



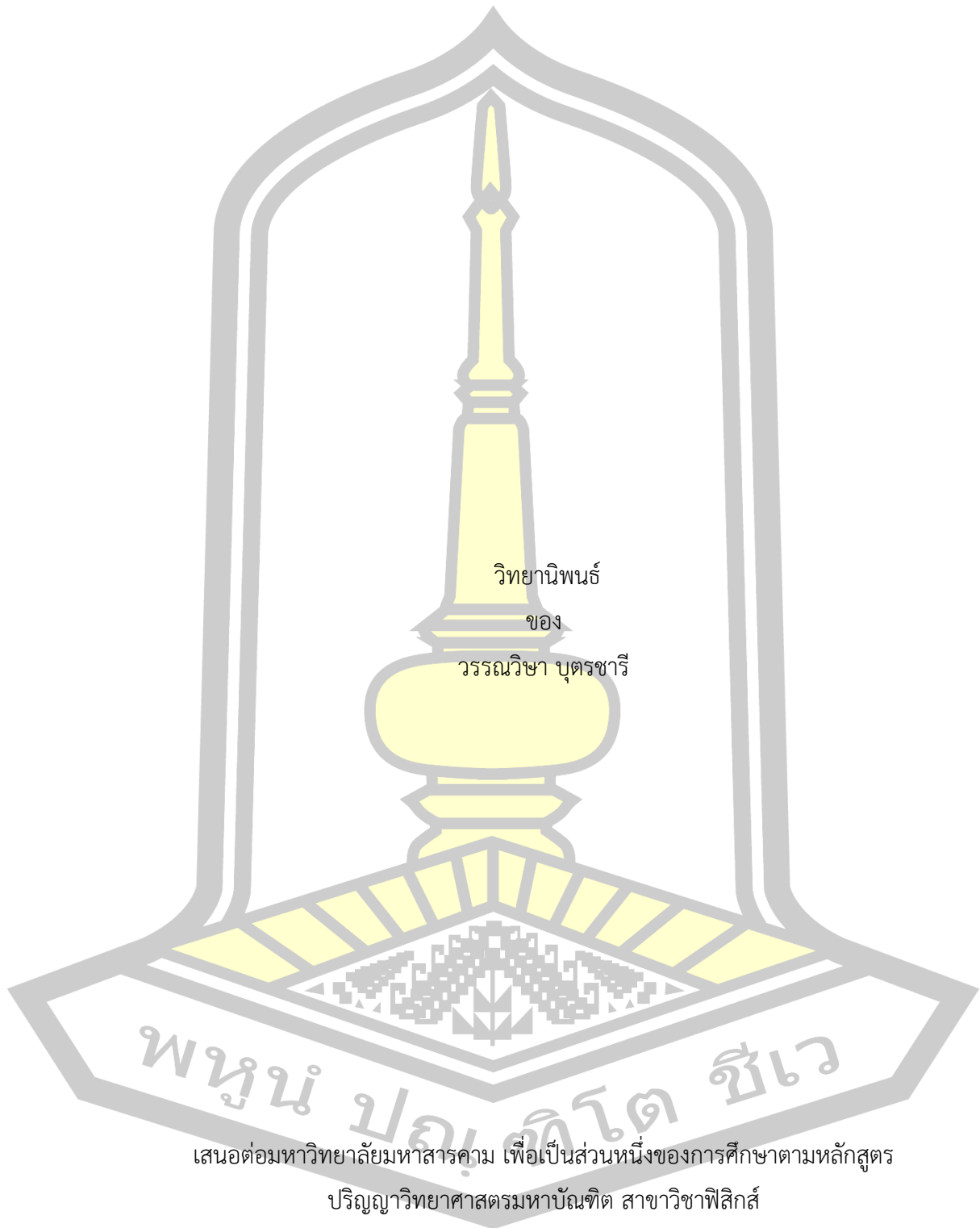
การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี

วิทยานิพนธ์  
ของ  
วรรณวิษา บุตรชาวี

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์  
มกราคม 2564

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี

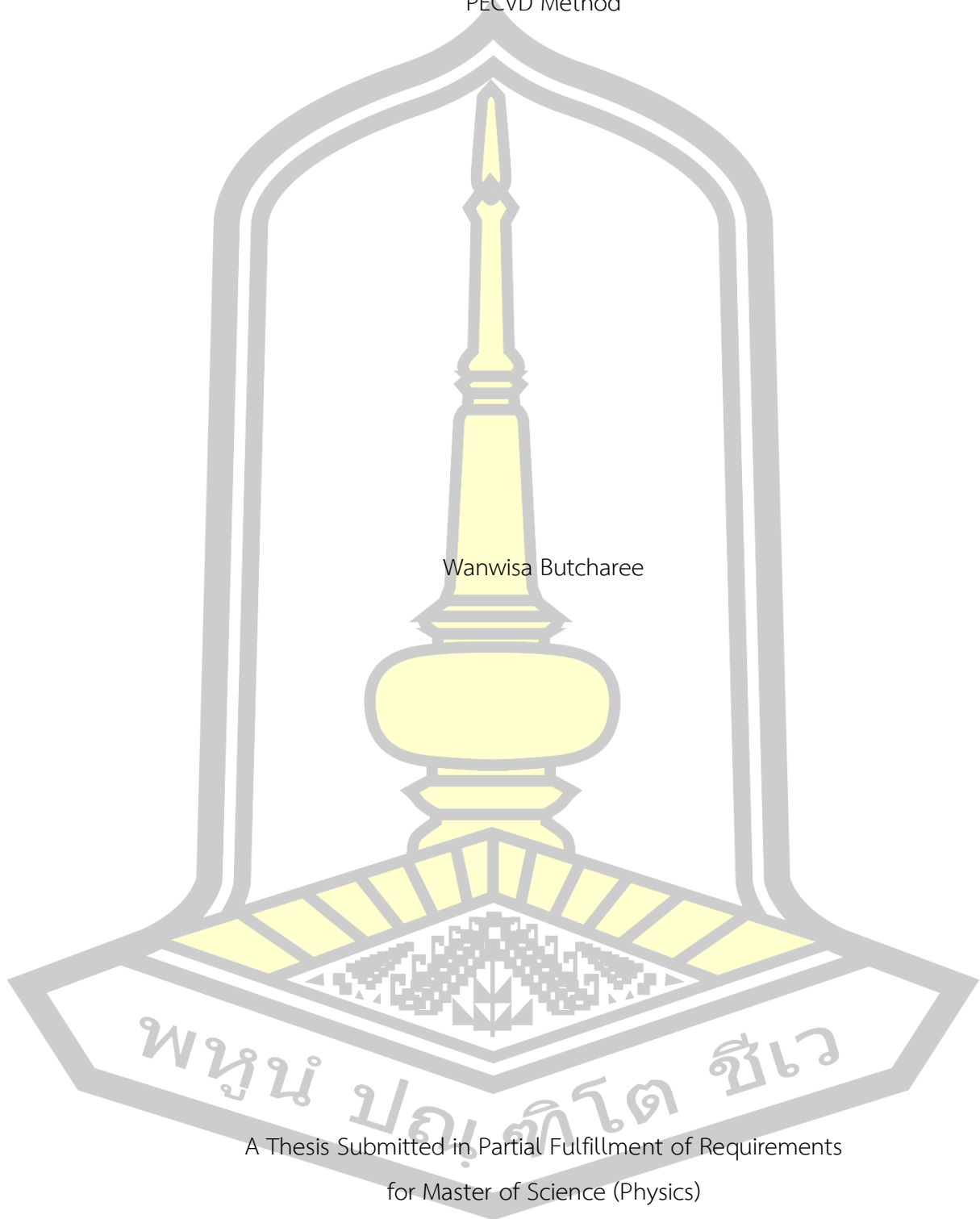


เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

มกราคม 2564

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Structural Properties Characterization of Diamond-Like Carbon Films Prepared by RF-  
PECVD Method



Wanwisa Butcharee

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements  
for Master of Science (Physics)

January 2021

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนางสาววรรณวิษา บุตรชารี  
แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร. วิรัตน์ เจริญบุญ )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผศ. ดร. อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน )

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. ศรายุทธ ตันมี )

กรรมการ

(ผศ. ดร. พิษณุ พูลเจริญศิลป์ )

กรรมการ

(ดร. นิตศักดิ์ ปาสาจะ )

มหาวิทยาลัยขอนแก่นให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

(ศ. ดร. ไพโรจน์ ประมวล )

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

พูน บัณฑิต ชีวะ

**ชื่อเรื่อง** การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่เตรียมด้วยวิธี อาร์เอฟ-พีโอซีวีดี

**ผู้วิจัย** วรรณวิษา บุตรชารี

**อาจารย์ที่ปรึกษา** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน  
ดร. ศรายุทธ ตันมี

**ปริญญา** วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต **สาขาวิชา** ฟิสิกส์  
**มหาวิทยาลัย** มหาวิทยาลัยมหาสารคาม **ปีที่พิมพ์** 2564

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง a-C:H ลงบนแผ่นซิลิกอน (Si) ชนิดพี (p-type) ระบาย (100) ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี โดยใช้แก๊สอาร์กอน (Ar) และแก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$ ) เป็นแก๊สตั้งต้น โดยได้ทำการศึกษาผลของการเตรียมฟิล์ม a-C:H ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ที่กำลังไฟฟ้าในช่วง 100-700 W รอบการทำงานในโหมดพัลส์ 10-80% และความถี่พัลส์ 2-5 Hz จากนั้นได้เปรียบเทียบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มโดยใช้เทคนิครามาน วัดสัดส่วน  $I_D/I_G$  เทคนิคเนคซาฟ วัดปริมาณ  $sp^2$  (%) เทคนิคเอกซ์พีเอส วัดปริมาณ  $sp^3$  (%) และเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ วัดความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากโหมดพัลส์จะให้สมบัติความเป็นคาร์บอนเสมือนเพชรดีกว่าโหมดต่อเนื่อง การใช้รอบการทำงานในโหมดพัลส์ 80% ให้ปริมาณ  $sp^2$  (%) ต่ำสุด ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่เพิ่มขึ้น การใช้ความถี่พัลส์ 3 Hz ให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีปริมาณ  $sp^3$  (%) สูงสุด คือ 32.68% และมีความหนาแน่นสูงสุดเท่ากับ  $2.08 \text{ g/cm}^3$  ในขณะที่ สัดส่วน  $I_D/I_G$  และปริมาณ  $sp^2$  (%) มีค่าใกล้เคียงกัน การเพิ่มกำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ส่งผลให้สมบัติความเป็นคาร์บอนเสมือนเพชรลดลง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่เพิ่มขึ้น และปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่ลดลง

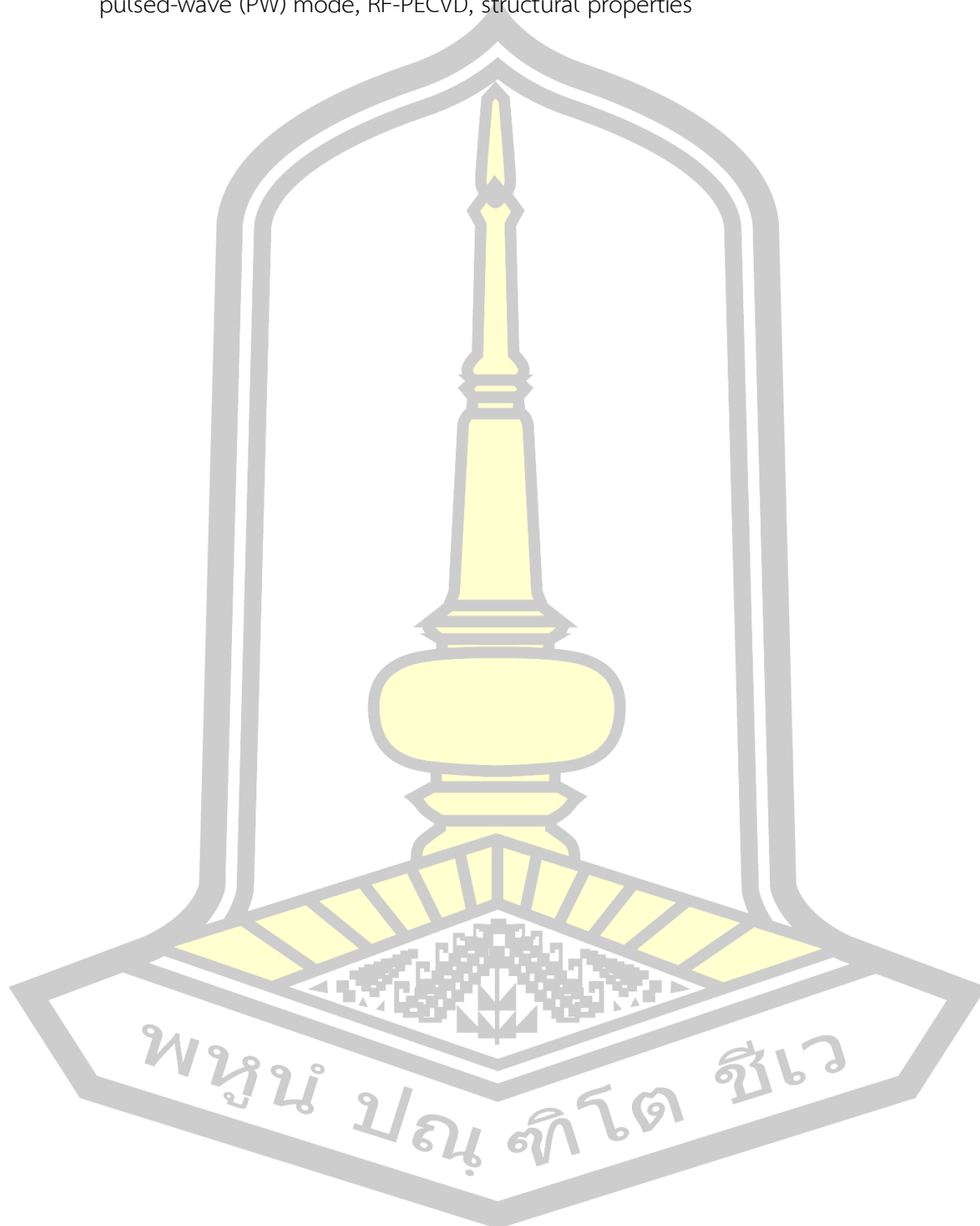
**คำสำคัญ** : ฟิล์มไฮโดรเจนอะมอร์ฟัสคาร์บอน, กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ, ความถี่วิทยุโหมดพัลส์, อาร์เอฟ-พีโอซีวีดี, สมบัติเชิงโครงสร้าง

<b>TITLE</b>	Structural Properties Characterization of Diamond-Like Carbon Films Prepared by RF-PECVD Method		
<b>AUTHOR</b>	Wanwisa Butcharee		
<b>ADVISORS</b>	Assistant Professor Artit Chingsungnoen , Ph.D. Sarayut Tunmee , Ph.D.		
<b>DEGREE</b>	Master of Science	<b>MAJOR</b>	Physics
<b>UNIVERSITY</b>	Maharakham University	<b>YEAR</b>	2021

### ABSTRACT

In this research, hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films were deposited on a p-type silicon wafer with (100) orientation by the RF-PECVD method. A mixture of argon and acetylene was used as a precursor gas. The structural properties of a-C:H films prepared using the continuous and pulsed-wave modes were investigated with the RF power of 100-700 W, a duty cycle of 10-80%, and pulse frequency of 2-5 Hz. Raman spectroscopy was used to evaluate  $I_D/I_G$  ratio. Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy was used to identify  $sp^2$  content, while the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze  $sp^3$  contents. X-ray reflectivity (XRR) was used to extract the films, density, roughness, and thickness. The experimental results found that a-C:H film obtained from pulsed-wave mode gives better diamond-like carbon properties than the continuous-wave mode. In pulsed-wave mode, the duty cycle of 80% gives the lowest  $sp^2$  (%) content corresponding to the increased  $sp^3$  (%) content. In addition, the pulse frequency of 3 Hz gives the  $sp^3$  (%) content and density of 32.68% and  $2.08 \text{ g/cm}^3$ , which are the highest values. At the same time, the  $I_D/I_G$  ratio and  $sp^2$  (%) content are a little bit fluctuation. The Increasing of RF power in continuous and pulsed-wave modes trend to decrease in the diamond-like carbon properties. This phenomenon corresponds to the increasing  $sp^2$  (%) content and decreased  $sp^3$  (%) content.

Keyword : hydrogenated amorphous carbon films, continuous-wave (CW) mode, pulsed-wave (PW) mode, RF-PECVD, structural properties



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือจากบุคลากรหลายท่านด้วยกัน ผู้ทำวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และ ดร.ศรายุทธ ตันมี ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและคำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัยด้วยดีเสมอมา รวมทั้งยังคอยตรวจสอบข้อบกพร่องและแนะนำวิธีการแก้ปัญหาในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณอาจารย์ และบุคลากรในหน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสติก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ทุกท่าน ที่มีส่วนเกี่ยวข้องในการให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ และให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ นายอุกฤษฏ์ ฤทธิหงส์ จากสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์และให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการตรวจวัด และการวิเคราะห์ฟิล์มบาง a-C:H ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี เทคนิคเนคซาฟ และเทคนิคเอกซ์พีเอส และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความช่วยเหลือ อำนวยความสะดวกในการตรวจวิเคราะห์ฟิล์มบาง a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์

สุดท้าย ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัวของผู้ทำวิทยานิพนธ์นี้ ที่ให้การอบรมเลี้ยงดู อุปการะในการศึกษา เป็นผู้ให้กำลังใจ และอยู่เบื้องหลังความสำเร็จในครั้งนี้

วรรณวิษา บุตรชารี

พูน ปณฺ ทิโต ชีเว



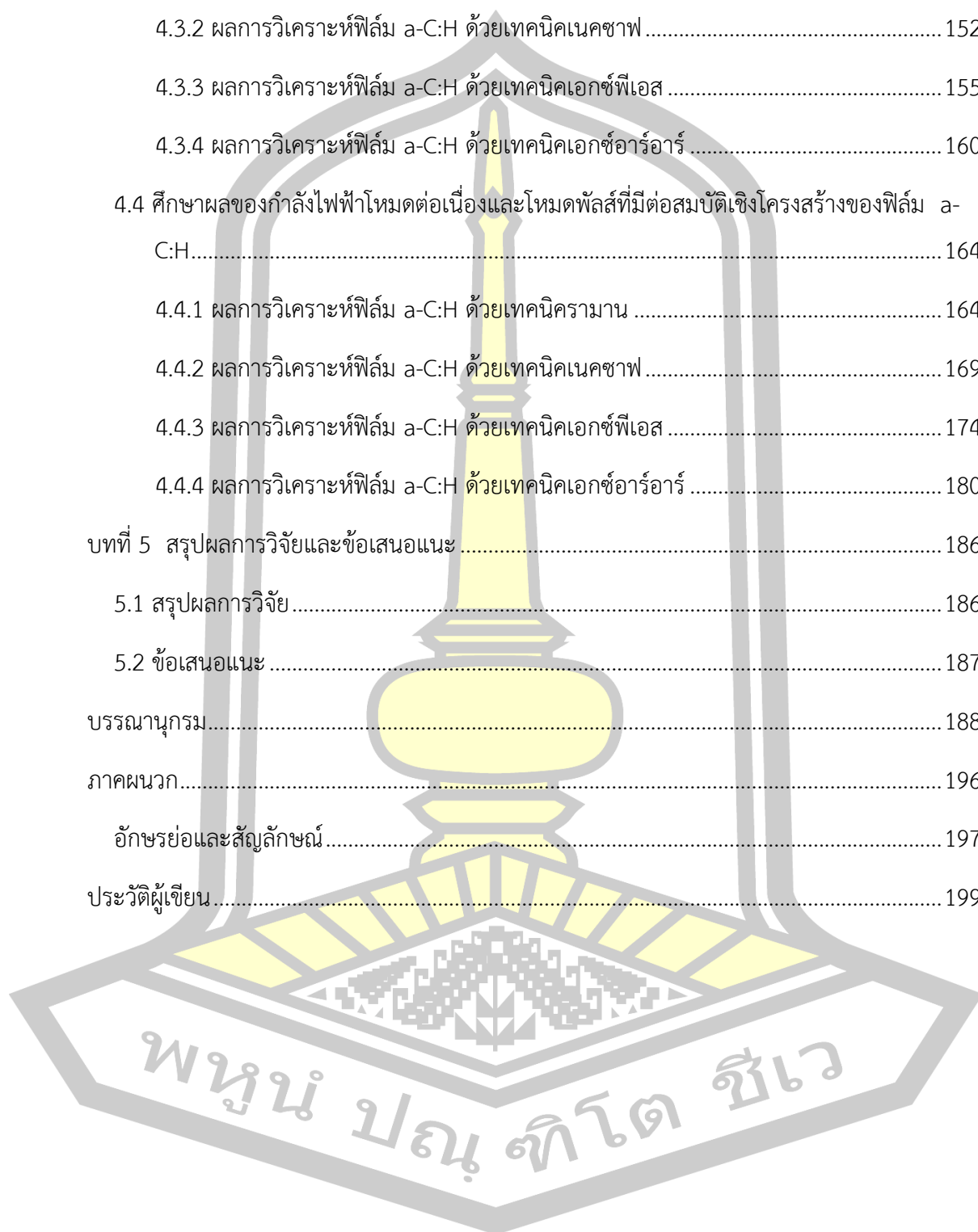
## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ซ
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ท
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 ความมุ่งหมายของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	2
1.3.1 กระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	2
1.3.2 ตัวแปรควบคุม.....	2
1.3.3 ตัวแปรต้น.....	2
1.3.4 ตัวแปรตาม.....	2
1.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	2
1.4.1 อุปกรณ์เครื่องมือวิจัย.....	2
1.4.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	3
1.5 การวิเคราะห์ข้อมูล.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ปรีทัศน์เอกสารข้อมูล.....	4
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4

2.2 คาร์บอนเสมือนเพชร (Diamond-Like Carbon, DLC).....	5
2.2.1 โครงสร้างอะตอมและลักษณะของคาร์บอน.....	5
2.2.2 การเกิดไฮบริดไดเซชัน.....	7
2.2.2.1 ไฮบริดไดเซชันแบบ $sp$ ( $sp$ - Hybrid orbital).....	7
2.2.2.2 ไฮบริดไดเซชันแบบ $sp^2$ ( $sp^2$ - Hybrid orbital).....	10
2.2.2.3 ไฮบริดไดเซชันแบบ $sp^3$ ( $sp^3$ - Hybrid orbital).....	13
2.2.3 เพชร (Diamond).....	18
2.2.4 แกรไฟต์ (Graphite).....	19
2.2.5 ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร.....	20
2.3 การเตรียมฟิล์ม DLC ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี.....	23
2.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม.....	24
2.4.1 เทคนิครามาน.....	24
2.4.2 เทคนิคเนคซาฟ.....	27
2.4.3 เทคนิคเอกซ์พีเอส.....	30
2.4.4 เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์.....	33
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	37
3.1 วิธีการใช้งานระบบอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี.....	38
3.1.1 ระบบสุญญากาศ.....	39
3.1.2 ระบบแก๊ส.....	40
3.1.3 ระบบแหล่งจ่ายไฟ.....	40
3.2 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง a-C:H.....	40
3.2.1 การเตรียมวัสดุรองรับ.....	41
3.2.2 ขั้นตอนการเปิดระบบ.....	42
3.2.3 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์ม a-C:H.....	51

3.2.4	ขั้นตอนการปิดระบบ.....	60
3.3	ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบาง a-C:H ด้วยเทคนิคต่าง ๆ .....	61
3.3.1	ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี.....	61
3.3.2	ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเนคซาฟ.....	66
3.3.3	ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส.....	70
3.3.4	ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์.....	71
3.4	ขั้นตอนการพิศกรภาพข้อมูลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคต่าง ๆ.....	82
3.4.1	ขั้นตอนการพิศกรภาพรามานด้วยโปรแกรม Origin Pro.....	82
3.4.2	ขั้นตอนการพิศกรภาพเนคซาฟด้วยโปรแกรม Igor Pro .....	93
3.4.3	ขั้นตอนการพิศกรภาพเอกซ์พีเอสด้วยโปรแกรม Origin Pro.....	101
3.4.4	ขั้นตอนการพิศกรภาพเอกซ์อาร์อาร์ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8.....	110
บทที่ 4	ผลการทดลอง .....	121
4.1	การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์.....	122
4.1.1	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน .....	123
4.1.2	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ.....	125
4.1.3	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส.....	127
4.1.4	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์.....	128
4.2	ศึกษารอบการทำงานในโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H.....	131
4.2.1	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน .....	133
4.2.2	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ.....	136
4.2.3	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส.....	139
4.2.4	ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์.....	144
4.3	ศึกษาผลของความถี่พัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H.....	148

4.3.1 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน .....	148
4.3.2 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ .....	152
4.3.3 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส .....	155
4.3.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ .....	160
4.4 ศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H.....	164
4.4.1 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน .....	164
4.4.2 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ .....	169
4.4.3 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส .....	174
4.4.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ .....	180
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	186
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	186
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	187
บรรณานุกรม.....	188
ภาคผนวก.....	196
อักษรย่อและสัญลักษณ์.....	197
ประวัติผู้เขียน.....	199



## สารบัญตาราง

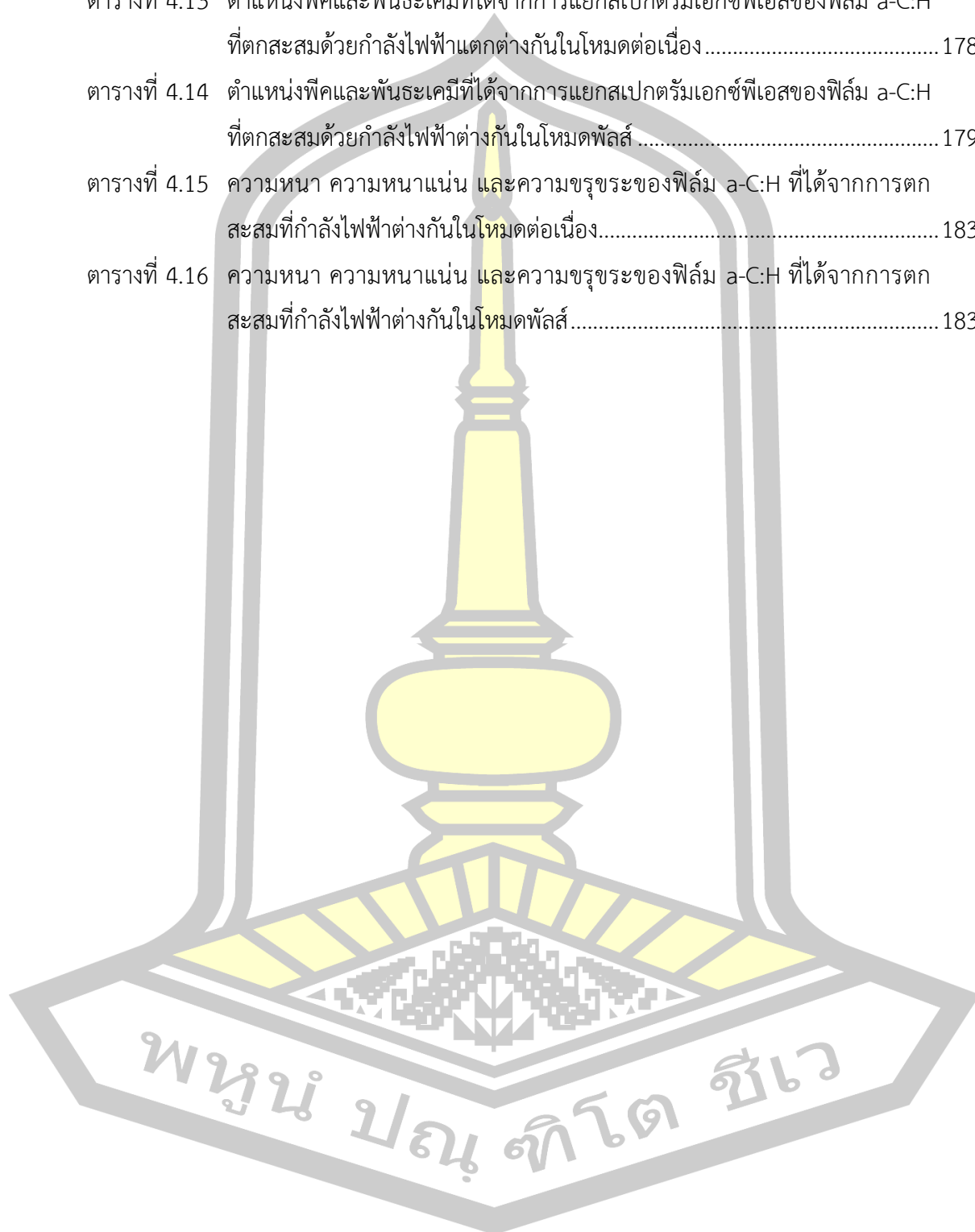
	หน้า
ตารางที่ 2.1	เปรียบเทียบคุณสมบัติของเพชรและฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร ..... 22
ตารางที่ 3.1	การกำหนดรหัสและเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม a-C:H..... 59
ตารางที่ 4.1	ข้อมูลเฉลี่ยของพีคิตีและพีคิจิตีได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ รอบการทำงานต่างกัน..... 135
ตารางที่ 4.2	แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคิตีที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์ แตกต่างกัน..... 138
ตารางที่ 4.3	แสดงข้อมูลตำแหน่งพีคิตีและพีคิจิตีของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากสเปกตรัมเอกซ์พี เอส ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์ แตกต่างกัน..... 143
ตารางที่ 4.4	แสดงข้อมูลที่ได้จากการพิตรกราฟเอกซ์อาร์อาร์ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งตกสะสมที่ เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน ..... 147
ตารางที่ 4.5	ข้อมูลเฉลี่ยของพีคิตีและพีคิจิตีได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่ เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน ..... 151
ตารางที่ 4.6	แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคิตีที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี เมื่อเตรียมด้วยความถี่พัลส์ต่างกัน..... 154
ตารางที่ 4.7	แสดงข้อมูลตำแหน่งพีคิตีและพีคิจิตีของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากสเปกตรัมเอกซ์พี เอส ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน ..... 159
ตารางที่ 4.8	แสดงข้อมูลความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่ เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน ..... 163
ตารางที่ 4.9	ข้อมูลเฉลี่ยของพีคิตีและพีคิจิตีได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ กำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องแตกต่างกัน ..... 167
ตารางที่ 4.10	ข้อมูลเฉลี่ยของพีคิตีและพีคิจิตีได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ กำลังไฟฟ้าในโหมดพัลส์แตกต่างกัน..... 168
ตารางที่ 4.11	แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคิตีที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดต่อเนื่อง ..... 173
ตารางที่ 4.12	แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคิตีที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดพัลส์ ..... 173

ตารางที่ 4.13 ตำแหน่งพีคและพันธระเคมีที่ได้จากการแยกสเปกตรัมเอกซ์พีเอสของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าแตกต่างกันในโหมดต่อเนื่อง..... 178

ตารางที่ 4.14 ตำแหน่งพีคและพันธระเคมีที่ได้จากการแยกสเปกตรัมเอกซ์พีเอสของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าต่างกันโหมดพัลส์ ..... 179

ตารางที่ 4.15 ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมที่กําลังไฟฟ้าต่างกันโหมดต่อเนื่อง..... 183

ตารางที่ 4.16 ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมที่กําลังไฟฟ้าต่างกันโหมดพัลส์..... 183



## สารบัญญภาพ

		หน้า
รูปที่ 2.1	โครงสร้างชั้นพลังงานอิเล็กตรอนของคาร์บอน .....	6
รูปที่ 2.2	การเกิดไฮบริดเซชันแบบ $sp$ .....	8
รูปที่ 2.3	พันธะสามในอะเซทิลีน ก) แสดงออร์บิทัล $sp$ ทั้งสองออร์บิทัลและออร์บิทัล $p_x p_y$ ของคาร์บอน ข) แสดงพันธะซิกมาของอะเซทิลีน $s-sp$ , $sp-sp$ และ $sp-s$ จากซ้ายไปขวาตามลำดับ ค) แสดงพันธะไพของอะเซทิลีน ซึ่งเกิดจากการซ้อนทับทางด้านข้างของ $p_x p_y p_z$ เกิดเป็นพันธะไพสองพันธะ .....	9
รูปที่ 2.4	โครงสร้างเชิงโมเลกุลของอะเซทิลีน .....	9
รูปที่ 2.5	แบบจำลองโมเลกุลของอะเซทิลีน ก) รุ่นจำลองแบบลูกกลมและแกน ข) รุ่นจำลองแบบสกาลแสดงหมอกอิเล็กตรอนในโมเลกุล .....	10
รูปที่ 2.6	ไดอะแกรมการเกิดไฮบริดเซชันแบบ $sp$ ของอะตอมคาร์บอน .....	10
รูปที่ 2.7	การเกิดไฮบริดเซชันแบบ $sp^2$ .....	11
รูปที่ 2.8	การเกิดพันธะซิกมาในเอทิลีน .....	12
รูปที่ 2.9	โครงสร้างเชิงโมเลกุลของแก๊สเอทิลีน .....	12
รูปที่ 2.10	แบบจำลองโมเลกุลของแก๊สเอทิลีน ก) รุ่นจำลองแบบลูกกลมและแกน ข) รุ่นจำลองแบบสกาลแสดงหมอกอิเล็กตรอนในโมเลกุล .....	13
รูปที่ 2.11	ไดอะแกรมการเกิดไฮบริดเซชันแบบ $sp^2$ ของอะตอมคาร์บอน .....	13
รูปที่ 2.12	การจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอมคาร์บอน .....	14
รูปที่ 2.13	การเกิดพันธะในแก๊สมีเทน อิเล็กตรอนที่เข้าคู่ในแต่ละออร์บิทัลโมเลกุลเกิดจากการซ้อนทับของออร์บิทัล $sp^3$ ของคาร์บอน และออร์บิทัล $1s$ ของไฮโดรเจน .....	15
รูปที่ 2.14	โครงสร้างเชิงโมเลกุลของแก๊สมีเทน .....	15
รูปที่ 2.15	แบบจำลองโมเลกุลของแก๊สมีเทน ก) เส้นปะคือแกนของออร์บิทัลภายในโมเลกุล ข) รุ่นจำลองแบบลูกกลมและแกน (Ball-stick) ค) รุ่นจำลองแบบสกาลแสดงหมอกอิเล็กตรอนในโมเลกุล .....	16
รูปที่ 2.16	พันธะในโมเลกุลอีเทน แสดงการซ้อนทับกันของพันธะซิกมาในโมเลกุลอีเทน .....	17
รูปที่ 2.17	พันธะในโมเลกุลอีเทน แสดงการหมุนได้อิสระของพันธะซิกมาระหว่างอะตอมของ $C-C$ .....	17
รูปที่ 2.18	โครงสร้างเชิงโมเลกุลของแก๊สอีเทน .....	17
รูปที่ 2.19	แบบจำลองโครงสร้างของเพชร .....	19

รูปที่ 2.20	โครงสร้างแบบ FCC ของผลึกเพชร .....	19
รูปที่ 2.21	แบบจำลองโครงสร้างของแกรไฟต์ .....	20
รูปที่ 2.22	พันธะไฮบริดเซชัน $sp^3$ $sp^2$ และ $sp^1$ .....	21
รูปที่ 2.23	เฟสไดอะแกรมของฟิล์ม DLC.....	23
รูปที่ 2.24	อัตราการตกสะสมของฟิล์มไฮโดรเจนอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่ถูกเคลือบด้วยวิธีพีไอซีวี ดี โดยใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ .....	24
รูปที่ 2.25	ไดอะแกรมแสดงกระบวนการเกิด Rayleigh และ Raman.....	25
รูปที่ 2.26	เปรียบเทียบสเปกตรัมรามานของคาร์บอนชนิดต่าง ๆ.....	26
รูปที่ 2.27	สเปกตรัมคาร์บอน K-edge ที่ได้จากเนคซาฟในฟิล์ม ns-C .....	28
รูปที่ 2.28	สเปกตรัมเนคซาฟที่ได้จากฟิล์ม a-C:H (Sample A-D).....	30
รูปที่ 2.29	แผนภาพแบบหยาบปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์ของเทคนิคเอกซ์พีเอส หรือ การกีด โฟโตอิเล็กทริก .....	31
รูปที่ 2.30	สเปกตรัมเอกซ์พีเอสของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร .....	32
รูปที่ 2.31	แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์รูปแบบการสั่น (Oscillation pattern) จากกราฟเอกซ์ อาร์อาร์.....	35
รูปที่ 2.32	แสดงตัวอย่างการใช้แบบจำลองการแทรกสอดพิตรกราฟรูปแบบการสั่นเพื่อ วิเคราะห์หาค่าความหนาแน่น ความหนาและความขรุขระของฟิล์ม .....	36
รูปที่ 3.1	แผนผังแสดงขั้นตอนการดำเนินงาน .....	38
รูปที่ 3.2	ไดอะแกรมระบบเคลือบฟิล์ม อาร์เอฟ-พีไอซีวีดี .....	39
รูปที่ 3.3	แสดงระบบเคลือบฟิล์ม อาร์เอฟ-พีไอซีวีดี ณ หน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสมา ภาควิชา ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม.....	42
รูปที่ 3.4	แสดงการติดตั้งชิ้นงานในภาชนะสุญญากาศ.....	43
รูปที่ 3.5	เครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้า.....	43
รูปที่ 3.6	ปั๊มลม .....	44
รูปที่ 3.7	PXI controller .....	44
รูปที่ 3.8	โปรแกรม Vacuum control.....	45
รูปที่ 3.9	แสดงขั้นตอนการเปิด Backing valve.....	45
รูปที่ 3.10	แสดงขั้นตอนการเปิด Pendulum valve.....	46
รูปที่ 3.11	Wide range gauge.....	46
รูปที่ 3.12	แสดงขั้นตอนการเปิดวาล์ว Wide range gauge .....	47



รูปที่ 3.13	Pressure monitor .....	47
รูปที่ 3.14	แสดงขั้นตอนการเปิดวาล์ว Capacitance gauge .....	48
รูปที่ 3.15	ขั้นตอนการเปิดวาล์วแก๊ส และทางเข้าแก๊ส .....	48
รูปที่ 3.16	Scroll pump.....	49
รูปที่ 3.17	Capacitance gauge .....	49
รูปที่ 3.18	เครื่อง TPS 601 .....	50
รูปที่ 3.19	เครื่อง DCU .....	51
รูปที่ 3.20	แสดงขั้นตอนการปิดวาล์ว Wide range gauge.....	51
รูปที่ 3.21	เครื่องอ่านอัตราการไหลของแก๊ส.....	52
รูปที่ 3.22	แสดงขั้นตอนการปรับตำแหน่งวาล์ว Pendulum เพื่อควบคุมความดันในระบบ .....	52
รูปที่ 3.23	แหล่งจ่ายไฟความถี่วิทยุ (RF) 13.56 MHz.....	53
รูปที่ 3.24	เครื่องอ่านอัตราการไหลของแก๊ส.....	53
รูปที่ 3.25	แสดงขั้นตอนการเปิด Pendulum valve เพื่อให้ปั๊มสุญญากาศที่หลงเหลือออกจาก ภาชนะสุญญากาศ .....	54
รูปที่ 3.26	แสดงขั้นตอนการเปิดวาล์ว Wide range gauge เพื่ออ่านความดันภายในภาชนะ สุญญากาศ .....	55
รูปที่ 3.27	แสดงขั้นตอนการปิดวาล์ว Wide range gauge.....	56
รูปที่ 3.28	แสดงขั้นตอนการปิดวาล์ว Capacitance gauge.....	57
รูปที่ 3.29	แสดงขั้นตอนการปิด Pendulum valve .....	57
รูปที่ 3.30	แสดงขั้นตอนการเปิด Leak valve เพื่อปรับความดันภายในภาชนะสุญญากาศให้ เท่ากับความดันภายนอก .....	58
รูปที่ 3.31	แสดงลักษณะอัตราส่วนของเวลา ระหว่างที่ Load on ต่อเวลารวมของรอบการ ทำงานที่ค่า Duty cycle ต่างกัน .....	60
รูปที่ 3.32	แสดงการเปลี่ยนสถานะของ Turbo pump ให้อยู่ในโหมด Standby.....	61
รูปที่ 3.33	เครื่อง Dispersive Raman microscope.....	62
รูปที่ 3.34	แสดงการติดตั้งชิ้นงานบนฐานวางชิ้นงานภายในเครื่อง Dispersive Raman microscope .....	62
รูปที่ 3.35	แสดงปุ่มปรับสเกลการขยายภาพของเครื่อง Dispersive Raman microscope .....	63
รูปที่ 3.36	เครื่อง Marzhauser wetzlae .....	63
รูปที่ 3.37	แสดงหน้าต่างการถ่ายภาพชิ้นงานด้วยเทคนิครามาน .....	64

รูปที่ 3.38	แสดงหน้าตาของการกำหนดค่าพารามิเตอร์ในการวัดรามาน.....	64
รูปที่ 3.39	แสดงการปิดแสงในเครื่อง Dispersive Raman microscope.....	65
รูปที่ 3.40	แสดงหน้าตาของเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดรามาน.....	65
รูปที่ 3.41	แสดงการเปิดแสงในเครื่อง Dispersive Raman microscope.....	66
รูปที่ 3.42	แสดงหน้าตาของการสิ้นสุดกระบวนการวัดรามาน.....	66
รูปที่ 3.43	แสดง Sample holder ที่ใช้ในการติดตั้งชิ้นงานสำหรับการวัดเนคซาฟ.....	67
รูปที่ 3.44	แสดงการติดตั้ง Sample holder เข้ากับ Load lock ของภาชนะสุญญากาศ.....	67
รูปที่ 3.45	แสดงตำแหน่งสเกลแกน X, Y และ Z สำหรับปรับค่าตำแหน่งในการวัดเนคซาฟ.....	68
รูปที่ 3.46	จอขยายภาพภายในภาชนะสุญญากาศ.....	68
รูปที่ 3.47	แสดงหน้าตาของการกำหนดค่าพารามิเตอร์ในการวัดเนคซาฟด้วยโปรแกรม Labview....	69
รูปที่ 3.48	แสดงหน้าตาเริ่มต้นการวัดเนคซาฟ.....	70
รูปที่ 3.49	ภาพถ่ายแซมเบอร์เอกซ์พีเอส ณ ระบบลำเลียงแสงที่ BL3.2Ua.....	70
รูปที่ 4.1	ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H/Si ที่กำลังไฟฟ้า 100 W ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW).....	123
รูปที่ 4.2	สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้า 100 W ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW).....	124
รูปที่ 4.3	สเปกตรัมเนคซาฟการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้า 100 W ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW).....	126
รูปที่ 4.4	สเปกตรัมเอกซ์พีเอสจาก C1s ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้า 100 W ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW).....	128
รูปที่ 4.5	รูปแบบการสั่นจากการสะท้อนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่อง (CW) และโหมดพัลส์ (PW) 100 W.....	129
รูปที่ 4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน $I_D/I_G$ ปริมาณ $sp^2$ และ $sp^3$ ความหนาและความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่อง (CW) และโหมดพัลส์ (PW) 100 W.....	131
รูปที่ 4.7	ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H/Si เมื่อใช้รอบการทำงานต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%.....	132
รูปที่ 4.8	สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้รอบการทำงานต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%.....	134

รูปที่ 4.9	ความสัมพันธ์ระหว่าง $I_D/I_G$ ตำแหน่งของพีคจี และ FWHM ของพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์.....	135
รูปที่ 4.10	สเปกตรัมเนคซาฟการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้รอบการทำงานต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%.....	137
รูปที่ 4.11	ความสัมพันธ์ของปริมาณ $sp^2$ ที่เป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอพ-พีอีซีวีดี.....	139
รูปที่ 4.12	สเปกตรัมเอกซ์พีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์ต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%.....	140
รูปที่ 4.13	สเปกตรัมเอกซ์พีเอสจาก $C1s$ ของฟิล์ม a-C:H ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์ต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%.....	141
รูปที่ 4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน $sp^2 / sp^3$ ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์.....	144
รูปที่ 4.15	รูปแบบการสั่นจากการสะท้อนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม a-C:H ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%.....	146
รูปที่ 4.16	ความหนา ความหนาแน่น และ ความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่รอบการทำงานในโหมดพัลส์ต่างกัน.....	147
รูปที่ 4.17	ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H/Si ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz.....	148
รูปที่ 4.18	สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz.....	150
รูปที่ 4.19	ความสัมพันธ์ระหว่าง $I_D/I_G$ FWHM ของพีคจี และ ตำแหน่งพีคจี กับความถี่พัลส์ในช่วง 2-5 Hz.....	151
รูปที่ 4.20	สเปกตรัมเนคซาฟการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H เมื่อเตรียมด้วยความถี่พัลส์ต่างกัน ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz.....	153
รูปที่ 4.21	ความสัมพันธ์ของปริมาณ $sp^2$ ของฟิล์ม a-C:H เมื่อเตรียมด้วยความถี่พัลส์ต่างกัน ...	155
รูปที่ 4.22	สเปกตรัมเอกซ์พีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz .....	156
รูปที่ 4.23	สเปกตรัมเอกซ์พีเอสจาก $C1s$ ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz.....	157

รูปที่ 4.24	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน $sp^2 / sp^3$ ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่พัลส์.....	160
รูปที่ 4.25	รูปแบบการสั่นจากการสะท้อนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz .....	162
รูปที่ 4.26	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน.....	163
รูปที่ 4.27	ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พริสตีวีตี ที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้าแตกต่างกัน ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW).....	164
รูปที่ 4.28	สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าต่างกัน.....	166
รูปที่ 4.29	เปรียบเทียบสัดส่วน $I_D/I_G$ และ ตำแหน่งพีคจี เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าต่างกัน ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW) .....	169
รูปที่ 4.30	สเปกตรัมการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ในสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าแตกต่างกัน ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW).....	172
รูปที่ 4.31	ปริมาณ $sp^2$ ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยกำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุต่างกัน .....	174
รูปที่ 4.32	สเปกตรัมเอกซ์พีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุต่างกัน .....	175
รูปที่ 4.33	สเปกตรัมเอกซ์พีเอส C1s ของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าต่างกัน.....	176
รูปที่ 4.34	ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน $sp^2 / sp^3$ ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเป็นฟังก์ชันของกำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์.....	180
รูปที่ 4.35	สเปกตรัมเอกซ์อาร์อาร์ของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่กำลังไฟฟ้าต่างกัน .....	182
รูปที่ 4.36	เปรียบเทียบความหนาและความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุต่างกันในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ .....	184
รูปที่ 4.37	ความสัมพันธ์ระหว่าง DC self-bias ที่เป็นฟังก์ชันของกำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ .....	185

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรแบบไฮโดรจิเนตเตดอะมอร์ฟัสคาร์บอน (Hydrogenated amorphous carbon) หรือเรียกสั้น ๆ ว่าฟิล์ม a-C:H จัดอยู่ในกลุ่มฟิล์มคาร์บอนอสัณฐานชนิดหนึ่งที่มีความลื่นสูง โดยในปัจจุบันฟิล์มชนิดนี้กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้เคลือบพื้นผิววัสดุที่ต้องการเพิ่มความแข็งและลดการสึกหรอ เช่น อุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ อุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมเคลือบผิวด้านโลหะ เป็นต้น (J. Robertson, 2002) แต่เนื่องจากสมบัติเชิงกลของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรแบบไฮโดรจิเนตเตดจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มที่เกิดจากการไฮบริดเซชันระหว่างคาร์บอน  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  ดังนั้นเทคนิคในการตรวจวิเคราะห์สัดส่วน  $sp^2 / sp^3$  ภายในฟิล์ม a-C:H จึงมีความสำคัญอย่างมาก เทคนิคหนึ่งที่ได้รับค่านิยม คือ เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในย่านพลังงานต่ำ (Soft X-ray absorption spectroscopy, Soft-XAS) หรืออีกชื่อหนึ่งเรียกว่า Near edge X-ray absorption fine structure หรือเรียกย่อ ๆ ว่าเทคนิคเนคซาฟ (NEXAFS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้แหล่งพลังงานแสงซินโครตรอนในการตรวจวิเคราะห์เป็นหลัก เทคนิคเนคซาฟมีความสามารถในการแยกความแตกต่างของการไฮบริดเซชันระหว่างคาร์บอน  $sp^2$   $sp^3$  และโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous structure) ของฟิล์มได้ จึงทำให้สามารถบ่งชี้พันธะทางเคมี และการคำนวณส่วนผสมทางเคมีในเชิงปริมาณได้ (Tunmee et al., 2015)

ปัจจุบันฟิล์ม a-C:H ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบบนบรรจุภัณฑ์ ด้วยโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มชนิดนี้สามารถสร้างพันธะเคมีร่วมกับวัสดุพอลิเมอร์ได้ เช่น โพลีเอทิลีน (Polyethylene, PE) เป็นพลาสติกที่ผลิตขึ้นมาจากสารตั้งต้นเอทิลีน (ผลผลิตจากปิโตรเลียม) มี 2 ชนิด คือ ชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene, HDPE) และชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) โดยแผ่น HDPE จะให้ความหนาแน่นและความแข็งสูงกว่าแผ่น LDPE ทั้งนี้แผ่น LDPE ได้รับความนิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เช่น ถุงพลาสติกที่เรียกว่า ถุงก๊อบแก๊บ ภาชนะบรรจุอาหาร แผ่นเคลือบบอร์ดกระดาษ เคลือบสายเคเบิลและของเล่นเด็ก เป็นต้น (Tsubone et al., 2007) ดังนั้น การเคลือบฟิล์ม a-C:H ลงบนแผ่น PE จะส่งผลให้มีการยึดติดที่ดีระหว่างแผ่นฟิล์ม a-C:H กับ วัสดุพื้น PE และส่งผลให้ความหนาแน่นสูงขึ้น นอกจากนี้ ถือเป็นทางเลือกแทนแผ่น PE ที่ถูกเคลือบด้วยโลหะอะลูมิเนียม ซึ่งเป็นการช่วยลดการปนเปื้อนของโลหะหนักในบรรจุภัณฑ์อาหารต่อไปและเพิ่มความปลอดภัยให้กับผู้บริโภคมากขึ้น

## 1.2 ความมุ่งหมายของงานวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ฟิล์ม a-C:H บนวัสดุรองรับซิลิกอน (Silicon, Si) ด้วยวิธี Radio frequency (RF) plasma enhanced chemical vapor deposition หรือเรียกย่อ ๆ ว่าอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี (RF-PECVD)
2. เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ และเทคนิคอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

### 1.3.1 กระบวนการที่ใช้ในการสังเคราะห์

สังเคราะห์ฟิล์ม a-C:H บนวัสดุรองรับ Si ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี

### 1.3.2 ตัวแปรควบคุม

1. อัตราส่วนของแก๊สอาร์กอน (Argon, Ar) : แก๊สอะเซทิลีน (Acetylene, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)
2. ความดันขณะเคลือบฟิล์ม (Working pressure)
3. ระยะห่างระหว่างขั้ว (Electrode gap)

### 1.3.3 ตัวแปรต้น

1. กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ (RF power)
2. ความถี่พัลส์ (Pulse frequency)
3. รอบการทำงานในโหมดพัลส์ (Duty cycle)

### 1.3.4 ตัวแปรตาม

1. ความหนาของฟิล์ม (Film thickness)
2. ลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างของฟิล์ม (Surface morphology and films structure)

## 1.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

### 1.4.1 อุปกรณ์เครื่องมือวิจัย

1. ภาชนะสุญญากาศ
2. ปัมสุญญากาศ Scroll pump
3. ปัมสุญญากาศ Turbo pump
4. ชุดควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller, MFC)
5. ชุดเกจวัดความดัน
6. ชุดแหล่งจ่ายไฟคลื่นความถี่วิทยุ 13.56 MHz
7. ชุดแหล่งจ่ายไฟแบบไบโพลาร์พัลส์

8. ระบบน้ำหล่อเย็น

9. แผ่น Si ชนิดพี หนา 100

#### 1.4.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

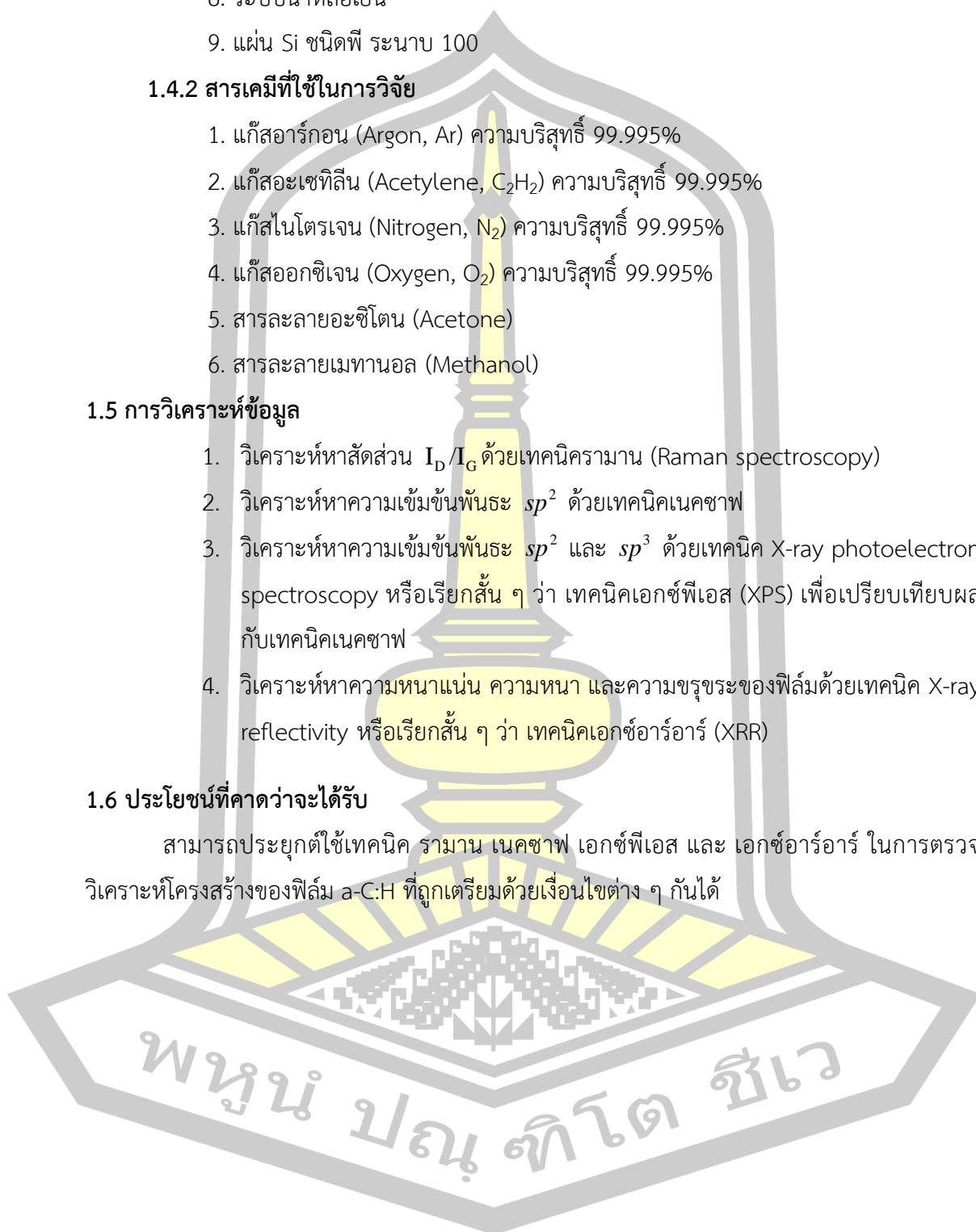
1. แก๊สอาร์กอน (Argon, Ar) ความบริสุทธิ์ 99.995%
2. แก๊สอะเซทิลีน (Acetylene, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.995%
3. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen, N<sub>2</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.995%
4. แก๊สออกซิเจน (Oxygen, O<sub>2</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.995%
5. สารละลายอะซิโตน (Acetone)
6. สารละลายเมทานอล (Methanol)

#### 1.5 การวิเคราะห์ข้อมูล

1. วิเคราะห์หาสัดส่วน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopy)
2. วิเคราะห์หาความเข้มข้นพันธะ sp<sup>2</sup> ด้วยเทคนิคเนคซาฟ
3. วิเคราะห์หาความเข้มข้นพันธะ sp<sup>2</sup> และ sp<sup>3</sup> ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy หรือเรียกสั้น ๆ ว่า เทคนิคเอกซ์พีเอส (XPS) เพื่อเปรียบเทียบผลกับเทคนิคเนคซาฟ
4. วิเคราะห์หาความหนาแน่น ความหนา และความขรุขระของฟิล์มด้วยเทคนิค X-ray reflectivity หรือเรียกสั้น ๆ ว่า เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ (XRR)

#### 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถประยุกต์ใช้เทคนิค รามาน เนคซาฟ เอกซ์พีเอส และ เอกซ์อาร์อาร์ ในการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่ถูกเตรียมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ กันได้



## บทที่ 2

### ปริทัศน์เอกสารข้อมูล

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมฟิล์ม a-C:H ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี และใช้เทคนิครามาน เนคซาฟ เอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ ในการตรวจวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มสำหรับเนื้อหาในบทนี้ได้แบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลัก ๆ คือ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง คาร์บอนเสมือนเพชร (Diamond-like carbon) หรือเรียกสั้น ๆ ว่าฟิล์ม DLC การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี และการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม โดยแต่ละหัวข้อแสดงรายละเอียดดังนี้

#### 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมาฟิล์ม DLC ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากกลุ่มนักวิจัยและภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากฟิล์ม DLC มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น ความแข็งสูง (High hardness) สัมประสิทธิ์แรงเสียดทานต่ำ (Low coefficient of friction) ต้านทานการสึกหรอได้สูง (High wear resistance) มีความเฉื่อยทางเคมีสูง (High chemical inertness) มีความโปร่งแสง (Optical transparency) และอีกหนึ่งสมบัติที่น่าสนใจคือ สมบัติการป้องกันการซึมผ่านของแก๊ส ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ฟิล์ม DLC ได้รับความสนใจและมีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง (Yamamoto et al., 2005) ทั้งในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ อุตสาหกรรมทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมเคลือบผิวโลหะ อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อาหาร วัสดุทางการแพทย์ ฯลฯ (Ozeki et al., 2009)

จากรายงานการเคลือบฟิล์ม DLC เช่น การใช้ลำไอออน (Ion beam) การสปัตเตอร์ริง (Sputtering) การอาร์คในสุญญากาศ (Vacuum arc) การตกสะสมโดยใช้พัลส์เลเซอร์ (Pulsed laser deposition) และ การใช้พลาสมาช่วยในการตกสะสมของไอเชิงเคมี (Plasma enhanced chemical vapor deposition) (J. Robertson, 2002) ซึ่งเงื่อนไขและเทคนิคการเคลือบฟิล์มมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติของฟิล์ม DLC เช่นองค์ประกอบทางเคมี ความแข็ง และโมดูลัสยืดหยุ่น ซึ่งเทคนิคอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี เป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับเคลือบฟิล์ม DLC ลงบนพื้นผิวชิ้นงานที่มีความเป็นฉนวน และมีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น พอลิเมอร์ เพราะอุณหภูมิการตกสะสมต่ำ (Zhang et al., 2011) จึงทำให้เกิดการตกสะสมได้อย่างต่อเนื่อง ไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อพื้นผิวชิ้นงาน

โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม DLC สามารถจำแนกออกเป็น 4 กลุ่มหลัก ๆ คือ (1) เตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (Tetrahedral amorphous carbon, ta-C) (2) ไฮโดรเจเนตเตด เตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (Hydrogenated tetrahedral amorphous carbon, ta-C:H) (3) อะมอร์ฟัสคาร์บอน (Amorphous carbon, a-C) และ (4) ไฮโดรเจเนตเตดอะมอร์ฟัสคาร์บอน (Hydrogenated amorphous carbon, a-C:H) ตามลำดับ (J. Robertson, 2002) ซึ่งเกิดจากการ

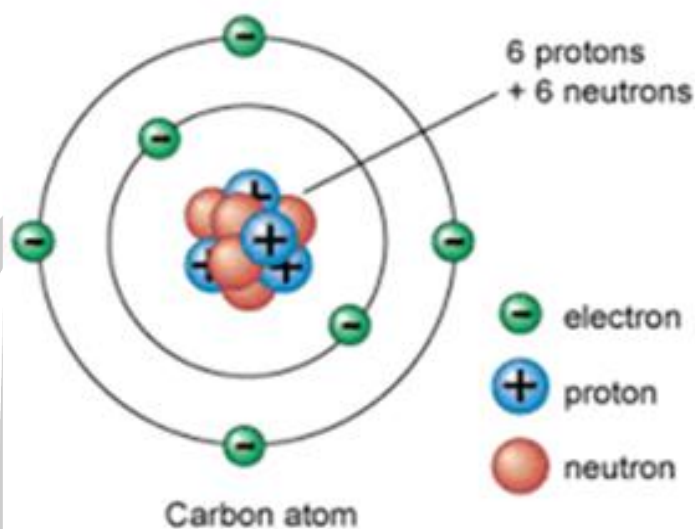


ไฮบริดเซชันระหว่างคาร์บอน  $sp^2$   $sp^3$  และอะตอมไฮโดรเจน โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม DLC เป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญที่สุดสำหรับการควบคุมสมบัติของฟิล์ม โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราส่วนของ  $sp^2 / sp^3$  (Li et al., 2002) ฟิล์ม DLC ที่มีอัตราส่วนของ  $sp^2 / sp^3$  ต่ำ จะแสดงสมบัติเชิงกลที่มีความแข็งแรงสูง จึงนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมการเคลือบเพื่อเป็นชั้นป้องกัน (Protective layer) โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มเหล่านี้สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิครามาน เทคนิค Auger electron spectroscopy เทคนิค Nuclear magnetic resonance หรือเรียกสั้น ๆ ว่า เทคนิค NMR เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy หรือเรียกสั้น ๆ ว่า เทคนิค FTIR และเทคนิคเอกซ์พีเอส (Zhou, Tunmee, et al., 2017) โดยเทคนิครามานสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับคลัสเตอร์ของแกรไฟต์และโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของฟิล์ม DLC โดยพิจารณาจากพีคดี (Disorder graphitic peak, D peak) และพีคจี (Graphitic peak, G peak) ของสเปกตรัมรามาน อัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคดีต่อพีคจี ( $I_D / I_G$ ) นั้นมีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนของ  $sp^2 / sp^3$  (Björkman, 1969) ส่วนเทคนิคเอกซ์พีเอส สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับความเข้มข้นพันธะ  $sp^3$  ได้จากสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคของ  $C-C$   $sp^3$  ต่อพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม  $C1s$  (Dos Santos et al., 2015) และเมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีการนำเทคนิคเนคซาฟมาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC (Tunmee et al., 2015; Zhou, Suzuki, et al., 2017) เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับว่าสามารถคำนวณความเข้มข้นของพันธะ  $sp^2$  ในโครงสร้างอสัณฐานของฟิล์ม DLC ได้อย่างแม่นยำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการใช้เทคนิคเนคซาฟ ร่วมกับเทคนิครามานและเอกซ์พีเอสในการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม DLC ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พลาสมา เพื่อการนำฟิล์ม DLC ไปประยุกต์ใช้เป็นชั้นป้องกันการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนต่อไป

## 2.2 คาร์บอนเสมือนเพชร (Diamond-Like Carbon, DLC)

### 2.2.1 โครงสร้างอะตอมและลักษณะของคาร์บอน

คาร์บอน (Carbon) เป็นธาตุหมู่ 4 (IVA) ของตารางธาตุ มีสัญลักษณ์คือ C และมีเลขอะตอม 6 เป็นธาตุโลหะที่มีอยู่มากในธรรมชาติ สามารถพบได้ทั่วไปในสิ่งมีชีวิตทุกชนิด และเป็นพื้นฐานของเคมีอินทรีย์ มวลโมลาร์ 12.0108 g/mol คาร์บอนมีอยู่หลายอัญรูป ยกตัวอย่างเช่น แกรไฟต์ เพชร ฟลูเลอรีน ท่อนาโนคาร์บอน คาร์บอนนาโนโพล์ม และคาร์บอนเสมือนเพชร เป็นต้น แม้ว่าอัญรูปดังกล่าวจะประกอบขึ้นจากอะตอมของธาตุคาร์บอนเหมือนกัน แต่เมื่อมีการจัดเรียงตัวของอะตอมที่แตกต่างกัน จะส่งผลให้มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน และทำให้คุณสมบัติของอัญรูปดังกล่าวแตกต่างกันด้วย



รูปที่ 2.1 โครงสร้างชั้นพลังงานอิเล็กตรอนของคาร์บอน  
(วิกิพีเดีย. คาร์บอน, 2019)

อะตอมคาร์บอน 1 อะตอมประกอบด้วยอิเล็กตรอน 6 ตัว ซึ่งโคจรรอบนิวเคลียส โดยภายในนิวเคลียสมีโปรตอนอยู่ 6 ตัว และมีนิวตรอนอยู่ 6 ตัว ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยอิเล็กตรอนวิ่งอยู่รอบ ๆ นิวเคลียสนั้น เราไม่สามารถกำหนดตำแหน่ง ความเร็ว ทิศทาง หรือวิถีโคจรได้ แต่สามารถคำนวณหาโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนอนุภาคใดอนุภาคหนึ่ง ขณะใดขณะหนึ่งที่ตำแหน่งต่าง ๆ และศึกษาคุณสมบัติของอิเล็กตรอนได้ โดยอาศัยกฎของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg) และสมการคลื่นของชโรดิงเจอร์ (Schrodinger) ซึ่งบริเวณที่มีโอกาสพบอิเล็กตรอนในอะตอมอนุภาคใดอนุภาคหนึ่ง ณ เวลาใดเวลาหนึ่ง เรียกว่า ออร์บิทัล (Orbitals) โดยขนาดและรูปร่างของแต่ละออร์บิทัลขึ้นอยู่กับพลังงานของอิเล็กตรอนที่บรรจุอยู่ในออร์บิทัล การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ มีการจัดเรียงตัวอยู่ในระดับชั้นพลังงานที่ต่ำที่สุดจนครบก่อนจึงจะสามารถบรรจุอิเล็กตรอนลงในระดับชั้นพลังงานถัดมาได้ ซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับชั้นพลังงานนอกสุดถูกเรียกว่า วาเลนซ์อิเล็กตรอน (Valence electrons) โดยอะตอมของคาร์บอนจะมี 4 วาเลนซ์อิเล็กตรอน โดยที่สถานะพื้นของอะตอมคาร์บอนมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $1s^2 2s^2 2p^2$  แต่เมื่ออะตอมคาร์บอนได้รับพลังงาน หรืออยู่ในสถานะถูกกระตุ้น จะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่ต่างออกไป ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ให้กับอะตอมคาร์บอน และเมื่ออะตอมคาร์บอนเหล่านี้จับกับอะตอมข้างเคียงจะเกิดเป็นรูปทรงต่าง ๆ เรียกว่า “การเกิดไฮบริดเซชัน” (Peschel, 2011)

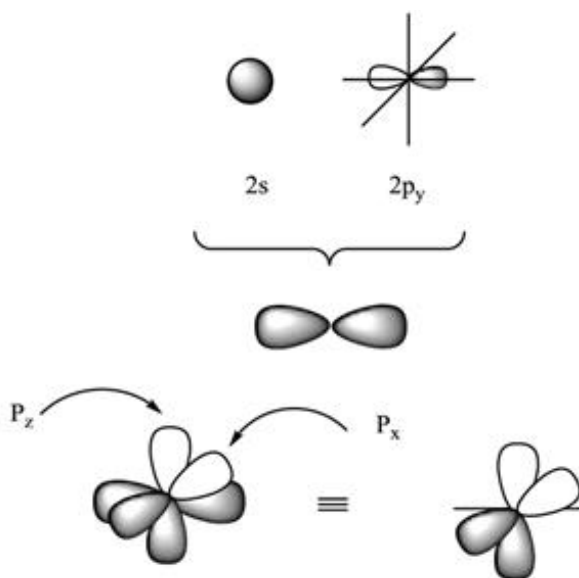
## 2.2.2 การเกิดไฮบริดเซชัน

ไฮบริดเซชัน (Hybridization) คือ การที่ออร์บิทัลต่างชนิดกัน ที่มีพลังงานใกล้เคียงกันของอะตอมเดียวกัน เกิดการรวมตัวกันเป็นออร์บิทัลลูกผสมใหม่ที่มีเหมือนกัน และมีพลังงานเท่ากันทั้งหมด (Chemistry. Hybridization, 2012; Scimath. Hybridization, 2017) เรียกว่าไฮบริดออร์บิทัล (Hybrid orbitals) ซึ่งไฮบริดออร์บิทัลที่ได้มีจำนวนเท่ากับออร์บิทัลที่ผสม และมีความแข็งแรงมากกว่าเดิม โดยรูปร่างของออร์บิทัลที่ได้จะแตกต่างไปจากเดิม และมีการจัดตำแหน่งของออร์บิทัลที่เกิดขึ้นใหม่ให้เกิดความสมดุลมากที่สุด จึงเกิดรูปร่างเรขาคณิตขึ้นมาใหม่ด้วย โดยกระบวนการผสมกันนี้ไม่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน เป็นการผสมกันเพียงออร์บิทัลเท่านั้น ไฮบริดเซชันเกิดขึ้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้นให้มีพลังงานสูง (เกิดขึ้นได้กับธาตุบางธาตุเท่านั้น) กล่าวคือขณะที่อะตอมอยู่ที่สถานะพื้น (Ground state) การจัดเรียงอิเล็กตรอนจะเป็นแบบปกติ แต่เมื่อมีพลังงานมากระตุ้นกับอะตอมจะทำให้อะตอมเปลี่ยนสถานะไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูง (Excited state) อิเล็กตรอนบางตัวในบางออร์บิทัลของ Subshell ที่มีพลังงานต่ำกว่า จะย้ายที่ไปอยู่ในออร์บิทัลของ Subshell ที่มีพลังงานสูงกว่าโดย Subshell ดังกล่าวต้องอยู่ในระดับพลังงานเดียวกัน จากนั้นจึงรวมตัวกันหรือเรียกว่าเกิดไฮบริดเซชัน ซึ่งมีหลายชนิดด้วยกัน เช่น ไฮบริดเซชันแบบ  $sp$   $sp^2$   $sp^3$   $dsp^2$   $dsp^3$  และ  $d^2sp$  แต่ที่พบในสารประกอบคาร์บอนมี 3 ชนิด คือ ไฮบริดเซชันแบบ  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$

### 2.2.2.1 ไฮบริดเซชันแบบ $sp$ ( $sp$ - Hybrid orbital)

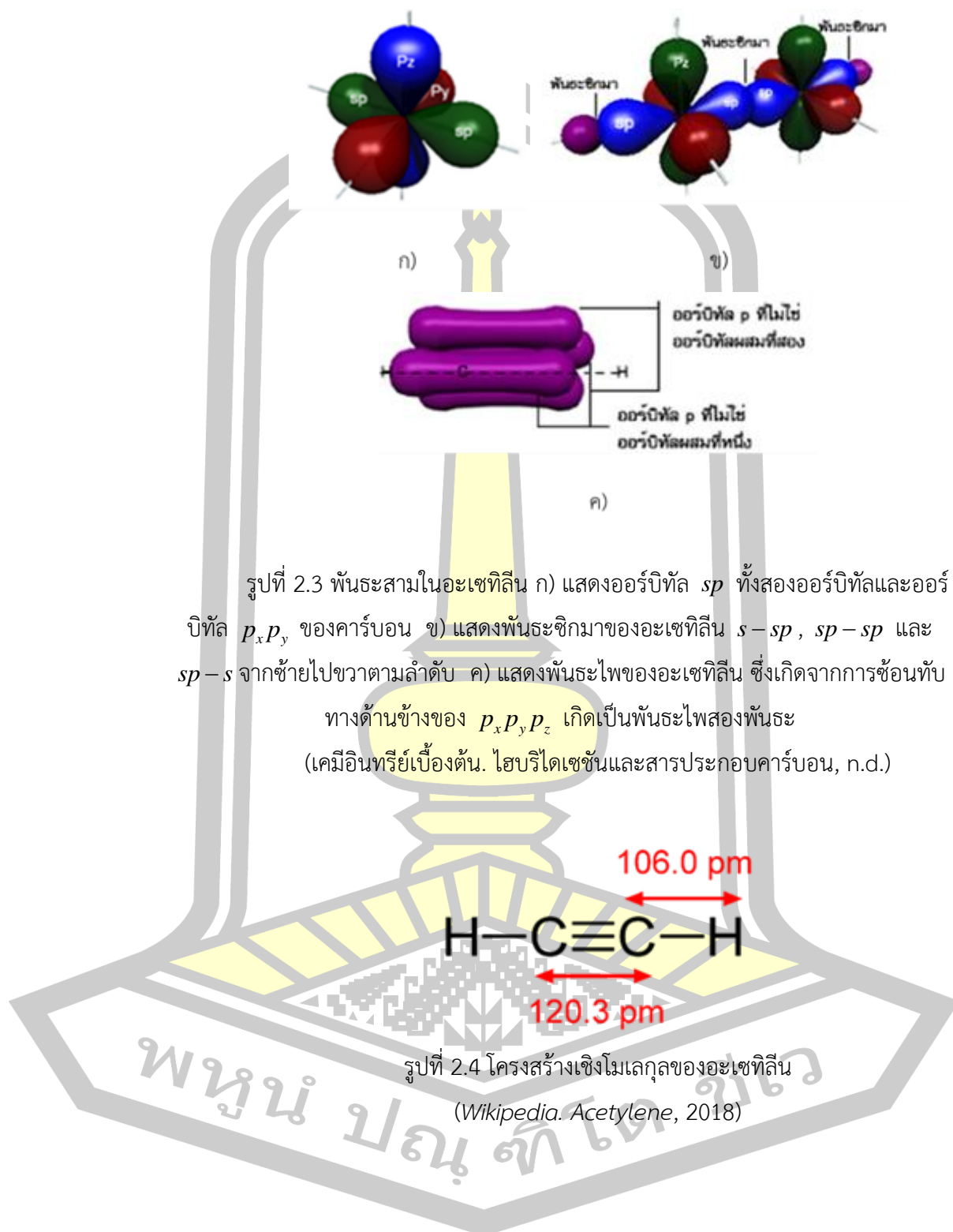
ไฮบริดเซชันแบบ  $sp$  เกิดจากการรวมกันของออร์บิทัล  $s$  จำนวน 1 ออร์บิทัลและออร์บิทัล  $p$  จำนวน 1 ออร์บิทัล ซึ่งได้รูปร่างที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง ดังรูปที่ 2.2 โดยมีมุมตามแนวแกนออร์บิทัลเท่ากับ 180 องศา โดยเหลือออร์บิทัล  $p$  จำนวน 2 ออร์บิทัลเพื่อสร้างพันธะไพ ( $\pi$  bond) ขึ้นอีก 2 พันธะ

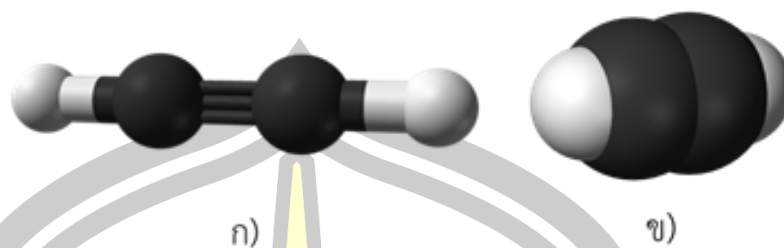
พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 2.2 การเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp$   
(Chemistry. Hybridization, 2012)

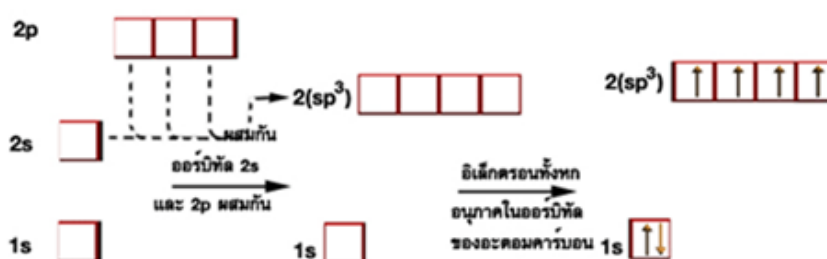
การเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp$  ในโมเลกุลของอะเซทิลีน คาร์บอนแต่ละอะตอมเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp$  คือออร์บิทัล  $s$  1 ออร์บิทัลรวมกับออร์บิทัล  $p$  เพียง 1 ออร์บิทัลทำให้เกิดออร์บิทัล  $sp$  ขึ้น 2 ออร์บิทัล ซึ่งทำมุมระหว่างกัน  $180$  องศา หรืออยู่ในแนวเส้นตรงเดียวกันในแนวเดิมของออร์บิทัล  $p$  ซึ่งตั้งฉากกับออร์บิทัล  $p_y, p_z$  ที่เหลือ จากนั้นคาร์บอนแต่ละอะตอมจะใช้ออร์บิทัล  $sp$  อีกหนึ่งออร์บิทัลรวมกันตามแนวแกนเป็นพันธะซิกมา ( $\sigma$  bond) และใช้ออร์บิทัล  $sp$  อีกหนึ่งออร์บิทัลรวมกับอะตอมของไฮโดรเจน คาร์บอนแต่ละอะตอมเหลือออร์บิทัล  $p_y, p_z$  ซึ่งมารวมกันเองตามด้านข้างในแนวแกนขนานกัน เกิดเป็นพันธะไพขึ้นอีก 2 พันธะ รวมกันออกมาเป็นรูปทรงกระบอกดังรูปที่ 2.3 และเรียกพันธะระหว่างคาร์บอนนี้ว่า พันธะสาม (Triple bond) ซึ่งมีความยาว  $120.3$  พิโคเมตรหรือ  $1.20$  อังสตรอม ดังรูปที่ 2.4 โดยที่พันธะสามนี้ไม่สามารถหมุนได้ และพันธะซิกมาระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจนมีความยาวพันธะ  $106$  พิโคเมตร หรือ  $1.06$  อังสตรอม และรูปที่ 2.5 เป็นแบบจำลองโมเลกุลของแก๊สอะเซทิลีน





รูปที่ 2.5 แบบจำลองโมเลกุลของอะเซทิลีน ก) หุ่นจำลองแบบลูกกลมและแกน ข) หุ่นจำลองแบบสกาลแสดงหมอกอิเล็กตรอนในโมเลกุล (Wikipedia. Acetylene, 2018)

โดยสรุปแล้ว การเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp$  เกิดจากการนำออร์บิทัล  $s$  มา 1 ออร์บิทัลและนำออร์บิทัล  $p$  มา 1 ออร์บิทัลมารวมกัน โดยที่อิเล็กตรอนเรียงเดียวในออร์บิทัล  $2s$   $2p_x$  ของคาร์บอนแต่ละอะตอม ผสมกันเกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ 2 ออร์บิทัล เรียกว่าออร์บิทัล  $sp$  ซึ่งมีค่าระดับพลังงานอยู่ระหว่างออร์บิทัลชั้น  $s$   $p$  และออร์บิทัล  $2p_y$   $2p_z$  ยังคงอยู่ที่ระดับพลังงานของชั้น  $p$  ดังรูปที่ 2.6

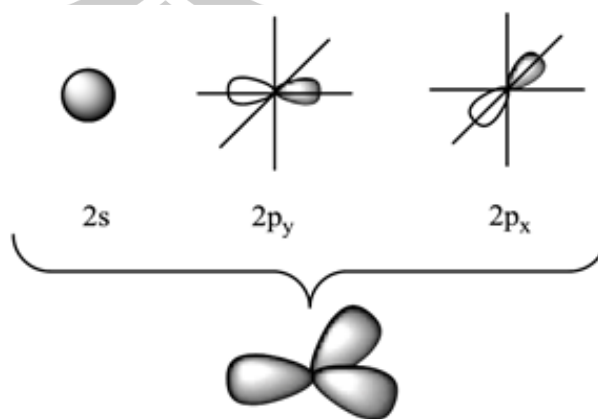


รูปที่ 2.6 ไดอะแกรมการเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp$  ของอะตอมคาร์บอน (เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. ไฮบริดเซชันและสารประกอบคาร์บอน, n.d.)

### 2.2.2.2. ไฮบริดเซชันแบบ $sp^2$ ( $sp^2$ - Hybrid orbital)

ไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  ในอะตอมของคาร์บอนเกิดจากการรวมกันของออร์บิทัล  $s$  จำนวน 1 ออร์บิทัลและออร์บิทัล  $p$  จำนวน 2 ออร์บิทัล ได้ไฮบริดเป็นออร์บิทัล 3 ออร์บิทัล อิเล็กตรอนเรียงเดียวในออร์บิทัล  $2s$   $2p_x$   $2p_y$  ของคาร์บอนจะผสมกันเกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ 3 ออร์บิทัล เรียกว่า ออร์บิทัล  $sp^2$  ซึ่งรูปร่างที่ได้เป็นแบบสามเหลี่ยมแบนราบ (Trigonal planar) ดังรูปที่ 2.7 มุมที่แกนของออร์บิทัลทำมุมกัน 120 องศา และ  $p$  ออร์บิทัลที่เหลือยังคงอยู่ในแนวแกนเดิม ซึ่งตั้งฉากกับระนาบของออร์บิทัลที่มีรูปร่างเป็น

สามเหลี่ยมแบนราบ และออร์บิทัลดังกล่าวที่เหลือนี้ใช้สำหรับสร้างพันธะไพ ซึ่งเป็นพันธะชนิดหนึ่งของพันธะโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะซิกมา



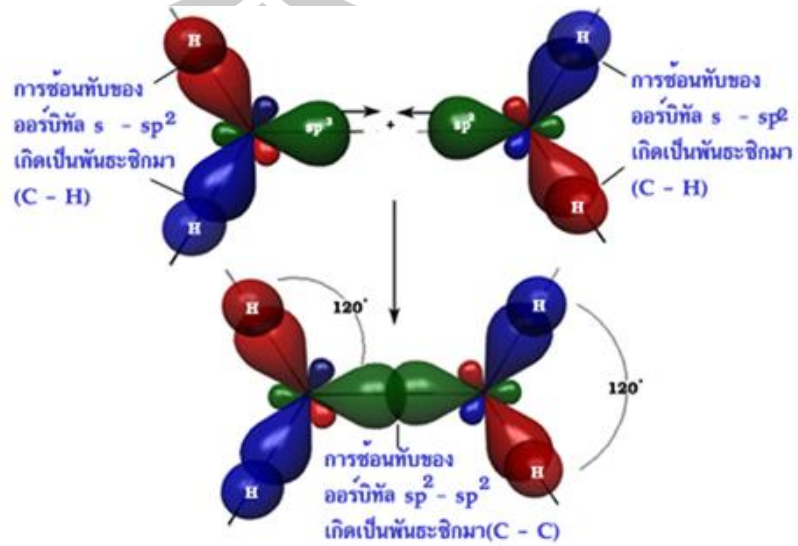
รูปที่ 2.7 การเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$

(Chemistry. Hybridization, 2012)

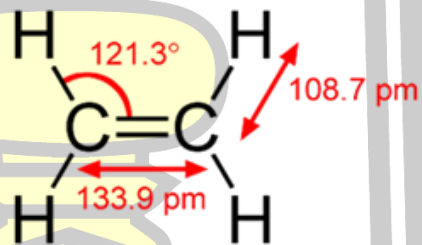
ไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  ในโมเลกุลเอทิลีน (Ethylene,  $C_2H_4$ ) อิเล็กตรอนเรียงตัวในออร์บิทัล  $2s$   $2p_x$   $2p_y$  ของคาร์บอนแต่ละอะตอมจะผสมกันเกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ 3 ออร์บิทัลเรียกว่าออร์บิทัล  $sp^2$  ซึ่งมีสมบัติและลักษณะเป็นออร์บิทัล  $s$  ร้อยละ 33.3 ออร์บิทัล  $p$  ร้อยละ 66.7 และทำมุมระหว่างกัน 120 องศาในแนวราบเดียวกัน ซึ่งแนวราบนี้ตั้งฉากกับออร์บิทัล  $2p_z$  เนื่องจากเป็นการผสมระหว่างอิเล็กตรอนในออร์บิทัล  $s$  จำนวน 1 ออร์บิทัลและออร์บิทัล  $p$  จำนวน 2 ออร์บิทัล จึงเรียกว่าไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$

เมื่ออะตอมของคาร์บอนแต่ละอะตอมใช้ออร์บิทัล  $sp^2$  จำนวน 2 ออร์บิทัล รวมกับอะตอมของไฮโดรเจน 2 อะตอมที่เหลืออีก 1 ออร์บิทัลจะไปรวมกันเองตามแนวแกนเดียวกันเกิดพันธะซิกมา 1 พันธะ ดังรูปที่ 2.8 ส่วนออร์บิทัล  $2p_z$  ของคาร์บอนทั้ง 2 อะตอม ซึ่งตั้งฉากกับพื้นราบของออร์บิทัล  $sp^2$  จะเกยเชื่อมกันตามด้านข้างในแนวแกนขนานกัน เกิดพันธะไพขึ้นอีก 1 พันธะ ดังนั้นในโมเลกุลของเอทิลีน คาร์บอนทั้ง 2 อะตอมจับกันด้วยพันธะ 2 พันธะ คือ พันธะซิกมาและพันธะไพ รวมเรียกว่าพันธะคู่ (Double bond) พันธะไพที่เกิดขึ้นมีผลในการดึงอิเล็กตรอนให้เข้าใกล้กันมาก จึงทำให้ระยะระหว่างคาร์บอนทั้งสองอะตอมสั้นลงเหลือ 133.9 พิโคเมตร หรือ 1.34 อังสตรอม ดังรูปที่ 2.9 และพันธะไพยังมีส่วนทำให้พันธะคู่ตั้งอยู่กับที่ไม่สามารถหมุนได้อย่างพันธะเดี่ยว และยังเกิดพันธะซิกมาระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน ดังรูปที่ 2.8 โดยมีความยาวพันธะ 108.7 พิโคเมตร หรือ

1.09 อังสตรอม และมีมุมระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจนเท่ากับ 121.3 องศา ดังรูปที่ 2.9 และยกตัวอย่างแบบจำลองโมเลกุลของแก๊สเอทิลีน ดังรูปที่ 2.10



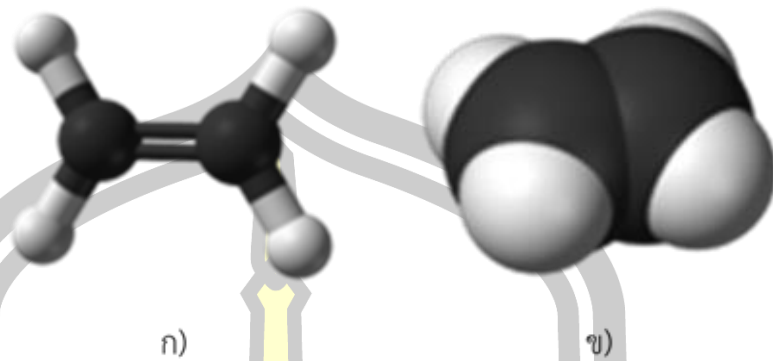
รูปที่ 2.8 การเกิดพันธะซิกมาในเอทิลีน  
(เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. ไสบริโดเซชันและสารประกอบคาร์บอน, n.d.)



รูปที่ 2.9 โครงสร้างเชิงโมเลกุลของแก๊สเอทิลีน  
(Wikipedia. Ethylene, 2018)

พหุ ประถมศึกษา





รูปที่ 2.10 แบบจำลองโมเลกุลของแก๊สเอทิลีน ก) รุ่นจำลองแบบลูกกลมและแกน ข) รุ่นจำลองแบบสเกลแสดงหมอกอิเล็กตรอนในโมเลกุล

(Wikipedia. Ethylene, 2018)

โดยสรุปแล้ว การเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  เกิดจากการนำออร์บิทัล  $s$  มา 1 ออร์บิทัลและนำออร์บิทัล ชั้น  $p$  มา 2 ออร์บิทัล มารวมกัน โดยที่อิเล็กตรอนเรียงเดี่ยวในออร์บิทัล  $2s$   $2p_x$   $2p_y$  ของคาร์บอนแต่ละอะตอม ผสมกันเกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ 3 ออร์บิทัล เรียกว่าออร์บิทัล  $sp^2$  ซึ่งมีค่าระดับพลังงานอยู่ระหว่างออร์บิทัลชั้น  $s$  และ  $p$  และออร์บิทัล  $2p_z$  ยังคงอยู่ที่ระดับพลังงานของชั้น  $p$  ดังรูปที่ 2.11

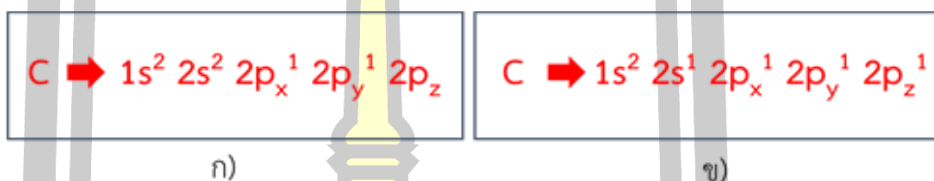


รูปที่ 2.11 ไดอะแกรมการเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  ของอะตอมคาร์บอน (เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. ไฮบริดเซชันและสารประกอบคาร์บอน, n.d.)

