

การสังเคราะห์ฟิล์มบางครั้งอนคล้ายเพชรเจือด้วยสารซัลเฟอร์โดยเทคนิคดีซีแมกนีตرونสปั๊ตเตอริง

นางสาวอรัญญา แซ่เช้ง

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2553
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF SULPHUR DOPED DIAMOND LIKE CARBON FILMS USING DC MAGNETRON
SPUTTERING METHOD

Miss Arunya Saeheng

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวขอวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พิสูจน์บางครั้งบนคล้ายเพรชเรื่อตัวยสารชั้นเฟอร์
	โดยเทคโนโลยีซีแมกนีตรอนสปีดเทอริง
โดย	นางสาวอรุณญา แฟร์เอ็ง
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โภณานนท์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญโชค แผ่นสวัสดิ์ยรรยง

คณะวิศวกรรมศาสตร์ ฯ ท่าลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
 (รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศนิรุจวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
 (อาจารย์ ดร.อภินันท์ สุทธิธรรมรัชว์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โภณานนท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญโชค แผ่นสวัสดิ์ยรรยง)

..... กรรมการ
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรงค์ ปัวราษฎร์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
 (อาจารย์ ดร. สมศักดิ์ แแดงติบ)

อรัญญา แซ่เช้ง : การสังเคราะห์ฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรเจือด้วยสารรัลเฟอร์โดยเทคนิคดีซีเมกนิตรอนสปัตเตอริ่ง : (SYNTHESIS OF SULPHUR DOPED DIAMOND LIKE CARBON FILMS USING DC MAGNETRON SPUTTERING METHOD) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.ณัฐพร โภณานนท์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ. ดร.บุญโชติ เม้าสวัสดิ์ธรรม, 80 หน้า.

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรของเป้าผลมรัลเฟอร์กับแกรไฟต์ ทำโดยการตกสะสมโดยดีซีเมกนิตรอนสปัตเตอริ่งที่ความดัน 8×10^{-2} ทอร์ ในระบบบรรยากาศแก๊สอิเล็กตรอนที่อัตราการไหล 2 sccm ทำให้เกิดฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรเจือด้วยรัลเฟอร์ เป้าผลมรัลเฟอร์ กับแกรไฟต์จากการทดสอบผังรัลเฟอร์กับแกรไฟต์ที่จำนวนร้อยละของไม้ถารรัลเฟอร์แตกต่างกัน เช่น 0%, 2%, 5%, 8% และ 10% ฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรเจือด้วยรัลเฟอร์ถูกปููกองบนแผ่นรองรับซิลิกอนและควอตซ์ ที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า เวลา และจำนวนร้อยละของไม้ถารของรัลเฟอร์ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า ทางแสง ทางกายภาพ และทางโครงสร้างของฟิล์มได้ถูกศึกษา ฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรเจือด้วยรัลเฟอร์ในงานนี้ มีค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม ค่าคงทนค์ลีย์เพชรและฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรออยู่ในช่วง 2.82×10^2 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ ถึง 1.84×10^3 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ และค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรเจือด้วยรัลเฟอร์อยู่ในช่วง 5.95×10^1 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ ถึง 6.39×10^3 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ สอดคล้องกับค่าเดบเพลิงงานของฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรและฟิล์มบางคราบอนค์ลีย์เพชรเจือด้วยรัลเฟอร์ในช่วง 1.066-1.967 และ 1.08-2.38 อัลเอกตรอนโนวัลต์ ตามลำดับ ลักษณะพื้นผิวน้ำของฟิล์มพบอนุภาคระดับไม้ครอนกระจาบบนพื้นผิว เมื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยรูปแบบสเปกโทรสโคปีที่อัตราส่วนปริมาณค่าคงทนต่อรัลเฟอร์ 0-10% ปรากฏสเปกตรัมรูปแบบที่ปรากฏที่คี ڈ และคี ڈ ที่ดำเนินการคลื่น 1413 และ 1573 cm^{-1} ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณรัลเฟอร์ 2-10% พบร่วมค่าคงทนที่คี ڈ เสื่อนลงจากเลขคี ڈ 1573 ไปที่เลขคี ڈ 1477 cm^{-1} และอัตราส่วน $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ เพิ่มขึ้นจาก 0.43 ไป 0.52 แสดงถึงความเป็นเพชรเพิ่มมากขึ้น

ภาควิชา...วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิติศ.....อธิบุคคล.....
สาขาวิชา...วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2553.....ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

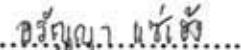
5070624521 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

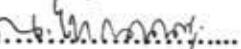
KEYWORDS : DIAMOND-LIKE CARBON FILM / DC MAGNETRON SPUTTERING / SULFUR DOPED / ENERGY BAND GAP

ARUNYA SAEHENG: SYNTHESIS OF SULPHUR DOPED DIAMOND LIKE CARBON FILMS USING DC MAGNETRON SPUTTERING
METHOD ADVISOR: ASST. PROF. NATTAPORN TONANON, Ph.D.,
CO-ADVISOR: ASST. PROF. BOONCHOAT PAOSAWATYANYONG,
Ph.D., 80 pp.

In this work, Diamond-like carbon (DLC) and sulfur doped DLC films (S-DLC) were deposited on glass and quartz substrates by DC magnetron sputtering technique. The target were made from the mixture of sulfur and graphite powder with different percent sulfur by molar such as 0%, 2%, 5%, 8%, and 10% under working pressure 8×10^{-2} torr. The total argon gas flow was kept constant at 2 sccm. The effects of power density, time and sulfur molar percentage on the electrical, optical, physical and structural properties of the resulting films were studied. The DLC and S-DLC films in this work showed conductivity values in the range of $2.82 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ to $1.84 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and 5.95×10^{-1} to $6.39 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ respectively, corresponding to energy band gap in the range of 1.066-1.967 and 1.08-2.38 eV respectively. The surface morphology showed the presence of micron-sized particulates on the surface. The Raman spectra of DLC and S-DLC films can be deconvoluted into two Gaussian peaks which show the centre of graphite band at 1573 cm^{-1} and disorder band at 1413 cm^{-1} and graphite band at 1573 cm^{-1} and disorder band at 1477 cm^{-1} respectively. It was found that the G-band peak position shift down and I_D/I_G ratio shifted to higher were in the range 0.43-0.52 with increasing percent of sulfur in the targets which indicates the increase of vibrating mode in the D band of S-DLC films. Hence, the Raman spectra of the S-DLC films become increasingly sp^2 with percent sulfur.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department :Chemical Engineering....Student's Signature :.....

Field of Study : ... Chemical Engineering... Advisor's Signature : .....

Academic Year :2010.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เพราะได้รับความกรุณาจากหลายๆ ฝ่าย ผู้เขียนขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. ณัฐพร ใจนานนท์ และ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร. บุญโชค เผ่าสวัสดิ์ยรวง เป็นอย่างสูงที่ให้คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือในทุกสิ่ง ตลอดจนเป็นกำลังใจให้ผู้เขียน จนวิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณกรรมการทุกท่านที่สละเวลาอันมีค่าในการตรวจสอบและให้คำแนะนำ ต่างๆ ในการตรวจสอบและแก้ไขข้อผิดพลาด เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณที่ดิวิทยาลัย และ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนในการสนับสนุนในการทำวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ทุนในการสนับสนุนในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.สมชาย เกียรติกมลชัย ผศ.กิริณน์ รัตนธรรมพันธ์ และ อาจารย์ ดร. รุจิกร ธนาวิทยาพล ภาควิชา พลิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือในการวิเคราะห์ และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบคุณคุณดุสิต งามรุ่งโรจน์ คุณกัญจน์ชญา วงศ์เลิศคงสกุล ที่ให้ความช่วยเหลือในการด้านต่างๆ พร้อมกำลังใจที่ดีมาตลอด

ขอขอบคุณความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือในการวิเคราะห์ ห้องเครื่องมือ กล้อง ภาควิชาพิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ขอขอบคุณความอนุเคราะห์ทางด้านเครื่องมือในการวิเคราะห์ ภาควิชาพิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สุดท้ายนี้ ข้าพเจ้าขอขอบคุณ บิดา มารดา น้องสาว และเพื่อนๆ ทุกคน ที่เคยให้กำลังใจและสนับสนุนให้ความร่วมมือในการทำวิทยานิพนธ์นี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	๑
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	๑
กิตติกรรมประกาศ.....	๒
สารบัญ.....	๓
สารบัญตาราง.....	๔
สารบัญภาพ.....	๕
บทที่ ๑ บทนำ.....	๑
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	๑
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	๒
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	๒
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	๓
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	๓
1.6 ลำดับขั้นตอนในการเสนอผลงานวิจัย.....	๓
บทที่ ๒ ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	๕
2.1 รูปแบบของควร์บอนในโครงผลึก	๕
2.1.1 เพชร.....	๕
2.1.2 แกร์ไฟต์.....	๖
2.1.3 สมบัติของแกร์ไฟต์และเพชร.....	๗
2.2 ฟิล์ม DLC	๗
2.2.1 โครงสร้างของฟิล์ม DLC.....	๗
2.2.2 เทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC.....	๘
2.3 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริง.....	๘
2.3.1 ผลของตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง.....	๙
2.3.1.1 เเวลา.....	๙
2.3.1.2 เปอร์เซ็นต์สารเจือ.....	๑๐
2.3.1.3 กำลังไฟฟ้าต่อพื้นที่ของผิวเปล่า.....	๑๐
2.3.1.4 ระยะห่าง.....	๑๐
2.3.1.5 ความดัน.....	๑๐
2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสปัตเตอร์ริง.....	๑๐

2.4 การใส่อะตอมสารเจือในฟิล์ม DLC.....	13
2.4.1 การใส่อะตอมสารเจือแบบพี.....	13
2.4.1.1 การสังเคราะห์ พิล์ม DLC โดยใส่อะตอมสารเจือในบัวอน.....	13
2.4.2 การโดปแบบເອັນ.....	15
2.4.2.1 การสังเคราะห์ พิล์ม DLCโดยใส่อะตอมสารเจือໃນໂຕຣເຈນ.....	15
2.4.2.2 การสังเคราะห์ พิล์ม DLC โดยใส่อะตอมสารเจือພອສົພອວັສ.....	18
2.4.2.3 การสังเคราะห์ พิล์ມ DLCโดยใส่อะตอมสารเจือໜ້າລີເຟອົຣ.....	21
2.5 រាមານສປັກໂທຣສໂກປີ.....	27
2.5.1 ບຖນໍາ.....	27
2.5.2 ຖຸ່ງງົງແລະໜັກກາຣ.....	27
2.5.3 ຮາມານສປັກໂທຣສໂກປີ ຂອງພິລໍມ DLC.....	27
2.6 ຢູ່ວິວິສີເບີລສປັກໂທຣສໂກປີ.....	29
2.6.1 ບຖນໍາ.....	29
2.6.2 ຖຸ່ງງົງແລະໜັກກາຣ.....	30
2.6.3 ກາຮາຄ່າ Band gap.....	30
2.7 ວັດຄ່າການນໍາໄຟຟ້າຂອງພິລໍມ DLC ທີ່ສັງເຄຣະຫຼືນ ໂດຍຈ່າຍຕັກຢີໄຟຟ້າ ແລະວັດກະວະແສ່ທີ່ໄຫລຜ່ານພິລໍມ.....	31
2.7.1 ບຖນໍາ.....	31
2.7.2 ຖຸ່ງງົງແລະໜັກກາວວັດພິລໍມດ້ວຍເຕັນິກ two-probe.....	32
2.8 ກລັບອົງຊຸລທຽບນີ້ອົດັກຕຽບອະນຸມະນຸມແບບສ່ອງກວາດ.....	33
2.8.1 ບຖນໍາ.....	33
2.8.2 ຖຸ່ງງົງແລະໜັກກາຣ.....	33
2.9 ສປັກໂຕຣສໂຄປົກອົລລິປໂຫມ່ທີ.....	34
2.9.1 ບຖນໍາ.....	34
2.9.2 ຖຸ່ງງົງແລະໜັກກາວວັດພິລໍມ.....	34
2.9.3 ກາຮີຕົມໂມເດລ.....	35
ບທທີ 3 ກາຮາດລອງ.....	37
3.1 ລະບບດີ້ແກນນີ້ຕຽບອະນຸມະນຸມສປັກໂຕຣສ.....	37
3.2 ກາຮເຕີຍມເປົ້າໃນການສັງເຄຣະຫຼືນ.....	38

3.3 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC	39
3.3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคดีซีเมกนีตรอน สปีดเตอร์วิ่ง.....	39
3.3.2 ภาวะที่ใช้สังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคดีซีเมกนีตรอน สปีดเตอร์วิ่ง.....	39
3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	40
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	43
4.1 สมบัติทางไฟฟ้า.....	43
4.1.1 ผลของอัตราส่วนของคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ที่ใช้เป็นเป้าต่อ ^{ลักษณะสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC.....}	43
4.1.2 สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า.....	43
4.2 สมบัติทางแสง.....	45
4.2.1 ดัชนีหักเหของการสะท้อนแสง (Refractive Index) และการดูดกลืนแสง (Extinction Coefficient).....	45
4.2.2 แบบพัฒนาของฟิล์ม DLC เจือด้วยชัลเฟอร์ 0-10%.....	46
4.3 สมบัติทางกายภาพ.....	50
4.3.1 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10%.....	50
4.3.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า	51
4.3.3 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% โดย SEM.....	52
4.3.4 ศึกษาปริมาณชัลเฟอร์ที่อยู่ในฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0-10% ในเป้าโดย EDX.....	53
4.3.5 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 2% ต่ออัตราการสังเคราะห์ฟิล์มที่เวลา 30-75 นาที	55
4.3.6 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% และเวลา 30-75 นาที โดยสเปกโทรสโคปิกอิลิบิโซเมทรี	55
4.4 สมบัติทางโครงสร้าง.....	57
4.4.1 อัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งพีค G ต่อฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วน คาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.041% ในฟิล์ม.....	57

4.4.2 อัตราส่วน I_D/I_G และตัวแหน่งพีค G ต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า.....	60
4.4.3 อัตราส่วน I_D/I_G และตัวแหน่งพีค G ต่ออัตราการสังเคราะห์ฟิล์ม.....	61
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	63
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	63
5.1.1 การศึกษาผลของฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ 0-10%	63
5.1.2 การศึกษาผลของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า.....	63
5.1.3 การศึกษาผลของอัตราการสังเคราะห์ฟิล์ม.....	64
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	64
รายการอ้างอิง.....	65
ภาคผนวก.....	69
ภาคผนวก ก สมบัติทางไฟฟ้าที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0-10%.....	70
ภาคผนวก ข กราฟที่ได้จากการ Fit โมเดล Tauc- Lorence เงื่อนไข ^{ความต่างศักย์ 500V ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0-10%}	71
ภาคผนวก ค วิเคราะห์กราฟที่ได้จากการคำนวนหาค่าแบบพลังงาน ^{จากสเปกไตรสโคปิกอิลิปโซเมทรี}	74
ภาคผนวก ง ตัวอย่างสเปกตัมการกระเจิงแบบรากอนของฟิล์ม DLC ^{ที่อัตราส่วนปริมาณคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% โดยใช้ Fit Gaussian}	78
ประวัติผู้เขียนนิพนธ์.....	80

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ঃ

บทที่

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติด้านต่างๆของเกราไฟต์และเพชร.....	7
ตารางที่ 2.2 สรุปงานวิจัยในกระบวนการผลิตเตอริงของพิล์ม DLC.....	12
ตารางที่ 2.3 สรุปแบบพลังงานของพิล์ม DLC และพิล์มเพชร.....	26
ตารางที่ 2.4 สรุปค่าสภาพน้ำไฟฟ้าและแบบพลังงานของพิล์ม DLC.....	26

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่	หน้า
รูปที่ 2.19 แสดงลักษณะผิวหน้าฟิล์ม DLC ที่ของความเข้มข้นต่างๆ.....	25
รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและค่าการนำไฟฟ้าที่ความเข้มข้นของแก๊สชัลเฟอร์ที่ 1000 ppm.....	25
รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบชนิดรูปแบบของคาร์บอนชนิดต่างๆ.....	28
รูปที่ 2.22 รามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC แสดงตำแหน่งและความสูงของพีค D และพีค G.....	29
รูปที่ 2.23 Deconvolution ของรามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC พิตรภาพโดยใช้ Gaussians.....	29
รูปที่ 2.24 หลักการวัดแบบ double beam.....	30
รูปที่ 2.25 ตัวอย่างสเปกตรัมการส่องผ่านฟิล์ม DLC	31
รูปที่ 2.26 ตัวอย่างฟิล์ม DLC พล็อกโดยใช้ สมการ Tauc.....	31
รูปที่ 2.27 ช่วงของสภาพนำไฟฟ้า ของอนวน สารกึ่งตัวนำ และ โลหะ.....	32
รูปที่ 2.28 การวัดความด้านทานไฟฟ้าชนิด 2 ชั้น.....	33
รูปที่ 2.29 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนแบบส่องกราด.....	34
รูปที่ 2.30 การเกิดโพลาไรซ์แบบวงรีแบบสะท้อนกับบีชั่นงาน.....	35
รูปที่ 2.31 หาค่าความหนาของชั้น SiO_2 ของตัวรองรับเวเฟอร์ชิลล่อน.....	36
รูปที่ 2.32 หาค่าความหนาของชั้นฟิล์มบนตัวรองรับเวเฟอร์ชิลล่อน.....	36
รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายของระบบดีซีเมกนีตرونสปีตเตอริงที่ใช้ในงานวิจัย.....	38
รูปที่ 3.2 เครื่องอัดไฮดรอลิก และเป่าที่ใช้ในการทดลอง.....	38
รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนแบบส่องกราดยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV	40
รูปที่ 3.4 ภาพถ่าย รามานสเปกโගอปี ยี่ห้อ Renishaw invia.....	40
รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายเครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม.....	41
รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายเครื่องยูวีวิสเบลสสเปกโგโพร็อพโนมิเตอร์ ยี่ห้อ thermo รุ่น T90+UV/VIS.....	41
รูปที่ 3.7 ส่วนประกอบหลักเครื่องสเปกโกร์สโคปิกอิลิปโซเมทรี.....	42
รูปที่ 4.1 ฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% ต่อค่าสภาพนำไฟฟ้า.....	43
รูปที่ 4.2 สภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่อุณหภูมิ pyrolysis 700°C 800°C และ 900°C	44
รูปที่ 4.3 ฟิล์ม DLC และ ฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 10% ต่อค่าสภาพนำไฟฟ้า.....	45

บทที่	หน้า
รูปที่ 4.4 ตัวอย่างของค่า n และ k ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 2%.....	46
รูปที่ 4.5 ตัวอย่างของค่า n และ k ของฟิล์ม DLC โดยวิธี pulsed laser ablation ArF ที่ 193 nm บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลิค่อน.....	46
รูปที่ 4.6 แบบพลังงานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% โดยยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคป.....	47
รูปที่ 4.7 แบบพลังงานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% โดยสเปกโตรสโคปิกอิลิปโซเมทรี.....	47
รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบแบบพลังงานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% โดยยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคป และ สเปกโตรสโคปิกอิลิปโซเมทรี.....	48
รูปที่ 4.9 แบบพลังงาน โดยยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคป และสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10%.....	49
รูปที่ 4.10 แบบพลังงาน โดยยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคป และสภาพการไฟฟ้าของฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส 0-7%	49
รูปที่ 4.11 แบบพลังงานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10% ความต่างศักย์ 400-500V และที่เวลา 30-45 min โดยสเปกโตรสโคปิกอิลิปโซเมทรี.....	50
รูปที่ 4.12 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มบนวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลิค่อนความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V	51
รูปที่ 4.13 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มบนตัวรองรับเวเฟอร์ชิลิค่อนความดัน 8×10^{-2} torr ต่อกำลังไฟฟ้า (a) 9 (b) 12.75 (c)16.65 (d) 18.5 W/cm ²	52
รูปที่ 4.14 ความหนาของฟิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 0-10% โดย cross section จาก SEM.....	53
รูปที่ 4.15 Cross-sectional จาก SEM ที่ 8% doped บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลิค่อน.....	53
รูปที่ 4.16 กราฟค่าลิเบชันจากการศึกษาชุดการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่ปริมาณชัลเฟอร์ 0,1,5,10 และ 25 %.....	54
รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบปริมาณชัลเฟอร์ในฟิล์มต่อบริมาณชัลเฟอร์ในเปล่าที่ใช้ในการทดลอง.....	54
รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบปริมาณฟอสฟอรัสในฟิล์ม และในเปล่าที่ฟอสฟอรัส 1,3,5,7 โดยมวล.....	55
รูปที่ 4.19 ความหนาของฟิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 2% เวลา 30-75 นาที.....	55
รูปที่ 4.20 ความหนาของฟิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 0-10% ที่ความต่างศักย์ 400-500V เวลา 30-75 นาที.....	56

บทที่	หน้า
-------	------

รูปที่ 4.21 ความหนาของฟิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 0-25% ที่เลเซอร์ $10-20 \text{ J/cm}^2$	
และคุณภาพนิวเคลียร์รับ 150 และ $250 \text{ }^\circ\text{C}$	56
รูปที่ 4.22 ความหนาของฟิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 0-10% ที่เวลา $30-75$ นาที.....	57
รูปที่ 4.23 สเปกตรัมการกระเจิงแบบรากฐานของฟิล์ม DLC และ เป้าเกรไฟต์.....	58
รูปที่ 4.24 สเปกตรัมการกระเจิงแบบรากฐานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนปริมาณคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ $2-10\%$	58
รูปที่ 4.25 ตำแหน่งของพีค G จากสเปกตรัมการกระเจิงแบบรากฐานที่อัตราส่วนปริมาณ คาร์บอนต่อชัลเฟอร์ $0-10\%$	59
รูปที่ 4.26 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G และ ตำแหน่งของพีค G จากสเปกตรัมการกระเจิง แบบรากฐานที่อัตราส่วนปริมาณคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ $0-10\%$	59
รูปที่ 4.27 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G และ ตำแหน่งของพีค G จากสเปกตรัมการ กระเจิงแบบรากฐานที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า.....	60
รูปที่ 4.28 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G จากสเปกตรัมการกระเจิงแบบรากฐานที่ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า $6.7-20 \text{ Wcm}^{-2}$	61
รูปที่ 4.29 สเปกตรัมการกระเจิงแบบรากฐานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนปริมาณคาร์บอนต่อ ชัลเฟอร์ 2% ที่เวลา $30-75 \text{ min}$	61
รูปที่ 4.30 ตำแหน่งของพีค G จากสเปกตรัมการกระเจิงแบบรากฐานที่อัตราส่วน ปริมาณคาร์บอน ต่อชัลเฟอร์ 2% ที่เวลา $30-75 \text{ min}$	62
รูปที่ 4.31 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G จากสเปกตรัมการกระเจิงแบบรากฐานที่อัตรา ส่วนปริมาณคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 2% ที่เวลา $30-75 \text{ min}$	62

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เพชร (Diamond) เป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษเฉพาะตัวที่โดดเด่น ทั้งทางด้านพิสิกส์ เคมี และไฟฟ้า เช่น มีความแข็งที่สุด มีความต้านทานต่อกราฟไฟฟ้าสูง เนื่องจากปฎิกริยาเคมี ฯลฯ ด้วยสมบัติดังกล่าวทำให้เพชรมีมูลค่าสูงในเชิงพาณิชย์ และเนื่องจากเพชรธรรมชาติมีข้อจำกัดใน การใช้งานหลายอย่าง และมีอุปทานจำกัด จึงทำให้นักวิทยาศาสตร์ทำการวิจัยและพยายามที่จะ สังเคราะห์พัฒนาวัสดุชนิดใหม่ที่มีสมบัติเหมือนหรือใกล้เคียงเพชรให้มากที่สุด จนสามารถ สร้างเคราะห์ฟิล์มบางครึบคงคล้ายเพชร (Diamond like carbon, DLC) สมบัติโดยทั่วไปของ พิล์ม DLC ได้แก่ มีค่าความแข็งสูง ทนต่อรอยขีดข่วนและทนต่อการสึกกร่อนได้ดี จากสมบัติต่างๆ เหล่านี้ทำให้พิล์ม DLC สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมได้หลากหลายด้าน เช่นเป็น สิ่งประดิษฐ์ทางด้านไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ฯลฯ [1,2,3,4]

นักวิทยาศาสตร์พยายามที่จะปรับปรุงคุณสมบัติของพิล์ม DLC โดยการพัฒนาสมบัติ สภาพนำไฟฟ้าของพิล์ม DLC ด้วยการเจือ ชีงมี 2 แนวทาง คือการเจือด้วยไบโรมอนหรือ ไอโอดีน ลงบนพิล์ม DLC เพื่อทำหน้าที่เป็นอะตอมตัวรับ ทำให้พิล์ม DLC มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ชนิดพี และการเจือด้วยไนโตรเจนหรือฟอสฟอรัสเพื่อทำหน้าที่เป็นอะตอมตัวให้ ทำให้พิล์ม DLC มี คุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ในงานวิจัยส่วนใหญ่จะเน้นทางด้านการทำพิล์ม DLC เป็น ชนิดพีซึ่งทำได้ง่ายและในปัจจุบันงานวิจัยที่ปรับปรุงลักษณะของพิล์ม DLC เป็นชนิดพีค่อนข้างจะ ประสบความสำเร็จแล้ว ส่วนการสังเคราะห์พิล์ม DLC มีลักษณะเป็นชนิดเอ็น เป็นการทำที่ยากมาก เพราะอะตอมตัวให้ส่วนใหญ่เป็นอะตอมที่มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของคาร์บอน ทำให้เกิด การทำลายโครงสร้างของพิล์ม DLC ได้ อย่างไรก็ตามได้มีนักวิทยาศาสตร์สามารถสังเคราะห์ พิล์ม DLC ชนิดเอ็นโดยไม่ทำลายโครงสร้างของพิล์ม Dr. Koizumi และคณะพบว่าการใส่สารเจือ ฟอสฟอรัสในพิล์ม DLC ให้ค่าແบพพลังงานgrade ตัน (activation energy) ในช่วง 0.49 - 0.60 eV ทำให้ค่าความต้านทานสูง เนื่องจากฟอสฟอรัสส่วนใหญ่แตกตัวทำให้มีปริมาณความเข้มข้นพานะ ในชั้นແบพการนำ (conduction band) มีค่าน้อย เมื่อสังเคราะห์พิล์ม DLC เจือด้วยไนโตรเจน พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของไนโตรเจนมีค่าอยู่ในช่วง $5.3 \times 10^{-13} - 1.14 \times 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ແບพพลังงาน grade ตันเท่ากับ 1.7 eV และ I. Sakaguchi และคณะ สังเคราะห์พิล์ม DLC เจือด้วยชัลเฟอร์พบว่า มีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-8} - 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ค่าແบพพลังงานgrade ตันของชัลเฟอร์มีค่า 0.380 eV การที่ใช้พลังงานgrade ตันน้อยแสดงว่าพิล์มจะมีสภาพความต้านทานที่ต่ำและนำไฟฟ้าได้ดี

เหตุจุนใจในการใช้วิธีดีซีแมกนีตرومสปัตเตอริงสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เนื่องจากเป็นวิธีหนึ่งที่ให้ฟิล์มที่มีคุณภาพ มีการยึดเกาะกับวัสดุรองรับดี และสามารถสังเคราะห์ฟิล์ม DLC บนวัสดุรองรับได้หลายชนิด เช่น กระจกสแตนเลส ชิลิคอน เซรามิกส์ อลูมิเนียม ฯลฯ [5] โดยกลไกในการสังเคราะห์จะต้องมีผิวเป้าถูกทำให้หลุดออกจากพื้นที่กับมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) จากการระดมยิงของอนุภาคพลังงานสูงที่ถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าชนเป้า และอนุภาคพลังงานสูงที่ใช้ในกระบวนการโดยทั่วไปจะใช้ไอโอดินของแก๊ส เพราะสามารถเร่งให้มีความเร็วสูงขึ้นได้ง่าย ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการวิเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือด้วยชัลเฟอร์ โดยวิธีดีซีแมกนีตرومสปัตเตอริง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- ศึกษาผลของตัวแปร ได้แก่ อัตราส่วนปริมาณคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ ความต่างศักย์ เวลาที่ใช้ในการสปัตเตอริง
- ศึกษาสมบัติของฟิล์ม DLC จากข้อ 1 ที่ได้ด้วยชัลเฟอร์ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค ดีซีแมกนีตرومสปัตเตอริง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- ศึกษาผลการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ในสภาวะต่างๆดังนี้
 - อัตราส่วนของคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ที่ใช้เป็นเป้า
 - ค่าความต่างศักย์
 - เวลาที่ใช้ในการสปัตเตอริง
- ทดสอบคุณสมบัติของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้
 - กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อดูลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC
 - รามานสเปกโตรสโคป เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์ม DLC
 - วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านฟิล์ม
 - อัลตราไวโอลেตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคป (UV-VIS spectrophotometer)
 - สเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี (Spectroscopic Ellipsometry)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่มีอัลกะณะเฉพาะของร่วมกัน สเปกไตรสโภปิของฟิล์มซึ่งเชื่อมโยงสู่สมบัติของฟิล์มที่ดีขึ้น
2. เป็นต้นแบบในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือด้วยชั้ลเฟอร์ โดยนำไปใช้ในงานด้านสารกึ่งตัวนำ และการใช้งานในลักษณะอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. อัดเป้าครบอนฟลูโซมกับชัลเฟอร์ในอัตราส่วนของชัลเฟอร์ตั้งแต่ 0-10% โดยโมล
2. สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยมีตัวแปรที่ศึกษาดังนี้
 - อัตราส่วนของครบอนต่อชัลเฟอร์ที่ 0-10% โดยโมล
 - ความต่างศักย์ที่ใช้ในการสปัตน์เตอริ่งในช่วง 400-500 V
 - เวลาที่ใช้ในการสปัตน์เตอริ่ง 30-75 นาที
3. ทดสอบคุณสมบัติของฟิล์ม DLC โดยใช้
 - กล้องจุลทรรศน์อิเล็กtronแบบส่องกราดเพื่อศึกษาลักษณะของพื้นผิวฟิล์ม DLC และความหนาจาก cross section
 - รามานสเปกไตรสโภปิเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC
 - วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านฟิล์ม
 - ยูวีวิสเบิลสเปกไตรไฟโตเมติเตอร์เพื่อใช้ในการคำนวนหาพลังงานกระตุ้น (optical band gap)
 - สเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรีเพื่อใช้ในการคำนวนหาพลังงานกระตุ้น (energy band gap) และความหนาของฟิล์ม
4. อภิปราย สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

1.6 ลำดับขั้นตอนในการเสนอผลการวิจัย

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประกอบด้วย 5 บท รายละเอียดในแต่ละบทดังนี้

บทที่ 1 กล่าวถึงที่มาของปัญหาและวัตถุประสงค์ของการวิจัย วิธีดำเนินการวิจัย ขอบเขตของการวิจัย ประโยชน์ของการวิจัยและลำดับขั้นตอนในการเสนอผลการวิจัย

บทที่ 2 กล่าวถึงความรู้พื้นฐานของ DLC รูปแบบของครบอนในโครงผลึก โครงสร้างของฟิล์ม DLC กระบวนการสปัตน์เตอริ่งของฟิล์ม DLC การเจือด้วยสารในฟิล์ม DLC เทคนิคการ

สังเคราะห์ฟิล์ม DLC งานวิจัยในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือด้วยไบโรมอน ไอโอดีน พอสฟอรัส ในไตรเจน และซัลเฟอร์ไนฟิล์มเพชร นอกจากนี้ยังประกอบด้วยทฤษฎีเบื้องต้นของกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องการดู การวิเคราะห์ทางรามาน ทฤษฎีวิวิสิเบิลสเปกโทรโฟโนเมเตอร์ สเปกโทรสโคปิกอิลิปโซเมทรี และการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC โดยเทคนิค two probe

บทที่ 3 กล่าวถึงขั้นตอนการทดลองซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการอัดเป้าที่ใช้ในระบบ และส่วนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเทคนิคดีซีแมกนีตอวนสปัตเตอร์วิง ตรวจสอบสมบัติของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องการดู รามานสเปกโทรสโคปี และ วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านฟิล์ม และคำนวณค่าแบบพลังงานของฟิล์ม DLC โดยยูวิวิสิเบิลสเปกโทรโฟโนเมเตอร์ และสเปกโทรสโคปิกอิลิปโซเมทรี

บทที่ 4 กล่าวถึงผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองโดยแบ่งออกเป็นสมบัติทางด้านสภาพนำไฟฟ้า สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางโครงสร้าง และสมบัติทางแสง

