



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำ
จากวัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Design and fabrication of microfluidic chip integrated with
diamond-like carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

โดย ดร. นภัสภ์ ไตรโรจน์

30 พฤษภาคม พ.ศ. 2556

สัญญาเลขที่ MRG5380031

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำ
จากวัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Design and fabrication of microfluidic chip integrated diamond-like
carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

ชื่อผู้วิจัย

ดร. นภัสส์ ไตรโรจน์

สังกัด

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า
คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

และ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่จาก
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

รายละเอียดโครงการ

Project Code: MRG5380031

Project Title: Design and fabrication of microfluidic chip integrated with diamond-like carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

ชื่อโครงการ การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำจากวัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

Investigator: Dr. Napat Triroj

Department of Electrical Engineering

Faculty of Engineering

Khon Kaen University

ชื่อนักวิจัย ดร. นภัฏ ไตรโรจน์

ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

E-mail Address: napat@elec.kku.ac.th, napat.tang@gmail.com

Project Period: 2 years

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือทำการสร้าง microfluidic three-electrode electrochemical biosensor chip โดยมีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นขั้วทำงาน สำหรับการตรวจวัดทางชีวภาพและการแปลงสัญญาณจากปฏิกิริยาเคมีให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรถูกเตรียมด้วยเทคนิคการตกสะสมไอระเหยทางเคมีของแก๊สมีเทนและไฮโดรเจนที่คลื่นความถี่วิทยุ (RF-PECVD) ลงบนกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน ซึ่งได้ทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์มเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นใช้เทคนิคดังนี้ (1) Raman spectroscopy เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์ม (2) UV/Visible spectroscopy สำหรับการหาค่าช่องว่างในแถบพลังงาน (3) การวัดมุมที่ผิวสัมผัสระหว่างฟิล์มและหยดน้ำเพื่อตรวจสอบสมบัติความชอบน้ำบนพื้นผิวของฟิล์ม (4) attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของฟิล์ม และ (5) การทดสอบด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์มาตรฐาน $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กโทรดและสารรีดอกซ์ สำหรับ polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip ที่สร้างขึ้นประกอบด้วย ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็น working electrode เงินเป็น reference electrode และ ทองเป็น counter electrode โดยได้เชื่อมต่อ glucose oxidase บนพื้นผิวของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดภายในชิปด้วยพันธะโควาเลนต์ โดยใช้ EDC/NHS ซึ่งผลการตรวจวิเคราะห์น้ำตาลกลูโคสได้แสดงให้เห็นว่า microfluidic chip ที่สร้างขึ้นสามารถตรวจจับกลูโคสแบบ mediator-free ได้

Abstract

This work aims to construct a prototype microfluidic chip-based electrochemical sensor system that employs diamond-like carbon (DLC) electrodes as the working electrodes used for biosensor probing and electronic transduction of chemical reactions. 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. Doping the films with nitrogen has also been performed in order to improve the electrical conductivity. Certain physical and electrochemical properties of the films are obtained using the following characterization techniques: (1) Raman spectroscopy to investigate the film structures, (2) UV/Visible spectroscopy to determine the optical band gap energies, (3) contact angle measurements to evaluate the surface hydrophilicity of the films, (4) attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy to acquire the information of chemical functional groups presented on the films' surfaces, and (5) cyclic voltammetry measurements with a standard redox species ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) to study the electrode kinetics. The polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic three-electrode cell chip comprises of a DLC working electrode, a silver reference electrode, and a gold counter electrode. On-chip immobilization of glucose oxidase (GOx) at the DLC surfaces is realized through a covalent linkage through EDC/NHS chemistry. The results indicate that a mediator-free amperometric detection of glucose can be achieved with this device.

Keywords

Diamond-like carbon; Thin film characterizations; Microfluidic chip; Electrochemical measurements;
Glucose sensors

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

Point-of-care testing (POCT) refers to medical diagnosis at or near site of patient care. This new paradigm for biochemical analysis incorporated with microfluidic technology offers high sensitivity and portability for immediate real-time detection compared to traditional central laboratory testing. Thus, research interests are directed toward the development of lab-on-a-chip (LOC) devices or the so-called micro-total analysis systems (μ -TAS) that integrate an entire laboratory onto a single chip. The chip-based devices are constructed through planar microelectronic fabrication technology. For bioelectrochemical analysis, the devices are composed of microelectrode systems as molecular interfaces and signal transducers for biosensor probing in a microfluidic chip format. A biosensor is a device used to detect the presence of a target analyte. The electrodes generate electrical signals and detect responses of biochemical reactions. Generally, the measured electrical signal is proportional to the concentration of the analyte under investigation. The measured responses from biomolecules rely on the interfacial conditions between the electrode and the biosensor. One major challenge toward the development of biosensor microsystem is the ability to establish satisfactory electrical communication between the probe biomolecules, particularly redox proteins, and the signal transduction unit (electrode). Most biorecognition elements in biosensors undergo denaturation and lose their activities upon contact with conventional inorganic flat electrodes such as noble metals. This derives from drastic interfacial interactions and altered environment which induce changes in the native conformation of biomolecules. Hence, main requirements for the electrode materials incorporated in a chip-based format are the compatibility with microelectronic processing methods, and high stability upon immobilization of biosensors. Gold is the electrode material that is widely used for the fabrication of electrodes in chip-based biosensor devices. Generally, gold electrodes are linked to biosensors via self-assembled monolayers of thiols and disulphides. Nevertheless, the stability of the interfacial

bond between the metal and the self-assembled monolayers has been proved to be poor in the presence of oxidizing agents. Besides, at relatively low potential, electrochemical desorption of thiols and disulphides immobilized on metal electrodes can occur. These drawbacks hinder the stability of noble metal electrodes used in biosensing applications. On the other hands, diamond-like carbon (DLC) is known as a biocompatible material. Surface immobilization of biosensors to DLC electrodes is carried out by cross-linking with coupling agents to create the amide (peptide) bonds at the surface of DLC electrodes. The strength of the covalent bond at the DLC electrode/biosensor interface provides an important advantage over noble metal electrodes. Thus, employment of DLC electrodes in miniaturized biosensor platforms would lead to prolonged bio-probe stability, as well as improved electronic transduction of the biosensor-electrode systems.

2. วัตถุประสงค์

2.1. To develop a miniaturized biosensor platform with fully-integrated DLC microelectrode electrochemical cells embedded in a microfluidic chip by utilizing planar microfabrication technology.

2.2. To study the electrochemical responses of DLC microelectrodes embedded in microfluidic environment by performing electrochemical measurements such as cyclic voltammetry.

2.3. To verify the functionality of the device for the detection of a specific biomolecular target which may include one of the followings: a particular DNA sequence, glucose, hydrogen peroxide, or pathogenic proteins.

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1. Electrochemical measurement apparatus set-up

- 3.1.1. Design and construct a probe station for low-level electrical measurements of chip-based devices.
- 3.1.2. Construct a low-noise potentiostat and use LabVIEW program to control the instrument.

3.2. Investigation of the electrochemical responses of doped-DLC thin film electrodes

- 3.2.1. Prepare impurity-doped DLC thin films (i.e. nitrogen-doped DLC) on a glass substrate by thin film deposition using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) or sputter deposition
- 3.2.2. Measure the electrical conductivity of doped DLC thin films
- 3.2.3. Perform electrochemical measurements with a standard redox species to observe the electrochemical responses of doped-DLC thin film electrodes

3.3. Microfluidic chip fabrication

- 3.3.1. Design the microfabrication process line for device fabrication
- 3.3.2. Design photomasks using L-edit or CAD software
- 3.3.3. Pattern DLC thin films onto a glass substrate via photolithography and thin film deposition
- 3.3.4. Integrate Ag/AgCl thin film reference electrodes into the microelectrode cells
- 3.3.5. Fabricate PDMS microchannel slabs by soft lithographic technique
- 3.3.6. Assemble the PDMS microchannel and the glass substrate containing the electrode pattern to get a microfluidic electrode chip.

3.4. System calibration with a standard redox species in an electrolyte

- 3.4.1. Perform cyclic voltammetry by varying the potential scan rates and the concentrations of analyte.
- 3.4.2. Observe the voltammetric responses: the peak current density, the separation of the peak potentials, and the formal redox potential
- 3.4.3. Compare the results with the theoretical values

3.5. Biosensor functionalization onto the electrode surface and electrochemical measurements of biomolecular reactions

- 3.5.1. Immobilize biosensor units onto the electrode surface by cross-linking chemistry
- 3.5.2. Perform cyclic voltammetry by varying the concentrations of the target species in solution, observe the voltammetric responses, and analyze the data.

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

	Activities
Year 1: Month 1 – 6	- Probe station and LabVIEW controlled potentiostat system set-up for low-level electrochemical measurements in a chip format - Preparation of impurity-doped DLC thin films and investigation of their electrical conductivity - Design of microfabrication process line for device fabrication, and photomask design for the electrode pattern and microchannel networks
Year 1: Month 7 – 12	- Investigation of the electrochemical responses of doped-DLC thin film electrodes - Device fabrication at Thai Microelectronics Center (TMEC) - Electrochemical measurements of a standard redox species for system calibration - Research paper write-up
Year 2: Month 1 – 6	- Device fabrication at Thai Microelectronics Center (TMEC) - Electrode system functionalization with biosensors and electrochemical measurements of specific biomolecular target analytes
Year 2: Month 7 – 12	- Electrode system functionalization with biosensors and electrochemical measurements of specific biomolecular target analytes - Experimental data analysis - Research paper write-up

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Microfluidic chip integration of diamond-like carbon microelectrodes as a miniaturized electrochemical sensing platform

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Microelectronic Engineering (IF-2008: 1.583)

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Biomolecular signal detection using a microfluidics-based diamond-like carbon microelectrode system

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: IEEE Sensors Journal (IF-2008: 1.610)

6. งบประมาณโครงการ (ตามระยะเวลาโครงการที่ได้เสนอรับทุน โดยงบประมาณไม่เกิน 240,000 บาท/ปี)

	ปีที่ 1	ปีที่ 2	รวม
1. หมวดค่าตอบแทน			
- ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	120,000	120,000	240,000
2. หมวดค่าวัสดุ			
- สารเคมีและก๊าซที่ใช้ในการผลิต (เช่น photoresists, PDMS, solutions used in microfabrication processes, redox species, electrolytes, methane, nitrogen, biochemical solutions and samples)	50,000	50,000	100,000
- วัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบในการผลิตชิปและใช้การทดลองทางไฟฟ้าเคมี (เช่น glass substrates, Si wafers, microtubes, sputtering targets, evaporation materials, glassy carbon electrode, Ag/AgCl reference electrode, platinum electrode)	30,000	30,000	60,000
- วัสดุที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ (เช่น wafer tweezers, laboratory glassware, target crucibles, sample boxes, lab gloves, deionized (DI) water filters, disposable syringes and needles, pipettes)	15,000	15,000	30,000
- วัสดุที่ใช้ในสำนักงาน (เช่น ตลับหมึกพิมพ์เลเซอร์ขาวดำ, กระดาษพิมพ์)	5,000	5,000	10,000
3. หมวดค่าใช้สอย			
- ค่าใช้จ่ายและค่าเดินทางในการทำวิจัยที่ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (TMEC)	20,000	20,000	40,000
รวมงบประมาณโครงการ	240,000	240,000	480,000

หมายเหตุ: ค่าอุปกรณ์เครื่องมือวัด (probe station) ที่ระบุในข้อเสนอโครงการที่ยื่นเสนอไปเมื่อเดือนกรกฎาคม 2552 นั้น ขณะนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น เพื่อสร้างเครื่องมือวัดนี้ ดังนั้นค่าใช้จ่ายที่เกี่ยวข้องกับการสร้างอุปกรณ์เครื่องมือวัดจึงไม่รวมอยู่ในงบประมาณโครงการที่เสนอในครั้งนี้

รายละเอียดโครงการ

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย): การออกแบบและผลิตไบโอเซ็นเซอร์ชิปโดยใช้อิเล็กโทรดที่ทำจาก
วัสดุฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

(ภาษาอังกฤษ): Design and fabrication of microfluidic chip integrated with
diamond-like

carbon (DLC) electrodes for biosensing applications

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย): นางสาว นภัสส์ ไตรโรจน์

(ภาษาอังกฤษ): Miss Napat Triroj

(ตำแหน่งวิชาการ): อาจารย์

ระยะเวลาดำเนินงาน: 2 ปี

เวลาทำงานวิจัยในโครงการประมาณสัปดาห์ละ 20 ชั่วโมง

สถานที่ติดต่อ:

ที่ทำงาน	ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
โทรศัพท์	043-202-353 ต่อ 115
โทรสาร	
e-mail	napat@elec.kku.ac.th