### 2.2.2.3 ไฮบริดเซชันแบบ $sp^3$ ( $sp^3$ - Hybrid orbital)

ไฮบริดเซชันแบบ  $sp^3$  เกิดขึ้นเมื่อคาร์บอนถูกล้อมรอบด้วยอะตอมอื่น 4 อะตอม เช่นในโมเลกุลของมีเทน (Methane,  $CH_4$ ) ในโมเลกุลของมีเทนมีอะตอมของคาร์บอน 1 อะตอมเกิดพันธะกับไฮโดรเจน (Hydrogen) 4 อะตอม ซึ่งการจัดเรียงอิเล็กตรอนอะตอมของคาร์บอนแสดงดังรูปที่ 2.12 ก) พบว่าคาร์บอนมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียง 2 อิเล็กตรอน

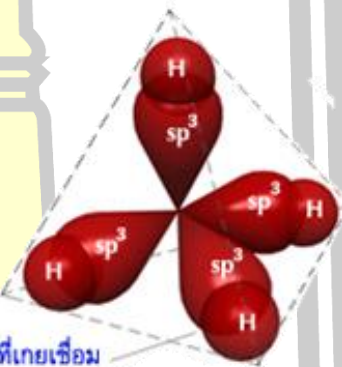
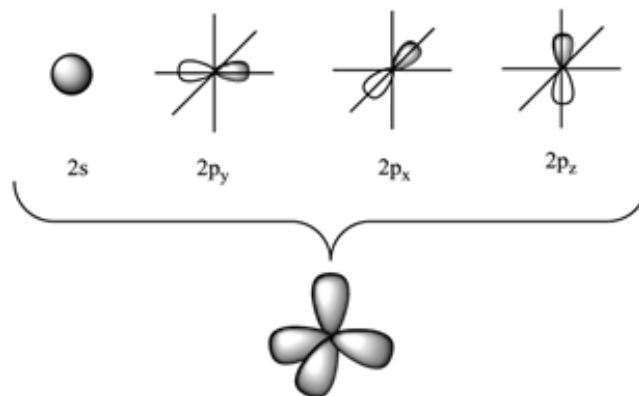
สามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมของไฮโดรเจนได้เพียง 2 อิเล็กตรอนเท่านั้น แต่ในโมเลกุลมีเทนมีอะตอมของไฮโดรเจนถึง 4 อะตอม ในกรณีนี้สามารถอธิบายได้ว่า ก่อนที่คาร์บอนจะรวมกับไฮโดรเจนนั้น คาร์บอนจะเปลี่ยนแปลงการจัดอิเล็กตรอนภายในอะตอมใหม่ โดย 1 อิเล็กตรอนจากออร์บิทัลใน  $2s$  เลื่อนไปอยู่ในออร์บิทัลว่างของ  $2p_z$  ดังรูปที่ 2.12 ข) เมื่อเป็นเช่นนี้ อะตอมของคาร์บอนก็สามารถสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมของไฮโดรเจนได้



รูปที่ 2.12 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอมคาร์บอน

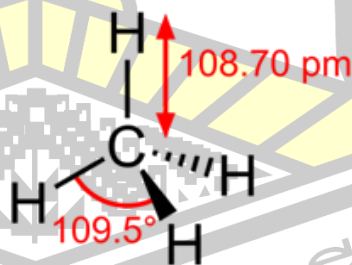
(Scimath. Hybridization, 2017)

พบว่า คาร์บอนไม่ได้ใช้อิเล็กตรอนในสภาพ  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$  อิเล็กตรอนเรียงเดี่ยวทั้ง 4 ออร์บิทัลจะมาผสมกัน โดยออร์บิทัล  $2s^1$  จะมารวมกับ  $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$  จัดตัวใหม่เป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด ดังรูปที่ 2.13 เกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ขึ้น 4 ออร์บิทัล เรียกว่าออร์บิทัล  $sp^3$  ออร์บิทัล  $sp^3$  ทั้ง 4 ออร์บิทัลมีคุณสมบัติและลักษณะเหมือนกันทุกประการ คือ มีลักษณะและคุณสมบัติเป็นออร์บิทัล  $s$  ร้อยละ 25 ออร์บิทัล  $p$  ร้อยละ 75 และทำมุมระหว่างกัน  $109.5$  องศา เนื่องจากการผสมกันระหว่างออร์บิทัล  $s$  จำนวน 1 ออร์บิทัล และออร์บิทัล  $p$  จำนวน 3 ออร์บิทัล จึงเรียกว่าไฮบริดเซชันแบบ  $sp^3$  จากนั้นไฮโดรเจนทั้ง 4 อะตอมจะใช้อิเล็กตรอนในออร์บิทัล  $1s$  เกยเชื่อมกับออร์บิทัล  $sp^3$  ของคาร์บอนดังรูปที่ 2.13 เกิดพันธะโคเวเลนต์ 4 พันธะ โดยมีอะตอมของคาร์บอนอยู่ตรงกลางมีอะตอมของไฮโดรเจน 4 อะตอมอยู่ที่มุมทั้งสี่ของรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedron) ซึ่งมีความยาวพันธะ  $108.7$  พิโคเมตร และพันธะแต่ละพันธะทำมุมกัน  $109.5$  องศา ดังรูปที่ 2.14 และแบบจำลองโมเลกุลของแก๊สมีเทนแสดงดังรูปที่ 2.15



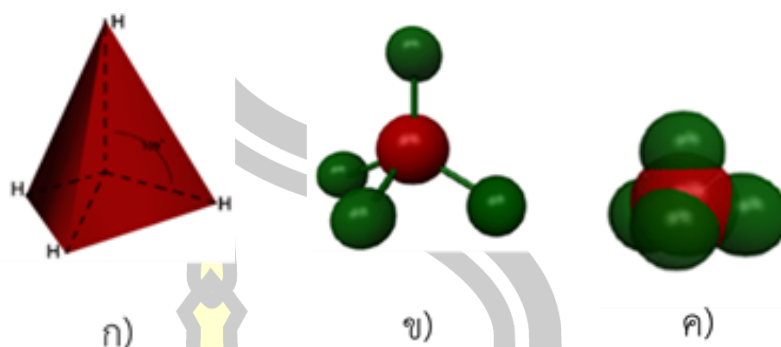
รูปที่ 2.13 การเกิดพันธะในแก๊สมีเทน อิเล็กตรอนที่เข้าคู่ในแต่ละออร์บิทัลโมเลกุล เกิดจากการซ้อนทับของออร์บิทัล  $sp^3$  ของคาร์บอน และออร์บิทัล  $1s$  ของไฮโดรเจน

(Chemistry. Hybridization, 2012)



รูปที่ 2.14 โครงสร้างเชิงโมเลกุลของแก๊สมีเทน

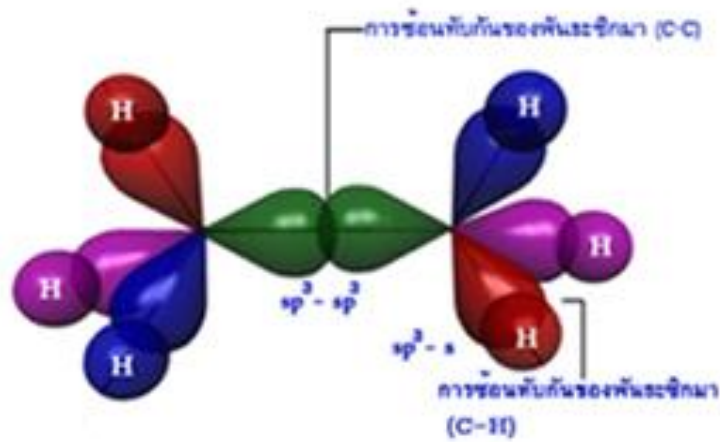
(Wikipedia. Methane, 2018)



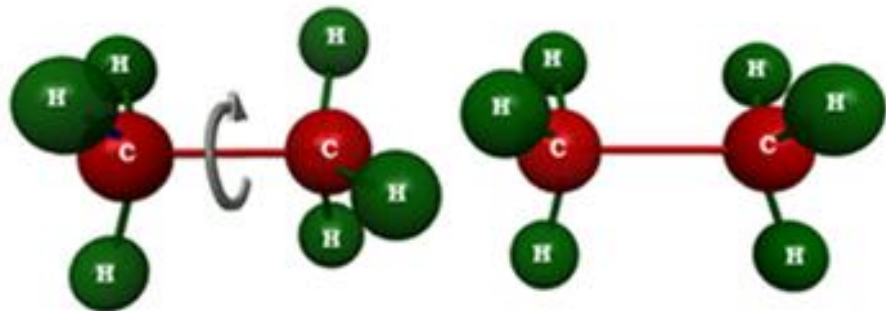
รูปที่ 2.15 แบบจำลองโมเลกุลของแก๊สมีเทน ก) เส้นปะคือแกนของออร์บิทัลภายในโมเลกุล ข) หุ่นจำลองแบบลูกกลมและแกน (Ball-stick) ค) หุ่นจำลองแบบสกาลแสดงหมอกอิเล็กตรอนในโมเลกุล  
(เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. ไฮบริไตเซชันและสารประกอบคาร์บอน, n.d.)

นอกจากนี้อะตอมของคาร์บอนยังสามารถเกิดพันธะที่อยู่ตัวระหว่างกันได้อีกด้วย เช่นในโมเลกุลของอีเทน (Ethane,  $C_2H_6$ ) โดยที่คาร์บอนแต่ละอะตอมใช้ออร์บิทัล  $sp^3$  จำนวน 3 ออร์บิทัลรวมกับไฮโดรเจนที่เหลือ อีกออร์บิทัลหนึ่งมารวมกันเองกับอะตอมของคาร์บอนตามแนวแกนเดียวกัน เกิดเป็นพันธะซิกมา 1 พันธะ ดังรูปที่ 2.16 พันธะระหว่างคาร์บอนทั้งสองอะตอมนี้ เรียกว่าพันธะเดี่ยว (Single bond) หรือพันธะซิกมานั่นเอง ซึ่งสามารถหมุนรอบแกนได้อย่างอิสระ ดังรูปที่ 2.17 และมีความยาวพันธะ 153.51 พิโคเมตร หรือ 1.53 อังสตรอม และเกิดพันธะซิกมาระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน โดยมีความยาวพันธะ 109.4 พิโคเมตร หรือ 1.09 อังสตรอม และมีมุมระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจนเท่ากับ 111.17 องศา ดังรูปที่ 2.18

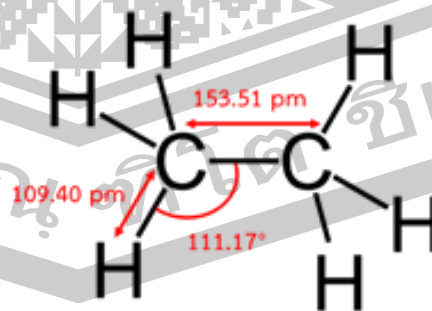
พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 2.16 พันธะในโมเลกุลอีเทน แสดงการซ้อนทับกันของพันธะซิกมาในโมเลกุลอีเทน  
(เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. ไฮบริโดเซชันและสารประกอบคาร์บอน, n.d.)

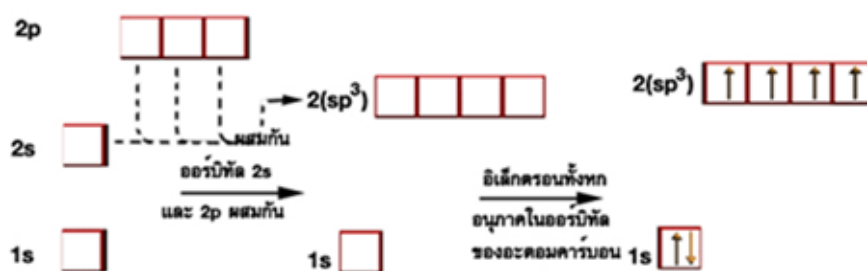


รูปที่ 2.17 พันธะในโมเลกุลอีเทน แสดงการหมุนได้อิสระของพันธะซิกมาระหว่างอะตอมของ  $\text{C}-\text{C}$   
(เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. ไฮบริโดเซชันและสารประกอบคาร์บอน, n.d.)



รูปที่ 2.18 โครงสร้างเชิงโมเลกุลของแก๊สอีเทน  
(Wikipedia. Ethane, 2018)

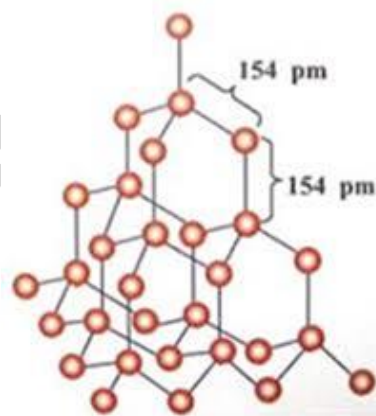
โดยสรุปแล้ว การเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp^3$  เกิดจากการนำออร์บิทัล  $s$  มา 1 ออร์บิทัลและนำออร์บิทัล ชั้น  $p$  มา 3 ออร์บิทัลมารวมกันเป็นชั้น  $sp$  ซึ่งมีค่าระดับพลังงานอยู่ระหว่างออร์บิทัลชั้น  $s$  และ  $p$  ดังรูปที่ 2.19 ซึ่งแสดงการเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp^3$  ของอะตอมคาร์บอน



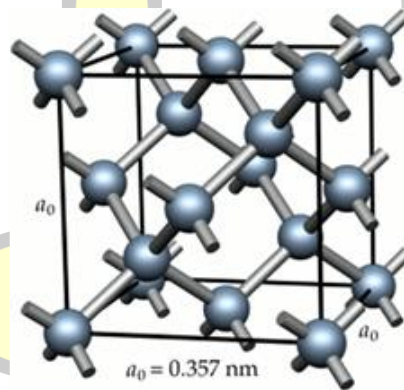
รูปที่ 2.19 ไดอะแกรมการเกิดไฮบริดเซชันแบบ  $sp^3$  ของอะตอมคาร์บอน (เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. ไฮบริดเซชันและสารประกอบคาร์บอน, n.d.)

### 2.2.3 เพชร (Diamond)

เพชรเป็นอีกรูปหนึ่งของคาร์บอนที่มีผลึกเป็นโคเวเลนต์และเป็นสสารในธรรมชาติที่มีความแข็งมากที่สุด 100 GPa ในโครงสร้างเพชร คาร์บอนแต่ละอะตอมใช้เวเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งหมดสร้างพันธะโคเวเลนต์กับอะตอมอีก 4 อะตอมที่อยู่ล้อมรอบเป็นรูปทรงสี่หน้าแบบต่อเนื่อง แต่ละอะตอมจึงถูกยึดไว้แน่น เคลื่อนที่ไม่ได้เพชรจึงมีความแข็งมาก โดยที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 3.51 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ในเพชรอะตอมของคาร์บอนมีการสร้างพันธะเคมีแบบทรงสี่หน้า และมีไฮบริดออร์บิทัลเป็นแบบ  $sp^3$  คล้ายกับการสร้างออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของแก๊สมีเทน ไฮบริดออร์บิทัลมีพันธะเคมีแบบ  $\sigma$  เป็นพันธะต่อหนึ่งอะตอมของคาร์บอน โดยมีความยาวพันธะเท่ากับ 154 พิโคเมตร เนื่องจากมีความยาวพันธะเคมีสั้นและการจัดอะตอมในผลึกเพชรคล้ายตาข่ายโยงกันทั้ง 3 มิติ จึงทำให้พันธะเคมีมีความแข็งแรงสูงมาก เป็นผลจากอะตอมของคาร์บอนยึดกันไว้แน่นและส่งผลให้โครงสร้างโมเลกุลในระดับมหภาคมีความแข็งแรงสูงตามไปด้วย เพชรมีจุดหลอมเหลวสูงถึง 3550 องศาเซลเซียส และมีจุดเดือดสูงมากถึง 4830 องศาเซลเซียส แบบจำลองโครงสร้างของเพชรแสดงดังรูป 2.20 และโครงสร้างผลึกของเพชรแบบ FCC (Face center cubic) แสดงดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.19 แบบจำลองโครงสร้างของเพชร  
(พันธะเคมี. เพชร, n.d.)



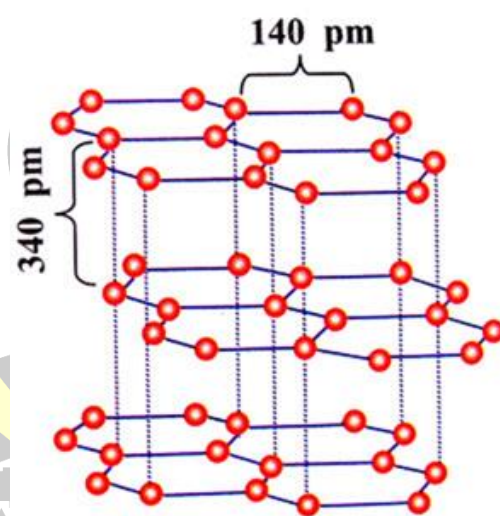
รูปที่ 2.20 โครงสร้างแบบ FCC ของผลึกเพชร  
(พันธะเคมี. เพชร, n.d.)

#### 2.2.4 แกรไฟต์ (Graphite)

แกรไฟต์เป็นผลึกโคเวเลนต์และเป็นอีกอีกรูปหนึ่งของคาร์บอน แต่มีโครงสร้างแตกต่างจากเพชร กล่าวคือ อะตอมของคาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นชั้น ๆ และสร้างพันธะโคเวเลนต์ต่อกันเป็นวง วงละ 6 อะตอมต่อเนื่องกัน อยู่ในระนาบเดียวกัน พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ในชั้นเดียวกันมีความยาว 140 พิโคเมตร แต่จากข้อมูลโดยทั่วไปพบว่า พันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมของคาร์บอน ( $C-C$ ) มีความยาว 154 พิโคเมตร และพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน ( $C=C$ ) มีความยาว 134 พิโคเมตร แสดงว่าอะตอมของคาร์บอนในชั้นเดียวกันของแกรไฟต์ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะที่มีความยาวอยู่ระหว่างพันธะเดียวกับพันธะคู่ ส่วนอะตอมของคาร์บอนในแต่ละชั้นอยู่ห่างกัน

340 พิโคเมตร การจัดอะตอมเป็นโครงผลึกร่างตาข่ายนี้ส่งผลให้อะตอมของคาร์บอนยึดกันไว้นาน ทำให้แกรไฟต์มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง

คาร์บอนอะตอมในโครงผลึกของแกรไฟต์มี 4 เวเลนซ์อิเล็กตรอน แต่ละอะตอมสร้างพันธะกับคาร์บอน 3 อะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน จึงมี 1 อิเล็กตรอนอิสระที่เคลื่อนที่ไปทั่วภายในชั้น ด้วยเหตุนี้แกรไฟต์จึงนำไฟฟ้าได้ดีเฉพาะภายในชั้นเดียวกัน อะตอมของคาร์บอนมีไฮบริดออร์บิทัลเป็นแบบ  $sp^2$  ไฮบริดออร์บิทัลมีพันธะ  $\sigma$  จำนวน 3 พันธะ และพันธะ  $\pi$  อีก 1 พันธะต่ออะตอมคาร์บอน 1 อะตอม จากการที่คาร์บอนอะตอมในแต่ละชั้นของแกรไฟต์อยู่ห่างกัน 340 พิโคเมตร ซึ่งมีค่ามากกว่าความยาวของพันธะเดี่ยวระหว่างคาร์บอน แสดงว่าคาร์บอนอะตอมระหว่างชั้นไม่ได้สร้างพันธะโคเวเลนต์กัน แต่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะที่เป็นแบบแวนเดอร์วาลส์แบบอ่อน ๆ (Weak vander Waals) ซึ่งไม่แข็งแรงเท่ากับพันธะโคเวเลนต์ในชั้นเดียวกัน การที่มีพันธะ  $\pi$  ระหว่างอะตอมของคาร์บอนและยึดกันด้วยพันธะแบบแวนเดอร์วาลส์แบบอ่อน ๆ ทำให้แกรไฟต์เลื่อนไถลไปตามชั้นได้ง่าย และมีความแข็งแรงน้อย อะตอมระหว่างชั้นสามารถหลุดออกได้ง่าย ทำให้มีสมบัติในการหล่อลื่นได้ดี เราจึงใช้แกรไฟต์ทำไส้ดินสอและเป็นสารหล่อลื่น แบบจำลองโครงสร้างของแกรไฟต์แสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.21 แบบจำลองโครงสร้างของแกรไฟต์

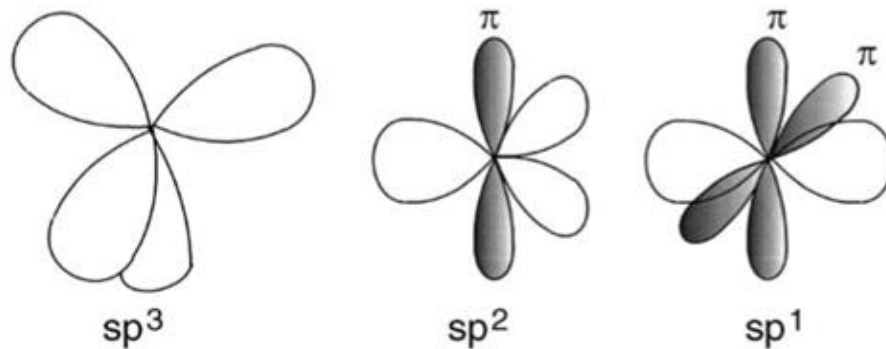
(เคมี. พันธะเคมี, 2017)

### 2.2.5 พิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร

ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร หรือ Diamond-like carbon (DLC) เป็นคาร์บอนอสัณฐานที่ประกอบด้วยพันธะไฮบริดเซชันของ  $sp^3$   $sp^2$  และ  $sp^1$  (รูปที่ 2.23) ซึ่งมีความแข็งเชิงกลสูง ฉีดยางเคมี โปร่งใสเชิงแสง และเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง ฟิล์ม DLC มี



องค์ประกอบ  $sp^3$  เช่นเดียวกับเพชร อะตอมคาร์บอนมีวาเลนซ์อิเล็กตรอน 4 ตัว แต่ละตัวกำหนดทิศทางเตตระฮีดรอลออร์บิทัล  $sp^3$  ซึ่งสร้างพันธะซิกมาที่แข็งแรงกับอะตอมที่อยู่ข้างเคียง มีองค์ประกอบ three-fold coordinated  $sp^2$  เช่นเดียวกับแกรไฟต์ วาเลนซ์อิเล็กตรอน 3 ตัว จาก 4 ตัว เรียงตัวในทิศทางไตรโกนอลออร์บิทัล  $sp^2$  ซึ่งก่อตัวเป็นพันธะซิกมาในระนาบ อิเล็กตรอนตัวที่ 4 ของอะตอม  $sp^2$  อยู่ใน  $\pi$  ออร์บิทัล พอร์มตัวเป็นพันธะแบบอ่อนกับ  $\pi$  ออร์บิทัล ของอะตอมข้างเคียง 1 อะตอม หรือมากกว่า องค์ประกอบ  $sp^1$  วาเลนซ์อิเล็กตรอน 2 ใน 4 ตัว จะเข้าสู่  $\sigma$  ออร์บิทัล แต่ละตัวจะอยู่ในพันธะซิกมา ตามแนวแกน  $\pm x$  และอิเล็กตรอนอีก 2 ตัวที่เหลือ จะเข้าสู่  $\pi$  ออร์บิทัล ในทิศทาง  $y$  และ  $z$



รูปที่ 2.22 พันธะไฮบริดเซชัน  $sp^3$   $sp^2$  และ  $sp^1$

(J. Robertson, 2002)

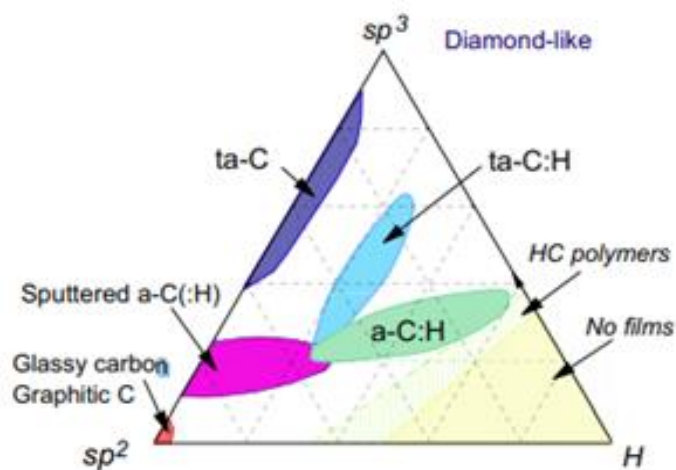
ความแข็งแรงของเพชรมาจากความแข็งแรงของพันธะซิกมา เพชรมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง 5.5 eV ซึ่งเป็นค่าโมดูลัสที่สูงที่สุดในกลุ่มของของแข็งใด ๆ มีความหนาแน่นอะตอมมากที่สุด การนำความร้อนที่อุณหภูมิห้องดีที่สุด สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ และมีการจำกัดความเร็วของอิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำได้ดี แกรไฟต์มีความแข็งแรงในชั้นเดียวกันด้วยพันธะซิกมาและพันธะแวนเดอร์วาลส์อ่อน ๆ ระหว่างชั้นของมันเอง แกรไฟต์ระนาบเดียวเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานเป็นศูนย์

DLC มีคุณสมบัติคล้ายกับเพชร เช่น ความแข็ง โมดูลัสยืดหยุ่น และความเฉื่อยทางเคมี เหตุผลนี้เป็นข้อดีสำหรับการนำไปใช้งาน ซึ่งฟิล์มอะมอร์ฟัสคาร์บอนและฟิล์มไฮโดรเจนเตเตอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่ได้จากการเตรียมที่แตกต่างกัน ก็จะส่งผลให้มีคุณสมบัติที่หลากหลาย พิจารณาตามโครงสร้างแบบเพชร แกรไฟต์ และพอลิเมอร์ ซึ่งคุณสมบัติทั่วไปของ DLC สามารถเปรียบเทียบกับเพชรและแกรไฟต์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติของเพชรและฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร (J. Robertson, 2002)

	$sp^3$ (%)	H (%)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	5.5	100
Graphite	0	0	2.267	0	
C60	0	0		1.6	
Glassy C	0	0	1.3-1.55	0.01	3
Evaporated C	0	0	1.9	0.4-0.7	3
Sputtered C	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H hard	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50
Polyethylene	100	67	0.92	6	0.01

ฟิล์ม DLC ประกอบด้วยการผสมผสานของไฮด์  $sp^3$  แบบ four-fold coordinate เช่นเดียวกับเพชร และไฮด์  $sp^2$  แบบ three-fold coordinate เช่นเดียวกับแกรไฟต์ ลักษณะความคล้ายเพชร ขึ้นอยู่กับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วน  $sp^2 / sp^3$  โดยหากมีปริมาณ  $sp^3$  มากก็就会有ความคล้ายเพชร (Diamond-like carbon) ในขณะที่หากมีปริมาณ  $sp^2$  ที่เด่นกว่าฟิล์มก็就会有คุณสมบัติคล้ายแกรไฟต์ (Graphite-like carbon) วิธีการตกสะสมฟิล์ม ปริมาณไฮโดรเจน และปริมาณสารเจือปน จะเป็นตัวกำหนดปริมาณ  $sp^3$  และ  $sp^2$  ในองค์ประกอบของฟิล์ม DLC เช่น หากสังเคราะห์ฟิล์มจากธาตุคาร์บอนเพียงอย่างเดียว ฟิล์มที่ได้คือฟิล์มที่อยู่บริเวณทางซ้ายของเฟสไดอะแกรม คือจะมีเพียงโครงสร้างของ  $sp^3$  และ  $sp^2$  เท่านั้น โดยอัตราส่วนของ  $sp^3$  และ  $sp^2$  ที่แตกต่างกันก็จะทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณสมบัติที่ต่างกัน แต่หากสังเคราะห์ฟิล์มจากแก๊สไฮโดรคาร์บอน จะทำให้ได้ฟิล์มที่มีส่วนผสมของไฮโดรเจน ฟิล์มที่ได้จะเป็น ta-C:H และ H-DLC หรือ a-C:H ซึ่งจะอยู่บริเวณตรงกลางของเฟสไดอะแกรม หากมีส่วนผสมของไฮโดรเจนประมาณ 60-70 % ก็จะมีเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์ แต่ถ้าอัตราส่วนของไฮโดรเจนมากกว่า 70 % ก็จะไม่เกิดฟิล์ม สามารถแสดงเฟสไดอะแกรมของฟิล์มได้ดังรูปที่ 2.24 ซึ่งถูกเสนอโดย Robertson



รูปที่ 2.23 เฟสไดอะแกรมของฟิล์ม DLC

(John Robertson, 2014)

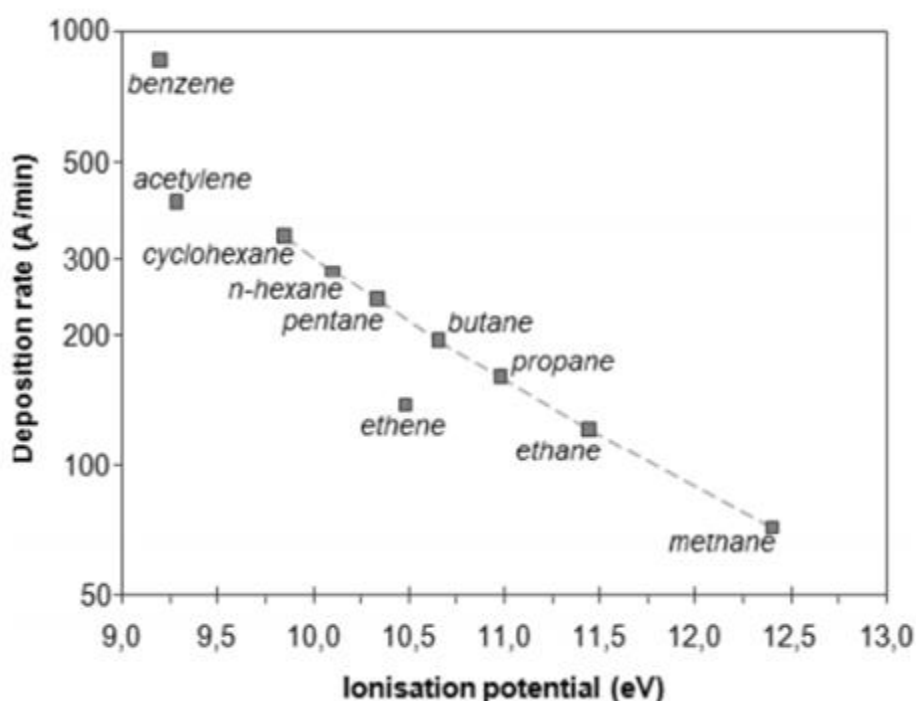
### 2.3 การเตรียมฟิล์ม DLC ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี

การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี เป็นวิธีการใช้พลาสมาช่วยในการตกสะสมไอเชิงเคมีโดยใช้แหล่งจ่ายไฟความถี่วิทยุ เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรม เนื่องจากสามารถเคลือบสารประกอบได้หลากหลายชนิด และเคลือบได้รวดเร็ว ชั้นฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอ สามารถออกแบบให้ระบบมีอัตราการตกสะสมฟิล์มที่สูง เป็นพื้นที่กว้าง และสามารถเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับได้หลากหลายเนื่องจากอุณหภูมิในการตกสะสมต่ำ ดังนั้น จึงสามารถใช้ในการเคลือบฟิล์มบนวัสดุรองรับที่มีจุดหลอมเหลวต่ำได้

กระบวนการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีนี้จะถูกทำในภาชนะสุญญากาศ ใช้พลังงานหรือคลื่นความถี่วิทยุในการกระตุ้นโมเลกุลของแก๊สไฮโดรคาร์บอนและโมเลกุลของแก๊สเฉื่อยที่ถูกจ่ายเข้าไปในภาชนะสุญญากาศให้แตกตัวและเกิดเป็นพลาสมาในสภาวะสุญญากาศ โดยคลื่นความถี่วิทยุที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ คือ คลื่นความถี่วิทยุ 13.56 MHz ไอออนที่เกิดการแตกตัวจะไปสร้างพันธะกับอะตอมอื่น ๆ เพื่อสร้างสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยากัน และไปก่อตัวและทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของวัสดุรองรับ เกิดเป็นชั้นฟิล์มเคลือบอยู่บนพื้นผิว ส่วนสารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะถูกสูบออกผ่านระบบปั๊มสุญญากาศ

เทคนิคการใช้พลาสมาช่วยในการตกสะสมไอเชิงเคมีโดยใช้แหล่งจ่ายไฟความถี่วิทยุ สำหรับการเตรียมฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชรถูกสร้างขึ้นจากการกระตุ้นให้เกิดสผสมระหว่างแก๊สไฮโดรคาร์บอน

กับแก๊สเฉื่อยแตกตัวอยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นคู่ขนาน ซึ่งอยู่ห่างกันไม่มากนัก และสามารถปรับระยะห่างระหว่างขั้วทั้งสองได้ กระบวนการดังกล่าวอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ความดันต่ำกว่า 1 บรรยากาศ ขณะที่พลาสมาเกิดการแตกตัวอะตอมของคาร์บอนที่มีประจุบวก เคลื่อนไปยังขั้วกรวดที่มีวัสดุรองรับวางอยู่เกิดเป็นฟิล์มบนวัสดุรองรับ โดยอัตราการตกสะสมฟิล์มจะขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ เช่น กำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการจุดพลาสมา ความดันขณะทำงาน และชนิดของแก๊ส ดังแสดงตามรูปที่ 2.25 ซึ่งเป็นอัตราการตกสะสมของฟิล์มไฮโดรเจนอะตอมคาร์บอนที่ถูกเคลือบด้วยวิธีพีอีซีวีดีโดยใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ซึ่งพบว่าการใช้แก๊สมีเทนจะให้อัตราการตกสะสมที่ต่ำกว่าแก๊สอะเซทิลีน



รูปที่ 2.24 อัตราการตกสะสมของฟิล์มไฮโดรเจนอะตอมคาร์บอนที่ถูกเคลือบด้วยวิธีพีอีซีวีดี โดยใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ

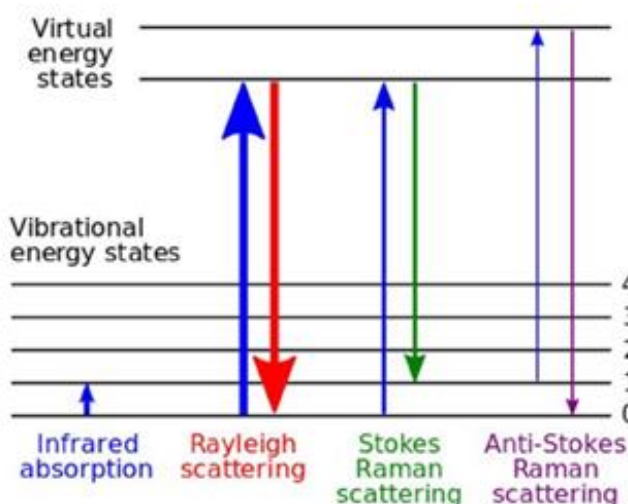
(Furlan et al., 2013)

## 2.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม

### 2.4.1 เทคนิครามาน

เทคนิครามาน เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการตรวจยืนยันอัตลักษณ์ของสาร ซึ่งตรวจได้ทั้งสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยอาศัยหลักการทางแสง ซึ่งสารแต่ละตัวจะมีลักษณะการกระเจิงแสงไม่เหมือนกัน วัดการกระเจิงของคลื่นแสงช่วงเลขคลื่น  $3600-50\text{ cm}^{-1}$  เมื่อคลื่นแสง

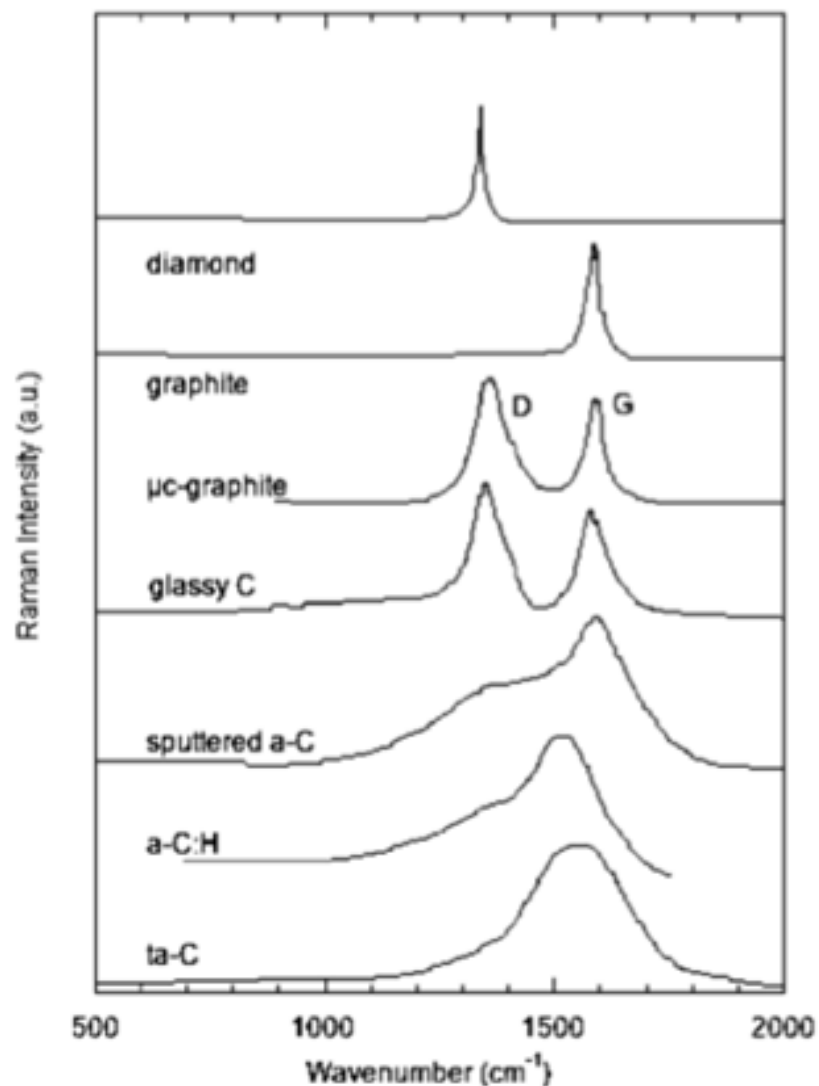
เลเซอร์ที่มีความถี่เดียว (Monochromatic radiation) และมีความเข้มสูง อาจเป็นคลื่นแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล หรืออินฟราเรดย่านใกล้ก็ได้ เกิดการชนกับโมเลกุลแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานในโมเลกุล ซึ่งทำให้โมเลกุลมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน (Fan et al., 2011) เกิดการกระเจิงแสงโดยการคายพลังงานที่มีความถี่ต่างกัน เรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering) มี 2 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.25 โดยรูปแบบแรก คือ เส้นสโตกส์ (Stokes line) ให้เส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนกันระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้น ที่มีระดับพลังงานการสั่นเท่ากับ 0 ความถี่ของสเปกตรัมของเส้นสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีแดง (Red shift) ส่วนรูปแบบที่ 2 คือ เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-Stokes line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้น ที่มีระดับพลังงานการสั่นเท่ากับ 1 ความถี่ของสเปกตรัมในเส้นแอนติสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีน้ำเงิน (Blue shift) เนื่องจากที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะพื้นเท่ากับ 0 จะมีจำนวนโมเลกุลมากกว่าที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะกระตุ้น จึงทำให้เส้นสโตกส์มีความเข้มของการกระเจิงแบบรามานสูงกว่าเส้นแอนติสโตกส์ที่มีการเลื่อนไปของความถี่เท่ากัน ดังนั้นเทคนิครามานจึงเลือกใช้สเปกตรัมของเส้นสโตกส์มากกว่าสเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์ ยกเว้นในกรณีที่มีการรบกวนของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในสารที่เกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้ง่าย อาจใช้เส้นสเปกตรัมแบบแอนติสโตกส์แทน (แมน อมรสิทธิ์, 2009)



รูปที่ 2.25 ไดอะแกรมแสดงกระบวนการเกิด Rayleigh และ Raman

(Slide Player. Raman spectroscopy, n.d.)

สเปกตรัมรามานของคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ได้แสดงเปรียบเทียบไว้ในรูปที่ 2.26 โดยที่สเปกตรัมรามานของเพชรมีตำแหน่งของยอดพีคอยู่ที่  $1332\text{ cm}^{-1}$  และสเปกตรัมรามานของแกรไฟต์มีตำแหน่งของยอดพีคอยู่ที่  $1580\text{ cm}^{-1}$  ส่วนสเปกตรัมรามานของคาร์บอนเสมือนเพชรนั้นจะประกอบด้วยพีคฐานกว้าง 2 พีค คือ พีคดีและพีคจี ซึ่งจะปรากฏในสเปกตรัมรามานที่ตำแหน่ง  $1350\text{ cm}^{-1}$  และ  $1580\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ โดยพีคดีและจีเป็นพีคที่บ่งบอกถึงคุณลักษณะที่เป็นโครงสร้างของคาร์บอนเสมือนเพชร ดังนั้นจึงนิยมใช้เทคนิครามานในการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร



รูปที่ 2.26 เปรียบเทียบสเปกตรัมรามานของคาร์บอนชนิดต่าง ๆ

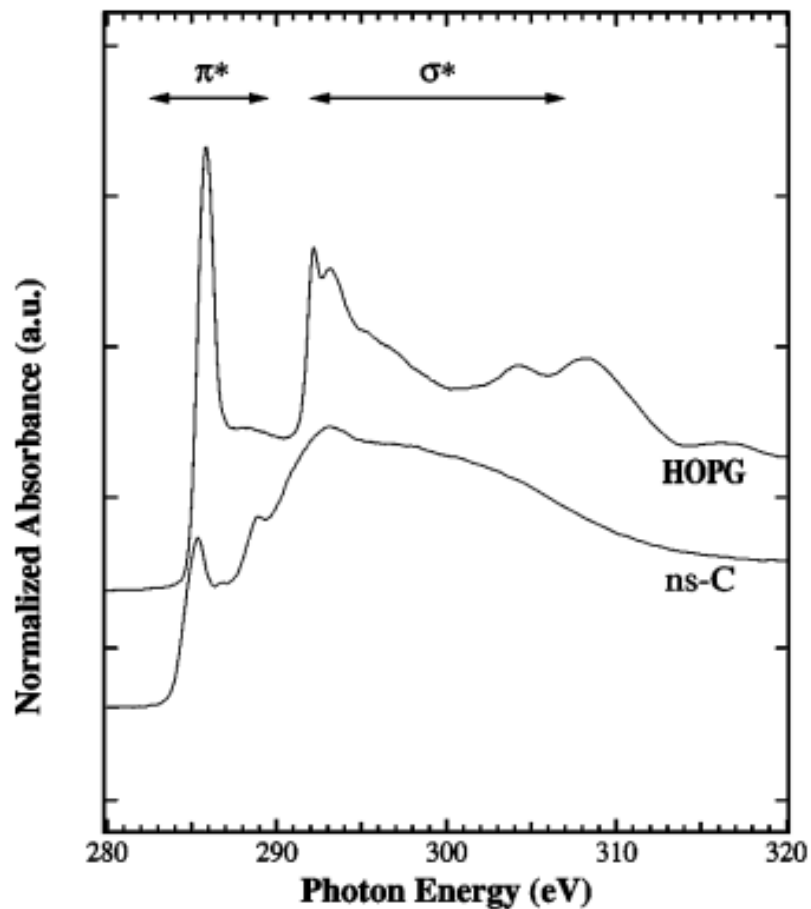
(Hainsworth & Uhure, 2007)

## 2.4.2 เทคนิคเนคซาฟ

เทคนิคเนคซาฟ เป็นเทคนิคที่ใช้แหล่งพลังงานแสงซินโครตรอนในการตรวจวิเคราะห์ มีความสามารถในการแยกความแตกต่างของการไฮบริดเซชันระหว่างคาร์บอน  $sp^2$   $sp^3$  และโครงสร้างอสัณฐานของฟิล์ม a-C:H ได้

โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม a-C:H เกิดจากการไฮบริดเซชันระหว่างคาร์บอน  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  อะตอมของคาร์บอนบางส่วนจะมีการสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจนจึงทำให้โครงสร้างนั้นมีความซับซ้อน โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม a-C:H นี้สามารถศึกษาได้จากเทคนิคต่าง ๆ เช่น เทคนิครามาน เทคนิค Auger electron spectroscopy และเทคนิค Electron energy-loss spectroscopy เป็นต้น (Kitagawa et al., 2003) แต่ในทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการใช้เทคนิคที่มีประสิทธิภาพ เช่น เทคนิคเนคซาฟ และ เทคนิค Photoelectron spectroscopy หรือเรียกสั้น ๆ ว่า เทคนิค PES ร่วมกับการใช้แสงซินโครตรอน เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม เนื่องจากมีความสามารถในการแยกความแตกต่างของการไฮบริดเซชันระหว่างคาร์บอน  $sp^2$   $sp^3$  และโครงสร้างอสัณฐานของฟิล์มได้ แสงซินโครตรอนเป็นแหล่งกำเนิดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีข้อดีหลายประการเหนือแหล่งกำเนิดแสงทั่วไป รวมทั้งคลื่นความถี่กว้าง มีความสว่างสูง Collimation ระดับสูง กำหนดโพลาไรเซชันได้ดี ดังนั้น แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนจึงเป็นหนึ่งในแหล่งกำเนิดแสงที่ดีที่สุดสำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างภายในของฟิล์ม (Tunmee et al., 2015)

เทคนิคเนคซาฟสามารถวัดข้อมูลลึกลงไปจากผิวในระดับนาโนเมตร ข้อมูลของโครงสร้างที่ได้จากวิธีการวิเคราะห์นี้อาจแตกต่างจากผลลัพธ์ของการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคที่ให้ข้อมูลที่อยู่ในตัวอย่างลึกลงไป เนคซาฟมีความไวต่อความเสมอกันของอะตอมของคาร์บอน เนื่องจากมีการดูดกลืนรังสี SR (Synchrotron radiation) โดยการกระตุ้นอิเล็กตรอนหลัก (Core electron) เข้าสู่สถานะที่ว่าง (Unoccupied state) การวัดนี้แสดงถึงคุณสมบัติที่โดดเด่นของขอบการดูดกลืน (เช่น K-edge) ทำให้สามารถระบุพันธะ และสถานะไฮบริดเซชันของอะตอมคาร์บอนบริเวณผิวได้ (Hähner, 2006) เทคนิคนี้ได้รับการยอมรับว่าเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการหาปริมาณ  $sp^2$  ของฟิล์ม เนื่องจากสามารถระบุความเข้มของพีค  $C1s \rightarrow \pi^* (C=C)$  หรือ  $sp^2$  ภายในฟิล์มได้อย่างแม่นยำ



รูปที่ 2.27 สเปกตรัมคาร์บอน K-edge ที่ได้จากเนคซาฟในฟิล์ม ns-C (Bongiomo et al., 2006)

จากรูปที่ 2.27 แสดงถึงลักษณะการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของคาร์บอนในแต่ละโครงสร้าง วัสดุที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  โดยสมบูรณ์และนิยมใช้เป็นเส้นดูดกลืนมาตรฐานคือ Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) (Yoshitake et al., 2009) ใช้ความเข้มได้เส้นการดูดกลืนมาเป็นค่าเปรียบเทียบมาตรฐานสำหรับการหาสัดส่วน  $sp^2$  ตามสมการ 2.1

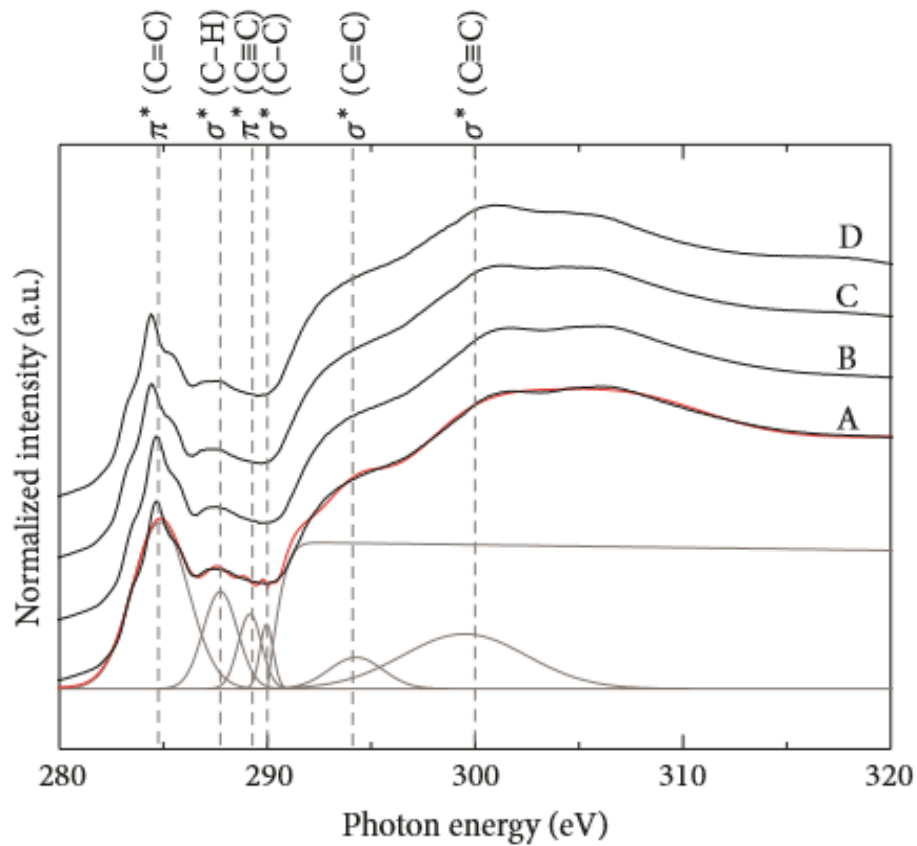
$$f_{sp^2} = \frac{I_{sam}^{\pi^*} / I_{sam}(\Delta E)}{I_{ref}^{\pi^*} / I_{ref}(\Delta E)} \quad (2.1)$$

เมื่อ  $I_{sam}^{\pi^*}$  และ  $I_{ref}^{\pi^*}$  คือ ความเข้มได้เส้นการดูดกลืนพีค  $Cl_s \rightarrow \pi^*(C=C)$  หรือ  $sp^2$  ในตัวอย่าง และวัสดุอ้างอิง HOPG ตามลำดับ ขณะที่  $I_{sam}(\Delta E)$  และ  $I_{ref}(\Delta E)$  คือ ความเข้มได้เส้นการดูดกลืนระหว่าง 289.0 และ 330.0 eV ซึ่งเป็นตัวแทนของ  $\sigma^*$  (Tunmee et al., 2016)



สำหรับฟิล์ม a-C:H สเปกตรัมถูกแบ่งออกเป็น 2 โครงสร้างหลัก คือ การสั่นพ้องที่ 284.6 eV ซึ่งเกี่ยวข้องกับเปลี่ยน  $C1s \rightarrow \pi^*(C=C)$  หรือ  $sp^2$  รวมถึงการสั่นพ้องของสถานะ  $\pi^*(C \equiv C)$  ซึ่งพีคนี้จะไม่ปรากฏในสเปกตรัมของเพชร เนื่องจากเพชรประกอบด้วยพันธะ  $sp^3$  เท่านั้น ส่วนโครงสร้างหลักอีกอย่างหนึ่ง คือ โครงสร้างของขอบพลังงานสูงจาก 286.6 ถึง 320 eV ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะจาก  $C1s \rightarrow \sigma^*(C-C)$  ที่เกิดจากการผสมกันของคาร์บอน  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  ดังรูปที่ 2.28 ซึ่งจะบ่งชี้ถึงโครงสร้างที่หลากหลายของฟิล์มอะมอร์ฟัสคาร์บอนที่มีปริมาณ  $sp^2$  และ  $sp^3$  แตกต่างกัน ทั้งนี้ที่ตำแหน่งพีคประมาณ 286.6 eV เกิดจากสถานะ  $\sigma^*(C-H)$  ซึ่งบ่งบอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนในโครงสร้างพื้นฐานของฟิล์ม a-C:H นอกจากนี้สถานะ  $\sigma^*(C-C)$  ที่เห็นได้ชัดอาจอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 288.8 eV อาจถูกแทนที่ด้วยสถานะ  $\sigma^*(C-H)$  เมื่อเกิดกระบวนการไฮโดรจิเนชัน ซึ่งนำไปสู่การสูญเสียพันธะ  $\sigma^*(C-C)$  และการมีอะตอมออกซิเจนหลงเหลือในระบบสุญญากาศอาจทำให้ออกซิเจนเกิดพันธะทางเคมีกับคาร์บอนในรูปของ  $\pi^*(C=O)$  และ  $\sigma^*(C-O)$  ในช่วงพลังงานโฟตอน 286.0 ถึง 290.0 eV และ 305.0 eV อย่างไรก็ตามสเปกตรัมการดูดกลืนสำหรับฟิล์ม a-C:H ที่มีโครงสร้างต่างกัน จะมีสเปกตรัมการดูดกลืนที่ต่างกันด้วย ซึ่งอาจเป็นผลมาจากหลายปัจจัย เช่น กระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มและตัวแปรการตกสะสม (Tunmee et al., 2015)





รูปที่ 2.28 สเปกตรัมเนคซาฟที่ได้จากฟิล์ม a-C:H (Sample A-D)

(Tunmee et al., 2015)

### 2.4.3 เทคนิคเอกซ์พีเอส

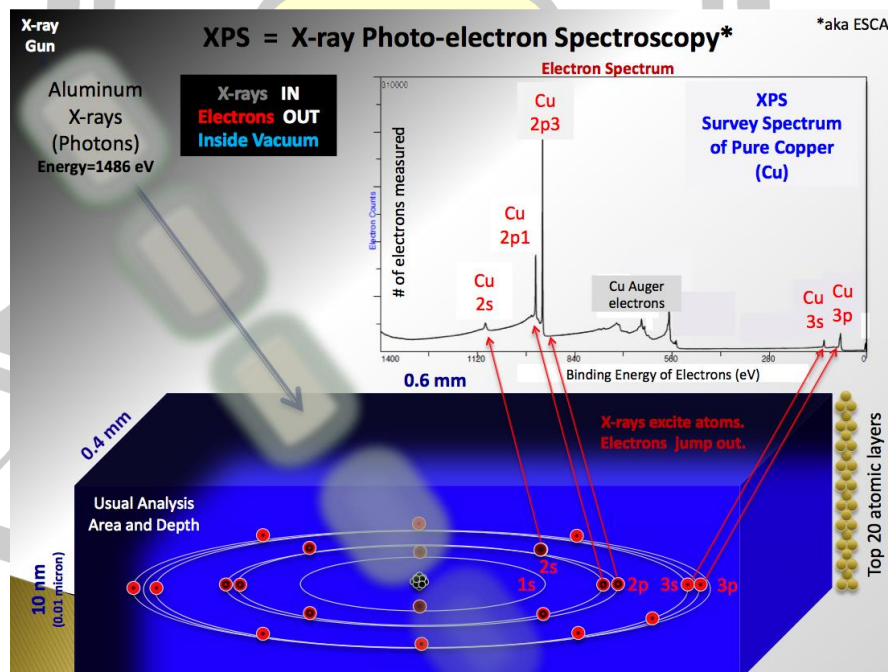
เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) หรือที่รู้จักกันในชื่อ Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) เป็นหนึ่งในเทคนิคการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ใช้แสงในย่านของ Soft X-ray เพื่อการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (Core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุ และขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น (Retzko et al., 2001) การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ สามารถประยุกต์ใช้กับพื้นผิววัสดุได้หลากหลายชนิด เช่น โลหะ แก้ว เซรามิกส์ พลาสติก และสารกึ่งตัวนำ เป็นต้น (Glass et al., 1992; Grosvenor et al., 2006; Mattogno et al., 1993; Pantano & Wittberg, 1990)

เทคนิคเอกซ์พีเอสอาศัยหลักการอนุรักษ์พลังงาน คือพลังงานแสงที่กระตุ้นให้เกิดการปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอน ( $h\nu$ ) ซึ่งมีค่าเท่ากับผลรวมของค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน ( $E_k$ ) ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (binding energy,  $E_B$ ) และค่าพลังงานที่โฟโตอิเล็กตรอนใช้ในการที่จะหลุดออกจากผิววัสดุหรือเวิร์คฟังก์ชัน (Work function,  $\phi$ ) (ประยูร ส่งสิริฤทธิกุล, n.d.)

$$h\nu = E_k + E_B + \phi \quad (2.2)$$

เมื่อค่า  $h\nu$  เป็นค่าที่ทราบเมื่อมีการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าระหว่างสารตัวอย่างกับเครื่องมือวัด  $\phi$  คือค่าเวิร์คฟังก์ชันของเครื่องมือวัดพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนซึ่งเป็นค่าเฉพาะของเครื่องมือวัดแต่ละระบบ ดังนั้นจึงสามารถหาค่าพลังงานยึดเหนี่ยวซึ่งเป็นค่าเฉพาะของอิเล็กตรอนในแต่ละระดับชั้นพลังงานของอะตอมธาตุแต่ละธาตุ และสามารถบ่งบอกชนิดของอะตอมและปริมาณของอิเล็กตรอนที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวดังกล่าว จึงบ่งบอกถึงปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวอย่างนั้นได้

สเปกตรัมเอกซ์พีเอสได้จากการฉายรังสีลงบนวัสดุด้วยลำแสงรังสีเอกซ์ ซึ่งในขณะเดียวกันก็วัดพลังงานจลน์และจำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากผิววัสดุในช่วง 0 ถึง 10 นาโนเมตรของวัสดุที่กำลังถูกวิเคราะห์

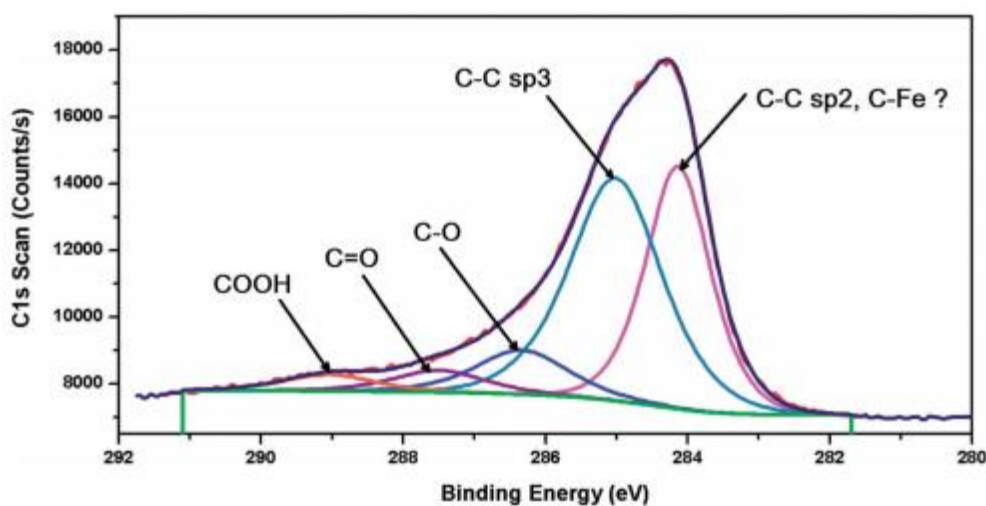


รูปที่ 2.29 แผนภาพแบบหยาบปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์ของเทคนิคเอกซ์พีเอส หรือ การกีดโฟโตอิเล็กทริก

(Wikipedia. X-ray photoelectron spectroscopy, 2020)

สเปกตรัมเอกซ์พีเอสทั่วไป แกน Y คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ตรวจพบ (บางครั้งต่อหน่วยเวลา) เทียบกับแกน X คือ พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่ถูกตรวจพบ ดังรูปที่ 2.30 แต่ละธาตุจะมีสเปกตรัมเอกซ์พีเอสและพลังงานยึดเหนี่ยวแบบเฉพาะซึ่งสามารถระบุองค์ประกอบที่อยู่ในหรือบนพื้นผิววัสดุที่ถูกวิเคราะห์ได้โดยตรง ลักษณะของสเปกตรัมเหล่านี้สอดคล้องกับองค์ประกอบของอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในอะตอมเช่น  $1s$   $2s$   $2p$  และ  $3s$  เป็นต้น จำนวนอิเล็กตรอนที่ตรวจพบในแต่ละพีคจะสัมพันธ์โดยตรงกับจำนวนธาตุภายในตัวอย่าง ในการสร้างค่าเปอร์เซ็นต์อะตอมจะต้องแก้ไขสัญญาณเอกซ์พีเอสดิบ โดยการหาความเข้มของสัญญาณ (จำนวนอิเล็กตรอนที่ตรวจพบ) โดยใช้ “ค่าความไวสัมพัทธ์” (RSF) และจะเป็นค่ามาตรฐานสำหรับทุกธาตุที่ตรวจพบ เนื่องจากไฮโดรเจนไม่ถูกตรวจพบเปอร์เซ็นต์อะตอมเหล่านี้จึงไม่มีไฮโดรเจน

ในการนับจำนวนอิเล็กตรอนในระหว่างการได้รับคลื่นความถี่ที่มีข้อผิดพลาดน้อยที่สุดเครื่องตรวจจับเอกซ์พีเอส ต้องทำงานภายใต้สภาวะสุญญากาศสูงเป็นพิเศษเนื่องจากเครื่องตรวจจับอิเล็กตรอนในเครื่องเอกซ์พีเอส โดยทั่วไปจะอยู่ห่างจากวัสดุที่ถูกฉายรังสี X-ray จึงต้องอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ (UHV;  $P < 10^{-9}$  mbar)



รูปที่ 2.30 สเปกตรัมเอกซ์พีเอสของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร

### การตอบสนองของพื้นผิว

โดยปกติเอกซ์พีเอสจะตรวจจับเฉพาะอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากตัวอย่างเข้าสู่สุญญากาศของเครื่องและมีพลังงานสามารถเดินทางไปถึงเครื่องตรวจจับ โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาสามารถเกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น การรวมตัวกันใหม่ การกระตุ้นตัวอย่าง การย้อนกลับ การถูกดัก

จับในสถานะถูกกระตุ้นต่าง ๆ ภายในวัสดุ ซึ่งทั้งหมดนี้สามารถลดจำนวนโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาได้ ผลกระทบเหล่านี้จะปรากฏเป็นฟังก์ชันการลดทอนเชิงตัวเลขเมื่อความลึกเพิ่มขึ้นทำให้สัญญาณที่ตรวจพบอะตอมสารที่ผิวหน้ามากกว่าสัญญาณที่ตรวจพบจากตัวอย่างที่ได้รับการตรวจวิเคราะห์จากใต้ผิวตัวอย่าง ดังนั้นสัญญาณที่วัดโดยเอกซ์พีเอส คือสัญญาณที่มีการถ่วงน้ำหนักแบบเลขยกกำลังและความเป็นจริงนี้สามารถใช้เพื่อประเมินความลึกของตัวอย่างในวัสดุได้

#### ข้อมูลและลักษณะเฉพาะของเทคนิคเอกซ์พีเอส

- สามารถระบุชนิดของธาตุ (ตั้งแต่ Li ถึง U) ที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของวัสดุ
- สามารถระบุสถานะทางเคมี (Chemical state) เช่น สถานะทางออกซิเดชัน (oxidation state) หรือ พันธะทางเคมีระหว่างอะตอม ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้ ตัวอย่างเช่น สามารถระบุหรือแยก Al-metal ออกจาก Al-oxide ได้
- สามารถระบุร้อยละที่มีอยู่ของธาตุที่สนใจเทียบกับธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบ
- เป็นเทคนิคที่วัดคุณสมบัติของสารในระดับพื้นผิว (Surface sensitive) ที่ระดับ 5-100 อังสตรอม (Angstroms) เหมาะสำหรับสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง
- ไม่ทำลายคุณสมบัติของสารในการวัด
- สามารถตรวจวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อย ๆ หรือความเข้มข้นต่ำในระดับร้อยละ 0.1 (Parts per thousand range)
- การทดลองทำในระบบสุญญากาศความดันต่ำกว่า  $10^{-9}$  mbar
- สามารถระบุการกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิว การกระจายตัวของธาตุตัวด้านข้างจากการปรับตำแหน่งของการวัดและการกระจายตัวของธาตุตัวในแนวลึกจากการใช้เทคนิค depth profile (Thai synchrotron national lab. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), 2019)

#### 2.4.4 เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์

เทคนิคการสะท้อนรังสีเอกซ์ (X-ray reflectometry) หรือเรียกย่อ ๆ ว่าเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ (XRR) เป็นเทคนิคเฉพาะสำหรับการวิเคราะห์ฟิล์มบาง ซึ่งให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม โดยปกติแล้วเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน และสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กันโดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมีองค์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ในมุมที่แตกต่างกันออกไป

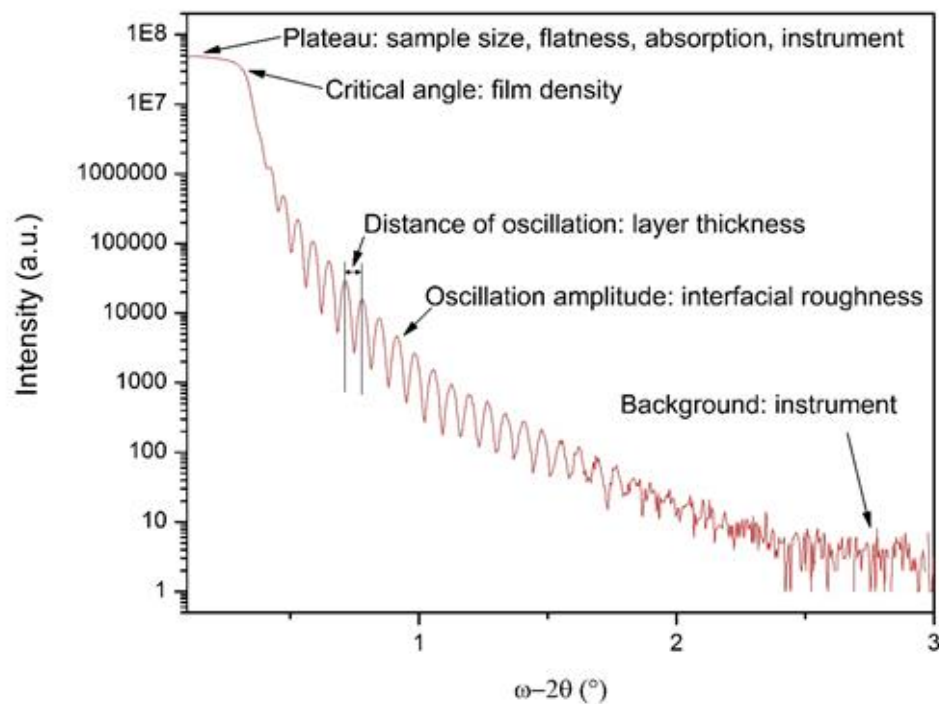
ขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึกซึ่งผลที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ แต่ในกรณีของเทคนิคเอกซาร์อาร์ จะเป็นการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของชั้นฟิล์ม (Thin layered structures) พื้นผิว (Surfaces) และลักษณะของรอยต่อ (Interfaces) ของชั้นฟิล์ม โดยการใช้ผลของการหักเหและสะท้อนกลับหมดของรังสีเอกซ์ (Total external reflection of X-rays) ผ่านชั้นฟิล์ม ซึ่งสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ทั้งแบบฟิล์มชั้นเดียว (Single layer structure) และฟิล์มบางหลายชั้น (Multilayer structures) ดังนั้นการวัดการสะท้อนรังสีเอกซ์จึงต้องทำในช่วงมุมตกกระทบน้อยๆ (Grazing incidence angles) ใกล้ ๆ มุมวิกฤต (Around the critical angle) โดยที่มุมตกกระทบน้อยกว่ามุมวิกฤต รังสีเอกซ์จะสามารถทะลุผ่านชั้นฟิล์มไปในระดับความลึกไม่กี่นาโนเมตร ในขณะที่ถ้ามุมตกกระทบมากกว่ามุมวิกฤต ระดับความลึกที่รังสีเอกซ์ทะลุผ่านชั้นฟิล์มจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ความเข้มรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาลดลงอย่างรวดเร็วเช่นกัน รังสีเอกซ์ส่วนหนึ่งจะมีการสะท้อนที่บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มซึ่งเป็นตำแหน่งที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลง ถ้ารังสีเอกซ์ที่สะท้อนบริเวณรอยต่อและผิวฟิล์มจะเกิดการแทรกสอดกันทำให้เห็นริ้วรอยการแทรกสอดทั้งแบบเสริมและแบบหักล้าง เกิดเป็นรูปแบบการสั่น (Oscillation pattern) หรือ Fringe interference pattern ที่เมื่อมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น ความเข้มของลำรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาในรูปแบบการสั่นจะลดลงอย่างรวดเร็ว โดยลักษณะการตีความ Fringe interference pattern จะแยกออกเป็น 3 ประเด็นหลัก ๆ ตามลักษณะเฉพาะตัวของฟิล์ม ตามรูปที่ 2.31 คือ

1. ค่ามุมวิกฤต (Critical angle) ของการลดลงช่วงแรก จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาแน่นของฟิล์ม (Film density) ชั้นบนสุด
2. คาบเวลาของการสั่น (Oscillation period or distance of oscillation) จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์ม (Film or layer thickness)
3. แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation amplitude) และความชันของการลดลงของความเข้มรังสีเอกซ์ (รูปที่ 2.32) จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความขรุขระของผิวฟิล์ม (Surface roughness) และบริเวณรอยต่อของฟิล์ม (Interface roughness)

ในขณะที่ลักษณะที่ราบ (Plateau) ตรงช่วงมุมเริ่มต้นของการสแกนจะขึ้นอยู่กับตัวแปรหลายชนิด เช่น ขนาดชิ้นงาน (Sample size) ความเรียบ (Flatness) การดูดกลืน (Absorption) และลักษณะเฉพาะของเครื่องมือ (Instrument) เมื่อได้กราฟรูปแบบการสั่นข้างต้นแล้วจำเป็นต้องใช้แบบจำลองการแทรกสอดที่เหมาะสมทำการพิเคราะห์รูปแบบการสั่นเพื่อวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่น ความหนาและความขรุขระของฟิล์มต่อไป การตีความจะมีการปรับเปลี่ยนสมการของแบรกก์ (Modified Bragg equation) ตามสมการที่ 2.2 คือ (Huang et al., 1993)

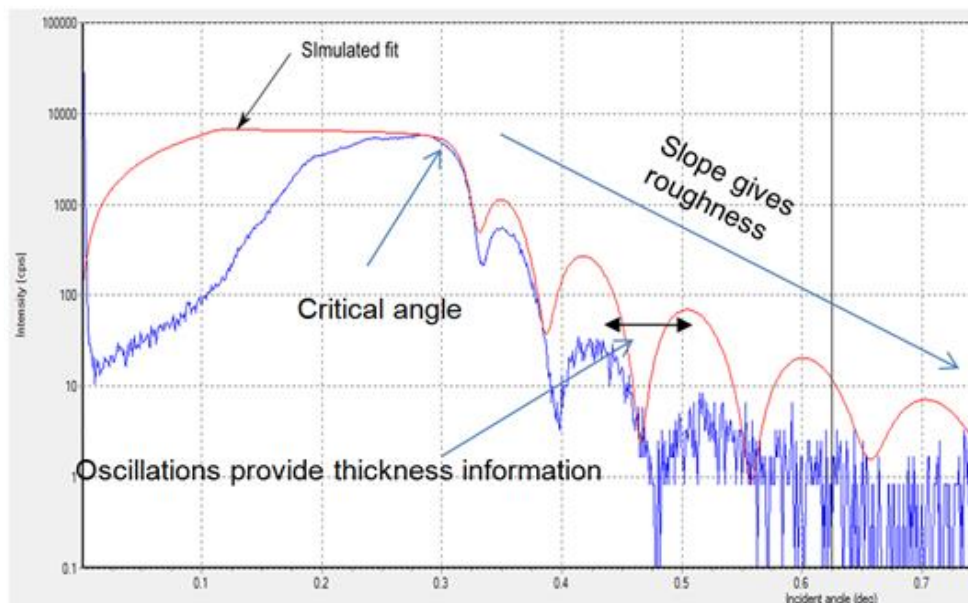
$$2t\sqrt{\sin^2(a_i) - \sin^2(a_c)} = m\lambda \quad (2.2)$$

โดยที่  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์  $t$  คือ ความหนาของชั้นฟิล์ม  $a_c$  คือ ค่ามุมวิกฤต  $a_i$  คือ ค่ามุมเริ่มต้นที่สังเกตเห็นฟริ่ง (Observed angle of fringe) ดังนั้นเทอม  $\sqrt{\sin^2(a_i) - \sin^2(a_c)}$  จะสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาแน่นของฟิล์ม  $m$  คือ จำนวนของฟริ่ง (Integer number of fringe) ที่วัดได้ ซึ่งจะสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์มนั่นเอง



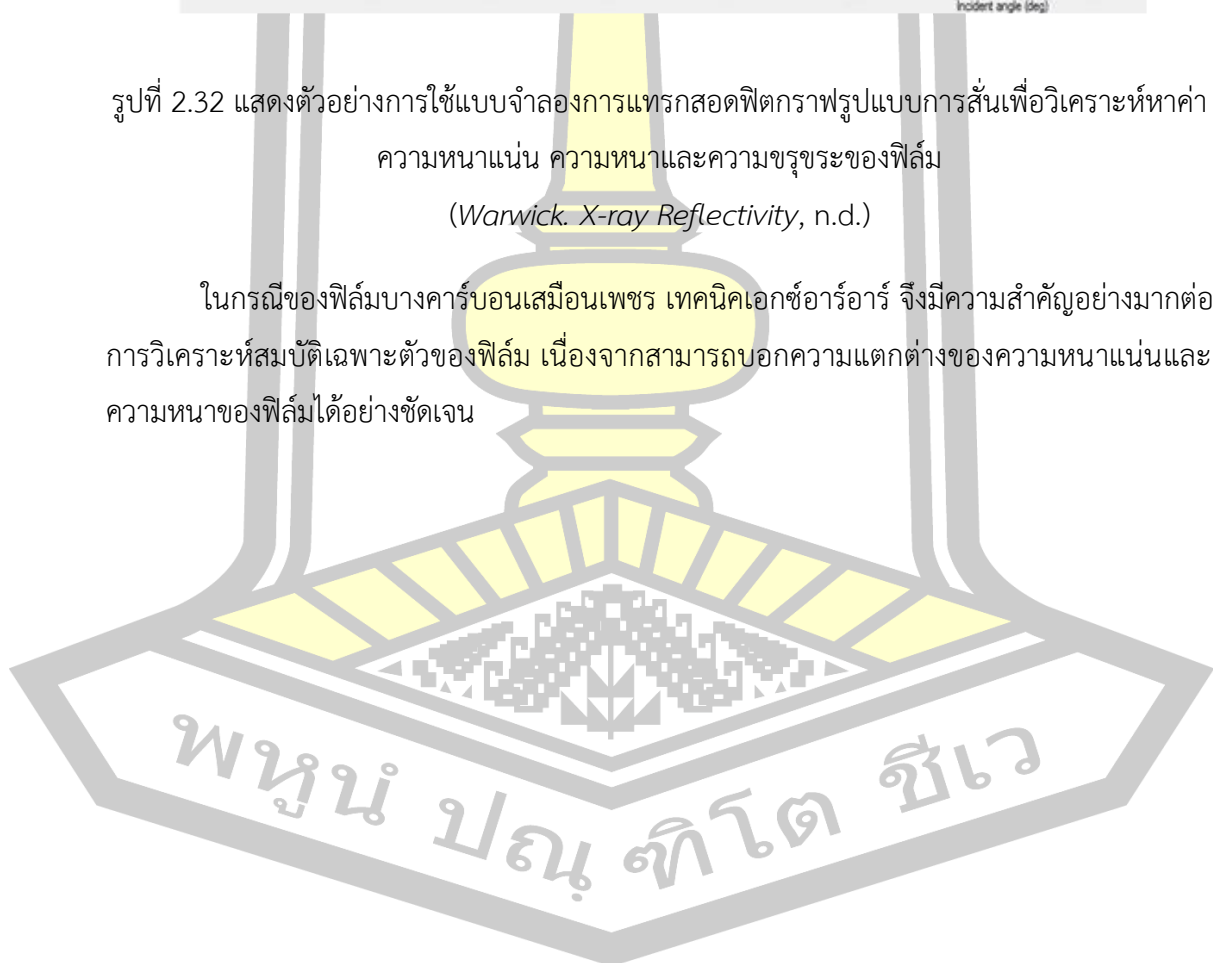
รูปที่ 2.31 แสดงตัวอย่างการวิเคราะห์รูปแบบการสั่น (Oscillation pattern) จากกราฟเอกซ์อาร์อาร์ (Joint Institute for Advanced Materials. X-ray reflectivity (XRR), n.d.)





รูปที่ 2.32 แสดงตัวอย่างการใช้แบบจำลองการแทรกสอดฟิสิกส์รูปแบบการสั่นเพื่อวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่น ความหนาและความขรุขระของฟิล์ม  
(Warwick. X-ray Reflectivity, n.d.)

