



การวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสงจากการแตกตัวของไอซิงค์อะซิเตต
ภายใต้หัวกำเนิดพลาสมาแบบฝักบัว

Optical Emission Spectroscopy of Zinc Acetate Vapor Discharge
under the Shower Plasma Source

อุกฤษฏ์ ฤทธิหงส์¹ อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน^{1*} และ ประเมษฐ์ จันทร์เพ็ญ¹

¹หน่วยวิจัยเทคโนโลยีพลาสมา ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

*Corresponding author, E-mail: artit.ching@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะของเส้นสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากหัวกำเนิดพลาสมาแบบฝักบัว โดยใช้ไอระเหยซิงค์อะซิเตตเป็นแก๊สตั้งต้นและใช้แก๊สฮีเลียมและแก๊สอาร์กอนทำหน้าที่เป็นแก๊สพาหะแก๊สผสมถูกทำให้แตกตัวด้วยเทคนิคการเพิ่มการตกสะสมของไอสารละลายโลหะอินทรีย์ด้วยพลาสมา (plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition, PE-MOCVD) เมื่อใช้แก๊สฮีเลียมผสมไอของซิงค์อะซิเตตและทำการจุดพลาสมาที่ความดัน 800 Pa และใช้กำลังไฟฟ้าที่ขั้วกำลัง 30 W และที่ขั้วไบอัส 10 W พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I (411.32 nm) เข้มมากที่สุด ซึ่งแสดงว่าที่เงื่อนไขอะตอมของสังกะสีสามารถแยกตัวออกมาจากโมเลกุล $Zn(CH_3COO)_2$ ได้ดีที่สุด และเมื่อทำการจุดพลาสมาโดยใช้แก๊สอาร์กอนผสมไอของซิงค์อะซิเตต พบว่าเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าที่ขั้วไบอัส 10 W พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I (472.21 nm) มีความเข้มมากที่สุด และการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ขั้วไบอัสทำให้แก๊สอาร์กอนแตกตัวในบริเวณ plasma after glow ได้มากขึ้นโดยสังเกตจากเส้นสเปกตรัมของอะตอมอาร์กอน Ar I (750.38 nm) มีความเข้มมากขึ้น ซึ่งการเพิ่มการแตกตัวของแก๊สอาร์กอนจะทำให้เกิดการระดมชนของไอออนที่แผ่ฐานมากขึ้นในระหว่างที่เกิดการฟอร์มตัวของฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจะช่วยให้ฟิล์มก่อตัวได้ดีที่อุณหภูมิของแผ่นฐานต่ำกว่า (lower substrate temperature) เมื่อเทียบกับการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิค CVD ทั่วไป

ABSTRACT

In this research, the emission spectra from the shower plasma source were analyzed using the optical emission spectroscopy method. The zinc acetate vapor as a precursor together with helium and argon as carrier gases were discharged using the plasma enhanced-metal organic chemical vapor deposition (PE-MOVCD) technique at the working pressure of 800 Pa. After identifying the emission spectra from He/Zn(CH₃COO)₂ plasma, we found the maximum intensity of Zn I (411.32 nm) that corresponding to the rf power of 30 W and the rf bias of 10 W. This result indicates that the above conditions appropriate for dissociation of zinc atom from Zn(CH₃COO)₂ molecule. While the emission spectra from Ar/Zn(CH₃COO)₂ plasma shows the highest intensity of Zn I (472.21 nm) when using the rf bias of 10 W. The increasing of the rf bias power result to the increasing of Ar I (750.38 nm) emission line. This result indicates that there is higher argon discharge in the plasma after glow region corresponding to higher argon ion bombardment at the substrate during the formation of ZnO film. The ion bombardment arising from plasma-enhanced chemical vapor deposition is an attractive process for film growth due to its lower substrate temperature requirement. Therefore this technique is useful for deposition on thermally unstable materials.

คำสำคัญ: การวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสง หัวกำเนิดพลาสมาแบบฝักบัว
การเพิ่มการตกสะสมของไอสารละลายโลหะอินทรีย์ด้วยพลาสมา

Keywords: Optical emission spectroscopy, The shower plasma source, PE-MOCVD

บทนำ

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา ฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent Conducting Oxides) หรือเรียกย่อๆ ว่า ฟิล์ม TCOs ได้ถูกพัฒนาขึ้นและนำไปใช้เป็นส่วนประกอบหนึ่งของอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronic devices) อย่างกว้างขวาง (Liu et al., 2010; Simashkevich et al., 2010) เนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดช่องว่างพลังงานกว้าง (wide band gap semiconductor) ที่สามารถพัฒนาให้มีทั้งสภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และการส่งผ่านแสงในช่วงที่ตามองเห็น (optical transmittance) ได้ดี (Benramache et al.,

2013) นอกจากนี้การเจือธาตุโลหะที่เหมาะสมยังสามารถทำให้ฟิล์ม TCOs มีคุณสมบัติเป็นสารประกอบสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นหรือชนิดพีได้ด้วย

สารประกอบ TCOs ที่ได้รับความนิยมในปัจจุบัน แบ่งออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ ดีบุกออกไซด์ (SnO₂) อินเดียมออกไซด์ (In₂O₃) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) โดยสารประกอบ 2 กลุ่มแรกได้ถูกศึกษาค้นคว้าจากนักวิจัยจำนวนมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติโดดเด่นทั้งในเรื่องการนำไฟฟ้าที่สามารถปรับปรุงให้มีสภาพต้านทานลดลงถึงระดับ 10⁻⁴ Ωcm และสามารถส่งผ่านแสงในย่านที่ตามองเห็นได้มากกว่า 90% (Lucio-López et al., 2006; Watanabe et al.,

2014) แต่มีข้อด้อยในเรื่องความยุ่งยากในขบวนการเตรียม สารบางตัวมีความเป็นพิษและมีอยู่น้อยในธรรมชาติ จึงมีต้นทุนการผลิตที่สูง ในขณะที่สารประกอบซิงค์ออกไซด์กลับได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากธาตุองค์ประกอบมีอยู่มาก (abundant material resources) ในธรรมชาติ และไม่เป็นพิษ (non-toxicity) ต้นทุนการผลิตจึงถูกกว่า (Barankin et al., 2007; Jiao et al., 2011)

การเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์ นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น แมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงด้วยไฟฟ้า กระแสตรงและความถี่วิทยุ (DC and RF magnetron sputtering) (Kumar et al., 2015; Gao and Li, 2004) การเคลือบแบบพัลส์เลเซอร์ (pulsed laser deposition) (Tsoutsouva et al., 2011) การเคลือบแบบโซลเจล (sol-gel method) (Li et al., 2011) และเทคนิคการใช้พลาสมาเป็นตัวเพิ่มการตกสะสมของไอสารละลายโลหะอินทรีย์ (plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition) (Lei et al., 2012) หรือเรียกย่อๆ ว่าเทคนิค PE-MOCVD ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถเตรียมฟิล์มซิงค์ออกไซด์บนวัสดุยืดหยุ่นได้ เนื่องจากใช้อุณหภูมิของแผ่นฐานต่ำกว่าเทคนิคอื่นๆ โครงการวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยจากพลาสมาที่เกิดจาก

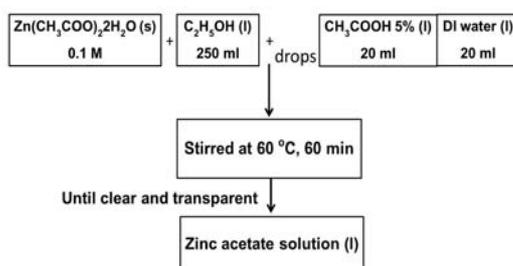
ไอของสารละลายโลหะอินทรีย์ $Zn(CH_3COO)_2$ เกิดการแตกตัวด้วยเทคนิค PE-MOCVD ภายใต้สนามไฟฟ้าความถี่สูง โดยข้อมูลจากสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากพลาสมาจะทำให้ทราบถึงเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสงต่อไป

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งงานออกเป็น 3 ส่วน คือ การเตรียมสารละลายตั้งต้นและการทำไอ การจุดพลาสมา และการวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสง ขั้นตอนในแต่ละส่วนแสดงได้ดังนี้

การเตรียมสารละลายตั้งต้น

วิธีการการเตรียมสารละลายซิงค์อะซิเตต เริ่มจากละลายผงซิงค์อะซิเตตดีไฮเดรต ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ในเอทานอล (C_2H_5OH) ปริมาตร 250 ml เพื่อให้ได้ความเข้มข้น 0.1 M จากนั้นทำให้สารละลายอยู่ตัวโดยการเติมกรดน้ำส้มสายชู (CH_3COOH) ปริมาตร 20 ml และน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 ml และกวนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็นเวลา 60 นาที สารละลายซิงค์อะซิเตตจะใสและโปร่งแสง ซึ่งจะสามารถนำไปทำเป็นไอระเหยได้ต่อไป ดังแสดงตามรูปที่ 1



รูปที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายซิงค์อะซิเตต

โครงสร้างของหัวกำเนิดพลาสมาแบบฝักบัว

หัวพลาสมาแบบฝักบัวที่ใช้ในการทดลองนี้ ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดย ผศ.ดร.อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน และคณะ

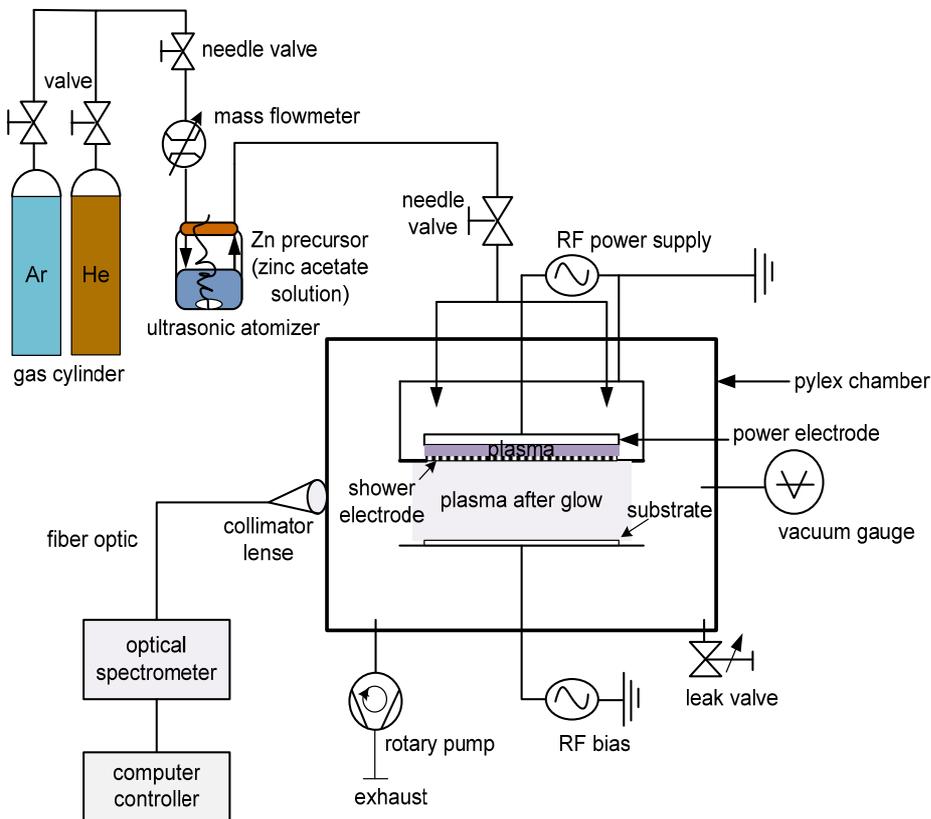
ซึ่งได้ยื่นขอจดอนุสิทธิบัตรแล้ว (ตามเลขที่คำขอ 1503000296) โดยลักษณะอุปกรณ์กำเนิดพลาสมาแบบฝักบัวตามการประดิษฐ์นี้ พลาสมาจะถูกสร้างขึ้น

ภายใต้ข้อไฟฟ้าแบบแผ่นคู่ขนานโดยใช้หลักการปล่อยประจุแบบฉนวนขวางกัน โดยขั้วกำลังถูกต่อเข้ากับแหล่งจ่ายไฟความถี่วิทยุผ่านตัวต่อไฟตัวเมียแบบ HN ในขณะที่ขั้วกราวด์ได้ถูกเจาะรูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 mm เรียงกันเป็นวงกลมคล้ายรังผึ้งที่มีความหนาแน่นของรู 53 รูต่อตารางเซนติเมตร ทำให้ส่วนหนึ่งของพลาสมาและอนุภาคถูกพ่นออกมาจากขั้วกราวด์คล้ายกับน้ำที่ไหลออกมาจากฝักบัว

