

ทั้งสเดนออกไซด์เป็นวัสดุอิเล็กโตรโครมิกที่ได้รับความนิยมมากที่สุด และสามารถสวิตช์เปลี่ยนสถานะไปมาระหว่างสถานะโปร่งใส และสถานะสีน้ำเงินเข้มด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยอาศัยการจ่ายสนามไฟฟ้าจากภายนอกและมีแหล่งกำเนิดโปรตอน งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กโตรโครมิกของฟิล์มบางทั้งสเดนออกไซด์ ซึ่งเตรียมโดยวิธีการระเหยสารด้วย ลำอิเล็กตรอนแบบใช้ไอออนช่วย โครงสร้างของฟิล์มวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ พบว่าฟิล์มบางทั้งสเดนออกไซด์ที่เคลือบมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน และคงความเป็น อสัณฐานเมื่อนำไปอบที่อุณหภูมิ 90°C และ 270°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามลำดับ เมื่อฟิล์มถูกอบที่อุณหภูมิ 450°C นาน 1 ชั่วโมง โครงสร้างของฟิล์มเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ ฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เคลือบบนกระจกสไลด์โดยตรง ภายหลังจากอบในอากาศที่ 450°C นาน 1 ชั่วโมง มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก ออโรรมบิก และเฮกซะโกนอล แต่ถ้าทั้งสเดนออกไซด์ฟิล์มถูกเคลือบลงบนกระจกสไลด์ซึ่งเคลือบฟิล์มอินเดียมทินออกไซด์ และอบที่อุณหภูมิ 450°C นาน 1 ชั่วโมงจะมีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก และเตตระโกนอล การศึกษาสภาพผิวของฟิล์มด้วยเครื่อง AFM พบว่าการอบที่อุณหภูมิ 300°C และ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้เกิดรอยแตกบนผิวฟิล์ม เนื่องจากสัมประสิทธิ์การขยายตัวของทั้งสเดนออกไซด์ ของอินเดียมทินออกไซด์ และของกระจกสไลด์มีค่าต่างกัน แต่การอบที่อุณหภูมิ 450°C ผิวฟิล์มจะสามารถประสานตัวเองได้ จากความสามารถในการเคลื่อนตัวของอะตอมที่สูงขึ้น

เมื่อนำฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ไปทดสอบด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรี เพื่อเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ระหว่างฟิล์มที่เป็นอสัณฐาน และผลึก สังเกตพบว่า การฉีดไอออนเข้าสู่ฟิล์มทั้งสเดน

ออกไซด์และทำให้เกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำเงิน เกิดขึ้นในฟิล์มอสัณฐานได้เร็วกว่าฟิล์มที่เป็นผลึก เนื่องจากโครงสร้างที่มีความหนาแน่นน้อยของโครงสร้างอสัณฐาน ทำให้เกิดการแพร่ของไอออนได้เร็วกว่า ยิ่งกว่านั้นฟิล์มยังถูกเตรียมภายใต้สภาวะการป้อนก๊าซออกซิเจนค่าต่างๆที่ 0 20.0 22.5 25.0 27.5 และ 30.0 sccm เพื่อให้ฟิล์มมีปริมาณออกซิเจนต่างกัน เมื่อนำไปผ่านกระบวนการไฟฟ้าเคมีด้วยแรงดันไฟฟ้า 2 โวลต์ นาน 30 วินาทีในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และวัดค่าการส่องผ่านแสงด้วยสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ซิมดิส รุ่น ยูวี 3100 พบว่าฟิล์มทั้งหมดมีค่าการส่องผ่านแสงเป็น 40.99 38.97 37.02 62.94 48.83 และ 36.90 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งทิลเลย์อธิบายว่า ความบกพร่องของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์เมื่อมีปริมาณออกซิเจนสูง จะสร้างโครงสร้างรูปห้าเหลี่ยมในโครงสร้างฟิล์ม ทำให้เกิดช่องว่างในโครงสร้างซึ่งทำให้ไอออนสามารถแพร่เข้าไปแทรกตัวได้มากขึ้น

ฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์นี้ยังถูกนำไปศึกษาโดยการป้อนพัลส์ไฟฟ้าขนาด 2 โวลต์ ซึ่งมีความกว้างพัลส์ 6 วินาทีในคาบเวลา 7 วินาที เมื่อจุ่มฟิล์มลงในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เมื่อป้อนพัลส์เข้าสู่ชั้นฟิล์มเป็นจำนวน 5 8 และ 14 พัลส์ เมื่อวัดค่าการส่องผ่านพบว่า ค่าการส่องผ่านเปลี่ยนจาก 76.57 เปอร์เซ็นต์ ขณะยังไม่จ่ายพัลส์ไปเป็น 55.25 23.28 และ 1.97 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ถ้าการจ่ายแรงดันไฟฟ้าสู่ฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ยาวนาน จนฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน และค่าการส่องผ่านลดลงเป็น 1.97 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นทิ้งฟิล์มไว้ในสารละลาย โดยไม่จ่ายแรงดันไฟฟ้า นาน 9 วินาที พบว่าเกิดปรากฏการณ์จางสีได้เอง และค่าการส่องผ่านเพิ่มขึ้นเป็น 7.52 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการแพร่ของไอออนออกจากเนื้อฟิล์มสู่สารละลาย ซึ่งผลที่ได้นี้มีความแตกต่างอย่างตรงกันข้ามกับการนำฟิล์มที่เปลี่ยนสีแล้ว แยกขึ้นจากสารละลายทิ้งไว้ในอากาศนาน 0.5 1 และ 2 ชั่วโมง พบว่าค่าการส่องผ่านเปลี่ยนจาก 3.83 เปอร์เซ็นต์เป็น 4.12 4.32 และ 4.32 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าการส่องผ่านที่เกือบไม่เปลี่ยนแปลง

Tungsten oxide is the most interested electrochromic material and it can be switched reversibly from a transparent state to a blue colored state by an electrochemical process using an external electric field and a proton source. This research is a study of electrochromic effect of tungsten oxide thin film prepared by ion-assisted deposition of electron-beam evaporation. The structure of tungsten oxide films are characterized by an X-ray diffractometer. We found that tungsten oxide films, as-deposited, has amorphous structure. Then they were annealed at 90 °C and 270 °C for 1 hour respectively, the structure stay the same, as amorphous. When the films were annealed at temperature 450 °C, a fully crystalline structure was obtained. The tungsten oxide films coated directly on the glass slide after annealed in the air at 450 °C, consisted of monoclinic, orthorhombic and hexagonal crystal structure. If the tungsten oxide films were coated on ITO films those were coated on glass slides and were annealed in the air at 450 °C, consisted of monoclinic and tetragonal crystal structure. Then the surface morphology of these films were studied by AFM. The films those were annealed at 300 °C and 450 °C had cracks on the surfaces due to different thermal expansion coefficients between films and substrates, but at 450 °C the films seemed to heal themselves better because of higher atomic mobilities.

The films were then tested under cyclic voltammetry to compare redox reaction between amorphous and crystalline phases. The observations showed that, the ion injected into tungsten oxide films and

caused their color changed were faster in amorphous films than in crystalline films due to lower density of amorphous films than the crystalline ones. Moreover, the films were prepared under varying oxygen flow rate at 0, 20.0, 22.5, 25.0, 27.5, and 30.0 sccm respectively to produce different oxygen concentrated films, then applied an external voltage of 2 volts for 30 seconds in 0.1M sulfuric acid solution, and measured the transmittance by spectrophotometer, Shimazu model UV3100, The results of visible transmittance were 40.99, 38.97, 37.02, 62.94, 48.83, and 36.90 percents respectively. According to R.I.D. Tilly^[14], the defect of tungsten oxide when it was rich of oxygen, this effect produced pentagonal column (PC) defect in the structure of tungsten oxide which increase the vacancies in the structure and allowed higher probability of ion injected into the vacancies.

The films of tungsten oxide were also studied under varying number of applied pulses of 2 volts with pulse-width 6 seconds in 7-second period when the films were immersed in 0.1M sulfuric acid. The films were applied 5, 8, and 14 pulses, and the visible transmittance was measured to decrease from 76.57 percents to 55.25, 23.28, and 1.97 percents respectively. If the applied voltage to the tungsten oxide film was long enough until the visible transmittance reduce to 1.97 percents, then left the film immerse in the electrolyte (0.1M H_2SO_4) for 9 seconds and measured the visible transmittance again, it was found that self bleaching process occurred and the visible transmittance became 7.25 percents due to ion diffusion out of the film. This is in contrast to the tungsten oxide film of colored state that was left outside electrolyte for 0.5, 1 and 2 hours, the visible transmittance changed from 3.83 percents to 4.12, 4.32, and 4.32 percents respectively, which is almost unchanged.