บทที่ 5 จะเป็นการสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

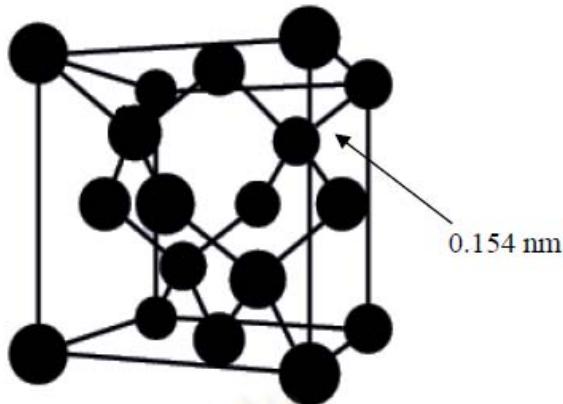
ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับพิล์ม DLC ได้แก่รูปแบบการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนและเทคนิคต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์พิล์ม DLC โดยเฉพาะเทคนิคดีซีเมกนิตrovon สปัตเตอริ่ง การใส่สารเจือในพิล์ม DLC ในระบบสปัตเตอริ่ง วิธีการตรวจสอบสมบัติของพิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง gwad รามานสเปกโตรสโคปี อัลตราไวโอล็อกและวิสิเบิลสเปกโตรสโคปี สเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี และวัดค่าส่วนนำไฟฟ้าของพิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านพิล์ม

2.1 รูปแบบของการบอนในโครงผลึก

ธาตุкар์บอนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในฟิล์ม DLC ในการจัดเรียงตัวของอะตอมของ carbon บนจะมีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มcarbonเป็นธาตุหมู่ 4 มีเกณฑ์ชื่อเล็กtron เท่ากับ 4 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic configuration) เป็น $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ เมื่อ carbonเกิดสารประกอบจะจัดตัวใหม่โดยจะสร้างพันธะโคเวเลนซ์ใช้อิเล็กtronร่วมกับธาตุอื่น เพื่อให้เวเลนซ์อิเล็กtronครบ 8 จึงทำให้เกิดไฮบริดไดซีแซนซ์เป็นไปได้ทั้ง sp^1 sp^2 และ sp^3 ไฮบริดไดซีแซนซ์ชี้ขึ้นกับว่าอะตอมของcarbonจะใช้อิเล็กtronดีeyerในการเกิดพันธะ covariance กับอะตอมอื่น โดยอัญเชิญของcarbon (Allotropism) เป็นปรากฏการณ์ที่ธาตุเกิดได้มากกว่าหนึ่งรูปแบบเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกูลในของแข็งแตกต่างกัน เช่นเพชรและแกรไฟต์ [8]

2.1.1 ເພຊຣ

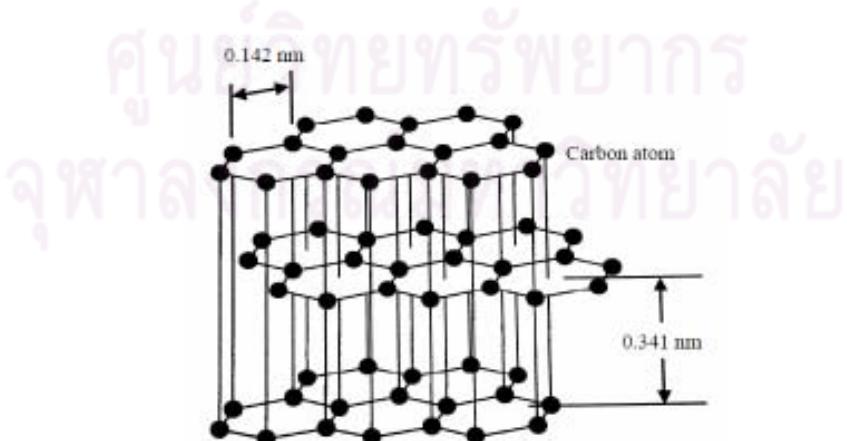
โครงสร้างของเพชรเป็นโครงสร้างที่ค่อนข้างเปิด (สัดส่วนการบรรจุ = 0.34 และแบบบรรจุแน่นจะมีสัดส่วนการบรรจุ = 0.74) ควรป้อนแต่ละอะตอมจะสร้างพันธะโคว่าเลนต์กับคาร์บอนอะตอมอื่น 4 อะตอม ซึ่งอยู่ที่มุมของรูปทรงสี่เหลี่ยมและแต่ละอะตอมของคาร์บอนที่มุมของทรงสี่เหลี่ยมนั้น ก็จะสร้างพันธะกับคาร์บอนอีก 3 อะตอมต่อๆไป โครงสร้างของเพชรจึงมีลักษณะเป็นตาข่ายในสามมิติ ซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนมากหมายมาต่อ กันด้วยพันธะโคว่าเลนต์ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง จำนวนมากมายและมีทิศทาง ต่อกันได้เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่มาก เพชรจึงมีความแข็งแรงมาก [8]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเพชร [8]

2.1.2 แกรไฟต์

อะตอมของคาร์บอนจะจัดตัวเป็นวงรูปหกเหลี่ยมเรียงต่อกันในระนาบเดียวกัน โดย คาร์บอนแต่ละอะตอมจะล้อมรอบด้วยคาร์บอน 3 อะตอม ซึ่งทำมุม 120 ชั่งกันและกัน อะตอมของ คาร์บอนเหล่านี้จะสร้างพื้นฐานซิกมาชีงกันและกัน จากการซ้อนเหลื่อมของ sp^2 ไฮบริดอวอร์บิตอล แล้วแต่ละอะตอมของคาร์บอนซึ่งยังคงมี p -อวอร์บิตอลที่ไม่เกิดไฮบริดได้เช่นกัน และอยู่ในทิศทางที่จะทำ ให้เกิดการซ้อนเหลื่อมของ $p\pi - p\pi$ ได้ จึงทำให้มีหมอกของ π อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ตลอดแผ่นของ แกรไฟต์ทั้งข้างบนและข้างล่างระนาบอะตอมของคาร์บอน การที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อย่างอิสระใน หมอกของ π อิเล็กตรอนนี้เอง จึงทำให้แกรไฟต์สามารถนำไฟฟ้าได้ ถ้าพิจารณาโครงสร้างจะเห็นว่า ระนาบของอะตอมคาร์บอนแต่ละระนาบจะซ้อนกันเป็นชั้นๆโดยในแต่ละชั้นอะตอมของคาร์บอนจะอยู่ ใกล้กัน ($141pm$) มากกว่าระยะห่างระหว่างแต่ละระนาบ ($335pm$) ทั้งนี้ เพราะแต่ละระนาบของ คาร์บอนไม่ได้ยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์แต่ยึดกันด้วยแรงวนเดอ瓦ลส์ซึ่งมีค่าน้อย [8]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของแกรไฟต์ทั้งหมด [8]

2.1.3 สมบัติของแก้วไฟต์และเพชร

เนื่องจากแก้วไฟต์จะมีการจัดเรียงตัวของคาร์บอนเป็นแบบเอกซ์กอนอล มีไฮบริดออกซิบิตอลเป็นแบบ sp^2 ส่วนเพชรจะมีการจัดเรียงตัวของคาร์บอนเป็นแบบทรงสี่เหลี่ยม และมีไฮบริดออกซิบิตอลเป็นแบบ sp^3 จากโครงสร้างและไฮบริดได้เขียนที่แตกต่างกันของแก้วไฟต์และเพชร ส่งผลให้มีสมบัติของเพชรและแก้วไฟต์แตกต่างกันด้วย ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติของแก้วไฟต์และเพชร ดังนี้

ตารางที่ 2.1 สมบัติด้านต่างๆ ของแก้วไฟต์และเพชร [9]

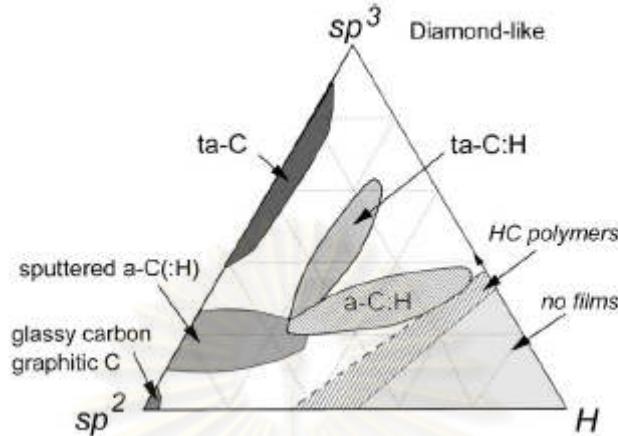
สมบัติ	แก้วไฟต์		เพชร
	In plane	Transverse	
ความหนาแน่น ($g.cm^{-3}$)	2.267		3.515
สภาพคล่องของอิเล็กตรอน ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	20×10^3	100	2200
สภาพคล่องของไฮด์รอก ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	15×10^3	90	1600
แถบพลังงาน(eV)	0.04		5.45
สภาพความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega.cm$)	10^{-4}	1	$>10^{14}$
ความแข็ง(GPa)	soft		79-102
ไฮบริดไดซีชัน	$100\% sp^2$		$100\% sp^3$
การนำไฟฟ้า ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	<4180	2	2000
การส่องผ่าน	Opaque		UV-VIS-IR
ความยาวพันธะ($^{\circ}A$)	1.421	3.410	1.545
ความแข็งแรงของพันธะ	524	7	349

2.2 ฟิล์ม DLC

2.2.1 โครงสร้างของฟิล์ม DLC

ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-Like Carbon; DLC) หรือ ฟิล์ม DLC เป็นฟิล์มที่มีโครงสร้างอสัมสูhan (Amorphous) โดยสมบัติของฟิล์มขึ้นกับอัตราส่วนของ sp^3 ต่อ sp^2 และปริมาณของไฮดรเจนในฟิล์มกล่าวคือในส่วนบริเวณที่มี sp^2 หากฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบและมีสมบัติใกล้เคียงกับแก้วไฟต์ และในบริเวณที่มีไฮดรเจนอยู่ปริมาณน้อยหรือแทบจะไม่มี

อยู่เฉยจะมีสัดส่วนของ sp^3 มากบริเวณนี้จะมีสมบัติใกล้เคียงกับเพชร แต่บริเวณที่มีปริมาณไฮโดรเจนอยู่มากจะไม่เกิดฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างระบบคาร์บอนแบบอสัณฐานในเฟสต่างๆ สัมพันธ์กับปริมาณไฮโดรเจน sp^3 และ sp^2 ไฮบริดออร์บิทัล [7,8]

2.2.2 เทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC [2]

เทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC มีหลากหลายเทคนิค ซึ่งสามารถจำแนกหลักการพื้นฐานของเทคนิคต่างๆ เหล่านี้เป็น 2 กลุ่มคือ

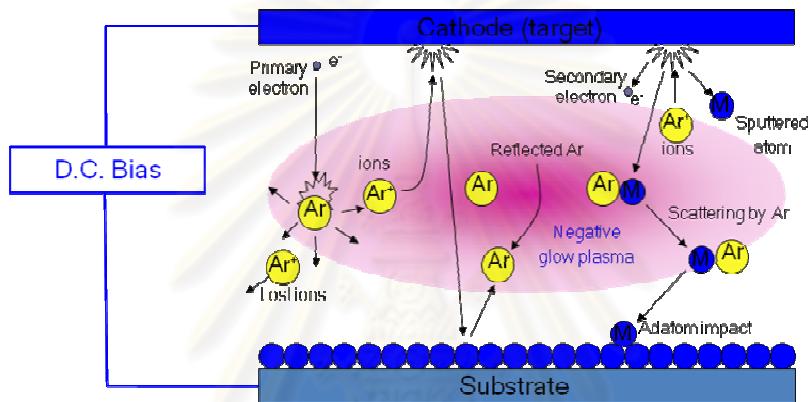
กลุ่มที่ 1 ได้แก่ กลุ่มการตกสะสมไออกซิเจนิก (Chemical Vapor Deposition; CVD) การสังเคราะห์ฟิล์ม CVD เป็นการกระตุ้นสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะแก๊สให้เกิดการตกสะสมเป็นสารในสถานะของแข็ง โดยสามารถจำแนกการสังเคราะห์ฟิล์มแบบ CVD ตามวิธีการที่ใช้กระตุ้นแก๊ส เช่น แบบไส้ความร้อน (Hot Filament; HF) หรือเสริมด้วยพลาสما (Plasma Enhanced; PECVD) จากแหล่งกำเนิดชนิดต่างๆ ทั้งกระแสตรง (DC) คลื่นวิทยุ (RF) หรือคลื่นไมโครเวฟ

กลุ่มที่ 2 ได้แก่ กลุ่มการตกสะสมเชิงกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) อย่างเช่น การยิงลำไออกอน (Ion beams) และการสปัตเตอริ่งด้วยกำลังไฟฟ้ากระแสตรง (DC) หรือกระแสสลับที่ความถี่คลื่นวิทยุ (RF Sputtering)

2.3 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคสปัตเตอริ่ง[10,11]

การสปัตเตอริ่งค้นพบเป็นครั้งแรกโดยนาย Grove ในปี คศ.1852 การสปัตเตอริ่ง (Sputtering) คือการที่อะตอมที่ผิวน้ำปฏิเสธกันทำให้หลุดออกจากพื้นผิวพร้อมกับมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ออกมายด้วยเนื่องจากการระดมยิงของอนุภาคพลังงานสูงที่ถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าชนผิวน้ำปฏิเสธได้ระบบสุญญากาศ โดยเป้าที่ใช้เป็นได้ทั้งโลหะและอโลหะ และอนุภาค

ผลลัพธ์ที่ได้จากการทดลองที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบาง เป็นอนุภาคพลังงานสูง เพราะสามารถเร่งให้มีความเร็วสูงขึ้นได้ง่าย การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่มีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนแปลงหรือปรับปรุงสมบัติของวัสดุที่เคลือบให้ดีขึ้น เช่น ความแข็งแรง การป้องกันการสึกหรอน เพื่อให้มีความเสียดทานต่ำ ลดการกัดกร่อน ความสวยงาม สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า โดยการเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบทาบทองผวนผันผิวของวัสดุที่ต้องการเริ่มจากการสร้างสารเคลือบในรูปของอะตอม ไม่เกลูลหรืออนุภาค จากนั้นเป็นการเคลื่อนย้ายสารเคลือบmany atoms ของวัสดุรองรับ เมื่อสารเคลือบทากกระบวนการผิววัสดุรองรับก็เกิดการควบแน่นและพอกพูนเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับในที่สุด



รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของระบบ ดีซี-แมกนีตรอนสปัตเตอริ่ง

2.3.1 ผลของตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง[12]

ตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการทดลอง เช่น เวลา ความต่างศักย์ กระแสและความดันที่ใช้ในการสปัตเตอริ่งต่างก็มีอิทธิพลต่ออัตราการเคลือบฟิล์ม และเป็นปริมาณที่ขึ้นต่อ กันในทางปฏิบัติจึงเลือกที่จะละเลยตัวแปรที่มีผลน้อยที่สุด ควบคุมตัวแปรอีกตัวให้คงที่แล้วจึงศึกษาตัวแปรที่สนใจ จากความสัมพันธ์ระหว่างข้อต่อการเคลือบฟิล์มบาง (R) กระแส (I) และความต่างศักย์ (V) ความดันแก๊ส (P) และระยะห่างระหว่างเป้าถึงวัสดุรองรับ(1) สามารถเขียนโดยประมาณได้ว่า

$$R \propto \frac{IV}{Pl} \quad (1)$$

2.3.1.1 เวลา

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสปัตเตอริ่งเพื่อวิเคราะห์ผลของการเพิ่มความหนาของฟิล์มต่อหนึ่งหน่วยเวลาหรืออัตราเคลือบฟิล์มน่าจะเป็นสิ่งแรกที่เป็นจุดสนใจเมื่อพิจารณาจากกลไกและสภาพแวดล้อม กล่าวได้ว่าอัตราการเคลือบฟิล์มขึ้นกับปริมาณของอะตอมของ

เป้าที่ถูกสปัตเตอริงและการขันส่งอะตอมไปยังวัสดุรองรับ โดยอัตราการเคลือบฟิล์มจะสูงถ้าอะตอมของเป้าถูกสปัตเตอริงมากสามารถเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับได้สะดวก

2.3.1.2 เปรอร์เซ็นต์สารเจือ

การเจืออะตอมของสารอื่นเข้าไปในสารกึ่งตัวนำจะทำให้สารกึ่งตัวนำนั้นไม่บริสุทธิ์ซึ่งมีผลต่อสภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณของสารที่เจือลงไปในสารกึ่งตัวนำและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ด้วย

2.3.1.3 กำลังไฟฟ้าต่อพื้นที่ของผิวเป้า

กระแสของการดิสชาร์จเป็นตัวชี้ปริมาณของไอออนที่ชนเป้าซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณของอะตอมที่ถูกสปัตเตอริง และต่อเนื่องถึงปริมาณที่อะตอมสามารถไปยังวัสดุที่รองรับ ดังนั้น อัตราการเคลือบฟิล์มจึงขึ้นกับกระแสการดิสชาร์จ และความต่างศักย์ ก็เป็นตัวแปรที่กำหนดพลังงานของไอออนบางขณะเป้า ดังนั้นกำลังไฟฟ้าจึงมีผลต่ออัตราการเคลือบฟิล์ม เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ จะมีผลให้อัตราการเคลือบฟิล์มสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มความต่างศักย์ก็อาจเป็นสาเหตุที่เปลี่ยนอัตราการเคลือบฟิล์มเข่นกันโดยเฉพาะในระบบที่มีความดันในระบบต่ำ เนื่องจากไอออนบางพลังงานสูงสามารถทำให้อะตอมจากการสปัตเตอริงที่ไปกระทบเป้ามีพลังงานจนสูงพอที่จะสปัตเตอริงฟิล์มได้ไปชนกับโมเลกุลของแก๊สในระหว่างการเคลื่อนที่ออกจากเป้าไปยังวัสดุรองรับโดยที่ความถี่ของการชนสูงขึ้นเมื่อความดันแก๊สสูงขึ้น ผลของการชนทำให้อะตอมเหล่านี้เกิดการระเจิงและเปลี่ยนทิศทาง

2.3.1.4 ระยะห่าง

ในการศึกษาผลของระยะห่างมีผลต่ออัตราการสปัตเตอริง โดยปกติการเพิ่มระยะห่างจากเป้าถึงวัสดุรองรับจะส่งผลต่อการชนของอะตอมที่ถูกสปัตเตอริงกับอะตอมแก๊สเกิดการระเจิงส่งผลให้อัตราการเคลือบฟิล์มลดลง

2.3.1.5 ความดัน

ผลของความดันพบว่าอะตอมของเป้าที่ถูกสปัตเตอริงสามารถเคลื่อนที่ถึงวัสดุรองรับได้ง่ายที่ความดันต่ำและจะเกิดการแพร่ที่ความดันสูง ดังนั้นในการเพิ่มความดันจะเป็นการลดโอกาสที่อะตอมจะเคลื่อนที่ถึงตัวรองรับและทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มลดลง

2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสปัตเตอริง

ปัจจุบันการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริงมีเงื่อนไขและตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาแตกต่างกัน เช่น ความดัน ระยะเวลาในการสังเคราะห์ วัสดุรองรับ ฯลฯ สามารถหาอ่านได้จากรายการทั้งในและนอกประเทศ ขอยกตัวอย่างพอสังเขปดังนี้

Z. G. Lu, C. Y. Chung [13] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ใช้ความดันในการทดลอง 1.8×10^{-6} mbar เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ให้กำลังในการสปัตเตอริงคงที่ 100 W

ศึกษาอุณหภูมิวัสดุรองรับ Si/SiO₂/Ti/Pt ในช่วง 200-600 °C และไบเบแอสที่ความต่างศักย์ -100V พบร่วมกับวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ค่อนข้างเรียบมีโครงสร้างแบบอสัมฐาน มีความหนา 200 nm. เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรากฐานรุ่น Spex RamaLog 1430 พบร่วมกับฟิล์มที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องปراกวูฟีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1550 cm⁻¹ และที่อุณหภูมิ 200 °C ปراกวูฟีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1600 cm⁻¹ (Graphite band) แสดงพันธะ sp² และปراกวูฟีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1300 cm⁻¹ (Disordered band) แสดงพันธะ sp³ เมื่ออุณหภูมิตัวรองรับเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 200 °C อัตราส่วน I_G/I_D ลดลงและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 600 °C อัตราส่วน I_G/I_D จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มมากขึ้นทำให้พลังงานการเคลื่อนที่ของอนุภาคเพิ่มขึ้นส่งผลต่อปริมาณของ sp² เพิ่มขึ้น

A.A.Onoprienko และคณะ[14] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงใช้เป้าแก้วไฟต์ในบรรยากาศของอาร์กอน ที่ความดันคงที่ที่ 1 Pa ในงานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของกำลังในการสปัตเตอริง และวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์ม DLC โดยรากฐาน พบร่วมกับกำลังการสปัตเตอริงในช่วง 50-400 W ทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและโครงสร้างฟิล์ม DLC จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ เมื่อกำลังการสปัตเตอริงที่ที่ 400 W จะทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับมีค่าสูงสุดถึง 300 °C และกำลังการสปัตเตอริงในช่วง 400-650 W จะทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับลดลง โดยความร้อนจะเป็นตัวหยุดอัตราการเกิดฟิล์ม เมื่อวิเคราะห์โดยความโน้มถ่วงจาก Ar⁺ ที่มีความยาวคลื่น 514.5nm เป็นตัวกระตุ้น ปراกวูฟีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1580 cm⁻¹ (Graphite band) และปراกวูฟีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1360 cm⁻¹ (Disordered band) เมื่อเพิ่มกำลังการสปัตเตอริงใน 50-400 W อัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้น และกำลังการสปัตเตอริง 400-650 W อัตราส่วน I_D/I_G ลดลง

Namwoong Paik และคณะ [15] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ชนิดแหล่งกำเนิดอนุภาคเป็นประจุลบ (negative ion source) โดยวิธีนี้มีประโยชน์คือให้อัตราการสังเคราะห์ที่สูง ฟิล์มมีความสม่ำเสมอ ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการลังงานไอออนในช่วง 200-800 eV ใช้เป้าคาร์บอน 99.999% ในบรรยากาศของไอซีเชียม ความดันที่ใช้เกิดพลาสม่า 10⁻⁴ Torr อัตราการสปัตเตอริงคงที่ที่ 0.3-1 nm/s เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC ด้วยรากฐานชนิด Double Lorentzian Line ที่ความยาวคลื่น 514.532 nm. พบร่วมกับอัตราการสปัตเตอริง 300 eV สมบัติของฟิล์ม DLC มีโครงสร้างแบบ sp² และเมื่อให้พลังงานไอออนที่ 800 eV ฟิล์ม DLC มีโครงสร้าง sp³ และมีปริมาณ sp³ มากถึง 65.3±1.4 % เนื่องจากโครงสร้าง sp³ มีการถ่ายเทพลังงานสูง ปراกวูฟีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1550 cm⁻¹ (Graphite band) และปراกวูฟีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1360 cm⁻¹ (Disordered band) และ อัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ sp² เพิ่มขึ้น

M. Vojs และคณะ [16] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่มีลักษณะเป็นชั้นโดยวิธีแมกนีตรอนสปัตเตอริง บนวัสดุรองรับ CrCoMo โดยฟิล์มมีอุณหภูมิ 150 °C ศึกษาผลของแก๊สออกัสและแก๊ส

ในโตรเจนในอัตราส่วนที่ต่างกัน เมื่อวิเคราะห์โดยรานานชินิด LabRam โดยใช้ He-Ne ที่ความยาวคลื่น 632.8 nm. ที่ 15 mW ปรากวีพีค G ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1580 cm^{-1} (Graphite band) และปรากวีพีค D (Disordered band) ของแกรไฟต์ที่มีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ และพบว่าเมื่อบริมาณแก๊สในโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 50 sccm เป็น 60 sccm ปรากวีพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1140 cm^{-1} แสดงโครงสร้างแบบ sp^2 พลิมมีลักษณะเป็นผลึกขนาดนาโน การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนอาวร์กอนต่อในโตรเจนทำให้มีปริมาณของ sp^2 ลดลงทำให้ฟิล์มไม่เป็นระเบียบมากขึ้น

ตารางที่ 2.2 สรุปงานวิจัยในกระบวนการสร้างสป๊ดเตอริงของฟิล์ม DLC

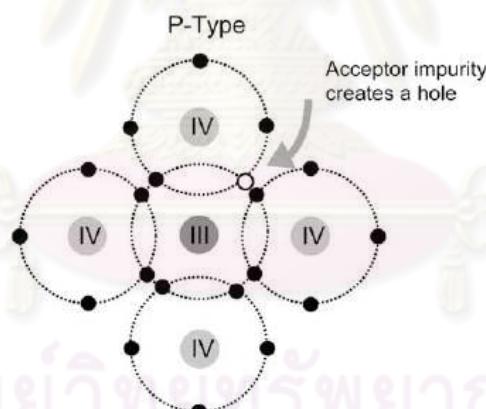
ผู้ทดลอง	Z. G. Lu et al.,	A.A. Onoprienko et al.,	Namwoong Paik	M. Vojs, et al.,
วัสดุรองรับ	$\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$	Si-Ti-Al-O เซรามิกส์	Si(100)wafer, กระเจกสไลด์	CrCoMo
ความดัน	1.3×10^{-3} (Torr)	7.5×10^{-3} (Torr)	1×10^{-4} (Torr)	7.5×10^{-3} (Torr)
เวลาการสังเคราะห์	1 ชั่วโมง	10-180 นาที	-	-
เงื่อนไข	กำลังไฟฟ้า กระแสตรงคงที่ที่ 100W	ความดันคงที่ที่ 1 Pa	บรรยายกาศของไอ ซีซีเย็ม	สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 150°C
ตัวแปร	อุณหภูมิตัวรองรับ $200\text{-}600^\circ\text{C}$	กำลังการสป๊ดเตอริง $50\text{-}650 \text{ W}$	พลังงานไอออนในช่วง $200\text{-}800 \text{ eV}$	ผลของอัตราส่วน แก๊ส Ar/N_2
ผลSEM	ค่อนข้างเรียบ	จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ	จัดเรียงตัวไม่เป็น ระเบียบ	เป็นผลึกขนาดนาโน
ผล raman	โครงสร้าง sp^2	พีค G (Graphite) 1580 cm^{-1} และพีค D (Disordered) 1360 cm^{-1}	พีค G (Graphite) 1550 cm^{-1} และพีค D (Disordered) 1360 cm^{-1}	พีค G (Graphite) 1580 cm^{-1} และพีค D ของแกรไฟต์ ไม่เป็นระเบียบ

2.4 การใส่อะตอมสารเจือในฟิล์ม DLC [17]

2.4.1 การใส่อะตอมสารเจือแบบพี

สารกึ่งตัวนำชนิดพีเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการเติมธาตุเจือปนที่มีวาราเคนซ์ อิเล็กตรอน 3 ตัว เช่น บอรอน อินเดียม แกลลิียม อย่างไรก็ตามในกระบวนการจะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกันหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน ได้ครบ 8 ตัว ส่วนอะตอมของธาตุเจือจะขาดอิเล็กตรอนอิก 1 ตัว เพราะธาตุเจือปนมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 3 ตัว เรียกว่าส่วนที่ขาดอิเล็กตรอนนี้ว่าไฮด์ ซึ่งแปลว่า หลุม หรือ วู ไฮด์จะแสดงประจุบวกออกมานะ

สารกึ่งตัวนำชนิดพี ที่มีไฮด์เป็นพาหะส่วนใหญ่มาเข้ามาร่วมกับสารกึ่งตัวนำชนิดเด็นซ์ ที่มีอิเล็กตรอนเป็นพาหะส่วนใหญ่ (พาหะคืออิเล็กตรอนหรือไฮด์ที่เคลื่อนที่) จะทำให้อิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำชนิดเด็นซ์ เคลื่อนที่ผ่านรอยต่อเข้าไปหาไฮด์ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี และก็เมื่อมีอนกับว่าไฮด์ในสารกึ่งตัวนำชนิดพี เคลื่อนที่ข้ามรอยต่อเข้าไปหาสารกึ่งตัวนำชนิดเด็นซ์ การเคลื่อนที่ของพาหะส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นบริเวณใกล้รอยต่อพีเด็นซ์ ในบริเวณใกล้รอยต่อนี้จะเป็นบริเวณปลดออกพาหะเพราเมต์ ไฮด์กับอิเล็กตรอนเท่านั้น ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้น สนามไฟฟ้านี้จะต้านการเคลื่อนที่ของพาหะส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำทั้งสองไม่ให้เคลื่อนที่ผ่านรอยต่อ เรียกว่าภาวะนี้ว่าสภาพสมดุล



รูปที่ 2.5 การเจืออะตอมกลางแบบพี [17]

2.4.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยใส่อะตอมสารเจือโดยบอรอน

ในหัวข้อนี้ขอยกตัวอย่างงานวิจัยจากการสารในต่างประเทศในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือด้วยสารบอรอน พอกสังเขปดังนี้

- I. Gerger และคณะ[18] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่มีการเจือโดยวิธี hot-filament CVD (HF-CVD) บนวัสดุรองรับไททาเนียมซึ่งในการสังเคราะห์จะประกอบด้วย 2 ขั้น คือ ขั้นที่ 1 pre-treatment โดยการนำวัสดุรองรับไททาเนียม มาขัดด้วยผงเพชรที่แขวนลอยในอะซีโตนโดยศึกษาผล

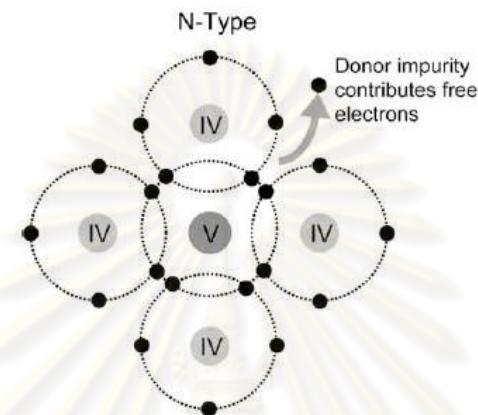
ของเวลา pre-treatment 1, 3 และ 5 ชั่วโมง ในการสังเคราะห์จะเกิดขันอินเตอร์มิเดียต Ti(C,B) ซึ่งเป็นผลดีทำให้ฟิล์มยึดเกาะกันแต่ละชั้นได้ดีขึ้น และชั้นอินเตอร์มิเดียตจะทำให้อัตราการสังเคราะห์และความหนาของฟิล์มลดลง เมื่ออัตราส่วนความเข้มข้นของบีرونต่อคาร์บอนเท่ากับ 6,000 ppm วิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อดูลักษณะพื้นผิวผลของการ pre-treatment พบร้าเมื่อใช้เวลาในการ pre-treatment 1 ชั่วโมง ลักษณะฟิล์มที่ได้มีพื้นผิวที่มีการยึดเกาะที่ดี เป็นเนื้อเดียวกัน มีการจัดเรียงตัวที่ผิวน้ำเป็นแบบ 111 และถ้าใช้เวลาในการ pre-treatment นาน 5 ชั่วโมง ฟิล์มที่ได้มีลักษณะโครงสร้างคล้ายลูกบอล และการสังเคราะห์ในขั้นที่ 2 ใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน 16 ชั่วโมง ฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กโทรดในอุตสาหกรรมบำบัดน้ำเสีย

A. Sikora และคณะ [19] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่มีการเจือบีرونโดยวิธี femtosecond laser ablation เป็นการยิงลำเลเซอร์ไปที่เป้าแก้วไฟฟ์และบีرون ซึ่งอยู่ภายในระบบ ทำให้อัตราของเป้าหลุดออกมาระเคลือบลงบนวัสดุรองรับ ในการทดลองปรับอัตราการสังเคราะห์โดยให้อัตราการสังเคราะห์ของแก้วไฟฟ์ 34 nm min^{-1} และอัตราการสังเคราะห์ของบีرون 21 nm min^{-1} ศึกษาปริมาณของบีرونที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 2, 4 และ 8% ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ $70\text{-}300 \text{ K}$ พบร้าเมื่อวิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดรุ่น JEOL 6500 F ฟิล์มมีลักษณะทรงกลมกระจายอยู่ทั่วไป ฟิล์มที่มีขนาดเล็กที่สุด 30 nm มีโครงสร้างแบบอสัณฐานและฟิล์มที่มีขนาดใหญ่ที่สุด 150 nm มีโครงสร้างแบบผลึก เมื่อวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าโดยเทคนิค four-probe เมื่ออุณหภูมิในช่วง $70\text{-}300 \text{ K}$ พบร้าค่าความต้านทานมีแนวโน้มลดลงและที่อุณหภูมิ 300 K ความเข้มข้นของบีرون 8% ค่าความต้านทานมากที่สุด $57.74 \text{ k}\Omega$

R. Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือบีرون ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Hot-filament Si(100) ชนิดพีเป็นวัสดุรองรับ เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวน้ำด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าฟิล์มที่มีความเข้มข้นของบีرونที่ผิวน้ำสูงฟิล์มที่สังเคราะห์ได้จะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อความเข้มข้นบีرون 3% จะมีการจัดเรียงตัวแบบ 111 ที่ความเข้มข้นบีรอนน้อยกว่า 0.3% จะมีการจัดเรียงตัวแบบ 100 โดยลักษณะของรูมานที่ความเข้มข้นบีรอนน้อยกว่า 0.3% จะมีลักษณะคล้ายกับสเปกตัมของฟิล์ม DLC ที่ไม่ใสสารเจือ ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือขั้ลเฟอร์ในระหว่างการสังเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาของ H_2S กับ CH_4 เกิดเป็น CS แต่มีในระบบมีอุณหภูมิสูงกว่า $2,000^\circ\text{C}$ อุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงกว่า $1,000^\circ\text{C}$ ปฏิกิริยาจะผันกลับส่งผลให้เกิด H_2S ทำให้นิวเคลียลีสของฟิล์มลดลง เมื่อวิเคราะห์โดยไม่ครอบคลุมปراกภพีคไม่ชัดเจน

