

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

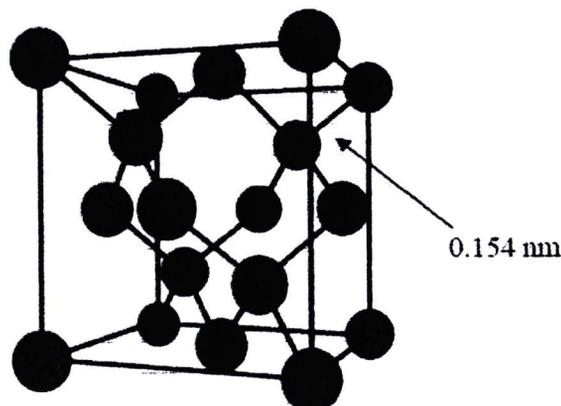
ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีเบื้องต้นที่เกี่ยวข้องกับฟิล์ม DLC ได้แก่รูปแบบการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนและเทคนิคต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเฉพาะเทคนิคที่ซีแมกนีตรอน สปีดเตอริง การใส่สารเจือในฟิล์ม DLC ในระบบสปีดเตอริง วิธีการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด รามานสเปกโทรสโกปี อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี สเปกโตรสโคปีอัลตราไวโอเลตและอินฟราเรด และวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านฟิล์ม

2.1 รูปแบบของคาร์บอนในโครงสร้างผลึก

ธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในฟิล์ม DLC ในการจัดเรียงตัวของอะตอมของคาร์บอนจะมีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มคาร์บอนเป็นธาตุหมู่ 4 มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic configuration) เป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ เมื่อคาร์บอนเกิดสารประกอบจะจัดตัวใหม่โดยจะสร้างพันธะโคเวเลนต์ใช้อิเล็กตรอนร่วมกับธาตุอื่น เพื่อให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนครบ 8 จึงทำให้เกิดไฮบริดไดเซชันซึ่งเป็นไปได้ทั้ง sp^1 sp^2 และ sp^3 ไฮบริดไดเซชันซึ่งขึ้นกับว่าจะตอมของคาร์บอนจะใช้อิเล็กตรอนเดี่ยวในการเกิดพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมอื่น โดยัญรูปของคาร์บอน (Allotropism) เป็นปรากฏการณ์ที่ธาตุเกิดได้มากกว่าหนึ่งรูปแบบเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของอะตอมหรือโมเลกุลในของแข็งแตกต่างกันเช่นเพชรและแกรไฟต์ [8]

2.1.1 เพชร

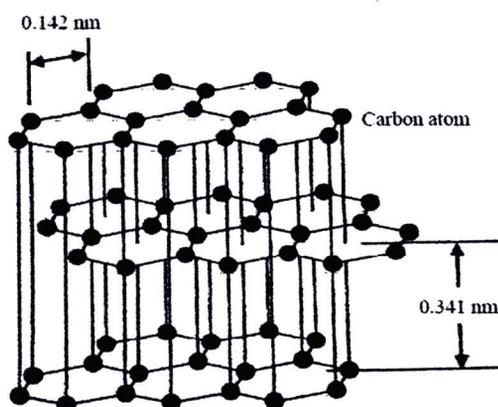
โครงสร้างของเพชรเป็นโครงสร้างที่ค่อนข้างเปิด (สัดส่วนการบรรจุ = 0.34 และแบบบรรจุแน่นจะมีสัดส่วนการบรรจุ = 0.74) คาร์บอนแต่ละอะตอมจะสร้างพันธะโคเวเลนต์กับคาร์บอนอะตอมอื่น 4 อะตอม ซึ่งอยู่ที่มุมของรูปทรงสี่หน้าและแต่ละอะตอมของคาร์บอนที่มุมของทรงสี่หน้านั้นก็จะสร้างพันธะกับคาร์บอนอีก 3 อะตอมต่อไป โครงสร้างของเพชรจึงมีลักษณะเป็นตาข่ายในสามมิติซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนมากมายมาต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงจำนวนมากมายและมีทิศทาง ต่อกันได้เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่มาก เพชรจึงมีความแข็งแรงมาก [8]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเพชร [8]

2.1.2 แกรไฟต์

อะตอมของคาร์บอนจะจัดตัวเป็นวงรูปหกเหลี่ยมเรียงต่อกันในระนาบเดียวกัน โดยคาร์บอนแต่ละอะตอมจะล้อมรอบด้วยคาร์บอน 3 อะตอม ซึ่งทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน อะตอมของคาร์บอนเหล่านี้จะสร้างพันธะซิกมาซึ่งกันและกัน จากการซ้อนเหลื่อมของ sp^2 ไฮบริดออร์บิทัลแล้วแต่ละอะตอมของคาร์บอนซึ่งยังคงมี p -ออร์บิทัลที่ไม่เกิดไฮบริดไดเซชัน และอยู่ในทิศทางที่จะทำให้เกิดการซ้อนเหลื่อมของ $p\pi - p\pi$ ได้ จึงทำให้มีหมอกของ π อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ตลอดแผ่นของแกรไฟต์ทั้งข้างบนและข้างล่างระนาบอะตอมของคาร์บอน การที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อย่างอิสระในหมอกของ π อิเล็กตรอนนี้เอง จึงทำให้แกรไฟต์สามารถนำไฟฟ้าได้ ถ้าพิจารณาโครงสร้างจะเห็นว่าระนาบของอะตอมคาร์บอนแต่ละระนาบจะซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยในแต่ละชั้นอะตอมของคาร์บอนจะอยู่ใกล้กัน (141pm) มากกว่าระยะห่างระหว่างแต่ละระนาบ (335pm) ทั้งนี้เพราะแต่ละระนาบของคาร์บอนไม่ได้ยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์แต่ยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งมีค่าน้อย [8]



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของแกรไฟต์ทั้งหมด [8]

2.1.3 สมบัติของแกรไฟต์และเพชร

เนื่องจากแกรไฟต์จะมีการจัดเรียงตัวของคาร์บอนเป็นแบบเฮกซะโกนอล มีไฮบริดออร์บิทัลเป็นแบบ sp^2 ส่วนเพชรจะมีการจัดเรียงตัวของคาร์บอนเป็นแบบทรงสี่หน้า และมีไฮบริดออร์บิทัลเป็นแบบ sp^3 จากโครงสร้างและไฮบริดไดเซชันที่แตกต่างกันของแกรไฟต์และเพชร ส่งผลให้สมบัติของเพชรและแกรไฟต์แตกต่างกันด้วย ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติของแกรไฟต์และเพชร ดังนี้

ตารางที่ 2.1 สมบัติด้านต่างๆของแกรไฟต์และเพชร [9]

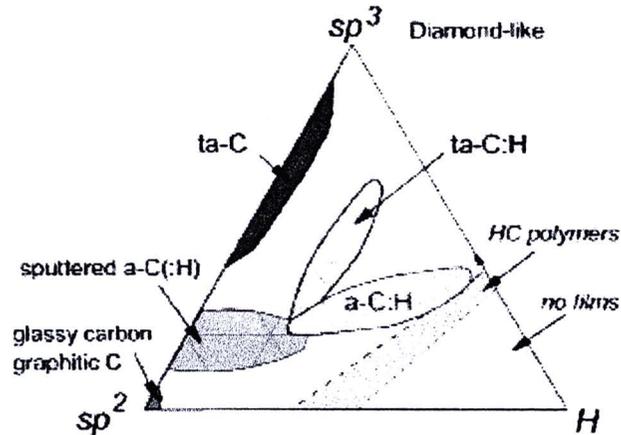
สมบัติ	แกรไฟต์		เพชร
	In plane	Transverse	
ความหนาแน่น ($g.cm^3$)	2.267		3.515
สภาพคล่องของอิเล็กตรอน ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	20×10^3	100	2200
สภาพคล่องของโฮล ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	15×10^3	90	1600
แถบพลังงาน(eV)	0.04		5.45
สภาพความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega.cm$)	10^{-4}	1	$>10^{14}$
ความแข็ง(GPa)	soft		79-102
ไฮบริดไดเซชัน	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 พิล์ม DLC

2.2.1 โครงสร้างของฟิล์ม DLC

ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-Like Carbon; DLC) หรือ ฟิล์ม DLC เป็นฟิล์มที่มีโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) โดยสมบัติของฟิล์มขึ้นกับอัตราส่วนของ sp^3 ต่อ sp^2 และปริมาณของไฮโดรเจนในฟิล์มกล่าวคือในส่วนบริเวณที่มี sp^2 มากฟิล์มที่ได้จะมีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบและมีสมบัติใกล้เคียงกับแกรไฟต์ และในบริเวณที่มีไฮโดรเจนอยู่ปริมาณน้อยหรือแทบจะไม่มี

อยู่เลยจะมีสัดส่วนของ sp^3 มากบริเวณนี้จะมีสมบัติใกล้เคียงกับเพชร แต่บริเวณที่มีปริมาณไฮโดรเจนอยู่มากจะไม่เกิดฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.3



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

2.2.2 เทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC [2]

เทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC มีหลากหลายเทคนิค ซึ่งสามารถจำแนกหลักการพื้นฐานของเทคนิคต่างๆเหล่านี้เป็น 2 กลุ่มคือ

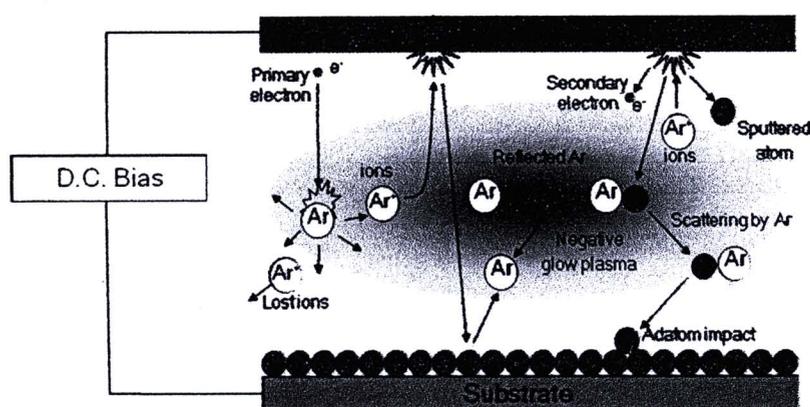
กลุ่มที่ 1 ได้แก่ กลุ่มการตกสะสมไอเชิงเคมี (Chemical Vapor Deposition; CVD) การสังเคราะห์ฟิล์ม CVD เป็นการกระตุ้นสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะแก๊สให้เกิดการตกสะสมเป็นสารในสถานะของแข็ง โดยสามารถจำแนกการสังเคราะห์ฟิล์มแบบ CVD ตามวิธีการที่ใช้กระตุ้นแก๊ส เช่นแบบไส้ความร้อน (Hot Filament; HF) หรือเสริมด้วยพลาสมา (Plasma Enhanced; PECVD) จากแหล่งกำเนิดชนิดต่างๆทั้งกระแสตรง (DC) คลื่นวิทยุ (RF) หรือคลื่นไมโครเวฟ

กลุ่มที่ 2 ได้แก่ กลุ่มการตกสะสมเชิงกายภาพ (Physical Vapor Deposition; PVD) อย่างเช่นการยิงลำไอออน (Ion beams) และการสปัตเตอร์ด้วยกำลังไฟฟ้ากระแสตรง (DC) หรือกระแสสลับที่ความถี่คลื่นวิทยุ (RF Sputtering)

2.3 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC ด้วยเทคนิคสปัตเตอร์ริง [10,11]

การสปัตเตอร์ริงค้นพบเป็นครั้งแรกโดยนาย Grove ในปี ค.ศ.1852 การสปัตเตอร์ริง (Sputtering) คือการที่อะตอมที่ผิวเป้าถูกทำให้หลุดออกมาพร้อมกับมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ออกมาด้วยเนื่องจากการระดมยิงของอนุภาคพลังงานสูงที่ถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าชนเป้าภายใต้ระบบสุญญากาศ โดยเป้าที่ใช้เป็นได้ทั้งโลหะและอโลหะ และอนุภาค