ระบบ PE-MOCVD

ลักษณะของระบบ PE-MOCVD ประกอบด้วยภาชนะสุญญากาศที่ทำจากแก้วไพเร็กซ์ เส้นผ่านศูนย์กลาง 150 mm หนา 10 mm สูง 185 mm ถูกประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสเส้นผ่านศูนย์กลาง

180 mm หนา 15 mm ทั้งด้านบนและด้านล่าง โดยที่ผาด้านบนต่อเข้ากับหัวพลาสมาแบบฝักบัว และผาด้านล่างถูกต่อเข้ากับโรตารีปั๊ม (rotary pump) แหล่งจ่ายไฟย่านความถี่วิทยุ (50 – 500 kHz) และเครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมทางแสง (optical spectrometer) ที่ทำงานร่วมกับโปรแกรม Get Sotf 7.0 และควบคุมโดยคอมพิวเตอร์ ถูกติดตั้งให้วัดแสงจากพลาสมาช่วงความยาวคลื่น 380-800 nm บริเวณ “plasma after glow” ดังแสดงตามรูปที่ 2 จากนั้นจำแนกเส้นสเปกตรัมที่ตรวจพบจากฐานข้อมูลออนไลน์ในเว็บไซต์ของ NIST Atomic Spectra Database Lines Data (Kramida et al., 2015)



รูปที่ 2 โดอะแกรมแสดงการติดตั้งระบบของหัวกำเนิดพลาสมาแบบฝักบัว

ขั้นตอนการจุดพลาสมาจากไอของสารละลาย

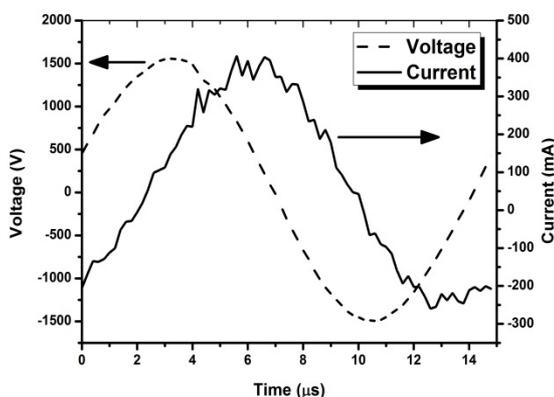
ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ตอน คือ ตอนที่ 1 ใช้แก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 0.01 0.04 0.07 และ 0.10 slm (standard liter per minute) ผสมกับไอของซิงค์อะซิเตตให้มีความดันขณะทำงาน (working pressure) เท่ากับ 400 600 800 และ 1000 Pa ตามลำดับ พลาสมาถูกจุดโดยใช้แหล่งจ่ายไฟฟ้าความถี่วิทยุที่สามารถปรับความถี่ได้ ในช่วง 50 ถึง 500 kHz โดยจ่ายกำลังไฟฟ้าที่ชั่วก่าลัง และชั่วไบอัส 30 และ 10 W ตามลำดับ และตอนที่ 2 ใช้แก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 0.07 slm ผสมกับไอของซิงค์อะซิเตต ให้มีความดันขณะทำงาน 800 Pa พลาสมาถูกจุดโดยใช้กำลังไฟฟ้าที่ชั่วก่าลัง 30 W และชั่วไบอัส 10 30 และ 50 W ตามลำดับ จากนั้นใช้ออสซิลโลสโคปทำการวิเคราะห์ความถี่ แรงดันไฟฟ้า ($V(t)$) และกระแสไฟฟ้า ($I(t)$) ที่ใช้ในการจุดพลาสมาในช่วงหนึ่งคาบเวลา

ผลการทดลองและการวิเคราะห์

ผลการวัดแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า

ความถี่ไฟฟ้าที่เหมาะสมจากแหล่งจ่ายไฟที่ใช้ในการจุดพลาสมาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อพฤติกรรมของอิเล็กตรอนและไอออนใน

พลาสมา เนื่องจากเป็นตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับความดัน อัตราการไหลของแก๊ส และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า จากกราฟตามรูปที่ 3 แสดงสัญญาณแรงดันและกระแสไฟฟ้าของหัวพลาสมาแบบฝักบัวที่ชั่วก่าลัง ขณะดำเนินการที่ความดัน 400 Pa ที่อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม เท่ากับ 0.01 slm สามารถอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดด้านบวกและลบ (V_{p-p}) ได้เท่ากับ 1557 V และ -1489 V โดยมีคาบเวลา (T) เท่ากับ 14.8 μs ซึ่งสอดคล้องกับความถี่ไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟเท่ากับ 67.56 kHz และพบว่ากราฟ $V(t)$ ไม่เป็นรูปไซน์แบบสมบูรณ์ คือ กราฟมีความไม่สมมาตรระหว่างช่วงเวลาที่เป็นค่าบวกและค่าลบ ซึ่งแสดงเป็นลักษณะเฉพาะตัวของพลาสมาที่ความดันต่ำ โดยช่วงเวลาที่แรงดันไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นถึงแรงดันเบรกดาวน์ (breakdown voltage) จะเป็นช่วงที่แก๊สแตกตัวเป็นพลาสมา ขณะที่แกนตั้งทางด้านขวามือแสดงลักษณะกระแสไฟฟ้า ที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลา จะเห็นว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีความไม่ต่อเนื่อง เนื่องจากการดิสชาร์จที่ไม่สม่ำเสมอของหัวพลาสมา โดยสามารถวัดค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดทางด้านบวกและลบ (I_{p-p}) ขณะเกิดพลาสมา ได้เท่ากับ 406 mA และ -259 mA ตามลำดับ



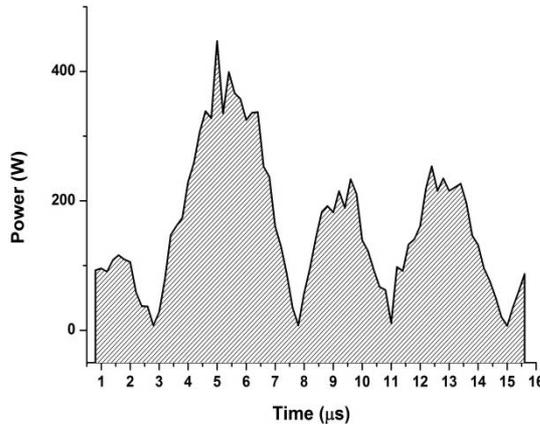
รูปที่ 3 สัญญาณแรงดันและกระแสไฟฟ้าของหัวกำเนิดพลาสมาที่ชั่วก่าลัง

