

ผลของความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและการอบ
ต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์
ที่เตรียมโดยเทคนิครีแอคทีฟแมกเนตรอนสปัตเตอริง
Effects of Discharge Power Density and Annealing
on Crystal Structure of Vanadium Oxide Film Prepared
by Reactive Magnetron Sputtering Technique

กมล เอี่ยมพานากิจ* และสายัณห์ ผุดวัตน์

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

ฉันทนา สาลวัน

สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ตำบลคลองหก อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี 12110

มติ ห่อประทุม

ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Kamol Aiempanakit* and Sayan Phudwat

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,
Rangsit Center, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Chantana Salawan

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of
Technology Thanyaburi, Thanyaburi, Pathum Thani 12110

Mati Horprathum

National Electronics and Computer Technology Center, National Science and
Technology Development Agency, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่สถานะสารประกอบโดยใช้แหล่งกำเนิดที่แตกต่างกันระหว่าง
ดิซีแมกเนตรอนสปัตเตอริง (DCMS) และไฮล์พาวเวอร์อิมพัลส์แมกเนตรอนสปัตเตอริง (HiPIMS) ผลของความ

หนาแน่นกำลังดิซชาร์จได้ผ่านการตรวจสอบ โดยผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าแหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS จะให้พีคความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จประมาณ 110 W/cm^2 ในช่วงจ่ายพัลส์ $100 \mu\text{s}$ ในขณะที่แหล่งกำเนิดแบบ DCMS จะให้ค่าความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จคงที่ประมาณ 20 W/cm^2 โครงสร้างผลึกของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับเงื่อนไขที่แตกต่างกันของความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและกระบวนการอบ ฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยแหล่งกำเนิดทั้งสองมีโครงสร้างเป็นอสัณฐานและมีพีค XRD ขนาดเล็กเกิดตรงบริเวณ 2θ ที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม ฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างอสัณฐานนี้ภายหลังการอบฟิล์มในอากาศจะแสดงโครงสร้างผลึกเป็น V_2O_5 และความเป็นผลึกของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการอบ การจัดเรียงตัวระนาบของฟิล์ม V_2O_5 มีระนาบเด่นที่ระนาบ (001) และ (110) สำหรับแหล่งกำเนิดแบบ DCMS และ HiPIMS ตามลำดับ นอกจากนี้แล้วโครงสร้างอสัณฐานของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยแหล่งกำเนิดแบบ DCMS ถูกเปลี่ยนให้เป็นโครงสร้างผลึกของ V_2O_5 และ VO_2 ภายหลังการอบในสุญญากาศ ผลที่ได้เหล่านี้ทำให้ทราบว่าเฟสโครงสร้างผลึกของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์สามารถควบคุมได้โดยใช้ความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและกระบวนการอบฟิล์ม

คำสำคัญ : ความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จ; การอบ; โครงสร้างผลึก; วานาเดียมออกไซด์; รีแอกทีฟแมกนีตรอน สปีดเตอริง

Abstract

In this work, the vanadium oxide films are prepared at compound mode by different power supplies between direct current magnetron sputtering (DCMS) and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). Discharge power density of both power supplies are investigated. Experimental results showed that the HiPIMS supply generated peak of discharge power density about 110 W/cm^2 with pulse on for $100 \mu\text{s}$ while DCMS supply generated smooth discharge power density about 20 W/cm^2 . The crystal structures of vanadium film are characterized by x-ray diffraction (XRD) technique for different conditions of discharge power density and annealing processes. As-deposited vanadium oxide films prepared by using both DCMS and HiPIMS supplies showed amorphous structure and small XRD peak at difference 2θ . However, vanadium oxide films with amorphous structure after annealing in air indicated the V_2O_5 structure and the crystallinity of vanadium oxide films also depended on annealing temperature. The preferential orientation of V_2O_5 films are dominated at the plane (001) and (110) for power supplies of DCMS and HiPIMS, respectively. Moreover, amorphous structure of vanadium oxide films deposited by DCMS supply is changed to crystal structure of V_2O_5 and VO_2 structure via annealing in vacuum. It was found that the crystal structure phase of vanadium oxide films could be controlled by both discharge power density and annealing processes.

