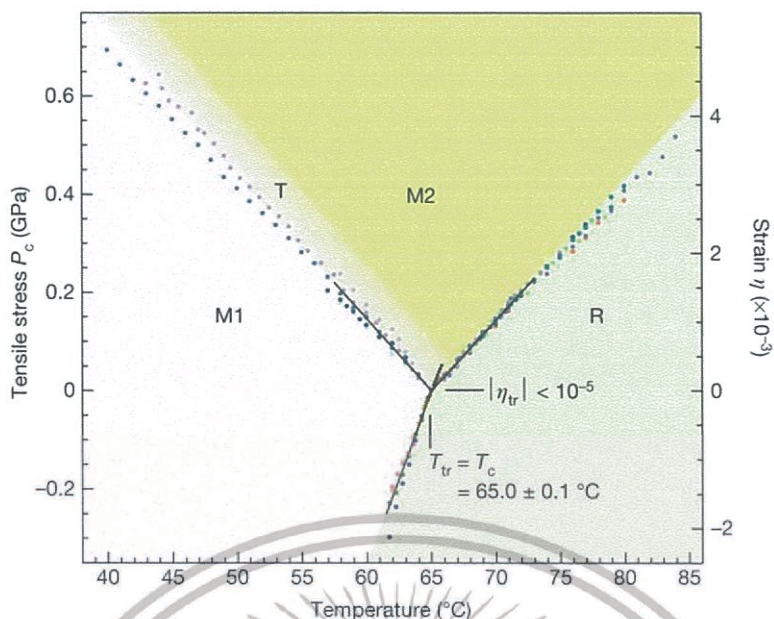
ในปี 1985 นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Granqvist [16] ได้นำเสนอว่า วาเนเดียมไดออกไซด์เป็นวัสดุหนึ่งที่มีสมบัติที่เรียกว่าเทอร์โมโครมิก คือสามารถเปลี่ยนแปลงสีตามอุณหภูมิของสภาพแวดล้อมได้ ซึ่งในเวลาต่อมาได้มีการนำมาประยุกต์กับงานทางด้าน การลดการใช้พลังงานโดยเฉพาะอย่างยิ่ง Smart Windows โดยเมื่ออุณหภูมิของสภาพแวดล้อมสูงขึ้นถึง 68°C จะส่งผลทำให้เกิดการจัดเรียงอะตอมใหม่ เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากสภาพที่เป็นสารกึ่งตัวนำกลายเป็นโลหะ และสามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นสารกึ่งตัวนำได้เช่นเดิมเมื่ออุณหภูมิลดลง โดยสัดส่วนทางเคมี (Stoichiometry) ระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนนั้นจะมีผลต่ออุณหภูมิทรานซิชัน (T_c) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และเฟสไดอะแกรมของวาเนเดียมไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 2.3

ตารางที่ 2.1 สมบัติต่าง ๆ ของพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนไซด์ที่มีสัดส่วนที่แตกต่างกัน

Materials	Crystal Structure	T_c ($^\circ\text{C}$)	Melting Point ($^\circ\text{C}$)	Color
VO_2 (M_1)	Monoclinic	67	1967	Dark blue
V_2O_3	Monoclinic	-105	1970	Black
V_5O_9 (R)	Tetragonal	-138		
V_6O_{13}	Monoclinic	-123	700	
VO		-147		Gray
V_3O_7	Monoclinic			
V_2O_5	Orthorhombic	375	685	Yellow

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 เฟสไดอะแกรมของวานาเดียมออกไซด์

2.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยการสปัตเตอร์ [4]

การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานหรือวัสดุรองรับให้มีสมบัติตามต้องการ เช่น ให้มีความทนทานถาวรหรือสวยงามขึ้น ตลอดจนรวมถึงการใช้ประโยชน์ด้านอื่น วิธีการเคลือบฟิล์มบางที่มีประสิทธิภาพวิธีหนึ่งคือการเคลือบภายใต้ความเป็นสุญญากาศ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งจากกระบวนการทางเคมี (chemical vapor deposition, CVD) หรือกระบวนการทางฟิสิกส์ (physical vapor deposition, PVD) การเคลือบฟิล์มภายใต้ความเป็นสุญญากาศด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ วิธีการระเหยสาร (evaporation) ทำได้โดยการให้ความร้อนกับสารที่ต้องการเคลือบจนกลายเป็นไอพุ่งเข้าจับชิ้นงานในลักษณะของฟิล์มบาง และวิธีการสปัตเตอร์ (sputtering) ทำได้โดยการใช้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนสารที่ต้องการเคลือบให้หลุดออกจากพื้นผิวของเป้า (target) เข้าจับชิ้นงานจนเกิดเป็นชั้นของฟิล์มบาง จากการศึกษาพบว่า การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการสปัตเตอร์ให้ผลการเคลือบที่ดีกว่าการระเหยสาร โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบด้วยแมกนีตรอนสปัตเตอร์ที่มีการติดตั้งแม่เหล็กไว้ที่ด้านหลังของแคโทด ซึ่งนอกจากเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของการเคลือบแล้วฟิล์มบางที่ได้ยังมีคุณภาพสูงกว่าอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามการเคลือบฟิล์มบางภายใต้ระบบสุญญากาศถือได้ว่าเป็นวิธีการที่มีต้นทุนค่อนข้างสูง เนื่องจากมีต้นทุนจากระบบสุญญากาศ

การสปัตเตอร์ (Sputtering) คือ การที่อะตอมของวัสดุถูกทำให้หลุดออกจากพื้นผิวเมื่อถูกชนด้วยไอออนหรืออนุภาคที่มีพลังงานสูง กระบวนการสปัตเตอร์จึงเกิดขึ้นภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศโดยการป้อนก๊าซเฉื่อยด้วยอัตราที่พอเหมาะ ซึ่งโดยทั่วไป คือ ก๊าซอาร์กอน เมื่อมีการป้อนศักย์ไฟฟ้าที่เป็นลบแก่วัสดุที่ทำหน้าที่เป็นเป้า (target) เมื่อเทียบกับวัสดุฐานรองรับ (substrate) ก๊าซอาร์กอนจะแตกตัวเป็นพลาสมาไอออนบวก ในพลาสมาจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าเข้าชนเป้า อะตอมที่พื้นผิวของเป่ารวมทั้งอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะหลุดออก อะตอมของเป่าจะตกลงบนพื้นผิวของฐานรองรับเกิดเป็นฟิล์มบาง ในขณะที่อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะมีส่วนช่วยให้สภาวะพลาสมาสามารถดำรงอยู่ได้อย่างมีเสถียรภาพ โดยถ้ามีการป้อนก๊าซนอกเหนือจากก๊าซเฉื่อย โดยทั่วไปเป็นก๊าซ

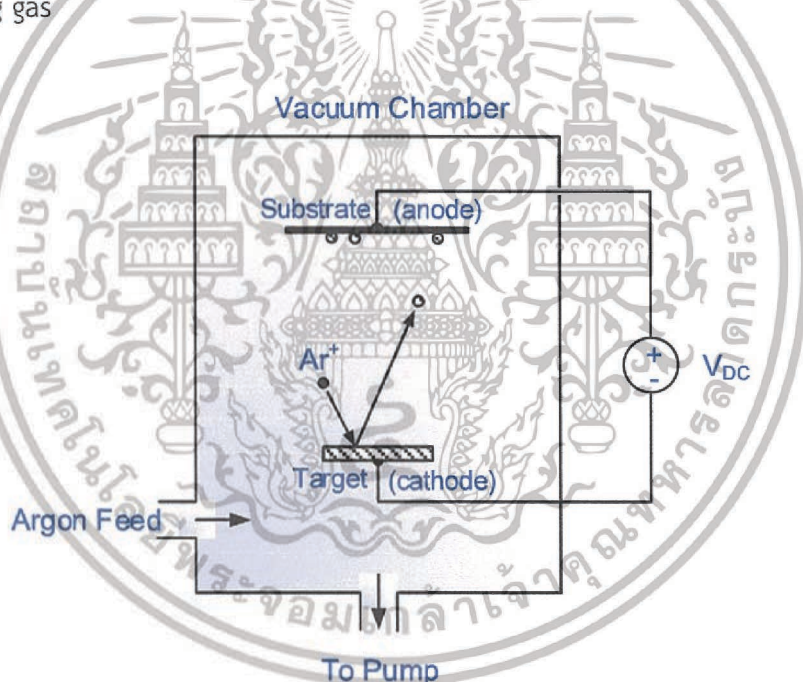
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ การใช้งานเพื่อการค้าโดยไม่ได้รับอนุญาตจะถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิเจนหรือไนโตรเจน เมื่อป้อนก๊าซดังกล่าวเข้าไปอะตอมของก๊าซนี้จะทำปฏิกิริยาทางเคมีกับอะตอมของสารเป้าที่หลุดออกมาเกิดเป็นฟิล์มของสารประกอบบนฐานรองรับ ซึ่งวิธีสร้างหรือเตรียมฟิล์มบางในลักษณะนี้เรียกว่า Reactive sputtering ดังนั้นในการเตรียมฟิล์มบางอลูมิเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีนี้แคโทดที่ฟออาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์จึงจำเป็นต้องใช้อลูมิเนียมเป็นเป้า (Aluminum target) และป้อนก๊าซอาร์กอนร่วมกับก๊าซไนโตรเจน สำหรับระบบสปัตเตอร์มีอยู่ด้วยหลายแบบ มีโครงสร้างที่ดัดแปลงให้แตกต่างกันในหลายลักษณะขึ้นอยู่กับการใช้งาน ระบบสปัตเตอร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน แบ่งตามโครงสร้างหลัก ๆ ได้ 3 ชนิด คือ DC sputtering, RF sputtering และ Magnetron sputtering ซึ่งแต่ละแบบมีรายละเอียดดังนี้

2.2.1 DC Sputtering

ระบบปลูกฟิล์มบางแบบ DC sputtering ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ววางขนานกัน ได้แก่ target (cathode) และ substrate (anode) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ไฟฟ้ากระแสตรงแรงดันไฟฟ้าสูงมากกว่า 1 kV จะถูกป้อนระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองซึ่งวางอยู่ห่างกันประมาณ 2-3 cm ในห้องสุญญากาศ (vacuum chamber) โดยทั่วไปก๊าซอาร์กอนที่ความดัน 0.1 - 1 mbar จะถูกใช้เป็น sputtering gas



รูปที่ 2.4 DC Sputtering

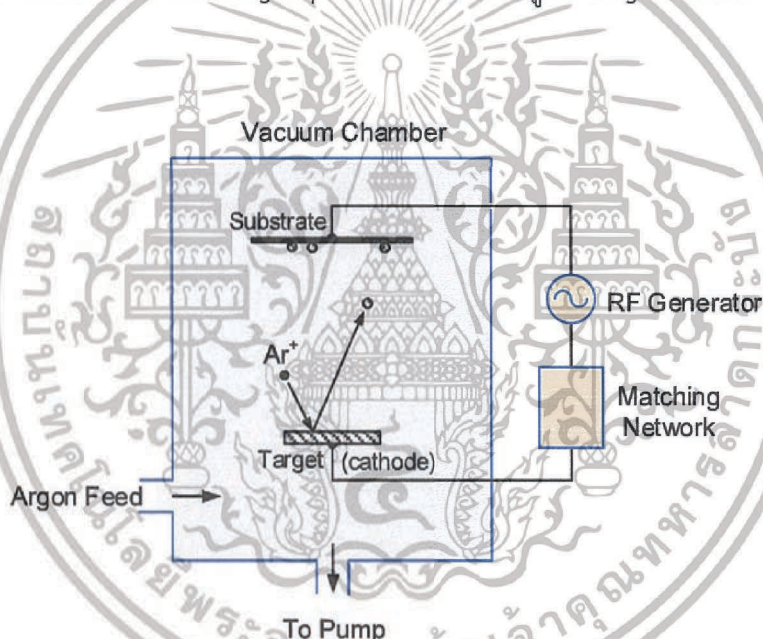
พลาสมาจะเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทุติยภูมิที่หลุดออกจากผิวของ cathode ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้ากระแสตรงเข้าชนกับอะตอมของก๊าซอาร์กอน ทำให้ก๊าซอาร์กอนแตกตัวเป็นพลาสมาด้วยกระบวนการ impact ionization ความหนาแน่นของกระแสไอออนที่ขั้ว cathode จะมีค่าประมาณ 1 mA/cm^2 ระบบนี้ไม่สามารถใช้กับ target ที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ เนื่องจากไฟฟ้ากระแสตรงไม่สามารถเดินทางผ่านฉนวนไฟฟ้าได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

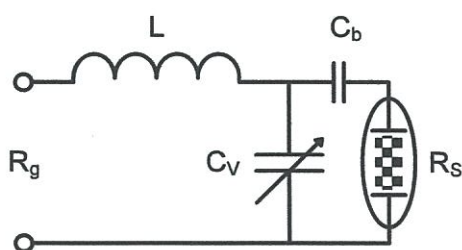
2.2.2 RF Sputtering

ระบบปลูกฟิล์มบางแบบ RF sputtering มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.5 ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ววางขนานกัน ได้แก่ target (cathode) และ substrate เช่นเดียวกับแบบ DC sputtering แต่ใช้แหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าเป็นความถี่คลื่นวิทยุกำลังสูง (แอมพลิจูดในช่วงระหว่าง 0.5 – 1 kV, ความถี่มากกว่า 0.1 MHz) ปกตินิยมใช้ความถี่ 13.56 MHz การใช้สนามไฟฟ้าความถี่สูงทำให้เพิ่มโอกาสในการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิกับอะตอมของก๊าซเพื่อแตกตัวเป็นพลาสมาให้สูงขึ้น ดังนั้นระบบปลูกฟิล์มบางแบบ RF sputtering จึงสามารถทำงานได้ที่ความดันต่ำกว่ากรณีของ DC sputtering มาก กล่าวคือสามารถทำงานได้ที่ความดันระดับ 10^{-3} mbar

การส่งคลื่นวิทยุความถี่สูงเข้าสู่ระบบ RF sputtering จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ปรับอิมพีแดนซ์ (impedance-matching network) เนื่องจากโดยทั่วไป rf power supply จะมีค่าอิมพีแดนซ์ 50Ω ในขณะที่พลาสมาจะมีอิมพีแดนซ์ระหว่าง $1 - 10 \text{ k}\Omega$ ระบบปรับอิมพีแดนซ์โดยทั่วไปจะประกอบด้วยวงจร LC ที่มีตัวเหนี่ยวนำค่าคงที่ 1 ตัว ตัวเก็บประจุปรับค่าได้ 1 ตัว และตัวเก็บประจุค่าคงที่ที่เรียกว่า blocking capacitor 1 ตัว ต่ออยู่กับ target ดังแสดงในวงจรดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 RF Sputtering



R_g : impedance of rf-generator, C_v : variable capacitor
 R_s : impedance of rf-discharge, C_b : blocking capacitor

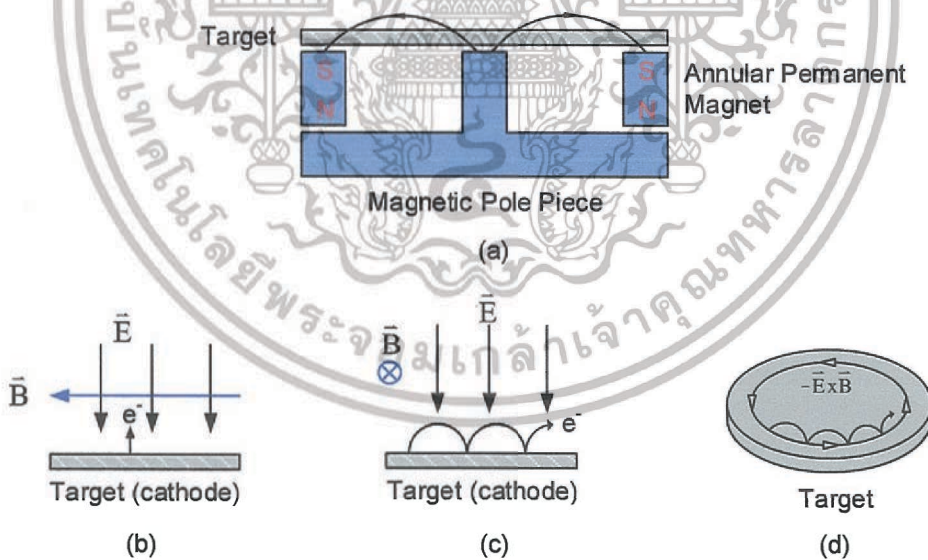
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 2.6 Impedance matching network ที่ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญญาณความถี่คลื่นวิทยุจะต่อผ่านระบบปรับอิมพีแดนซ์เข้าสู่ target ซึ่งโดยทั่วไปจะมีพื้นที่ขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับ substrate และผนังห้องสุญญากาศที่ต่อเป็นกราวด์ ความไม่เท่ากันของพื้นที่ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองจะเหนี่ยวนำให้เกิดศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงที่เป็นลบ (negative dc bias) ขึ้นที่ target ด้วยขนาดเท่ากับแอมพลิจูดของโวลเตจของ rf power supply ศักย์ไฟฟ้านี้เป็นส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดกระบวนการสปัตเตอร์ขึ้นที่ target ถึงแม้ target จะเป็นฉนวนไฟฟ้าก็ตาม

2.2.3 Magnetron Sputtering

ระบบปลูกฟิล์มบางแบบ Magnetron sputtering ได้รับการพัฒนาขึ้นตั้งแต่ปี 1970 เป็นระบบที่มีอัตราการปลูกฟิล์มสูงในสภาวะสุญญากาศความดันต่ำ จึงทำให้สามารถลดปัญหาการปนเปื้อนลงไปได้มาก ระบบ Magnetron sputtering จะมีการใช้สนามแม่เหล็กร่วมกับสนามไฟฟ้า ทั้งแบบกระแสตรง (dc) หรือสนามไฟฟ้าความถี่คลื่นวิทยุ (rf) ทำให้ก๊าซแตกตัวเป็นพลาสมาได้ง่ายขึ้น โครงสร้างของระบบปลูกฟิล์มบางแบบ Magnetron sputtering มีหลายรูปแบบ แต่ที่นิยมใช้และผลิตในเชิงการค้ามีโครงสร้าง ดังรูปที่ 2.7

โครงสร้างดังรูปประกอบด้วยสนามไฟฟ้าในทิศทางตั้งฉากกับ target ร่วมกับสนามแม่เหล็กในทิศทางตั้งฉากกับสนามไฟฟ้าและขนานกับพื้นผิวของ target อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกกักกัน (trapping) โดยสนามแม่เหล็กทำให้เคลื่อนที่อยู่เหนือพื้นผิวของ target ขึ้นไปเล็กน้อย ผลของการกักกันอิเล็กตรอนเหล่านี้จะทำให้เกิดพลาสมาที่มีความหนาแน่นสูงบริเวณพื้นผิวของ target ดังนั้น การใช้สนามแม่เหล็กร่วมกับระบบปลูกฟิล์มบางแบบ DC sputtering และ RF sputtering จะช่วยให้ระบบทั้งสองมีประสิทธิภาพสูงขึ้น



รูปที่ 2.7 Magnetron Sputtering (a) โครงสร้างของ Magnetron Sputtering แบบ DC หรือ RF (b) - (d) ทิศของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน

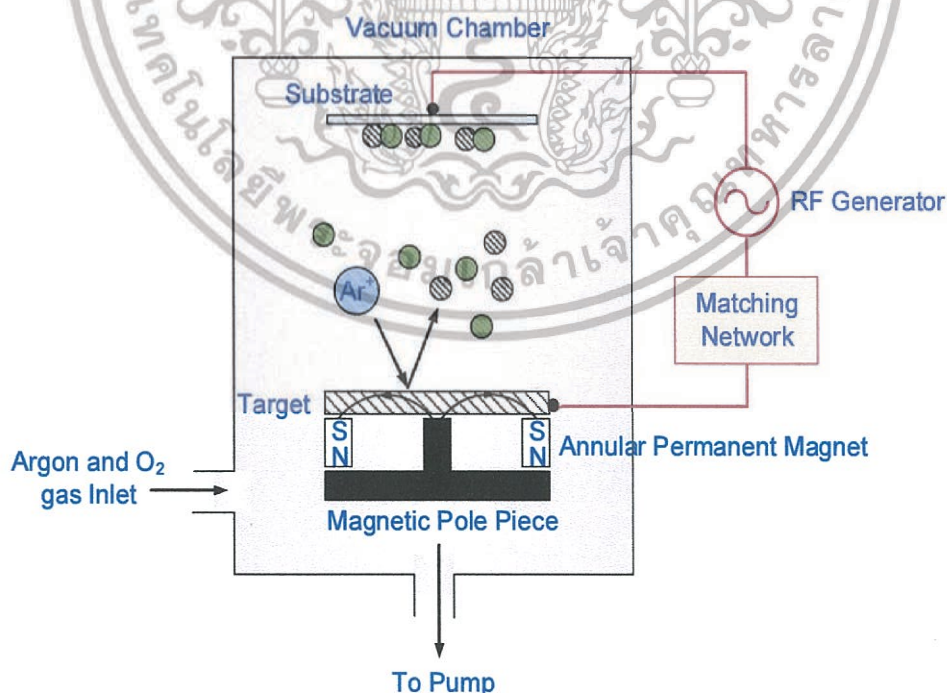
ผลของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกันจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในทิศทางร่วมกับการเคลื่อนที่แบบ cycloid (cycloidal motion) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 (c) และ (d) ขนาดของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กจะมีส่วนสำคัญต่อการกักกันอิเล็กตรอนไว้เหนือ target เช่นในระบบ DC magnetron sputtering ป้อนศักย์ไฟฟ้า 600 V แก่ target ร่วมกับสนามแม่เหล็ก

เอกลิขสิทธิ์โดย... ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาด 165 G จะทำให้อิเล็กตรอนถูกกักกันอยู่เหนือพื้นผิว target ภายในระยะ 0.5 cm เป็นต้น ในทางปฏิบัติจะใช้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มอยู่ระหว่าง 200 – 500 G ร่วมกับศักย์ไฟฟ้า 300 – 700 V ต่ำกว่าเมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กประมาณ 10 เท่า ที่ความดัน $5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$ mtorr ซึ่งจะทำให้เกิดกระแสไอออนที่ target ระหว่าง 4 – 60 mA/cm² โดยทั่วไป RF magnetron sputtering จะมีประสิทธิภาพต่ำกว่า DC magnetron sputtering ประมาณครึ่งหนึ่ง แต่อย่างไรก็ตาม RF magnetron sputtering มีความจำเป็นในการสปีดเตอร์วัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้า โดยระบบ RF Magnetron sputtering ที่พัฒนาขึ้นที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สำหรับระบบ RF magnetron sputtering มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.8 ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ววางขนานกัน ได้แก่ target (cathode) และ substrate โดย substrate ถูกวางอยู่สนามแม่เหล็กที่ลักษณะดังรูป แหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าคลื่นความถี่วิทยุ 13.56 MHz กำลังสูง (แอมพลิจูดในช่วงระหว่าง 0.5 – 1 kV) การใช้สนามไฟฟ้าความถี่สูงเสริมด้วยสนามแม่เหล็กทำให้เพิ่มโอกาสในการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนทุติยภูมิกับอะตอมของก๊าซเพื่อแตกตัวเป็นพลาสมาที่มีความหนาแน่นสูงขึ้น

การปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงทำได้โดยการใช้ก๊าซ 2 ชนิดด้วยกัน คือ ก๊าซอาร์กอนและก๊าซออกซิเจน ก๊าซอาร์กอนจะทำหน้าที่ในการสปีดเตอร์เอาอะตอมของเป้า ซึ่งในที่นี้เป้าที่ใช้ คือ แผ่นโลหะวาเนเดียม หลุดออกและเกิดการรวมตัวกับอะตอมของออกซิเจนที่มีอยู่ในพลาสมาแล้วตกลงสู่ฐานรองรับฟอรัมตัวกลายเป็นฟิล์มบาง ในสภาวะพลาสมาจะส่งเสริมทำให้อนุภาคหรือ gas phase species ที่อยู่ในพลาสมามีความไวต่อการเกิดพันธะทางเคมีต่อกัน ดังนั้นสมบัติของพลาสมาจึงมีผลโดยตรงต่อสมบัติของฟิล์มบาง

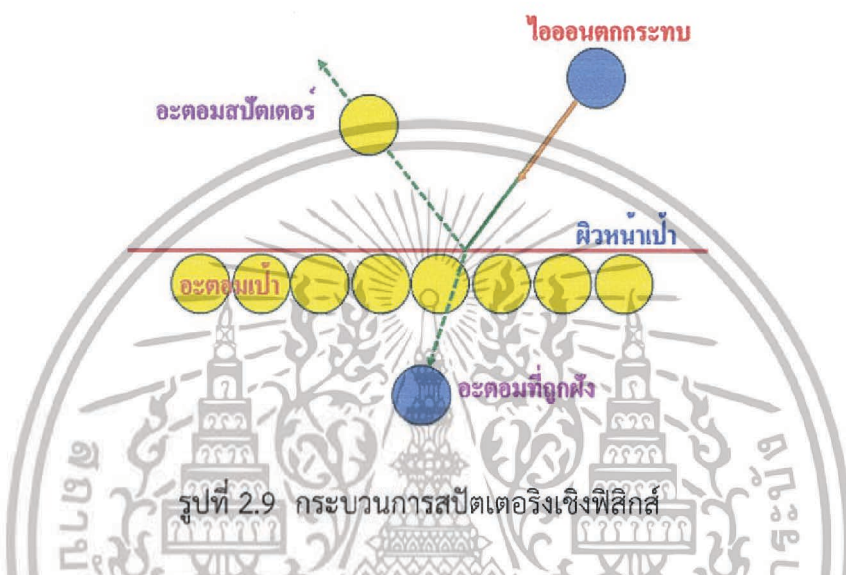


รูปที่ 2.8 ระบบปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 กระบวนการเกิดการสปัตเตอร์

การสปัตเตอร์ (sputter) เป็นกระบวนการทางฟิสิกส์อย่างหนึ่งที่เกิดขึ้นเมื่อผิวหน้าของวัสดุใด ๆ ถูกชนหรือถูกกระแทกด้วยอนุภาคพลังงานสูง เช่น ไอออนที่มีความเร่งชนอนุภาคของวัสดุที่อยู่ผิวหน้าของวัสดุนั้น ๆ หรืออะตอมที่ผิวของแข็งจะถูกกระเจิงออกมาเนื่องจากการชนระหว่างอะตอม กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นจากการถ่ายเทโมเมนตัมของอนุภาคพลังงานสูงที่วิ่งเข้าชนกับอนุภาคของวัสดุที่ถูกชนดังรูปที่ 2.9 องค์ประกอบของการสปัตเตอร์ ได้แก่ เป้าสารเคลือบ และอนุภาคไอออนพลังงานสูง

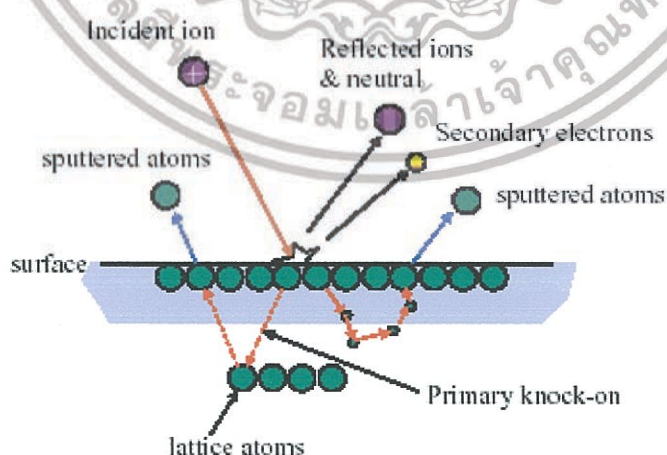


ในกระบวนการสปัตเตอร์เป้าสารเคลือบทำหน้าที่เป็นเป้าให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนจนมีการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบลงเคลือบบนแผ่นรองรับโดยอนุภาคพลังงานสูง ซึ่งจะวิ่งเข้าชนเป้าสารเคลือบแล้วทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมาปกต้อนุภาคพลังงานสูงนี้อาจเป็นกลางทางไฟฟ้า เช่น นิวตรอน หรืออะตอมของธาตุต่าง ๆ แต่การทำให้อนุภาคที่เป็นกลางมีพลังงานสูงเกิน 10 eV เพื่อใช้ในกระบวนการสปัตเตอร์ทำได้ค่อนข้างยากวิธีการหนึ่งที่ยอมรับ คือ การเร่งอนุภาคประจุภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งสามารถควบคุมระดับพลังงานไอออนได้ตามต้องการ อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งที่เกิดได้ง่ายและสามารถเร่งให้มีพลังงานสูงภายใต้สนามไฟฟ้าได้ แต่อิเล็กตรอนมีมวลน้อยกว่าอะตอมของสารเคลือบมากทำให้การถ่ายเทพลังงานและโมเมนตัมต่ออะตอมสารเคลือบเป็นไปอย่างไม่มีประสิทธิภาพ และไม่สามารถทำให้กระบวนการสปัตเตอร์เกิดขึ้นได้ ตามทฤษฎีทางฟิสิกส์การชนระหว่าง 2 อนุภาคที่มีการส่งถ่ายพลังงานและโมเมนตัมดีที่สุดจะเกิดขึ้นเมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ดังนั้นเราจึงเลือกการเร่งไอออนของก๊าซในสนามไฟฟ้าเป็นอนุภาควิ่งชนเป้าสารเคลือบ ซึ่งให้อัตราการปลดปล่อยเป้าสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการ อนุภาคพลังงานสูงในระบบสปัตเตอร์นี้จะต้องถูกผลิตขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อให้กระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาฟิล์มบางตามต้องการ ทั้งนี้สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ลำอนุภาคจากปืนไอออนที่มีปริมาณการผลิตไอออนในอัตราสูง หรือผลิตจากกระบวนการโกลด์ดิสชาร์จ เนื่องจากปืนไอออนมีราคาค่อนข้างสูงและให้ไอออนในพื้นที่แคบ กระบวนการสปัตเตอร์ทั่วไปในระดับอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้กระบวนการโกลด์ดิสชาร์จในการผลิตอนุภาคพลังงานสูง

2.3.1 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ

ถึงแม้ว่าการสปีดเตอร์จะมีเป้าหมายเพื่อทำให้อะตอมของเป้าสารเคลือบหลุดออกมา แต่อย่างไรก็ตามเมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งชนผิวหน้าวัสดุจะส่งผลทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ ดังรูปที่ 2.10 ได้แก่ การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง การฝังตัวของไอออน การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ และการสปีดเตอร์การชนของไอออนที่ผิวหน้าเป้า ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

- การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected ions and neutrals) ไอออนอาจสะท้อนกลับจากผิวหน้า ซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า อันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิวเป้าสารเคลือบ
- การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากเป้าสารเคลือบถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ
- การฝังตัวของไอออน (Ion implantation) ไอออนที่วิ่งชนเป้าสารเคลือบนั้นไอออนอาจฝังตัวลงในสารเคลือบ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันโดยตรงกับพลังงานไอออน ซึ่งมีค่าประมาณ 10 \AA /พลังงานไอออน 1 keV สำหรับไอออนของก๊าซอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง
- การเปลี่ยนโครงสร้างของผิวสารเคลือบ การชนของไอออนบนผิวสารเคลือบทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิวสารเคลือบใหม่ และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice defect)
- การสปีดเตอร์การชนของไอออนที่ผิวหน้าเป้าอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องอันทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากเป้าสารเคลือบ ซึ่งเรียกว่า กระบวนการสปีดเตอร์



รูปที่ 2.10 อันตรกิริยาระหว่างไอออนและผิวเป้าสารเคลือบ [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 การกำเนิดพลาสมา (Plasma Generation)

พลาสมาหรือไอออนอสเฟียร์ถูกใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการทำฟิล์มบางต่าง ๆ เช่น ระบบสปัตเตอร์พลาสมาเอตซิงไอออนอิมเพลนเตชัน เป็นต้น กระบวนการทั้งหมดวางอยู่บนพื้นฐานในการสร้างพลาสมาและสมบัติของพลาสมา จึงทำให้สมบัติของฟิล์มบางนั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติของพลาสมา

พลาสมาเกิดขึ้นเนื่องจากอะตอมของก๊าซได้รับพลังงานจึงทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนหรือทำให้อะตอมนั้นอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น (Excited Atom) ดังนั้นภายในพลาสมาจึงประกอบด้วยอนุภาคหลัก ๆ คือ Positive Ion (A^+), Electron (e), Excited Atom (A^*) รวมทั้งอะตอมของก๊าซที่ไม่เกิดการแตกตัว (A) โดยกระบวนการหลัก ๆ ที่ทำให้ก๊าซเกิดการแตกตัวนั้นคือ electron-impact ionization ซึ่งก็คือการชนของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานกับอะตอมก๊าซ โดยอิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานจากแหล่งกำเนิดสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้กับระบบแล้วถ่ายเทให้กับอะตอมก๊าซด้วยการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (เป็นการชนที่ทำให้เกิดการถ่ายเทพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนไปสู่อะตอมของก๊าซในรูปของพลังงานศักย์เพื่อใช้สำหรับการแตกตัวเป็นไอออน) ซึ่ง electron-impact ionization เป็นกระบวนการที่สำคัญที่ทำให้สภาวะความเป็นพลาสมาคงอยู่ต่อไปได้

โอกาสหรือความน่าจะเป็นที่อะตอมของก๊าซภายในระบบจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก ๆ สองอย่างด้วยกัน คือ พลังงานของอิเล็กตรอน และความน่าจะเป็นที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เข้าชนกับอะตอมของก๊าซ ซึ่งโอกาสในการชนขึ้นอยู่กับขนาดของอะตอมก๊าซ โดยถ้าขนาดอะตอมของก๊าซมีขนาดใหญ่ก็จะมีโอกาสในการชนกับอิเล็กตรอนมากขึ้น แต่ในบางกรณี อย่างเช่น การแยกพันธะของ H_2 gas ให้กลายเป็น H-atom ด้วย electron impact dissociation นั้นโอกาสในการชนนั้นมีความซับซ้อน ทั้งนี้เกิดขึ้นเนื่องจากขนาดโมเลกุลของ H_2 นั้นมีขนาดเล็ก การเพิ่มโอกาสทำได้โดยใช้อุณหภูมิพลังงานเพียงพอกับ H-H bond และมีขนาดใหญ่กว่า electron ซึ่งอนุภาคที่เหมาะสมดังกล่าว คือ excited state ของอาร์กอน (Ar^*) ซึ่งเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า Penning effect โดยแหล่งกำเนิดของพลังงานที่จะให้กับอิเล็กตรอนหรือการกระตุ้นให้เกิดการแตกตัวของก๊าซที่สนใจมีอยู่ด้วยกัน 3 ลักษณะ คือ แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC source) คลื่นความถี่วิทยุ (Radio wave Frequency) และคลื่นไมโครเวฟ (Microwave)

1) การกระตุ้นการเกิดพลาสมาด้วยแหล่งจ่ายไฟกระแสตรง

พลาสมาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการแตกตัวของก๊าซเมื่อได้พลังงานจากแหล่งจ่ายไฟกระแสตรง (DC source) นั้นสามารถทำได้โดยการป้อนแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงให้กับขั้วไฟฟ้าสองขั้วในบริเวณที่มีอะตอมของก๊าซ อะตอมของก๊าซจะเกิดการแตกตัวได้เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าดังกล่าวจะมีพลังงานมากพอวิ่งเข้าชนกับอะตอมของก๊าซ สภาวะของพลาสมาจะคงอยู่ได้อย่างมีเสถียรภาพนั้นโดยไอออนที่เกิดขึ้นจะต้องถูกเร่งเข้าชนกับขั้วแคโทดเพื่อทำให้เกิด secondary electron แล้ว electron เหล่านี้จะถูกเร่งเข้าสู่ภายในระบบเพื่อชนกับอะตอมของก๊าซต่อไป ซึ่งในระบบ DC plasma โดยทั่วไปจะต้องป้อนแรงดันไฟฟ้าให้มีค่าสูงถึง 400 V จึงส่งทำให้ Sample Surface ซึ่งวางอยู่บนขั้วแคโทดนั้นถูก sputtered ด้วยไอออนพลังงานไปด้วย

2) การกระตุ้นการเกิดพลาสมาด้วยคลื่นวิทยุ

สำหรับพลาสมาที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยคลื่นวิทยุซึ่งเป็นวิธีที่ใช้ในโรงงานพิเศษ นั้นแหล่งกำเนิดพลาสมาชนิดนี้แตกต่างจาก DC plasma source ตรงที่แหล่งกำเนิดพลังงานเป็น Radio Frequency (RF) ซึ่ง RF source ที่ใช้กันโดยทั่วไปจะกำเนิดความถี่ 13.56 MHz และ field เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

strength 10V/cm โดยถ้ามี electron เคลื่อนที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าดังกล่าวในช่วงเวลา $T/4$ อิเล็กตรอนนั้นจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว $2.1 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, แอมพลิจูด 2.42 cm ซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนนั้นดูดกลืนพลังงานจากแหล่งกำเนิด $\sim 11.3 \text{ eV}$ เท่านั้น ซึ่งไม่เพียงพอต่อการทำให้อะตอมก๊าซอาร์กอน (IE 15.7 eV) เกิดการแตกตัวเป็นไอออนได้ โดยการแตกตัวของไอออนด้วย RF source เกิดขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนนั้นสามารถสะสมพลังงานได้เนื่องจาก RF source เป็น AC source โดยเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า ถ้าในจังหวะที่สนามไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนทิศพอดิกับการ electron ชนกับอะตอมแบบยืดหยุ่นจะทำให้อิเล็กตรอนนั้นเคลื่อนย้อนกลับในทิศทางเดิมและเป็นทิศทางสวนกับสนามไฟฟ้าเช่นเดิม จึงทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานเพิ่มขึ้นอีก และเมื่ออิเล็กตรอนมีพลังงานมากพอหรือมากกว่า ionization energy ของอะตอม ถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เข้าชนกับอะตอมและเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่นจะทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน โดยช่วงความดันที่เหมาะสมนั้นอยู่ในช่วง $10^{-3} - 1 \text{ mbar}$

ส่วนกลไกการเกิดพลาสมานั้นก็จะเกิดจากการชนของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่ง และทำให้อะตอมเกิดการแตกตัวเป็นไอออนเช่นเดียวกันกับแบบเดิม เนื่องจากอิเล็กตรอนมีความคล่องตัวในการเคลื่อนที่สูงกว่าไอออนเพราะน้ำหนักที่เบากว่าเมื่อเทียบกับไอออน จึงส่งผลให้ในหนึ่งรอบความยาวคลื่นของของสนามไฟฟ้านั้นจะเกิดการก่อตัวขึ้นของศักย์ไฟฟ้าลบขึ้นบริเวณขั้วไฟฟ้าเมื่อเทียบกับพลาสมา โดยศักย์ไฟฟ้าดังกล่าวมีค่าอยู่ในระดับหลายร้อยโวลต์ ดังนั้นขั้วไฟฟ้าทั้งสองจึงเกิดศักย์ไฟฟ้าลบขึ้นและดึงดูดไอออนในหัวเข้าชนได้ แต่ในกรณีของศักย์ไฟฟ้าที่สร้างขึ้นนี้จะมีค่าขึ้นอยู่กับฟังก์ชันเชิงซ้อนของความหนาแน่นกระแสที่ขั้วไฟฟ้า ถ้าพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าไม่เท่ากันจะได้ว่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้วจะถูกกำหนดด้วยสมการที่ (2.1)

$$\frac{V_{RF}}{V_G} = \left(\frac{A_G}{A_{RF}} \right)^4 \quad (2.1)$$

เมื่อ V_{RF} คือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าขนาดเล็ก
 V_G คือ ศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าขนาดใหญ่
 A_{RF} คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าขนาดเล็ก (เป้าสารเคลือบ)
 A_G คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าขนาดใหญ่ (ผนังแชมเบอร์)

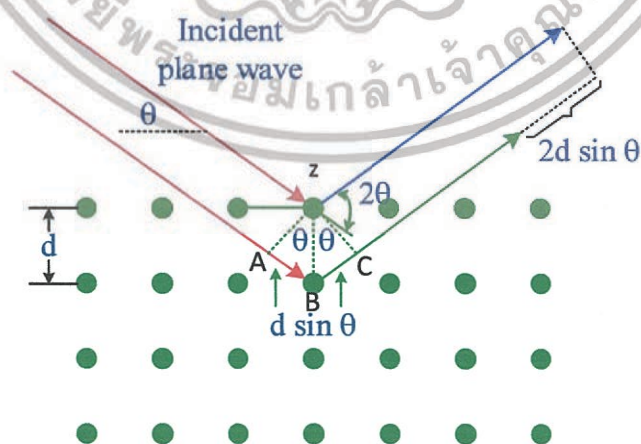
เมื่อแชมเบอร์เป็นกราวด์ A_G จะมีมากกว่าพื้นที่ผิวของเป้าสารเคลือบทำให้ศักย์ไฟฟ้ากระแสตรงที่ขั้วไฟฟ้างกล่าวมีขนาดน้อยมากเมื่อเทียบกับของเป้าสารเคลือบตามความสัมพันธ์จากสมการที่ (2.1) ด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้การดิสชาร์จด้วยคลื่นวิทยุจะมีประสิทธิภาพสูงกว่า และส่งผลให้เกิดการชนของไอออนกับเป้าสารเคลือบเพื่อทำให้เกิดกระบวนการสปัตเตอร์ได้มากขึ้นตามไปด้วย ความหนาแน่นของพลาสมาที่เกิดจากการดิสชาร์จด้วยคลื่นวิทยุจะมีค่าสูงกว่าที่ซีดิสชาร์จ แต่ก็ยังน้อยกว่าการดิสชาร์จด้วยแมกนีตรอน

2.4 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบาง

เทคนิคที่ใช้ในการประเมินคุณภาพของฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ที่ใช้ในโรงงานพิเศษนี้ ประกอบด้วย เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ สเปกโทสโคปีของรามาน สเปกโทสโคปีของรังสีอินฟราเรด และสเปกโทสโคปีของการส่งผ่านแสงย่านยูวีถึงย่านตามองเห็น โดยข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD pattern อย่างละเอียด คือ ชนิดและปริมาณของ phase ต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในฟิล์ม, lattice constant และ grain size ส่วนสเปกโทสโคปีของรามานและของรังสีอินฟราเรดจะระบุ atomic-bonding structure ของฟิล์มบาง ในขณะที่สเปกโทสโคปีของการส่งผ่านแสงย่านยูวีถึงย่านตามองเห็นใช้สำหรับการบ่งบอกเปอร์เซ็นต์ของการส่งผ่านแสง ซึ่งแต่ละเทคนิคมีหลักการดังต่อไปนี้

2.4.1 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง นิยมใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านเคมีและเคมีชีวภาพ โดยใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างของโมเลกุลต่าง ๆ ในปี ค.ศ. 1913 เซอร์ ดับบลิว เอช แบรกก์ หรือ วิลเลียม เฮนรี แบรกก์ นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้ศึกษาการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอกซ์ ซึ่งอาศัยหลักการของการแทรกสอดของคลื่นรังสีเอกซ์ โดยรังสีเอกซ์ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูงเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งในสนามไฟฟ้าให้มีพลังงานสูงแล้ววิ่งชนเป้าซึ่งทำด้วยโลหะหนัก ผลของการชนก่อให้เกิดรังสีเอกซ์ 2 ชนิด คือ รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Continuous X-Ray) กับรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-Ray) รังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) เมื่อผ่านช่องว่างระหว่างอะตอมในผลึก และเมื่อคลื่นผ่านโครงสร้างผลึกออกมาจะเกิดการแทรกสอด (Interference) ทั้งแบบเสริมและหักล้างกัน ดังรูปที่ 2.11 ซึ่ง วิลเลียม เฮนรี แบรกก์ (William Henry Bragg) นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้ตั้งกฎการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในโครงสร้างผลึกไว้ว่า รังสีเอกซ์จะแทรกสอดกันแบบเสริมมากที่สุดเมื่อมีการกระเจิงออกจากแต่ละระนาบด้วยความแตกต่างของทางเดินคลื่น (Path different) เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เรียกกฎนี้ว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law) [12]



รูปที่ 2.11 การตกกระทบและการสะท้อนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ที่ระนาบของผลึกและให้ผลต่างทางเดินแสงเท่ากับ $2d \sin \theta$

จากรูปที่ 2.11 ให้รังสีตกกระทบทั้ง 2 ลำมีเฟสตรงกันทำมุม θ กับระนาบ รังสีที่หนึ่งกระทบกับระนาบบนและสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบ ส่วนรังสีที่สองกระทบกับระนาบถัดไปและสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบที่สอง โดยรังสีที่สองจะเคลื่อนที่เป็นระยะทางเพิ่มขึ้น $AB + BC$ แทรกสอดกับคลื่นลำที่หนึ่ง ซึ่งคลื่นทั้งสองลำอาจแทรกสอดแบบเสริม แบบหักล้างหรือแบบไม่ตรงเฟสกันก็ได้ แต่ถ้าจะให้มีการแทรกสอดแบบเสริมกันระยะทางที่คลื่นเคลื่อนที่ขึ้นมาขึ้นจะต้องเท่ากับจำนวนเต็ม (n) คูณกับความยาวคลื่น ดังสมการต่อไปนี้

$$n\lambda = AB + BC \quad (2.2)$$

พิจารณาสามเหลี่ยมมุมฉาก ABz จะได้

$$AB = d \sin \theta \quad (2.3)$$

เนื่องจาก $AB = BC$ ดังนั้นสมการที่ (2.3) เปลี่ยนได้เป็น

$$n\lambda = 2AB \quad (2.4)$$

แทนค่าจากสมการที่ (2.3) ลงในสมการที่ (2.4) จะได้

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

ดังนั้นสมการ (2.5) จึงเรียกว่า กฎของแบรกก์ (Bragg's law)

เมื่อ	n	คือ ลำดับของการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3, ...
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
	d	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
	θ	คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอกซ์ ซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ

การแทรกสอดของรังสีจะเกิดขึ้นเฉพาะเมื่อรังสีเคลื่อนที่ผ่านระนาบเฉพาะเท่านั้น ระนาบใด ๆ ไม่สามารถก่อให้เกิดการเลี้ยวเบนเสมอไป ระนาบใดที่รังสีเอกซ์ตกกระทบแล้วกระเจิงออกมาอย่างสอดคล้องกับกฎของแบรกก์เรียกว่า ระนาบแบรกก์ (Bragg plane) และมุมที่รังสีสะท้อนทำกับระนาบที่ขนานกับรังสีตกกระทบเรียกว่า มุมเลี้ยวเบน (Diffraction angle) ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของมุมสะท้อน ความเข้ม (Intensity) ของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนและมุมเลี้ยวเบนต่างๆ จะถูกตรวจหาด้วย X-Ray diffract meter นำค่าทั้งสองที่บันทึกไว้ไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

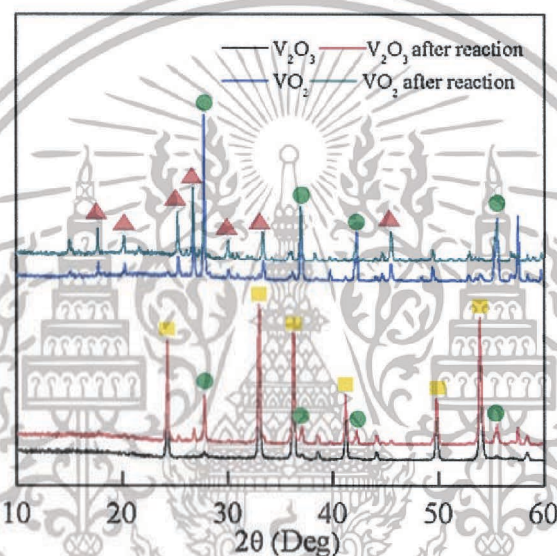
กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมเลี้ยวเบนที่ได้เรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) แสดงในรูป 2.12 ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะตัวสำหรับธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกัน จากการเลี้ยวเบนแล้วแทรกสอดกันแบบเสริม ความเข้มของรังสีเอกซ์ก็จะมีค่ามากซึ่งจะสังเกตได้จากพิกในรูปของการเลี้ยวเบน และพิกเหล่านี้จะปรากฏที่มุมเลี้ยวเบนเดิมเสมอ สำหรับธาตุหรือสารประกอบชนิดเดียวกัน นอกจากนี้ความกว้างของพิกยังมีความสัมพันธ์กับขนาดของเม็ดผลึก

คำนวณหาขนาดของผลึกของแต่ละเฟสที่เกิดขึ้น โดยใช้สมการ Scherer ดังสมการที่

2.6

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

เมื่อ	D	คือ	ขนาดของเม็ดผลึก (นาโนเมตร)
	k	คือ	ค่าคงที่ของเซอร์เรอร์ คือ 0.9
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (0.154 นาโนเมตร)
	β	คือ	Full Width at Half Maximum (เรเดียน)
	θ	คือ	มุมสะท้อน (องศา)



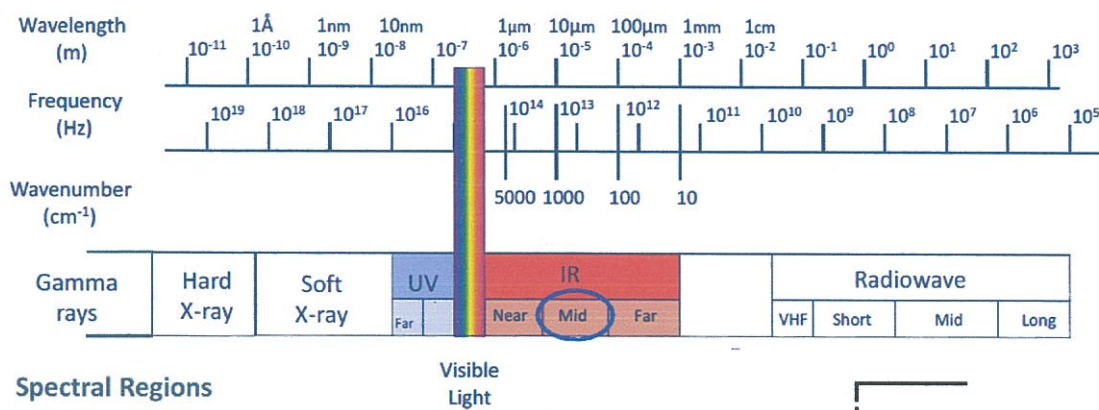
รูปที่ 2.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วัสดุที่มีสัดส่วนของวาเนเดียมกับออกไซด์ต่างกัน [12]

2.4.2 เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง

UV - Vis spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงในช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืน โดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ ความยาวคลื่นแสงมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งโดยส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ ในปัจจุบัน UV - Vis Spectrophotometer ได้รับการพัฒนาให้มีขนาดเล็กลงและมีความไวขึ้น ทำให้ได้ผลลัพธ์ที่ถูกต้องและแม่นยำมากยิ่งขึ้น รวมไปถึงการพัฒนาโปรแกรมที่ใช้ควบคู่กับเครื่องมือในการวิเคราะห์และการฟังกด้วยเทคนิคอื่นๆ ทำให้สามารถนำไปใช้งานได้กว้างขึ้น

2.4.2.1 UV - Vis Spectrum

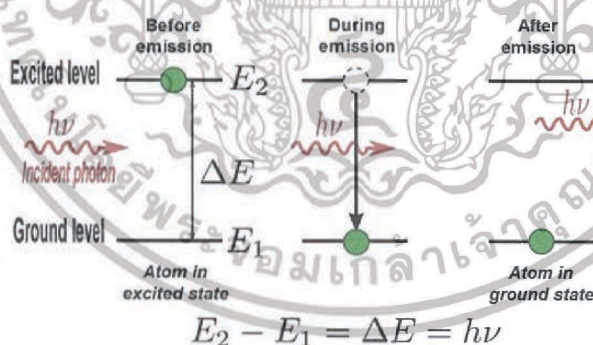
คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีแถบสเปกตรัมตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่นสั้น (รวมทั้งรังสีแกมมาและรังสีเอกซ์) ไปจนถึงช่วงความยาวคลื่นยาวดังรูปที่ 2.13 (รวมถึงรังสีไมโครเวฟและคลื่นวิทยุ) แสงขาวเป็นเพียงส่วนเล็กๆ ส่วนหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า มีความยาวคลื่น 400 - 800 นาโนเมตร เอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

2.4.2.2 UV - Vis Spectroscopy

เทคนิค UV - Vis spectroscopy ถูกนำไปใช้งานต่างๆมากมาย เครื่องมือนี้ทำงานบนหลักการพื้นฐานเดียวกัน คือ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงในช่วงแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสง แล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า ดังรูปที่ 2.14 เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสงหรือค่า Absorbance ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถระบุชนิดและปริมาณของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างได้



รูปที่ 2.14 อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน เมื่อได้รับพลังงานในการกระตุ้นที่เพียงพอ

2.4.2.3 UV - Vis Spectrophotometer

UV - Vis Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่นำเทคนิค UV - Vis Spectroscopy ไปใช้งาน เครื่องมือนี้ทำหน้าที่ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิดเครื่อง UV - Vis Spectrophotometer โดยทั่วไปจะมีส่วนประกอบหลัก ๆ ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสงเกรตติงหรือโมโนโครเมเตอร์เซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง และเครื่องตรวจวัดแหล่งกำเนิดแสงจะต้องให้แสงที่คงที่อย่างต่อเนื่อง ที่นิยมใช้คือ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลอดทั้งสแตนฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320 - 2,500 นาโนเมตร สำหรับแหล่งกำเนิดแสงในช่วงรังสียูวีจะใช้หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดดิวทีเรียม ซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160 - 375 นาโนเมตร แต่แสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดนั้นจะมีความยาวคลื่นหลายค่า ดังนั้นจึงต้องใช้โมโนโครเมเตอร์เป็นตัวกระจายแสงออก เพื่อให้แสงที่จะผ่านไปยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการ หลังจากนั้นแสงความยาวคลื่นค่าเดียวจะผ่านไปยังเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและสารเปรียบเทียบ (Cuvettes) ซึ่งมีรูปร่างต่าง ๆ กันออกไป แต่โดยส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นกล่องทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้างภายใน 1 เซนติเมตร (ซึ่งค่านี้จะเป็นค่าระยะทางเดินของแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่างตามกฎของ Beer-Lambert) เครื่อง UV - Vis Spectrophotometer บางรุ่นสามารถใช้หลอดทดลองเป็น Cuvettes ได้ สำหรับ Cuvettes ที่ทำจากแก้วหรือพลาสติกนั้นเป็นที่นิยมใช้กันทั่วไป แต่สามารถใช้ได้เฉพาะในช่วงแสงขาวเท่านั้น แสงในส่วนที่ไม่ถูกดูดกลืนจะเดินทางผ่านตัวอย่างมาถึงเครื่องตรวจวัด สำหรับเครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้ ได้แก่ PMT (Photomultiplier tube), Diode arrays และ CCDs (Charge Coupled Devices) เครื่องจะทำการบันทึกค่าความยาวคลื่นร่วมกับค่ามุมของแต่ละความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืน ผลของสเปกตรัมที่ได้จะแสดงในรูปของกราฟระหว่างค่า Absorbance และค่าความยาวคลื่น

เครื่อง UV - Vis Spectrophotometer สามารถแบ่งได้เป็น 2 ระบบ คือแบบลำแสงเดี่ยว และแบบลำแสงคู่ สำหรับเครื่องแบบลำแสงเดี่ยวเป็นเครื่องที่ใช้ลำแสงเดี่ยวจากแหล่งกำเนิดผ่านไปยังตัวอย่างเครื่องมือนี้ได้รับการออกแบบให้สามารถใช้งานได้ง่ายสะดวก และมีราคาไม่แพงมาก สำหรับเครื่องแบบลำแสงคู่ นั้นแสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำ ก่อนที่จะไปตกลงบนตัวอย่าง โดยแสงลำหนึ่งจะใช้เป็นลำแสงอ้างอิงขณะที่อีกลำจะผ่านไปยังตัวอย่าง เครื่องมือที่เป็นแบบลำแสงคู่บางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัด 2 ตัว เพื่อที่จะตรวจวัดแสงอ้างอิงและแสงที่มาจกตัวอย่างได้พร้อมกัน แต่ในบางรุ่นจะมีเครื่องตรวจวัดเพียงตัวเดียว โดยแสงทั้งสองลำจะผ่านตัว Beam Chopper ซึ่งจะทำให้หน้าที่ยกแสงลำหนึ่งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่งเครื่องตรวจวัดจึงสามารถตรวจวัดความแตกต่างของแสงทั้งสองลำได้

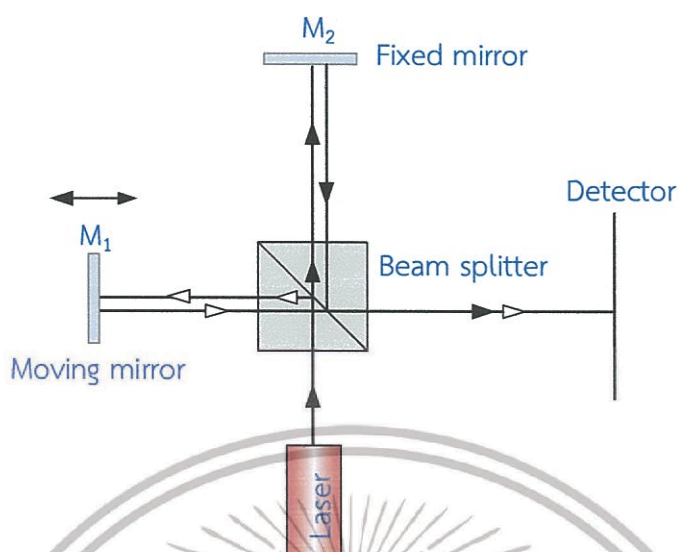
2.4.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

FTIR เป็นเทคนิคทางด้าน Infrared Spectroscopic ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด เทคนิค FTIR นี้มีใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่น ๆ โดย FTIR เป็นเทคนิค Infrared Spectroscopic ที่ใช้อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Michelson Interferometer) ในการทำหน้าที่แยกแสงที่ผ่านออกจากเซลล์บรรจุสารตัวอย่างออกเป็นความยาวคลื่นต่าง ๆ (แทนการใช้โมโนโครมาเตอร์ ในกรณีของเครื่องมืออินฟราเรดแบบดิสเพอร์ซีฟหรือแบบลำแสงคู่)

อุปกรณ์อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ ประกอบด้วย กระจกแบนราบ (Planer mirror) 2 แผ่นที่วางทำมุมตั้งฉากกัน โดยจะมี 1 แผ่นวางอยู่กับที่ (Fixed mirror) ในขณะที่กระจกอีก 1 แผ่นจะเคลื่อนที่กลับไปกลับมาด้วยความเร็วคงที่ในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบของผิวกระจกดังกล่าว (หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ เคลื่อนที่ขนานกันกระจกอีกแผ่นที่อยู่กับที่) นอกจากนั้นยังมีตัวแยกลำแสง (Beam splitter) ซึ่งวางทำมุม 45 องศา อยู่ระหว่างกระจกทั้งสองแสดงดังรูปที่ 2.15 ซึ่ง Beam splitter นี้จะทำหน้าที่แบ่งแยกลำแสงที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงให้แยกออกเป็น 2 ส่วน กล่าวคือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

50% ของลำแสง จะทะลุผ่าน Beam splitter เข้าไปสู่ Fixed mirror ในขณะที่อีก 50% ของลำแสงที่เหลือ จะหักเหไปสู่กระจกที่เคลื่อนที่



รูปที่ 2.15 Michelson Interferometer

ฟิล์มบางที่ใช้กับ Beam splitter นี้เป็นฟิล์มของโลหะบาง เช่น Fe_2O_3 , Ge เคลือบอยู่บนผิวของวัสดุรับรอง เช่น Quartz, KBr, Csl เป็นต้น (ดังแสดงในตารางที่ 2.2) นอกจากนี้จะพบว่าบริเวณด้านล่างของ Beam splitter จะมีตัวชดเชย (Compensator) ซึ่งเป็นแผ่นวัสดุที่มีความหนาเป็น 2 เท่าของแผ่น Beam splitter จะทำหน้าที่ปรับหรือชดเชยระยะความยาวเส้นทางของการเดินทางของแสง (Optical path length) ทั้ง 2 แขนให้เท่ากัน

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของวัสดุที่ใช้ทำ Window cells สำหรับเทคนิค FTIR

สารเคลือบ	วัสดุฐานรองรับ	ช่วงความยาวคลื่นที่เหมาะสม (μm)
Fe_2O_3	Quartz	0.65 – 2.5
Fe_2O_3	CaF	1.0 – 5.0
Ge	KBr	2.7 – 25.0
Ge	Csl	10.0 – 50.0

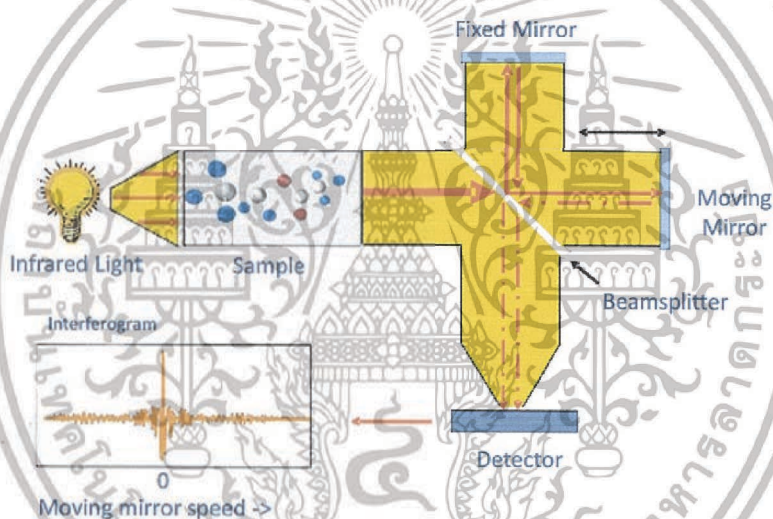
ผลจากการแยกแสงและการสะท้อนของแสงในลักษณะดังกล่าวจะทำให้รูปแบบของคลื่นแสงที่จะเข้าไปสู่ดีเทคเตอร์ถูกรบกวนให้เปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับระยะทางของกระจกที่เคลื่อนที่ Moving mirror (ระยะ X) หรือขึ้นอยู่กับเวลา เนื่องจากกระจกเดินทางด้วยความเร็วคงที่

ในกรณีที่แสงเข้ามาสู่อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์เป็นแสงที่มีความถี่เดียวหรือมีความยาวคลื่นค่าเดียว ซึ่งเรียกว่า Monochromatic light แสงที่ผ่านออกจากอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Interferometer) ซึ่งประกอบไปด้วย จุดสูงสุดของคลื่น (Maximum) เกิดจากการที่ลำแสงเดินทางสะท้อนกลับมาจากกระจกทั้ง 2 มีช่วงคลื่นตรงกัน (In phase) และจุดต่ำสุดของคลื่น (Minimum) เกิดจากการแสงที่เดินทางกลับมาจากกระจกทั้ง 2 มีช่วงคลื่นที่ไม่ตรงกัน (Out of phase) ในกรณีนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะพบว่าที่ระยะทาง X ใดๆ แสงที่ได้จะมีความถี่คงที่ แต่ในกรณีที่แสงที่เดินทางเข้าสู่อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์เป็นแสงที่มีหลายความถี่หรือหลายความยาวคลื่น (Polychromatic light หรือ Broadband light source) แสงที่เกิดจากการรวมกันเพื่อจะออกไปสู่ดีเทคเตอร์ (Interferogram) นั้นจะถูกแยกออกเป็นความถี่ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับระยะทาง X

FT-IR Spectroscopy มีหลักการทำงาน คือ เมื่อรังสีอินฟราเรดที่มีหลายความถี่จากแหล่งคลื่นรังสีอินฟราเรดผ่านเข้าไปยังอินเทอร์โพโรมิเตอร์ลำแสงจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่เป็น Beamsplitter ลำแสงครึ่งหนึ่งจะผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และกระจกที่เคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วคงที่เมื่อลำแสงสะท้อนกลับมาที่ Beamsplitter จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือการแทรกสอดแบบหักล้างของแต่ละความยาวคลื่น เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างไปยังตัววัดสัญญาณที่อ่านได้ทุกความถี่พร้อมกันกับช่วงสแกนของกระจก โดยที่อัตราการสุมวัดสัญญาณและความเร็วของกระจกที่เคลื่อนที่ได้จะถูกควบคุมให้มีความถูกต้องและคงที่ เรียกสัญญาณอ้างอิงจากตัววัดสัญญาณที่เกิดจากหลอด He - Ne Laser ว่า Internal Reference Laser สัญญาณที่ตัววัดสัญญาณอ่านได้จะอยู่ในรูปอินเทอร์โพโรแกรม ดังรูปที่ 2.16

