

ผลของอัตราส่วนผสมระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซไฮโดรเจนต่อปริมาณธาตุไฮโดรเจนใน  
ฟิล์มไฮโดรจิเนทเตด อะมอร์ฟัสคาร์บอน  
Effect of gas ratio between methane and hydrogen on hydrogen content in  
hydrogenated amorphous carbons (a-C:H)

นฤทธิ ฝ้ายบุตร\* และ วิทยา อมรกิจบำรุง  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางไฮโดรจิเนทเตด อะมอร์ฟัสคาร์บอนลงบนกระจกสไลด์ โดยใช้ระบบตกสะสมไอเชิงเคมีกระตุ้นให้เกิดพลาสมาด้วยคลื่นวิทยุบนแผ่นคู่ควมความจุไฟฟ้าใช้ ก๊าซตั้งต้นมีเทน และก๊าซไฮโดรเจนในอัตราส่วนที่ต่างกัน จากนั้นนำฟิล์มไปวัดพิสจูจน์เอกลักษณะโดย ใช้ รามานสเปกโทรสโกปี โดยใช้แสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 514.5 nm พบตำแหน่งยอดคลื่น D ที่ ตำแหน่ง  $1357 \pm 17 \text{ cm}^{-1}$  และตำแหน่งยอดคลื่น G ที่ตำแหน่ง  $1545 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  ค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  มี ค่าต่ำสุดที่ 0.59-0.68 จากฟิล์มเงื่อนไข  $\text{CH}_4/\text{H}_2=18.9/31.1$  โดยมีค่า FWHM สูงสุดอยู่ระหว่าง  $140-148 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งบ่งชี้สมบัติที่คล้ายเพชรมากที่สุด ปริมาณธาตุไฮโดรเจนหาจากวิธีการเทียบค่าการ วาวแสงจากสเปกตรัมรามาน สมบัติเชิงแสงจากเครื่อง UV-visible spectroscopy ทำให้ทราบค่าช่องว่างพลังงานของฟิล์มที่สังเคราะห์มีค่าระหว่าง 1.19-1.45 eV และทำให้ทราบได้ว่าฟิล์ม ไฮโดรจิเนทเตด อะมอร์ฟัสคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขอัตราส่วนก๊าซมีเทนต่อก๊าซไฮโดรเจน ประมาณ 2/3 ไม่ใช่ฟิล์มที่มีสมบัติคล้ายพอลิเมอร์

**คำสำคัญ:** รามานสเปกตรัม, อัตราส่วน  $I_D/I_G$ , ไฮโดรจิเนทเตด อะมอร์ฟัสคาร์บอน, อัตราส่วนผสม ก๊าซมีเทนต่อไฮโดรเจน

**Abstract**

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films were prepared on glass slide substrates by capacitively coupled radio-frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) system using methane with various hydrogen mixes as source gases. The films were then analyzed by Laser Raman Spectroscopy (LRS) at excitation wavelength of 514.5 nm and it was found from the spectra that the D peaks were situated at around  $1357 \pm 17 \text{ cm}^{-1}$  and G peaks were around  $1545 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ . The spectrum corresponding low intensity ratio (ID/IG) of 0.59-0.68 was obtained from

\* ผู้ประสานงาน (Corresponding Author)  
e-mail: faibut.n@gmail.com

The widest Full Width at Half Maximum (FWHM) of 140-148  $\text{cm}^{-1}$  showed the highest diamond-like property of the film was also received. Hydrogen contents were calculated empirically using photoluminescence of the Raman spectrum background which indicated 24.5-33.8% of hydrogen contained in prepared films. UV-visible spectroscopy revealed the energy gaps of the prepared films were 1.19-1.45 eV. It is clear that the prepared film with  $\text{CH}_4/\text{H}_2 \approx 2/3$  condition is absolutely not a polymer-like hydrogenated amorphous carbon film.

**Keywords:** Raman spectra,  $I_D/I_G$ , hydrogenated amorphous carbon,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$