ขณะที่เกิดการดิสชาร์จ กำลังไฟฟ้าส่วนหนึ่ง จะสูญเสียไปในวงจรของแหล่งจ่ายไฟ เช่น สูญเสียไปกับความร้อนที่เกิดกับแกนของหม้อแปลงและตัวต้านทานต่างๆ รวมถึงความร้อนที่เกิดกับหัวพลาสมาเอง ดังนั้นเราจึงจำเป็นต้องวัดกำลังไฟฟ้า (P) ที่หัวพลาสมาใช้ตามสมการ $P = |IV|$ ดังแสดงตามรูปที่ 4 โดยพื้นที่ใต้กราฟระหว่างกำลังไฟฟ้ากับเวลา หมายถึงค่าพลังงานที่ใช้ในการจุดพลาสมา ดังนั้นกำลังไฟฟ้าเฉลี่ยจึงหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟหารด้วยคาบเวลา ตาม

สมการที่ 1 ซึ่งสามารถคำนวณกำลังไฟฟ้าเฉลี่ยที่ใช้ในการจุดพลาสมาได้เท่ากับ 162 W

$$\bar{P} = \frac{\int_0^T |IV| dt}{T} \quad \dots(1)$$

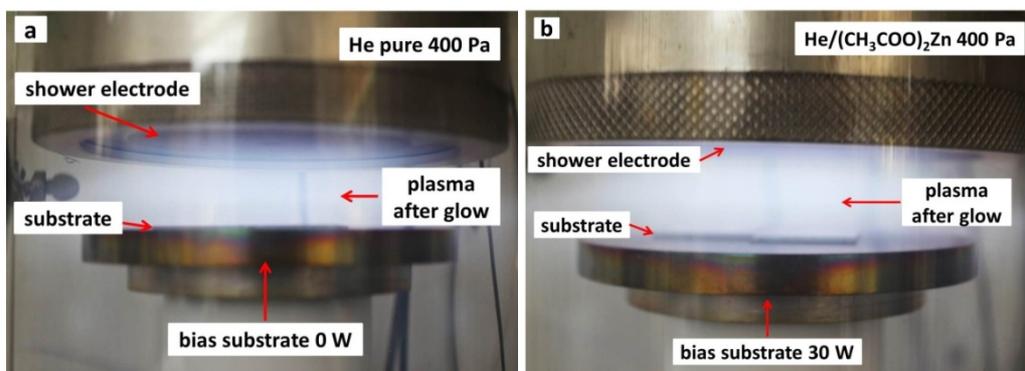
ขณะที่สัญญาณแรงดันไฟฟ้าและสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ซิวโบอัส สามารถอ่านค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดด้านบวกและลบ (V_{p-p}) ได้เท่ากับ 487 V และ -498 V โดยมีคาบเวลาเท่ากับ 4.76 μs ซึ่งสอดคล้องกับความถี่ไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายไฟเท่ากับ 210 kHz



รูปที่ 4 กำลังไฟฟ้าที่ซิวกำลังในหนึ่งคาบเวลา

รูปที่ 5 แสดงภาพถ่ายขณะเกิดพลาสมาจากหัวกำเนิดพลาสมาแบบฝักบัวที่ความดัน 400 Pa ภาพ (a) เมื่อใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตั้งต้นและให้กำลังไฟฟ้าที่ซิวกำลัง 30 W และภาพ (b) เมื่อใช้แก๊สฮีเลียมผสมไอของซิงค์อะซีเตตเป็นแก๊สตั้งต้น และให้กำลังไฟฟ้าที่ซิวกำลังและซิวโบอัสเท่ากับ 30 W เห็นได้ว่าลักษณะสีของพลาสมาเปลี่ยนจากสีฟ้าจาง เป็นสีฟ้าเข้มมากขึ้น

แสดงให้เห็นว่าการให้กำลังไฟฟ้าที่ซิวโบอัสสามารถเพิ่มการแตกตัวของพลาสมาบริเวณ “plasma after glow” ซึ่งจะทำให้ไอของสารละลายตั้งต้นเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลและอะตอมย่อยมากขึ้น จึงน่าจะส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มอัตราการตกสะสมของอะตอมสังกะสีลงบนแผ่นฐานต่อไป