Keywords: discharge power density; annealing; crystal structure; vanadium oxide; reactive magnetron sputtering

1. บทนำ

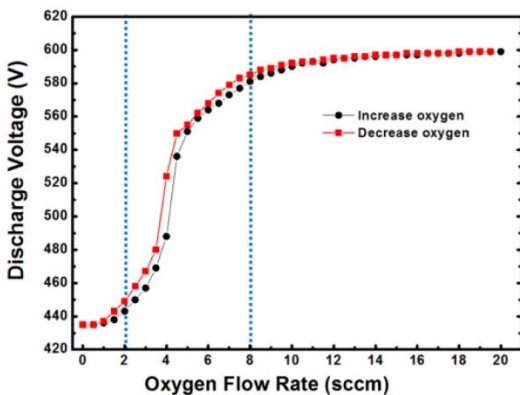
ฟิล์มบางวานาเดียมออกไซด์ได้ประยุกต์ใช้งานมากมาย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะทางโครงสร้างผลึกที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมที่แตกต่างกัน เช่น โครงสร้าง V_2O_3 มีโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีตรอล สามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านการเปลี่ยนแปลงสมบัติระหว่างโลหะกับฉนวนที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 170 K [1,2] ส่วนโครงสร้าง V_2O_5 มีโครงสร้างผลึกแบบ ออโทรอมบิคสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์-โทรโคมิกและเทอร์โมอิเล็กทริก [3,4] และโครงสร้าง VO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิคสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านเทอร์โมโครมิกโดยทำเป็นหน้าต่างอัจฉริยะซึ่งจะแสดงสมบัติการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นโลหะที่อุณหภูมิประมาณ 340 K [5-8] เป็นต้น ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มวานาเดียมออกไซด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ การสปัตเตอริง [3,6-9] การระเหยทางความร้อน [4] และไฮโดรเทอร์มอล [5] เป็นต้น วิธีการต่าง ๆ เหล่านี้มีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันแต่วิธี การเตรียมฟิล์มบางที่นิยมกันมากที่สุดอย่างหนึ่งคือการสปัตเตอริง ซึ่งอาศัยหลักการโดยใช้อนุภาคที่มีพลังงานสูงส่วนมากนิยมใช้ Ar^+ เร่งภายใต้สนามไฟฟ้าให้วิ่งชนเป้าสารที่ต้องการเคลือบ ทำให้อะตอมเป้าสารเคลือบหลุดมาตกเคลือบบนวัสดุรองรับ พร้อมกันนี้มีการป้อนแก๊สไวปฏิกิริยาหรือแก๊สรีแอคทีฟเช่นออกซิเจน เพื่อให้เกิดเป็นฟิล์มสารประกอบออกไซด์ โดยเทคนิคนี้จะได้ฟิล์มที่มีการยึดเกาะแน่นบนวัสดุรองรับ เนื้อฟิล์มมีความสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังสามารถเคลือบลงบนพื้นผิววัสดุขนาดใหญ่ ๆ ได้อย่างไรก็ตาม จากลักษณะทางโครงสร้างที่แตกต่างกันของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์นั้น การเปลี่ยนแปลง