ในกรณีของฟิล์มบางคาร์บอนเสมือนเพชร เทคนิคเอกซเรย์อาร์อาร์ จึงมีความสำคัญอย่างมากต่อการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะตัวของฟิล์ม เนื่องจากสามารถบอกความแตกต่างของความหนาแน่นและความหนาของฟิล์มได้อย่างชัดเจน





### บทที่ 3

#### การดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรลงบนวัสดุรองรับ Si ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี โดยประยุกต์ใช้เทคนิครามาน เทคนิคเนคซาฟ เทคนิคเอกซ์พีเอส และเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ ในการตรวจวิเคราะห์สัดส่วน  $I_D/I_G$  ปริมาณ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ความหนาและความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ที่ถูกเตรียมด้วยเงื่อนไขที่แตกต่างกัน เนื้อหาในบทนี้ได้อธิบายถึงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง และการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี ซึ่งขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยหลัก ๆ มี 2 ประเภท ดังนี้

##### 1. การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร

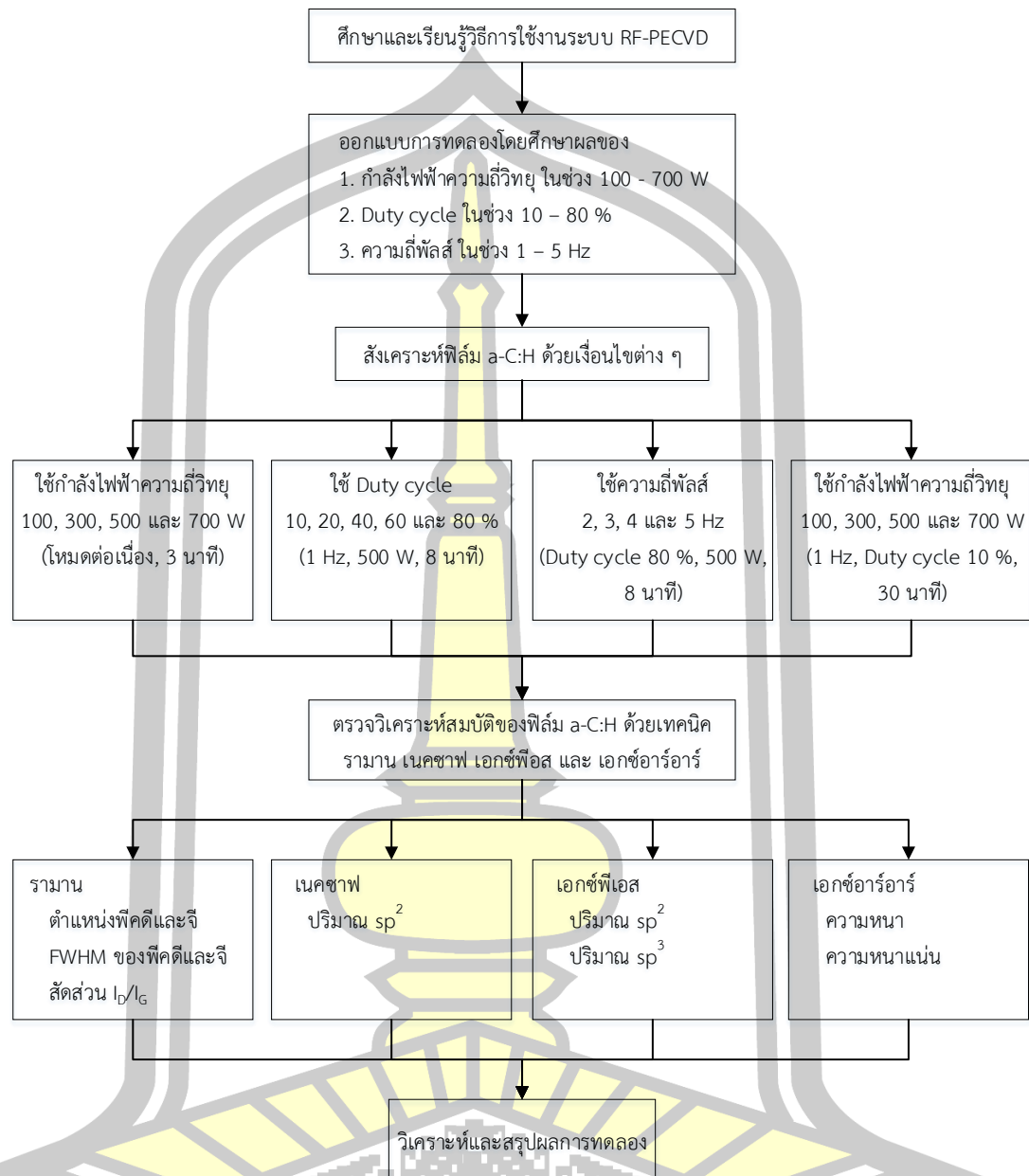
1. ออกแบบการทดลองและหาเงื่อนไขในการทดลองเคลือบฟิล์มบางคาร์บอนเสมือนเพชร
2. ทำการเคลือบฟิล์มบางคาร์บอนเสมือนเพชรลงบนวัสดุรองรับ
3. นำฟิล์มที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคต่าง ๆ

##### 2. การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชร

1. วิเคราะห์หาสัดส่วน  $I_D/I_G$  ด้วยเทคนิครามาน
2. วิเคราะห์หาความเข้มข้นพันธะ  $sp^2$  ด้วยเทคนิคเนคซาฟ
3. วิเคราะห์หาความเข้มข้นพันธะ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอสเพื่อเปรียบเทียบผลกับเทคนิคเนคซาฟ
4. วิเคราะห์หาความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์

โดยสามารถสรุปขั้นตอนการดำเนินงานในรูปแบบของไดอะแกรม ดังรูปที่ 3.1

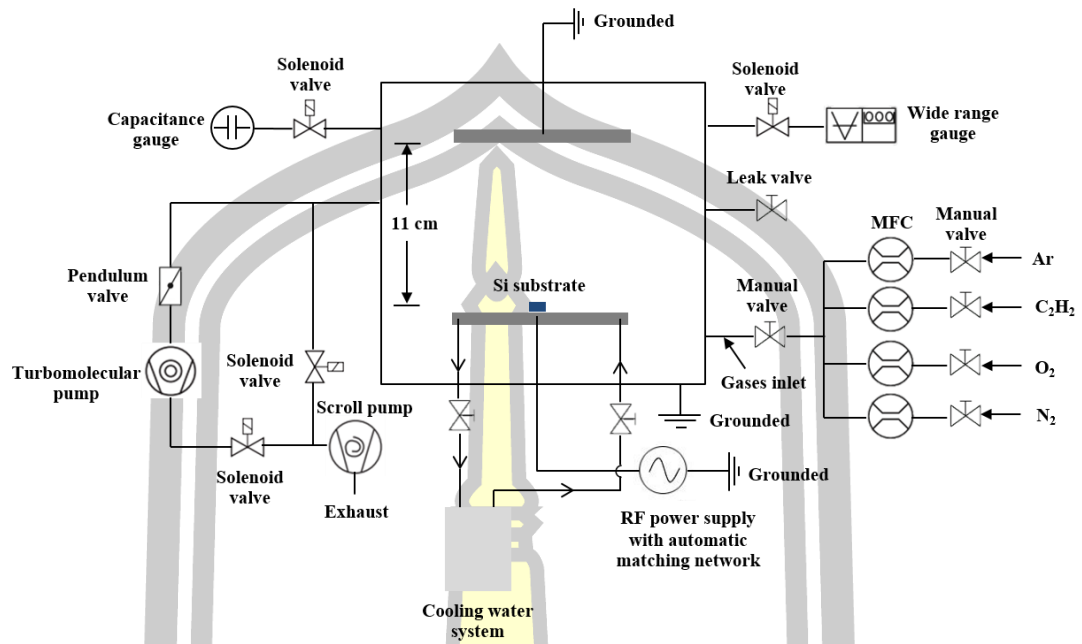
พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการดำเนินงาน

### 3.1 วิธีการใช้งานระบบอาร์เอฟ-พลาสมา

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรด้วยวิธีอาร์เอฟ-พลาสมา ดังนั้นในหัวข้อนี้จะอธิบายเกี่ยวกับโครงสร้างของระบบเคลือบฟิล์มอาร์เอฟ-พลาสมา ซึ่งเป็นระบบที่มีอยู่แล้วในหน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสมา ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ถูกออกแบบและพัฒนาขึ้นโดยอาจารย์ประจำหน่วยวิจัยฯ ระบบอาร์เอฟ-พลาสมา ประกอบไปด้วยส่วนหลัก ๆ 3 ส่วน คือ ระบบสุญญากาศ ระบบแก๊ส และแหล่งจ่ายไฟ ดังที่แสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ไดอะแกรมระบบเคลือบฟิล์ม อาร์เอฟ-พิวอีซีวีดี

### 3.1.1 ระบบสุญญากาศ

ระบบสุญญากาศตามรูปที่ 3.2 ประกอบด้วยภาชนะสุญญากาศที่ถูกขึ้นรูปจากสแตนเลส มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกกึ่งวงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 29.3 cm หนา 3.39 cm และมีความสูง 38.3 cm มี Scroll pump ยี่ห้อ Edwards รุ่น nXDS10i 100/240V อัตราการสูบ 190 l/s สามารถทำความดันได้ต่ำสุดประมาณ  $5 \times 10^{-3}$  torr และ Turbo pump ยี่ห้อ Pfeiffer vacuum รุ่น TC600 อัตราการสูบ 510 l/s ต่ออยู่กับภาชนะสุญญากาศ ทำหน้าที่สูบล้างอากาศออกจากภาชนะ ทำให้ภายในภาชนะมีความดันต่ำสุดอยู่ที่ประมาณ  $10^{-6}$  torr นอกจากนี้ภายในภาชนะสุญญากาศยังมีขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นคู่ขนานติดตั้งอยู่ที่ฝาด้านบนและฝาด้านล่างของภาชนะสุญญากาศ ซึ่งสามารถปรับระยะห่างระหว่างขั้วทั้งสองได้

ระบบตรวจวัดความดันภายในภาชนะสุญญากาศ ประกอบด้วยเกจวัดความดัน 2 ชนิด คือ Wide range gauge ยี่ห้อ Pfeiffer vacuum รุ่น D-35614 Asslar ที่ติดตั้งอยู่กับภาชนะสุญญากาศ โดยตรง สามารถวัดความดันได้ในช่วงกว้างตั้งแต่ความดันบรรยากาศลงไปถึงความดันต่ำประมาณ  $10^{-8}$  torr เป็นเกจที่ใช้วัดเพื่อดูความดันที่เหมาะสมสำหรับการเริ่มใช้งาน Turbo pump และระบุค่าความดันฐาน (Base pressure) ในระบบสุญญากาศ อ่านค่าความดันได้จาก Pressure monitor และ Capacitance gauge ยี่ห้อ Brooks รุ่น CMX45 สามารถวัดความดันได้ตั้งแต่ 1 torr ลงไป และสามารถตรวจวัดแก๊สได้ทุกชนิด ใช้สำหรับดูค่าความดันขณะทำงาน โดยอ่านค่าความดันได้จากมัลติมิเตอร์ (Multimeter) ที่แสดงเป็น ค่าความต่างศักย์ คือ 10 Vdc เทียบได้กับ 0.1 torr

### 3.1.2 ระบบแก๊ส

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้แก๊สที่เกี่ยวข้อง 4 ชนิดในกระบวนการทำความสะอาด ปรับปรุงพื้นผิว และเคลือบฟิล์มดังนี้

1. แก๊สอาร์กอน (Argon, Ar) และแก๊สอะเซทิลีน (Acetylene,  $C_2H_2$ ) ใช้เป็นแก๊สดังต้นสำหรับการเคลือบฟิล์มบางคาร์บอนเสมือนเพชร
2. แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen,  $N_2$ ) ใช้สำหรับปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุก่อนการเคลือบฟิล์ม
3. แก๊สออกซิเจน (Oxygen,  $O_2$ ) ใช้สำหรับการทำความสะอาดระบบภาชนะสุญญากาศก่อนและหลังการเคลือบฟิล์ม

ดังนั้นจึงได้มีการติดตั้งเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller, MFC) แต่ละชนิดเพื่อใช้ในการควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส ควบคู่กับเครื่องอ่านอัตราการไหลของแก๊สผ่านจอแสดงผล (Mass flow monitor) แบบ 4 ช่องสัญญาณ โดยแก๊สอาร์กอนสามารถควบคุมอัตราการไหลในช่วง 0 – 92 sccm แก๊สอะเซทิลีนสามารถควบคุมอัตราการไหลในช่วง 0 – 10 sccm แก๊สไนโตรเจนสามารถควบคุมอัตราการไหลในช่วง 0 – 40 sccm และแก๊สออกซิเจนสามารถควบคุมอัตราการไหลในช่วง 0 – 40 sccm

### 3.1.3 ระบบแหล่งจ่ายไฟ

ระบบแหล่งจ่ายไฟในงานวิจัยนี้หลัก ๆ แบ่งออกเป็น 2 ระบบคือ ระบบแหล่งจ่ายไฟคลื่นความถี่วิทยุ (Radio frequency) 13.56 MHz ยี่ห้อ Seren ซึ่งประกอบด้วยอุปกรณ์ 3 ส่วน คือ Radio frequency power supply รุ่น R1001 จ่ายกำลังไฟฟ้าได้สูงสุด 1000 วัตต์ Matching network controller รุ่น MC2 และ Automatic matching network รุ่น AT-10 ซึ่งต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าขั้วล่าง และระบบแหล่งจ่ายไฟแบบไบโพลาร์พัลส์ ยี่ห้อ Advanced energy รุ่น DC pinnacle plus ซึ่งเป็นแหล่งจ่ายไฟกระแสตรงและกระแสตรงแบบพัลส์ (Pulse DC power supply) สามารถจ่ายไฟได้ทั้งศักย์ไฟฟ้าลบและศักย์ไฟฟ้าบวก โดยจ่ายกำลังไฟฟ้าได้สูงสุด 5000 วัตต์ ที่ความถี่ 350 kHz ต่อเข้ากับขั้วไฟฟ้าขั้วบน (สำหรับการทำความสะอาดระบบภาชนะสุญญากาศเท่านั้น)

### 3.2 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบาง a-C:H

การเคลือบฟิล์มบาง a-C:H ในงานวิจัยนี้ได้ทำการปลูกฟิล์มบางลงบนวัสดุรองรับที่เป็นแผ่นซิลิกอนชนิดพี หนา 100 นาโนเมตร ขนาด  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  หนา  $380 \text{ }\mu\text{m}$  ซึ่งผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดแล้ว และถูกวางอยู่บนขั้วล่างซึ่งถูกต่อเข้ากับแหล่งจ่ายไฟฟ้า RF ในระบบสุญญากาศ โดยจะได้อธิบายถึง

ขั้นตอนการเตรียมหรือการทำความสะอาดวัสดุรองรับ ขั้นตอนการเปิดระบบเพื่อทำการเคลือบฟิล์ม และขั้นตอนการปิดระบบในลำดับถัดไป

### 3.2.1 การเตรียมวัสดุรองรับ

ในกระบวนการเตรียมวัสดุรองรับเพื่อใช้ในการเคลือบฟิล์มจำเป็นต้องทำความสะอาดพื้นผิวเพื่อกำจัดคราบไขมัน สิ่งสกปรก และฝุ่นละอองขนาดเล็กที่เกาะอยู่ตามพื้นผิวออกก่อน เนื่องจากผิววัสดุรองรับมีความสะอาดมากที่สุดจึงจะทำให้ฟิล์มสามารถยึดติดกับวัสดุรองรับได้ดี โดยวัสดุรองรับที่ใช้คือ แผ่นซิลิกอน ขนาด  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  ซึ่งมีขั้นตอนการทำความสะอาดดังนี้

1. นำแผ่นซิลิกอนที่ต้องการล้างใส่ในบล็อกล้างกระจก จากนั้นนำไปล้างด้วยอะซิโตน (Acetone,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) โดยรินอะซิโตนลงในบล็อกล้างให้ท่วมแผ่นซิลิกอน แล้วนำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) เป็นเวลา 10 นาที จำนวน 1 รอบ เมื่อเสร็จแล้วให้รินอะซิโตนทิ้งในขวดทิ้งสาร (Waste bottle)
2. นำแผ่นซิลิกอนไปล้างด้วยเมทานอล (Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) โดยรินเมทานอลลงในบล็อกล้างให้ท่วมแผ่นซิลิกอน แล้วนำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที จำนวน 2 รอบ เมื่อเสร็จแล้วให้รินเมทานอลทิ้งในขวดทิ้งสาร โดยในแต่ละรอบให้เปลี่ยนเมทานอลใหม่ทุกครั้ง
3. นำแผ่นซิลิกอนไปล้างในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI) หรือเรียกสั้นๆว่า น้ำดีไอ โดยรินน้ำดีไอลงในบล็อกล้างให้ท่วมแผ่นซิลิกอน แล้วนำไปล้างด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที จำนวน 3 รอบ เมื่อเสร็จแล้วให้รินน้ำดีไอทิ้งในขวดทิ้งสาร โดยในแต่ละรอบให้เปลี่ยนน้ำดีไอใหม่ทุกครั้ง
4. หลังจากล้างแผ่นซิลิกอนด้วยน้ำดีไอเสร็จแล้ว ให้นำแผ่นซิลิกอนมาเป่าให้แห้งด้วยลมร้อนและเก็บไว้ในถุงซิปล็อคเพื่อป้องกันฝุ่นละออง แล้วนำไปเก็บในตู้ดูดความชื้นเพื่อป้องกันความชื้นที่อาจเกิดขึ้น

\*\*\*หมายเหตุ: ทุกขั้นตอนการล้างต้องสวมใส่ถุงมือเพื่อป้องกันไม่ให้มีคราบไขมันจากมือติดกับชิ้นงาน และเพื่อป้องกันสารเคมีไม่ให้สัมผัสกับผิวหนังซึ่งอาจเป็นอันตรายได้

### 3.2.2 ขั้นตอนการเปิดระบบ



ระบบแก๊ส

ระบบสุญญากาศ

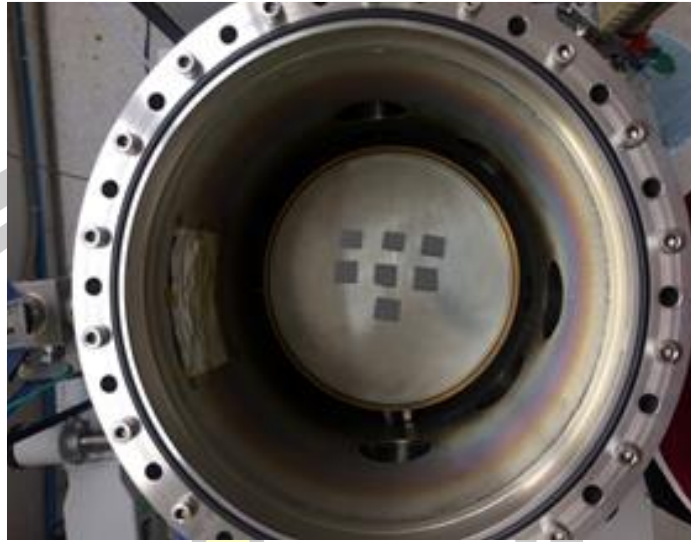
ระบบแหล่งจ่ายไฟ

รูปที่ 3.3 แสดงระบบเคลือบฟิล์ม อาร์เอฟ-พลาสมา หน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสมา  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

เนื่องจากระบบอาร์เอฟ-พลาสมา ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ เป็นระบบที่มีการทำงานร่วมกันกับอุปกรณ์หลายส่วน ทั้งระบบสุญญากาศ ระบบแก๊ส ระบบน้ำหล่อเย็นและระบบแหล่งจ่ายไฟ ดังรูปที่ 3.3 ทำให้การใช้งานค่อนข้างมีความซับซ้อน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้งานด้วยความระมัดระวัง เพื่อความปลอดภัยต่อผู้ใช้งานและอุปกรณ์ ซึ่งขั้นตอนการเปิดระบบสามารถดำเนินการได้ดังต่อไปนี้

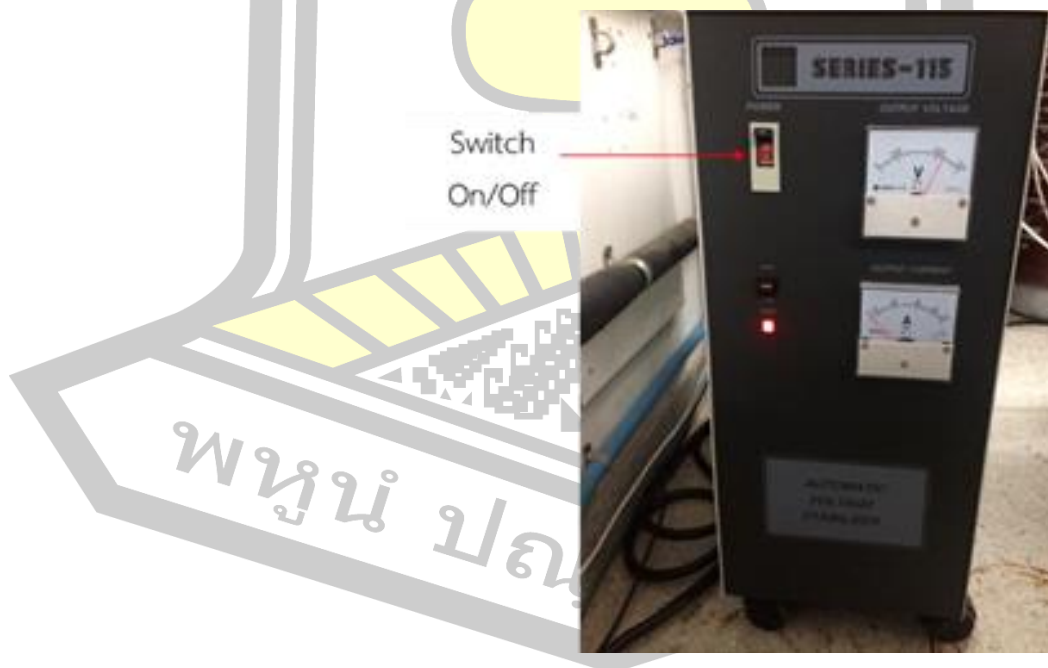
1. ติดตั้งชิ้นงานหรือวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบลงบนขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นคู่ขนานในภาชนะสุญญากาศ

พูน ปณ ทิโต ชเว



รูปที่ 3.4 แสดงการติดตั้งชิ้นงานในภาชนะสุญญากาศ

2. ปิดฝาภาชนะสุญญากาศ
3. เชื้อระบบไฟ และเปิดสวิตช์ไฟที่เกี่ยวข้องกับระบบทั้งหมด
4. เปิดเครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้า (Voltage stabilizer) เพื่อควบคุมแรงดันไฟฟ้า ( $V_{rms}$ ) ที่จ่ายให้กับอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องให้อยู่ในช่วง  $220 \pm 5$  V



รูปที่ 3.5 เครื่องควบคุมแรงดันไฟฟ้า

5. เปิดปั๊มลมและวาล์วลม

ปั๊มเปิด-ปิด



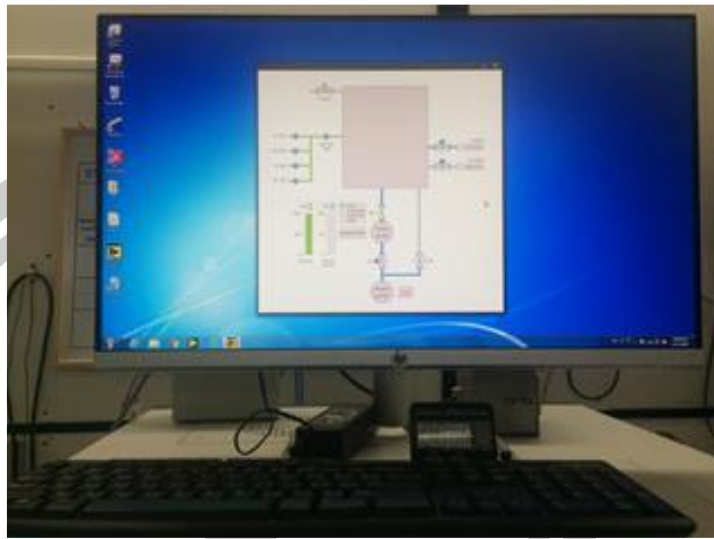
รูปที่ 3.6 ปั๊มลม

6. เปิดคอมพิวเตอร์ (PXI controller) และเข้าสู่โปรแกรม Vacuum control เพื่อใช้ในการควบคุมวาล์วต่าง ๆ



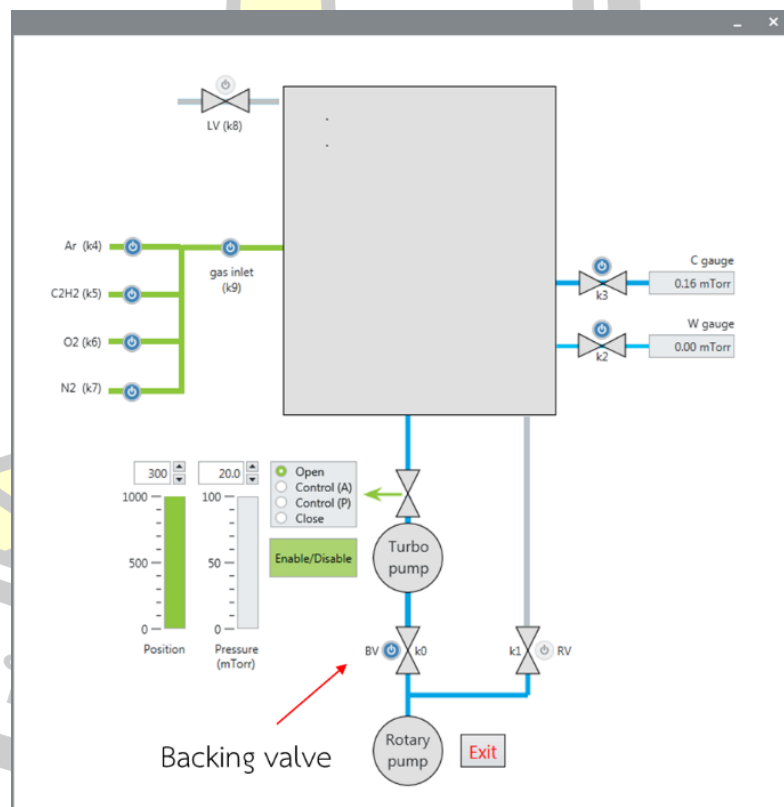
รูปที่ 3.7 PXI controller





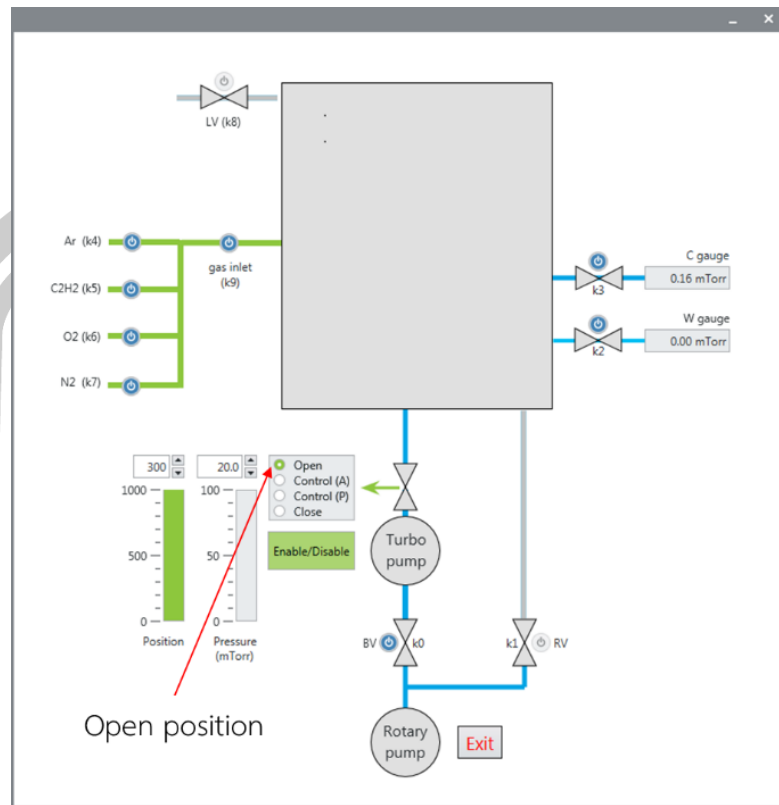
รูปที่ 3.8 โปรแกรม Vacuum control

7. เปิด Backing valve ด้วยโปรแกรม Vacuum control



รูปที่ 3.9 แสดงขั้นตอนการเปิด Backing valve

8. เปิด Pendulum valve โดยเลือก Open position ในโปรแกรม Vacuum control

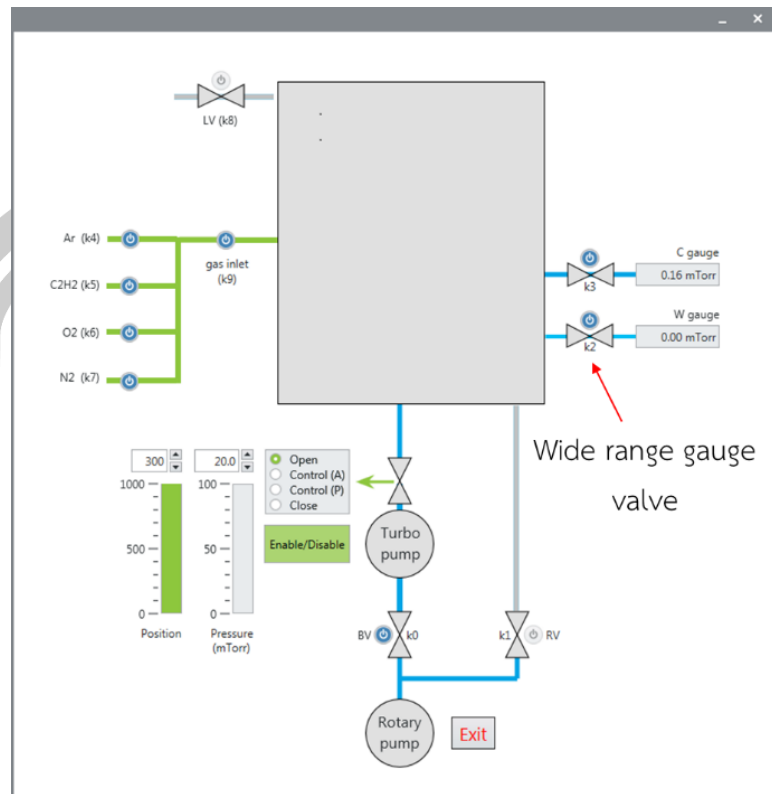


รูปที่ 3.10 แสดงขั้นตอนการเปิด Pendulum valve

- เปิด Wide range gauge และวาล์ว Wide range gauge เพื่ออ่านความดันฐานที่แสดงด้วย Pressure monitor



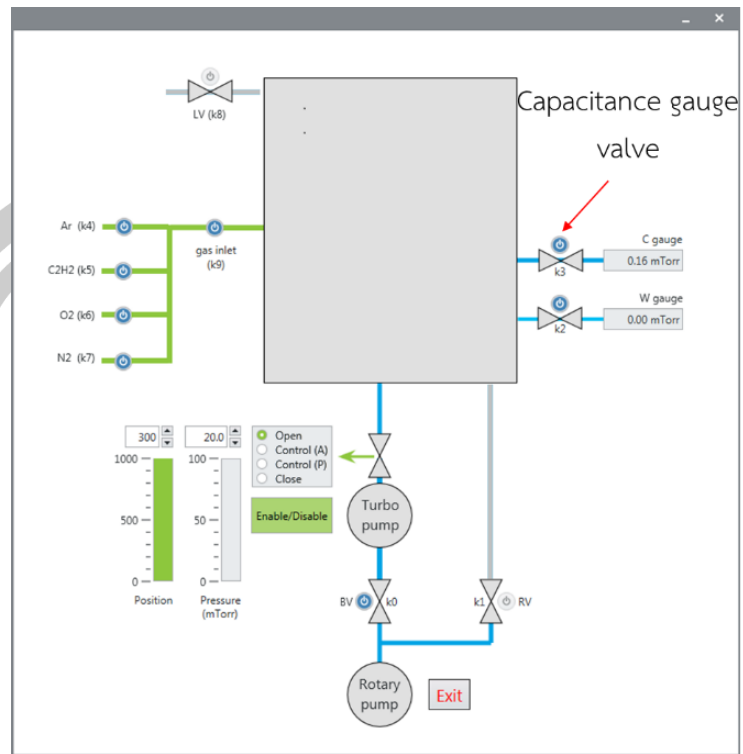
รูปที่ 3.11 Wide range gauge



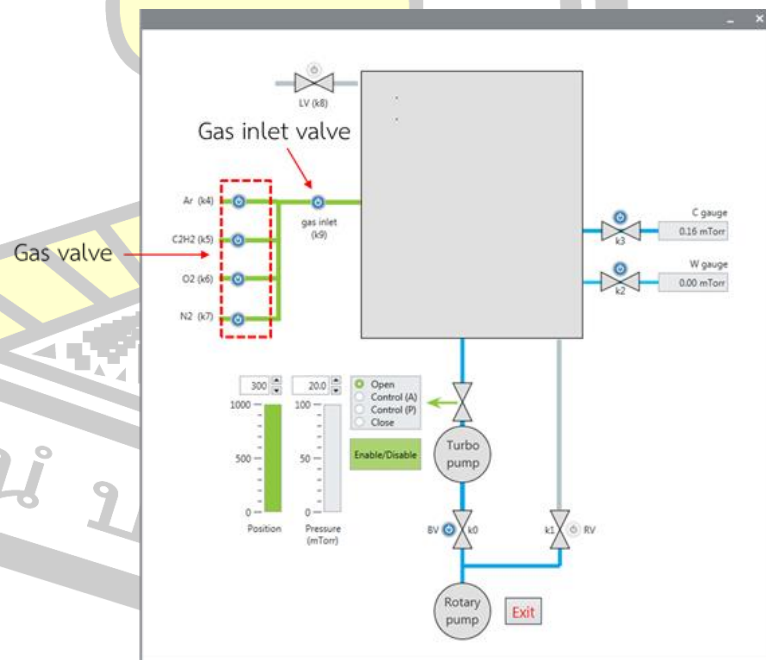
รูปที่ 3.12 แสดงขั้นตอนการเปิดวาล์ว Wide range gauge



รูปที่ 3.13 Pressure monitor

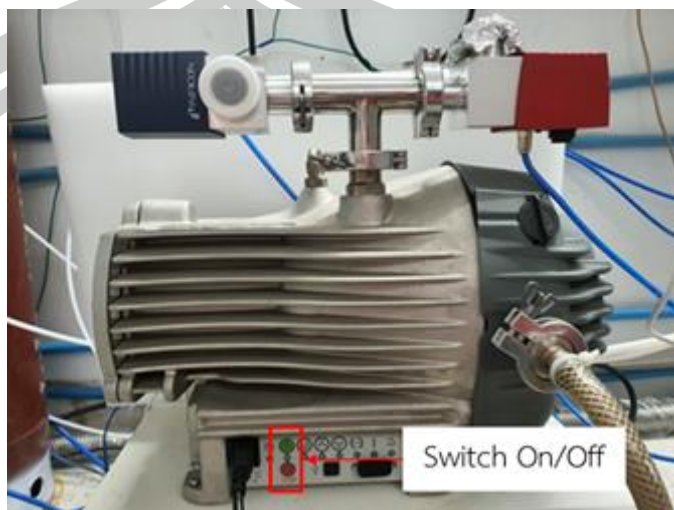


รูปที่ 3.14 แสดงขั้นตอนการเปิดวาล์ว Capacitance gauge  
10. เปิดวาล์วแก๊สที่ต้องการใช้ทั้งหมด พร้อมทั้งเปิดวาล์ว Gas inlet



รูปที่ 3.15 ขั้นตอนการเปิดวาล์วแก๊ส และทางเข้าแก๊ส

11. เปิด Scroll pump เพื่อสูบอากาศออกจากระบบให้ได้ความดันต่ำกว่า 1 torr จากนั้นค่อยเปิด Capacitance gauge เพื่อให้ Capacitance gauge เริ่มทำงาน



รูปที่ 3.16 Scroll pump



รูปที่ 3.17 Capacitance gauge

12. รอให้ได้ความดันต่ำกว่า  $5 \times 10^{-2}$  torr และระหว่างรอให้เปิดระบบน้ำหล่อเย็นไว้เพื่อใช้ในการหล่อเย็นในส่วนที่เกี่ยวข้อง
13. เมื่อได้ความดันที่ต่ำกว่า  $5 \times 10^{-2}$  torr แล้ว ให้เปิด Turbo pump โดยการเปิดสวิตซ์ที่ด้านหลังของเครื่อง TPS 601 และกดปุ่มเปิดที่เครื่อง DCU จะสังเกตเห็นว่าที่ รหัส 309 บนเครื่อง DCU ซึ่งบ่งบอกถึงความเร็วรอบในการปั๊มจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจาก 0 จนเริ่มคงที่ 660 Hz และในขณะเดียวกัน ที่รหัส 310 บนเครื่อง DCU ซึ่งบ่งบอกค่ากระแสไฟฟ้า ก็จะสังเกตเห็นการเพิ่มขึ้นจาก 0 และเริ่มคงที่ที่ประมาณ 1.2 A นั้น หมายถึงว่า Turbo pump พร้อมใช้งานแล้ว ในขั้นตอนนี้สามารถอ่านค่าความดันฐานได้ในช่วง  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  torr



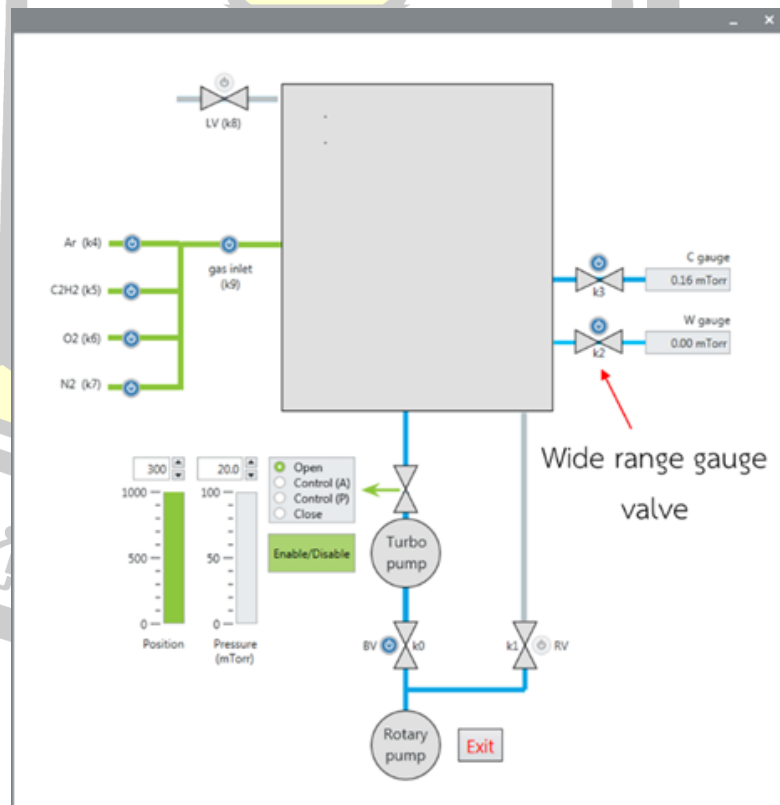
รูปที่ 3.18 เครื่อง TPS 601



รูปที่ 3.19 เครื่อง DCU

### 3.2.3 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์ม a-C:H

1. หลังจากได้ความดันฐานต่ำกว่า  $5 \times 10^{-5}$  torr ให้ปิดวาล์ว Wide range gauge แล้วอ่านความดันจาก Capacitance gauge



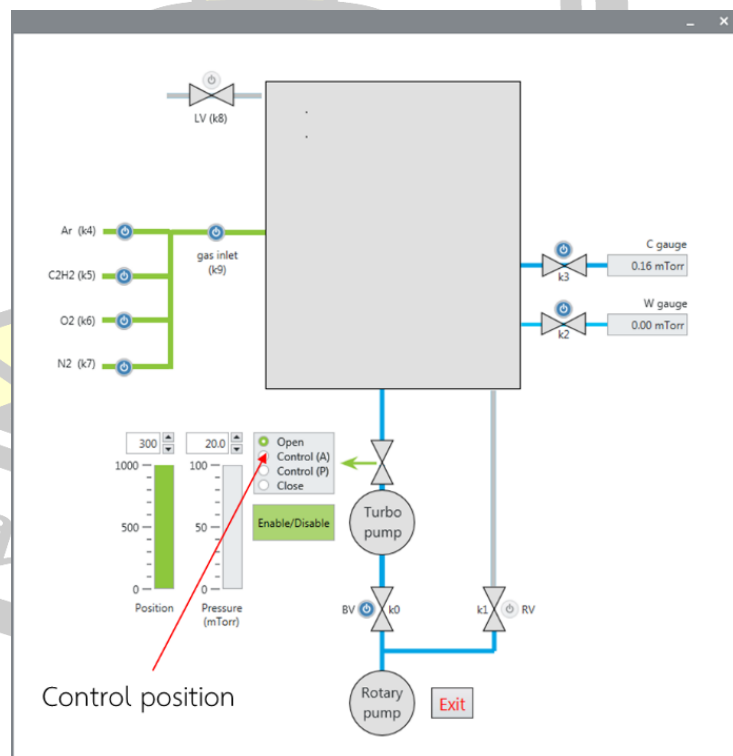
รูปที่ 3.20 แสดงขั้นตอนการปิดวาล์ว Wide range gauge

2. จ่ายแก๊สตามเงื่อนไขที่เราต้องการเคลือบฟิล์ม โดยการปรับอัตราการไหลของแก๊สจากเครื่องอ่านอัตราการไหลของแก๊ส ซึ่งถูกต่อเข้ากับเครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส



รูปที่ 3.21 เครื่องอ่านอัตราการไหลของแก๊ส

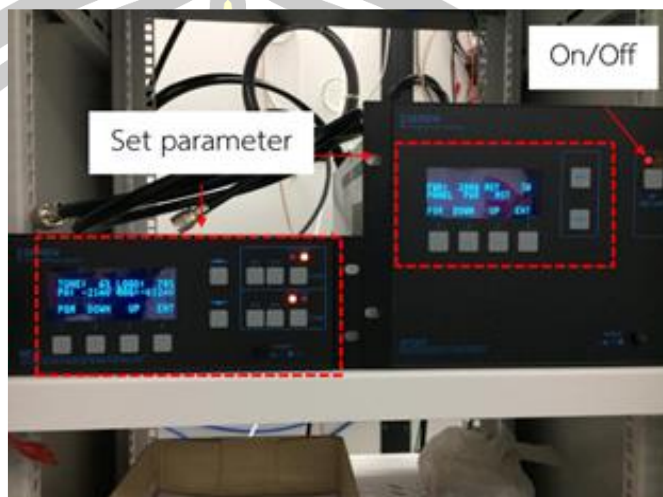
3. ปรับตำแหน่ง Pendulum valve ให้ได้ความดันตามเงื่อนไขที่เราต้องการเคลือบฟิล์ม



รูปที่ 3.22 แสดงขั้นตอนการปรับตำแหน่งวาล์ว Pendulum เพื่อควบคุมความดันในระบบ



4. กำหนดค่าตัวแปรกำลังไฟฟ้า รอบการทำงาน และความถี่ต่าง ๆ ที่เราต้องการเคลือบฟิล์มกับแหล่งจ่ายไฟ RF จากนั้นกดปุ่ม Turn on เพื่อเริ่มทำการเคลือบฟิล์มตามเวลาที่เรารต้องการ



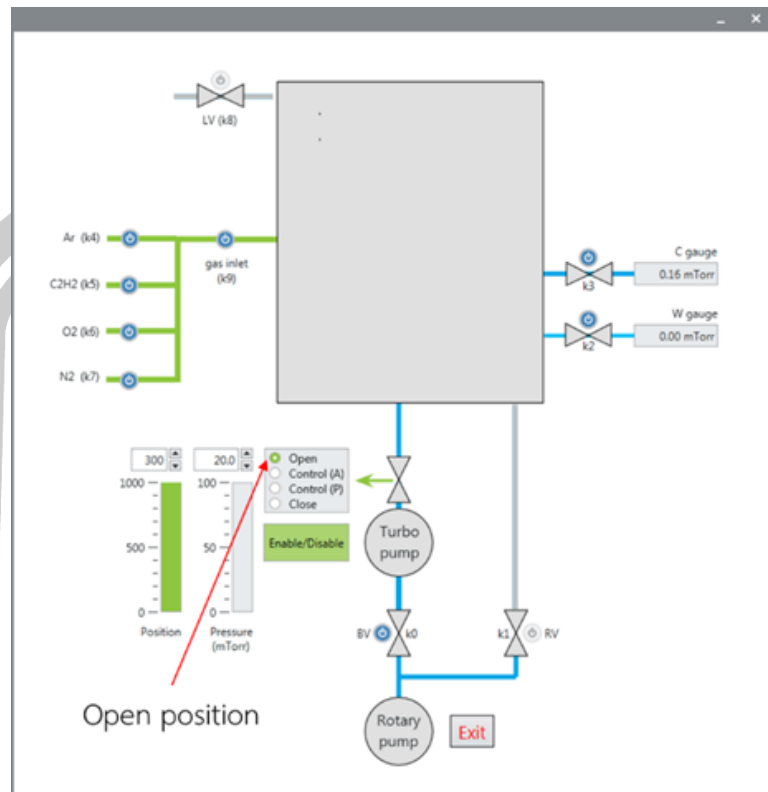
รูปที่ 3.23 แหล่งจ่ายไฟความถี่วิทยุ (RF) 13.56 MHz

5. เมื่อครบเวลาที่ต้องการเคลือบฟิล์มแล้วให้กดปุ่ม Turn off ที่แหล่งจ่ายไฟ RF
6. หยุดจ่ายแก๊สเข้าภาชนะสุญญากาศ โดยกำหนดค่าที่เครื่องอ่านอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ให้เป็น 0 sccm



รูปที่ 3.24 เครื่องอ่านอัตราการไหลของแก๊ส

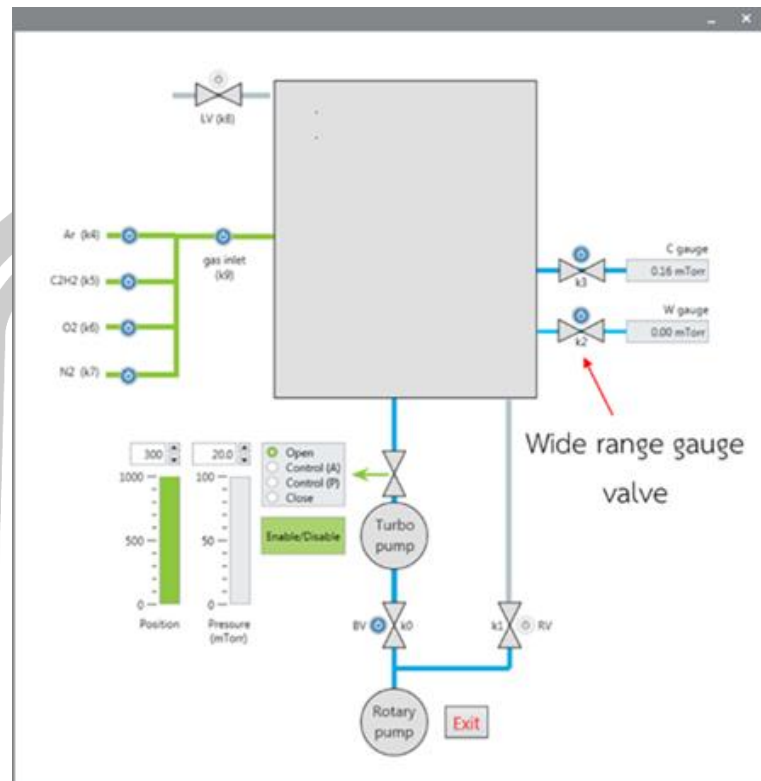
7. เปิด Pendulum valve เพื่อให้ปั๊มสุบเอาแก๊สที่หลงเหลือออกจากภาชนะสุญญากาศ



รูปที่ 3.25 แสดงขั้นตอนการเปิด Pendulum valve เพื่อให้ปั๊มสุบอากาศที่หลงเหลือออก  
จากสถานะสุญญากาศ

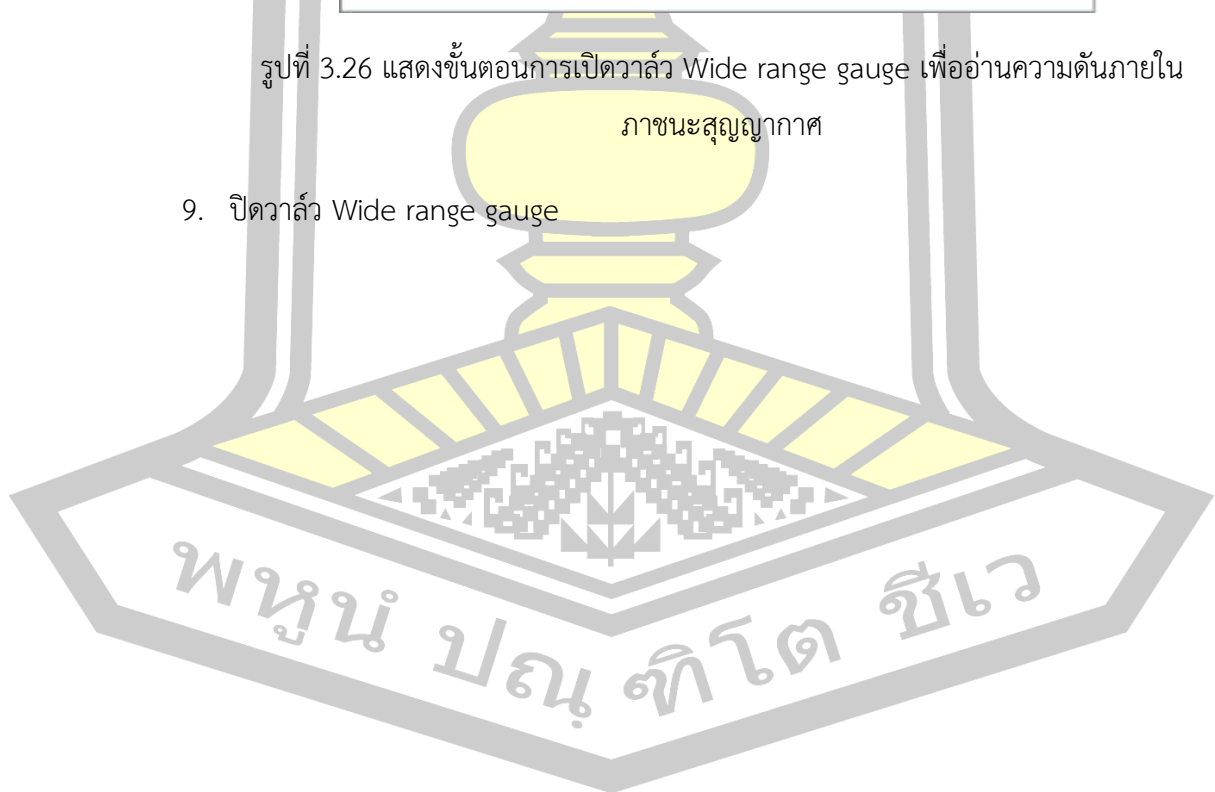
8. เปิดวาล์ว Wide range gauge เพื่ออ่านความดัน ให้ความดันต่ำกว่า  $5 \times 10^{-5}$  torr จากนั้น  
ปิดวาล์วแก๊ส

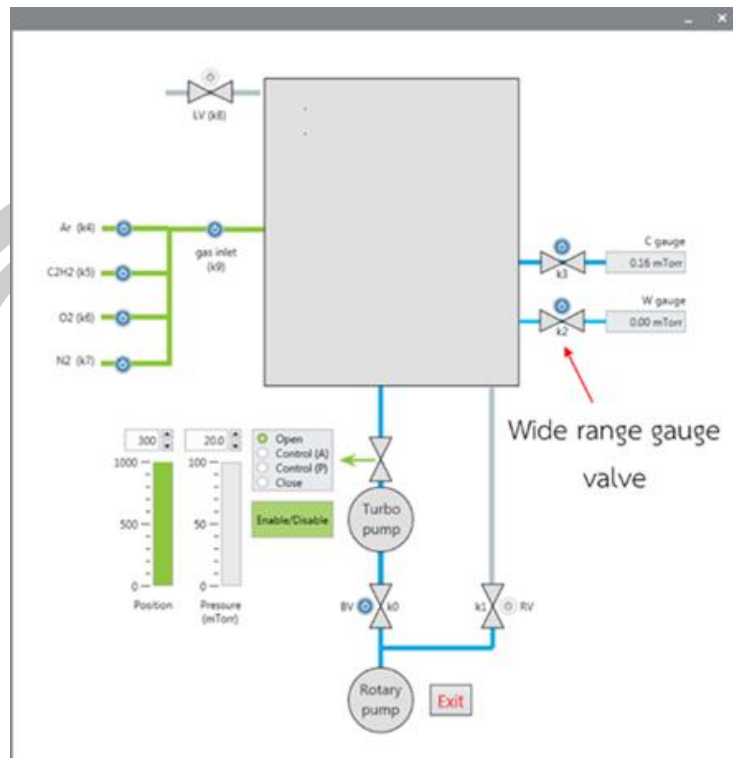
พหุ ประถม วิชา



รูปที่ 3.26 แสดงขั้นตอนการเปิดวาล์ว Wide range gauge เพื่ออ่านความดันภายใน  
ภาชนะสุญญากาศ

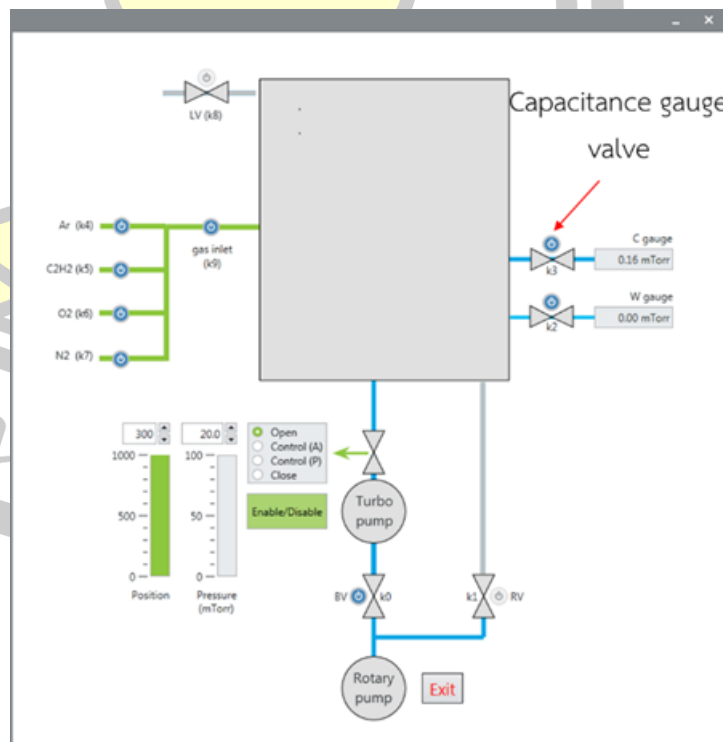
9. ปิดวาล์ว Wide range gauge



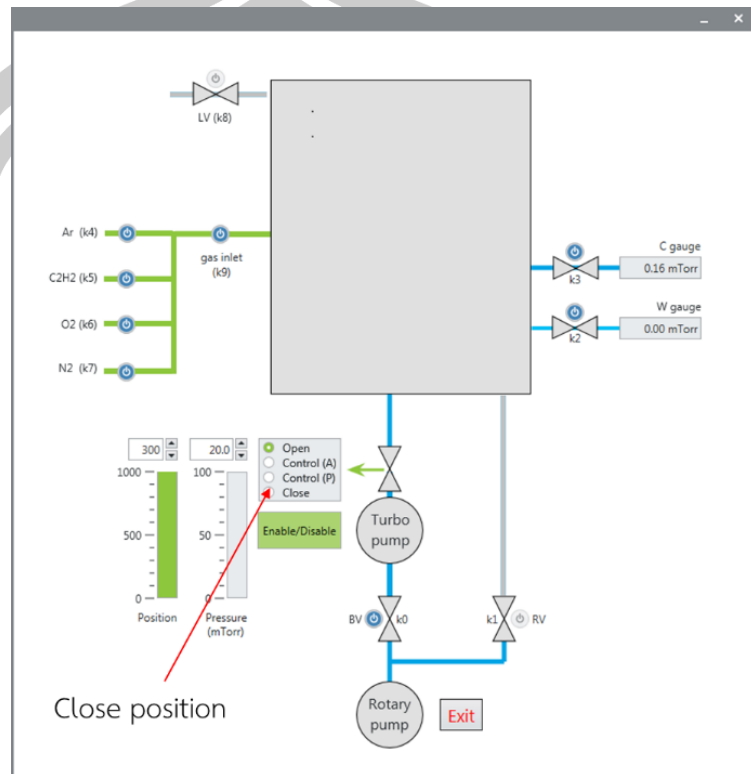


รูปที่ 3.27 แสดงขั้นตอนการปิดวาล์ว Wide range gauge

#### 10. ปิดวาล์ว Capacitance gauge

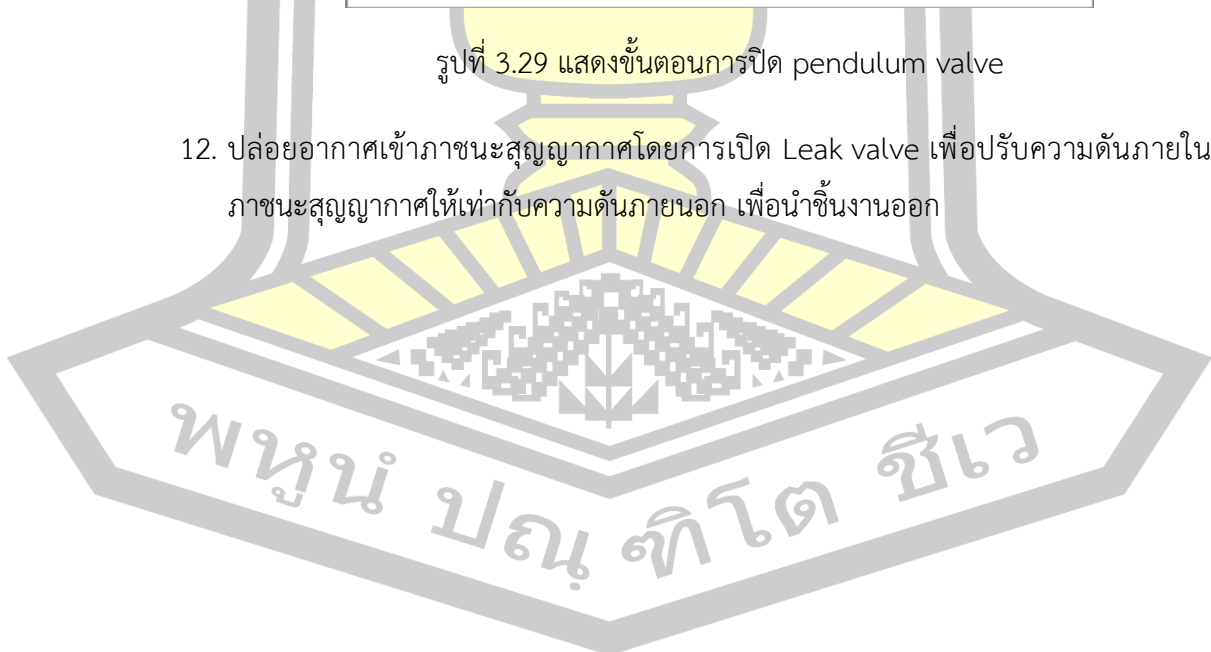


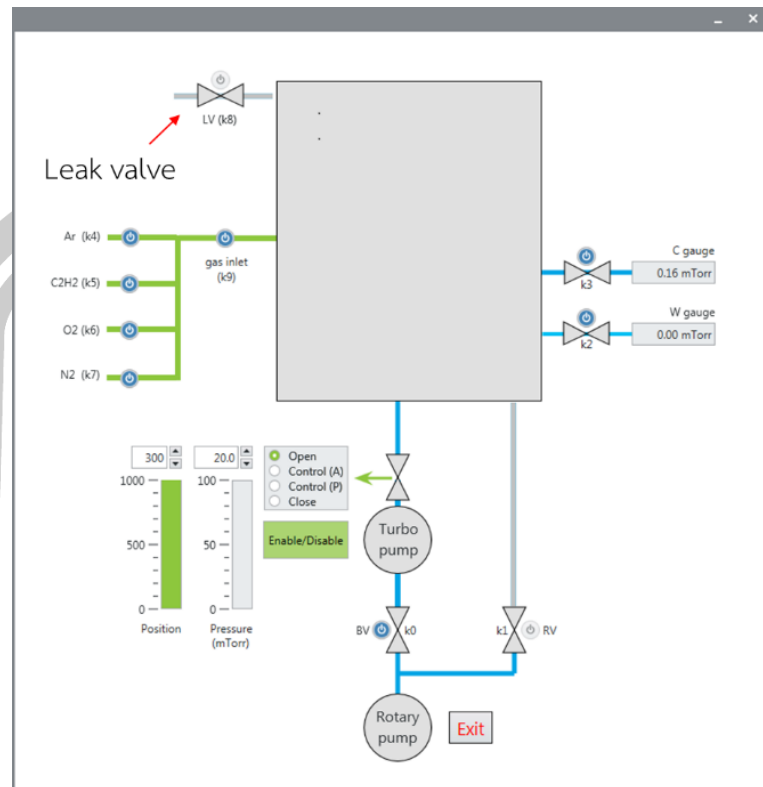
รูปที่ 3.28 แสดงขั้นตอนการปิดวาล์ว Capacitance gauge  
 11. ปิด pendulum valve โดยการเลือก Close position



รูปที่ 3.29 แสดงขั้นตอนการปิด pendulum valve

12. ปล่อยอากาศเข้าภาชนะสุญญากาศโดยการเปิด Leak valve เพื่อปรับความดันภายใน  
 ภาชนะสุญญากาศให้เท่ากับความดันภายนอก เพื่อนำชิ้นงานออก





รูปที่ 3.30 แสดงขั้นตอนการเปิด Leak valve เพื่อปรับความดันภายในภาชนะ  
สุญญากาศให้เท่ากับความดันภายนอก

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองตามเงื่อนไขที่แสดงในตารางที่ 3.1 เพื่อหาเงื่อนไขที่ทำให้ได้ฟิล์มที่มีการยึดติดที่ดี และเพื่อศึกษาโครงสร้างภายในฟิล์มต่อไป ซึ่งในแต่ละเงื่อนไขจะใส่แผ่นซิลิกอนทั้งหมด 7 ชั้น สำหรับการนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

พหุ ประถม วิชา

ตารางที่ 3.1 การกำหนดรหัสและเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบฟิล์ม a-C:H

Set	Code	Ar (sccm)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	Working pressure (mtorr)	RF power (W)	Pulse frequency (Hz)	Duty cycle (%)	Time (min)
1	1DSiC100W	1	10	0.75	100	-	-	3
	1DSiC300W	1	10	0.75	300	-	-	3
	1DSiC500W	1	10	0.75	500	-	-	3
	1DSiC700W	1	10	0.75	700	-	-	3
2	2DSi1HzDu10	1	10	0.75	500	1	10	8
	2DSi1HzDu20	1	10	0.75	500	1	20	8
	2DSi1HzDu40	1	10	0.75	500	1	40	8
	2DSi1HzDu60	1	10	0.75	500	1	60	8
	2DSi1HzDu80	1	10	0.75	500	1	80	8
3	3DSi2HzDu80	1	10	0.75	500	2	80	8
	3DSi3HzDu80	1	10	0.75	500	3	80	8
	3DSi4HzDu80	1	10	0.75	500	4	80	8
	3DSi5HzDu80	1	10	0.75	500	5	80	8
4	4DSi1HzDu10_01	1	10	0.75	100	1	10	30
	4DSi1HzDu10_02	1	10	0.75	300	1	10	30
	4DSi1HzDu10_03	1	10	0.75	500	1	10	30
	4DSi1HzDu10_04	1	10	0.75	700	1	10	30

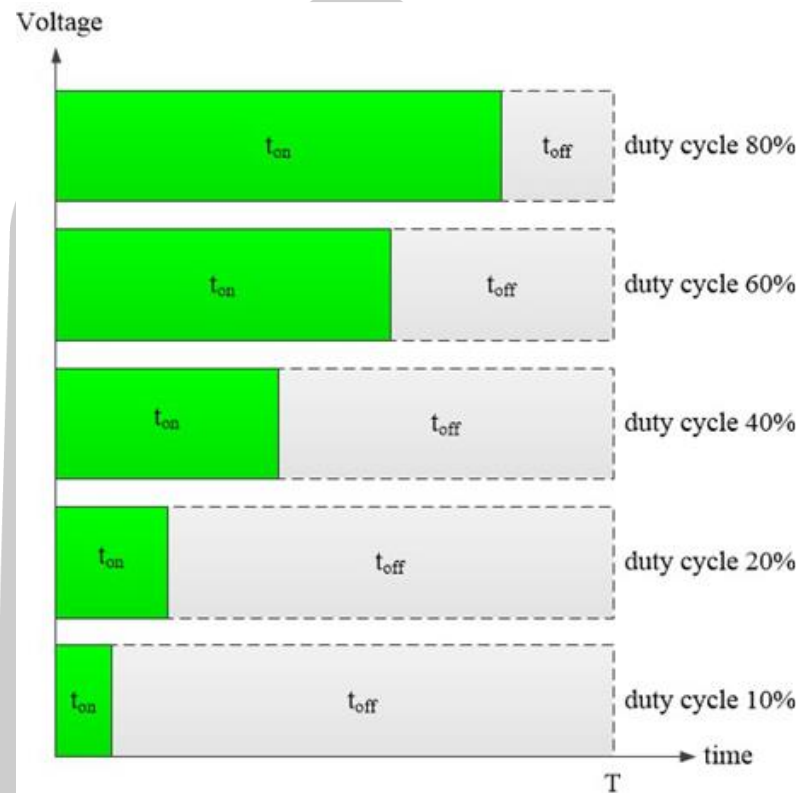
โดยที่ Duty cycle คือ การวัดอัตราส่วนของเวลา ระหว่างที่ Load on ต่อเวลารวมของรอบการทำงาน เทียบเป็นเปอร์เซ็นต์ ตามสมการที่ 3.1

$$DC = \frac{t_{on} \times 100}{T} \% \quad (3.1)$$

เมื่อ  $DC$  คือ Duty cycle

$t_{on}$  คือ ช่วงเวลาที่ On (วินาที)

$T$  คือ เวลา 1 คาบ (วินาที) และ  $T = \frac{1}{f}$  เมื่อ  $f$  คือความถี่



รูปที่ 3.31 แสดงลักษณะอัตราส่วนของเวลา ระหว่างที่ Load on ต่อเวลารวมของรอบการทำงานที่ ค่า Duty cycle ต่างกัน

### 3.2.4 ขั้นตอนการปิดระบบ

หลังจากเคลือบฟิล์มด้วยเงื่อนไขที่เราต้องการเสร็จเรียบร้อยแล้วก็จะทำการปิดระบบ โดยการเปิดโหมด Standby ให้กับ Turbo pump ซึ่งมีขั้นตอนดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. เมื่อระบบอยู่ในสถานะสุญญากาศ ให้ไปที่รหัส 002 บนเครื่อง DCU ซึ่งเป็นโหมด Standby ที่ขณะนี้แสดงสถานะเป็น Off ให้เปลี่ยนสถานะจาก Off เป็น On





รูปที่ 3.32 แสดงการเปลี่ยนสถานะของ Turbo pump ให้อยู่ในโหมด Standby

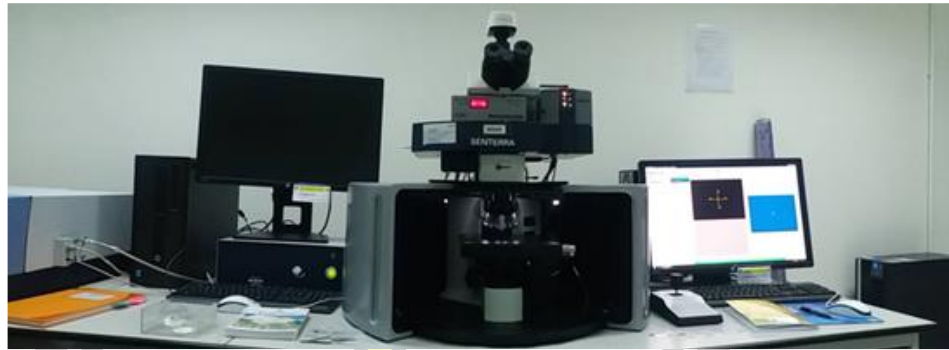
2. ไปที่รหัส 309 ที่เครื่อง DCU จะสังเกตเห็นว่าความเร็วรอบในการปั๊มจะค่อย ๆ ลดลง และในขณะเดียวกัน ที่รหัส 310 ก็สังเกตเห็นว่าค่ากระแสจะลดลงเป็น 0 ทันทีที่ใช้โหมด Standby
3. รอประมาณ 30 นาที ค่าความเร็วรอบในการปั๊มจะอยู่ที่ประมาณ 440 Hz ถึง 500 Hz นั่นคือ Turbo pump อยู่ในโหมด Standby แบบสมบูรณ์
4. จากนั้นให้ปิดวาล์วน้ำหล่อเย็นสำหรับชั่วโมง เป็นการเสร็จสิ้น

### 3.3 ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบาง a-C:H ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

หลังจากทำการเคลือบฟิล์มบาง a-C:H ลงบนแผ่นซิลิกอนตามเงื่อนไขในตารางที่ 3.1 แล้ว ก็ได้้นำเอาฟิล์มบาง a-C:H ไปตรวจวิเคราะห์เพื่อศึกษาสัดส่วนของ  $I_D/I_G$  ด้วยเทคนิครามาน ศึกษาปริมาณสัมพัทธ์  $sp^2/sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ และเทคนิคเอกซ์พีเอส ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา นอกจากนี้ยังได้ศึกษาความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ ที่ศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม โดยมีรายละเอียดดังนี้

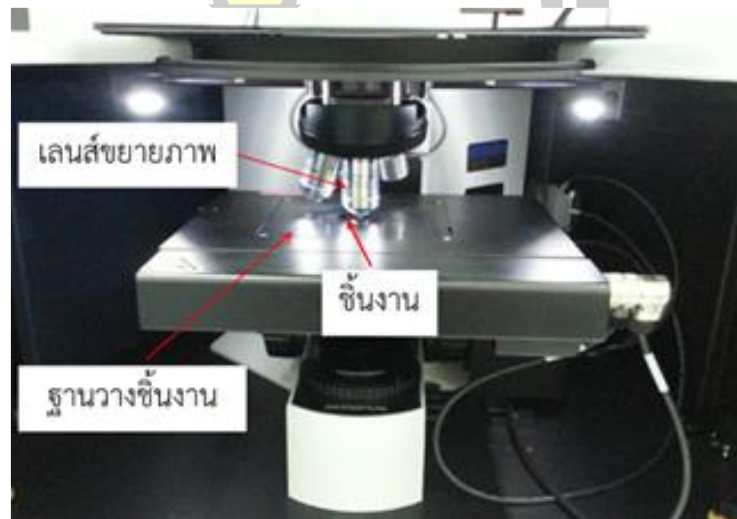
#### 3.3.1 ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี

ได้นำฟิล์มบาง a-C:H ไปตรวจวิเคราะห์เพื่อศึกษาสัดส่วน  $I_D/I_G$  ด้วยเครื่อง Dispersive Raman microscope และมีขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์ดังนี้



รูปที่ 3.33 เครื่อง Dispersive Raman microscope

1. ติดตั้งชิ้นงานลงบนฐานวางชิ้นงานในเครื่อง Dispersive Raman microscope



รูปที่ 3.34 แสดงการติดตั้งชิ้นงานบนฐานวางชิ้นงานภายในเครื่อง Dispersive Raman microscope

2. เลื่อนปรับตำแหน่งเพื่อโฟกัสชิ้นงานโดยการปรับที่ปุ่มปรับหยาบและปุ่มปรับละเอียดควบคู่กับการดูภาพที่หน้าจอกอมซึ่งขยายภาพจากเครื่องรามาน เมื่อเห็นภาพที่ชัดเจนแล้วให้ปิดฝาครอบ

พหุ ประถมศึกษา



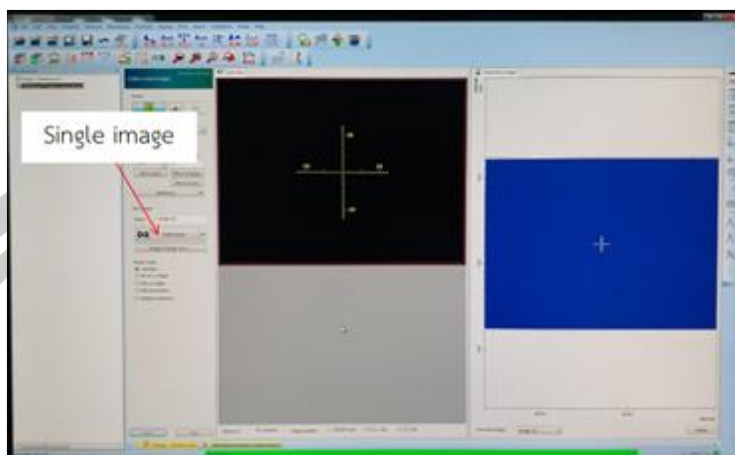
รูปที่ 3.35 แสดงปั๊มปรับสเกลการขยายภาพของเครื่อง Dispersive Raman microscope

3. ปรับหาตำแหน่งที่ต้องการวัดด้วยเครื่อง Marzhauser wetzlae



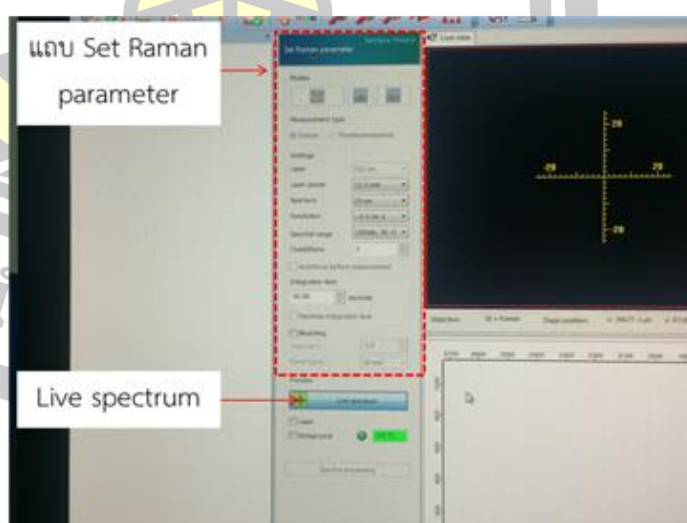
รูปที่ 3.36 เครื่อง Marzhauser wetzlae

4. เมื่อได้ตำแหน่งที่ต้องการวัดแล้วให้คลิกที่ Single image เพื่อทำการถ่ายภาพ จากนั้นให้กด Next



รูปที่ 3.37 แสดงหน้าต่างการถ่ายภาพชิ้นงานด้วยเทคนิครามาน

5. บันทึกไฟล์รูปภาพที่ถ่าย
6. กำหนดค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการวัดในแถบ Set Raman parameter ดังนี้
  - Laser wavelength : 532 nm
  - Laser power : 12.5 mW
  - Aperture : 25  $\mu\text{m}$
  - Resolution :  $\sim 3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$
  - Spectral range : 1200ab, 50-15
  - Coadditions : 2 ครั้ง
  - Integration time : 20 second



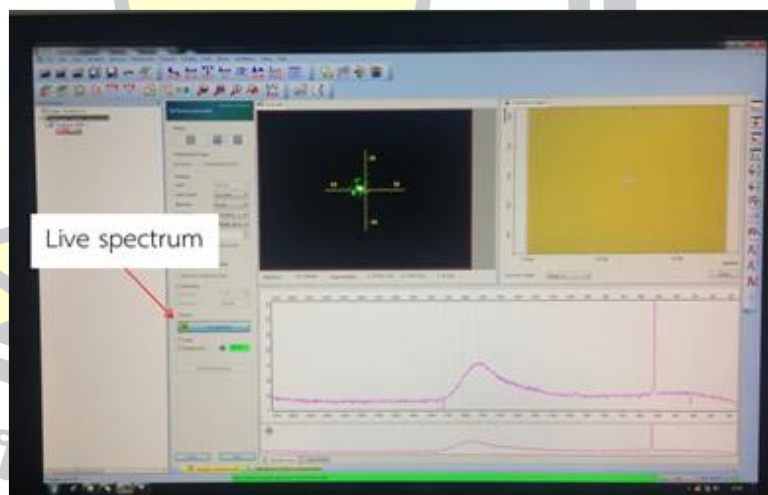
รูปที่ 3.38 แสดงหน้าต่างการกำหนดค่าพารามิเตอร์ในการวัดรามาน

7. คลิกที่ Live spectrum แล้วเลื่อนปิดแสงโดยการเลื่อน BF  $\rightarrow$  DF เพื่อเริ่มทำการสแกน



รูปที่ 3.39 แสดงการปิดแสงในเครื่อง Dispersive Raman microscope

8. รอให้สเปกตรัมการสแกนขึ้น จากนั้นให้คลิกที่ Live spectrum พร้อมทั้งเลื่อนเปิดแสงโดยการเลื่อน BF  $\leftarrow$  DF

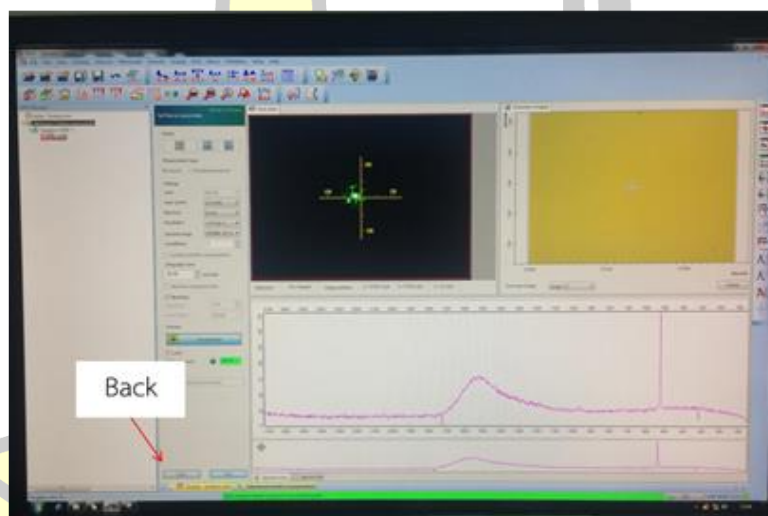


รูปที่ 3.40 แสดงหน้าต่างของเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดรามาน



รูปที่ 3.41 แสดงการเปิดแสงในเครื่อง Dispersive Raman microscope

9. บันทึกไฟล์ โดยการเลือกสกุลไฟล์เป็น .dpt
10. เมื่อบันทึกไฟล์เสร็จให้คลิกที่ปุ่ม Back ถือว่าสิ้นสุดขั้นตอนการวัด

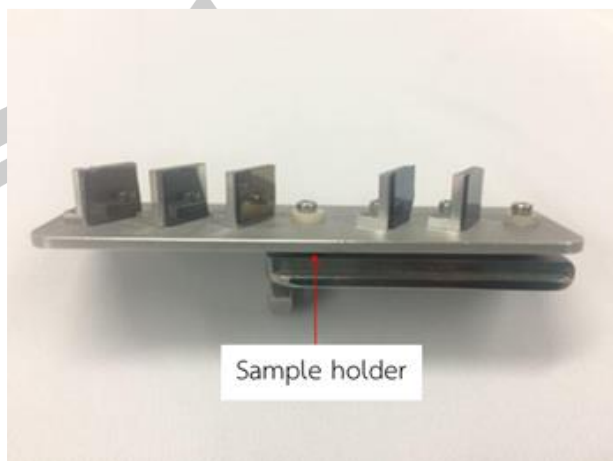


รูปที่ 3.42 แสดงหน้าต่างการสิ้นสุดกระบวนการวัดรามาน

### 3.3.2 ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเนคซาฟ

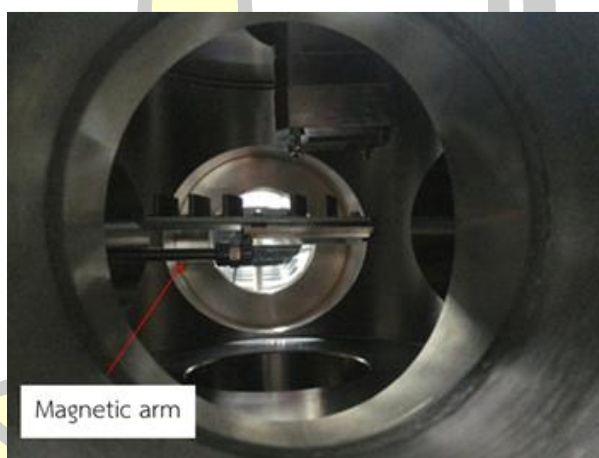
หลังจากการเคลือบฟิล์มเสร็จแล้ว ได้นำฟิล์มไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเนคซาฟ เพื่อศึกษาโครงสร้างพันธะและปริมาณสัมพันธ์  $sp^2 / sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H ณ ระบบลำเลียงแสง Beamline 3.2Ua&b (BL3.2Ua&b) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ซึ่งมีขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์ดังนี้

1. ติดตั้งชิ้นงานที่ต้องการวัดกับ Sample holder เอียงทำมุม 55° (Magic angle)



รูปที่ 3.43 แสดง Sample holder ที่ใช้ในการติดตั้งชิ้นงานสำหรับการวัดเนคซาฟ

2. นำชิ้นงานที่ติดตั้งกับ Sample holder เข้าไปติดตั้งกับ Magnetic arm ในส่วนของ Load lock ของภาชนะสุญญากาศ



รูปที่ 3.44 แสดงการติดตั้ง Sample holder เข้ากับ Load lock ของภาชนะสุญญากาศ

3. เดินระบบปั๊มเพื่อสูบอากาศออกให้ได้ความดันฐานประมาณ  $10^{-7}$  torr
4. ปรับตำแหน่งแกน X แกน Y และแกน Z ควบคู่กับการดูจอขยายภาพ เพื่อดูตำแหน่งที่ต้องการวัด



รูปที่ 3.45 แสดงตำแหน่งสเกลแกน X, Y และ Z สำหรับปรับค่าตำแหน่งในการวัดเนคซาฟ



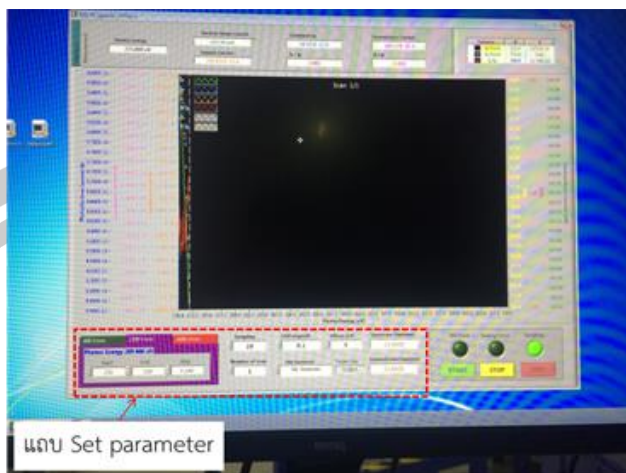
จอขยายภาพ

รูปที่ 3.46 จอขยายภาพภายในภาชนะสุญญากาศ

5. กำหนดเงื่อนไขที่ต้องการวัดลงในโปรแกรม Labview

พหุพันธ์ ปณฺ ทิโต ชีเว





รูปที่ 3.47 แสดงหน้าต่างการกำหนดค่าพารามิเตอร์ในการวัดเนคซาฟด้วยโปรแกรม

Labview

โดยเงื่อนไขที่ใช้ในการวัดคือ

โหมดการวัด : Total electron yield (TEY)

Grating : 2 (78 mm)

Entrance slit (S1) : 200  $\mu\text{m}$

Exit slit (S2) : 100  $\mu\text{m}$

ชนิดของธาตุที่ต้องการวัด : C K-edge

Photon energy : 270 – 330 eV

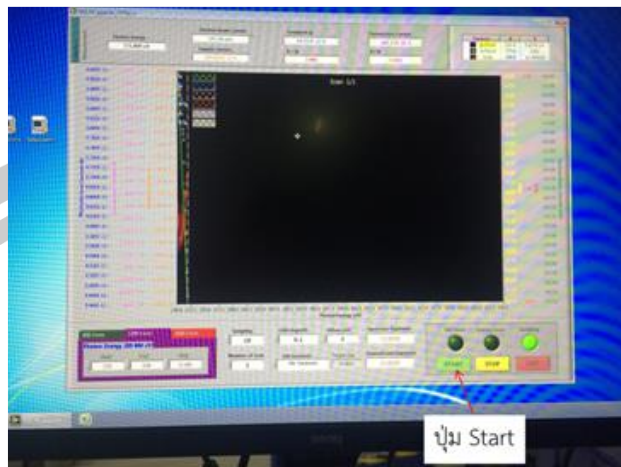
Step : 0.1 eV

Sampling : 10

Harmonic : 5<sup>th</sup> Harmonic

6. กดปุ่ม Start ที่โปรแกรมเพื่อเริ่มทำการวัด ---> เลือกที่เก็บไฟล์ข้อมูล ---> Ok

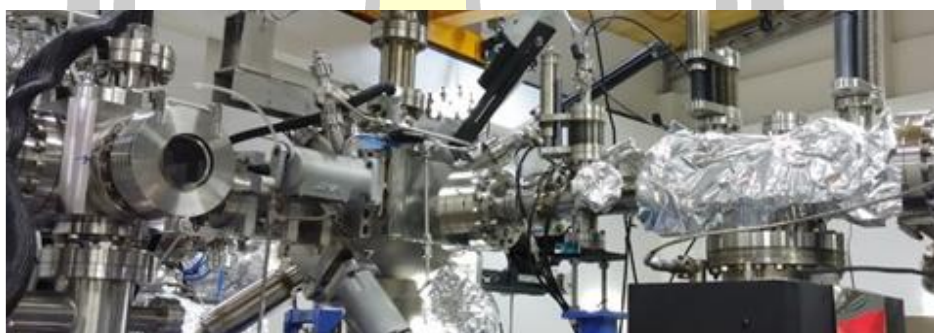
พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 3.48 แสดงหน้าต่างเริ่มต้นการวัดเนคซาฟ

7. ใช้เวลา Scan ประมาณ 2 ชั่วโมง

### 3.3.3 ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส



รูปที่ 3.49 ภาพถ่ายแอมเบอร์เอกซ์พีเอส ณ ระบบลำเลียงแสงที่ BL3.2Ua

การตรวจวัดสมบัติของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอสได้ดำเนินการที่ปลายสถานีทดลองเดียวกันกับเทคนิคเนคซาฟ โดยใช้รังสีเอกซ์ย่านพลังงานต่ำ (Soft X-ray) 650 eV ยิงเข้าสู่ผิวหน้าของชิ้นงานเพื่อวิเคราะห์พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผิวของชิ้นงาน โดยกำหนดเงื่อนไขในการตรวจวัดคือ

Entrance slit (S1) : 200  $\mu\text{m}$

Exit slit (S2) : 100  $\mu\text{m}$

Photon energy : 650 eV

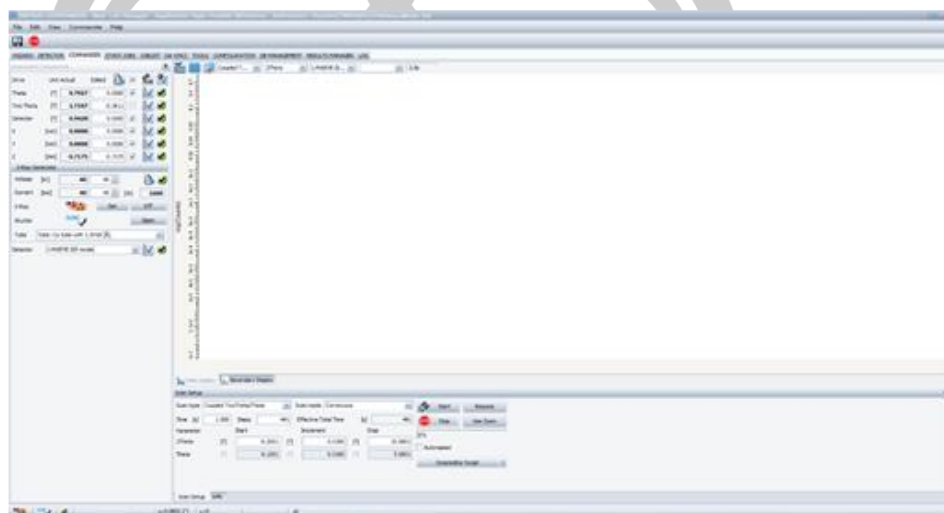
Step : 0.1 eV

Voltage applied : 2 kV

### 3.3.4 ขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์อาร์อาร์

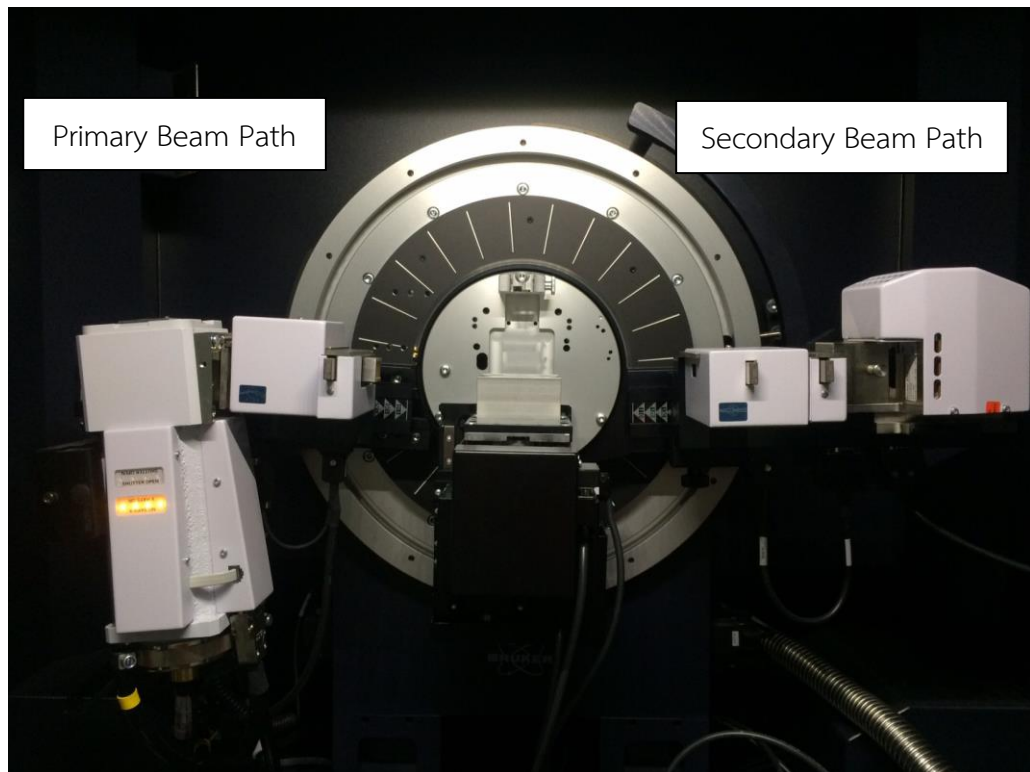
หลังจากการเคลือบฟิล์มเสร็จแล้ว ได้นำฟิล์มไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์อาร์อาร์ เพื่อศึกษาความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ณ ศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ซึ่งมีขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์ดังนี้

#### 1. เปิดโปรแกรม XRD

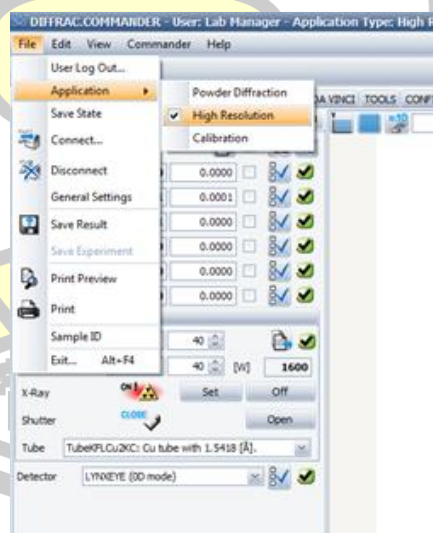


#### 2. ทำการ Setup davinci ที่เครื่อง XRD ดังรูป





3. ในหน้าต่างของโปรแกรม ไปที่เมนู File >> Application >> High Resolution




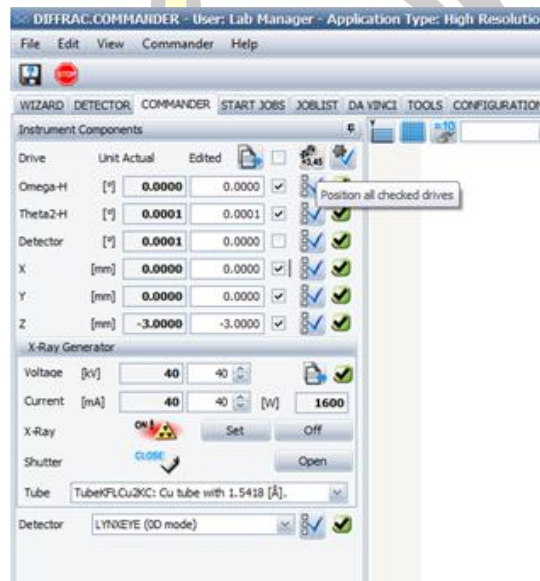
4. ที่แถบ Commander ให้ Set parameter ดังนี้

Omega-H	: 0	<input checked="" type="checkbox"/>
Thata2-H	: 0	<input checked="" type="checkbox"/>
Detector	: 0	<input type="checkbox"/>
X	: 0	<input checked="" type="checkbox"/>

Y : 0

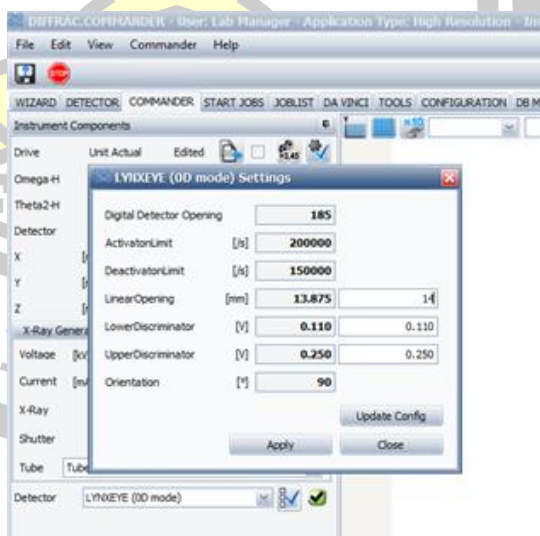
Z : -3  (ขึ้นอยู่กับความสูงของชิ้นงาน)

จากนั้นกดยืนยันค่า Parameter ที่ Set ไว้ที่สัญลักษณ์  (Position and checked drives)



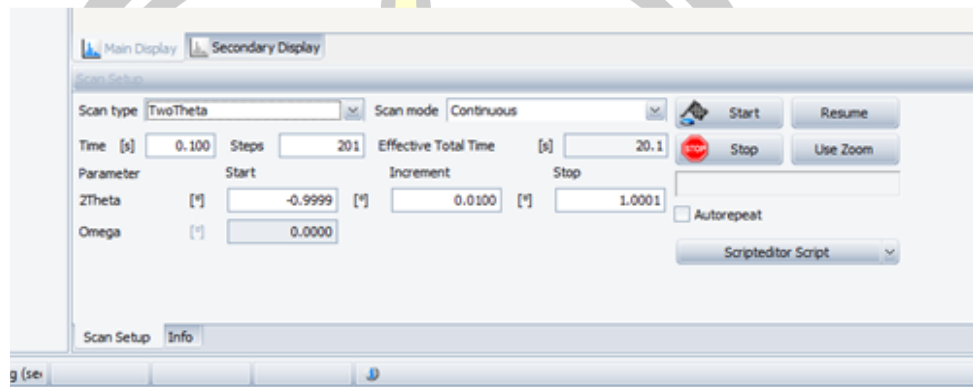
5. เลือกโหมดของ Detector เป็น LYNXE (0D mode)

6. คลิกที่สัญลักษณ์  ข้างโหมด Detector >> Linear Opening >> ใส่ค่าเป็น 14 mm



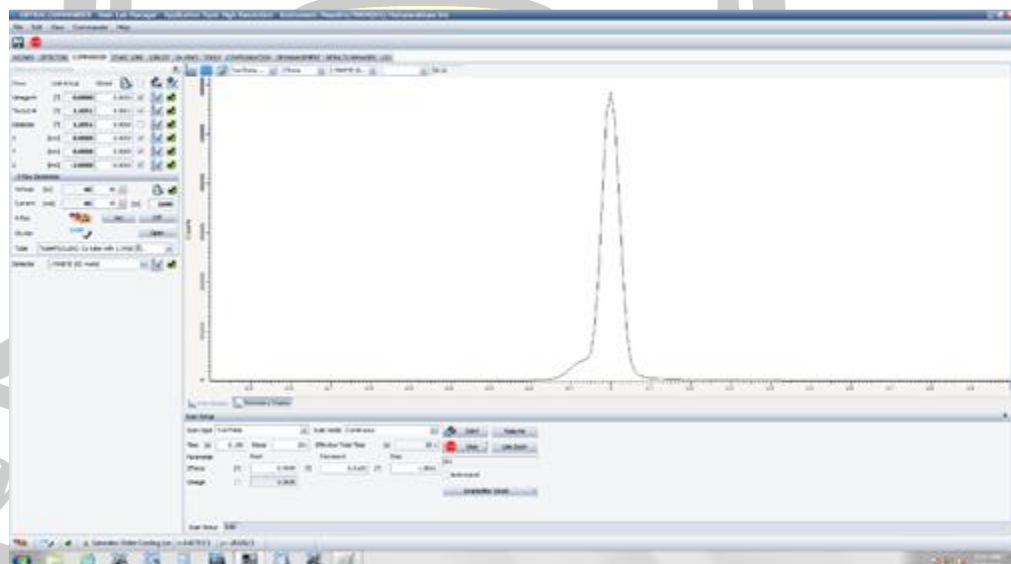
7. ที่แถบ Scan Setup ให้ Set parameter ดังนี้

Scan type : Two Theta  
 Scan mode : Continuous  
 Time : 0.1 (เป็นการสแกนแบบหยาบ)  
 2Theta : 0 ถึง 1 (Increment 0.01)