## บทนำ

ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-Like Carbon, DLC) หรือฟิล์มไฮโดรเจนเทตอะมอร์ฟัสคาร์บอน (hydrogenated amorphous carbon, a-C:H) หากสามารถนำไปใช้งานได้อย่างจริงจังจะมีคุณประโยชน์หลากหลายมาก เนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น มีความแข็งใกล้เคียงกับเพชร (Yu et al., 2007) ทนต่อการกัดกร่อนและการเกิดปฏิกิริยาเคมี ไม่เป็นพิษต่อเซลล์สิ่งมีชีวิต (Lousinian et al., 2007) สัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำมาก (Martini et al., 2011) เป็นต้น นอกจากนี้สมบัติเชิงกลบางประการที่กล่าวถึงแล้วฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรยังมีสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronics) คือสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำที่สามารถปรับค่าช่องว่างพลังงานได้ (Kassavetis, Laskarakis, & Logothetidis, 2011) แต่ความโดดเด่นและการประยุกต์ใช้งานจริงยังไม่กว้างขวางเท่ากับสมบัติเชิงกลซึ่งถ้าเป็นสมบัติเชิงกลแล้วฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรนับว่าเป็นตัวเลือกระดับต้นๆ ในบรรดาฟิล์มเคลือบผิวทั้งหลาย ช่วงปลายศตวรรษที่ 19 ในต่างประเทศมีหลายบริษัทที่นำไปเคลือบบนชิ้นส่วนเครื่องมือ เช่น Balzers, Teer Coatings Limited, Bernex และ Tetrabond เป็นต้น (Silva, & Ravi, 2003) แม้จะมีปัญหาเรื่องการยึดเกาะของฟิล์มอันเนื่องมาจากความเค้นตกค้าง แต่ปัจจุบันสามารถแก้ปัญหาได้ ตัวอย่างการนำฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรไปประยุกต์ใช้ในทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทำเป็นชั้นขั้วแคโทด (counter electrode) เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงแทนการใช้แพลททินัม (platinum) (Wang et al., 2011) ที่มีราคาสูง แม้ประสิทธิภาพจะไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอน (silicon) แต่มีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าและเหมาะสมกับประเทศกำลังพัฒนา ในการที่จะเปลี่ยนแปลงสมบัติของฟิล์มไปยังเป้าหมาย สามารถเลือกปัจจัยในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมซึ่งมีอยู่หลายปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ไม่ว่าจะเป็นการใช้ชนิดของก๊าซผสม อัตราส่วนการผสมของก๊าซ ค่าความดันในการทดลอง ค่าการไบแอสเป็นลบ (negative bias) ค่าอุณหภูมิวัสดุฐานรอง ทุกปัจจัยล้วนส่งผลต่อสมบัติของฟิล์มทั้งสิ้น (Smietana et al., 2008) ในการที่จะเริ่มต้นกำหนดเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเคลือบไม่ว่าจะเคลือบบนวัสดุใดก็ตาม ประการแรกคือฟิล์มจะต้องมีสมบัติที่เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเสียก่อน เพราะฟิล์มมีโอกาสเป็นไปได้ทั้งคล้ายเพชรและคล้ายพอลิเมอร์ (polymer) (Casiraghi et al., 2005) มีงานวิจัยที่ศึกษาผลของสัดส่วนผสมก๊าซไฮโดรเจนต่อสมบัติของฟิล์ม a-C:H พบว่าโครงสร้างแบบ  $sp^3$  ระหว่างคาร์บอนมีค่าเพิ่มขึ้นพร้อมทั้งปริมาณธาตุไฮโดรเจนลดลง

ตามอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นของก๊าซไฮโดรเจนที่ผสมเข้าไป (Deng et al., 2011) นอกจากนี้พบว่า ปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์มยังขึ้นกับขนาดการไบแอสเป็นลบของวัสดุฐานรองด้วย (Buijnsters et al., 2010) จากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการ พัฒนาให้เป็นฟิล์มที่นำไฟฟ้า คือมีการเจือด้วยธาตุ ไนโตรเจน (nitrogen) เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเริ่มจากการเลือกอัตราส่วนผสมและชนิดของ ก๊าซสารตั้งต้น ซึ่งเลือกเป็นก๊าซมีเทนและก๊าซไฮโดรเจนเนื่องจากธาตุไฮโดรเจนที่แตกตัวในพลาสมา (plasma) จะช่วยเพิ่มอนุมูล  $\equiv\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$  และลด  $-\text{CH}_3$  (Yoon et al., 2000) ในพลาสมาอันช่วยลด ปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์มและเป็นปัจจัยที่ยังมีการศึกษาวิจัยน้อยเกี่ยวกับอัตราส่วนที่เหมาะสม สำหรับในเมืองไทยฟิล์มประเภทนี้มีการนำมาใช้ประโยชน์ยังไม่แพร่หลาย โดยเฉพาะด้านพลังงาน และงานวิจัยนี้จะป็นขั้นแรกในการทำให้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นฟิล์มที่นำไฟฟ้าและสามารถ นำมาใช้ในเชิงอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ ซึ่งนับเป็นอีกหนึ่งทางเลือกใน การใช้พลังงานทดแทนเพื่อทดแทนการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่เริ่มจะลดน้อยลงไปทุกขณะ