พลังงานสูงที่ใช้ในกระบวนการโดยทั่วไปจะใช้ไอออนของแก๊สเป็นอนุภาคพลังงานสูง เพราะสามารถเร่งให้มีความเร็วสูงขึ้นได้ง่าย การเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่มีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนแปลงหรือปรับปรุงสมบัติของวัสดุที่เคลือบให้ดีขึ้นเช่น ความแข็งแรง การป้องกันการสึกกร่อน เพื่อให้มีความเสียดทานต่ำ ลดการกัดกร่อน ความสวยงาม สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า โดยการเคลือบฟิล์มบางเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบบนผิวของวัสดุที่ต้องการเริ่มจากการสร้างสารเคลือบในรูปของอะตอม โมเลกุลหรืออนุภาค จากนั้นเป็นการเคลื่อนย้ายสารเคลือบมายังวัสดุรองรับ เมื่อสารเคลือบตกกระทบบนผิววัสดุรองรับก็เกิดการควบแน่นและพอกพูนเป็นชั้นของฟิล์มบางบนวัสดุรองรับในที่สุด



รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของระบบ ดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง

2.3.1 ผลของตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง[12]

ตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการทดลองเช่น เวลา ความต่างศักย์ กระแสและความดันที่ใช้ในการสปัตเตอริงต่างก็มีอิทธิพลต่ออัตราการเคลือบฟิล์ม และเป็นปริมาณที่ขึ้นต่อกันในทางปฏิบัติจึงเลือกที่จะละเลยตัวแปรที่มีผลน้อยที่สุด ควบคุมตัวแปรอีกตัวให้คงที่แล้วจึงศึกษาตัวแปรที่สนใจ จากความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเคลือบฟิล์มบาง (R) กระแส (I) และความต่างศักย์ (V) ความดันแก๊ส (P) และระยะห่างระหว่างเป้าถึงวัสดุรองรับ(L) สามารถเขียนโดยประมาณได้ว่า

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

2.3.1.1 เวลา

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสปัตเตอริงเพื่อวิเคราะห์ผลของการเพิ่มความหนาของฟิล์มต่อหนึ่งหน่วยเวลาหรืออัตราเคลือบฟิล์มน่าจะเป็นสิ่งแรกที่เป็นจุดสนใจเมื่อพิจารณาจากกลไกและสภาพแวดล้อม กล่าวได้ว่าอัตราการเคลือบฟิล์มขึ้นกับปริมาณของอะตอมของ

เป้าที่ถูกสับตัดเตอริงและการขนส่งอะตอมไปยังวัสดุรองรับ โดยอัตราการเคลือบฟิล์มจะสูงถ้าอะตอมของเป้าถูกสับตัดเตอริงออกมามากและสามารถเคลื่อนที่ไปยังวัสดุรองรับได้สะดวก

2.3.1.2 เปอร์เซ็นต์สารเจือ

การเจืออะตอมของสารอื่นเข้าไปในสารกึ่งตัวนำจะทำให้สารกึ่งตัวนำนั้นไม่บริสุทธิ์ ซึ่งมีผลต่อสภาพนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณของสารที่เจือลงไปในสารกึ่งตัวนำและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ด้วย

2.3.1.3 กำลังไฟฟ้าต่อพื้นที่ของผิวเป้า

กระแสของการดิสชาร์จเป็นตัวชี้ปริมาณของไอออนที่ชนเป้าซึ่งจะส่งผลกระทบต่อปริมาณของอะตอมที่ถูกสับตัดเตอริง และต่อเนื่องถึงปริมาณที่อะตอมสามารถไปถึงวัสดุที่รองรับ ดังนั้นอัตราการเคลือบฟิล์มจึงขึ้นกับกระแสการดิสชาร์จ และความต่างศักย์ ก็เป็นตัวแปรที่กำหนดพลังงานของไอออนบวกขณะชนเป้า ดังนั้นกำลังไฟฟ้าจึงมีผลต่ออัตราการเคลือบฟิล์ม เมื่อเพิ่มความต่างศักย์จะมีผลให้อัตราการเคลือบฟิล์มสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มความต่างศักย์ก็อาจเป็นสาเหตุที่ไปลดอัตราการเคลือบฟิล์มเช่นกันโดยเฉพาะในระบบที่มีความดันในระบบต่ำ เนื่องจากไอออนบวกพลังงานสูงสามารถทำให้อะตอมจากการสับตัดเตอริงที่ไปกระทบเป้าหมายมีพลังงานจลน์สูงพอที่จะสับตัดเตอริงฟิล์มได้ไปชนกับโมเลกุลของแก๊สในระหว่างการเคลื่อนที่ออกจากเป้าไปยังวัสดุรองรับโดยที่ความถี่ของการชนสูงขึ้นเมื่อความดันแก๊สสูงขึ้น ผลของการชนทำให้อะตอมเหล่านี้เกิดการกระเจิงและเปลี่ยนทิศทาง

2.3.1.4 ระยะห่าง

ในการศึกษาผลของระยะห่างมีผลต่ออัตราการสับตัดเตอริง โดยปกติการเพิ่มระยะห่างจากเป้าถึงวัสดุรองรับจะส่งผลกระทบต่อารขนของอะตอมที่ถูกสับตัดเตอริงกับอะตอมแก๊สเกิดการกระเจิงส่งผลให้อัตราการเคลือบฟิล์มลดลง

2.3.1.5 ความดัน

ผลของความดันพบว่าอะตอมของเป้าที่ถูกสับตัดเตอริงสามารถเคลื่อนที่ถึงวัสดุรองรับได้ง่ายที่ความดันต่ำและจะเกิดการแพร่ที่ความดันสูง ดังนั้นในการเพิ่มความดันจะเป็นการลดโอกาสที่อะตอมจะเคลื่อนที่ถึงตัวรองรับและทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มลดลง

2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสับตัดเตอริง

ปัจจุบันการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยใช้เทคนิคสับตัดเตอริงมีเงื่อนไขและตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาแตกต่างกัน เช่น ความดัน ระยะเวลาในการสังเคราะห์ วัสดุรองรับ ฯลฯ สามารถหาอ่านได้จากวารสารทั้งในและนอกประเทศ ขอยกตัวอย่างพอสังเขปดังนี้

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

ศึกษาอุณหภูมิวัสดุรองรับ Si/SiO₂/Ti/Pt ในช่วง 200-600 °C และไบแอสที่ความต่างศักย์ -100V พบว่าเมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ก่อนข้างเรียบมีโครงสร้างแบบอสัณฐาน มีความหนา 200 nm. เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรามานรุ่น Spex RamaLog 1430 พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิห้องปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1550 cm⁻¹ และที่อุณหภูมิ 200 °C ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง เลขคลื่น 1600 cm⁻¹ (Graphite band) แสดงพันธะ sp² และปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1300 cm⁻¹ (Disordered band) แสดงพันธะ sp³ เมื่ออุณหภูมิตัวรองรับเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 200 °C อัตราส่วน I_D/I_G ลดลงและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 600 °C อัตราส่วน I_D/I_G จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มมากขึ้นทำให้พลังงานการเคลื่อนที่ของอนุภาคเพิ่มขึ้นส่งผลต่อ ปริมาณของ sp² เพิ่มขึ้น

A.A.Onoprienko และคณะ[14] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยวิธีดีซีแมกนีตรอน สปีดเตอริงใช้เป้าแกรไฟต์ในบรรยากาศของอาร์กอน ที่ความดันคงที่ที่ 1 Pa ในงานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพล ของกำลังในการสปีดเตอริง และวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์ม DLC โดยรามาน พบว่ากำลัง การสปีดเตอริงในช่วง 50-400 W ทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและโครงสร้างฟิล์ม DLC จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ เมื่อกำลังการสปีดเตอริงที่ 400 W จะทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับมี ค่าสูงสุดถึง 300 °C และกำลังการสปีดเตอริงในช่วง 400-650 W จะทำให้อุณหภูมิของวัสดุรองรับ ลดลง โดยความร้อนจะเป็นตัวหยุดอัตราการเกิดฟิล์ม เมื่อวิเคราะห์โดยรามานโดยใช้เลเซอร์จาก Ar⁺ ที่ มีความยาวคลื่น 514.5nm เป็นตัวกระตุ้น ปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1580 cm⁻¹ (Graphite band) และปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1360 cm⁻¹ (Disordered band) เมื่อเพิ่มกำลังการสปีดเตอริงใน 50-400 W อัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้น และกำลังการสปีดเตอริง 400-650 W อัตราส่วน I_D/I_G ลดลง

Namwoong Paik และคณะ [15] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยวิธีแมกนีตรอนสปีดเตอริง ชนิด แหล่งกำเนิดอนุภาคเป็นประจุลบ (negative ion source) โดยวิธีนี้มีประโยชน์คือให้อัตราการ สังเคราะห์ที่สูง ฟิล์มมีความสม่ำเสมอ ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของพลังงานไอออนในช่วง 200-800 eV ใช้เป้าคาร์บอน 99.999% ในบรรยากาศของไอซีเซียม ความดันที่ใช้เกิดพลาสมา 10⁻⁴ Torr อัตราการ สปีดเตอริงคงที่ที่ 0.3-1 nm/s เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC ด้วยรามานชนิด Double Lorentzian Line ที่ความยาวคลื่น 514.532 nm. พบว่าเมื่อให้พลังงานไอออนที่ 300 eV สมบัติของ ฟิล์ม DLC มีโครงสร้างแบบ sp² และเมื่อให้พลังงานไอออนที่ 800 eV ฟิล์ม DLC มีโครงสร้าง sp³ และ มีปริมาณ sp³ มากถึง 65.3±1.4 % เนื่องจากโครงสร้าง sp³ มีการถ่ายเทพลังงานสูง ปรากฏพีคที่ ตำแหน่งเลขคลื่น 1550 cm⁻¹ (Graphite band) และปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1360 cm⁻¹ (Disordered band) และ อัตราส่วน I_D/I_G เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ sp² เพิ่มขึ้น

M. Vojs และคณะ [16] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่มีลักษณะเป็นชั้นโดยวิธีแมกนีตรอน สปีดเตอริง บนวัสดุรองรับ CrCoMo โดยฟิล์มมีอุณหภูมิ 150 °C ศึกษาผลของแก๊สอาร์กอนและแก๊ส

ในโตรเจนในอัตราส่วนที่ต่างกัน เมื่อวิเคราะห์โดยรามานชนิด LabRam โดยใช้ He-Ne ที่ความยาวคลื่น 632.8 nm. ที่ 15 mW ปรากฏพีค G ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1580 cm^{-1} (Graphite band) และปรากฏพีค D (Disordered band) ของแกรไฟต์ที่มีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ และพบว่าเมื่อปริมาณแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 50 sccm เป็น 60 sccm ปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1140 cm^{-1} แสดง โครงสร้างแบบ sp^2 फिल्मมีลักษณะเป็นผลึกขนาดนาโน การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนอาร์กอนต่อไนโตรเจนทำให้มีปริมาณของ sp^2 ลดลงทำให้ฟิล์มไม่เป็นระเบียบมากขึ้น

ตารางที่ 2.2 สรุปงานวิจัยในกระบวนการสเปคโตรริงของฟิล์ม DLC

ผู้ทดลอง	Z: G. Lu et al.,	A.A. Onoprienko et al.,	Namwoong Paik	M. Vojs, et al.,
วัสดุรองรับ	Si/SiO ₂ /Ti/Pt	Si-Ti-Al-O เซรามิกส์	Si(100)wafer, กระจกสไลด์	CrCoMo
ความดัน	1.3x10 ⁻³ (Torr)	7.5x10 ⁻³ (Torr)	1x10 ⁻⁴ (Torr)	7.5x10 ⁻³ (Torr)
เวลาการ สังเคราะห์	1 ชั่วโมง	10-180 นาที	-	-
เงื่อนไข	กำลังไฟฟ้า กระแสตรงคงที่ที่ 100W	ความดันคงที่ที่ 1 Pa	บรรยากาศของไอ ซีเซียม	สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 150 °C
ตัวแปร	อุณหภูมิตัวรองรับ 200-600 °C	กำลังการสเปคโตรริง 50-650 W	พลังงานไอออนในช่วง 200-800 eV	ผลของอัตราส่วน แก๊สAr/N ₂
ผลSEM	ค่อนข้างเรียบ	จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ	จัดเรียงตัวไม่เป็น ระเบียบ	เป็นผลึกขนาดนา โน
ผล raman	โครงสร้าง sp^2	พีค G (Graphite) 1580 cm^{-1} และพีค D (Disordered)1360 cm^{-1}	พีคG (Graphite) 1550 cm^{-1} และพีค D (Disordered) 1360 cm^{-1}	พีคG (Graphite) 1580 cm^{-1} และ พีคD ของแกรไฟต์ ไม่เป็นระเบียบ