โครงสร้างจะขึ้นกับหลายปัจจัยในกระบวนการเตรียมฟิล์ม ได้แก่ กำลังไฟฟ้า ความดัน อัตราการป้อนแก๊สรีแอคทีฟ และการให้ความร้อนระหว่างการเคลือบฟิล์ม นอกจากนี้ยังมีตัวแปรของอุณหภูมิและบรรยากาศของการอบภายหลังการเคลือบฟิล์ม จากรายงานการวิจัยส่วนใหญ่จะเน้นการเตรียมฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ให้ได้โครงสร้างเป็น VO_2 และ V_2O_5 โดยต้องใช้หลายวิธีที่จะทำให้ได้โครงสร้างดังกล่าว เช่น การใช้ไอออนเข้าช่วยระหว่างการเคลือบร่วมกับการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับและนำฟิล์มไปอบในภายหลัง [6,10] หรือการใช้แหล่งกำเนิด HiPIMS ร่วมกับการให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ [7,8] จะเห็นได้ว่าการเคลือบฟิล์มให้ได้โครงสร้างเหล่านี้จะมีขั้นตอนยุ่งยากมากและต้องควบคุมตัวแปรต่าง ๆ ให้แม่นยำ ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่ส่งผลโดยตรงต่อการเคลือบฟิล์ม ได้แก่ ความหนาแน่นกำลังดิซชาร์จและตัวแปรภายหลังการเคลือบฟิล์ม ได้แก่ อุณหภูมิและบรรยากาศการอบฟิล์ม โดยเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิครีแอคทีฟ-แมกนีตรอนสปัตเตอริงและใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าแบบ DCMS และ HiPIMS

2. อุปกรณ์และวิธีการ

ฟิล์มบางวานาเดียมออกไซด์ถูกเตรียมลงบนแผ่นซิลิกอนระนาบ (100) โดยใช้เทคนิครีแอคทีฟ-แมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยเปรียบเทียบกันระหว่างแหล่งกำเนิดไฟฟ้าแบบ DCMS และ HiPIMS ในการเคลือบฟิล์มจะใช้เป้าวานาเดียมมีความบริสุทธิ์ 99.7 % ก่อนการเคลือบฟิล์มภายในภาชนะสุญญากาศได้ทำให้ความดันต่ำลงไปที่ความดันประมาณ 1×10^{-4} Pa หลังจากนั้นจึงป้อนแก๊สสปัตเตอริงโดยใช้แก๊สอาร์กอนที่

มีความบริสุทธิ์ 99.99 % ที่อัตรา 20 sccm และป้อนแก๊สรีแอคทีฟออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์ 99.99 % ที่ค่าต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลฮิสเทอรีซิส (hysteresis effect) ที่เกิดขึ้นระหว่างแหล่งกำเนิดทั้งสอง ฟิล์ม วานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมจะใช้เงื่อนไขการเคลือบของสถานะสารประกอบเพื่อให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีการฟอร์มออกไซด์ที่สมบูรณ์และถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโต-มิเตอร์ (TTRAX III-Rigaku) ในช่วงมุม 2θ เท่ากับ $10-70^\circ$ หลังจากนั้นนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปอบในอากาศที่ความดันบรรยากาศปกติในช่วงอุณหภูมิ $200-500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นอกจากนี้ฟิล์มที่เตรียมด้วยแหล่งกำเนิด DCMS ถูกนำไปอบในสุญญากาศที่ความดัน 3×10^{-4} Pa ในช่วงอุณหภูมิ $200-500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทั้งนี้ภายหลังการอบฟิล์มจะนำฟิล์มไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกต่อไป



รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ของค่าดิสชาร์จโวลเตจกับค่าอัตราการป้อนแก๊สรีแอคทีฟออกซิเจนของแหล่งกำเนิดแบบ DCMS

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

การเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิครีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง ความสัมพันธ์พื้นฐานที่สำคัญอย่างหนึ่ง