### วัตถุประสงค์

หาเงื่อนไขในการเคลือบฟิล์มไฮโดรเจนเทต อะมอร์ฟัสคาร์บอนที่ทำให้ไม่เป็นฟิล์ม พอลิเมอร์

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### 1. วัสดุอุปกรณ์

- 1.1 ระบบตกสะสมไอเชิงเคมีแบบพลาสมาแผ่นคู่ควบคุมความจุไฟฟ้า
- 1.2 กระจกสไลด์ ขนาด 1 x 3 ตารางนิ้ว
- 1.3 ก๊าซมีเทน (methane) ความบริสุทธิ์ 99.999%
- 1.4 ก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen) ความบริสุทธิ์ 99.999%
- 1.5 อะซีโตน (acetone)
- 1.6 เมทานอล (methanol)
- 1.7 น้ำกลั่นขจัดไอออน
- 1.8 เครื่องทำความสะอาดระบบอัลตราโซนิค (ultrasonic cleaner)
- 1.9 ถุงมือ
- 1.10 หน้ากากผ้า
- 1.11 ไดรเป่าผม

## 2. ขั้นตอนการทดลอง

### 2.1 ขั้นตอนสังเคราะห์ฟิล์ม

2.1.1 ล้างกระจกสไลด์ให้สะอาดด้วยขั้นตอนมาตรฐานโดยใช้อะซิโตน เมทานอล และน้ำกลั่นขจัดไอออนด้วยเครื่องทำความสะอาดระบบอัลตราโซนิก อย่างละ 20 นาที ทำให้แห้งด้วยไดร์เป่าผม

2.1.2 นำกระจกสไลด์ดังกล่าวไปติดตั้งภายในภาชนะสุญญากาศ ที่ตำแหน่งขั้วเพาเวอร์ (power electrode) จากนั้นปิดภาชนะสุญญากาศ

2.1.3 ดูดอากาศออกโดยใช้ปั๊มเชิงกลและปั๊มเทอร์โบโมเลกุลจนมีความดัน  $1.5 \times 10^{-6}$  Torr

2.1.4 ทำการสังเคราะห์ฟิล์มไฮโดรจิเนทเตด อะมอร์ฟัสคาร์บอน (hydrogenated amorphous carbon) โดยทำการปล่อยก๊าซมีเทนและก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปในภาชนะสุญญากาศ โดยที่แต่ละครั้งที่ทำการสังเคราะห์จะใช้อัตราส่วนที่แตกต่างกันไปดังปรากฏในตารางที่ 1 จากนั้นจ่ายสัญญาณไฟฟ้าความถี่ 13.56 MHz ไปที่ขั้วไฟฟ้า โดยเลือกระยะห่างระหว่างขั้วเป็น 2.0 เซนติเมตร และเคลือบเป็นเวลานาน 30 นาที

ตารางที่ 1 อัตราส่วนผสมก๊าซมีเทนและไฮโดรเจนที่ใช้ในการทดลอง

| ชื่อ    | *CH <sub>4</sub> | *H <sub>2</sub> | Power (W) | DC-bias (-V) | Operating pressure (mTorr) |
|---------|------------------|-----------------|-----------|--------------|----------------------------|
| aCH-1a  | 3.3              | 47.6            | 40        | 350          | 434                        |
| aCH-5a  | 6.9              | 43.1            | 40        | 350          | 469                        |
| aCH-11e | 13.2             | 36.8            | 42        | 350          | 557                        |
| aCH-2a  | 18.9             | 31.1            | 45        | 350          | 596                        |
| aCH-3a  | 29.4             | 20.6            | 50        | 350          | 622                        |

\* หน่วยมาตรฐานลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (standard cubic centimeters per minute, sccm)

