สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษากระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธีซีวีดีแบบขดลวดความร้อน

Study The Synthesis of Carbon Nanotubes by HFCVD

โดย

นาย ฐิติพันธ์ วาณิชธนศรี

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 73189
วัน,เดือน,ปี 10 ก.ค. 2550
b.....
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษากระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธีซีวีดีแบบขดลวดความร้อน

STUDY THE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES BY HFCVD

โดย

นาย ฐิติพันธ์ วาณิชธนศรี รหัส 44010128

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร. วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์ปีการศึกษา 2548

ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เรื่อง การศึกษากระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธีซีวีดีแบบขดลวดความร้อน

ผู้จัดทำ

นาย ฐิติพันธ์ วาณิชธนศรี

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รศ.ดร. วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษากระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธีซีวีดีแบบขดลวดความร้อน

นาย ฐิติพันธ์ วาณิชธนศรี รหัส 44010128
รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง อาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2548

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยชิ้นนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษากระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยใช้วิธีแบบขดลวดความร้อน ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ได้โดยง่ายไม่ยุ่งยาก คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง และในการสังเคราะห์เราสามารถเลือกบริเวณที่จะให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้นได้ โดยใช้เทคนิคโฟโต้ลิโทรกราฟฟี่เข้าช่วย ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในการนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาประยุกต์ใช้ในการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อย่างเช่น ทรานซิสเตอร์ เป็นต้น ในกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์นั้น มีค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์อยู่หลายตัวด้วยกัน ที่มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกที่จะให้ความสนใจกับพารามิเตอร์ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิของฐานรองที่ใช้ในการสังเคราะห์ อัตราการป้อนก๊าซเข้าไปในเตาสังเคราะห์ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เราสังเคราะห์ได้ เราจะนำมาวิเคราะห์และตรวจสอบโดยใช้เทคนิครามาน การใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราดและแบบส่องผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Study The Synthesis of Carbon Nanotubes by HFCVD

Mr. Thitipun Vanichtanasri ID. 44010128

Assoc. Prof. Dr. Wisut Titiroongruang Advisor

Educational Year 2005

Abstract

In this proposed research project we would like to acquire the technique of synthesizing CNTs by Hot Filament Chemical Vapor Deposition(HFCVD) method. HFCVD is the readily technique to obtain CNTs which not consist of defects in CNTs's structure and in the aspect of electronics device fabrications we utilize this technique to act as the method to synthesize selective growth CNTs. The selective growth technique has been used for fabricate electronics devices such as Bipolar Junction Transistor, Field Effect Transistor, Diode and so on. Consequently, we can use CNTs to synthesize electronics devices especially Metal Oxide Field Effect Transistor(MOSFET) which is the dominate electronics device in the microprocessor world. In order to synthesize CNTs there are amounts of synthesized parameters that have affect to the synthesized CNTs, in this project we are going to pay attention with the substrate temperature, flow rate of hydrogen and hydrocarbon which perform as a carbon source and synthesis duration. Finally, in order to evaluate the synthesized CNTs we implement the Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Tunneling Electron Microscopy.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

สำหรับในการศึกษาค้นคว้าและทำการทดลองจนลุล่วงเป็นรูปเล่มที่สมบูรณ์แบบได้นั้น ผู้จัดทำต้องขอขอบพระคุณ อาจารย์ รศ.ดร. วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง ผู้ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษา และขอขอบพระคุณ คุณ ทวีศักดิ์ มัฏฐาพันธ์ (พี่โอ๋) ซึ่งคอยช่วยเหลือให้คำปรึกษา ชี้แนะ วางแนวทางในการค้นคว้าทดลอง ทั้งยังตรวจสอบข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ผู้เขียนยังขอแสดงความขอบคุณ พี่เอ พี่บาส พี่หนุ่ม พี่เอก พี่อ๋อง พี่ห้อง Super และห้องเพชร ทุกๆคน ที่คอยเป็นกำลังใจและคอยให้การช่วยเหลือด้วยดีตลอดมา