รูปที่ 5 ภาพถ่าย (a) ฮีเลียมพลาสมา และ (b) ฮีเลียมพลาสมาผสมไอของซิงค์อะซิเตต

ผลการวัดสเปกตรัมทางแสง

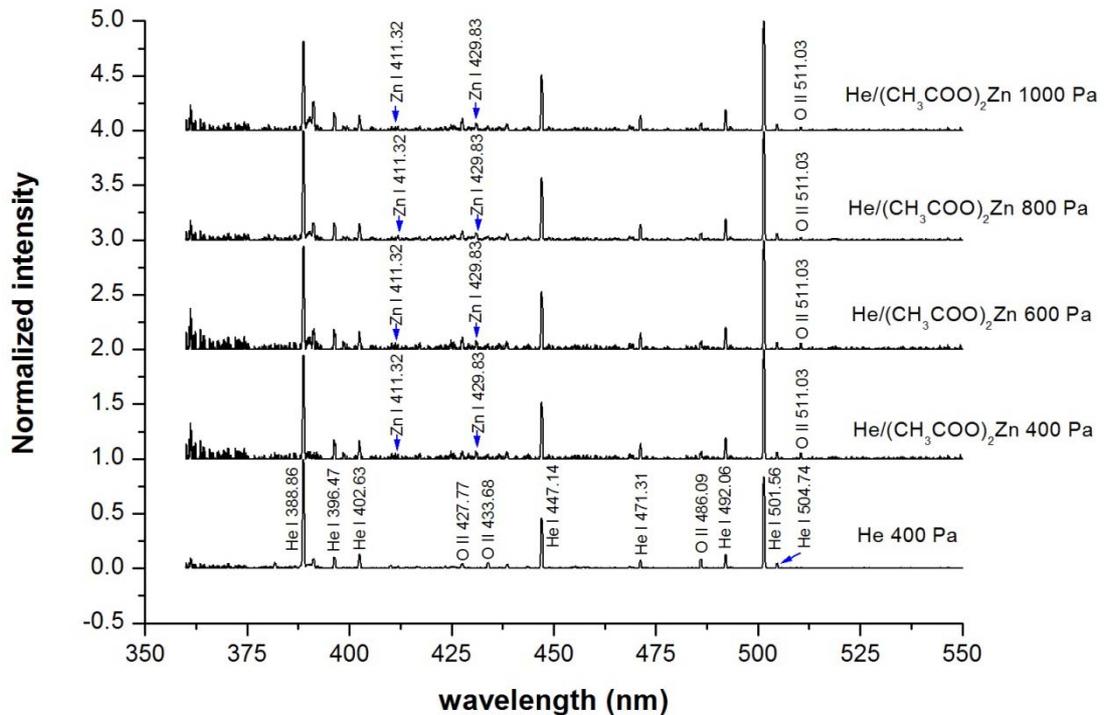
ในการแสดงผลความเข้มเส้นสเปกตรัมทางแสงจากแหล่งกำเนิดพลาสมาเพื่อวัตถุประสงค์ในการจำแนกพีค (peak identification) เรานิยมใช้แสดงในรูปของความเข้มสัมพัทธ์ (normalized intensity) ซึ่งหมายถึง ความเข้มเส้นสเปกตรัมที่เป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่นหารด้วยความเข้มเส้นสเปกตรัมที่สูงที่สุดตลอดช่วงความยาวคลื่นที่ทำการเก็บข้อมูล จากรูปที่ 6 (ก) และ 6 (ข) แสดงความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากพลาสมาที่ความดันต่างๆ กัน เมื่อให้กำลังไฟฟ้าที่ชั่วกำลัง และที่ชั่วไบอัส 30 W และ 10 W ตามลำดับ ซึ่งพบเส้นสเปกตรัมของอะตอมฮีเลียม He I ปรากฏเด่นชัดที่ความยาวคลื่น 338.86 447.14 471.31 587.55 706.51 และ 728.13 nm ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเฉพาะเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสีพบว่าที่ความดัน 400 Pa เส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I ปรากฏที่ความยาวคลื่น 429.83 nm ที่ความดัน 600 Pa พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I ปรากฏเพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 411.32 nm (Yang et al., 2011) และที่ความดัน 800 Pa พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn II ปรากฏเพิ่มขึ้นที่ความยาวคลื่น 773.25 nm นอกจากนี้ที่ความดัน 800 Pa ยังตรวจ

พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมคาร์บอน C II ที่ความยาวคลื่น 750.89 nm และเส้นสเปกตรัมของอะตอมออกซิเจน O II ที่ความยาวคลื่น 738.73 และ 764.96 nm ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มความดันจนถึง 1,000 Pa กลับพบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I ที่ความยาวคลื่น 411.32 nm เพียงเส้นเดียว ซึ่งเกิดจากผลของความดันที่เพิ่มขึ้นมากเกินไปทำให้ระยะปลดปล่อยของแสงมีค่าน้อยมากจนทำให้อิเล็กทรอนิกส์มีการสะสมพลังงานไม่เพียงพอต่อกระตุ้นและการไอออไนซ์แก๊สที่อยู่ภายใน ซึ่งจะทำให้โอกาสที่ไอของสารละลายจะถูกกระตุ้นนั้นน้อยไปด้วย

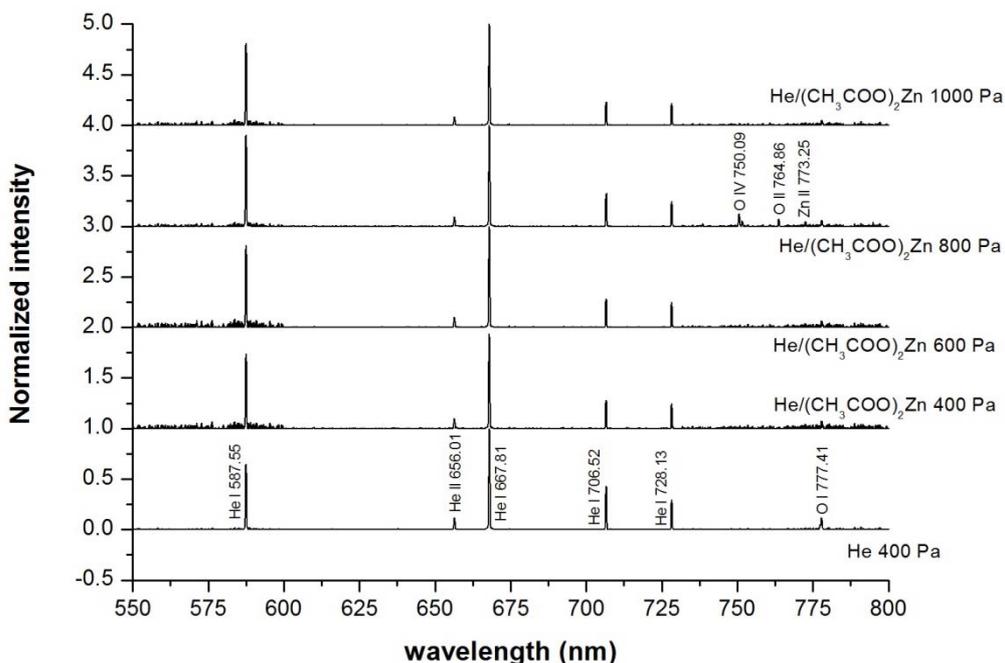
จากรูปที่ 7 (ก) และ 7 (ข) แสดงการเปรียบเทียบความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากพลาสมาของแก๊สอาร์กอนผสมไอของซิงค์อะซิเตต ซึ่งพบเส้นสเปกตรัมของอะตอมอาร์กอน Ar I ปรากฏเด่นชัดที่ความยาวคลื่น 376.52 380.31 390.06 nm และสเปกตรัมของอะตอมอาร์กอน Ar II ที่ความยาวคลื่น 675.28 750.38 763.51 และ 773.42 nm ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเฉพาะเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี เมื่อใช้กำลังไฟฟ้าที่ชั่วไบอัส 10 W พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I ปรากฏที่ความยาวคลื่น 411.32 429.83 และ 472.21 nm (Abdelli-Messaci et al.,

2009; Hanif et al., 2013; Ono and Iizuka, 2009) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบเส้นสเปกตรัมของอะตอมคาร์บอนที่มีความยาวคลื่น C I 493.20 nm และ C II 588.97 nm และพบเส้นสเปกตรัมของอะตอมออกซิเจน O I ที่ความยาวคลื่น 557.73 nm ตามลำดับ เมื่อเพิ่มกำลังกำลังไฟฟ้าที่ขั้วไบอัสเป็น 30 และ 50 W

