



การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน

Investigation of physical properties and electrochemical behavior of nitrogen-doped diamond-like carbon thin films

รัตนากร แสนศักดิ์ และ นภัสธ์ ไตรโรจน์*

Rattanakorn Saensak and Napat Triroj*

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, 40002

Received April 2013

Accepted June 2013

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติของวัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อการนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรดสำหรับงานด้านเคมีไฟฟ้า ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรถูกเตรียมโดยเทคนิคการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน โดยมีการเจือไนโตรเจนในฟิล์มเพื่อลดค่าความต้านทานไฟฟ้า เมื่อทำการเปรียบเทียบกับฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร ฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงประมาณกำลังสามเท่า ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy และผลจากการวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV/Visible spectroscopy แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างที่ส่งผลให้ฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลง การวัดมุมที่ผิวสัมผัสของฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนแสดงให้เห็นถึงความไม่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้น ผลจากการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

คำสำคัญ : คาร์บอนคล้ายเพชร การตกสะสมไอเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ การเจือด้วยไนโตรเจน ค่าช่องว่างแถบพลังงาน การวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

Abstract

This work reports characterizations of diamond-like carbon (DLC) films used as electrodes for electrochemical applications. DLC thin films are prepared on glass slides and silicon substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) using a gas mixture of methane and hydrogen. In addition, the DLC films are doped with nitrogen in order to reduce electrical resistivity. Compared to the undoped DLC films, the electrical resistivity of nitrogen-doped (N-doped) DLC films is

*Corresponding author. Tel.: +66-43-202-353 ext. 115; fax: +66-43-202-836

Email address: napat@elec.kku.ac.th; napatr@kku.ac.th

decreased by three orders of magnitude. Raman spectroscopy and UV/Vis spectroscopy analyses show the structural transformation in N-doped DLC films that causes the reduction of band gap energy. Contact angle measurement at N-doped DLC films indicates increased hydrophobicity. The results obtained from the cyclic voltammetry measurements with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox species exhibit the correlation between the physical properties and electrochemical behavior of DLC films.

Keywords : Diamond-like carbon (DLC), Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD), Nitrogen doping, Energy band gap, Electrochemical measurements

1. บทนำ

วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชร (diamond-like carbon: DLC) เป็นคาร์บอนอสัณฐานที่มีโครงสร้างของการจับตัวกันของคาร์บอนอะตอมแบบ sp^3 hybridization และ sp^2 hybridization และอาจมีไฮโดรเจนผสมอยู่ในโครงสร้าง การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรสามารถทำได้โดยใช้เทคนิค sputtering [1], electron-beam evaporation [2] และ radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) [3] ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรมักถูกนำไปใช้ในการเคลือบผิววัสดุ เช่น การเคลือบหัวอ่าน หัวเขียนและแผ่นมีเดียในอุตสาหกรรมฮาร์ดดิสก์เนื่องจากมีความแข็งที่ทนต่อการขีดข่วน [4] ทั้งนี้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรถูกจัดอยู่ในวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ โดยมีสมบัติทางไฟฟ้า อาทิ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap energy: E_g) และ ค่าความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) มีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนประกอบระหว่าง sp^3 hybridization และ sp^2 hybridization [5] และความเข้มข้นของสารเจือ (doping concentration) [1, 3] ภายในโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์ม

วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเคมีและสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรด โดยมีงานวิจัยของ Zeng et al. พบว่าอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือถูกด้วยไนโตรเจนโดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีการ sputtering มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเทียบเท่ากับ glassy carbon electrode [1] นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของ sp^3 hybridization ในโครงสร้างของ nitrogen-doped amorphous carbon (a-C:N) ที่สูงขึ้นจะมีผลทำให้