2.4.2 การใส่อะตอมสารเจือแบบເອັນ [17]

สารກົງຕັວນໍານີດເອັນເປັນສາຮົກງົງຕັວນໍາທີ່ໄດ້ຈາກການເຕີມສາຮົຈື່ອປັນທີມເວລັນຂອງເລິ້ກຕຣອນ 5 ຕັ້ງ ເຊັ່ນ ພອສົກອະກົດ ອາເຫັນີກ ອຍ່າງໃດອ່າງນິ້ງລົງໄປໃນອະຕອມກາລົງຄວົບຄຸນ ຈະທຳໃຫ້ອີເລິ້ກຕຣອນວັງ ນອກສຸດຂອງແຕ່ລະອະຕອມແລກເປີ່ຍນຂອງເລິ້ກຕຣອນຫຼື້ງກັນແລກັນ ຮ້ອງໃຫ້ອີເລິ້ກຕຣອນວ່າມັກໄດ້ຄຽບ 8 ຕັ້ງ ທຳໃຫ້ແລ້ວຂອງເລິ້ກຕຣອນ 1 ຕັ້ງ ທີ່ໄໝສາມາດຈັບຕັວກັບອະຕອມໜ້າງເຄີຍ ເວີຍກອີເລິ້ກຕຣອນຕັ້ງນີ້ວ່າ ອີເລິ້ກຕຣອນຂອງສະໜັກຈະແສດງປະຈຸບອອກມາ ແສດງດັ່ງລູਪທີ່ 2.6

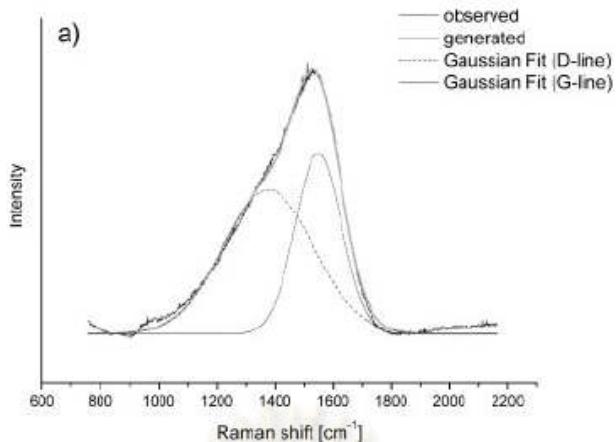


ຮູບທີ່ 2.6 ການເຈື້ອອະຕອມກາລົງແບບເອັນ [17]

2.4.2.1 ການສັງເຄຣະໜີຟິລົມDLC ໂດຍໃສ່ອະຕອມສາຮົຈື່ອໃນໂຕຣເຈນ

ໂດຍໃນໜັກຂໍ້ອັນື້ຂອຍກົງຕັວອ່າງງານວິຈັຍຈາກວາສາຮົຈື່ອຕ່າງປະເທດໃນການສັງເຄຣະໜີຟິລົມ DLC ໂດຍໃສ່ອະຕອມສາຮົຈື່ອໃນໂຕຣເຈນ ພອສັງເບັດນີ້

Markus Kahn ແລະ ຄະນະ [21] ສັງເຄຣະໜີຟິລົມDLC ່ົຈື່ອໃນໂຕຣເຈນໂດຍວິທີ່ດີ້ມັກນີ້ຕຣອນສປັບເຕອງຮົງ ບນວັສດູຮອງຮັບ Silicon wafers (100) ແລະ ກະຈັກສໄລດ໌ ຄວາມຕ່າງສັກຍືໃນໜັງ 600- 700V ໂດຍສຶກໍາພລຂອງຄວາມໜາແນ່ນຂອງກຳລັງໃນກາສປັບເຕອງຮົງໃນໜັງ $6.7\text{-}20 \text{ Wcm}^{-2}$ ຜລຂອງຄວາມດັນໃນໜັງ $1.3\times10^{-3}\text{-}3.43\times10^{-3} \text{ mbar}$ ແລະ ຜລຂອງປຣິມາດນແກ້ສອາງກອນແລະໃນໂຕຣເຈນໃນອັຕຣາສ່ວນທີ່ແຕກຕ່າງກັນໃນກາສັງເຄຣະໜີ່ ເນື່ອວິເຄຣະໜີ່ໂດຍວາມານໜີດ LabRam ໂດຍໃຫ້ Nd-YAG ທີ່ຄວາມຍາວຄລື່ນ 532 nm. ປຣາກງົງພຶກ G ທີ່ຕໍ່າໆແໜ່ງເລີກຄລື່ນ 1550 cm^{-1} (Graphite band) ແລະ ປຣາກງົງພຶກ D ທີ່ຕໍ່າໆແໜ່ງເລີກຄລື່ນ 1355 cm^{-1} (Disordered band) ແລະ ອັຕຣາສ່ວນ I_D/I_G ມີຄ່າ 1.56 ± 0.04 ທີ່ການສັງເຄຣະໜີ່ ຄວາມໜາແນ່ນຂອງກຳລັງໄຟຟ້າ 6.7 W cm^{-2} ແລະ ພບກວ່າທີ່ກຳລັງໃນກາສປັບເຕອງຮົງຕໍ່າຈະທຳໃຫ້ຟິລົມມີປຣິມາດນຂອງ sp^3 ສູງ

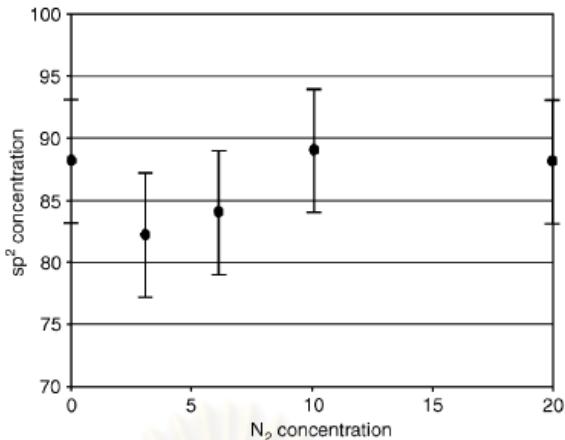


รูปที่ 2.7 แสดงผลของรamanสเปกตัมของฟิล์ม DLC โดยเจือด้วยไนโตรเจน

กำลังไฟฟ้าหนาแน่น 20 W/cm^2 บนเวเฟอร์ชิลลิกอน (100) [21]

เมื่อศึกษาผลของปริมาณแก๊สไนโตรเจน 5% ของแก๊สไนโตรเจนผสมกับแก๊สออกซิเจนพบว่า ในฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนมีปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์ม $8.6 \pm 0.7\%$ และที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจน 30% ของแก๊สไนโตรเจนผสมกับแก๊สออกซิเจนพบว่าในฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนมีปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์ม $14.4 \pm 0.9\%$ และที่ปริมาณของแก๊สไนโตรเจน 100% ฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนมีปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์ม $25.7 \pm 1.6\%$ โดยอัตราการสังเคราะห์ฟิล์มカラบอน อัลฟ์รูบามีปริมาณของ sp^3 ลดลงเมื่อปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มมากขึ้น

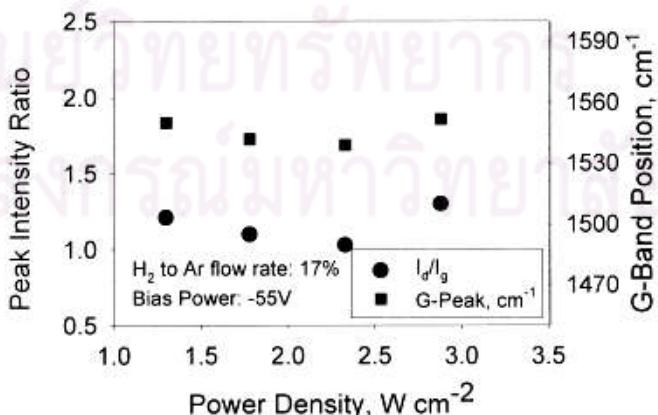
T.Hamilton และคณะ[22] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนโดยวิธีดีซีแมกนีตรอน สป๊ตเตอริง บนวัสดุรองรับ Silicon wafers (100) และ polytetrafluoroethylene (PTFE) ความต่างศักย์ในช่วง โดยศึกษาผลของปริมาณไนโตรเจนในบรรยากาศที่ปริมาณไนโตรเจนในช่วง 0% ถึง 20% ไปจนถึงความต่างศักย์บนวัสดุรองรับที่ -250 V พบว่าเมื่อความเข้มข้นของไนโตรเจนเพิ่มมากจนถึง 10% จะทำให้ปริมาณ sp^2 เพิ่มขึ้นจาก 74% จนถึง $92 \pm 5\%$ โดยให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกับ Bhattacharyya et al., 2002; Papworth et al., 2000; Mezzasalma et al., 2003 ยังพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณไนโตรเจนที่ 10% ทำให้ปริมาณของพันธะ sp^2 มากที่สุดถึง $92 \pm 5\%$ อย่างไรก็ตาม โครงสร้างของลักษณะพื้นผิวฟิล์มขึ้นกับวัสดุรองรับซึ่งในการสังเคราะห์พบว่าวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลลิกอน(100) จะให้ความหนาแน่นของพันธะ sp^2 ในฟิล์ม DLC มากกว่าวัสดุรองรับ polytetrafluoroethylene (PTFE)



รูปที่ 2.8 แสดงปริมาณของโครงสร้าง sp^2 ที่ปริมาณ N_2 ต่างๆ

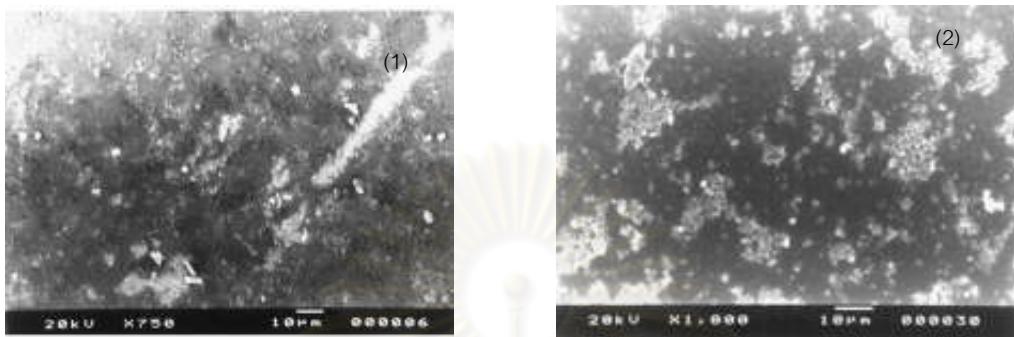
บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิค่อน(100)[22]

S. Zhang และคณะ[23] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือในต่อเจนโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปีตเตอร์ บันวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิค่อน (100) และ KBr ความดันพื้นฐานในการสปีตเตอร์ 5×10^{-5} torr ไปแอส ความต่างศักย์บันวัสดุรองรับที่ -50 V ถึง -200V ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าในช่วง $1-3 W cm^{-2}$ โดยศึกษาผลของโครงสร้าง sp^2 / sp^3 พบร่วมกับอิเล็กทรอนิกส์โดยร้านรุ่น Rennishaw Model 127 โดยใช้เลเซอร์ He-Ne ที่ความยาวคลื่น $632.8 nm$. ปรากวัสดุ G ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1530 cm^{-1}$ (Graphite band) และปรากวัสดุ D ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1350 cm^{-1}$ (Disordered band) เมื่อกำลังความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจนถึง $2.5 W cm^{-2}$ อัตราส่วน I_D/I_G และพีค G มีค่าลดลงทำให้เกิดฟิล์มที่มีโครงสร้าง sp^3 เพิ่มขึ้น แต่เมื่อกำลังความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจนถึง $3 W cm^{-2}$ กลับพบว่าอัตราส่วน I_D/I_G และพีค G มีค่าเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มที่โครงสร้าง sp^2 (แก้วไฟต์) เนื่องจากในการสังเคราะห์จะเกิดฟิล์มคาร์บอน อัลฟ์(a-C) และฟิล์มคาร์บอนอัลฟ์ที่มีไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบ(a-C:H)



รูปที่ 2.9 อัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งพีค G ที่กำลังความหนาแน่นต่างๆ [23]

S. Kundoo และคณะ [24] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือในไตรเจน ทำในระบบการตกตะสม แบบอิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) เมื่อตรวจด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง 光電 (JEOL, JSM 5200) พบร่วมกับ ฟิล์ม DLC ที่ไม่มีการเจือลักษณะพื้นผิวฟิล์มค่อนข้างเรียบ และ พบร่องรอยที่พื้นผิวของฟิล์มที่มีการเจือของไนโตรเจน



รูปที่ 2.10 (1) แสดงผลลักษณะผิวหน้าฟิล์ม DLC ที่ไม่ใส่สารเจือ
(2) แสดงผลลักษณะผิวหน้าฟิล์ม ที่เจือในไตรเจน [24]

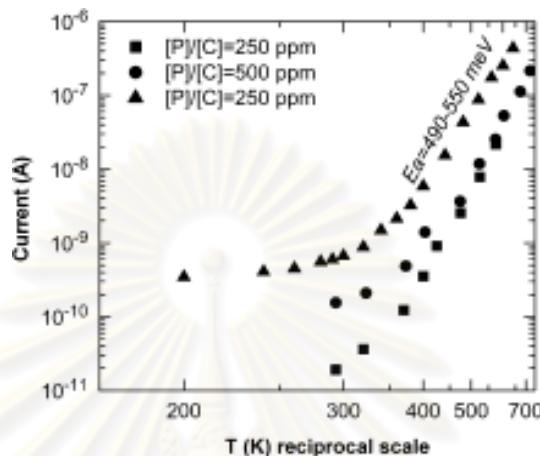
Hare Ran Aryal และคณะ [25] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือในไตรเจน โดยวิธี ไมโครเวฟ ที่ อุณหภูมิตั้งแต่ 100 °C บนตัวรองรับซิลิคอน(100) และคาร์บอน โดยใช้แก๊สออกซิเจน 200 sccm แก๊สอะซิทิลีน 10 sccm แก๊สไนโตรเจน 5 sccm กำลังไฟฟ้าคงที่ที่ 100 W ใช้เวลา 30นาที ศึกษาผล ของความดันตั้งแต่ 110-50 Pa พบร่วมกับสังเคราะห์ฟิล์มที่ 50 Pa จะให้ค่าแบบแกพที่น้อยที่สุด 1.6 eV เมื่อวิเคราะห์ด้วยรaman พบร่วมกับกราฟฟิคที่บวิเวน G (Graphite band) ที่ตำแหน่งเลขค่า 1585 cm⁻¹ ฟิล์มมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยวของแกรไฟต์ และกราฟฟิคที่บวิเวน D (Disordered band) ที่ ตำแหน่งเลขค่า 1345 cm⁻¹ ฟิล์มจะมีความไม่สมบูรณ์ประกอบด้วยผลึกขนาดไม่icroของแกรไฟต์

2.4.2.2 การสังเคราะห์ฟิล์มDLC โดยใส่อะตอมสารเจือฟอสฟอรัส

นอกจากการสังเคราะห์ฟิล์มDLC เจือในไตรเจน ผู้วิจัยได้ร่วบรวมข้อมูลการ สังเคราะห์ฟิล์มDLC เจือฟอสฟอรัสในระบบอื่นๆ จึงขอยกตัวอย่างพอสังเขปดังนี้

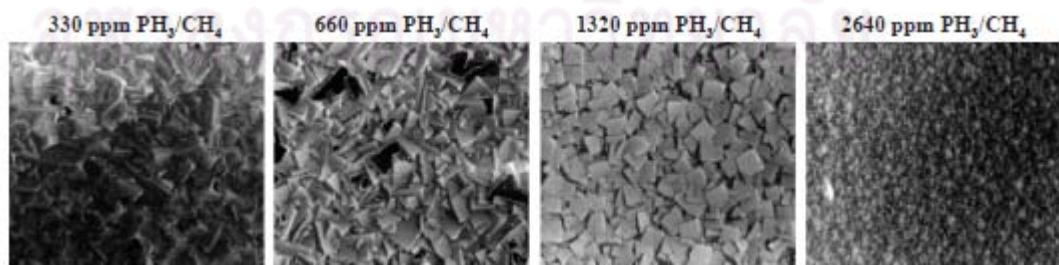
E. Gheeraert, N. Casanova [26] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสโดยวิธีไมโครเวฟ ศึกษาผลของความเข้มข้นของแก๊สฟอสฟอรัสในช่วง 100-1500 ppm ในฟิล์ม DLC วิเคราะห์ผลโดย รamanพบว่าฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสจัดเรียงผลึกแบบ 111 และมีค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้า(Activation energy of the conductivity) ประมาณ 0.490-0.550 eV ที่ 400 K ซึ่งสอดคล้องกับ ผลการทดลองของ Dr. Koizumi และคณะ พบร่วมกับการเจือฟอสฟอรัสในฟิล์ม DLC ให้ค่าพลังงาน กระตุ้น (activation energy) ในช่วง 0.49 - 0.60 eV ทำให้ค่าความต้านทานสูงเนื่องจากฟอสฟอรัส

ส่วนใหญ่ได้ถูกไอออกไซน์ทำให้มีปริมาณ carrier concentration ในชั้นแกบการนำ (conduction band) มีค่าน้อย และเมื่อวัดค่ากระแสที่ความเข้มข้นที่ 250 และ 500 ppm พบร่วงการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง อุณหภูมิกากกว่า 400 K ให้ค่าพลังงานgrade ต่ำ 0.490-0.550 และเชื่อว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400K จะมี การกระตุ้นน้อยและฟอสฟอรัสมีสารเจือปนสารฟอสฟอรัส ปริมาณความเข้มข้นและการเคลื่อนที่ สามารถที่จะกำหนดค่าการนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.11 กระแสของฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส [26]

R. Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Hot-filament Si(100) ชนิดพีเป็นวัสดุรองรับในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส พบร่วงที่ อัตราส่วนของแก๊สสมรรถห่วง PH₃ กับ CH₄ ที่ความเข้มข้น 660 ppm อุณหภูมิของวัสดุรองรับต่ำ (820°C) ความดันสูง (50-75Torr) และอุณหภูมิของfilament ($\sim 2300^{\circ}\text{C}$) จะได้ผลลัพธ์ฟิล์ม DLC ที่ดี ที่สุด เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวน้ำด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องการดู พบร่วงฟิล์มมี ลักษณะคล้ายลูกบود อัตราการสังเคราะห์ของฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ($330\text{-}1320\text{ppm}$) และอัตราการสังเคราะห์มีแนวโน้มลดลงที่ความเข้มข้นของแก๊สสมรรถห่วง PH₃ กับ CH₄ ($2640\text{-}5280\text{ppm}$) เพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะพื้นผิวจะเปลี่ยนจาก 111 เป็น 100



รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะผิวน้ำฟิล์ม DLC ที่ของความเข้มข้นต่างๆ [20]

S. Ghodbane และคณะ [27] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยวิธีไมโครเวฟ เจือฟอสฟอรัส บนวัสดุรองรับซิลิคอน โดยใช้แก๊ส PH_3 และแก๊สผสม CH_4/H_2 เท่ากับ 0.15 % พบร่วมกับอุณหภูมิ 800°C ความดัน 30 Torr วัดค่าพลังงานกระตุ้น (exciton energy) มีค่าในช่วง 4.9 และ 5.4 eV เมื่อวิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดรุ่น Quanta 200 พบร่วมกับเวลาในการสังเคราะห์น้อย (10 ชั่วโมง) จะได้ขนาดของเกรนลดลง เมื่อทดสอบโดยรานามันรุ่น Jobin&Yvon LabRam ชนิด He-Cd laser ภายใต้การกระตุ้นที่ 325 nm ปรากฏพีคเดี่ยวที่ตำแหน่งเลขค่าลี่ 1332 cm^{-1} เป็นพีคที่แสดงลักษณะเฉพาะของเพชร พบรัตนคาร์บอนเป็นแบบ sp^2 พีคที่บริเวณ Graphite band ที่ตำแหน่งเลขค่าลี่ 1572 cm^{-1} โดยฟิล์มนี้ลักษณะเป็นชั้นของผลึก

E.Gheeraert, N.Casanova [26] สังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนโดยวิธี Quartz-tube-type microwave ร่วมกับ Plasma chemical vapor deposition โดยการเจือแบบอินดัลฟอร์และฟอสฟอรัส เติมแก๊ส $[\text{P}]/[\text{C}] = 100-1500 \text{ ppm}$ ตรวจผลโดย FTIR พบร่วมกับฟิล์มมีการจัดเรียงผลึกที่ พีค 111 และวัดอุณหภูมิของฟอสฟอรัส 523, 562 meV พลังงานกระตุ้น 490-550 meV ประมาณ 400 K การโดยแบบ N-type ในฟอสฟอรัสประسبความสำเร็จ ในการโดยปั๊ลเฟอร์รับพีคที่ 100 เติม H_2S $[\text{S}]/[\text{C}] = 500-5000 \text{ ppm}$ ในแก๊สเฟส ทำให้เกิดฟิล์มสีเทา ฟิล์มที่ได้มีความต้านทานสูง

R.Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนเจือแบบอิน เปรียบเทียบผลการเคลือบและสมบัติที่แตกต่างกันของอะตอม บอรอน ในโทรศัพท์ ฟอสฟอรัสและซัลฟอร์ ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ แบบ Hot-filament บนวัสดุรองรับซิลิคอนชนิดพี(100) โดยนำมาขูดให้เป็นรอยด้วยผงเพชร ในปฏิกรณ์ใช้แก๊สไฮโดรเจน 99.999% มีเทน 99.995% วิเคราะห์ความหนาของฟิล์มโดยชั้นนำหนัก ของตัวรองรับก้อนและหลังการเคลือบ พบร่วมกับการเจือแบบอินของอะตอมของธาตุฟอสฟอรัส อะตอมมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของคาร์บอน อัตราการเจัญเติบโตของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของฟอสฟอรัสสูงอย่าง และการเติมอะตอมฟอสฟอรัสจะมีเงื่อนไขเทียบกับอัตราการเจัญเติบโตของผลึกฟิล์มเพชรที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิของตัวรองรับต่ำ (820°C) ความดันสูง (50-75 Torr) และอุณหภูมิของ filament ($\sim 2300^{\circ}\text{C}$) การเจือในโทรศัพท์ จะเกิด HCN หรือ CN ระหว่างการเคลือบทึบมีผลทำให้ผิวน้ำของฟิล์มเพชรมีความสม่ำเสมอ การเจือด้วยบอรอน พบร่วมกับผิวน้ำของฟิล์มมีความเข้มข้นที่ผิวน้ำสูง การเจือด้วยซัลฟอร์ การคำนวณทางไดนามิกส์แสดงปฏิกรณ์ H₂S กับมีเทน เกิดเป็น CS ในระหว่างการกระตุ้น ($> 2,000^{\circ}\text{C}$) อุณหภูมิของวัสดุรองรับ ($> 1,000^{\circ}\text{C}$) ปฏิกรณ์จะผ่านกลับเป็น CS และ H₂S การเกิด H₂S ส่งผลให้เกิดนิวเคลียสของฟิล์มลดลง การเจัญเติบโตของฟิล์มถูกแบ่งบันผิวของซิลิคอนการดูดซับอะตอมของซัลฟอร์ในฟิล์มคาร์บอนลดลง เนื่องจากอัตราการถ่ายเท่ากับผลลัพธ์แต่ชั้นของฟิล์มเพชรมีอัตราการเจัญเติบโตเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่เจือซัลฟอร์

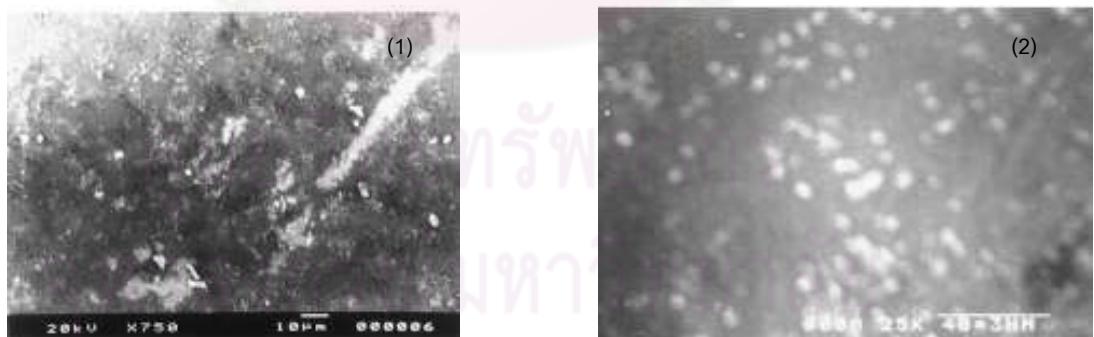
Sharif Mohammad Mominuzzaman [43] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสที่ 1,3,5,7 โดยมวล ใช้เทคนิค pulsed laser deposition ใช้เป้า Camphoric carbon (CC) ได้จากการเผา

Camphor ($C_{10}H_{16}O$) จากแหล่งธรรมชาติ ระยะห่างระหว่างเปลือกตัวรองรับ 45 μm. บนตัวรองรับ Silicon และ Quartz ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าและค่าพลังงานกระแสตุ้นโดยใช้ electron spin resonance ในการวิเคราะห์พบว่าค่าพลังงานกระแสตุ้นของฟิล์ม DLC มีค่า 0.17 eV และค่าพลังงานกระแสตุ้นของฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส 1% มีค่า 0.23 eV แต่เมื่อเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสเป็น 7% ค่าพลังงานกระแสตุ้นมีค่า 0.12 eV ซึ่งการศึกษาพลังงานกระแสตุ้นแสดงให้เห็นถึงโอกาสในการพบอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จาก valence band ไป conduction band และค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มจะแปรตามปริมาณของฟอสฟอรัส พบว่า ฟิล์ม DLC มีค่าการนำไฟฟ้า $5 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ฟิล์ม DLC ซึ่งเจือฟอสฟอรัส 1% ค่าสภาพนำไฟฟ้าจะลดลงเหลือ $2.5 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสถึง 7% ค่าสภาพนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น

2.4.2.3 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยไส้อัตโนมัติเจือชัลเฟอร์

จากการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยจากการสารทั้งในและต่างประเทศ ทำให้ผู้วิจัยพบว่าการเจือชัลเฟอร์ในฟิล์ม พบรูปแบบของการเจือในฟิล์มเพชรเท่านั้น และยังไม่มีวารสารใดเผยแพร่ที่สังเคราะห์โดยการเจือชัลเฟอร์ในฟิล์ม DLC ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้รวบรวมข้อมูลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเจือชัลเฟอร์ในระบบต่าง จึงขอยกตัวอย่างพอสังเขปดังนี้

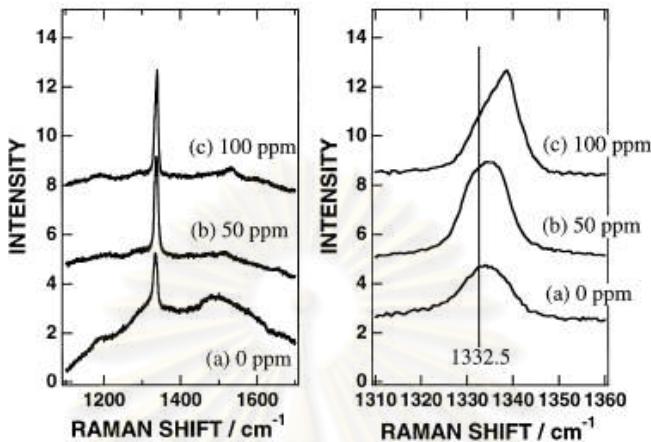
S. Kundoo และคณะ [24] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC แบบชนิดเอ็นเจือชัลเฟอร์ทำในระบบการตกสะสมแบบอิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) เมื่อตรวจลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น(JEOL, JSM 5200) พบว่า ฟิล์ม DLC ที่ไม่มีสารเจือลักษณะพื้นผิวฟิล์มค่อนข้างเรียบ และพูบเกรนที่พื้นผิวของฟิล์มที่มีการใส่สารเจือชัลเฟอร์



รูปที่ 2.13 (1) แสดงผลลักษณะผิวน้ำฟิล์ม DLC ที่ไม่ใส่สารเจือ (2) แสดงผลลักษณะผิวน้ำฟิล์มที่ใส่สารเจือชัลเฟอร์ [24]

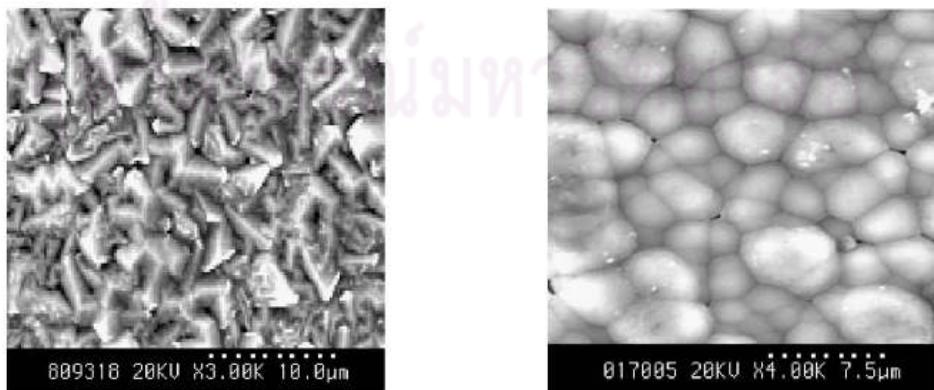
Mikka Nishitani-Gamo และคณะ [28] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์โดยวิธี CVD ในการทำลดลงใช้แก๊ส $CH_4 / H_2S / H_2$ ในการทำปฏิกิริยาใน quartz reactor บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน

โดยศึกษาปริมาณของ แก๊ส H_2S 10-100 ppm และนำฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มโดยใช้รamanスペก trost ก็ปี พบว่าการเติมปริมาณแก๊ส H_2S ในปริมาณเล็กน้อยจะเกิดเฟสหลัก non-diamond ซึ่งจะช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลึก และที่ปริมาณแก๊ส H_2S 100 ppm ทำແທນพีคจะเลื่อน จาก 1332.5 cm^{-1} ไปที่ 1339 cm^{-1} เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณ แก๊ส H_2S ดังรูปที่ 10



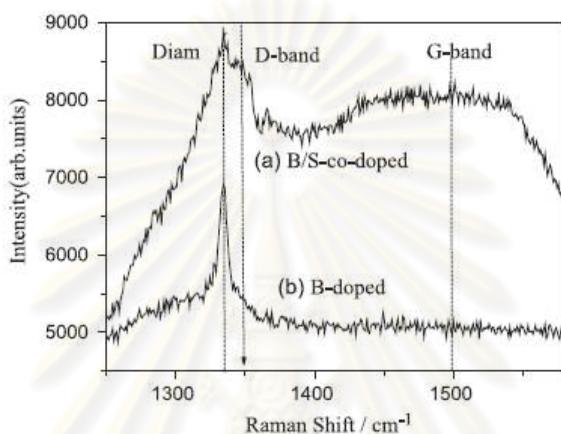
รูปที่ 2.14 รamanスペกตัมของฟิล์ม DLC ที่ปริมาณสารชัลเฟอร์ (a) 0 ppm
(b) 50 ppm และ (c) 100 ppm ตามลำดับ [28]

Rongbin Li และคณะ [29] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์และเจือชัลเฟอร์ร่วมกับไบرون โดยวิธี microwave plasma-assisted CVD (MPCVD) โดยใช้ dimethyl disulfide และ boron dioxide ใน acetone เพิ่มขึ้น 0.5% และนำฟิล์มที่ได้มาตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วย SEM พบว่า ฟิล์มที่ยังไม่ใส่สารเจือมีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกอย่างกระจัดกระจาง แต่เมื่อใส่สารเจือชัลเฟอร์พบว่า ฟิล์มที่ได้มีลักษณะคล้ายดอกกะหล่ำ นอกจากนี้ยังมีรายงานในงานวิจัยของผู้วิจัยอื่นที่ชี้พบว่าในฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์และในตรารูน ในการสังเคราะห์โดยวิธี CVD มีลักษณะของฟิล์มที่คล้ายกัน