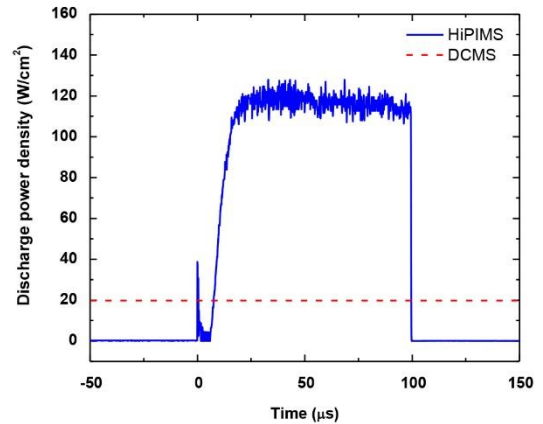
ซึ่งเป็นตัวกำหนดช่วงสถานะของฟิล์มว่ามีสถานะเป็นโลหะ หรือทรานซิชั่น หรือสารประกอบ คือ ความสัมพันธ์ของค่าดิสชาร์จโวลเตจกับค่าอัตราการป้อนแก๊สรีแอคทีฟ ในรูปที่ 1 แสดงผลการทดลองจากความสัมพันธ์ของทั้งสองตัวแปรโดยพิจารณาที่แหล่งกำเนิดแบบ DCMS พบว่าที่อัตราการป้อนแก๊สออกซิเจนต่ำ ๆ ในช่วง $0-2$ sccm ค่าดิสชาร์จโวลเตจจะมีค่าต่ำสุดซึ่งแสดงให้เห็นถึงผิวเป้าสารเคลือบมีความเป็นโลหะที่ดียิ่งไม่มีการฟอร์มตัวของออกไซด์บนผิวเป้าและฟิล์มที่เคลือบได้จะเป็นโลหะวานาเดียม เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนแก๊สออกซิเจนขึ้นโดยอยู่ในช่วง $2-8$ sccm พบว่าค่าของดิสชาร์จโวลเตจเพิ่มสูงขึ้นตามอย่างรวดเร็วแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงบนผิวเป้าสารเคลือบ โดยจะเริ่มเกิดการฟอร์มออกไซด์ที่ผิวเป้าทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีส่วนประกอบเป็นออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม ในช่วงสถานะทรานซิชั่นนี้ถ้าต้องการเตรียมฟิล์มโดยการคงค่าอัตราการป้อนแก๊สออกซิเจนไว้ให้คงที่ที่ค่าหนึ่งในการเคลือบฟิล์มที่ใช้เวลานานจะมีการสะสมพลังงานความร้อนบนผิวเป้าสารเคลือบเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการฟอร์มออกไซด์ที่ผิวเป้าได้มากขึ้น ดังนั้นค่าดิสชาร์จโวลเตจจะมีการเปลี่ยนแปลงโดยมีแนวโน้มที่สูงขึ้นและส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของฟิล์ม [11,12] นอกจากนี้ยังทำให้สถานะของการเคลือบเปลี่ยนเป็นสถานะสารประกอบได้ ส่วนกรณีที่เพิ่มค่าอัตราการป้อนแก๊สรีแอคทีฟออกซิเจนตั้งแต่ 8 sccm ขึ้นไป ค่าดิสชาร์จโวลเตจจะมีค่าสูงสุดและค่อนข้างคงที่ในงานวิจัยนี้มีค่าประมาณ 590 V นั่นคือ ที่ผิวเป้าสารเคลือบมีการฟอร์มออกไซด์แบบอิมิตัวโดยที่อัตราการสปีดเตอริงที่ทำให้สารประกอบออกไซด์บนผิวเป้าหลุดกับอัตราที่ออกซิเจนฟอร์มตัวบนผิวเป้าคงที่และฟิล์มที่ได้จะเป็นสารประกอบในขั้นนี้จะได้ฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่สมบูรณ์และโปร่งแสงกว่าในสองสถานะแรกที่กล่าวมา

ทั้งนี้ในกรณีของการใช้แหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS จะได้ลักษณะกราฟความสัมพันธ์ของค่าดิสชาร์จจโวลต์เทียบกับค่าอัตราการป้อนแก๊สออกซิเจนที่คล้ายกันกับแหล่งกำเนิดแบบ DCMS (ไม่ได้แสดง) โดยมีลักษณะของกราฟเปลี่ยนมาทางอัตราการป้อนแก๊สออกซิเจนที่ต่ำกว่าของแหล่งกำเนิดแบบ DCMS ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Asim Aijaz และคณะ [7]