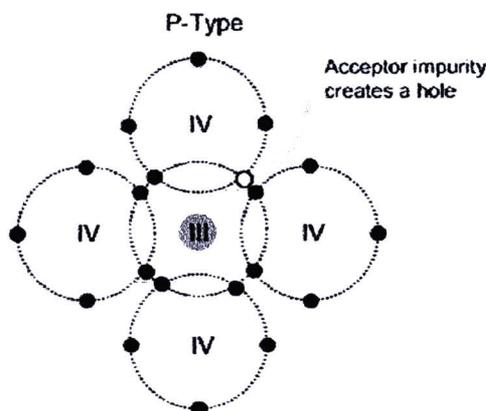


2.4 การใส่อะตอมสารเจือในฟิล์ม DLC [17]

2.4.1 การใส่อะตอมสารเจือแบบพี

สารกึ่งตัวนำชนิดพีเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการเติมธาตุเจือป็นที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว เช่น โบรอน อินเดียม แกลเลียม อย่างใดอย่างหนึ่งลงไปนออะตอมกลาง จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกันหรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ 8 ตัว ส่วนอะตอมของธาตุเจือจะขาดอิเล็กตรอนอีก 1 ตัว เพราะธาตุเจือป็นมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 3 ตัว เรียกส่วนที่ขาดอิเล็กตรอนนี้ว่าโฮล ซึ่งแปลว่า หลุม หรือ รู โฮลนี้จะแสดงประจุบวกออกมา

สารกึ่งตัวนำชนิดพี ซึ่งมีโฮลเป็นพาหะส่วนใหญ่มาเชื่อมต่อกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ซึ่งมีอิเล็กตรอนเป็นพาหะส่วนใหญ่ (พาหะคืออิเล็กตรอนหรือโฮลที่เคลื่อนที่) จะทำให้อิเล็กตรอนของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น เคลื่อนที่ผ่านรอยต่อเข้าไปหาโฮลในสารกึ่งตัวนำชนิดพี และก็เสมือนกับว่าโฮลในสารกึ่งตัวนำชนิดพี เคลื่อนที่ข้ามรอยต่อเข้าไปหาสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น การเคลื่อนที่ของพาหะส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นบริเวณใกล้รอยต่อที่เอ็น ในบริเวณใกล้รอยต่อนี้จะเป็นบริเวณปลอดพาหะเพราะมีแต่โฮลกับอิเล็กตรอนเท่านั้น ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้น สนามไฟฟ้านี้จะต้านการเคลื่อนที่ของพาหะส่วนใหญ่ของสารกึ่งตัวนำทั้งสองไม่ให้เคลื่อนที่ผ่านรอยต่อ เรียกสภาวะนี้ว่าสภาวะสมดุล



รูปที่ 2.5 การเจืออะตอมกลางแบบพี [17]

2.4.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์มDLC โดยใส่อะตอมสารเจือโบรอน

ในหัวข้อนี้ขอยกตัวอย่างงานวิจัยจากวารสารในต่างประเทศในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือด้วยสารโบรอน พอสังเขปดังนี้

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

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่..... 13 ส.ย. 2555
เลขทะเบียน..... 246902
เลขเรียกหนังสือ.....

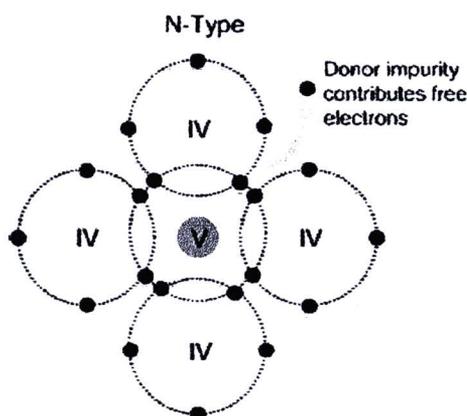
ของเวลา pre-treatment 1, 3 และ 5 ชั่วโมง ในการสังเคราะห์จะเกิดชั้นอินเทอร์มิเดียต Ti(C,B) ซึ่งเป็นผลดีทำให้ฟิล์มยึดเกาะกันแต่ละชั้นได้ดีขึ้น และชั้นอินเทอร์มิเดียตจะทำให้อัตราการสังเคราะห์และความหนาของฟิล์มลดลง เมื่ออัตราส่วนความเข้มข้นของโบรอนต่อคาร์บอนเท่ากับ 6,000 ppm วิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อดูลักษณะพื้นผิวผลของการ pre-treatment พบว่าเมื่อใช้เวลาในการ pre-treatment 1 ชั่วโมง ลักษณะฟิล์มที่ได้มีพื้นผิวที่มีการยึดเกาะที่ดี เป็นเนื้อเดียวกัน มีการจัดเรียงตัวที่ผิวหน้าเป็นแบบ 111 และถ้าใช้เวลาในการ pre-treatment นาน 5 ชั่วโมง ฟิล์มที่ได้มีลักษณะโครงสร้างคล้ายลูกบอล และการสังเคราะห์ในขั้นที่ 2 ใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน 16 ชั่วโมง ฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในอุตสาหกรรมบำบัดน้ำเสีย

A. Sikora และคณะ [19] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC ที่มีการเจือโบรอนโดยวิธี femtosecond laser ablation เป็นการยิงลำเลเซอร์ไปที่เป้าแกรไฟต์และโบรอน ซึ่งอยู่ภายในระบบ ทำให้อะตอมของเป้าหลุดออกมาและเคลือบลงบนวัสดุรองรับ ในการทดลองปรับอัตราการสังเคราะห์ให้อัตราการสังเคราะห์ของแกรไฟต์ 34 nm min^{-1} และอัตราการสังเคราะห์ของโบรอน 21 nm min^{-1} ศึกษาปริมาณของโบรอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 2, 4 และ 8% ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 70-300 K พบว่าเมื่อวิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดรุ่น JEOL 6500 F ฟิล์มมีลักษณะทรงกลมกระจายอยู่ทั่วไป ฟิล์มที่มีขนาดเล็กที่สุด 30 nm. มีโครงสร้างแบบอสัณฐานและฟิล์มที่มีขนาดใหญ่ที่สุด 150 nm. มีโครงสร้างแบบผลึก เมื่อวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าโดยเทคนิค four-probe เมื่ออุณหภูมิในช่วง 70-300 K พบว่าค่าความต้านทานมีแนวโน้มลดลงและที่อุณหภูมิ 300 K ความเข้มข้นของโบรอน 8% ค่าความต้านทานมากที่สุด $57.74 \text{ k}\Omega$

R. Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือโบรอน ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Hot-filament Si(100) ชนิดที่เป็นวัสดุรองรับ เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าฟิล์มที่มีความเข้มข้นของโบรอนที่ผิวหน้าสูงฟิล์มที่สังเคราะห์ได้จะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อความเข้มข้นโบรอน 3% จะมีการจัดเรียงตัวแบบ 111 ที่ความเข้มข้นโบรอนน้อยกว่า 0.3% จะมีการจัดเรียงตัวแบบ 100 โดยลักษณะของรามานที่ความเข้มข้นโบรอนน้อยกว่า 0.3% จะมีลักษณะคล้ายกับสเปกตรัมของฟิล์ม DLC ที่ไม่ใส่สารเจือ ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยเจือซัลเฟอร์ในระหว่างการสังเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาของ H_2S กับ CH_4 เกิดเป็น CS แต่เมื่อในระบบมีอุณหภูมิสูงกว่า $2,000^\circ\text{C}$ อุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงกว่า $1,000^\circ\text{C}$ ปฏิกิริยาจะผันกลับส่งผลให้เกิด H_2S ทำให้นิวเคลียสของฟิล์มลดลง เมื่อวิเคราะห์โดยไม่โครรามานปรากฏที่คไม่ชัดเจน

2.4.2 การใส่อะตอมสารเจือแบบเอ็น [17]

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเป็นสารกึ่งตัวนำที่ได้จากการเติมสารเจือปนที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 5 ตัว เช่น ฟอสฟอรัส อาเซนิก อย่างใดอย่างหนึ่งลงไป ในอะตอมกลางคาร์บอน จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน หรือใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ครบ 8 ตัว ทำให้เหลืออิเล็กตรอน 1 ตัว ที่ไม่สามารถจับตัวกับอะตอมข้างเคียง เรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะแสดงประจุลบออกมา แสดงดังรูปที่ 2.6

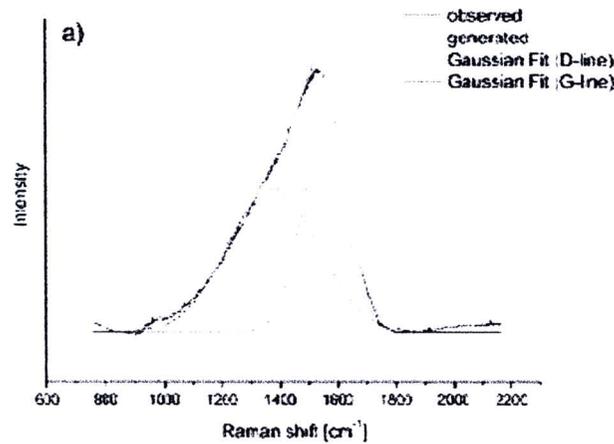


รูปที่ 2.6 การเจืออะตอมกลางแบบเอ็น [17]

2.4.2.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยใส่อะตอมสารเจือไนโตรเจน

โดยในหัวข้อนี้ขอยกตัวอย่างงานวิจัยจากวารสารต่างประเทศในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยใส่อะตอมสารเจือไนโตรเจน พอสังเขปดังนี้

Markus Kahn และคณะ [21] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง บนวัสดุรองรับ Silicon wafers (100) และ กระแสสไลด์ ความต่างศักย์ในช่วง 600- 700V โดยศึกษาผลของความหนาแน่นของกำลังในการสปัตเตอริงในช่วง $6.7-20 \text{ Wcm}^{-2}$ ผลของความดันในช่วง $1.3 \times 10^{-3}-3.43 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ และผลของปริมาณแก๊สอาร์กอนและไนโตรเจนในอัตราส่วนที่แตกต่างกันในการสังเคราะห์ เมื่อวิเคราะห์โดยรามานชนิด LabRam โดยใช้ Nd-YAG ที่ความยาวคลื่น 532 nm. ปรากฏพีค G ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1550 cm^{-1} (Graphite band) และปรากฏพีค D ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 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

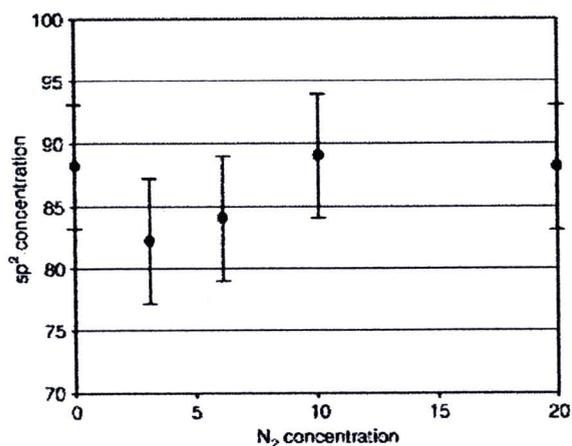


รูปที่ 2.7 แสดงผลของรามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC โดยเจือด้วยไนโตรเจน