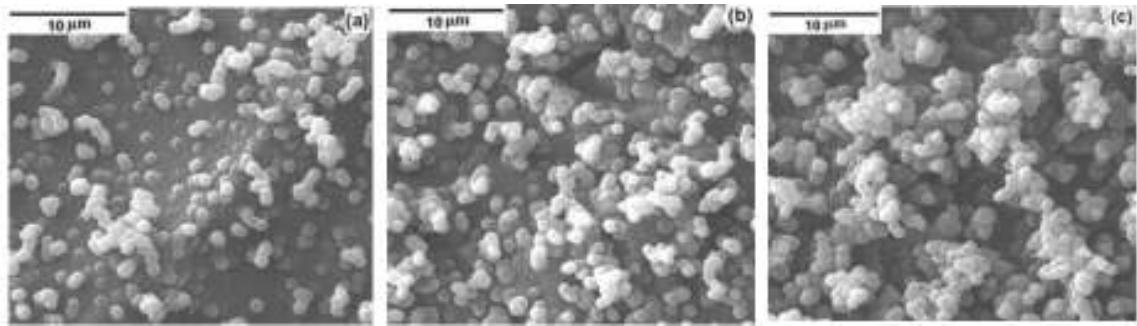
รูปที่ 2.15 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC โดย (a)ฟิล์ม DLC ที่ยังไม่ใส่สารเจือ
(b) ฟิล์ม DLC ที่ใส่สารเจือชัลเฟอร์ ตามลำดับ [29]

เมื่อศึกษาผลของรamanของฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ร่วมกับบอรอนพบว่าประกอบไปด้วยเฟส ผลิกแกรไฟต์ และคาร์บอนอสัณฐาน (sp^2) และผลิกเพชร โดยพบพีคที่ 1332 cm^{-1} ประกอบด้วยผลิก แกรไฟต์ขนาดไม่ใหญ่ริมงานเด็กน้อย และคาร์บอนอสัณฐาน (sp^2) โดยพบตำแหน่งพีค D และ G ที่ 1360 และ 1500 cm^{-1} ตามลำดับ ดังกราฟ (a) และจากกราฟ (b) เป็นสเปกตรัมของการเจือบอรอนใน ฟิล์มเพชร ปรากฏว่าไม่ปรากฏพีคเพชรแสดงว่าการเติมชัลเฟอร์ในระหว่างการเจือในฟิล์มเพชร ทำให้ เกิด sp^2 ในเฟสคาร์บอน ซึ่งสอดคล้องกับการเจือในต่อเนื่องในฟิล์มเพชรซึ่งทำให้เกิดความเป็นแกรไฟต์ ในฟิล์มคาร์บอน



อุปที่ 2.16 รaman สเปกตัมของฟิล์มเพชร (a) ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ร่วมกับบอรอน และ (b) ฟิล์ม DLC ซึ่งเจือบอรอน [29]

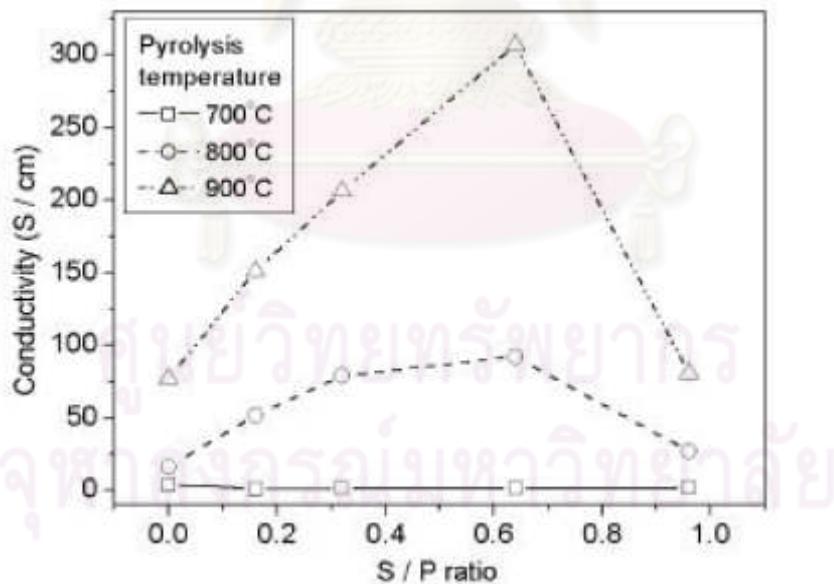
Latha kumari and s v subramanyam [30] สร้างเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์โดยวิธี ไฟ ไอลเซซิสของคาร์บอนโดยใช้ precursor maleic anhydride(P)บนวัสดุรองรับควรอวช.ในบรรยายกาศ อาร์กอน ศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ เมื่อวิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอน แบบส่องกราดรุ่น S-360, LINK pentafet-10000 เพื่อดูลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่อุณหภูมิ $900\text{ }^\circ\text{C}$ ที่ อัตราส่วน S/P เท่ากับ 0.16, 0.32 และ 0.96 พบร่วมกับเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ S/P ความเข้มข้นของ ชัลเฟอร์เพิ่มมากขึ้น ความหนาแน่นของอะตอมชัลเฟอร์จะไม่สม่ำเสมอ มีขนาดเฉลี่ยทรงกลมแกรไฟต์ ประมาณ $0.5\text{-}0.7\text{ }\mu\text{m}$ และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนความเข้มข้นของ S/P ไม่ได้ทำให้ขนาดของทรงกลม ใหญ่ขึ้นแต่จะเกิดการปะรวมตัวกันของแกรไฟต์



รูปที่ 2.17 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ที่ 900°C ที่อัตราส่วน S/P เท่ากับ

0.16, 0.32 และ 0.96 [30]

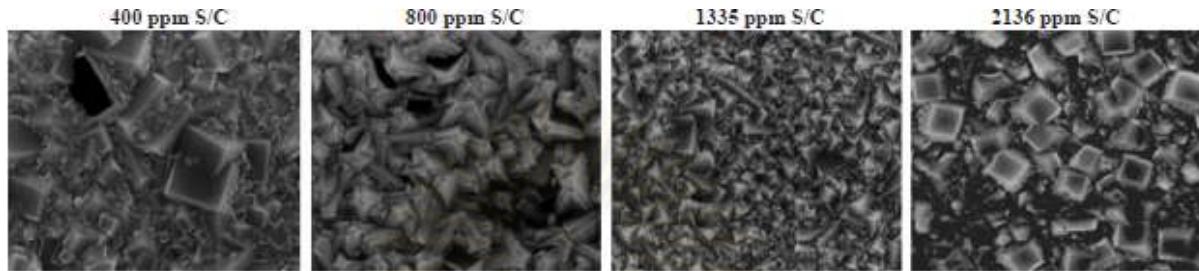
วัดค่าการนำไฟฟ้าโดยวิธี four-probe เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง 900°C ค่าสภาพนำไฟฟ้าดีกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700°C และ 800°C เนื่องจากการนำไฟฟ้าขึ้นกับ carrier concentration และความเป็นผลึก นอกเหนือไปนี้ส่วนต่อประสานนำไฟฟ้าของฟิล์มขึ้นกับปริมาณชัลเฟอร์โดยการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณชัลเฟอร์ไปจนถึงค่าที่เหมาะสม จากนั้นการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณชัลเฟอร์ที่เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณชัลเฟอร์ที่มากขึ้นจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงอย่างรุนแรง



รูปที่ 2.18 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ 300K กับปริมาณชัลเฟอร์ ที่เตรียมโดยอุณหภูมิไฟฟาร์กูลชิตที่แตกต่างกัน [30]

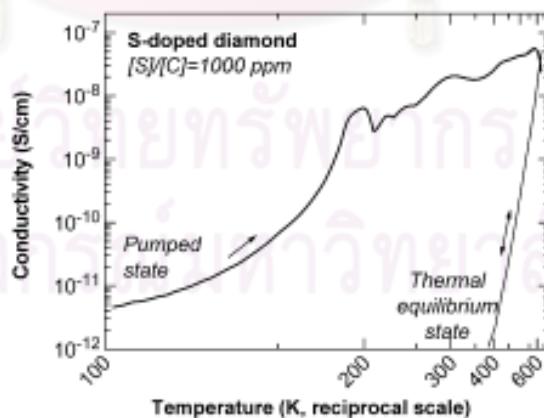
R. Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Hot-filament Si(100) ชนิดพีเป็นวัสดุรองรับ ศึกษาผลของความเข้มข้นตั้งแต่ 400-2136 ppm ของแก๊ส

$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ และพบว่าในระหว่างการสังเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาของ H_2S กับ CH_4 เกิดเป็น CS แต่เมื่อในระบบมีอุณหภูมิสูงกว่า $2,000^\circ\text{C}$ อุณหภูมิของตัวรองรับสูงกว่า $1,000^\circ\text{C}$ ปฏิกิริยาจะพันกลับส่งผลให้เกิด H_2S ทำให้นิวเคลียสของฟิล์มลดลง เมื่อวิเคราะห์โดยไม่ได้รับการประมวลผลไม่ชัดเจน เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอัตราการสังเคราะห์ที่สูงกว่าจะแสดงผลลักษณะของเพชรมากกว่า



รูปที่ 2.19 ลักษณะผิวหน้าฟิล์ม DLC ที่ของความเข้มข้นต่างๆ [20]

E. Gheeraert, N. Casanova [26] สังเคราะห์ฟิล์มบางครั้งบนโดยวิธีในโคลเวฟ เจือแบบชนิดอึน โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ในช่วง 500-5000 ppm ที่ใส่ในฟิล์ม DLC กับค่าการนำไฟฟ้าพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 77K ถึง 500 K ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจนเข้าสู่สภาวะสมดุลทางอุณหภูมิที่ 500 K โดยค่าการนำไฟฟ้าจะคล้ายกับฟิล์ม DLC ที่ยังไม่เจือซึ่งมีค่าพลังงานอยู่ในช่วง 1 eV วิเคราะห์ผลโดยร้านพบว่าความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ที่ 1000 ppm มีการจัดเรียงผลลักษณะแบบ 100 ค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้า(Activation energy of the conductivity) ประมาณ 360 meV ที่อุณหภูมิ 210 K และ 285K



รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและค่าการนำไฟฟ้าที่ความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ที่ 1000 ppm [26]

ตารางที่ 2.3 สรุปแบบผลังงานของพิล์ม DLC และพิล์มเพชร [8]

ชนิด	Optical band gap (eV)
เพชร	5.5
แก้วไฟฟ์	0
a-C	0.5-1.5
a-C:H	1.0-2.2
พิล์มเพชร	1.9-2.6
Evaporated C	0.4-0.7
Sputtered C	0.5
ta-C	2.5
ta-C:H	2-2.5

ตารางที่ 2.4 สรุปค่าสภาพนำไฟฟ้าและแบบผลังงานของพิล์ม DLC และพิล์มเพชรโดยสารเจือต่างๆ

รายการ	สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$)	Activation energy (eV)	Band gap (eV)	อ้างอิง
ไบرون	-	1500	0.37 (in diamond)	-	[17]
ไอโอดีน	2.76×10^{-2}		-	-	[31]
ไนโตรเจน	$2 \times 10^{-15} - 2 \times 10^{-10}$	28@ 500K		1.7 (in diamond)	[21]
ฟอสฟอรัส	-	10-100	0.49-0.60, 0.6 (in diamond) 0.49-0.55		[20] [26] [27]
ฟลูออร์	$10^{-8} - 10^{-12}$	597 600	0.38 0.52-0.39 0.37	0.8-2.0	[28] [29] [30]

2.5 รามานสเปกโตรสโคปี [2,33]

2.5.1 บทนำ

เทคนิคความเร้ากระตุ้นทางเคมีที่เกิดจากการสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) ของโมเลกุล ซึ่งเทคนิคนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณของทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์

2.5.2 ทฤษฎีและหลักการ

รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) ค้นพบจากปรากฏการณ์ที่เกิดจาก การชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางไปร่วงแสง ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเกิดการกระเจิงซึ่งขึ้นอยู่ กับชนิดของสารทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความถี่และเฟสซึ่งเรียกว่า Raman Scattering เกิดขึ้นโดย การใช้ลำแสงเลเซอร์ที่มีความเข้มสูง (laser beam) ผ่านเข้าไปยังตัวกลางป้องใส จะเกิดการชนแบบไม่มีดัชนี (inelastic scattering) โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ไปเล็กน้อย โดยเกิดขึ้นเป็นส่วนน้อย นอกจานี้ยังมีการชนแบบยึดหยุ่น (elastic scattering) กับโมเลกุลของสารแสงบางส่วนเกิดการ กระเจิงไปทุกทิศทุกทาง เรียกว่าการกระเจิงแบบทินดอลล์ (Tyndall scattering)

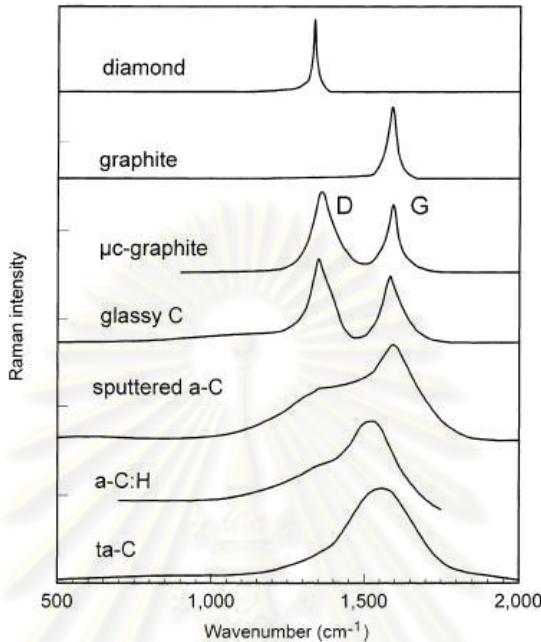
โฟตอนจากแสงเลเซอร์ได้รับพลังงาน $h\nu_L$ ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารจะเกิด อันตรกิริยาขึ้น โดยมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไปทำให้โมเลกุลมีการจัดตัวของอิเล็กตรอนไปสู่สถานะใหม่เรียกว่าสถานะเสมือน (virtual state) พลังงานที่หายไปเท่ากับ $h\nu_1$ ทำให้ vibrational เปลี่ยน ระดับของพลังงานในย่านอินฟราเรดดังนั้นพลังงานของโฟตอนที่กระเจิงเท่ากับ $h\nu_L - h\nu_1$ ให้สเปกตรัม ออกเป็น stokes line เมื่อโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลทำให้โฟตอนมีพลังงานสูงขึ้นนั่นคือเมื่อ โฟตอนชนกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลสู่สถานะเสมือนสูงขึ้น และเมื่อเกิดการกระเจิงจึงทำให้พลังงานเป็น $h\nu_L + h\nu_1$ เรียกว่า anti-stokes line สิ่งที่สำคัญในการดูดกลืนแสงหรือโฟตอนเริ่มต้นและการให้ อิมิสชันของการกระเจิงแบบไม่มีดัชนีเกิดอย่างต่อเนื่องและการเกิดอันตรกิริยาขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนใน โมเลกุลกรอบวงหรือ Distorted ได้รับการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการสั่นของโมเลกุล จะมีผลต่อการเกิด raman shifted ของโฟตอนจากการเกิดอันตรกิริยา เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ประกอบด้วยอุปกรณ์ 3 ส่วนหลัก คือ

1. แหล่งกำเนิดแสงที่ให้ความเข้มสูง
2. ระบบใส่สารตัวอย่าง
3. เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ที่เหมาะสม

2.5.3 รามานสเปกโตรสโคปี ของพิล์ม DLC

รามานคือเทคนิคที่ดีที่สุดที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของพิล์ม DLC โดยสเปกตรัม ที่ปรากฏจะมีพิกัดลักษณะของพิล์ม 2 พิก คือ พิกที่ตำแหน่ง 1350 cm^{-1} (Disordered band หรือ D band) โดยจะเป็น พันธะการบนแบบ sp^2 และ sp^3 ปะปนกันและมีลักษณะของพิกแผลมุม และอีกพิกจะเป็นพิกของ

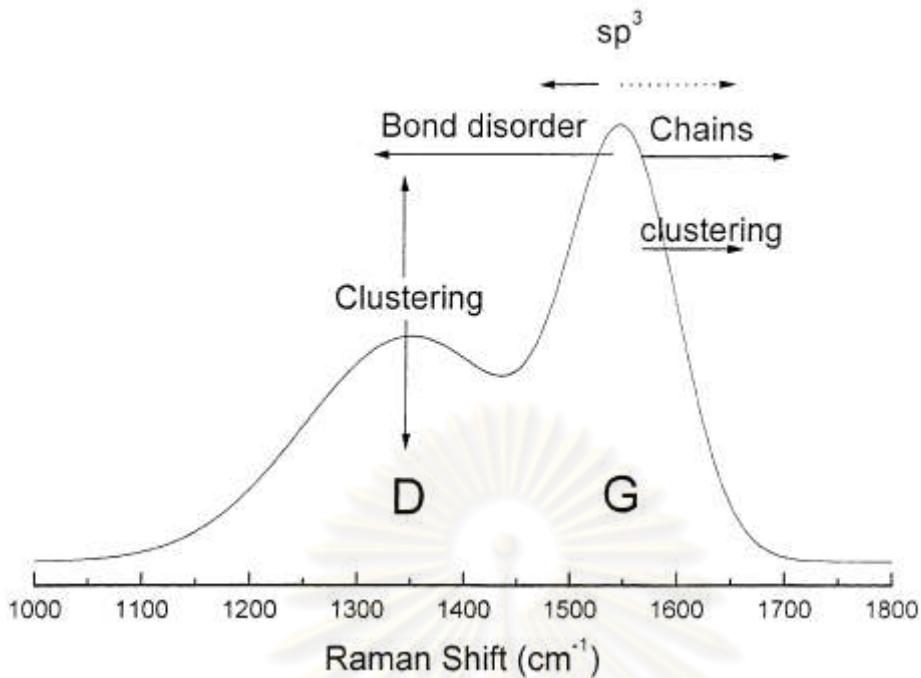
แกรฟต์ (Graphite band หรือ G band) จะปรากฏที่ตำแหน่ง 1580 cm^{-1} โดยมีพันธะการอนเป็นแบบ sp^2 และพีกจะมีลักษณะโค้งมน และที่ตำแหน่ง 1332 cm^{-1} จะมีพีกเดียวที่ซึ่งเป็นแถบของเพชร แสดงดังรูปที่ 2.23 และรูปที่ 2.21 แสดงการเปรียบเทียบความกว้างของ carbbon ชนิดต่างๆ



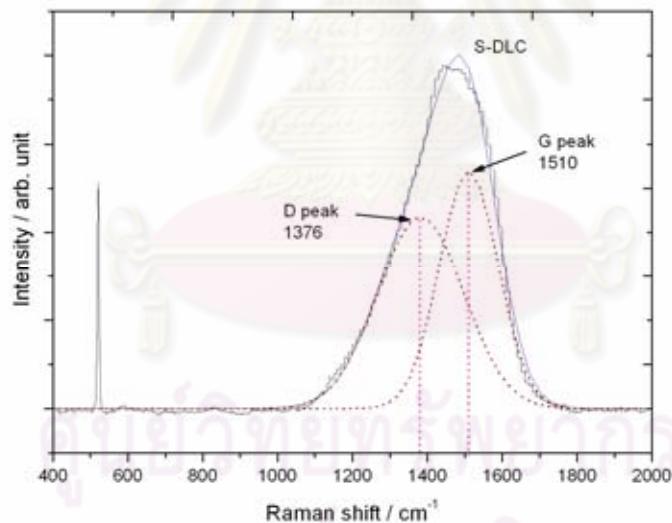
รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบชนิดความกว้างของ carbbon ชนิดต่างๆ [2]

Ferrari พบว่าสเปกตรัมของฟิล์ม DLC ขึ้นอยู่กับ 3 ปัจจัย คือ เพสของ sp^2 , ผลึกนาโนแกรฟต์ ต่อ sp^2 (a-C), อัตราส่วน sp^2/sp^3 ตำแหน่ง ความกว้าง และความเข้มพีก D และ G ขึ้นอยู่กับเงื่อนไข และสมบัติของฟิล์ม ทั้งนี้สเปกตรัมความกว้างของฟิล์ม DLC ขึ้นอยู่กับพีก D และพีก G แสดงดังรูปที่ 2.17

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.22 รaman สเปกตรัมของฟิล์ม DLC แสดงตำแหน่งและความสูงของพีค D และพีค G [2]



รูปที่ 2.23 Deconvolution ของรaman สเปกตรัมของฟิล์ม DLC ฟิตกราฟโดยใช้ Gaussians

2.6 อัลตราไวโอลეตและวิสิเบิลสเปกไทรสโคป [33]

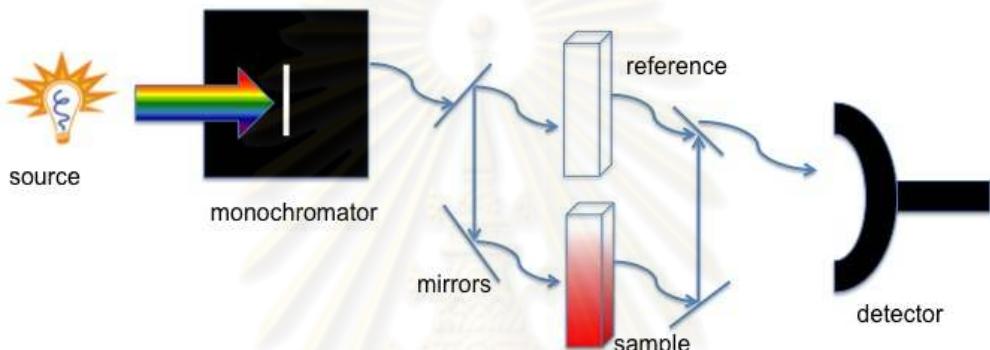
2.6.1 บทนำ

ยีวิลลิเบิลสเปกไทรสโคปโดยมีเตอร์ชันนิคลำแสงคู่โดยลำแสงหนึ่งผ่านสารละลายตัวอย่าง และอีกลำแสงหนึ่งผ่าน blank และร่วมกับระบบ dynamic feedback เครื่องที่ใช้จะมีประสิทธิภาพดี

ขึ้น คือ สามารถวัดได้เร็ว ถูกต้อง แม่นยำ โดยยูวีวิสเปิดสเปกโทรฟอโตมิเตอร์สามารถวัดได้ทั้งการสะท้อน การส่องผ่าน และการดูดกลืนของแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ในช่วงความยาวคลื่น 190-800 นาโนเมตร ประโยชน์ของการใช้ยูวีวิสเปิดสเปกโทรฟอโตมิเตอร์ในการวิเคราะห์ฟิล์มบางคือสามารถหาแบบพลังงานของฟิล์ม (optical band gap) ได้

2.6.2 ทฤษฎีและหลักการ

เมื่อให้ลำแสงเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในวัสดุที่ใส พบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนสะท้อน บางส่วนจะเจิง และบางส่วนทะลุผ่านออกไป ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านปรีซึมสเปกตรัม บางส่วนจะหายไป



รูปที่ 2.24 หลักการวัดแบบ double beam

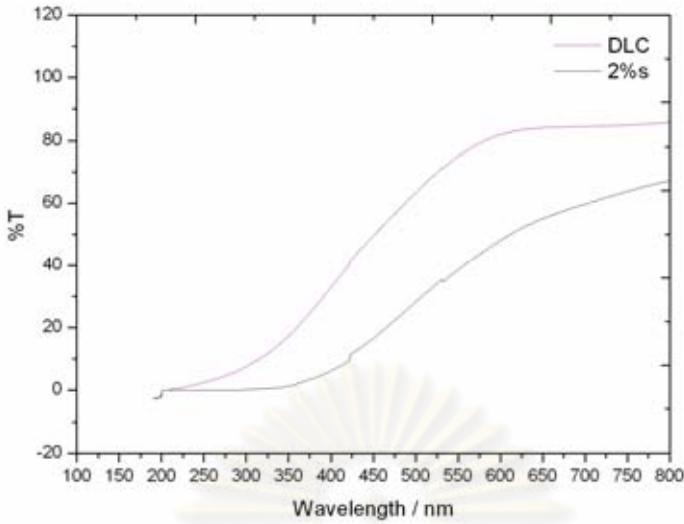
2.6.3 การหาค่า Band gap

UV-VIS spectroscopy วัดโดยใน mode transmission และคำนวนหาแบบพลังงานโดยใช้ Tauc equation[34].

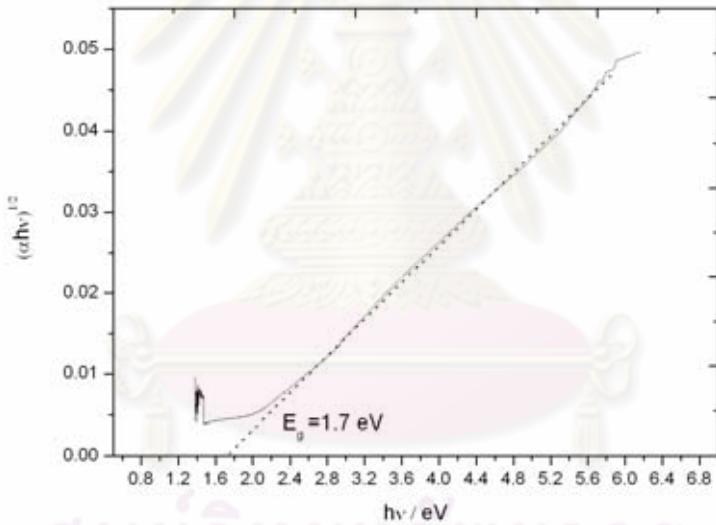
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(E_g - h\nu) \quad (2)$$

โดย E_g คือ optical band gap , B คือ density of the localized state (tauc gap constant) และ $h\nu$ คือ photon energy. โดยค่า E_g สามารถได้จากการลากเส้นผ่านกราฟไปยังแกน x แสดงดังรูปที่ 2.26 ผลตอบแทนระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$

โดยฟิล์มที่นำมาวิเคราะห์สังเคราะห์บนควร์ช ขนาด 15mm x 15 mm วัดการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 190-900 nm แสดงดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ตัวอย่างスペกตรัมการส่องผ่านฟิล์ม DLC



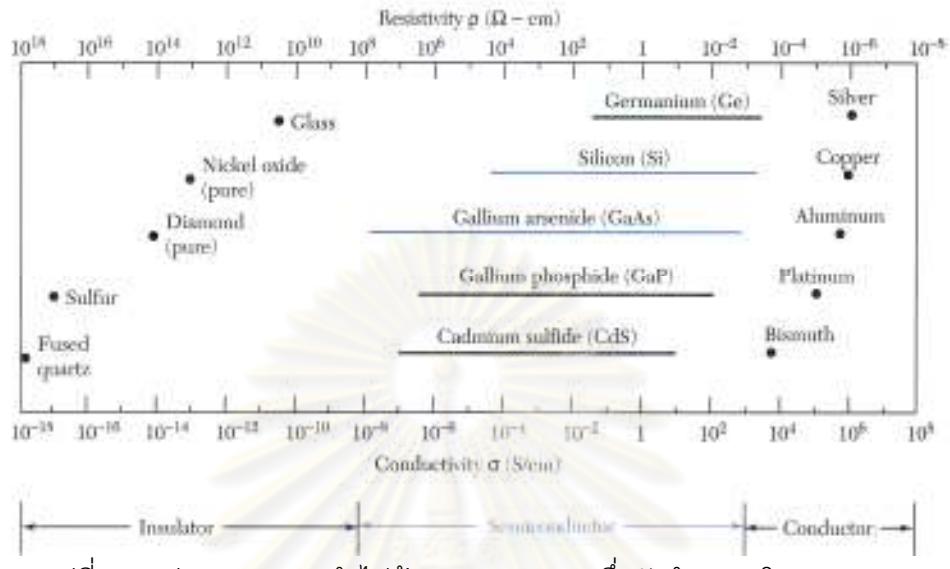
รูปที่ 2.26 ตัวอย่างฟิล์ม DLC พล็อตโดยใช้สมการ Tauc

2.7 วัดค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าผ่านฟิล์ม [35,36]

2.7.1 บทนำ

การวัดสภาพการต้านทานไฟฟ้าเป็นพื้นฐานที่สำคัญ โดยสมบัติของแข็งสามารถแบ่งกลุ่มได้เป็น 3 กลุ่มหลัก คือ วัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าเรียกว่าอนวน เช่น กระเจき quartz มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำในช่วง $10^{-18} - 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ วัสดุที่นำไฟฟ้าได้เรียกว่า ตัวนำไฟฟ้า เช่น อลูมิเนียม และ

เงิน มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าในช่วง $10^4 - 10^6 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ส่วนวัสดุที่มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าระหว่างโลหะและอนวนเรียกว่าสารกึ่งตัวนำมีค่าในช่วง $10^{-8} - 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ แสดงดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 ช่วงของสภาพนำไฟฟ้า ของอนวน สารกึ่งตัวนำ และ โลหะ [36]

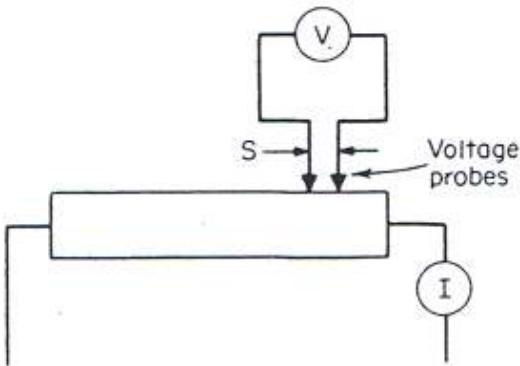
2.7.2 ทฤษฎีและหลักการวัดฟิล์มด้วยเทคนิค two-probe

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ ถูกกำหนดจากความเป็นระเบียบในผลึกของฟิล์มและความบกพร่องในรูปแบบต่างๆ ในระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์มหลักการวัดฟิล์มด้วยเทคนิค Two point probe เป็นการจ่ายกระแสไฟฟ้าในปริมาณน้อยที่สุดเข้าไปที่ปลายด้านหนึ่งของตัวอย่าง และปล่อยให้กระแสไหลออกที่ปลายอีกด้านหนึ่งในขณะเดียวกันก็จ่ายความต่างศักย์ไปร่วมๆ กัน แสดงดังรูปที่ 2.28 และนำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพความต้านทานดังสมการ

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

เมื่อ ρ คือค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega\text{-m}$), R คือความต้านทานไฟฟ้า (Ω), A คือพื้นที่ภาคตัดขวาง หรือ ความกว้าง \times ความหนา และ L คือความยาวระหว่างอิเล็กโทรด (0.5 cm) โดยค่าความสภาพความต้านทานไฟฟ้าเป็นส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า (σ)



รูปที่ 2.28 การวัดความต้านทานไฟฟ้าชนิด 2 ข้อ [36]

โดยจะยังคงห่างจากจุดที่ต้องการวัดความต่างศักย์จะต้องอยู่ห่างจากจุดที่ปล่อยกระแสเมื่อค่าสัดส่วน (I/A) มากกว่า 3 เท่า เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของสารเจือปนกับพาราโบลิกส์ (minority carriers) มีผลทำให้ฟิล์มมีค่าความต้านทานจำเพาะที่สูงกว่าความเป็นจริง ซึ่งตัวอย่างที่นำมาทดสอบต้องมีรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน

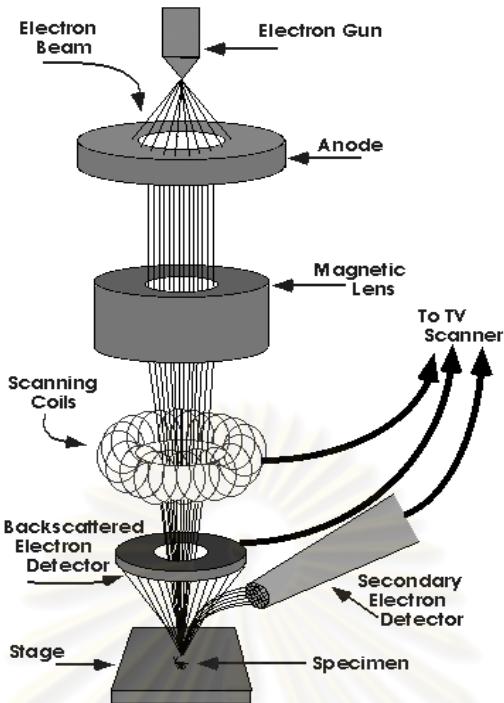
2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด[33,39]

2.8.1 บทนำ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopes; SEM) ใช้ศึกษารายละเอียดของพื้นผิวของฟิล์ม นอกจากรายละเอียดทางกายภาพแล้ว ยังสามารถวัดคุณภาพของโมเลกุลของชาตุในรูปแบบต่างๆ ได้ เช่น EDS เพื่อหาปริมาณและคุณภาพของโมเลกุลของชาตุ