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย): นาย วิทยา อมรกิจบำรุง

(ภาษาอังกฤษ): Mr. Vittaya Amornkitbamrung

(ตำแหน่งวิชาการ): รองศาสตราจารย์

สถานที่ติดต่อ: ศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น

โทรศัพท์	043-203-359
โทรสาร	043-203-359
e-mail	vittaya@kku.ac.th

ชื่ออธิการบดี หรือผู้รับมอบอำนาจให้ลงนามแทนอธิการบดี

นาย สมนต์ สกลไชย

การเปิดบัญชีโครงการ

ชื่อบัญชีโครงการ ทองเมืองน้อย	นางสาว นกัศน์ ไตรโรจน์ / นางสาว ปานหทัย บัวศรี / นาง นงเยาว์
เลขที่บัญชี	551-415428-6
ธนาคาร	ไทยพาณิชย์
สาขา	มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ผู้มีอำนาจส่งจ่าย	1. นางสาว นกัศน์ ไตรโรจน์ (หัวหน้าโครงการ) 2. นางสาว ปานหทัย บัวศรี (อาจารย์ในภาควิชา) 3. นาง นงเยาว์ ทองเมืองน้อย (เจ้าหน้าที่การเงินในภาควิชา)
เงื่อนไขการส่งจ่าย:	ลงนามไม่น้อยกว่าสองในสาม โดยหนึ่งในสองต้องเป็นหัวหน้าโครงการ

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	i
รายละเอียดโครงการ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
คำสำคัญ	v
Executive Summary	vi
สารบัญ	xiv
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ระเบียบวิธีวิจัย	3
บทที่ 2 การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	4
2.1 การสร้าง Faraday cage และ probe station	4
2.2 การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า	9
2.3 การตรวจสอบระบบวัด cyclic voltammetry	15

บทที่ 3	การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD	16
3.1	การดำเนินการวิจัยการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	16
3.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	21
3.3	สรุปผลการทดลอง	35
บทที่ 4	การผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ	36
4.1	วิธีดำเนินการผลิตเซลล์อิเล็กโทรดในไมโครฟลูอิดิกส์ชิปสำหรับการตรวจจับสารชีวภาพ	36
4.2	ผลการวัดสมบัติของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรและการตรวจจับกลูโคสใน microfluidic chip	45
4.3	สรุปผลการทดลอง	57
บทที่ 5	บทสรุป	58
	เอกสารอ้างอิง	60
	การใช้ประโยชน์เชิงวิชาการ	63
	ภาคผนวก	65

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

การพัฒนาอุปกรณ์ไบโอเซ็นเซอร์ในปัจจุบันได้มุ่งเน้นไปที่อุปกรณ์ขนาดเล็ก สำหรับใช้ในการตรวจวัดสารชีวภาพโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical biosensor chip) ในปัจจุบันได้มีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยี microfluidics หรือ ท่อ ที่มีขนาด (กว้าง ยาว สูง) ด้านใดด้านหนึ่งน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร เพื่อใช้ในการผ่าน สารที่ต้องการทดสอบไปยังอิเล็กโทรด เนื่องจากสามารถทำให้การควบคุมสภาวะ แวลลุ่มของระบบวัดมีเสถียรภาพ และทำให้การตรวจวิเคราะห์สารชีวโมเลกุล สามารถทำได้ด้วยความรวดเร็วและแม่นยำมากยิ่งขึ้น ใน microfluidic electrochemical biosensor chip ประกอบไปด้วยอิเล็กโทรดเซลล์ (three-electrode electrochemical cell) คือ (1) working electrode ซึ่งเป็นอิเล็กโทรด ที่ทำการเชื่อมต่อทางเคมีกับไบโอเซ็นเซอร์ (2) Ag/AgCl reference electrode และ (3) counter electrode หลักการทำงานของระบบตรวจวัดสารทางชีวภาพ (electrochemical biosensor system) ทำได้โดยการวัดสัญญาณเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (redox reactions) ระหว่างสารทดสอบกับ อิเล็กโทรด ซึ่ง working electrode ควรมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี มีช่วง แรงดันในการตรวจวัดกว้าง (wide potential window) ทนต่อการกัดกร่อนใน สารเคมี และรักษาประสิทธิภาพการทำงานของ biosensor (Schnupp et al., 1998)

ได้มีการพบว่า working electrode ที่ทำจากวัสดุประเภท noble metal เช่น ทองคำ (Au) และ แพลทตินัม (Pt) เมื่อทำการเชื่อมต่อกับไบโอเซ็นเซอร์ จะ ทำให้ผลของการวัดสัญญาณที่เกิดขึ้นมีความไม่แน่นอน เนื่องจากสารชีวภาพในไบโอเซ็นเซอร์ จะเกิดการเสื่อมสภาพจากการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมอย่างเฉียบพลันเมื่อสัมผัสกับพื้นผิวของอิเล็กโทรดที่เป็นวัสดุจำพวกสารอนินทรีย์ (inorganic materials) อีกทั้งในระหว่างการตรวจวัด อาจเกิดการสลายของพันธะ thiol หรือ disulphide ที่ใช้ในการเชื่อมต่อ noble metal electrode กับไบโอเซ็นเซอร์ (Yang et al., 2002) งานวิจัยนี้จึงต้องการที่จะหาวัสดุชนิดอื่นที่สามารถ

นำมาใช้เป็น working electrode และทำให้การเชื่อมต่อกับไบโอเซ็นเซอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชร (diamond-like carbon: DLC) เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อเป็น working electrode ใน microfluidic electrochemical biosensor chip ได้ เนื่องจาก (1) เป็นวัสดุที่สามารถเข้ากันได้ดีกับสารชีวภาพ (biocompatibility) ซึ่งไม่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของไบโอเซ็นเซอร์ (2) การเชื่อมต่อไบโอเซ็นเซอร์กับอิเล็กโทรดจะเกิดจากพันธะโควาเลนต์ซึ่งมีความแข็งแรง จึงทำให้รักษาประสิทธิภาพของ biosensor และรักษาเสถียรภาพในการตรวจวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี (3) มีสมบัติทางกายภาพที่ดี เช่น ทนต่อการกัดกร่อน มีลักษณะโปร่งแสง และมีพื้นผิวที่มีความเสถียร (4) สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าได้โดยการเจือสาร (doping) เช่น boron หรือ nitrogen (Choia et al., 2007; Zeng et al., 2002) วัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรจึงเหมาะแก่การผลิตโดยใช้กระบวนการทางไมโครอิเล็กทรอนิกส์ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือทำการศึกษาประสิทธิภาพของวัสดุคาร์บอนคล้ายเพชรในการใช้เป็น working electrode ใน microfluidic electrochemical biosensor chip

1.2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้น

1.2.2 ทดสอบประสิทธิภาพของอิเล็กโทรดที่เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรใน microfluidic chip โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry ในการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจากสารมาตรฐาน (standard redox species)

1.2.3 ทดสอบประสิทธิภาพของ microfluidic biosensor chip ในการตรวจจับสารชีวภาพ เช่น glucose

1.3 ระเบียบวิธีวิจัย

- 1.3.1 สร้าง potentiostat system สำหรับการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยเทคนิค cyclic voltammetry และเขียน LabVIEW เพื่อใช้ในการควบคุม
- 1.3.2 สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธี radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition (RF-PECVD) และศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้าของ DLC thin films
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่ทำจาก DLC thin films
- 1.3.4 ศึกษาเทคนิคทางเคมีที่ใช้ในการเชื่อมต่อไบโอเซ็นเซอร์กับอิเล็กโทรด
- 1.3.5 ทำการสร้าง three-electrode microfluidic chip โดยมีฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็น working electrode
- 1.3.6 ทำการวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้ากับ standard redox species ด้วยวิธี cyclic voltammetry เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดใน microfluidic chip
- 1.3.7 นำ microfluidic biosensor chip ไปทดสอบการตรวจจับไบโอโมเลกุล เช่น glucose
- 1.3.8 วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผล

บทที่ 2

การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

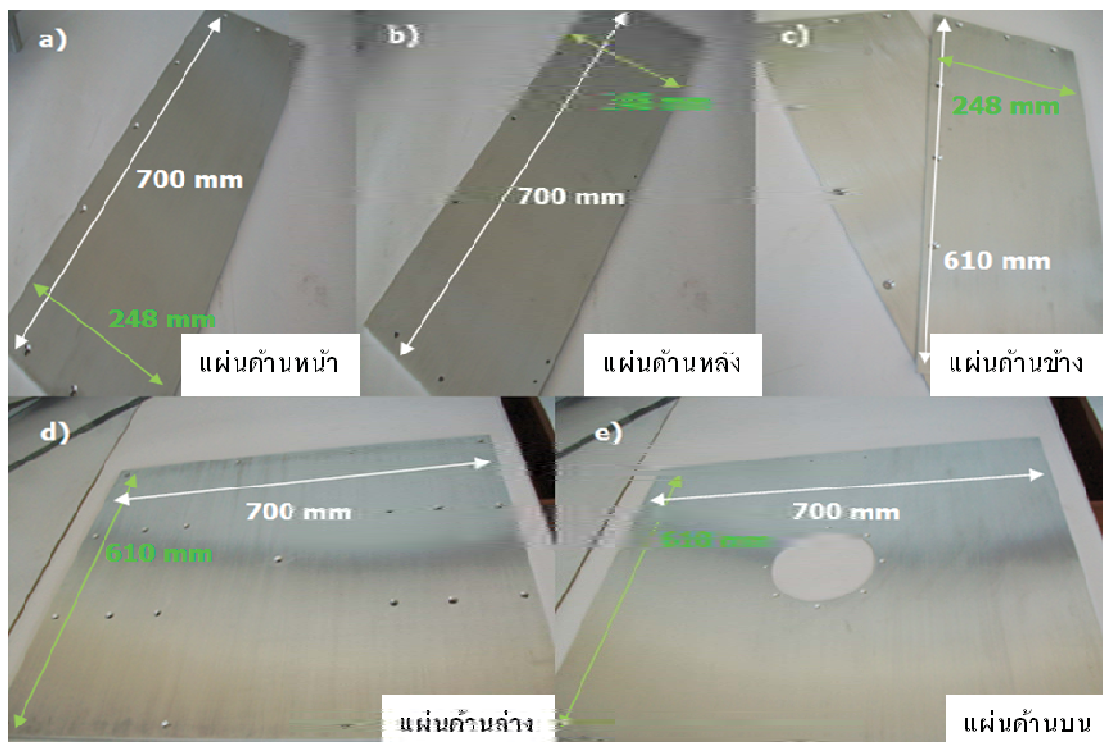
2.1 การสร้าง Faraday cage และ probe station

2.1.1 กล่องป้องกันสัญญาณรบกวนทางไฟฟ้า (Faraday cage)