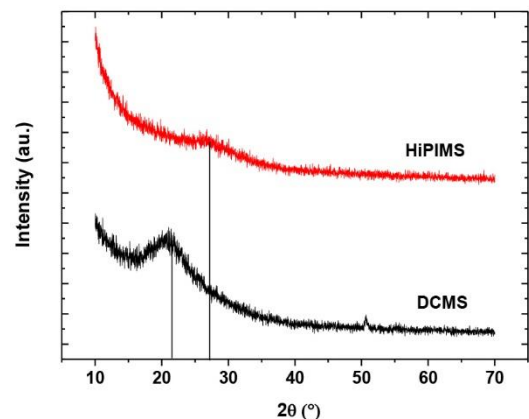
การเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมจากแหล่งกำเนิดต่างกันนั้น จะเลือกเคลือบฟิล์มในช่วงสถานะสารประกอบเหมือนกัน เพื่อศึกษาผลของค่าความหนาแน่นกำลังดิสชาร์จต่อสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มที่เตรียมได้ต่อไป ทั้งนี้เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของกำลังดิสชาร์จของทั้ง 2 แหล่งกำเนิด ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2 กรณีแหล่งกำเนิดแบบ DCMS จะให้ค่าความหนาแน่นกำลังดิสชาร์จคงที่ประมาณ 20 W/cm^2 ส่วนกรณีแหล่งกำเนิด HiPIMS ในช่วงพัลส์ที่จ่ายกำลังไฟฟ้าจะมีค่าความหนาแน่นกำลังดิสชาร์จประมาณ 110 W/cm^2 โดยมีความถี่พัลส์ที่ 500 Hz ความกว้างพัลส์ $100 \mu\text{s}$ การใช้แหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS โดยการจ่ายแบบพัลส์มีวัตถุประสงค์เพื่อต้องการเพิ่มพลังงานให้กับสปีดเตอร์อะตอมที่ตกเคลือบเป็นชั้นฟิล์มซึ่งในงานวิจัยนี้ค่าเฉลี่ยของกำลังไฟฟ้าในหนึ่งรอบของแหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS จะมีค่าน้อยกว่าแหล่งกำเนิดแบบ DCMS แต่ถ้าพิจารณาในช่วงที่จ่ายกำลังไฟฟ้าแหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS จะให้ค่าความหนาแน่นกำลังดิสชาร์จสูงกว่าแหล่งกำเนิดแบบ DCMS ถึง 5 เท่า ความหนาแน่นกำลังดิสชาร์จที่สูงกว่ากันนี้จะช่วยในเรื่องการจัดเรียงตัวในโครงสร้างผลึกของฟิล์มซึ่งจะพิจารณาต่อไป

ฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากแหล่งกำเนิดทั้งสองถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3 โดยเห็นได้ว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบออสถึฐาน

นั่นคือ ไม่เกิดพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แต่จะพบพีคกว้าง ๆ ตรงบริเวณ 2θ เท่ากับ 21° และ 27° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (001) และ (110) ของแหล่งกำเนิด DCMS และ HiPIMS ตามลำดับ เป็นโครงสร้าง V_2O_5 ทั้งนี้การปรากฏพีคเพียงพีคเดียวยังไม่สามารถที่ยืนยันลักษณะโครงสร้างผลึกได้ แต่จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าพลังงานของแหล่งกำเนิดทั้งสองยังไม่เพียงพอ

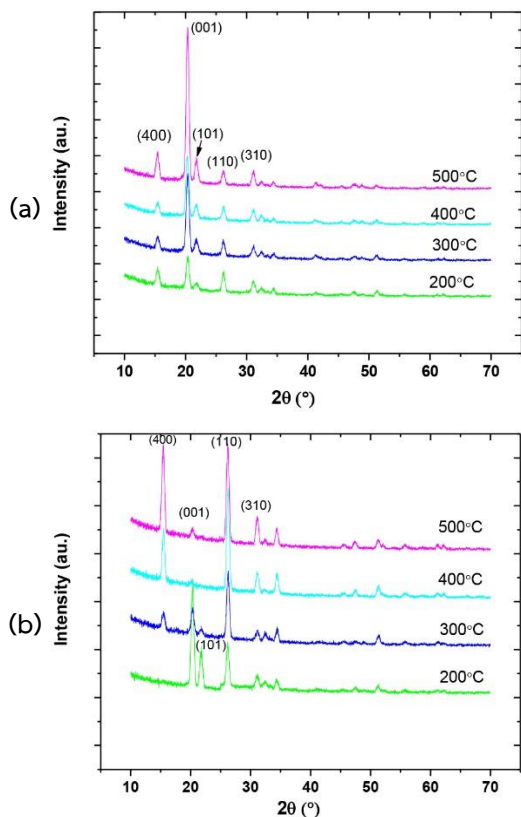


รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกำลังดิสชาร์จที่เป่าสารเคลือบของแหล่งกำเนิดแบบ DCMS และ HiPIMS