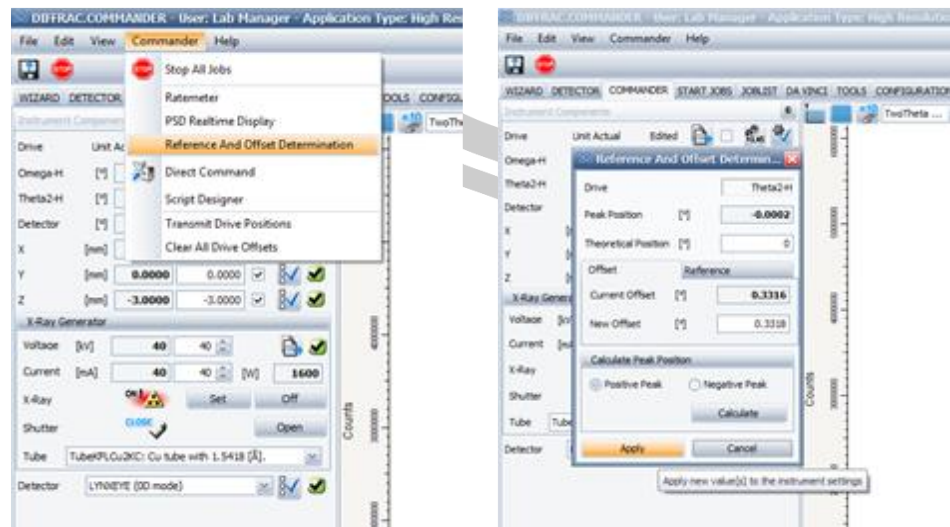


8. กดปุ่ม Start

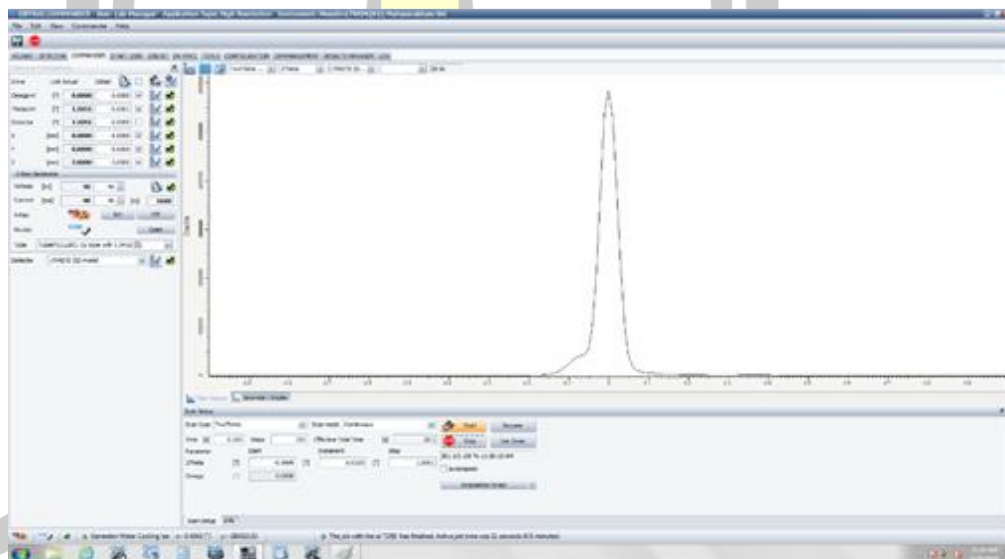
9. จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นพีคเดียว ยอดพีคอยู่ที่ตำแหน่ง 0 (บางครั้งอาจไม่อยู่ที่ตำแหน่ง 0)



10. ทำการเช็คยอดพีคอีกรอบ โดยคลิกที่เมนู Commander >> Reference and offset determination >> จะปรากฏหน้าต่างขึ้นมา >> Apply >>

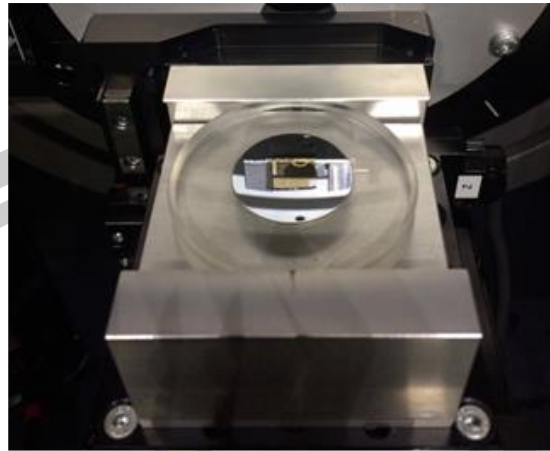


11. กดปุ่ม Start อีกรอบ จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นพีคเดียว ยอดพีคอยู่ที่ตำแหน่ง 0



12. ติดตั้งชิ้นงานที่ต้องการวัดบน Stage ของเครื่อง XRD ให้ชิ้นงานอยู่ที่กึ่งกลางของ Stage

พหุบัน ปณ ทิโต ชเว



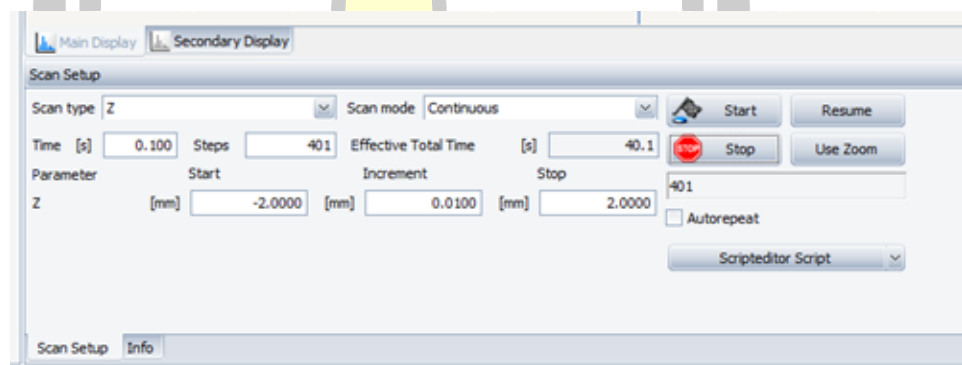
13. ที่แถบ Scan Setup ให้ Set parameter ดังนี้

Scan type : Z

Scan mode : Continuous

Time : 0.1 (เป็นการสแกนแบบหยาบ)

2Theta : -2 ถึง 2 (Increment 0.01)

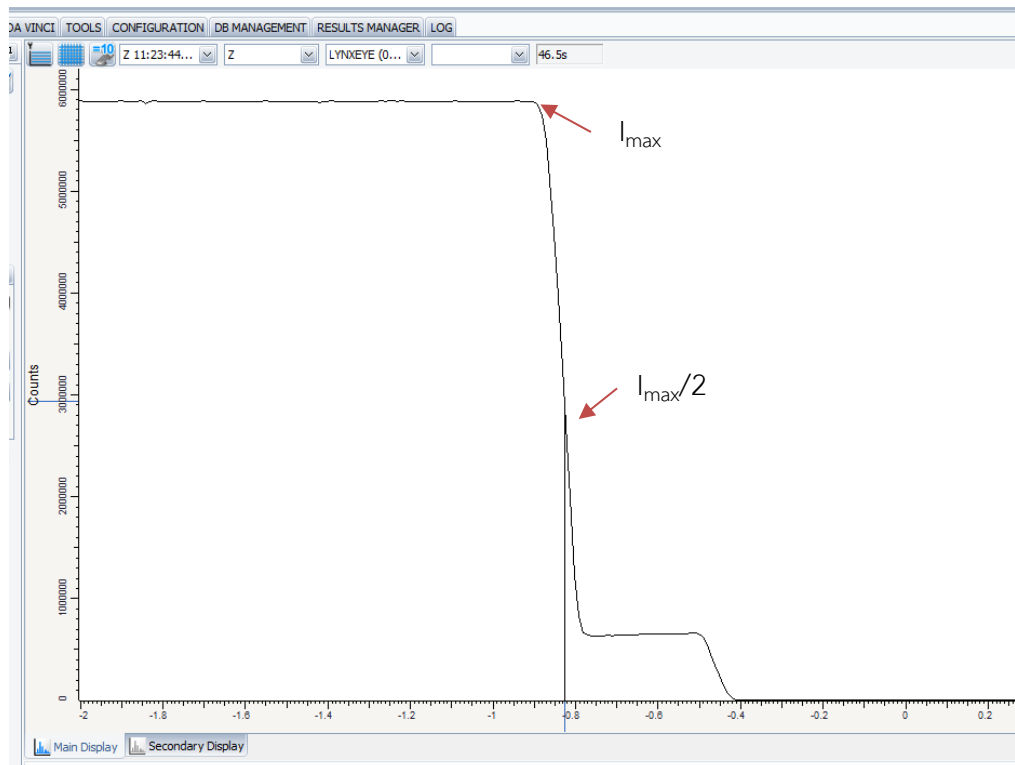


14. กดปุ่ม Start

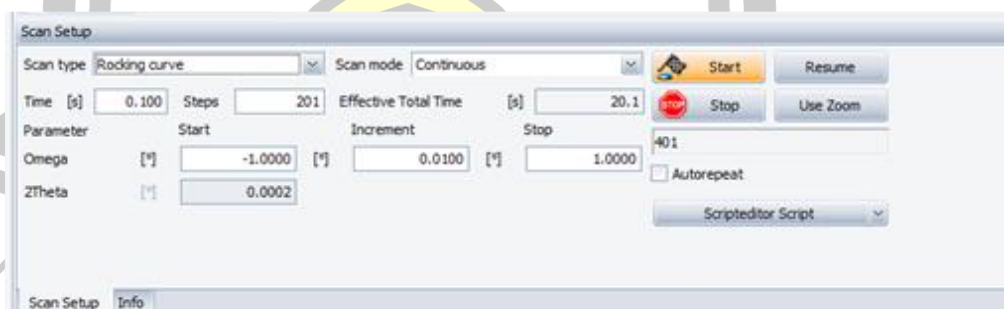
15. จะได้กราฟความเข้มที่มีลักษณะคล้ายหน้าผา ให้ดับเบิลคลิกเส้นกราฟที่ค่าความเข้มครึ่งหนึ่ง ( $I_{max}/2$ )

พหุ ประถมศึกษา



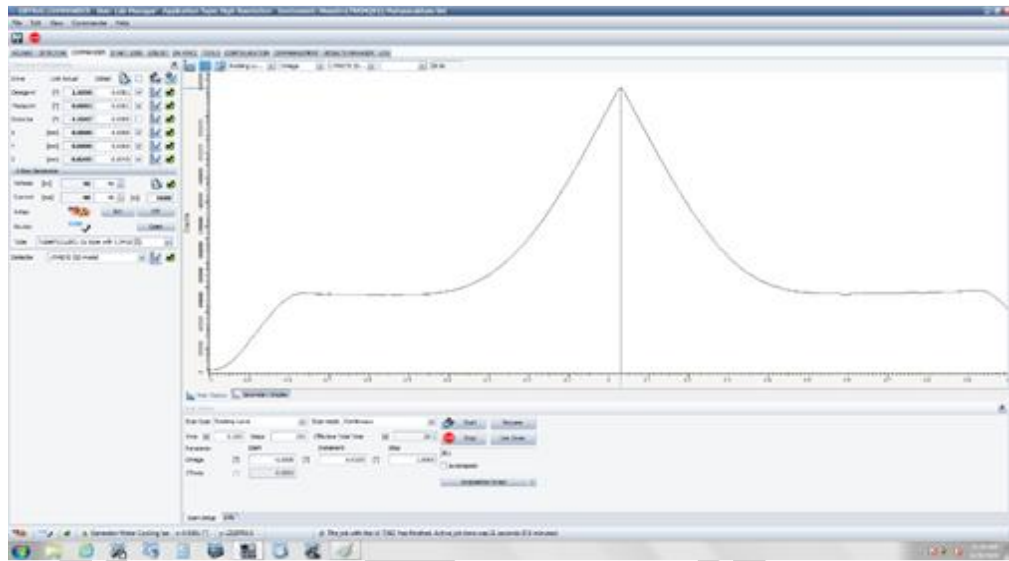


16. ที่แถบ Scan Setup ให้ Set parameter ดังนี้
- Scan type : Rocking curve
  - Scan mode : Continuous
  - Time : 0.1 (เป็นการสแกนแบบหยาบ)
  - 2Theta : -1 ถึง 1 (Increment 0.01)



17. กดปุ่ม Start

18. จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นพีคเดี่ยว ให้ดับเบิลคลิกที่กึ่งกลางของยอดพีค



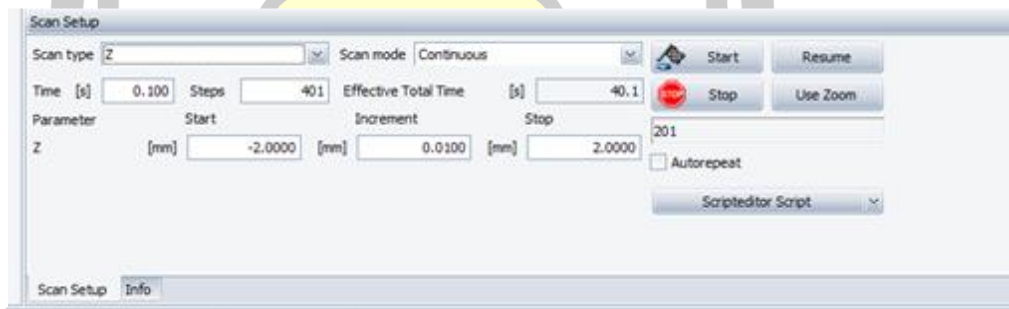
19. ที่แถบ Scan Setup ให้ Set parameter ดังนี้

Scan type : Z

Scan mode : Continuous

Time : 0.1 (เป็นการสแกนแบบหยาบ)

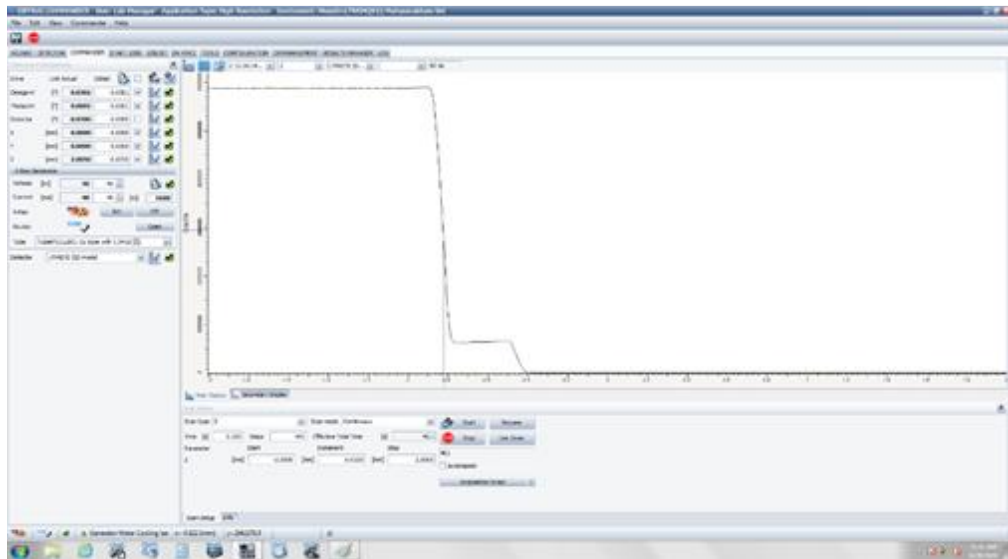
2Theta : -2 ถึง 2 (Increment 0.01)



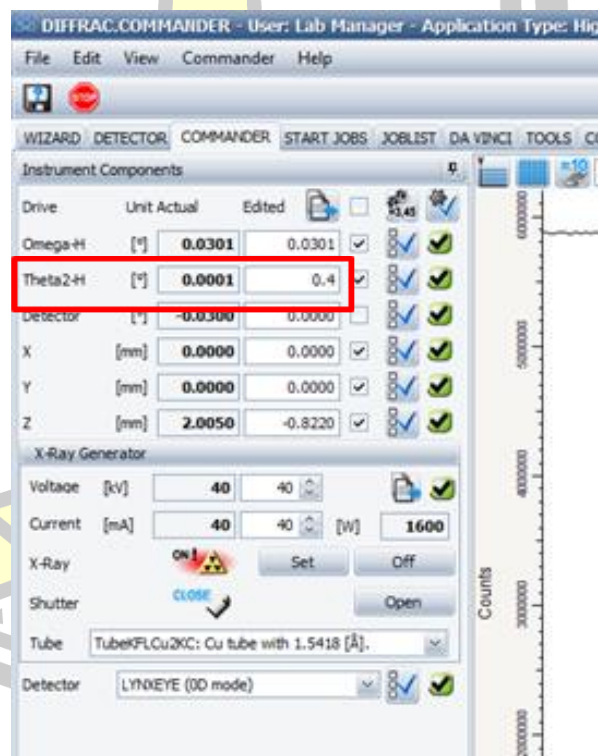
20. กดปุ่ม Start

21. จะได้กราฟความเข้มที่มีลักษณะคล้ายหน้าผา ให้ดับเบิลคลิกเส้นกราฟที่ค่าความเข้มครึ่งหนึ่ง ( $I_{max}/2$ )

พจนานุกรมเทคโนโลยีชีว

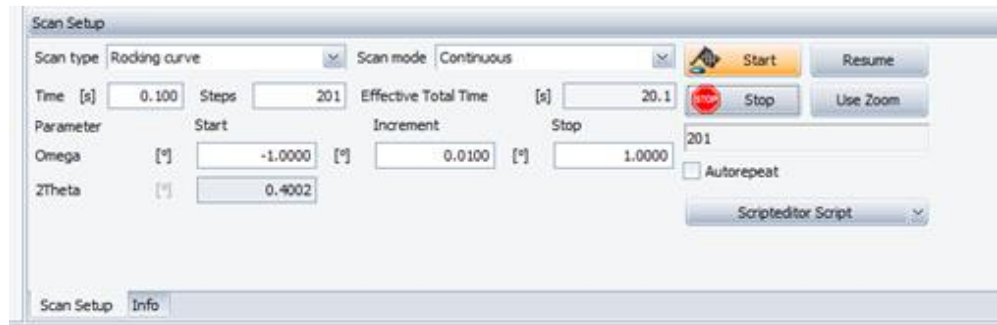


22. ที่แถบ Commander ให้เปลี่ยนค่า Theta2-H เป็น 0.4



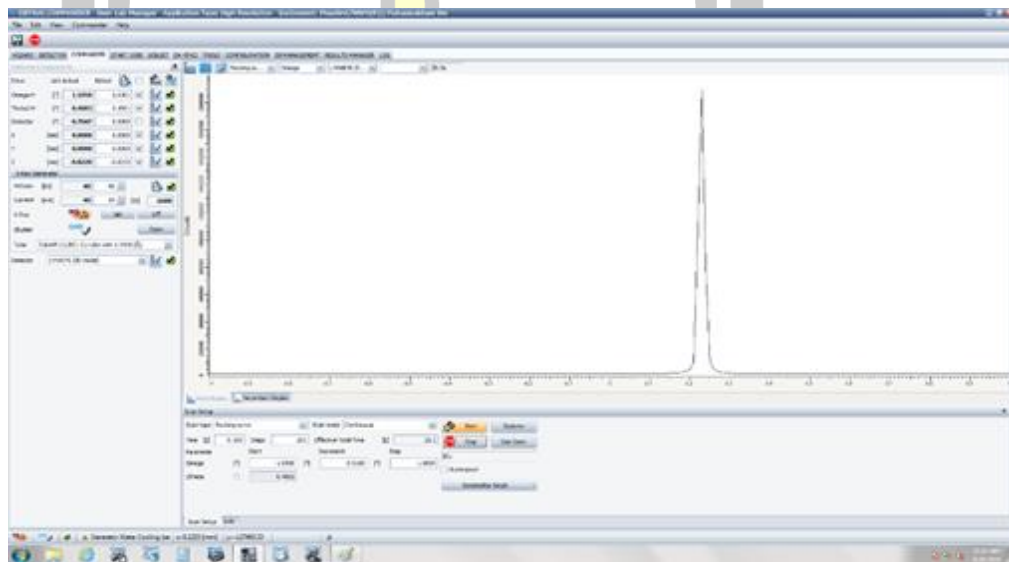
23. ที่แถบ Scan Setup ให้ Set parameter ดังนี้

- Scan type : Rocking curve
- Scan mode : Continuous
- Time : 0.1 (เป็นการสแกนแบบหยาบ)
- 2Theta : -1 ถึง 1 (Increment 0.01)



24. กดปุ่ม Start

25. จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นพีกเดี่ยว ให้ดับเบิลคลิกที่กึ่งกลางของยอดพีก



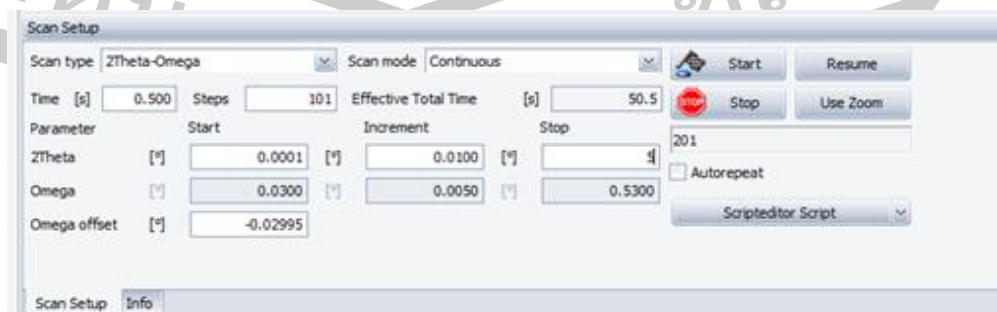
26. ที่แถบ Scan Setup ให้ Set parameter ดังนี้

Scan type : 2Theta-Omega

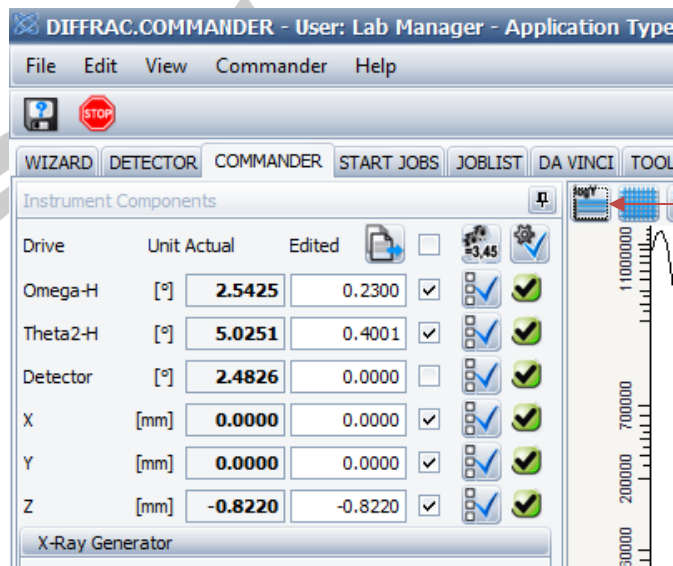
Scan mode : Continuous

Time : 0.5 (เป็นการสแกนแบบละเอียด)

2Theta : 0 ถึง 5 (Increment 0.01)

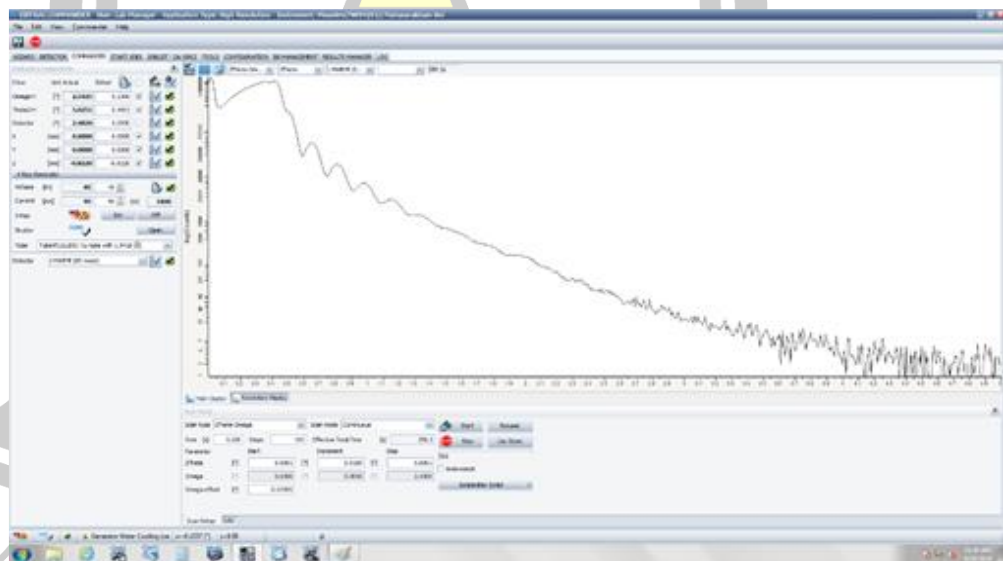


27. เปลี่ยนสเกลของแกน Y เป็นแบบ logY



28. กดปุ่ม Start

29. จะได้กราฟ XRR ของตัวอย่างที่ทำการวัด



30. Save file โดยใช้สกุล (.raw)

31. เอาชิ้นงานออก

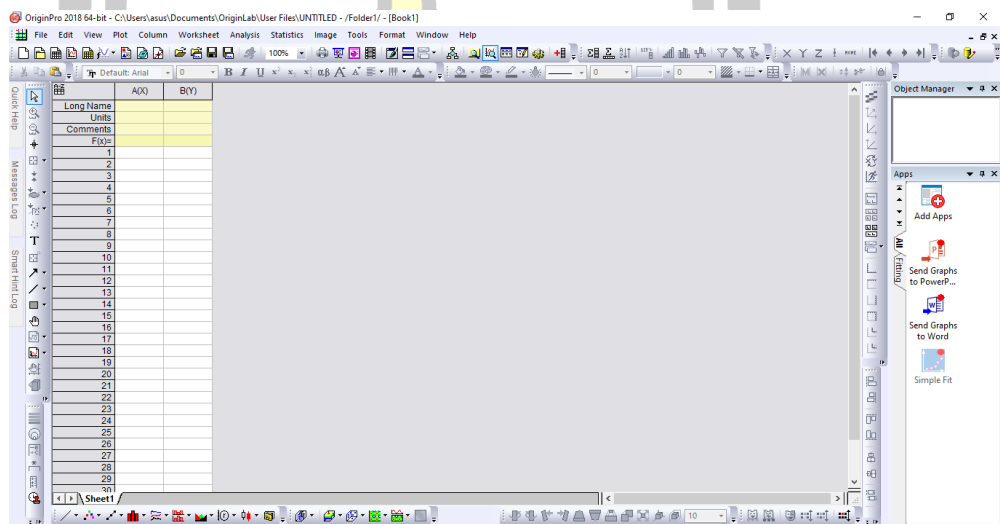
32. ถ้าต้องการวัดตัวอย่างชิ้นใหม่ให้เริ่มที่ขั้นตอนที่ 4 และเปลี่ยนสเกลแกน Y กลับมาเป็นแบบ Counts

### 3.4 ขั้นตอนการพิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคต่าง ๆ

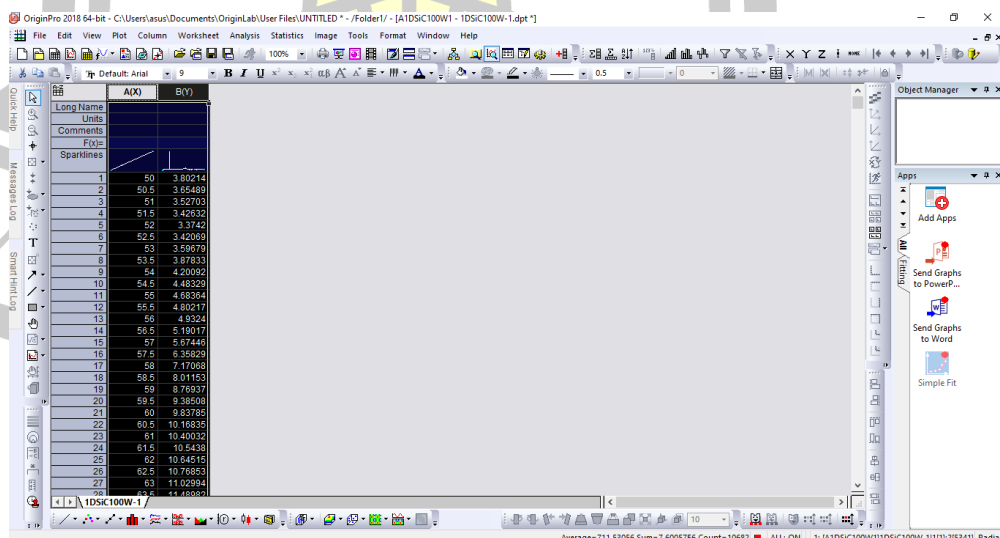
หลังจากทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม a:CH ด้วยเทคนิคต่าง ๆ แล้วจึงได้นำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมต่าง ๆ คือ วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวัดรามาน ด้วยโปรแกรม Origin Pro วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวัดเนกซาฟ ด้วยโปรแกรม Igor Pro วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวัดเอกซ์พีเอส ด้วยโปรแกรม Origin Pro และวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวัดเอกซ์อาร์อาร์ ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8 ซึ่งมีรายละเอียดและขั้นตอนการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

#### 3.4.1 ขั้นตอนการพิเคราะห์รามานด้วยโปรแกรม Origin Pro

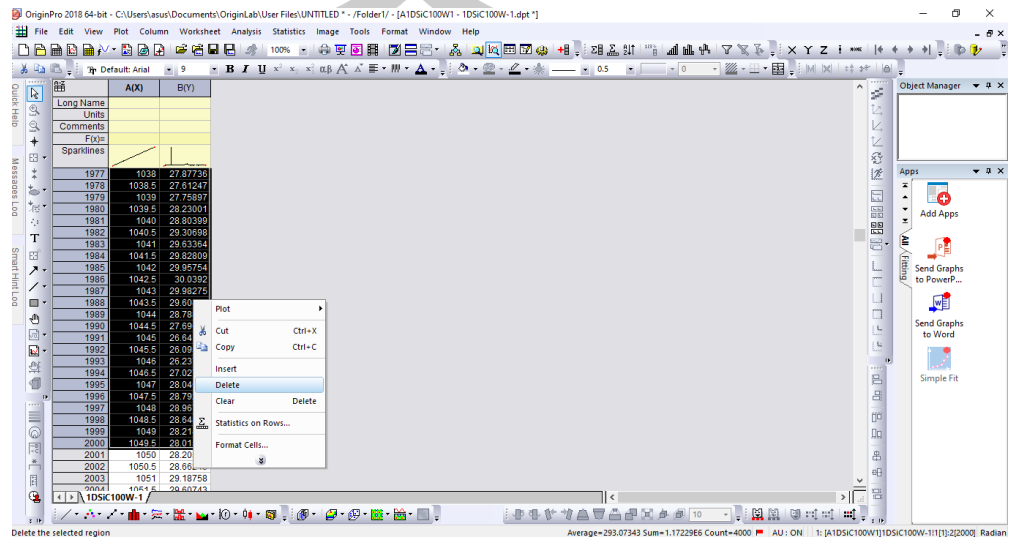
##### 1. เปิดโปรแกรม Origin 2018



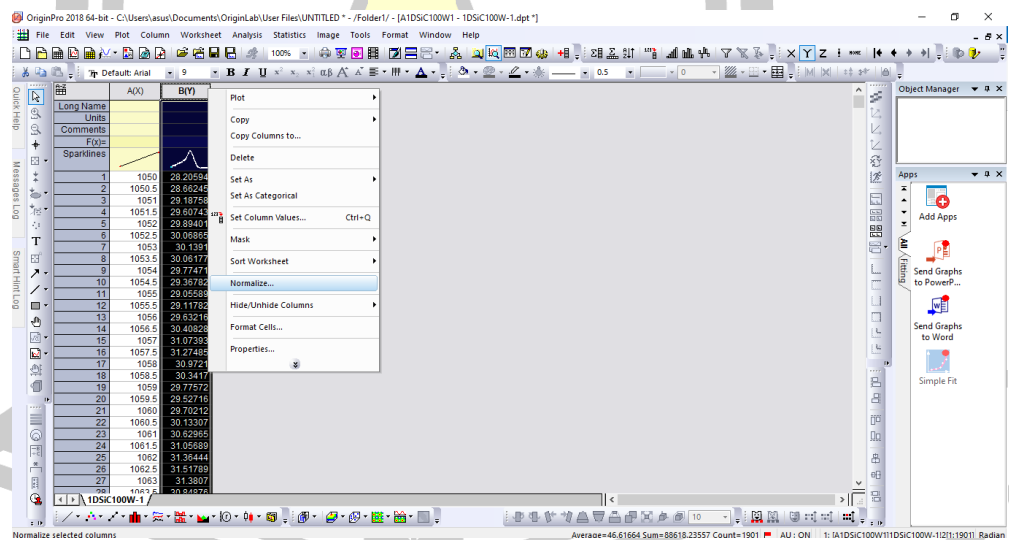
##### 2. โหลดไฟล์ข้อมูลที่ต้องการพล็อตเข้าโปรแกรม



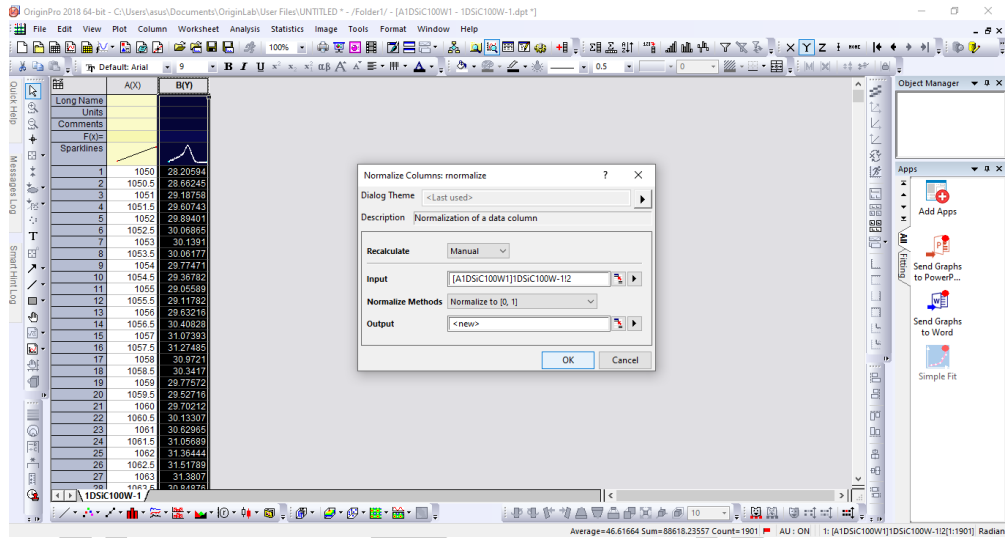
3. ลบช่วงข้อมูลที่ไม่ต้องการทิ้ง (ปกติจะใช้ข้อมูลช่วง 1050-2000) โดยการเลือกช่วงข้อมูลที่ไม่ต้องการแล้วคลิกขวา ---> Delete



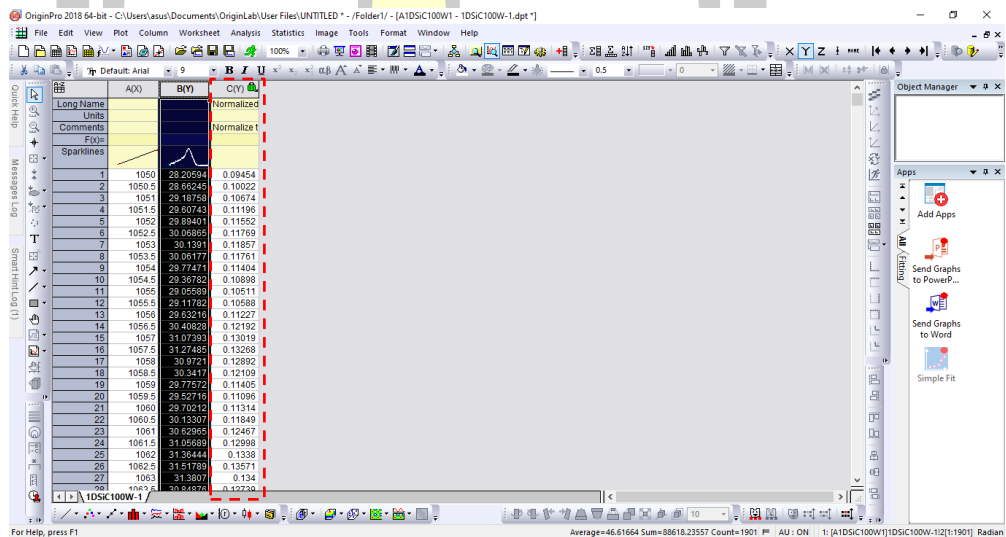
4. ทำการ Normalized ข้อมูลในแนวแกน Y โดยการเลือกข้อมูลทั้งหมดในแนวแกน Y จากนั้นคลิกขวา ---> Normalized ---> OK



พหุบัณฑิต ชเว



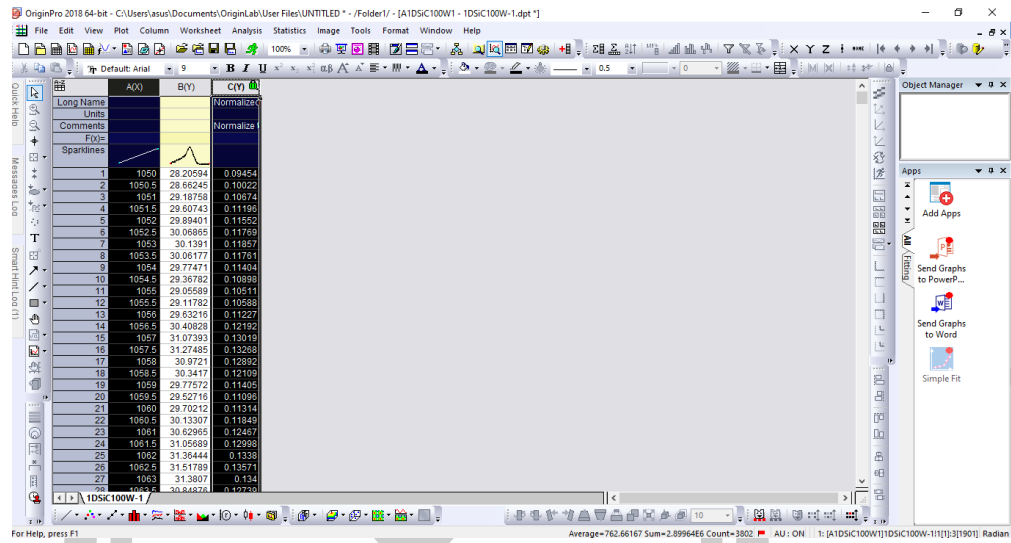
จะได้ข้อมูลที่ Normalized เพิ่มขึ้นมา 1 คอลัมน์



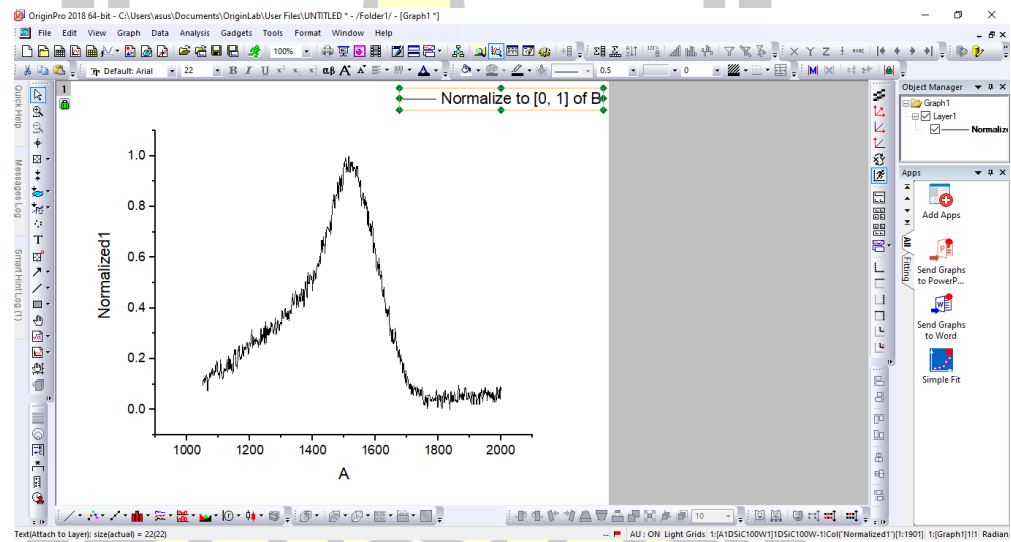
5. พล็อตกราฟที่ Normalized โดยการเลือกคอลัมน์ที่เป็นข้อมูลในแนวแกน X และแกน Y ที่ได้จากการ Normalized จากนั้นให้กดพล็อตกราฟได้เลย

พหุบัณฑิต โสว



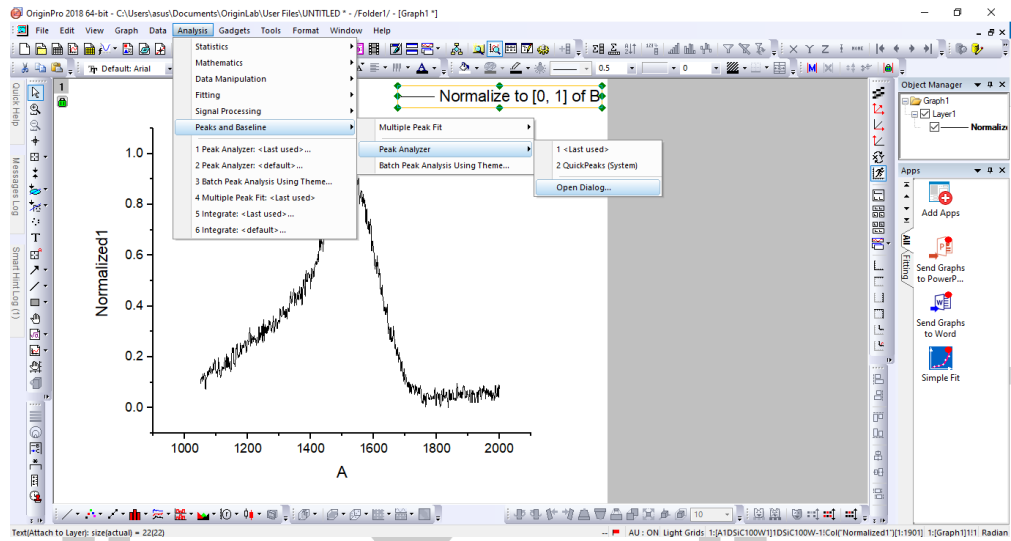


จะได้กราฟออกมาดังรูป

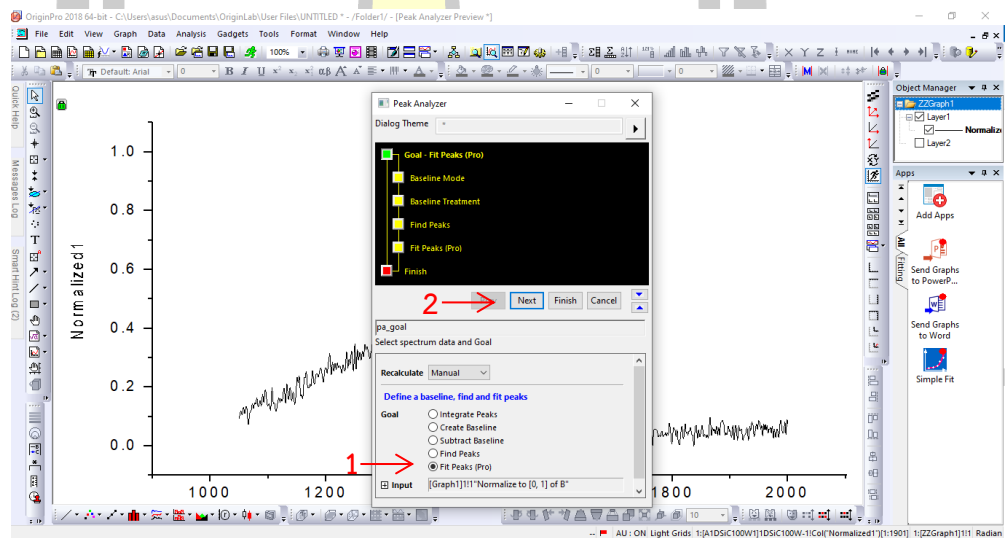


6. ไปที่แถบ Analysis ---> Peak and baseline ---> Peak analyzer ---> Open dialog

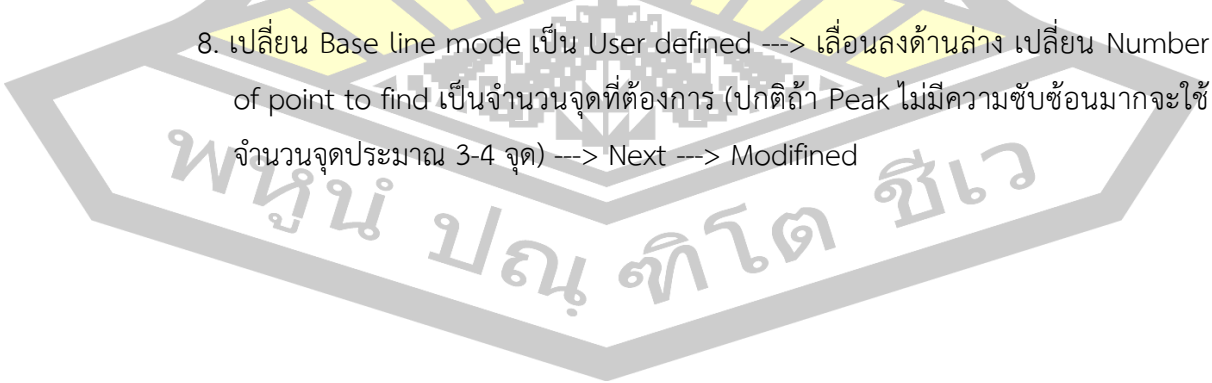
พหุบัน ปณ ทิโต ชเว

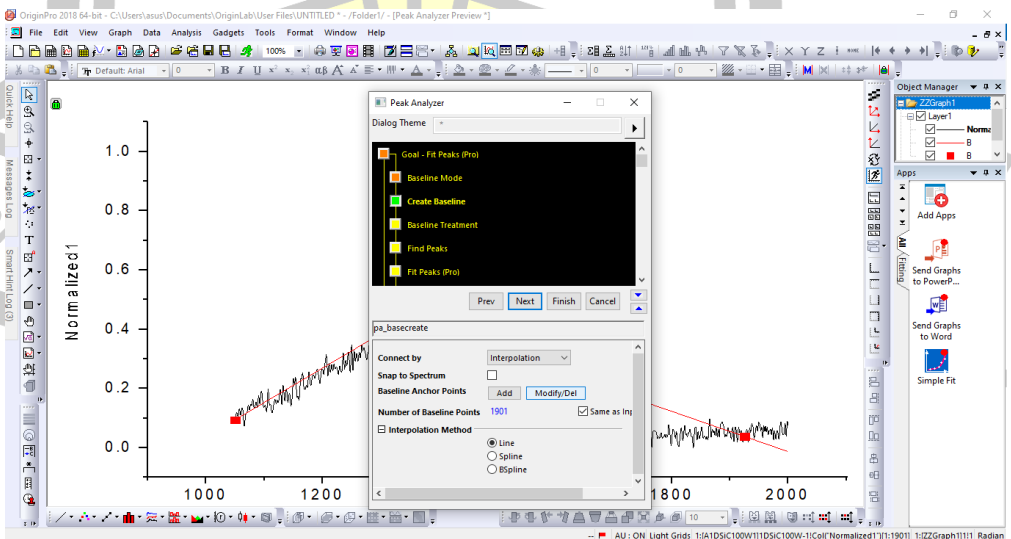
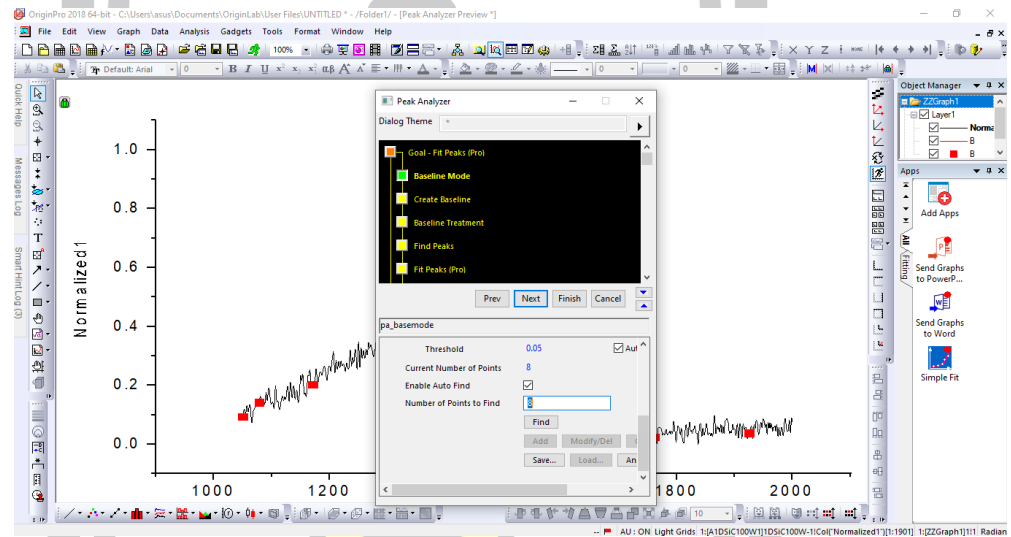
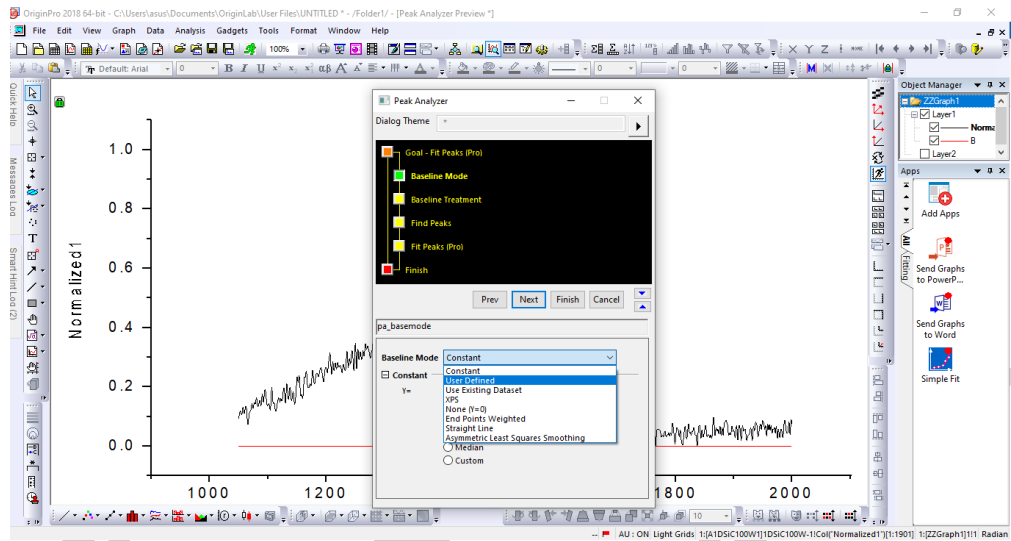


7. คลิกที่ Fit peak (Pro) ----> Next

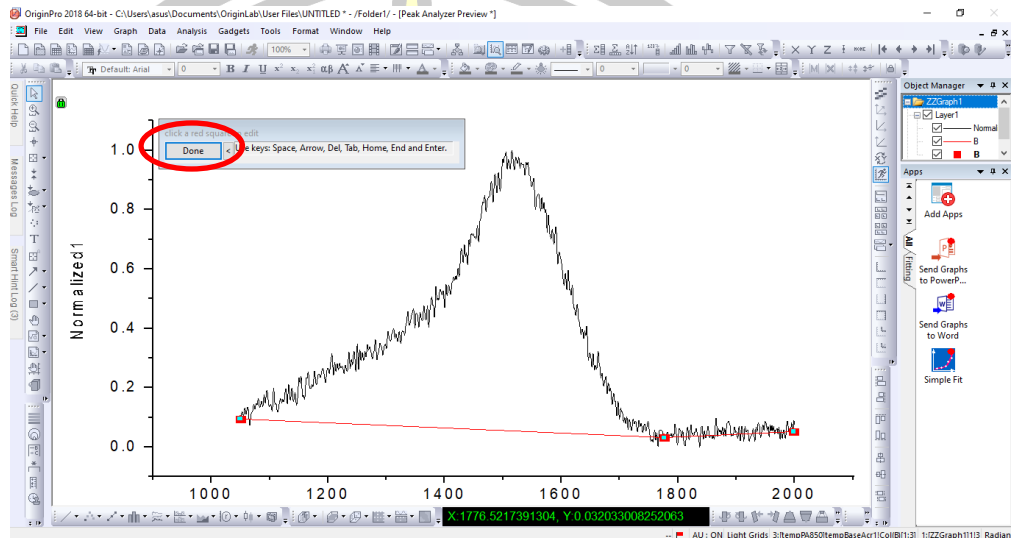


8. เปลี่ยน Base line mode เป็น User defined ----> เลื่อนลงด้านล่าง เปลี่ยน Number of point to find เป็นจำนวนจุดที่ต้องการ (ปกติถ้า Peak ไม่มีความซับซ้อนมากจะใช้จำนวนจุดประมาณ 3-4 จุด) ----> Next ----> Modified

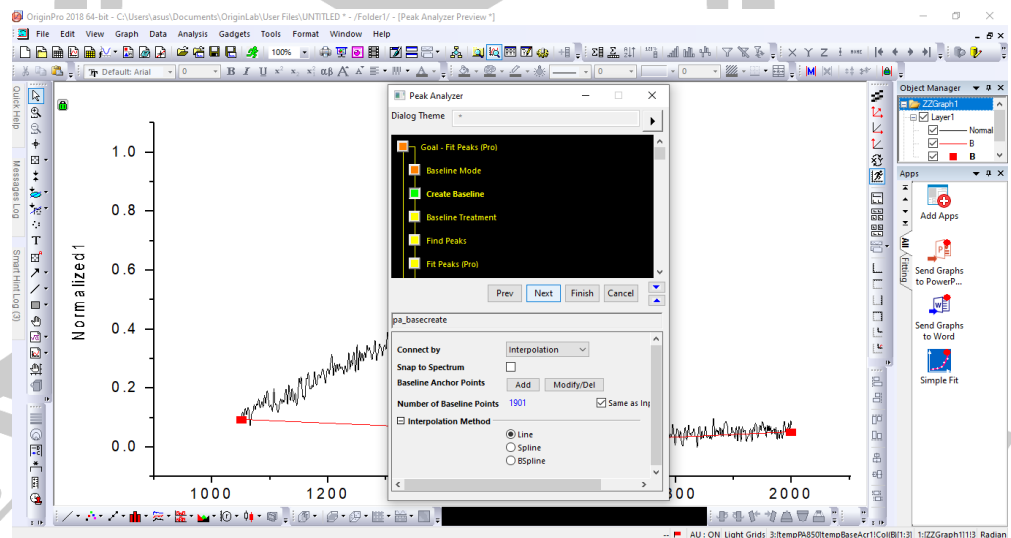




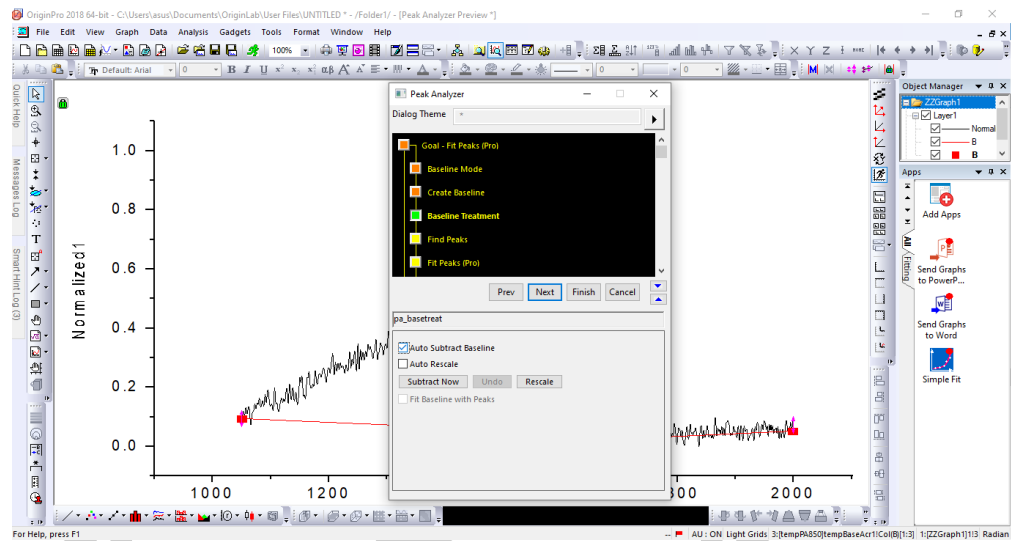
9. ปรับเลื่อนจุดที่ขึ้นบนเส้นกราฟให้เส้นสีแดง มีลักษณะที่ต้องการ (ตำแหน่งเส้นสีแดงที่เลือกบ่งบอกถึงการลบ Background ดังนั้นจึงไม่ควรให้เส้นสีแดงอยู่เหนือเส้นสีดำมากเกินไป) จากนั้นให้กด ---> Done



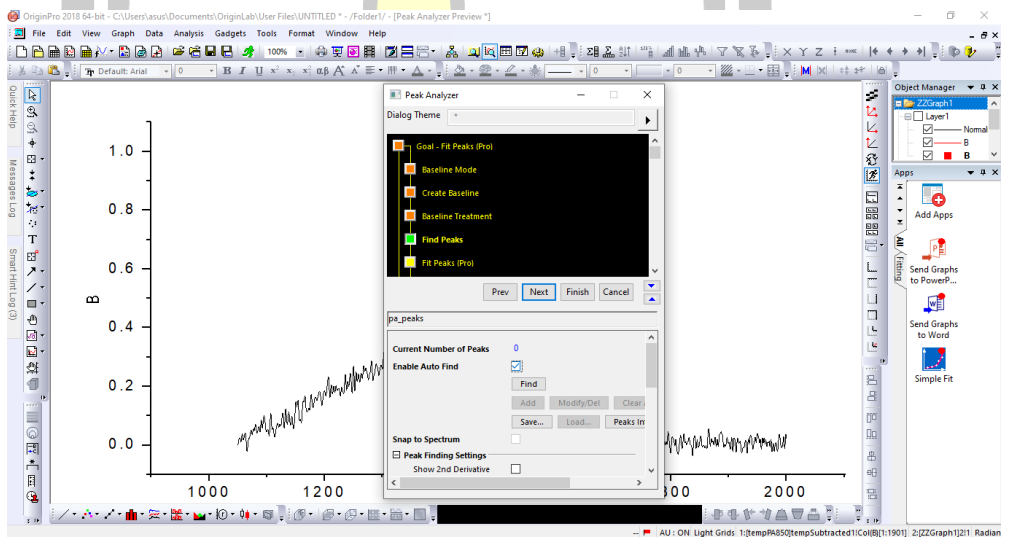
10. จากนั้นกด ---> Next



11. คลิกที่ชื่อของ Auto subtract baseline ---> Next

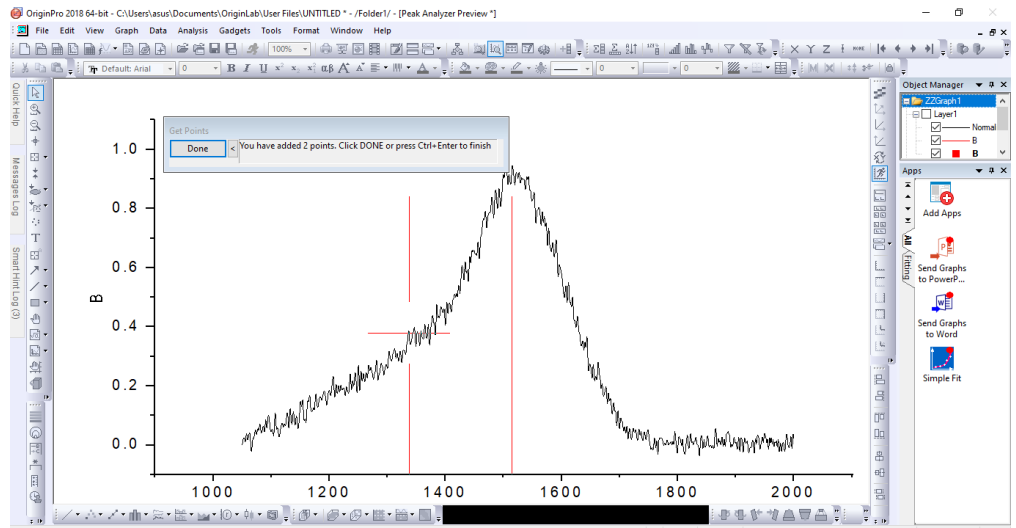


12. ไอคอนหมาย ✓ ที่ช่อง Enable Auto Find ออก ---> กด Add

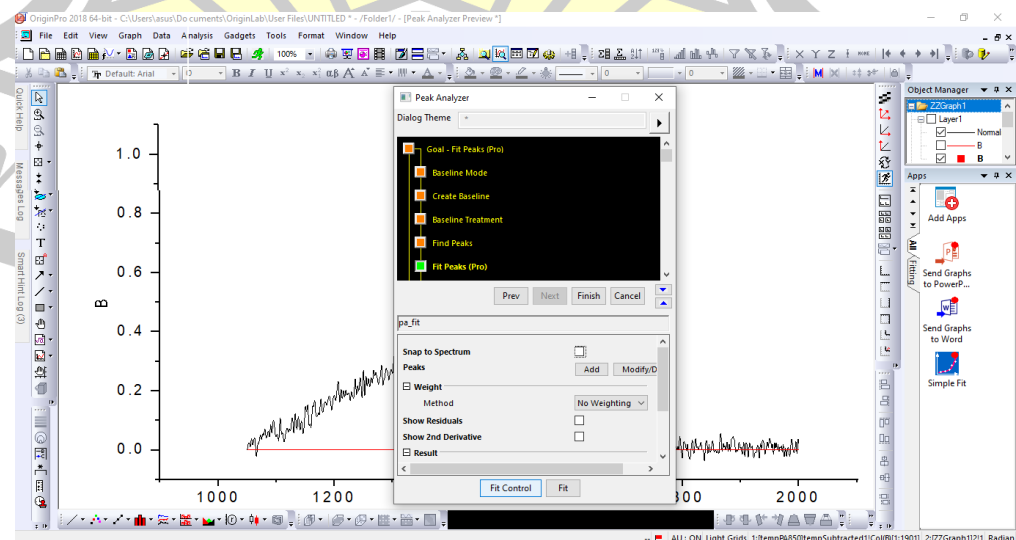
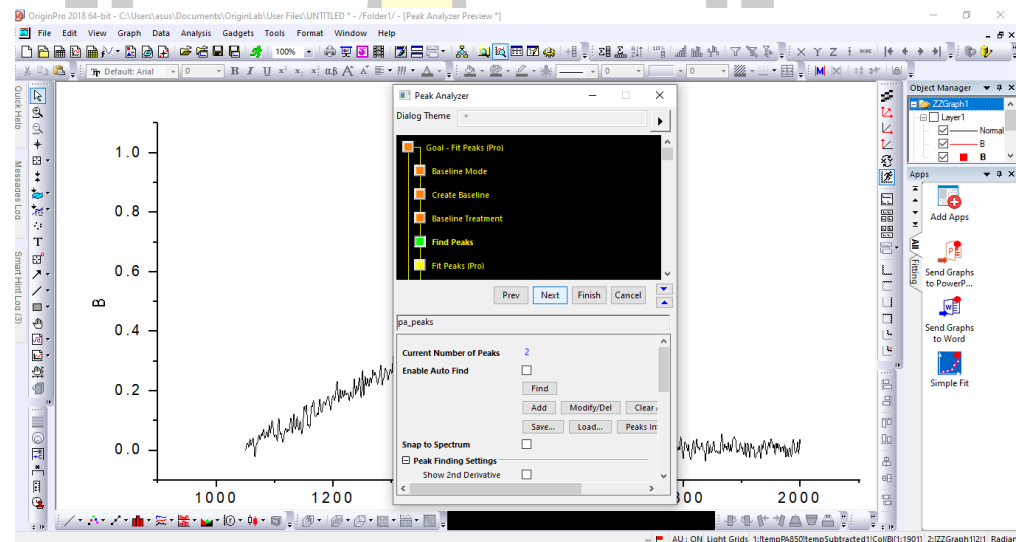


13. ดับเบิลคลิกที่ Peak 2 ตำแหน่ง (ตำแหน่งของ G peak and D peak) ---> Done

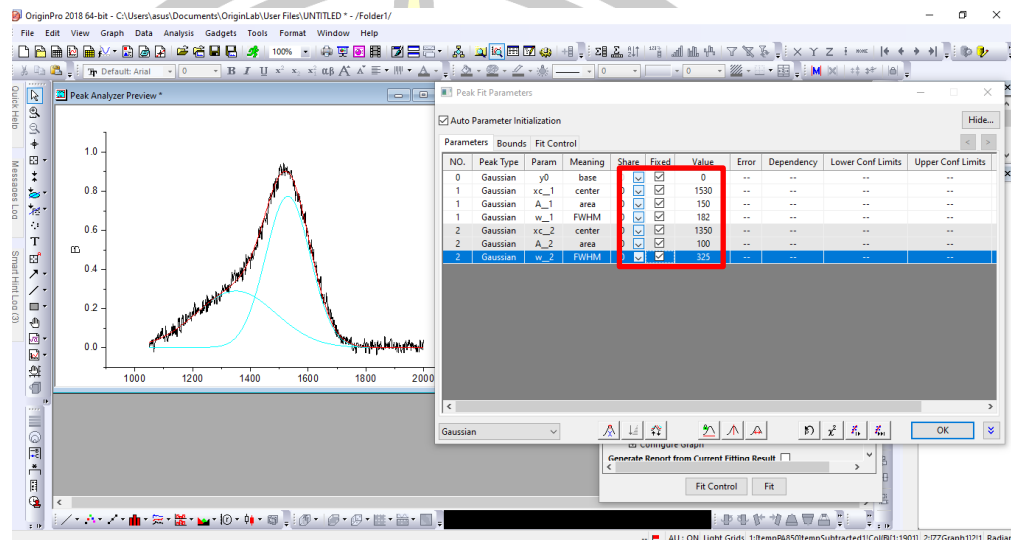




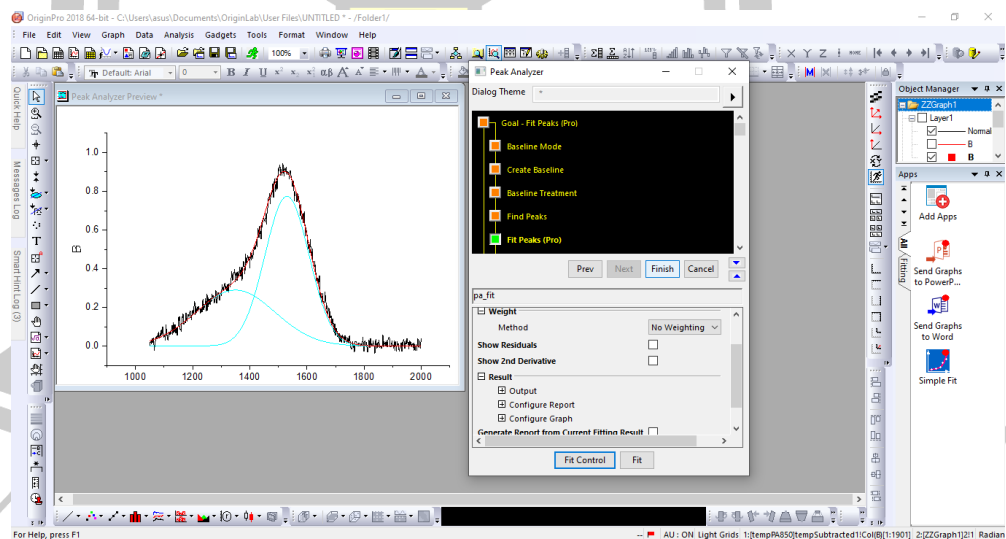
14. กด Next --> Fit control

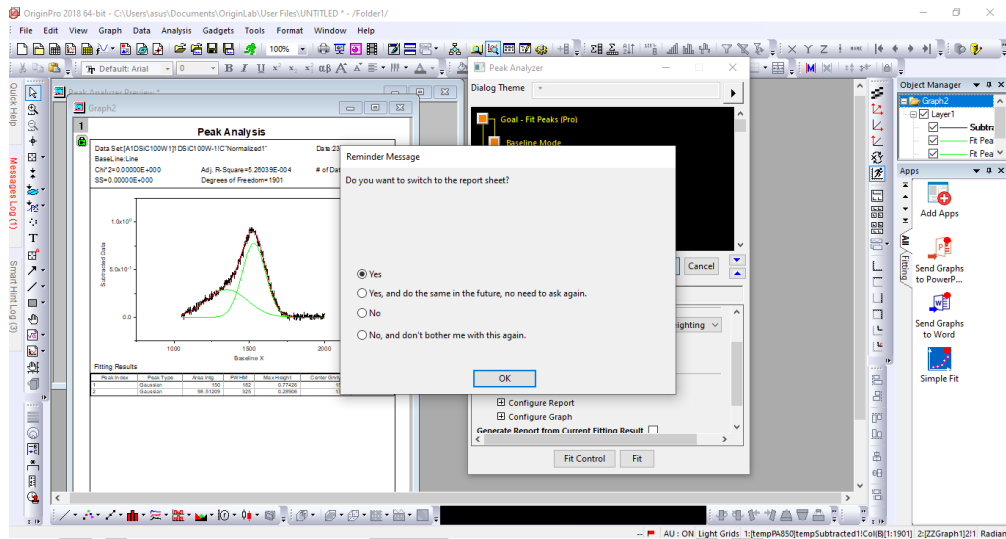


15. ปรับเปลี่ยนตัวเลขของตำแหน่ง Peak FWHM และ Area เทียบกับเส้นกราฟให้ลักษณะของเส้นกราฟสีแดงที่ปรับทับกับเส้นกราฟเดิมมากที่สุด เมื่อได้ตัวเลขที่เหมาะสมแล้วให้ติ๊กเครื่องหมาย ✓ ทุกช่อง ----> Ok

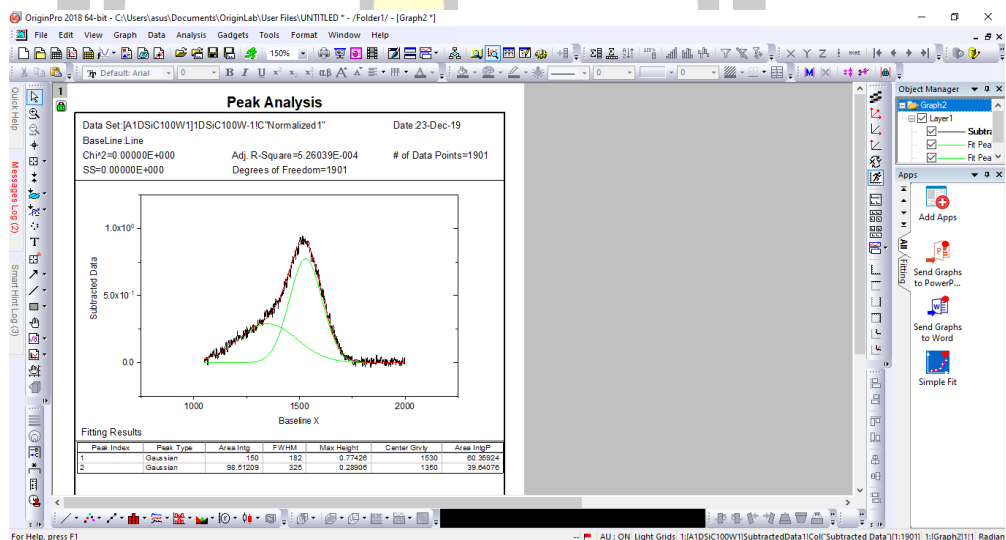


16. Finish ----> Ok





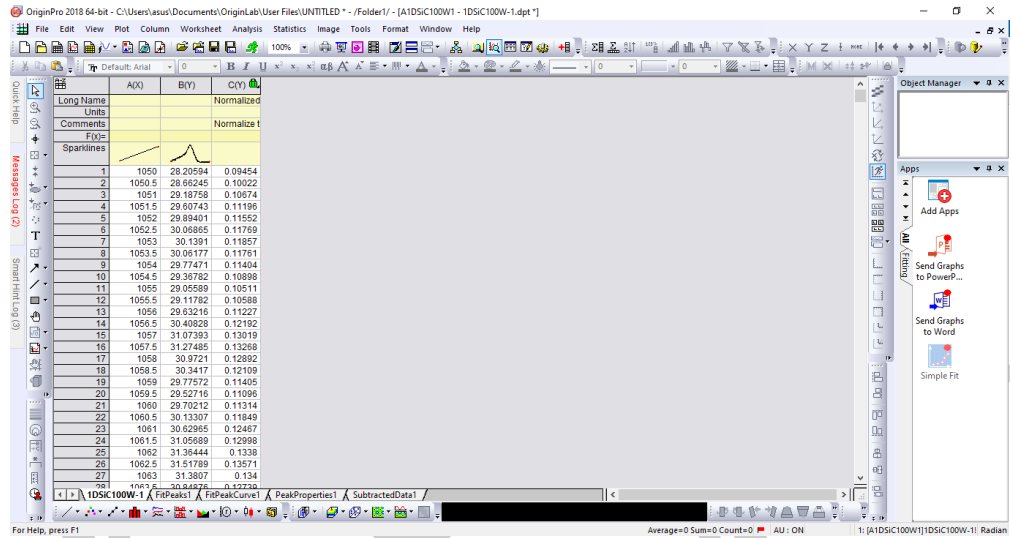
17. จะได้อกราฟจากการ Fit ขึ้นมา 1 กราฟ ปรับเปลี่ยนชื่อกราฟและตกแต่งกราฟให้สวยงาม



18. กลับไปดูข้อมูลที่ช่อง Peak properties ช่องที่เป็นคอลัมน์ Area fit {D(Y) และ E(Y)} คือเปอร์เซ็นต์ของ Peak D และ Peak G จากนั้นก็หาสัดส่วน  $I_D/I_G$  ได้ โดยการนำตัวเลขทั้งสองชุดมาหารกัน

พหุ ประถมศึกษา





Long Name	Peak Index	Peak Type	Area Fit	Area FITP	Center Max	Center Gvty	Max Height	FWHM	
1	1	Gaussian	150	150	60.35891	1530	1530	0.77426	182
2	2	Gaussian	100	98.51342	39.64109	1350	1350	0.28906	325

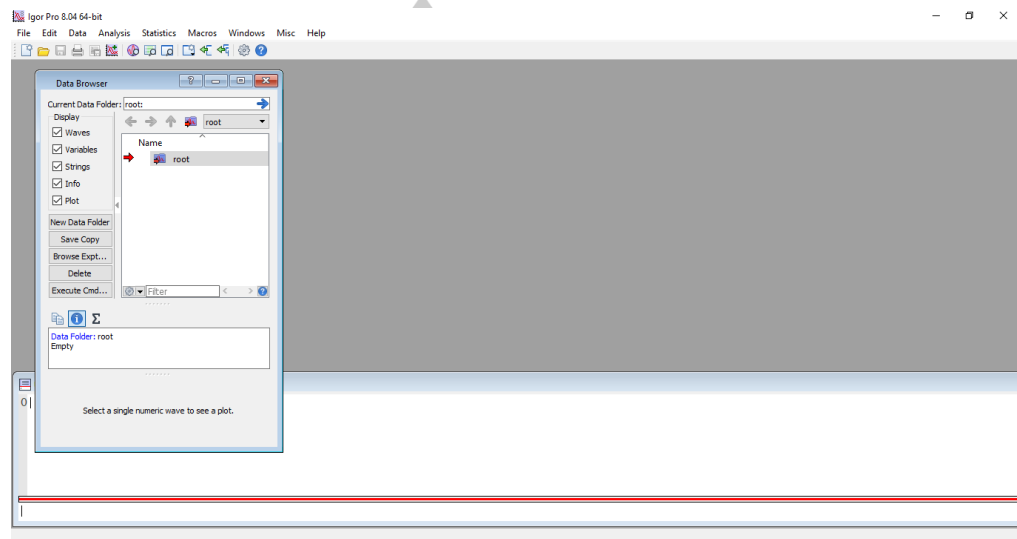
### 3.4.2 ขั้นตอนการฟิตกราฟเนคชาฟด้วยโปรแกรม Igor Pro

1. ดาวโหลด SLPA (.ipf) ที่

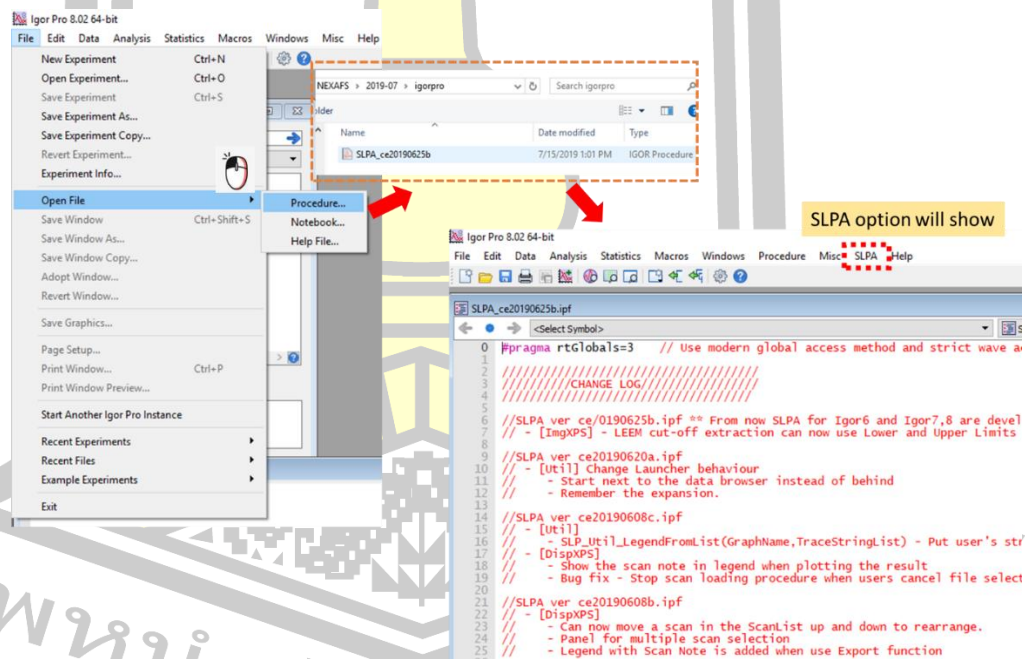
<https://github.com/euaruksakul/SLRILEEMPEEMAnalysis>

GitHub repository page for SLRILEEMPEEMAnalysis. The file list shows several .ipf files. A red arrow points to the file 'SLPA\_ea20190625b.ipf' which is labeled 'latest update in .ipf'. A 'Save link as anywhere' button is visible in the bottom right corner of the repository view.

## 2. เปิดโปรแกรม Igor pro

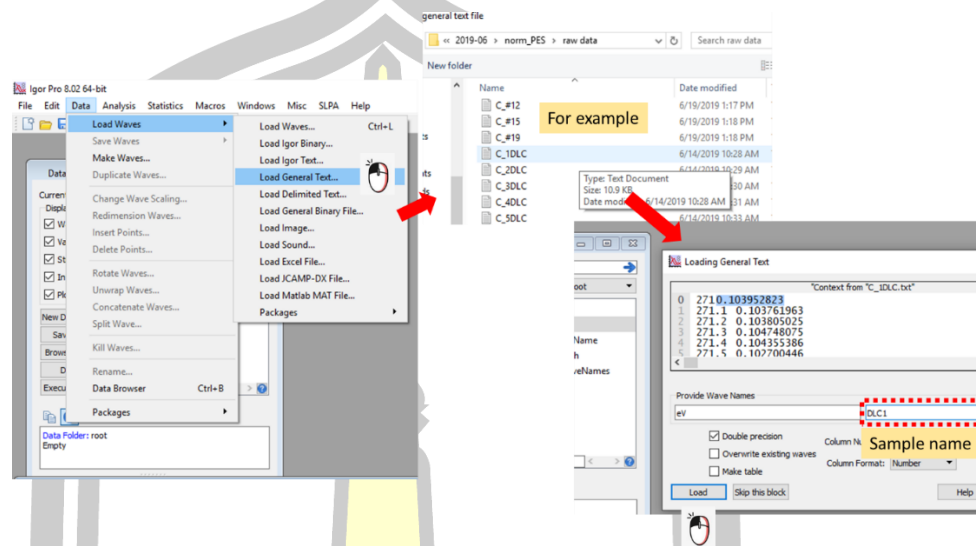


## 3. โหลดไฟล์ .ipf ที่ดาวน์โหลดไว้จากข้อ 1 เข้าสู่โปรแกรม โดยการคลิกที่ File ---> Open File ---> Procedure...

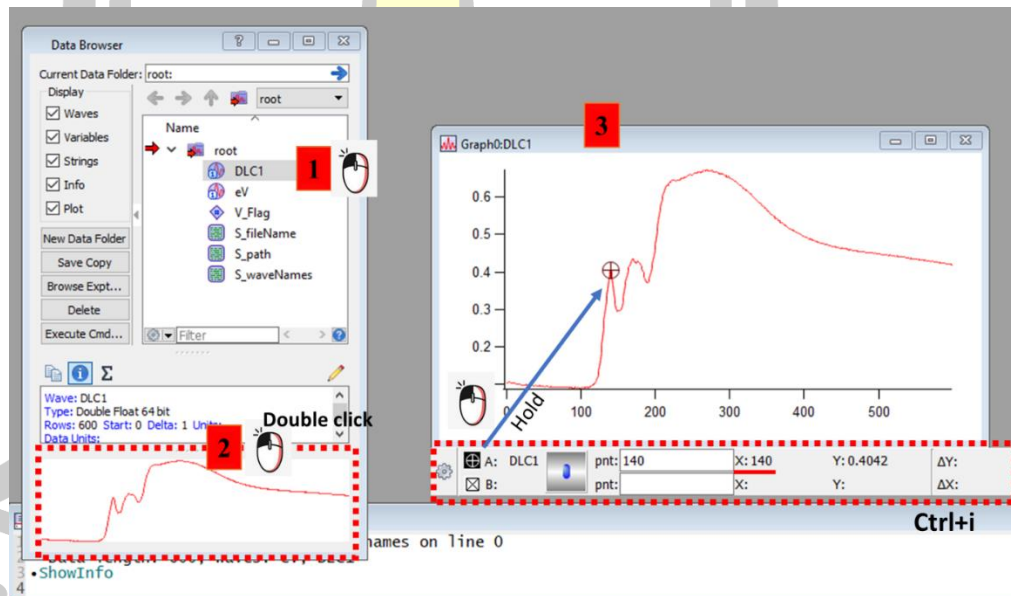


พหุบัณฑิต

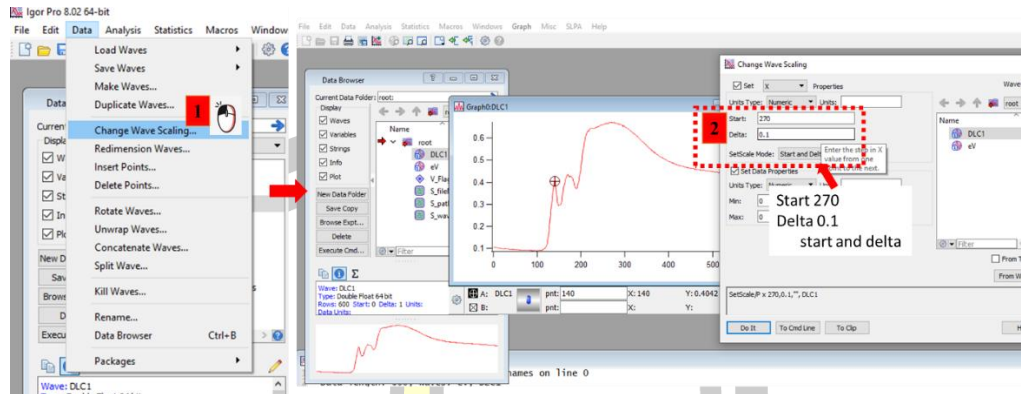
4. โหลดไฟล์ข้อมูลที่ต้องการป้อนเข้าสู่โปรแกรม (Text file เท่านั้น) โดยการคลิกที่ Data ---> Load waves ---> Load general text...



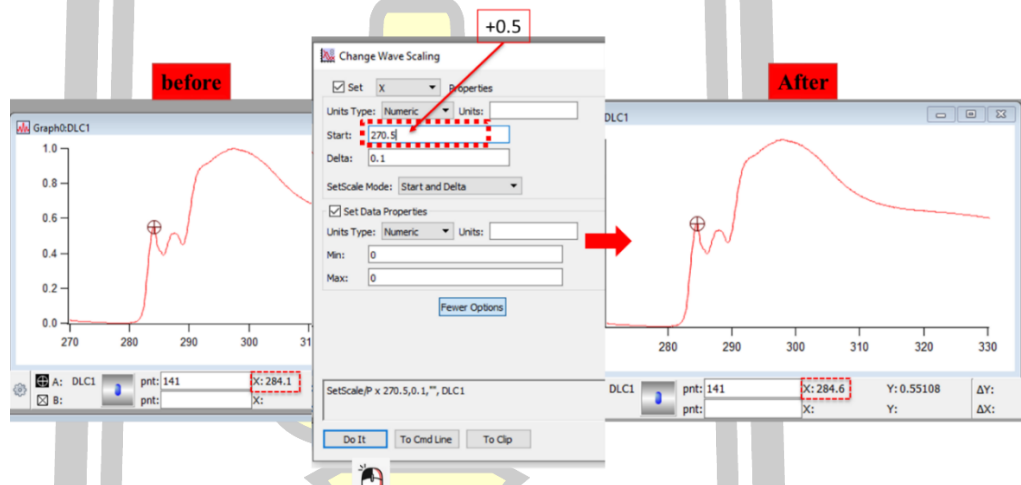
5. ตรวจสอบตำแหน่งพิกัดการดูดกลืน Pre-edge ของสเปกตรัม



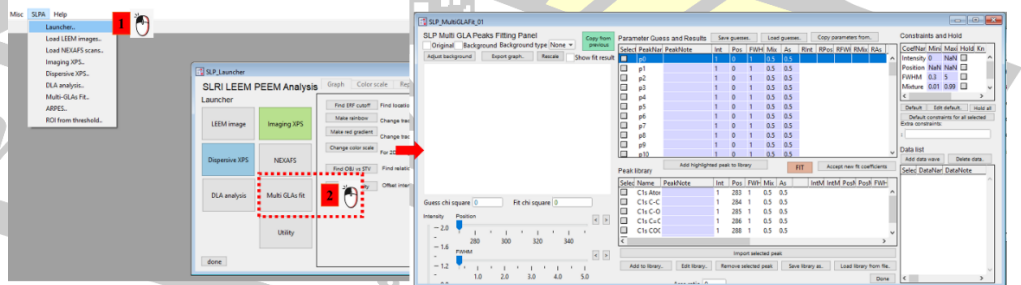
6. เลื่อนตำแหน่งพิกัด Pre-edge ให้อยู่ที่ตำแหน่ง 284.6 eV โดยการคลิกที่ Data ---> Change wave scaling...



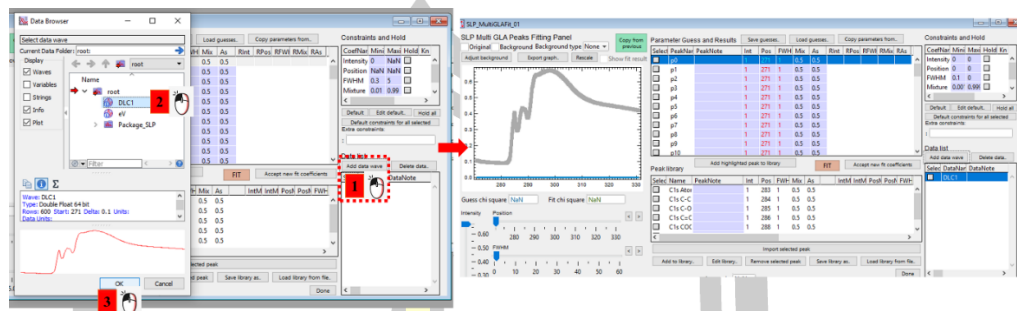
7. เลื่อนตำแหน่งพีคอีกครั้งจนกว่าจะได้ตำแหน่งที่ถูกต้อง โดยการคลิกที่ Data ----> Change wave scaling...