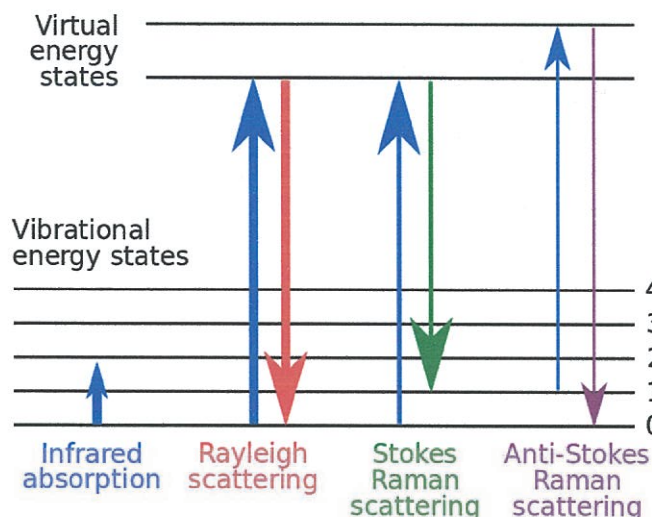


รูปที่ 2.16 หลักการทำงานของ FTIR spectroscopy

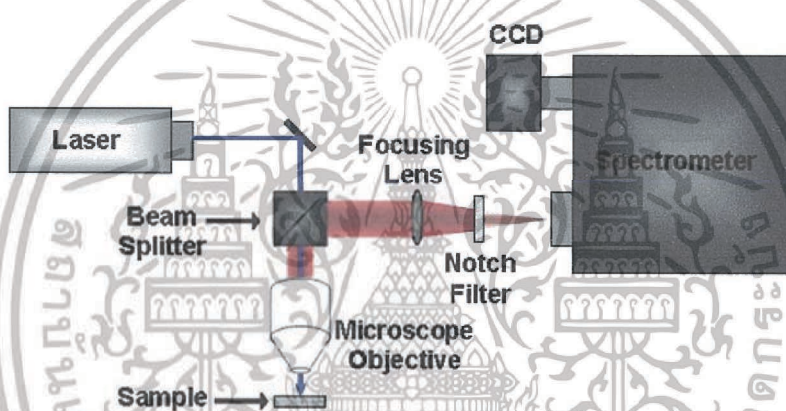
2.4.4 เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

รามานเป็นปรากฏการณ์ในการกระเจิงของแสงรูปแบบหนึ่งที่เกิดจากการที่แสงตกกระทบวัตถุและส่งผลทำให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า เมื่อโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สภาวะปกติซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าจะทำให้เกิดการกระเจิงแสงออกมา การกระเจิงแสงดังกล่าวจะมีทั้งกระบวนการกระเจิงแบบ Elastic process (พลังงานแสงคงที่) และกระบวนการกระเจิงแสงแบบ Inelastic process ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมามีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ดังรูปที่ 2.17 และมีไดอะแกรมการทำงานเป็นดังรูปที่ 2.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 กระบวนการกระเจิงแสงในแบบ Rayleigh scattering และแบบ Raman scattering



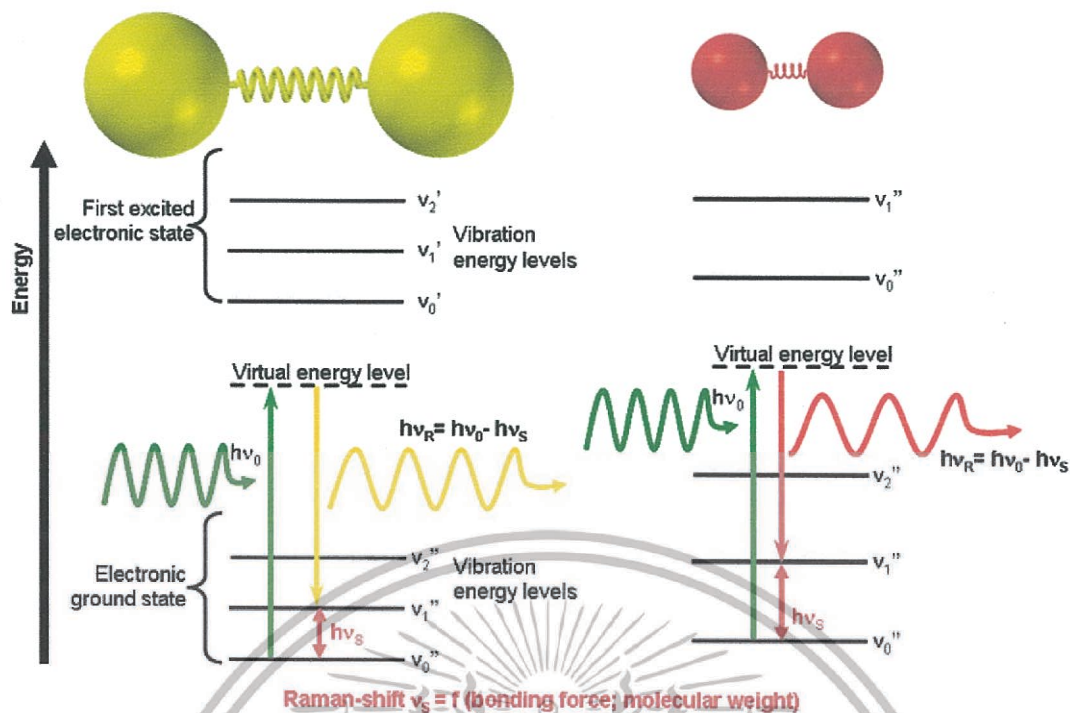
รูปที่ 2.18 ไดอะแกรมการทำงานของ Raman spectrometer

ส่วนใหญ่แล้วแสงที่ตกกระทบจะเกิดการกระเจิงแสงแบบ Rayleigh scattering ซึ่งเป็นกระบวนการแบบ Elastic process ในขณะที่เพียง 1 ใน 10^8 ของแสงที่ตกกระทบจะเป็นแบบรามาน หรือเป็นกระบวนการแบบ Inelastic process โดยที่พลังงานแสงเปลี่ยนแปลงไปนั้นอาจจะเป็นไปได้ทั้งแบบเพิ่มขึ้น (Anti-stoke scatter) และลดลง (Stoke scatter) การกระเจิงแบบรามาน คือ การที่ผลต่างของพลังงาน (หรือความถี่) ของแสงที่ตกกระทบกับพลังงานแสงที่กระเจิง เรียกว่า Raman shift จะมีค่าตรงกันกับพลังงาน (หรือความถี่) ของพันธะในการสั่นของโมเลกุลที่ได้จากเทคนิคอินฟราเรด ดังรูปที่ 2.19 โดยค่าของ Raman shift สามารถหาได้จากสมการดังนี้

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \quad (2.7)$$

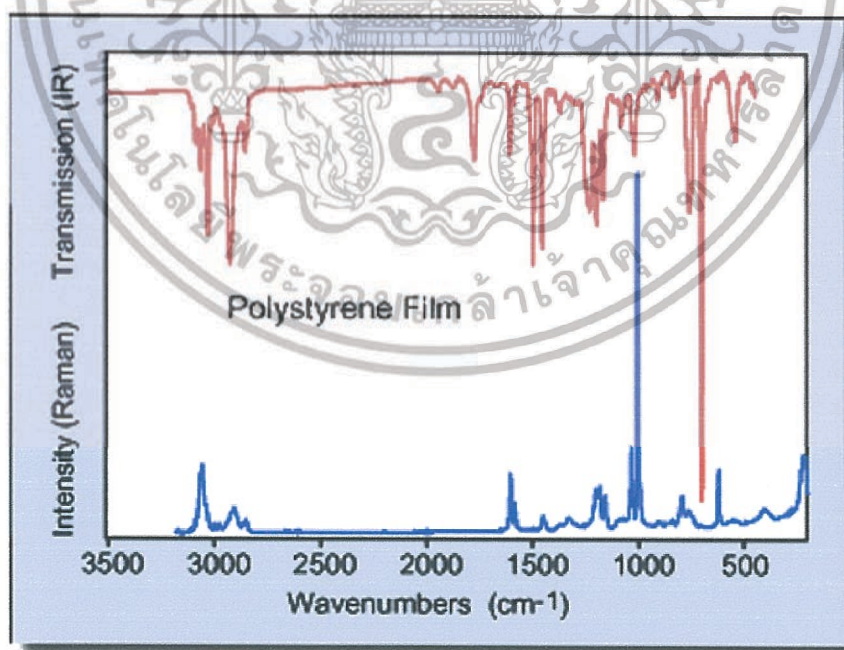
เมื่อ	$\Delta\omega$	คือ	Raman shift มีหน่วยเป็น cm^{-1}
	λ_0	คือ	ความยาวคลื่นของแสงกระตุ้น
	λ_1	คือ	ความยาวคลื่นของการกระเจิงของรามาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 กระบวนการสั่นภายในโมเลกุลพื้นฐานที่เกิดขึ้นกับปรากฏการณ์รามาน

สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิครามานจึงมีลักษณะคล้ายกับสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคอินฟราเรดดังตัวอย่างสเปกตรัมพอลิสไตรีน ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 เปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR และ Raman ของพอลิสไตรีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อดีของเทคนิครามานมีอยู่ด้วยกันหลายประการ ได้แก่

1. เนื่องจากปรากฏการณ์รามานเป็นกระบวนการกระเจิงของแสง ดังนั้นสารตัวอย่างที่ใช้ อาจจะมีรูปร่างหรือขนาดใดก็ได้
2. สามารถใช้วัดสารตัวอย่างที่ละลายน้ำได้ เนื่องจากโมเลกุลน้ำซึ่งมีสภาพขั้วสูงจะไม่เกิดสัญญาณรบกวนสเปกตรัมรามาน
3. สามารถวัดสารตัวอย่างที่มีความเข้มข้นหรือปริมาณน้อยได้
4. ที่ใส่สารตัวอย่าง (Sample holder) เป็นวัสดุประเภทแก้ว ซึ่งมีราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับ IR window บางตัว เช่น ZnSe
5. สามารถใช้วิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 วิธีการสปัตเตอร์ออกไซด์ชั้นคัปปลิงแบบใหม่เพื่อการสร้างฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ (A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO₂ thin film)

ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ (VO₂) สังเคราะห์โดยวิธีการสปัตเตอร์ออกไซด์ชั้นคัปปลิงแบบใหม่ (SOC) เป็นการออกไซด์ชั้นควบคู่กับการสปัตเตอร์ ซึ่งฟิล์มบางถูกปลูกได้สำเร็จ โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเวลาที่เหมาะสมในการเกิดออกไซด์ชั้นคือ 285 วินาที และฟิล์มบางมีการเปลี่ยนแปลงการเป็นโลหะและฉนวนที่ตีที่อุณหภูมิประมาณ 340 เคลวิน สอดคล้องกับโครงสร้างองค์ประกอบพื้นผิวของแผ่นฟิล์มที่ได้รับการอธิบายลักษณะหรือตรวจสอบโดยเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิว (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) [31]

2.5.2 อิทธิพลของการใช้พลังงานมาเปลี่ยนเฟสที่มีผลต่อประสิทธิภาพของฟิล์มบาง VO₂ โดยวิธีการแมกนีตรอนสปัตเตอร์ (Influence of sputtering power on the phase transition performance of VO₂ thin films grown by magnetron sputtering)

การเคลือบผิวด้วยความถี่มีผลกระทบต่อฟิล์มบาง VO₂ ด้านสมบัติทางไฟฟ้าและอินฟราเรดซึ่งพบว่า การนำ VO₂ บริสุทธิ์มาเคลือบต้องให้ความสำคัญในเรื่องการควบคุมค่าพลังงานขณะเคลือบผิว ในการปลูกฟิล์มที่ใช้ค่าพลังงานตั้งแต่ 350 W ขึ้นไปจะมีผลต่อพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสคล้ายกับกลุ่ม VO₂ ทั้งการส่งผ่านอินฟราเรดและความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มบาง VO₂ นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับค่าพลังงานขณะเคลือบผิวและการควบคุมผลกระทบต่อความหนาและความหนาแน่นของแอมพลิจูดที่ส่งผลกระทบต่อช่วงความกว้างของฮีสเทอรีซิสต่อการเปลี่ยนเฟสและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [34]

2.5.3 ผลของความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและการอบต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (Effects of Discharge Power Density and Annealing on Crystal Structure of Vanadium Oxide Film Prepared by Reactive Magnetron Sputtering Technique)

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่สถานะสารประกอบโดยใช้แหล่งกำเนิดที่แตกต่างกันระหว่างดิซแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DCMS) และไฮล์พาวเวอร์อิมพัลส์แมกนีตรอนสปัตเตอริง (HiPIMS) ผลของความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จได้ผ่านการตรวจสอบ โดยผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าแหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS จะให้พีคความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จประมาณ 110 W/cm^2 ในช่วงจ่ายพัลส์ $100 \mu\text{s}$ ในขณะที่แหล่งกำเนิดแบบ DCMS จะให้ค่าความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จคงที่ประมาณ 20 W/cm^2 โครงสร้างผลึกของฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับเงื่อนไขที่แตกต่างกันของความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและกระบวนการอบ ฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยแหล่งกำเนิดทั้งสองมีโครงสร้างเป็นออสถุณฐาน และมีพีค XRD ขนาดเล็กเกิดตรงบริเวณ 2θ ที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม ฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างออสถุณฐานนี้ภายหลังจากการอบฟิล์มในอากาศจะแสดงโครงสร้างผลึกเป็น V_2O_5 และความเป็นผลึกของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการอบ การจัดเรียงตัวของระนาบของฟิล์ม V_2O_5 มีระนาบเด่นที่ระนาบ (001) และ (110) สำหรับแหล่งกำเนิดแบบ DCMS และ HiPIMS ตามลำดับ นอกจากนี้แล้วโครงสร้างออสถุณฐานของฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยแหล่งกำเนิดแบบ DCMS ถูกเปลี่ยนให้เป็นโครงสร้างผลึกของ V_2O_5 และ VO_2 ภายหลังจากการอบในสุญญากาศ ผลที่ได้เหล่านี้ทำให้ทราบว่าเฟสโครงสร้างผลึกของฟิล์มวาเนเดียมออกไซด์สามารถควบคุมได้โดยใช้ความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและกระบวนการอบฟิล์ม [19]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงภายใต้โครงการพิเศษนี้ได้ใช้เป้าโลหะวาเนเดียมความบริสุทธิ์ 99.5% โดยการใช้แก๊ส 2 ชนิดด้วยกันคือ แก๊สอาร์กอน และแก๊สออกซิเจน แก๊สอาร์กอนทำหน้าที่ในการสปัตเตอร์เอาอะตอมของเป้า ซึ่งในที่นี้เป่าก็คือแผ่นวาเนเดียม หลุดออก และเกิดการรวมตัวกับอะตอมของออกซิเจนที่มีอยู่ในพลาสมา แล้วตกลงสู่ฐานรองรับฟอรัมตัวกลายเป็นฟิล์มบาง ในสภาวะพลาสมาจะส่งเสริมทำให้ออนุภาค หรือ gas phase species ที่อยู่ในพลาสมามีความไวต่อการเกิดพันธะทางเคมีต่อกัน ดังนั้นสมบัติของพลาสมาจึงมีผลโดยตรงต่อสมบัติของฟิล์มบาง ซึ่งสมบัติของพลาสมาซึ่งรวมถึงความหนาแน่นของ gas phase species จึงมีค่าขึ้นอยู่กับเงื่อนไขหรือพารามิเตอร์ของกระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์มบาง โดยพารามิเตอร์ดังกล่าว ได้แก่ กำลังงานของคลื่นวิทยุ อัตราส่วนระหว่างแก๊สอาร์กอนกับออกซิเจน ระยะเวลาที่ใช้ในการปลูก ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับฐานรองรับ ความดันภายในห้องสุญญากาศ เป็นต้น

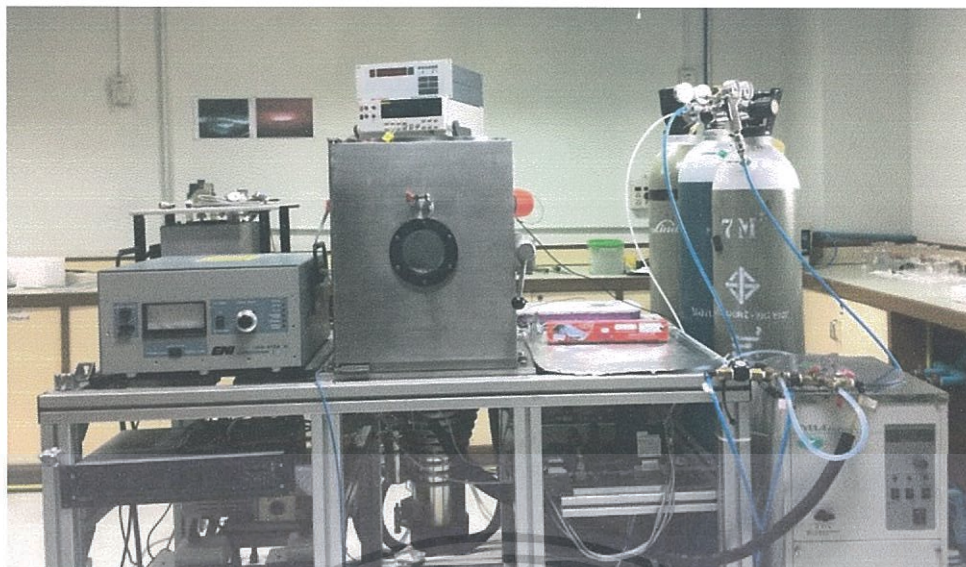
สำหรับในโครงการพิเศษนี้ได้เลือกทำการศึกษาผลของกำลังงานและอัตราส่วนระหว่างแก๊สอาร์กอนกับออกซิเจน รวมทั้งเงื่อนไขในการแอนนิลหลังจากการสังเคราะห์ฟิล์มบาง (Post-annealing condition) ซึ่งฟิล์มที่ได้ทำการสังเคราะห์แล้วจะถูกนำไปแอนนิลภายใต้บรรยากาศและภายใต้ความเป็นสุญญากาศ การดำเนินการวิจัยจึงแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ 1) จัดเตรียมระบบสุญญากาศและระบบการเคลือบฟิล์มเพื่อการสังเคราะห์ 2) จัดเตรียมระบบสำหรับการแอนนิลภายใต้ความเป็นสุญญากาศ 3) วัดและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างผลึกและแสง ซึ่งมีรายละเอียดและวิธีการดำเนินงานวิจัยดังนี้

3.1 ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง

ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงที่ใช้ในโครงการพิเศษนี้เป็นระบบที่ได้ทำการออกแบบและสร้างขึ้นโดย รศ.ดร. วรารุณี เภาลัดดา ติดตั้งอยู่ที่ Surface Physics and Plasma Applications Lab ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล. มีลักษณะเป็นดังรูปที่ 3.1 ซึ่งการเคลือบฟิล์มบางด้วยระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงนี้ต้องทำภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ รวมทั้งต้องกำเนิดพลาสมาจากการกระตุ้นด้วยคลื่นความถี่วิทยุ องค์ประกอบที่สำคัญของระบบการเคลือบฟิล์มด้วยเทคนิคนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 5 ส่วนที่สำคัญ คือ

- ระบบปั๊มสุญญากาศ (Vacuum Pump)
- อุปกรณ์การวัดความดันสุญญากาศ (Vacuum Gauge Pressure)
- แคมเบอร์สุญญากาศ (Vacuum Chamber)
- ระบบควบคุมการไหลของก๊าซ (Mass Flow Controller)
- แหล่งจ่ายกำลังคลื่นความถี่วิทยุ (RF Generator)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงติดตั้งอยู่ที่ Surface Physics and Plasma Applications Lab ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.

3.1.1 ระบบปั๊มสุญญากาศ

การเลือกใช้งานระบบปั๊มสุญญากาศในการสร้างระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงจะต้องมีความเหมาะสมกับขนาดของแชมเบอร์สุญญากาศ โดยต้องพิจารณาถึงอัตราการปั๊มของระบบว่าจะต้องมีค่าสูงพอที่จะรักษาระดับความดันให้อยู่ในระดับที่ต้องการหรือเหมาะสมสำหรับการใช้งานต่อไป โดยในระบบสำหรับโครงการพิเศษนี้ประกอบด้วยปั๊มสุญญากาศสองชนิด คือ ปั๊มโรตารี (Rotary pump) และปั๊มไอฟุ้งกระจาย (Diffusion pump) ซึ่งมีลักษณะเป็นดังรูปที่ 3.2 (a) และ 3.2 (b)



รูปที่ 3.2 (a) ปั๊มโรตารี Edward RV12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 (b) ปัมไอฟุ้งกระจายรุ่น Diffstak 160/700 ของบริษัท Edward

ปั๊มโรตารีในโรงงานพิเศษนี้ใช้ปั๊มโรตารีของเอ็ดวาร์ดรุ่น อาร์วี 12 (Edward RV12) ทำหน้าที่สร้างสุญญากาศขั้นต้นให้กับแชมเบอร์สุญญากาศ โดยปั๊มชนิดนี้มีความสามารถในการสร้างสุญญากาศได้ตั้งแต่ระดับความดันบรรยากาศลงไปถึงความดันระดับ 10^{-3} มิลลิบาร์ และเป็นปั๊มซึ่งอาศัยหลักการอย่างง่ายโดยการเคลื่อนที่ของโรเตอร์ ซึ่งอยู่ภายในปั๊มเป็นกลไกหลักในการขับอากาศออกจากแชมเบอร์สุญญากาศ ซึ่งบางครั้งจะเรียกปั๊มชนิดนี้ตามลักษณะการทำงานว่า ปั๊มกล

ปั๊มไอฟุ้งกระจายที่ใช้สำหรับโรงงานพิเศษนี้ คือ รุ่นดิฟสแต็ก 160/700 (Diffstak 160/700) ของบริษัทเอ็ดวาร์ด (Edwards) มีความเร็วในการปั๊มที่ปากของปั๊ม 700 ลิตรต่อวินาที โดยสามารถทำความดันสุญญากาศได้ต่ำกว่าระดับ 10^{-3} มิลลิบาร์ จนถึงระดับความดันขณะทำการปลูกฟิล์ม ซึ่งจำเป็นต้องอาศัยปั๊มโรตารีเป็นปั๊มสนับสนุนขณะทำการปั๊ม สำหรับปั๊มชนิดนี้ทำงานโดยอาศัยหลักการเคลื่อนย้ายก๊าซด้วยการฟุ้งของไอน้ำมันที่ถูกต้มจนเดือดกลายเป็นไอด้วยความร้อนสูงจากขดลวดความร้อนให้ฟุ้งออกจากช่องเจ็ท ที่อยู่ภายในตัวปั๊มเข้าชนกับผนังภายในปั๊มที่มีระบบน้ำหล่อเย็นอยู่รอบนอกของตัวปั๊ม ทำให้โมเลกุลหรืออะตอมของก๊าซภายในแชมเบอร์สุญญากาศเคลื่อนที่ในทิศทางจากบนลงล่าง และรวมกันอยู่บริเวณด้านล่างของปั๊มและถูกดูดออกไปด้วยปั๊มโรตารีในที่สุด

3.1.2 อุปกรณ์วัดและแสดงผลความดัน

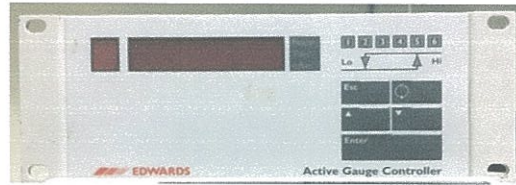
ในการแสดงความดันของระบบสุญญากาศจะใช้หัววัดความดัน 2 ชนิด ซึ่งแต่ละชนิดมีย่านการวัดที่แตกต่างกัน คือ หัววัดพิรานี (Pirani gauge) สำหรับวัดความดันในช่วงความดันบรรยากาศจนถึงไม่ต่ำกว่า 10^{-3} มิลลิบาร์ และหัววัดชนิดเพนนิ่ง (Penning gauge) สำหรับวัดความดันในช่วง 10^{-3} - 10^{-7} มิลลิบาร์ โดยในระบบสุญญากาศที่ได้สร้างขึ้นนี้จะใช้หัววัดพิรานี 2 ตัว และหัววัดเพนนิ่ง 1 ตัว และต่อเข้ากับตัวแสดงผล Active gauge controller ของบริษัทเอ็ดวาร์ด ทั้งหัววัดและตัวแสดงผลความดันแสดงดังรูปที่ 3.3



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 3.3 (a) หัววัดความดันชนิดพิราณี (b) หัววัดความดันชนิดเพนนิ่ง
(c) ตัวแสดงผล Active gauge controller ของบริษัทเอดวาร์ด

3.1.3 แคมเบอร์สุญญากาศ

แคมเบอร์สุญญากาศทำมาจากเหล็กกล้ากันสนิม (Stainless steel) สามารถทนความดันได้ต่ำกว่า 10^{-6} มิลลิบาร์ ภายในทำการติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ปลูกฟิล์มบาง ซึ่งประกอบด้วยหัวแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (Magnetron sputtering head) สำหรับวางเป้าสารเคลือบขนาด 3 นิ้ว อุปกรณ์จับยึดแผ่นฐานรอง (Substrate holder) อุปกรณ์เปิด - ปิดเป้าสารเคลือบ (Shutter) และท่อส่งก๊าซ ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 Magnetron Head ติดตั้งอยู่ในแคมเบอร์สุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4 ระบบควบคุมการไหลของก๊าซ

ในระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง การควบคุมปริมาณก๊าซที่ไหลเข้าสู่ระบบมีความจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการควบคุมความดันภายในระบบ และกำหนดเงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางในแต่ละครั้ง ในโครงการพิเศษนี้ใช้ก๊าซอาร์กอนที่มีความบริสุทธิ์ (99.999%) และก๊าซออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง (99.9995%) ควบคุมการไหลของก๊าซด้วย Mass flow controller ของบริษัท ADVANCED ENERGY



(a)



(b)

รูปที่ 3.5 (a) ตัวควบคุมและแสดงผลของ Mass flow รุ่น ROD - 4 ของบริษัท ADVANCED ENERGY

(b) Mass flow controller ของบริษัท ADVANCED ENERGY

3.1.5 แหล่งจ่ายกำลังคลื่นความถี่วิทยุ

แหล่งจ่ายกำลังคลื่นความถี่วิทยุที่ใช้กับระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงของโครงการพิเศษนี้ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุของบริษัท ENI รุ่น OEM – 650A XL ดังรูปที่ 3.6 กำเนิดคลื่นความถี่ 13.56 เมกกะเฮิร์ต กำลังสูงสุด 600 วัตต์ พร้อมระบบปรับอิมพีแดนซ์แบบอัตโนมัติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.6 เครื่องแหล่งจ่ายกำลังคลื่นความถี่วิทยุของบริษัท ENI รุ่น OEM – 650A XL

3.2 แผ่นฐานรองและเป้าสารเคลือบ

ในโครงการพิเศษการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ โดยวิธีรีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอน สเปคเตอร์ริงใช้ฐานรองเป็นแผ่นกระจกสไลด์ของ MARIENFELD และเป้าสารเคลือบวาเนเดียมความบริสุทธิ์ 99.5% (Kurt J. Lesker) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว หนา 0.250 นิ้ว มีลักษณะดังรูปที่ 3.7 (a) ฟิล์มบางที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นจะถูกเคลือบลงบนแผ่นแก้ว Pyrex ของบริษัท MARIENFELD



รูปที่ 3.7 (a) และ (b) เป้าสารเคลือบวาเนเดียม Kurt J. Lesker ความบริสุทธิ์ 99.5%
(c) แผ่นกระจกสไลด์ของ MARIENFELD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การเตรียมแผ่นฐานรอง

ก่อนทำการเคลือบฟิล์มบางบนแผ่นฐานรอง จำเป็นต้องมีการทำความสะอาดพื้นผิวของแผ่นฐานรองก่อน เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ติดอยู่ที่ผิวหน้าของแผ่นฐานรอง โดยมีกระบวนการ ดังนี้

กระบวนการทำความสะอาดแผ่นแก้วไพเร็กซ์

1. ทำการล้างด้วยน้ำยาทำความสะอาดคราบไขมัน
2. ล้างน้ำยาทำความสะอาดคราบไขมันออกโดยใช้น้ำกลั่น
3. ล้างด้วยอะซิโตนในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที
4. ล้างด้วยเมทานอลในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที
5. ล้างด้วยน้ำปอดประจุในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที
6. เป่าแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนความบริสุทธิ์สูง
7. นำไปอบด้วยอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 30 นาที

3.4 การเตรียมและติดตั้งระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

ระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงที่ใช้ในการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ในโรงงานพิเศษนี้เป็นระบบที่ออกแบบและสร้างขึ้นมาใช้เองในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์พื้นผิวและเลเซอร์ ซึ่งจำเป็นต้องมีการทำความสะอาด ซ่อมแซมและบำรุงรักษาก่อนทำการเปิดระบบใช้งาน โดยมีขั้นตอนและกระบวนการดังนี้

3.4.1 ทำความสะอาดและซ่อมบำรุงอุปกรณ์ที่ใช้กับระบบสุญญากาศ

เริ่มต้นกระบวนการเตรียมระบบอาร์เอฟแมกนีตรอน โดยการนำชิ้นส่วนต่างๆที่ติดตั้งอยู่ในแชมเบอร์สุญญากาศออกมาขัดทำความสะอาดคราบฟิล์มที่ติดอยู่ในระบบ เพื่อป้องกันการปนเปื้อนและความไม่บริสุทธิ์ของฟิล์มบางที่จะทำการปลูก โดยเริ่มจากการถอดอุปกรณ์ต่างออกจากแชมเบอร์สุญญากาศ มีอุปกรณ์และกระบวนการทำความสะอาดของอุปกรณ์แต่ละชิ้นมีดังนี้

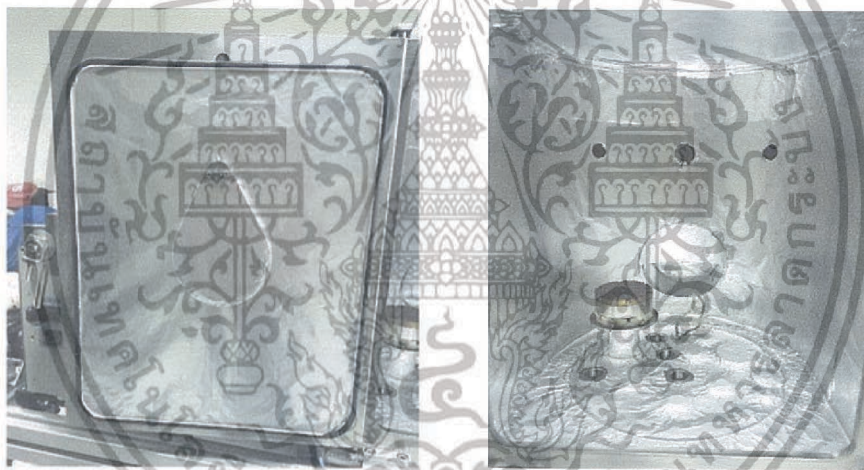
1) เตรียมอุปกรณ์ที่ใช้ดังนี้

- ไชควง, ประแจเบอร์ 14 – 17 และ Hex Keys ขนาดต่างๆ
- ถุงมือยางและผ้าไร้ฝุ่นที่ใช้กับระบบสุญญากาศ (ถุงมือยาง MAPA™ Solo Ultra 997™ และผ้าไร้ฝุ่น MULTICLEAN CLEANROOM WIPER HANSONG)
- อลูมิเนียมฟอยล์ STAR ALUMINIUM FOIL
- กรรไกร คัตเตอร์ คีมคีบ และคีมตัด
- น้ำยาล้างทำความสะอาด โซดาไฟ (SODIUM HYDROXIDE) และกระดาษทราย
- ไล่กรองและน้ำมันปั๊มโรตารี (Edwards Folter Oil Element EMF10 A22304198 and Edwards Ultra Grade 19 Vacuum Pump Oil)
- น้ำมันปั๊มไอฟุ้งกระจาย (DOW CORNING® 704 diffusion pump)
- Acetone, Methanol, Deionized water และ Isopropanol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) ถอดอุปกรณ์ในแชมเบอร์สุญญากาศออก เพื่อเตรียมทำความสะอาด
- 3) ขัดคราบฟิล์มที่ติดบน Ground Shield หัวแมกนีตรอน ชัตเตอร์ อุปกรณ์จับยึดฐานรอง และท่อส่งแก๊ส ด้วยกระดาษทรายหรือแซ็โนไซด์เต็มไฮดรอกไซด์เพื่อขจัดคราบฟิล์มออก
- 4) ล้างน็อตและสกรูด้วยอะซีโตนในอ่างอัลตราโซนิก 20 นาที แล้วล้างด้วยเมทานอลในอ่างอัลตราโซนิกอีก 20 นาที จากนั้นเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์
- 5) ล้างเป่าสารเคลือบด้วยน้ำยาขจัดคราบไขมัน, Deionization water, อะซีโตนและเมทานอลในอ่างอัลตราโซนิก อย่างละ 20 นาที แล้วเป่าให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์
- 6) เช็ดทำความสะอาดแชมเบอร์สุญญากาศด้วยผ้าไร้ฝุ่นชุบอะซีโตน และเช็ดด้วยเมทานอลอีกครั้ง เพื่อขจัดคราบไขมันที่อาจติดอยู่ตามผนังแชมเบอร์
- 7) ติดอลูมิเนียมฟอยล์ในแชมเบอร์สุญญากาศเพื่อป้องกันไม่ให้ฟิล์มไปติดที่ผนังแชมเบอร์โดยตรงแสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 แชมเบอร์สุญญากาศที่ติดอลูมิเนียมฟอยล์