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

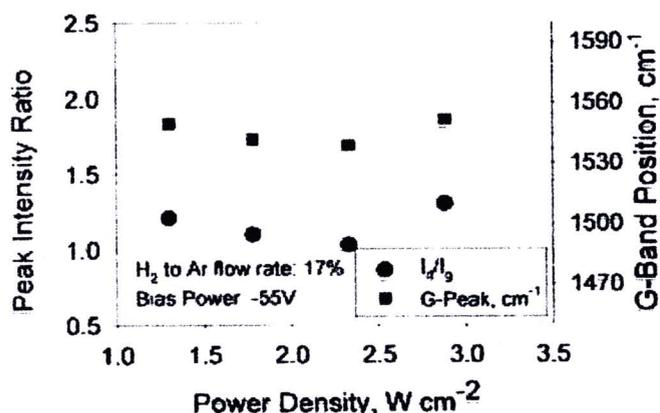
เมื่อศึกษาผลของปริมาณแก๊สไนโตรเจน 5% ของแก๊สไนโตรเจนผสมกับแก๊สอาร์กอนพบว่าในฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนมีปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์ม $8.6 \pm 0.7\%$ และที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจน 30% ของแก๊สไนโตรเจนผสมกับแก๊สอาร์กอนพบว่าในฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนมีปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์ม $14.4 \pm 0.9\%$ และที่ปริมาณของแก๊สไนโตรเจน 100% ฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนมีปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์ม $25.7 \pm 1.6\%$ โดยอัตราการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานมีปริมาณของ sp^3 ลดลงเมื่อปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มมากขึ้น

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



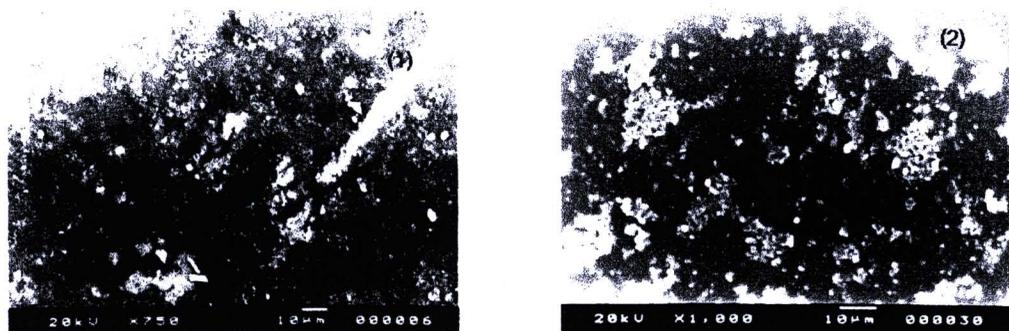
รูปที่ 2.8 แสดงปริมาณของโครงสร้าง sp^2 ที่ปริมาณ N_2 ต่างๆ บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน(100)[22]

S. Zhang และคณะ[23] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจนโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน (100) และ KBr ความดันพื้นฐานในการสปัตเตอร์ริง 5×10^{-5} torr ไบแอส ความต่างศักย์บนวัสดุรองรับที่ -50 V ถึง -200V ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าในช่วง $1-3 \text{ W cm}^{-2}$ โดยศึกษาผลของโครงสร้าง sp^2 / sp^3 พบว่าเมื่อวิเคราะห์โดยรามานรุ่น Renishaw Model 127 โดยใช้เลเซอร์ He-Ne ที่ความยาวคลื่น 632.8 nm. ปรากฏพีก G ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1530 cm^{-1} (Graphite band) และปรากฏพีก D ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1350 cm^{-1} (Disordered band) เมื่อกำลังความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจนถึง 2.5 W cm^{-2} อัตราส่วน I_D/I_G และพีก G มีค่าลดลงทำให้เกิดฟิล์มที่มีโครงสร้าง sp^3 เพิ่มขึ้น แต่เมื่อกำลังความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจนถึง 3 W cm^{-2} กลับพบว่าอัตราส่วน I_D/I_G และพีก G มีค่าเพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มที่มีโครงสร้าง sp^2 (แกรไฟต์) เนื่องจากในการสังเคราะห์จะเกิดฟิล์มคาร์บอนอสัณฐาน(a-C) และฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานที่มีไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบ(a-C:H)



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

S. Kundoo และคณะ [24] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจน ทำในระบบการตกตะกอนแบบอิเล็กโทรลิซิส (electrolysis) เมื่อตรวจลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น(JEOL, JSM 5200) พบว่า ฟิล์ม DLC ที่ไม่มีการเจือลักษณะพื้นผิวฟิล์มค่อนข้างเรียบ และพบเกรนที่พื้นผิวของฟิล์มที่มีการเจือของไนโตรเจน



รูปที่ 2.10 (1) แสดงผลลักษณะผิวหน้าฟิล์ม DLC ที่ไม่ใส่สารเจือ

(2) แสดงผลลักษณะผิวหน้าฟิล์ม ที่เจือไนโตรเจน [24]

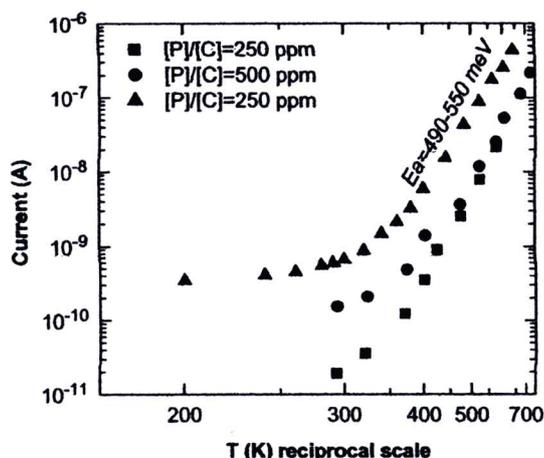
Hare Ran Aryal และคณะ [25] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือไนโตรเจน โดยวิธี ไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C บนตัวรองรับซิลิคอน(100) และควอร์ซ โดยใช้แก๊สอาร์กอน 200 sccm แก๊สอะซิทีลีน 10 sccm แก๊สไนโตรเจน 5 sccm กำลังไฟฟ้าคงที่ที่ 100 W ใช้เวลา 30 นาที ศึกษาผลของความดันตั้งแต่ 110-50 Pa พบว่าเมื่อสังเคราะห์ฟิล์มที่ 50 Pa จะให้ค่าแบนแกพที่น้อยที่สุด 1.6 eV เมื่อวิเคราะห์ด้วยรามาน พบว่าปรากฏพิคที่บริเวณ G (Graphite band) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1585 cm^{-1} ฟิล์มมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยวของแกรไฟต์ และปรากฏพิคที่บริเวณ D (Disordered band) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1345 cm^{-1} ฟิล์มจะมีความไม่สมบูรณ์ประกอบด้วยผลึกขนาดไมโครของแกรไฟต์

2.4.2.2 การสังเคราะห์ฟิล์มDLC โดยใส่อะตอมสารเจือฟอสฟอรัส

นอกจากการสังเคราะห์ฟิล์มDLC เจือไนโตรเจน ผู้วิจัยได้รวบรวมข้อมูลการสังเคราะห์ฟิล์มDLC เจือฟอสฟอรัสในระบบอื่นๆจึงขอยกตัวอย่างพอสังเขปดังนี้

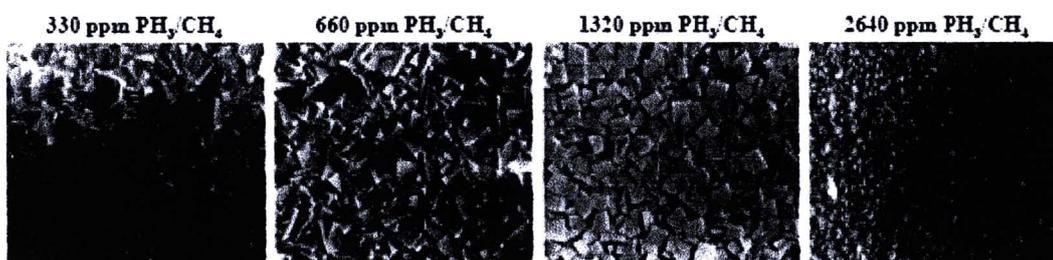
E. Gheeraert, N. Casanova [26] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสโดยวิธีไมโครเวฟ ศึกษาผลของความเข้มข้นของแก๊สฟอสฟอรัสในช่วง 100-1500 ppm ในฟิล์ม DLC วิเคราะห์ผลโดยรามานพบว่าฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสจัดเรียงผลึกแบบ 111 และมีค่าพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้า(Activation energy of the conductivity) ประมาณ 0.490-0.550 eV ที่ 400 K ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Dr. Koizumi และคณะ พบว่าการเจือฟอสฟอรัสในฟิล์ม DLC ให้ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy)ในช่วง 0.49 - 0.60 eV ทำให้ค่าความต้านทานสูงเนื่องจากฟอสฟอรัส

ส่วนใหญ่ได้ถูกไอออนไนซ์ทำให้มีปริมาณ carrier concentration ในชั้นแถบการนำ(conduction band) มีค่าน้อย และเมื่อวัดค่ากระแสที่ความเข้มข้นที่ 250 และ 500 ppm พบว่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง อุณหภูมิมากกว่า 400 K ให้ค่าพลังงานกระตุ้น 0.490-0.550 และเชื่อว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400K จะมีการกระตุ้นน้อยและฟอสฟอรัสมีสารเจือปน สารฟอสฟอรัส ปริมาณความเข้มข้นและการเคลื่อนที่ สามารถที่จะกำหนดค่าการนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.11 กระแสของฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส [26]

R. Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์ม DLCเจือฟอสฟอรัส ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ แบบ Hot-filament Si(100) ชนิดที่เป็นวัสดุรองรับ ในการสังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส พบว่าที่ อัตราส่วนของแก๊สผสมระหว่าง PH₃ กับ CH₄ ที่ความเข้มข้น 660 ppm อุณหภูมิของวัสดุรองรับต่ำ (820^oC) ความดันสูง (50-75Torr) และอุณหภูมิของfilament (~2300^oC) จะได้ผลึกฟิล์ม DLC ที่ดีที่สุด เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าฟิล์มมี ลักษณะคล้ายลูกบอล อัตราการสังเคราะห์ของฟิล์ม DLCเจือฟอสฟอรัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น(330-1320ppm) และอัตราการสังเคราะห์มีแนวโน้มลดลงที่ความเข้มข้นของแก๊สผสมระหว่าง PH₃กับ CH₄(2640-5280ppm) เพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะพื้นผิวจะเปลี่ยนจาก 111 เป็น 100



รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะพื้นผิวฟิล์มDLC ที่ของความเข้มข้นต่างๆ [20]

S. Ghodbane และคณะ [27] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC โดยวิธีไมโครเวฟ เจือฟอสฟอรัส บนวัสดุรองรับซิลิคอน โดยใช้แก๊ส PH_3 และแก๊สผสม CH_4/H_2 เท่ากับ 0.15 % พบว่าที่อุณหภูมิ 800°C ความดัน 30 Torr วัดค่าพลังงานกระตุ้น (exciton energy) มีค่าในช่วง 4.9 และ 5.4 eV เมื่อวิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดรุ่น Quanta 200 พบว่าเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อย (10 ชั่วโมง) จะได้ขนาดของเกรนลดลง เมื่อทดสอบโดยรามานรุ่น Jobin&Yvon LabRam ชนิด He-Cd laser ภายใต้การกระตุ้นที่ 325 nm ปรากฏพีกเดี่ยวที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1332 cm^{-1} เป็นพีกที่แสดงลักษณะเฉพาะของเพชร พบพันธะคาร์บอนเป็นแบบ sp^2 พีกที่บริเวณ Graphite band ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1572 cm^{-1} โดยฟิล์มมีลักษณะเป็นชั้นของผลึก

E.Gheeraert, N.Casanova [26] สังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนโดยวิธี Quartz-tube-type microwave ร่วมกับ Plasma chemical vapor deposition โดยการเจือแบบเอ็นด้วยซิลเฟอร์และฟอสฟอรัส เดิมแก๊ส $[\text{P}]/[\text{C}] = 100\text{-}1500\text{ ppm}$ ตรวจผลโดย FTIR พบว่า ฟิล์มมีการจัดเรียงผลึกที่ พิค 111 และวัดอุณหภูมิของฟอสฟอรัส 523, 562 meV พลังงานกระตุ้น 490-550 meV ประมาณ 400 K การโด๊ปแบบ N-type ในฟอสฟอรัสประสบความสำเร็จ ในการโด๊ปซิลเฟอร์พบพีกที่ 100 เดิม H_2S $[\text{S}]/[\text{C}] = 500\text{-}5000\text{ ppm}$ ในแก๊สเฟส ทำให้เกิดฟิล์มสีเทา ฟิล์มที่ได้มีความต้านทานสูง