8. เปิด Multi GLAs fit ในตัวเลือก SLPA โดยการคลิกที่ SLPA ----> Launcher... ----> Multi GLAs fit

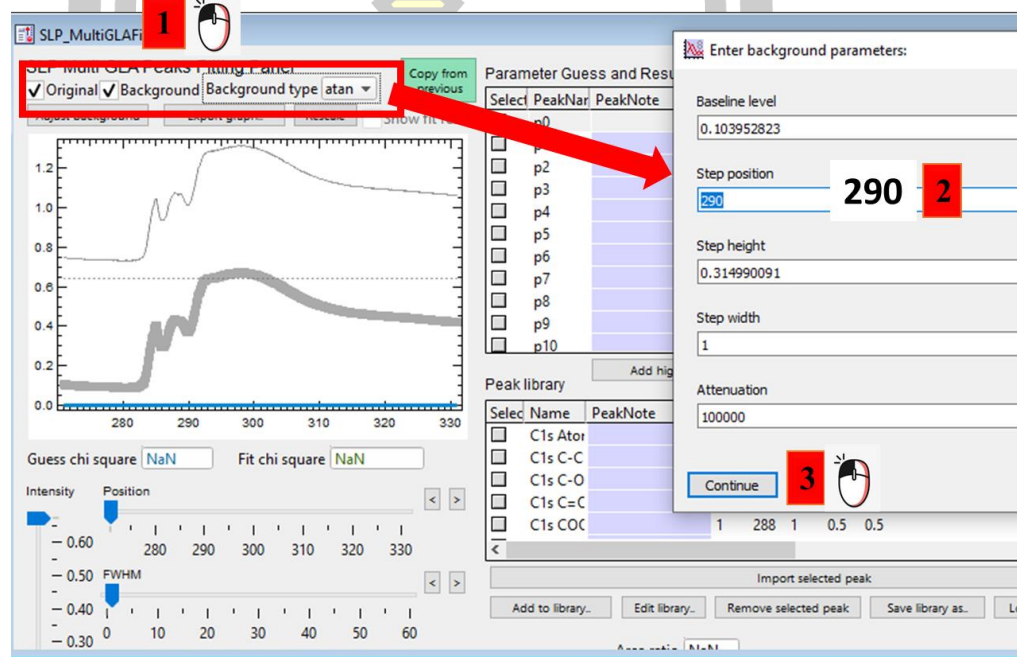


9. เพิ่มข้อมูลลงในฟังก์ชัน SLP\_MultiGLASfit โดยการคลิกที่ Add data wave

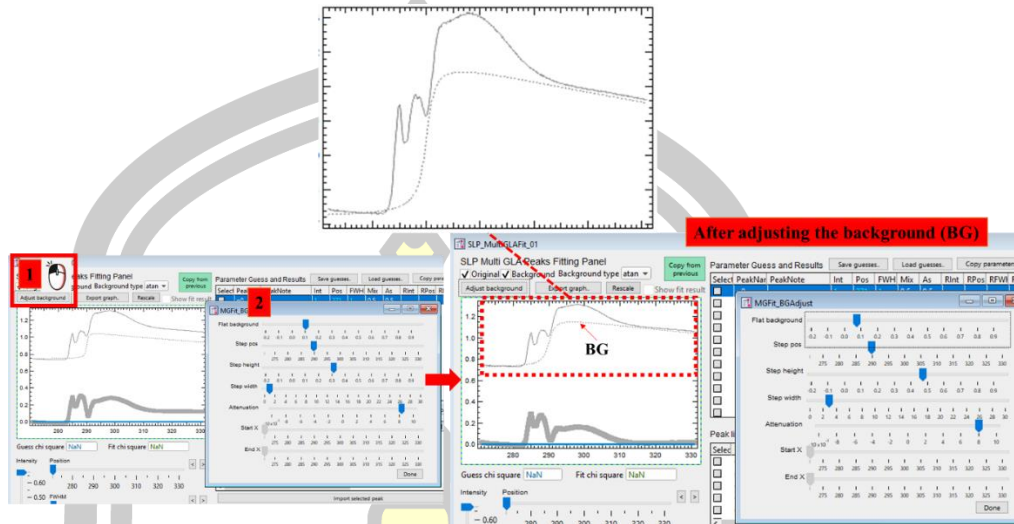


10. ปรับ Background โดยเลือกใช้ฟังก์ชัน Erf หรือ Atan ก็ได้

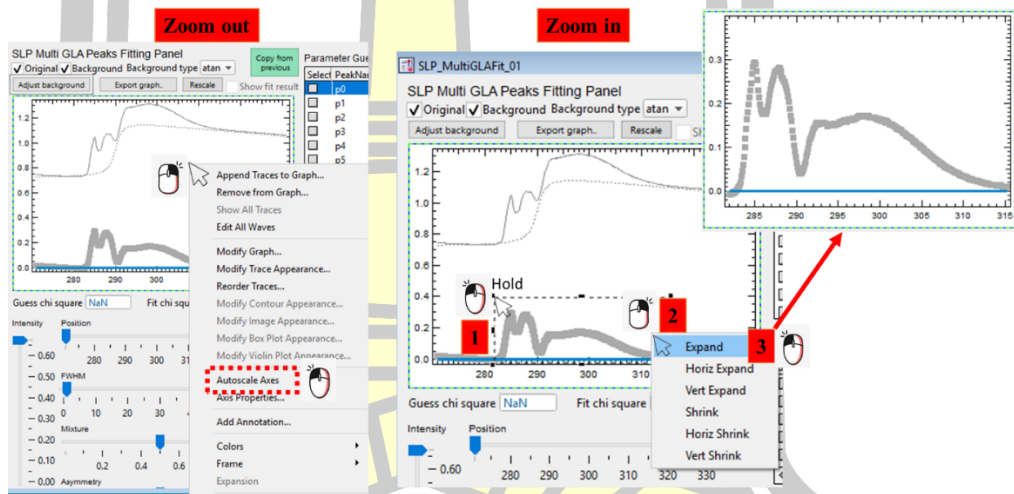
10.1 ตีเครื่องหมาย ✓ ที่ช่อง Original และ Background



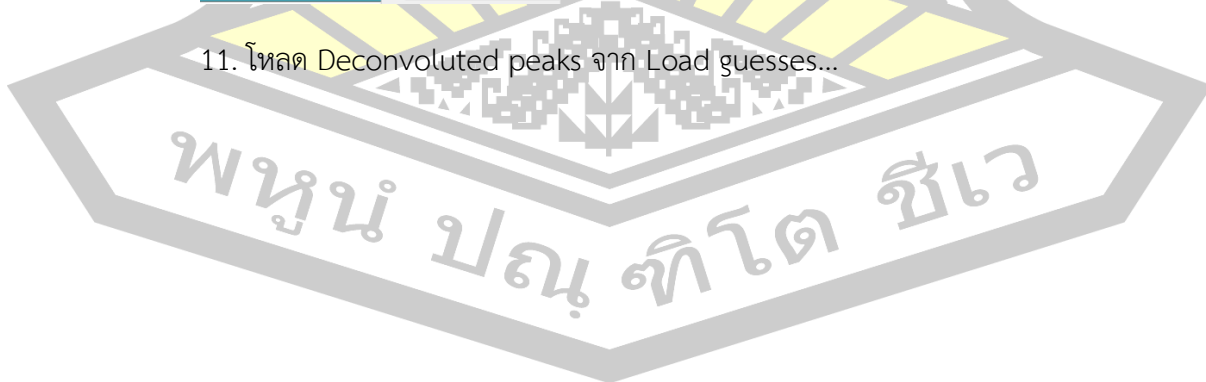
10.2 ปรับ Background (BG)

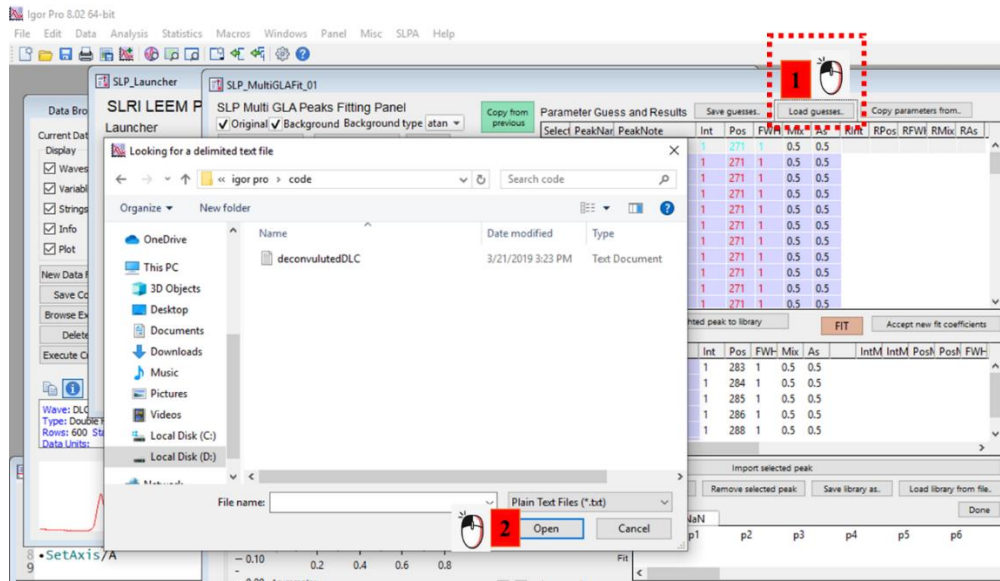


\*\*\* สามารถซูมเข้าหรือซูมออกได้โดยการคลิกที่กราฟ

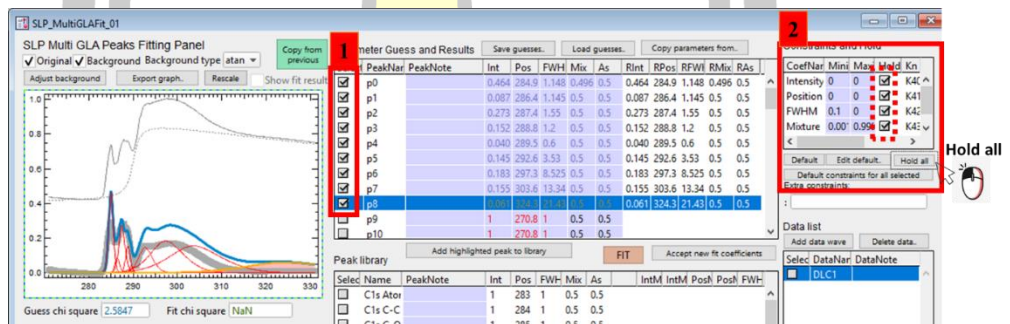


11. โหลด Deconvoluted peaks จาก Load guesses...

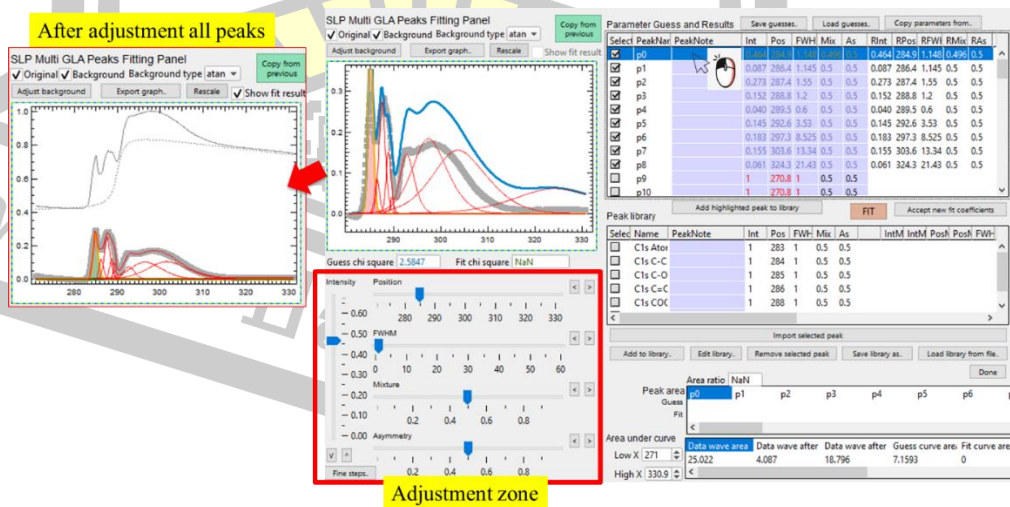




12. เลือกพีคทั้งหมดโดยการติ๊กเครื่องหมาย ✓ และคลิกที่ Hold all ของแต่ละพีคให้ครบทุกพีคที่แอดเข้ามา



13. ทำการปรับพื้นที่ใต้กราฟที่พีคให้เส้นโค้งทับกันพอดี



14. เมื่อได้ตำแหน่งการฟิตที่เหมาะสมแล้วให้กด Fit ---> Ok

SLP Multi GLA Peaks Fitting Panel

Parameter Guess and Results

Select	PeakNa	PeakNote	Int	Pos	FWH	Mix	As	RInt	RPos	RFWH	RMix	RAs
<input checked="" type="checkbox"/>	p0		0.284	284.9	1.248	0.496	0.5	0.284	284.9	1.248	0.496	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p1		0.117	286.2	1.145	0.5	0.5	0.117	286.2	1.145	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p2		0.253	287.6	1.55	0.5	0.5	0.253	287.6	1.55	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p3		0.122	288.6	1.05	0.5	0.5	0.122	288.6	1.05	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p4		0.100	289.3	0.75	0.5	0.5	0.100	289.3	0.75	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p5		0.075	292.7	2.78	0.5	0.5	0.075	292.7	2.78	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p6		0.103	296.4	8.525	0.5	0.5	0.103	296.4	8.525	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p7		0.105	301.4	10.79	0.5	0.5	0.105	301.4	10.79	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p8		0.011	324.3	21.43	0.5	0.5	0.011	324.3	21.43	0.5	0.5
<input type="checkbox"/>	p9		1	270.8	1	0.5	0.5					
<input type="checkbox"/>	p10		1	270.8	1	0.5	0.5					

Fit Progress

Fitting to: Sum of Functions

Iteration	chi-square
10	0.0688999
K0	0.28472
K1	284.94
K2	1.248
K3	0.496
K4	0.5
K5	0.11714
K6	286.28
K7	1.145
K8	0.5
K9	0.5
K10	0.25315
K11	287.63
K12	1.55
K13	0.5
K14	0.5
K15	0.12263
K16	288.66
K17	1.05

OK

15. ตรวจสอบพื้นที่ใต้กราฟ และทำการ Export graph

SLP Multi GLA Peaks Fitting Panel

Parameter Guess and Results

Select	PeakNa	PeakNote	Int	Pos	FWH	Mix	As	RInt	RPos	RFWH	RMix	RAs
<input checked="" type="checkbox"/>	p0		0.294	284.9	1.498	0.496	0.5	0.294	284.9	1.498	0.496	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p1		0.087	286.3	1.145	0.5	0.5	0.087	286.3	1.145	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p2		0.253	287.6	1.55	0.5	0.5	0.253	287.6	1.55	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p3		0.122	288.6	1.05	0.5	0.5	0.122	288.6	1.05	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p4		0.100	289.3	0.75	0.5	0.5	0.100	289.3	0.75	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p5		0.075	292.7	2.78	0.5	0.5	0.075	292.7	2.78	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p6		0.103	296.4	8.525	0.5	0.5	0.103	296.4	8.525	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p7		0.105	301.4	10.79	0.5	0.5	0.105	301.4	10.79	0.5	0.5
<input checked="" type="checkbox"/>	p8		0.011	324.3	21.43	0.5	0.5	0.011	324.3	21.43	0.5	0.5
<input type="checkbox"/>	p9		1	270.8	1	0.5	0.5					
<input type="checkbox"/>	p10		1	270.8	1	0.5	0.5					

Area ratio: 0.02307

Peak area	Guess	Fit	Area ratio
p0	0.49642	0.11228	0.44155
p1	0.11714	0.11714	1.00000
p2	0.25315	0.25315	1.00000
p3	0.12263	0.12263	1.00000
p4	0.10000	0.10000	1.00000
p5	0.07500	0.07500	1.00000
p6	0.10318	0.10318	1.00000
p7	0.10931	0.10931	1.00000
p8	0.19507	0.19507	1.00000

Data wave area

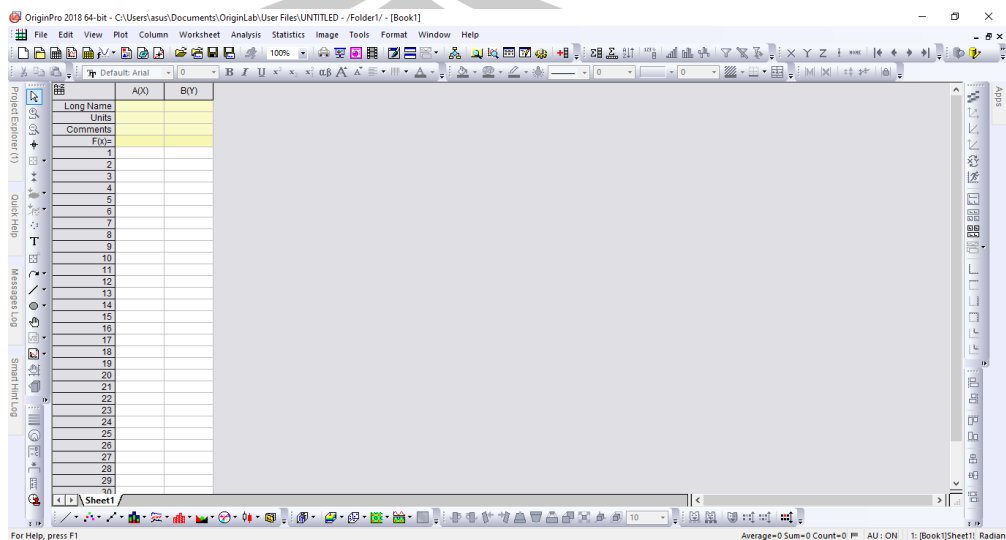
Data wave area	Data wave after	Data wave after	Guess curve area	Fit curve area	BG area	BG after
21.516	2.8113	17.254	2.7904	2.7904	18.704	15.174

Area total (289-330eV)

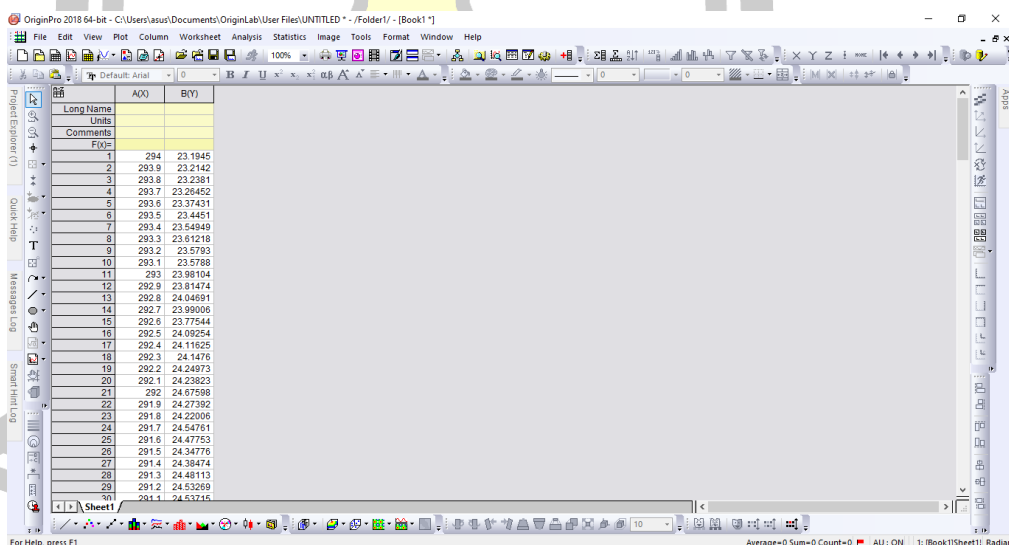


### 3.4.3 ขั้นตอนการพิตกราฟเอกซ์พีเอสด้วยโปรแกรม Origin Pro

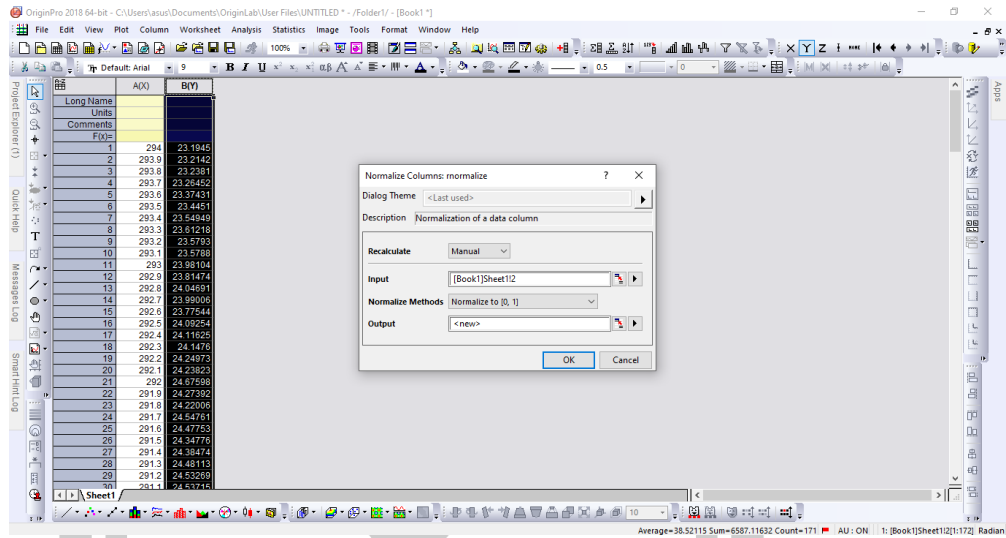
#### 1. เปิดโปรแกรม Origin 2018



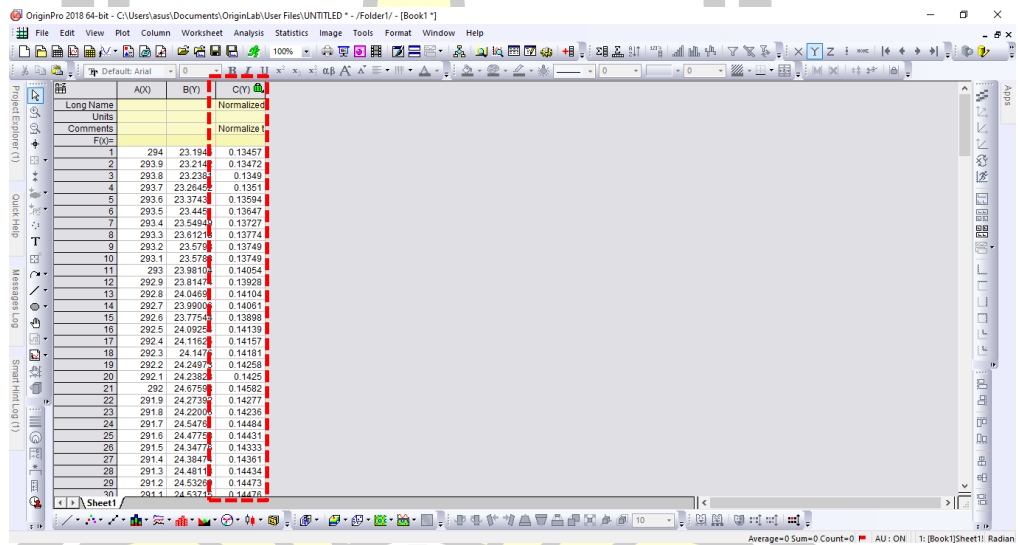
#### 2. โหลดไฟล์ข้อมูลที่ต้องการพิตเข้าโปรแกรม



#### 3. ทำการ Normalized ข้อมูลในแนวแกน Y โดยการเลือกข้อมูลทั้งหมดในแนวแกน Y จากนั้นคลิกขวา ---> Normalized ---> OK

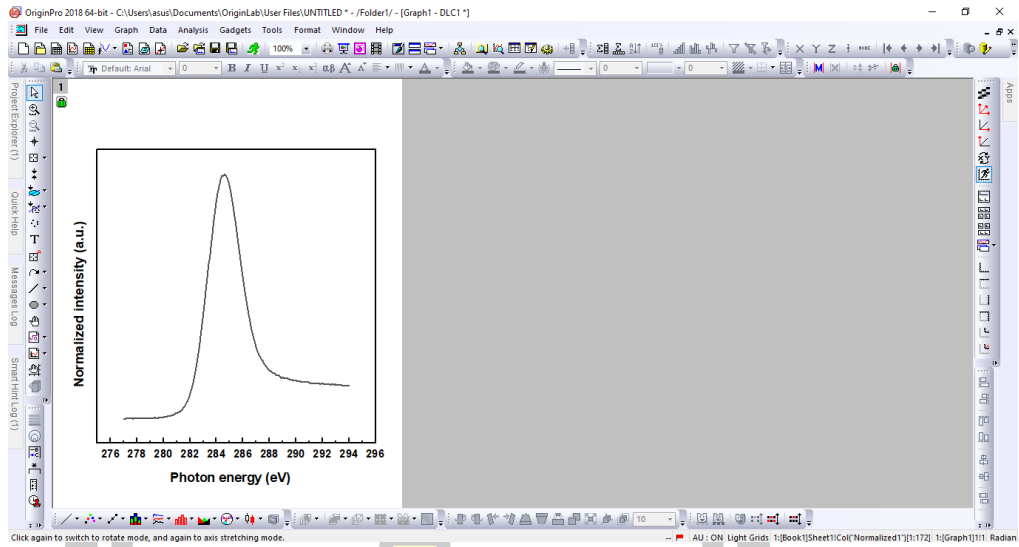


จะได้ข้อมูลที่ Normalized เพิ่มขึ้นมา 1 คอลัมน์

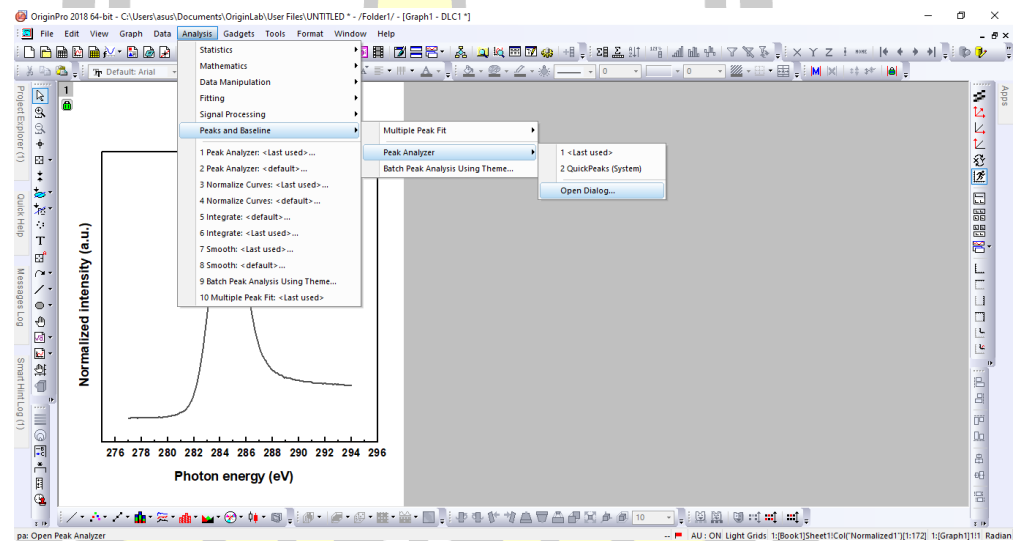


5. พล็อตกราฟที่ Normalized โดยการเลือกคอลัมน์ที่เป็นข้อมูลในแนวแกน X และแกน Y ที่ได้จากการ Normalized จากนั้นให้กดพล็อตกราฟได้เลย

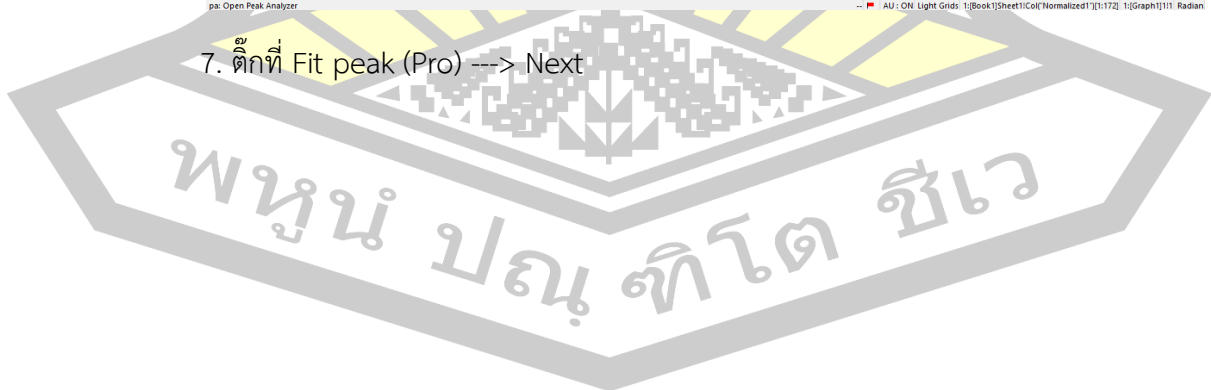
พหุบัณฑิต ชเว

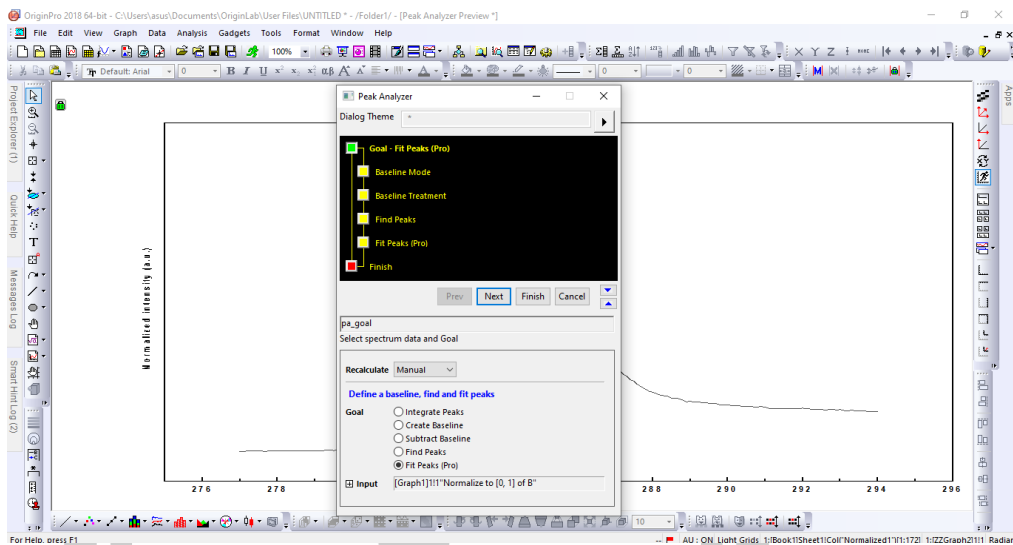


6. ไปที่แถบ Analysis ---> Peak and baseline ---> Peak analyzer ---> Open dialog

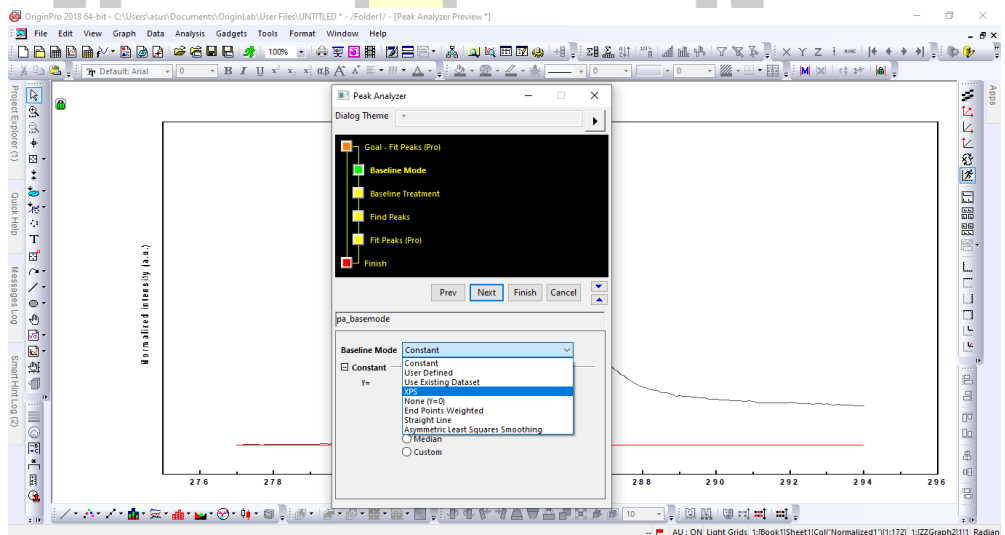


7. คลิกที่ Fit peak (Pro) ---> Next

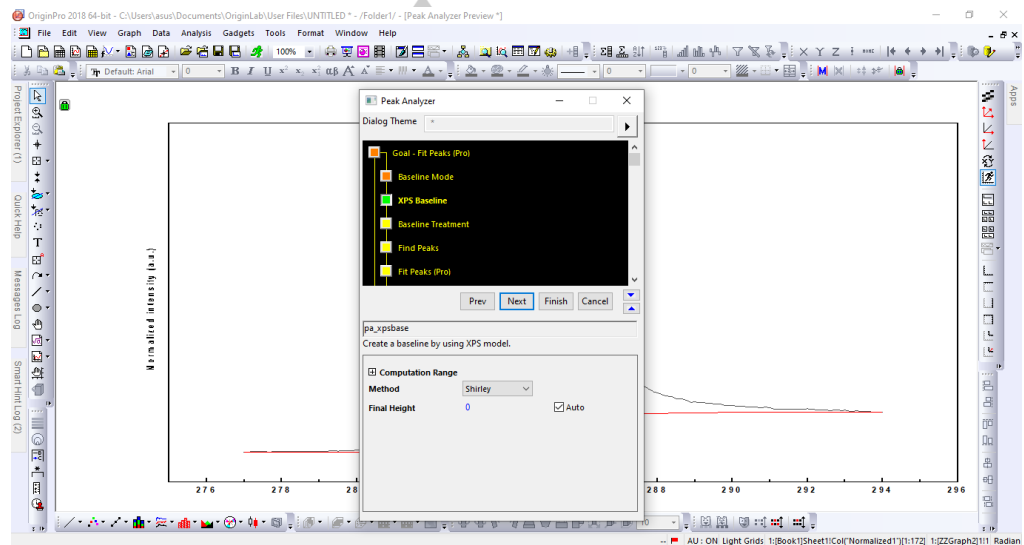




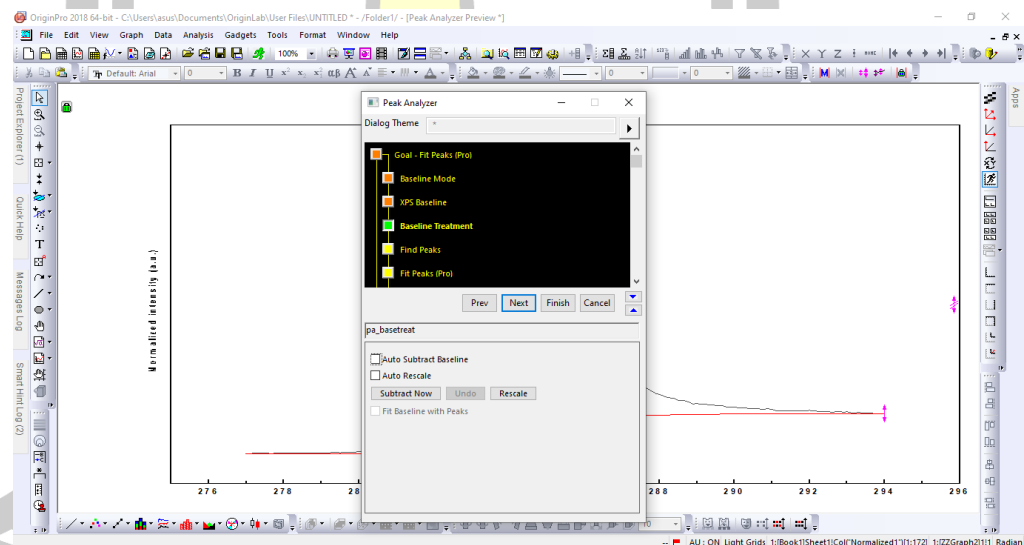
8. เปลี่ยน Base line mode เป็น XPS ---> Next



## 9. เลือก Method เป็นแบบ Shirley ---> Next

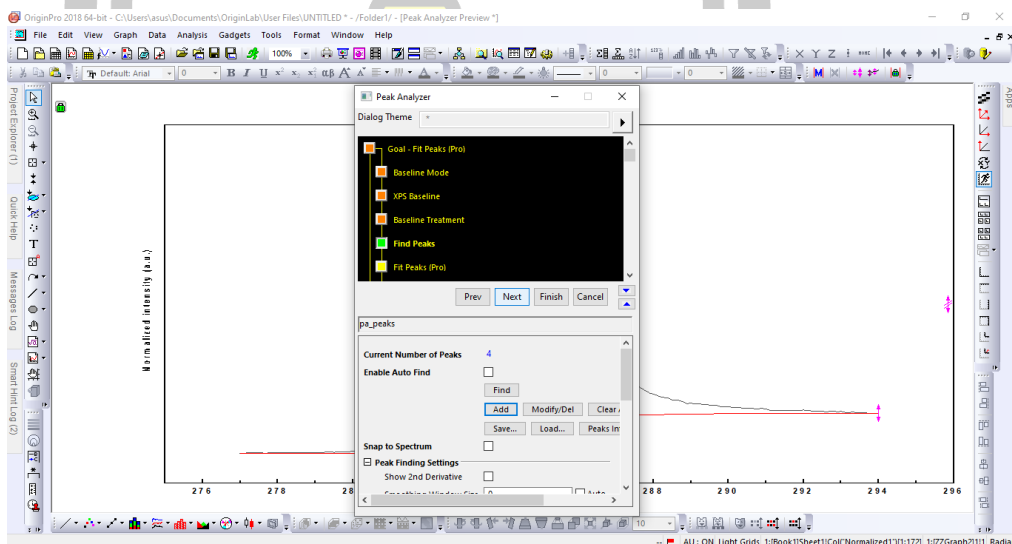
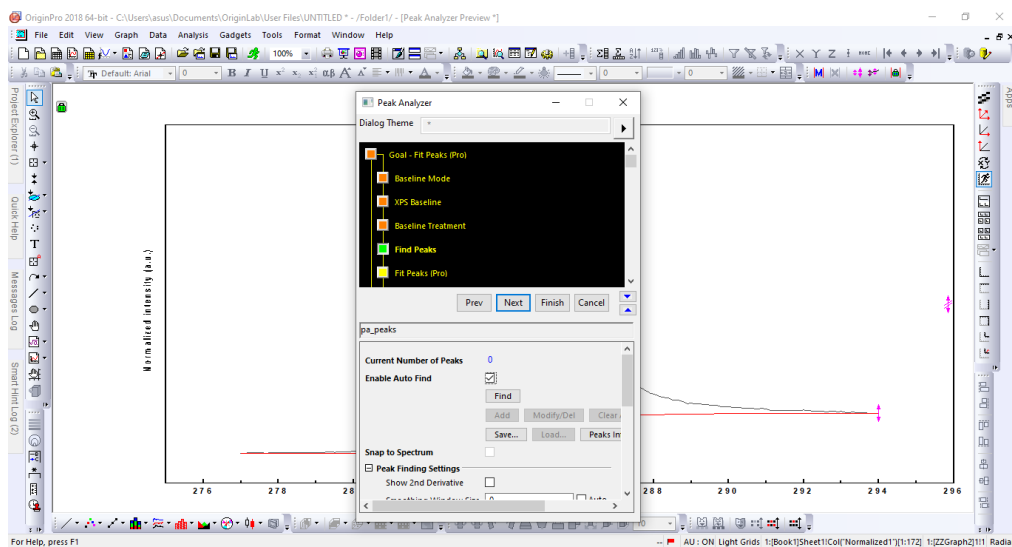


## 10. จากนั้นกด ---> Next



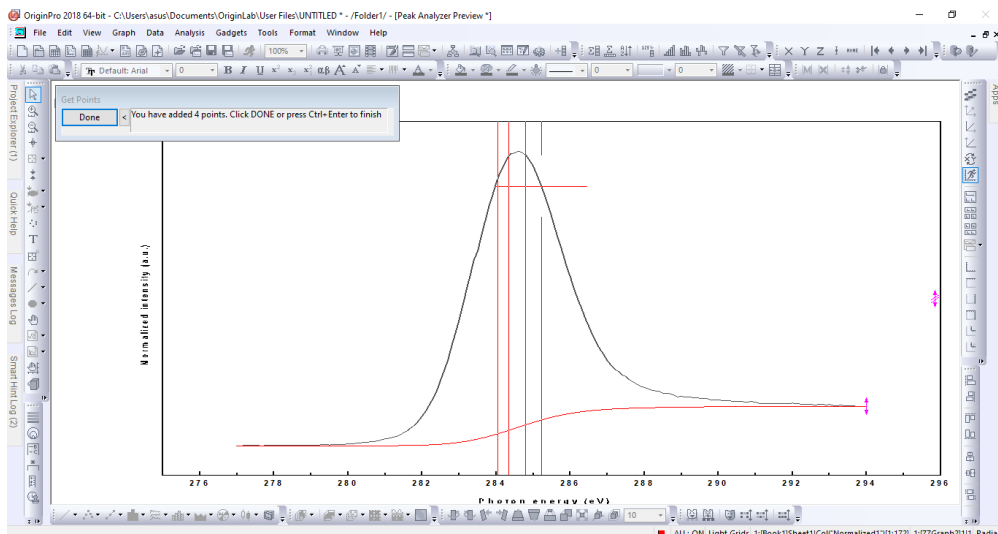
## 11. เอาเครื่องหมาย ✓ ที่ช่อง Enable Auto Find ออก ---> กด Add

พหุบัน ปณ ทัโต ชเว

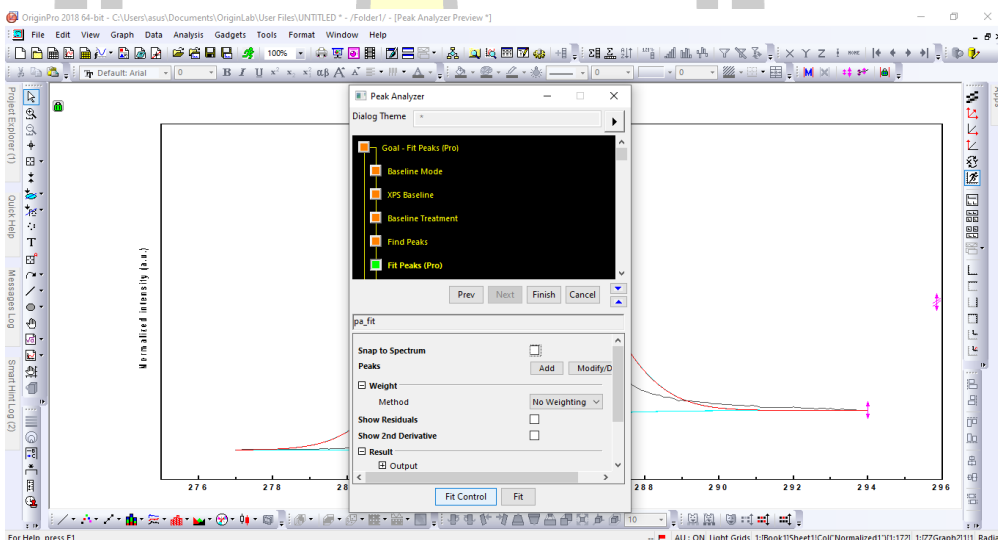


12. ดับเบิลคลิกที่ Peak 4 ตำแหน่ง (ตำแหน่งของ C-C, C=C, C-O, C=C) ---> Done

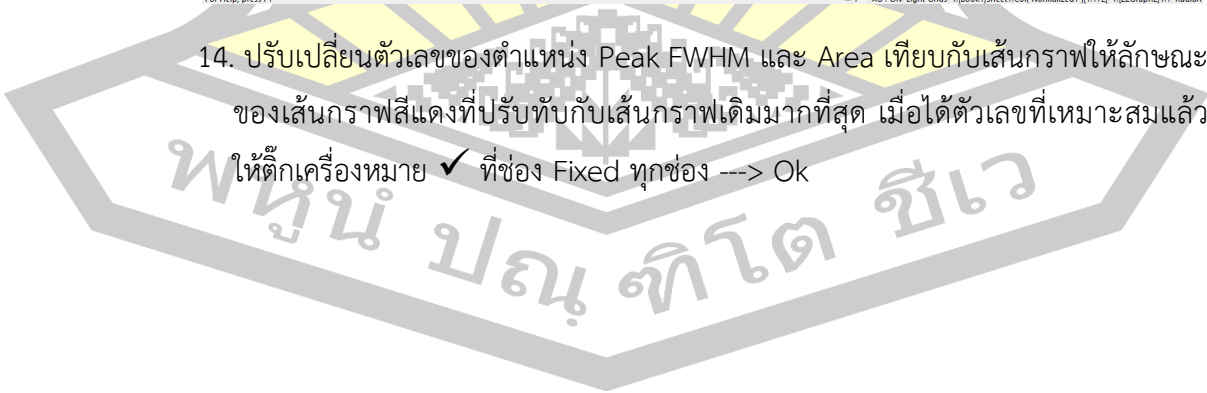


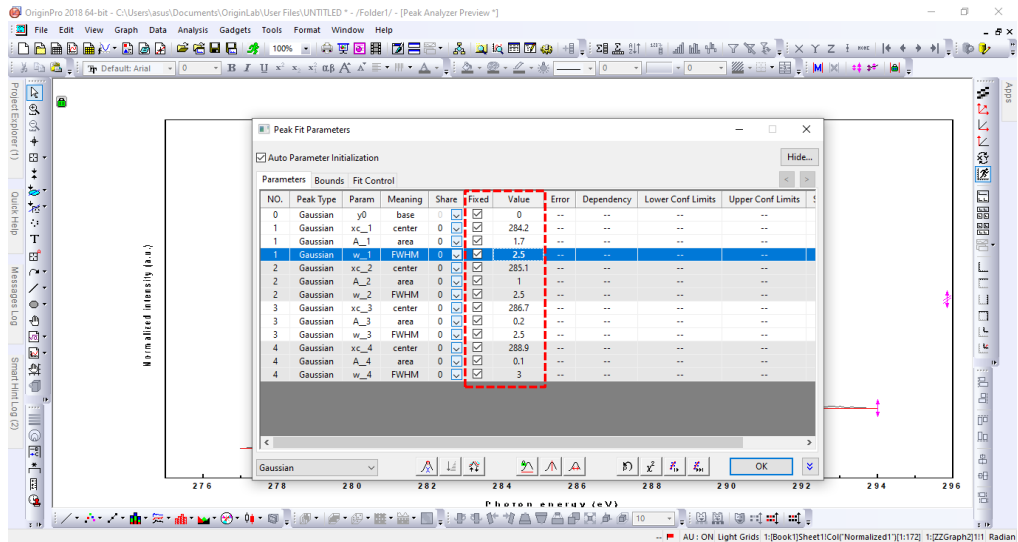


13. กด Next ---> Fit control

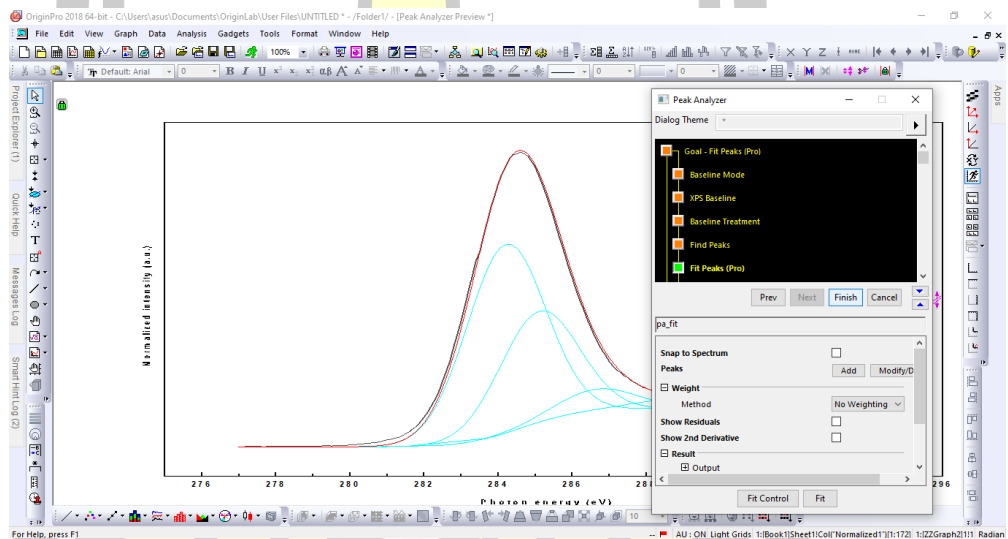


14. ปรับเปลี่ยนตัวเลขของตำแหน่ง Peak FWHM และ Area เทียบกับเส้นกราฟให้ลักษณะของเส้นกราฟสีแดงที่ปรับทับกับเส้นกราฟเดิมมากที่สุด เมื่อได้ตัวเลขที่เหมาะสมแล้วให้ติ๊กเครื่องหมาย ✓ ที่ช่อง Fixed ทุกช่อง ---> Ok

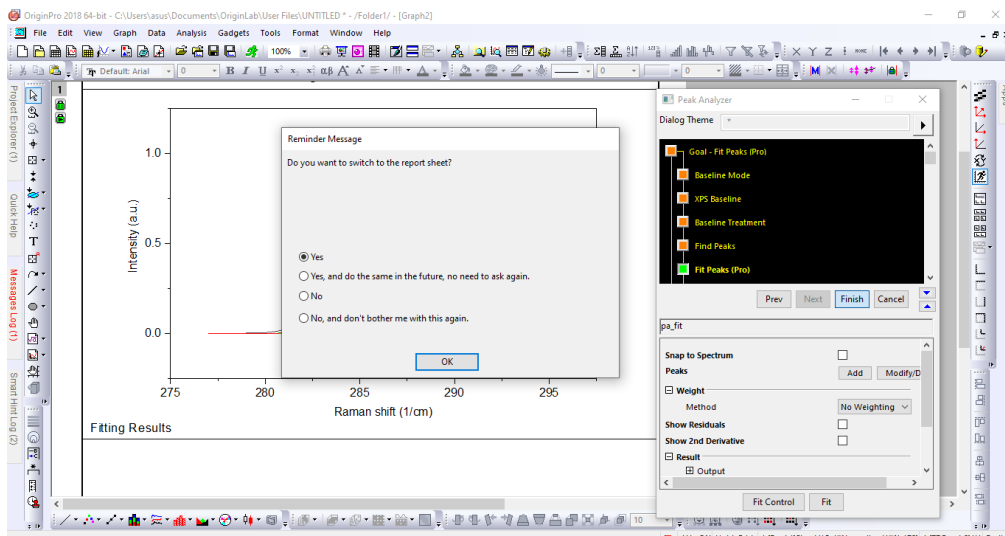




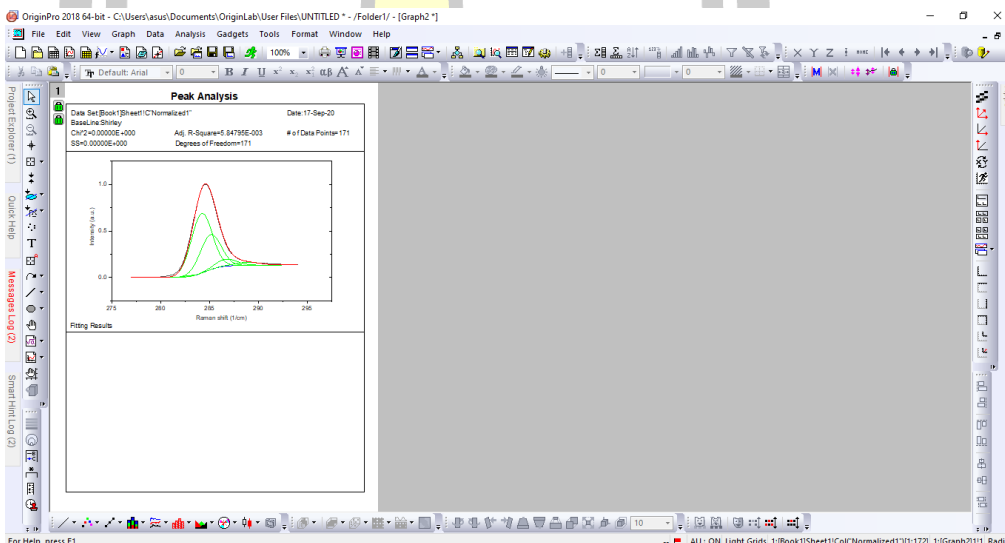
15. Finish ---> Ok





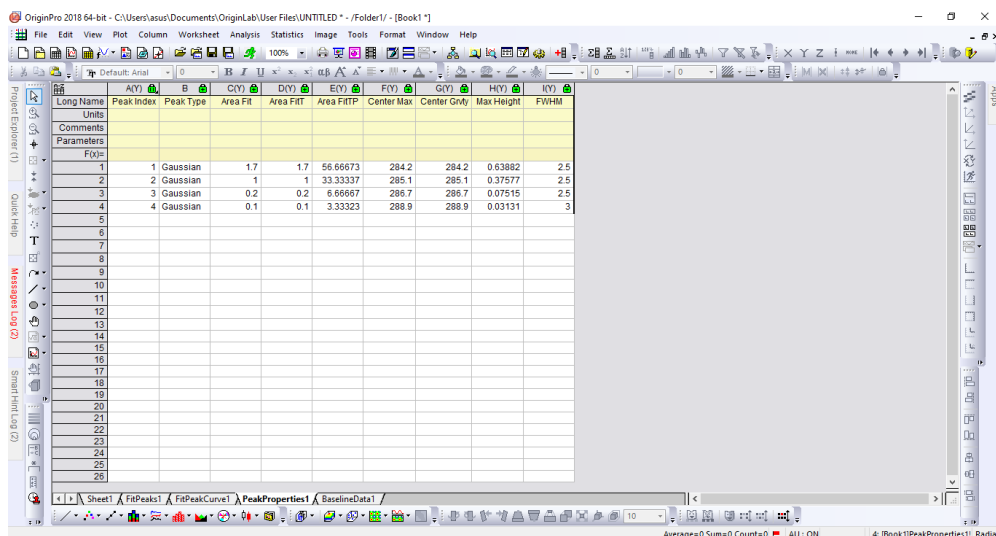


16. จะได้กราฟจากการ Fit ขึ้นมา 1 กราฟ ปรับเปลี่ยนชื่อกราฟและตกแต่งกราฟให้สวยงาม



17. กลับไปดูข้อมูลที่ช่อง Peak properties ช่องที่เป็นคอลัมน์ Area fit {E(Y)} คือข้อมูลเปอร์เซ็นต์ของปริมาณพื้นที่ได้จากการฟิต

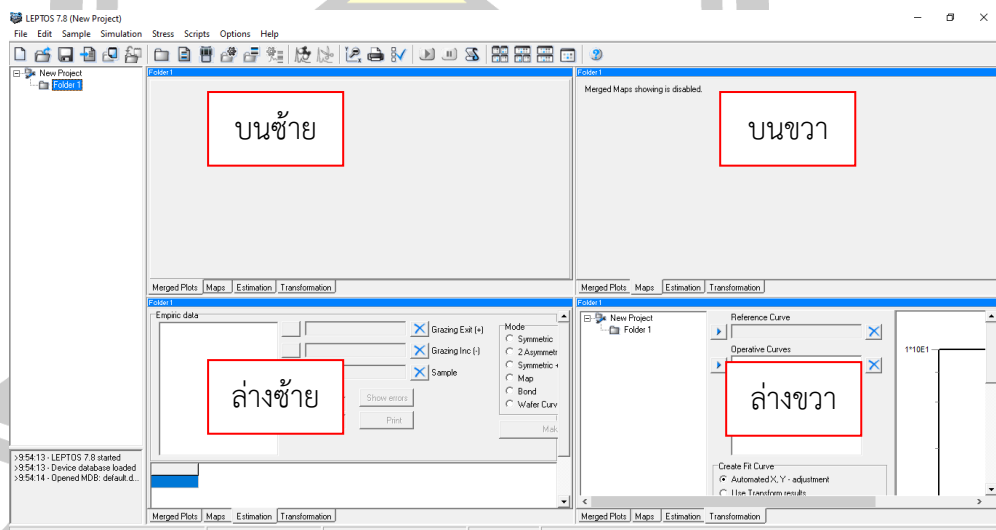




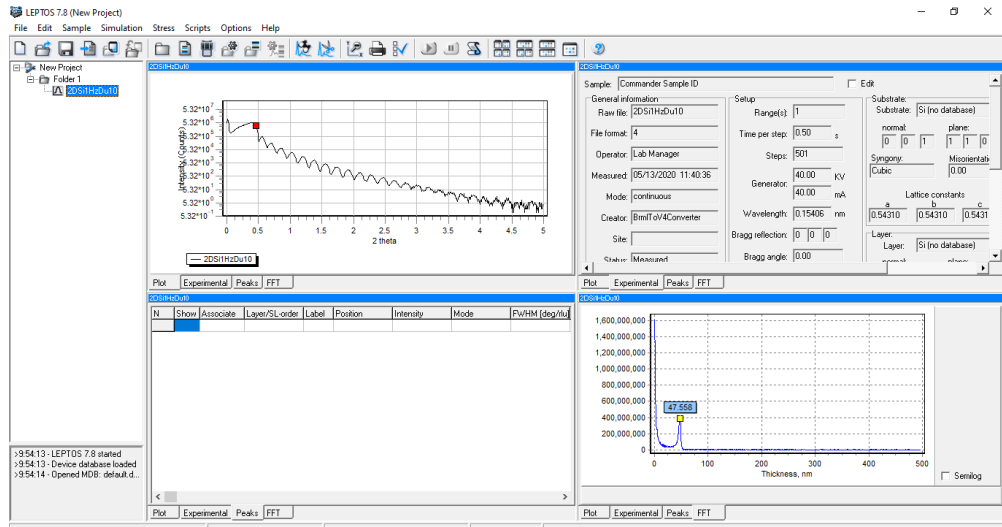
Peak Index	Peak Type	Area Fit	Area FITP	Center Max	Center Grv	Max Height	FWHM
1	Gaussian	1.7	1.7	56.66673	284.2	284.2	0.63882
2	Gaussian	1	1	33.33337	285.1	285.1	0.37577
3	Gaussian	0.2	0.2	6.66667	286.7	286.7	0.07515
4	Gaussian	0.1	0.1	3.33323	288.9	288.9	0.03131

### 3.4.4 ขั้นตอนการฟิตกราฟเอกซ์อาร์อาร์ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8

1. เปิดโปรแกรม Leptos 7.8 (จะปรากฏ 4 หน้าต่างย่อยในหน้าโปรแกรม)

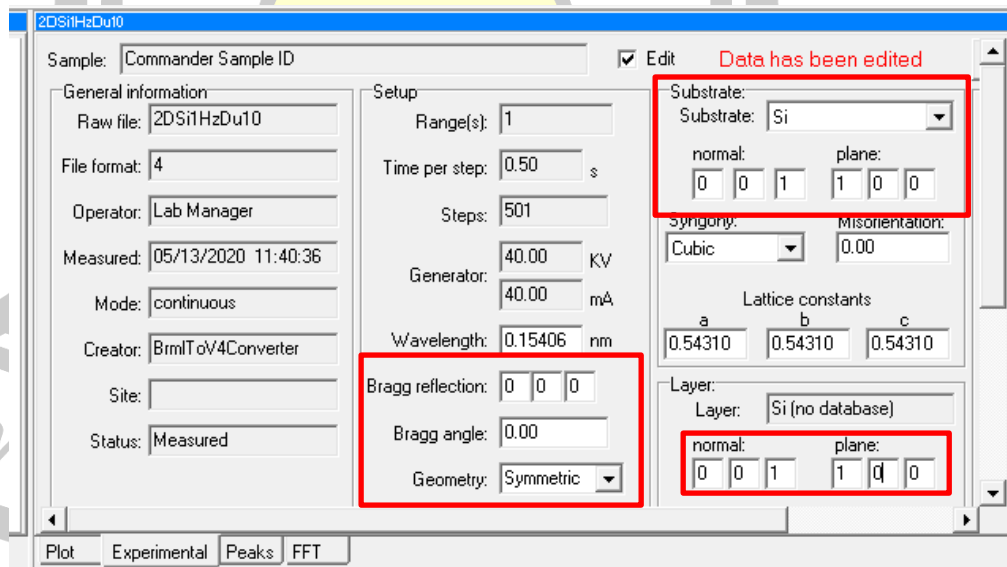


2. เพิ่มข้อมูลที่ต้องการฟิตเข้าสู่โปรแกรม โดยการคลิกที่สัญลักษณ์  (Import) >> เลือกไฟล์ข้อมูลที่ต้องการ (.raw) และกด Open จะปรากฏข้อมูลทีเลือก บนหน้าต่างของโปรแกรม ดังรูป



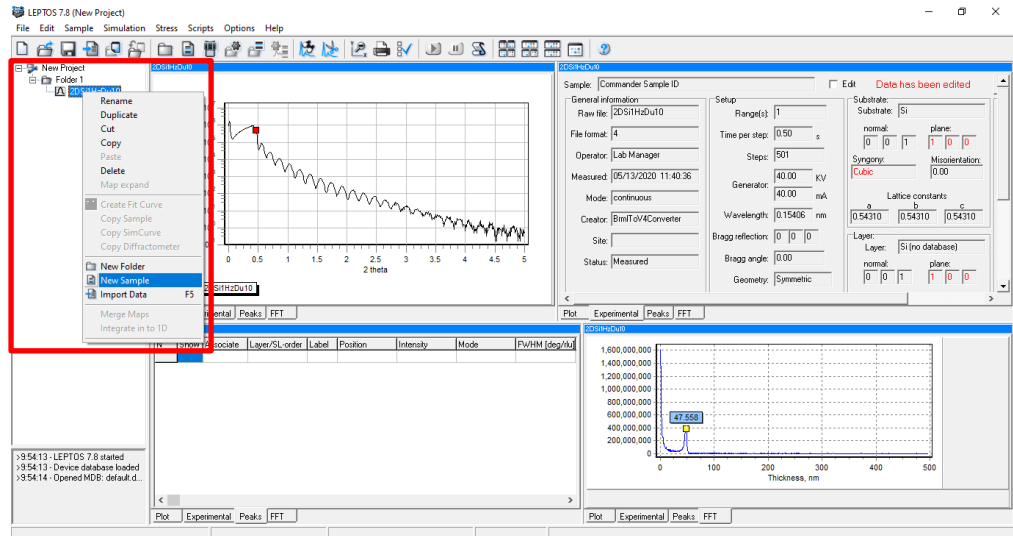
3. ตีเครื่องหมาย ✓ ในช่อง Edit ในหน้าต่างบนขวา และกำหนดค่าต่าง ๆ ดังนี้

- Substrate : Si
- Normal : 0 0 1
- Plane : 1 0 0 (ขึ้นอยู่กับ substrate)
- Bragg reflection : 0 0 0
- Geometry : Symmetric

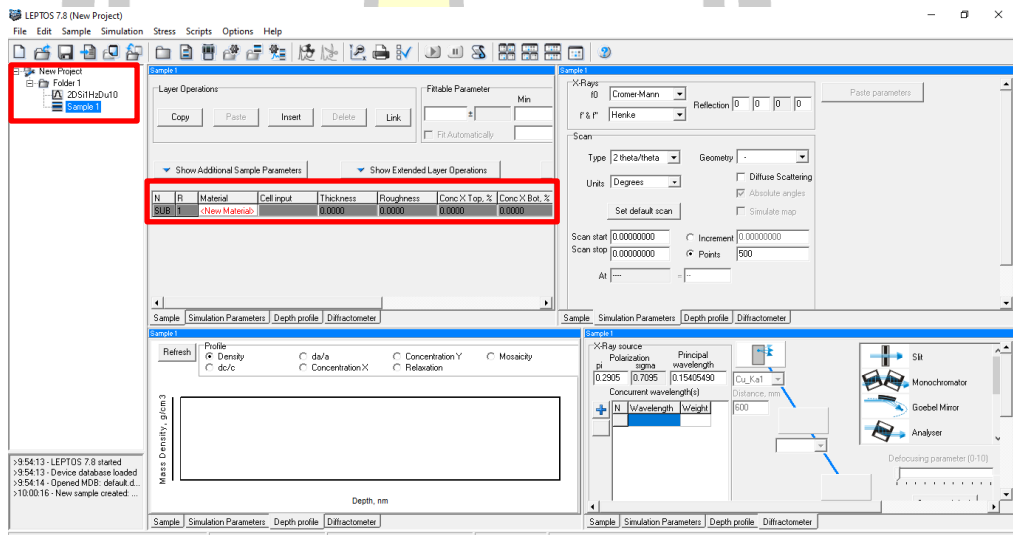


4. หลังจากกำหนดค่าเสร็จแล้วให้ตีเครื่องหมาย ✓ ออกจากช่อง Edit

5. คลิกขวาที่ไฟล์ข้อมูลในแถบด้านข้างฝั่งซ้าย >> New sample

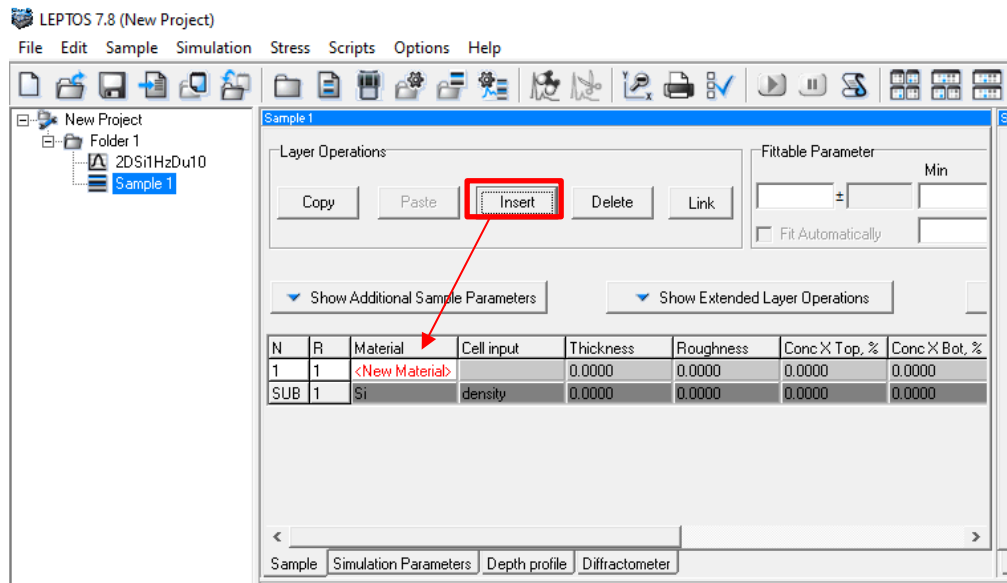


จะปรากฏแถบ Sample ขึ้นดังรูป

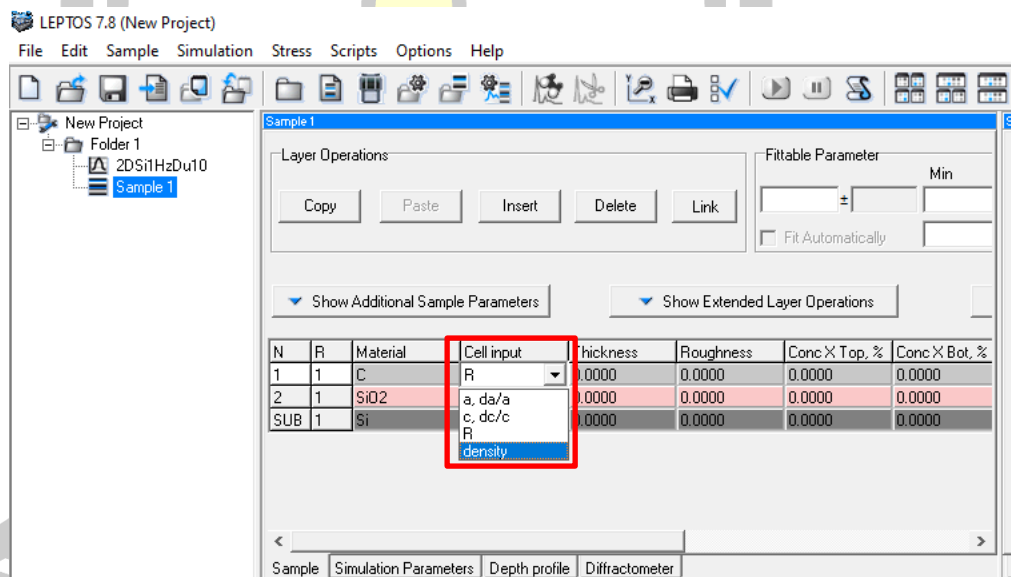


6. เลือกชนิดของ Substrate ในช่อง Material เป็น Si จากนั้นกด Insert เพื่อเพิ่มชั้น Native oxide และ Insert ชั้นฟิล์ม

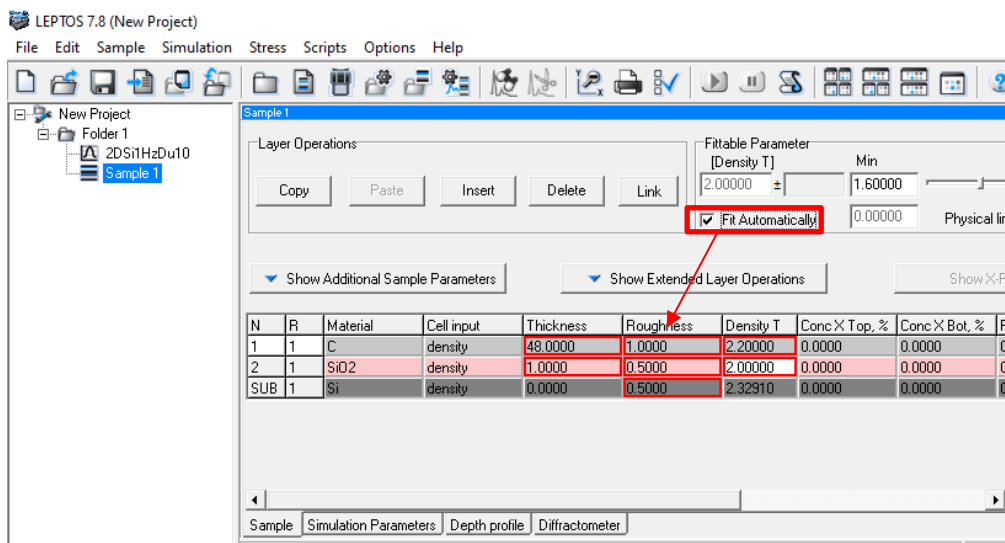




### 7. เปลี่ยนค่าในช่อง Cell input เป็น Density ทั้งหมด

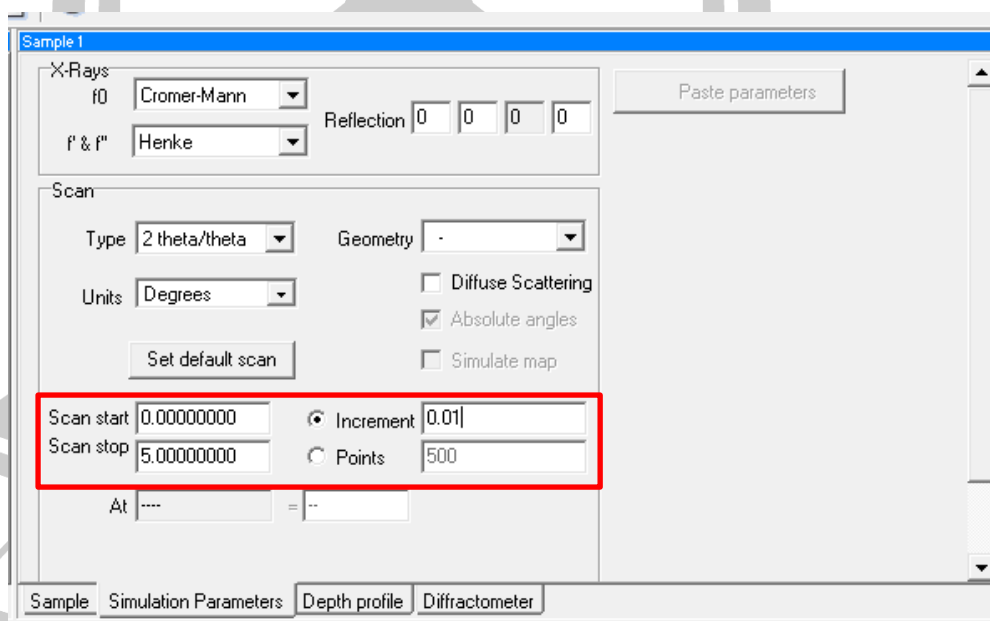


8. กำหนดค่า Thickness Density และ Roughness โดยประมาณ (Thickness โดยประมาณสามารถดูได้โดยการคลิกที่ไฟล์ข้อมูล จะปรากฏที่หน้าต่างล่างขวา) และติ๊กเครื่องหมาย ✓ ในช่อง Fit automatically ทุกค่าที่ต้องการฟิต จะสังเกตเห็นกรอบสีแดงปรากฏในช่องที่ติ๊กให้ฟิต

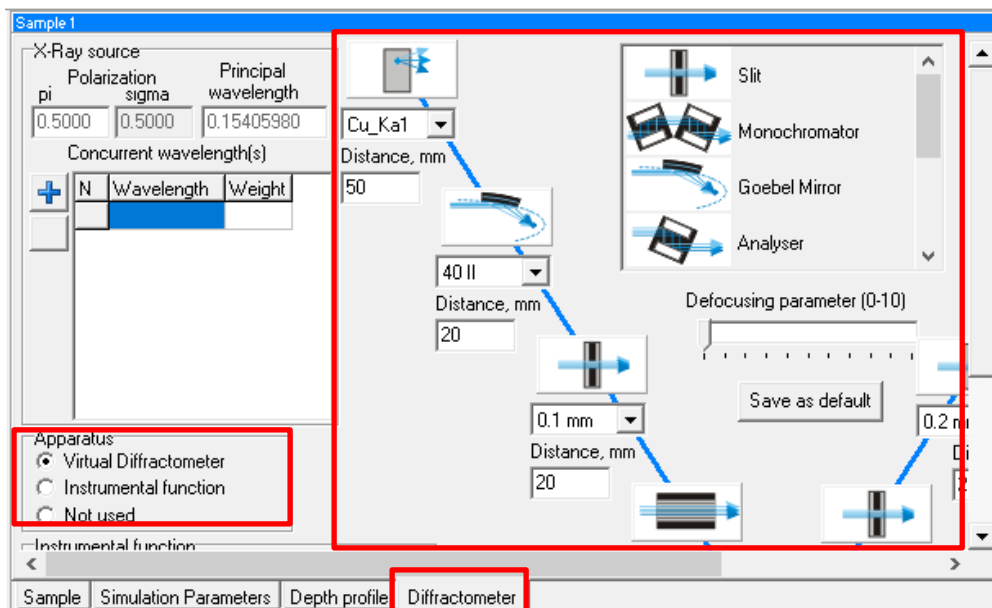


9. กำหนดค่าการสแกนในหน้าต่างบนขวา ดังนี้

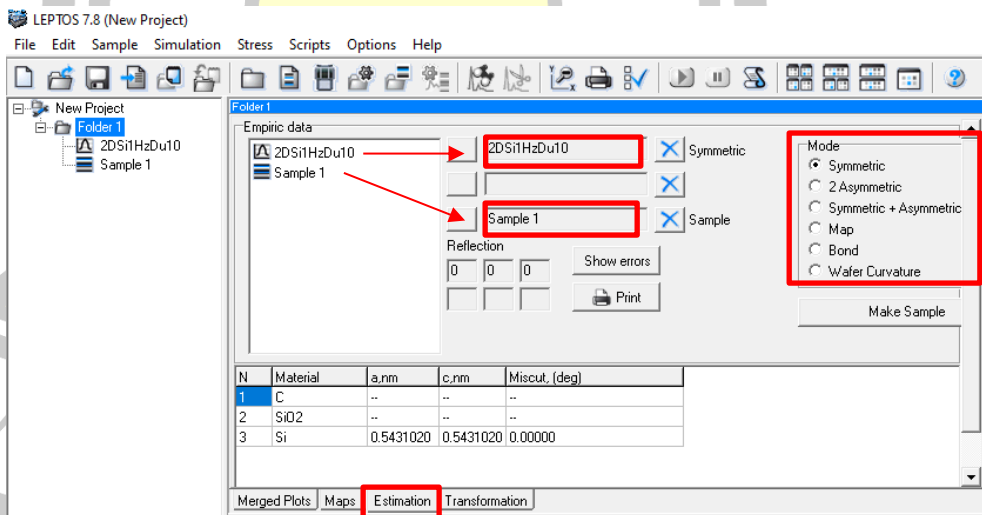
Scan start : 0  
 Scan stop : 5  
 Increment : 0.01



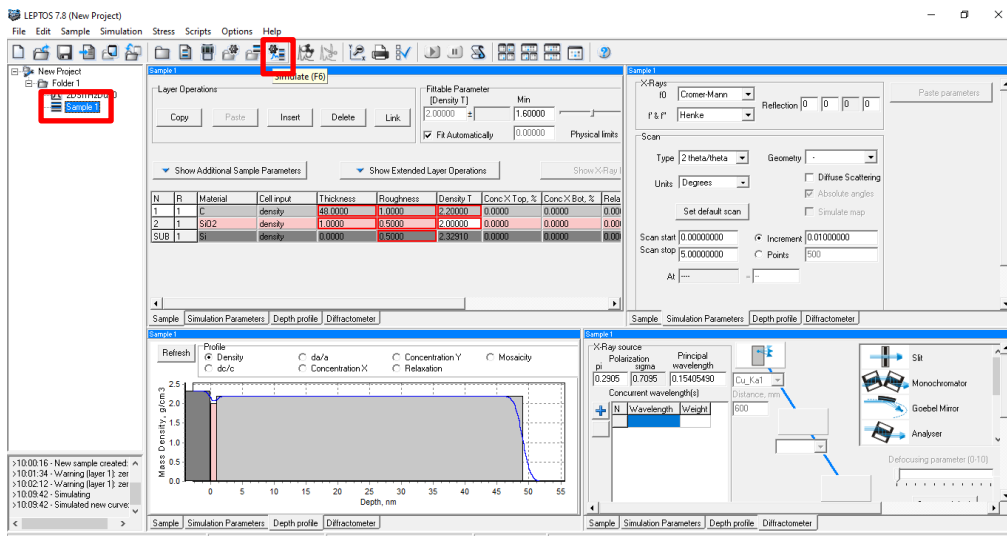
10. ไปที่แถบ Diffractometer ในหน้าต่างบนขวา และกำหนดค่าในช่อง Apparatus เป็นแบบ Virtual Diffractometer พร้อมทั้งกำหนดค่าของเครื่องมือที่ใช้ในการวัด



11. คลิก Folder ในแถบซ้ายมือ >> Estimation  
 เลือก Mode เป็นแบบ Symmetry  
 คลิก File ข้อมูล จะขึ้นลูกศรสีน้ำเงิน ให้เลือกไปไว้ที่ช่อง Symmetry >> คลิกที่ลูกศร  
 คลิก Sample จะขึ้นลูกศรสีน้ำเงิน ให้เลือกไปไว้ที่ช่อง Sample >> คลิกที่ลูกศร



12. คลิกที่ไฟล์ Sample ในแถบซ้ายมือ >> คลิกสัญลักษณ์ (Simulate)

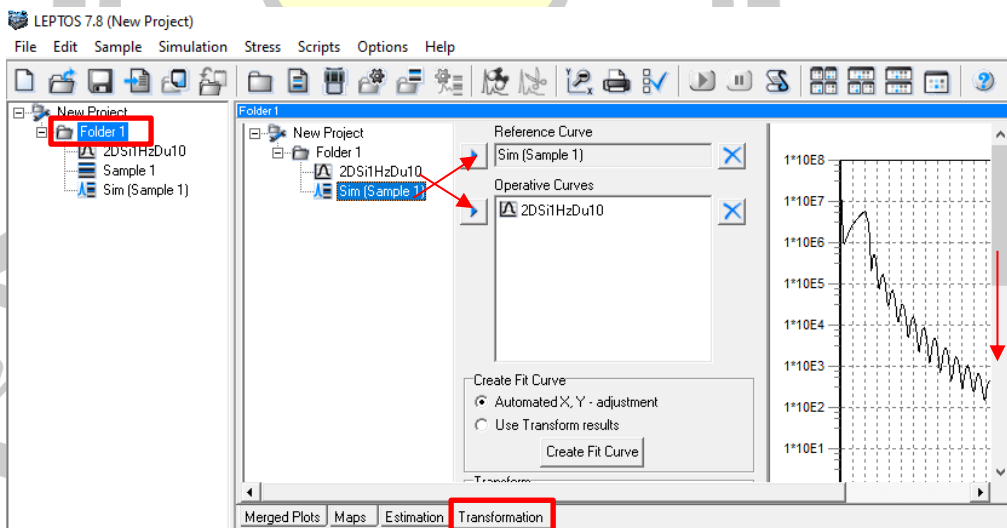


13. คลิก Folder ในแถบซ้ายมือ >> Transformation

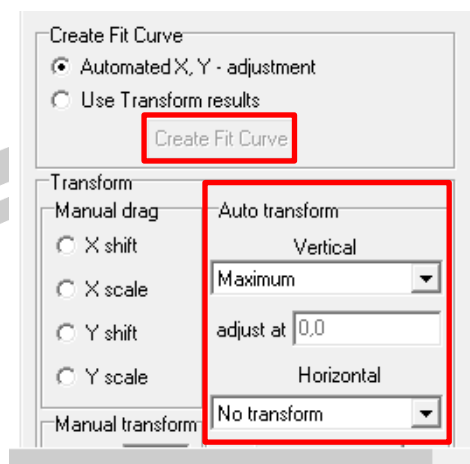
คลิก File ข้อมูล จะขึ้นลูกศรสีน้ำเงิน ให้เลือกไปไว้ที่ช่อง Operative Curves >> คลิกที่ลูกศร

คลิก Sim (sample) จะขึ้นลูกศรสีน้ำเงิน ให้เลือกไปไว้ที่ช่อง Reference Curves >> คลิกที่ลูกศร

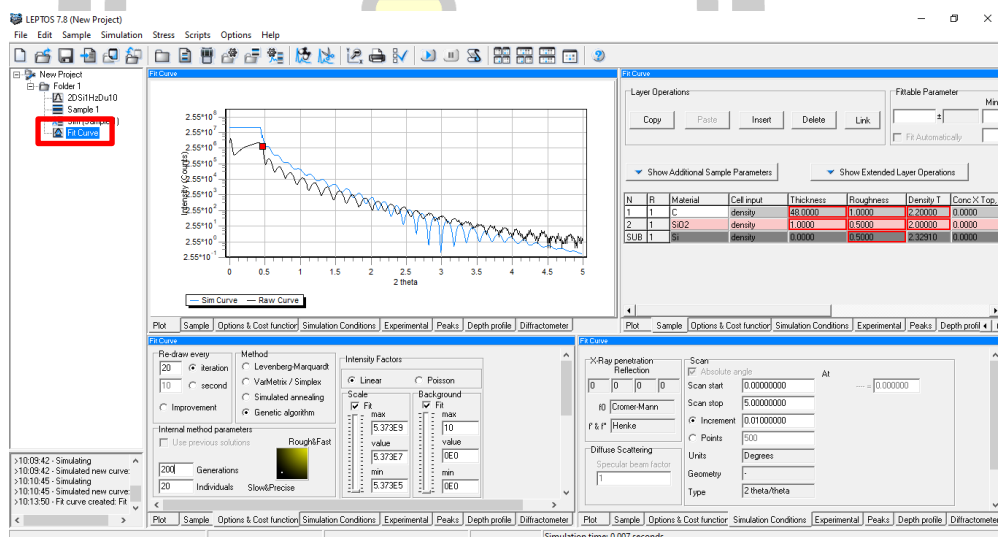
จากนั้นเลื่อนแถบลงมาด้านล่าง ที่แถบ Auto transform ในช่อง Vertical เลือกเป็น Maximum และช่อง Horizontal เลือกเป็น No transform >> Create Fit Curve







14. จะปรากฏไฟล์ Fit Curve ขึ้นที่แถบด้านซ้าย >> คลิกเข้าไปที่ไฟล์นั้น



15. ที่หน้าต่างล่างซ้าย

แถบ Re-draw every เลือกเป็น iteration : 20

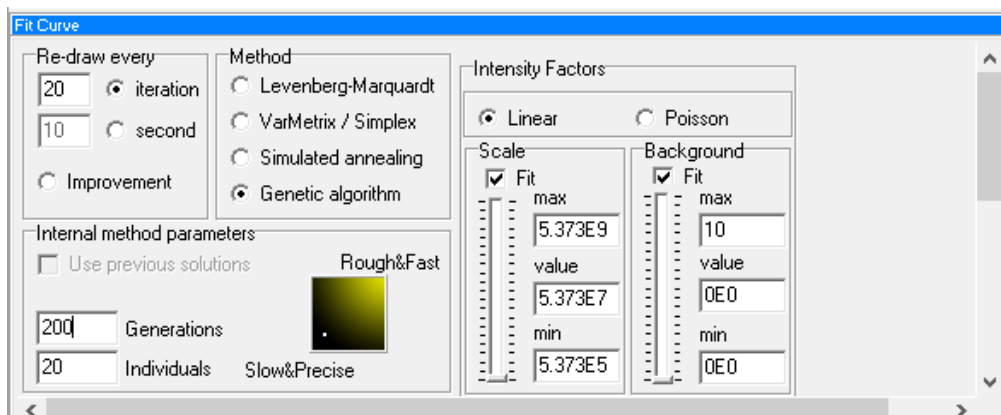
แถบ Method เลือกเป็น Genetic algorithm

แถบ Intensity Factors เลือกเป็น Linear >> ตี๊ก ✓ ในช่อง Scale Fit และช่อง Background Fit

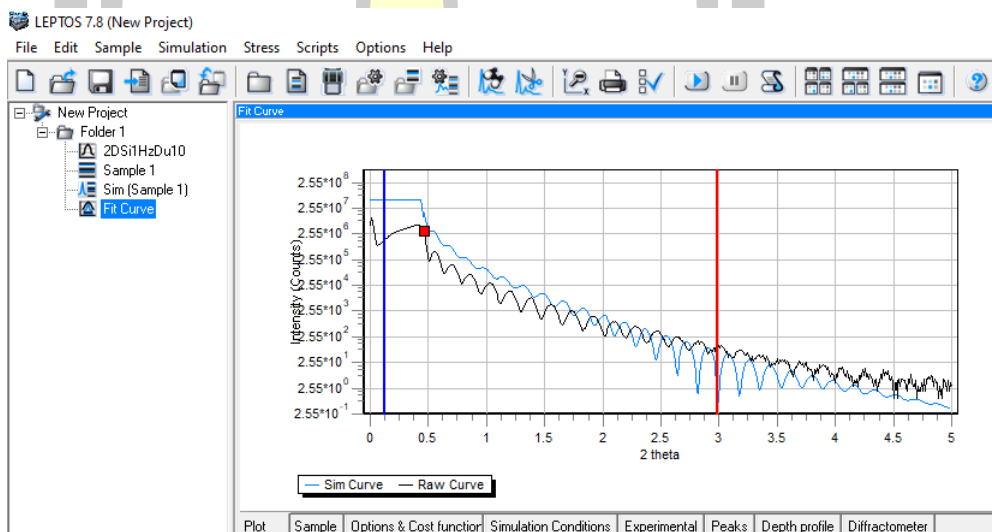
แถบ Internal method parameters

ช่อง Generations ใส่ค่าเป็น 200 (ปรับเปลี่ยนได้ตามความละเอียดที่ต้องการ)

ช่อง Individuals ใส่ค่าเป็น 20



16. เลือกช่วงที่ต้องการฟิตโดยการกด Shift ค้างไว้ และคลิกเลือกจุดเริ่มต้นและจุดสุดท้าย ในกราฟที่หน้าต่างบนซ้าย (จะขึ้นเส้นสีน้ำเงินสำหรับจุดเริ่มต้น และเส้นสีแดงสำหรับจุดสุดท้ายที่ต้องการฟิต)



17. คลิกที่สัญลักษณ์  (Strat Fit) เพื่อเริ่ม Simulate

18. ถ้า Simulate แล้วเส้นกราฟยังไม่ทับกัน สามารถปรับช่วงการ Fit ของ Thickness Roughness และ Density ได้ที่หน้าต่างบนขวา โดยการกำหนดค่า Min Max แล้วจึงทำการ Simulate อีกครั้ง หรือจนกว่าจะได้ข้อมูลที่ตีที่สุด

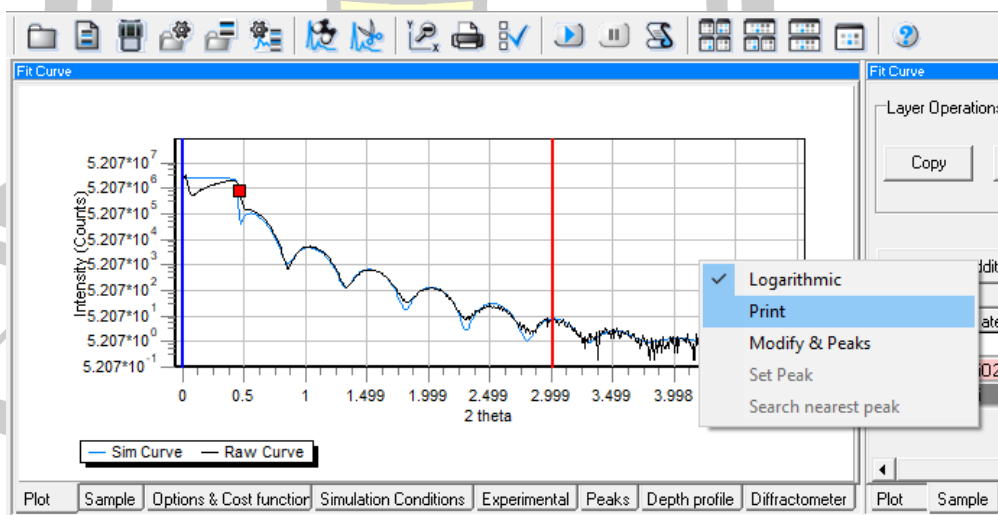
The screenshot shows the 'Fit Curve' software interface. At the top, there are 'Delete' and 'Link' buttons. Below them is the 'Fittable Parameter' section, which includes a central input field with a  $\pm$  symbol, and 'Min' and 'Max' input fields. A red box highlights these three input fields. Below this is a 'Fit Automatically' checkbox and a 'Physical limits' section with two more input fields. There are two expandable sections: 'Show Extended Layer Operations' and 'Show X-Ray Properties'. Below these is a table with the following data:

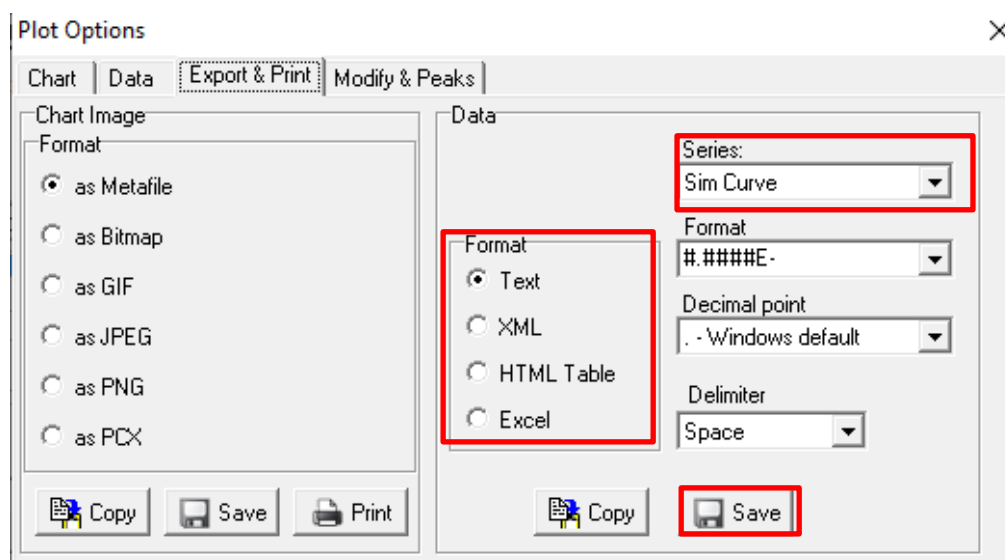
Thickness	Roughness	Density T	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax.
46.9977	0.3892	1.98757	0.0000	0.0000	0.000	0.000
0.9113	0.3009	2.32602	0.0000	0.0000	0.000	0.000
0.0000	0.6543	2.32910	0.0000	0.0000	0.000	0.000

At the bottom, there are several tabs: 'Plot', 'Sample', 'Options & Cost function', 'Simulation Conditions', 'Experimental', 'Peaks', and 'Depth profile'.