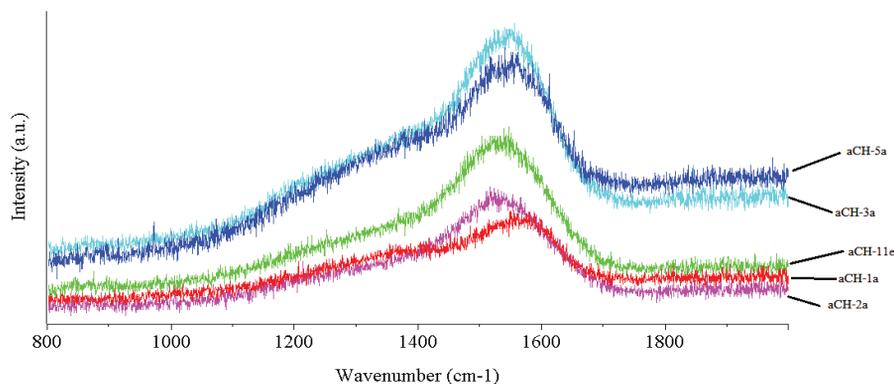
### 2.2 ขั้นตอนวิเคราะห์สมบัติฟิล์ม

2.2.1 ตรวจสอบโครงสร้างของฟิล์มโดยใช้เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) ยี่ห้อ Jobin Yvon รุ่น T64000 ใช้แสงเลเซอร์ (laser) กำลังต่ำ 5 mW ความยาวคลื่น 514.5 nm จากเลเซอร์ชนิดอาร์กอนไอออน (Ar-ion laser) มีขนาดลำเลเซอร์ 1  $\mu$ m โดยทำการเก็บข้อมูล 3 จุดต่อชิ้นงาน จากนั้นทำการวิเคราะห์สเปกตรัมด้วยโปรแกรม LabSpec เวอร์ชัน 4.0 เลือกรูปการฟิตยอดคลื่น (peak fitting) เป็นแบบเกาส์เซียน (Gaussian) ทั้ง D-band และ G-band

2.2.2 วัดสมบัติทางแสงจากเครื่อง UV-visible spectroscopy รุ่น UV-1800 ของบริษัท Shimadzu ช่วงความยาวคลื่น 300- 1100 nm

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการทดลองเมื่อนำฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นมาทั้งหมด 5 เงื่อนไขไปวัดสมบัติเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยรามานสเปกโทรสโกปี โดยถือว่าชิ้นงานไม่ถูกทำลายโดยเลเซอร์ เนื่องจากใช้กำลังเลเซอร์ต่ำมาก ได้สเปกตรัมของฟิล์มทุกเงื่อนไขที่ยังไม่ได้ตัดเบสไลน์ (baseline) ดังภาพที่ 1 และข้อมูลตำแหน่ง D-band และ G-band ค่า FWHM ค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  แสดงดังตารางที่ 2



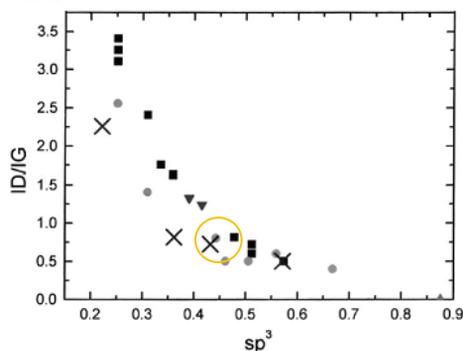
ภาพที่ 1 สเปกตรัมรามานของฟิล์ม a-C:H

ตารางที่ 2 ตำแหน่ง D-band และ G-band ค่า FWHM ค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  ของฟิล์ม a-C:H

| ชื่อ    | CH <sub>4</sub><br>(%) | H <sub>2</sub><br>(%) | D peak<br>(cm <sup>-1</sup> ) | G peak<br>(cm <sup>-1</sup> ) | I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> |        | FWHM of<br>G (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------|----------------------------------|
|         |                        |                       |                               |                               | ค่าจริง                        | เฉลี่ย |                                  |
| aCH-1a  | 6.6                    | 93.4                  | 1374.9                        | 1552.9                        | 1.20                           | 1.28   | 124                              |
|         |                        |                       | 1371.6                        | 1552.5                        | 1.27                           |        | 123                              |
|         |                        |                       | 1374.5                        | 1551.9                        | 1.32                           |        | 119                              |
| aCH-5a  | 13.8                   | 86.2                  | 1371.8                        | 1548.3                        | 1.12                           | 1.15   | 126                              |
|         |                        |                       | 1366.2                        | 1547.6                        | 1.21                           |        | 126                              |
|         |                        |                       | 1366.2                        | 1546.8                        | 1.11                           |        | 126                              |
| aCH-11e | 26.4                   | 73.6                  | 1362.0                        | 1541.5                        | 0.83                           | 0.86   | 139                              |
|         |                        |                       | 1362.2                        | 1541.9                        | 0.87                           |        | 138                              |
|         |                        |                       | 1360.2                        | 1541.3                        | 0.87                           |        | 140                              |
| aCH-2a  | 37.8                   | 62.2                  | 1339.5                        | 1538.0                        | 0.59                           | 0.69   | 148                              |
|         |                        |                       | 1349.9                        | 1538.7                        | 0.79                           |        | 140                              |
|         |                        |                       | 1344.1                        | 1539.3                        | 0.68                           |        | 147                              |
| aCH-3a  | 58.8                   | 41.2                  | 1356.9                        | 1539.5                        | 0.79                           | 0.76   | 139                              |
|         |                        |                       | 1357.2                        | 1540.3                        | 0.73                           |        | 142                              |
|         |                        |                       | 1348.9                        | 1539.3                        | 0.76                           |        | 141                              |