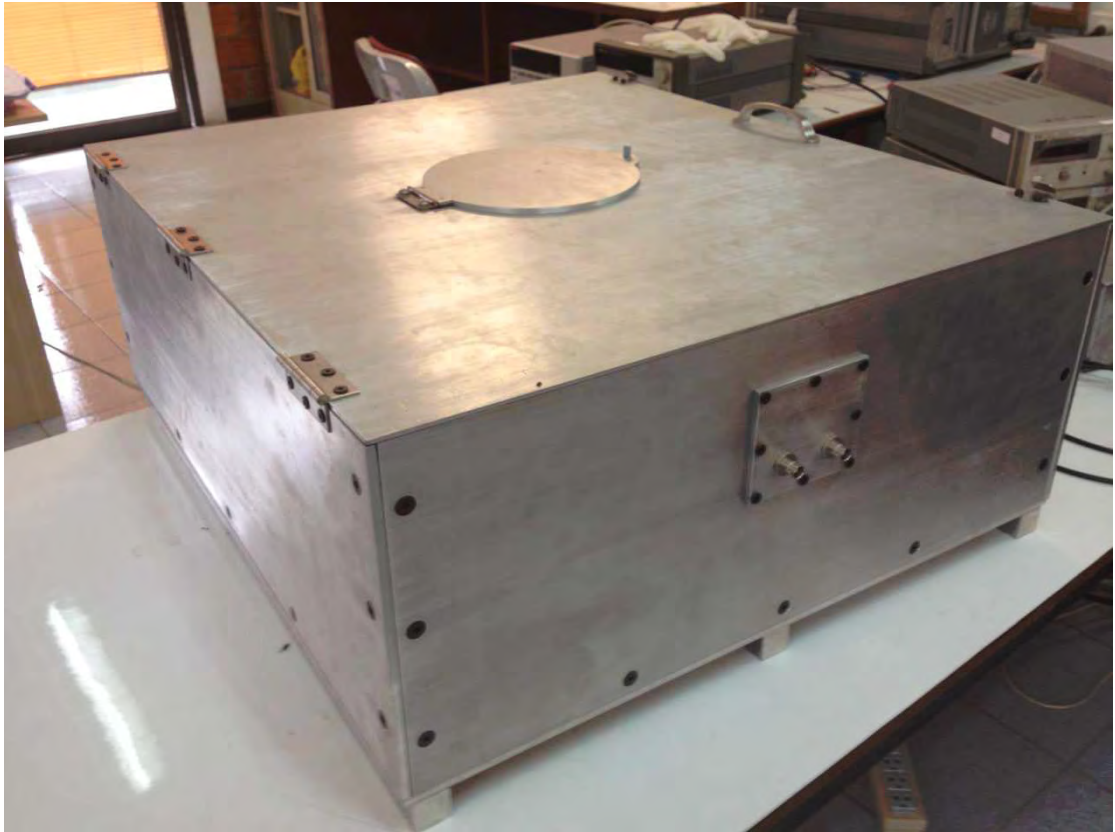
Faraday cage โดยทั่วไปทำจากวัสดุประเภทโลหะที่บดแสง เช่น ทองแดง หรือ อะลูมิเนียม ทั้งนี้ผู้วิจัยเลือกใช้อะลูมิเนียมสำหรับโครงสร้างของ Faraday cage เนื่องจาก สมบัติความเป็นตัวนำที่ดี ราคาถูก และน้ำหนักเบา การตัดแผ่นอะลูมิเนียมใช้ milling machine (ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น) ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ให้ได้ตามขนาดที่ออกแบบไว้ โดยแผ่นที่ถูกตัดแล้วมีลักษณะดังภาพที่ 2.2 เมื่อทำการประกอบ Faraday cage โดยการใช้แท่ง อะลูมิเนียมสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด (1x1 นิ้ว) ในการยึดแผ่นอะลูมิเนียมเข้าด้วยกันและเพิ่มความแข็งแรงให้โครงสร้าง จะมีลักษณะดังภาพที่ 2.3 แผ่นด้านข้างทั้ง 2 แผ่นมีการ เจาะรูเพื่อใส่ BNC adapter เพื่อการเชื่อมต่อสัญญาณไฟฟ้าโดย BNC cable กับ อุปกรณ์เครื่องมือวัดภายนอก และแผ่นฝาปิดด้านบนมีการเจาะช่องซึ่งมีขนาดเท่ากับ sample holder ซึ่งได้นำแผ่นอะคริลิกใสเข้าไปในช่อง และมีแผ่นอะลูมิเนียมวงกลม ที่สามารถเปิดปิดได้อีกชั้นดังแสดงในภาพที่ 2.4 โดยช่องที่มีฝาปิดนี้ใช้เป็นที่สังเกต ความเรียบร้อยของ probing กับตัวอย่างหรืออุปกรณ์ที่ทำการทดสอบ



ภาพที่ 2.1 milling machine



ภาพที่ 2.2 แผ่นอลูมิเนียมสำหรับประกอบเป็น Faraday cage



ภาพที่ 2.3 Faraday cage

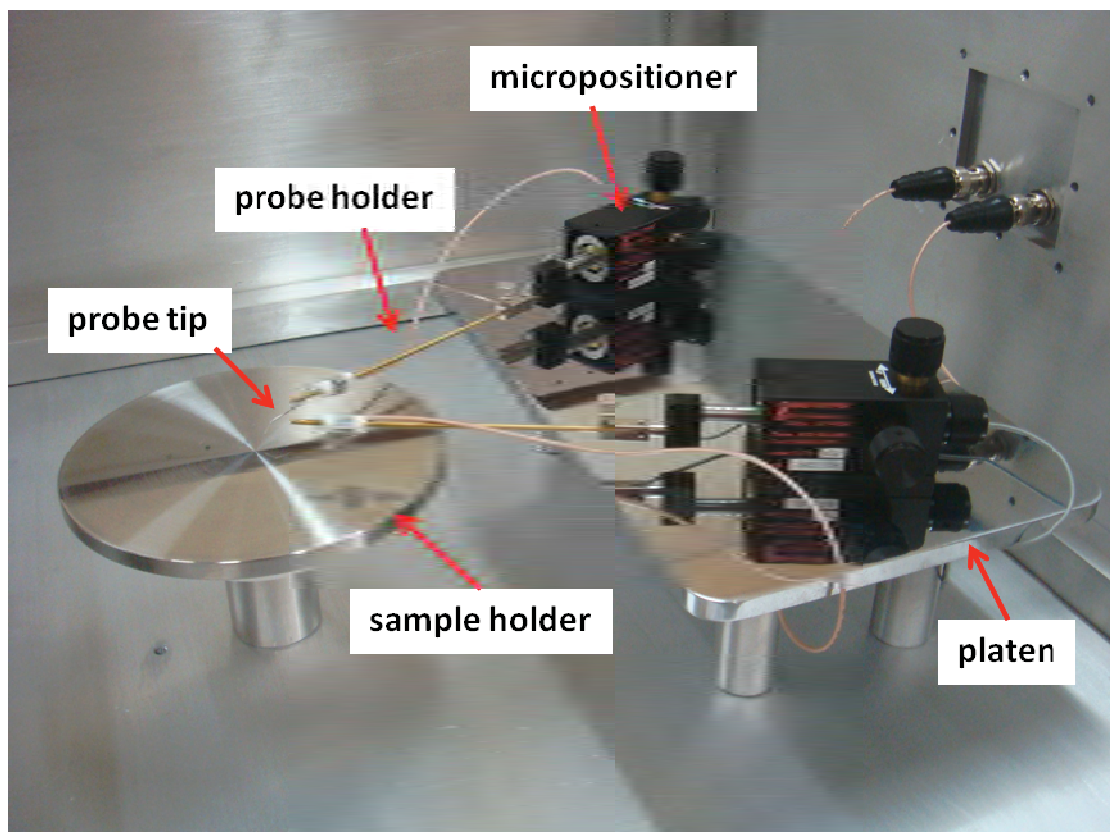


ภาพที่ 2.4 ฝาเปิดด้านบน

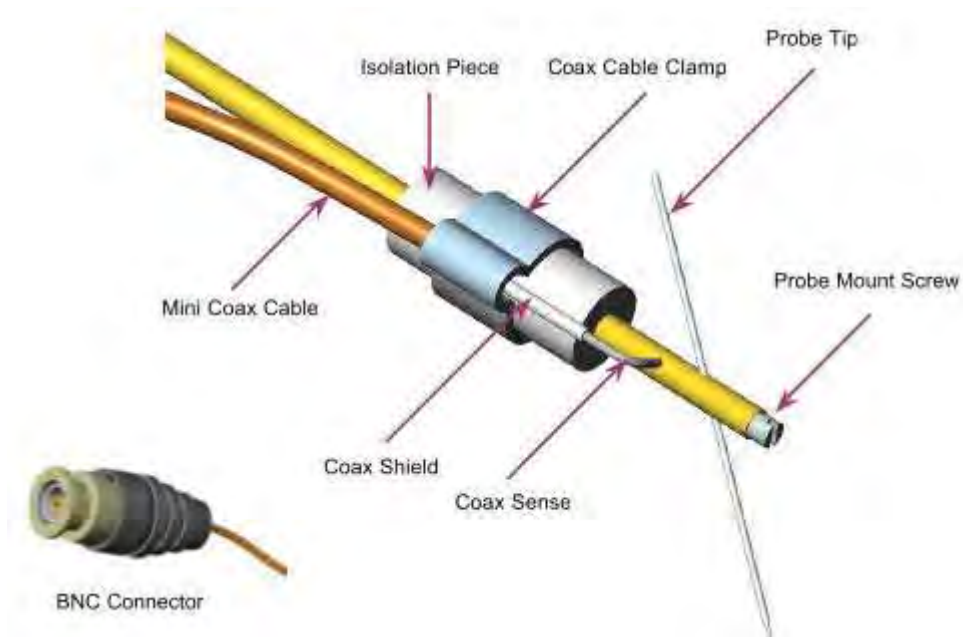
2.1.2 โครงสร้างภายใน (probe station)

โครงสร้างภายในประกอบด้วย 3 ส่วนหลักคือ

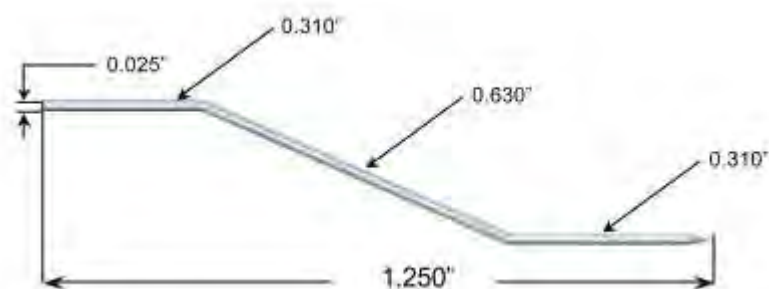
2.1.2.1 Micropositioner (Lucas Signatone Corporation Model S725) ดังแสดงในภาพที่ 2.5 ใช้ควบคุมตำแหน่งหรือทิศทางของการวางเข็มขนาดเล็ก (probe tip) แบบ 3 ทิศทาง บนชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดความกว้าง/ยาวตั้งแต่ $12.7\text{ }\mu\text{m}$ เป็นต้นไป และสามารถปรับทิศทางด้านกว้าง-ยาวได้ถึง $0.5'' \times 0.5''$ มีจุดเชื่อมต่อกับ probe tip holder (Signatone Model U-S-1-TB: 4.75" Universal-cut/bend to size, Screw lock-tip at 45° angle, Straight, Teflon isolation w/BNC termination) ดังแสดงในภาพที่ 2.6 เพื่อใช้ยึดกับ tungsten probe tip (Signatone Model SE-TZ: tip diameter = $5\text{ }\mu\text{m}$) ดังแสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.5 อุปกรณ์ภายใน probe station



ภาพที่ 2.6 Probe tip holder (Signatone Model U-S-1-TB) [3]

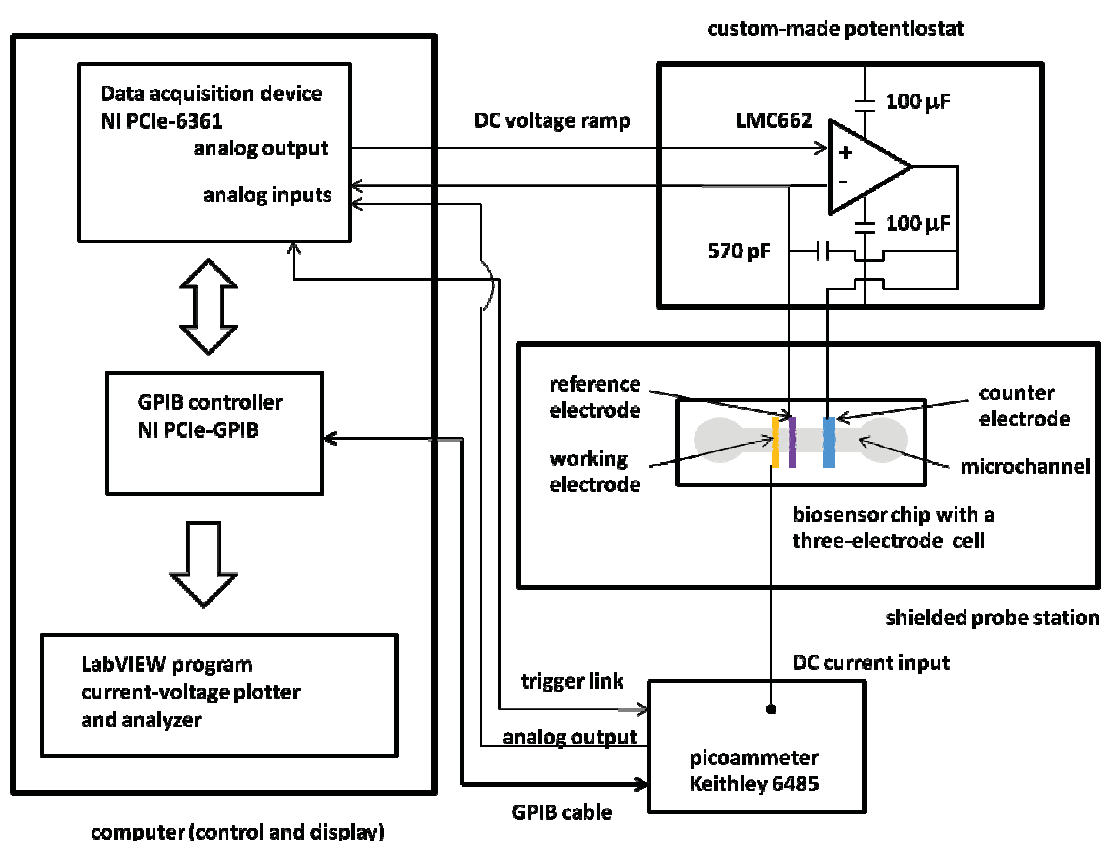


ภาพที่ 2.7 Tunsten probe tip (Signatone Model SE-TZ) [3]