19. บันทึกไฟล์ข้อมูลเก็บไว้

20. กรณีจะดึงข้อมูลที่ทำการฟิตแล้วออกไปพล็อตกราฟให้คลิกขวาที่กราฟในหน้าต่างบนซ้าย >> Print >> จะปรากฏหน้าต่างขึ้น >> เลือก Format ที่ต้องการ >> เลือก Series ที่ต้องการ >> Save





21. สามารถนำข้อมูลที่ Save ไปพล็อตกราฟได้



## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

หลังจากเตรียมฟิล์ม a-C:H ตามเงื่อนไขการทดลองที่กล่าวไว้ในบทที่ 3 เสร็จแล้ว ได้นำฟิล์มทั้งหมดไปตรวจวัดด้วยเทคนิครามาน เนคซาฟ เอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม ซึ่งได้แบ่งผลการทดลองออกเป็น 4 หัวข้อย่อย คือ (1) การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ (2) ศึกษาผลของรอบการทำงานในโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H (3) ศึกษาผลของความถี่พัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H และ (4) ศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H

#### การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม

เทคนิคการวิเคราะห์สเปกตรัมรามาน คือ เทคนิคเบื้องต้นที่ใช้ประเมินลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของฟิล์ม a-C:H ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องรามาน (Bruker, SENTERRA) ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา ในการตรวจวิเคราะห์ โดยการสุ่มตำแหน่งในการวัด 3 จุดต่อหนึ่งชิ้นงาน สเปกตรัมรามานถูกวัด ณ อุณหภูมิห้องโดยใช้แสงจากอาร์กอนเลเซอร์ (Ar laser) ความยาวคลื่น 532 nm กำลังแสงเลเซอร์ 12.5 mW และใช้เวลาในการเก็บข้อมูล (Integration time) 20 s ความละเอียดของหัววัด (Detector) 3-5  $\text{cm}^{-1}$  และทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) 800-2000  $\text{cm}^{-1}$  ลักษณะพีคที่ได้จากสเปกตรัมรามานจะถูกปรับเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Gaussian) ด้วยโปรแกรม Origin pro เพื่อวิเคราะห์หาตำแหน่งสูงสุด (Peak position) ความกว้างที่ค่าความสูงครึ่งหนึ่งของยอดพีค (FWHM) และพื้นที่ใต้พีค (Peak area)

โครงสร้างพันธะของฟิล์ม a-C:H ยังถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคเนคซาฟ ณ ระบบลำเลียงแสงที่ BL3.2Ua&b สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา สเปกตรัมคาร์บอน K-edge ถูกวัดในโหมด Total electron yield (TEY) มุมตกกระทบ 55° (Magic angle) โดยใช้พลังงานโฟตอนในช่วง 270 ถึง 330 eV ที่ความละเอียด Energy step 0.1 eV นอกจากนี้ตำแหน่งพีคของคาร์บอน K-edge ถูกเทียบกับตำแหน่งพีคสูงสุดของตัวอย่าง Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) ที่ตำแหน่งการสั่นพ้องของพันธะ  $\pi^*$  284.6 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งอ้างอิงพลังงานของคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันแบบ  $sp^2$  (Lenardi et al., 1999)

นอกจากนี้โครงสร้างพันธะของฟิล์ม a-C:H ยังถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส ที่สถานีการทดลองเดียวกันกับเทคนิคเนคซาฟ โดยใช้รังสีเอกซ์ย่านพลังงานต่ำ (Soft X-ray) 650 eV ยิ่งเข้าใส่ผิวหน้าชิ้นงาน เพื่อวิเคราะห์พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผิวชิ้นงานของคาร์บอน

C 1s (350-370 eV) ความละเอียดในการสแกนพลังงาน Energy step 0.1 eV สเปกตรัม C 1s ในฟิล์ม a-C:H ประกอบด้วยพันธะ  $C-C(sp^3)$ ,  $C=C(sp^2)$ , C-O และ C=O ถูกแยกด้วยการปรับเส้นโค้งแบบเกาส์เซียน (Lei et al., 2019; Nakajima et al., 2013; Rittihong et al., 2020; Zemek et al., 2018)

ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการสะท้อนรังสีเอกซ์ หรือเรียกย่อ ๆ ว่า เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ โดยใช้เครื่อง Bruker (D8 Advance) ซึ่งตั้งอยู่ที่ศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม มีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์จากเป้าทองแดง (Cu-K $\alpha$ ) ความยาวคลื่น 1.541 Å ที่กำลังไฟฟ้า 40 kV กระแสไฟฟ้า 40 mA ส่วนประกอบออปติกของเครื่องแบ่งออกเป็นสองฝั่ง คือ

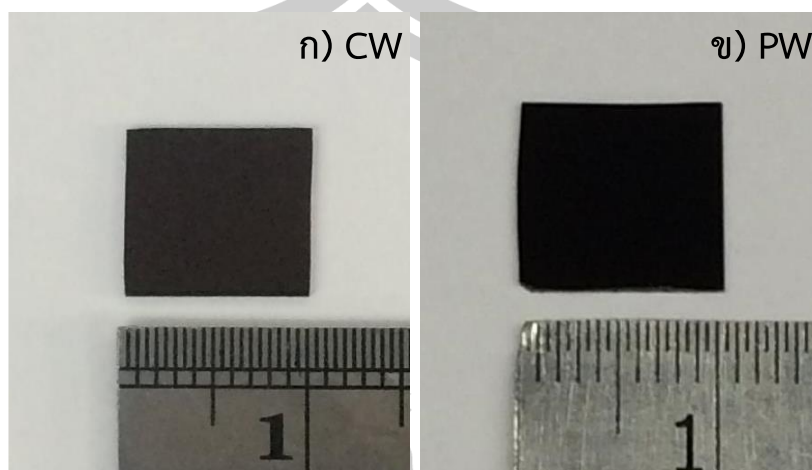
(1) ส่วนประกอบออปติกฝั่งปฐมภูมิ (Primary beam path) ซึ่งประกอบด้วย Göbel mirror ซึ่งเป็นกระจกโค้งพาราโบลาร์ทำหน้าที่สร้างลำรังสีเอกซ์แบบขนานที่มีไดเวอร์เจนซ์ประมาณ 0.05° จากนั้นลำรังสีเอกซ์จะถูกส่งผ่านสลิตเดี่ยว ความกว้าง 0.1 mm และ Axial Soller 2.5° เพื่อบีบลำรังสีเอกซ์ให้ขนานและมีขนาดพอดีกับชิ้นงาน จากนั้นรังสีเอกซ์จะตกลงสู่ชิ้นงานได้ตามมุมที่กำหนด

(2) ส่วนประกอบออปติกฝั่งทุติยภูมิ (Secondary beam path) ซึ่งทำหน้าที่รับรังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาจากชิ้นงาน ประกอบด้วยสลิต ความกว้าง 0.1 mm และ 0.2 mm และตามด้วย Axial Soller 2.5° ซึ่งทำหน้าที่บีบลำรังสีเอกซ์ให้เข้าสู่หัววัดได้พอดี การสะท้อนรังสีเอกซ์ถูกวัดด้วยโหมดความละเอียดสูง (High-resolution) สแกนที่มุมตกกระทบ 0° - 5° สเตปการเพิ่มมุม (Increment) 0.01° เวลาเก็บข้อมูล (time step) 0.5 s ต่อจุด โดยรูปแบบการสั่น (Oscillation pattern) ที่เกิดจากการแทรกสอดกันของลำรังสีเอกซ์ที่สะท้อนบริเวณรอยต่อและผิวฟิล์ม (Fringe interference pattern) ได้ถูกจำลองโดยใช้โปรแกรม Leptos 7.8 โดยแบบจำลองของชั้นฟิล์มประกอบไปด้วยชั้นแผ่นฐานซิลิกอน ชั้นซิลิกอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นโดยธรรมชาติ (Native oxide) และชั้นฟิล์ม a-C:H

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ โหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์

ในหัวข้อนี้ทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ 100 W ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์เปรียบเทียบกับกัน โดยฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมในโหมดต่อเนื่องใช้เวลาในการตกสะสมฟิล์ม 3 นาที และฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมในโหมดพัลส์ใช้เวลาในการตก

สะสมฟิล์ม 30 นาที ที่ความถี่พัลส์ 1 Hz และรอบการทำงาน 10% ลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1

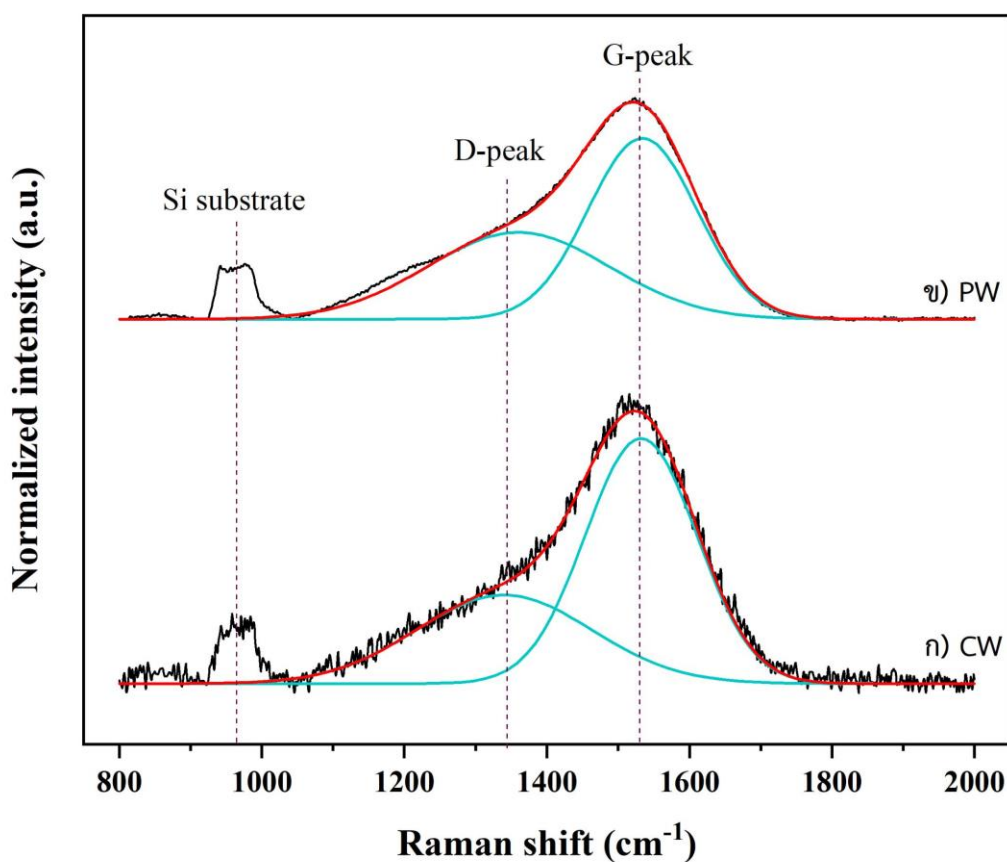


รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H/Si ที่กำลังไฟฟ้า 100 W  
ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

#### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน

เมื่อทำการเปรียบเทียบเส้นสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ในช่วงเลขคลื่น  $800\text{ cm}^{-1}$  ถึง  $2000\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการตกสะสมที่กำลังไฟฟ้า 100 W ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ ตามรูปที่ 4.2 พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง ปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1340\text{ cm}^{-1}$  และปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1531\text{ cm}^{-1}$  ขณะที่ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์ ปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1357\text{ cm}^{-1}$  และปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1533\text{ cm}^{-1}$  โดยพิกัดเกิดจากการดูดกลืนพลังงานของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  และทำให้เกิดการสั่นแบบยืดและหดของพันธะ (Stretching vibrations) ทั้งในแบบโซ่ (Chains) และแบบวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic rings) (Ferrari, 2004) และพิกัดเกิดจากการดูดกลืนพลังงานของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ (Disorder) ของพันธะ  $sp^2$  และเกิดการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกในโหมดบริททิง (Breathing mode) เท่านั้น (Ferrari, 2004) นอกจากนี้ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมทั้งสองโหมดยังปรากฏพิกัดที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $950\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับพิกัดของแผ่นฐานซิลิกอน (Han et al., 2012; Schwan et al., 1996) อัตราส่วนพื้นที่ใต้พิกัดต่อพิกัด ( $I_D/I_G$ ) จากสเปกตรัมรามานจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณพันธะคาร์บอน  $sp^3$  (%) ในโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชร โดยทั่วไปแล้วถ้าสัดส่วน  $I_D/I_G$  มีค่าน้อยลงจะแสดงถึงสัดส่วนคลัสเตอร์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้าง  $sp^3$  มากขึ้น (Han et al., 2012) และถ้าหากยอดพิกัดมีการเลื่อน

ตำแหน่งไปทางเลขคลื่นมากขึ้นจะมีแนวโน้มที่สัดส่วนคลัสเตอร์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้าง  $sp^3$  มีค่าลดลง (Ferrari and Robertson, 2001) และค่าความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของยอดพีกสามารถเชื่อมโยงกับขนาดคลัสเตอร์ (Cluster diameter) ของแกรไฟต์ (Ferrari and Robertson, 2000) คือ เมื่อความกว้างของยอดพีกจึ้มมาก ขนาดเกรนของกลุ่มแกรไฟต์จะมีขนาดเล็กลง (Schwan et al., 1996) ซึ่งในงานวิจัยนี้อัตราส่วน  $I_D/I_G$  ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดต่อเนื่องมีค่า 0.57 ซึ่งน้อยกว่าการตกสะสมในโหมดพัลส์ซึ่งมีค่า  $I_D/I_G$  เท่ากับ 0.76 และความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีกสำหรับการตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์มีค่าใกล้เคียงกันซึ่งอยู่ในช่วง  $182-185 \text{ cm}^{-1}$  อาจตีความได้ว่าที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W สัดส่วนคลัสเตอร์ของคาร์บอนที่มีโครงสร้าง  $sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H ที่ถูกเตรียมในโหมดต่อเนื่องมีค่าสูงกว่าโหมดพัลส์เล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามเทคนิครามานเป็นเพียงเทคนิคที่ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มเบื้องต้นเท่านั้น ซึ่งการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มโดยละเอียดต้องเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ ร่วมด้วย ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้า 100 W

ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

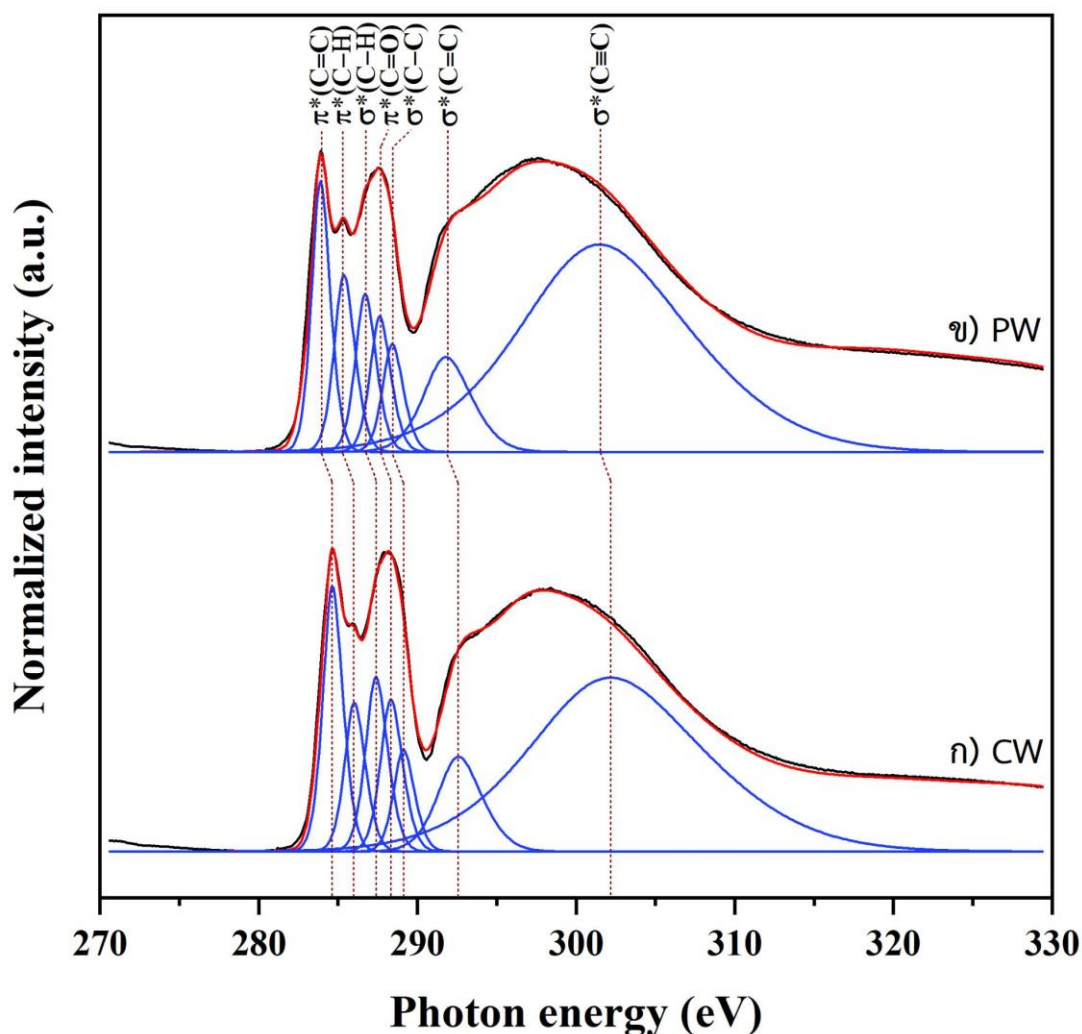


#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ

ปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  ของฟิล์ม a-C:H ถูกตรวจวิเคราะห์โดยละเอียดโดยใช้เทคนิคเนคซาฟ รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ในช่วงพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 330 eV สเปกตรัมของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ถูกปรับเทียบกับตำแหน่งสูงสุดของ HOPG ซึ่งใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิงของพันธะคาร์บอน  $\pi^*$  จากรูปจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ของทั้ง 2 ตัวอย่างมีรูปร่างที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นเป็น 2 โครงสร้างหลักคือ การสั่นพ้องของ Pre-edge ระหว่างพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 289 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\pi^*$  และการสั่นพ้องของ Post-edge ที่พลังงานโฟตอนระหว่าง 290 eV ถึง 330 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\sigma^*$  (Rittihong et al., 2020; Tunmee et al., 2015) ซึ่งในโครงสร้างทั้งสองนี้สามารถแยกสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ออกเป็น 7 องค์ประกอบย่อย ประกอบด้วยสถานะการสั่นพ้องของ  $\pi^*(C=C)$   $\pi^*(C-H)$   $\sigma^*(C-H)$   $\pi^*(C=O)$   $\sigma^*(C-C)$   $\sigma^*(C=C)$  และ  $\sigma^*(C\equiv C)$  ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งพลังงานโฟตอน 284.64, 286.03, 287.39, 288.33, 289.12, 292.59 และ 302.19 eV ตามลำดับ สำหรับฟิล์มที่ตกสะสมด้วยโหมดต่อเนื่อง และที่ตำแหน่ง 284.59, 286.07, 287.41, 288.33, 289.12, 292.50 และ 302.19 eV ตามลำดับ สำหรับฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดพัลส์ การปรากฏสถานะการสั่นพ้องที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอน 284.64 eV และ 284.59 eV ของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ เกี่ยวข้องโดยตรงกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \pi^*(C=C)$  หรือ  $sp^2$  ในโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ขอบการดูดกลืนระหว่าง 288 eV และ 330 eV เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \sigma^*$  ของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  (Abbas et al., 2005; Chunjaemsri et al., 2020; Lenardi et al., 1999) สเปกตรัมคาร์บอน K-edge เกี่ยวข้องกับปริมาณ  $sp^2$  ในฟิล์มซึ่งถูกประเมินจากการปรับเส้นโค้ง (Curve fitting) ภายใต้พื้นที่ใต้เส้นโค้งของการสั่นพ้อง Pre-edge  $\pi^*(C=C)$  และปริมาณ  $sp^2$  ถูกคำนวณโดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมเนคซาฟของตัวอย่าง HOPG ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 (Lenardi et al., 1999)

$$f_{sp^2} = \frac{I_{sam}^{\pi^*} / I_{sam}(\Delta E)}{I_{ref}^{\pi^*} / I_{ref}(\Delta E)} \quad \dots(4.1)$$

เมื่อ  $I_{sam}^{\pi^*}$  และ  $I_{ref}^{\pi^*}$  คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งพีค  $\pi^*(C=C)$  ของฟิล์ม a-C:H และวัสดุอ้างอิง HOPG ตามลำดับ  $I_{sam}(\Delta E)$  และ  $I_{ref}(\Delta E)$  คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งของสเปกตรัมที่อยู่ระหว่าง 289.0 eV ถึง 330.0 eV



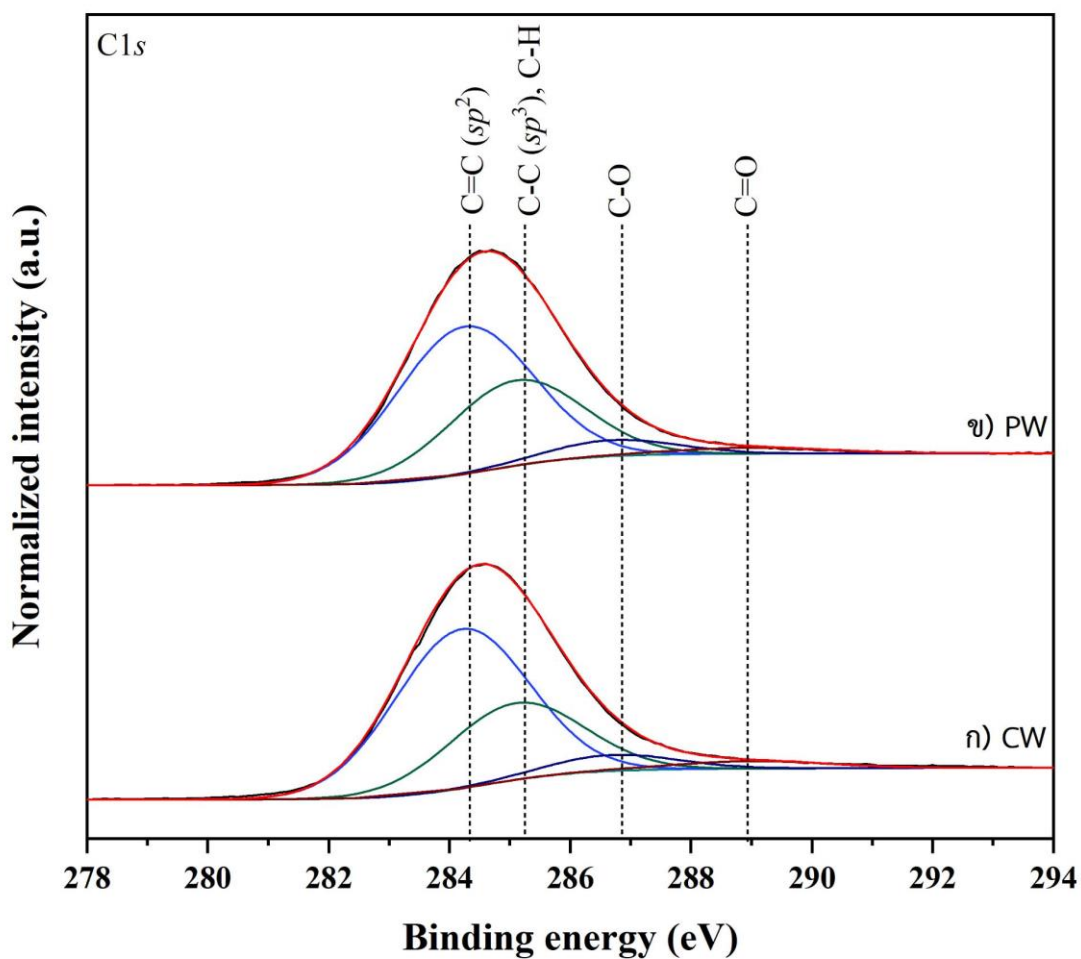
รูปที่ 4.3 สเปกตรัมเนคซาฟการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้า 100 W ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

โดยการปรับเส้นโค้ง สเปกตรัมคาร์บอน K-edge จะถูกลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Arctangent พร้อมกับการยกขอบการดูดกลืนไปที่ 290 eV (Abbas et al., 2005; Outka and Stöhr, 1988) ซึ่งจากการคำนวณหาปริมาณ  $sp^2$  (%) ตามสมการที่ 4.1 แล้ว พบว่าปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องมีค่า 62.5% ขณะที่ปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดพัลส์มีค่า 59.3% ปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่น้อยกว่าสอดคล้องโดยตรงกับปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่มากกว่า เนื่องจากฟิล์ม DLC ที่มีปริมาณ  $sp^3$  (%) สูงจะมีความหนาแน่นสูงตามไปด้วย ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลที่ดี ดังนั้นฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์จึงน่าจะมีสมบัติเป็นฟิล์มคาร์บอนเสมือนเพชรที่ดีกว่าโหมดต่อเนื่อง แต่อย่างไรก็ตามจะต้องพิจารณาผลการตรวจสอบสมบัติเชิง

โครงสร้างของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ เพื่อหาปริมาณ  $sp^2$   $sp^3$  และความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ตามลำดับต่อไป

#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้า 100 W ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส แสดงได้ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงการกระจายตัวตามพลังงานของอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาจากคาร์บอน C1s ในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว 278 eV ถึง 294 eV ซึ่งเส้นสเปกตรัมได้รับการลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Shirley เป็นเส้นฐาน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าฟิล์มประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก พีคสูงสุดของสเปกตรัม C1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยว 284.2 eV ซึ่งประกอบไปด้วยพีคย่อย 4 พีคที่พลังงานยึดเหนี่ยว 284.2, 285.1, 286.7 และ 289 eV ที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ  $C=C(sp^2)$   $C-C(sp^3)$  หรือ  $C-H$   $C-O$  และ  $C=O$  ตามลำดับ (Lesiak et al., 2018; Rittihong et al., 2020; Zemek et al., 2018) ในกรณีของแกรไฟต์ พันธะ  $C=C(sp^2)$  จะปรากฏยอดพีคที่ตำแหน่ง 284.2 eV ขณะที่เพชร พันธะ  $C-C(sp^3)$  จะปรากฏที่ตำแหน่ง 285.1 eV (Chen et al., 2019) พันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนซึ่งมีอยู่เล็กน้อยอาจเกิดจากออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ (Residue gases) ภายในระบบสุญญากาศเข้าไปสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนระหว่างการตกสะสม ปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H สามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ  $C=C(sp^2)$  และ  $C-C(sp^3)$  ต่อพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม C1s ซึ่งในงานวิจัยนี้ปริมาณ  $sp^2$  (%) และ  $sp^3$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดต่อเนื่องมีค่าเท่ากับ 61.3 % และ 29.5% ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณ  $sp^2$  (%) และ  $sp^3$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดพัลส์มีค่าเท่ากับ 58.1% และ 33.2% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอสสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคเนคซาฟ คือ ฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดพัลส์จะมีปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่น้อยกว่าการใช้โหมดต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ  $sp^3$  (%) ของฟิล์มที่ตกสะสมโดยใช้โหมดพัลส์ที่มีค่ามากกว่าการใช้โหมดต่อเนื่อง ดังนั้นฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดพัลส์จะให้สมบัติเชิงโครงสร้างที่มีความคล้ายเพชรมากกว่าโหมดต่อเนื่อง



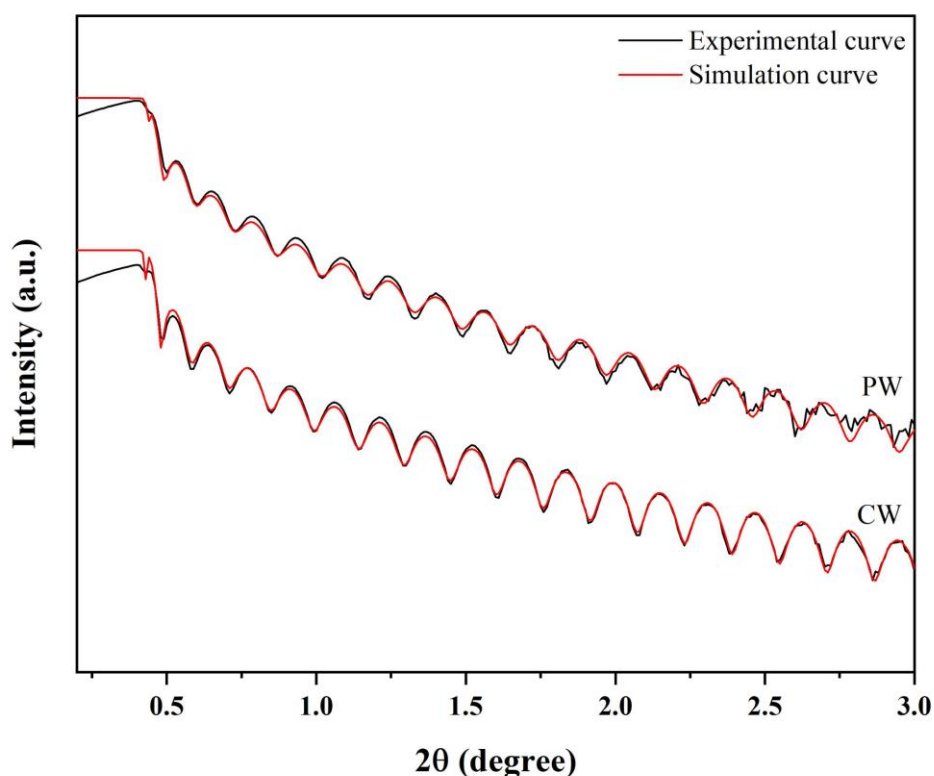
รูปที่ 4.4 สเปกตรัมเอกซ์พีเอสจาก C1s ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้า 100 W  
 ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

เนื่องจากปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^3$  จะส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H (Zhou, et al., 2017) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการตรวจวิเคราะห์ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์มเพิ่มเติมด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์ ดังจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

#### 4.1.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์อาร์อาร์

เทคนิคเอกซ์อาร์อาร์สามารถตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของชั้นฟิล์ม (Thin layered structures) พื้นผิว (Surfaces) และลักษณะของรอยต่อ (Interfaces) ของชั้นฟิล์ม โดยการใช้ผลของการหักเหและสะท้อนกลับหมดของรังสีเอกซ์ (Total external reflection of X-rays) ผ่านชั้นฟิล์ม ซึ่งสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ทั้งแบบฟิล์มชั้นเดียว (Single layer structure) และฟิล์มหลายชั้น

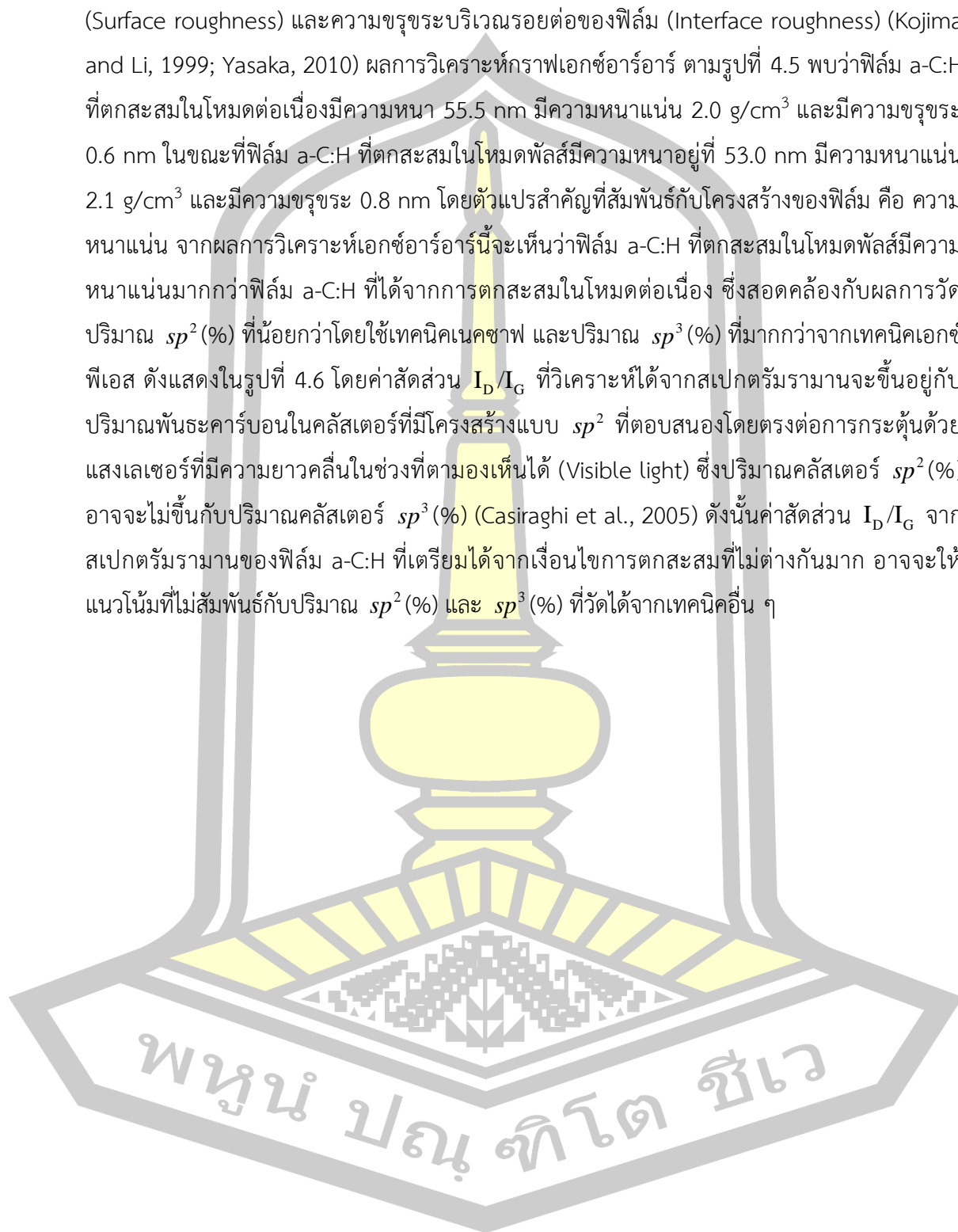
(Multilayer structures) ดังนั้นการวัดการสะท้อนรังสีเอกซ์จึงต้องทำในช่วงมุมตกกระทบน้อย ๆ (Grazing incidence angles) ใกล้เคียง ๆ มุมวิกฤต (Critical angle) (Zhang et al., 1999) รังสีเอกซ์ส่วนหนึ่งจะมีการสะท้อนที่บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มซึ่งเป็นตำแหน่งที่ความหนาแน่นอิเล็กตรอนมีการเปลี่ยนแปลง ถ้ารังสีเอกซ์ที่สะท้อนบริเวณรอยต่อและผิวฟิล์มจะเกิดการแทรกสอดกันทำให้เห็นริ้วรอยการแทรกสอดทั้งแบบเสริมและแบบหักล้าง เกิดเป็นรูปแบบการสั่นที่มีความสัมพันธ์กับความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม (Terada et al., 2001)

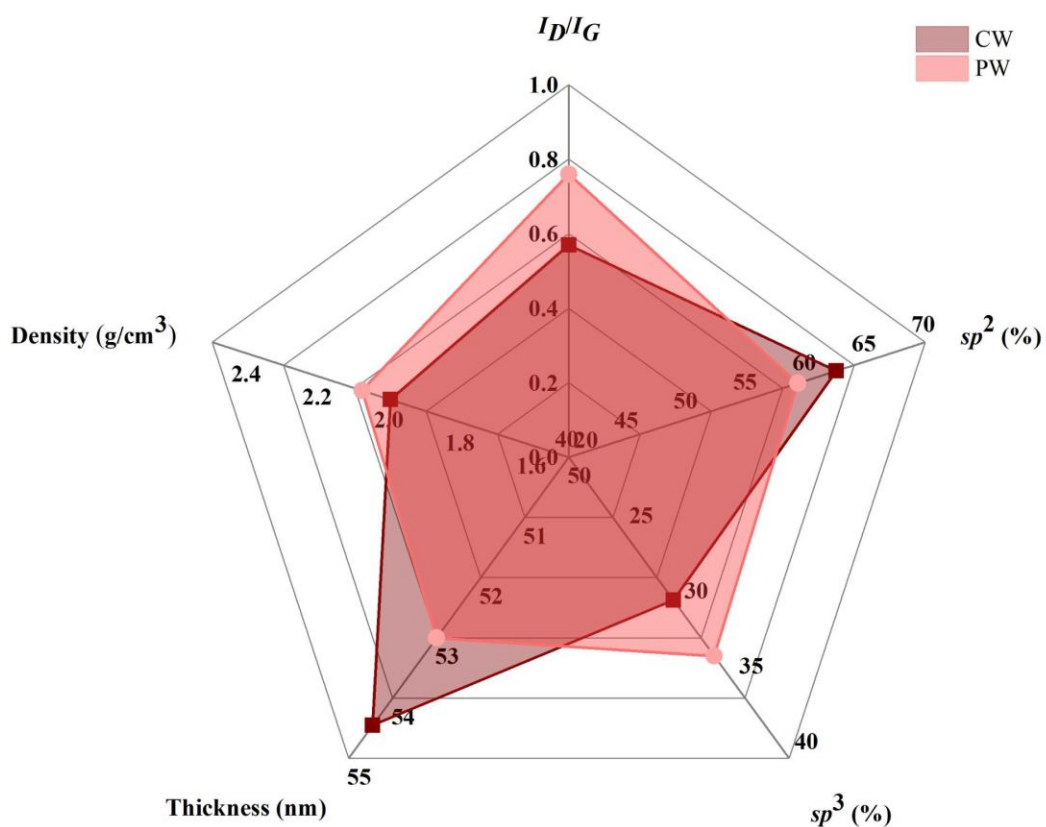


รูปที่ 4.5 รูปแบบการสั่นจากการสะท้อนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่อง (CW) และโหมดพัลส์ (PW) 100 W

ลักษณะริ้วรอยการแทรกสอดของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ (เส้นสีดำ) และผลการจำลองข้อมูลของเส้นโค้งเอกซ์อาร์ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8 ในช่วงมุมตกกระทบ  $0.2^{\circ}$  ถึง  $3^{\circ}$  (เส้นสีแดง) แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 ซึ่งสามารถพิจารณาริ้วรอยการแทรกสอดออกเป็น 3 บริเวณ ดังนี้ 1) ค่ามุมวิกฤตของการลดลงช่วงแรก จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาแน่นของฟิล์ม 2) คาบเวลาของการสั่น (Oscillation period) จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์มชั้นบนสุด 3) แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation amplitude) และความชันของการลดลงของความเข้มรังสีเอกซ์จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความขรุขระของผิวฟิล์ม

(Surface roughness) และความขรุขระบริเวณรอยต่อของฟิล์ม (Interface roughness) (Kojima and Li, 1999; Yasaka, 2010) ผลการวิเคราะห์กราฟเอกซ์อาร์อาร์ ตามรูปที่ 4.5 พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องมีความหนา 55.5 nm มีความหนาแน่น 2.0 g/cm<sup>3</sup> และมีความขรุขระ 0.6 nm ในขณะที่ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์มีความหนาอยู่ที่ 53.0 nm มีความหนาแน่น 2.1 g/cm<sup>3</sup> และมีความขรุขระ 0.8 nm โดยตัวแปรสำคัญที่สัมพันธ์กับโครงสร้างของฟิล์ม คือ ความหนาแน่น จากผลการวิเคราะห์เอกซ์อาร์อาร์นี้จะเห็นว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์มีความหนาแน่นมากกว่าฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่น้อยกว่าโดยใช้เทคนิคเนคซาฟ และปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่มากกว่าจากเทคนิคเอกซ์พีเอส ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยค่าสัดส่วน  $I_D/I_G$  ที่วิเคราะห์ได้จากสเปกตรัมรามานจะขึ้นอยู่กับปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  ที่ตอบสนองโดยตรงต่อการกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่นในช่วงที่ตามองเห็นได้ (Visible light) ซึ่งปริมาณคลัสเตอร์  $sp^2$  (%) อาจจะไม่ขึ้นกับปริมาณคลัสเตอร์  $sp^3$  (%) (Casiraghi et al., 2005) ดังนั้นค่าสัดส่วน  $I_D/I_G$  จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมได้จากเงื่อนไขการตกสะสมที่ไม่ต่างกันมาก อาจจะทำให้แนวโน้มที่ไม่สัมพันธ์กับปริมาณ  $sp^2$  (%) และ  $sp^3$  (%) ที่วัดได้จากเทคนิคอื่น ๆ





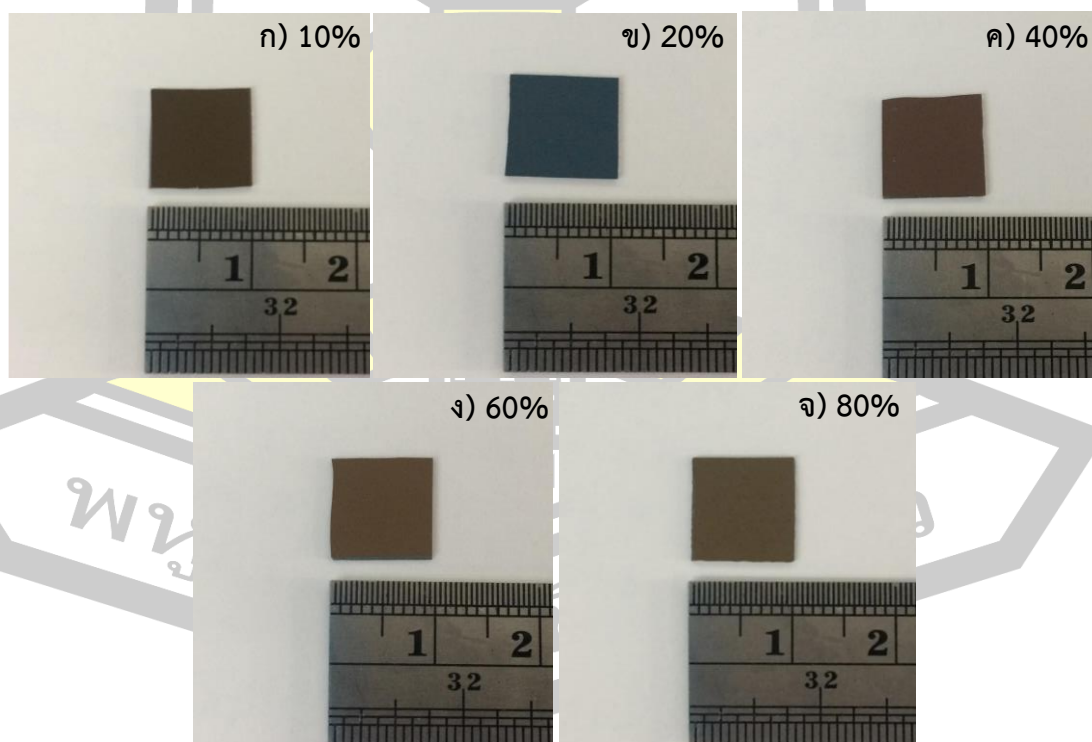
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  ปริมาณ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ความหนาและความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่อง (CW) และโหมดพัลส์ (PW) 100 W

#### 4.2 ศึกษาการทํางานในโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H

ในหัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาผลของรอบการทํางานในโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พริซิวิตี ที่เงื่อนไขรอบการทํางาน 10% 20% 40% 60% และ 80% โดยใช้ความถี่พัลส์ 1 Hz กำลังไฟฟ้า 500 W และเวลาในการตกสะสมฟิล์ม 8 นาที ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.7 ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสีของฟิล์มจะเปลี่ยนแปลงไปตามความหนา เนื่องจากความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการหักเหของลำแสงภายในฟิล์มและสะท้อนกลับออกมา ทำให้เกิดการแทรกสอดระหว่างลำแสงตกกระทบและลำแสงสะท้อนเกิดเป็นเฉดสี ตามสมการ 4.2 (Anders, 2008)

$$\frac{2dn_{film}}{\cos\theta} = \left(m - \frac{1}{2}\right)\lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad \dots (4.2)$$

โดยที่  $d$  คือ ความหนาของฟิล์ม,  $n_{film}$  คือ ดัชนีหักเหของฟิล์ม,  $\theta$  คือ มุมลำแสงตกกระทบกับพื้นผิว (วัดจากเส้นปกติ) และ  $m$  คือ ลำดับที่ของการแทรกสอด จากสมการที่ 4.2 จะเห็นว่าในกรณีที่  $n_{film}$  และ  $\theta$  คงที่ และพิจารณาในกรณีที่  $m$  เป็น 1 ความยาวคลื่นแสงที่กระเจิงออกมาจะแปรผันตามความหนาของฟิล์ม นั่นคือ  $\lambda \propto d$  จึงทำให้ที่ความหนาของฟิล์มแตกต่างกันเราสังเกตเห็นสีที่สะท้อนออกมาจากฟิล์มแตกต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามสีของฟิล์มจะมีการเปลี่ยนไปตามความหนาในลักษณะที่ซ้ำกันเป็นรอบ ๆ ตามค่าลำดับที่ของการแทรกสอด เช่น เปลี่ยนจากสีแดง --> ส้ม --> เหลือง --> เขียว --> น้ำเงิน --> ม่วง ถ้าความหนาของฟิล์มยังมากขึ้นอีกสีของฟิล์มก็จะกลับมาเริ่มที่สีแดงอีกครั้งหนึ่ง โดยเฉดสีของฟิล์มที่ปรากฏให้เห็นนั้นมักจะมีความทึบแสงอยู่ด้วย เนื่องจากพันธะคาร์บอน  $\pi^*$  ในคลัสเตอร์  $sp^2$  จะเป็นตัวดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ ในกรณีของการเพิ่มค่ารอบการทำงานจาก 10% ไปที่ 20% สีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีน้ำตาลอ่อนไปเป็นสีน้ำเงิน แสดงว่าฟิล์มน่าจะมีความหนามากขึ้น และเมื่อเพิ่มค่ารอบการทำงานเป็น 40% 60% และ 80% สีของฟิล์มเปลี่ยนกลับมาเป็นเฉดสีน้ำตาลใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงว่าความหนาของฟิล์มอาจมีค่าเพิ่มขึ้นแต่ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งจะต้องใช้เทคนิคเอกซเรย์อาร์อาร์วัดความหนาที่แท้จริงของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขต่อไป



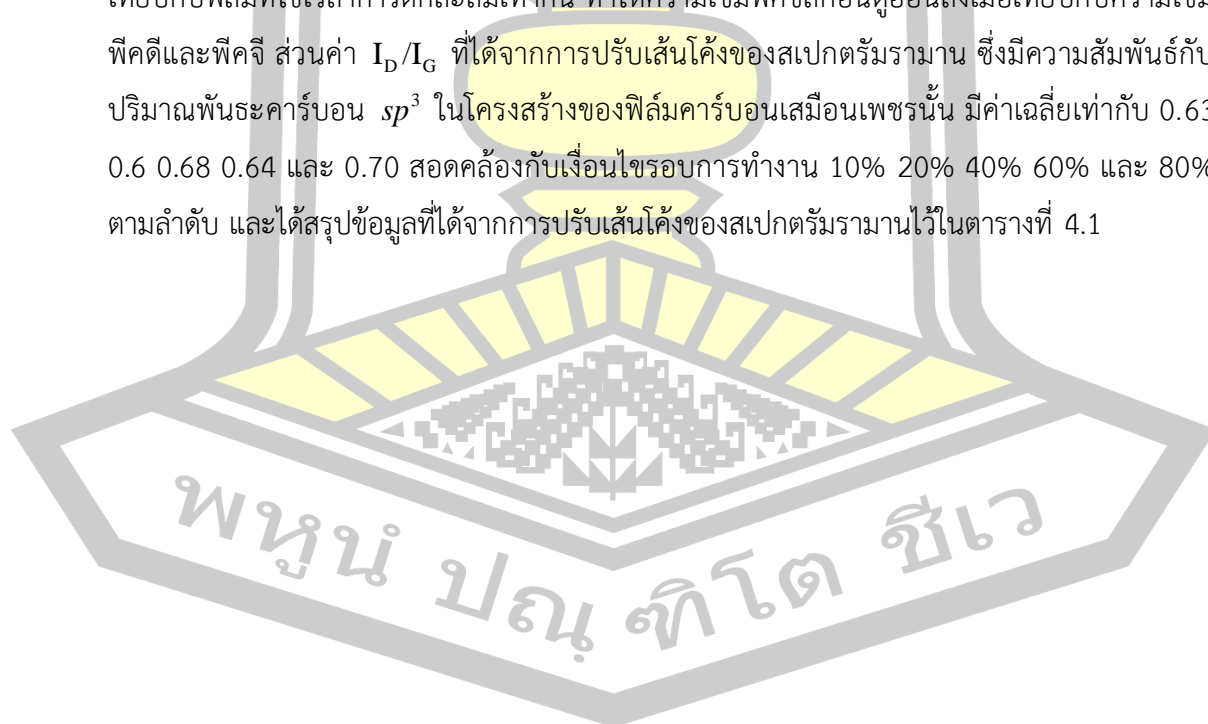
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H/Si เมื่อใช้รอบการทำงานต่างกัน

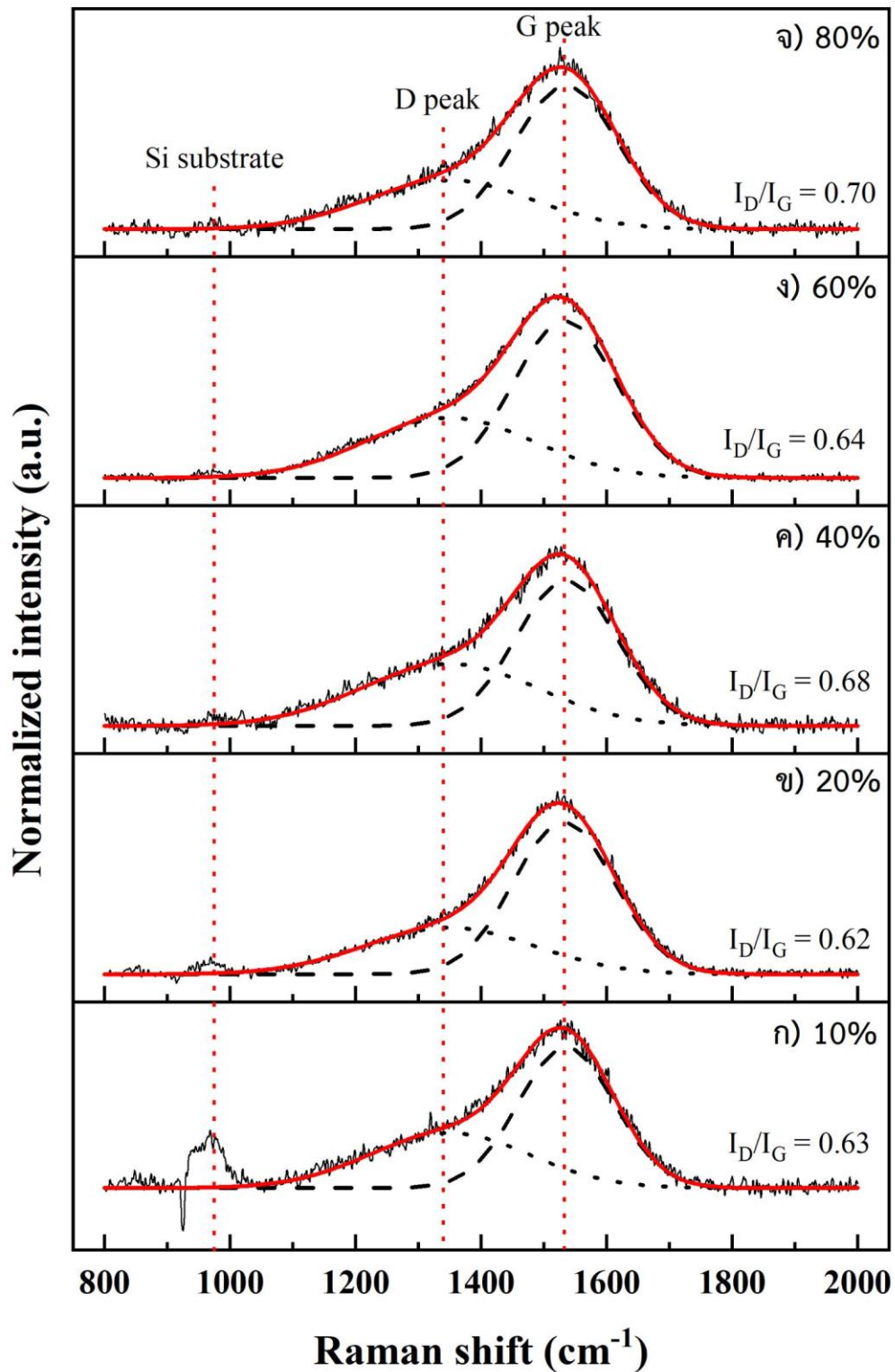
ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%



#### 4.2.1 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน

รูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ในช่วงเลขคลื่น 800  $\text{cm}^{-1}$  ถึง 2000  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งได้จากการเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พลาสมาที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกันตั้งแต่ 10% ถึง 80% กำลังไฟฟ้า 500 W ความถี่พัลส์ 1 Hz โดยใช้ซิลิกอนขนาด  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  หนา  $380 \text{ }\mu\text{m}$  เป็นแผ่นฐาน และใช้เวลาตกสะสม 8 นาที เมื่อทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมของฟิล์มทั้ง 5 เงื่อนไข พบพีคส์ซึ่งเกิดจากการดูดกลืนพลังงานของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  และเกิดการสั่นแบบยืด-หด ของพันธะทั้งในแบบโซ่และแบบวงแหวนอะโรมาติก ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1535  $\text{cm}^{-1}$  1534  $\text{cm}^{-1}$  1536  $\text{cm}^{-1}$  1533  $\text{cm}^{-1}$  และ 1537  $\text{cm}^{-1}$  พบพีคส์ซึ่งเกิดจากการดูดกลืนพลังงานของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบของพันธะ  $sp^2$  ที่เกิดการสั่นในโหมดบริททิ้งของวงแหวนอะโรมาติก ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1348  $\text{cm}^{-1}$  1350  $\text{cm}^{-1}$  1350  $\text{cm}^{-1}$  1347  $\text{cm}^{-1}$  และ 1350  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับเงื่อนไขการตกสะสมฟิล์มที่ใช้รอบการทำงานในโหมดพัลส์ 10% 20% 40% 60% และ 80% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพีคส์ของแผ่นฐานซิลิกอนที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 950  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าความเข้มพีคส์ลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์รอบการทำงานสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มเปอร์เซ็นต์รอบการทำงานส่งผลให้ความหนาของฟิล์มมีค่ามากขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ใช้เวลาการตกสะสมเท่ากัน ทำให้ความเข้มพีคส์ซิลิกอนดูอ่อนลงเมื่อเทียบกับความเข้มพีคส์และพีคส์ ส่วนค่า  $I_D/I_G$  ที่ได้จากการปรับเส้นโค้งของสเปกตรัมรามาน ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณพันธะคาร์บอน  $sp^3$  ในโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชรนั้น มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.63 0.6 0.68 0.64 และ 0.70 สอดคล้องกับเงื่อนไขรอบการทำงาน 10% 20% 40% 60% และ 80% ตามลำดับ และได้สรุปข้อมูลที่ได้จากการปรับเส้นโค้งของสเปกตรัมรามานไว้ในตารางที่ 4.1





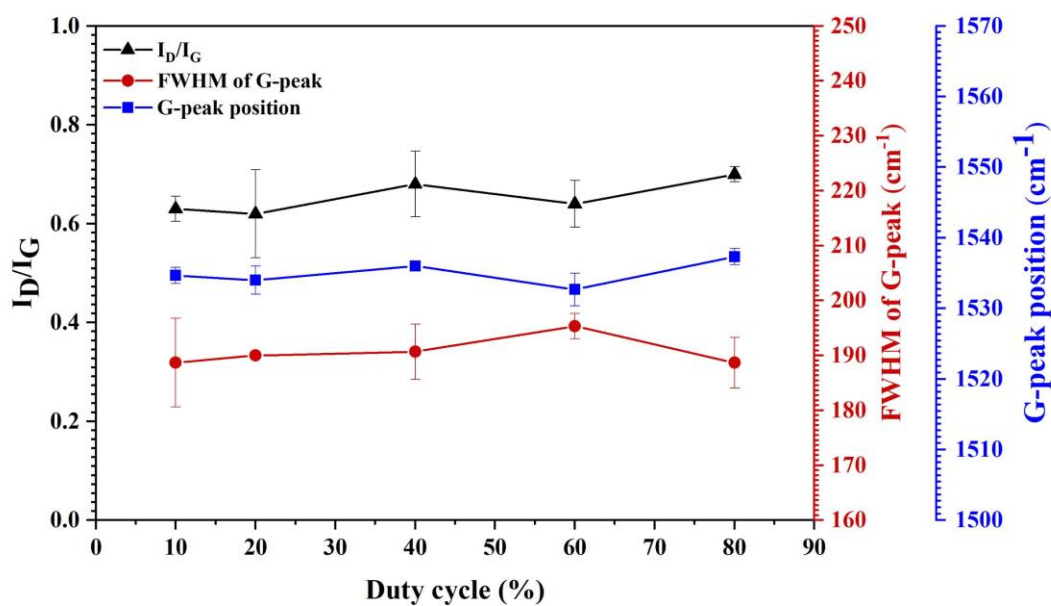
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้รอบการทำงานต่างกัน

ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลเฉลี่ยของพีคดีและพีคจีที่ได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้รอบการทำงานต่างกัน

Duty cycle (%)	D-peak		G-peak		$I_D/I_G$
	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	
10	1348	307	1535	189	0.63
20	1350	317	1534	190	0.62
40	1350	322	1536	191	0.68
60	1347	315	1533	195	0.64
80	1350	310	1537	189	0.7

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการปรับเส้นโค้งในตารางที่ 4.1 มาพล็อตกราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  ตำแหน่งพีคจี และ FWHM ของพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์ สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 4.9

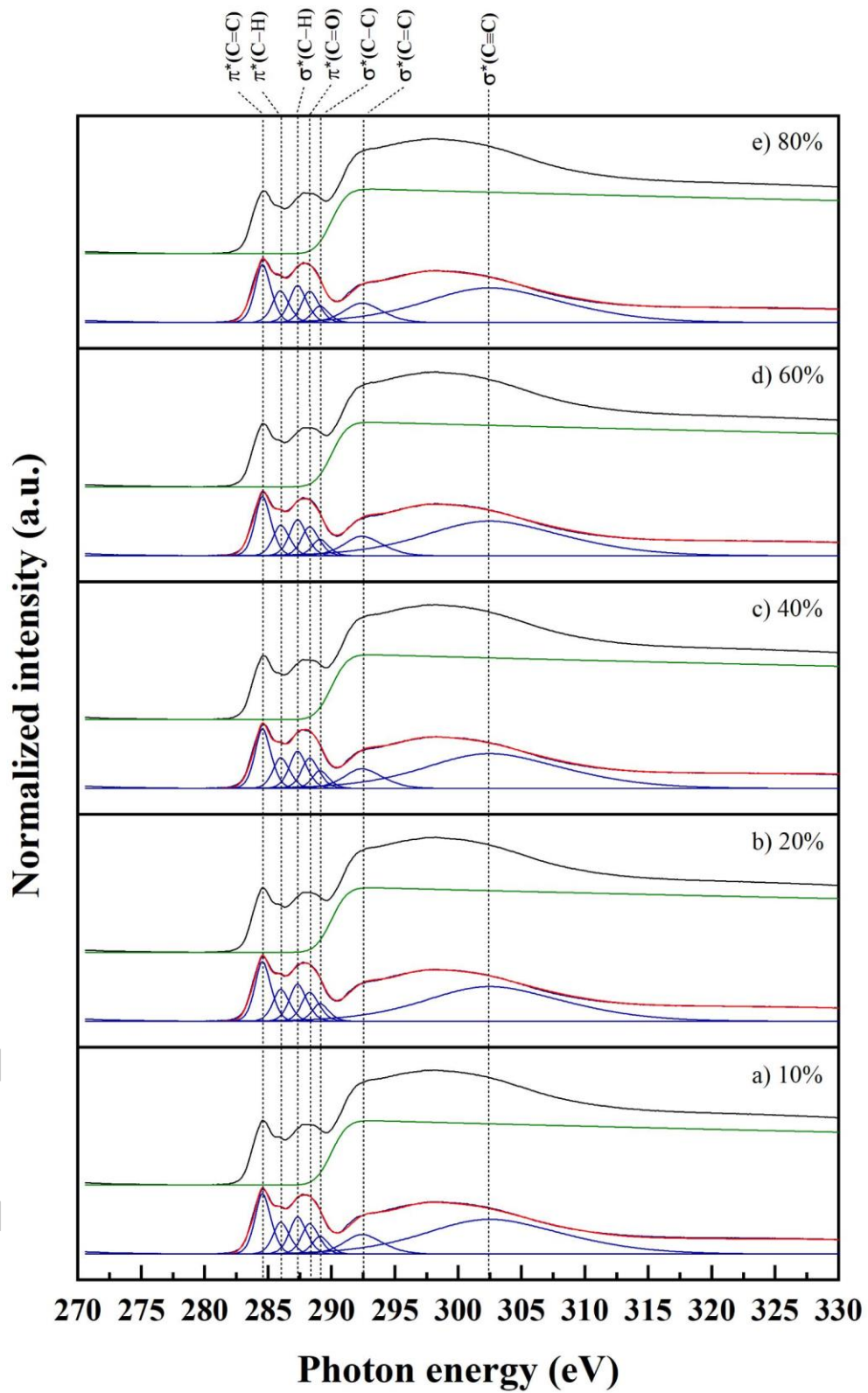


รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $I_D/I_G$  ตำแหน่งของพีคจี และ FWHM ของพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์

รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  ตำแหน่งพีคจี และ FWHM ของพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์ จากกราฟจะเห็นได้ว่าสัดส่วน  $I_D/I_G$  และตำแหน่งพีคจี มีแนวโน้มที่สอดคล้องกัน แต่ลักษณะของเส้นแนวโน้มไม่ชัดเจน สัดส่วน  $I_D/I_G$  มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ระหว่าง 0.62 – 0.70 และ ตำแหน่งของพีคจีมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ระหว่าง 1533 – 1537  $\text{cm}^{-1}$  ขณะที่เส้นแนวโน้มของ FWHM ของพีคจีก็ไม่ชัดเจน และค่ามีการเปลี่ยนแปลงอยู่ระหว่าง 189 – 195  $\text{cm}^{-1}$  ทำให้ผลที่ได้จากเทคนิครามานไม่สามารถบ่งชี้ได้ว่าสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H เงื่อนไขไหนน่าจะดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิครามานเป็นเพียงเทคนิคที่ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มเบื้องต้นเท่านั้น ซึ่งการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มโดยละเอียดต้องเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ ร่วมด้วย ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

#### 4.2.2 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ

รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H ในช่วงพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 330 eV ซึ่งตกสะสมที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน และถูกปรับเทียบกับตำแหน่งสูงสุดของ HOPG ซึ่งใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิงของพันธะคาร์บอน  $\pi^*$  จากรูปจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมคาร์บอน K-edge มีรูปร่างที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นเป็น 2 โครงสร้างหลักคือ การสั่นพ้องของ Pre-edge ระหว่างพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 289 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\pi^*$  และการสั่นพ้องของ Post-edge ที่พลังงานโฟตอนระหว่าง 290 eV ถึง 330 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\sigma^*$  ซึ่งในโครงสร้างทั้งสองนี้สามารถแยกสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ออกเป็นองค์ประกอบย่อยที่ประกอบด้วยสถานะการสั่นพ้องของ  $\pi^*(C=C)$   $\pi^*(C-H)$   $\sigma^*(C-H)$   $\pi^*(C=O)$   $\sigma^*(C-C)$   $\sigma^*(C=C)$  และ  $\sigma^*(C\equiv C)$  ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ระบุตำแหน่งสถานะการสั่นพ้องดังกล่าวของตัวอย่างทั้ง 5 เงื่อนไขไว้ในตารางที่ 4.2 การปรากฏสถานะการสั่นพ้องที่ตำแหน่ง 284.6 eV ของฟิล์ม a-C:H เกี่ยวข้องโดยตรงกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \pi^*(C=C)$  หรือ  $sp^2$  ในโครงสร้างของฟิล์ม ขอบการดูดกลืนระหว่าง 288 eV และ 330 eV เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \sigma^*$  ของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  (Abbas et al., 2005)(Abbas et al., 2005)(Abbas et al., 2005)(Abbas et al., 2005)(Abbas et al., 2005) สเปกตรัมคาร์บอน K-edge เกี่ยวข้องกับปริมาณ  $sp^2$  ในฟิล์มซึ่งถูกประเมินจากการปรับเส้นโค้ง (Curve fitting) ภายใต้พื้นที่ใต้เส้นโค้งของการสั่นพ้อง Pre-edge  $\pi^*(C=C)$  และปริมาณ  $sp^2$  ถูกคำนวณโดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมเนคซาฟของตัวอย่าง HOPG ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1

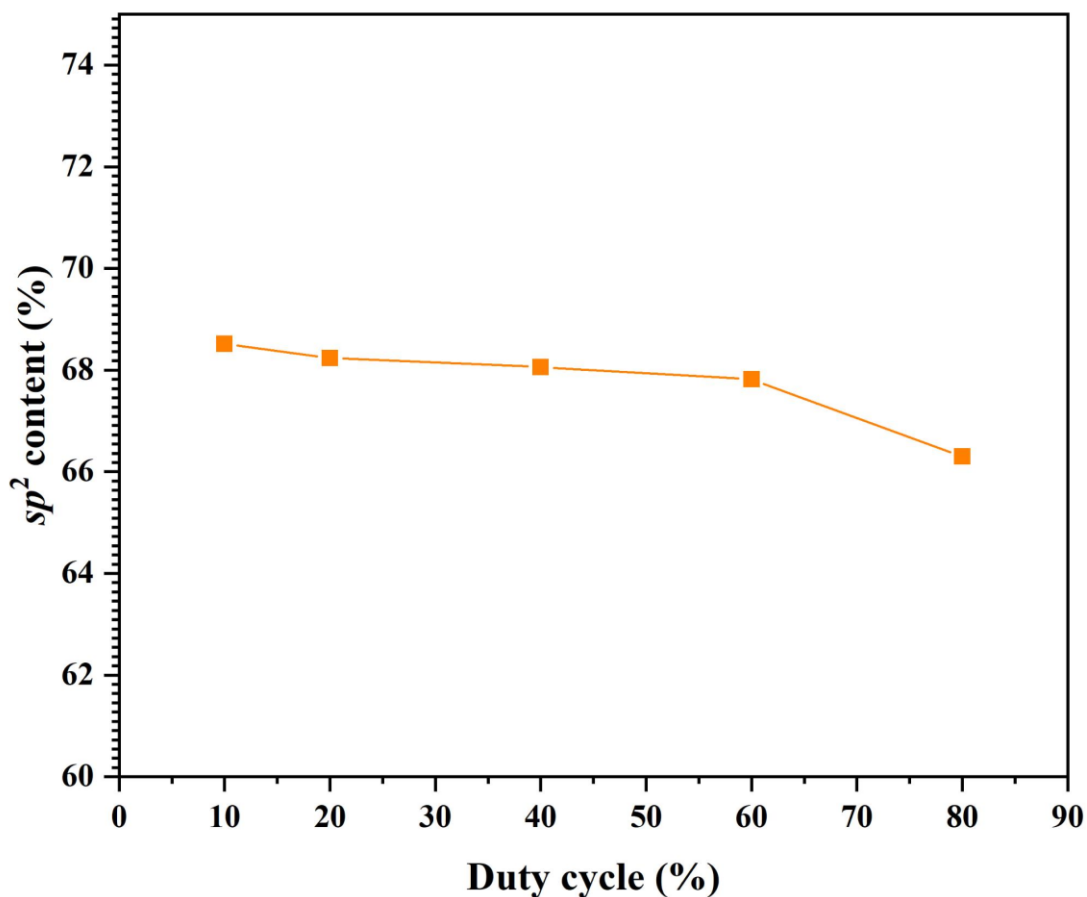


รูปที่ 4.10 สเปกตรัมเนคซาฟการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้รอบการทำงานต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%

โดยการปรับเส้นโค้ง สเปกตรัมคาร์บอน K-edge จะถูกลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Arctangent พร้อมกับการยกขอบการดูดกลืนไปที่ 290 eV ซึ่งจากการคำนวณหาปริมาณ  $sp^2$  (%) ตามสมการที่ 4.1 แล้ว พบว่า ปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่เงื่อนไขรอบการทำงาน 10% 20% 40% 60% และ 80% มีค่าประมาณ 68.52% 68.24% 68.06% 67.82% และ 66.30% ตามลำดับ ซึ่งปริมาณ  $sp^2$  (%) มีแนวโน้มลดลง ตามรูปที่ 4.11 เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์รอบการทำงานขึ้นนี้สอดคล้องโดยตรงกับปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากฟิล์มที่มีปริมาณ  $sp^3$  (%) สูงจะมีความหนาแน่นสูงตามไปด้วย ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลที่ดี ดังนั้นการเพิ่มเปอร์เซ็นต์รอบการทำงานในการตกสะสมฟิล์ม a-C:H ในโหมดพัลส์น่าจะส่งผลให้ได้ฟิล์ม a-C:H ที่มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติเชิงโครงสร้างที่ดีกว่าการใช้เปอร์เซ็นต์รอบการทำงานต่ำ แต่อย่างไรก็ตามจะต้องพิจารณาผลการตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซเรย์เอ็กซ์พีเอส และเอกซอาร์อาร์ เพื่อหาปริมาณ  $sp^2$   $sp^3$  และความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ตามลำดับต่อไป

ตารางที่ 4.2 แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พลาสมาที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน

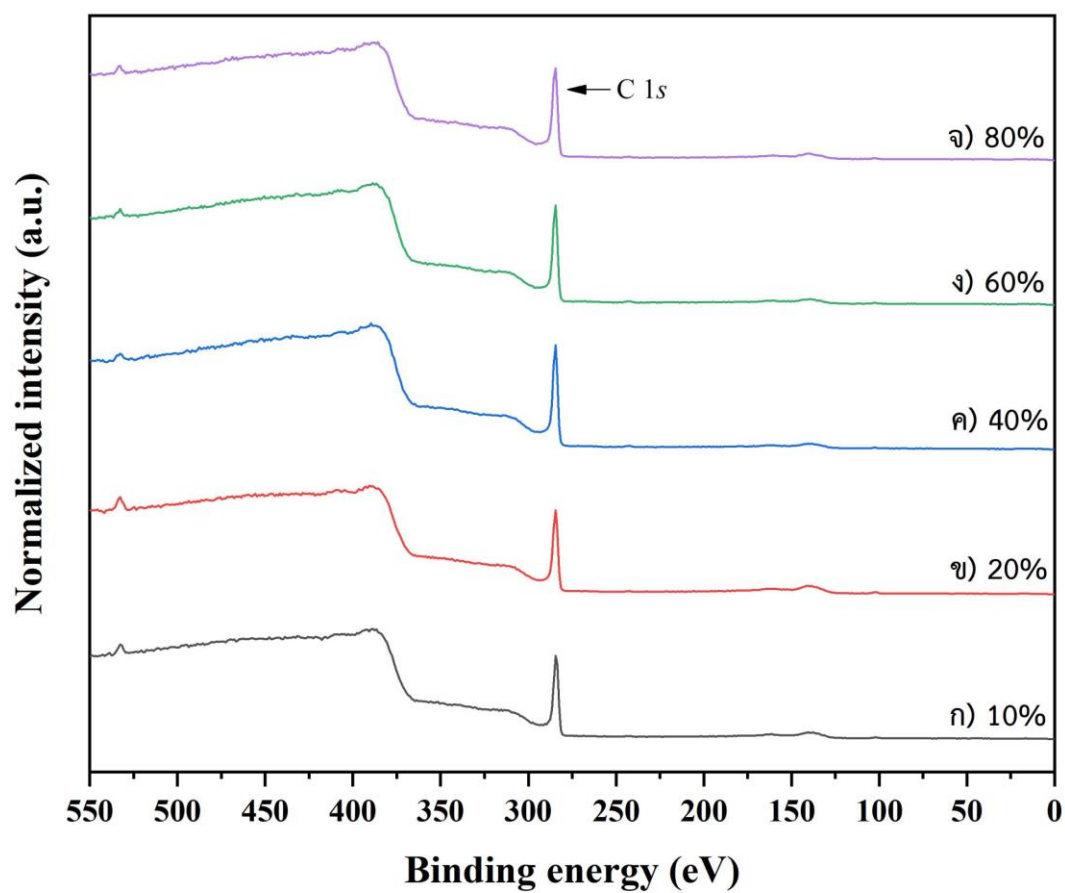
Duty cycle (%)	Peak position (eV), Area under curve (eV)							$sp^2$ (%)
	$\pi^*$ (C—C)	$\pi^*$ (C—H)	$\sigma^*$ (C—H)	$\pi^*$ (C=O)	$\sigma^*$ (C—C)	$\sigma^*$ (C=C)	$\sigma^*$ (C≡C)	
10	284.56, 0.86	286.00, 0.47	287.33, 0.58	288.30, 0.47	289.12, 0.26	292.42, 0.66	302.50, 4.28	68.52
20	284.56, 0.85	286.00, 0.47	287.33, 0.58	288.3, 0.45	289.12, 0.26	292.42, 0.66	302.5, 4.28	68.24
40	284.56, 0.85	286.00, 0.45	287.33, 0.58	288.3, 0.47	289.12, 0.26	292.42, 0.66	302.5, 4.28	68.06
60	284.56, 0.84	286.00, 0.45	287.33, 0.56	288.3, 0.45	289.12, 0.24	292.42, 0.66	302.5, 4.28	67.82
80	284.56, 0.82	285.95, 0.47	287.32, 0.58	288.3, 0.49	289.12, 0.24	292.42, 0.66	302.5, 4.28	66.30



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ของปริมาณ  $sp^2$  ที่เป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี

#### 4.2.3 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส

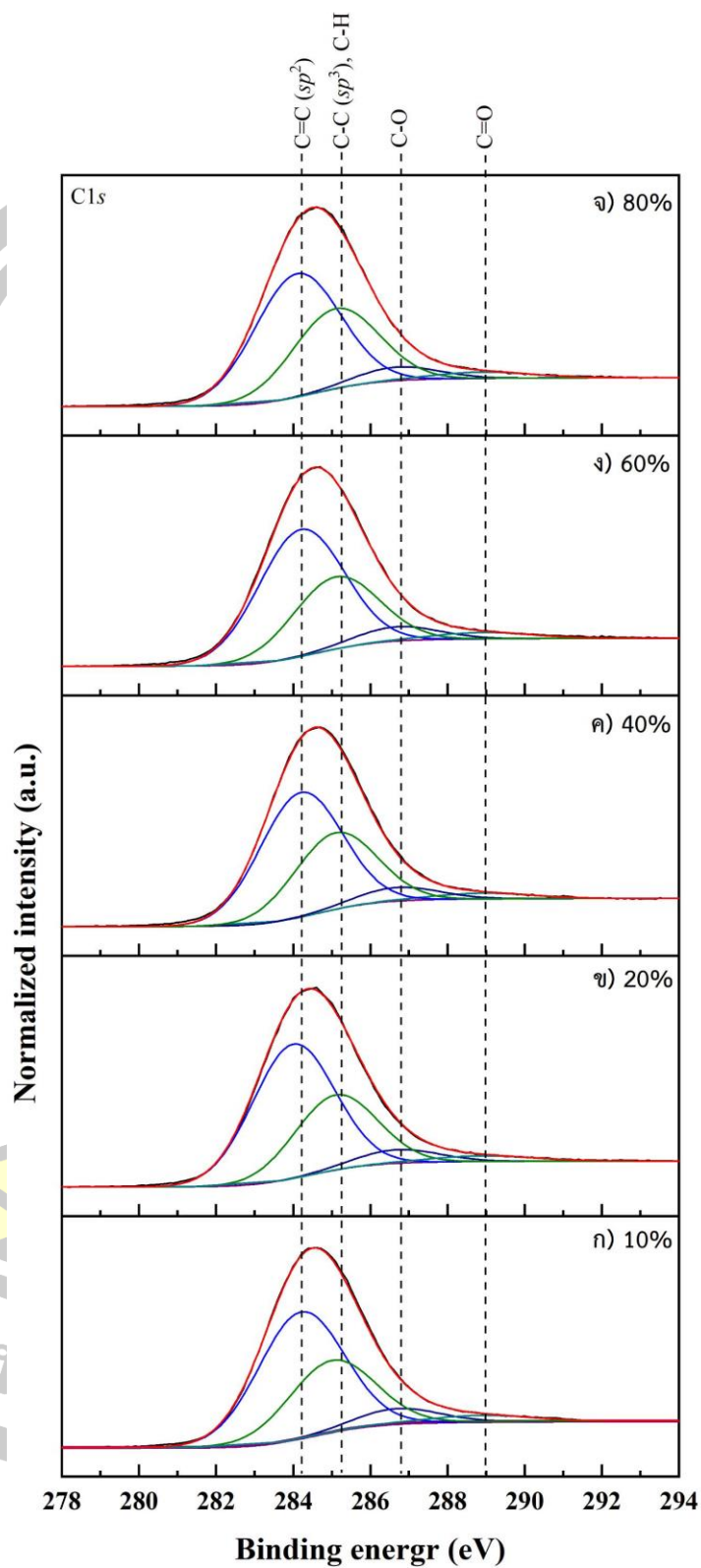
รูปที่ 4.12 แสดงสเปกตรัมเอกซ์พีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าโครงสร้างของฟิล์มประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก พีกสูงสุดของสเปกตรัม C1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 284 - 284.2 eV และการ Deconvolution ของสเปกตรัม C1s แสดงไว้ในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.12 สเปกตรัมเอกซ์พีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์ต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%





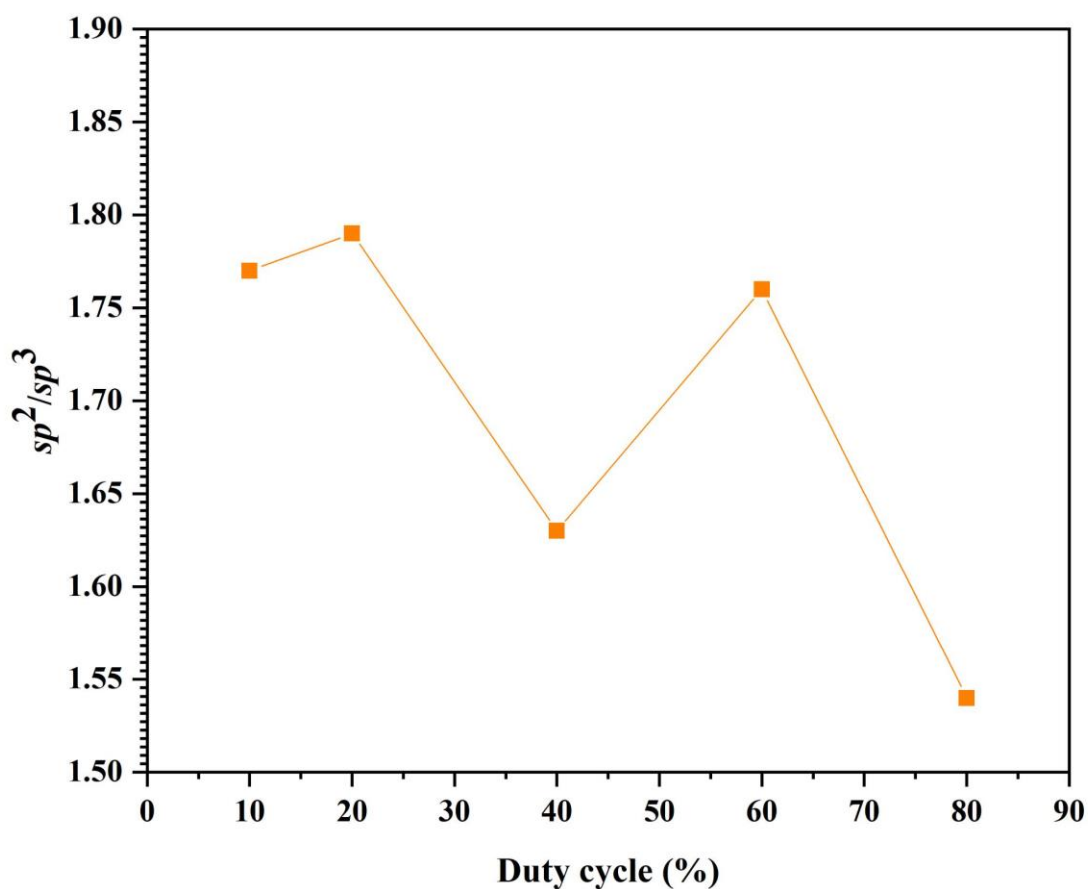


รูปที่ 4.13 สเปกตรัมเอกซ์พีเอสจาก C1s ของฟิล์ม a-C:H ที่เจือปนไฮดรอกซิทา่งานในโหมดพัลส์  
ต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%

รูปที่ 4.13 แสดงการกระจายตัวตามพลังงานของอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาจากคาร์บอน C1s ในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว 278 eV ถึง 294 eV ซึ่งเส้นสเปกตรัมได้รับการลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Shirley เป็นเส้นฐาน พิกสูงสุดของสเปกตรัม C1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 284 - 284.2 eV ซึ่งประกอบไปด้วยพีคย่อย 4 พีคที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ  $C=C(sp^2)$   $C-C(sp^3)$  หรือ  $C-H$   $C-O$  และ  $C=O$  ตามลำดับ ซึ่งตำแหน่งของพลังงานที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวทั้ง 4 ของฟิล์มที่ได้จากการตกสะสมที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกันแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ในกรณีของแกรไฟต์ พันธะ  $C=C(sp^2)$  จะปรากฏยอดพีคที่ตำแหน่ง 284.2 eV ขณะที่เพชร พันธะ  $C-C(sp^3)$  จะปรากฏที่ตำแหน่ง 285.1 eV (Chen et al., 2019) พันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนซึ่งมีอยู่เล็กน้อยอาจเกิดจากออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ (Residue gases) ภายในระบบสุญญากาศเข้าไปสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนระหว่างการตกสะสม ปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H สามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ  $C=C(sp^2)$  และ  $C-C(sp^3)$  ต่อพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม C1s ซึ่งในงานวิจัยนี้ปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขรอบการทำงาน 10% 20% 40% 60% และ 80% มีค่าเท่ากับ 57.57% 58.50% 56.27% 57.70% และ 55.16% ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขรอบการทำงาน 10% 20% 40% 60% และ 80% มีค่าเท่ากับ 32.57% 32.68% 34.58% 32.79% และ 35.81% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคเอกซพีเอสสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคเนคซาฟ คือฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมที่เงื่อนไขรอบการทำงาน 80% จะมีปริมาณ  $sp^2$  (%) ต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ  $sp^3$  (%) ของฟิล์มที่มีค่ามากที่สุด คือ 35.81% ดังนั้นฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมโดยใช้รอบการทำงานในโหมดพัลส์ 80% น่าจะให้สมบัติเชิงโครงสร้างที่มีความคล้ายเพชรมากกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ

ตารางที่ 4.3 แสดงข้อมูลตำแหน่งพิกัดและพันธะเคมีของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากสเปกตรัมเอกซ์พีเอส ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พรีซีวิตี ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน

Duty cycle (%)	Peak designation	Bonding	Chemical information		
			BE (eV)	Conc. (at.%)	FWHM (eV)
10	C1s	C=C	284.2	57.57	2.6
		C-C	285.0	32.57	2.6
		C-O	286.7	6.58	2.5
		C=O	288.9	3.29	3.0
20	C1s	C=C	284.0	58.50	2.5
		C-C	285.1	32.68	2.5
		C-O	286.7	5.88	2.5
		C=O	288.9	2.94	3.0
40	C1s	C=C	284.2	56.27	2.5
		C-C	285.1	34.58	2.5
		C-O	286.7	6.10	2.5
		C=O	288.9	3.05	3.0
60	C1s	C=C	284.2	57.70	2.6
		C-C	285.1	32.79	2.6
		C-O	286.7	6.23	2.5
		C=O	288.9	3.28	3.0
80	C1s	C=C	284.1	55.16	2.6
		C-C	285.1	35.81	2.6
		C-O	286.7	5.81	2.5
		C=O	288.9	3.23	3.0



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $sp^2 / sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเป็นฟังก์ชันของรอบการทำงานในโหมดพัลส์