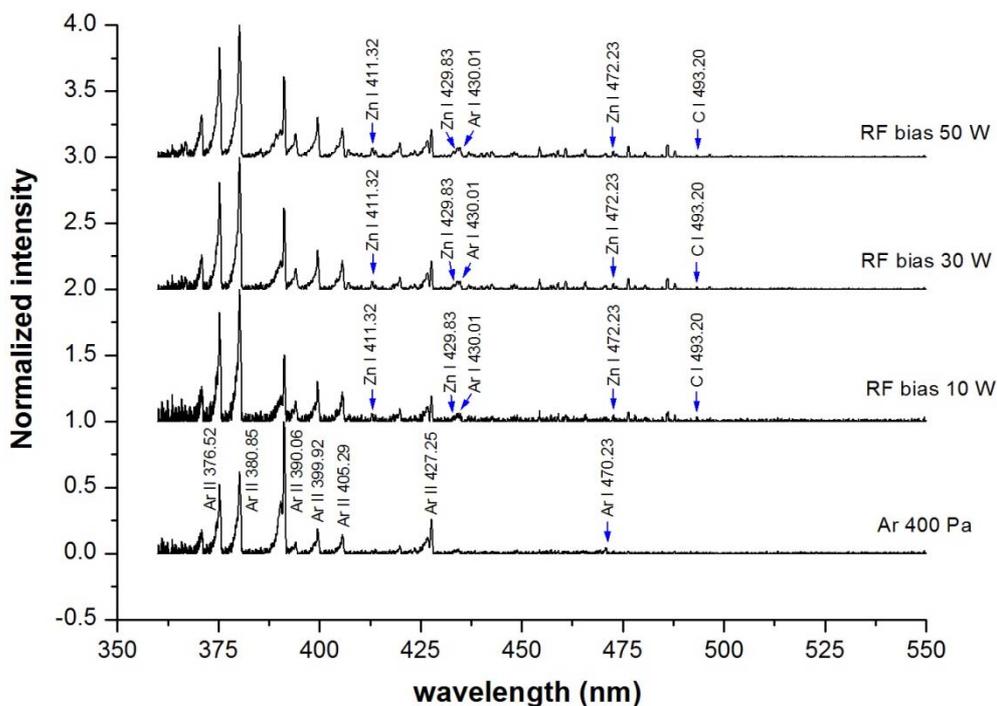
ตามลำดับพบว่าสเปกตรัมของอะตอมอาร์กอนมีความเข้มเพิ่มขึ้น ผลการจำแนกเส้นสเปกตรัมที่ตรวจพบจากฐานข้อมูลออนไลน์ในเว็บไซต์ของ NIST Atomic Spectra Database Lines Data สามารถระบุชนิดของสเปกตรัมที่เปล่งแสงออกมาจากพลาสมาได้ดังตารางที่ 1



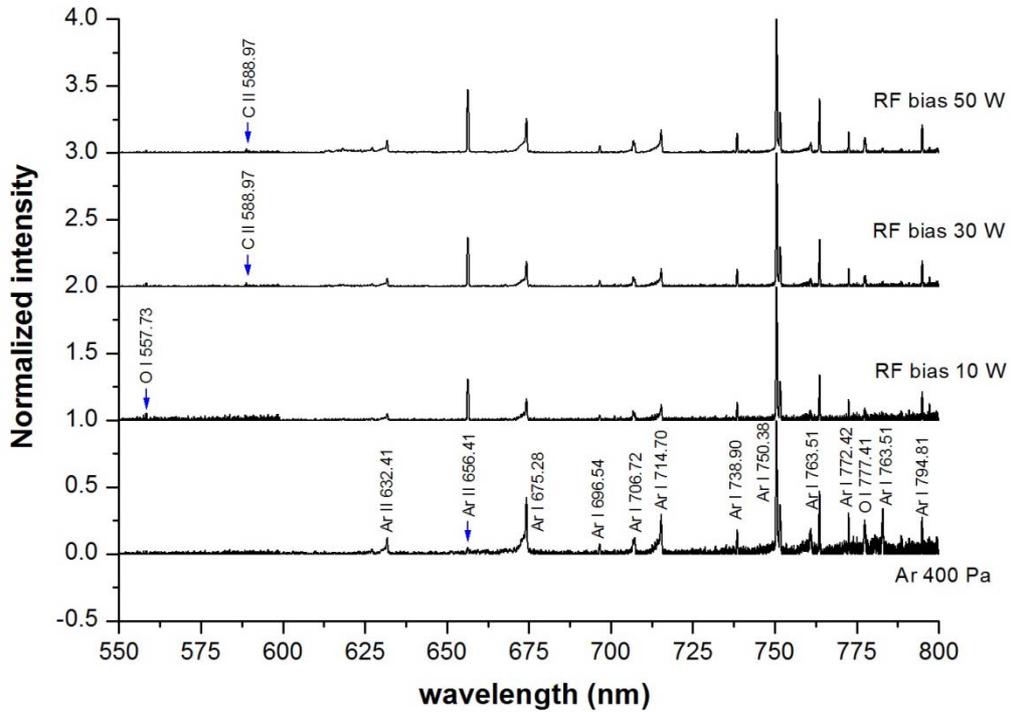
รูปที่ 6 (ก) สเปกตรัมของแสงที่ปล่อยออกมาจากพลาสมาในช่วงความยาวคลื่น 350 - 550 nm เมื่อให้กำลังไฟฟ้าที่ขั้วกำลังและขั้วไบอัส 30 และ 10 W ตามลำดับ



รูปที่ 6 (ข) สเปกตรัมของแสงที่ปล่อยออกมาจากพลาสมาในช่วงความยาวคลื่น 550 – 800 nm เมื่อให้กำลังไฟฟ้าที่ชั่วกำลังและชั่วไบอัส 30 และ 10 W ตามลำดับ



รูปที่ 7 (ก) สเปกตรัมของแสงที่ปล่อยออกมาจากพลาสมาในช่วงความยาวคลื่น 350 – 550 nm เมื่อให้กำลังไฟฟ้าที่ชั่วกำลัง 30 W และที่ชั่วไบอัส 10 30 และ 50 W ตามลำดับ



รูปที่ 7 (ข) สเปกตรัมของแสงที่ปล่อยออกมาจากพลาสมาในช่วงความยาวคลื่น 550 - 800 nm เมื่อให้กำลังไฟฟ้าที่ชั่วกำลัง 30 W และที่ชั่วไปอัส 10 30 และ 50 W ตามลำดับ