2.1.2.2 Platen ดังแสดงในภาพที่ 2.5 เป็นส่วนที่ให้ micropositioner ยึดเกาะอย่างมั่นคง เนื่องจาก micropositioner ที่เลือกใช้มีฐานเป็นแม่เหล็ก platen ที่สร้างขึ้นทำจากเหล็กชุบด้วยโครเมียมเพื่อป้องกันการผุกร่อน และสามารถดูดติดกับฐานของ micropositioner ได้

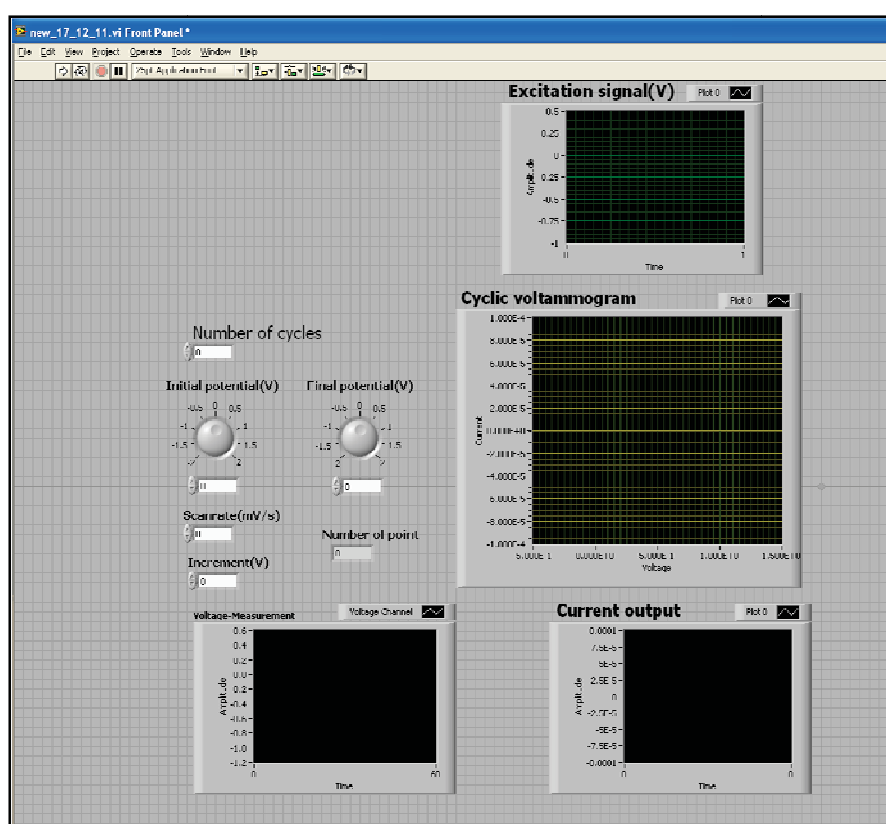
2.1.2.3 Sample holder ดังแสดงในภาพที่ 2.5 ประกอบด้วย 3 ส่วนคือ ส่วนฐานที่ใช้รองรับชิ้นงานที่ต้องการทดสอบทำจาก stainless steel ซึ่งมีสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี ในระเบียบวิธีการวัดสัญญาณไฟฟ้าในบางกรณีจะใช้ส่วนนี้ในการเชื่อมต่อสัญญาณไฟฟ้า (electrical connection) ระหว่างชิ้นงานที่ต้องการทดสอบกับ probe ได้ อีกทั้ง stainless steel มีความทนทานต่อการกัดกร่อน จึงสามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับชิ้นงานทดสอบ ได้ฐานวางชิ้นงานมีส่วนที่เป็นฉนวนทำจากแท่ง Teflon เพื่อแยกการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าจากฐานวางชิ้นงานกับตัวกล่อง เพลอะลูมิเนียมเป็นส่วนที่ยึดกับแท่ง Teflon เพื่อปรับระดับความสูงของ sample holder ให้มีความเหมาะสมต่อการใช้งาน

2.2 การสร้างระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า



ภาพที่ 2.8 อุปกรณ์และเครื่องมือที่เป็นส่วนประกอบของระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry

ภาพที่ 2.8 แสดงอุปกรณ์และเครื่องมือที่เป็นส่วนประกอบของระบบวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ซึ่งประกอบไปด้วย data acquisition device (DAQ NI PCIe-3631) ทำการจ่ายค่าแรงดันกระแสตรง เป็นแบบ ramp ไปที่ potentiostat ซึ่งมีส่วนประกอบหลักคือ low-input-bias-current (2 fA) op-amp (LMC 662, National Semiconductor Corporation) potentiostat circuit จะทำการปรับเปลี่ยนค่าของแรงดันระหว่าง working electrode และ reference electrode picoammeter (Keithley 6485) จะทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่าง working electrode และ redox species ในสารทดสอบ (กระแสไฟฟ้าไหลจาก counter electrode ไปยัง working electrode) trigger signal จาก DAQ จะทำการกำหนดเวลาเริ่มการทำงานและการอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้โดยใช้ GPIB (National Instrument PCI-GPIB) หรือ analog output ของ picoammeter ค่าแรงดันระหว่าง working electrode และ reference electrode และกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จาก working electrode จะถูกนำมา plot กราฟ และจะถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อหาค่า parameter ที่สำคัญเช่น anodic/cathodic peak current และ formal redox potential เป็นต้น



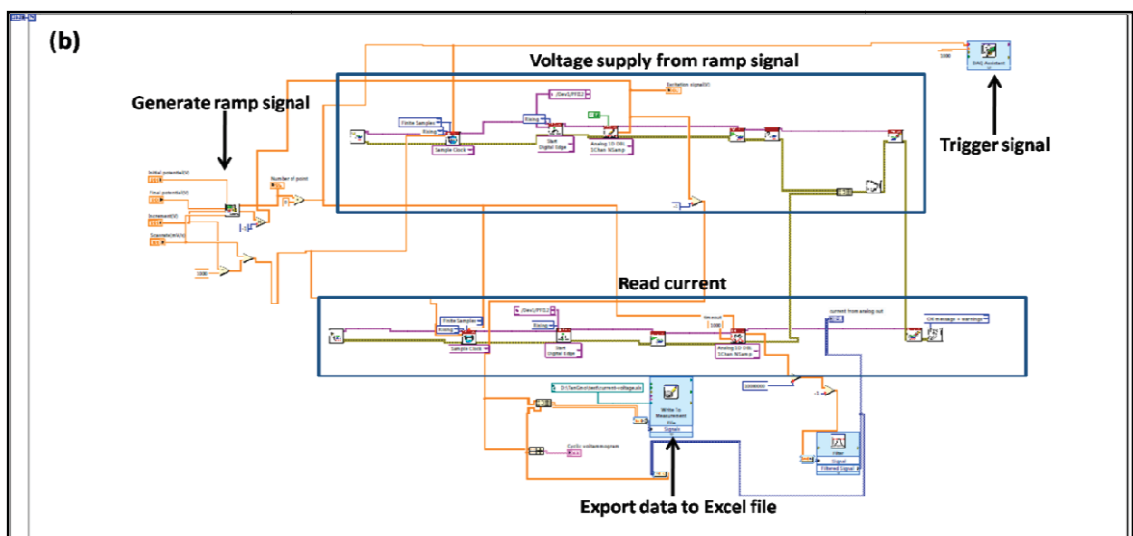
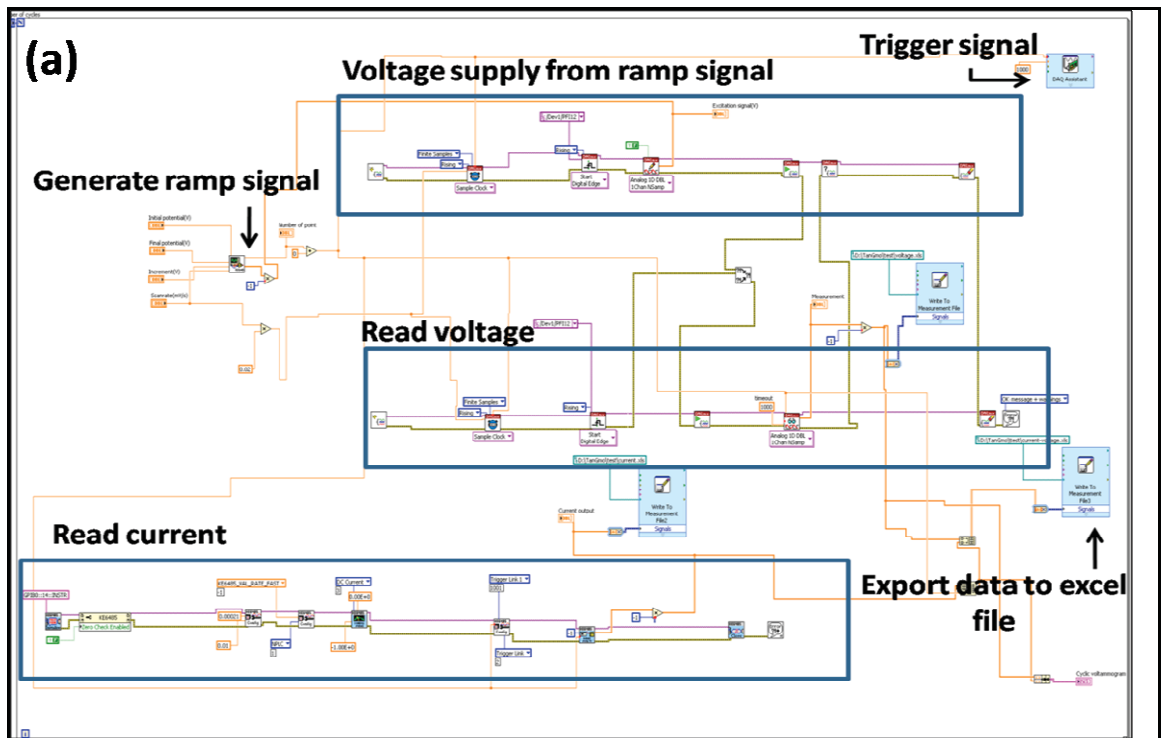
ภาพที่ 2.9 Main front panel ของระบบการทำงานของการวัดเทคนิค cyclic voltammetry ด้วยโปรแกรม LabVIEW

การควบคุมการทำงานของการทำงานการวัดด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry โดยโปรแกรม LabVIEW จะควบคุมตัวแปรต่างๆผ่านทาง main front panel ของโปรแกรม ดังแสดงในภาพที่ 2.9 คือ

1. Number of cycles เป็นการกำหนดจำนวนรอบที่ต้องการสแกน โดยออกแบบไว้ให้ 1 รอบ มี 3 สัญญาณ ramp (hold ไว้ประมาณ 5 วินาที)
2. Initial potential คือ ค่าแรงดันเริ่มต้นที่ต้องการสแกน
3. Final potential คือ ค่าแรงดันสุดท้ายในการสแกน
4. Scan rate เป็นค่าความเร็วในการสแกน มีหน่วยเป็น mV/s
5. Increment คือ การกำหนดค่าแรงดันที่ต้องการให้เพิ่มขึ้น ในการสแกนแต่ละจุดของช่วงแรงดันที่ต้องการสแกนทั้งหมด

การแสดงผลข้อมูลผ่านหน้าจอ Front panel จะแสดงในรูปของกราฟ ดังนี้

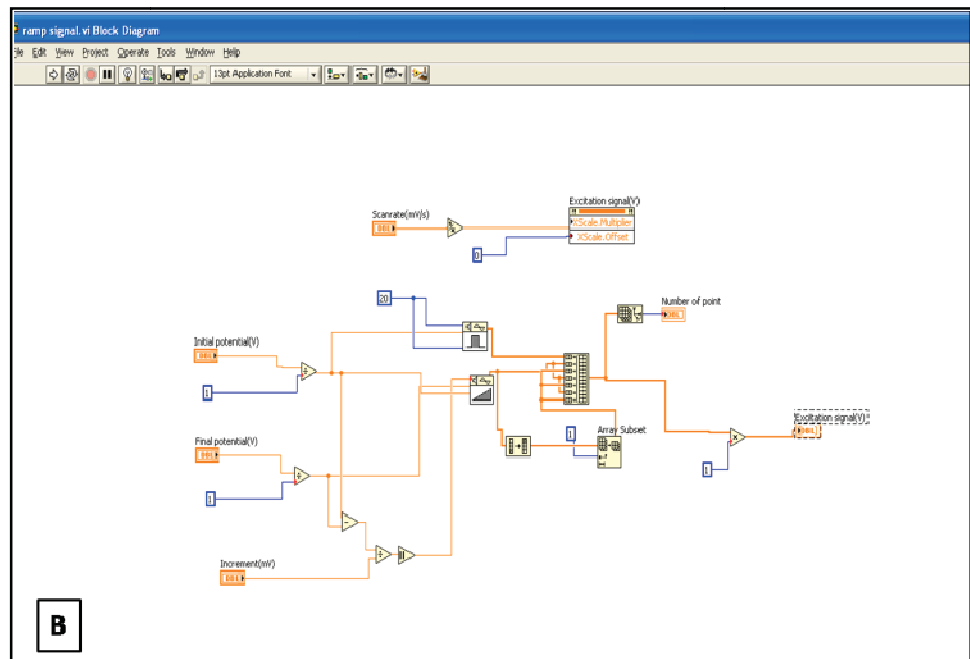
1. Excitation signal แสดงกราฟข้อมูลของสัญญาณ ramp ที่เป็น input
2. Cyclic voltammogram แสดงสัญญาณของค่ากระแสและแรงดันที่เปรียบเทียบกันระหว่างขั้ว RE และ WE
3. Voltage measurement แสดงสัญญาณของค่าแรงดันที่เปรียบเทียบกันระหว่างขั้ว RE และ WE
4. Current output แสดงสัญญาณของค่ากระแสที่วัดได้จากขั้ว WE