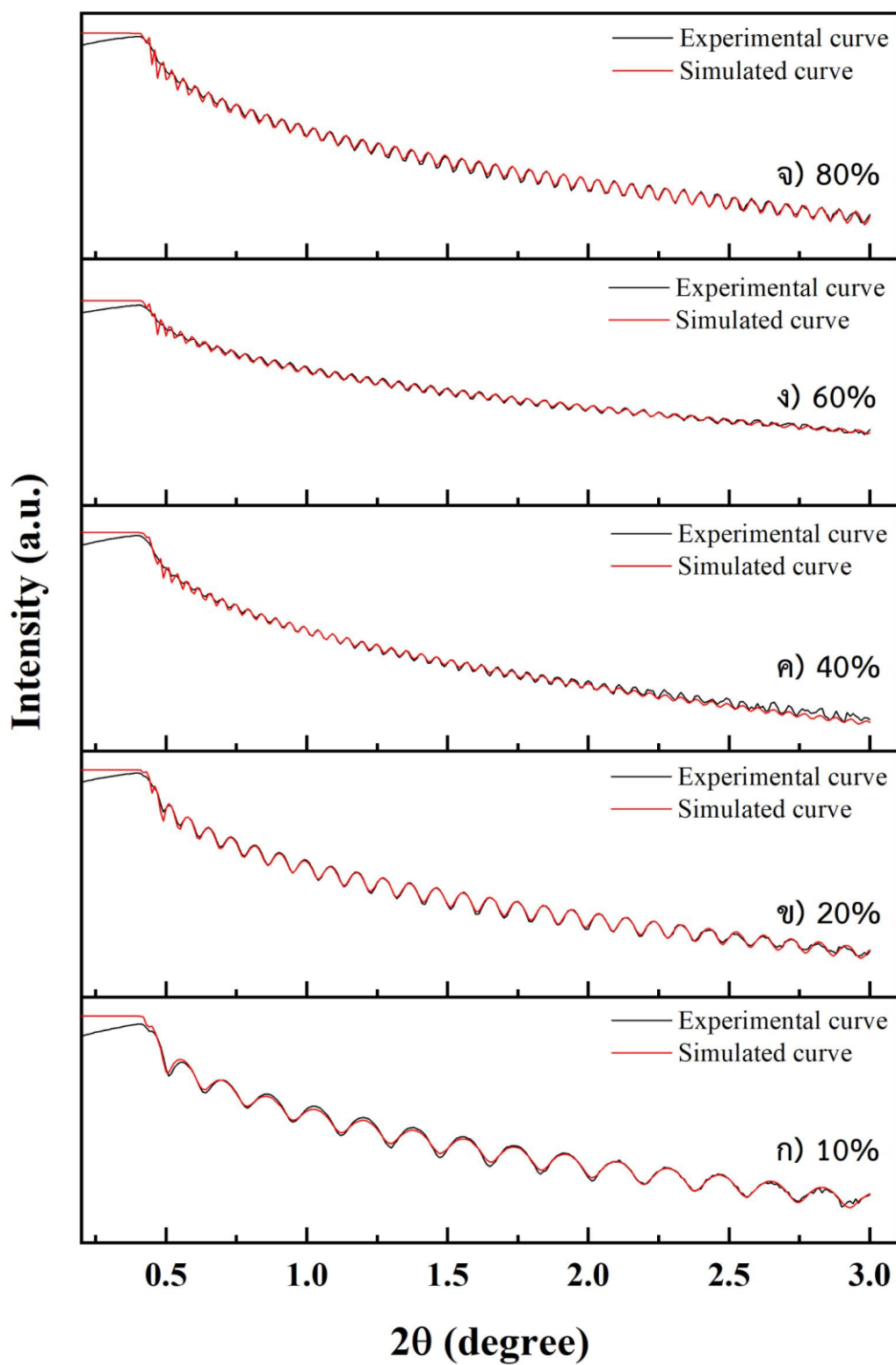
เนื่องจากปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^3$  จะส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการตรวจวิเคราะห์ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์มเพิ่มเติมด้วยเทคนิคเอกซาร์อาร์ ดังจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

#### 4.2.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซาร์อาร์

ลักษณะร้าวรอยการแทรกสอดของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน (เส้นสีดำ) และผลการจำลองข้อมูลของเส้นโค้งเอกซาร์อาร์ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8 ในช่วงมุมตกกระทบ  $0.2^\circ$  ถึง  $3^\circ$  (เส้นสีแดง) แสดงไว้ในรูปที่ 4.15 ซึ่งสามารถพิจารณา ร้าวรอยการแทรกสอดออกเป็น 3 บริเวณ ดังนี้ 1) ค่ามุมวิกฤตของการลดลงช่วงแรก จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาแน่นของฟิล์ม 2) คาบเวลาของการสั่น (Oscillation period) จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์มชั้นบนสุด 3) แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation amplitude) และความชันของการลดลงของความเข้มรังสีเอกซ์จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความ

ขรุขระของผิวฟิล์ม (Surface roughness) และความขรุขระบริเวณรอยต่อของฟิล์ม (Interface roughness) (Kojima and Li, 1999; Yasaka, 2010) ผลการวิเคราะห์กราฟเอกซ์อาร์อาร์ ตามรูปที่ 4.15 พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมที่เงื่อนไขรอบการทำงาน 10% 20% 40% 60% และ 80% มีความหนา 47.21 88.64 157.13 147.66 และ 142.08 nm ตามลำดับ มีความหนาแน่น 2.02 2.04 2.10<sup>3</sup> 2.08 และ 2.07 g/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ และมีความขรุขระ 0.47 0.47 0.62 0.52 และ 0.52 nm ตามลำดับ โดยตัวแปรสำคัญที่สัมพันธ์กับโครงสร้างของฟิล์ม คือ ความหนาแน่น จากผลการวิเคราะห์เอกซ์อาร์อาร์นี้จะเห็นว่าความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ทั้ง 5 เงื่อนไขไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และมีค่าอยู่ระหว่าง 2.0 – 2.1 g/cm<sup>3</sup>

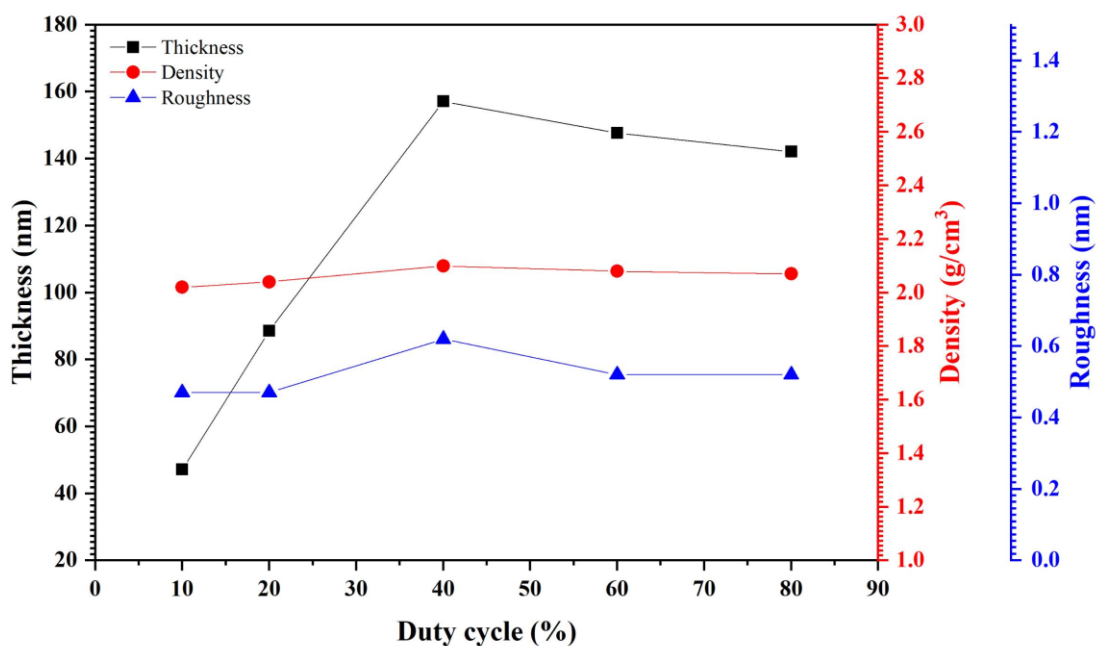




รูปที่ 4.15 รูปแบบการสั่นจากการสะท้อนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม a-C:H ที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน ก) 10% ข) 20% ค) 40% ง) 60% และ จ) 80%

ตารางที่ 4.4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการพิตกราฟเอกซ์อาร์อาร์ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งตกสะสมที่เงื่อนไขรอบการทำงานในโหมดพัลส์แตกต่างกัน

Duty cycle (%)	Thickness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Roughness (nm)
10	47.21	2.02	0.47
20	88.64	2.04	0.47
40	157.13	2.10	0.62
60	147.66	2.08	0.52
80	142.08	2.07	0.52

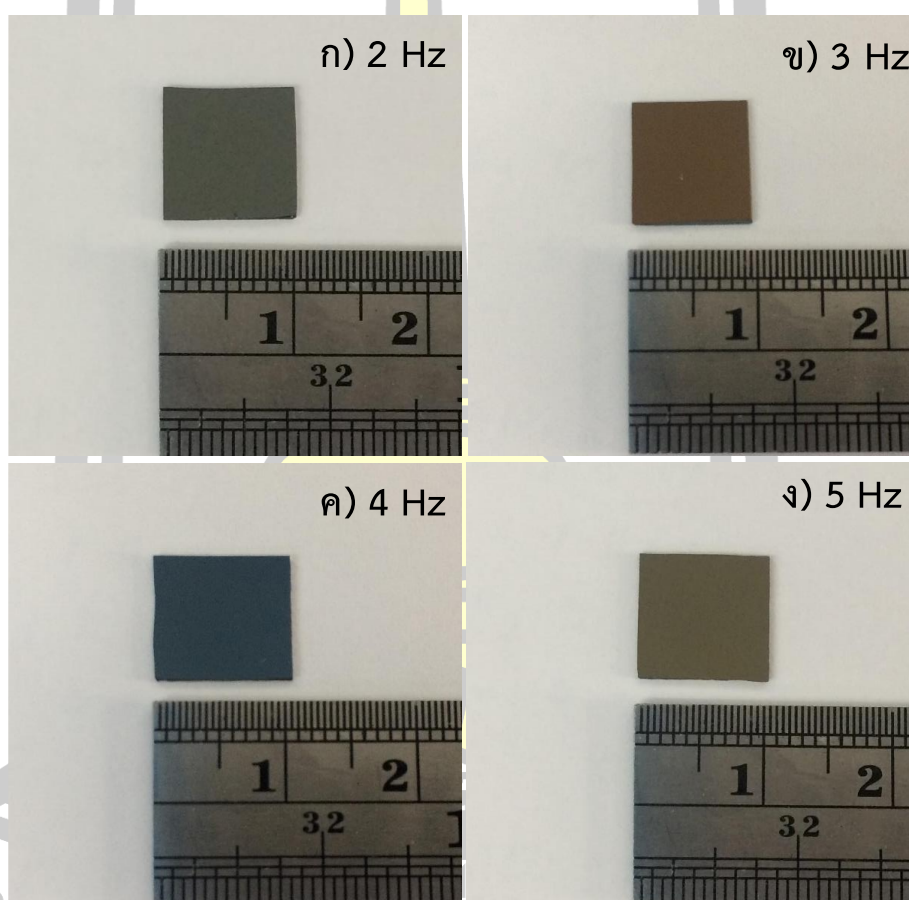


รูปที่ 4.16 ความหนา ความหนาแน่น และ ความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่รอบการทำงานในโหมดพัลส์ต่างกัน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน เนคซาฟ เอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ เพื่อศึกษาผลของรอบการทำงานในโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H สามารถสรุปได้ว่า ฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขรอบการทำงาน 80% น่าจะให้คุณสมบัติเชิงโครงสร้างที่มีความเหมือนเพชรมากที่สุด

#### 4.3 ศึกษาผลของความถี่พัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H

ในหัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาผลของความถี่พัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz โดยใช้รอบการทำงาน 80% กำลังไฟฟ้า 500 W และเวลาในการตกสะสมฟิล์ม 8 นาที ซึ่งลักษณะทางกายภาพของฟิล์มที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.17 ในกรณีของการเพิ่มค่าความถี่พัลส์จาก 2 Hz ไปที่ 5 Hz สีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีเขียวไปเป็นสีส้ม สีนํ้าเงิน และ สีเหลือง แสดงว่าฟิล์มน่าจะมีควมหนาเพิ่มขึ้น ซึ่งจะต้องใช้เทคนิคเอกซเรย์อาร์อาร์วัดความหนาที่แท้จริงของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขต่อไป



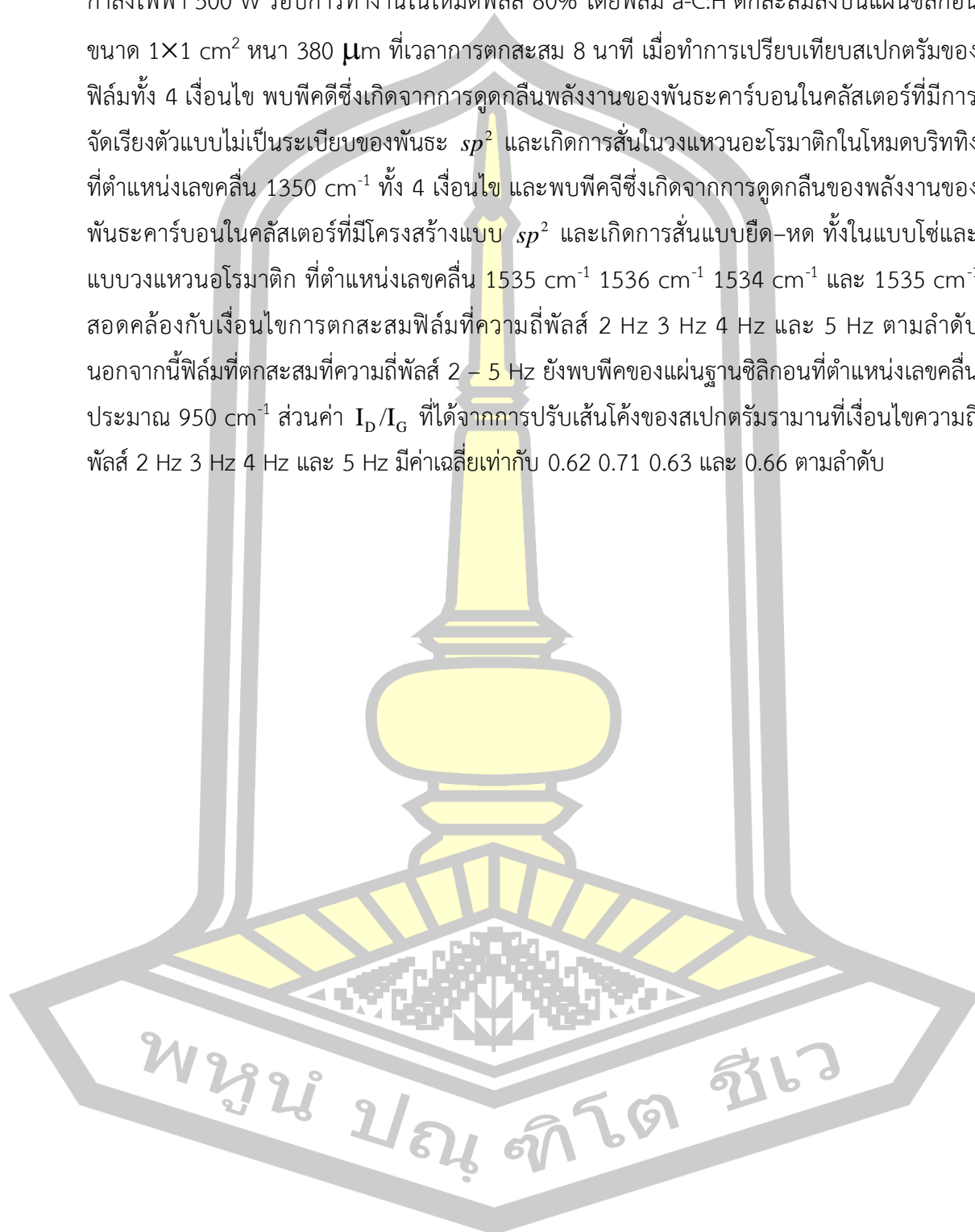
รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H/Si ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน  
ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz

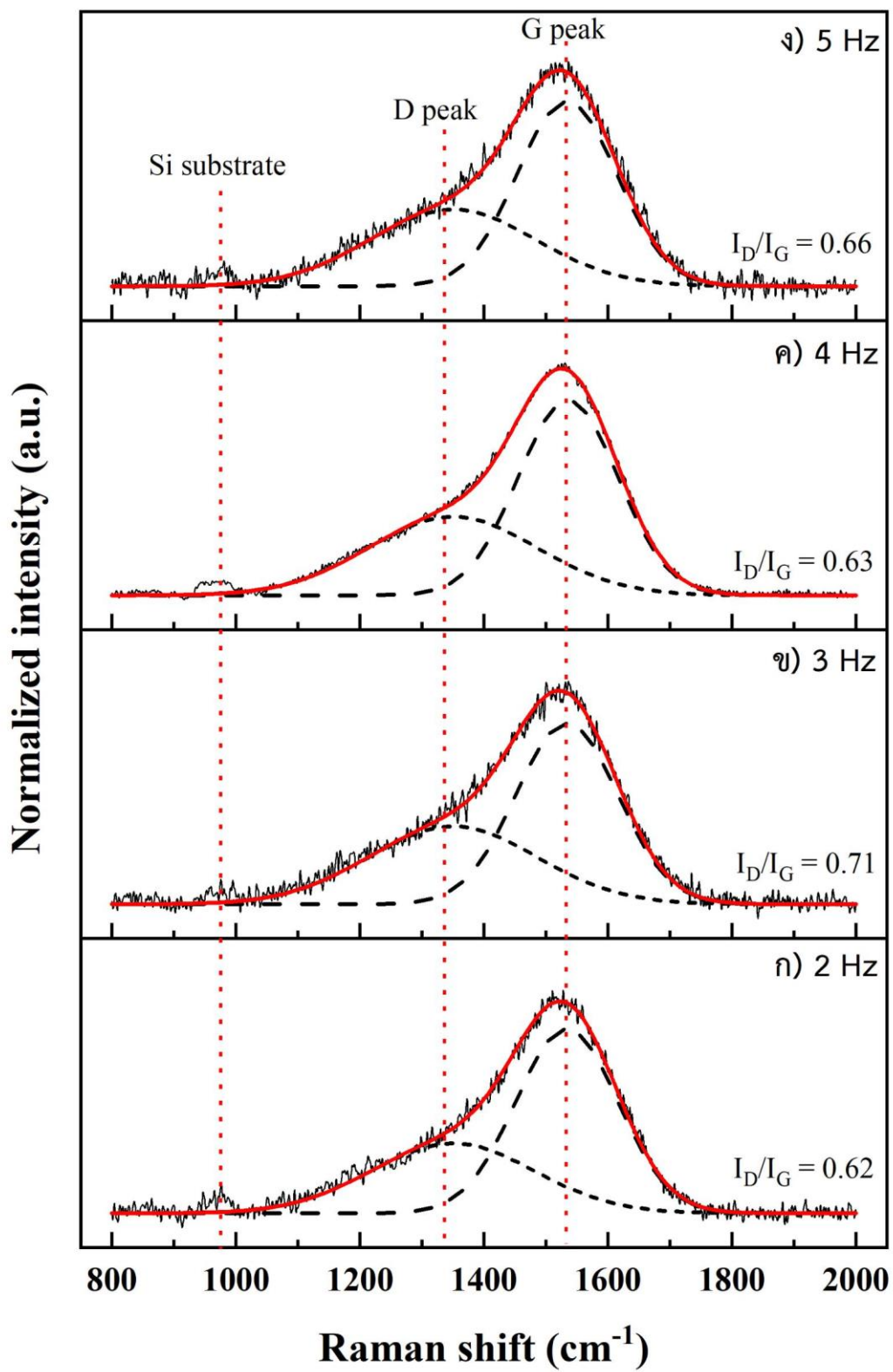
##### 4.3.1 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน

รูปที่ 4.18 แสดงสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ในช่วงเลขคลื่น  $800\text{ cm}^{-1}$  ถึง  $2000\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งได้จากการเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกันตั้งแต่ 2 Hz ถึง 5 Hz



กำลังไฟฟ้า 500 W รอบการทำงานในโหมดพัลส์ 80% โดยฟิล์ม a-C:H ตกสะสมลงบนแผ่นซิลิกอน ขนาด  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  หนา  $380 \text{ }\mu\text{m}$  ที่เวลาการตกสะสม 8 นาที เมื่อทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมของฟิล์มทั้ง 4 เงื่อนไข พบพีดี้ซึ่งเกิดจากการดูดกลืนพลังงานของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบของพันธะ  $sp^2$  และเกิดการสั่นในวงแหวนอะโรมาติกในโหมดบริททิงที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1350 \text{ cm}^{-1}$  ทั้ง 4 เงื่อนไข และพบพีดี้ซึ่งเกิดจากการดูดกลืนพลังงานของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  และเกิดการสั่นแบบยืด-หด ทั้งในแบบโซ่และแบบวงแหวนอะโรมาติก ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1535 \text{ cm}^{-1}$   $1536 \text{ cm}^{-1}$   $1534 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1535 \text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับเงื่อนไขการตกสะสมฟิล์มที่ความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz ตามลำดับ นอกจากนี้ฟิล์มที่ตกสะสมที่ความถี่พัลส์ 2 – 5 Hz ยังพบพีดี้ของแผ่นฐานซิลิกอนที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $950 \text{ cm}^{-1}$  ส่วนค่า  $I_D/I_G$  ที่ได้จากการปรับเส้นโค้งของสเปกตรัมรามานที่เงื่อนไขความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.62 0.71 0.63 และ 0.66 ตามลำดับ





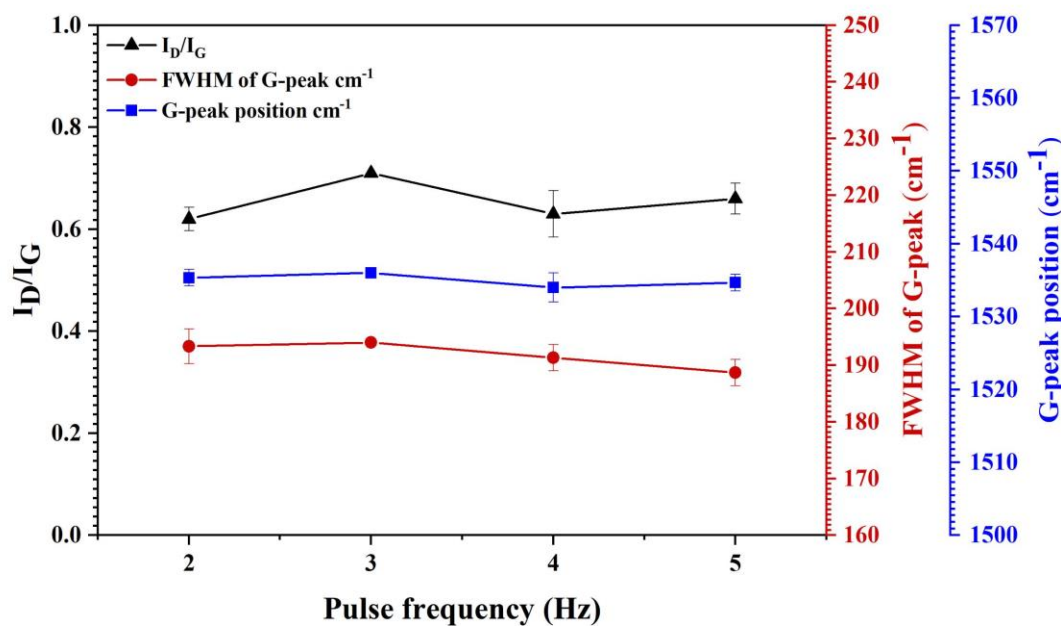
รูปที่ 4.18 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน

ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz

ตารางที่ 4.5 ข้อมูลเฉลี่ยของพีคดีและพีคจีที่ได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน

Pulse frequency (Hz)	D-peak		G-peak		$I_D/I_G$
	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	
2	1350	310	1535	193	0.62
3	1350	320	1536	194	0.71
4	1350	320	1534	191	0.63
5	1350	317	1535	189	0.66

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการปรับเส้นโค้งในตารางที่ 4.5 มาพล็อตกราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  ตำแหน่งพีคจี และ FWHM ของพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่พัลส์ สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 4.19



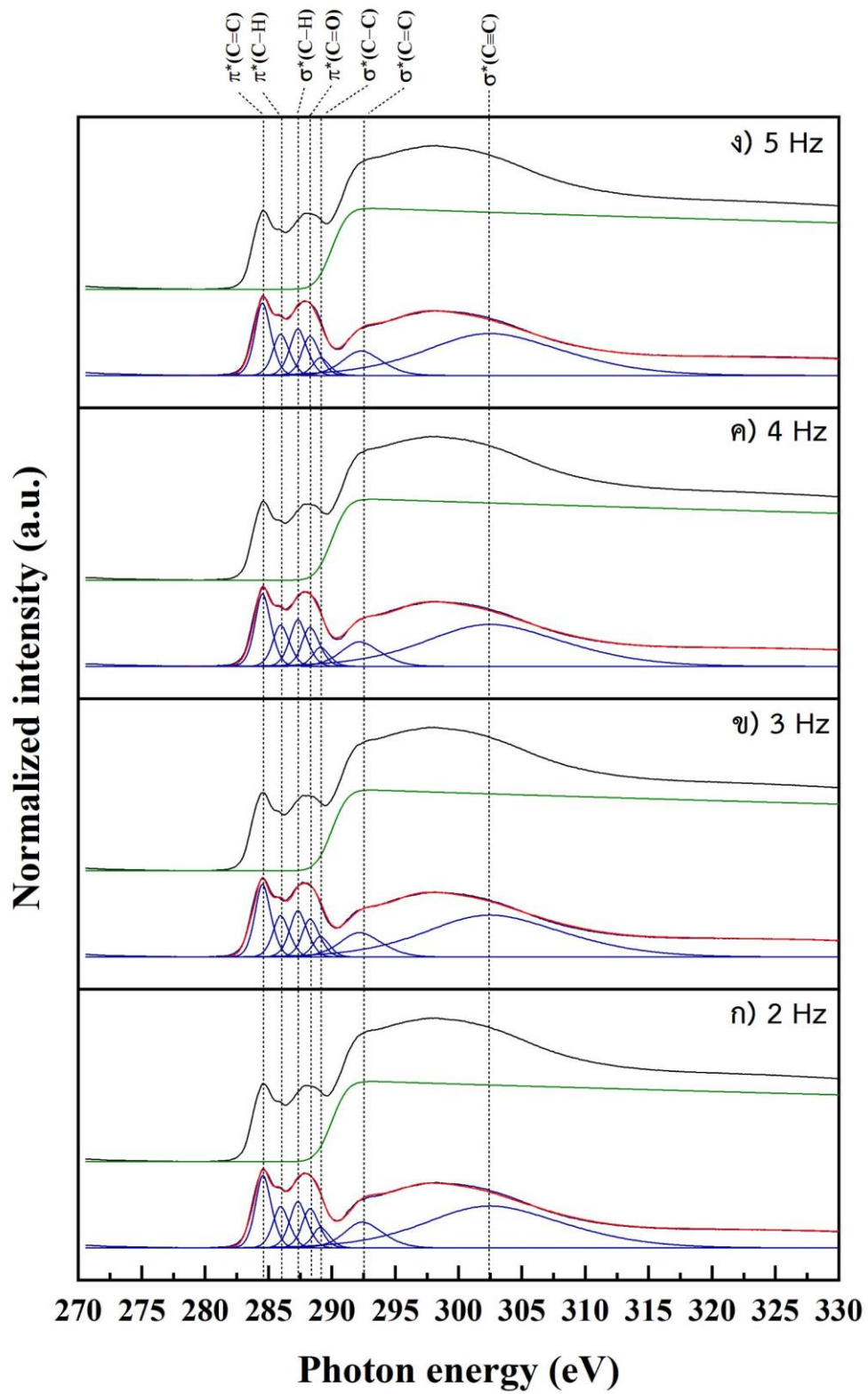
รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $I_D/I_G$  FWHM ของพีคจี และ ตำแหน่งพีคจี กับความถี่พัลส์ในช่วง

2-5 Hz

รูปที่ 4.19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  ตำแหน่งพีคจี และ FWHM ของพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่พัลส์ จากกราฟจะเห็นได้ว่าสัดส่วน  $I_D/I_G$  มีแนวโน้มที่ไม่ชัดเจนมากนัก และมีค่าเปลี่ยนแปลงอยู่ระหว่าง 0.62 – 0.71 ส่วนตำแหน่งพีคจี และ FWHM ของพีคจี ไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิครามานเป็นเพียงเทคนิคที่ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มเบื้องต้นเท่านั้น ซึ่งการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มโดยละเอียดต้องเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ ร่วมด้วย ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

#### 4.3.2 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเนคซาฟ

รูปที่ 4.20 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H ในช่วงพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 330 eV ซึ่งตกสะสมที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกันตั้งแต่ 2 Hz ถึง 5 Hz และเส้นสเปกตรัมถูกปรับเทียบกับตำแหน่งสูงสุดของ HOPG ซึ่งใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิงของพันธะคาร์บอน  $\pi^*$  จากรูปจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมคาร์บอน K-edge มีรูปร่างที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นเป็น 2 โครงสร้างหลักคือ การสั่นพ้องของ Pre-edge ระหว่างพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 289 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\pi^*$  และการสั่นพ้องของ Post-edge ที่พลังงานโฟตอนระหว่าง 290 eV ถึง 330 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\sigma^*$  (Rittihong et al., 2020; Tunmee et al., 2015) ซึ่งในโครงสร้างทั้งสองนี้สามารถแยกสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ออกเป็นองค์ประกอบย่อยที่ประกอบด้วยสถานะการสั่นพ้องของ  $\pi^*(C=C)$   $\pi^*(C-H)$   $\sigma^*(C-H)$   $\pi^*(C=O)$   $\sigma^*(C-C)$   $\sigma^*(C=C)$  และ  $\sigma^*(C\equiv C)$  ซึ่งตำแหน่งการเกิดสถานะการสั่นพ้องดังกล่าวของฟิล์ม a-C:H ทั้ง 5 เงื่อนไขแสดงไว้ในตารางที่ 4.6 การปรากฏสถานะการสั่นพ้องที่ตำแหน่ง 284.5 เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \pi^*(C=C)$  หรือ  $sp^2$  ในโครงสร้างของฟิล์ม ขอบการดูดกลืนระหว่าง 288 eV ถึง 330 eV เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \sigma^*$  ของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  สเปกตรัมคาร์บอน K-edge เกี่ยวข้องกับปริมาณ  $sp^2$  ในฟิล์มซึ่งถูกประเมินจากการปรับเส้นโค้ง (Curve fitting) ภายใต้พื้นที่ใต้เส้นโค้งของการสั่นพ้อง Pre-edge  $\pi^*(C=C)$  และปริมาณ  $sp^2$  ถูกคำนวณโดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมเนคซาฟของตัวอย่าง HOPG ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1

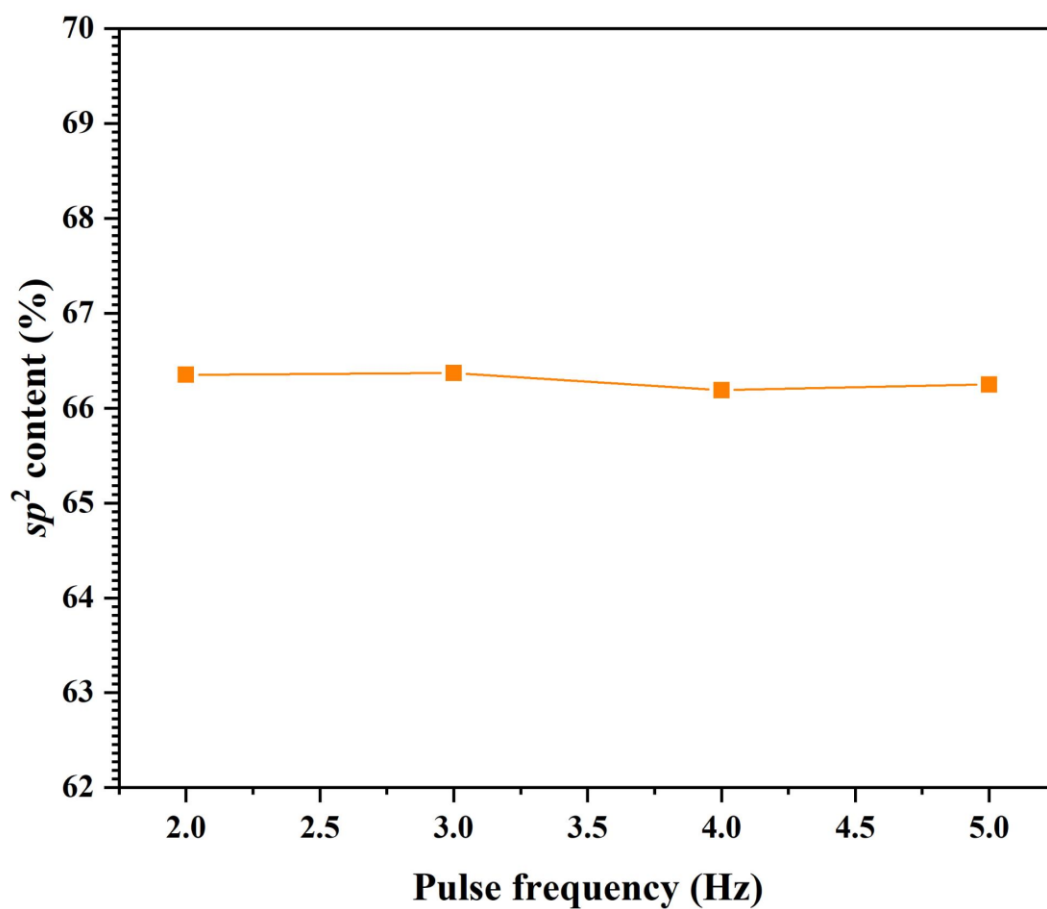


รูปที่ 4.20 สเปกตรัมเนคซาฟการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H เมื่อเตรียมด้วยความถี่พัลส์ต่างกัน ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz

โดยการปรับเส้นโค้ง สเปกตรัมคาร์บอน K-edge จะถูกลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Arctangent พร้อมกับการยกขอบการดูดกลืนไปที่ 290 eV (Abbas et al., 2005; Outka and Stöhr, 1988) ซึ่งจากการคำนวณหาปริมาณ  $sp^2$  (%) ตามสมการที่ 4.1 แล้ว พบว่า फिल्म a-C:H ที่ ตกสะสมที่เงื่อนไขความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz มีปริมาณ  $sp^2$  (%) เท่ากับ 66.35% 66.37% 66.19% และ 66.25% ตามลำดับ ซึ่งปริมาณ  $sp^2$  นี้มีค่าใกล้เคียงกันมาก จนไม่สามารถ แยกความแตกต่างของสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ได้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยน ค่าความถี่พัลส์นี้ อยู่ในช่วงที่ไม่มีมีความแตกต่างกันมาก ทำให้สมบัติของฟิล์มที่ได้ไม่ได้มีความแตกต่าง กันอย่างมีนัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามจะต้องพิจารณาผลการตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ เพื่อหาปริมาณ  $sp^2$   $sp^3$  และความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ตามลำดับต่อไป

ตารางที่ 4.6 แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีอีซีวีดี เมื่อเตรียมด้วยความถี่พัลส์ต่างกัน

Pulse frequency (Hz)	Peak position (eV), Area under curve (eV)							$sp^2$ (%)
	$\pi^*$ (C—C)	$\pi^*$ (C—H)	$\sigma^*$ (C—H)	$\pi^*$ (C=O)	$\sigma^*$ (C—C)	$\sigma^*$ (C=C)	$\sigma^*$ (C≡C)	
2	284.56, 0.82	285.59, 0.48	287.32, 0.58	288.30, 0.49	289.12, 0.24	292.42, 0.70	302.50, 4.14	66.35
3	284.52, 0.82	285.95, 0.48	287.32, 0.58	288.30, 0.47	289.12, 0.24	292.18, 0.72	302.50, 4.14	66.37
4	284.52, 0.82	285.95, 0.48	287.32, 0.58	288.30, 0.49	289.12, 0.23	292.18, 0.68	302.50, 4.14	66.19
5	284.52, 0.82	285.95, 0.48	287.32, 0.58	288.30, 0.49	289.12, 0.21	292.30, 0.68	302.50, 4.14	66.25

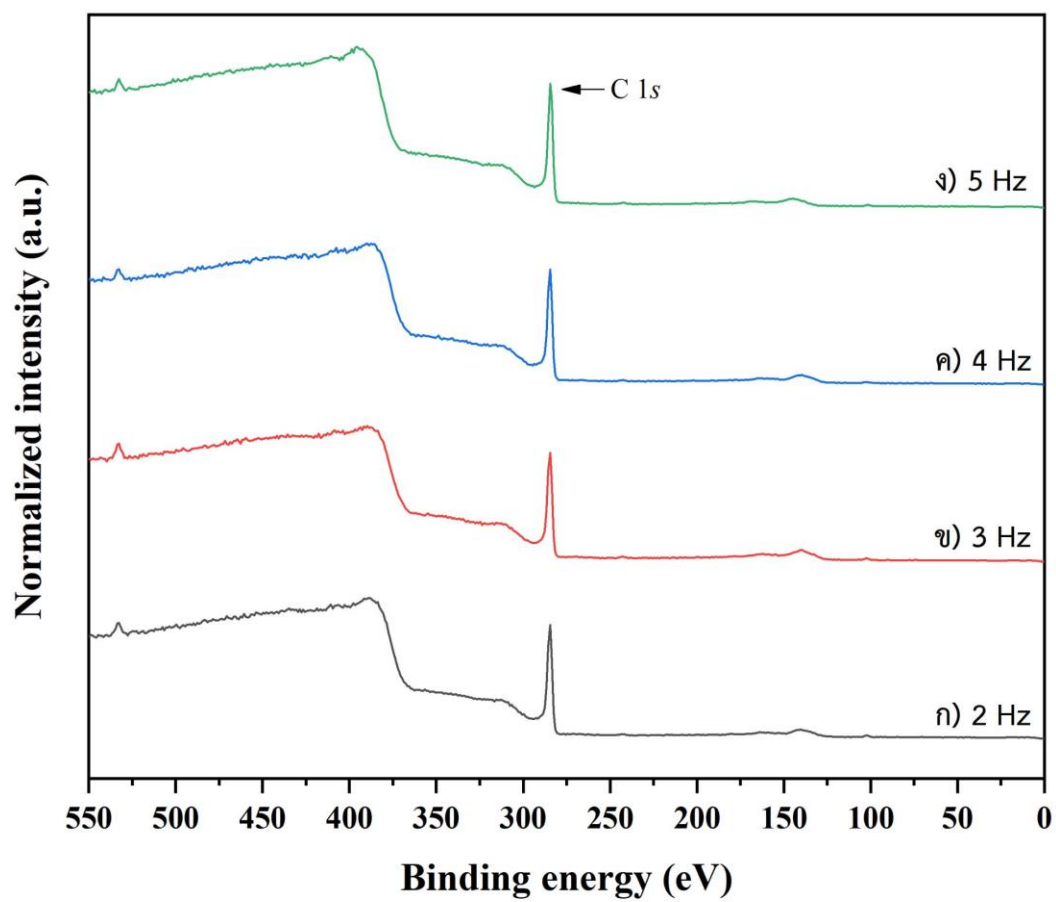


รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ของปริมาณ  $sp^2$  ของฟิล์ม a-C:H เมื่อเตรียมด้วยความถี่พัลส์ต่างกัน

#### 4.3.3 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซพีเอส

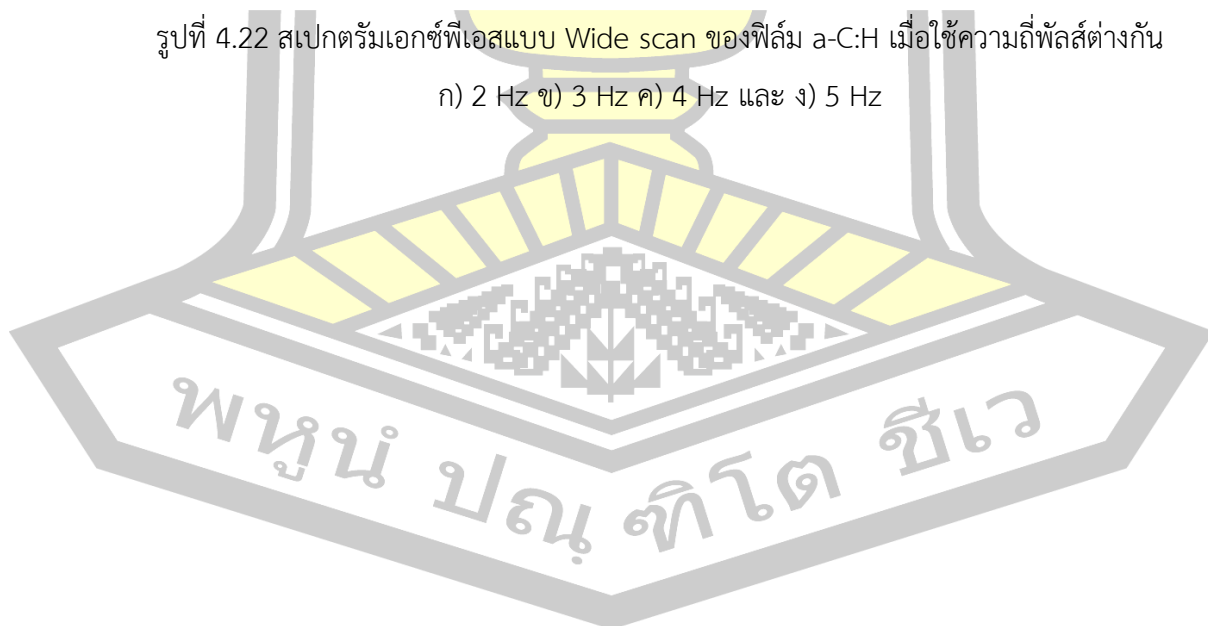
รูปที่ 4.22 แสดงสเปกตรัมเอกซพีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พลาสมาที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก พีคสูงสุดของสเปกตรัม C1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 284.2 - 284.3 eV และการ Deconvolution ของสเปกตรัม C1s แสดงไว้ในรูปที่ 4.23

พหุ ประถมศึกษา

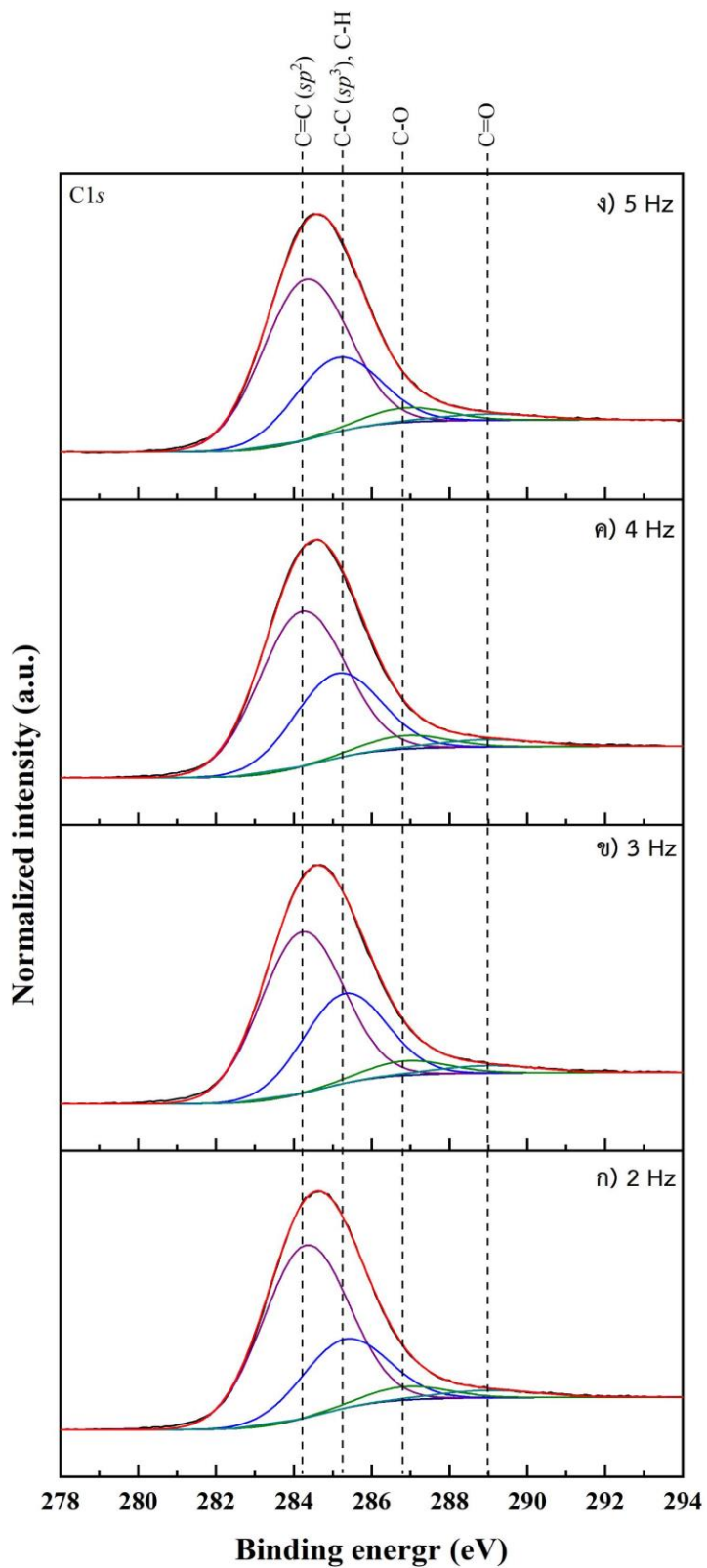


รูปที่ 4.22 สเปกตรัมเอกซโฟสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน

ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz



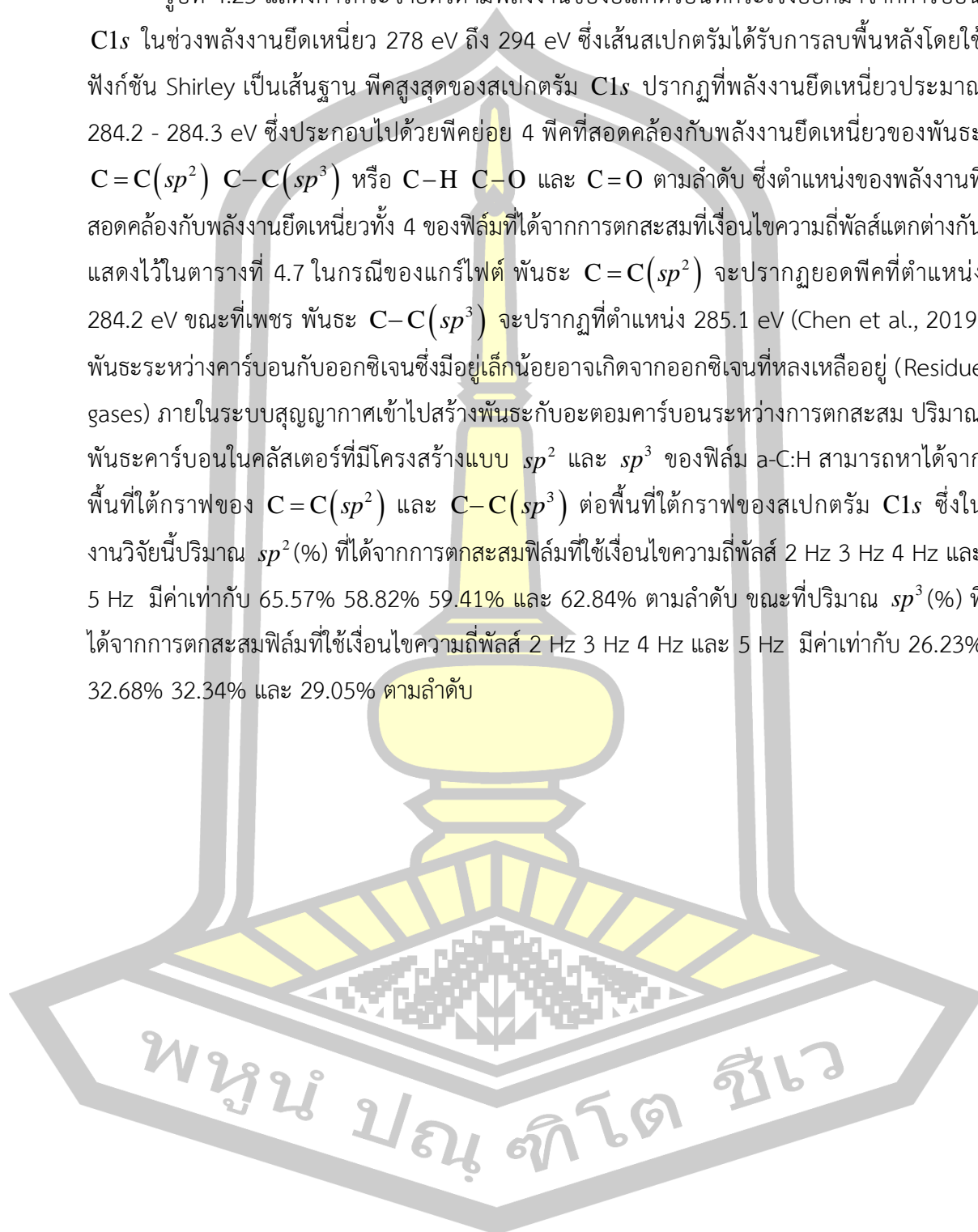




รูปที่ 4.23 สเปกตรัมเอกซ์พีเอสจาก C1s ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน

ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz

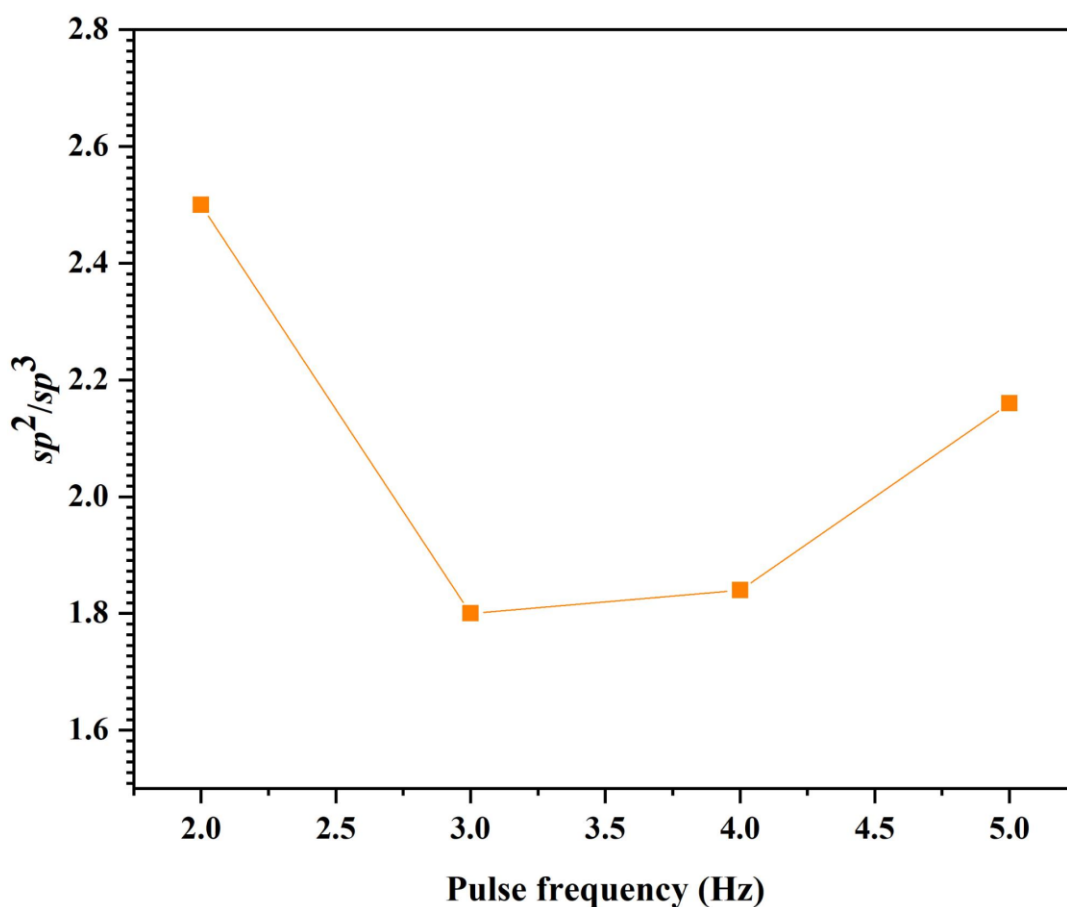
รูปที่ 4.23 แสดงการกระจายตัวตามพลังงานของอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาจากคาร์บอน C1s ในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว 278 eV ถึง 294 eV ซึ่งเส้นสเปกตรัมได้รับการลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Shirley เป็นเส้นฐาน พิกสูงสุดของสเปกตรัม C1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 284.2 - 284.3 eV ซึ่งประกอบไปด้วยพีกย่อย 4 พีกที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ  $C=C(sp^2)$   $C-C(sp^3)$  หรือ  $C-H$   $C-O$  และ  $C=O$  ตามลำดับ ซึ่งตำแหน่งของพลังงานที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวทั้ง 4 ของฟิล์มที่ได้จากการตกสะสมที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 ในกรณีของแกรไฟต์ พันธะ  $C=C(sp^2)$  จะปรากฏยอดพีกที่ตำแหน่ง 284.2 eV ขณะที่เพชร พันธะ  $C-C(sp^3)$  จะปรากฏที่ตำแหน่ง 285.1 eV (Chen et al., 2019) พันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนซึ่งมีอยู่เล็กน้อยอาจเกิดจากออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ (Residue gases) ภายในระบบสุญญากาศเข้าไปสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนระหว่างการตกสะสม ปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H สามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ  $C=C(sp^2)$  และ  $C-C(sp^3)$  ต่อพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม C1s ซึ่งในงานวิจัยนี้ปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz มีค่าเท่ากับ 65.57% 58.82% 59.41% และ 62.84% ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz มีค่าเท่ากับ 26.23% 32.68% 32.34% และ 29.05% ตามลำดับ



ตารางที่ 4.7 แสดงข้อมูลตำแหน่งพิกและพันธะเคมีของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากสเปกตรัมเอกซ์พีเอส ซึ่งเตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พรีซีวิตี ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน

Pulse frequency (Hz)	Peak designation	Bonding	Chemical information		
			BE (eV)	Conc. (at.%)	FWHM (eV)
2	C1s	C=C	284.3	65.57	2.6
		C-C	285.3	26.23	2.6
		C-O	286.9	4.92	2.5
		C=O	289.0	3.28	3.0
3	C1s	C=C	284.2	58.82	2.5
		C-C	285.3	32.68	2.5
		C-O	286.9	5.23	2.5
		C=O	289.0	3.27	3.0
4	C1s	C=C	284.2	59.41	2.6
		C-C	285.1	32.34	2.6
		C-O	286.9	4.95	2.5
		C=O	289.0	3.30	3.0
5	C1s	C=C	284.3	62.84	2.6
		C-C	285.1	29.05	2.6
		C-O	286.9	5.41	2.5
		C=O	289.0	2.70	3.0

พหุ ประถมศึกษา ชีวะ



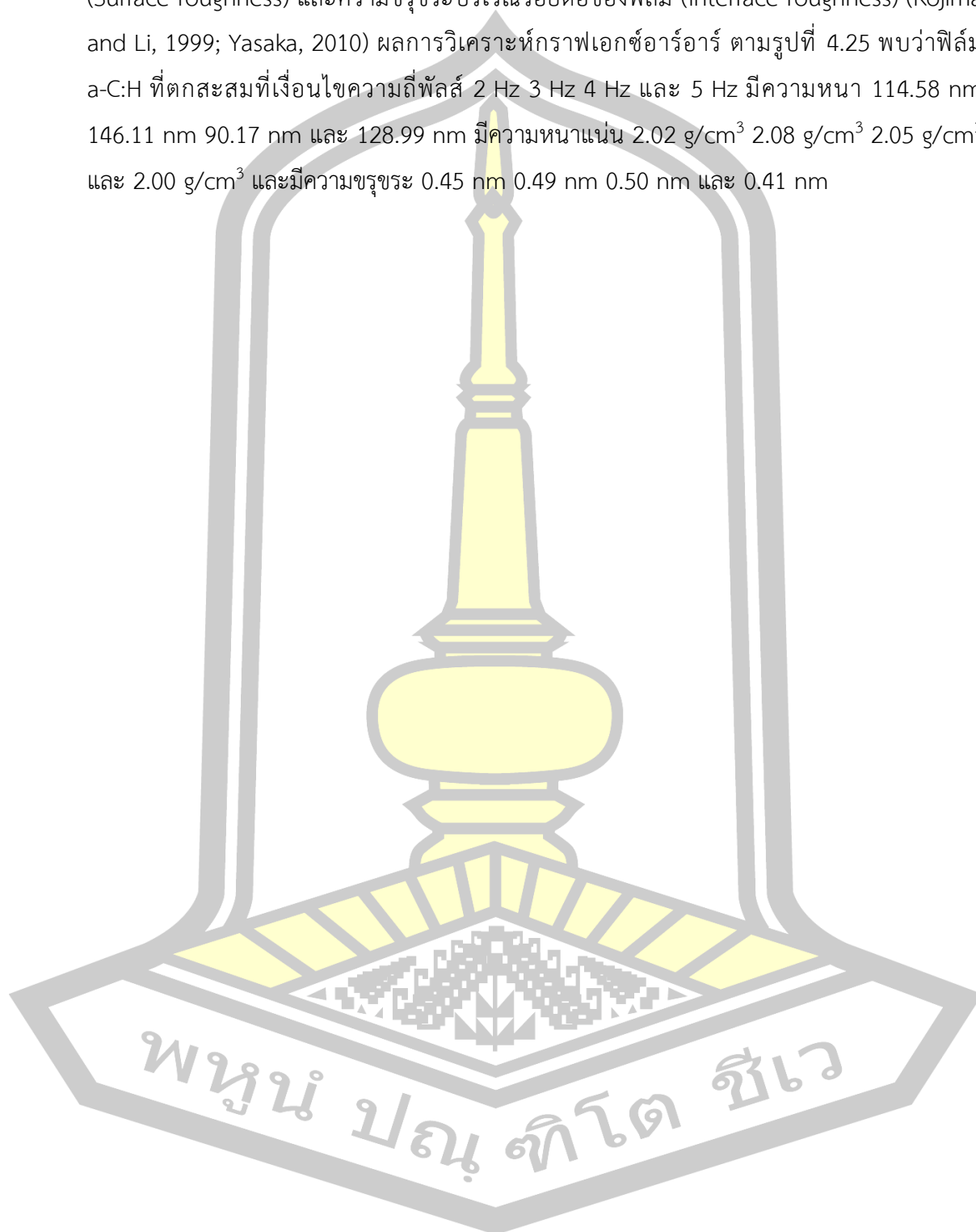
รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $sp^2/sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่พัลส์

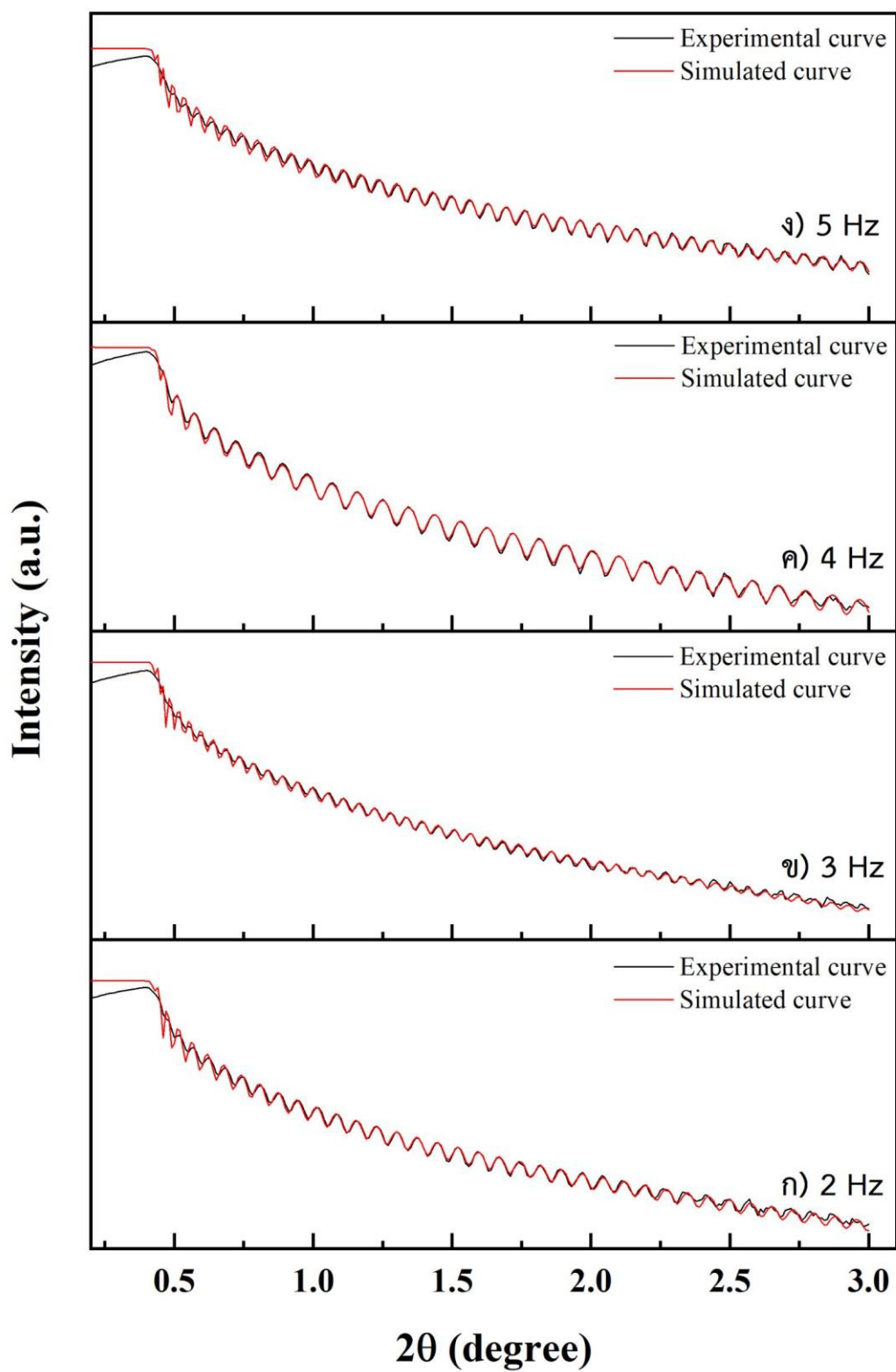
เนื่องจากปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^3$  จะส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการตรวจวิเคราะห์ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์มเพิ่มเติมด้วยเทคนิคเอกซอาร์เออร์ ดังจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

#### 4.3.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซอาร์เออร์

ลักษณะร้าวรอยการแทรกสอดของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน (เส้นสีดำ) และผลการจำลองข้อมูลของเส้นโค้งเอกซอาร์เออร์ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8 ในช่วงมุมตกกระทบ  $0.2^\circ$  ถึง  $3^\circ$  (เส้นสีแดง) แสดงไว้ในรูปที่ 4.25 ซึ่งสามารถพิจารณาร้าวรอยการแทรกสอดออกเป็น 3 บริเวณ ดังนี้ 1) ค่ามุมวิกฤตของการลดลงช่วงแรก จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาแน่นของฟิล์ม 2) คาบเวลาของการสั่น (Oscillation period) จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์มชั้นบนสุด 3) แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation amplitude) และความชันของการลดลงของความเข้มรังสีเอกซ์จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความขรุขระของผิวฟิล์ม

(Surface roughness) และความขรุขระบริเวณรอยต่อของฟิล์ม (Interface roughness) (Kojima and Li, 1999; Yasaka, 2010) ผลการวิเคราะห์กราฟเอกซอาร์เออร์ ตามรูปที่ 4.25 พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมที่เงื่อนไขความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz มีความหนา 114.58 nm 146.11 nm 90.17 nm และ 128.99 nm มีความหนาแน่น 2.02 g/cm<sup>3</sup> 2.08 g/cm<sup>3</sup> 2.05 g/cm<sup>3</sup> และ 2.00 g/cm<sup>3</sup> และมีความขรุขระ 0.45 nm 0.49 nm 0.50 nm และ 0.41 nm



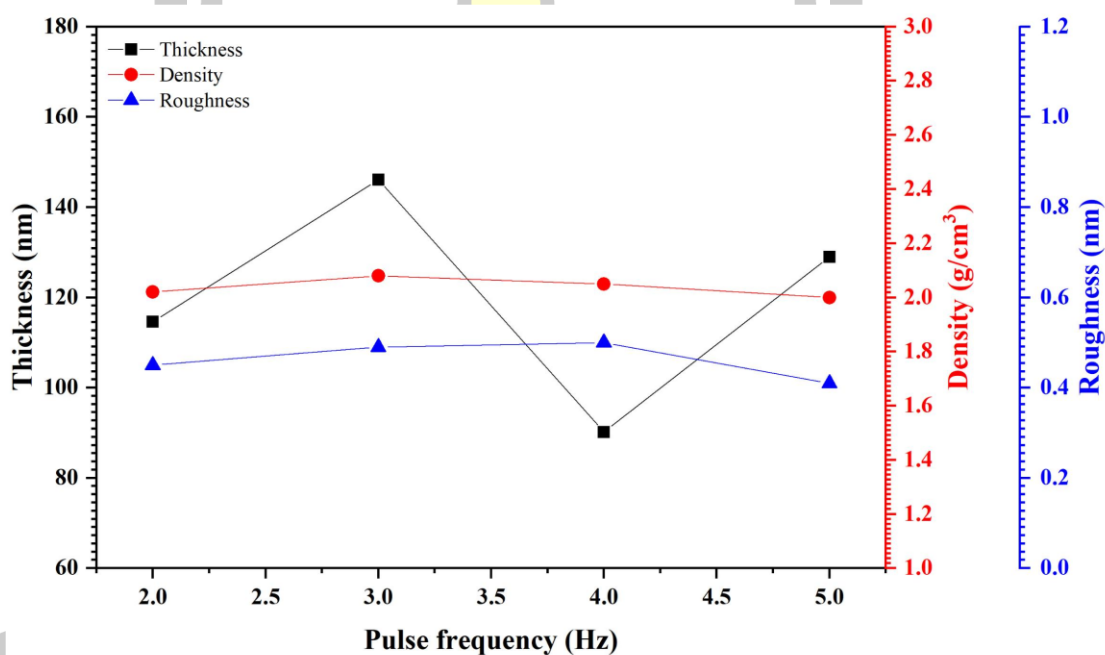


รูปที่ 4.25 รูปแบบการสั่นจากการสะท้อนรังสีเอกซ์ของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน

ก) 2 Hz ข) 3 Hz ค) 4 Hz และ ง) 5 Hz

ตารางที่ 4.8 แสดงข้อมูลความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พริซิวิตี ที่เงื่อนไขความถี่พัลส์แตกต่างกัน

Pulse frequency (Hz)	Thickness (nm)	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Roughness (nm)
2	114.58	2.02	0.45
3	146.11	2.08	0.49
4	90.17	2.05	0.50
5	128.99	2.00	0.41



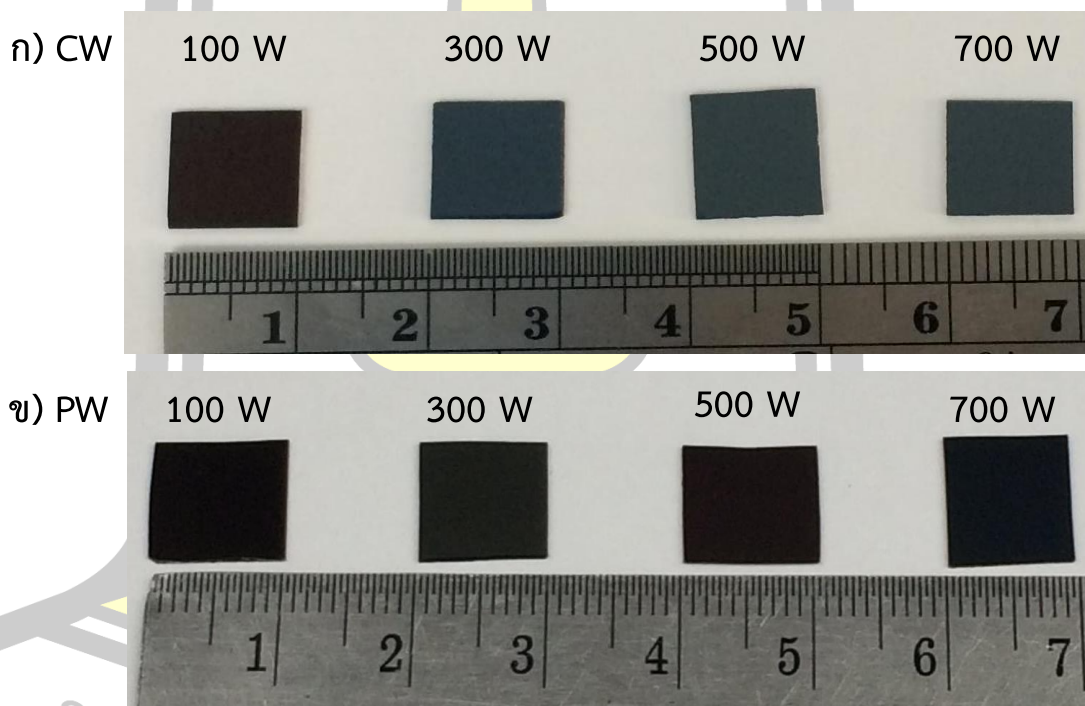
รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้ความถี่พัลส์ต่างกัน

จากการศึกษาผลของความถี่พัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H โดยการเปลี่ยนความถี่พัลส์ตั้งแต่ 2 Hz – 5 Hz และตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน เนคซาฟ เอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ พบว่า การเปลี่ยนความถี่พัลส์ตั้งแต่ 2 Hz – 5 Hz สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้ช่วงของการเปลี่ยนความถี่พัลส์อาจจะยังไม่กว้างมากพอที่จะเห็นความแตกต่างเชิงโครงสร้างของฟิล์มได้

#### 4.4 ศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม

##### a-C:H

ฟิล์ม a-C:H ถูกเตรียมลงบนแผ่นซิลิกอนชนิดพี (เจือโบรอน) หนา (100) ขนาด  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup> ด้วยวิธีอาร์เอฟ-พิวซีวีดี (RF-PECVD) ที่กำลังไฟฟ้า (RF power) แตกต่างกันตั้งแต่ 100 W ถึง 700 W ในโหมดต่อเนื่องใช้เวลาเคลือบ 3 นาที และโหมดพัลส์ใช้เวลาเคลือบ 30 นาที ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มแสดงไว้ในรูปที่ 4.27 ในกรณีของการเพิ่มค่ากำลังไฟฟ้าจาก 100 W ไปที่ 700 W ในโหมดต่อเนื่อง สีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีน้ำตาลไปเป็นสีน้ำเงิน แสดงว่าฟิล์มน่าจะมี ความหนาเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มค่ากำลังไฟฟ้าจาก 100 W ไปที่ 700 W ในโหมดพัลส์ สีของฟิล์มเปลี่ยนจากสีม่วงไปเป็นสีเขียว น้ำตาล และสีม่วง ตามลำดับ แสดงว่าฟิล์มน่าจะมี ความหนาเพิ่มขึ้น ซึ่งจะต้องใช้เทคนิคเอกซเรย์อาร์อาร์วัดความหนาที่แท้จริงของฟิล์มแต่ละเงื่อนไขต่อไป



รูปที่ 4.27 ภาพถ่ายฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พิวซีวีดี ที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้าแตกต่างกัน

ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

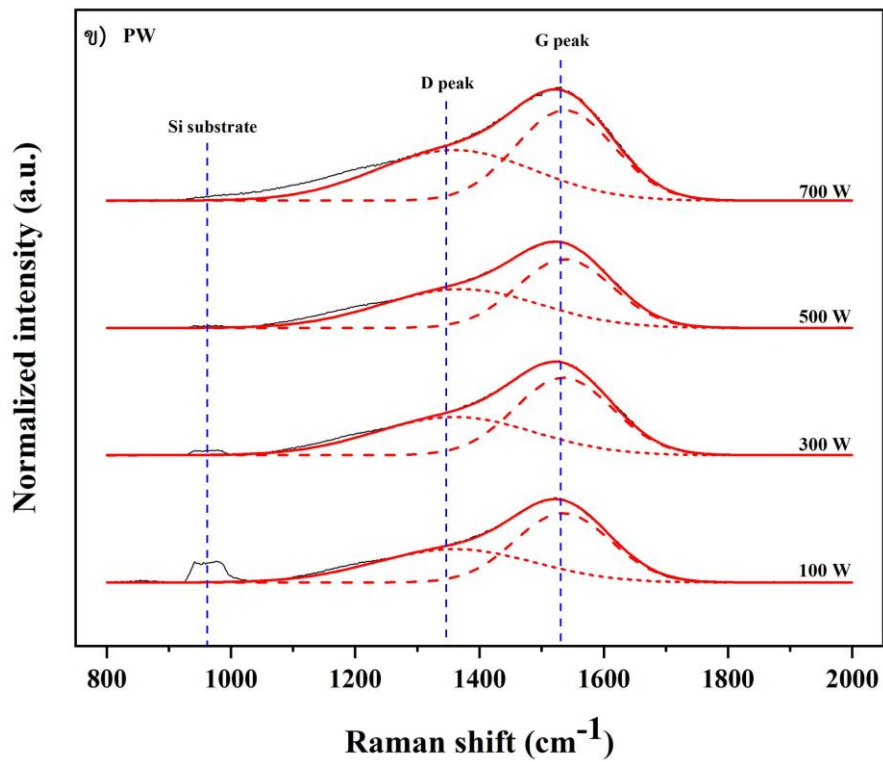
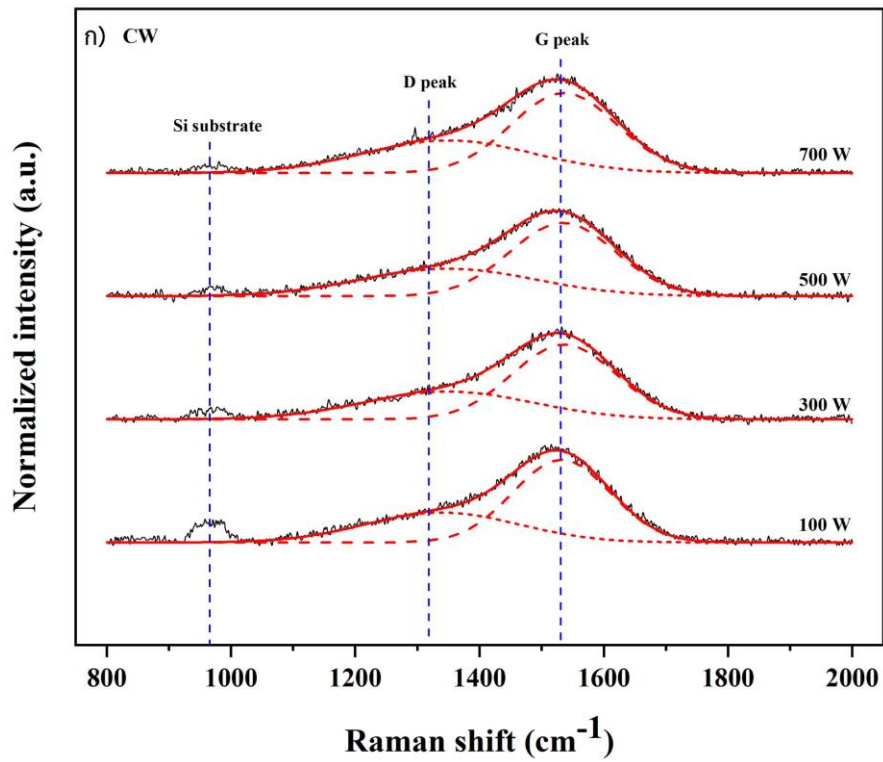
##### 4.4.1 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิครามาน

รูปที่ 4.28 แสดงสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ในช่วงเลขคลื่น  $800$  cm<sup>-1</sup> ถึง  $2000$  cm<sup>-1</sup> ซึ่งได้จากการตกสะสมฟิล์มลงบนแผ่นซิลิกอน ที่กำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W ก)



ใช้กำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่อง ที่เวลาการตกสะสม 3 นาที ข) ใช้กำลังไฟฟ้าในโหมดพัลส์ ที่เวลาการตกสะสม 30 นาที เมื่อพิจารณาเส้นสเปกตรัมรามานในรูปที่ 4.28 ก) พบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1340\text{ cm}^{-1}$   $1347\text{ cm}^{-1}$   $1350\text{ cm}^{-1}$   $1350\text{ cm}^{-1}$  และพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1531\text{ cm}^{-1}$   $1535\text{ cm}^{-1}$   $1536\text{ cm}^{-1}$   $1538\text{ cm}^{-1}$  นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $950\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับพีคของแผ่นฐานซิลิกอน และค่าความเข้มข้นของพีคซิลิกอนลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อกำลังไฟฟ้าสูงขึ้น เนื่องจากการใช้กำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้นจะทำให้แก๊สแตกตัวเป็นพลาสมาได้มากขึ้น ส่งผลให้เกิดการตกสะสมของอะตอมคาร์บอนมากขึ้น คาร์บอนเสมือนเพชรจึงมีความหนาแน่นมากขึ้น ความเข้มข้นของพีคซิลิกอนจึงดูอ่อนลงเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของพีคดีและพีคจี นอกจากนี้ยังพบว่ายอดของพีคจีมีการเลื่อนตำแหน่งไปทางขวา (Blue shift) เมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้สูงขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดจากกลุ่มของแกรไฟต์ขนาดนาโนภายในฟิล์มที่มีค่าสูงขึ้นตามกำลังไฟฟ้าที่ใช้มากขึ้น ส่งผลให้ปริมาตร  $sp^3$  ในฟิล์มลดลง ทำให้ฟิล์มมีคุณสมบัติคล้ายแกรไฟต์มากขึ้น ส่วนสัดส่วน  $I_D/I_G$  ที่ได้จากการปรับเส้นโค้งของสเปกตรัมรามานในเงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.57 0.60 0.64 และ 0.71 ตามลำดับ ดังนั้นสามารถตีความได้ว่าสัดส่วนของ  $sp^2$  มีค่ามากขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้าสูงขึ้น ซึ่งทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณสมบัติคล้ายแกรไฟต์มากขึ้นนั่นเอง





รูปที่ 4.28 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าต่างกัน ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

ส่วนรูปที่ 4.28 ข) พบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1357\text{ cm}^{-1}$   $1360\text{ cm}^{-1}$   $1370\text{ cm}^{-1}$   $1362\text{ cm}^{-1}$  และพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1533\text{ cm}^{-1}$   $1535\text{ cm}^{-1}$   $1537\text{ cm}^{-1}$   $1537\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับกำลังไฟฟ้าในโหมดพัลส์ 100 W 300 W 500 W และ 700 W ตามลำดับ โดยยอดของพีคจะมีการเลื่อนตำแหน่งไปทางขวาเมื่อกำลังไฟฟ้าที่ใช้สูงขึ้นเช่นเดียวกับสเปกตรัมรามานในโหมดต่อเนื่อง ดังนั้นสามารถตีความได้เช่นเดียวกัน คือ ที่เวลาในการตกสะสมเดียวกัน เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าในการตกสะสมให้สูงขึ้น จะทำให้เกิดกลุ่มของแกรไฟต์ขนาดนาโนภายในฟิล์ม ซึ่งส่งผลให้ปริมาตร  $sp^3$  ในฟิล์มลดลง ทำให้ฟิล์มมีคุณสมบัติคล้ายแกรไฟต์มากขึ้น ส่วนสัดส่วน  $I_D/I_G$  มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.76 0.76 0.87 และ 0.83 สอดคล้องกับกำลังไฟฟ้าในโหมดพัลส์ 100 W 300 W 500 W และ 700 W ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นใน 3 เจือไนแรก และมีค่าลดลงเล็กน้อยในเจือไน 700 W และพบว่าสัดส่วน  $I_D/I_G$  ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดพัลส์มีค่ามากกว่าโหมดต่อเนื่อง ซึ่งอาจเกิดจากการใช้เวลาการตกสะสมในโหมดพัลส์มากเกินไป (30 นาที) ทำให้ฟิล์มมีความหนามากกว่าฟิล์มที่ได้จากการใช้โหมดต่อเนื่อง (3 นาที) ซึ่งถึงแม้ว่าการตกสะสมในโหมดพัลส์จะใช้รอบการทำงานเพียง 10% แต่ในช่วงที่กำลังไฟฟ้าปิด (Power off) อาจจะมีสถานะพลาสมาค้างอยู่ในช่วงเวลาสั้น ๆ ทำให้ชิ้นงานค้างอยู่ในสถานะศักย์ลอย (Floating potential) และในช่วงเวลานี้เองอะตอมคาร์บอนและไอออนต่าง ๆ เช่น  $C_2H_2^+$   $C_2H^+$  หรือ  $C^+$  จะมีพลังงานน้อยกว่าปกติ ทำให้มีแนวโน้มที่จะเกิดโครงสร้างของพันธะ  $sp^2$  มากขึ้นเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าในโหมดพัลส์สูงขึ้นนั่นเอง

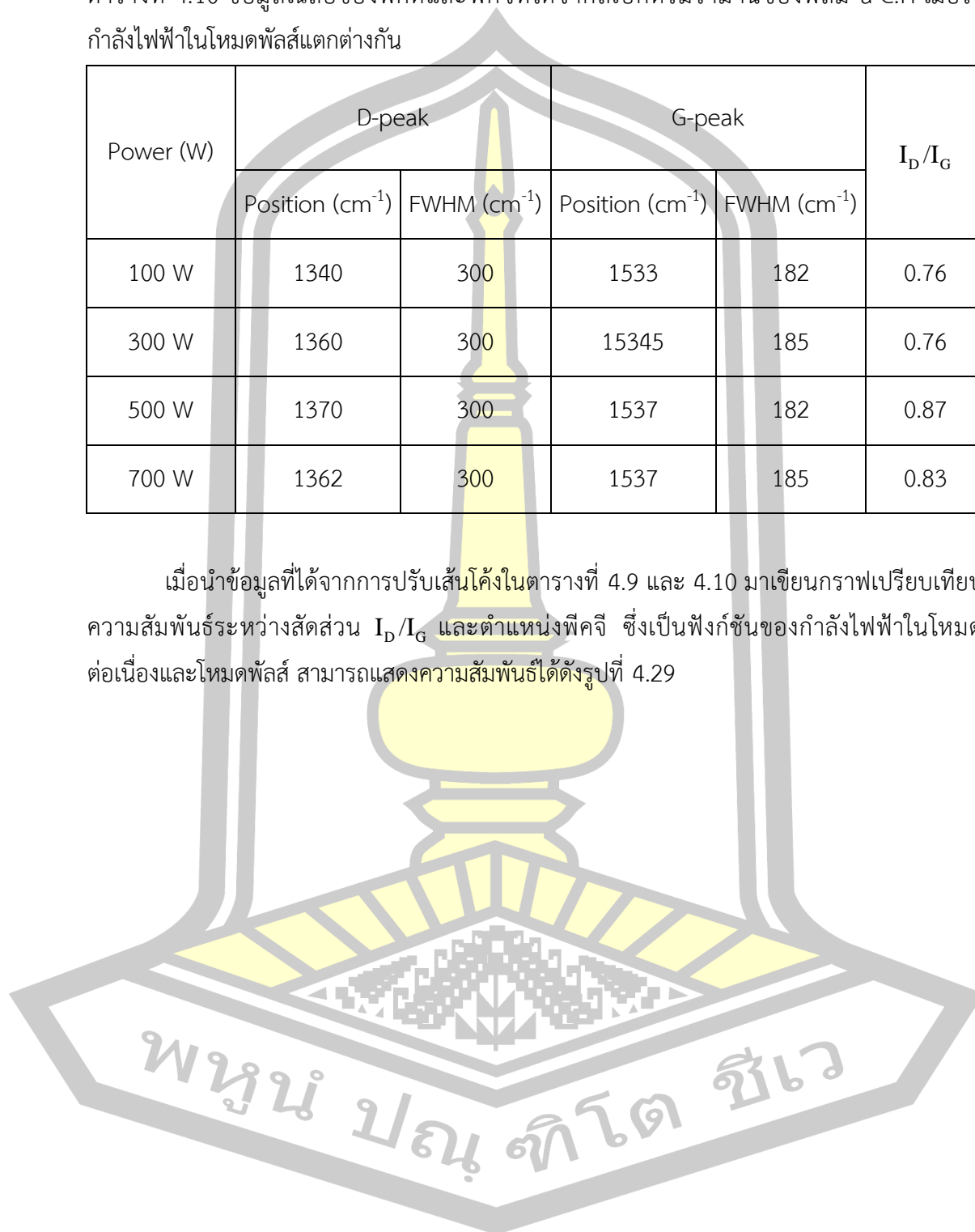
ตารางที่ 4.9 ข้อมูลเฉลี่ยของพีคดีและพีคจีที่ได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องแตกต่างกัน

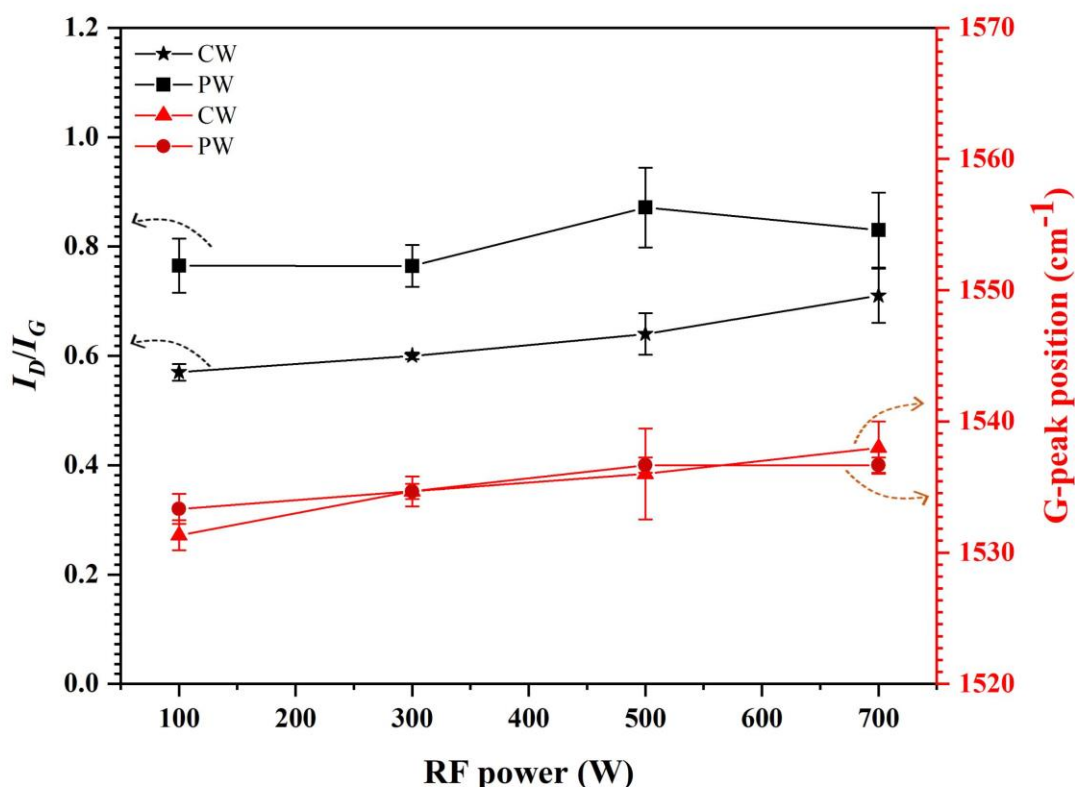
Power (W)	D-peak		G-peak		$I_D/I_G$
	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	
100 W	1340	293	1531	185	0.57
300 W	1347	313	1535	195	0.60
500 W	1350	325	1536	198	0.64
700 W	1350	320	1538	199	0.71

ตารางที่ 4.10 ข้อมูลเฉลี่ยของพีคดีและพีคจีที่ได้จากสเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าในโหมดพัลส์แตกต่างกัน

Power (W)	D-peak		G-peak		$I_D/I_G$
	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	
100 W	1340	300	1533	182	0.76
300 W	1360	300	15345	185	0.76
500 W	1370	300	1537	182	0.87
700 W	1362	300	1537	185	0.83

เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการปรับเส้นโค้งในตารางที่ 4.9 และ 4.10 มาเขียนกราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  และตำแหน่งพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของกำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 4.29





รูปที่ 4.29 เปรียบเทียบสัดส่วน  $I_D/I_G$  และ ตำแหน่งพีคจี เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าต่างกัน

ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

รูปที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  และตำแหน่งพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของกำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ จากกราฟจะเห็นได้ว่าสัดส่วน  $I_D/I_G$  และตำแหน่งพีคจีของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันคือ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าสูงขึ้น ในขณะที่ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $I_D/I_G$  และตำแหน่งพีคจี ซึ่งเป็นฟังก์ชันของกำลังไฟฟ้าในโหมดพัลส์ มีแนวโน้มไม่ชัดเจนมากนัก คือ สัดส่วน  $I_D/I_G$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้กำลังไฟฟ้า 100 W ถึง 500 W และลดลงเล็กน้อยเมื่อกำลังไฟฟ้าเป็น 700 W ในขณะที่ ตำแหน่งของพีคจีมีแนวโน้มเลื่อนไปทางเลขคลื่นที่สูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคตามเป็นเพียงเทคนิคที่ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มเบื้องต้นเท่านั้น ซึ่งการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มโดยละเอียดต้องเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ ร่วมด้วย ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