- 8) ท่ออุปกรณ์ทุกชิ้นที่อยู่ในแชมเบอร์สุญญากาศด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ ดังรูปที่ 3.9 จากนั้นทำการติดตั้งอุปกรณ์เข้าไปในแชมเบอร์สุญญากาศให้เรียบร้อยดังรูปที่ 3.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 อุปกรณ์ที่ท่อฟอยล์อลูมิเนียมและพร้อมติดตั้งในระบบสุญญากาศ



รูปที่ 3.10 การจัดวางอุปกรณ์ต่าง ๆ ภายในแชมเบอร์สุญญากาศ

3.5 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์

การปลูกฟิล์มบางด้วยระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงหลังจากที่ได้ทำความสะอาดแผ่นฐานรองแล้วมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- 1) เริ่มจากการติดตั้งแผ่นฐานรองบนแผ่นยึดจับแผ่นฐานรอง ซึ่งอยู่ภายในแชมเบอร์สุญญากาศ จากนั้นเปิดปั๊มสุญญากาศ ทำการลดความดันภายในระบบให้อยู่ในระดับ 3.4×10^{-6} มิลลิบาร์ เพื่อที่จะให้พร้อมสำหรับการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์
- 2) เมื่อได้ความดันที่พร้อมต่อการปลูกฟิล์มบางแล้ว ให้ทำการป้อนก๊าซอาร์กอนที่มีความบริสุทธิ์สูงเข้าไปในระบบ 50 sccm (ให้สังเกตความดันภายในแชมเบอร์สุญญากาศควรจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประมาณ 2.5×10^{-3} มิลลิบาร์) จากนั้นเปิดแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุกำลัง 200 วัตต์ แล้วลดปริมาณการป้อนก๊าซอาร์กอนลงให้เป็น 25 sccm

- 3) ทำการ Pre-sputter ซึ่งก่อนการปลูกฟิล์มบางทุกครั้งจะต้องทำความสะอาดผิวหน้าของแผ่นเป่าสารเคลือบด้วยพลาสมาของอาร์กอนที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นความถี่วิทยุ 200 วัตต์ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะช่วยกำจัดชั้นออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของแผ่นเป่าสารเคลือบให้หลุดออกไป เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของออกไซด์ขณะปลูกฟิล์ม โดยกระบวนการทำความสะอาดนี้ จะใช้ระยะเวลาประมาณ 10 นาที และจะต้องทำการปิดชัตเตอร์เพื่อป้องกันแผ่นฐานรอง จากนั้นจึงเริ่มขั้นตอนการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยการเปิดชัตเตอร์ ภายใต้บรรยากาศผสมระหว่างก๊าซอาร์กอนความบริสุทธิ์สูง (99.999%) และก๊าซออกซิเจนความบริสุทธิ์สูง (99.9995%) ซึ่งจะทำให้วาเนเดียมที่หลุดออกจากเป่าสารเคลือบทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแล้วเกิดเป็นฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์เคลือบที่แผ่นฐานรองกระจกสไลด์ในที่สุด

การเตรียมฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์สำหรับการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มนั้นกระทำภายใต้เงื่อนไข ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ในโครงการพิเศษ

พารามิเตอร์	เงื่อนไข
เป่าสารเคลือบ	วาเนเดียม 99.5% \varnothing 3 นิ้ว
แผ่นฐานรอง	แก้วไพเร็กซ์
ระยะระหว่างเป่าสารเคลือบกับแผ่นฐานรอง	90 มิลลิเมตร
ความดันก่อนทำการปลูกฟิล์ม	3.4×10^{-6} มิลลิบาร์
ความดันก่อนเปิดแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	2.4×10^{-3} มิลลิบาร์
กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์
ความดันขณะทำการปลูกฟิล์ม	2.5×10^{-3} มิลลิบาร์
อัตราการไหลรวมของแก๊ส	25 sccm
เปอร์เซ็นต์ของก๊าซออกซิเจน	6% 10% 15% และ 20%
ระยะเวลาที่ใช้ในการปลูกฟิล์ม	90 นาที

3.6 ระบบการแอนนีสล

นอกจากปัจจัยหรือพารามิเตอร์ของกระบวนการในการสังเคราะห์ฟิล์มบางจะส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มด้วยแล้ว กระบวนการให้ความร้อนกับฟิล์มหลังจากที่ทำการสังเคราะห์แล้ว (Post-annealing treatment) ยังเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อสมบัติของฟิล์ม ในโครงการพิเศษนี้จึงได้ทำการแอนนีสลหรือให้ความร้อนกับแผ่นฟิล์มหลังจากการสังเคราะห์แล้วนั้นอยู่ด้วยกัน 2 วิธี คือ การแอนนีสลภายใต้สภาวะความเป็นบรรยากาศ (Air-annealing treatment) กับเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การแอนนียลภายใต้ความเป็นสุญญากาศ (Vacuum-annealing treatment) ซึ่งทำที่ระดับความดัน 10^{-2} mbar ระบบการแอนนียลทั้งสองระบบแสดงดังรูปที่ 3.11 และ 3.12

3.6.1 ระบบการแอนนียลภายใต้สภาวะความเป็นบรรยากาศ

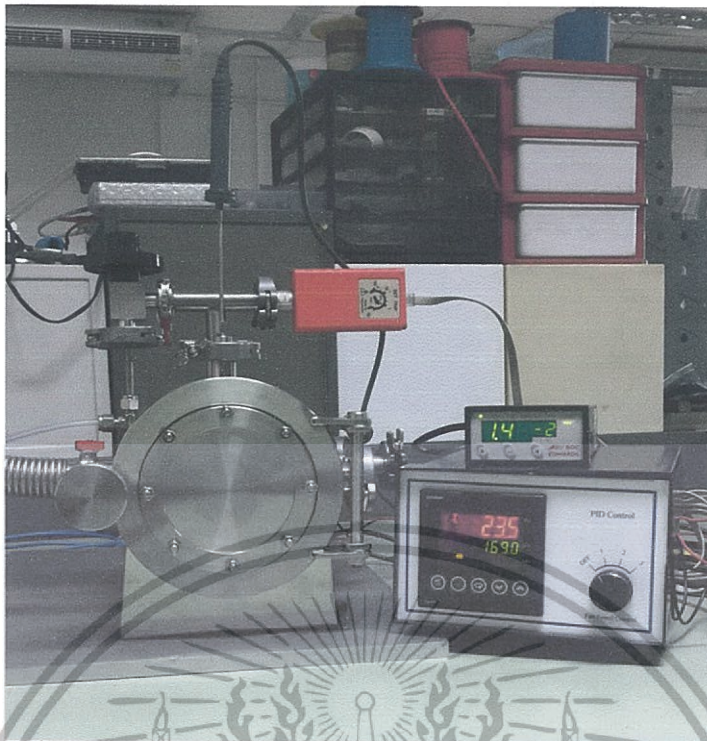
ระบบการแอนนียลภายใต้บรรยากาศแสดงดังรูปที่ 3.11 ซึ่งสร้างขึ้นมาจากเตาอบความร้อนสูง Thai Furnace 10/H ที่มีตัวควบคุมพีไอดี OMRON รุ่น E5AC-TQR4A5M-000 สามารถควบคุมอุณหภูมิแบบเป็นขั้นได้ โดยควบคุมอัตราการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของอุณหภูมิ ในการออกแบบระบบควบคุมอุณหภูมิด้วยตัวควบคุมแบบพีไอดี เป็นการขับเคลื่อนเพื่อควบคุมการทำงานของ Solid State Relay ในการควบคุมขดลวดความร้อนภายในเตาอบความร้อนสูง



รูปที่ 3.11 ระบบการแอนนียลภายใต้สภาวะความเป็นบรรยากาศ ด้วยเตาอบความร้อนสูงที่มีการควบคุมด้วยระบบควบคุมอุณหภูมิแบบพีไอดี

3.6.2 ระบบการแอนนียลภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ

ระบบการแอนนียลภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศแสดงดังรูปที่ 3.12 ระบบดังกล่าวถูกทำให้สุญญากาศด้วยการใช้ปั๊มกลโรตารี



รูปที่ 3.12 ระบบการแอนนีสภายใต้ความเป็นสุญญากาศ

3.7 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์

เพื่อเป็นการศึกษาสมบัติของฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นว่าผลของพารามิเตอร์ของกระบวนการมีผลอย่างไร ฟิล์มบางที่ได้ทำการสังเคราะห์จะถูกรวบรวมและวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD รวมทั้งจะถูกตรวจวัด Atomic-bonding structure ด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy กับ FTIR และ สมบัติทางแสงด้วย UV-Vis spectroscopy

3.7.1 X-ray Diffraction (XRD)

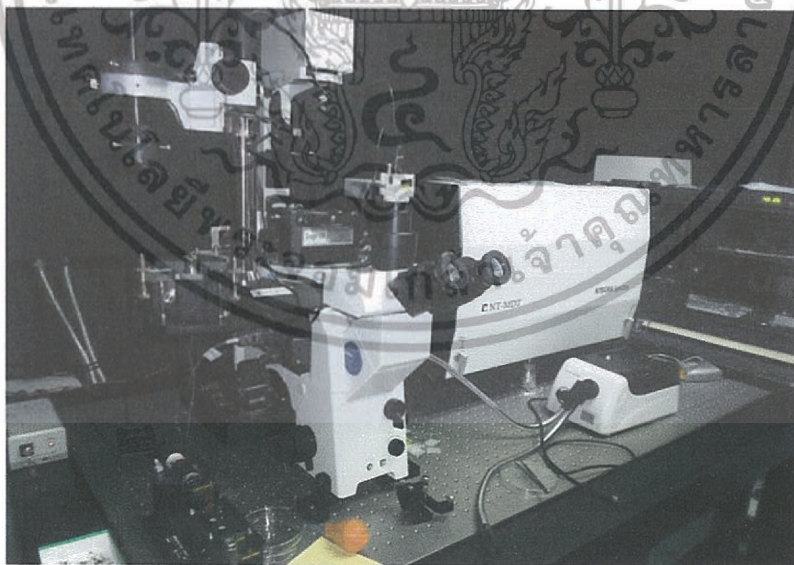
การตรวจสอบความเป็นโครงสร้างผลึก และ Phase identify ของฟิล์มทำโดยการวิเคราะห์จาก XRD Pattern ที่ได้จาก X-ray diffractometer ซึ่งเครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นของบริษัท Rigaku SmartLab มีลักษณะเป็นดังรูปที่ 3.13 แหล่งกำเนิด X-ray ที่ใช้คือ Cu K α 1 มีค่าความยาวคลื่น 1.54056 Å



รูปที่ 3.13 Rigaku SmartLab X-Ray Diffraction

3.7.2 Micro-Raman Spectroscopy

นอกจากนี้ยังทำการวิเคราะห์ Atomic-bonding structure ของฟิล์มบางด้วย Micro-Raman spectroscopy ซึ่งเป็นของ NT-MDT INTEGRA spectra ซึ่งแหล่งกำเนิดแสงจาก Ion-Argon Laser ความยาวคลื่น 514.5 nm เครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวติดตั้งอยู่ที่ NaNoTECH Thailand Science Park Khlong Luang District, Pathum Thani ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 NT-MDT INTEGRA Micro-Raman spectra

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

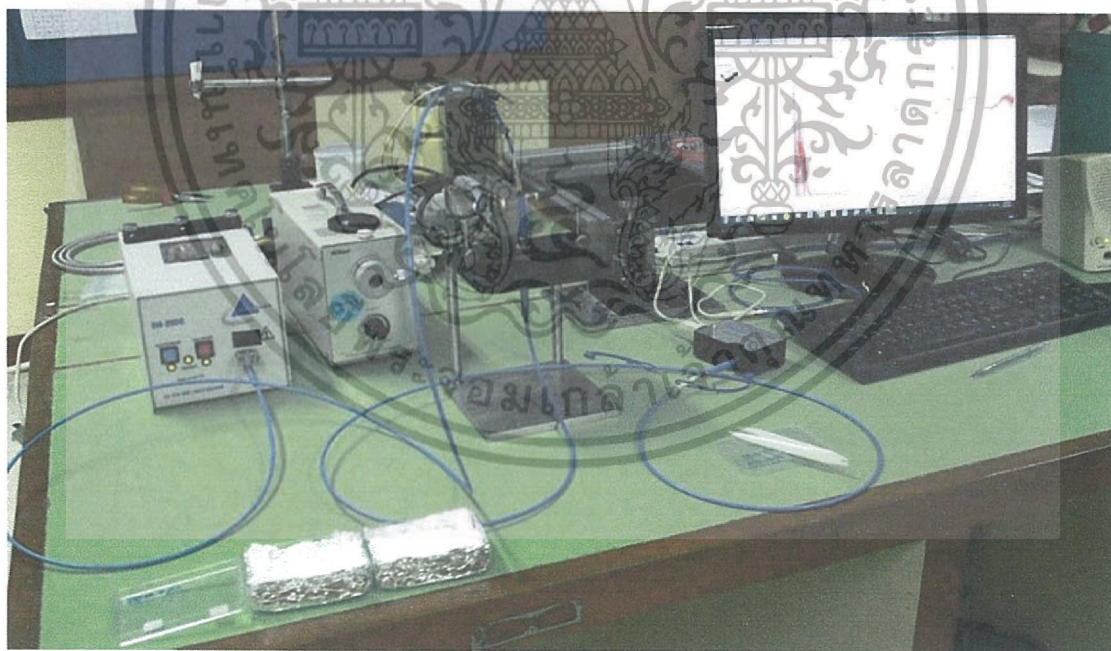
3.7.3 FTIR Spectroscopy

เครื่องมือวิเคราะห์พันธะเคมีของธาตุหรือโมเลกุลด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ที่ใช้งานเป็นของยี่ห้อ Thermo scientific รุ่น NICOLET 6700 ติดตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สจล.

3.7.4 UV-Vis Transmission Spectroscopy

การตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วย UV-Vis Transmission Spectroscopy เป็นเทคนิคที่สามารถทำได้ภายในห้องปฏิบัติการได้ทันที ซึ่งเทคนิคนี้สามารถระบุความหนาและองค์ประกอบของฟิล์มบางได้อย่างคร่าวๆ ในเบื้องต้น ซึ่งทั้งความหนาและองค์ประกอบของฟิล์มบางซึ่งมีสัมพันธ์กับค่าดัชนีหักเหเชิงแสงนั้นสามารถคำนวณได้จากข้อมูลของเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มบางนั้นๆ

ระบบที่ใช้สำหรับ UV-Vis Transmission Spectroscopy เป็นระบบที่ได้ทำการ set up ขึ้นภายในห้องปฏิบัติการ เป็นดังรูปที่ 3.15 จึงทำให้สามารถทำการวัดได้ทันที ระบบดังกล่าวประกอบด้วย OcenOptics DH2000-BAL deuterium tungsten halogen light source และ an OcenOptic USB2000 spectrometer พร้อมด้วย Optical Fiber ข้อมูลที่ได้การวัดจะถูกนำไปประเมินและคำนวณเพื่อทำการหา Optical constant (Complex index) รวมทั้ง Optical energy bandgap และความหนาของฟิล์มบาง



รูปที่ 3.15 UV-Vis Transmission Spectroscopy Setup

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัย และอภิปรายผล

โครงการพิเศษนี้มีเป้าหมายหลักคือทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ด้วยเทคนิคอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งจากที่กล่าวมาเห็นได้ว่าสมบัติของพลาสมามีผลต่อสมบัติของฟิล์มบาง ซึ่งปัจจัยหลักที่มีผลต่อสมบัติของพลาสมาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการแตกตัวของก๊าซที่ถูกกระตุ้นด้วยคลื่นความถี่วิทยุ นั่นได้แก่ กำลังของคลื่น และสัดส่วนระหว่างก๊าซที่ทำหน้าที่เป็นก๊าซสปัตเตอริง และก๊าซไวปฏิกิริยา ซึ่งก็คือก๊าซอาร์กอนและออกซิเจน นอกจากนี้จากการทดลองยังพบว่าอีกว่ากระบวนการให้ความร้อนกับฟิล์มบางหลังจากที่ทำการสังเคราะห์ (Post-annealing treatment) แล้วนั้นมีความสำคัญต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง ด้วยเหตุดังกล่าวโครงการพิเศษนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาผลของกำลังงานของคลื่นวิทยุ สัดส่วนระหว่างก๊าซอาร์กอนกับออกซิเจน และกระบวนการแอนนัล

4.1 ผลของการอบฟิล์มบางภายใต้สภาวะบรรยากาศ

ในเบื้องต้นของการเริ่มทำการปลูกฟิล์มบางนั้น ฟิล์มบางจะถูกเคลือบลงบนฐานรองรับเป็นระยะเวลา 90 นาที โดยใช้ออกซิเจน 10% และมีอัตราการไหลของก๊าซรวม 25 sccm โดยทำการเปลี่ยนแปลงค่ากำลังงานของคลื่นวิทยุอยู่ในช่วง 100 – 200 W ซึ่งมีเงื่อนไขต่าง ๆ ของการปลูกฟิล์มแสดงดังตารางที่ 4.1 และเมื่อนำฟิล์มไปตรวจสอบโครงสร้างทางผลึก (Crystalline Structure) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของ X-ray พบว่า ฟิล์มทั้งหมดมีสถานะเป็นอะมอร์ฟัส

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางเพื่อทำการศึกษาผลของการแอนนัล

เป้าสารเคลือบ	วาเนเดียมความบริสุทธิ์ 99.5% Ø 3 นิ้ว
แผ่นฐานรอง	แก้วไพเร็กซ์
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับแผ่นฐานรอง	90 มิลลิเมตร
ความดันก่อนทำการปลูกฟิล์ม	3.4×10^{-6} มิลลิบาร์
ความดันก่อนเปิดแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	2.4×10^{-3} มิลลิบาร์
กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	100-200 วัตต์
ความดันขณะปลูกฟิล์ม	2.5×10^{-3} มิลลิบาร์
เปอร์เซ็นต์ก๊าซออกซิเจน	10%
ระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม	90 นาที
เงื่อนไขการอบ	ไม่อบ และ อบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่ถ้านำฟิล์มดังกล่าวไปอบภายใต้สภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที และมีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 1 °C/min ก็พบว่าฟิล์มบางดังกล่าวเกิดการพอร์มตัวเป็นผลึกขึ้น โดยผลของการอบที่มีต่อสมบัติของฟิล์มบางที่ไม่ได้ผ่าน และ ผ่านขั้นตอนการแอนนัลมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง

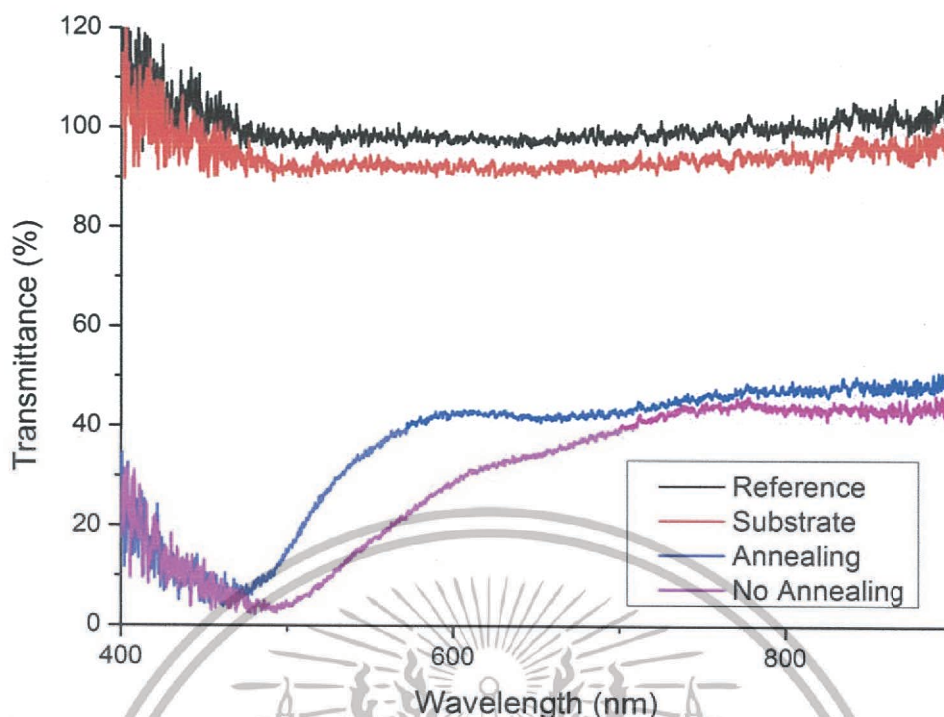
ฟิล์มบางที่เตรียมจะมีลักษณะสีออกค่อนข้างเหลืองดังรูปที่ 4.1 (a) และเมื่อนำไปอบจะมีสีเหลืองเข้มดังรูปที่ 4.1 (b)



รูปที่ 4.1 ฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10% เมื่อ (a) ไม่ผ่านการแอนนัล (As-deposited film) และ (b) ผ่านการแอนนัลภายใต้สภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 60 นาที

4.1.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง

ผลการวัดสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากันเป็น 10% นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกันแต่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน แสดงดังรูปที่ 4.2

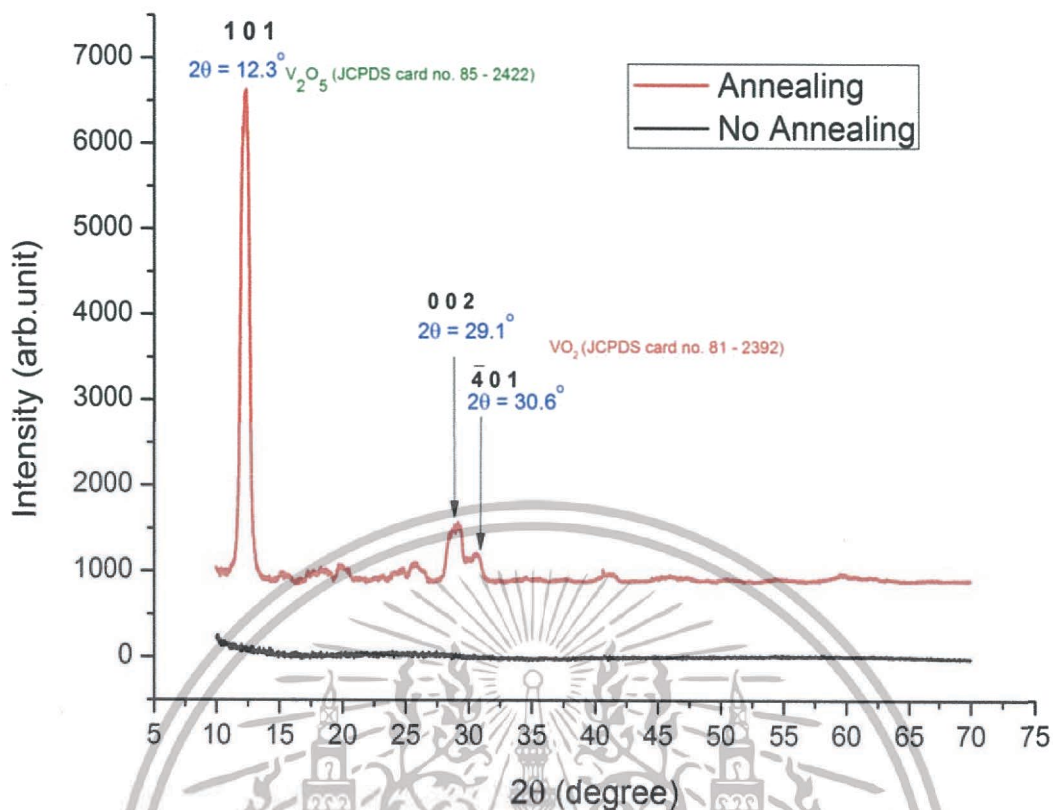


รูปที่ 4.2 ผลของการแอนนีย์ลที่มีต่อสเปกตรัมการส่องผ่านของแสงย่านตามองเห็นของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%.

จากกราฟการส่องผ่านเห็นได้ว่า ฟิล์มบางที่ได้มีค่าเฉลี่ยการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 – 800 นาโนเมตร เป็น 33.3% และ 26.2% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงของฟิล์มบางที่ปลูกโดยนำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีการส่องผ่านของแสงดีกว่าฟิล์มบางที่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน และจากข้อมูลสเปกตรัมการส่องผ่านแสงย่านตามองเห็นของฟิล์มบางที่ได้จากการทดลองนี้ พบว่า เริ่มมีการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 500 นาโนเมตร เป็นต้นไป

4.1.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง

โครงสร้างของฟิล์มบางบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกันแต่ไม่นำไปผ่านการอบ ตรวจสอบด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrometer, XRD) แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่า ฟิล์มบางที่ไม่นำไปผ่านการอบไม่มีพิกปรากฏ แต่ฟิล์มบางที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีพิกปรากฏ 3 พิก โดยพิกที่หนึ่งมีค่าความเข้มของพิกอยู่ที่ตำแหน่ง 12.3134 องศา มีขนาด FWHM เท่ากับ 0.8444 องศา พิกที่สองและสามมีค่าความเข้มของพิกค่อนข้างต่ำอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 30 องศา



รูปที่ 4.3 ผลของการแอนนัลที่มีต่อสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%

จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่า ฟิล์มบางที่ได้เมื่อนำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกมากกว่าฟิล์มบางที่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นฟิล์มบางที่เตรียมได้ไม่เป็นฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ เนื่องจากพิกที่ปรากฏของวาเนเดียมไดออกไซด์ต้องปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ 28 องศา แต่ผลที่ได้จากการวิเคราะห์พิกที่ปรากฏเด่นชัดที่สุดอยู่ที่ตำแหน่ง 12.3134 องศา จึงสรุปได้ว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้นั้นไม่เป็นฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) เนื่องจากผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 ที่มีการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบ (1 0 1) [JCPDS No: 85-2422]

ตารางที่ 4.2 ค่า d-spacing, 2θ , FWHM และ Crystallite size ที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน

	ผ่านการอบ	ไม่ผ่านการอบ
d - spacing (นาโนเมตร)	0.7180	-
2θ (องศา)	12.3134	ไม่มีพิกขึ้น
Annealing	ผ่านการอบ	ไม่ผ่านการอบ
FWHM (องศา)	0.8444	ไม่มีพิกขึ้น
Crystallite size (นาโนเมตร)	9.4833	ไม่เป็นผลึก

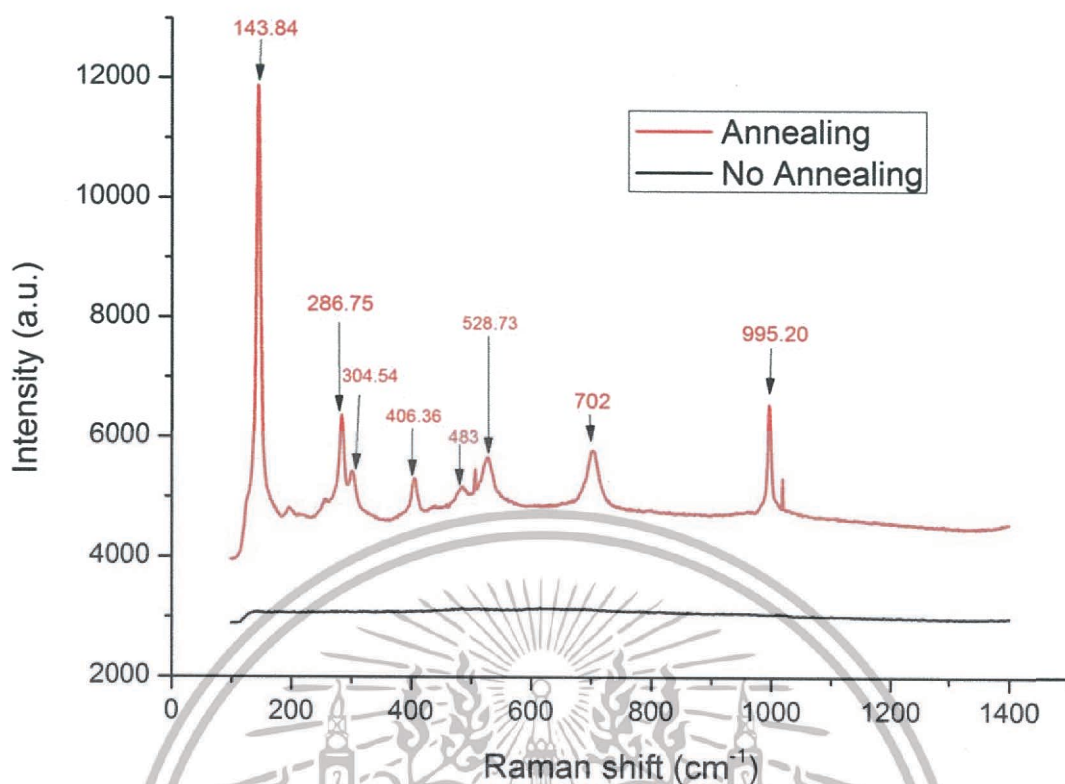
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสาร

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับค่า d-spacing ของฟิล์มบาง ทำให้ทราบว่าขนาดของ Crystallite size ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกัน แต่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนพบว่า ฟิล์มบางที่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนไม่มีความเป็นผลึก และเมื่อนำฟิล์มบางไปตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrometer, XRD) พบว่า ไม่มีพีคปรากฏ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการปลูกฟิล์มบางโดยนำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส จะทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีคุณภาพดีกว่าฟิล์มบางที่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน

4.1.4 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย Raman Spectroscopy

ฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีอีพ็อกซีพอร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงที่เงื่อนไขเวลาในการปลูกฟิล์มบางเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมก๊าซทั้งหมดเป็น 10% แตกต่างกันที่การนำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy พบว่า ฟิล์มที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เกิดพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 143.84 286.75 304.54 406.36 483.00 528.73 702.00 และ 995.20 cm^{-1} (ดังรูปที่ 4.4) ทำให้ทราบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความใกล้เคียงกับลักษณะของ V_2O_5 มากกว่า VO_2 เนื่องจากพีคที่ปรากฏบริเวณตำแหน่ง 143 300 400 550 700 และ 1000 cm^{-1} เป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่ฟิล์มบางของ VO_2 จะมีพีคขึ้นบริเวณตำแหน่ง 190 230 310 390 500 และ 610 cm^{-1} [29] [30] ส่วนฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการอบด้วยความร้อน พบว่า ไม่มีพีคปรากฏ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกมากกว่าฟิล์มบางที่ไม่ผ่านการอบด้วยความร้อน สังเกตได้จากพีคที่ปรากฏอย่างชัดเจน



รูปที่ 4.4 ผลของการแอนนีย์ลที่มิตต่อ Raman spectra ของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%

4.1.5 ผลการวิเคราะห์พื้นระทางเคมีด้วย FTIR Spectroscopy

ฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีอีพ็อกซีฟออร์เอพแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง ที่เงื่อนไขเวลาในการปลูกฟิล์มบางเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมก๊าซทั้งหมดเป็น 10% แตกต่างกันที่การนำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อนำฟิล์มบางที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) พบว่า ฟิล์มบางที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เกิดพีคขึ้น 7 ตำแหน่ง ได้แก่ บริเวณ wavenumbers ตำแหน่งที่ 2360 1527 1078 858 743 และ 487 cm^{-1} (ดังรูปที่ 4.5) โดยที่ตำแหน่ง 2360 cm^{-1} บ่งบอกว่ามีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ปนอยู่ [31] ตำแหน่ง 1527 cm^{-1} บ่งบอกว่ามีน้ำ (H_2O) ปนอยู่ [32] ตำแหน่ง 1078 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V=O Bonding [23] ตำแหน่ง 858 และ 743 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [21] ซึ่งทั้งสามตำแหน่งที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่ตำแหน่ง 487 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [31] จะแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีลักษณะของ VO_2