2.8.2 ทฤษฎีและหลักการ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด อาศัยการใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดลงบนผิวของฟิล์มมีหลักการทำงานโดย ลำแสงอิเล็กตรอนที่มีศักย์สูงจะถูกเร่งและผ่านออกมานาทัมท่อสูญญากาศไปยังระบบคอนเดนเซอร์ (condenser system) ซึ่งประกอบด้วยชุดโลหะแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic coils) 4 ชุดโดยชุดละแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนผ่านไปยังด้านล่างของ sample ส่วนชุดที่สองจะทำหน้าที่เมื่อันเลนส์ไอลัตตุที่จะรวมมิอิเล็กตรอนให้ผ่านอยู่รอบๆ sample 既然นี้ อิเล็กตรอนจะผ่านไปยังชุดโลหะแม่เหล็กชุดที่สาม ภาพจะเกิดขึ้นโดยไฟกัลลูม้าฟไฟฟ้าและชุดโลหะแม่เหล็กชุดที่สี่ที่ได้สามารถบันทึกลงบนเพลทแผ่นฟิล์มหรือแปลงสัญญาณภาพลงสู่จอคอมพิวเตอร์ได้แสดงดังรูปที่ 2.29 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 2.29 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [33]

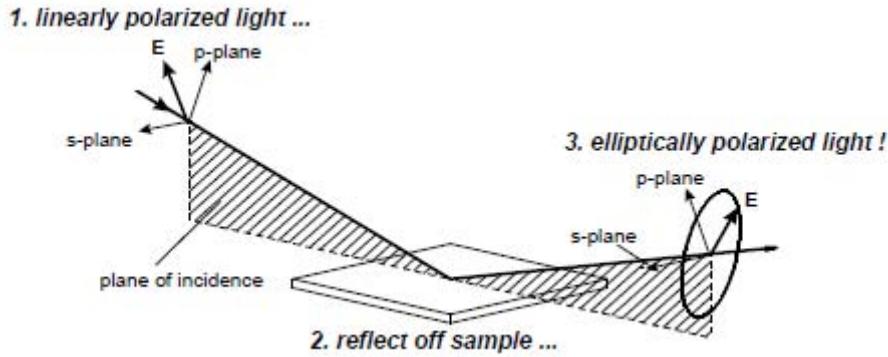
2.9 สเปกโตรสโคปิกอิเล็กซ์เมทรี [40,41]

2.9.1 บทนำ

เทคนิคสเปกโตรสโคปิกอิเล็กซ์เมทรี เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ หาความหนาของฟิล์ม ความขรุขระ และสมบัติทางแสง เนื่องจากเป็นการตรวจสอบโดยไม่ทำลายชิ้นงาน วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถวิเคราะห์ได้อย่างถูกต้อง [40]

2.9.2 ทฤษฎีและหลักการวัดฟิล์ม

หลักการวัดโดยวิธีนี้อาศัยหลักการนำคลื่นแสงโพลาไรซ์แบบเส้นตรงที่ตัดกระบทเป็นลงบนชิ้นงานเมื่อหดจากกระบทจะเกิดคลื่นแสงซึ่งมี 2 ทิศทาง คือ คลื่นพี เป็นคลื่นตัดกระบทแบบขนาน (parallel polarized) มีทิศของสนามไฟฟ้าขนานกับผิวอยู่ต่อระหัวว่างอากาศกับสารกึ่งตัวนำ และคลื่นเอกซ์ เป็นคลื่นที่มีโพลาไรซ์ตั้งฉาก กับ ทั้งนี้โดยคลื่นที่สะท้อนออกมากจากชิ้นงานมีโพลาไรซ์เช่นที่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับเวลาในลักษณะที่เรียกว่าโพลาไรเซชันแบบวงรี แสดงดังรูปที่ 2.30 การเกิดโพลาไรซ์แบบวงรีแบบลงทะเบียนกับชิ้นงาน ซึ่งในการทดลองเราสามารถเก็บข้อมูลที่มุม 70° ของแสงตากกระบทลงบนระนาบผลึก



รูปที่ 2.30 การเกิดโพลาไวซ์แบบวงรีแบบสะท้อนกับชิ้นงาน [40]

จากหลักการของเครื่องสเปกโตรสโคปิกอลิปโซเมทรี ที่ปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าให้กับวัสดุ โดยสนใจผลการตอบสนองที่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าไม่ได้ตกรอบตั้งจากกับพื้นผิวของชิ้นงาน จึงทำให้ค่าคงที่การสะท้อนเป็นไปตามกฎของเฟรสเนล (Fresnel's law) และค่าคงที่ตกรอบตามกฎของสเนลล์ (Snell's law) กำหนดให้ r_p และ r_s คือค่า reflectance ของคลื่นไฟและคลื่นแสง ตามลำดับ และ ตัวแปร Ψ และ Δ เป็นปริมาณที่ewart ได้จากเครื่องมือ ซึ่งสัมพันธ์ตามสมการสเปกโตรสโคปิกอลิปโซเมทรี (Ellipsometry equation) [40]

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (5)$$

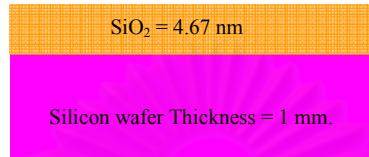
จากเครื่องมือสามารถหาค่า n และ k ของแต่ละพลังงานโฟตอน โดย $N = n + ik$ กำหนดให้ N คือค่าดัชนีหักเหเชิงขั้นของตัวกลางสารกึ่งตัวนำ (complex refractive index) n คือส่วนจริงของดัชนีหักเหของตัวกลาง และ k คือส่วนจินตภาพของดัชนีหักเห (extinction coefficient) และสามารถหาค่า Energy band gap (E_g) โดยการฟิตอัตราพาระห่างพลังงานโฟตอน (E) และ $E\varepsilon_i^{1/2}$ โดย $\varepsilon_i = 2nk$ และ B คือค่าคงที่ที่ได้จากการฟิตกราฟ ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการ[40]

$$\varepsilon_i(E) = \frac{B(E - E_g)^2}{E^2} \quad (6)$$

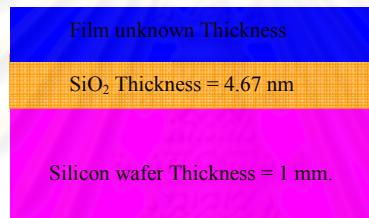
2.9.3 การฟิตโมเดล

จากข้อมูลที่ได้จากเครื่องสเปกโตรสโคปิกอลิปโซเมทรี ไม่สามารถฟิตได้โดยตรง ดังนั้นเราสามารถประมาณได้จากโปรแกรม โดยขั้นตอนในการหาประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนที่ 1 เรายังค่าความหนาซิลิโคนเวฟอร์ที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 1 mm และให้เครื่องหาความหนาของ SiO_2 ซึ่งเท่ากับ 4.67 nm และแสดงดังรูปที่ 2.31 เพื่อใช้เป็นค่าที่จะฟิตในการหาความหนาของฟิล์ม

ขั้นตอนที่ 2 หาค่าความหนาของชั้นฟิล์ม โดยใส่ค่าจากขั้นตอนที่ 1 จากนั้นให้เครื่องพิเศษคำนวณหาความหนาของฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.32 จากขั้นตอนนี้เราจะทราบความหนาของฟิล์มและค่าความชุกระ จากขั้นตอนนี้เจ้าจึงค่อยพิมพ์เมเดล เพื่อใช้หาค่าแบบพลังงานจากโปรแกรมในเครื่องเราพบว่าเมเดล Tauc-Lorentz (TL) เป็นโมเดลที่เหมาะสมกับฟิล์มในการทดลองนี้โดยให้ภาพที่พิเศษมากที่สุด และเมเดล Tauc-Lorentz (TL) เหมาะกับฟิล์มที่โครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ



รูปที่ 2.31 หาค่าความหนาของชั้น SiO_2 บนวัสดุรองรับเวลาเพอร์ซิลิคอน



รูปที่ 2.32 หาค่าความหนาของชั้นฟิล์มบนวัสดุรองรับเวลาเพอร์ซิลิคอน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

การทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน ในส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC และการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตอ่อนสปัตเตอริ่ง ภายใต้ภาวะการสังเคราะห์ต่างๆ และในส่วนที่ 2 วิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม DLC ที่ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รามานสเปกโตรสโคปี วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านฟิล์ม อัลตราไวโอลেตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคปีและสเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี

3.1 ระบบสปัตเตอริ่ง[34]

ระบบสปัตเตอริ่งที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นระบบที่สร้างขึ้นโดยนาย ณัฐพร พรหมราษ ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดของระบบโดยสังเขปดังต่อไปนี้

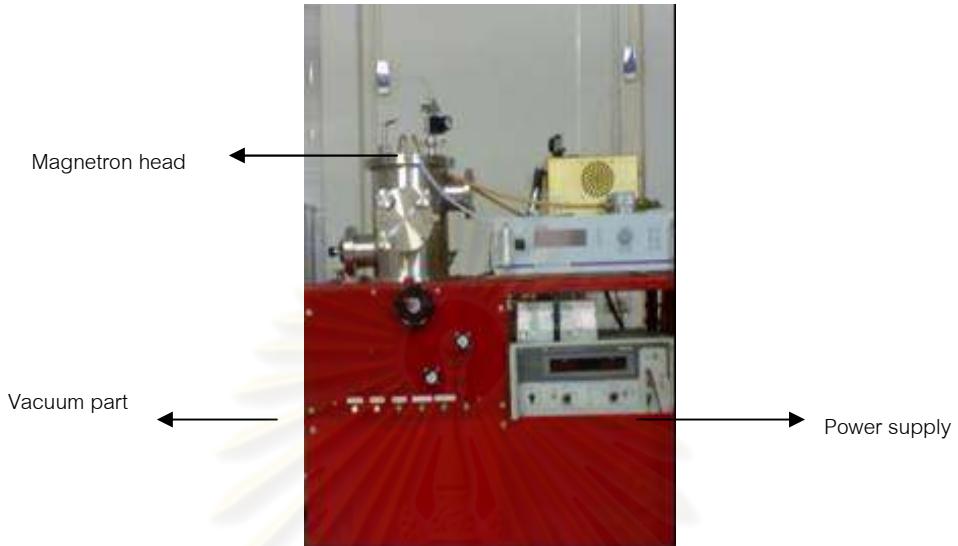
ระบบ DC magnetron sputtering ที่ใช้ในการทดลองนี้มีส่วนประกอบหลักดังต่อไปนี้

1. ส่วนสูญญากาศ (Vacuum chamber) ประกอบด้วย ภาชนะสูญญากาศ (Vacuum chamber) โดยปั๊มสูญญากาศที่ทำงานร่วมกันในงานวิจัยมี 2 ตัว คือ ปั๊มฟุ้งกระจาย (Diffusion pump) Model 203B No.5298 ของบริษัท Edwards โดยได้ใช้ดลัดทำความร้อนขึ้นมาใหม่ที่ความต่างศักย์ 220 โวลต์ และมีกำลังไฟฟ้า 250 วัตต์ ใช้น้ำมันรุ่น DC704EU ของบริษัท Provac และปั๊มกลirotaรี (Rotary pump) เปอร์ 8 two state ของบริษัท Edwards ที่ความเร็วปั๊ม 8.5 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง

2. ส่วนจ่ายพลังงาน (Power transfer part) ในงานวิจัยนี้ใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงยี่ห้อ Good will Model GPR-60H15 สามารถปรับความต่างศักย์ให้คงที่ได้ตั้งแต่ 0-600 โวลต์ และจัดกระแสตั้งแต่ 0-1.5 แอม培ร์

3. หัวแมกนีตอ่อน (Magnetron head) เป็นส่วนประกอบที่มีความสำคัญมากที่สุด เพราะประสิทธิภาพของหัวแมกนีตอ่อนมีผลต่อคุณภาพและลักษณะโครงสร้างของฟิล์ม โดยแม่เหล็กที่ใช้ในการทดลองเป็นแม่เหล็กนีโอดีเมียมมี 2 ตัว คือแม่เหล็กตัวในมีรูปร่างทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร มีความหนา 10 มิลลิเมตร มีความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ผิว 536 มิลลิเทสลา และแม่เหล็กตัวนอกมีรูปร่างเป็นวงแหวนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน 30 มิลลิเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอก 50 มิลลิเมตร มีความหนา 10 มิลลิเมตร มีความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ผิว 430

มิลลิเทสต้า โดยจะวางแม่เหล็กทั้งสองส่วนข้ากันเพื่อให้เส้นแรงแม่เหล็กเชื่อมปิดระหว่างแม่เหล็กตัวที่ 2 และกักเก็บอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เป็นเกลียววงกลมที่หน้าผิวเป้าแสดงดังรูปที่ 3.1 ภาพถ่ายของระบบดีซีเมกนีต草原สปัตเตอริงที่ใช้ในงานวิจัย



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายของระบบดีซีเมกนีต草原สปัตเตอริงที่ใช้ในงานวิจัย

3.2 การเตรียมเป้าในการสังเคราะห์

ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ต้องมีการเตรียมเป้าสมชัลเฟอร์กับเกรไฟต์จากการทดสอบ ชัลเฟอร์กับเกรไฟต์ที่จำนวนร้อยละของไมลาร์ของชัลเฟอร์ที่แตกต่างกัน เช่น 0%, 2%, 5%, 8% และ 10% ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 52 มิลลิเมตร หนา 3 มิลลิเมตร อัดโดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 1800 psi ผสมกับการลาเท็กและนำไปขึ้นรูปกับเครื่องอัดดังรูปที่ 3.2 และนำเป้าที่ได้มาอบที่อุณหภูมิมากกว่า 120 องศาเซลเซียส ทำความสะอาดผิวน้ำเป้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ลากอ่อน



รูปที่ 3.2 เครื่องอัดไฮดรอลิก และเป้าที่ใช้ในการทดลอง

3.3 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC

3.3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ในขั้นตอนการเตรียมแผ่นวัสดุรองรับจะตัดเป็นรูชิลิคอนขนาด $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ แล้วทำความสะอาดด้วยน้ำยาล้างจาน อะซิโนลด เอทานอล และน้ำปลดประจุในอ่างอัลตราโซนิก ตามลำดับ เป็นเวลา 20 นาที เป้าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนแล้วนำไปใส่ไว้บนแท่งวางวัสดุรองรับ ภายในภาชนะสูญญากาศ เปิดปั๊มกลไตรารี (Rotary pump) เพื่อปั๊มเอาอากาศภายในภาชนะสูญญากาศออก จนกระทั่งได้ความดันในระดับ 2.0×10^{-2} torr เปิดน้ำร้ายความร้อนให้กับปั๊มไอฟุ่งกระจาย จ่ายไฟให้กับขดลวดความร้อนเพื่อต้มน้ำมัน และปิด瓦ล์วหายาเบิดวาล์วหลังเพื่อสูบอากาศออกจากภาชนะสูญญากาศผ่านทางปั๊มไอฟุ่งกระจาย เปิดปลั๊ก瓦ล์วเพื่อสูบอากาศออกจากภาชนะด้วยการทำางร่วมกันของปั๊มกลไตรารีและปั๊มไอฟุ่งกระจายจนได้ความดันระดับ 2.0×10^{-5} torr หลังจากนั้นใส่แก๊สօาร์กอนเข้าสู่ภาชนะสูญญากาศ เพื่อให้เกิดภาวะอิมตัวในภาวะสูญญากาศควบคุมอัตราการไหลของแก๊สด้วยเครื่องควบคุมแก๊สโดยมวล เปิดแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง ปรับความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับระบบโดยมีค่า 400-500 V และสังเกตการโกล์วิดิสชาร์จที่เกิดขึ้น เมื่อเกิดการโกล์วิดิสชาร์จขึ้น ปรับวัล์วหลังให้อัตราการปั๊มน้ำมันเท่ากับอัตราการไหลของแก๊ส เพื่อให้ความดันภายในภาชนะสูญญากาศขณะป้อนแก๊สօาร์กอนมีค่าคงที่ เมื่อควบคุมเงื่อนไขได้ตามต้องการแล้วทำการสปัตเตอริง เป็นเวลาตามต้องการ

เมื่อทำการสปัตเตอริงครบตามเวลาที่ต้องการ ปิดแหล่งกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง ปิดระบบป้อนแก๊ส หยุดการจ่ายไฟให้กับขดลวดความร้อนที่ปั๊มไอฟุ่งกระจาย ปิดปลั๊กวาล์ลปล่อยอากาศเข้าสู่ภาชนะสูญญากาศ และปิดปั๊มกลไตรารีหลังจากขดลวดความร้อนเย็นลง

3.3.2 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคสปัตเตอริง

เนื่องจากข้อจำกัดของระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงที่สร้างขึ้น ได้ถูกใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่สามารถในการทำงานในช่วง ความดัน $4.0 \times 10^{-3} - 8.0 \times 10^{-2}$ torr และความต่างศักย์ที่ 400 – 500 V อัตราการไหลของแก๊สօาร์กอน 2 sccm ระยะเวลาในการสปัตเตอริง 30 -75 นาที ระยะห่างระหว่างเป้าถึงตัวรองรับ 5 cm และอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ตั้งแต่ 0-10% ชัลเฟอร์

3.4 เครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์

1. เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning Electron Microscope : SEM)ของยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV โดยใช้แรงดันไฟฟ้า กิโลโวลต์ และกำลังแยกความละเอียดของภาพถ่าย 10,000 30,000 และ 50,000 เท่า



รูปที่ 3.3 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6480LV ณ ฝ่ายบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางเคมี

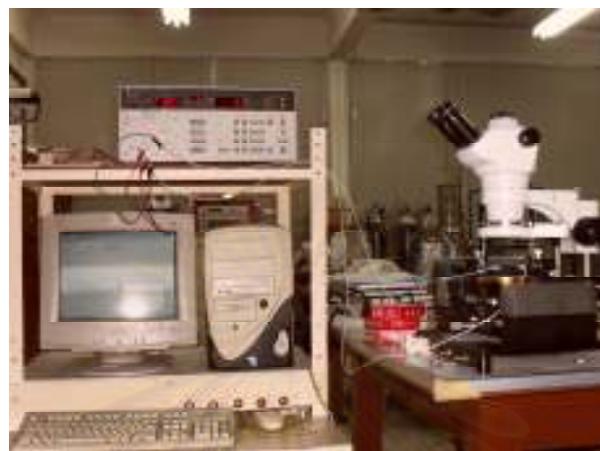
รaman สเปกโทรสโคป(Raman spectroscopy) ยี่ห้อ Thermo Scientific /USA เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์ม DLC



รูปที่ 3.4 รaman สเปกโทรสโคป ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น DXR SmartRaman Spectrometer ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสmaและเทคโนโลยีวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า

วัดค่าการนำไฟฟ้าของพิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านพิล์ม รุ่น 4140B pA meter/DC voltage source



รูปที่ 3.5 ภาพถ่ายเครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้าของพิล์ม ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสmaและเทคโนโลยีวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4. เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางแสง

4.1 ยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตเตอร์(UV-VIS spectrophotometer) ยี่ห้อ PG Instruments รุ่น T90+ โดยใช้ความยาวคลื่น 190-800 นาโนเมตร



รูปที่ 3.6 ภาพถ่ายเครื่องยูวีวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมตเตอร์ ยี่ห้อ thermo รุ่น T90+UV/VIS ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยพลาสmaและเทคโนโลยีวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 สเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี (spectroscopic ellipsometry) ของบริษัท เจ.เอ.วูดแอลม ใช้ซอฟต์แวร์ Complete EASE ในการตรวจวัดความชื้น สำหรับส่วนประกอบหลักจะมีอยู่ 3 ส่วน คือ แหล่งการนีดแสง (light source) และตัวรับแสง (detector) และแท่นจับชิ้นงาน



รูปที่ 3.7 ส่วนประกอบหลักเครื่องสเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี ห้องเครื่องมือกลาง ภาควิชาฟิสิกส์ และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

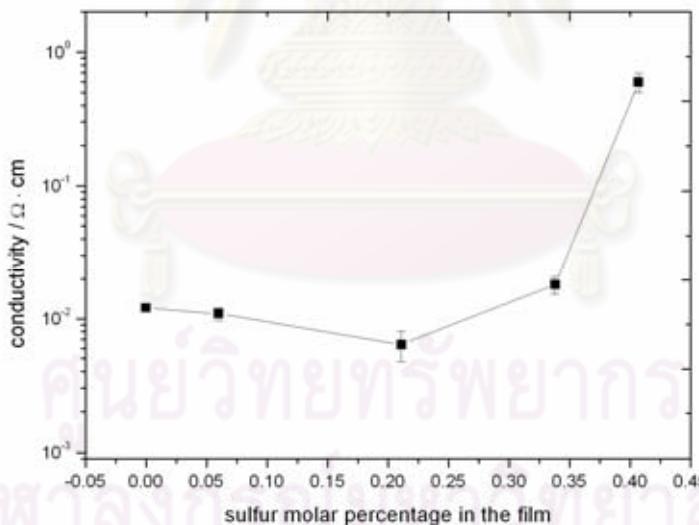
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากเทคนิคของเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ในบทที่ 3 ในบทนี้จะเสนอผลการวิเคราะห์โดยศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ทางกายภาพ ทางโครงสร้าง และทางแสง ของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนของคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และเวลา

4.1 สมบัติทางไฟฟ้า

4.1.1 ผลของอัตราส่วนของคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ที่ใช้เป็นเป้าต่อลักษณะสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC

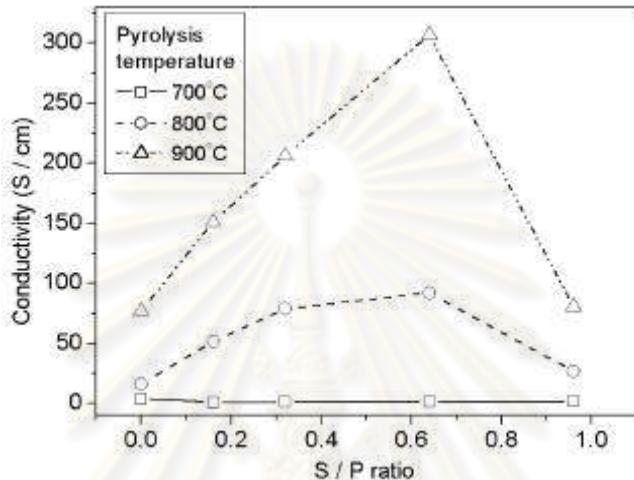
ในการทดลองศึกษาผลของสภาพนำไฟฟ้าที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ ที่ความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V บนตัวรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน พบร่วมเมื่อฟิล์ม DLC มีค่าสภาพนำไฟฟ้า $1.21 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ แต่เมื่อเจือปริมาณชัลเฟอร์ 0.21% ในฟิล์ม กลับพบว่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าลดลงจนถึง $6.39 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณชัลเฟอร์ไปจนถึง 0.41% ในฟิล์ม กลับพบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจนถึง $5.95 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม ต่อค่าสภาพนำไฟฟ้า

ชี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Latha Kumari และ S V Subramanyam [29] สังเคราะห์ฟิล์ม คาร์บอน-ชัลเฟอร์คอมโพสิต โดยวิธี vapour phase pyrolysis ของ maleic anhydride และชัลเฟอร์ ที่อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700°C , 800°C และ 900°C พบร่วมสมบัติสภาพไฟฟ้าของฟิล์มขึ้นอยู่กับอุณหภูมิไฟโรไลซิสและปริมาณชัลเฟอร์ โดยค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณชัลเฟอร์ไปจนค่าที่

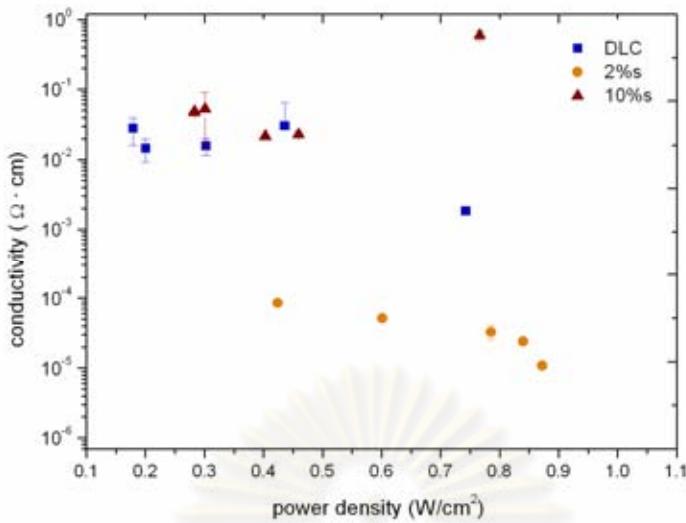
เหมาะสม จางนั่นค่าสภานำไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มปริมาณชัลเฟอร์เพิ่มมากขึ้น ค่าสภานำไฟฟ้าโดยรวมเกิดจากการกรະโดยดีหรือ tunnelling ของประจุพำะระหว่างสภานำไฟฟ้า โดยค่าสภานำไฟฟ้าขึ้นกับความเข้มข้นของพำะและความเป็นผลึก การที่มีสภานำไฟฟ้าอยู่เนื่องมาจากยอลล์โนบิลตี้ต่ำเกิดจากข้อบกพร่องของผลึกและเกิดเกรน boundary โดยการเติมชัลเฟอร์ที่ความเข้มข้นของพำะต่ำเกิดจากการไอออกไนเชรันของอะตอมชัลเฟอร์ที่ไม่สมบูรณ์



รูปที่ 4.2 สภานำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่อุณหภูมิไฟโรไลซิส 700°C 800°C และ 900°C [29]

4.1.2 สภานำไฟฟ้าของฟิล์มต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า

จากการศึกษาผลจากการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่ความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 400- 500 V ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0, 0.06 และ 0.41% ในฟิล์ม พบร่วมกันว่าฟิล์ม DLC ให้ค่าสภานำไฟฟ้าในช่วง $1.84 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ถึง $1.46 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ และ 0.41% ชัลเฟอร์ในฟิล์ม ให้ค่าสภานำไฟฟ้าในช่วง $5.21 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ถึง $5.95 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0.41% ในฟิล์ม ให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเข่นกัน แต่ถ้าเจือชัลเฟอร์ในปริมาณ 0 และ 0.06% ในฟิล์ม ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ากลับให้แนวโน้มที่ลดลงคือมีค่าในช่วง $1.01 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ถึง $1.09 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ทั้งนี้การที่ค่าสภานำไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากปริมาณของพำะเพิ่มขึ้นในปริมาณที่เหมาะสม ค่าสภานำไฟฟ้าโดยรวมเกิดจากการกรະโดยดีของประจุพำะ จึงทำให้มีค่าสภานำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น แต่ที่ 0 และ 0.06% ชัลเฟอร์ในฟิล์ม กลับให้แนวโน้มลดลงทั้งนี้เนื่องจากในกาหลดลงมีปริมาณของอะตอมในฟิล์มลดลงเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ส่งผลให้มีความเข้มข้นของพำะต่ำลงจึงทำให้ค่าสภากลับลดลง [29]

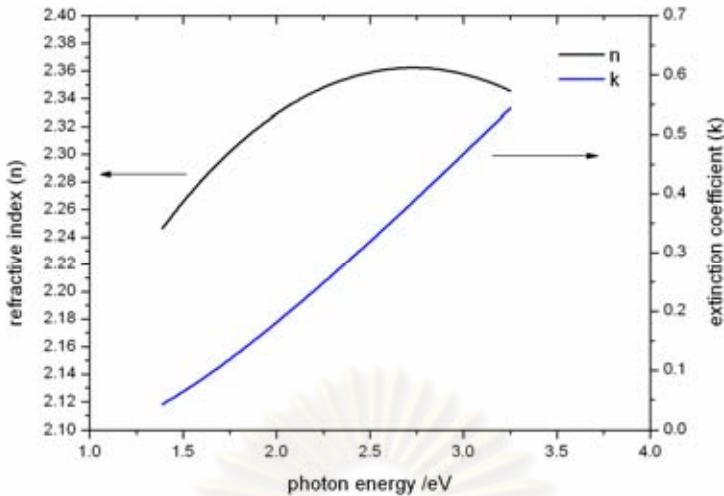


รูปที่ 4.3 พิล์ม DLC และ พิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในพิล์ม ต่อค่าส่วนนำไฟฟ้า

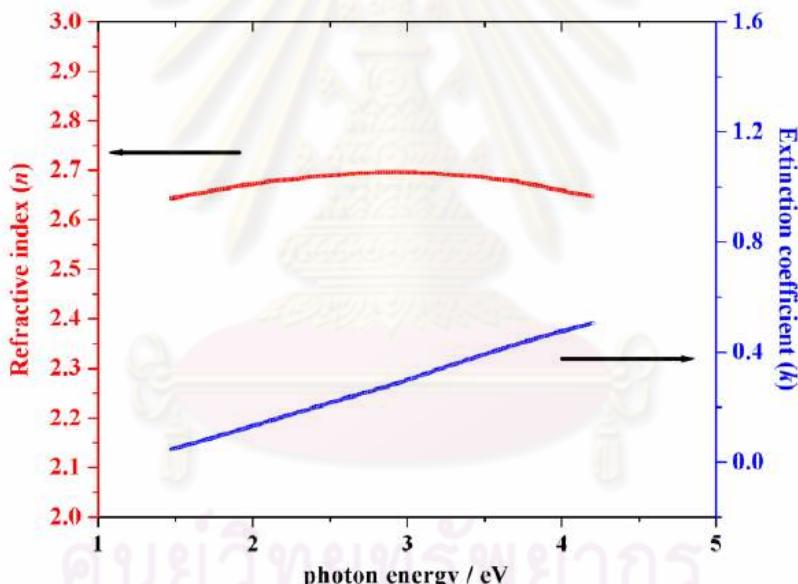
4.2 สมบัติทางแสง

4.2.1 ดัชนีหักเหของการสะท้อนแสง (Refractive Index) และการดูดกลืนแสง (Extinction Coefficient)

ดัชนีหักเหของการสะท้อนแสง (n) และการดูดกลืนแสง (k) สามารถวัดโดยスペกโตรสโคปิกอลลิปโซเมทรี แสดงดังรูปที่ 4.4 ตัวอย่างของค่า n และ k ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในพิล์ม ที่มีค่าเปลี่ยนตามพลังงานโฟตอนที่ 1-3.5 eV แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าค่า n มีค่าในช่วง 2.24-2.34 และ มีค่า k ในช่วง 0.04 – 0.54 โดยค่า k เพิ่มมากขึ้นเมื่อพลังงานโฟตอนเพิ่มมากขึ้น และค่า n พบร่วมกับค่า k เพิ่มมากขึ้นเมื่อพลังงานโฟตอน 1-2.5 eV และจะมีค่าลดลงเมื่อพลังงานโฟตอนเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ K.Honglertkongsakul [32] สำหรับพิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์โดยวิธี pulsed laser ablation ArF ที่ 193 nm บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอนพบว่าค่า n ในช่วง 2.0-3.0 และค่า k ในช่วง 0-0.6 และทั้งนี้ในงานวิจัยอื่นให้ผลการทดลองค่า n อยู่ในช่วง 2.5-2.8 และค่า k อยู่ในช่วง 0-0.5 โดยพิล์ม DLC มีสมบัติที่พิเศษทั้งนี้เนื่องจากพิล์มที่มีปริมาณของ sp^3 มาากกว่า 95% จะให้สมบัติที่คล้ายเพชร [32] แสดงดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.4 ตัวอย่างของค่า n และ k ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในฟิล์ม

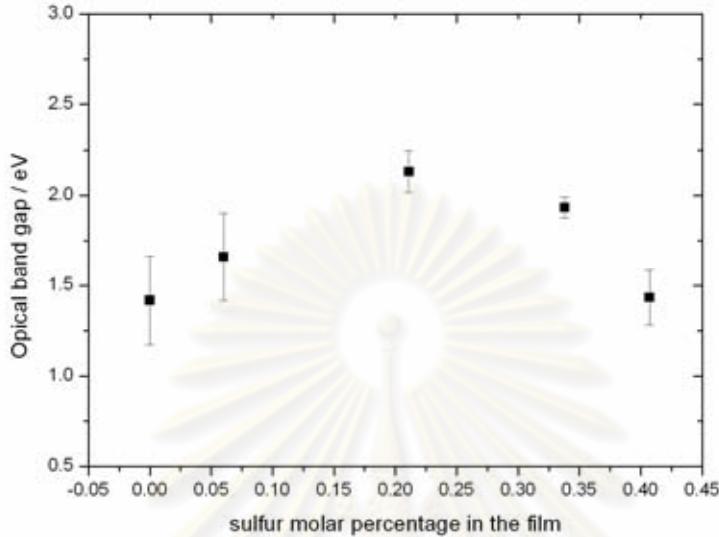


รูปที่ 4.5 ตัวอย่างของค่า n และ k ของฟิล์ม DLC โดยวิธี pulsed laser ablation ArF ที่ 193 nm บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน [32]

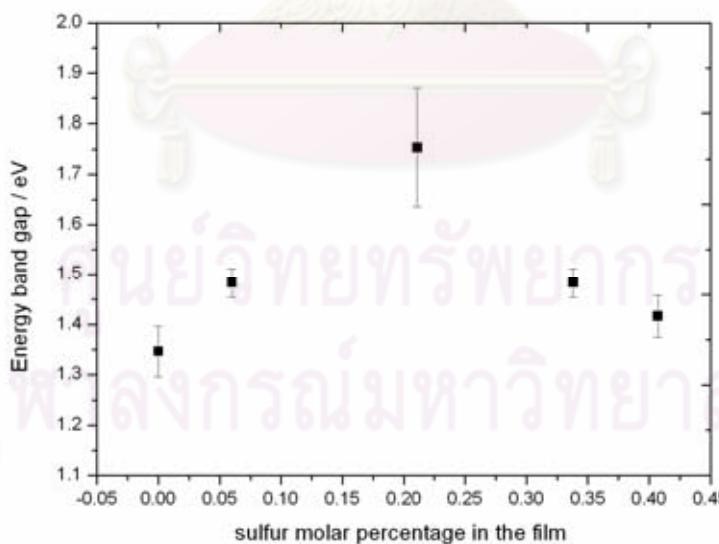
4.2.2 แบบพลังงานของฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ 0-10%