R.Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนเจือแบบเอ็น เปรียบเทียบผลการเคลือบและสมบัติที่ต่างกันของอะตอม โบรอน ไนโตรเจน ฟอสฟอรัสและซิลเฟอร์ ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ แบบ Hot-filament บนวัสดุรองรับซิลิคอนชนิดพี(100) โดยนำมาชุบให้เป็นรอยด้วยผงเพชร ในปฏิกิริยาใช้แก๊สไฮโดรเจน 99.999% มีเทน 99.995% วิเคราะห์ความหนาของฟิล์มโดยชั่งน้ำหนักของตัวรองรับก่อนและหลังการเคลือบ พบว่า การเจือแบบเอ็นของอะตอมของธาตุฟอสฟอรัส อะตอมมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของคาร์บอน อัตราการเจริญเติบโตของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของฟอสฟอรัสน้อยลง และการเติมอะตอมฟอสฟอรัสจะมีเงื่อนไขเทียบกับอัตราการเจริญเติบโตของผลึกฟิล์มเพชรที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิของตัวรองรับต่ำ (820°C) ความดันสูง (50-75 Torr) และอุณหภูมิของ filament ($\sim 2300^\circ\text{C}$) การเจือไนโตรเจน จะเกิด HCN หรือ CN ระหว่างการเคลือบซึ่งมีผลทำให้ผิวหน้าของฟิล์มเพชรมีความสม่ำเสมอ การเจือด้วยโบรอน พบว่าที่ผิวหน้าของฟิล์มมีความเข้มข้นที่ผิวหน้าสูง การเจือด้วยซิลเฟอร์ การคำนวณทางไดนามิกส์แสดงปฏิกิริยา H_2S กับมีเทน เกิดเป็น CS ในระหว่างการกระตุ้น ($>2,000^\circ\text{C}$) อุณหภูมิของวัสดุรองรับ ($>1,000^\circ\text{C}$) ปฏิกิริยาจะผันกลับเป็น CS และ H_2S การเกิด H_2S ส่งผลให้เกิดนิเวศของฟิล์มลดลง การเจริญเติบโตของฟิล์มถูกแบ่งบนผิวของซิลิคอน การดูดซับอะตอมของซิลเฟอร์ในฟิล์มคาร์บอนลดลง เนื่องจากอัตราการถ่ายเทที่ผิวลดลง แต่ชั้นของฟิล์มเพชรมีอัตราการเจริญเติบโตเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่เจือซิลเฟอร์

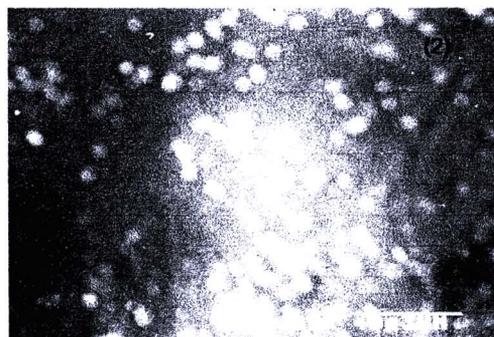
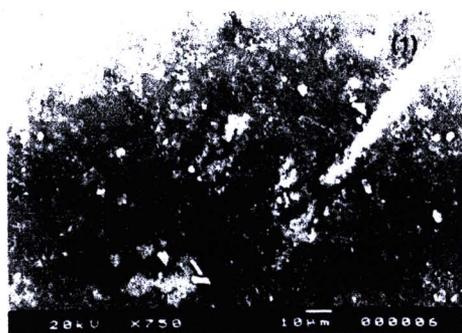
Sharif Mohammad Mominuzzaman [43] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัสที่ 1,3,5,7 โดยมวล ใช้เทคนิค pulsed laser deposition ใช้เป้า Camphoric carbon (CC) ได้จากการเผา

Camphor ($C_{10}H_{16}O$) จากแหล่งธรรมชาติ ระยะห่างระหว่างเป้าถึงตัวรองรับ 45 mm. บนตัวรองรับ Silicon และ Quartz ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าและค่าพลังงานกระตุ้นโดยใช้ electron spin resonance ในการวิเคราะห์ พบว่าค่าพลังงานกระตุ้น ของฟิล์ม DLC มีค่า 0.17 eV และค่าพลังงานกระตุ้นของฟิล์ม DLC เจือฟอสฟอรัส 1% มีค่า 0.23 eV แต่เมื่อเพิ่มปริมาณฟอสฟอรัสเป็น 7% ค่าพลังงานกระตุ้นมีค่า 0.12 eV ซึ่งการศึกษาพลังงานกระตุ้นแสดงให้เห็นถึงโอกาสในการพบอิเล็กทรอนิกส์ในระดับพลังงาน โดยอิเล็กทรอนิกส์จะเคลื่อนที่จาก 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 โดยใส่อะตอมสารเจือซัลเฟอร์

จากการรวบรวมข้อมูลงานวิจัยจากวารสารทั้งในและต่างประเทศ ทำให้ผู้วิจัยพบว่าการเจือซัลเฟอร์ในฟิล์ม พบแต่เฉพาะการเจือในฟิล์มเพชรเท่านั้น และยังไม่มีการสังเคราะห์ที่สังเคราะห์โดยการเจือซัลเฟอร์ในฟิล์ม DLC ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้รวบรวมข้อมูลการสังเคราะห์ฟิล์มเพชรเจือซัลเฟอร์ในระบบต่าง จึงขอยกตัวอย่างพอสังเขปดังนี้

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

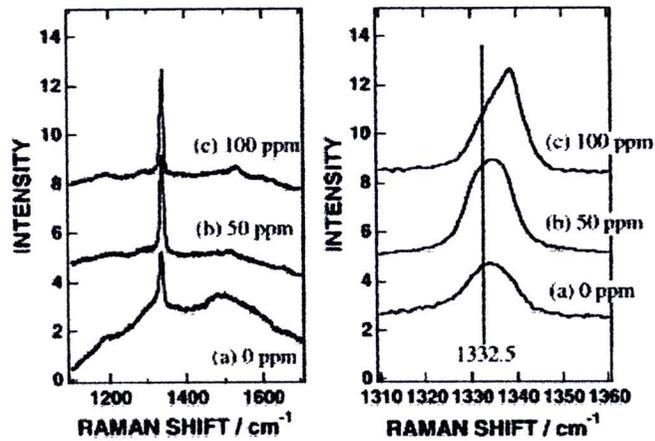


รูปที่ 2.13 (1) แสดงผลลักษณะพื้นผิวหน้าฟิล์ม DLC ที่ไม่ใส่สารเจือ

(2) แสดงผลลักษณะพื้นผิวหน้าฟิล์มที่ใส่สารเจือซัลเฟอร์ [24]

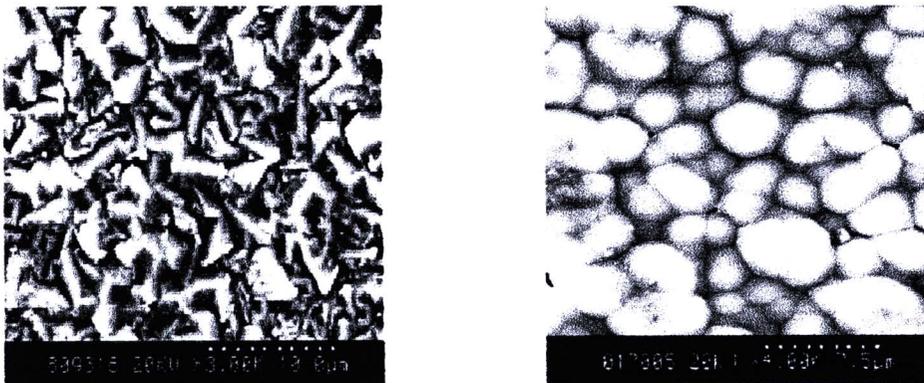
Mikka Nishitani-Gamou และคณะ [28] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือซัลเฟอร์โดยวิธี CVD ในการทดลองใช้แก๊ส $CH_4/H_2S/H_2$ ในการทำปฏิกิริยาใน quartz reactor บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน

โดยศึกษาปริมาณของ แก๊ส H_2S 10-100 ppm และนำฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มโดยใช้รามานสเปกโทรสโกปี พบว่าการเติมปริมาณแก๊ส H_2S ในปริมาณเล็กน้อยจะเกิดเฟสผลึก non-diamond ซึ่งจะช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลึก และที่ปริมาณแก๊ส H_2S 100 ppm ตำแหน่งพีคจะเลื่อน จาก 1332.5 cm^{-1} ไปที่ 1339 cm^{-1} เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณ แก๊ส H_2S ดังรูปที่ 10



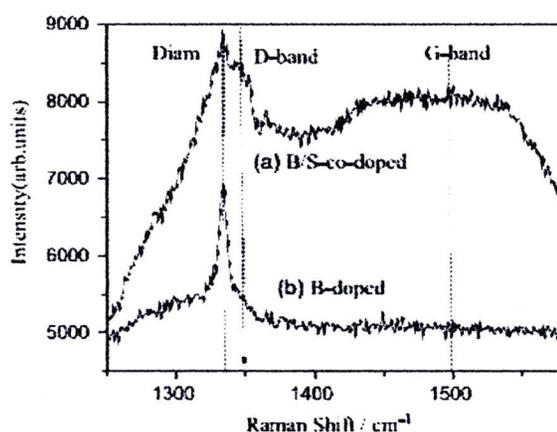
รูปที่ 2.14 รามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC ที่ปริมาณสารซัลเฟอร์ (a) 0 ppm (b) 50 ppm และ (c) 100 ppm ตามลำดับ [28]

Rongbin Li และคณะ [29] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือซัลเฟอร์และเจือซิลเฟอร์ร่วมกับโบรอน โดยวิธี microwave plasma-assisted CVD (MPCVD) โดยใช้ dimethyl disulfide และ boron dioxide ใน acetone เข้มข้น 0.5% และนำฟิล์มที่ได้มาตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วย SEM พบว่าฟิล์มที่ยังไม่ใส่สารเจือมีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกอย่างกระจัดกระจาย แต่เมื่อใส่สารเจือซัลเฟอร์พบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะคล้ายดอกกะหล่ำ นอกจากนี้ยังมีรายงานในงานวิจัยของผู้วิจัยอื่นซึ่งพบว่าในฟิล์ม DLC เจือซัลเฟอร์และไนโตรเจน ในการสังเคราะห์โดยวิธี CVD มีลักษณะของฟิล์มที่คล้ายกัน



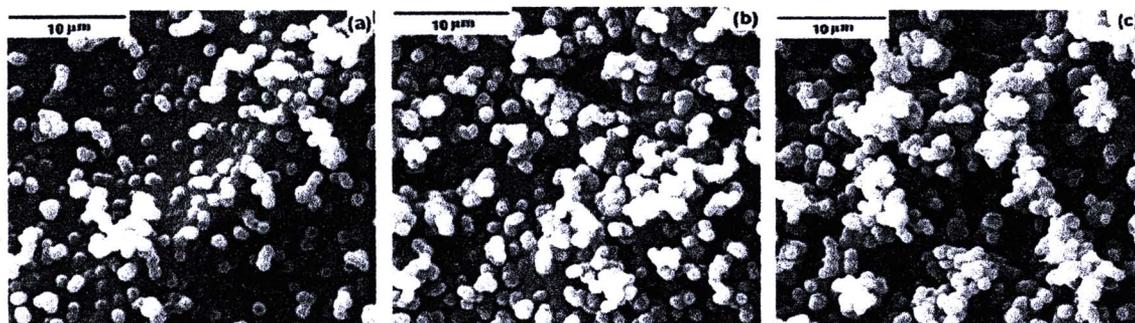
รูปที่ 2.15 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC โดย (a) ฟิล์ม DLC ที่ยังไม่ใส่สารเจือ (b) ฟิล์ม DLC ที่ใส่สารเจือซัลเฟอร์ ตามลำดับ [29]