รูปที่ 3 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยแหล่งกำเนิด DCMS และ HiPIMS

ต่อการจัดเรียงตัวของอะตอมให้ได้โครงสร้างผลึก
อย่างไรก็ตาม ฟิล์มที่เตรียมได้นี้จะถูกนำไปอบที่
อุณหภูมิต่าง ๆ ในอากาศเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลง
โครงสร้างผลึกต่อไป

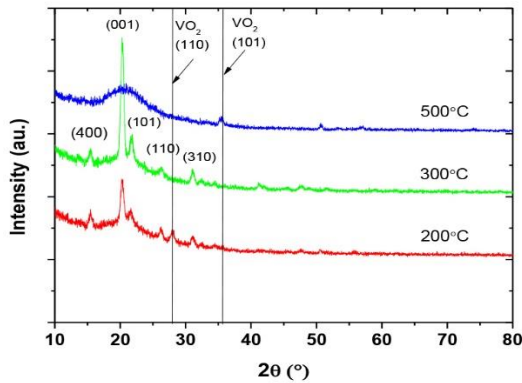


รูปที่ 4 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์หลังอบในบรรยากาศที่เตรียมด้วยแหล่งกำเนิด (a) DCMS และ (b) HiPIMS

รูปที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก
หลังนำฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ไปอบในอากาศที่
อุณหภูมิ 200-500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าในรูป
ที่ 4a เป็นฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยแหล่ง
กำเนิดแบบ DCMS จะเริ่มเกิดพีคการเลี้ยวเบนรังสี
เอกซ์ที่อุณหภูมิในการอบ 200 °C ซึ่งปรากฏพีคหลัก 5
พีคที่ระนาบ (001), (400), (101), (110) และ (310)

ซึ่งตรงกับมุม 2θ เท่ากับ 21°, 15°, 22°, 27° และ
32° ตามลำดับ โดยมีพีคเด่นสุดที่ระนาบ (001) ส่วน
กรณีในรูปที่ 4b เป็นฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียม
ด้วยแหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS จะเริ่มเกิดพีคการ
เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิการอบ 200 °C เช่นกัน มี
ลักษณะพีคคล้ายกัน แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 300-
500 °C พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มที่เตรียม
จากแหล่งกำเนิดทั้งสองจะมีพีคหลักที่มีความเข้มพีค
สูงสุดแตกต่างกันออกไป โดยแหล่งกำเนิด HiPIMS จะ
ให้ฟิล์มที่มีพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ระนาบ (110) เด่น
สุด และที่อุณหภูมิ 500 °C พีคที่ระนาบ (400) จะสูง
เด่นขึ้นมาเกือบเทียบเท่าระนาบ (110) โดยพีคที่
ระนาบ (001) จะลดต่ำลงจนเกือบหายไป