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมรามานที่ได้จากการทดลอง พบว่ามียอดคลื่นของตำแหน่ง D-band และ G-band ซึ่งยืนยันลักษณะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรปรากฏที่เลขคลื่นโดยประมาณ  $1357 \pm 17 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1545 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับและค่า FWHM ของ G-band มีค่าระหว่าง  $119 - 148 \text{ cm}^{-1}$  ค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  มีค่าระหว่าง  $0.59-1.32$  ซึ่งในการวิเคราะห์ถึงชนิดของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจากสเปกตรัมรามานโดยการพิจารณาค่า FWHM โดยที่ฟิล์มที่มีค่า FWHM ของ G-band มาก บ่งบอกถึงขนาดความเค้นอันเนื่องมาจากโครงสร้างแบบ  $sp^3$  ของคาร์บอนที่วางล้อมโครงสร้างแบบ  $sp^2$  อยู่ (Cui et al. 2010) ค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  สามารถบ่งบอกถึงสัดส่วนโครงสร้าง  $sp^3$  ได้ คือ ถ้ามีค่าน้อยแสดงว่าสัดส่วนโครงสร้าง  $sp^3$  จะมีค่ามาก เช่นเดียวกับฟิล์มประเภทเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) (Liang et al., 2012) ทั้งนี้เนื่องจาก D-band เกิดจากการสั่นที่เป็นการสั่นแบบหดขยายของวงอะโรมาติก (aromatic) ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ  $sp^2$  ที่มีลักษณะเป็นวง ส่วน G-band นั้นเกิดจากการสั่นที่เป็นการสั่นของคู่คาร์บอนโครงสร้างแบบ  $sp^2$  ที่ถูกล้อมรอบด้วยโครงสร้าง  $sp^3$  โดยปกติแล้วถ้าเป็นแกรไฟต์แบบไพโรไลติก (pyrolytic) สเปกตรัมรามานจะปรากฏตำแหน่ง  $1580 \text{ cm}^{-1}$  เท่านั้นไม่เป็นแถบและไม่มี D-band นอกเสียจากการแตกออกเป็นเกรน (grain) แยกกันเช่นกรณีถูกฉายด้วยไอออนพลังงานสูง หรือในกรณีผลึกพหุแกรไฟต์จะเริ่มปรากฏตำแหน่ง D-band (Asari, 2000) ดังนั้นถ้า D-band มีพื้นที่ได้ยอดคลื่นน้อยแสดงว่าโครงสร้าง  $sp^2$  แบบวงอะโรมาติกมีน้อย ยอดคลื่นมีความเข้มข้นน้อยเมื่อจำนวนวงอะโรมาติกในแต่ละคลัสเตอร์ (cluster) ลดลง (Ferrari & Robertson, 2000) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สามารถหาสัดส่วนโครงสร้าง  $sp^3$  จากค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  ได้

จากข้อมูลในตารางที่ 2 ค่า FWHM มีค่ามากที่สุดคือชิ้นงาน aCH-2a ที่  $140-148 \text{ cm}^{-1}$  และยังมีค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  ต่ำสุดที่ 0.69 ส่วนชิ้นงาน aCH-11e และ aCH-3a มีค่ามากกว่าเล็กน้อย ถ้าพิจารณาจากตัวเลขซึ่งใกล้เคียงกันจะพบว่าเงื่อนไขที่ทำให้ได้อัตราส่วน  $I_D/I_G$  มีค่าต่ำ  $\sim 0.6-0.9$  คือเงื่อนไขก๊าซผสมมีเทนและไฮโดรเจนมีค่าใกล้เคียงกัน ณ ที่นี้  $\text{CH}_4/\text{H}_2 \approx 2/3$  และเมื่อนำค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  ไปเทียบกับงานวิจัยของ Tamor กับ Vassell ที่ได้อัตราส่วน  $I_D/I_G$  มาสร้างความสัมพันธ์กับสัดส่วนโครงสร้างแบบ  $sp^3$  ของฟิล์ม a-C:H ที่ได้จากเทคนิคต่างๆ เช่น EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) เป็นต้น ดังความสัมพันธ์ในภาพที่ 2 (Tamor & Vassell, 1994) พบว่าฟิล์มที่มีอัตราส่วน  $I_D/I_G \sim 0.6-0.9$  มีสัดส่วนโครงสร้าง  $sp^3$  ที่ประมาณ 40-50% (Robertson, 2002) แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างแบบ  $sp^3$  ที่ได้จากอัตราส่วน  $I_D/I_G$  ของฟิล์ม a-C:H ไม่ได้หมายถึงโครงสร้างแบบ  $sp^3$  ระหว่างคาร์บอนเท่านั้น แต่อาจจะเป็น  $sp^3$ -CH<sub>2</sub> หรือ  $sp^3$ -CH เป็นต้น ซึ่งต่างจากอัตราส่วน  $I_D/I_G$  ที่ได้จากการวัดสมบัติฟิล์มประเภทเตตระฮีดรอลอะมอร์ฟัสคาร์บอน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ฟิล์มไม่ได้มีความแข็งมากนักแม้จะมีสัดส่วนโครงสร้างแบบ  $sp^3$  สูงก็ตาม ณ เวลานี้ยังไม่สามารถให้ข้อสรุปได้ชัดเจนว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นจัดอยู่ในกลุ่มใด จำเป็นต้องมีการพิจารณาตัวแปรอื่นร่วมด้วย



ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  กับโครงสร้างแบบ  $sp^3$  (Tamor & Vassell, 1994) ของฟิล์ม a-C:H

ในการที่จะระบุประเภทของฟิล์ม a-C:H นอกจากปริมาณของสัดส่วนโครงสร้างแบบ  $sp^3$  ที่ได้จากสเปกตรัมรามานแล้ว ปัจจัยที่จะนำมายืนยันสมมติฐานเพื่อหาข้อสรุปคือปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์มและค่าช่องว่างพลังงานเชิงแสง (optical energy gap) ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้วิธีอ้างอิงจากข้อมูลที่มีอยู่แล้วในงานวิจัยของหลายๆกลุ่มที่รวบรวมโดย Robertson ดังสรุปในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ข้อมูลอ้างอิงจากงานวิจัยอื่นๆ ดัดแปลงจาก Robertson

| Form         | $sp^3$ (%) | H(%)  | Density(g.cm <sup>-2</sup> ) | Gap(eV) | Hardness(GPa) |
|--------------|------------|-------|------------------------------|---------|---------------|
| Diamond      | 100        | 0     | 3.515                        | 5.5     | 100           |
| Graphite     | 0          | 0     | 2.267                        | 0       | -             |
| 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          |

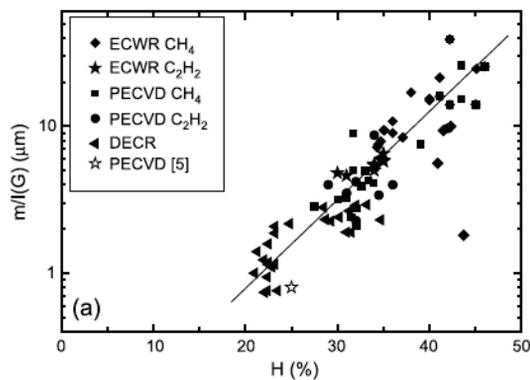
(Robertson, 2002)

การวัดปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์มโดยปกติแล้วใช้เครื่อง Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) หรือ Nuclear Reaction Analysis (NRA) เป็นต้น อย่างไรก็ตามจากการที่มีธาตุไฮโดรเจนปะปนในฟิล์มนั้นทำให้เบสไลน์ (baseline) ของสเปกตรัมรามานมีความชันจากการวางแสง (photoluminescence) (Ferrari, 2002) กลุ่มของ Casiraghi ได้นำค่าความชันของสเปกตรัมเลเซอร์รามานความยาวคลื่น 514.5 nm ที่ทำการพิศสเปกตรัมด้วยฟังก์ชันเกาส์เซียนของแต่ละกลุ่มวิจัยมานิยามใหม่ โดยหาค่าความชันของเบสไลน์ระหว่าง 1050 -1800 cm<sup>-1</sup> มาหารด้วยค่าความเข้มของยอดคลื่น G-band ที่หักล้างเบสไลน์แล้ว แปลงค่าให้อยู่ในหน่วยไมโครเมตร และให้นิยามค่า

ดังกล่าวว่าเป็น “PL background” นำมาสร้างความสัมพันธ์กับปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์มนั้นๆ โดยได้นำข้อมูลทั้งสองจากหลายๆกลุ่มวิจัย มาสร้างความสัมพันธ์บนกราฟเดียวกัน ดังภาพที่ 3 ปรากฏว่าพบความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้นในช่วงปริมาณไฮโดรเจน 20-45 % จึงเขียนสมการอธิบายความสัมพันธ์ดังกล่าวดังสมการที่ (1) (Casiraghi et al., 2005) ซึ่งนับเป็นสูตรอย่างง่ายสำหรับทำนายปริมาณธาตุไฮโดรเจนอย่างคร่าวๆจากสเปกตรัมรามาน

$$H(\%) = 21.7 + 16.6 \log \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu m] \right\} \quad (1)$$