สุดท้ายนี้ ความดีและประโยชน์ของปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ขอมอบให้แก่บิดามารดาผู้ซึ่งให้กำเนิด รวมทั้งผู้ให้การช่วยเหลือและสนับสนุนทุกท่านทั้งทางตรงและทางอ้อม ส่วนข้อผิดพลาดทั้งหลายนั้นผู้จัดทำขอรับไว้แต่เพียงผู้เดียวและกราบขออภัยไว้ ณ ที่นี่ด้วย

นาย ฐิติพันธ์ วาณิชธนศรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย I

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ II

กิตติกรรมประกาศ III

สารบัญ IV

สารบัญตาราง VIII

สารบัญรูป IX

สัญลักษณ์ XIII

ศัพท์เทคนิค XIV

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมา 1

1.2 เทคนิคการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีแบบต่างๆ 2

1.2.1 Arc Discharge 2

1.2.2 LaserAblation 3

1.2.3 Hot Filament Activation 4

1.2.4 Microwave – plasma – enhanced CVD 5

1.2.5 RF Plasma enhanced CVD 7

1.2.6 DC plasma enhanced CVD 8

1.2.7 Plasma torch activation CVD 8

1.2.8 Electron cyclotron resonance CVD 9

1.3 การประยุกต์ใช้งาน คาร์บอนนาโนทิวป์ 10

บทที่ 2 ทฤษฎีของคาร์บอนนาโนทิวป์และหลักการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ 13

2.1 คาร์บอนนาโนทิวป์และรูปแบบต่าง ๆ ของคาร์บอนนาโนทิวป์ 13

2.1.1 SWCNTs 13

2.1.2 MWCNTs 16

2.1.3 Buckyball 17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.1.4 Diamond 19

2.1.5 Graphite 20

2.1.6 Microcrystalline carbon 20

2.1.7 Amorphous carbon 20

2.1.8 Lonsdaleite 21

2.2 คุณสมบัติต่างๆของคาร์บอนนาโนทิวป์ 21

2.2.1 คุณสมบัติทางกล 21

2.2.2 คุณสมบัติทางไฟฟ้า 21

2.2.3 คุณสมบัติคาร์บอนนาโนทิวป์ เมื่อเทียบกับวัสดุชนิดอื่น 23

2.3 หลักการพื้นฐานของวิธีCVD 25

2.3.1 อะตอมของไฮโดรเจน 25

2.3.2 การกระตุ้นแก๊สให้เกิดอนุมูลคาร์บอน 25

2.3.3 อุณหภูมิฐานรอง 26

2.3.4 การเตรียมพื้นผิวฐานรอง 26

2.4 กลไกการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ของวิธีCVD 26

2.4.1 กระบวนการของแก๊สเฟส 26

2.4.2 ปฏิกิริยาที่ไส้หลอด 28

2.4.3 ผลของอุณหภูมิฐานรอง 28

2.4.4 บทบาทของแก๊สไฮโดรเจน 28

2.4.5 บทบาทของแก๊สออกซิเจน 29

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา 29

2.5.1 คำจำกัดความของคะตะไลซิส 29

2.5.2 การดูดซับโมเลกุลบริเวณผิว 30

2.6 การดูดซับของผิวโลหะ 32

2.7 สภาวะการดูดซับของโมเลกุลบนโลหะ 33

2.8 ลักษณะการก่อตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ 35

2.8.1 Root Growth 36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.8.2 Tip Growth 37

บทที่ 3 วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ 39

3.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและขนาดด้วย SEM 39

3.1.1 สัญญาณแบบต่างๆ (Various Types of Signal) 41

3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM 42

3.2.1 ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TEM 43

3.2.2 ความรู้พื้นฐานในการใช้งาน TEM 45

3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy 47

การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ 50

บทที่ 4 กระบวนการทดลอง 53

4.1 การเตรียมฐานรอง 53

การเตรียมฐานรองซิลิคอน 53

4.2 กระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 54

4.3 การทดลอง 56

4.4 การวิเคราะห์ผล 57

บทที่ 5 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง 58

5.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์และอุณภูมิของฐานรองที่มีต่อคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ 58

5.2 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 60

5.3 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคEDS 61

5.4 การวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคTEM 62

5.5 การกำจัดอนุภาคของโลหะที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ 64