เมื่อศึกษาผลของปริมาณของฟิล์ม DLC เจือซัลเฟอร์ร่วมกับโบรอนพบว่าประกอบไปด้วยเฟสผลึกแกรไฟต์ และคาร์บอนอสัณฐาน (sp^2) และผลึกเพชร โดยพบพีคที่ 1332 cm^{-1} ประกอบด้วยผลึกแกรไฟต์ขนาดไมโครปริมาณเล็กน้อย และคาร์บอนอสัณฐาน (sp^2) โดยพบตำแหน่งพีค D และ G ที่ 1360 และ 1500 cm^{-1} ตามลำดับ ดังกราฟ (a) และจากกราฟ (b) เป็นสเปกตรัมของการเจือโบรอนในฟิล์มเพชร ปรากฏว่าไม่ปรากฏพีคเพชรแสดงว่าการเติมซัลเฟอร์ในระหว่างการเจือในฟิล์มเพชร ทำให้เกิด sp^2 ในเฟสคาร์บอน ซึ่งสอดคล้องกับการเจือไนโตรเจนในฟิล์มเพชรซึ่งทำให้เกิดความเป็นแกรไฟต์ในฟิล์มคาร์บอน



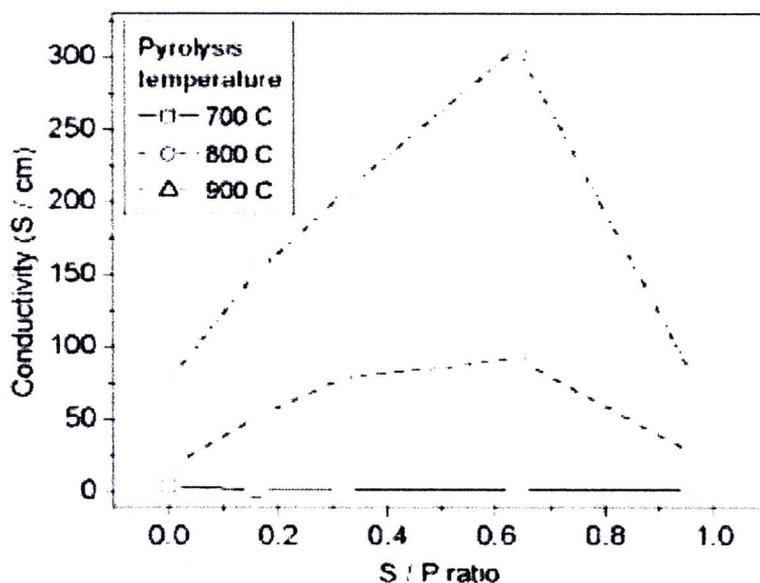
รูปที่ 2.16 รามานสเปกตรัมของฟิล์มเพชร (a) ฟิล์มDLCเจือซัลเฟอร์ร่วมกับโบรอน และ (b) ฟิล์ม DLC ซึ่งเจือโบรอน [29]

Latha kumari and s v subramanyam [30] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือซัลเฟอร์โดยวิธี ไพโรไลซิสของคาร์บอนโดยใช้ precursor maleic anhydride(P)บนวัสดุรองรับควอร์ซในบรรยากาศอาร์กอน ศึกษาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ $700-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เมื่อวิเคราะห์โดยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดรุ่น S-360, LINK pentafet-10000 เพื่อดูลักษณะพื้นผิวฟิล์มที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่อัตราส่วน S/P เท่ากับ 0.16, 0.32 และ 0.96 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ S/P ความเข้มข้นของซัลเฟอร์เพิ่มมากขึ้น ความหนาแน่นของอะตอมซัลเฟอร์จะไม่สม่ำเสมอ มีขนาดเฉลี่ยทรงกลมแกรไฟต์ประมาณ $0.5-0.7\text{ }\mu\text{m}$ และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนความเข้มข้นของ S/P ไม่ได้ทำให้ขนาดของทรงกลมใหญ่ขึ้นแต่จะเกิดการไปรวมตัวกันของแกรไฟต์



รูปที่ 2.17 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม DLC ที่ 900 °C ที่อัตราส่วน S/P เท่ากับ 0.16, 0.32 และ 0.96 [30]

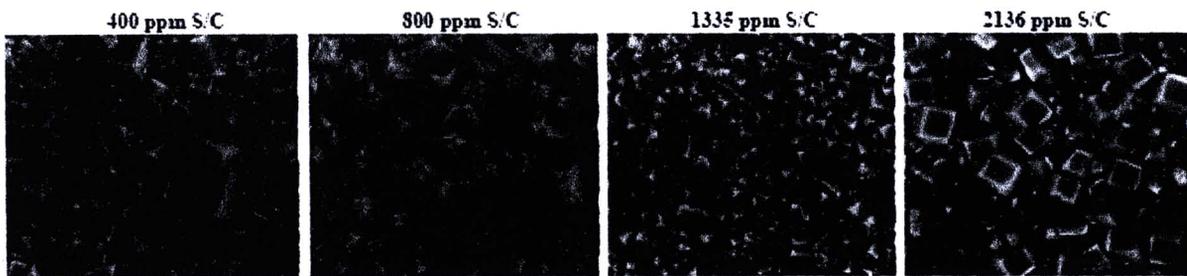
วัดค่าการนำไฟฟ้าโดยวิธี four-probe เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง 900 °C ค่าสภาพนำไฟฟ้าดีกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 °C และ 800 °C เนื่องจากการนำไฟฟ้าขึ้นกับ carrier concentration และความเป็นผลึก นอกจากนี้สมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์มขึ้นกับปริมาณซัลเฟอร์โดยการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ไปจนค่าที่เหมาะสม จากนั้นการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ที่เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณซัลเฟอร์ที่มากขึ้นจะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงอย่างรุนแรง



รูปที่ 2.18 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ 300K กับปริมาณซัลเฟอร์ ที่เตรียมโดยอุณหภูมิไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน [30]

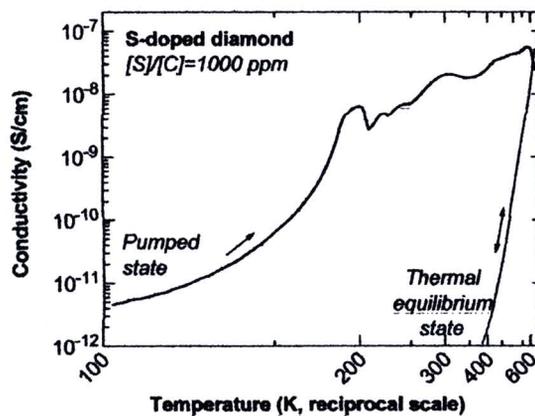
R. Haubner [20] สังเคราะห์ฟิล์ม DLC เจือซัลเฟอร์ ในการทดลองใช้เครื่องปฏิกรณ์ แบบ Hot-filament Si(100) ชนิดที่เป็นวัสดุรองรับ ศึกษาผลของความเข้มข้นตั้งแต่ 400-2136 ppm ของแก๊ส

H_2S/CH_4 และพบว่าในระหว่างการสังเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาของ H_2S กับ CH_4 เกิดเป็น CS แต่เมื่อในระบบมีอุณหภูมิสูงกว่า $2,000^\circ C$ อุณหภูมิของตัวรองรับสูงกว่า $1,000^\circ C$ ปฏิกิริยาจะผันกลับส่งผลให้เกิด H_2S ทำให้นิวเคลียสของฟิล์มลดลง เมื่อวิเคราะห์โดยไมโครรามานปรากฏฟีกไม่ชัดเจน เมื่อวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอัตราการสังเคราะห์ที่สูงกว่าจะแสดงผลึกของเพชรมากกว่า



รูปที่ 2.19 ลักษณะพื้นผิวหน้าฟิล์มDLC ที่ของความเข้มข้นต่างๆ [20]

E. Gheeraert, N. Casanova [26] สังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนโดยวิธีไมโครเวฟ เจือแบบชนิดเอ็น โดยศึกษาผลของความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ในช่วง 500-5000 ppm ที่ใส่ในฟิล์ม DLCกับค่าการนำไฟฟ้าพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 77K ถึง 500 K ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นจนเข้าสู่ภาวะสมดุลทางอุณหภูมิที่ 500 K โดยค่าการนำไฟฟ้าจะคล้ายกับฟิล์ม DLC ที่ยังไม่เจือซึ่งมีค่าพลังงานอยู่ในช่วง 1 eV วิเคราะห์ผลโดยรวมพบว่าความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ที่ 1000 ppm มีการจัดเรียงผลึกแบบ 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 สรุปแถบพลังงานของฟิล์ม DLC และฟิล์มเพชร [8]

ชนิด	Optical band gap (eV)
เพชร	5.5
แกรไฟต์	0
a-C	0.5-1.5
a-C:H	1.0-2.2
ฟิล์มเพชร	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 สรุปค่าสภาพนำไฟฟ้าและแถบพลังงานของฟิล์ม DLC และฟิล์มเพชรโดยสารเจือต่างๆ

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

2.5 รามานสเปกโทรสโกปี [2,33]

2.5.1 บทนำ

เทคนิครามานเกิดจากการกระเจิงแสงจากการชนแบบไม่ยืดหยุ่น ซึ่งเกิดจากการสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) ของโมเลกุล ซึ่งเทคนิคนี้มีประโยชน์ ในการวิเคราะห์ตัวอย่างทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณของทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์

2.5.2 ทฤษฎีและหลักการ

รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ค้นพบจากปรากฏการณ์ที่เกิดจากการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางโปร่งแสง ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเกิดการกระเจิงซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความถี่และเฟสซึ่งเรียกว่า Raman Scattering เกิดขึ้นโดยการใช้ลำแสงเลเซอร์ที่มีความเข้มสูง (laser beam) ผ่านเข้าไปยังตัวกลางโปร่งใส จะเกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ไปเล็กน้อย โดยเกิดขึ้นเป็นส่วนน้อย นอกจากนี้ยังมีการชนแบบยืดหยุ่น (elastic scattering) กับโมเลกุลของสารแสงบางส่วนเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทาง เรียกว่าการกระเจิงแบบทินดอลล์ (Tyndall scattering)

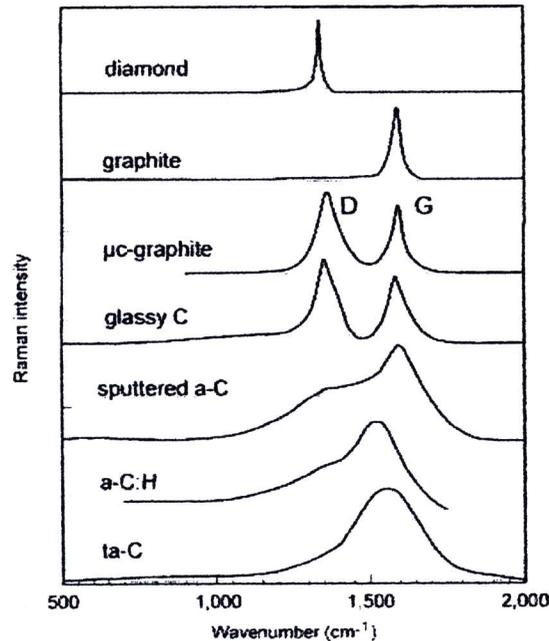
โฟตอนจากแสงเลเซอร์ได้รับพลังงาน $h\nu_L$ ผ่านเข้าไปในโมเลกุลของสารจะเกิดอันตรกิริยาขึ้น โดยมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไปทำให้โมเลกุลมีการจัดตัวของอิเล็กตรอนไปสู่สถานะใหม่เรียกว่าสถานะเสมือน (virtual state) พลังงานที่หายไปเท่ากับ $h\nu_1$ ทำให้ vibrational เปลี่ยนระดับของพลังงานในย่านอินฟราเรดดังนั้นพลังงานของโฟตอนที่กระเจิงเท่ากับ $h\nu_L - h\nu_1$ ให้สเปกตรัมออกเป็น stokes line เมื่อโฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุลทำให้โฟตอนมีพลังงานสูงขึ้นนั่นคือเมื่อโฟตอนชนกับโมเลกุลทำให้โมเลกุลสู่สถานะเสมือนสูงขึ้น และเมื่อเกิดการกระเจิงจึงทำให้พลังงานเป็น $h\nu_L + h\nu_1$ เรียกว่า anti-stokes line สิ่งที่สำคัญในการดูดกลืนแสงหรือโฟตอนเริ่มต้นและการให้อิมิตชันของการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นเกิดอย่างต่อเนื่องและการเกิดอันตรกิริยาขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนในโมเลกุลถูกรบกวนหรือ Distorted ได้ง่ายเพียงใดคุณสมบัตินี้เรียกว่า polarizability (α) ถ้า polarizability ของโมเลกุลเปลี่ยนในระหว่างการสั่นของโมเลกุล จะมีผลต่อการเกิด raman shifted ของโฟตอนจากการเกิดอันตรกิริยา เครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ประกอบด้วยอุปกรณ์ 3 ส่วนหลัก คือ