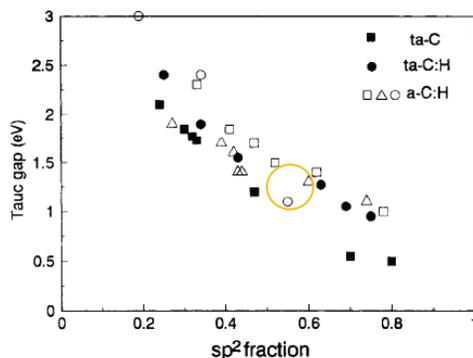
โดยที่  $m$  คือความชันของเบสไลน์สเปกตรัมรามาน ( $\mu m$ )  
 $I(G)$  คือความเข้มแสงของตำแหน่งยอดคลื่น G-band



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า PL background กับปริมาณธาตุไฮโดรเจนของฟิล์ม a-C:H (Casiraghi et al., 2005)

ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สามารถวัดปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์มอย่างคร่าวๆได้จากสเปกตรัมรามาน จากสมการที่ (1) พบว่าชิ้นงาน aCH-2a มีปริมาณธาตุไฮโดรเจน เพียง 25% เท่านั้น และชิ้นงานที่มีปริมาณธาตุไฮโดรเจนมากที่สุดมีค่า 33.8% ซึ่งเป็นชิ้นงาน aCH-1a อันมีส่วนของก๊าซมีเทนต่ำสุดที่ 6.6% และนอกจากปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์มแล้ว ข้อมูลที่จะพิจารณาเพื่อแยกแยะระหว่างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรประเภท a-C:H แบบแข็งและแบบที่คล้ายพอลิเมอร์ คือค่าช่องว่างพลังงานแสง จากงานวิจัยโดยกลุ่มของ Koidl พบว่าฟิล์ม a-C:H ประเภทที่แข็งจะมีค่าช่องว่างพลังงานแสงอยู่ในช่วงระหว่าง 1.1-1.7 eV ส่วนฟิล์ม a-C:H ประเภทที่คล้ายพอลิเมอร์จะมีช่องว่างพลังงานแสงประมาณ 1.7- 4 eV (Robertson, 2002) และจากข้อมูลการดูดกลืนแสงจากเครื่อง UV-visible spectroscopy ของฟิล์ม ทำให้สามารถหาช่องว่างพลังงานแสงโดยวิธีของ Tauc ซึ่งเป็นวิธีการหาช่องว่างพลังงานแสงของฟิล์มอสัญฐาน และจากการทดลองค่า PL

background ที่ได้จากสเปกตรัมรามานที่หาค่าออกมาด้วยวิธีเดียวกันกับกลุ่มของ Casiraghi (Casiraghi et al., 2005) ปริมาณธาตุไฮโดรเจนที่ได้จากสมการที่ (1) และค่าช่องว่างพลังงานแสง จากวิธีของ Tauc สรุปดังตารางที่ 4 ซึ่งจะนำข้อมูลที่จะนำไปสู่ข้อสรุปในการระบุประเภทของฟิล์ม และเมื่อนำค่าช่องว่างพลังงานแสงมาเปรียบเทียบกับสัดส่วนโครงสร้างแบบ  $sp^2$  ดังในภาพที่ 4 จะเห็นว่าค่าประมาณ 50-60% ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับสัดส่วนโครงสร้างแบบ  $sp^3$  ที่ประมาณไว้ในตอนต้นคือ 40-50%



ภาพที่ 4 ค่าช่องว่างพลังงานแสง กับโครงสร้างแบบ  $sp^2$  (Robertson, 1996)

ตารางที่ 4 ค่าช่องว่างพลังงานแสง และปริมาณธาตุไฮโดรเจนในฟิล์ม a-C:H

| ชื่อ    | PL background ( $\mu\text{m}$ ) | H (%) | $E_{\text{Tauc}}$ (eV) |
|---------|---------------------------------|-------|------------------------|
| aCH-1a  | 5.4                             | 33.8  | 1.45                   |
| aCH-5a  | 2.3                             | 27.8  | 1.33                   |
| aCH-11e | 1.8                             | 25.9  | 1.19                   |
| aCH-2a  | 1.6                             | 25.0  | 1.32                   |
| aCH-3a  | 1.5                             | 24.5  | 1.42                   |

จากข้อมูลในตารางที่ 4 และค่าสัดส่วน  $sp^2$  และ  $sp^3$  ทำให้พอสรุปได้ว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นจัดอยู่ในกลุ่มใด

### สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าฟิล์มที่เคลือบด้วยเงื่อนไขก๊าซผสมระหว่างก๊าซมีเทนกับก๊าซไฮโดรเจนในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน โดยประมาณ  $\text{CH}_4/\text{H}_2 \approx 2/3$  เป็นฟิล์มที่มีสัดส่วนโครงสร้างแบบ  $sp^3$  มากที่สุด ที่ 40-50% และมีปริมาณธาตุไฮโดรเจนปะปนในฟิล์มต่ำประมาณ 20-30% จาก

ข้อมูลทั้งหมดพบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเงื่อนไขดังกล่าวเป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรประเภทที่ไม่คล้ายพอลิเมอร์ซึ่งเป็นฟิล์มที่สามารถเจือธาตุต่างๆเข้าไปในโครงสร้างเช่น โบรอน (boron) หรือ ไนโตรเจนเพื่อพัฒนาสมบัติเชิงไฟฟ้าต่อไป

### เอกสารอ้างอิง

- Asari E. (2000). An effect of the extended cascade on the Raman spectra of ion-irradiated graphite. *Carbon*, 38, 1857–1861.
- Buijnsters J.G., Camero M., Vázquez L., Agulló-Rueda F., Gago R., & Jiménez I. et al. (2011). Tribological study of hydrogenated amorphous carbon films with tailored microstructure and composition produced by bias-enhanced plasma chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 19, 1093-1102.
- Casiraghi C., Piazza F., Ferrari A.C., Grambole D., Robertson J. (2005). Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 14, 1098-1102.
- Cui W.G., Lai Q.B., Zhang L., & Wang F.M. (2010). Quantitative measurements of  $sp^3$  content in DLC films with Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 205, 1995-1999.
- Deng X.R., Leng Y.X., Dong X., Sun H., & Huang N. (2011). Effect of hydrogen flow on the properties of hydrogenated amorphous carbon films fabricated by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 206, 1007-1010.
- Ferrari A.C. (2002). Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 11, 1053-1061.
- Ferrari A.C., Robertson J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61, 14095–14107.
- Kassavetis S., Laskarakis A., & Logothetidis S. (2011). Effect of ion bombardment and hydrogen pressure during deposition on the optical properties of hydrogenated amorphous carbon thin films. *Diamond and Related Materials*, 20, 109-114.
- Liang H., Delian L., Xian C., Li Y., & Yuqing Z. (2012). The deposition of a thick tetrahedral amorphous carbon film by argon ion bombardment. *Applied Surface Science*, 258, 4794-4800.
- Lousinian S., Logothetidis S., Laskarakis A., Gioti M. (2007). Haemocompatibility of amorphous hydrogenated carbon thin films, optical properties and adsorption mechanisms of blood plasma proteins. *Biomolecular Engineering*, 24, 107–112.
- Martini C., Ceschini L., Casadei B., Boromei I., & Guion J.B. (2011). Dry sliding behaviour of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) coatings on Ti-6Al-4V. *Wear*, 271, 2025-2036.
- Robertson J. (1996). Photoluminescence mechanism in amorphous hydrogenated carbon. *Diamond and Related Materials*, 5, 457-460.

- Robertson J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, 37, 129-281.
- Silva S., & Ravi P. (2003). *Properties of Amorphous Carbon*: Institution of Engineering and Technology. Retrieved from Knovel database.
- Smietana M., Szmidski J., Pawlowski K., Miller N., Elmustafa A.A. (2008). Influence of RF PACVD process parameters of diamond-like carbon films on optical properties and nano-hardness of the films. *Diamond and Related Materials*, 17, 1655-1659.
- Tamor M.A., Vassell W.C. (1994). Raman fingerprinting of amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 76, 3823-3830.
- Wang S.F., Rao K.K., Yang T.C.K., Wang H.P. (2011). Investigation of nitrogen doped diamond like carbon films as counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1969-1974.
- Yoon S.F., Tan K.H., Rusli, Ahn J., & Huang Q.F. (2000). Effect of microwave power on diamond-like carbon films deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 9, 2024-2030.
- Yu X., Zhang X., Wang C., Liu F., & Fu Z. (2007). Structural, mechanical and frictional properties of tetrahedral amorphous carbon film by filtered cathodic vacuum arc system. *Surface and Coatings Technology*, 201, 4995-4998.

คณะผู้เขียน

นายณฤทธิ์ ฝ่ายบุตร

นักศึกษาระดับปริญญาเอก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

e-mail: faibut.n@gmail.com

รองศาสตราจารย์ ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง

อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

e-mail: vittaya@kku.ac.th