การเปลี่ยนแปลงของระนาบการจัดเรียงตัวเมื่อ
อุณหภูมิการอบฟิล์มเพิ่มขึ้นนี้ อาจเกิดมาจากพลังงาน
ที่ให้ในตอนเริ่มต้นของการเคลือบฟิล์มมีแนวโน้มใน
การจัดเรียงตัวที่ทิศทางนั้นอยู่ ในกรณีนี้ฟิล์มที่เตรียม
โดยแหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS มีแนวโน้มจัดเรียงตัวที่
ระนาบ (110) (รูปที่ 3) เมื่อให้พลังงานความร้อนใน
การอบฟิล์มยังไม่มากนัก (200 °C) ระนาบที่มีการ
จัดเรียงตัวได้ง่ายจึงเกิดขึ้นก่อนนั่นคือเกิดระนาบ (001)
เด่นสุด แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอะตอมจึงสามารถจัดเรียง
ตัวตามแนวโน้มส่วนใหญ่ของเนื้อฟิล์มทำให้เปลี่ยน
ระนาบไปเป็น (110) และ (400) โดยระนาบ (001) ลด
ต่ำลง การเปลี่ยนแปลงระนาบผลึกที่มีการจัดเรียงตัว
แตกต่างกันนี้จะส่งผลต่อองค์ประกอบและสมบัติบาง
ประการของฟิล์มได้ ได้แก่ สมบัติทางแสง สมบัติทาง
ไฟฟ้า เป็นต้น ทั้งนี้การเคลือบฟิล์มในสถานะสาร
ประกอบหลังการอบในอากาศจะได้ฟิล์มวานาเดียม-
ออกไซด์โครงสร้างเป็น V₂O₅ ของทั้งสองแหล่งกำเนิด
ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Asim Aijaz และคณะ [7]
ที่เตรียมในสถานะสารประกอบโดยมีการให้ความร้อน
แก่วัสดุรองรับ



รูปที่ 5 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์หลังอบในสุญญากาศที่อุณหภูมิ 200-500 °C เตรียมด้วยแหล่งกำเนิด DCMS

นำฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่เตรียมด้วยแหล่งกำเนิดแบบ DCMS มาอบในสภาวะสุญญากาศ เมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 5 โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 200-300 °C จะได้ระนาบเด่นสุดเป็นระนาบ (001) และมีระนาบรองเป็นระนาบ (101) (400) (110) และ (310) ซึ่งเหมือนกันกับการอบในอากาศต่างกันเพียงระนาบรอง (101) สูงกว่า (400) นอกจากนี้ยังพบพีคเล็ก ๆ ที่มุม 2θ เท่ากับ 28° ตรงกับระนาบ (110) ของโครงสร้าง VO_2 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบเป็น 500 °C ปรากฏว่าพีคที่ระนาบ (001) กับ (101) หายไปซึ่งอาจเป็นการจัดเรียงตัวของโครงสร้างใหม่และปรากฏพีคเล็ก ๆ ตรงมุม 2θ เท่ากับ 36° ตรงกับระนาบ (101) ของโครงสร้าง VO_2 ผลที่ได้เหล่านี้ อาจเกิดจากพลังงานความร้อนที่สูงขึ้นทำให้อะตอมมีการจัดเรียงตัวใหม่แต่การอบฟิล์มในสุญญากาศจะเกิดการขาดออกซิเจน (oxygen vacancy) ในโครงสร้างฟิล์มได้เพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของระนาบผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป ทำให้มีแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก V_2O_5 ไปเป็นเฟสผสมของ V_2O_5 และ VO_2 ซึ่งโครงสร้างของ VO_2 จะมีปริมาณ

ออกซิเจนในสัดส่วนที่น้อยกว่าโครงสร้าง V_2O_5 และต้องอยู่ในช่วงที่เหมาะสมโดยที่ถ้ามีค่าน้อยเกินไปจะได้โครงสร้างผลึกเป็น V_2O_3 [7,8]