บทที่ 6 สรุปและวิจารณ์ 67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

บรรณานุกรม 68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 เปรียบเทียบค่า Thermal conductivities 24
2.2 เปรียบเทียบค่า young's modulus 24
2.3 เปรียบเทียบค่า Energy gap 24
3.1 แสดงยอดกราฟหลักๆ จากการวัดคาร์บอนด้วยเครื่อง Raman Spectroscope 49
4.1 ตารางการทดลอง 54
5.1 แสดงค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ ที่อุณภูมิฐานรองและอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนค่าต่างๆ 64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

1.1 Arc Discharge 3
1.2 Laser Ablation 4
1.3 แผนภาพระบบ Hot filament activated CVD 5
1.4 แผนภาพระบบ Microwave - Plasma CVD Method (a) Tube-style (b) Bell jar 6
1.5 แผนภาพระบบ RF plasma CVD method (a) Inductive RF plasma CVD (b) RF thermal plasma CVD 7
1.6 แผ่นภาพระบบ DC plasma CVD method 8
1.7 แผ่นภาพระบบ DC plasma jet CVD method 8
1.8 แผ่นภาพระบบ Electron cyclotron resonance microwave plasme CVD method 9
1.9 การประยุกต์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ (a) จอแบน Samsung 4.5 “ (b) หลอดไฟคิน ไฟน้อย(c) คาร์บอนนาโนทิวป์ FET (d) นาโน probe (e) นาโนคีม (f) คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกตัดแปลงโดยการนำ Functional group มายึดติด (g) เซ็นเซอร์อุณหภูมิ (h) Fuelcell ชนิด Ethanal เป็นขั้ว 12
2.1 โครงสร้าง SWCNTs 13
2.2 Chiralangle ซึ่งกำหนดโดยเวคเตอร์ Ch และ T 15
2.3 การเป็นโลหะและสารกึ่งตัวนำของคาร์บอนนาโนทิวป์ 15
2.4 โครงสร้าง MWCNTs 16
2.5 โครงสร้างบัคกี้บอล 17
2.6 ส่วนประกอบและขั้นตอนการทำงานของอุปกรณ์ที่ริชาร์ดสมอลลีย์ ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบบัคกี้บอล 18
2.7 โมเลกุลบัคกี้บอลประกอบด้วยคาร์บอน 60 อะตอมเชื่อมต่อกัน 18
2.8 โครงสร้างผลึกของเพชร 19
2.9 โครงสร้างแกรไฟต์ 20
2.10 การม้วนของคาร์บอนนาโนทิวป์(a) โครงสร้างของแลททีสของแกรเฟสซีส (b) พลังงานในสถานะนำไฟฟ้าของแกรเฟสซีส (c) ทิศทางการม้วนตัวรอบแกน y และ แกน X 23
2.11 เปรียบเทียบค่า Tensile strength ของคาร์บอนนาโนทิวป์ กับวัสดุชนิดอื่น 24
2.12 กระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในรีแอคเตอร์ CVD ของคาร์บอนนาโนทิวป์ 27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