ตารางที่ 1 สปีชีส์หลักที่ตรวจพบจากการวิเคราะห์เส้นสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากพลาสมาของแก๊สฮีเลียมและอาร์กอนผสมไอของซิงค์อะซีเตต (Kramida et al., 2015)

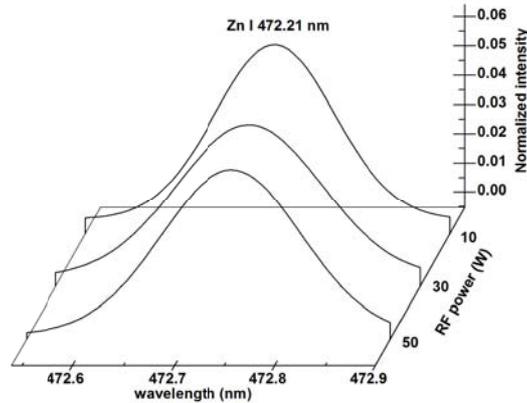
Species	λ_{ji} (nm)	Transitions (j \rightarrow i)	A_{ji} ($\times 10^6 s^{-1}$)	g_j	E_j (eV)
Ar II	376.52	$3s^2 3p^4 ({}^3P) 5s - 3s^2 3p^4 ({}^3P) 4p$	98	6	22.51
Ar II	380.31	$3s^2 3p^4 ({}^1D) 4d - 3s^2 3p^4 ({}^1D) 4p$	150	6	24.75
He I	388.86	$1s 3p - 1s 2s$	9.47	3	23.00
Ar II	390.06	$3s^2 3p^4 ({}^3P) 4d - 3s^2 3p^4 ({}^3P) 4p$	7.2	6	22.78
Zn I	411.32	ไม่มีข้อมูลใน NIST Atomic Spectra Database Lines Data			
O II	427.77	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4d - 2s^2 2p^2 ({}^1D) 3p$	6.93	6	31.72
Zn I	429.83	ไม่มีข้อมูลใน NIST Atomic Spectra Database Lines Data			
O II	433.68	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3p - 2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s$	15.3	4	25.83
He I	447.14	$1s 4d - 1s 2p$	0.68	3	23.73
He I	471.31	$1s 4s - 1s 2p$	5.28	3	23.59
Zn I	472.21	$4s 5s - 4s 4p$	-	3	9.31
O II	486.09	$2s^2 2p^2 ({}^1D) 3d - 2s^2 2p^2 ({}^1D) 3p$	47.0	4	31.37
C I	493.20	$2s^2 2p 4p - 2s^2 2p 3s$	6.02	1	10.19

ตารางที่ 1 สเปกตรัมหลักที่ตรวจพบจากการวิเคราะห์เส้นสเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากพลาสมาของแก๊สฮีเลียมและอาร์กอนผสมไอของซิงค์อะซิเตด (Kramida et al., 2015) (ต่อ)

Species	λ_{ji} (nm)	Transitions (j \rightarrow i)	A_{ji} ($\times 10^6 s^{-1}$)	g_j	E_j (eV)
O I	557.73	$2s^2 2p^4 - 2s^2 2p^4$	1.26×10^{-6}	1	4.18
He I	587.55	1s3d - 1s2p	1.96	5	23.07
C II	588.97	$2s^2 4p - 2s^2 3d$	31.5	4	20.15
Ar I	675.28	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4d - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4p$	1.93	5	14.74
He I	706.52	1s3s - 1s2p	9.28	3	22.71
He I	728.13	1s3s - 1s2p	18.2	1	22.92
Ar I	750.38	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}) 4p - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4s$	44.5	1	13.47
C II	750.89	$2s2p({}^3P) 3p - 2p^3$	3.73	3	22.57
Ar I	763.51	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4p - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4s$	24.5	5	13.17
O II	764.86	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 4p - 2s^2 2p^2 ({}^3P) 3d$	1.85	4	34.47
Ar I	772.42	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}) 4p - 3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4s$	11.7	3	13.32
Zn II	773.25	ไม่มีข้อมูลใน NIST Atomic Spectra Database Lines Data			
O I	777.41	$2s^2 2p^3 ({}^4S) 3p - 2s^2 2p^3 ({}^4S) 3s$	3.96	5	10.74

เมื่อพิจารณาเส้นสเปกตรัมที่เกิดจากการคายพลังงานของอะตอมสังกะสี Zn I ที่ความยาวคลื่น 472.70 nm (Podder et al., 2004; Saji et al., 2006) ดังแสดงตามรูปที่ 8 พบว่าเมื่อใช้กำลังไฟฟ้าที่ขั้วไบอัส 10 W ยอดพิคมีความเข้มสูงสุด และเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ขั้วไบอัสเป็น 30 และ 50 W พบว่าความสูงของยอดพิคลดลงเล็กน้อย ซึ่งการเพิ่มกำลังไฟฟ้าไบอัสให้สูงขึ้นจะทำให้แก๊สอาร์กอนถูก

กระตุ้นได้มากขึ้น จึงทำให้ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นสเปกตรัม Zn I ต่อ Ar I มีค่าลดลง แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ขั้วไบอัสจะทำให้แก๊สตั้งต้นซึ่งมีส่วนผสมของไอของซิงค์อะซิเตด เกิดการแตกตัวได้มากขึ้น เกิดสเปกตรัมย่อยอื่นๆ ตามมามากขึ้น ด้วยการใช้อุณหภูมิของแผ่นฐานที่เหมาะสมจึงมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการฟอร์มตัวของฟิล์มซิงค์ออกไซด์บนวัสดุที่ใช้ทำเป็นแผ่นฐานต่อไป



รูปที่ 8 สเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I เมื่อให้กำลังไฟฟ้าที่ช่วงกำลัง 30 W และที่ช่วง 10 30 และ 50 W ตามลำดับ

สรุปผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สเปกตรัมของแสงที่ปลดปล่อยออกมาจากหัวกำเนิดพลาสมาแบบฝักบัว โดยใช้แก๊สตั้งต้นแตกต่างกัน คือ แก๊สฮีเลียมผสมไอของซิงค์อะซิเตต และแก๊สอาร์กอนผสมไอของซิงค์อะซิเตต พบว่าในกรณีที่ใช้แก๊สฮีเลียมผสมไอของซิงค์อะซิเตต และทำการจุดพลาสมาด้วยเทคนิค PE-MOCVD ที่ความดัน 800 Pa พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I มากที่สุด ซึ่งแสดงว่าที่เงื่อนไขอะตอมของสังกะสีสามารถแยกตัวออกมาจากโมเลกุล $Zn(CH_3COO)_2$ ได้ดีที่สุด และเมื่อใช้แก๊สอาร์กอนผสมไอของซิงค์อะซิเตต เป็นแก๊สตั้งต้น พบเส้นสเปกตรัมของอะตอมสังกะสี Zn I เส้นสเปกตรัมของอะตอมคาร์บอน C I และเส้นสเปกตรัมของอะตอมออกซิเจน O I ผลจากการเพิ่มกำลังไฟฟ้าที่ช่วง 10 30 และ 50 W สเปกตรัมของอะตอมอาร์กอนมีความเข้มเพิ่มขึ้น ทำให้ความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นสเปกตรัม Zn I ต่อ Ar I มีค่าลดลง การเพิ่มการแตกตัวของแก๊สอาร์กอนจะทำให้เกิดการระดมชนของไอออน (ion bombardment) ที่แผ่นฐานมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้แผ่นฐานมีอุณหภูมิสูงขึ้น และเกิดกระบวนการแพร่เชิงผิว (surface diffusion) ในระหว่างที่เกิดการฟอร์มตัวของฟิล์ม

ซิงค์ออกไซด์ได้มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้ฟิล์มก่อตัวได้ดีที่อุณหภูมิของแผ่นฐานต่ำกว่า (lower substrate temperature) เมื่อเทียบกับการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิค CVD ทั่วไป (Barankin et al., 2007; Suzuki et al., 2005) จึงเป็นประโยชน์ต่อการเคลือบฟิล์มซิงค์ออกไซด์นำไฟฟ้าโปร่งแสงบนวัสดุยืดหยุ่นที่ไม่ทนร้อนด้วยเทคนิค PE-MOCVD ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (ทุนวิจัยมุ่งเป้า 2558) และทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2557 มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

เอกสารอ้างอิง

- Abdelli-Messaci, S., Kergja, T., Lafane, S. and Malek, S. (2009). Fast Imaging of Laser-induced Plasma Emission from a ZnO Target. *Spectrochimica Acta Part B* 64: 968–973.
- Barankin, M.D., Gonzalez II, E., Ladwig, A.M. and Hicks, R.F. (2007). Plasma enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature.

- Solar Energy Materials & Solar Cells 91: 924-930.
- Benramache, S., Benhaoua, B. and Bentrach, H. (2013). Preparation of transparent conductive ZnO:Co and ZnO:In thin films by ultrasonic spray method. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 3: 54-60.
- Gao, W. and Li, Z. (2004). ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International* 30: 1155-1159.
- Hanif, M., Salik, M. and Baig, M.A. (2013). Laser Based Optical Emission Studies of Zinc Oxide (ZnO) Plasma. *Plasma Chemistry Plasma Process* 33: 1167-1178.
- Jiao, B.C., Zhang, X.D., Wei, C.C., Sun, J., Huang, Q. and Zhao, Y. (2011). Effect of acetic acid on ZnO:In transparent conductive oxide prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 520: 1323-1329.
- Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J. and NIST ASD Team. (2015). NIST Atomic Spectra Database ver. 5.2, Available: <http://physics.nist.gov/asd>.
- Kumar, A.G.S., Obulapathi, L., Sarmash, T.S., Rani, J.D., Maddaiah, M., Rao, S.T. and Asokan, K. (2015). Structural, Electrical and Optical Properties of Cd Doped ZnO Thin Films by Reactive dc Magnetron Sputtering. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 64(4): 834-839.
- Lei, P.-H., Wu, H.-M. and Hsu, C.-M. (2012). Zinc oxide (ZnO) grown on flexible substrate using dual plasma-enhanced metal-organic vapor deposition (DP-MOCVD). *Surface & Coatings Technology* 206: 3258-3263.
- Liu, H., Avrutin, V., Izyumskaya, N., özgür, Ü. and Morkoç, H. (2010). Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and adsorbing devices. *Superlattices and Microstructures* 48: 458-484.
- Li, J., Huang, J.-H. Zhang, Y.-L., Yang, Y., Song, W.-J. and Li, X.-M. (2011). Effects of rapid thermal annealing in different ambients on structural, electrical, and optical properties of ZnO thin films by sol-gel method. *Journal of Electroceramics* 26: 84-89.
- Lucio-Lo'pez, M.A., Luna-Arias, M.A., Maldonado, A., Olvera, M.L. and Acosta, D.R. (2006). Preparation of conducting and transparent indium-doped ZnO thin films by chemical spray. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90: 733-741.
- Ono, H. and Iizuka, S. (2009). Growth of ZnO nanowires in hollow-type magnetron O₂/Ar RF plasma. *Thin Solid Films* 518: 1016-1019.
- Podder, N.K., Johnson III, J.A., Loch, S.D. and Pindzola, M.S. (2004). Helium line intensity ratio in microwave-generated plasmas. *Physics of Plasmas* 11: 5436-5443.
- Saji, K.J., Joshy, N.V. and Jayaraj, M.K. (2006). Optical emission spectroscopic studies on laser ablated zinc oxide plasma. *Journal of applied physics* 100: 62860D-1 - 62860D-12.
- Simashkevich, A.V., Sherban, D.A., Bruk, L.I., Usatii, Lu.V. and Fedorov, V.M. (2010). Transparent conducting oxide layers and their application in solar energetic. *Physics and chemistry of solar state* 11: 950-965.
- Suzaki, Y., Ejima, S., Shikama, T., Azuma, S., Tanaka, O., Kajitani, T. and Koinuma, H. (2006). Deposition of ZnO film using an open-air cold plasma generator. *Thin Solid Films* 506-507: 155-158.
- Tsoutsouva, M.G., Panagopoulos, C.N., Papadimitriou, D., Fasaki, I. and Kompitsas, M. (2011). ZnO

- thin films prepared by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B* 176: 480–483.
- Watanabe, M., Cui, L. and Dauskardt, R.H. (2014). Atmospheric plasma deposition of transparent semi-conducting ZnO films on plastics in ambient air. *Organic Electronics* 15: 775-784.
- Yang, R., Zheng, J., Li, W., Qu, J., Zhang, X. and Li, X. (2011). Low-temperature growth of ZnO nanostructures by oxygen plasma oxidation of ZnCl₂. *Materials Chemistry and Physics* 129: 693–695.