จากหัวข้อที่ 2.6 และหัวข้อที่ 2.9 ได้แสดงวิธีการหาค่าแบบพลังงานซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานไฟตอนของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม โดยใช้สเปกโตรสโคปิกอิเล็กโตรอนิกส์และยูวี-วีสีเบิลสเปกโตรสโคปีเนื่องจากแบบพลังงานของฟิล์ม DLC มีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างภายในฟิล์ม โดยทั่วไปเพชรมี indirect แบบพลังงานกว้างโดยมีค่า 5.5 eV ในขณะเดียวกันแกรไฟต์เมมเบรนแบบพลังงาน จากรูปที่ 4.6 แสดงค่าแบบพลังงานซึ่งได้จากการวิเคราะห์โดย

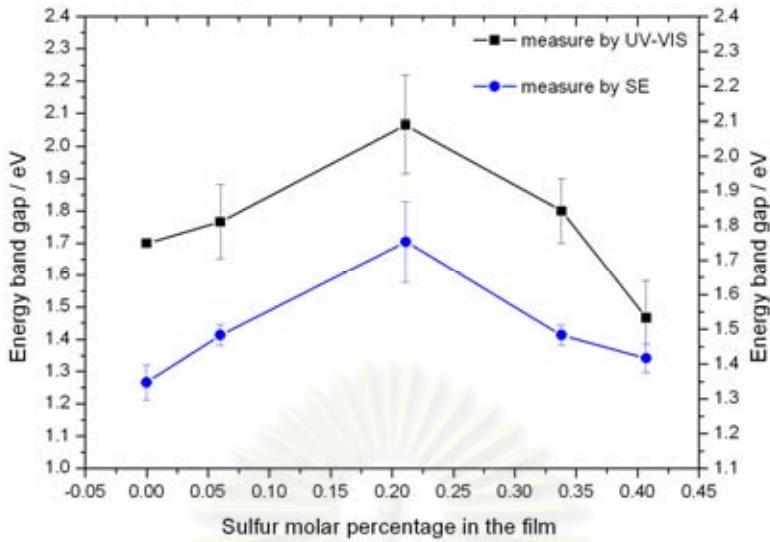
ยูวี-วิสิเบิลสเปกไทรสโกปี พบว่าพิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในพิล์ม มีค่าແບບพลังงานในช่วง 1.4-2.2 eV ทั้งนี้ແບບพลังงานขึ้นอยู่กับอัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในพิล์ม



รูปที่ 4.6 ແບບພລັງງານຂອງພິລໍມ DLC ທີ່ອັດຮາສ່ວນຄາຣົບອນຕ່ອໜ້າລົກເພົ່າ 0-0.41% ໃນພິລໍມ ໂດຍຍູວ-ວິສີເບີລສເປັກໂທຣສໂກປີ

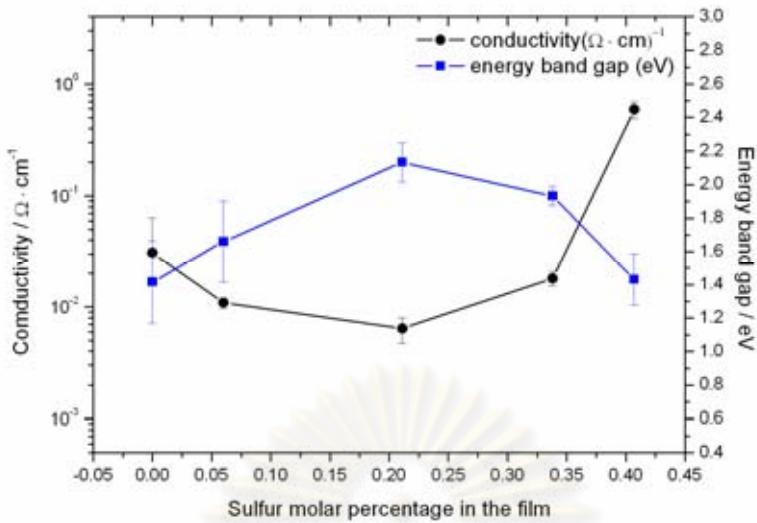


รูปที่ 4.7 ແບບພລັງງານຂອງພິລໍມ DLC ໂດຍສເປັກໂທຣສໂຄປົກອີລົບໂຊເນທີ

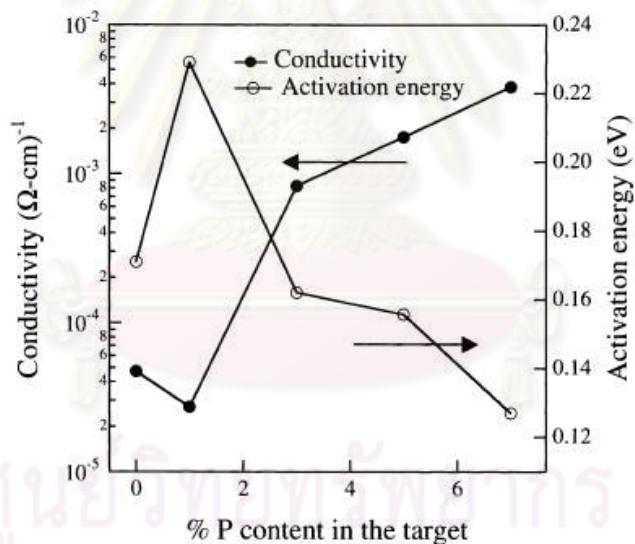


รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบแบบพลังงานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม โดยยูวี-วีสิเบิลสเปกโตรสโคปีและสเปกโตรสโคปิกอิเล็กโตรนิค

เมื่อศึกษาผลของแบบพลังงานและค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม พบว่าที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.21% ในฟิล์ม ค่าสภาพการนำไฟฟ้าลดลง แต่ค่าแบบพลังงานเพิ่มมากขึ้น และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.211-0.41% ในฟิล์ม ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น แต่ค่าแบบพลังงานลดลงแสดงดังรูปที่ 4.9 ทั้งนี้เป็นไปตามทฤษฎีเมื่อค่าการสภาพการนำไฟฟ้าลดลงค่าแบบพลังงานจะมีระยะห่างระหว่าง valence band และ conduction band เพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ระยะห่างระหว่าง valence band และ conduction band เข้าใกล้กันมากขึ้น ทั้งนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Mominuzzaman และคณะ[33] สำหรับฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส 0-7% ศึกษาผลของปริมาณฟอสฟอรัสต่อสภาพการนำไฟฟ้าบนวัสดุ รองรับความต้านทานและพลังงานกระตุ้นโดย spectral transmittance and reflectance พบว่าพลังงานกระตุ้นในฟิล์ม DLC มีค่า 0.17 eV และมีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็น 0.23 eV ที่ปริมาณฟอสฟอรัส 1% และ สภาพการนำไฟฟ้าลดลงจาก $5 \times 10^{-5} (\Omega \text{cm})^{-1}$ เป็น $2.5 \times 10^{-5} (\Omega \text{cm})^{-1}$ เมื่อปริมาณฟอสฟอรัสในฟิล์มเพิ่มมากขึ้นถึง 7% พบว่าพลังงานกระตุ้นลดลงและสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเป็น 0.12 และ $3.8 \times 10^{-3} (\Omega \text{cm})^{-1}$ ทั้งนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการเข้าร่วมของสารเจือที่อยู่ในฟิล์ม โดยปริมาณฟอสฟอรัสมีผลทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจนถึงในระดับหนึ่งค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเจือฟอสฟอรัสในปริมาณมากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.10

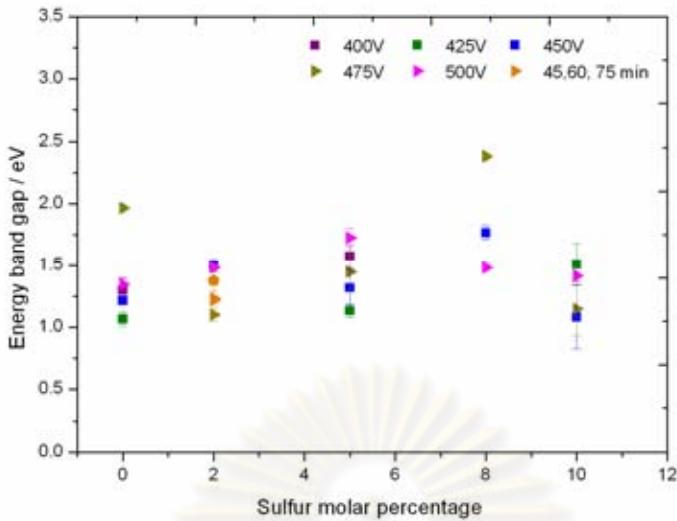


รูปที่ 4.9 แบบพลังงาน โดยยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคป และสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC
ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม



รูปที่ 4.10 แบบพลังงาน โดยยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคป และสภาพการไฟฟ้าของฟิล์ม DLC
เจือฟอสฟอรัส 0-7% [33]

เมื่อศึกษาผลของแบบพลังงานต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ 400-500V พบร่วมกันว่าฟิล์ม DLC ให้ค่าแบบพลังงานในช่วง 1.06-1.97 eV เป็นไปตามทฤษฎี ฟิล์ม DLC ชนิด a-C มีค่าแบบพลังงาน 0.5-1.5 eV และฟิล์ม DLC ชนิด a-C:H มีค่า 1.0-2.2 eV และฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม ให้ค่าแบบพลังงานในช่วง 1.1-2.38 eV ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า และเวลา

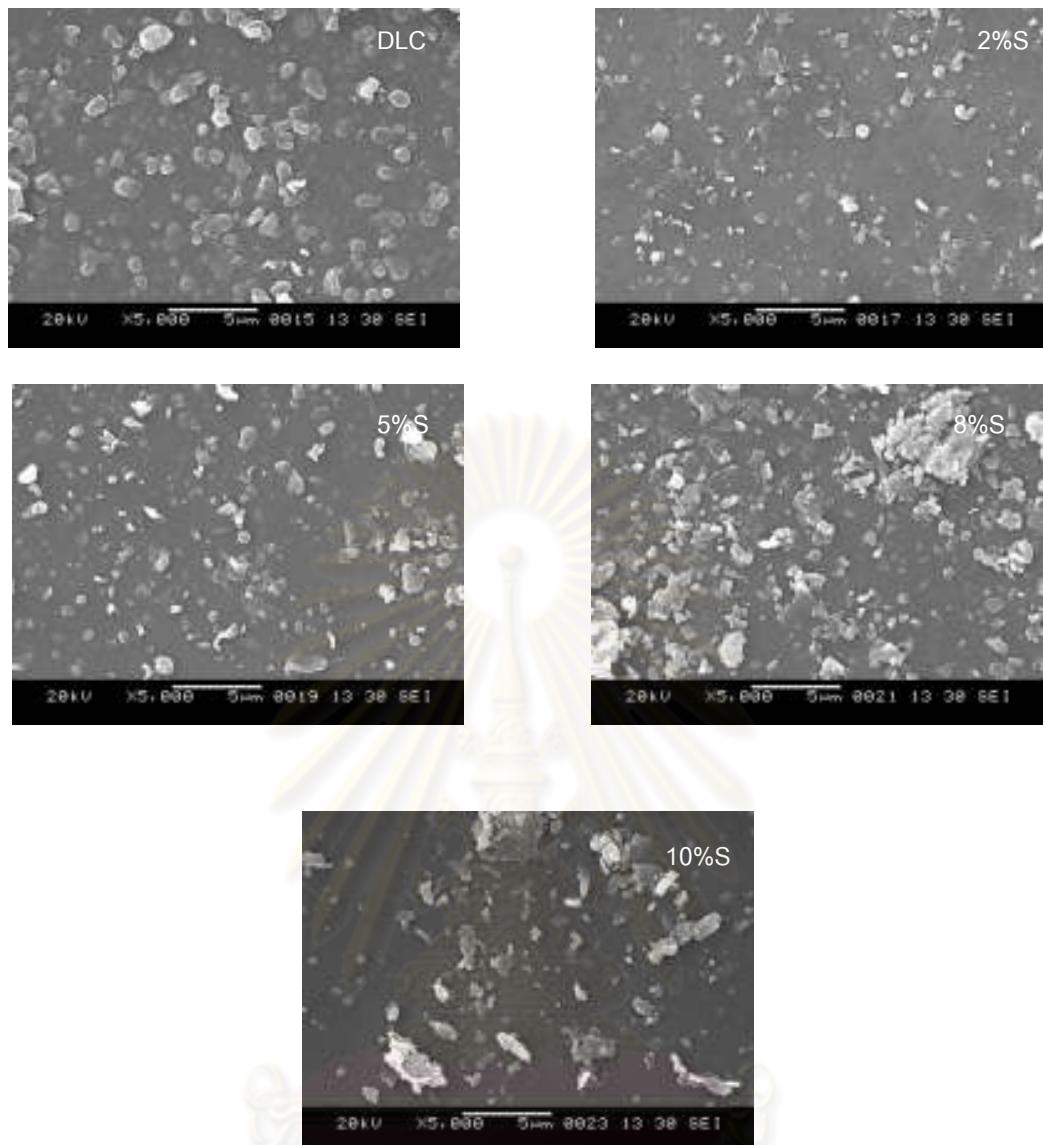


รูปที่ 4.11 แบบพัฒนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม
ความต่างศักย์ 400-500V และเวลา 30-75 min โดยสเปกตรัสโคปิกอิเล็กโพรีเซนทรี

4.3 สมบัติทางกายภาพ

4.3.1 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10%

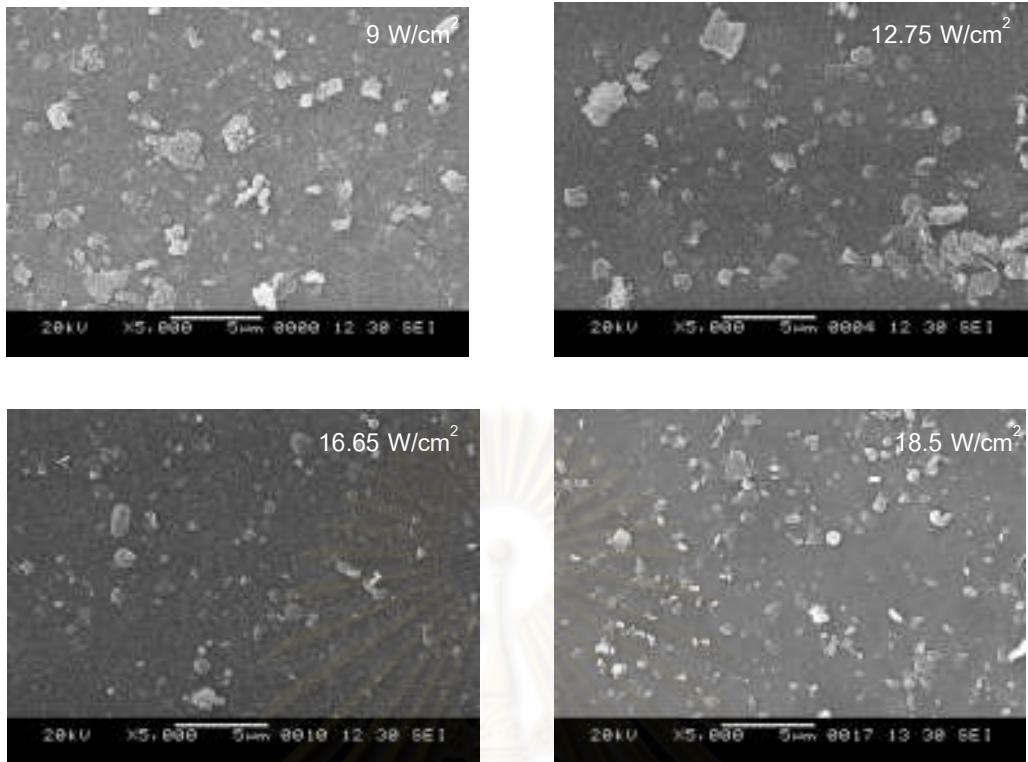
ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ในปริมาณ 0-0.41% ในฟิล์ม ความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอนพบว่า ฟิล์ม DLC มีลักษณะพื้นผิวเป็นเกรนแต่เมื่อเจือปริมาณชัลเฟอร์ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม พบร่วมกันด้วยเด็กๆ กระจายทั่วฟิล์ม นอกจากในฟิล์มจะประกอบด้วยปริมาณแกรไฟต์และชัลเฟอร์ยังประกอบด้วยชาตุ ซิลิคอน 18.23-31.08 % โดยน้ำหนัก ออกซิเจน 19.19-36.52% โดยน้ำหนัก โซเดียม 4.82-6.45% โดยน้ำหนัก แมกนีเซียม 0.91-1.78% โดยน้ำหนัก และแคลเซียม 3.26-5.41% โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณการเจือ สอดคล้องกับงานวิจัยของ ของ Latha K Fumari และ S V Subramanyam [29] สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอน-ชัลเฟอร์คอมโพสิทพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของชัลเฟอร์ความหนาแน่นของอะตอมคาร์บอนจะไม่ส่งผล เมasurable ร่วงคล้ายทรงกลมคือแกรไฟต์ขนาดเฉลี่ย $0.5-0.7 \mu\text{m}$ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของชัลเฟอร์ไม่ได้ทำให้ขนาดของแกรไฟต์เดียวกันขึ้นแต่จะเกิดการเข้าไปรวมกลุ่มของอะตอมแกรไฟต์ ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มบนวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลิกอนความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V

4.3.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า

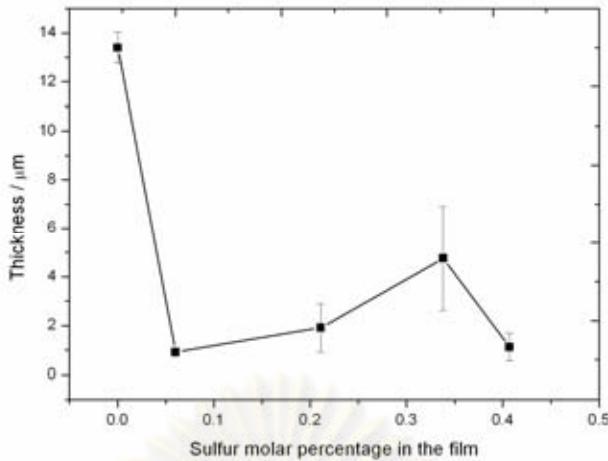
ในการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในฟิล์ม ความดัน 8×10^{-2} torr ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า $9 - 18.5 \text{ W/cm}^2$ บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลิกอนพบว่าฟิล์ม DLC มีลักษณะพื้นผิวเป็นเกร润 แต่เมื่อเจือปริมาณชัลเฟอร์ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในฟิล์ม พบร่วมกันว่ามีอุปนภัยขนาดเล็กๆ กระจายทั่วฟิล์มทั้งนี้ขึ้นกับความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า เมื่อให้ปริมาณของอะตอมที่สูงจะเห็นว่าบนพื้นผิวฟิล์มจะให้อะตอมแกรไฟต์มากขึ้นด้วยแสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ลักษณะพื้นผิวฟิล์มบนตัวรองรับเวเฟอร์ซิลิค่อนความดัน 8×10^{-2} torr
ต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (a) 9 (b) 12.75 (c) 16.65 (d) 18.5 W/cm²

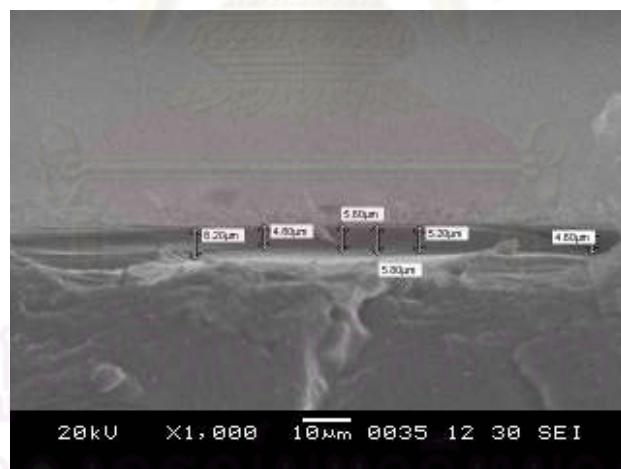
4.3.3 ความหนาของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์มโดย SEM

ในการศึกษาผลของความหนาที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในฟิล์ม ความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V และนำไปวิเคราะห์ cross section โดย SEM พบว่าฟิล์ม DLC มีความหนาประมาณ $13.8 \mu\text{m}$ และเมื่อเจือชัลเฟอร์ที่ 0.06-0.41% ในฟิล์ม มีความหนาในช่วง $0.87 - 5.7 \mu\text{m}$ ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์ม DLC มีการจัดเรียงตัวในระนาบเดียวกันอย่างแน่นหนา แต่เมื่อเจือบริมาณชัลเฟอร์พบว่าฟิล์มจะมีความหนาลดลงทั้งนี้เนื่องจากการบรรจุกันในระนาบเดียวกันของฟิล์ม DLC และชัลเฟอร์เกิดซ่องว่างขึ้นของแต่ละอะตอมจึงทำให้ความหนาที่ได้หลังจากการเจือมีค่าลดลง แสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ความหนาของฟิล์มกับอัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06-0.41% ในฟิล์ม โดย cross section จาก SEM

รูปที่ 4.15 แสดง cross section โดย SEM ที่ปริมาณชัลเฟอร์ 0.211% ในฟิล์ม ความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V ศึกษาโดยหักฟิล์มเพื่อให้เห็นความแตกต่างระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มและวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลิค่อน

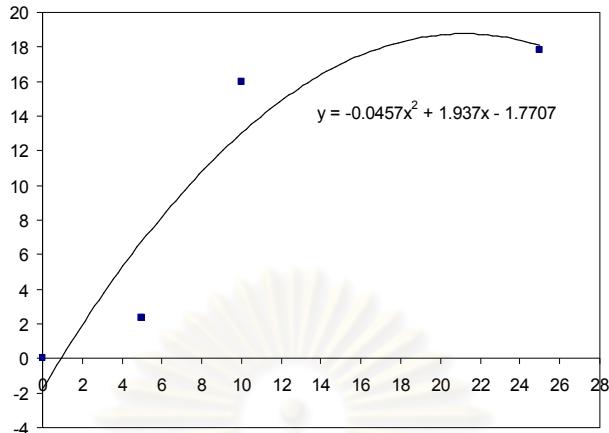


รูปที่ 4.15 Cross-sectional จาก SEM ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.34% ในฟิล์ม บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ชิลิค่อน

4.3.4 ศึกษาปริมาณชัลเฟอร์ที่อยู่ในฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม โดย EDX

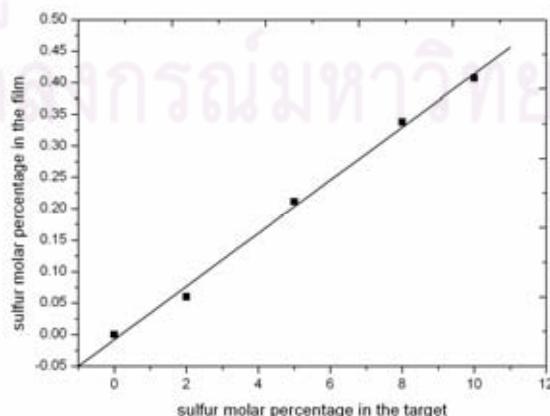
ในการศึกษาปริมาณของชัลเฟอร์ที่อยู่ในฟิล์ม DLC ซึ่งเป้าที่ใช้ในการทดลองเป็นเป้าที่ผู้วิจัยอัดขึ้นมาเองซึ่งกล่าวรายละเอียดไว้แล้วในหัวข้อ 3.2 โดยมีปริมาณอัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์

0-0.41% ในฟิล์ม ทั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาชุดการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่ปริมาณชัลเฟอร์ 0, 1, 5, 10 และ 25 % ในเป้า ซึ่งสามารถทำค่าลิเบชัน ดังรูปที่ 4.17

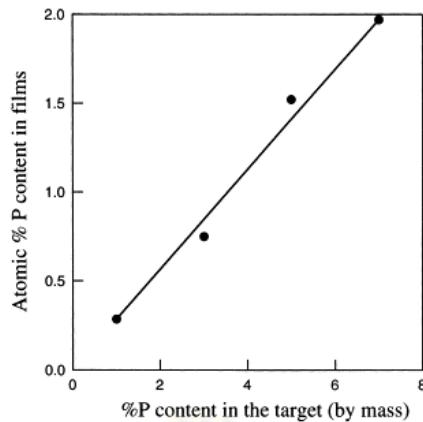


รูปที่ 4.16 กราฟค่าลิเบชันจากการศึกษาชุดการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC
ที่ปริมาณชัลเฟอร์ 0, 1, 5, 10 และ 25% ในเป้า

จากรูปที่ 4.17 จะได้สมการแสดงความสัมพันธ์ ซึ่งสามารถทราบปริมาณของชัลเฟอร์ที่อยู่ในฟิล์ม จากเป้าที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ที่มีปริมาณชัลเฟอร์ 0, 2, 5, 8 และ 10% โดยโมล แสดง ดังรูปที่ 4.17 พ布ว่าเมื่อให้ปริมาณชัลเฟอร์ที่ 2-10 % โดยโมล ในฟิล์มจะมีปริมาณชัลเฟอร์เพิ่มมากขึ้น จาก 0.060-0.41 % โดยโมล ซึ่งมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง ทั้งนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sharif Mohammad Mominuzzaman และคณะ[33] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสที่ 1, 3, 5, 7 โดยมวลใช้เทคนิค pulsed laser deposition บนวัสดุรองรับ Silicon และ Quartz ศึกษาปริมาณฟอสฟอรัสในฟิล์มโดย(X-ray photoelectron spectroscopic, XPS) พ布ว่าปริมาณฟอสฟอรัสในฟิล์มเป็นฟังก์ชัน กับปริมาณฟอสฟอรัสในเป้า โดยปริมาณฟอสฟอรัสในฟิล์มเพิ่มขึ้นจาก 0.29-2% โดยมีฟอสฟอรัสใน เป้า 1-7% ในฟิล์ม ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.18



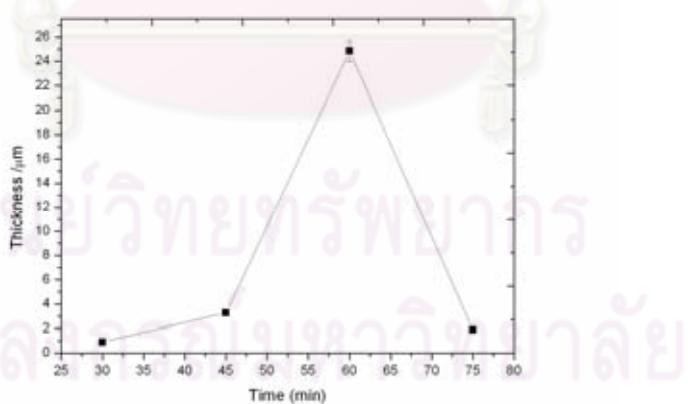
รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบปริมาณชัลเฟอร์ในฟิล์มต่อปริมาณชัลเฟอร์ในเป้าที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบปริมาณฟอฟอรัสในพิล์ม และในเป้าที่ฟอฟอรัส 1,3,5,7 โดยมวล [33]

4.3.5 ความหนาของพิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในพิล์ม ต่อ อัตราการสังเคราะห์พิล์มที่เวลา 30-75 นาที

ในระบบสปีดเตอร์วิงอัตราการเคลือบพิล์มขึ้นกับปริมาณของอะตอมที่หลุดออกมานาจาก เป้าและการเคลื่อนที่ของอะตอมนายังวัดคุณภาพพบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการสปีดเตอร์วิงจาก 30-60 นาที อัตราการเคลือบพิล์มมีค่าสูงมากขึ้นจาก 0.03-0.41 $\mu\text{m}/\text{min}$ เนื่องจากอะตอมจากการสปีดเตอร์วิง สปีดเตอร์ว้อยมากและสามารถเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับได้ดีแต่เมื่อเพิ่มเวลามากขึ้น อัตราการ สปีดต่ำลง 0.02 $\mu\text{m}/\text{min}$ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผลของการเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับไม่สะดวก แสดงดัง รูปที่ 4.19

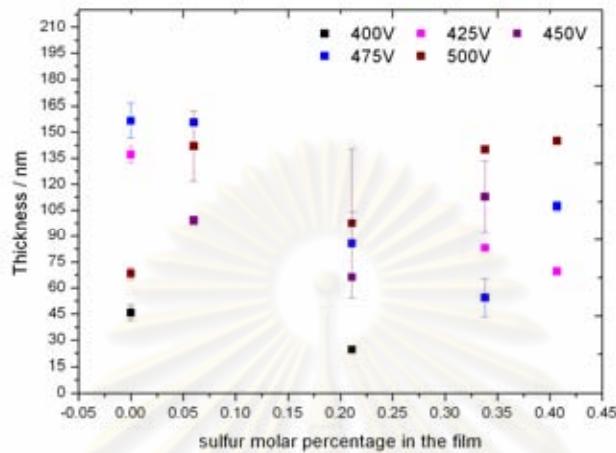


รูปที่ 4.19 ความหนาของพิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 0.06% ในพิล์ม เวลา 30-75 นาที

4.3.6 ความหนาของพิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในพิล์ม โดยสเปกโตรสโคปิกอิเล็กซ์เมทรี

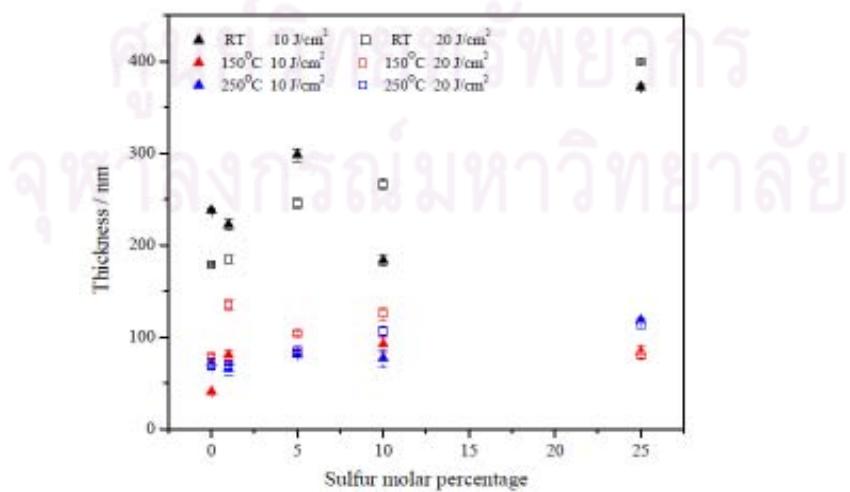
ในการศึกษาผลของความหนาที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในพิล์ม ความ ดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V และนำไฟวิเคราะห์โดยสเปกโตรสโคปิกอิเล็กซ์เมทรี พบร่วม

ฟิล์ม DLC มีความหนาประมาณ 68.28-156.58 nm และฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06-0.41 % ในฟิล์ม มีความหนาในช่วง 24.51-264.79 nm โดยทั้งนี้การหาความหนาได้ก่อขึ้นถึงรายละเอียดในหัวข้อ 2.9 โดยทั้งนี้ความหนาของฟิล์มขึ้นอยู่กับความต่างศักย์และเวลาที่ใช้ในการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.20

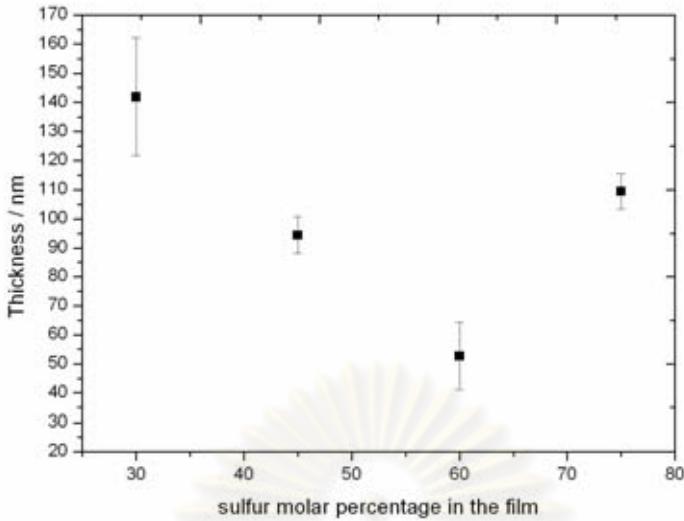


รูปที่ 4.20 ความหนาของฟิล์มกับอัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06-0.41% ในฟิล์มที่ความต่างศักย์ 400-500V เวลา 30-75 นาที