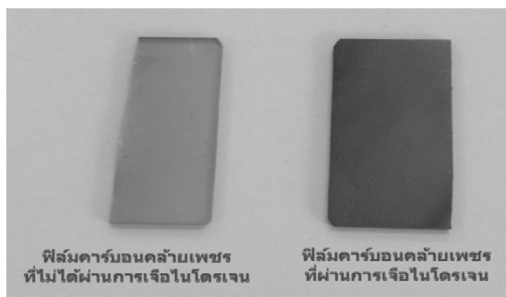
ความเร็วของอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารรีดอกซ์ลดลง [6] งานวิจัยของ Tanaka et al. ได้ทำการสังเคราะห์ nitrogen-doped hydrogenated amorphous carbon (a-C:N:H) ด้วยวิธีการ microwave-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition แล้วทำการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรด a-C:N:H พบว่าอิเล็กโทรด a-C:N:H มีช่วงแรงดันที่กว้าง ทนต่อการกัดกร่อนของสาร และมีอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ใกล้เคียงกับ boron-doped diamond electrode [7]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรด โดยใช้เทคนิคการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ หรือ radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) ในการสังเคราะห์ฟิล์มบางลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกสไลด์และซิลิกอน โดยทำการเจือไนโตรเจนเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า หลังจากนั้นได้ทำการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มโดยการวิเคราะห์โครงสร้างการจับตัวของคาร์บอนอะตอมด้วยเทคนิค Raman spectroscopy การวัดความหนาด้วยเทคนิค surface profiler การทดสอบสมบัติของพื้นผิวโดยการวัด contact angle การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าจากเทคนิคการวัด four-point probe การวิเคราะห์ค่า band gap energy โดยเทคนิค UV-Visible spectroscopy และนำอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมาทำ

การตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ในสารละลายรีดอกซ์ $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนและฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร

2. วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้วิธี RF-PECVD โดยการกระตุ้นให้เกิดการแตกตัวอยู่ในสถานะพลาสมาด้วยสนามไฟฟ้า เกิดเป็นโมเลกุลหรืออะตอมของสารตั้งต้น ซึ่งแพร่ไปยังวัสดุฐานรองและสร้างพันธะทางเคมีกับอะตอมของวัสดุฐานรองเกิดเป็นฟิล์มบางขึ้น โดยระบบ RF-PECVD ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นกลมคู่ขนาน (capacitive parallel plates) ที่มีระยะห่าง 2 cm โดยทำการสังเคราะห์ฟิล์มลงบนวัสดุฐานรองคือกระจกสไลด์ แผ่นซิลิกอนเปล่า และแผ่นซิลิกอนที่เคลือบอะลูมิเนียมด้วยวิธี sputtering การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรประกอบด้วย 2 เงื่อนไข คือ ฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสารและฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน ดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นบน Glass slide (ซ้าย) ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือไนโตรเจน (undoped DLC) (ขวา) ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือไนโตรเจน (N-doped DLC)

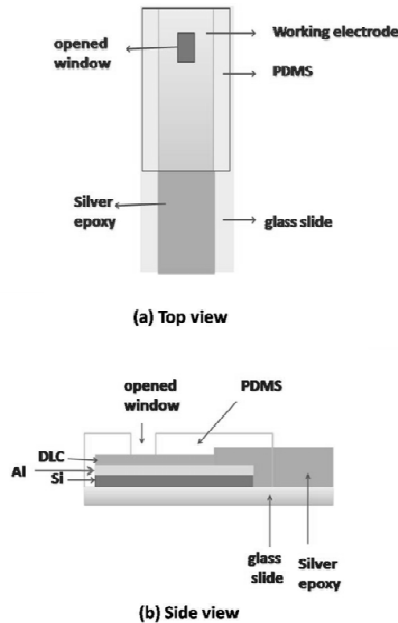
ตารางที่ 1 เงื่อนไขสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Conditions	Undoped DLC	N-doped DLC
Base pressure (mbar)	2.0×10^{-2}	2.1×10^{-2}
CH_4 flow rate (sccm)	3.1	3.1
H_2 flow rate (sccm)	32.2	32.2
N_2 flow rate (sccm)	-	1.86
Operating pressure (mbar)	3.3	3.8
DC bias (V)	-427	-427
Deposition time (min)	120	120
Substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$)	200	200

จากรูปที่ 1 แสดงลักษณะของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD ทั้ง 2 เงื่อนไข ซึ่งพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีสีเข้มกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร

การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มใช้ Raman spectrometer (DXR SmartRaman: excitation source: Ar^+ wavelength = 532 nm) การวัดความหนาของฟิล์มทำได้โดยการใช้ surface profiler (Tencor: P10) การวัดมุมสัมผัสผิวของฟิล์มเพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำหรือไม่ชอบน้ำที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว ใช้เครื่องวัดมุมที่ผิวสัมผัส (FTA 1000 Drop shape Instrument B Frame system) การหาค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มทำได้โดยเทคนิคการวัด four-point probe การวิเคราะห์ค่า band gap energy ของฟิล์มใช้ UV-Visible spectrometer (Shimadzu: UV-1800)