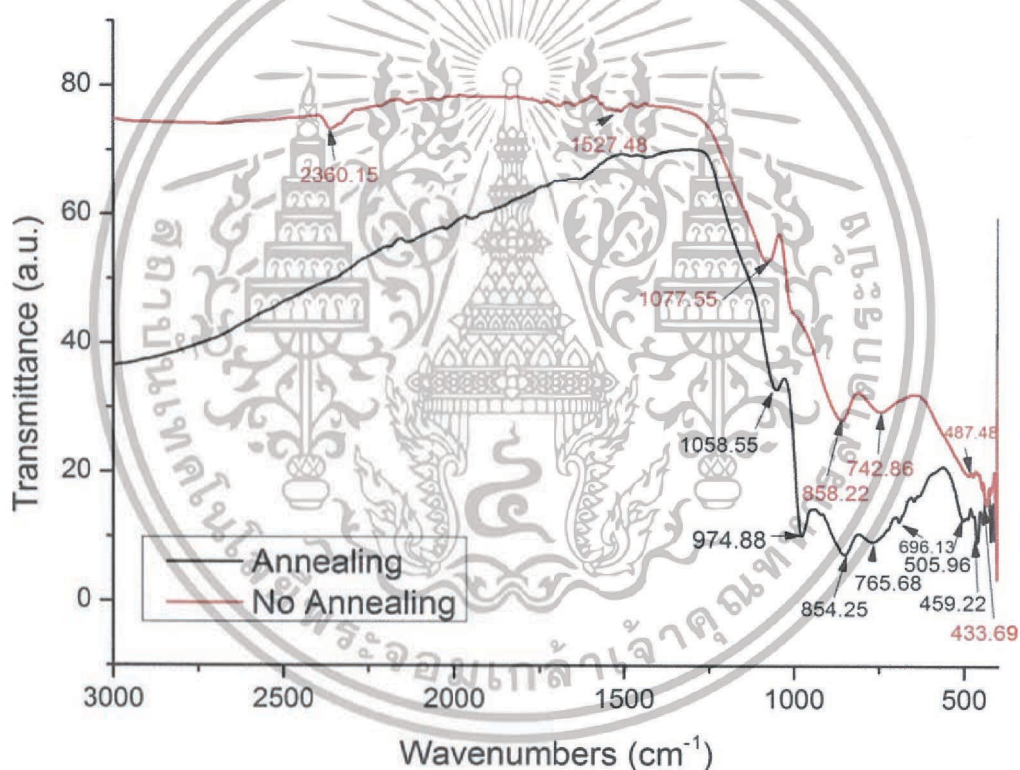
ส่วนฟิล์มบางที่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน พีคจะเกิดขึ้นบริเวณตำแหน่ง 1059 975 854 766 696 506 และ 459 cm^{-1} โดยที่ตำแหน่ง 1059 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V=O Bonding [23] ตำแหน่ง 975 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้นเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นไปขอจะเขียนขึ้นทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V=O Bonding ตำแหน่ง 854 766 และ 696 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [21] [32] ซึ่งทั้งห้าตำแหน่งที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่ที่ตำแหน่ง 506 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [17] และตำแหน่งช่วง 459 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [31] ทั้งสองตำแหน่งนี้เป็นลักษณะของฟิล์มบาง VO_2

จากผลที่ได้ทำให้ทราบว่าทั้งฟิล์มบางที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและฟิล์มบางที่ไม่นำไปอบด้วยความร้อน พิกัดที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะอยู่บริเวณที่บ่งบอกถึงลักษณะของ V_2O_5 แต่จะมีเพียงบางตำแหน่งที่ค่อนข้างสอดคล้องกับลักษณะของวาเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่ไม่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อนจะมีการปนเปื้อนจากสารประกอบอื่นมากกว่าฟิล์มที่นำไปผ่านการอบด้วยความร้อน



รูปที่ 4.5 ผลของการแอนนียลที่มีต่อ FTIR spectra ของฟิล์มบางที่เตรียมได้จากการใช้กำลังงานคลื่น 200 วัตต์ และ ก๊าซออกซิเจน 10%

4.2 ผลของกำลังงานแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ

การปลูกฟิล์มบางที่เงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากัน (10 %) แต่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดเครื่องวิทยุที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มบางที่ทำการปลูกบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ที่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดเครื่องวิทยุที่แตกต่างกัน โดยมีเงื่อนไขแสดงในตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์เมื่อทำการเปลี่ยนกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุที่แตกต่างกัน

เป้าสารเคลือบ	วานเดียมความบริสุทธิ์ 99.5% \varnothing 3 นิ้ว
แผ่นฐานรอง	แก้วไพเร็กซ์
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับแผ่นฐานรอง	90 มิลลิเมตร
ความดันก่อนทำการปลูกฟิล์ม	3.4×10^{-6} มิลลิบาร์
ความดันก่อนเปิดแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	2.4×10^{-3} มิลลิบาร์
กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์
ความดันขณะปลูกฟิล์ม	2.5×10^{-3} มิลลิบาร์
เปอร์เซ็นต์ของก๊าซออกซิเจน	10%
ระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม	90 นาที

4.2.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง

ฟิล์มบางที่มีลักษณะโปร่งใสได้แสดงดังรูปที่ 4.6



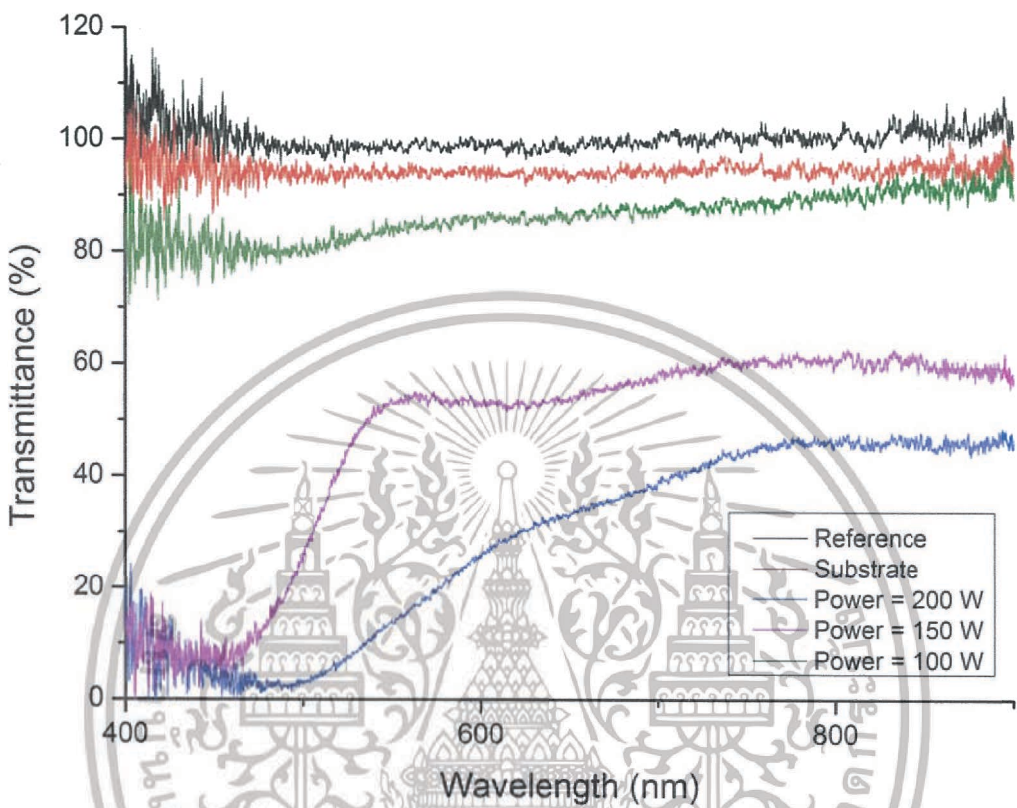
รูปที่ 4.6 ฟิล์มบางที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% ที่ค่ากำลังงานคลื่นวิทยุต่าง ๆ กัน (a) 100 วัตต์ (b) 150 วัตต์ และ (c) 200 วัตต์

4.2.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง

จากผลการวัดสเปกตรัมการส่องผ่านของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% โดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ แสดงดังรูปที่ 4.7 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน พบว่า ฟิล์มบางที่ได้มีค่าเฉลี่ยการส่งผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 – 800 นาโนเมตรเป็น 84.9% 43.6% และ 24.2% ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงให้เห็นว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ มีการส่องผ่านของแสงได้ดีที่สุด รองลงมา คือ ฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ ตามลำดับ

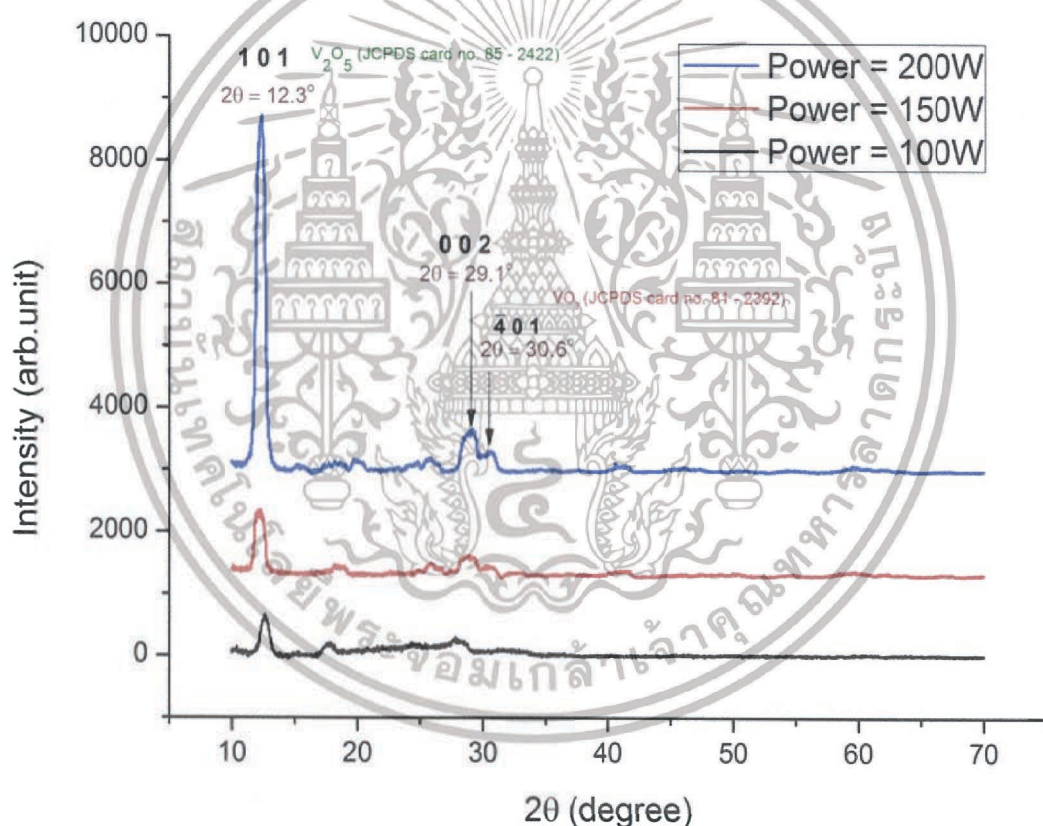


รูปที่ 4.7 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงย่านตามมองเห็นของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์

4.2.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง

โครงสร้างของฟิล์มบางที่ปลูกบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ที่ใช้เวลาในการปลูกเท่ากัน (90 นาที) อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากัน (10%) โดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเป็น 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ ตรวจสอบด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrometer, XRD) แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่า มีพีคขึ้นทั้งหมด 3 พีค พิจารณาที่พีคที่หนึ่ง ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ มีค่าความเข้มของพีคสูงที่สุดซึ่งอยู่ที่ตำแหน่ง 12.4422 องศา มีขนาด FWHM เท่ากับ 0.8115 องศา ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ มีค่าความเข้มของพีคอยู่ที่ตำแหน่ง 12.2276 มีขนาด FWHM เท่ากับ 0.8587 องศา และที่ กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ มีค่าความเข้มของพีคอยู่ที่ตำแหน่ง 12.5997 องศา มีขนาด FWHM เท่ากับ 0.9160 องศา ส่วนพีคที่สองและสามมีค่าความเข้มของพีคค่อนข้างต่ำ

จากกราฟแสดงให้เห็นว่า ผลจากการวิเคราะห์ฟิล์มบางที่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ ค่อนข้างแตกต่างจากฟิล์มบางที่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 และ 150 วัตต์ โดยฟิล์มบางที่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ มีการจัดเรียงตัวที่เป็นผลึกมากกว่าฟิล์มบางที่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 และ 150 วัตต์ แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นฟิล์มบางที่เตรียมได้ไม่เป็นฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ เนื่องจากพิกที่ปรากฏของวาเนเดียมไดออกไซด์ต้องปรากฏที่ตำแหน่งประมาณ 28 องศา ซึ่งฟิล์มบางที่ได้จากการใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ เริ่มมีการแสดงลักษณะของฟิล์มบาง VO_2 สังเกตได้จากพิกที่สองและสามที่ปรากฏบริเวณตำแหน่ง 28.8381 และ 30.6891 องศา แต่ถึงอย่างไรผลที่ได้จากการวิเคราะห์ส่วนใหญ่พิกจะปรากฏเด่นชัดที่สุดอยู่ที่ตำแหน่ง 12.4422 องศา จึงสรุปได้ว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้นั้นไม่เป็นฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ (VO_2) เนื่องจากผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 ที่มีการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบ (1 0 1) [JCPDS No: 85-2422]



รูปที่ 4.8 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 150 และ 200 วัตต์ โดยอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10%

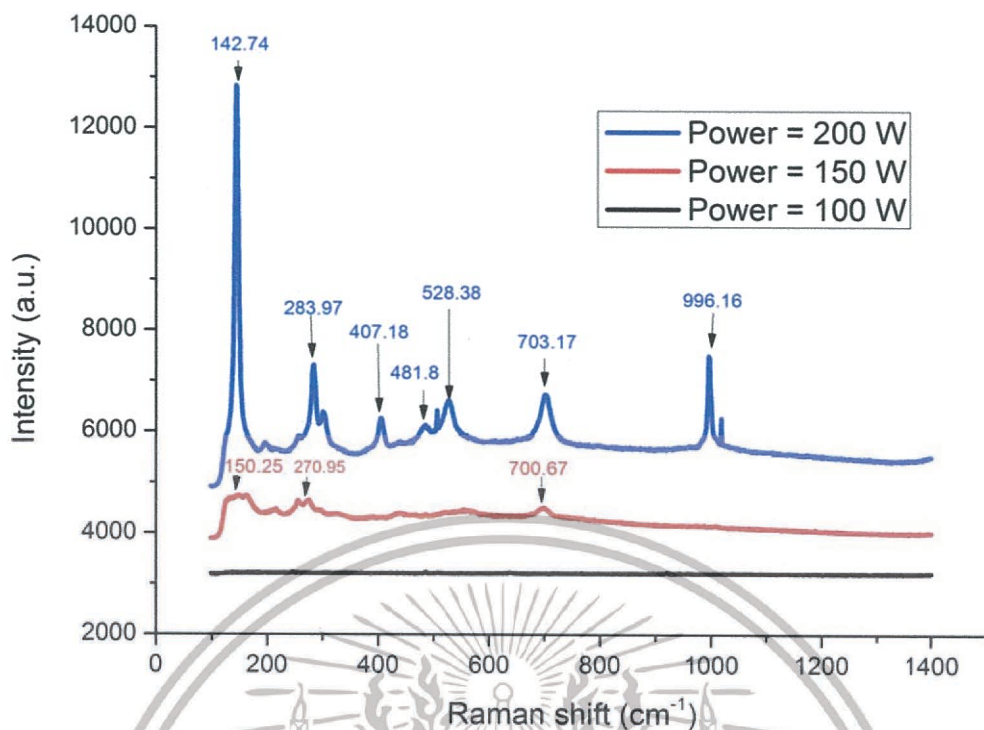
ตารางที่ 4.4 ค่า d-spacing, 2θ , FWHM และ Crystallite size ที่กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุต่างๆ

กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ (วัตต์)	100	150	200
d - spacing (นาโนเมตร)	0.7017	0.7230	0.7106
2θ (องศา)	12.5997	12.2276	12.4422
FWHM (องศา)	0.9160	0.8587	0.8115
Crystallite size (นาโนเมตร)	8.7151	9.2929	9.8184

สำหรับค่า d-spacing ของฟิล์มบาง ทำให้ทราบว่าขนาดของ Crystallite size ที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ มีค่ามากกว่าฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ และ 100 วัตต์ แสดงว่าการปลูกฟิล์มบางที่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ จะทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพดีที่สุด ดังตารางที่ 4.4

4.2.4 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย Raman Spectroscopy

ฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่มีเงื่อนไขการใช้เวลาเท่ากัน (90 นาที) อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% เท่ากัน โดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy พบว่า ฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ มีความเป็นผลึกมากที่สุด สังเกตได้พีคที่เกิดขึ้น ซึ่งปรากฏพีคที่ชัดเจนกว่าฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 และ 100 วัตต์ ฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ ไม่มีพีคขึ้นเลย แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้ไม่มีความเป็นผลึก นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ พีคจะปรากฏชัดเจนที่ 142.74 283.97 407.18 481.80 528.38 703.17 และ 996.16 cm^{-1} (ดังรูปที่ 4.9) ทำให้ทราบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความใกล้เคียงกับลักษณะของ V_2O_5 มากกว่า VO_2 เนื่องจากพีคปรากฏที่ตำแหน่งบริเวณ 143 300 400 550 700 และ 1000 cm^{-1} เป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่พีคของฟิล์มบาง VO_2 จะปรากฏบริเวณตำแหน่ง 190 230 310 390 500 และ 610 cm^{-1} [29] [30] จากผลที่ได้จึงแสดงให้เห็นว่าเงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ ทำให้ได้ฟิล์มบางที่มีคุณภาพดีที่สุด แต่ฟิล์มบางที่เตรียมได้นั้นเป็น V_2O_5



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง Raman shift กับ Intensity

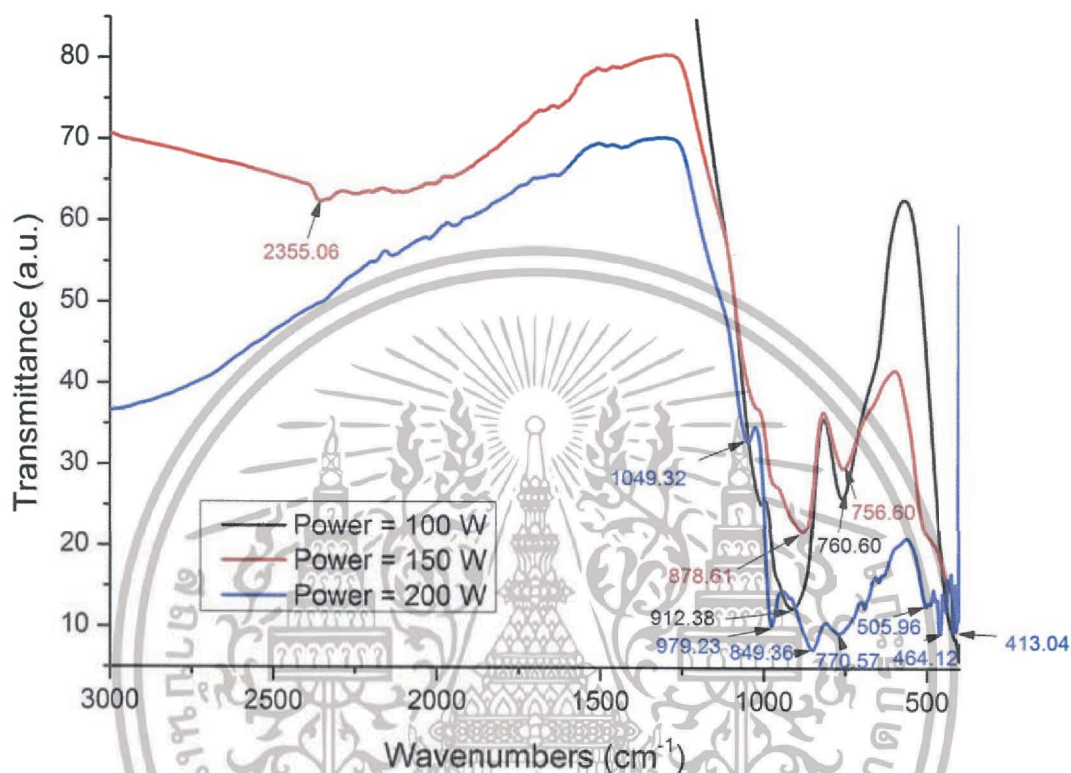
4.2.5 ผลการวิเคราะห์พื้นระทางเคมีด้วย FTIR Spectroscopy

ฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีรีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงที่เงื่อนไขการใช้เวลาเท่ากัน (90 นาที) อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากัน (10%) โดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดเครื่องวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า ที่เงื่อนไขการใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 และ 100 วัตต์ เกิดพีคขึ้นบริเวณ wavenumbers 3 ตำแหน่ง ได้แก่ 2355, 896 และ 759 cm^{-1} โดยที่ตำแหน่ง 2355 cm^{-1} บ่งบอกว่ามีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ปนอยู่ [31] ที่ตำแหน่ง 896 และ 759 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [21] แสดงถึงลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5

ส่วนผลที่ได้จากการใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ จะเกิดพีคค่อนข้างแตกต่างจากการใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 และ 100 วัตต์ เล็กน้อย โดยจะเกิดพีค 7 ตำแหน่ง ดังนี้ 1049 979 849 771 506 464 และ 413 cm^{-1} โดยที่ตำแหน่ง 1049 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V=O Bonding [23] ตำแหน่งช่วง 979 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V=O Bonding ตำแหน่งช่วง 849 และ 771 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [21] ซึ่งทั้งสี่ตำแหน่งที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่ที่ตำแหน่ง 506 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding ตำแหน่งช่วง 464 และ 413 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [17] [31] ซึ่งทั้งสามตำแหน่งนี้เป็นลักษณะของฟิล์มบาง VO_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลที่ได้ทำให้ทราบว่าพีคที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่อยู่ในบริเวณที่บ่งบอกลักษณะของ V_2O_5 แต่ที่เงื่อนไขการใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ มีพีคเกิดขึ้นแตกต่างจากฟิล์มที่ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ และ 150 วัตต์ โดยจะมีเพียงบางตำแหน่งค่อนข้างสอดคล้องกับลักษณะของวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2)



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง Wavenumbers กับ Transmittance

4.3 ผลของเปอร์เซ็นต์ของก๊าซออกซิเจน

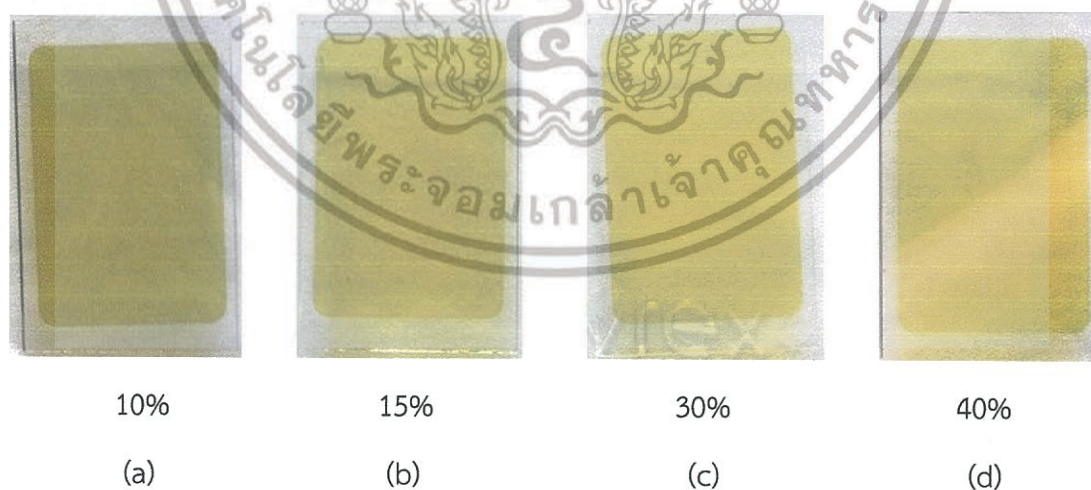
การปลูกฟิล์มบางที่เงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) แต่ใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มบาง ที่ทำการปลูกบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ โดยมีเงื่อนไขดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 เงื่อนไขสำหรับการปลูกฟิล์มบางที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดต่างกัน

เป้าสารเคลือบ	วานิเดียมความบริสุทธิ์ 99.5% ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว
แผ่นฐานรอง	แก้วไพเร็กซ์
ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับแผ่นฐานรอง	90 มิลลิเมตร
ความดันก่อนทำการปลูกฟิล์ม	3.4×10^{-6} มิลลิบาร์
ความดันก่อนเปิดแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	2.4×10^{-3} มิลลิบาร์
กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ	200 วัตต์
ความดันขณะปลูกฟิล์ม	2.5×10^{-3} มิลลิบาร์
อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด	10% 15% 30% และ 40%
ระยะเวลาในการปลูกฟิล์ม	90 นาที

4.3.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง

ฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะโปร่งใสได้แสดงดังรูปที่ 4.11



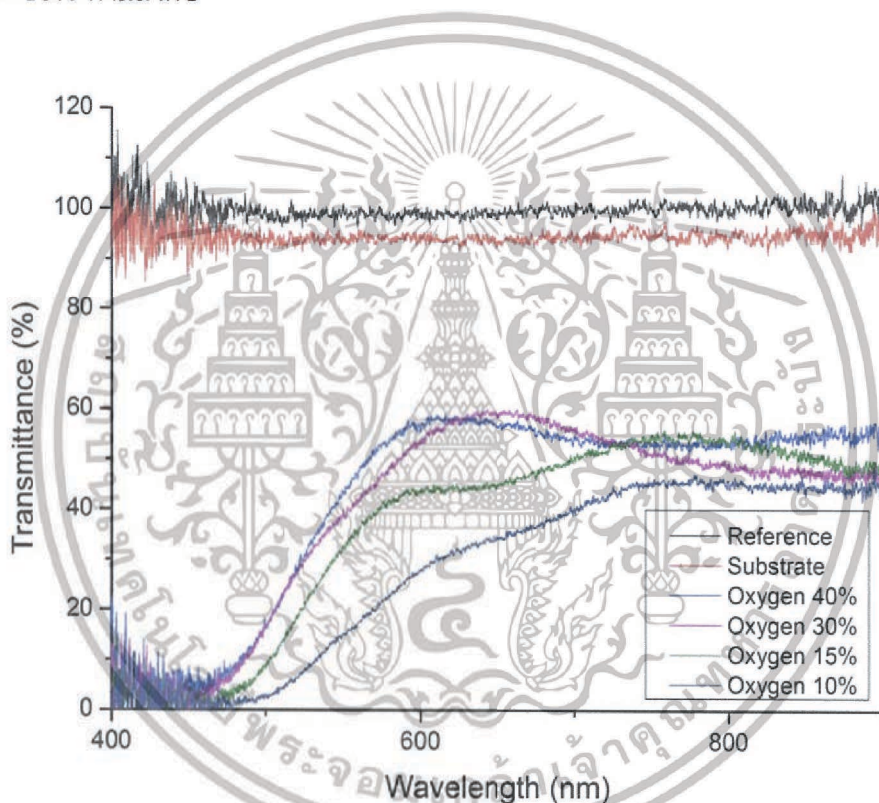
รูปที่ 4.11 ฟิล์มบางที่ทำการเคลือบด้วยกำลังงานคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ ที่เปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนค่าต่างกัน คือ 10%, 15%, 30% และ 40%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง

ผลการวัดสเปกตรัมการส่องผ่านแสงของฟิล์มบาง เมื่อปลูกด้วยเงื่อนไขที่เวลาเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดเครื่องวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% 15% 30% และ 40% แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่า ค่าเฉลี่ยการส่องผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 – 800 นาโนเมตรของฟิล์มบางที่ได้มีค่าเป็น 24.0% 33.4% 38.4% และ 39.8% ตามลำดับ

แสดงให้เห็นว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 40% มีการส่องผ่านแสงได้ดีที่สุด รองลงมาคือฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 30% 15% และ 10% ตามลำดับ



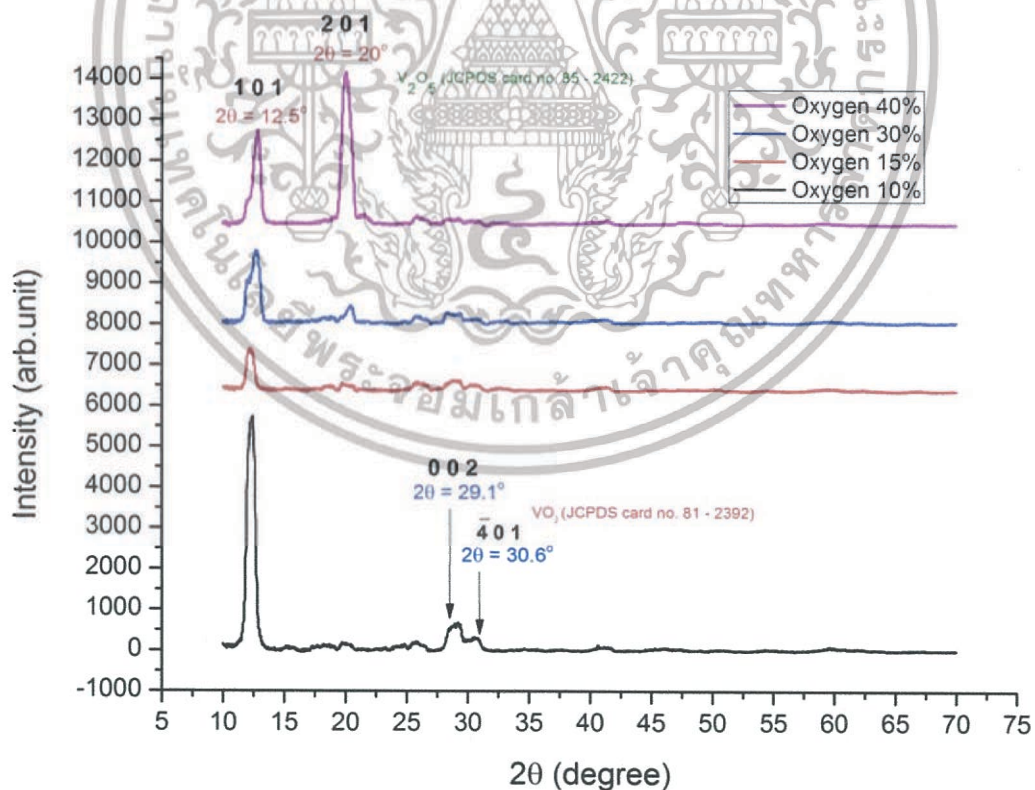
รูปที่ 4.12 ผลของเปอร์เซ็นต์ออกซิเจนที่มีต่อสเปกตรัมการส่องผ่านแสง

4.3.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง

สำหรับโครงสร้างของฟิล์มบางบนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขที่เวลาเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดเครื่องวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% 15% 30% และ 40% ตรวจสอบด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD) ได้ผลดังรูปที่ 4.13 พบว่า สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% จะปรากฏพีคของชั้นฟิล์มอยู่ 3 ตำแหน่ง โดยพีคที่หนึ่งอยู่ที่ตำแหน่ง 12.3143 องศา มีขนาด FWHM เท่ากับ 0.8505 องศา เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซ

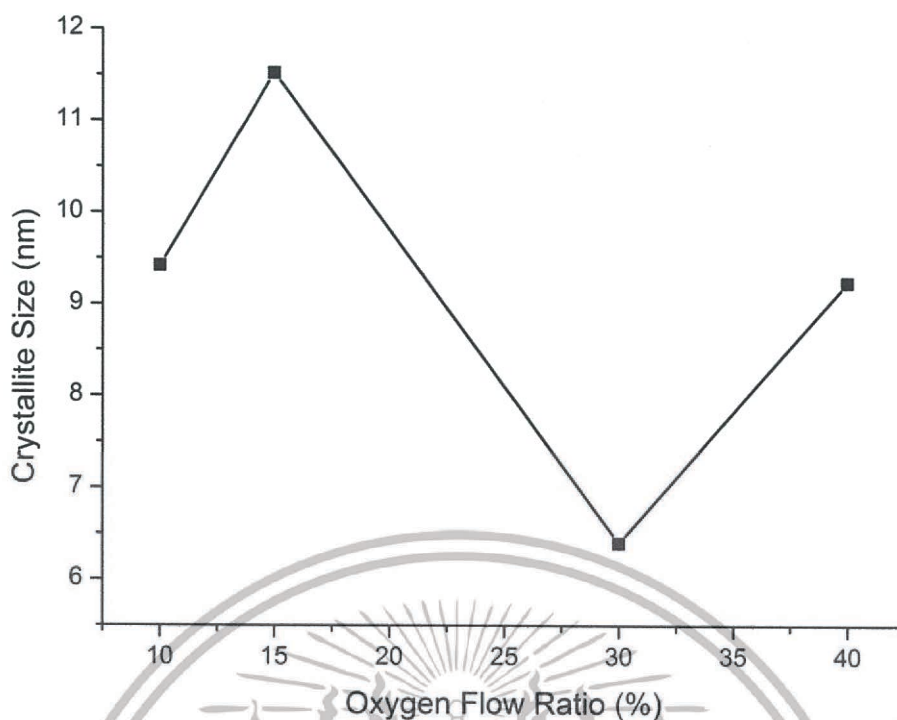
ออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 15% ค่าความเข้มของพีคจะลดลงไปอยู่ที่ตำแหน่ง 12.2705 องศา มีขนาด FWHM เท่ากับ 0.6911 องศา และเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 30% ค่าความเข้มของพีคจะอยู่ที่ตำแหน่ง 12.6140 องศา มีขนาด FWHM เท่ากับ 1.2492 องศา ในส่วนของพีคที่สองและสามนั้นจะมีค่าความเข้มของพีคค่อนข้างต่ำ ต่อมาทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 40% พบว่า ค่าความเข้มของพีคที่หนึ่งจะเพิ่มขึ้นไปอยู่ที่ตำแหน่ง 12.7857 องศา มีขนาด FWHM เท่ากับ 0.8638 องศา แต่พีคที่สองค่าความเข้มของพีคจะสูงกว่าพีคที่หนึ่ง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 40% จะทำให้ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีการเปลี่ยนระนาบไป