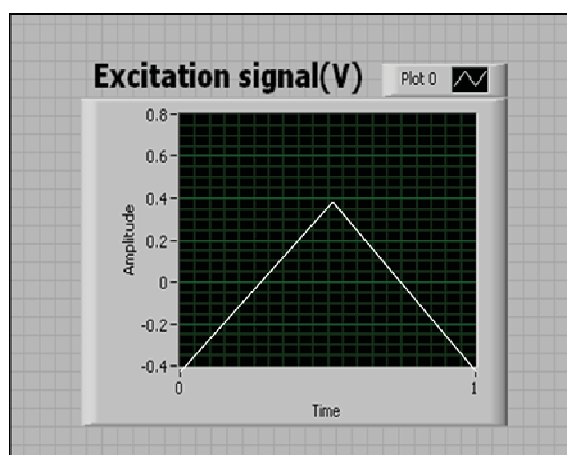
ภาพที่ 2.10 Block diagrams ในโปรแกรม LabVIEW ของระบบการทำงานของการทำงานของการวัดเทคนิค Cyclic voltammetry (a) ใช้ GPIB ในการอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จาก picoammeter (b) ใช้ analog input ในการอ่านค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้จาก picoammeter

ในส่วนการทำงานของโปรแกรม LabVIEW จะถูกออกแบบไว้ใน Block diagram ดังแสดงในภาพที่ 2.10 ดังนี้

1. ส่วนของ Generate ramp signal ซึ่งมีรายละเอียดดังแสดงในภาพที่ 2.11 เพื่อทำการสร้างสัญญาณ ramp ดังแสดงในภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.11 การออกแบบโปรแกรม LabVIEW สำหรับการสร้างสัญญาณ ramp

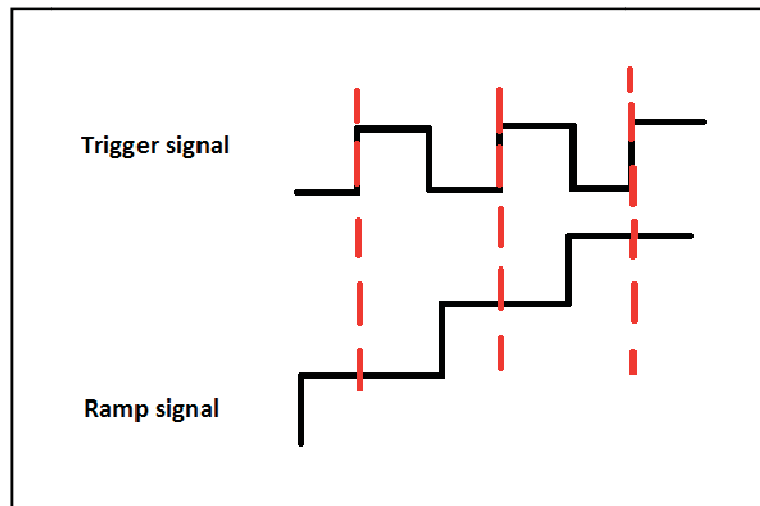


ภาพที่ 2.12 สัญญาณ ramp ที่สร้างขึ้น

2. Voltage supply from ramp signal จะรับค่าแรงดันจาก Generate ramp signal เพื่อจ่ายให้แก่วงจร potentiostat
3. Trigger signal เป็นตัวสร้างสัญญาณ Trig เพื่อให้ระบบทำงานพร้อมกัน โดยเวลาที่จะทำการ trig จะคำนวณจาก

$$t = \frac{\text{increment} \times 1000}{\text{scan rate} \times 2}$$

ลักษณะความสัมพันธ์ในการทำงานของสัญญาณ Trig และสัญญาณ ramp แสดงดังภาพที่ 2.13

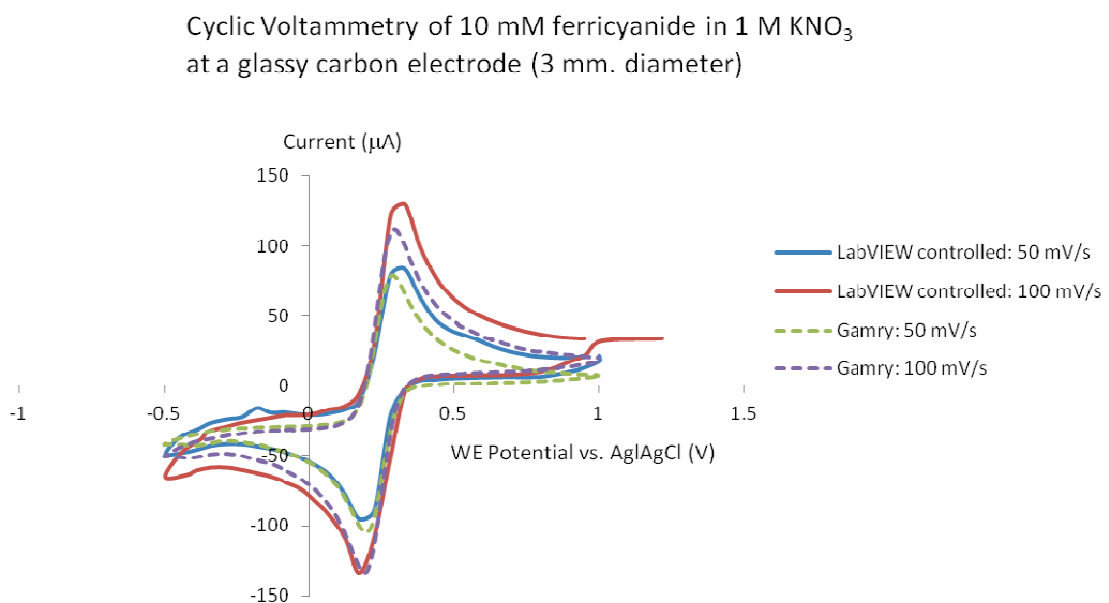


ภาพที่ 2.13 ลักษณะความสัมพันธ์ในการทำงานของสัญญาณ Trig และสัญญาณ ramp

4. Read voltage จะบันทึกค่าแรงดันที่เปรียบเทียบกันระหว่างขั้ว RE และ WE
5. Read current จะบันทึกค่ากระแสบริเวณขั้ว WE ที่อ่านได้จาก picoammeter
6. Export data to excel file ข้อมูลจะถูกบันทึกและส่งออกในรูปแบบของ excel file

2.3 การตรวจสอบระบบวัด cyclic voltammetry

การตรวจสอบระบบวัด cyclic voltammetry ที่สร้างขึ้น ทำได้โดยการเปรียบเทียบผลการวัดกับเครื่อง potentiostat (Gamry Reference 3000™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA) ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น โดยใช้ glassy carbon electrode (Bioanalytical Systems, Inc., 3.0 mm diameter) ทำการวัด cyclic voltammetry ของสารรีดอกซ์มาตรฐาน (10 mM ferricyanide in 1 M KNO_3) พบว่าตำแหน่งและค่าของ formal redox potentials และ cathodic/anodic peak currents ที่วัดได้โดยใช้ potential scan rates ที่ 50 mV/s และ ที่ 100 mV/s จากระบบวัดทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังแสดงในภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 ผลการวัด Cyclic Voltammetry จากทั้ง 2 ระบบ
(LabVIEW controlled potentiostat vs. Gamry Reference 3000™
Potentiostat/Galvanostat/ZRA)

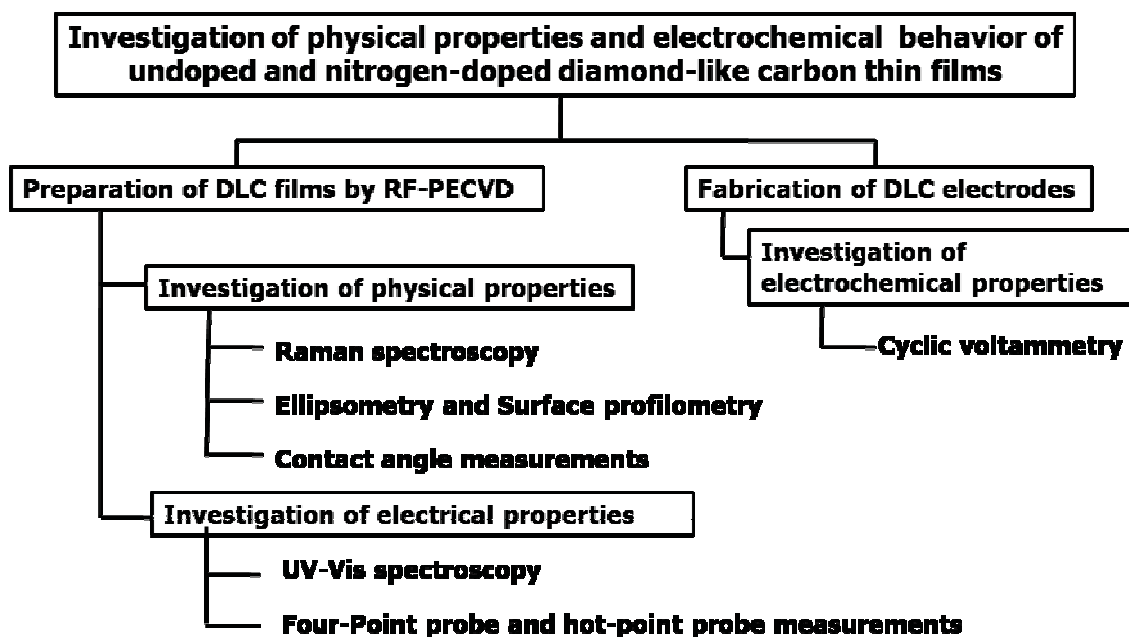
บทที่ 3

การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์โดยเทคนิค

RF-PECVD

3.1 การดำเนินการวิจัยการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

คาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเหมาะสมกับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากทนต่อการกัดกร่อนทางเคมี มีช่วงกว้างแรงดันที่กว้าง (wide potential window) (Zeng et al., 2002) และยังสามารถควบคุมสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรได้จากเงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์ม โดยใช้วิธีการเจือสารเพื่อให้มีสมบัติเป็น p-type หรือ n-type ได้ (Zeng et al., 2002; Choia et al., 2007) หัวข้อนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิคการตกสะสมไอทางเคมีด้วยพลาสมาที่คลื่นความถี่วิทยุ (RF-PECVD) ลงบนวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกสไลด์และแผ่นซิลิกอน โดยมีการเจือในโตรเจนในฟิล์มเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า แล้วทำการเปรียบเทียบกับฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy วัดความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค ellipsometer และ surface profiler แล้ววัดมุมที่ผิวสัมผัสของฟิล์ม ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติทางกายภาพที่เกิดขึ้นบริเวณผิวฟิล์ม หาค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มด้วยเทคนิค four-point probe และวิเคราะห์ค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วยเทคนิค UV/Vis spectroscopy ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อฟิล์มถูกเจือด้วยไนโตรเจน การวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค cyclic voltammetry กับสารรีดอกซ์ $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ แสดงให้เห็นถึงความเกี่ยวข้องระหว่างสมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร โดยมีวิธีการดำเนินวิจัยดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินการวิจัยการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอน คล้ายเพชร (ฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร และฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน)