เมื่อตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรแล้ว ได้ทำการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรด โดยทำการเตรียมอิเล็กโทรดที่ใช้ในการวัดสัญญาณทางไฟฟ้าด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ลงบนแผ่นซิลิกอนที่มีอะลูมิเนียมเคลือบอยู่ โดยใช้ silver epoxy เป็นส่วนเชื่อมต่อทางไฟฟ้าของอิเล็กโทรด ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลักษณะอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอน คล้ายเพชร (a) Top view และ (b) Side view ของอิเล็กโทรดที่ทำการสร้างขึ้น

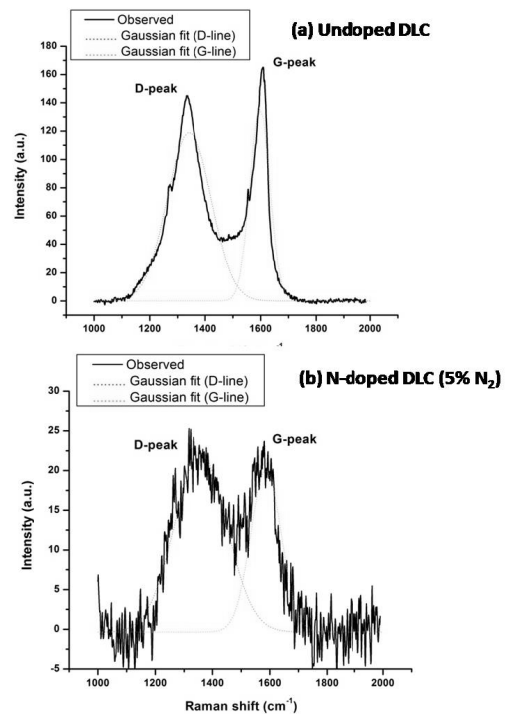
อิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรได้ถูกนำไปใช้เป็นขั้วทำงาน (working electrode) สำหรับการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิค cyclic voltammetry โดยใช้สารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 แพลทตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม (counter electrode) และ Ag/AgCl (Bioanalytical Systems, Inc., USA) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เริ่มทำการ scan จากแรงดัน 1 V ไปยังแรงดัน -0.5 V และกลับมาที่แรงดัน 1 V และทำการเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการวัด

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

3.1. การวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วย Raman spectroscopy

ทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น 1000-2000 cm^{-1} ผลการวัด Raman spectra ได้ถูกนำมาทำ deconvolution โดยใช้ Gaussian function เพื่อทำการจำแนกออกเป็น 2 พีค (D-peak และ G-peak) ดังแสดงในรูปที่ 3(a) และ 3(b) โดยทั่วไปสำหรับฟิล์มคาร์บอน

คล้ายเพชรตำแหน่งของ D-peak จะเกิดขึ้นที่ 1360 cm^{-1} และ G-peak จะเกิดขึ้นที่ 1580 cm^{-1} [8]



รูปที่ 3 Raman spectra ของ (a) Undoped DLC และ (b) N-Doped DLC (5% N_2)

ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้ Raman spectroscopy

Undoped DLC	N-doped DLC
D-peak	D-peak
Raman shift 1341.9 cm^{-1}	Raman shift 1358.2 cm^{-1}
FWHM 158.2 cm^{-1}	FWHM 188.6 cm^{-1}
Area 23674.8	Area 5448.4
Intensity (I_D) 119.4	Intensity (I_D) 23.1
G-peak	G-peak
Raman shift 1597.4 cm^{-1}	Raman shift 1587.8 cm^{-1}
FWHM 71.1 cm^{-1}	FWHM 105.6 cm^{-1}
Area 12311.1	Area 2782.3
Intensity (I_G) 138.1	Intensity (I_G) 21.0
The intensity ratio (I_D/I_G) = 0.86	The intensity ratio (I_D/I_G) = 1.10

จากตารางที่ 2 พิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงลักษณะความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรโดยมีตำแหน่งของ D-peak และ G-peak ที่ใกล้เคียงกับค่าที่กล่าวไว้ข้างต้น เมื่อทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรพบว่าตำแหน่งของ D-peak เลื่อนจาก 1341.9 cm^{-1} เป็น 1358.2 cm^{-1} full width at half maximum (FWHM) เพิ่มขึ้นจาก 158.2 cm^{-1} เป็น 188.6 cm^{-1} และตำแหน่ง G-peak จะเลื่อนจาก 1597.4 cm^{-1} เป็น 1587.8 cm^{-1} FWHM เพิ่มขึ้นจาก 71.1 cm^{-1} เป็น 105.6 cm^{-1} สำหรับอัตราส่วนของ I_D/I_G เพิ่มขึ้นจาก 0.86 เป็น 1.10 ซึ่งการที่ I_D/I_G มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อทำการเจือด้วยไนโตรเจน โครงสร้างภายในเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีโครงสร้างแบบ sp^2 hybridization มากขึ้น จากกระบวนการที่ทำให้เกิดแกรไฟต์ในโครงสร้าง (graphitization) [9, 10]