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทำให้ทราบว่าฟิล์มที่มีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% เริ่มมีการแสดงลักษณะของฟิล์มบาง VO_2 สังเกตได้จากพีคที่สองและสามที่ปรากฏบริเวณตำแหน่ง 28.8381 และ 30.6891 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงลักษณะของฟิล์มบาง VO_2 แต่ถึงอย่างไรผลที่ได้จากการวิเคราะห์ส่วนใหญ่พีคจะปรากฏเด่นชัดที่สุดอยู่ที่ตำแหน่ง 12.3143 องศา จึงสรุปได้ว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้นั้นไม่เป็นฟิล์มบางวานาเดียมไดออกไซด์ (VO_2) เนื่องจากผลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 ที่มีการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบ (1 0 1) [JCPDS No: 85-2422] แต่ฟิล์มบางที่มีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 40% มีการเปลี่ยนระนาบไปเป็น (2 0 1)



รูปที่ 4.13 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางบนฐานรองแก้วไพเร็กซ์ที่ปลูกด้วยเงื่อนไขการใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Crystallite Size ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.6 ค่า d-spacing, 2θ , FWHM และ Crystallite size ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดต่างกัน

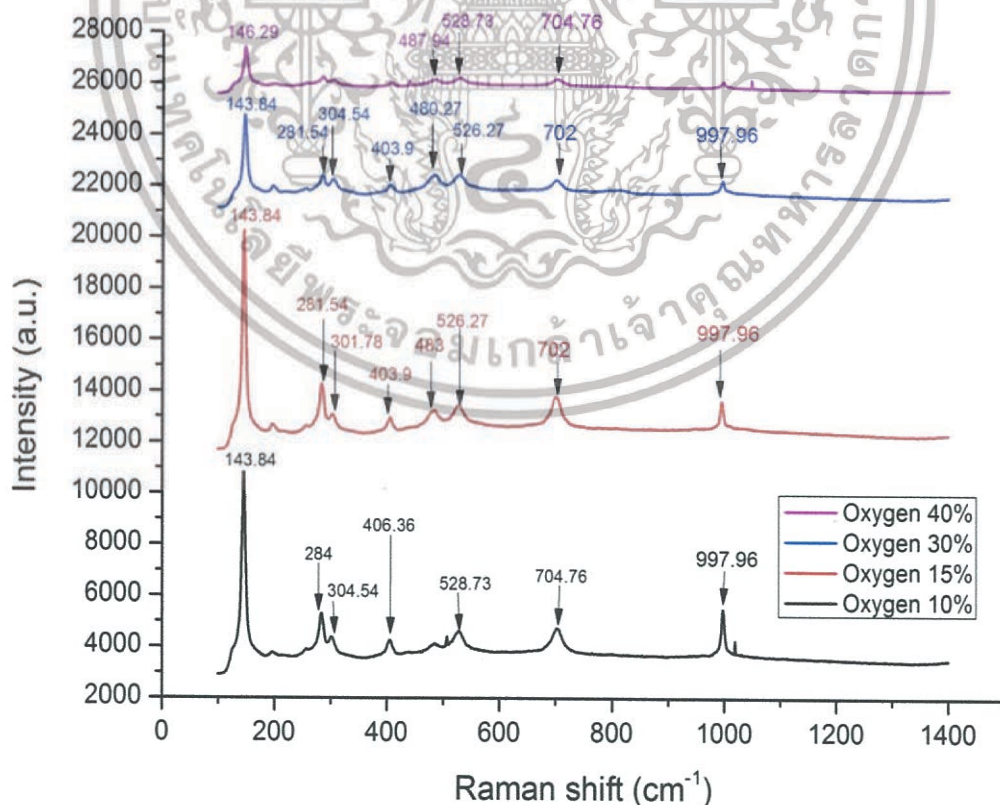
เปอร์เซ็นต์ของก๊าซออกซิเจน	10%	15%	30%	40%
d - spacing (นาโนเมตร)	0.7179	0.7205	0.7009	0.6915
2θ (องศา)	12.3143	12.2705	12.6140	12.7857
FWHM (องศา)	0.8505	0.6911	1.2492	0.8638
Crystallite Size (นาโนเมตร)	9.4192	11.5202	6.3965	9.2363

ที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% 15% 30% และ 40% ค่า d-spacing มีค่าใกล้เคียงกันมากและ Crystallite Size มีขนาดเล็กมาก (นาโนเมตร) เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด จะทำให้ Crystallite Size มีขนาดเพิ่มขึ้นด้วย จนกระทั่งอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 15% พบว่า Crystallite Size มีขนาดใหญ่ที่สุด และเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดไปเรื่อยๆ พบว่า Crystallite Size มีขนาดเล็กลงจนเล็กที่สุดที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 30% ต่อมาทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนและผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 40% พบว่า Crystallite Size มีขนาดใหญ่ขึ้นอีกครั้ง ดังรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.4 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย Raman Spectroscopy

ฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีอีพ็อกซีฟอว์แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง ที่เงื่อนไขเวลาในการปลูกเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) โดยใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% 15% 30% และ 40% เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy พบว่า ฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% จะปรากฏพิกที่เด่นชัดที่สุด รองลงมา คือ ฟิล์มที่มีเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 15% 30% และ 40% ตามลำดับ จากกราฟโดยภาพรวมพบว่าส่วนใหญ่พิกที่จะปรากฏบริเวณตำแหน่งประมาณ 144 282 302 404 526 702 และ 998 cm^{-1} แต่ฟิล์มที่มีเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 40% พิกที่ปรากฏมีการเปลี่ยนตำแหน่งแตกต่างจากฟิล์มที่มีเงื่อนไขอื่นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่มีเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 40% เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น (ดังรูปที่ 4.15) จากผลการทดลองที่ได้ทำให้ทราบว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้มีความใกล้เคียงกับลักษณะของ V_2O_5 มากกว่า VO_2 เนื่องจากพิกที่ขึ้นบริเวณตำแหน่ง 143 300 400 550 700 และ 1000 cm^{-1} เป็นพิกที่แสดงลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่พิกของฟิล์มบาง VO_2 จะปรากฏบริเวณตำแหน่ง 190 230 310 390 500 และ 610 cm^{-1} [29] [30] จากกราฟแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ปลูกโดยใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% มีความเป็นผลึกดีที่สุดในฟิล์มบางที่เตรียมได้นั้นเป็นฟิล์มบางของ V_2O_5



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง Raman shift กับ Intensity

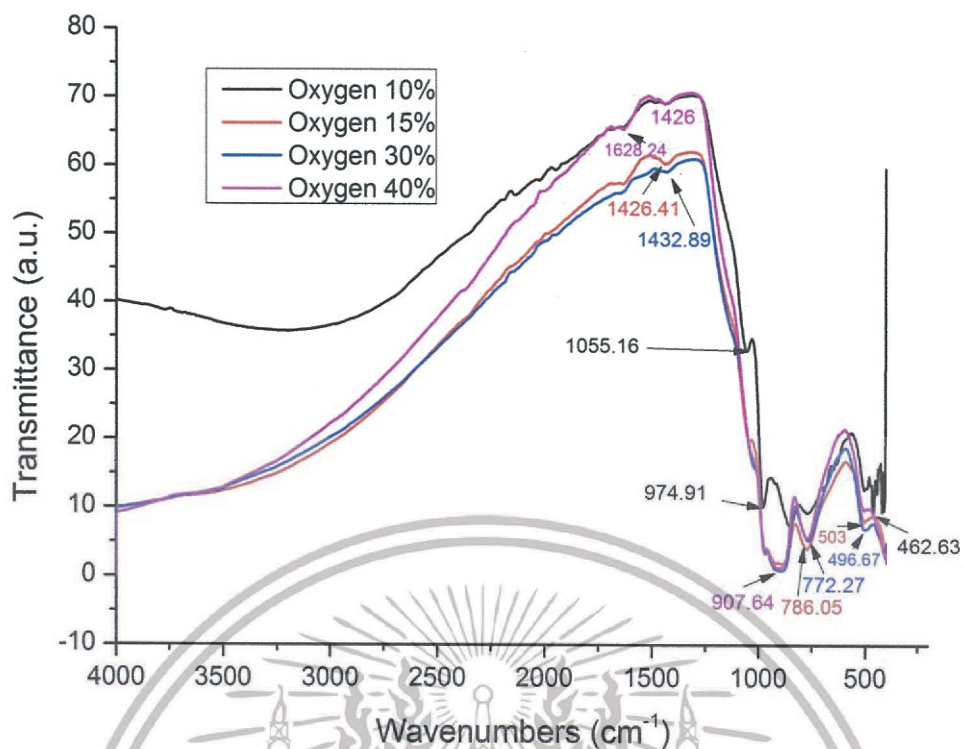
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.5 ผลการวิเคราะห์พันธะทางเคมีด้วย FTIR Spectroscopy

ฟิล์มบางที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีแอคทีฟพอร์เอพแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) กำลังของแหล่งกำเนิดเครื่องวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) โดยใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดที่แตกต่างกัน เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) พบว่า ฟิล์มบางที่ใช้เงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 15% 30% และ 40% พิคจะปรากฏ 5 พิค บริเวณตำแหน่ง 1628 1428 908 779 และ 500 cm^{-1} (ดังรูปที่ 4.16) โดยที่ตำแหน่ง 1628 และ 1428 cm^{-1} บ่งบอกว่ามีน้ำ (H_2O) ปนอยู่ [32] ตำแหน่ง 908 และ 779 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [21] และตำแหน่ง 500 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [32] ทั้งสามตำแหน่งข้างต้นเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5

ส่วนฟิล์มบางที่เงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% จะปรากฏพิคที่แตกต่างจากฟิล์มบางที่เงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 15% 30% และ 40% เล็กน้อย โดยที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% พิคจะปรากฏ 7 ตำแหน่ง ได้แก่ 1628 1426 1055 975 800 770 และ 463 cm^{-1} โดยที่ตำแหน่ง 1628 และ 1428 cm^{-1} บ่งบอกว่ามีน้ำและคาร์บอนปนอยู่ จึงเกิดพันธะระหว่างออกซิเจนกับไฮโดรเจนแบบ O-H Bonding และเกิดพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน [32] ตำแหน่ง 1055 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V=O Bonding [23] ตำแหน่ง 975 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V=O Bonding [21] ตำแหน่ง 800 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ O-V Bonding [32] ตำแหน่ง 770 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O Bonding [21] ซึ่งทั้งสี่ตำแหน่งที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่ที่ตำแหน่ง 463 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจนแบบ V-O-V Bonding [31] เป็นลักษณะของฟิล์มบาง VO_2

จากการวิเคราะห์ผลโดยรวมที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 10% เป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 มีเพียงบางพิคที่แสดงลักษณะของฟิล์มบาง VO_2 จึงสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดจะทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง V_2O_5 มากขึ้น



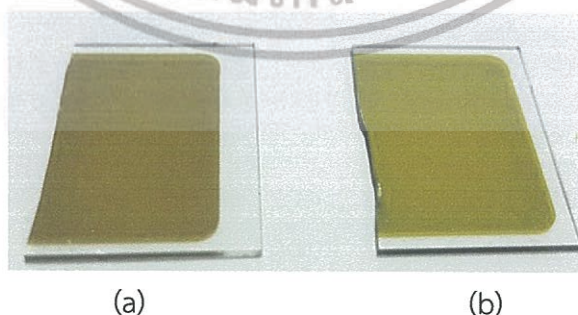
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่าง Wavenumbers กับ Transmittance

4.4 ผลของการปรับปรุงเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง

หลังจากพบปัญหาฟิล์มที่เตรียมได้ไม่เป็นฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์ จึงได้ทำการปรับปรุงแก้ไข โดยนำฟิล์มบางที่ได้ไปอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และลดปริมาณอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด

4.4.1 ผลการปลูกฟิล์มบางเมื่ออบภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ

4.4.1.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง

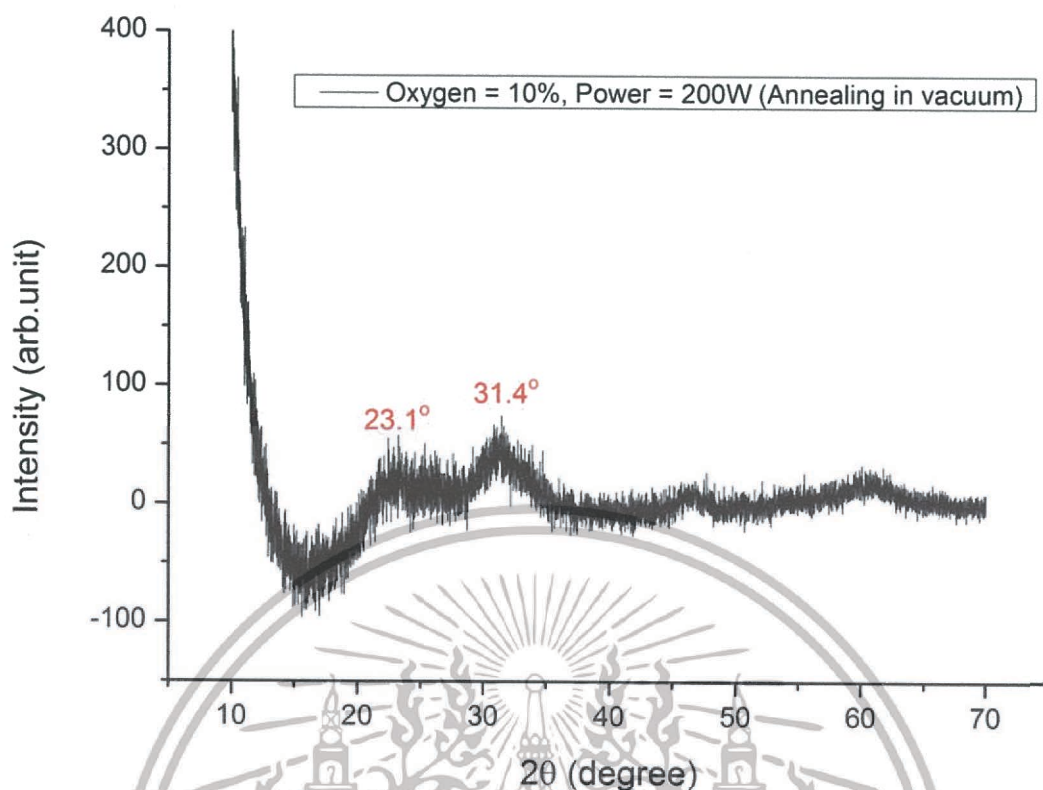


รูปที่ 4.17 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบางที่เงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากับ 10% ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์

(a) อบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

(b) อบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



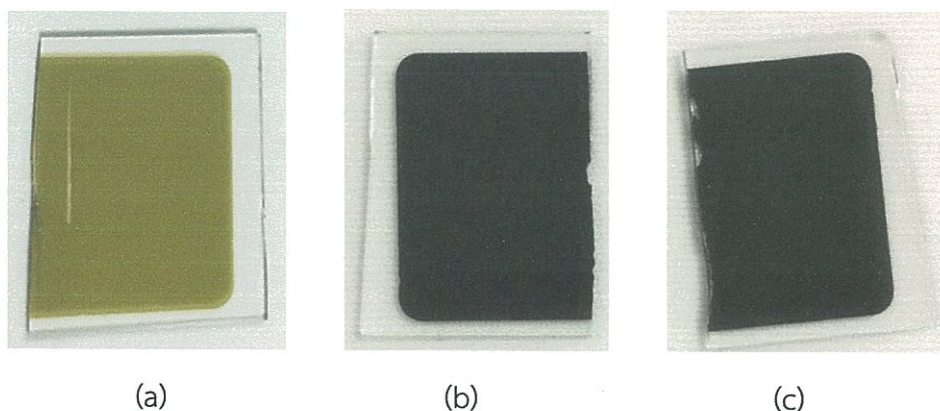
รูปที่ 4.20 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด เป็น 10% กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ส่วนฟิล์มบางที่มีเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด เป็น 10% กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส พบว่า ปรากฏพีคที่บริเวณตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23.1 และ 31.4 องศา (ดังรูปที่ 4.20) ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่พีคที่ปรากฏขึ้นนั้นยังไม่เด่นชัดรวมถึงมีสัญญาณรบกวนอยู่มาก จึงแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ได้ยังมีความเป็นอะมอร์ฟัส (Amorphus)

4.4.2 ผลการลดเปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนและแอนนีสในสุญญากาศ

4.4.2.1 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบาง

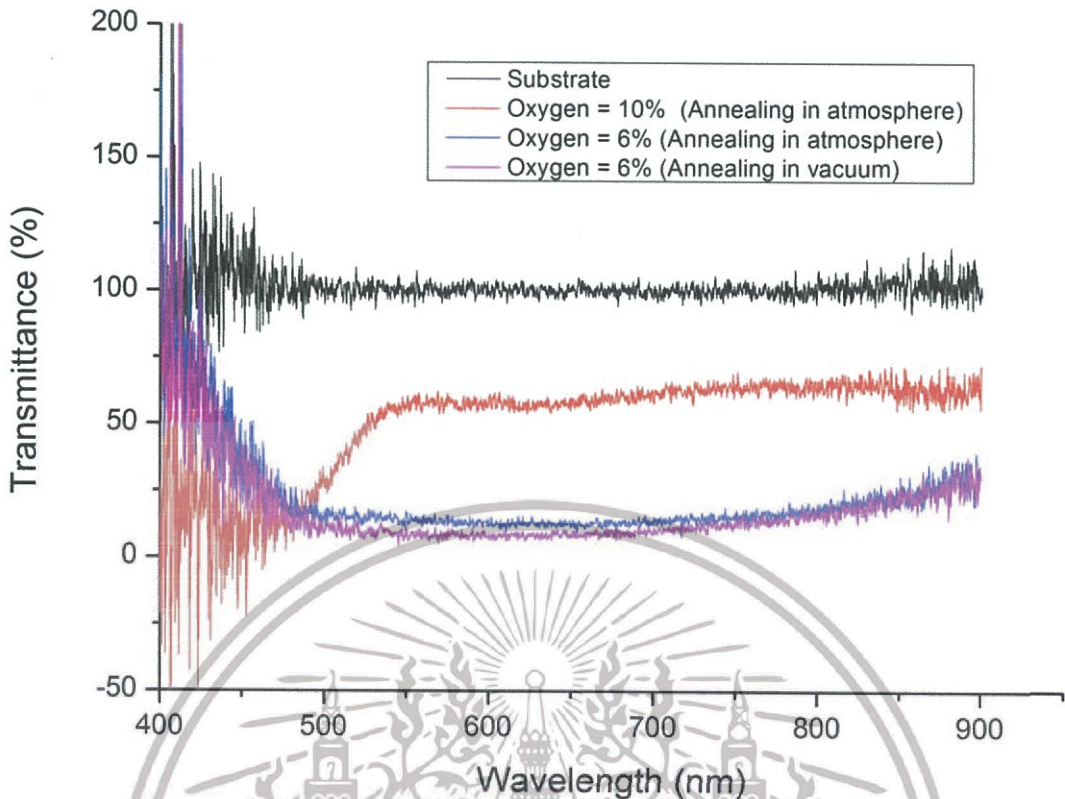
ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่เกิดจากพันธะทางเคมีระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจน พบว่า เมื่อลดปริมาณของออกซิเจนลงจาก 10% เป็น 6% ส่งผลทำให้ฟิล์มเกิดการเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเข้มเป็นสีดำเทา ดังรูปที่ 4.21 (a) และ (b) โดยลักษณะสีของฟิล์มที่อบในบรรยากาศและในสุญญากาศที่เปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนเดียวกันยังมีสีใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 4.21 (b) และ (c)



รูปที่ 4.21 ลักษณะเชิงกายภาพของฟิล์มบางที่เงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์
 (a) ก๊าซออกซิเจน 10% และ แอนนีลในสภาวะบรรยากาศ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส
 (b) ก๊าซออกซิเจน 6% และ แอนนีลในสภาวะบรรยากาศ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส
 (c) ก๊าซออกซิเจน 6% และ แอนนีลในสภาวะสุญญากาศ อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

4.4.2.2 สมบัติเชิงแสงของฟิล์มบาง

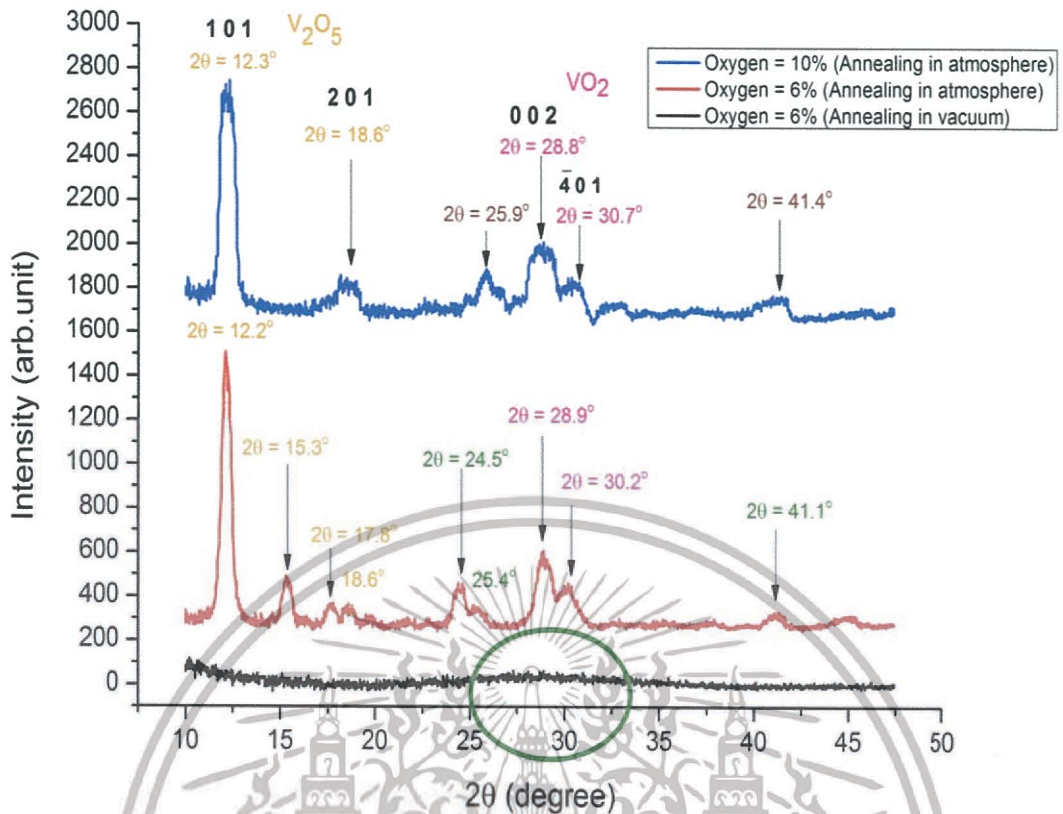
ผลการวัดสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (150 วัตต์) แต่แตกต่างกันที่ฟิล์มที่หนึ่งมีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่สองมีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และฟิล์มที่สามมีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.22 พบว่า ฟิล์มบางที่ได้มีค่าเฉลี่ยการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 – 800 นาโนเมตรเป็น 50.87% 22.44% และ 18.15% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า ค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงของฟิล์มบางเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสมีการส่งผ่านแสงดีที่สุดรองลงมา คือ ฟิล์มบางเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และฟิล์มบางเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 4.22 สเปกตรัมการส่องผ่านแสงย่านตามองเห็นของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกัน (ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์) แตกต่างกันที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดและการนำไปผ่านการอบ

4.4.2.3 โครงสร้างทางผลึกของฟิล์มบาง

โครงสร้างของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (150 วัตต์) แต่แตกต่างกันที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดและการนำไปผ่านการอบ โดยฟิล์มที่หนึ่งมีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่สองมีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และฟิล์มที่สามมีอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% นำไปผ่านการอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.23

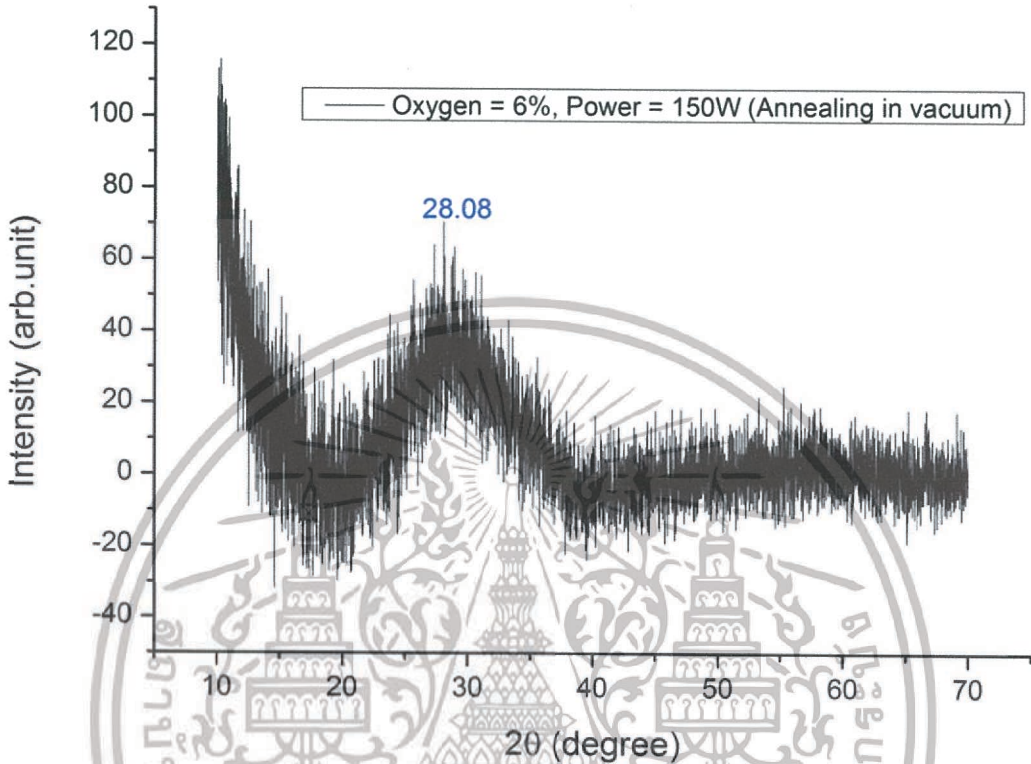


รูปที่ 4.23 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขเดียวกัน (ใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์) แตกต่างกันที่อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดและการนำไปผ่านการอบ

จากการนำฟิล์มบางที่มีเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ไปตรวจสอบด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectrometer, XRD) พบว่า ปรากฏพีคแรกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 12.3 องศา มีความเข้มมากที่สุด (ดังรูปที่ 4.23) ซึ่งเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 มีการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบ (1 0 1) [JCPDS No: 85-2422] นอกจากนี้ยังเกิดพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.8 องศา มีค่าความเข้มรองลงมา โดยพีคตำแหน่งดังกล่าวจะแสดงลักษณะของฟิล์มบาง VO_2 จึงสรุปได้ว่า ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีการผสมกันระหว่างเฟสของ V_2O_5 และ VO_2 แต่ผลส่วนใหญ่แสดงลักษณะของ V_2O_5 ชัดเจนกว่าของ VO_2

ส่วนฟิล์มบางที่มีเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่า พีคแรกปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 12.2 องศา มีความเข้มมากที่สุด (ดังรูปที่ 4.23) ซึ่งเป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 ที่มีการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบ (1 0 1) [JCPDS No: 85-2422] และเกิดพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.9 องศา ที่มีค่าความเข้มรองลงมา โดยพีคตำแหน่งดังกล่าวนี้แสดงลักษณะของฟิล์มบาง VO_2 จึงสรุปได้ว่า ฟิล์มบางที่เตรียมได้มีการผสมกันระหว่างเฟสของ V_2O_5 และ VO_2 แต่ผลส่วนใหญ่แสดงลักษณะของ V_2O_5 ชัดเจนกว่าของ VO_2 นอกจากนี้มีหนึ่งพีคที่แตกต่างจากผลของฟิล์มบางที่มีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% นำไปผ่านการอบในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส คือ พีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 15.3 องศา [JCPDS No: 89-2482] ซึ่งเป็นพีคที่แสดงลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5



รูปที่ 4.24 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางที่ปลูกด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 6% กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 150 วัตต์ อบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส

ส่วนฟิล์มบางที่มีเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 6% อบในสุญญากาศที่มีอุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส พบว่า ปรากฏพีคบริเวณตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 28.08 องศา (ดังรูปที่ 4.24) โดยลักษณะการเกิดพีคเช่นนี้บ่งบอกว่าเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส (Phase transformation) จาก V_2O_5 ไปเป็น VO_2 แต่อย่างไรก็ตามพีคยังไม่ปรากฏขึ้นอย่างเด่นชัด รวมทั้งมีสัญญาณรบกวนอยู่มาก แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางยังมีความเป็นอะมอร์ฟัส (Amorphous)

บทที่ 5

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้เป็นการสรุปผลการปลูกฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์บนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ โดยได้ทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์บนแผ่นฐานรองแก้วไพเร็กซ์ ที่เป็นผลเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับก๊าซอาร์กอน ผลของกำลังแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ และ ผลของการแอนนัลทั้งภายใต้สภาวะบรรยากาศและสุญญากาศ ที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้างผลึก พันธะระหว่างวาเนเดียมกับออกซิเจน

5.1 ผลของการแอนนัลภายใต้สภาวะบรรยากาศ

จากการทดลองการสังเคราะห์ฟิล์มบางที่เตรียมจากโลหะวาเนเดียมกับก๊าซออกซิเจนด้วยเทคนิครีแอคทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง ด้วยกำลังคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ และอัตราส่วนของออกซิเจน 10% เมื่อฟิล์มทั้งหมดที่เตรียมได้ไปตรวจวัดโครงสร้างทางผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า ฟิล์มทั้งหมดนั้นเป็นอะมอร์ฟัส แต่เมื่อนำฟิล์มดังกล่าวมาทำการอบภายใต้สภาวะบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่า ฟิล์มบางมีความเป็นผลึกมากขึ้น สังเกตได้จากพีคของกราฟที่วิเคราะห์ด้วย XRD ซึ่งการนำฟิล์มบางไปอบความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีผลต่อโครงสร้างของฟิล์มบาง โดยความร้อนจะทำให้อะตอมของธาตุมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น จึงทำให้ฟิล์มบางนี้มีความเป็นผลึกมากขึ้น แต่ในการทดลองนี้พีคที่ปรากฏนั้นไม่ได้ปรากฏในช่วงที่เป็นธาตุนิวเดียมไดออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่เตรียมได้ไม่เป็นฟิล์มบางวาเนเดียมไดออกไซด์

5.2 ผลของกำลังงานคลื่นความถี่วิทยุ

จากการทดลองเตรียมฟิล์มบางโดยใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 100 วัตต์ 150 วัตต์ และ 200 วัตต์ ที่เงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเท่ากัน (10%) พบว่า เมื่อกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุมากขึ้น จะทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีความเป็นผลึกมากขึ้น สังเกตพีคของกราฟที่วิเคราะห์ด้วย XRD และ เทคนิค Raman แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นการให้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุในการทดลองนี้ขึ้นอยู่กับขอบเขตในการทดลองและข้อจำกัดของเครื่องที่นำมาใช้งาน