2.13 แบบจำลองการก่อตัวของไอเคมีจะก่อตัวเป็นคาร์บอน sp^2 หรือ sp^3 28
2.14 ภาพพลังงานผิวของของแข็งโควาเลนต์ 31
2.15 ภาพพลังงานผิวของของแข็งไอออนิก 31
2.16 การจัดวางอะตอมของผิวของโลหะ 3 ระนาบตามเลขดัชนี มิลเลอร์ (a) 100 (b) 111 (c) 110 32
2.17 ลักษณะการก่อตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ (a) Root Growth (b) Tip Growth 36
2.18 กระบวนการแพร่ซึมแบบ Root Growth 36
2.19 การก่อตัวแบบ Tip Growth 37
3.1 แผนภาพการทำงานของ SEM 40
3.2 ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้นไม่เป็นกลุ่ม 41
3.3 ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบกลุ่ม 41
3.4 กล้อง TEM และ ตำแหน่งของเลนส์แม่เหล็กชิ้นงานและการเกิดภาพต่าง ๆ ใน TEM 42
3.5 แผนภาพลักษณะการเกิด (a) รูปแบบการเลี้ยวเบน (b) ภาพขยาย 43
3.6 ตัวอย่างภาพและข้อมูล TEM ในลักษณะต่างๆ (a) ภาพขยายกำลังแยกแยะสูง (b) ภาพขยายแผ่นชั้นอิพิเทกซี (c) ภาพดิฟแฟรกชันที่ได้จากแผ่นชั้นอิพิเทกซี 44
3.7 อุปกรณ์ยึดชิ้นงานที่ใช้ใน TEM 46
3.8 แผ่นวางชิ้นงานที่ใช้ใน TEM (a) ลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ (b) ลักษณะMWCNTs (c) ลักษณะส่วนปลายปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ 46
3.9 ภาพถ่าย TEM (a) ลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ (b) ลักษณะ MWXCNTs (c) ลักษณะส่วนปลายปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ 47
3.10 กลไกของเครื่อง Raman spectroscope 48
3.11 ไดอะแกรมของ Raman spectroscope 49
3.12 การทำงานของหลอดวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) สำหรับทดสอบชิ้นสารที่เป็นฟิล์มหรือผง (b) สำหรับทดสอบผลึก 51
3.13 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) การแทรกสอดแบบหักล้าง (b) แทรกเสริมกัน 52
4.1 ชุดอุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 54
4.2 ระบบอย่างง่ายของการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธี HFCVD 55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

5.1 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 100 และ 200 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า10:90, 50:50 และ90:10 sccm (a) ที่อุณหภูมิฐานรอง 100 °C (b) ที่อุณหภูมิฐานรอง 200 °C 58

5.2 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 300 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm 59

5.3 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 400 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm54 59

5.4 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 500 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm 59

5.5 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 600 และ 700 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm 60

5.6 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 400 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 50:50 sccm (a) 30 นาที (b) 60 นาที (c) 90 นาที 61

5.7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคEDS โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 10:90 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C 61

5.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคEDS โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 50:50 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C 62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

5.9 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคTEM โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 50:50 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C 63

5.10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคTEM โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 10:90 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C 63

5.11 ภาพถ่ายTEM ที่แสดงถึงอนุภาคโลหะที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ 65

5.12 ภาพถ่ายSEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกปะปนด้วยอนุภาคของโลหะ (a) ก่อนการนำไปต้มในกรดไนตริก (b) หลังจากนำไปต้มในกรดไนตริกความเข้มข้น70% โดยอุณภูมิที่ใช้ในการต้มคือ 50°C โดยใช้เวลาในการต้ม 120 นาที 65

5.13 ภาพถ่ายSEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกปะปนด้วยอนุภาคของโลหะ (a) ก่อนการนำไปต้มในกรดไนตริก (b) หลังจากนำไปต้มในกรดไนตริกความเข้มข้น70% โดยอุณภูมิที่ใช้ในการต้มคือ 90°C โดยใช้เวลาในการต้ม 120 นาที 66

5.4 ลักษณะชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงเวลาในการสังเคราะห์บนฐานรองซิลิคอนที่เคลือบด้วย NiFe (a) 10 นาที (b) 20 นาที (c) 30 นาที (d) 40 นาที (e) 50 นาที (f) 60 นาที (g) 70 นาที (h) 80 นาที (i) 90 นาที (j) 100 นาที 60

5.11 ลักษณะปลายที่เปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์บนฐานรองโมลิบดินัม เมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นจากเทคนิค FESEM 61

5.12 ลักษณะการขดกันของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์บนฐานรองโมลิบดินัม เมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นจากเทคนิค FESEM 62