1. แหล่งกำเนิดแสงที่ให้ความเข้มสูง
2. ระบบใส่สารตัวอย่าง
3. เครื่องสเปกโทรมิเตอร์ที่เหมาะสม

2.5.3 รามานสเปกโทรสโกปี ของฟิล์ม DLC

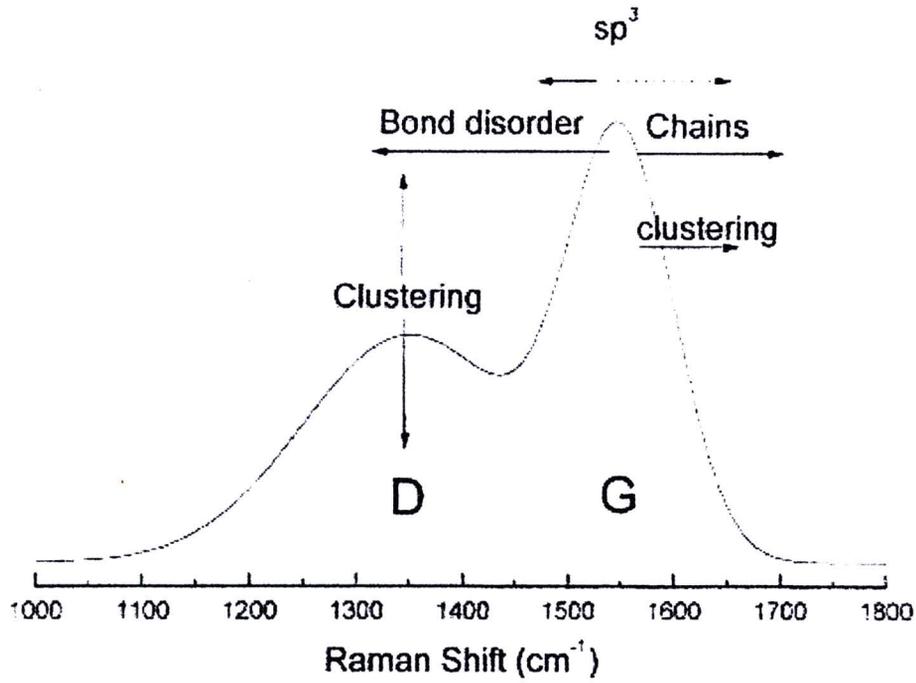
รามานคือเทคนิคที่ดีที่สุดที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC โดยสเปกตรัมที่ปรากฏจะมีพีคหลัก 2 พีค คือ พีคที่ตำแหน่ง 1350 cm^{-1} (Disordered band หรือ D band) โดยจะเป็นพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 และ sp^3 ปะปนกันและมีลักษณะของพีคแหลมคม และอีกพีคจะเป็นพีคของ

แกรไฟต์ (Graphite band หรือ G band) จะปรากฏที่ตำแหน่ง 1580 cm^{-1} โดยมีพันธะคาร์บอนเป็นแบบ sp^2 และพีคจะมีลักษณะโค้งมน และที่ตำแหน่ง 1332 cm^{-1} จะมีพีคเดี่ยวที่ซึ่งเป็นแถบของเพชร แสดงดังรูปที่ 2.23 และรูปที่ 2.21 แสดงการเปรียบเทียบรามานของคาร์บอนชนิดต่างๆ

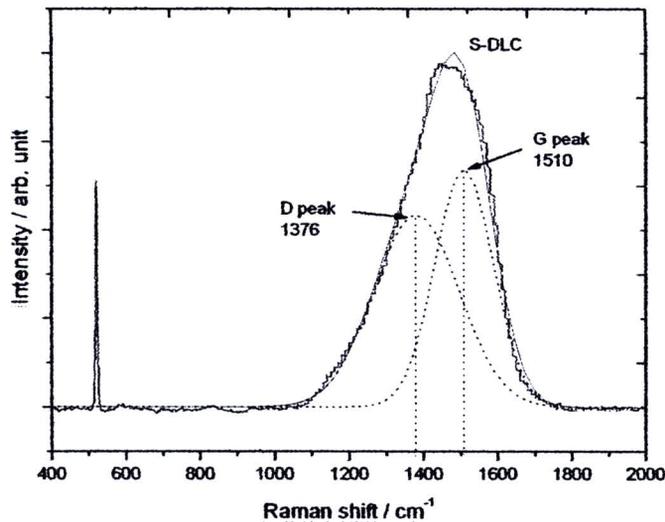


รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบรามานของคาร์บอนชนิดต่างๆ [2]

Ferrari พบว่าสเปกตรัมของฟิล์ม DLC ขึ้นอยู่กับ 3 ปัจจัย คือ เฟสของ sp^2 , ผลึกนาโนแกรไฟต์ ต่อ sp^2 (a-C), อัตราส่วน sp^2/sp^3 ตำแหน่ง ความกว้าง และความเข้มพีค D และ G ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขและสมบัติของฟิล์ม ทั้งนี้สเปกตรัมรามานของฟิล์ม DLC ขึ้นอยู่กับพีค D และพีค G แสดงดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.22 รามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC แสดงตำแหน่งและความสูงของพีค D และพีคG [2]



รูปที่ 2.23 Deconvolution ของรามานสเปกตรัมของฟิล์ม DLC พืตกภาพโดยใช้ Gaussians

2.6 อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี [33]

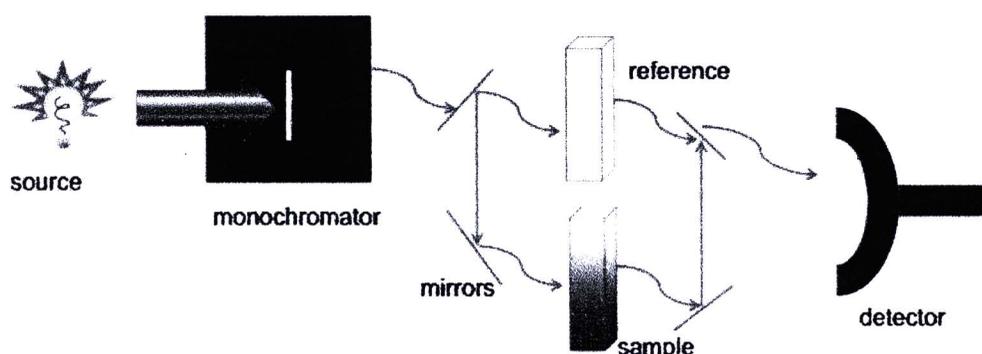
2.6.1 บทนำ

ยิววิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่โดยลำแสงหนึ่งผ่านสารละลายตัวอย่าง และอีกลำแสงหนึ่งผ่าน blank และร่วมกับระบบ dynamic feedback เครื่องที่ใช้จะมีประสิทธิภาพดี

ขึ้น คือ สามารถวัดได้เร็ว ถูกต้อง แม่นยำ โดยยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์สามารถวัดได้ทั้งการสะท้อน การส่องผ่าน และการดูดกลืนของแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล ในช่วงความยาวคลื่น 190-800 นาโนเมตร ประโยชน์ของการใช้ยูวีวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ในการวิเคราะห์ฟิล์มบางคือ สามารถหาแถบพลังงานของฟิล์ม (optical band gap) ได้

2.6.2 ทฤษฎีและหลักการ

เมื่อให้ลำแสงเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในวัสดุที่ใส พบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนทะลุผ่านออกไป ถ้าให้แสงที่ทะลุออกไปนั้นผ่านปริซึมสเปกตรัม บางส่วนจะหายไป



รูปที่ 2.24 หลักการวัดแบบ double beam

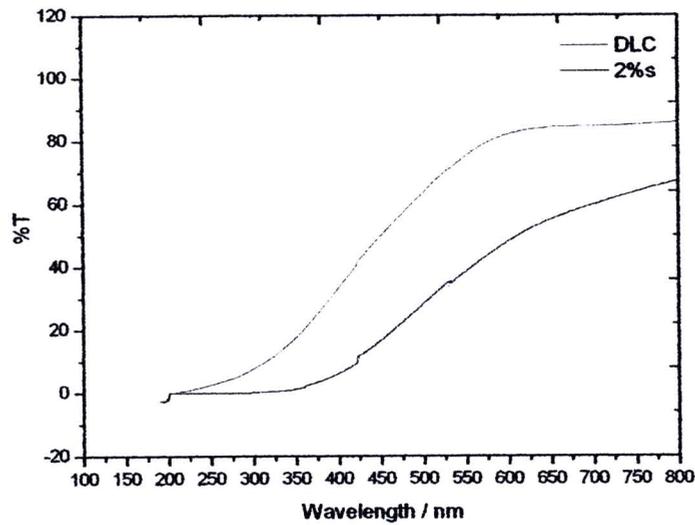
2.6.3 การหาค่า Band gap

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

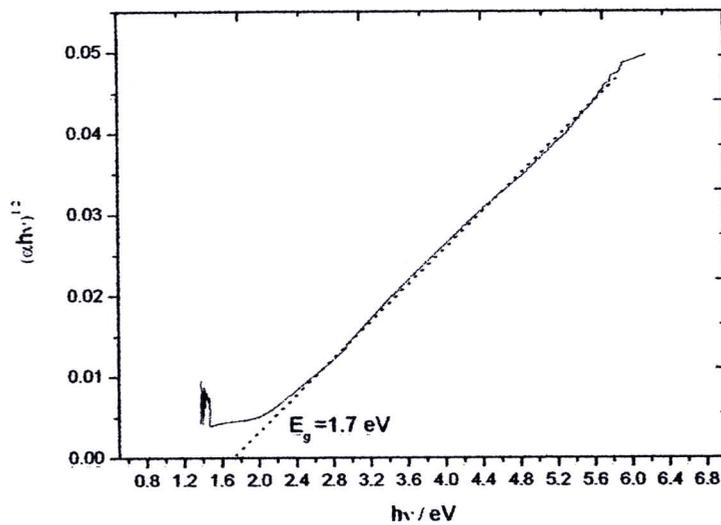
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(E_g - h\nu) \quad (2)$$

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 สามารถหาได้จากการลากเส้นผ่านกราฟไปยังแกน x แสดงดังรูปที่ 2.26 พล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับ $h\nu$

โดยฟิล์มที่นำมาวิเคราะห์สังเคราะห์บนควอร์ซ ขนาด 15mm x15 mm วัดการส่องผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 190-900 nm แสดงดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ตัวอย่างสเปกตรัมการส่งผ่านฟิล์ม DLC



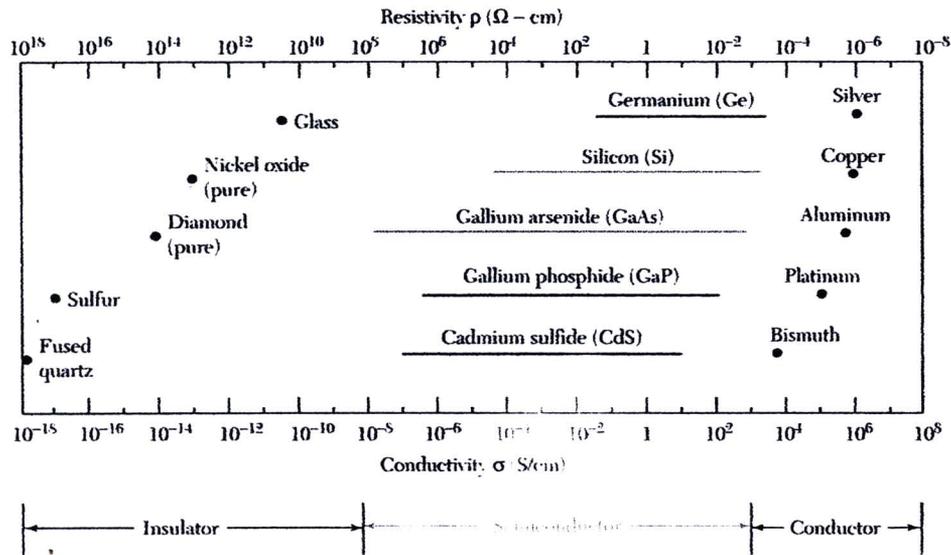
รูปที่ 2.26 ตัวอย่างฟิล์ม DLC พล็อตโดยใช้สมการ Tauc