5.3 ผลของเปอร์เซ็นต์ของก๊าซออกซิเจน

จากการทดลองเตรียมฟิล์มบางโดยใช้อัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 10% 15% 30% และ 40% ที่เงื่อนไขเวลาเท่ากัน (90 นาที) และกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุเท่ากัน (200 วัตต์) พบว่า ถ้าเพิ่มอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด จะทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีความใสขึ้น และมีการส่องผ่านของแสงได้ดีขึ้น แต่ในการเตรียมฟิล์มบางเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วานเดียมไดออกไซด์ที่ที่จะต้องใช้อัตราส่วนของออกซิเจนในปริมาณที่น้อย จึงจะทำให้ได้ฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์ ทั้งนี้ทั้งนั้น เมื่อทำการลดปริมาณอัตราส่วนของออกซิเจนลงพบว่า ฟิล์มบางที่ได้กลับมีความทึบแสง ซึ่งไม่เป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้

5.4 สรุปผลของการปรับปรุงเงื่อนไขการปลูกฟิล์มบาง

หลังจากพบปัญหาฟิล์มที่เตรียมได้ไม่เป็นฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์ จึงได้ทำการปรับปรุงแก้ไข โดยนำฟิล์มบางที่ได้ไปอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และลดปริมาณอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด

5.4.1 สรุปผลการปลูกฟิล์มบางเมื่ออบภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ

จากการทดลองฟิล์มบางที่เตรียมได้ไม่เป็นฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์ จึงนำฟิล์มบางที่มีเงื่อนไขกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุ 200 วัตต์ และอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมด 10% ไปอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปวิเคราะห์ผล XRD พบว่า พิกปรากฏบริเวณตำแหน่งที่เป็นลักษณะของฟิล์มบาง V_2O_5 แต่พิกที่ปรากฏขึ้นนั้นยังไม่เด่นชัดรวมถึงมีสัญญาณรบกวนอยู่มาก แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ได้ยังมีความเป็นอะมอร์ฟัส (Amorphous) ดังนั้นสรุปได้ว่าการนำฟิล์มบางไปอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ยังไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์มบาง เนื่องจากความร้อนที่ใช้มีอุณหภูมิไม่มากพอที่จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม จึงทำให้ฟิล์มบางที่ได้ไม่มีความเป็นผลึก

5.4.2 สรุปผลการปลูกฟิล์มบางเมื่อลดอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดและนำไปผ่านการอบภายใต้สภาวะความเป็นสุญญากาศ

จากการทดลองฟิล์มบางที่เตรียมได้ไม่เป็นฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์ จึงทดลองปลูกฟิล์มบางโดยใช้เงื่อนไขใหม่ คือ ลดอัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนกับผลรวมของก๊าซทั้งหมดเป็น 6% และนำไปอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปวิเคราะห์ผล XRD พบว่าฟิล์มบางที่ได้แสดงลักษณะเป็นฟิล์มบาง VO_2 แต่พิกที่ปรากฏขึ้นนั้นยังไม่เด่นชัดรวมถึงมีสัญญาณรบกวนอยู่มาก แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางที่ได้ยังมีความเป็นอะมอร์ฟัส (Amorphous) เนื่องจากความร้อนที่ใช้มีอุณหภูมิไม่มากพอที่จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์ม จึงทำให้ฟิล์มบางที่ได้ไม่มีความเป็นผลึก

5.5 ปัญหาและแนวทางแก้ไข

1. ในขั้นตอนการเตรียมระบบอาร์เอฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง ควรมีความระมัดระวังและรอบคอบทุกขั้นตอน เนื่องจากการปลูกฟิล์มบางวานเดียมไดออกไซด์ต้องปลูกในระบบสุญญากาศสูง ซึ่งระบบจะต้องไม่มีคราบไขมันหรือสิ่งสกปรกที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยก๊าซออกมา ซึ่งจะทำให้ไม่สามารถทำความดันสุญญากาศสูงได้

2. การปลูกฟิล์มแล้วฟิล์มออกมาไม่ใส อาจเกิดจากการปล่อยก๊าซออกซิเจนเข้าไปในอัตราส่วนที่น้อยเกินไป ซึ่งแก้ปัญหาโดยการเพิ่มอัตราส่วนของก๊าซออกซิเจนให้มากขึ้น เนื่องจากก๊าซออกซิเจนจะไปเพิ่มความใสให้กับฟิล์มบาง

3. การปลูกฟิล์มแล้วไม่เป็นผลึก อาจเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น การใช้กำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุต่ำเกินไปทำให้กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างวาเนเดียมไอออน และออกซิเจนไอออนน้อย จึงส่งผลให้ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความบางและไม่เป็นผลึก กรณีนี้ต้องเพิ่มกำลังของแหล่งกำเนิดคลื่นวิทยุขึ้น ป้อนแรงดันไฟฟ้าเข้าไปที่บริเวณแผ่นฐานรองในขณะทำการปลูกฟิล์ม หรือนำฟิล์มที่ปลูกเสร็จแล้วไปอบที่อุณหภูมิสูง เพื่อจัดโครงสร้างของฟิล์มให้มีความเป็นระเบียบมากขึ้น

4. เมื่อพลาสมาดับขณะทำการปลูกฟิล์ม เกิดขึ้นได้จากหลายสาเหตุ เช่น สัญญาณสะท้อนกลับของคลื่นวิทยุมีค่าสูง ระบบระบายความร้อนให้กับหัวแมกนีตรอนไม่เพียงพอ ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการเปิดเครื่องทำน้ำเย็นทิ้งไว้ก่อนทำการปลูกฟิล์ม เพื่อให้ น้ำที่มาหล่อระบายความร้อนของหัวแมกนีตรอนมีอุณหภูมิที่ต่ำมาากๆก่อน

5. ฟิล์มบางมีการหลุดร่อนหลังการปลูก แก้ไขโดยครั้งต่อไปต้องรอให้ฟิล์มอยู่ในสภาวะสุญญากาศจนอุณหภูมิภายในห้องสุญญากาศใกล้เคียงกับอุณหภูมิภายนอกเสียก่อนแล้วจึงนำฟิล์มออกมาจากห้องสุญญากาศ และหลังจากนั้นควรเก็บไว้ในตู้อบสุญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดชั้นออกไซด์บนผิวฟิล์ม

5.6 ข้อเสนอแนะ

1. การให้ความร้อนกับฐานรอง เพื่อให้การฟอร์มตัวเป็นผลึกของฟิล์มบางดีขึ้น
2. การนำฟิล์มบางที่เตรียมได้นำไปอบในสุญญากาศ เพื่อไม่ให้ออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับฟิล์มบาง
3. หากมีเวลาดำเนินงานเพียงพอ ควรทำการตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มบางมากกว่านี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] กิตติ ไกรเทพ และธัชพล รักบ้านเกิด.2557. “การพัฒนากระบวนการควบคุมอุณหภูมิของเตาอบความร้อนสูงด้วยตัวควบคุมแบบพีไอดี.” ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [2] จรัส บุญยธรรมา.2559.การเลี้ยวเบนกับกฎของแบรกกส์. [Online]. Available: <http://www.rmutphysics.com/charud/virtualexperiment/bragg-law/bragg-law.htm>
- [3] ญาณิสสา ถาท, ธนาภรณ์ อุบลภาพ และธัญมิชา จิรัชฌาคณากร.2556. “การปลูกฟิล์มบางอลูมิเนียมไนไตรด์บนฐานรองพอลิเมอร์โดยวิธีเอกทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง.” ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [4] นางสาว ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี และ นาย วรวิทย์ เถาดีดดา รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ เรื่อง การปลูกและวัดสมบัติฟิล์มบางเพียโซอิเล็กทริกอลูมิเนียมไนไตรด์ที่เตรียมด้วยวิธีเอกทีฟอาร์เอฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนฐานรองรับพลาสติก PET ประจำปีงบประมาณ 2558 , คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [5] พิชญ์ชญา คำบุศย์ และเรณูภา ไชยววรรณ.2557. “การสังเคราะห์และการวัดสมบัติฟิล์มบาง ZnO: Al เตรียมด้วยวิธีการจุ่มเคลือบแบบ Sol-gel.” ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [6] มั่นสนันท์ ทองดี และมุกดา แซ่ดี.2556. “การเตรียมฟิล์มบางซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ.” ปรินญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [7] ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และ วรพรรณ พันธมนาวิน. 2548.อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี.ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [8] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์เพื่อมาตรฐานและอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.2559. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR Spectroscopy). [Online]. Available: <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/chemistry>
- [9] ส.ป.ช. อ่านเพลิน คูมัน.2559.กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน. [Online]. Available สืบค้นจาก: <http://sor-por-chor.blogspot.com/2012/01/electron-microscope.html>
- [10] Applied Catalysis B Environmental 202:1-11 • March 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] Carlos Batista*, Ricardo M Ribeiro and Vasco Teixeira, Synthesis and characterization of VO₂-based thermochromic thin films for energy-efficient windows, *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:301
- [12] Charles Kittel “Introduction to Solid State Physics 7th Edition” John Wiley&Son, 1996.
- [13] Changzheng Wu, Feng Feng, Yi Xie, Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications, *Chem. Soc. Rev.* 42(2013) 5157-5183
- [14] D. Rachel Malini, R.Sivakumar and C. Sanjeeviraja.2016. Annealing effects on V₂O_{5-x} thin films deposited by non reactive sputtering. Department of Physics, The American College, Madurai625002, India
- [15] G A Niklasson, S-Y Li and C G Granqvist, Thermochromic vanadium oxide thin films: Electronic and optical properties, *Journal of Physics: Conference Series* 559 (2014) 012001
- [16] Granqvist CG: Spectrally Selective Coatings for Energy Efficiency and Solar Applications. *Phys Scr* 1985, 32:401
- [17] Haining Ji, Dongqing Liu, Haifeng Cheng, Chaoyang Zhang, Lixiang Yang andDewei Ren.2016. Infrared thermochromic properties of monoclinic VO₂ nanopowders using a malic acid-assisted hydrothermal method for adaptive camouflage. *Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology*. DOI: 10.1039/c6ra26731a
- [18] Jung-Hoon Yu, Sang-Hun Nam, Ji Won Lee, Jin-Hyo Boo, Enhanced Visible Transmittance of Thermochromic VO₂ Thin Films by SiO₂ Passivation Layer and Their Optical Characterization *Materials* 9(2016), 556
- [19] Kamol Aiempanakit* and Sayan Phudwat. Effects of Discharge Power Density and Annealing on Crystal Structure of Vanadium Oxide Film Prepared by Reactive Magnetron Sputtering Technique. Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University.
- [20] M. Ardyanian , M. Moeini, H. Azimi Juybari, Thermoelectric and photoconductivity properties of zinc oxide–tin oxide binary systems prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 552 (2014) 39–45

- [21] Majid Farahmandjou, Nilofar Abaeiyan.2016. Simple Synthesis of Vanadium Oxide (V_2O_5) Nanorods in Presence of CTAB Surfactant. Colloid and Surface Science. Vol. 1, No. 1, 2016, pp. 10-13. doi: 10.11648/j.css.20160101.13
- [22] Morin FJ. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature, Phys Rev Lett 3(1959) 34-36.
- [23] Mudaliar Mahesh Margoni, S. Mathuria, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu and K. Sethuraman.2016. ArticleSprayed vanadium pentoxide thin films: Influence of substratetemperature and role of HNO_3 on the structural, optical,morphological and electrical properties. 1aCrystal Growth and Thin Film Laboratory, Department of Physics and Nanotechnology, Faculty of Engineering and Technology, SRM University, Kattankulathur, 603 203, Kancheepuram Dt., Tamil Nadu, India
- [24] N. Senthil Kumar, J. Chandrasekaran, R. Mariappan, M. Sethuraman andMurthy Chavali.2013. V_2O_5 nano-rods using low temperature chemical pyrophoric reaction technique: The effect of post annealing treatments on the structural, morphological, optical and electrical properties. Department of Physics, Sri Ramakrishna Mission Vidyalaya College of Arts and Science, Coimbatore 641 020, Tamil Nadu, India
- [25] Olivier Monfort, Tomas Roch, Leonid Satrapinsky, Maros Gregor, Tomas Plecenik,Andrej Plecenik andGustav Plescha.2014. Reduction of V_2O_5 thin films deposited by aqueous sol-gel method to $VO_2(B)$ and investigation of its photocatalytic activity. Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovakia
- [26] Phys. Chem. Chem. Phys., 2014,16, 17705-17714
- [27] R. Santos, J. Loureiro, A. Nogueira, E. Elangovan, J.V. Pinto, J.P. Veiga, T. Busani, E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira, Thermoelectric properties of V_2O_5 thin films deposited by thermal evaporation, Applied Surface Science 282 (2013) 590–594
- [28] Sarawoot's Webpage.2559. **UV-Vis Spectrophotometer**. [Online]. สืบค้นจาก: <http://www.mwit.ac.th/~sarawoot/chem40235.htm>

- [29] Sunil Kumar, Francis Maury & Naoufal Bahlawane.2016. Electrical Switching in Semiconductor-Metal Self- Assembled VO₂ Disordered Metamaterial Coatings. Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST), 5 avenue des Hauts-Fourneaux L-4362 Esch-sur-Alzette Luxembourg.
- [30] TAIXING HUANG, LIN YANG, JUN QIN, FEI HUANG, XUPENG ZHU, PEIHENG ZHOU, BO PENG, HUIGAO DUAN, LONGJIANG DENG, AND LEI BI.2016. Study of the phase evolution, metal-insulator transition, and optical properties of vanadium oxide thin films National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China
- [31] Xiaofeng Xu, Anyuan Yin, Xiliang Du, Jiqing Wang, Jiading Liu, Xinfeng He, Xingxing Liu and Yitong Huan.2009. A novel sputtering oxidation coupling (SOC) method to fabricate VO₂ thin film. Department of Applied Physics, Donghua University, Shanghai 201620, PR China.
- [32] Yifu Zhang, Chongxue Chen, Juecheng Zhang, Ling Hu, Weibing Wu, Yalan Zhong, Yuliang Cao and Xinghai Liu, Chi Huang. 2012. Fabrication of belt-like VO₂(M)@C core-shell structured composite to improve the electrochemical properties of VO₂(M). College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, China
- [33] Yifu Zhang, Jiqi Zheng, Qiushi Wang, Tao Hu, Fuping Tian and Changgong Meng.2016. Facile preparation, optical and electrochemical properties of layer-by-layer V₂O₅ quadrate structures.School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, PR China.
- [34] Y.Y. Luo, S.S. Pan, S.C. Xu, L. Zhong, H. Wang and G.H. Li.2015. Influence of sputtering power on the phase transition performance of VO₂ thin films grown by magnetron sputtering. Key Laboratory of Materials Physics, Anhui Key Laboratory of Nanomaterials and Nanostructures, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Study of the phase evolution, metal-insulator transition, and optical properties of vanadium oxide thin films

TAIXING HUANG,^{1,2,3,4} LIN YANG,^{1,3,4} JUN QIN,^{1,3,4} FEI HUANG,^{1,3,4}
XUPENG ZHU,⁵ PEIHENG ZHOU,^{1,3,4} BO PENG,^{1,3,4} HUIGAO DUAN,^{5,6}
LONGJIANG DENG,^{1,3,4,7} AND LEI BI^{1,3,4,8}

¹National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

²Sichuan Province Key Laboratory of Information Materials and Devices Application, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China

³State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

⁴Key Laboratory of Multi-spectral Absorbing Materials and Structures of Ministry of Education, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

⁵School of Physics and Electronics, State Key Laboratory for Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha 410082, China

⁶duanhg@hnu.edu.cn

⁷denglj@uestc.edu.cn

⁸bilei@uestc.edu.cn

Abstract: VO₂ thin films featuring a metal-insulator transition (MIT) at 68 °C with a large reversible tunability of the optical property have attracted great interest recently. Due to the complex phase and valence states of the vanadium oxides, understanding the microstructure and optical properties of this material with different oxygen stoichiometries has been challenging. In this study, we show that confocal Raman microscopy mapping can resolve the phase distribution in a large vanadium oxide thin film sample area, therefore providing a useful tool for a structure-property relationship study of this material. A new Raman peak at 166 cm⁻¹ is observed in oxygen rich VO₂ films, which forms micron size islands in the films, and is attributed to the characteristic peak of V⁴⁺/V⁵⁺ mixed valence states. The mixed valence state structure exists in a large oxygen partial pressure window during thin film fabrication. By joining the structural analysis and optical constants fitted by the Drude-Lorentz model using effective medium theory, the influence of different phases and valence states to the optical constants of the vanadium oxide thin films is clearly observed. These results provide in-depth understanding of the structure-optical property relationship of vanadium oxide thin films.

©2016 Optical Society of America

OCIS codes: (160.0160) Materials; (160.4670) Optical materials; (160.4236) Nanomaterials.

References and links

1. J. Jeong, N. Actukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, "Suppression of Metal-Insulator Transition in VO₂ by Electric Field-Induced Oxygen Vacancy Formation," *Science* **339**(6126), 1402–1405 (2013).
2. M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, and Y. Tokura, "Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation," *Nature* **487**(7408), 459–462 (2012).
3. G. Rampelberg, B. D. Schutter, W. Devulder, K. Martens, I. Radu, and C. Detavernier, "In situ X-ray diffraction study of the controlled oxidation and reduction in the V–O system for the synthesis of VO₂ and V₂O₃ thin films," *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **3**(43), 11357–11365 (2015).
4. F. J. Morin, "Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature," *Phys. Rev. Lett.* **3**(1), 34–36 (1959).
5. R. Balu and P. V. Ashrit, "Near-zero IR transmission in the metal-insulator transition of VO₂ thin films," *Appl. Phys. Lett.* **92**(2), 021904 (2008).

#273996

<http://dx.doi.org/10.1364/OME.6.003609>

Journal © 2016

Received 18 Aug 2016; revised 7 Oct 2016; accepted 8 Oct 2016; published 26 Oct 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตเห็นาไปเผยแพร่ขึ้นน้ันด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. F. Guinneton, L. Sauques, J. C. Valmalette, F. Cros, and J. R. Gavarrı, "Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO₂: electrical and infrared properties," *J. Phys. Chem. Solids* **62**(7), 1229–1238 (2001).
7. J. R. Liang, M. J. Wu, M. Hu, J. Liu, N. W. Zhu, X. X. Xia, and H. D. Chen, "Fabrication of VO₂ thin film by rapid thermal annealing in oxygen atmosphere and its metal–insulator phase transition properties," *Chin. Phys. B* **23**(7), 076801 (2014).
8. C. H. Chen, X. J. Yi, X. G. Zhao, and B. F. Xiong, "Characterizations of VO₂-based uncooled microbolometer linear array," *Sens. Actuators B Chem.* **90**(3), 212–214 (2001).
9. R. M. Briggs, I. M. Pryce, and H. A. Atwater, "Compact silicon photonic waveguide modulator based on the vanadium dioxide metal-insulator phase transition," *Opt. Express* **18**(11), 11192–11201 (2010).
10. F. Be'teille and J. Livage, "Optical switching in VO₂ thin films," *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **13**, 915 (1998).
11. J. Zhou, Y. Gao, Z. Zhang, H. Luo, C. Cao, Z. Chen, L. Dai, and X. Liu, "VO₂ thermochromic smart window for energy savings and generation," *Sci. Rep.* **3**, 3029 (2013).
12. X. Q. Chen, Q. Lv, and X. J. Yi, "Smart window coating based on nanostructured VO₂ thin film," *Optik (Stuttg.)* **123**(13), 1187–1189 (2012).
13. L. Xiao, H. Ma, J. Liu, W. Zhao, Y. Jia, Q. Zhao, K. Liu, Y. Wu, Y. Wei, S. Fan, and K. Jiang, "Fast Adaptive Thermal Camouflage Based on Flexible VO₂/Graphene/CNT Thin Films," *Nano Lett.* **15**(12), 8365–8370 (2015).
14. E. U. Donev, J. Y. Villegas, R. Lopez, R. F. Haglund, and L. C. Feldman, "Optical properties of subwavelength hole arrays in vanadium dioxide thin films," *Phys. Rev. B* **73**(20), 201401 (2006).
15. G. Kaplan, K. Aydin, and J. Scheuer, "Dynamically controlled plasmonic nano-antenna phased array utilizing vanadium dioxide," *Opt. Mater. Express* **5**(11), 2513–2524 (2015).
16. E. U. Donev, J. Y. Suh, D. H. Kim, and H. S. Kwok, "Pulsed laser deposition of VO₂ thin films," *Appl. Phys. Lett.* **65**(25), 3188 (1994).
17. G. Fu, A. Polity, N. Volbers, and B. K. Meyer, "Annealing effects on VO₂ thin films deposited by reactive sputtering," *Thin Solid Films* **515**(4), 2519–2522 (2006).
18. L. L. Fan, S. Chen, Y. F. Wu, F. H. Chen, W. S. Chu, X. Chen, C. W. Zou, and Z. Y. Wu, "Growth and phase transition characteristics of pure M-phase VO₂ epitaxial film prepared by oxide molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **103**(13), 131914 (2013).
19. A. P. Peter, K. Martens, G. Rampelberg, M. Toeller, J. M. Ablett, J. Meererschaut, D. Cuypers, A. Franquet, C. Cetavernier, J. Rueff, M. Schaekers, S. V. Elshocht, M. Jurczak, C. Adelman, and I. P. Radu, "Metal-Insulator Transition in ALD VO₂ Ultrathin Films and Nanoparticles: Morphological Control," *Adv. Funct. Mater.* **25**(5), 679–686 (2015).
20. K. Zhang, M. Tangirala, D. Nminibapiel, W. Cao, V. Pallem, C. Dussarrat, and H. Baumgart, "Synthesis of VO₂ Thin Films by Atomic Layer Deposition with TEMAV as Precursor," *ECS Trans.* **50**(13), 175–182 (2013).
21. S. Zhang, I. S. Kim, and L. J. Lauhon, "Stoichiometry engineering of monoclinic to rutile phase transition in suspended single crystalline vanadium dioxide nanobeams," *Nano Lett.* **11**(4), 1443–1447 (2011).
22. H. W. Liu, L. M. Wong, S. J. Wang, S. H. Tang, and X. H. Zhang, "Effect of oxygen stoichiometry on the insulator-metal phase transition in vanadium oxide thin films studied using optical pump-terahertz probe spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **103**(15), 151908 (2013).
23. H. Liu, D. Wan, A. Ishaq, L. Chen, B. Guo, S. Shi, H. Luo, and Y. Gao, "Sputtering Deposition of Sandwich-Structured V₂O₅/Metal (V, W)/V₂O₅ Multilayers for the Preparation of High-Performance Thermally Sensitive VO₂ Thin Films with Selectivity of VO₂ (B) and VO₂ (M) Polymorph," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(12), 7884–7890 (2016).
24. H. T. Zhang, L. Zhang, D. Mukherjee, Y. X. Zheng, R. C. Haislmaier, N. Alem, and R. Engel-Herbert, "Wafer-scale growth of VO₂ thin films using a combinatorial approach," *Nat. Commun.* **6**, 8475 (2015).
25. S. Rathi, I. Y. Lee, J. H. Park, B. J. Kim, H. T. Kim, and G. H. Kim, "Postfabrication Annealing Effects on Insulator-Metal Transitions in VO₂ Thin-Film Devices," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**(22), 19718–19725 (2014).
26. D. Ruzmetov, S. D. Senanayake, V. Narayanamurti, and S. Ramanathan, "Correlation between metal-insulator transition characteristics and electronic structure changes in vanadium oxide thin films," *Phys. Rev. B* **77**(19), 195442 (2008).
27. H. Kim, N. Charipar, M. Osofsky, S. B. Qadri, and A. Pique, "Optimization of the semiconductor-metal transition in VO₂ epitaxial thin films as a function of oxygen growth pressure," *Appl. Phys. Lett.* **104**(8), 081913 (2014).
28. H. Katzke, P. Tolédano, and W. Depmeier, "Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides," *Phys. Rev. B* **68**(2), 024109 (2003).
29. U. Schwingenschlög and V. Eyert, "The vanadium Magnéli phases VnO_{2n-1}," *Ann. Phys.* **13**(9), 475–510 (2004).
30. P. Zhang, K. Jiang, Q. Deng, Q. You, J. Zhang, J. Wu, Zh. Hu, and J. Chu, "Manipulations from oxygen partial pressure on the higher energy electronic transition and dielectric function of VO₂ films during a metal–insulator transition process," *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **3**(19), 5033–5040 (2015).
31. C. H. Griffiths, "Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide," *J. Appl. Phys.* **45**(5), 2201 (1974).
32. S. Kittiwatanakul, J. Laverock, D. Newby, Jr., K. E. Smith, S. A. Wolf, and J. Lu, "Transport behavior and electronic structure of phase pure VO₂ thin films grown on c-plane sapphire under different O₂ partial pressure," *J. Appl. Phys.* **114**(5), 053703 (2013).
33. H. Kim, B. Chae, D. Youn, G. Kim, K. Kang, S.-J. Lee, K. Kim, and Y.-S. Lim, "Raman study of electric-field-induced first-order metal-insulator transition in VO₂-based devices," *Appl. Phys. Lett.* **86**(24), 242101 (2005).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

34. B. Hu, Y. Ding, W. Chen, D. Kulkarni, Y. Shen, V. V. Tsukruk, and Z. L. Wang, "External-Strain Induced Insulating Phase Transition in VO_2 Nanobeam and Its Application as Flexible Strain Sensor," *Adv. Mater.* **22**(45), 5134–5139 (2010).
35. A. Hartschuh, E. J. Sánchez, X. S. Xie, and L. Novotny, "High-Resolution Near-Field Raman Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.* **90**(9), 095503 (2003).
36. Y. Muraokaa and Z. Hiroi, "Metal-insulator transition of VO_2 thin films grown on TiO_2 (001) and (110) substrates," *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4 (2001).
37. V. S. Vikhnin, I. N. Goncharuk, V. Y. Davydov, F. A. Chudnovskii, and E. B. Shadrin, "Raman spectra of the high-temperature phase of vanadium dioxide and model of structural transformations near the metal-semiconductor phase transition," *Phys. Solid State* **37**, 1971 (1995).
38. G. I. Petrov, V. V. Yakovlev, and J. Squier, "Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide," *Appl. Phys. Lett.* **81**(6), 1023 (2002).
39. R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramas, C. Navone, and M. Smirnov, "Raman microspectrometry study of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline V_2O_5 thin films," *Chem. Mater.* **20**(5), 1916–1923 (2008).
40. A. G. Souza Filho, O. P. Ferreira, E. J. G. Santos, J. Mendes Filho, and O. L. Alves, "Raman spectra in vanadate nanotubes revisited," *Nano Lett.* **4**(11), 2099–2104 (2004).
41. X. Q. Liu, C. M. Huang, J. W. Qiu, and Y. Y. Wang, "The effect of thermal annealing and laser irradiation on the microstructure of vanadium oxide nanotubes," *Appl. Surf. Sci.* **253**(5), 2747–2751 (2006).
42. Q. Su, C. K. Huang, Y. Wang, Y. C. Fan, B. A. Lu, W. Lan, Y. Y. Wang, and X. Q. Liu, "Formation of vanadium oxides with various morphologies by chemical vapor deposition," *J. Alloys Compd.* **475**(1-2), 518–523 (2009).
43. M. Demeter, M. Neumann, and W. Reichelt, "Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS," *Surf. Sci.* **454**, 41–44 (2000).
44. M. Nagashima and H. Wada, "The oxygen deficiency effect of VO_2 thin films prepared by laser ablation," *J. Mater. Res.* **12**(02), 416–422 (1997).
45. B. Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in VO_2 ," *J. Solid State Chem.* **3**(4), 490–500 (1971).
46. R. N. Mlyuka, A. G. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Thermochromic VO_2 based multilayer films with enhanced luminous transmittance and solar modulation," *Phys. Status Solidi., A Appl. Mater. Sci.* **206**(9), 2155–2160 (2009).
47. Y. Y. Luo, L. Q. Zhu, Y. X. Zhang, S. S. Pan, S. C. Xu, M. Liu, and G. H. Li, "Optimization of microstructure and optical properties of VO_2 thin film prepared by reactive sputtering," *J. Appl. Phys.* **113**(18), 183520 (2013).
48. S. J. Liu, Y. T. Su, and J. H. Hsieh, "Effects of postdeposition annealing on the metal-insulator transition of VO_2-x thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**(3), 033201 (2014).
49. V. A. Klimov, I. O. Timofeeva, S. D. Khanin, E. B. Shadrin, A. Y. Ilinskii, and F. Silva-Andrade, "Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films," *Tech. Phys.* **47**(9), 1134–1139 (2002).
50. R. Lopez, L. A. Boatner, T. E. Haynes, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, Jr., "Synthesis and characterization of size-controlled vanadium dioxide nanocrystals in a fused silica matrix," *J. Appl. Phys.* **92**(7), 4031 (2002).
51. M. Nazari, Y. Zhao, V. V. Kuryatkov, Z. Y. Fan, A. A. Bernussi, and M. Holtz, "Temperature dependence of the optical properties of VO_2 deposited on sapphire with different orientations," *Phys. Rev. B* **87**(3), 035142 (2013).
52. B. J. Kim, Y. W. Lee, B. G. Chae, S. J. Yun, S. Y. Oh, and H. T. Kim, "Temperature dependence of Mott transition in VO_2 and programmable critical temperature sensor," *Appl. Phys. (Berl.)* **305**, 380 (2006).
53. J. Livage, "Hydrothermal synthesis of nanostructured vanadium oxides," *Materials (Basel)* **3**(8), 4175–4195 (2010).
54. M. J. Dicken, K. Aydin, I. M. Pryce, L. A. Sweatlock, E. M. Boyd, S. Walavalkar, J. Ma, and H. A. Atwater, "Frequency tunable near-infrared metamaterials based on VO_2 phase transition," *Opt. Express* **17**(20), 18330–18339 (2009).
55. D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Ann. Phys.* **416**(7), 636–664 (1935).
56. M. Losurdo, G. Bruno, D. Barreca, and E. Tondello, "Dielectric function of V_2O_5 nanocrystalline films by spectroscopic ellipsometry: Characterization of microstructure," *Appl. Phys. Lett.* **77**(8), 1129 (2000).
57. A. S. Barker, H. W. Verleur, and H. J. Guggenheim, "Infrared Optical Properties of Vanadium Dioxide Above and Below the Transition Temperature," *Phys. Rev. Lett.* **17**(26), 1286–1289 (1966).
58. H. W. Verleur, A. S. Barker, Jr., and C. N. Berglund, "Optical Properties of VO_2 between 0.25 and 5 eV," *Phys. Rev.* **172**(3), 788–798 (1968).
59. M. Losurdo, D. Barreca, G. Bruno, and E. Tondello, "Spectroscopic ellipsometry investigation of V_2O_5 nanocrystalline thin films," *Thin Solid Films* **384**(1), 58–64 (2001).

1. Introduction

VO_2 thin films showing a first order metal-insulator phase transition (MIT) at 68 °C have attracted great research interest recently [1–3]. The phase of VO_2 can be reversibly changed between a high-temperature tetragonal rutile phase and a low-temperature monoclinic phase by MIT [4–7]. During this process, the material shows 3 to 5 orders of resistivity change. The

optical constants in a wide wavelength range from visible to THz also varies significantly, making this material highly attractive for photonic applications, such as uncooled microbolometers [8], optical switch [9, 10], smart windows [11, 12], infrared camouflage [13] and optical phase array applications [14,15]. A variety of fabrication methods including pulsed laser deposition [16], sputtering [17], molecular beam epitaxy [18] and atomic layer deposition [19, 20] have been reported for VO₂ thin film preparation. Due to the multi-valence state characteristics of the vanadium ions, oxygen stoichiometry has been also observed to significantly influence phase formation and the properties of vanadium oxides [21–27]. On one hand, at different fabrication oxygen partial pressures, different phases of vanadium oxides including V₂O₃, V_nO_{2n-1} (Magneli phase), VO₂, V_nO_{2n+1} (Wadsley phase) and V₂O₅ phases may co-exist in the thin film [28,29]; on the other hand, different valence states of the vanadium ions can even be present in the same phase such as VO₂, which cause significant variation of the electrical and optical properties of the material [30–32]. These complications make the study of structure-property relationship very challenging for this system. Material characterization methods such as X-ray diffraction, Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) methods have been widely applied for vanadium oxide thin film characterization. Yet they show limited capability to access the phase and valence information in thin films both locally and on a large scale. Confocal Raman microscopy on the other hand, show excellent spatial resolution down to several hundred nanometers defined by the laser wavelength and Rayleigh diffraction limit [33, 34]. It also shows the capability to resolve the characteristic bonds from different bonding states, therefore providing a useful way to understand the structure-property relationship in vanadium oxides. In previous studies, this method was mostly used for analyzing single point material properties of vanadium oxide thin films. Combining with the spatial mapping capability and joining with optical spectroscopic analysis, this method can provide more information such as phase/valence state distribution, MIT process, structure-optical property relationship *etc.* in a large sample area [35].