ทั้งนี้ยังพบว่าในงานวิจัยของ K.Honglertkongsakul [32] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ โดยวิธี pulsed laser ablation ArF ที่ 193 nm บนวัสดุรองรับเวฟอร์ซิลิคอนหาความหนาของฟิล์มจากทั้ง 2 วิธีพบว่าฟิล์มมีความหนาอยู่ในช่วงร้อยนาโนเมตรทั้งวิธี SEM และ โดยสเปกตรัสโคปิกอลิปโซเมทรี ทั้งนี้ขึ้นกับเงื่อนไขอุณหภูมิของวัสดุรองรับ การกระจายตัวของแกرافีต์ไม่สม่ำเสมอในเป้าที่ใช้ในการทดลอง และเกิดจากการหักของฟิล์ม ในการวิเคราะห์โดย SEM



รูปที่ 4.21 ความหนาของฟิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 0-25% ที่เลเซอร์ 10-20 J/cm² และอุณหภูมิวัสดุรองรับ 150 และ 250 °C [32]



รูปที่ 4.22 ความหนาของฟิล์มกับปริมาณชัลเฟอร์ 0-0.41 % ในฟิล์ม ที่เวลา 30-75 นาที

ทั้งนี้จากการทดลองที่ได้จาก SEM และ โดยสเปกต์โรสโคปิกอลิปโซเมทรี มีความแตกต่าง กัน เนื่องจาก วิธี SEM หาค่าความหนาได้จากการหักฟิล์ม เพื่อให้เห็นรอยแยกระหว่างชั้นฟิล์ม ซึ่งเป็น การมองด้วยตา ซึ่งในการทดลองผู้วิจัยเลือกที่จะเชือผลของ SEM เนื่องจากวิธีสเปกต์โรสโคปิกอลิปโซเมทรี หาได้จากเครื่องมือโดยการพิตกราฟโดยการเลือกชนิดของสารในการพิจารณาจึงสามารถที่มี ทั้งหมดในโปรแกรมจากเครื่อง pragug ว่าสารที่ใช้ในการพิจารณาจะไม่ตรงกับชนิดของ DLC ที่เรา สังเคราะห์ได้ กราฟที่ได้บางเงื่อนไขจึงไม่ค่อยพิเศษมากนัก

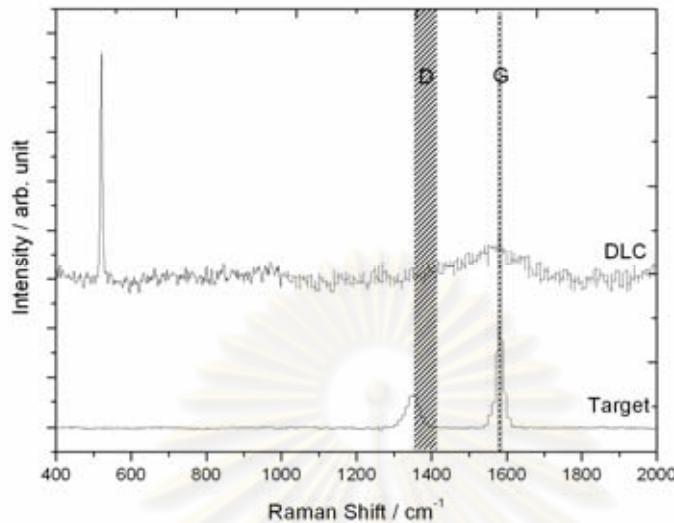
4.4 สมบัติทางโครงสร้าง

ในงานวิจัยนี้นำเอาฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นในภาวะการสังเคราะห์ต่างๆ ไปวิเคราะห์ลักษณะ โครงสร้างด้วยรากานสเปกต์โรสไกปี ด้วยเครื่อง DXR SmartRaman โดยใช้เลเซอร์จาก Ar ที่มีความ ยาวคลื่น 532 nm เป็นตัวกรวยตุ้น ณ ห้องปฏิบัติการพิสิกส์พลาสma คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย และได้แยกศึกษาตามหัวข้อดังต่อไปนี้

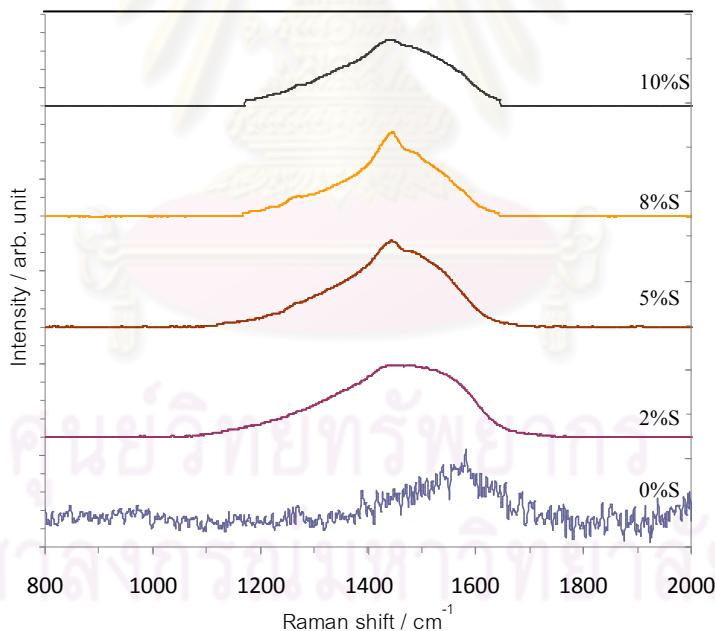
4.4.1 อัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งพีค G ต่อฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อ ชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม

ในการศึกษาที่ความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ไฟฟ้า 500 โวลต์ ที่อัตราส่วน คาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม แสดงดังรูปที่ 4.10 โดยปรากฏสเปกต์รัมความถี่ที่ปรากฏพีค D และพีค G ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1413 และ 1573 cm^{-1} ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณชัลเฟอร์ 0.06-0.41% ในฟิล์ม พบร่วมตำแหน่งพีค G เลื่อนลงจากเลขคลื่น 1573 ไปที่เลขคลื่น 1477 cm^{-1} และ

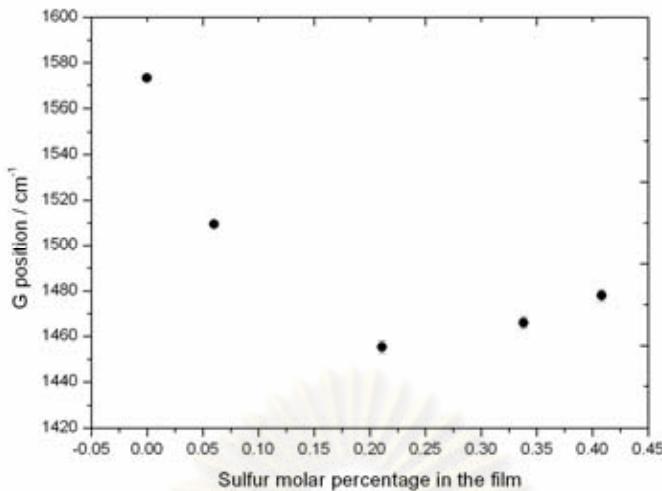
อัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้นจาก 0.43 ไป 0.52 แสดงถึงความเป็นเพชรเพิ่มมากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.23 และ 4.24



รูปที่ 4.23 スペクトัมการกระเจิงแบบรากวนของฟิล์ม DLC และ เป้าแก้วไฟต์

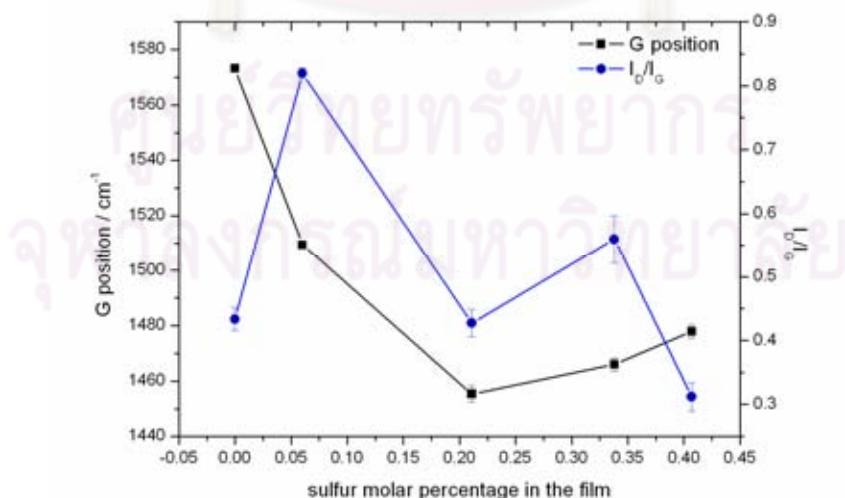


รูปที่ 4.24 スペクトัมการกระเจิงแบบรากวนของฟิล์ม DLC ที่ อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในฟิล์ม



รูปที่ 4.25 ตำแหน่งของพีค G จากสเปกตัมการกระเจิงแบบรากสามัญที่อัตราส่วน
คาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในพิล์ม

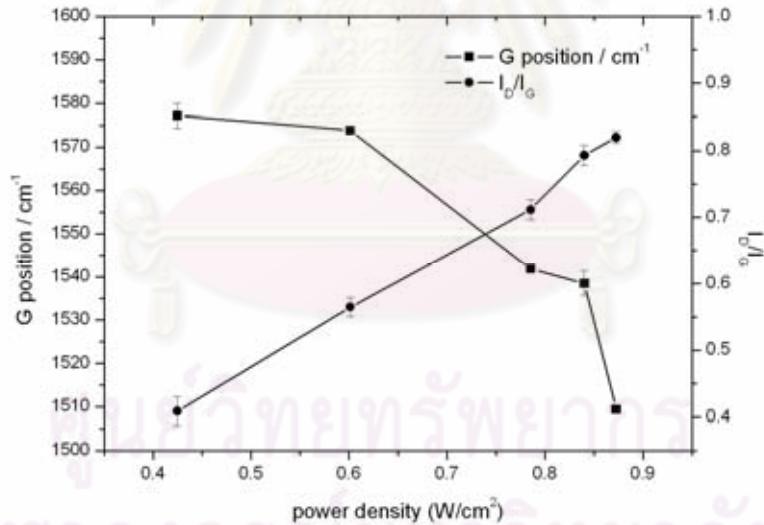
จากการศึกษารายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ พบรายงานผลของการเปลี่ยนรูปของพีค G ตามปริมาณ H₂S ที่มีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างให้มีผลึกเดียวโดยทำที่อุณหภูมิและความดันสูงใช้แก๊ส H₂S ความเข้มข้น 10-100 ppm พบร่วมกับตำแหน่งพีคเคลื่อนจาก 1332.5 ไปยัง 1339 cm⁻¹ เมื่อเจือในปริมาณเล็กน้อย 50 ppm ตำแหน่งเลขคณิตจะเคลื่อนไปเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากความยาวของอะตอมคาร์บอนในเพชรมีค่า 154 pm และความยาวของอะตอมชัลเฟอร์มีค่า 185 pm



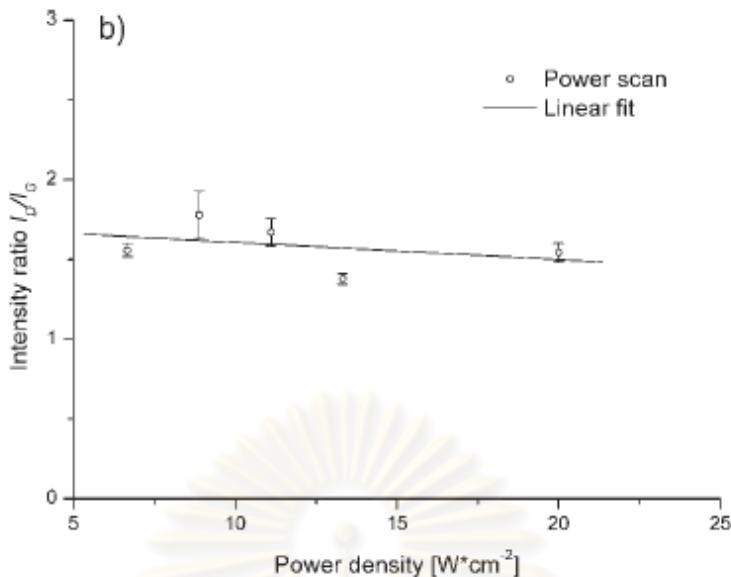
รูปที่ 4.26 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G และ ตำแหน่งของพีค G จากสเปกตัมการกระเจิงแบบรากสามัญที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-0.41% ในพิล์ม

4.4.2 อัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งพีค G ต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า

ในการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ในปริมาณ 0.06% ในฟิล์ม ความดัน 8×10^{-2} torr ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า $9 - 18.5 \text{ W/cm}^2$ บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิโคนพบว่า ฟิล์ม DLC มีอัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้น และตำแหน่งของพีค G ลดลง แสดงค่าเมื่อเพิ่มกำลังความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นค่าพีล์มมีความเป็นเพชรเพิ่มมากขึ้น สอดคล้องกับตำแหน่งของพีค G ที่มีแนวโน้มลดลงแสดงดังรูปที่ 4.27 ทั้งนี้ให้ผลการทดลองที่ตรงข้ามกับ Markus Kahn และคณะ [21] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือในเตอร์เจน โดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงบนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิโคน (100) และกระเจ粲สไลด์ ความต่างศักย์ในช่วง $600 - 700\text{V}$ โดยศึกษาผลของความหนาแน่นของกำลังในการสปัตเตอริงในช่วง $6.7 - 20 \text{ W/cm}^2$ เมื่อวิเคราะห์โดยรานานชnid LabRam โดยใช้ Nd-YAG ที่ความยาวคลื่น 532 nm . ปรากฏพีค G ที่ตำแหน่งเลขคู่คลื่น 1550 cm^{-1} (Graphite band) และปรากฏพีค D ที่ตำแหน่งเลขคู่คลื่น 1355 cm^{-1} (Disordered band) และอัตราส่วน I_D/I_G มีค่า 1.56 ± 0.04 ที่การสังเคราะห์ที่ความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า 6.7 W/cm^2 และพบว่าที่กำลังในการสปัตเตอริงต่ำจะทำให้ฟิล์มมีปริมาณของ sp^3 สูง และไม่แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน I_D/I_G อย่างชัดเจนแสดงดังรูปที่ 4.28



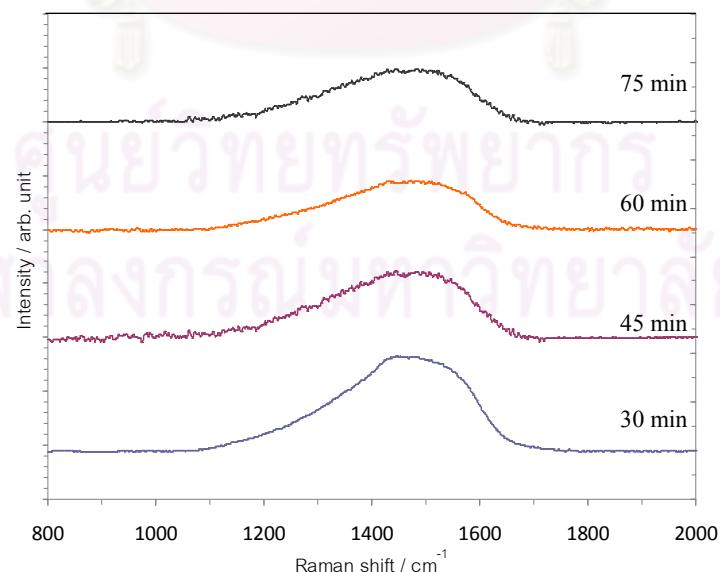
รูปที่ 4.27 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G และ ตำแหน่งของพีค G จากสเปกต์รัมการกระเจิงแบบรaman ที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า



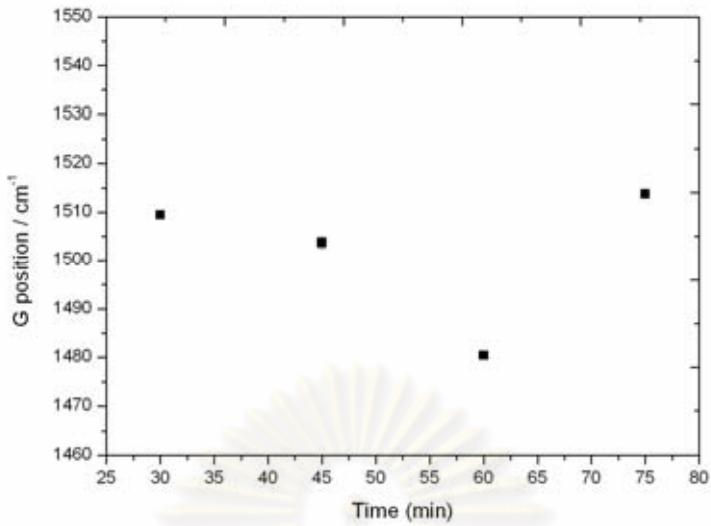
รูปที่ 4.28 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G จากスペกต์รัมการกระเจิงแบบร่วมที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า $6.7\text{--}20 \text{ Wcm}^{-2}$ [21]

4.4.3 อัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งพีค G ต่ออัตราการสังเคราะห์ฟิล์ม

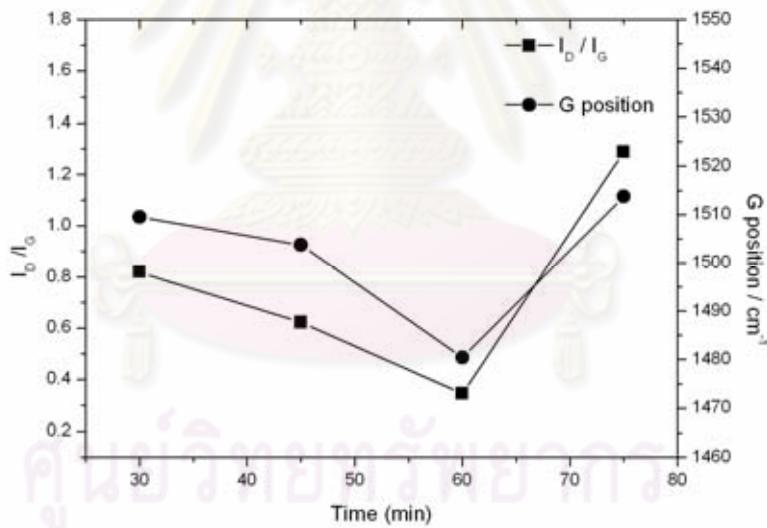
ในการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ในปริมาณ 0.06% ในฟิล์ม ความดัน 8×10^{-2} torr ความต่างศักย์ 500 V บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิค่อน โดยศึกษาผลของการสังเคราะห์ พบร่วมกับเมื่อเพิ่มเวลาจาก 30-60 นาที ฟิล์ม DLC มีอัตราส่วน I_D/I_G ลดลง และตำแหน่งของพีค G ลดลงด้วยเช่นกันแสดงค่าฟิล์มนี้ค่าสภาพไฟฟ้าที่ลดลงแต่เมื่อเพิ่มเวลาเพิ่มมากขึ้นทั้งอัตราส่วน I_D/I_G และตำแหน่งของพีค G เพิ่มขึ้น แสดงว่าฟิล์มนี้มีสภาพความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.29 สเปกต์รัมการกระเจิงแบบร่วมที่อัตราส่วนปริมาณ คาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในฟิล์ม ที่เวลา 30-75 min



รูปที่ 4.30 ตำแหน่งของพีค G จากสเปกตัมการกระเจิงแบบร้ามานที่อัตราส่วนปริมาณ
คาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0.06 % ในฟิล์ม ที่เวลา 30-75 min



รูปที่ 4.31 อัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G จากสเปกตัมการกระเจิงแบบร้ามานที่อัตราส่วน
ปริมาณcarbonต่อชัลเฟอร์ 0.06% ในฟิล์ม ที่เวลา 30-75 min

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคดีซีเมกานิคัลบนสปีดเตอริงบันธ์สูงรับเวเฟอร์ชิลicon และควอตซ์ ในบรรยากาศของอาร์กอนที่ความดัน 8×10^{-2} โทร์ โดยศึกษาผลฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ที่ 0-0.41% ในฟิล์มความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ $0.9 - 18.5 \text{ W/cm}^2$ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 30- 75 นาที โดยวิธีการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รวมถึง สเปกโตรสโคปี อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรสโคปี สเปกโตรสโคปิกอิลิปโซเมทรี และวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านฟิล์ม

5.1.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนของคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ที่ใช้เป็นเป้าที่ 0-10%

การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ปริมาณสารเจือชัลเฟอร์ในปริมาณน้อยมีผลต่อค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์มพบว่าฟิล์ม DLC มีค่าสภาพนำไฟฟ้า $2.82 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ถึง $1.84 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ และเมื่อเจือปริมาณชัลเฟอร์ที่เหมาะสมที่ 0.41% ในฟิล์ม กลับพบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น 5.95×10^{-1} ถึง $5.21 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ และสอดคล้องกับค่าแบนด์갭 (band gap) ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงของฟิล์ม DLC โดยมีค่า $1.4 - 2.2 \text{ eV}$ ทั้งนี้ยังสอดคล้องกับลักษณะทางโครงสร้างทางเคมีของรวมถึงปรากฎสเปกตัมรวมถึงความหนาของฟิล์ม DLC ที่พีค D 1413 cm^{-1} และพีค G ที่ตำแหน่งเดียวกัน 1573 cm^{-1} และเมื่อเจือชัลเฟอร์ 0.06-0.41% ในฟิล์ม ตำแหน่งพีค G เลื่อนลงจากเดิม 1573 cm^{-1} เป็น 1477 cm^{-1} โดยอัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้นจาก 0.43 ไป 0.52 แสดงว่าฟิล์มมีความเป็นเพชรเพิ่มมากขึ้น และสามารถดูลักษณะทางกายภาพจาก SEM พบว่ามีอนุภาชนะแกรไฟต์ขนาดไมโครเมตรกว่าจัด กระจายทั่วพื้นผิวฟิล์ม

5.1.2 การศึกษาผลของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าต่อลักษณะฟิล์ม DLC

จากการศึกษาเมื่อวิเคราะห์ผลของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าต่อฟิล์ม DLC ที่ 0, 0.06 และ 0.41 % ชัลเฟอร์ในฟิล์ม พบว่า ฟิล์ม DLC ที่มีการเจือชัลเฟอร์ 0.06% ในฟิล์ม พบว่าเมื่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะให้สภาพนำไฟฟ้าที่ลดลง และเมื่อวิเคราะห์ทางกายภาพจาก SEM พบว่าไม่ค่อยมีความแตกต่าง ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่ศึกษาไม่ได้มีค่าแตกต่างกันมากนัก เนื่องจากเป็นค่าสูงที่สุดที่แหล่งจ่ายกระแสในการทดลอง สามารถที่จะสังเคราะห์ฟิล์มได้เมื่อวิเคราะห์ทางโครงสร้างจากรามาณ เมื่อกำลังความหนาแน่นไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น ฟิล์มมีความเป็นเพชรเพิ่มมากขึ้น

ซึ่งสอดคล้องกับค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง และที่ปริมาณ 0.06 % ชั้ลเฟอร์ไนฟิล์มให้ค่าแกบ พลังงานที่น้อยที่สุดในช่วงการ 1.1-1.5 eV

5.1.3 การศึกษาผลของเวลาในการสังเคราะห์ต่อลักษณะฟิล์ม DLC

จากการศึกษาตัวแปรเวลาในการสังเคราะห์ที่ 30-75 นาที และพิจารณาในรูปของอัตราการสังเคราะห์ พบร่วมกับอัตราการสังเคราะห์ขึ้นกับค่าความหนาของฟิล์ม เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น 30-60 นาที ค่าความหนาของฟิล์มเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อัตราการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้นด้วยจาก 0.03-0.41 $\mu\text{m}/\text{min}$ แต่เมื่อเพิ่มเวลาจนถึง 75 นาที ค่าความหนากลับลดลงส่งผลให้อัตราการสังเคราะห์ลดลงด้วยเช่นกันคือ $0.02 \mu\text{m}/\text{min}$ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางโครงสร้างทางเคมีที่ให้ผลเร้นเดียวกัน คือ ตำแหน่งพีค G เลื่อนลงจากเลขคู่ 1509 ไปที่เลขคี่ 1480 cm^{-1} ค่าสภาพนำไฟฟ้าลดลงจาก $1.09 \times 10^{-2} - 2.3 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ และเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์จาก 60-75 นาที คือตำแหน่งพีค G เลื่อนขึ้นจากเลขคู่ 1480 ไปที่เลขคี่ 1513 cm^{-1} ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก $2.3 \times 10^{-3} - 2.3 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ทั้งนี้อาจเนื่องจากมีปริมาณของชั้ลเฟอร์เข้าร่วมในฟิล์มในปริมาณที่มากเกินจึงทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าลดลง แต่เมื่อพิจารณาลักษณะทางกายภาพโดย SEM ไม่ค่อยเห็นความแตกต่างเนื่องจากเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไม่ค่อยแตกต่างกันมากนัก

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคดีซีเมกานิตรอนสปัตเตอริงให้ได้ฟิล์มที่หนาขึ้นควรที่จะปรับเปลี่ยนหัวแมกนีตรอนให้มีความแรงของสนามแม่เหล็กมากขึ้น อาจจะเพิ่มเป้าที่ใช้ในการสังเคราะห์หลายอัน และปรับให้แห่งวัสดุรองรับหมุนได้เพื่อที่จะได้ใช้กับฐานของวัสดุรองรับที่หลากหลายมากขึ้น

**ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

รายการอ้างอิง

- [1.] Kayani, A.N. Deposition and Characterization of Diamond-Like Carbon Films With and Without Hydrogen and Nitrogen. Doctoral dissertation, Department of Physics and Astronomy the College of Arts and Science Ohio University, 2003.
- [2.] Robertson, J. Properties of diamond-like carbon. *Surf. Coat. Technol.* 50(1992): 185-203.
- [3.] Grill, A. Electrical and optical properties of diamond-like carbon. *Thin Solid Films* 355,356 (1999): 189-193.
- [4.] Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Meterial science and engineering.* R37(2002): 129-281
- [5.] Robertson, J. Defect in diamond-like carbon. *Phys. Stat. Sol. (a)*.186(2001): 177-185
- [6.] Monaghan, D.P, Laing, K.C, Logan, P.A, Teer, P. and Teer, D.G., *Materials World*1(6): 347-349
- [7.] Zellama Kacem. Tetrahedral carbons. *Solid State & materials Science.* 4(1999):34-38
- [8.] อัญชัญ หมวดหมู่. ภาวะการสังเคราะห์และลักษณะเฉพาะของรากานสเปกโගบีของ พิล์มบางคราบอนค์ล้ายเพชรตกละสมโดยเทคนิคօր-พ-է-ชี-ว-ดี. วิทยานิพนธ์ ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ สาขาวิชานิพนธ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย, 2538.
- [9.] Staryga, E. Bak, G.W. Relation between physical and electrical properties of diamond-like carbon thin films. *Diamond&Related Material.* 14(2005)23-34
- [10.] Holland, L, Inst.P, F. *Vacuum Deposition of Thin Films*, sixth printing, Chapman and Hall Ltd, 1970.
- [11.] Chapman, Brian. *Glow Discharge Process Sputtering and plasma etching*, awiley-interscience publication
- [12.] ឧនុសិទ្ធិ បុរិនទំវងគិន. ការពេរឃីមិលំបាត់ដូចនីមួយៗ និងការពេរឃីមិលំបាត់ដូចនីមួយៗ. វិទ្យានិពន្ធបរិញ្ញាសាស្ត្រ បាល់ពិភពលោក ជុំផាចក្រុងការបង្កើតរឹងរាល់, 2538.
- [13.] Lu, Z.G. and Chung, C.Y. 2008. Electrochemical characterization of diamond like carbon thin films. *Diamond and Related Materials* : (article in press)

- [14.] Onoprienko, A.A. Artamonov, V.V. and Yanchuk, I.B.. Effect of magnetron discharge power on the resistivity and microstructure of carbon films. *Surface &coatings Technology* 200(2006):4174-4178.
- [15.] Namwoong Paik. Raman and XPS studies of DLC films prepared by magnetron sputter-type negative ion source. *Films Surface & coatings Technology* 200(2005):2170-2174.
- [16.] M.Vojs et al., Properties of amorphous carbon layer for bio-tribological applications. Article in press
- [17.] Wei Chen, Dongchen Qi, Xingu Gao, Andrew Thye Shen Wee. Surface transfer doping of semiconductors. *Progree in Surface Science*. 84(2009):279-321.
- [18.] Gerger, I., Haubner, R. Gradient layers of boron-doped diamond on titanium substrates. *Diamond and Related Materials*. 16(2007):899-904.
- [19.] A. Sikora, Berkesse, A.et al., Structural and electrical characterization of boron-containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation. *Solid State Sciences*. (2008):1-4.
- [20.] Haubner, R. Comparison of sulfur, boron, nitrogen and phosphorus additions during low-pressure diamond deposition. *Diamond &Materials*. 14(2005) 355-363.
- [21.] Kahn, Markus et al., Properties of DLC and Nitrogen-Doped DLC Films Deposited by DC Magnetron Sputtering. *Plasma Process. Polym.* 4(2007): s200-s204.
- [22.] Hamilton, T. et al., X-ray absorption of nitrogen-doped amorphous carbon films for determining sp^2 / sp^3 bonding concentrations. *Radiation Physics and Chemistry*. 75(2006)1613-1616.
- [23.] Zhang, S. et al., A phenomenological approach for the I_D/I_G ratio and sp^3 fraction magnetron sputtered a-C films. *Surface &coatings Technology*_123(2000):256-260.
- [24.] Kundoo, S, Saha, P, Chattopadhyay, K.K. Electron field emission from nitrogen and sulfur-doped diamond-like carbon films deposited by simple electrochemical route. *Materials Letters* 58(2004)3920-3924.

- [25.] Aryal, Hare Ram et al., Characteristics of nitrogen doped diamond-like carbon thin films grown by microwave surface-wave plasma CVD. *Diamond and Related Materials* 15(2006)1906-1908.
- [26.] Gheeraert, E. Casanova, N. et. al. n-Type doping of diamond by sulfur and phosphorus. *Diamond and Related Materials* .11: 289-295.
- [27.] Ghodbane, S. et al., n-type phosphorus-doped polycrystalline diamond on silicon substrates. *Diamond and Related Materials* .17(2008):1324-1329.
- [28.] Nishitani-Gamo, Mikka, Yasu, M.E. et.al. Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties. *Diamond and Related Materials*. 9: 941-947.
- [29.] Xiaojun, Rongbin Li., Hesheng, Hu, Shen. and Xianchang, He.. Co-doping of sulfur and boron in CVD-diamond. *Materials Letters* 358(November 2000): 1835-1838.
- [30.] Kumari, Latha and Subramanyam, S V. Structural and electrical properties of amorphous carbon-sulfur composite films. *Materials Sciences*. 27(2004):289-294.
- [31] Omer, Ashraf M.M. et al. Iodine doping in amorphous carbon thin-films for optoeletronic devices. *Physic B* 376-377(2006):l316-319.
- [32.] Schreder, Bianca and Kiefer, wolfgang, *Handbook of raman spectroscopy from the research laboratory to the process line*, 2001.
- [33.] แม่น ออมรสิทธิ์. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, ชวนพิมพ์ ครั้งที่ 1 กรุงเทพ, 2535
- [34.] Honglertkongsakul, K. May, P.W. and Paosawatyanyong, B. 2010. Electrical and optical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation. *Diamond and Related Materials*. 19: 999-1002.
- [35.] อาจารย์วิเชียรนาย. เครื่องมือและการวัดทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2539
- [36.] Runyan, W.R., Semiconductor Measurement and Instrumentation, special circuits Department Texas Instrument Incorporated ,1975
- [37.] ดุสิต เครื่องมำ. โซลิดสเตทฟิสิกส์. กรุงเทพมหานคร. ซีเอ็ดดูเคชั่น. 2535.