3.1.1 การสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

การสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรใช้เทคนิค RF-PECVD โดยมี ขั้วไฟฟ้าเป็นแบบแผ่นกลมคู่ขนาน (capacitive parallel plates) ที่มีระยะห่าง 2 เซนติเมตร ซึ่งการสังเคราะห์ฟิล์มจะใช้วัสดุฐานรอง (substrates) เป็นกระจกสไลด์ แผ่นซิลิกอนเปล้า และแผ่นซิลิกอนที่เคลือบอะลูมิเนียมด้วยวิธี sputtering ก่อนทำการ สังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร ออกไซด์บนพื้นผิวของ substrates จะถูกกำจัดออก โดยการใช้ argon plasma ซึ่งมีเงื่อนไขคือ base pressure 2×10^{-5} torr, pressure 350 mtorr, Ar flow rate 41.7 sccm, power 60 W, DC bias -350 V ใช้เวลา 15 นาที สำหรับการทดลองนี้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วย 2 เงื่อนไข คือ ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสาร (undoped DLC) โดยใช้ CH_4 เท่ากับ 8.78% ของแก๊สทั้งหมดที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (CH_4 , H_2) และฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน (N-doped DLC) โดยใช้ N_2 เท่ากับ 5% และ CH_4 เท่ากับ 8.34% ของแก๊สทั้งหมดที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (CH_4 , H_2 , N_2) ดังแสดงในตารางที่ 3.1

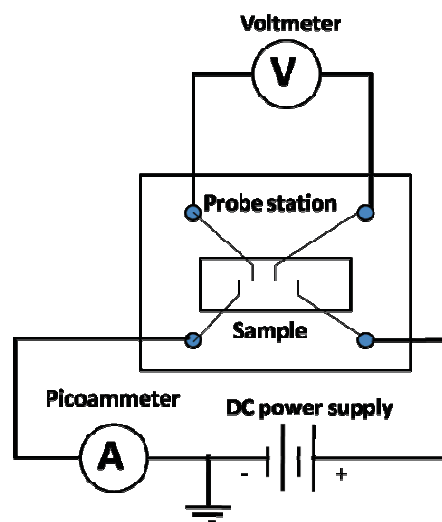
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร

เงื่อนไขในการสังเคราะห์ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร	ฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร (undoped DLC)	ฟิล์มที่ถูกเจือไนโตรเจน (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 (°C)	200	200

3.1.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการ RF-PECVD จะถูกนำไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มด้วย Raman spectrometer (model: Thermo Scientific , DXR SmartRaman: excitation source: Ar⁺ wavelength = 532 nm) เพื่อศึกษาตำแหน่งของ peak intensity ที่แสดงถึงความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชรของฟิล์ม และการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อผ่านการเจือสาร จากนั้นทำการวัดความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มด้วย ellipsometer (model: Gaertner Scientific Corporation รุ่น L115S300) และ surface profiler (model: Tencor: P10) แล้วทำการวัดมุมสัมผัสที่ผิวของฟิล์มเพื่อศึกษาสมบัติความชอบน้ำหรือไม่ชอบน้ำที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว ด้วยเครื่องวัดมุมที่ผิวสัมผัส (FTA 1000 Drop shape Instrument B Frame system) การหาค่าความต้านทานแผ่นทำด้วยวิธีการ four-point probe เพื่อหา

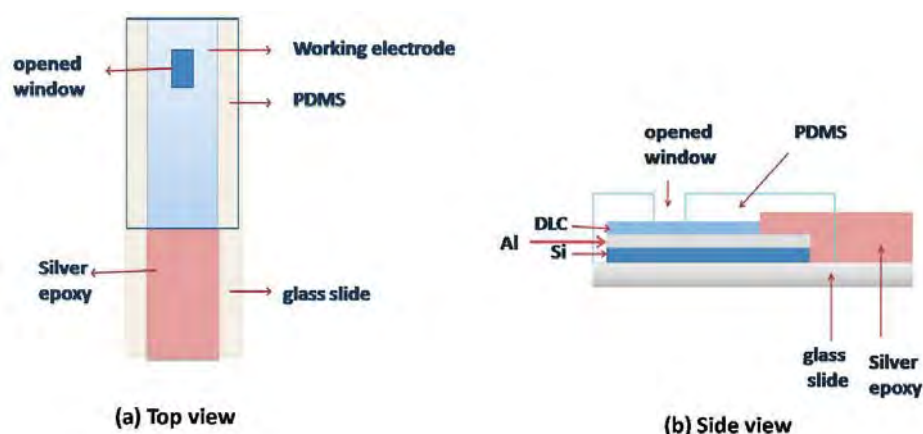
ค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ซึ่งระบบวัดด้วยเทคนิค four-point probe ประกอบด้วย DC power supply (Hewlett Packard E3631A) multimeter (Hewlett Packard 34401A) และ picoammeter (Keithley 6485) ตัวอย่างที่วัดจะอยู่ใน probe station วัดสัญญาณผ่าน probe tip (Signatone, USA) ดังแสดงในภาพที่ 3.2 การหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ทำได้โดยใช้เครื่อง UV-Visible spectrometer (model: Shimadzu: UV-1800) มีแหล่งกำเนิดแสงในช่วงที่ตามองเห็นและช่วงอัลตราไวโอเลต โดยใช้ความยาวคลื่นในช่วง 190-1100 nm



ภาพที่ 3.2 ระบบวัดด้วยเทคนิค four-point probe

3.1.3 การเตรียมอิเล็กโทรดจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

การเตรียมอิเล็กโทรดที่ใช้ในการวัดสัญญาณทางไฟฟ้าจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ลงบนแผ่น silicon ที่มี sputtered aluminum (Al) เคลือบอยู่ แล้วใช้ silver epoxy เป็นส่วนเชื่อมต่อทางไฟฟ้าของอิเล็กโทรด และปิดทับด้วย polydimethylsiloxane (PDMS) เพื่อเปิดพื้นที่ผิวของฟิล์มที่ต้องการให้สัมผัสกับสารละลาย (opened window) ดังแสดงในภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 ลักษณะอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร (a) Top view
(b) Side view

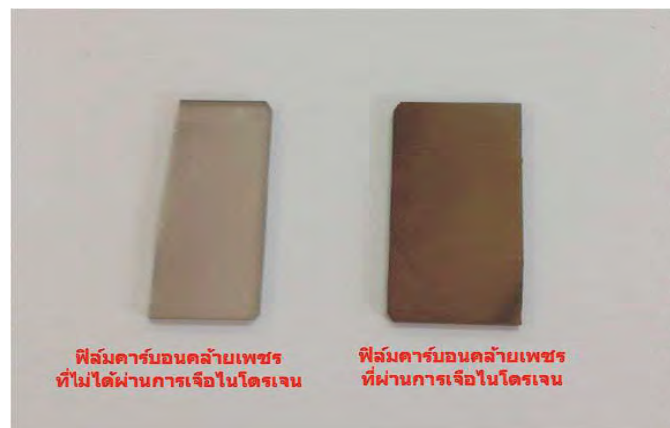
3.1.4 การวัดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและไม่เจือไนโตรเจน

การวัดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าทำการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ด้วยเครื่อง potentiostat (Gamry Reference 3000™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA) ในสารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ (Sigma-Aldrich, USA) ที่อยู่ใน 1 M KNO_3 (Sigma-Aldrich, USA) โดยมีฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) platinum wire เป็นขั้วไฟฟ้ารวม (counter electrode) และ Ag/AgCl in 3 M NaCl (model RE-5B, Bioanalytical Systems, Inc., USA) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เริ่มทำการ scan จากแรงดัน 1 V ไปยังแรงดัน -0.5 V และกลับมาที่แรงดัน 1 V โดยใช้ความเร็วในการ scan เท่ากับ 20 50 100 200 และ 500 mV/s เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดกับสารละลาย

โดยค่า peak current ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry จะคำนวณเป็นค่ากระแสในหนึ่งหน่วยพื้นที่ (current density) แล้วทำการเปรียบเทียบผลกับ glassy carbon ซึ่งเป็นอิเล็กโทรดมาตรฐาน ที่ scan rate 100 mV/s

3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิค RF-PECVD ทั้ง 2 เจือไนโตรเจน แสดงดังภาพที่ 3.4 ซึ่งพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีสีเข้มกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร



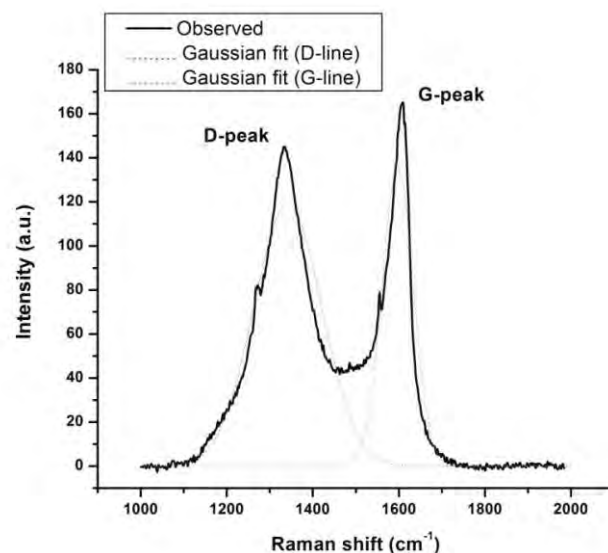
ภาพที่ 3.4 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นบน glass slide (ซ้าย) undoped DLC (ขวา) N-doped DLC

ทั้งนี้ได้นำฟิล์มทั้งสองประเภทมาทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพโดยการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy การวัดดัชนีหักเหของแสงและความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค ellipsometer และ surface profiler การตรวจสอบสมบัติทางพื้นผิวโดยการวัดมุมที่เกิดขึ้นระหว่างหยดน้ำและผิวของฟิล์มด้วยการวัด contact angle การวัดสมบัติทางไฟฟ้าโดยการหาความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค four-point probe และใช้ UV-Vis spectroscopy ในการวัดการดูดกลืนแสงเพื่อนำมาหาค่าช่องว่างพลังงาน และการวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry ทั้งนี้เพื่อทำการเปรียบเทียบและวิเคราะห์สมบัติที่เปลี่ยนไปของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรหลังจากการเจือด้วยไนโตรเจน ซึ่งมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

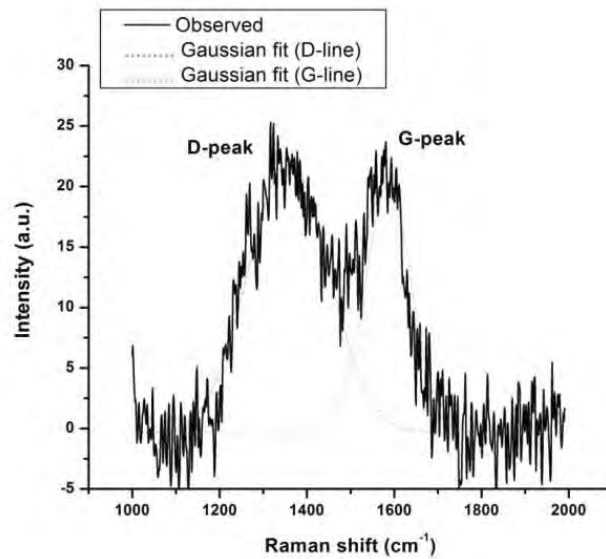
3.2.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร

(1) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

หลังจากการสังเคราะห์ฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค RF-PECVD ได้นำฟิล์มมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เครื่อง Raman spectrometer (DXR SmartRaman: excitation source: Ar^+ wavelength = 532 nm) ซึ่งทำการสแกนในช่วงเลขคลื่น 1000-2000 cm^{-1} ผลการวัด Raman spectra ได้ถูกนำมาทำ deconvolution โดยใช้ Gaussian function เพื่อทำการจำแนกออกเป็น 2 พีค (D-peak และ G-peak) ดังแสดงในภาพที่ 3.5 และ 3.6



ภาพที่ 3.5 Raman spectrum ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร (undoped DLC)



ภาพที่ 3.6 Raman spectrum ของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน (N-doped DLC)

เมื่อทำการวิเคราะห์ Raman spectra โดยพิจารณาจากตำแหน่งของ Raman shift ค่า full width at half maximum (FWHM) พื้นที่ใต้กราฟในแต่ละพีค (area) ความสูงของกราฟ (intensity) และอัตราส่วนของความสูงของกราฟ (intensity ratio: I_D/I_G) ดังแสดงในตารางที่ 3.2 โดยทั่วไปตำแหน่งของ G-peak และ D-peak ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 1360 cm^{-1} (D-peak) และ 1580 cm^{-1} (G-peak) (Ferrari et al., 2000) ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากตำแหน่งของ G-peak และ D-peak ที่ได้ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับตำแหน่งดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้เจือและเจือด้วยไนโตรเจน พบว่าเมื่อเจือไนโตรเจนลงในฟิล์ม ตำแหน่งของ D-peak เลื่อนจาก 1341.9 cm^{-1} เป็น 1358.2 cm^{-1} FWHM เพิ่มขึ้นจาก 158.21 cm^{-1} เป็น 188.6 cm^{-1} ในส่วนของ G-peak ตำแหน่งจะเลื่อนจาก 1597.4 cm^{-1} เป็น 1587.8 cm^{-1} FWHM เพิ่มขึ้นจาก 71.1 cm^{-1} เป็น 105.6 cm^{-1} และอัตราส่วนของ I_D/I_G เพิ่มขึ้นจาก 0.86 เป็น 1.10 ซึ่งการที่อัตราส่วน I_D/I_G มีค่าเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้มีโครงสร้าง sp^2 hybridization มากขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างเมื่อผ่านการเจือไนโตรเจน ซึ่งจะมีผลทำให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานและค่าความต้านทานของฟิล์มลดลง (Ferrari et al., 2003)