4. สรุป

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ที่สถานะสารประกอบจากแหล่งกำเนิด DCMS และ HiPIMS ซึ่งแหล่งกำเนิดแบบ HiPIMS มีค่าความหนาแน่นกำลังดิซซาร์จในช่วงพัลส์ที่จ่ายสูงกว่าประมาณ 5 เท่า ฟิล์มที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกทั้งก่อนและหลังอบฟิล์มในอากาศที่อุณหภูมิ 200-500 °C พบว่ากำลังดิซซาร์จที่แตกต่างกันส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของฟิล์มวานาเดียมออกไซด์ ทั้งก่อนการอบโดยมีแนวโน้มเกิดพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ต่างกันคือแหล่งกำเนิดแบบ DCMS และ HiPIMS มีพีคที่ระนาบ (001) และ (110) ตามลำดับ และภายหลังการอบฟิล์มในอากาศจะเกิดระนาบที่ต่างกันดังกล่าวนั้นชัดเจนขึ้น ทั้งนี้ฟิล์มทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ V_2O_5 เพราะมีปริมาณออกซิเจนที่มากพอ เมื่อพิจารณาฟิล์มที่เตรียมด้วยแหล่งกำเนิด DCMS มาอบในสุญญากาศพบว่าที่อุณหภูมิ 200-300 °C จะให้ระนาบการจัดเรียงตัวคล้ายกันกับการอบในอากาศ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 °C จะเกิดการจัดเรียงโครงสร้างผลึกใหม่และพบพีคระนาบ (101) ซึ่งตรงกับพีคในโครงสร้าง VO_2 เกิดขึ้น เนื่องจากการอบในสุญญากาศจะทำให้ ออกซิเจนในฟิล์มลดลงได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ งบประมาณแผ่นดิน ปี 2558 คณะผู้วิจัยขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการฟิล์มบางทางแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้

เครื่องเคลือบฟิล์ม และขอขอบคุณ ดร.มนตรี เอี่ยมพนากิจ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้แหล่งกำเนิด HiPIMS และคำแนะนำต่าง ๆ สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้

6. รายการอ้างอิง

- [1] Shigeki, Y., Yuji, M., Yutaka, U. and Zenji, H., 2004, Epitaxial strain effects on the metal-insulator transition in V_2O_3 thin films, *Solid State Commun.* 129: 245-248.
- [2] Grygiel, C., Pautrat, A., Sheets, W.C., Prellier, W., Mercey, B. and Méchin, L., 2008, Mesoscopic electronic heterogeneities in the transport properties of V_2O_3 thin films, *J. Phys. Condens Matter.* 20: 1-6.
- [3] Ottaviano, L., Pennisi, A., Simone, F. and Salvi, A.M., 2004, RF sputtered electrochromic V_2O_5 films, *Optical Mater.* 27: 307-313.
- [4] Santos, R., Loureiro, J., Nogueira, A., Elangovan, E., Pinto, J.V., Veiga, J.P., Busani, T., Fortunato, E., Martins, R. and Ferreira, I., 2013, Thermoelectric properties of V_2O_5 thin films deposited by thermal evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 282: 590-594.
- [5] Kam, K.C. and Cheetham, A.K., 2006, Thermochromic VO_2 nanorods and other vanadium oxides nanostructures, *Mater. Res. Bull.* 41: 1015-1021.
- [6] Chen, X., Qiang, L.V. and Yi, X., 2012, Smart window coating based on nanostructured VO_2 thin film, *Optik* 123: 1187-1189.
- [7] Aijaz, A., Ji, Y.X., Montero, J., Niklasson, G. A., Granqvist, C.G. and Kubart, T., 2016, Low-temperature synthesis of thermochromic vanadium dioxide thin films by reactive high power impulse magnetron sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 149: 137-144.
- [8] Loquai, S., Baloukas, B., Zabeida, O., Klemberg-Sapieha, J.E. and Martinu, L., 2016, HiPIMS-deposited thermochromic VO_2 films on polymeric substrates, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 155: 60-69.
- [9] Cui, J., Da, D. and Jiang, W., 1998, Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods, *Appl. Surf. Sci.* 133: 225-229.
- [10] Chen, C., Yi, X., Zhang, J. and Zhao, X., 2001, Linear uncooled microbolometer array based on VO_x thin films, *Infrared Phys. Technol.* 42(2): 87-90.
- [11] Aiempnakit, K., Rakkwamsuk, P. and Dumrongrattana, S., 2009, Influence of continuous and discontinuous depositions on properties of ITO films prepared by dc magnetron sputtering, *Mod. Phys. Lett. B* 23: 3157-3170.
- [12] Aiempnakit, M., Salawan, C. and Aiempnakit, K., 2016, Effects of continuous and discontinuous deposition time in reactive direct current magnetron sputtering of titanium dioxide thin films, *Adv. Mater. Res.* 1131: 251-254.