3.2. การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค four-point probe

การวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะใช้ค่าความหนาของฟิล์มจากการวัดด้วยเทคนิค surface profilometry และค่าความต้านแผ่นจากการวัดด้วยเทคนิค four-point probe เพื่อนำมาคำนวณหาค่าความต้านทานไฟฟ้า ดังแสดงในสมการที่ 1 และ 2

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \quad (1)$$

$$\rho = R_s \times t \quad (2)$$

โดย R_s คือ ค่าความต้านทานแผ่น ($\Omega/\square$) ρ คือค่าความต้านทานไฟฟ้า ($\Omega\cdot\text{cm}$) t คือ ค่าความหนาของฟิล์ม (cm) V คือ แรงดัน (V) และ I คือ กระแสไฟฟ้า (A) ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ $5.87 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร (ค่าความต้านทานมีค่าเท่ากับ $9.76 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$) ซึ่งหลังจากผ่านการเจือสารค่าความต้านทานไฟฟ้าของ

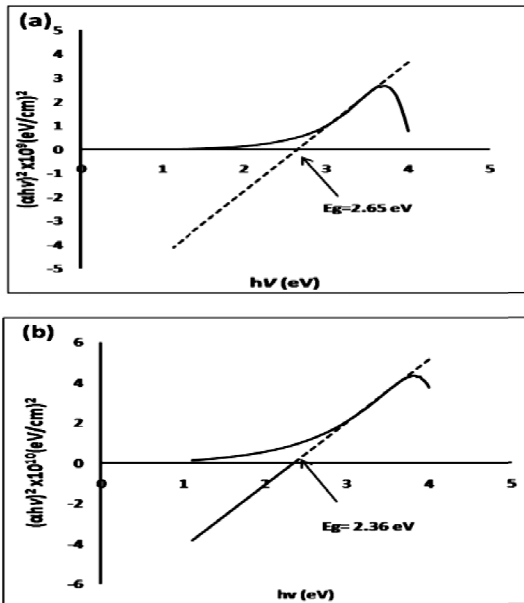
ฟิล์มมีค่าลดลงประมาณกำลังสามเท่า เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ sp^2 hybridization ในโครงสร้างทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มลดลง [5] ซึ่งฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนจะมีสมบัติเป็น n-type semiconductor [9] ทำให้ระดับของ Fermi energy เข้าใกล้ conduction band energy มากยิ่งขึ้น และส่งผลทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้ามไปยังชั้น conduction band ได้ง่ายขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในโครงสร้างของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนเหลืออยู่จึงทำให้ฟิล์มมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลง [3]

3.3. การวัดค่าช่องว่างของแถบพลังงาน (band gap energy) ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV-Visible spectroscopy เพื่อหาค่า E_g จากความสัมพันธ์ของสมการ

$$ah\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

ดังแสดงในรูปที่ 4 ค่า E_g สามารถหาได้จากจุดตัดบนแกน x ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(ah\nu)^2$ กับค่าพลังงานโฟตอน ($h\nu$) แบบ direct allowed transition ด้วยวิธีการของ Tuac plot [12] ค่าช่องว่างของแถบพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารมีค่าเท่ากับ 2.65 eV ดังแสดงในรูปที่ 4(a) และค่าช่องว่างของแถบพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 2.36 eV ดังแสดงในรูปที่ 4(b) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะทำให้ E_g ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทำให้เกิดโครงสร้างการจับตัวของคาร์บอนอะตอมแบบ sp^2 hybridization ที่เพิ่มมากขึ้น [5]

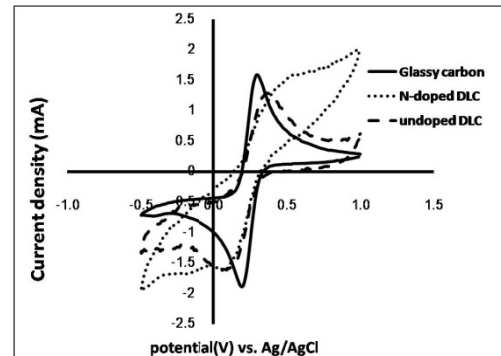


รูปที่ 4 การหาจุดตัดบนแกนพลังงานเพื่อคำนวณหาค่าช่องว่างในแถบพลังงาน (E_g) (a) undoped DLC และ (b) N-Doped DLC (5% N_2)