ตารางที่ 3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรโดยใช้ Raman spectroscopy

	undoped DLC		N-doped DLC	
	D-peak	G-peak	D-peak	G-peak
Raman shift (cm⁻¹)	1341.9	1597.4	1358.2	1587.8
FWHM (cm⁻¹)	158.21	71.1	188.6	105.6
Area	23674.8	12311.12	5448.4	2782.3
Intensity	I _D =119.4	I _G =138.14	I _D =23.1	I _G =21.0
Intensity ratio (I_D/I_G)	0.86		1.10	

(2) ผลการวัดค่าความหนาและดัชนีหักเหของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค step profilometry และ ellipsometry

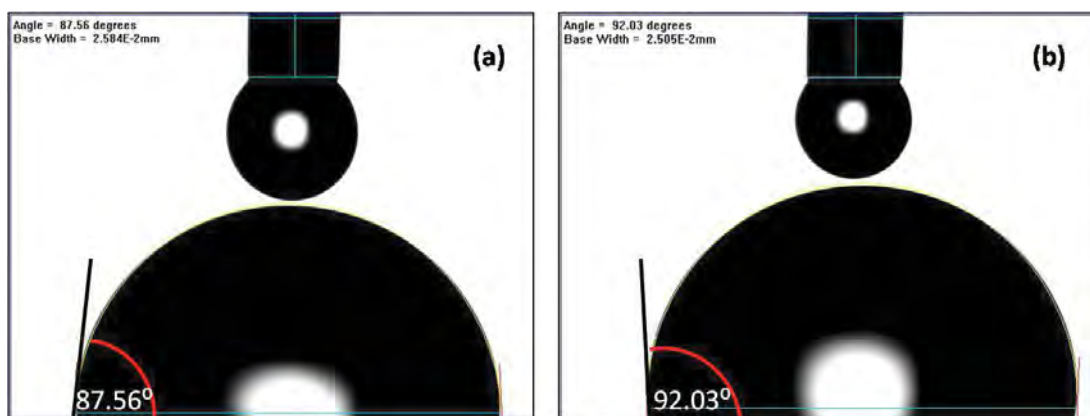
ผลจากการวัดความหนาและค่าดัชนีหักเหของฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร ด้วยเทคนิค step profilometry และ เทคนิค ellipsometry แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ผลการวัดค่าความหนาและดัชนีหักเหของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยเทคนิค step profilometry และ ellipsometry

เทคนิคที่ใช้วัด	ตัวอย่าง	ความหนา	ดัชนีหักเห
step profilometry	undoped DLC	294.73 nm	-
	N-doped DLC	274.67 nm	-
ellipsometry	undoped DLC	333.07 nm	2.5238
	N-doped DLC	314.65 nm	1.5383

จากตารางที่ 3.3 ผลการวัดความหนาของทั้งสองเทคนิคมีความคลาดเคลื่อนจากกันเล็กน้อย ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าจะพบว่าฟิล์มเมื่อผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนแล้วจะมีความหนาน้อยกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร อาจเนื่องจากในระหว่างการสังเคราะห์ฟิล์ม บางส่วนของไนโตรเจนไอออนเกิดการชนกระแทกกับผิวของฟิล์มและทำให้ผิวของฟิล์มถูกการกัดกร่อน (Choia et al., 2007) ทั้งนี้เมื่อทำการพิจารณาค่าดัชนีหักเหของแสงระหว่างฟิล์มทั้งสองชนิดพบว่า ฟิล์มที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าดัชนีหักเหของแสงลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบหรือโครงสร้างของวัสดุได้เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจากงานวิจัยของ Evtukh (2008) พบว่าเมื่อทำการเจือไนโตรเจนในฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชรจะส่งผลให้ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มลดลง

(3) ผลการทดสอบสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของพื้นผิวฟิล์มด้วยการวัด contact angle

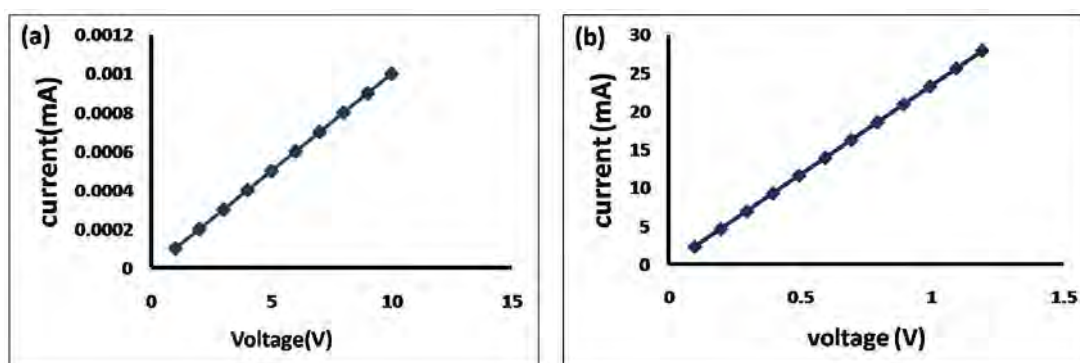


ภาพที่ 3.7 การวัดมุมที่ผิวสัมผัสระหว่างผิวของฟิล์มและหยดน้ำของ (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films

ผลการทดสอบสมบัติความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของพื้นผิวฟิล์มโดยการวัดมุมที่ผิวสัมผัสระหว่างผิวของฟิล์มและหยดน้ำแสดงในภาพที่ 3.7 ซึ่งพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีค่ามุมที่ผิวสัมผัสระหว่างฟิล์มและหยดน้ำเท่ากับ 87.56° และฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีค่ามุมที่ผิวสัมผัสระหว่างฟิล์มและหยดน้ำเท่ากับ 92.03° ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนจะมีความไม่ชอบน้ำที่ผิวของฟิล์มมากกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการเจือสาร อาจเนื่องมาจากบนพื้นผิวฟิล์มมีการสร้างพันธะ C-N หรือ $C\equiv N$ ซึ่งทำให้พื้นผิวของฟิล์มมีสมบัติความไม่ชอบน้ำที่เพิ่มขึ้น (Endrino et al., 2008)

(4) ผลการหาค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค four-point probe

การหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะคำนวณดังสมการที่ 2.3-2.4 ซึ่งใช้ค่าความหนาของฟิล์มจากการวัดด้วยเทคนิค step profilometry (ความหนาของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร มีค่าเท่ากับ 294.73 nm และฟิล์มที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน มีค่าเท่ากับ 274.67 nm) และใช้ค่าความต้านทานแผ่น (sheet resistance) จากการวัดด้วยเทคนิค four-point probe ซึ่งการหาค่า sheet resistance จะใช้ค่ากระแสและแรงดันที่ได้จากการวัด 4-point probe ดังแสดงในภาพที่ 3.8 (a) และ (b) ในการคำนวณ ค่าที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 3.4



ภาพที่ 3.8 กราฟแสดงค่ากระแสไฟฟ้าและแรงดันที่วัดได้จากเทคนิค four-point probe ของ (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films

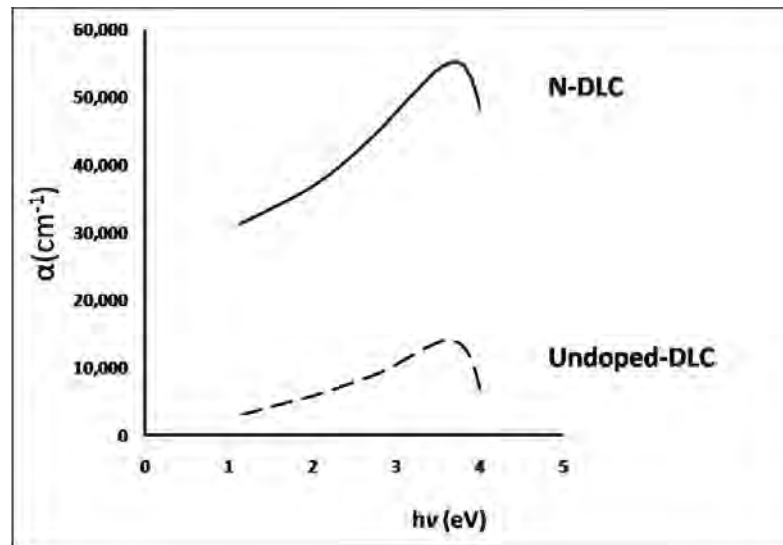
ตารางที่ 3.4 ผลการหาค่าความต้านทานแผ่นและค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค four-point probe

	Undoped DLC	N-doped DLC
Sheet resistance ($\Omega/\square$)	3.31×10^5	2.14×10^2
Resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)	9.76	5.87×10^{-3}

จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นโดยมีค่า resistivity เท่ากับ $5.87 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่า resistivity ของฟิล์มที่ไม่ได้เจือสาร (resistivity = $9.76 \Omega\cdot\text{cm}$) ประมาณ 10^3 เท่า ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของ sp^2 hybridization ในโครงสร้างจึงทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มลดลง (Ferrari et al., 2003) ซึ่งฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนจะมีสมบัติเป็น n-type semiconductor (Silva et al., 1995) ซึ่งทำให้ระดับของ Fermi energy เข้าใกล้ conduction band energy มากยิ่งขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้ามไปยังชั้น conduction band ได้ง่ายขึ้น มีผลให้ฟิล์มที่เจือไนโตรเจนสามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในโครงสร้างของฟิล์มที่สังเคราะห์ขึ้นมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนเหลืออยู่จึงทำให้ฟิล์มมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (Choi et al., 2007; Silva et al., 1997)

(5) ผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (energy band gap: E_g) จากการวัด UV-Visible spectroscopy

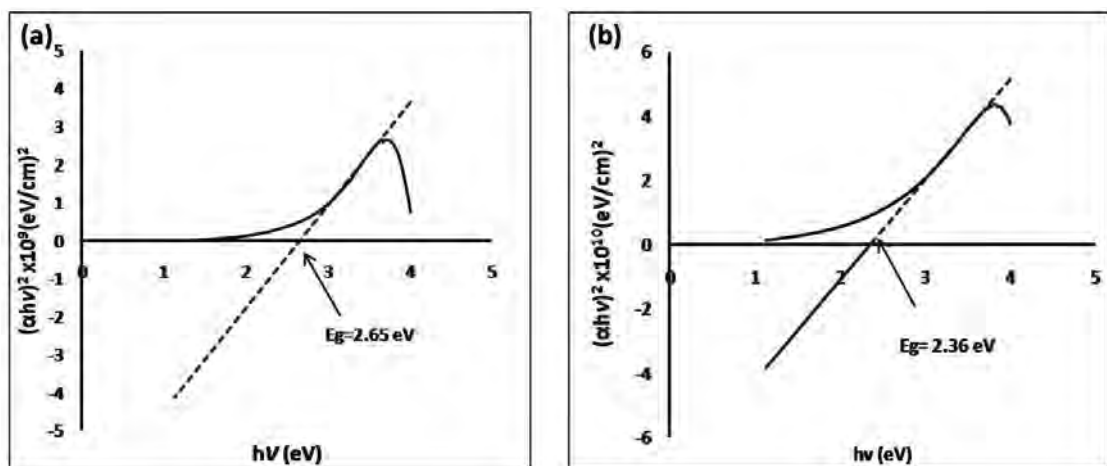
ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนที่วัดได้จากเครื่อง UV-Vis spectrometer (model: Shimadzu รุ่น UV-1800) ซึ่งทำการวัดที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 310-1100 nm ได้ถูกนำมาวิเคราะห์โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ดังแสดงในภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 สัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) ของ undoped DLC films (dashed line) และของ N-doped DLC films (solid line)

เมื่อทำการพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) จากภาพที่ 3.9 พบว่าสำหรับฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนมากกว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารเนื่องมาจากสีของฟิล์มที่มีความเข้มมากกว่าดังแสดงในภาพที่ 3.4 นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร ทั้งนี้ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนอาจแสดงถึงลักษณะของ direct transition หรือ indirect transition โดยการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วมักเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ crystalline ซึ่งในการหาค่า energy band gap (Tauc gap) มักจะใช้การคำนวณแบบ direct allowed transition และการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆมักเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบ amorphous ซึ่งมักจะใช้การคำนวณแบบ indirect allowed transition ในการหาค่า energy band gap (Tauc gap) (Fukuda, 1998; Orton, 2004) จากการวิเคราะห์ผล Raman spectra ทำให้ทราบว่าการเจือไนโตรเจนในฟิล์มมีผลทำให้เกิดโครงสร้างแบบ sp^2 hybridization มากขึ้น หรือมีความเป็น disordered ที่ลดลง จึงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร

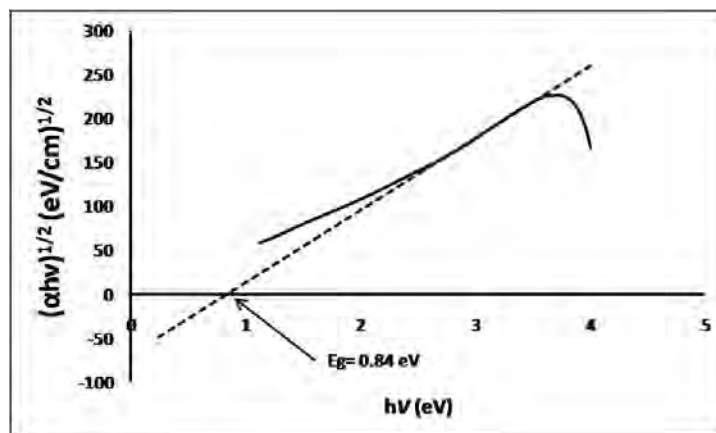
เมื่อทำการหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานแบบ direct allowed transition ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งที่ไม่ได้เจือและเจือด้วยไนโตรเจนด้วยการหาจุดตัดบนแกนพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร จาก Tauc plot ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^2$ ดังแสดงในภาพที่ 3.10 (a) และ 3.10 (b) ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารมีค่าช่องว่างในแถบพลังงานประมาณ 2.65 eV และฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าช่องว่างในแถบพลังงานประมาณ 2.36 eV ซึ่งค่าช่องว่างในแถบพลังงานมีค่าลดลงหลังการเจือฟิล์มด้วยไนโตรเจน ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างและระดับชั้นพลังงานของฟิล์ม โดยเมื่อทำการเจือไนโตรเจนลงในฟิล์ม จะทำให้โครงสร้างของฟิล์มมี sp^2 hybridization มากขึ้น (Ferrari et al., 2003) และระดับชั้นพลังงานแคบลง มีผลให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้ามชั้นพลังงานได้ง่ายขึ้น



ภาพที่ 3.10 การหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานด้วยจุดตัดบนแกนพลังงานแบบ direct allowed transition จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของ (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films

เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ผ่านการเจือสารมีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ ดังแสดงในภาพที่ 3.8 ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็น disordered ที่มากในโครงสร้าง จึงได้ทำการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารแบบ indirect allowed transition จาก Tauc plot ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ดังแสดงในภาพที่ 3.11 ค่าช่องว่าง

แถบพลังงานที่ได้คือ 0.84 eV ตารางที่ 3.5 แสดงผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานสำหรับฟิล์มทั้งสองประเภท



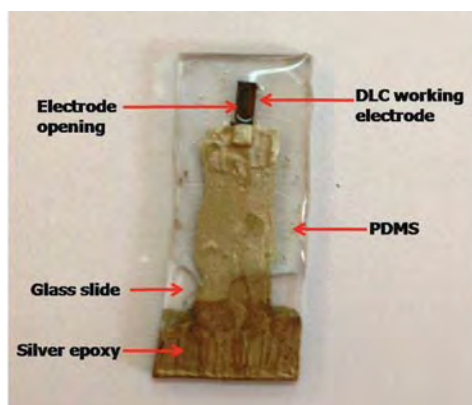
ภาพที่ 3.11 การหาค่าช่องว่างในแถบพลังงานด้วยจุดตัดบนแกนพลังงานของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (แบบ indirect allowed transition)

ตารางที่ 3.5 ผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานจาก Tauc plot

	Undoped DLC films	N-doped DLC films
Direct band gap	2.65 eV	2.36 eV
Indirect band gap	0.84 eV	-

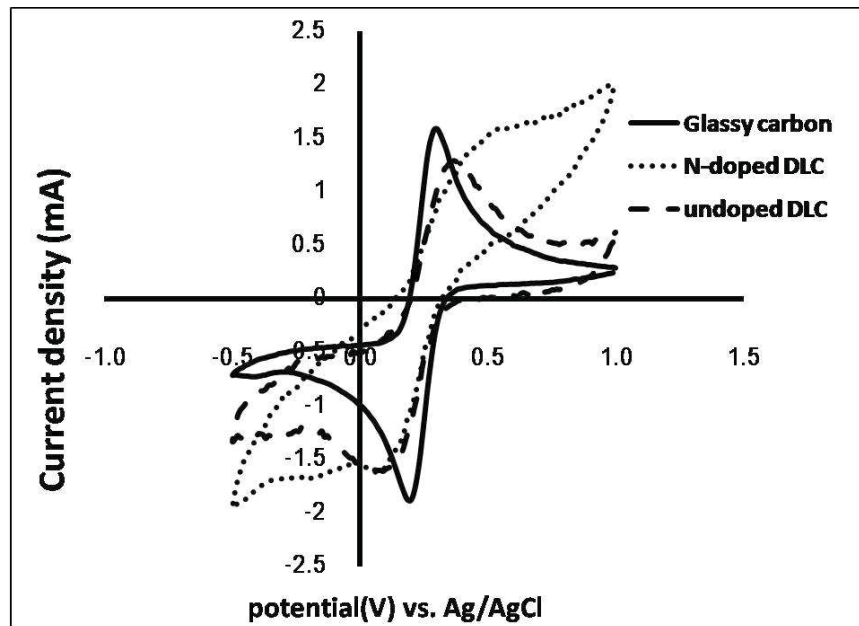
3.2.2 ผลการวิเคราะห์ปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือและไม่เจือไนโตรเจน

ภาพที่ 3.12 แสดงฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ทำการสร้างขึ้น ซึ่งพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสาร (undoped DLC films) มีค่าเท่ากับ 1.526 mm^2 และพื้นที่ผิวของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน (N-doped DLC films) มีค่าเท่ากับ 1.618 mm^2



ภาพที่ 3.12 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรอิเล็กโทรดที่ได้ทำการสร้างขึ้น

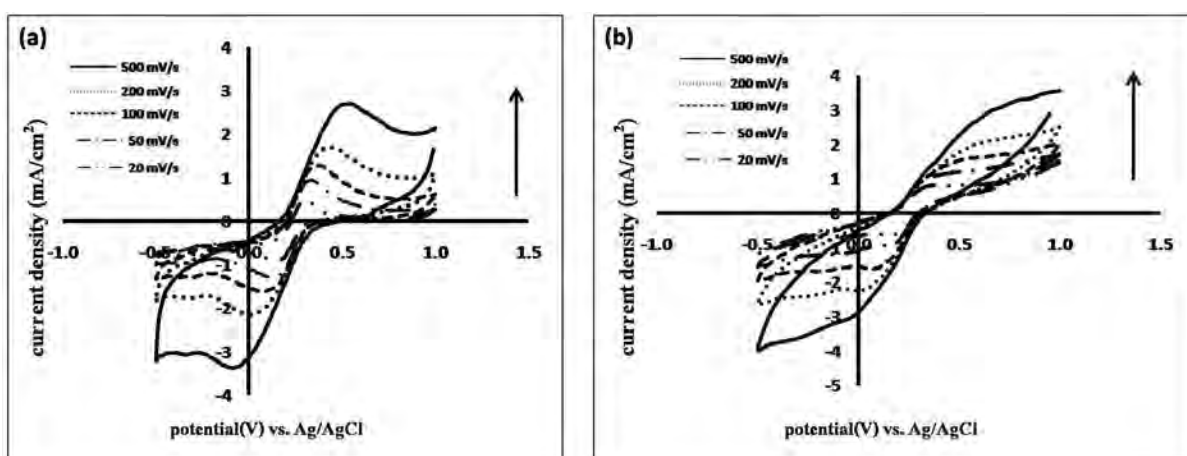
การทดสอบปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่ทำจากฟิล์มบางคาร์บอนคล้ายเพชร โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry ด้วยเครื่อง potentiostat (Gamry Reference 3000™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA) ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ซึ่งการทดลองนี้จะใช้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารและฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนเป็น working electrode Ag/AgCl (model RE-5B, BASi) เป็น reference electrode และ platinum wire เป็น counter electrode ซึ่งทำการทดสอบด้วย $10 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ในสารละลาย 1 M KNO_3 ที่ scan rate 20 50 100 200 และ 500 mV/s ทำการสแกนจาก 1 V ไปถึง -0.5 V และกลับไปที่ 1 V เพื่อศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรดและสารรีดอกซ์



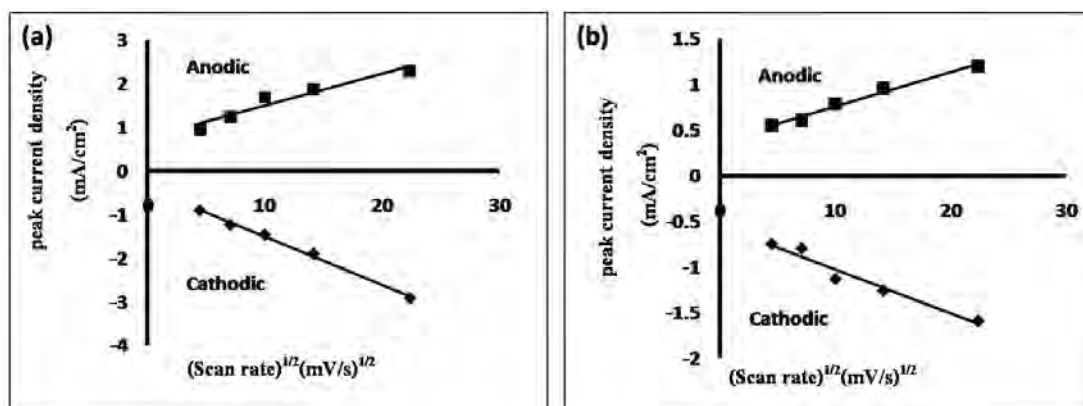
ภาพที่ 3.13 cyclic voltammograms เปรียบเทียบระหว่าง glassy carbon (solid line) กับ undoped DLC films (dashed line) และ N-doped DLC films (dotted line) ทดสอบด้วยสารละลาย 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 ที่ scan rate 100 mV/s

จากภาพที่ 3.13 เมื่อทำการเปรียบเทียบผลการวัด cyclic voltammetry ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทั้งที่ผ่านการเจือไนโตรเจนและไม่ได้ผ่านการเจือสารกับผลที่ได้จาก glassy carbon electrode ที่ scan rate 100 mV/s ค่า formal redox potential (E°) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารและของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 204.4 mV และ 304.1 mV ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ซึ่งอยู่ในช่วงเดียวกันกับค่า formal redox potential (E°) ที่วัดได้จาก glassy carbon electrode ซึ่งมีค่าเท่ากับ 244.4 mV แสดงว่าฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสองเงื่อนไขสามารถตรวจวัดปฏิกิริยารีดอกซ์มาตรฐานในสารทดสอบได้ การที่ค่า current density ที่วัดได้ยังอยู่ในระดับเดียวกันแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นซึ่งมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ glassy carbon electrode อย่างไรก็ตามค่า peak potential separation (ΔE_p) ของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ไม่ได้ผ่านการเจือสารและของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่เจือด้วยไนโตรเจน (329.6 mV และ 469.6 mV ตามลำดับ) ดังแสดงในตารางที่ 3.6 ซึ่งมีความมากกว่าค่า peak potential separation (ΔE_p) ของ glassy carbon electrode ($\Delta E_p = 89.8$ mV) อยู่มากแสดงให้เห็นว่า electrode reaction เป็นแบบ

quasi-reversible หรือปฏิกิริยากึ่งผันกลับได้ ซึ่งมีอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ช้ากว่าเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาแบบ reversible หรือปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ เนื่องจากค่า peak potential separation มีความสัมพันธ์กับอัตราเร็วในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (electron transfer rate constant) ที่พื้นผิวของอิเล็กโทรด (Heinze, 1984) ดังนั้นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่สังเคราะห์ขึ้นจึงมีอัตราการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ช้ากว่าของ glassy carbon electrode ภาพที่ 3.14 แสดงผลการวัด cyclic voltammetry จากฟิล์มทั้งสองเงื่อนไข เมื่อทำการเปลี่ยนค่า potential scan rates



ภาพที่ 3.14 cyclic voltammetric data ของ 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ใน 1 M KNO_3 โดยใช้ working electrodes ที่ทำจาก (a) undoped DLC films และ (b) N-doped DLC films เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่า potential scan rates



ภาพที่ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง peak current density กับรากที่สองของ scan rates ของ (a) undoped DLC electrode และ (b) N-doped DLC electrode