In this work, we report the study of phase evolution, MIT and optical properties of vanadium oxide thin films prepared by controlled oxidation of pulsed laser deposited VO_x thin films. In particular, we investigate the phase evolution of vanadium oxide thin films fabricated under different oxygen stoichiometry by confocal Raman microscopy mapping. By investigating the intensity distribution of the characteristic Raman peaks, area distribution of pure VO₂, V₂O₅ and V⁴⁺/V⁵⁺ mixed valence state regions is observed for films with different oxygen stoichiometries. The structural influence on the optical properties and MIT process is studied by fitting the optical constants of the vanadium oxide thin films using a Drude-Lorentz model with the effective medium theory for both high temperature and low temperature phases. It is found that the thin films with composite phases show different resonator oscillator energies compared to pure VO₂ and V₂O₅ phases, which is attributed to the different optical properties of the mixed valence state regions.

2. Experimental details

VO₂ films were deposited on a SiO₂ (2 μm)/Si substrate by pulsed laser deposition using a Twente Solid State Technology (TSST) manufactured laser MBE system equipped with a Compex Pro 205 KrF pulsed laser operating at 248 nm wavelength. The substrates were cleaned by acetone, ethanol and de-ionized water using ultrasonic cleaning before deposition. A metallic vanadium target (Alfa Aesa, 99.99%) was used for laser ablation. Before deposition, the chamber was pumped down to a base pressure of 5 × 10⁻⁶ Pa. The oxygen partial pressure and substrate temperature was kept at 0.67 Pa and room temperature respectively during deposition. The laser fluence was maintained at around 1 J/cm². A target to substrate distance of 5.5 cm and laser repetition rate of 10 Hz lead to deposition rate of 4.2 nm/min of the VO_x thin films. After deposition, the films were transferred to a radiative heating chamber and pumped to 2 × 10⁻³ Pa. The films were then annealed at 500 °C for 1 hour at different oxygen partial pressures of 60 Pa, 90 Pa, 150 Pa, 250 Pa, 350 Pa and 500 Pa respectively to form vanadium oxide thin films with different oxidation states.

Phase identification of the VO₂ thin films was carried out by X-ray diffraction (XRD) on a Shimadzu XRD-7000 X-ray diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 0.1542$ nm). All film thickness is determined to be 50 nm on a JEOL7600F field emission scanning electron microscope (SEM). The morphology and surface roughness is characterized by atomic force microscopy (AFM). The surface resistance is characterized using a four point probe equipped with a temperature stage. Visible to near infrared optical constants below and above the MIT temperature of the vanadium oxide thin films are measured using spectroscopic ellipsometry (SE). A Drude-Lorentz model was used to model the optical constants of the vanadium oxide thin films. Confocal Raman microscopy study of the phase transition process was carried out on a Witec Alpha300R Raman microscopy equipped with a nitrogen protected temperature stage during a phase transition cycle from room temperature 25 °C to 80 °C. A continuous wave laser operating at 532 nm wavelength is used for Raman spectrum study. Raman mapping of the phase evolution as a function of annealing oxygen partial pressure was carried out. The mapping resolution is 500 nm within a 10 μ m by 10 μ m mapping area. To prevent laser induced MIT in VO₂ thin films, the power of the 532 nm laser was kept below 2 mW.

3. Results and discussion

3.1 Structure and MIT behavior of the vanadium oxides annealed at different PO₂

Figure 1(a) shows the XRD spectra of vanadium oxide thin films deposited by PLD and annealed at different oxygen partial pressures (PO₂). A clear phase evolution from V₂O₃ to VO₂ to V₂O₅ is observed with increasing the PO₂. For films annealed at 60 Pa, dominant V₂O₃ phase is observed which shows strong (211) diffraction peaks at $2\theta = 24.31^\circ$. With increasing PO₂ to 90 Pa, (011) diffraction of monoclinic VO₂(M) phase appears, and the film becomes a composite of V₂O₃ and VO₂(M). Further increase the pressure to 150 Pa, the film becomes almost single phase of VO₂(M) showing textured (011) diffraction peak at $2\theta = 27.85^\circ$, which agrees well with previous reports [7,36]. Continuing increasing the annealing PO₂, the film changes to a composite of VO₂(M) and V₂O₅ phases, and finally at 500 Pa, the film is fully oxidized to V₂O₅. The room temperature (300 K) Raman spectra of films annealed at 150 Pa, 250 Pa and 350 Pa are shown in Fig. 1(b). For the 150 Pa annealed sample with the pure VO₂(M) phase, characteristic B_g mode at 144 cm⁻¹ and A_g modes at 193 cm⁻¹, 223 cm⁻¹, 311 cm⁻¹, 389 cm⁻¹ and 613 cm⁻¹ are observed [37,38]. For films annealed at 250 Pa and 350 Pa, strong Raman scattering peaks of the V₂O₅ phase are observed at 143 cm⁻¹, 283 cm⁻¹ and 703 cm⁻¹ respectively [39]. The peak intensity increases with increasing the annealing PO₂, suggesting a higher phase volume concentration of V₂O₅. Interestingly, a Raman peak at 166 cm⁻¹ is observed in the 250 Pa annealed sample. This peak not belonging to any lattice vibration modes in pure VO₂(M) and V₂O₅ phases, was actually observed in vanadate nanotubes (VONTS) with similar Raman shift wave number of 162 cm⁻¹ [40–42]. According to the previous reports [40–43], this mode is strongly associated to the mixed valence state of V⁴⁺ and V⁵⁺, which disappeared with oxidizing the sample to pure V₂O₅. Therefore, the appearance of this peak is an indication of V⁴⁺ and V⁵⁺ mixed valence states in the samples. Detailed study of the distribution mapping of Raman peaks with PO₂ will be discussed later in this paper. The surface morphology of the 150 Pa annealed sample show homogenous granular structure with a surface roughness of around 5 nm, as shown in the AFM image in Fig. 1(c).

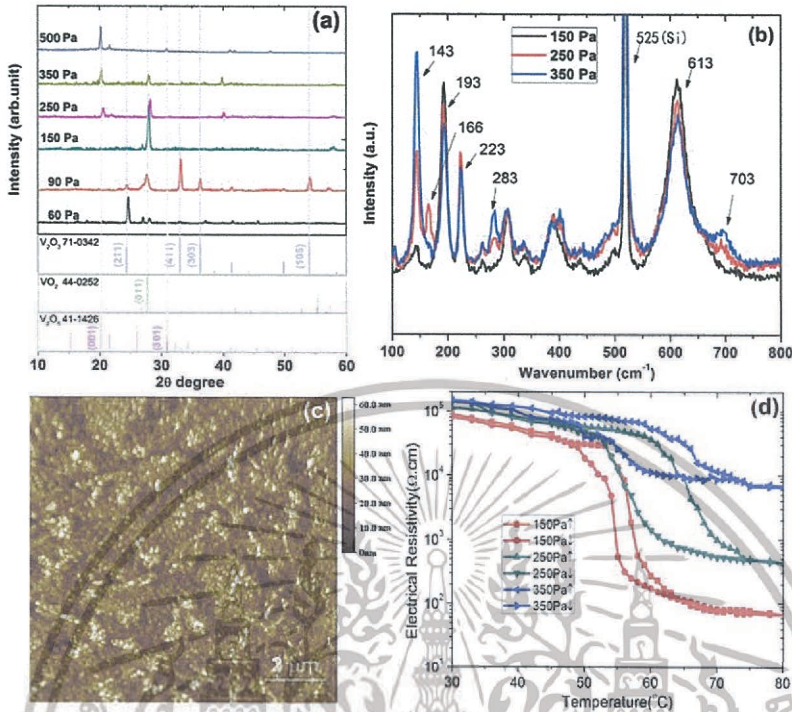


Fig. 1. (a) XRD spectra of vanadium oxide thin films annealed at different oxygen partial pressures. (b) Raman spectra of the vanadium oxide thin films oxidized at 150 Pa, 250 Pa and 350 Pa. (c) Surface morphology of a VO₂ thin film (150 Pa anneal) studied by AFM (d) The temperature-dependence of the electrical resistivity of vanadium oxide thin films oxidized at various oxygen partial pressures.

Electrical-resistivity versus temperature curve for the 150 Pa, 250 Pa and 350 Pa annealed samples are shown in Fig. 1 (d). About 3 orders of resistivity change is observed in the 150 Pa annealed sample, suggesting the VO₂(M) phase purity of this film. The MIT temperature (T_{MIT}) for the 150 Pa annealed film is around 58 °C, which is lower than the bulk VO₂ T_{MIT} of 68 °C, suggesting this material is slightly oxygen deficient [44,45]. The oxygen vacancies create donor levels between the V 3d_{xy} bands and the O 2p π^* bands. Thermally excited free electrons from the donors occupy the π^* bands, therefore lowering the MIT temperature [44]. With increasing the oxygen partial pressure, the T_{MIT} approaches the bulk value. The hysteresis becomes noticeably wider, the resistance change amplitude due to MIT becomes clearly smaller, and the film resistance increases both for the high temperature and low temperature phases. Such behavior has been attributed to the change of major point defects from V_O^{**} donors to $V_V^{4'}$ acceptors with increasing PO₂, which eliminates the oxygen vacancy donors and the excess electrons in the π^* bands [46,47]. The higher resistivity, and smaller resistivity change amplitude has been attributed to the semiconducting V₂O₅ incorporation with no MIT effect and higher resistivity [48]. The origin of wider hysteresis has been attributed to multiple origins, including the formation of V₂O₅ phases impeding the MIT process [27,48], the distribution of the VO₂ grain sizes and a consequentially size controlled nucleation and growth process during MIT [49]. However, the microstructural origin of the above mentioned hysteresis variations as a function of PO₂ has not been reported. As will be shown in the following section, we use confocal Raman microscopy mapping to provide insights to the structural details of the phase evolution and MIT process of the vanadium oxide thin films as a function of PO₂.

3.2 Confocal Raman microscopy mapping study of the phase evolution, metal insulator transition in vanadium oxide thin films

Figure 2 shows the confocal Raman microscopy mapping of three characteristic Raman peak intensities, i.e. 193 cm^{-1} for $\text{VO}_2(\text{M})$, 143 cm^{-1} for V_2O_5 and 166 cm^{-1} for the mixed valence regions, for 3 samples annealed at 150 Pa, 250 Pa and 350 Pa respectively. In all figures we arranged the color coding, so that Raman scattering at 193 cm^{-1} from the pure $\text{VO}_2(\text{M})$ phase is indicated by bright, flat regions, whereas non- VO_2 phases or mixed valence regions are indicated as dark, high peaks. That is, for the 193 cm^{-1} peak from $\text{VO}_2(\text{M})$, we plot the low intensity regions as dark and high peaks; whereas for the 143 cm^{-1} and 166 cm^{-1} peaks from V_2O_5 and $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, we plot the high intensity regions as dark and high peaks. Characterizations of the 3 peaks are taken at the same $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ regions for the same sample, with a spatial resolution of 500 nm and integration time of 2 seconds for each point. For the 150 Pa annealed sample, the 193 cm^{-1} peak intensity shows homogeneous distribution ranging from 900 to 1400 CCD counts across the mapping area as shown in Fig. 2(a) The intensity variation may come from the polycrystalline nature of the film, as well as the slight laser focal point and sample temperature variations during the test. No strong 143 cm^{-1} or 166 cm^{-1} peak is observed across the scanning area (below 240 and 80 CCD counts respectively), indicating few V_2O_5 phases or mixed valence state regions are present in this sample.

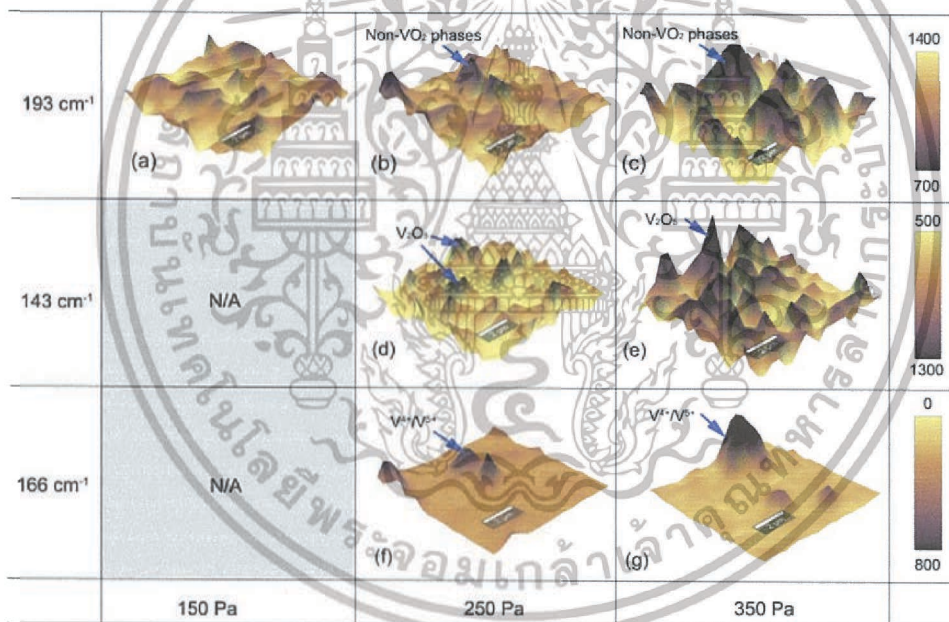
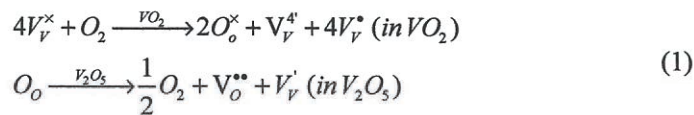


Fig. 2. Confocal Raman microscopy mapping of the intensities of characteristic Raman scattering peaks at 193 cm^{-1} , 143 cm^{-1} and 166 cm^{-1} for vanadium oxide thin films oxidized at various oxygen partial pressures.

For the 250 Pa annealed sample, clear non- VO_2 region is observed in the 193 cm^{-1} peak intensity mapping in Fig. 2(b), accompanied by clear 143 cm^{-1} and 166 cm^{-1} peaks shown in Figs. 2(d) and 2(f). Interestingly, the peak distribution does not match with the 143 cm^{-1} peak distribution from V_2O_5 as shown in Fig. 2(d), indicating that a simple $\text{VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ composite scenario is not enough to describe the microstructure of this thin film. For the 143 cm^{-1} peak mapping in Fig. 2(d), the peak intensity is clearly enhanced across the scanning area, suggesting V_2O_5 is homogeneously distributed across the sample. On the other hand, the low intensity 193 cm^{-1} peak positions match well with the high intensities of the 166 cm^{-1} peaks, as shown in Fig. 2(f). In fact, the high intensity regions of the 166 cm^{-1} peak shown in Fig.

2(f) also match with the low intensity regions of the 143 cm^{-1} peak in Fig. 2(d). Interestingly, these mixed valence state regions form micron scale island structures in the film. The intensity mapping of the 143 cm^{-1} , 166 cm^{-1} and 193 cm^{-1} peaks in Fig. 2(b), 2(d) and 2(f) indicate a composite material scenario of the 250 Pa annealed sample with pure $\text{VO}_2(\text{M})$, V_2O_5 and mixed $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ valence state regions. Since XRD in Fig. 1(a) shows only $\text{VO}_2(\text{M})$ or V_2O_5 phases in this sample, the $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ valence state regions may be present either in VO_2 or V_2O_5 phases by adopting the following defect chemistry reactions:



where the roman type "V" in the above formulas stands for vacancies, and the italic type "V" stands for vanadium. The different equilibrium oxygen partial pressure of VO_2 and V_2O_5 phases make above reaction possible at intermediate annealing PO_2 [50]. The vanadium vacancies in VO_2 and oxygen vacancies in V_2O_5 creates acceptor and donor levels in the host material lattice, whereas the holes and electrons are trapped by the V^{4+} or V^{5+} ions to form V^{5+} and V^{4+} ions respectively. Further discussion on the influence of this material microstructure on the optical properties will be presented later in this paper.

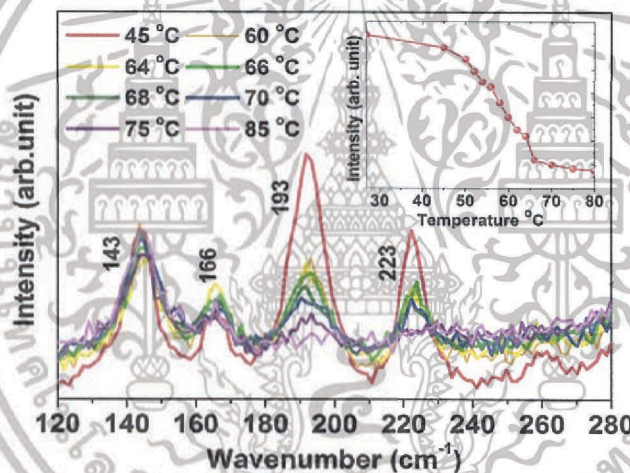


Fig. 3. Temperature dependent Raman spectrum for vanadium oxide thin film oxidized at 250 Pa at the range of 120 cm^{-1} to 280 cm^{-1} during heating the sample from $45\text{ }^\circ\text{C}$ to $85\text{ }^\circ\text{C}$. The inset shows the peak intensity versus characterization temperature for the 193 cm^{-1} peak.

With further increasing the annealing PO_2 to 350 Pa, non- VO_2 phase region with low 193 cm^{-1} peak intensity continues increasing, as shown in Fig. 2(c). Meanwhile, the intensity of the 143 cm^{-1} Raman peak from the V_2O_5 phase significantly increases as shown in Fig. 2(e). However, some mixed valence regions with strong 166 cm^{-1} peak intensity can still be observed as shown in Fig. 2(g). Therefore the film is also a $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ /mixed valence state composite with higher volume concentration of the V_2O_5 phase. These Raman mapping results suggest the following phase evolution process in vanadium oxide thin films when increasing PO_2 : With excess oxygen incorporation in the lattice, the V^{5+} valence ions are firstly formed in the VO_2 lattice. As further increasing PO_2 , V_2O_5 phases nucleate and grow from V^{5+} rich regions together with part of vanadium ions in the V^{4+} valence state due to a relatively low PO_2 for V_2O_5 growth. In a wide PO_2 range, $\text{VO}_2(\text{M})$ and V_2O_5 phases coexist, whereas $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ mixed valence state regions are also present in these phases. When PO_2 is high enough, the material transforms to a pure V_2O_5 phase.

To elucidate the influence of different phases and valence states on the MIT process of VO_2 , we characterized the Raman spectrum during MIT of the 250 Pa annealed sample in a heating process from 28 °C to 80 °C, as shown in Fig. 3. Due to temperature variation induced focal point variation, we could not obtain accurate intensity mapping results during the temperature ramping process with a high magnification objective lens ($\text{NA} = 0.9, 100\times$, Zeiss). Instead, we collected the Raman spectrum from a larger sample area with a lower magnification lens ($\text{NA} = 0.75, 50\times$, Zeiss) to cover all the different phases and valence state regions. As shown in Fig. 3, with increasing temperature across the T_{MIT} , the 193 cm^{-1} and 223 cm^{-1} peaks from the VO_2 (M) phase diminish due to the monoclinic to tetragonal phase transition in this material, consistent with other reports [51,52]. The 143 cm^{-1} peak mostly from V_2O_5 show little intensity variation as no MIT is taking place in this phase. The 166 cm^{-1} peak partly decreases its intensity with increasing the temperature above T_{MIT} . However it is not consistent with the 193 cm^{-1} peak intensity variation. For example from 45 °C to 64 °C the intensity of the 193 cm^{-1} peak significantly decreases, whereas the intensity for the 166 cm^{-1} peak remains comparable. This peak is also not diminished at 85 °C like other peaks from the VO_2 phase. Measuring the Raman spectrum of the sample after cooling down to room temperature show much lower intensity of the peak at 166 cm^{-1} (data not shown), indicating a decomposition process of the $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ structure instead of phase transition caused intensity variation. This phenomenon has actually been reported before in vanadium nanotubes, where oxidation of the V^{4+} ions to V^{5+} at high temperatures was observed [53]. Therefore, from temperature dependent Raman spectrum study, both the V_2O_5 phase and the $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ mixed valence state regions do not show MIT, which impedes the nucleation and growth of the metallic rutile VO_2 (T) phases. The inset of Fig. 3 shows the 193 cm^{-1} peak intensity variation as a function of sample temperature during heating. A wide phase transition temperature range is observed, which matches with the sheet resistance versus temperature curve of this sample in Fig. 1(d).

3.3 Optical properties of vanadium oxide thin films annealed under different PO_2

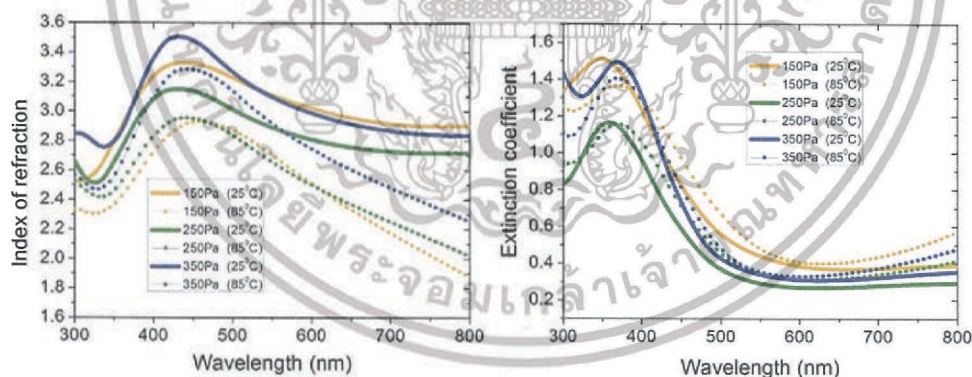


Fig. 4. (a) Index of refraction and (b) extinction ratio of vanadium oxide thin films fabricated under different oxygen partial pressures, for both the insulator (25 °C) and the metal (85 °C) states.

Figure 4(a) and 4(b) shows the index of refraction and extinction coefficient of vanadium oxide thin films oxidized under different PO_2 measured by spectrometric ellipsometry. Optical constants at both 25 °C (insulator phase) and 85 °C (metal phase) are characterized. Both the refractive index and the extinction coefficient show first increase, then decrease behavior with increasing the annealing PO_2 . The refractive index decreases for the metallic state, whereas the extinction coefficient spectrum shift to longer wavelengths in the metallic state. Higher extinction coefficient is observed near the infrared wavelengths for the metallic state [54]. The amplitude of phase transition induced refractive index and extinction

coefficient change decreases with increasing the annealing PO₂, due to the presence of non-phase changing V₂O₅ phases and mixed valence state regions for films prepared at high PO₂.

To further understand the optical properties of these films, we used Drude-Lorentz model and effective medium theory to fit the optical constants of the films prepared under different PO₂. In particular, we fit the optical constants of the end members: the V₂O₅ thin film prepared at PO₂ = 500 Pa and the VO₂ thin film prepared at PO₂ = 150 Pa, as well as the film with mixed phases prepared at PO₂ = 250 Pa. For the pure VO₂ phase, we use the following classical Drude-Lorentz model:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma_p} + \sum_k \frac{S_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_k \omega_k} \quad (2)$$

where ϵ_∞ is the dielectric constant under high-frequencies, ω_p is the plasma frequency, γ_p is the collision frequency of free carriers, ω_k is the k^{th} oscillator frequency, S_k is the resonant amplitude factor intensity of the k^{th} oscillator, Γ_k is the damping factor of the k^{th} oscillator. For pure V₂O₅, we use the Lorentz model as follows:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_j \omega_j} \quad (3)$$

where, ω_j , Γ_j and S_j correspond to the j^{th} oscillator frequency, damping factor and resonance amplitude factor for the V₂O₅ phase respectively. For the mixed phase thin film prepared at PO₂ = 250 Pa, we use the effective medium theory [55] with the following expression for its dielectric constants:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + f \left[\sum_k \frac{S_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_k \omega_k} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma_p} \right] + (1-f) \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_j \omega_j} \quad (4)$$

where f is a fitting parameter which is related to the volume fraction of VO₂ in the mixed phase, whereas $(1-f)$ is related to the V₂O₅ phase volume fraction. The experimental dielectric constants for these three samples are obtained by using the following equation:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (5)$$

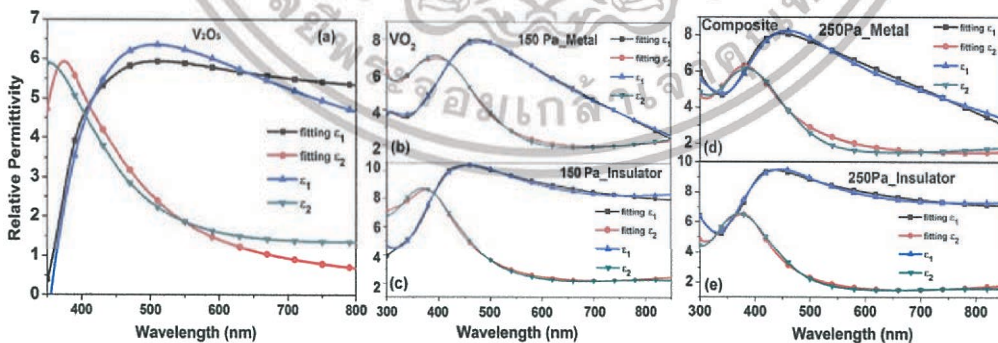


Fig. 5. Experimental and Drude-Lorentz model fitted spectrum of real and imaginary parts of the dielectric constant for (a) V₂O₅ (b),(c) VO₂ fabricated at PO₂ = 150 Pa and (d),(e) vanadium oxide with VO₂ and V₂O₅ composite phases fabricated at PO₂ = 250 Pa, for both the metal and insulator states.

The fitting results are shown in Fig. 5 above. As shown in all figures, the experimental results and the fitted dielectric constants match well with each other both for the high temperature metallic state and the low temperature insulator state. The optical constants of

pure VO_2 and V_2O_5 phases also match with previous reports [56, 57]. The fitting parameters are summarized in Table 1. Compared to previous reports of VO_2 [58] and V_2O_5 thin films [59], the oscillator frequencies and damping factors match very well for films with pure VO_2 phases (150 Pa) and V_2O_5 phases (500 Pa). For example, the high frequency dielectric constant is 4.128 and 3.957 for VO_2 at the metal and insulator state respectively, matching with previous reported values of 4.26 and 3.95 for a 100 nm VO_2 thin film on a sapphire substrate. Detailed comparison can be made between Table 1 and Fig. 5, Fig. 6 for VO_2 in ref. 58 and Fig. 3 for V_2O_5 in ref. 59.

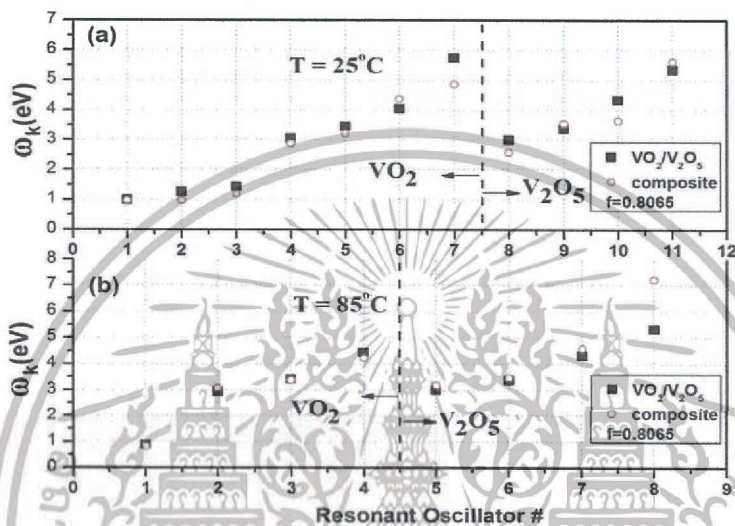


Fig. 6. Comparison of the resonance oscillator energies used for fitting the pure VO_2 (150 Pa) and V_2O_5 (500 Pa) phases (black dots) and for the vanadium oxide with VO_2 and V_2O_5 composite structure (250 Pa) (red circles) for both the (a) insulator and (b) metal states.

Next, we focus on the optical properties of the film fabricated at $\text{PO}_2 = 250$ Pa with both VO_2 and V_2O_5 phases. The fitting parameters are summarized in Table 2, and the comparison between the resonator oscillator frequencies are shown in Fig. 6. The f parameter related to the volume concentration of the VO_2 phase is fitted to be 0.8065, indicating most of the film is still the VO_2 phase, consistent with Raman intensity mapping results shown in Fig. 2. It is clear that the optical property of the film with both VO_2 and V_2O_5 phases can be well fitted using the effective medium theory described by Eq. (4) for both $T < T_{\text{MIT}}$ and $T > T_{\text{MIT}}$ cases. However the resonance frequency show differences compared to pure VO_2 and V_2O_5 phase. At $T < T_{\text{MIT}}$, the oscillator frequencies at 5.72 eV for the VO_2 phase shift to lower energies of 4.87 eV, and the oscillator frequencies at 2.98 eV and 4.32 eV for the V_2O_5 phase shift to 2.57 eV and 3.62 eV respectively. There are also slight frequency changes for other resonance oscillators of the VO_2 phase. These differences may indicate the influence of the mixed valence state regions as measured in Fig. 2. At $T > T_{\text{MIT}}$, the oscillator frequencies almost match with pure metallic VO_2 phase, whereas the oscillator frequency at 5.33 eV for the V_2O_5 phase shifts to 7.21 eV. The less variation of the optical property of the metallic VO_2 phase further suggests that the mixed valence state regions do not participate in the MIT process, which show less influence to the optical properties of the metallic VO_2 but stronger influence to the optical property of the V_2O_5 phase at higher temperatures.

Table 1 Parameters of Drude-Lorentz Model of VO₂ and V₂O₅

Resonance oscillator	1	2	3	4	5	6	7	
Sample 1 VO ₂ (T<T _c)	S _k	0.545	0.427	0.683	0.628	1.543	1.340	1.030
	ω _k [eV]	1.250	1.436	1.683	3.036	3.444	4.040	5.729
	Γ _k [eV]	0.536	0.483	2.683	0.386	0.353	0.461	0.533
ε _∞ = 4.128								
Sample 1 VO ₂ (T>T _c)	S _k	3.683	1.121	1.192	1.394			
	ω _k [eV]	0.888	2.939	3.420	4.454			
	Γ _k [eV]	1.069	0.318	0.334	0.247			
		ε _∞ =3.957	ω _p =3.479 eV	γ _p =0.296 eV				
Sample 2 V ₂ O ₅	S _k	1.228	0.795	0.086	0.176			
	ω _k [eV]	2.988	3.368	4.329	5.332			

Table 2 Parameters of Drude-Lorentz Model of vanadium oxide composite

Resonance oscillator	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Composite (T<T _c)	S _k	1.642	0.673	0.699	0.302	1.058	1.372	0.843	0.970	0.759	0.700	0.681
	ω _k [eV]	0.962	0.970	1.196	2.878	3.205	4.371	4.865	2.566	3.545	5.604	3.625
	Γ _k [eV]	0.686	0.502	0.651	0.520	0.218	0.377	0.034	0.949	0.100	0.521	1.058
		ε _∞ = 3.944	f = 0.8065									
Composite (T>T _c)	S _k	1.641	0.599	1.436	0.994	1.298	0.126	0.732	0.567			
	ω _k [eV]	0.818	3.082	3.379	4.213	3.317	3.477	4.579	7.219			
	Γ _k [eV]	0.767	0.624	0.388	0.562	0.277	0.529	0.064	0.502			
		ε _∞ = 3.883	ω _p =3.620 eV	γ _p =0.114 eV	f = 0.8065							

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Conclusion

In summary, vanadium oxide thin films with different oxygen stoichiometries are fabricated by pulsed laser deposition and oxidation. A clear phase transition from V_2O_3 to $VO_2(M)$ to V_2O_5 phases is observed with increasing the annealing oxygen partial pressure. Confocal Raman microscopy mapping is demonstrated to be a useful tool for analyzing the phase distribution, and metal insulator phase transition process of the vanadium oxide thin films. A new Raman peak at 166 cm^{-1} is observed, which is attributed to the presence of V^{4+}/V^{5+} mixed valence state regions in VO_2 and V_2O_5 phases. These regions do not participate in the metal insulator phase transition process as indicated by its persistent peak intensity up to high temperatures. The optical property of the vanadium oxide thin films fitted by Drude-Lorentz model and effective medium theory confirms the influence of V_2O_5 , VO_2 and mixed valence state regions to the material optical properties. These findings provide insights for understanding the phase evolution, MIT process and optical properties of the vanadium oxide thin film systems with different oxygen stoichiometries.

Funding

National Natural Science Foundation of China (61475031, 51302027, 51522204); the Fundamental Research Funds for the Central Universities (ZYGX2013J028, ZYGX2014Z001); the Science Foundation for Youths of Sichuan Province (2015JQ0014); and Open Foundation of Key Laboratory of Multi-spectral Absorbing Materials and Structures, Ministry of Education (ZYGX2014K009-3).