3.6. การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธี cyclic voltammetry

ผลการวัด cyclic voltammetry ดังแสดงในรูปที่ 5 และตารางที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรกับ glassy carbon electrode จากการทดลองค่า E^0 ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งสองเงื่อนไขอยู่ในช่วงเดียวกันกับค่า E^0 ของ glassy carbon electrode แสดงว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นสามารถตรวจวิเคราะห์ปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ และการที่ค่า current density ที่วัดได้อยู่ในระดับเดียวกันแสดงถึงประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นใกล้เคียงกับ glassy carbon electrode อย่างไรก็ตาม ค่า ΔE_p ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีค่ามากกว่าค่า ΔE_p ของ glassy carbon electrode มาก แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาแบบ quasi-reversible ซึ่งค่า ΔE_p มีความสัมพันธ์กับความเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (electron transfer rate constant) ซึ่งถ้าค่า ΔE_p มีค่ามากแสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารรีดอกซ์เกิดขึ้นได้ช้า [13] ดังนั้นจากผลการวัด cyclic voltammetry แสดงให้เห็นว่าการ

เกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดและสารรีดอกซ์ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นไปได้ช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ glassy carbon electrode



รูปที่ 5 Cyclic voltammogram เปรียบเทียบระหว่าง glassy carbon กับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ทำการทดสอบในสารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 ที่ scan rate 100 mV/s

เมื่อเปรียบเทียบผลการวัด cyclic voltammetry ระหว่างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งสองเงื่อนไข พบว่าค่า peak current density ที่วัดได้จากฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าน้อยกว่าค่า peak current density ที่วัดได้จากฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร (การคิดค่า peak current ทำได้โดยการหักค่า background current ออกจากค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้) อีกทั้งค่า I_{pa}/I_{pc} ของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีค่าน้อยกว่า 1 แสดงให้เห็นถึงการดูดซับของสารรีดอกซ์บริเวณผิวของฟิล์มเกิดขึ้นได้ยากกว่าของฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสารซึ่งมีค่า I_{pa}/I_{pc} ใกล้เคียง 1 [14] ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่พื้นผิวของฟิล์มที่เจือไนโตรเจนมีความไม่ชอบน้ำที่สูงกว่า จึงส่งผลต่อการดูดซับของสารรีดอกซ์ที่พื้นผิวของฟิล์มและการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างสารรีดอกซ์และอิเล็กโทรด ซึ่งแสดงให้เห็นได้จากค่า ΔE_p ของฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีค่ามากกว่าค่า ΔE_p ของฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ซึ่งส่งผลให้ความเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ลดลง [13] จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนถึงแม้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า แต่มีประสิทธิภาพ

ในการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร เนื่องจากสมบัติที่ผิวของฟิล์มส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารรีดอกซ์กับอิเล็กโทรด [9, 11, 15]

ตารางที่ 3 แสดงผลการทดสอบการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิค cyclic voltammetry ของ glassy carbon กับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ในสารละลายรีดอกซ์ (10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3) ที่ scan rate 100 mV/s

Potential scan rate, v (mV/s)	100		
	Undoped DLC	N-doped DLC	Glassy carbon
Peak potential separation, ΔE_p (mV)			
Cathodic peak current density, I_{pc} (mA/cm ²)	1.47	1.14	1.92
Anodic peak current density, I_{pa} (mA/cm ²)	1.68	0.78	1.96
Ratio of peak currents, I_{pa}/I_{pc}	1.15	0.69	1.02
Formal redox potential, E^0 (mV)	204.4	304.1	244.4

4. สรุป

จากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกล้างเคลือบขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุลงบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอนที่เป็นวัสดุฐานรองเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่เจือด้วยไนโตรเจนและไม่ได้เจือด้วยไนโตรเจน โดยเมื่อฟิล์มผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน จะมีผลทำให้โครงสร้างภายในของฟิล์มเปลี่ยนไปจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งพบว่าค่า I_D/I_G มีค่ามากขึ้น ส่งผลให้มีค่า sp^2 hybridization มากขึ้น จึงทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มมีค่าลดลง และฟิล์มมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เจือสาร และจากการตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำ ไม่ชอบน้ำบนพื้นผิว พบว่าฟิล์มคาร์บอน