- [38.] ดุสิต เครื่องงาน. สิ่งประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ พลังงานแสงอาทิตย์ และการใช้งาน เล่ม 1. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
- [39.] กฤชณา ศิริเดชมนูญ , เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: กล้องจุลทรรศน์อิเล็กtronแบบส่องการดูและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์, วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2542.
- [40.] Hiroyuki Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry principles and applications, John Wiley & Sons, Ltd
- [41.] Morshed, M.M. Cameron, D.C. et.al.. Optical properties of DLC films deposited by the saddle field fast atom neutral beam source. *Journal of Materials Processing Technology*. 169(2005):219-222.
- [42.] ณัฐพร พรมรส . การออกแบบและลักษณะเฉพาะของหัวดีซีแมกนีตرونสปัตเทอริง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

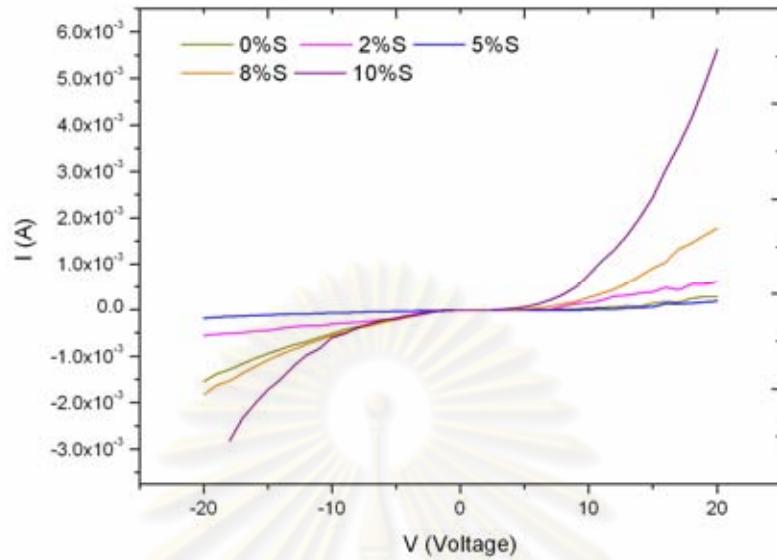
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



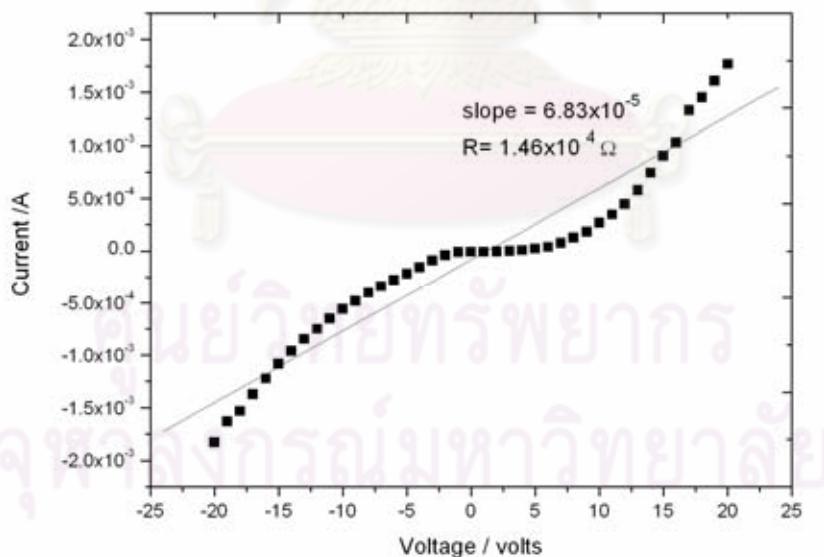
ภาคนวัก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก
สมบัติทางไฟฟ้าที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0-10%



รูปที่ ก.1 ตัวอย่างลักษณะของกระแสและความต่างศักย์ของผลของอัตราส่วนของคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ที่ใช้เป็นเป้าต่อลักษณะการนำไฟฟ้าของพิล์ม DLC



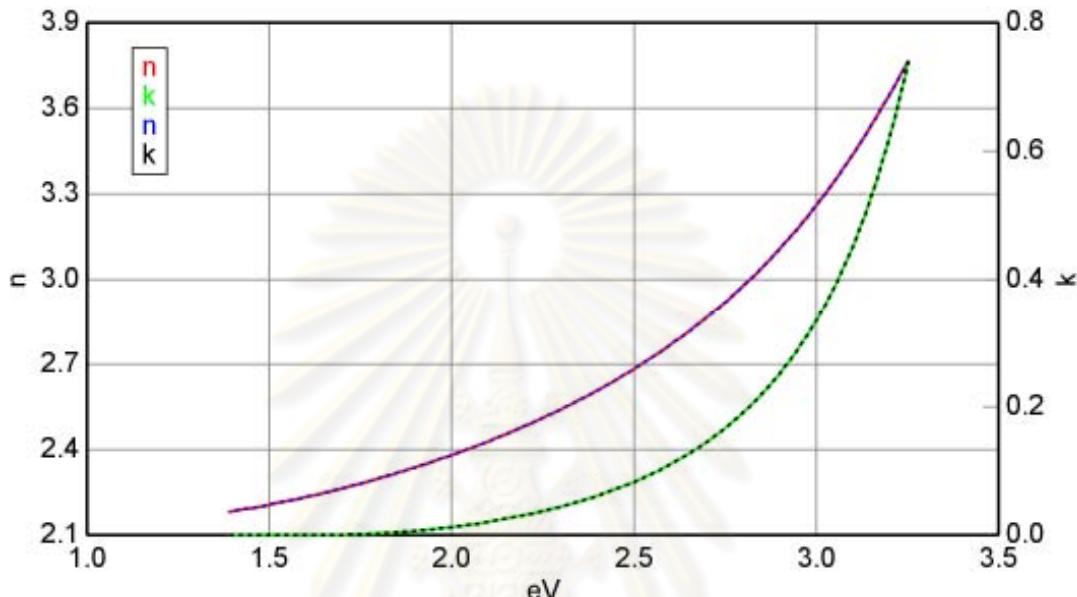
รูปที่ ก.2 ตัวอย่างพิตรภาพเส้นตรง(Fit Linear) ของลักษณะของกระแสและความต่างศักย์ของพิล์ม DLC ที่เจือชัลเฟอร์ 8%

ภาคผนวก ๖

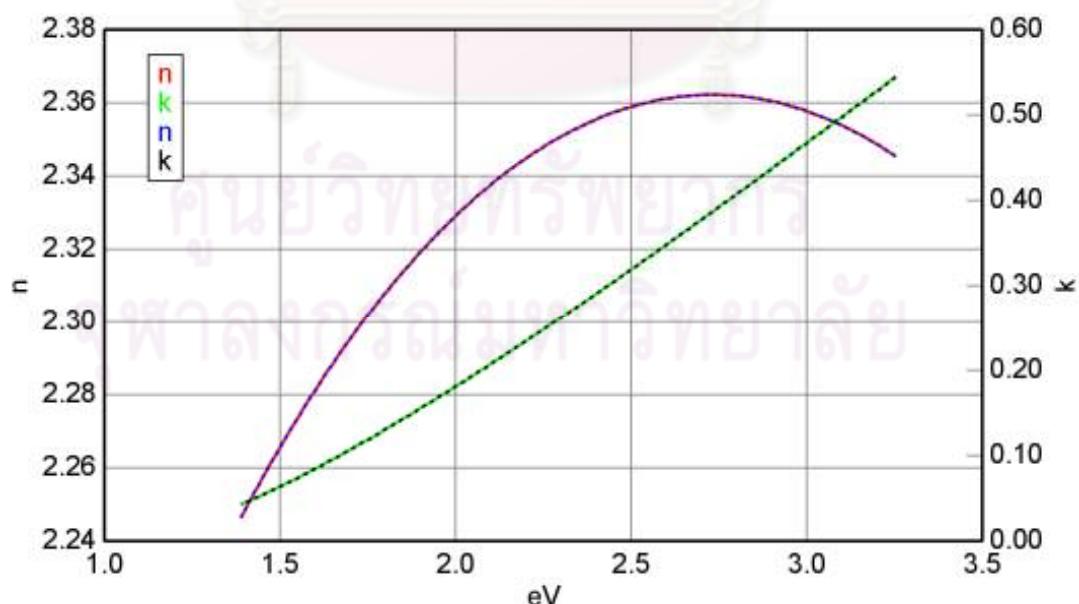
ตัวอย่างกราฟที่ได้จากการฟิตโมเดล Tauc- Lorence เงื่อนไขความต่างศักย์ 500V ที่ อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0-10%

โดย **n** กราฟเส้นปะ คือเส้นที่เป็นโมเดล และ **n** กราฟเส้นทึบคือ ค่าที่ได้จากการทดลอง

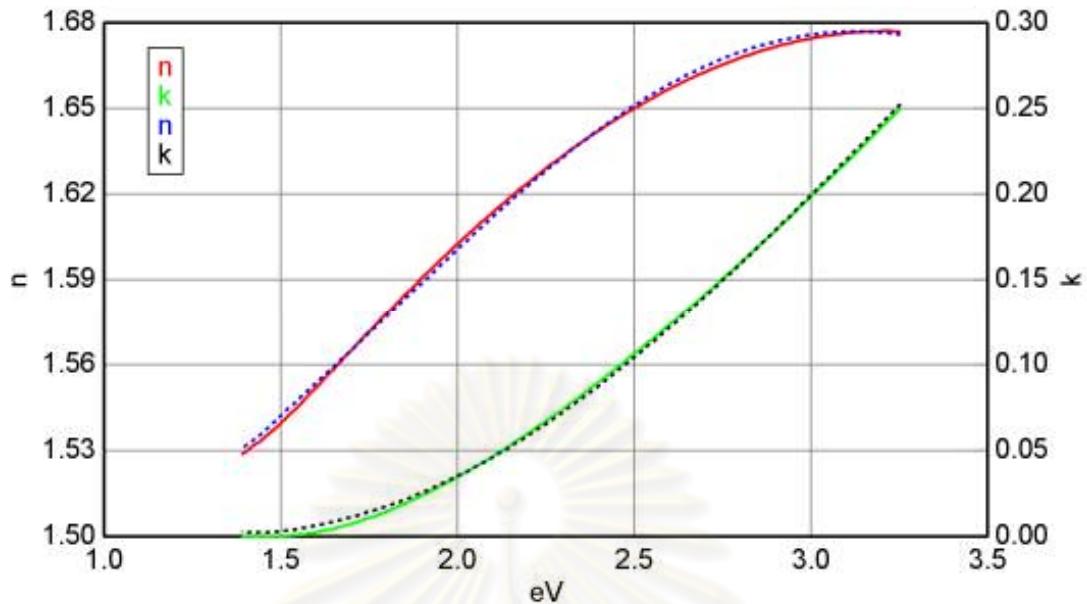
K กราฟเส้นปะ คือเส้นที่เป็นโมเดล และ **K** กราฟเส้นทึบคือ ค่าที่ได้จากการทดลอง



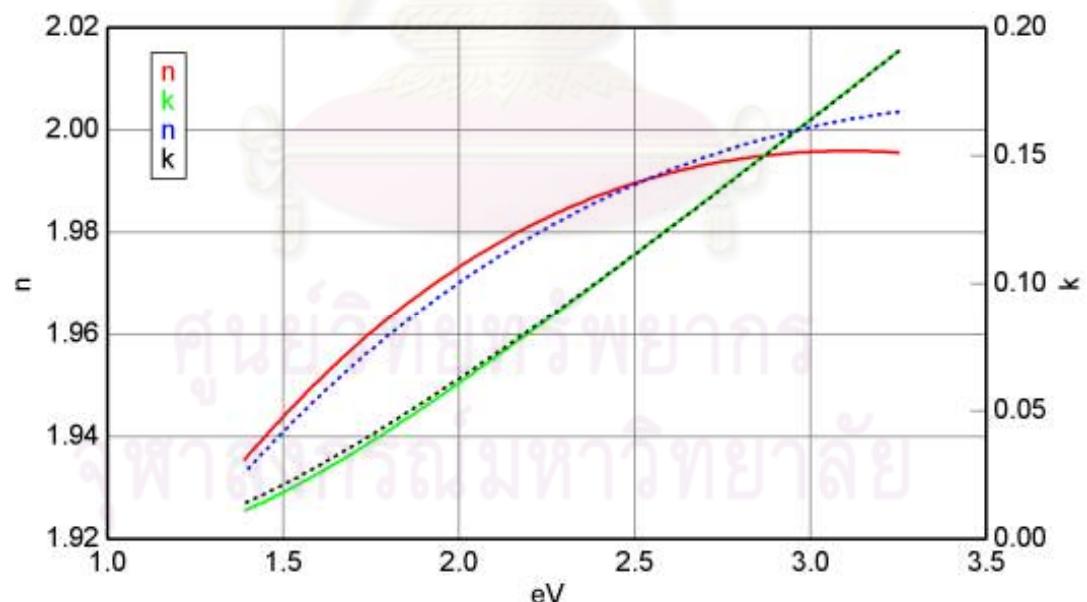
(a) DLC ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 0%



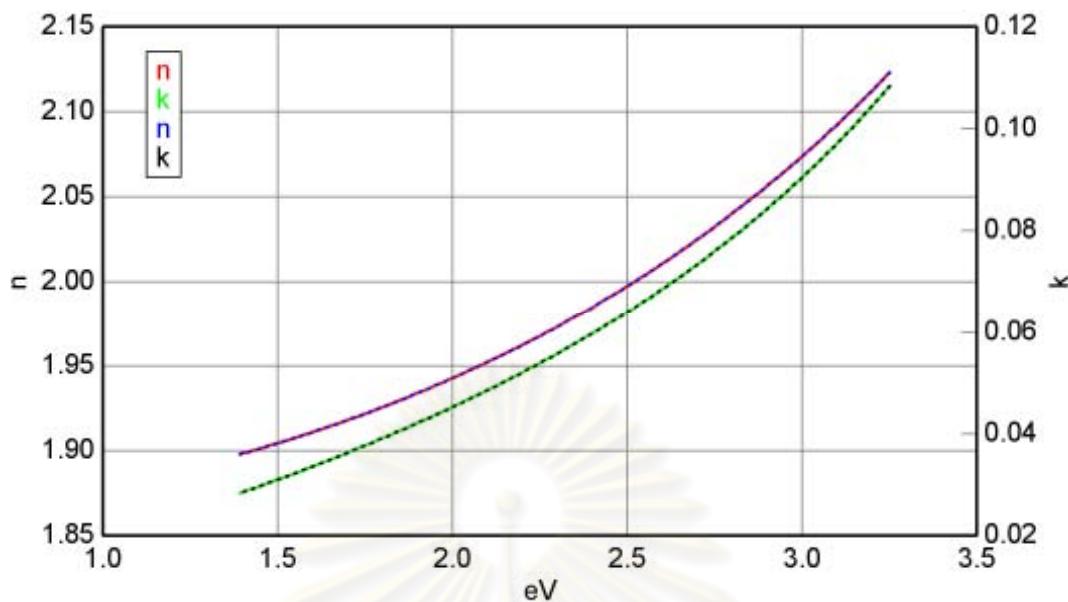
(b) DLC ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 2%



(c) DLC ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 5%



(d) DLC ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 8%



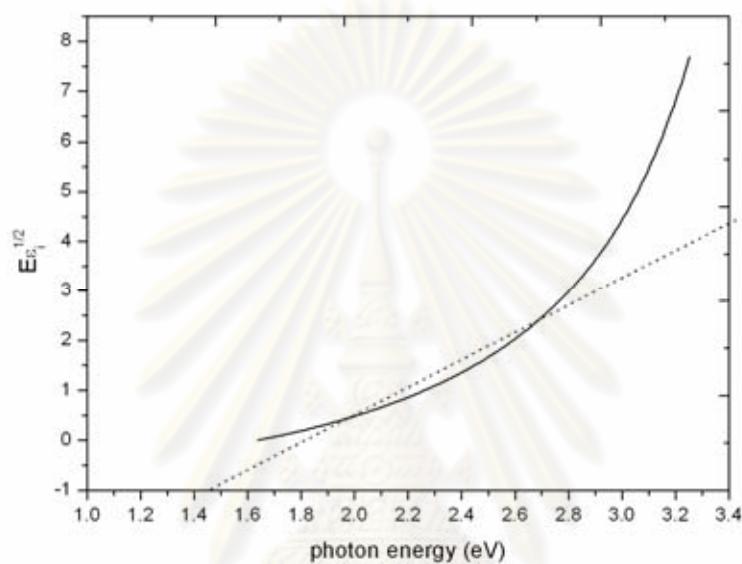
(e) DLC ที่อัตราส่วนชัลเพอร์ 10%

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

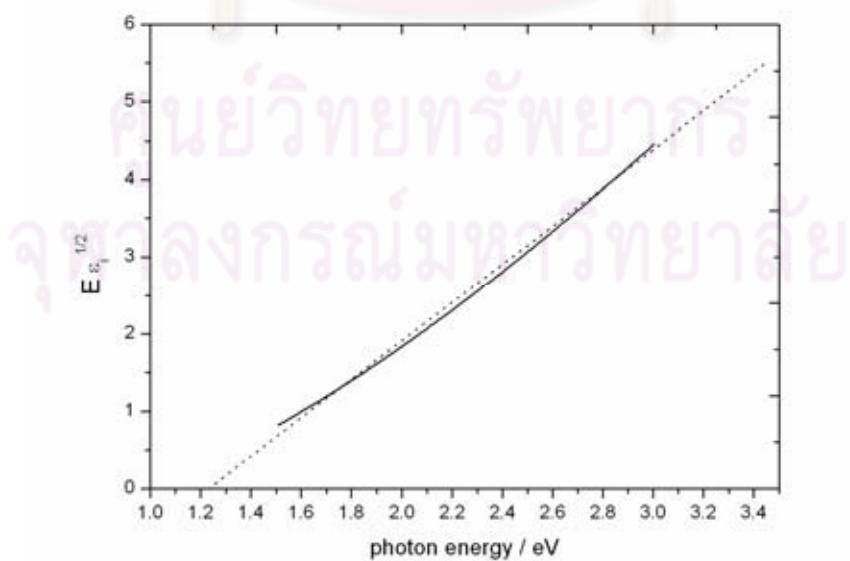
ภาคผนวก C

วิเคราะห์กราฟที่ได้จากการคำนวนหาค่าແຄบพลังงานจากสเปกตรัสโคปิกอิลลิปโซเมทรี
สามารถคำนวนได้ 2 วิธีซึ่งให้ผลค่าແຄบพลังงานที่ใกล้เคียงกัน

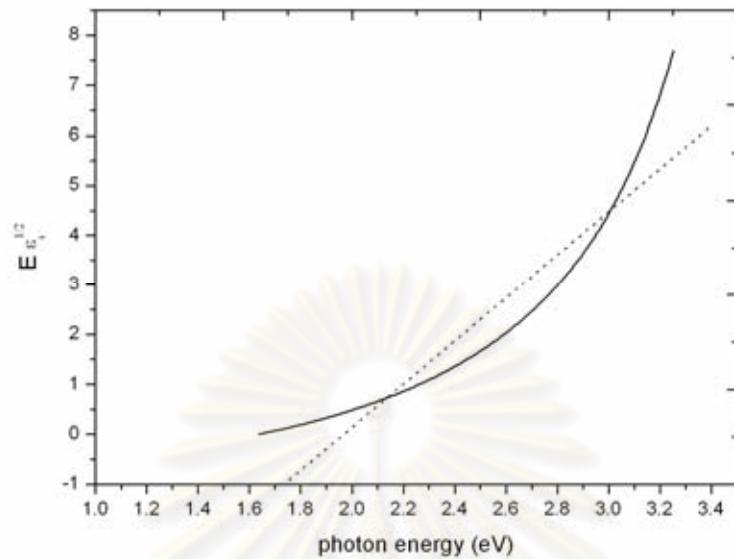
วิธีที่ 1 Fit linear



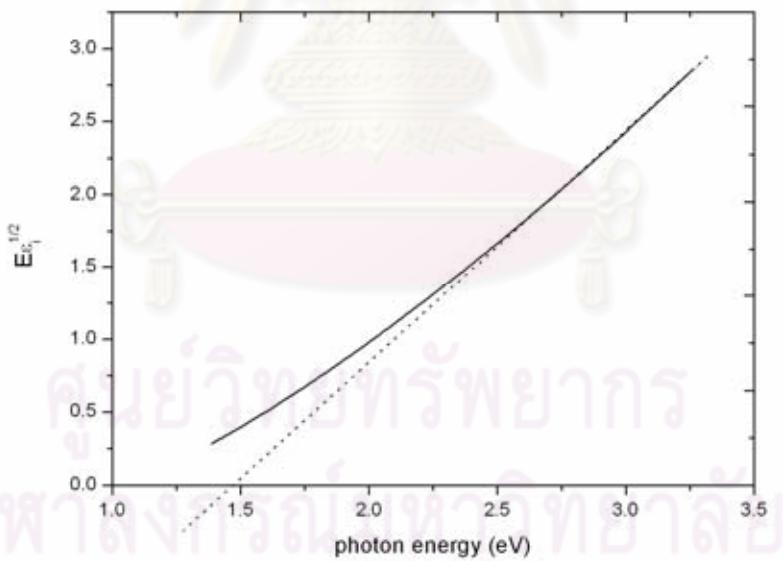
(a) DLC ที่อัตราส่วนขั้ลเพอร์ 0%



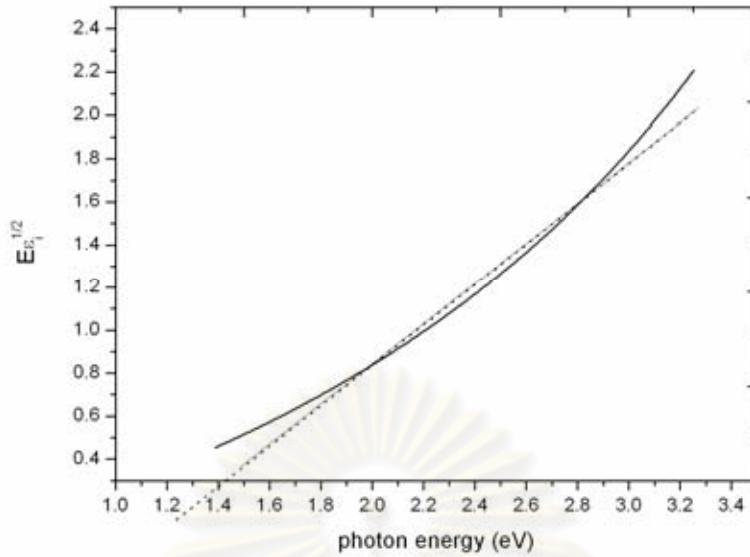
(b) DLC ที่อัตราส่วนขั้ลเพอร์ 2%



(c) DLC ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 5%



(d) DLC ที่อัตราส่วนชัลเฟอร์ 8%



(e) DLC ที่อัตราส่วนขัลเฟอร์ 10%

วิธีที่ 2 Simulation Solver

ใช้ Solver ในการประมาณค่า E_g และ B (ค่าคงที่ Tauc ที่ได้จากการคำนวณ)

$$\text{จาก สมการที่ (5)} \quad \varepsilon_i(E) = \frac{B(E - E_g)^2}{E^2}$$

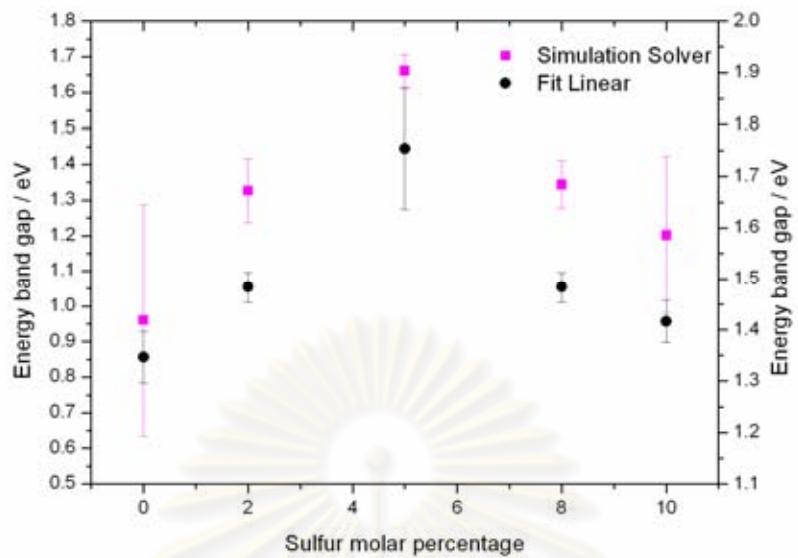
$$\text{จะได้ว่า} \quad \text{Simulation} = \frac{B(E - Eg)^2}{E^2}$$

$$\text{Raw data} = (2nk)$$

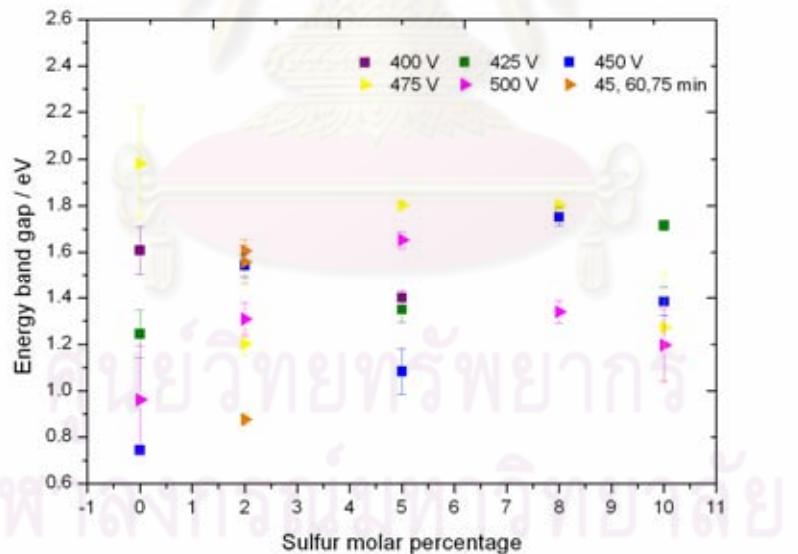
$$\text{Difference} = |(2nk) - \text{Simulation}|$$

$$R^2 = 1 - \frac{[\sum_i (2nk) - Avg \cdot \sum_i (2nk)]^2}{[(\sum_i 2nk) - \text{Simulation}]^2}$$

และนำข้อมูลจากทั้ง 2 วิธีมาพล็อตกราฟเปรียบเทียบแสดงดังรูปที่ ค.1 และ ค.2



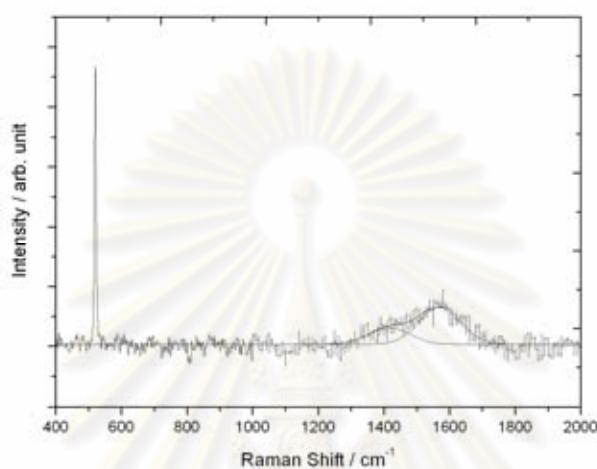
รูปที่ ค.1 แบบพลังงานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10%
โดยเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการ Simulation และ Fit linear



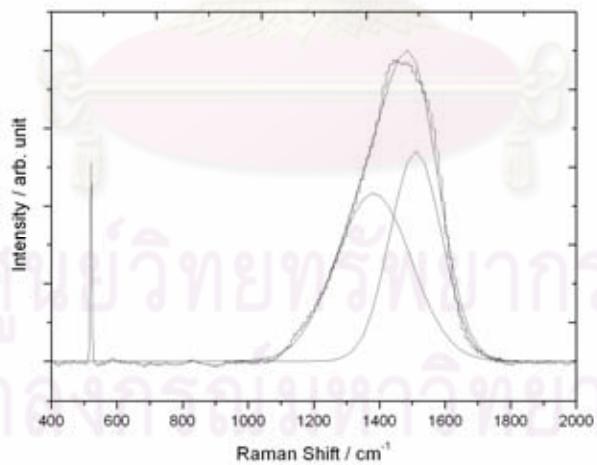
รูปที่ ค.2 แบบพลังงานของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อชัลเฟอร์ 0-10%
ความต่างศักย์ 400-500V และ ที่เวลา 30-75 min

ภาคผนวก ง

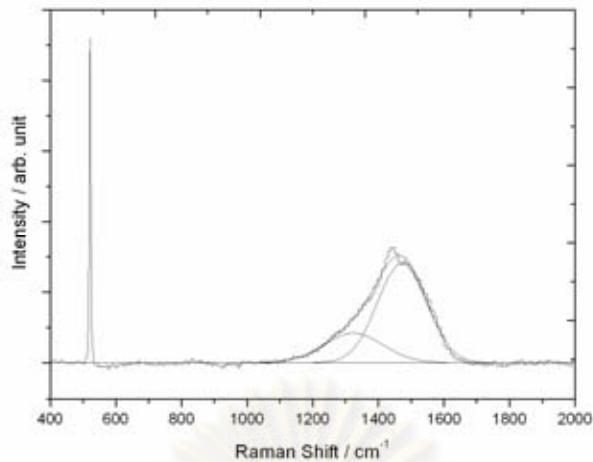
ตัวอย่างสเปกตรัมการกระเจิงแบบร่วมของฟิล์ม DLC ที่อัตราส่วนปริมาณคาร์บอนต่อชั้ลเฟอร์ 0-10% โดยใช้ Fit Gaussian (2peak) ภายใต้เงื่อนไขความดัน 8×10^{-2} torr บนตัวรองรับเวลาเพอร์ซิลิกอน ชนิดพี



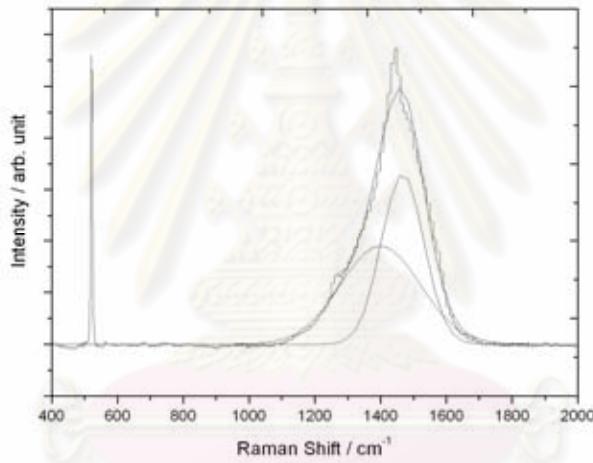
รูปที่ ง.1 ฟิล์ม DLC



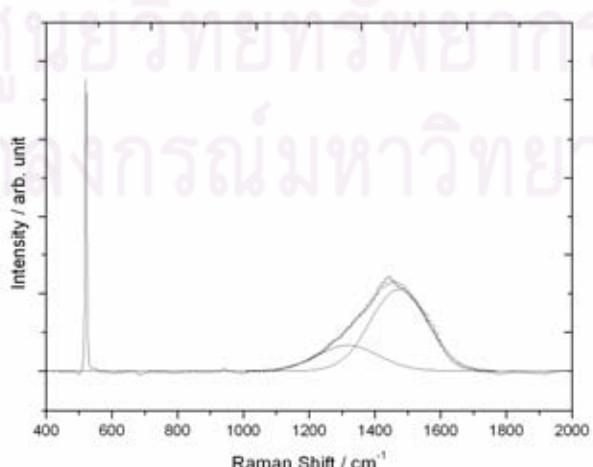
รูปที่ ง.2 ฟิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ 2%



รูปที่ ง.3 พิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ 5%



รูปที่ ง.4 พิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ 8%



รูปที่ ง.5 พิล์ม DLC เจือชัลเฟอร์ 10%

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอรัญญา แซ่เข็ง เกิดเมื่อวันที่ 23 กุมภาพันธ์ 2528 สำเร็จการศึกษาระดับ มัธยมศึกษาตอนปลายในปีการศึกษา 2547 จากโรงเรียนสภาราชินี จังหวัดตรัง จากนั้นเข้าศึกษา ในคณะวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาเคมีคุณภาพรวม มหาวิทยาลัยราชมงคลกรุงเทพ และสำเร็จ ปริญญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต ในปีการศึกษา 2550 และได้ทำการศึกษาต่อในระดับบัณฑิต ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำเร็จ การศึกษาในปีการศึกษา 2553

การประชุมวิชาการที่เข้าร่วมเสนอผลงานวิจัย

1. นำเสนอผลงานเรื่อง Synthesis of diamond like carbon films using dc magnetron sputtering method ใน การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 35 วันที่ 15-17 ตุลาคม 2552 ณ โรงแรมเดอะ ไฮด์ รีสอร์ท (หาดบางแสน) จังหวัด ชลบุรี
2. นำเสนอผลงานเรื่อง Effect of Sulfur doped Diamond-like Carbon Films on the electrical Properties by DC Magnetron Sputtering ใน การประชุมวิชาการ 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPIasma 2010) วันที่ 5-10 มีนาคม 2553 ณ มหาวิทยาลัยเมจิ เมืองนาโกย่า ประเทศญี่ปุ่น
3. นำเสนอผลงานเรื่อง Deposition and characterization of diamond like carbon film using DC magnetron sputtering method ใน การประชุมวิชาการ SPC 2010 วันที่ 25-27 มีนาคม 2553 ณ โรงแรมวิเวอร์เคียว วิลเลจ จังหวัดกาญจนบุรี
4. นำเสนอผลงานเรื่อง Sulfur doped diamond-like carbon nanofilms deposited by sputtering method ใน การประชุมวิชาการ และนิทรรศการงานนาชาติ NanoThailand 2010 วันที่ 18-20 พฤศจิกายน 2553 ณ อาคารศูนย์ประชุมอุทัยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย จังหวัดปทุมธานี