2.7 วัดค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสที่ไหลผ่านฟิล์ม [35,36]

2.7.1 บทนำ

การวัดสภาพการต้านทานไฟฟ้าเป็นพื้นฐานที่สำคัญ โดยสมบัติของแข็งสามารถแบ่งกลุ่มได้เป็น 3 กลุ่มหลัก คือ วัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าเรียกว่าฉนวนเช่น กระฉก quartz มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำในช่วง $10^{-18} - 10^{-8} (\Omega \text{cm})^{-1}$ วัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดีเรียกว่า ตัวนำไฟฟ้า เช่น อลูมิเนียม และ

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



รูปที่ 2.27 ช่วงของสภาพนำไฟฟ้า ของฉนวน สารกึ่งตัวนำ และ โลหะ [36]

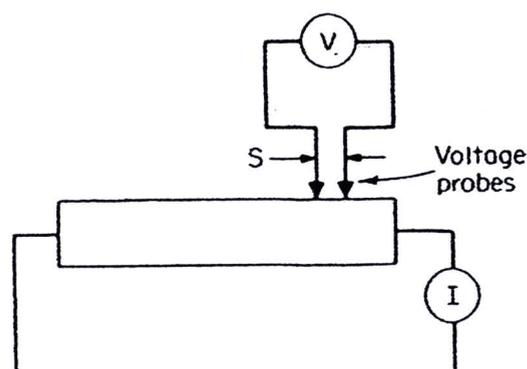
2.7.2 ทฤษฎีและหลักการวัดฟิล์มด้วยเทคนิค two-probe

สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม DLC ที่สังเคราะห์ ถูกกำหนดจากความเป็นระเบียบในผลึกของฟิล์มและความบกพร่องในรูปแบบต่างๆในระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์มหลักการวัดฟิล์มด้วยเทคนิค Two point probe เป็นการจ่ายกระแสไฟฟ้าในปริมาณน้อยที่สุดเข้าไปที่ปลายด้านหนึ่งของตัวอย่างและปล่อยให้กระแสไหลออกที่ปลายอีกด้านหนึ่งในขณะเดียวกันก็จ่ายความต่างศักย์ไปพร้อมๆกัน แสดงดังรูปที่ 2.28 และนำค่าความต่างศักย์ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพความต้านทานดังสมการ

$$R = \frac{\rho L}{A} \tag{3}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{4}$$

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



รูปที่ 2.28 การวัดความต้านทานไฟฟ้าชนิด 2 ขั้ว [36]

โดยระยะห่างระหว่างจุดที่ต้องการวัดความต่างศักย์จะต้องอยู่ห่างจากจุดที่ปล่อยกระแสมีค่าสัดส่วน (I/A) มากกว่า 3 เท่า เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของสารเจือปนกับพาหะส่วนน้อย (minority carriers) มีผลทำให้ฟิล์มมีความต้านทานจำเพาะที่สูงกว่าความเป็นจริง ขึ้นตัวอย่างที่นำมาทดสอบต้องมีรูปทรงเรขาคณิตที่แน่นอน

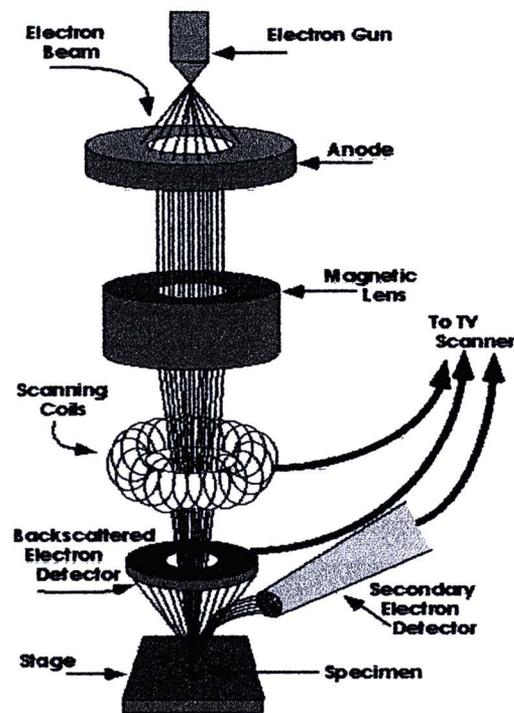
2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด[33,39]

2.8.1 บทนำ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopes; SEM) ใช้ศึกษารายละเอียดของพื้นผิวของฟิล์ม นอกจากนี้ยังอาจต่อเติมอุปกรณ์อื่นๆ เพื่อให้มีการแสดงผลในรูปแบบต่างๆ ได้ เช่น EDS เพื่อหาปริมาณและคุณภาพของโมเลกุลของธาตุ

2.8.2 ทฤษฎีและหลักการ

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด อาศัยการใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดลงบนผิวของฟิล์มมีหลักการทำงานโดย ลำแสงอิเล็กตรอนที่มีศักย์สูงจะถูกเร่งและผ่านออกมาตามท่อสุญญากาศไปยังระบบคอนเดนเซอร์ (condenser system) ซึ่งประกอบด้วยขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic coils) 4 ชุดโดยขดลวดแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนผ่านไปยังด้านล่างของ sample ส่วนชุดที่สองจะทำหน้าที่เสมือนเลนส์ใกล้วัตถุที่จะรวบรวมอิเล็กตรอนให้ผ่านอยู่รอบๆ sample จากนั้นอิเล็กตรอนจะผ่านไปยังขดลวดสนามแม่เหล็กชุดที่สาม ภาพจะเกิดขึ้นโดยโฟกัสภาพไปยังจอรับภาพและขดลวดสนามแม่เหล็กชุดสุดท้ายที่ได้สามารถบันทึกลงบนเพลทแผ่นฟิล์มหรือแปลงสัญญาณภาพลงสู่จอคอมพิวเตอร์ได้แสดงดังรูปที่ 2.29 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 2.29 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [33]

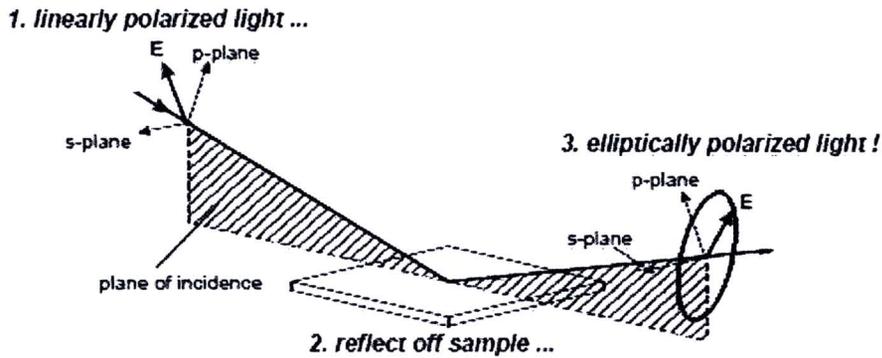
2.9 สเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี [40,41]

2.9.1 บทนำ

เทคนิคสเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ หาค่าความหนาของฟิล์ม ความขรุขระ และสมบัติทางแสง เนื่องจากการตรวจสอบโดยไม่ทำลายชิ้นงาน วิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถวิเคราะห์ได้อย่างถูกต้อง [40]

2.9.2 ทฤษฎีและหลักการวัดฟิล์ม

หลักการวัดโดยวิธีนี้อาศัยหลักการนำคลื่นแสงโพลาไรซ์แบบเส้นตรงที่ตกกระทบเป็นลงบนชิ้นงานเมื่อหลังจากการตกกระทบจะเกิดคลื่นแสงซึ่งมี 2 ทิศทาง คือ คลื่นที่ เป็นคลื่นตกกระทบแบบขนาน (parallel polarized) มีทิศของสนามไฟฟ้าขนานกับผิวรอยต่อระหว่างอากาศกับสารกึ่งตัวนำ และคลื่นเอส เป็นคลื่นที่มีโพลาไรซ์ตั้งฉาก ทั้งนี้โดยคลื่นที่สะท้อนออกมาจากชิ้นงานมีโพลาไรซ์เซชันที่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับเวลาในลักษณะที่เรียกว่าโพลาไรเซชันแบบวงรี แสดงดังรูปที่ 2.30 การเกิดโพลาไรซ์แบบวงรีแบบสะท้อนกับชิ้นงาน ซึ่งในการทดลองเราสามารถเก็บข้อมูลที่มุม 70° ของแสงตกกระทบลงบนระนาบผลึก



รูปที่ 2.30 การเกิดโพลาไรซ์แบบวงรีแบบสะท้อนกับชิ้นงาน [40]

จากหลักการของเครื่องสเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี ที่ปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าให้กับวัสดุ โดยสนใจผลการตอบสนองที่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าไม่ได้ตกกระทบตั้งฉากกับพื้นผิวของชิ้นงาน จึงทำให้ค่าคงที่การสะท้อนเป็นไปตามกฎของเฟรสเนล (Fresnel's law) และคลื่นตกกระทบตามกฎของสเนลล์ (Snell's law) กำหนดให้ r_p และ r_s คือค่า reflectance ของคลื่นทีและคลื่นเอส ตามลำดับ และ ตัวแปร Ψ และ Δ เป็นปริมาณที่เราวัดได้จากเครื่องมือ ซึ่งสัมพันธ์ตามสมการสเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี (Ellipsometry equation) [40]

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

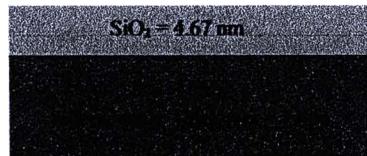
จากเครื่องมือสามารถหาค่า n และ k ของแต่ละพลังงานโฟตอน โดย $N = n + ik$ กำหนดให้ N คือค่าดัชนีหักเหเชิงซ้อนของตัวกลางสารกึ่งตัวนำ (complex refractive index) n คือส่วนจริงของดัชนีหักเหของตัวกลาง และ k คือส่วนจินตภาพของดัชนีหักเห (extinction coefficient) และสามารถหาค่า Energy band gap (E_g) โดยการพล็อตกราฟระหว่างพลังงานโฟตอน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

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

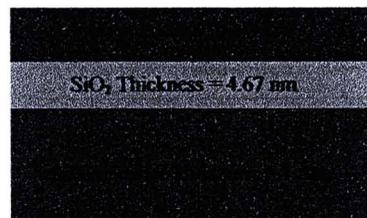
2.9.3 การฟิตโมเดล

จากข้อมูลที่ได้จากเครื่องสเปกโตรสโคปิกอิลลิปโซเมทรี ไม่สามารถฟิตได้โดยตรง ดังนั้นเราสามารถประมาณได้จากโปรแกรม โดยขั้นตอนในการหาประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนที่ 1 เรารู้ค่าความหนาซิลิคอนเวเฟอร์ที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 1 mm และให้เครื่องหาความหนาของ SiO_2 ซึ่งเท่ากับ 4.67 nm แสดงดังรูปที่ 2.31 เพื่อใช้เป็นค่าที่จะฟิตในการหาความหนาของฟิล์ม

ขั้นตอนที่ 2 หาค่าความหนาของชั้นฟิล์ม โดยใส่ค่าจากขั้นตอนที่ 1 จากนั้นให้เครื่องพิตทาความหนาของฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.32 จากขั้นตอนนี้เราจะทราบความหนาของฟิล์มและค่าความขรุขระ จากขั้นตอนนี้เราจึงค่อยพิตโมเดล เพื่อใช้หาค่าแถบพลังงานจากโปรแกรมในเครื่องเราพบว่าโมเดล Tauc-Lorentz (TL) เป็นโมเดลที่เหมาะสมกับฟิล์มในการทดลองนี้โดยให้กราฟที่พิตมากที่สุด และโมเดล Tauc-Lorentz (TL) เหมาะกับฟิล์มที่มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ



รูปที่ 2.31 หาค่าความหนาของชั้น SiO_2 บนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน



รูปที่ 2.32 หาค่าความหนาของชั้นฟิล์มบนวัสดุรองรับเวเฟอร์ซิลิคอน