คล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีความไม่ชอบน้ำบนพื้นผิวฟิล์ม อาจเกิดจากการมีพันธะของ C-N หรือ $C\equiv N$ บนพื้นผิวฟิล์ม จึงทำให้เมื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรดในการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดที่เจือไนโตรเจนจะเกิดขึ้นได้ไม่ดีเท่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มเพื่อให้ได้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่มีสมบัติทางพื้นผิวที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน อีกทั้งมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมแก่การวัดสัญญาณไฟฟ้าระดับต่ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะนักวิจัยขอขอบคุณ นายณฤทธิ์ ฝ่ายบุตร และ รศ. ดร. วิทยา อมรกิจบำรุง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น นางสาวอริญญา แซ่เอ็ง และ ผศ. ดร. บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการให้ความอนุเคราะห์สำหรับเครื่องมืออุปกรณ์ในการทำวิจัย ดร. ศุภนิช พรธีระภัทรและนายวิน บรรจงปฐุ ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ ในการเตรียมวัสดุฐานรองสำหรับสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร และขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากโครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) สัญญารับทุนเลขที่ TGIST 01-53-071 G และทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ จากสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ.) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และมหาวิทยาลัยขอนแก่น สัญญารับทุนเลขที่ MRG5380031

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Zeng A, Liu E, Tan SN, Zhang S, Gao J. Cyclic voltammetry studies of sputtered nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes. *Electroanal.* 2002; 14(15-16): 1110-15.

- [2] Rebollo-Plata B, Lozada-Morales R, Palomino-Merino R, Dávila-Pintle JA, Portillo-Moreno O, Zelaya-Angel O, et al. Amorphous carbon thin films prepared by electron-gun evaporation. *AZojomo*. 2005; 1.
- [3] Choia BG, Kima WS, Honga YH, Yoona JW, Yib SC, Choc CK, et al. Effect of the addition of nitrogen gas and annealing on the electrical properties of DLC films deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). *J Ceram Process Res*. 2007; 8(6): 411-16.
- [4] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater Sci Eng*. 2002; 37: 129-281.
- [5] Ferrari AC, Rodil SE, Robertson J. Interpretation of infrared and raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Phys Rev B*. 2003; 67: 1-20.
- [6] Zang A, Bilek M MM, David RM, Lay PA. Semiconductor properties and redox responses at a-C:N thin film electrochemical electrodes. *Diam Relat Mater*. 2009; 18: 1211-17.
- [7] Tanaka Y, Furuta M, Kuriyama K, Kuwabara R, Katsuki Y, Kondo T, Fujishima A, Honda K. Electrochemical properties of N-doped hydrogenated amorphous carbon films fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition methods. *Electrochim Acta*. 2011; 56: 1172-81.
- [8] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B*. 2000; 61(20): 14095-107.
- [9] Silva SRP, Clay KJ, Speakman SP, Amaratunga GAJ. Diamond-like carbon thin film deposition using a magnetically confined r.f. PECVD system. *Diam Relat Mater*. 1995; 4(7): 977-83.
- [10] Bai H. L, Jiang E. Y. Improvement of the thermal stability of amorphous carbon films by incorporation of nitrogen. *Thin Solid Films*. 1999; 353: 157-165.
- [11] Endrino JL, Marco JF, Allen M, Poolcharuansin P, Phani AR, Albella JM, et al. Functionalization of hydrogen-free diamond-like carbon films using open-air dielectric barrier discharge atmospheric plasma treatments. *Appl Surf Sci*. 2008; 254: 5323-28.
- [12] Roy RK, Deb B, Bhattacharjee B, Pal AK. Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route. *Thin Solid Films*. 2002; 422: 92-97.
- [13] Heinze J. Cyclic voltammetry – Electrochemical Spectroscopy. *Angew Chem*. 1984; 23(11): 831-47.
- [14] Triroj N, Lapierre-Devlin MA, Kelley SO, Beresford R. Microfluidic three-electrode cell array for low-current electrochemical detection. *IEEE Sens J*. 2006; 6(6): 1395-402.
- [15] Li J, Cassell A, Delzeit L, Han J, Meyyappan M. Novel three-dimensional electrodes: electrochemical properties of carbon nanotube ensembles. *Journal of Phys Chem B*. 2002; 106: 9299-305.