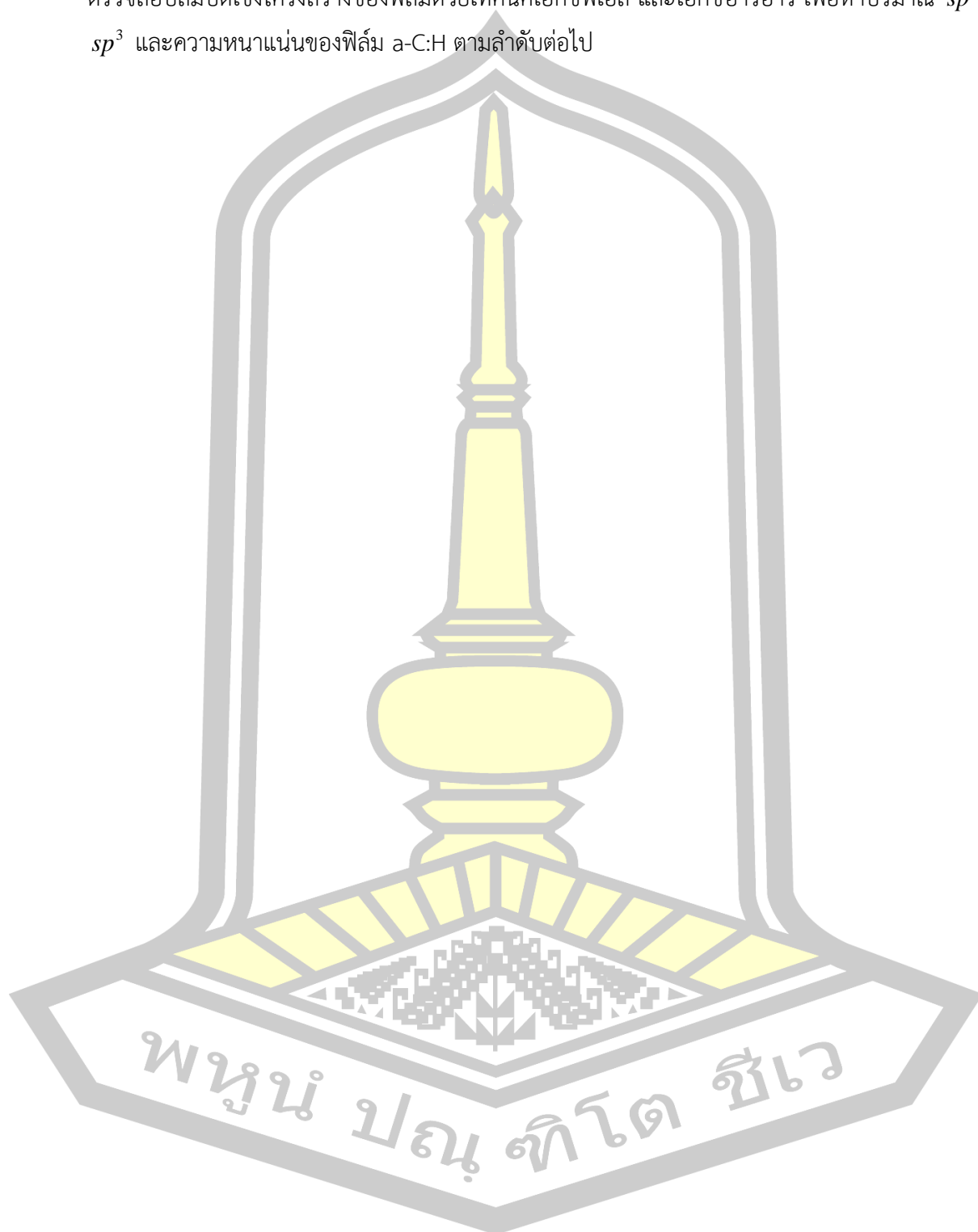
#### 4.4.2 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเคคซาฟ

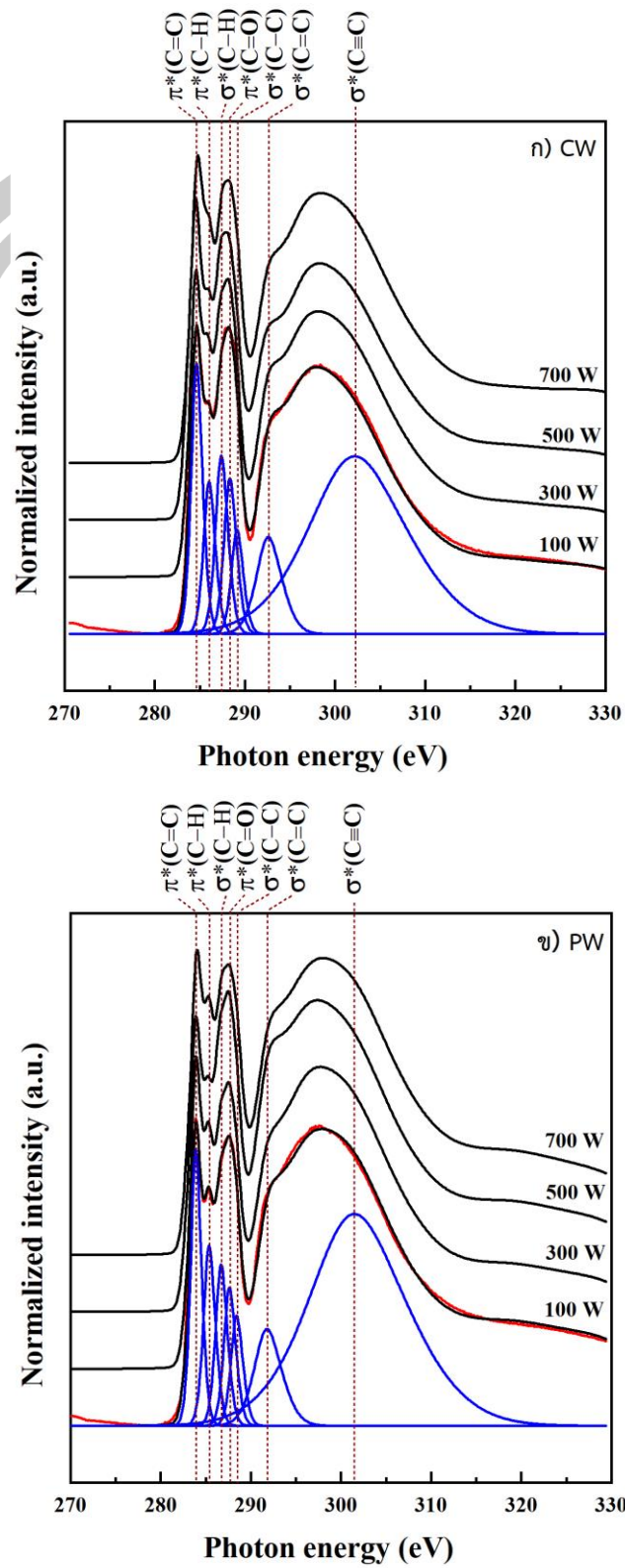
รูปที่ 4.30 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ของฟิล์ม a-C:H ในช่วงพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 330 eV ซึ่งตกสะสมที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้าแตกต่างกัน ก) โหมดต่อเนื่อง ข) โหมดพัลส์ และถูกปรับเทียบกับตำแหน่งสูงสุดของ HOPG ซึ่งใช้เป็นตำแหน่งอ้างอิงของพันธะ

คาร์บอน  $\pi^*$  จากรูปจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ทั้งในรูปที่ 4.30 ก) และ 4.30 ข) มีรูปร่างที่คล้ายคลึงกัน แสดงให้เห็นเป็น 2 โครงสร้างหลักคือ การสั่นพ้องของ Pre-edge ระหว่างพลังงานโฟตอน 270 eV ถึง 289 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\pi^*$  และการสั่นพ้องของ Post-edge ที่พลังงานโฟตอนระหว่าง 290 eV ถึง 330 eV ซึ่งถูกจัดให้อยู่ในสถานะ  $\sigma^*$  (Rittihong et al., 2020; Tunmee et al., 2015) ซึ่งในโครงสร้างทั้งสองนี้สามารถแยกสเปกตรัมคาร์บอน K-edge ออกเป็นองค์ประกอบย่อยที่ประกอบด้วยสถานะการสั่นพ้องของ  $\pi^*(C=C)$   $\pi^*(C-H)$   $\sigma^*(C-H)$   $\pi^*(C=O)$   $\sigma^*(C-C)$   $\sigma^*(C=C)$  และ  $\sigma^*(C\equiv C)$  ซึ่งตำแหน่งพลังงานโฟตอนที่สอดคล้องกับการเกิดสถานะการสั่นพ้องดังกล่าวของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ แสดงไว้ในตารางที่ 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ การปรากฏสถานะการสั่นพ้องที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอน 284.56 eV ถึง 284.64 eV ของฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง และการปรากฏสถานะการสั่นพ้องที่ตำแหน่งพลังงานโฟตอน 284.59 eV ถึง 284.60 eV ของฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดพัลส์ เกี่ยวข้องโดยตรงกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \pi^*(C=C)$  หรือ  $sp^2$  ในโครงสร้างของฟิล์ม ขอบการดูดกลืนระหว่าง 288 eV ถึง 330 eV เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะ  $C1s \rightarrow \sigma^*$  ของพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp$   $sp^2$  และ  $sp^3$  สเปกตรัมคาร์บอน K-edge เกี่ยวข้องกับปริมาณ  $sp^2$  ในฟิล์มซึ่งถูกประเมินจากการปรับเส้นโค้ง (Curve fitting) ภายใต้พื้นที่ใต้เส้นโค้งของการสั่นพ้อง Pre-edge  $\pi^*(C=C)$  และปริมาณ  $sp^2$  ถูกคำนวณโดยการเปรียบเทียบกับสเปกตรัมเนคซาฟของตัวอย่าง HOPG ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1

โดยการปรับเส้นโค้ง สเปกตรัมคาร์บอน K-edge จะถูกลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Arctangent พร้อมกับการยกขอบการดูดกลืนไปที่ 290 eV (Abbas et al., 2005; Outka and Stöhr, 1988) ซึ่งจากการคำนวณหาปริมาณ  $sp^2$  (%) ตามสมการที่ 1 แล้ว พบว่า ฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องที่กำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W มีปริมาณ  $sp^2$  เท่ากับ 62.51% 64.00% 67.76% และ 74.85% ตามลำดับ ขณะที่ฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดพัลส์ที่กำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W มีปริมาณ  $sp^2$  เท่ากับ 59.27% 60.20% 60.89% และ 62.10% ตามลำดับ เมื่อนำปริมาณ  $sp^2$  ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มทั้งสองโหมดไปพล็อตกราฟเปรียบเทียบกัน จะได้กราฟความสัมพันธ์แสดงไว้ดังรูปที่ 4.31 ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าปริมาณ  $sp^2$  ของฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าสูงขึ้น และปริมาณ  $sp^2$  ของฟิล์มที่ได้ในโหมดพัลส์มีค่าต่ำกว่าโหมดต่อเนื่อง ทั้งนี้ ปริมาณ  $sp^2$  ที่น้อยลงจะสอดคล้องกับปริมาณ  $sp^3$  ที่เพิ่มขึ้นภายในฟิล์ม ดังนั้นจึงสามารถตีความได้ว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์จะให้สมบัติเชิงโครงสร้างที่ดีกว่าฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง แต่อย่างไรก็ตามจะต้องพิจารณาผลการ

ตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ เพื่อหาปริมาณ  $sp^2$   $sp^3$  และความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ตามลำดับต่อไป





รูปที่ 4.30 สเปกตรัมการดูดกลืนของคาร์บอน K-edge ในสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าแตกต่างกัน ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

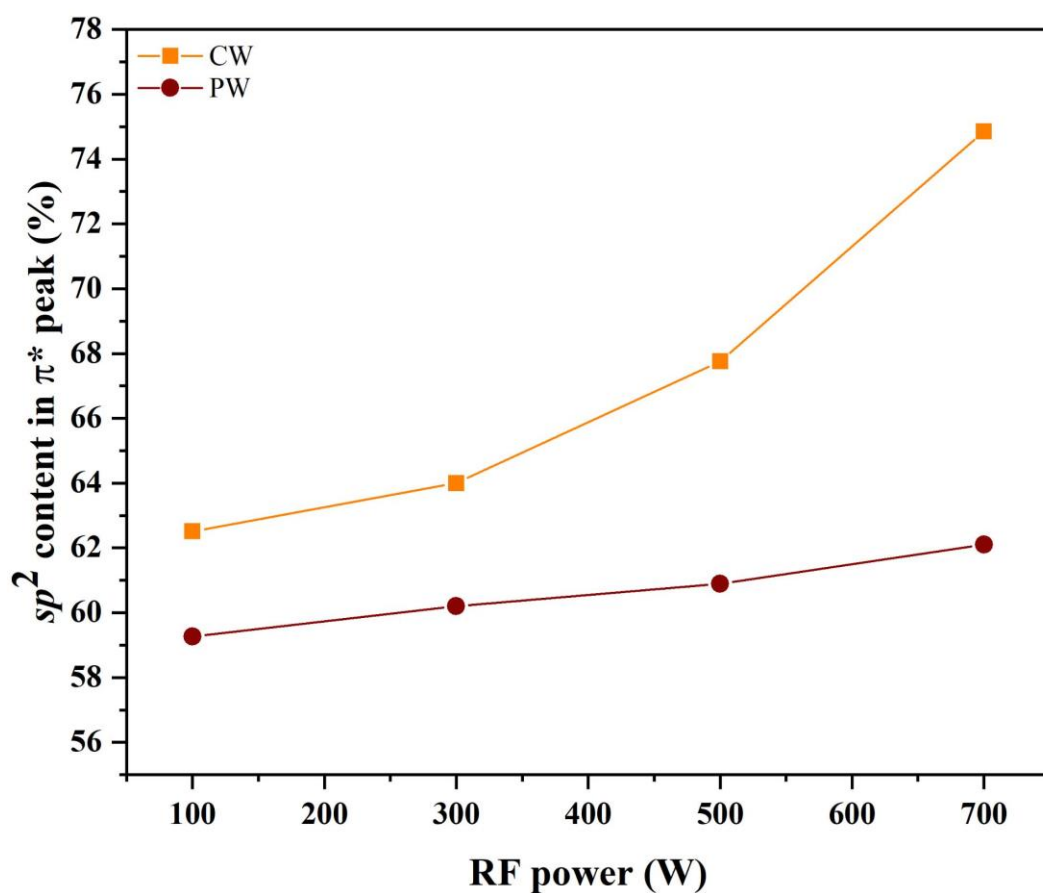


ตารางที่ 4.11 แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดต่อเนื่อง

Power (W)	Peak position (eV), Area under curve (eV)							$sp^2$ (%)
	$\pi^*$ (C—C)	$\pi^*$ (C—H)	$\sigma^*$ (C—H)	$\pi^*$ (C=O)	$\sigma^*$ (C—C)	$\sigma^*$ (C=C)	$\sigma^*$ (C≡C)	
100 W	284.64, 0.76	286.03, 0.45	287.39, 0.56	288.33, 0.49	289.12, 0.31	292.59, 0.61	302.19, 4.42	62.51
300 W	284.64, 0.79	286.03, 0.48	287.39, 0.56	288.35, 0.47	289.12, 0.29	292.58, 0.55	302.19, 4.57	64.00
500 W	284.56, 0.84	286.00, 0.45	287.33, 0.58	288.30, 0.45	289.12, 0.24	292.25, 0.66	302.19, 4.28	67.76
700 W	284.62, 0.92	286.02, 0.43	287.39, 0.56	288.33, 0.42	298.12, 0.28	292.40, 0.60	302.19, 4.71	74.85

ตารางที่ 4.12 แสดงข้อมูลของตำแหน่งพีคที่ได้จากการปรับเส้นโค้งสเปกตรัมเนคซาฟของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดพัลส์

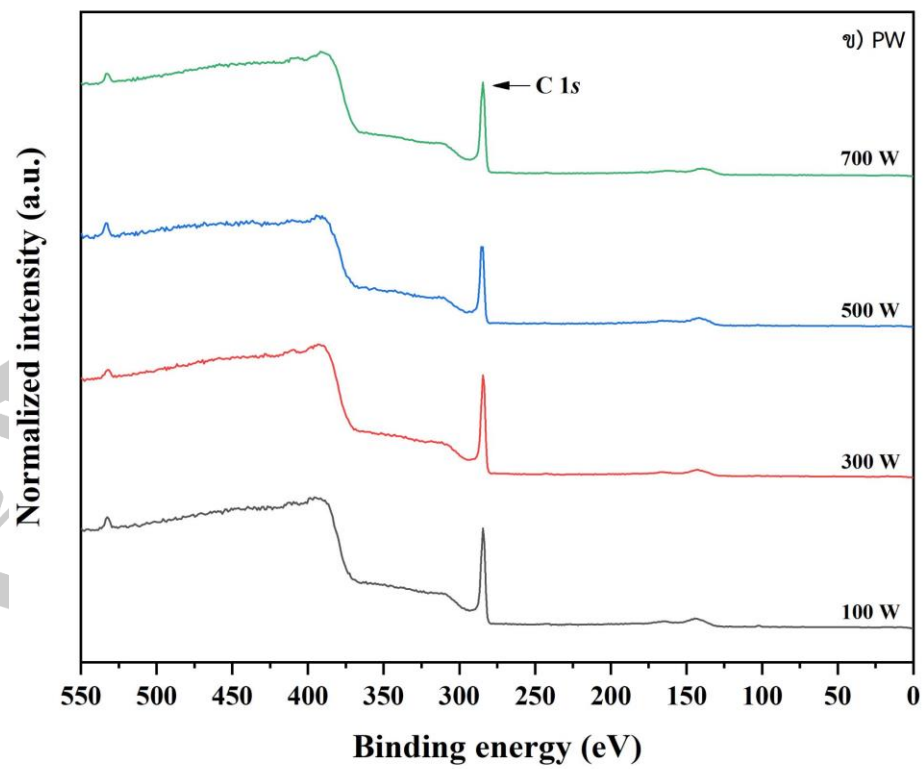
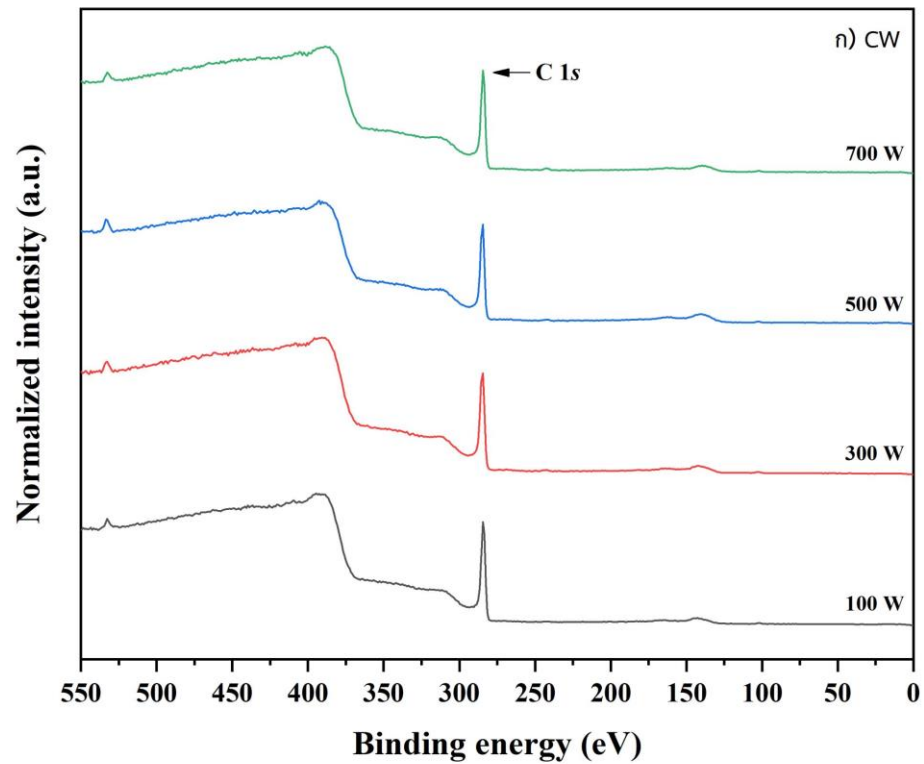
Power (W)	Peak position (eV), Area under curve (eV)							$sp^2$ (%)
	$\pi^*$ (C—C)	$\pi^*$ (C—H)	$\sigma^*$ (C—H)	$\pi^*$ (C=O)	$\sigma^*$ (C—C)	$\sigma^*$ (C=C)	$\sigma^*$ (C≡C)	
100 W	284.59, 0.74	286.07, 0.54	287.41, 0.48	288.33, 0.41	289.12, 0.33	292.50, 0.66	302.19, 5.19	59.27
300 W	284.60, 0.75	286.05, 0.55	287.41, 0.48	288.33, 0.41	289.12, 0.29	292.37, 0.62	302.19, 5.21	60.20
500 W	284.59, 0.76	286.00, 0.45	287.30, 0.58	288.30, 0.53	289.12, 0.29	292.50, 0.78	302.19, 5.19	60.89
700 W	284.59, 0.78	286.00, 0.54	287.37, 0.55	288.30, 0.42	289.12, 0.31	292.47, 0.66	302.19, 5.19	62.10



รูปที่ 4.31 ปริมาณ  $sp^2$  ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยกำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุต่างกัน

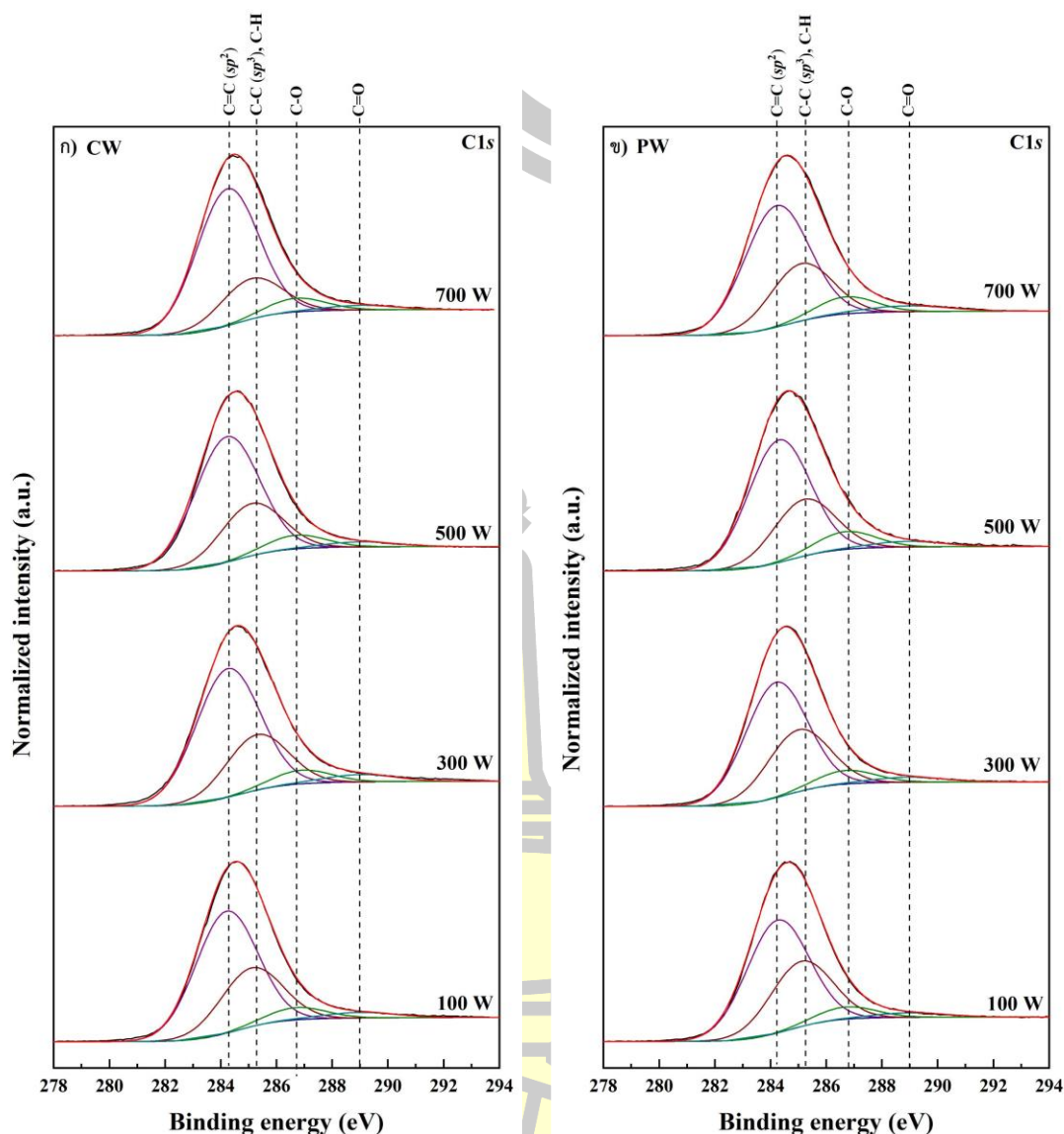
#### 4.4.3 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซ์พีเอส

รูปที่ 4.32 แสดงสเปกตรัมเอกซ์พีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พลาสมาที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W ก) โหมดต่อเนื่อง ข) โหมดพัลส์ ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าโครงสร้างของฟิล์มที่ตกสะสมในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก พิกสูงสุดของสเปกตรัม C1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยว 284.2 eV และการ Deconvolution ของสเปกตรัม C1s ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์แสดงไว้ในรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.32 สเปกตรัมเอกซ์พีเอสแบบ Wide scan ของฟิล์ม a-C:H ที่กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุต่างกัน

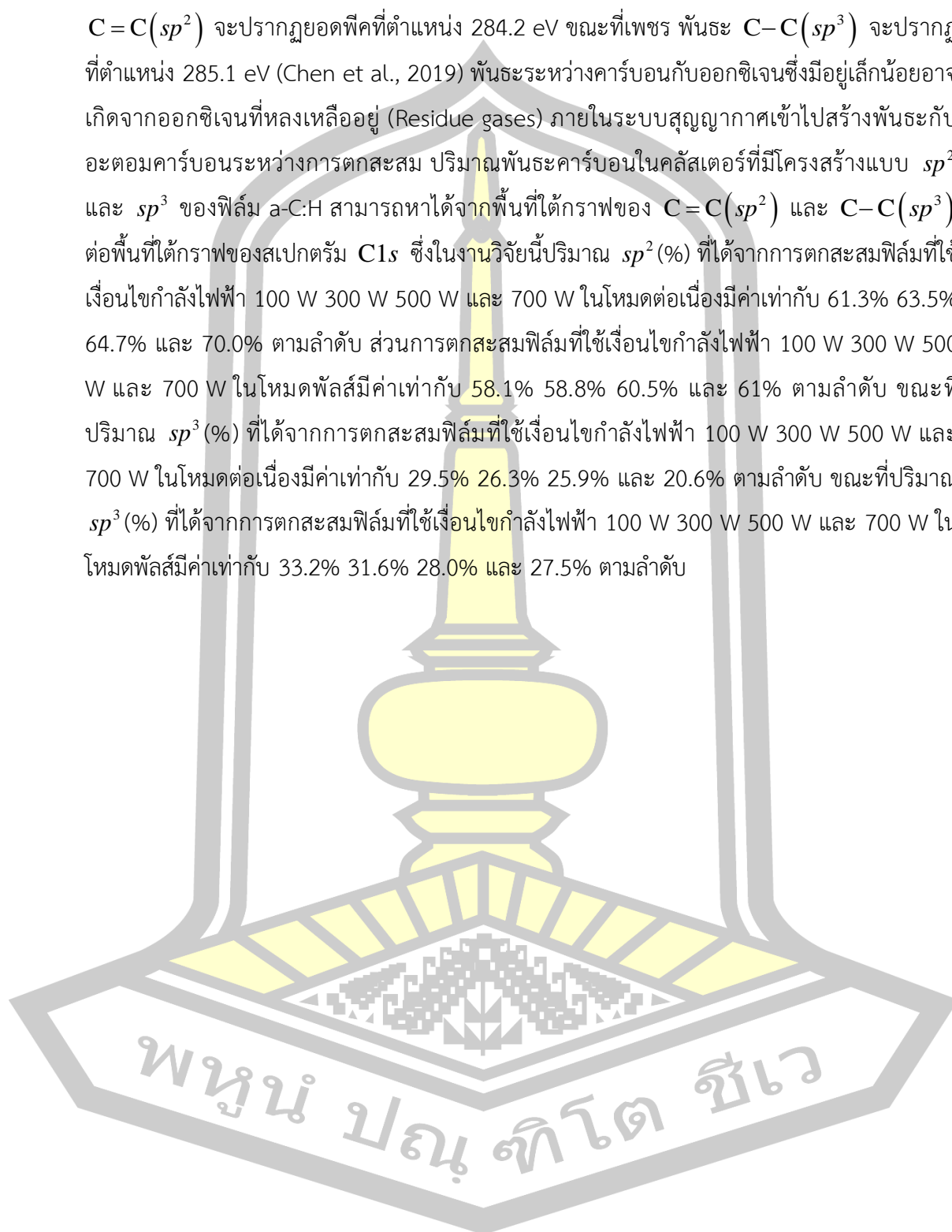
ก) โหมดต่อเนื่อง ข) โหมดพัลส์



รูปที่ 4.33 สเปกตรัมเอกซ์โฟส C1s ของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าต่างกัน  
ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

รูปที่ 4.33 แสดงการกระจายตัวตามพลังงานของอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาจากคาร์บอน C1s ในช่วงพลังงานยึดเหนี่ยว 278 eV ถึง 294 eV ซึ่งเส้นสเปกตรัมได้รับการลบพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Shirley เป็นเส้นฐาน พิกสูงสุดของสเปกตรัม C1s ปรากฏที่พลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 284.2 eV ซึ่งประกอบไปด้วยพิกย่อย 4 พิกที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ  $C=C(sp^2)$   $C-C(sp^3)$  หรือ  $C-H$   $C-O$  และ  $C=O$  ตามลำดับ ซึ่งตำแหน่งของพลังงานที่สอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวทั้ง 4 ของฟิล์มที่ได้จากการตกสะสมที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้าแตกต่างกัน ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์แสดงไว้ในตารางที่ 4.13 และ 4.14 ในกรณีของแกรไฟต์ พันธะ

$C=C(sp^2)$  จะปรากฏยอดพีคที่ตำแหน่ง 284.2 eV ขณะที่เพชร พันธะ  $C-C(sp^3)$  จะปรากฏที่ตำแหน่ง 285.1 eV (Chen et al., 2019) พันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนซึ่งมีอยู่เล็กน้อยอาจเกิดจากออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ (Residue gases) ภายในระบบสุญญากาศเข้าไปสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอนระหว่างการตกสะสม ปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^2$  และ  $sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H สามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ  $C=C(sp^2)$  และ  $C-C(sp^3)$  ต่อพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม  $C1s$  ซึ่งในงานวิจัยนี้ปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W ในโหมดต่อเนื่องมีค่าเท่ากับ 61.3% 63.5% 64.7% และ 70.0% ตามลำดับ ส่วนการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W ในโหมดพัลส์มีค่าเท่ากับ 58.1% 58.8% 60.5% และ 61% ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W ในโหมดต่อเนื่องมีค่าเท่ากับ 29.5% 26.3% 25.9% และ 20.6% ตามลำดับ ขณะที่ปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่ใช้เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W ในโหมดพัลส์มีค่าเท่ากับ 33.2% 31.6% 28.0% และ 27.5% ตามลำดับ



ตารางที่ 4.13 ตำแหน่งพีคและพันธะเคมีที่ได้จากการแยกสเปกตรัมเอกซ์พีเอสของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าแตกต่างกันในโหมดต่อเนื่อง

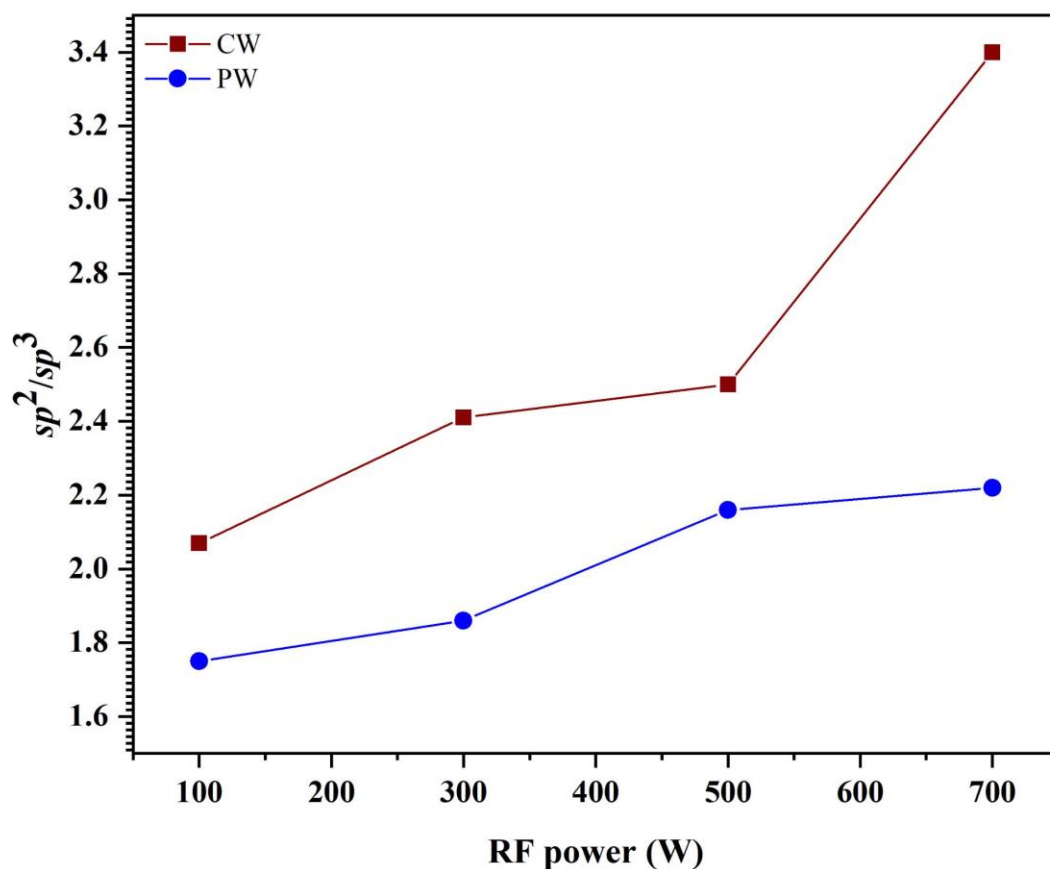
Power (W)	Peak designation	Bonding	Chemical information		
			BE (eV)	Conc. (at.%)	FWHM (eV)
100	C1s	C=C	284.2	61.3	2.6
		C-C	285.1	29.5	2.6
		C-O	286.7	5.9	2.5
		C=O	289.0	3.3	3.0
300	C1s	C=C	284.2	63.5	2.7
		C-C	285.3	26.3	2.6
		C-O	286.9	6.2	2.5
		C=O	289.0	4.0	3.0
500	C1s	C=C	284.2	64.7	2.7
		C-C	285.1	25.9	2.6
		C-O	286.7	6.5	2.5
		C=O	289.0	2.9	3.0
700	C1s	C=C	284.2	70.0	2.6
		C-C	285.1	20.6	2.6
		C-O	286.7	6.7	2.5
		C=O	289.0	2.7	3.0



ตารางที่ 4.14 ตำแหน่งพีคและพันธะเคมีที่ได้จากการแยกสเปกตรัมเอกซ์พีเอสของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมด้วยกำลังไฟฟ้าต่างกันในโหมดพัลส์

Power (W)	Peak designation	Bonding	Chemical information		
			BE (eV)	Conc. (at.%)	FWHM (eV)
100	C1s	C=C	284.2	58.1	2.6
		C-C	285.1	33.2	2.6
		C-O	286.7	6.0	2.5
		C=O	289.0	2.7	3.0
300	C1s	C=C	284.2	58.8	2.6
		C-C	285.1	31.6	2.6
		C-O	286.7	6.6	2.5
		C=O	288.9	3.0	3.0
500	C1s	C=C	284.2	60.5	2.6
		C-C	285.1	28	2.6
		C-O	286.7	8.3	2.5
		C=O	288.9	3.2	3.0
700	C1s	C=C	284.2	61.0	2.7
		C-C	285.1	27.5	2.6
		C-O	286.7	7.8	2.5
		C=O	288.9	3.7	3.0





รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วน  $sp^2 / sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H ซึ่งเป็นฟังก์ชันของกำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์

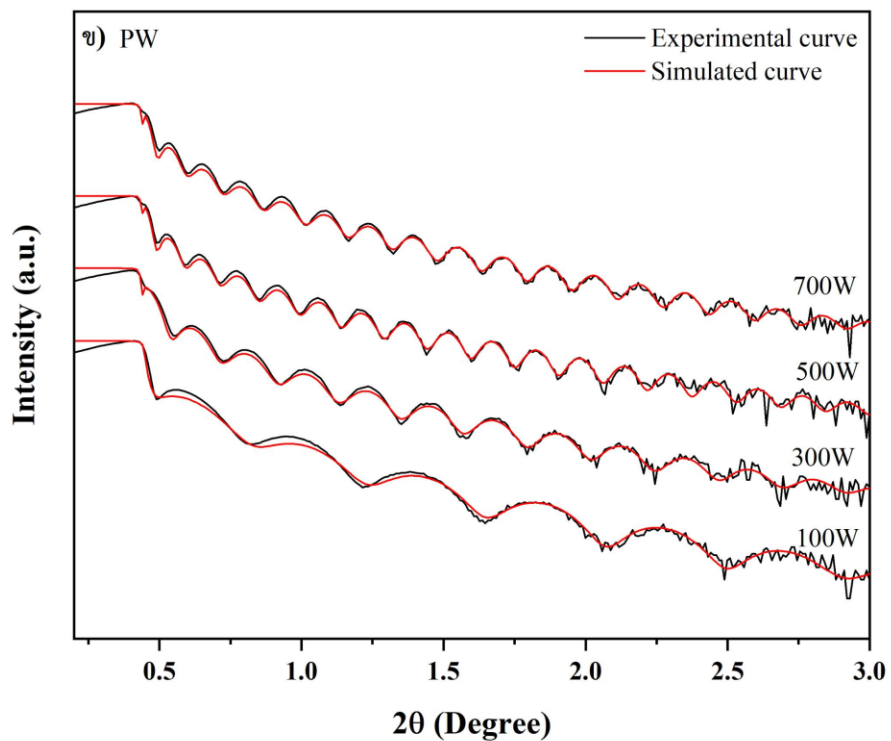
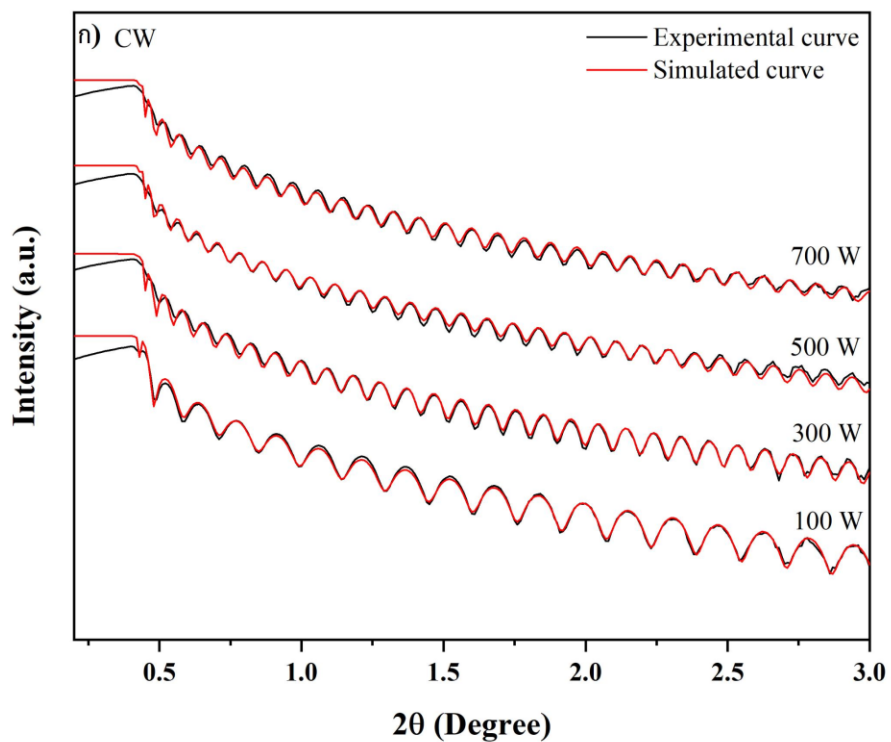
เนื่องจากปริมาณพันธะคาร์บอนในคลัสเตอร์ที่มีโครงสร้างแบบ  $sp^3$  จะส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการตรวจวิเคราะห์ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์มเพิ่มเติมด้วยเทคนิคเอกซเรย์อาร์ อาร์ ดังจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

#### 4.4.4 ผลการวิเคราะห์ฟิล์ม a-C:H ด้วยเทคนิคเอกซเรย์อาร์

ลักษณะรบกวนการแทรกสอดของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ ที่กำลังไฟฟ้าแตกต่างกันตั้งแต่ 100 W ถึง 700 W (เส้นสีดำ) และผลการจำลองข้อมูลของเส้นโค้งเอกซเรย์อาร์ด้วยโปรแกรม Leptos 7.8 ในช่วงมุมตกกระทบ  $0.2^\circ$  ถึง  $3^\circ$  (เส้นสีแดง) แสดงไว้ในรูปที่ 4.35 ซึ่งสามารถพิจารณาการรบกวนการแทรกสอดออกเป็น 3 บริเวณ ดังนี้ 1) ค่ามุมวิกฤตของการลดลงช่วงแรก จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาแน่นของฟิล์ม 2) คาบเวลาของการสั่น (Oscillation period) จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนาของฟิล์มชั้นบนสุด 3) แอมพลิจูดของการสั่น (Oscillation amplitude) และความชันของการลดลงของความเข้มรังสีเอกซ์จะมี



ความสัมพันธ์โดยตรงกับความขรุขระของผิวฟิล์ม (Surface roughness) และความขรุขระบริเวณรอยต่อของฟิล์ม (Interface roughness) (Kojima and Li, 1999; Yasaka, 2010) ผลการวิเคราะห์กราฟเอกซ์อาร์อาร์ ตามรูปที่ 4.35 ก) พบว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมตต่อเนื่องที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W มีความหนา 54.45 nm 88.38 nm 94.16 nm และ 91.94 nm ตามลำดับ มีความหนาแน่น 2.0 g/cm<sup>3</sup> 2.06 g/cm<sup>3</sup> 2.09 g/cm<sup>3</sup> และ 2.08 g/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ และมีความขรุขระ 0.56 nm 0.53 nm 0.54 nm และ 0.49 nm ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมตพัลส์ที่เงื่อนไขกำลังไฟฟ้า 100 W 300 W 500 W และ 700 W ในรูปที่ 4.35 ข) (เวลาการตกสะสมฟิล์ม 10 min) มีความหนาอยู่ที่ 19.92 nm 38.22 nm 54.95 nm และ 53.54 nm ตามลำดับ มีความหนาแน่น 2.10 g/cm<sup>3</sup> 1.99 g/cm<sup>3</sup> 2.11 g/cm<sup>3</sup> และ 2.11 g/cm<sup>3</sup> และมีความขรุขระ 0.89 nm 0.80 nm 0.70 nm และ 0.81 nm ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าการเพิ่มกำลังไฟฟ้าทั้งในโหมตต่อเนื่องและโหมตพัลส์ จาก 100 W ถึง 500 W ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากกำลังไฟฟ้าที่มากขึ้นทำให้แก๊สแตกตัวเป็นพลาสมาได้มากขึ้น ส่งผลให้อัตราการตกสะสมมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าเป็น 700 W จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้า DC self-bias มีค่าสูงถึง 1200 V สำหรับโหมตต่อเนื่อง และ 700 V สำหรับโหมตพัลส์ ดังแสดงในรูปที่ 4.37 ซึ่งถือว่าสูงจนทำให้อัตราการสputter แบบ Self-sputtering สูงกว่าอัตราการตกสะสม จึงส่งผลให้ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงเล็กน้อย นอกจากนี้ตัวแปรสำคัญที่สัมพันธ์กับโครงสร้างของฟิล์ม คือ ความหนาแน่น จากผลการวิเคราะห์เอกซ์อาร์อาร์นี้จะเห็นว่าฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมตพัลส์มีความหนาแน่นมากกว่าฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมตต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดปริมาณ  $sp^2$  (%) ที่น้อยกว่าโดยใช้เทคนิคเคซาล์ฟ และปริมาณ  $sp^3$  (%) ที่มากกว่าจากเทคนิคเอกซ์พีเอส ซึ่งเกิดจากค่าศักย์ไฟฟ้า DC self-bias ของโหมตต่อเนื่องมีค่ามากกว่าโหมตพัลส์ จึงทำให้เกิดความร้อนสะสมและความเค้นภายในฟิล์มมากกว่า ส่งผลให้ปริมาณพันธะ  $sp^3$  ส่วนหนึ่งมีการเปลี่ยนรูปเป็น  $sp^2$  นั่นเอง



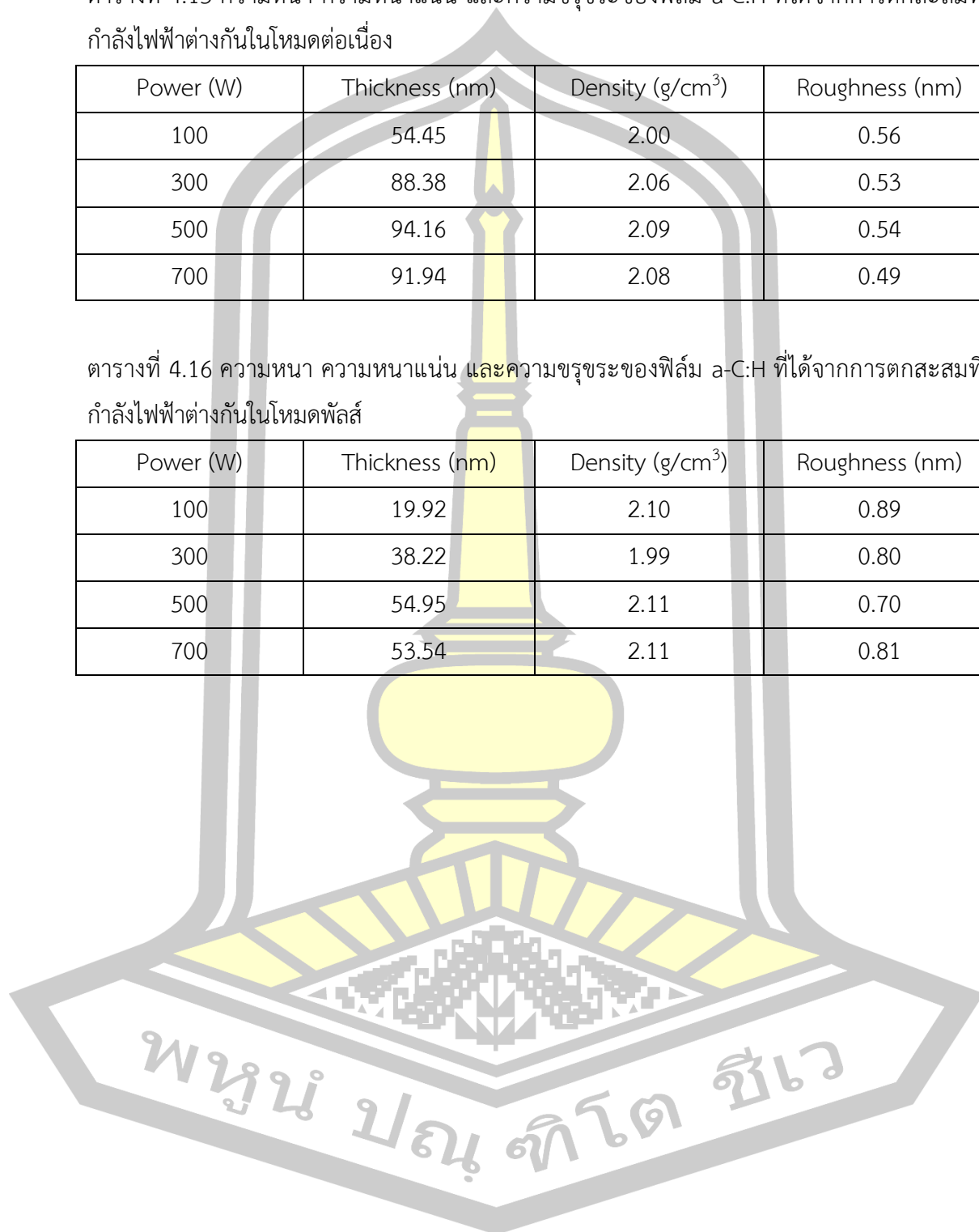
รูปที่ 4.35 สเปกตรัมเอกซาร์อาร์ของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมฟิล์มที่กำลังไฟฟ้าต่างกัน ก) โหมดต่อเนื่อง (CW) และ ข) โหมดพัลส์ (PW)

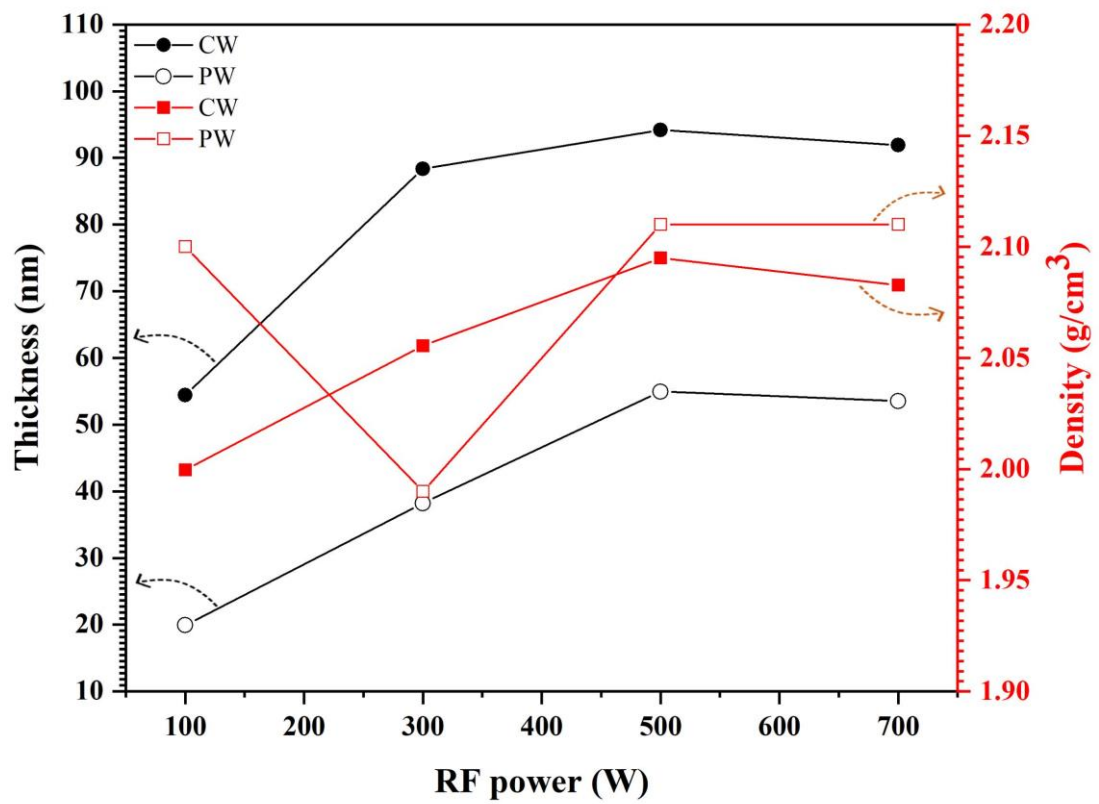
ตารางที่ 4.15 ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมที่ กำลังไฟฟ้าต่างกันในโหมดต่อเนื่อง

Power (W)	Thickness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Roughness (nm)
100	54.45	2.00	0.56
300	88.38	2.06	0.53
500	94.16	2.09	0.54
700	91.94	2.08	0.49

ตารางที่ 4.16 ความหนา ความหนาแน่น และความขรุขระของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมที่ กำลังไฟฟ้าต่างกันในโหมดพัลส์

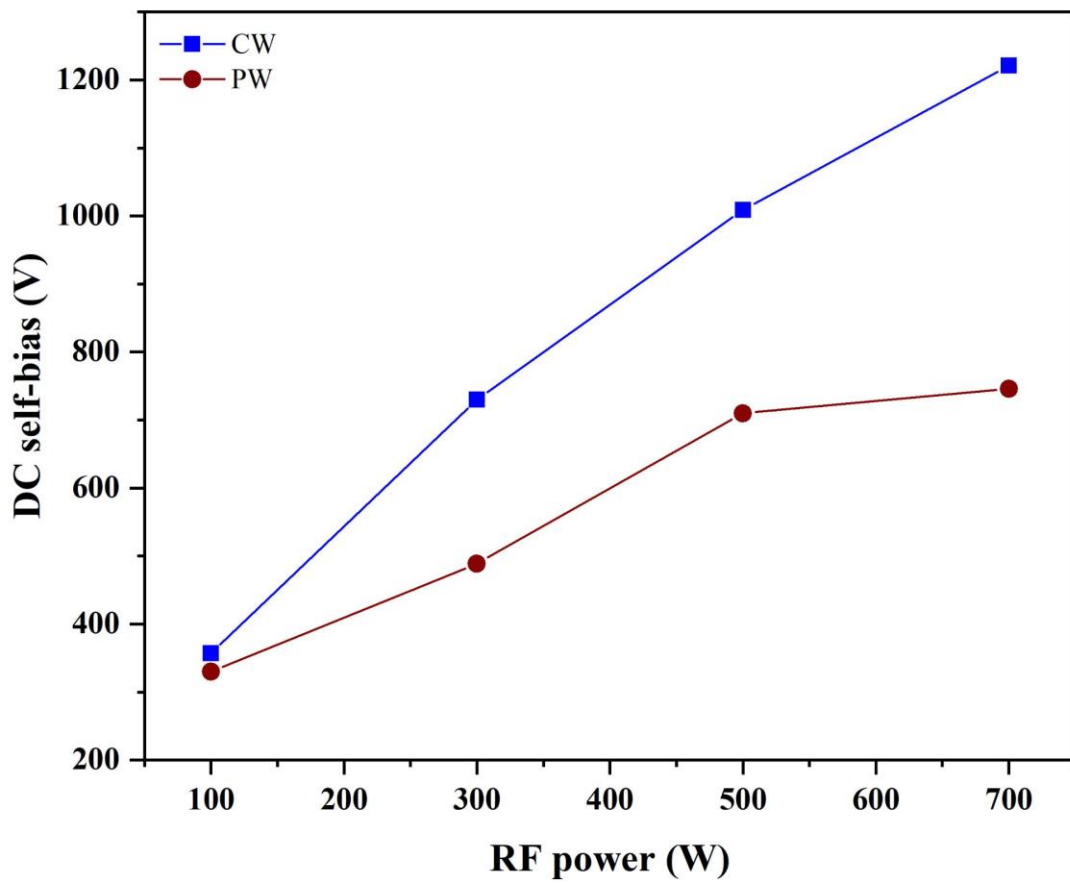
Power (W)	Thickness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Roughness (nm)
100	19.92	2.10	0.89
300	38.22	1.99	0.80
500	54.95	2.11	0.70
700	53.54	2.11	0.81





รูปที่ 4.36 เปรียบเทียบความหนาและความหนาแน่นของฟิล์ม a-C:H เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุต่างกัน ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์





รูปที่ 4.37 ความสัมพันธ์ระหว่าง DC self-bias ที่เป็นฟังก์ชันของกำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์ม a-C:H โดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในการสร้างพลาสมา และเพิ่มการตกสะสมด้วยไอเชิงเคมี และได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มที่ตกสะสมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ ด้วยเทคนิครามาน เนคซาฟ เอกซ์พีเอส และเอกซ์อาร์อาร์ ผลการทดลองสามารถสรุปได้เป็น 4 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ 100 W ในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ พบว่าการใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุในโหมดพัลส์ ให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีสัดส่วน  $I_D/I_G$  เท่ากับ 0.76 ปริมาณ  $sp^2$  และ  $sp^3$  เท่ากับ 59.3% และ 33.2% ตามลำดับ ฟิล์มมีความหนา 53.0 nm และมีความหนาแน่น 2.1 g/cm<sup>3</sup> ในขณะที่การใช้โหมดต่อเนื่อง ให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีสัดส่วน  $I_D/I_G$  เท่ากับ 0.57 ปริมาณ  $sp^2$  และ  $sp^3$  เท่ากับ 62.5% และ 29.5% ตามลำดับ ฟิล์มมีความหนา 54.5 nm และมีความหนาแน่น 2.0 g/cm<sup>3</sup> ดังนั้นจะเห็นได้ว่าที่กำลังไฟฟ้า 100 W และเวลา RF on เท่ากัน ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์จะมีความหนาแน่นมากกว่าฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากการตกสะสมในโหมดต่อเนื่อง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดปริมาณ  $sp^2$  ที่น้อยลงจากเทคนิคเนคซาฟ และปริมาณ  $sp^3$  ที่มากขึ้นจากเทคนิคเอกซ์พีเอส

ตอนที่ 2 ศึกษาผลของรอบการทำงานในโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ 500 W ความถี่พัลส์ 1 Hz และเวลาการตกสะสมฟิล์ม 8 นาที พบว่าการใช้รอบการทำงานโหมดพัลส์ 10% 20% 40% 60% และ 80% ให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีสมบัติเชิงโครงสร้างเหมือนเพชรมากขึ้นเมื่อรอบการทำงานในโหมดพัลส์สูงขึ้น สอดคล้องกับปริมาณ  $sp^2$  ที่ได้จากเทคนิคเนคซาฟ ซึ่งลดลงจาก 68.52% เป็น 66.30% และปริมาณ  $sp^3$  ที่ได้จากเทคนิคเอกซ์พีเอส มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 32.57% เป็น 55.81% เมื่อเปลี่ยนรอบการทำงานจาก 10% เป็น 80% ทั้งนี้การเพิ่มเปอร์เซ็นต์รอบการทำงานในโหมดพัลส์ให้สูงขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิระหว่างการตกสะสมฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากขั้วไฟฟ้ามีการหล่อเย็นอยู่ตลอดเวลา ความร้อนที่เกิดขึ้นระหว่างการตกสะสมฟิล์มที่รอบการทำงาน 80% ทำให้อุณหภูมิของแผ่นฐานเหมาะสมสำหรับโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนเหมือนเพชร จึงทำให้สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มมีความเป็นคาร์บอนเหมือนเพชรมากกว่าเงื่อนไขอื่น ๆ ส่วนความหนาของฟิล์มและความหนาแน่นของฟิล์มไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

ตอนที่ 3 ศึกษาผลของความถี่พัลส์ 2 Hz 3 Hz 4 Hz และ 5 Hz ที่กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ 500 W รอบการทำงานในโหมดพัลส์ 80% และเวลาการตกสะสมฟิล์ม 8 นาที พบว่าการใช้ความถี่พัลส์ 3 Hz ให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีความหนามากที่สุด 146.11 nm มีปริมาณ  $sp^3$  สูงสุด คือ 32.68% และมีความหนาแน่นสูงสุด  $2.08 \text{ g/cm}^3$  ในขณะที่สัดส่วน  $I_D/I_G$  และปริมาณ  $sp^2$  มีค่าใกล้เคียงกันมาก ไม่สามารถบ่งชี้แนวโน้มได้อย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าของช่วงการเปลี่ยนแปลงความถี่พัลส์ยังไม่แตกต่างกันมากนัก สมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์มที่ได้จึงไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตอนที่ 4 ศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมโดยใช้กำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุ 100 W 300 W 500 W และ 700 W พบว่าการเพิ่มกำลังไฟฟ้าทั้งในโหมดต่อเนื่องและโหมดพัลส์ จาก 100-500 W ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากกำลังไฟฟ้าที่มากขึ้นทำให้แก๊สแตกตัวเป็นพลาสมาได้มากขึ้น ส่งผลให้อัตราการตกสะสมมากขึ้น แต่เมื่อกำลังไฟฟ้าสูงกว่า 500 W จะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้า DC self-bias มีค่าสูงเกินไป จนทำให้อัตราการสputเตอร์แบบ Self-sputtering สูงขึ้น ส่งผลให้ความหนาของฟิล์มมีค่าลดลงเล็กน้อย นอกจากนี้การเพิ่มกำลังไฟฟ้าในช่วง 100-700 W นี้ยังทำให้ปริมาณ  $sp^2$  เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ  $sp^3$  ที่ลดลง และการเพิ่มกำลังไฟฟ้าในโหมดต่อเนื่องทำให้ฟิล์ม a-C:H มีปริมาณ  $sp^2$  เพิ่มขึ้นเร็วกว่าการใช้โหมดพัลส์ เนื่องจากการใช้โหมดต่อเนื่องจะมีความร้อนสะสมในฟิล์มมากกว่าการใช้โหมดพัลส์ จึงทำให้โครงสร้างคาร์บอน  $sp^3$  ส่วนหนึ่งอาจเกิดการเปลี่ยนรูปเป็น  $sp^2$  ดังนั้นการใช้กำลังไฟฟ้าที่มากเกินไป มีส่วนทำให้สมบัติความเป็นคาร์บอนเหมือนเพชรของฟิล์ม a-C:H ลดลง จึงทำให้ฟิล์ม a-C:H ที่ตกสะสมในโหมดพัลส์มีแนวโน้มให้ฟิล์ม a-C:H ที่มีความหนาแน่นมากกว่าการใช้โหมดต่อเนื่องเล็กน้อย

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เพื่อให้การศึกษาผลของความถี่พัลส์ต่อโครงสร้างของฟิล์ม a-C:H ที่เตรียมด้วยวิธีอาร์เอฟ-พีโอซีวีดี มีความครอบคลุมช่วงความถี่สูง จึงควรเพิ่มความถี่พัลส์มากขึ้นจนถึง 10 kHz
2. เพื่อให้การศึกษาผลของกำลังไฟฟ้าความถี่วิทยุมีความละเอียดมากขึ้น จึงควรใช้ค่าการเปลี่ยนแปลงกำลังไฟฟ้า (Increment step) น้อยลง เช่น 10-50 W เป็นต้น

บรรณานุกรม





- เคมี. (2017). *พันธะเคมี*. [เข้าถึงเมื่อ 25 กุมภาพันธ์ 2563]. เข้าถึงได้จาก: <http://thn25061-chem4.blogspot.com/2017/07/>
- เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. (n.d.). *ไฮบริดเซชันและสารประกอบคาร์บอน*. [เข้าถึงเมื่อ 25 กุมภาพันธ์ 2563]. เข้าถึงได้จาก: <http://www.atom.rmutphysics.com/charud/oldnews/0/286/16/2/pic10/science/chemistry/chemistry/lesson1-8.htm>
- ประยูร ส่งสิริฤทธิ์กุล. (n.d.). *เทคนิคโฟโตอิมิชชัน*. [เข้าถึงเมื่อ 25 กุมภาพันธ์ 2563]. เข้าถึงได้จาก: [https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/219\\_47-50.pdf](https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/219_47-50.pdf)
- พันธะเคมี. (n.d.). *เพชร*. [เข้าถึงเมื่อ 25 กุมภาพันธ์ 2563]. เข้าถึงได้จาก: [http://119.46.166.126/resource\\_center10/Admin/acrobat/v\\_4\\_sc\\_ch\\_1071.pdf](http://119.46.166.126/resource_center10/Admin/acrobat/v_4_sc_ch_1071.pdf)
- แมน อมรสิทธิ์. *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: บริษัทชนพิมพ์ 50 จำกัด; 2552.
- วิกิพีเดีย. (2019). *คาร์บอน*. [เข้าถึงเมื่อ 25 กุมภาพันธ์ 2563]. เข้าถึงได้จาก: <https://th.wikipedia.org/wiki/คาร์บอน>
- Abbas, G. A., Roy, S. S., Papakonstantinou, P., & McLaughlin, J. A. (2005). Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates. *Carbon*, *43*(2), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.016>
- Björkman, Å. (1969). Thermische Klärschlammbehandlung. *Schweizerische Zeitschrift Für Hydrologie*, *31*(2), 632–645. <https://doi.org/10.1007/BF02543692>
- Bongiorno, G., Podestà, A., Ravagnan, L., Piseri, P., Milani, P., Lenardi, C., Miglio, S., Bruzzi, M., & Ducati, C. (2006). Electronic properties and applications of cluster-assembled carbon films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *17*(6), 427–441. <https://doi.org/10.1007/s10854-006-8089-4>
- Chemistry. (2012). *Hybridization*. Retrieved February 25, 2020, from <http://chemaofpt.blogspot.com/2012/12/11/7-hybridization.html>
- Chen, L., Wang, J., Shang, L., Lu, Z., Wu, Z., & Zhang, G. (2019). Gas phase lubrication on diamond-like carbon film: Tribochemical reactions under isobutane condition. *Tribology International*, *133*(September 2018), 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.01.004>
- Chunjaemsri, T., Chanlek, N., Sukkha, U., Nakajima, H., Rujirawat, S., Yimnirun, R., &

- Kidkhunthod, P. (2020). Synchrotron-based NEXAFS analysis of thermal-treated diamond-like carbon films. *Radiation Physics and Chemistry, April*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.021>
- Dos Santos, F. C., Harb, S. V., Menu, M. J., Turq, V., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., & Hammer, P. (2015). On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings. *RSC Advances*, 5(129), 106754–106763. <https://doi.org/10.1039/c5ra20885h>
- Fan, M., Andrade, G. F. S., & Brolo, A. G. (2011). A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 693(1–2), 7–25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.002>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2001). Origin of the 1150 –  $\text{cm}^{-1}$  Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 63(12), 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.121405>
- Ferrari, Andrea Carlo. (2004). Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surface and Coatings Technology*, 180–181, 190–206. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.146>
- Furlan, K. P., Klein, A. N., & Hotza, D. (2013). Diamond-like carbon films deposited by hydrocarbon plasma sources. *Reviews on Advanced Materials Science*, 34(2), 165–172.
- Glass, R. C., Spellman, L. M., Tanaka, S., & Davis, R. F. (1992). Chemical and structural analyses of the titanium nitride/ $\alpha$ -(6H)-silicon carbide interface. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(4), 1625–1630. <https://doi.org/10.1116/1.578033>
- Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C., & McIntyre, N. S. (2006). New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600(9), 1771–1779. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>
- Hähner, G. (2006). Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1244–1255. <https://doi.org/10.1039/b509853j>
- Hainsworth, S. V., & Uhure, N. J. (2007). Diamond like carbon coatings for tribology:

- Production techniques, characterisation methods and applications. *International Materials Reviews*, 52(3), 153–174. <https://doi.org/10.1179/174328007X160272>
- Han, L., Liu, D., Chen, X., Yang, L., & Zhao, Y. (2012). The deposition of a thick tetrahedral amorphous carbon film by argon ion bombardment. *Applied Surface Science*, 258(10), 4794–4800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.100>
- Huang, T. C., Gilles, R., & Will, G. (1993). Thin-film thickness and density determination from x-ray reflectivity data using a conventional power diffractometer. *Thin Solid Films*, 230(2), 99–101. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90499-F](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90499-F)
- Joint Institute for Advanced Materials. (n.d.). *X-ray reflectivity (XRR)*. Retrieved October 19, 2020, from <http://jiam.utk.edu/facilities/diffraction/xrr.php>
- Kitagawa, T., Miyauchi, K., Kanda, K., Shimizugawa, Y., Toyoda, N., Tsubakino, H., Matsui, S., Matsuo, J., & Yamada, I. (2003). Near edge X-ray absorption fine structure study for optimization of hard diamond-like carbon film formation with Ar cluster ion beam. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 42(6 B), 3971–3975. <https://doi.org/10.1143/jjap.42.3971>
- Lei, Y., Jiang, J., Wang, Y., Bi, T., & Zhang, L. (2019). Structure evolution and stress transition in diamond-like carbon films by glancing angle deposition. *Applied Surface Science*, 479(November 2018), 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.063>
- Lenardi, C., Piseri, P., Briois, V., Bottani, C. E., Li Bassi, A., & Milani, P. (1999). Near-edge X-ray absorption fine structure and Raman characterization of amorphous and nanostructured carbon films. *Journal of Applied Physics*, 85(10), 7159–7167. <https://doi.org/10.1063/1.370527>
- Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Zemek, J., Jiricek, P., Kromka, A., & Rangan, N. (2018). C sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study. *Applied Surface Science*, 452(X), 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.269>
- Li, L., Zhang, H., Zhang, Y., Chu, P. K., Tian, X., Xia, L., & Ma, X. (2002). Structural analysis of arc deposited diamond-like carbon films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy. *Materials Science and Engineering B: Solid-State*

*Materials for Advanced Technology*, 94(1), 95–101.

[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00079-X)

Mattogno, G., Righini, G., Montesperelli, G., & Traversa, E. (1993). XPS analysis of the interface of ceramic thin films for humidity sensors. *Applied Surface Science*, 70–71(PART 1), 363–366. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90459-O](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90459-O)

Nakajima, H., Tong-On, A., Sumano, N., Sittisard, K., Rattanasuporn, S., Euaruksakul, C., Supruangnet, R., Jearanaikoon, N., Photongkam, P., Chanlek, N., & Songsiriritthigul, P. (2013). Photoemission spectroscopy and photoemission electron microscopy beamline at the Siam Photon Laboratory. *Journal of Physics: Conference Series*, 425(PART 13). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/425/13/132020>

Outka, D. A., & Stöhr, J. (1988). Curve fitting analysis of near-edge core excitation spectra of free, adsorbed, and polymeric molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 88(6), 3539–3554. <https://doi.org/10.1063/1.453902>

Ozeki, K., Nagashima, I., Ohgoe, Y., Hirakuri, K. K., Mukaibayashi, H., & Masuzawa, T. (2009). Gas barrier properties of diamond-like carbon films coated on PTFE. *Applied Surface Science*, 255(16), 7286–7290. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.082>

Pantano, C. G., & Wittberg, T. N. (1990). XPS analysis of silane coupling agents and silane-treated E-glass fibers. *Surface and Interface Analysis*, 15(8), 498–501. <https://doi.org/10.1002/sia.740150809>

Peschel, G. (2011). *Carbon - Carbon bonds: Hybridization*. 2, 1–6.

Retzko, I., Friedrich, J. F., Lippitz, A., & Unger, W. E. S. (2001). Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121(1–3), 111–129. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00330-9](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00330-9)

Rittihong, U., Akasaka, H., Euaruksakul, C., Tomidokoro, M., Kamonsuttipajit, N., Nakajima, H., Supruangnet, R., Rojviriyaya, C., Chingsungnoen, A., Poolcharuansin, P., Ohtake, N., & Tunmee, S. (2020). Synchrotron-based spectroscopic analysis of diamond-like carbon films from different source gases. *Radiation Physics and*

- Chemistry*, 173(October 2019), 108944.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108944>
- Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4–6), 129–281. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0)
- Robertson, John. (2014). Diamond-Like Carbon Films, Properties and Applications. In *Comprehensive Hard Materials* (Vol. 3). Elsevier Ltd.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00043-X>
- Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., & Silva, S. R. P. (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 80(1), 440–447. <https://doi.org/10.1063/1.362745>
- Scimath. (2017). *Hybridization*. Retrieved February 25, 2020, from <https://www.scimath.org/lesson-chemistry/item/7177-2017-06-05-14-03-17>
- Scimath. (2017). *Hybridization*. Retrieved February 25, 2020, from <https://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/1808hybridization?groupid=288>
- Slide Player. (n.d.). *Raman spectroscopy*. Retrieved February 25, 2020, from <https://slideplayer.in.th/slide/12262685/>
- Thai synchrotron national lab. (2019). *X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*. Retrieved October 19, 2020, from <https://www.slri.or.th/th/beamline/bl32a-pes.html?view=article&id=2950:2013-07-17-08-22-33558&catid=57:bl32a-pes>
- Tsubone, D., Kodama, H., Hasebe, T., & Hotta, A. (2007). Gas barrier properties and periodically fractured surface of thin DLC films coated on flexible polymer substrates. *Surface and Coatings Technology*, 201(14), 6431–6436.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.12.009>
- Tunmee, S., Photongkam, P., Euaruksakul, C., Takamatsu, H., Zhou, X. L., Wongpanya, P., Komatsu, K., Kanda, K., Ito, H., & Saitoh, H. (2016). Investigation of pitting corrosion of diamond-like carbon films using synchrotron-based spectromicroscopy. *Journal of Applied Physics*, 120(19).  
<https://doi.org/10.1063/1.4967799>
- Tunmee, S., Supruangnet, R., Nakajima, H., Zhou, X., Arakawa, S., Suzuki, T., Kanda, K.,

- Ito, H., Komatsu, K., & Saitoh, H. (2015). Study of synchrotron radiation near-edge X-ray absorption fine-structure of amorphous hydrogenated carbon films at various thicknesses. *Journal of Nanomaterials*, 2015(Dlc).  
<https://doi.org/10.1155/2015/276790>
- Warwick. (n.d.). *X-ray Reflectivity*. Retrieved October 19, 2020, from <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/gixrd/>
- Wikipedia. (2018). *Acetylene*. Retrieved February 25, 2020, from <https://sco.wikipedia.org/wiki/Acetylene>
- Wikipedia. (2018). *Ethane*. Retrieved March 3, 2020, from <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=Special:Search&limit=20&offset=20&profile=default&search=ethane&advancedSearch-current=%7B%7D&ns0=1&ns6=1&ns12=1&ns14=1&ns100=1&ns106=1#/media/File:Ethane-2D.png>
- Wikipedia. (2018). *Ethylene*. Retrieved March 3, 2020, from <https://sco.wikipedia.org/wiki/Ethylene>
- Wikipedia. (2018). *Methane*. Retrieved March 3, 2020, from <https://sco.wikipedia.org/wiki/Methane#/media/File:Methane-2D-dimensions.svg>
- Wikipedia. (2020). *X-ray photoelectron spectroscopy*. Retrieved October 19, 2020, from [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy)
- Yamamoto, S., Kodama, H., Hasebe, T., Shirakura, A., & Suzuki, T. (2005). Oxygen transmission of transparent diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 14(3–7), 1112–1115. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.025>
- Yoshitake, T., Ohmagari, S., Nagano, A., Al-Riyami, S., Ohtani, R., Setoyama, H., Kobayashi, E., & Nagayama, K. (2009). Near-edge x-ray absorption fine structure of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Nanomaterials*, 2009(i).  
<https://doi.org/10.1155/2009/876561>
- Zemek, J., Houdkova, J., Jiricek, P., & Jelinek, M. (2018). Surface and in-depth distribution of sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> coordinated carbon atoms in diamond-like carbon films modified by argon ion beam bombardment during growth. *Carbon*, 134,

71–79. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.072>

Zhang, G., Chen, Q., Xu, W., Pan, F., & Miao, B. (2011). Influence on the properties of PET coated diamond-like carbon film for different preparing condition by PECVD. *Applied Mechanics and Materials*, 80–81, 104–107.

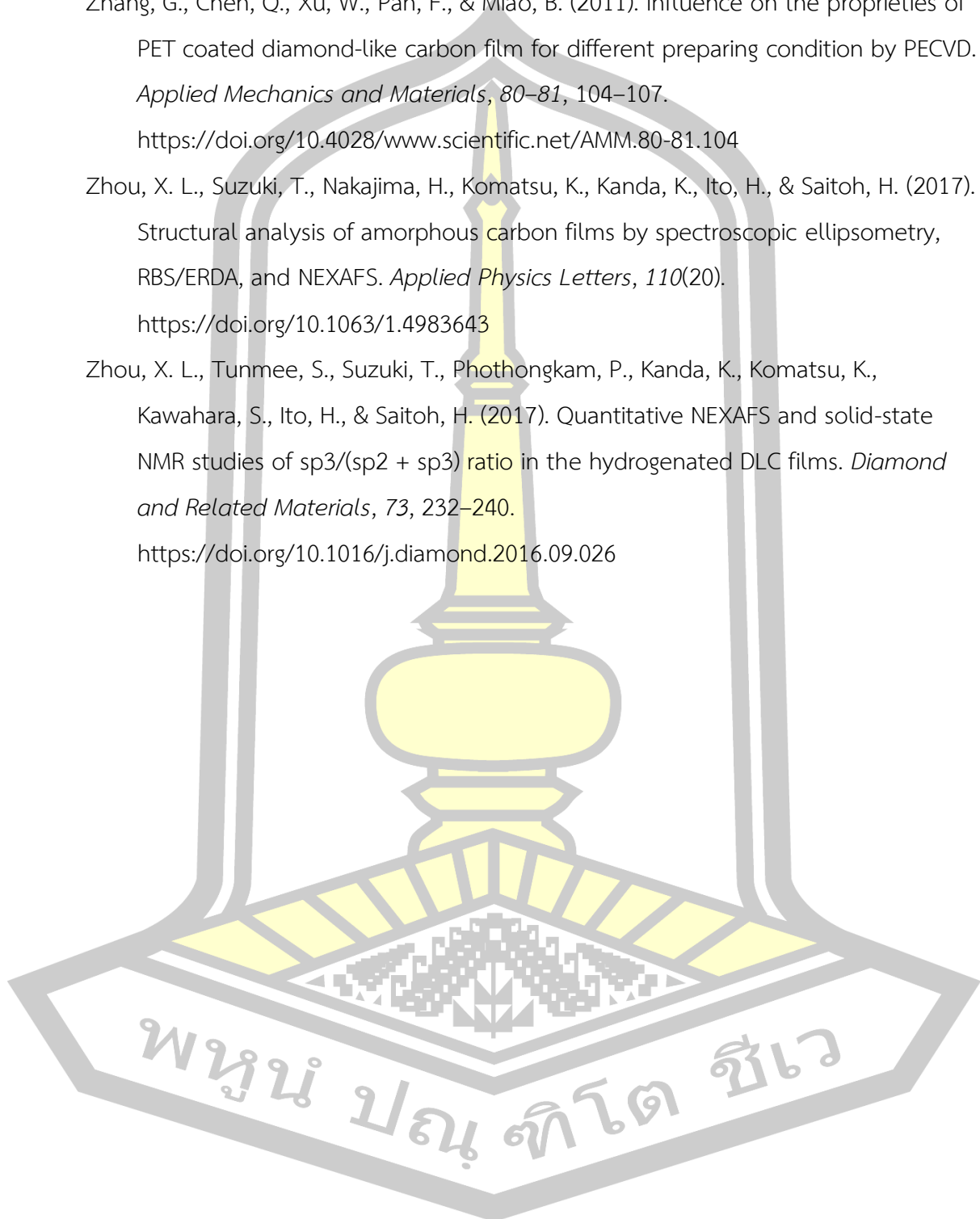
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.80-81.104>

Zhou, X. L., Suzuki, T., Nakajima, H., Komatsu, K., Kanda, K., Ito, H., & Saitoh, H. (2017). Structural analysis of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry, RBS/ERDA, and NEXAFS. *Applied Physics Letters*, 110(20).

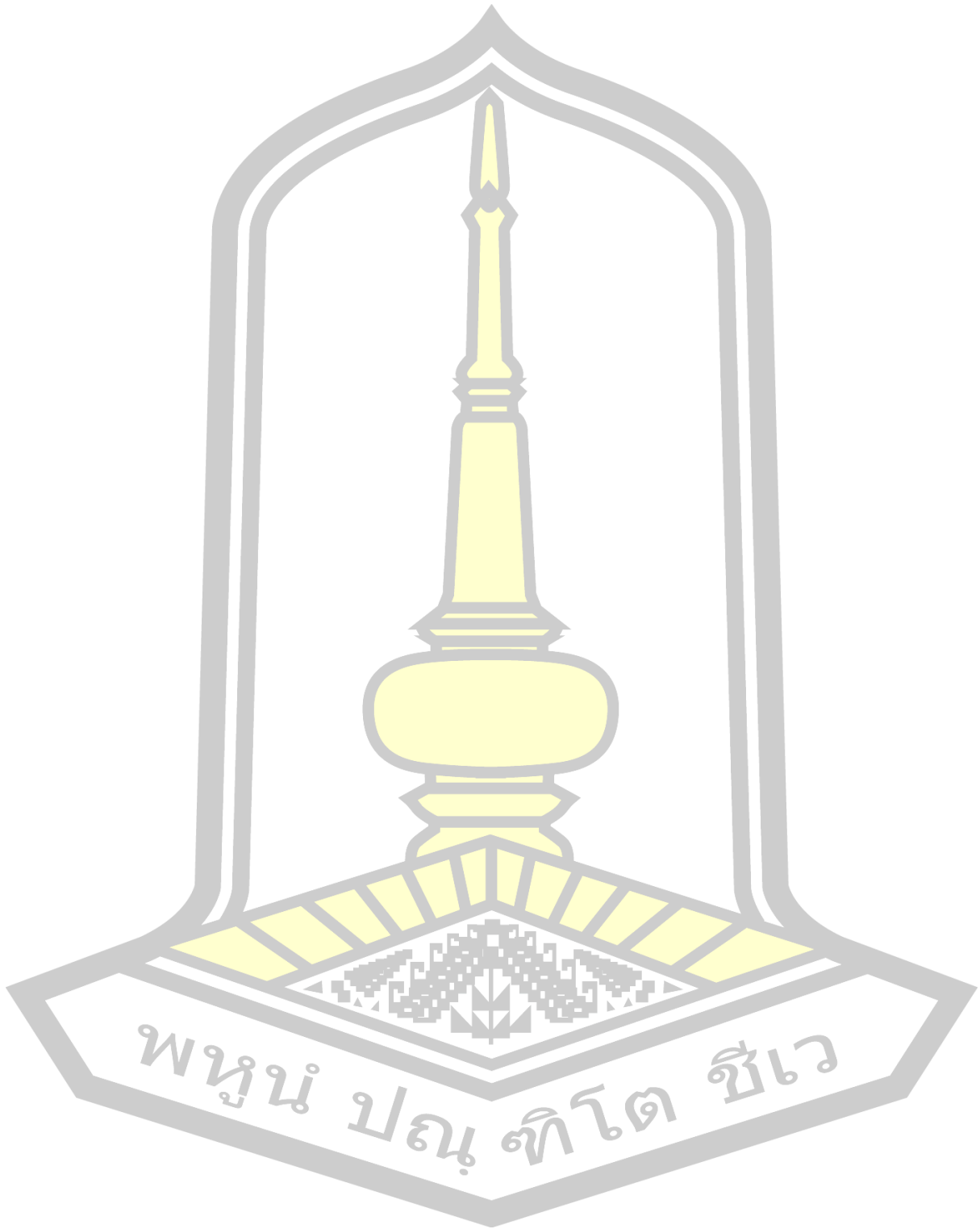
<https://doi.org/10.1063/1.4983643>

Zhou, X. L., Tunmee, S., Suzuki, T., Phothongkam, P., Kanda, K., Komatsu, K., Kawahara, S., Ito, H., & Saitoh, H. (2017). Quantitative NEXAFS and solid-state NMR studies of  $sp^3/(sp^2 + sp^3)$  ratio in the hydrogenated DLC films. *Diamond and Related Materials*, 73, 232–240.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.026>



ภาคผนวก

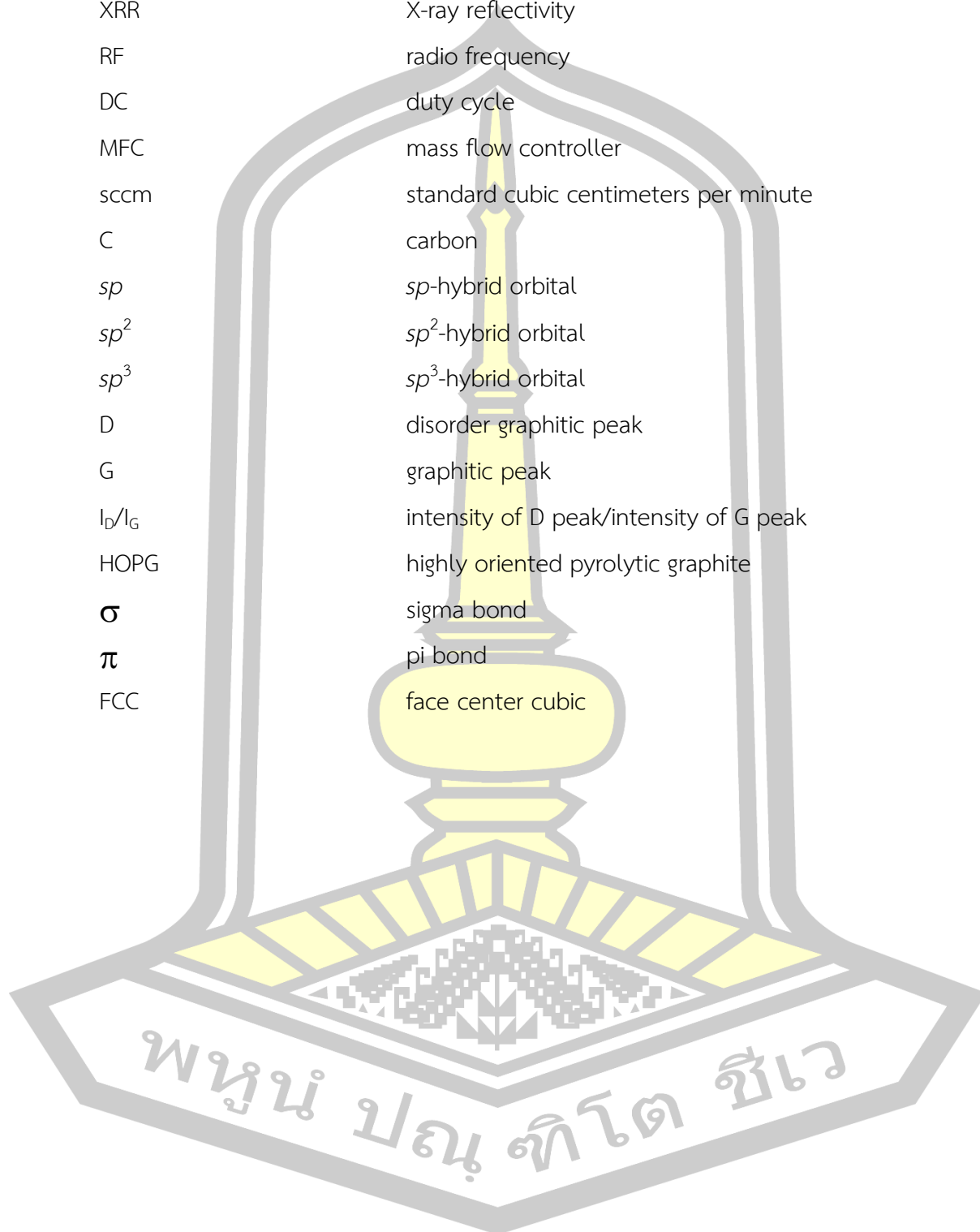




### อักษรย่อและสัญลักษณ์

อักษรย่อและสัญลักษณ์	ความหมาย
DLC	diamond-like carbon
a-C:H	hydrogenated amorphous carbon films
RF-PECVD	radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition
CW	continuous-wave mode
PW	pulsed-wave mode
Si	silicon wafer
PE	polyethylene
PTFE	polytetrafluoroethylene
HDPE	high density polyethylene
LDPE	low density polyethylene
Ar	argon gas
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	acetylene gas
N <sub>2</sub>	nitrogen gas
O <sub>2</sub>	oxygen gas
CH <sub>3</sub> OH	methanol
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	acetone
DI	deionized water
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ethylene
CH <sub>4</sub>	methane
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	ethane
OP	operate pressure
Raman	Raman spectroscopy
SR	synchrotron radiation
Soft-XAS	soft X-ray absorption
PES	photoelectron spectroscopy
NENAFS	near edge X-ray absorption fine structure

XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRR	X-ray reflectivity
RF	radio frequency
DC	duty cycle
MFC	mass flow controller
sccm	standard cubic centimeters per minute
C	carbon
$sp$	$sp$ -hybrid orbital
$sp^2$	$sp^2$ -hybrid orbital
$sp^3$	$sp^3$ -hybrid orbital
D	disorder graphitic peak
G	graphitic peak
$I_D/I_G$	intensity of D peak/intensity of G peak
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite
$\sigma$	sigma bond
$\pi$	pi bond
FCC	face center cubic



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาววรรณวิษา บุตรชารี  
วันเกิด 6 มิถุนายน พ.ศ. 2538  
สถานที่เกิด อำเภอเสลภูมิ จังหวัดร้อยเอ็ด  
สถานที่อยู่ปัจจุบัน 61 หมู่ 3 ตำบลเมืองไพร อำเภอเสลภูมิ จังหวัดร้อยเอ็ด 45120  
ประวัติการศึกษา  
พ.ศ. 2563 ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.) สาขาฟิสิกส์  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม  
พ.ศ. 2561 ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) สาขาฟิสิกส์  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม  
พ.ศ. 2557 ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนเสลภูมิพิทยาคม  
อำเภอเสลภูมิ จังหวัดร้อยเอ็ด  
พ.ศ. 2554 ระดับมัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนเสลภูมิพิทยาคม  
อำเภอเสลภูมิ จังหวัดร้อยเอ็ด

พูนุ่ ปณุ่ ทีโตะ ชีเว