5.13 ลักษณะคาร์บอนไฟเบอร์ที่สังเคราะห์บนฐานรองโมลิบดินัม เมื่อใช้กำลังขยายสูงขึ้นจากเทคนิค FESEM 62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย
°C	องศาเซลเซียส
CCFs	Corrugates Carbon Fibers
CNFs	Carbon Nano Fibers
CNTs	Carbon Nanotubes
Co	โคบอลต์
E	สนามไฟฟ้า
Fe	เหล็ก
Fr	ฟรานเซียม
H_2	แก๊สไฮโดรเจน
MWCNTs	Multi – Walled Carbon Nanotubes
Ni	นิเกล
P	โมเมนต์สนามเหนี่ยวนำ
Rh	พาลเดียม
SCCM	ปริมาตรมาตราฐานในหน่วยลูกบาศก์เซนติเมตร
SWCNTs	Single – Walled Carbon Nanotubes
SO_2	ซัลเฟอร์ไดออกไซด์
V	แรงดัน
W	กำลังงานไฟฟ้า
λ	ความยาวคลื่นตกกระทบ
θ	มุมตกกระทบ
α	Polarizability

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศัพท์เทคนิค

การกระเจิง	Scattering
การดูดซับทางการภาพ	Physical adsorption
การโต	Growth
แกรไฟต์	Graphite
แก๊สเฟส	Gas phase
กลไกลดิแฟรกชันคอนทราสต์	Diffraction contrast
ขั้วถาวร	Dipole moment
ข้อบกพร่องในโครงสร้าง	Structural defects
คาร์บอนนาโนทิวป์	Carbon nanotubes
ความเค้น	Stress
ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน	Electron density
จุดเลี้ยวเบน	Diffraction spots
ฐานรอง	Substrate
ตัวนำยิ่งยวด	Superconductor
ตัวเร่งปฏิกริยา	Catalysis
ทังสเตน	Tungsten
นาโนคีม	Nano - tweezers
นาโนอิเล็กทรอนิกส์	Nano electronic
น้ำบริสุทธิ์ปราศจากไอออน	Deionized water
บักกี้บอล	Bucky ball
แผ่นชั้นอิพิแทกซี	Epitaxial layers
แผ่นตารางสำหรับวางชิ้นงาน	Specimen support grids
พลาสมา	Plasma
เพชร	Diamond
พันธะ	Bond
พันธะโควาเลนท์	Covalent band
ฟูลเลอรีน	Fullerence

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศัพท์เทคนิค(ต่อ)

เฟส	Phase
ภาพขยายกำลังแยกแยะสูง	High resolution image
โมเลกุลที่ไม่มีขั้ว	Non-polaratoms or molecules
ยูนคเซล	Unit Cell
รูปแบบการเลี้ยวเบน	Diffraction pattern
แรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ	Induced dipolar attraction
แรงดึงดูดระหว่างประจุ	Electrostatic attraction
รังสีเอ็กซ์	X-ray
เลนส์วัตถุ	Objection lens
แลนส์คอนเดนเซอร์	Condenser lens
โลหะรูพรุน	Porous solid
สปัตเตอร์ริง	Sputtering
สเปกตรัม	Spectrum
สังเคราะห์	Synthesis
ยาแบบนาวถ	Drug
แหล่งจ่าย	Source
อะซิโตน	Acetone
อมอร์ฟัสคาร์บอน	Amorphous Carbon
อุปกรณ์จับยึดชิ้นงาน	Specimen holder
อุลตราโซนิค	Ultrasonic
ไฮโดรคาร์บอน	Hydrocarbon

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ประวัติความเป็นมา

การพัฒนางานทางไมโครอิเล็กทรอนิกส์ที่ผ่านมา มีการค้นคว้าวิจัยธาตุในหมู่ที่ IV ตั้งแต่การค้นพบทรานซิสเตอร์ (transistor) ที่ใช้เยอรมันเนียม (Germanium) เป็นส่วนประกอบหลักจนมาถึงการใช้ซิลิคอน (Silicon) มาสร้างเป็นวงจรรวม (Very Large Scale Integration; VLSI) ทำให้อุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์มีขนาดที่เล็กลงต่อมาได้มีการมีการพัฒนาโดยการเปลี่ยนคาร์บอน (Carbon) ให้อยู่ในรูปของ แกรไฟต์ (Graphite), เพชร (Diamond), ฟูลเลอรีน (Fullerene) และคาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon nanotubes;CNTs) โดยมีวัตถุประสงค์ที่จะนำสิ่งที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้มาใช้งาน เพื่อเพิ่มประสิทธิ์ภาพของอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ให้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น

เมื่อ ค.ศ. 1985 ศ.ดร. ฮาร์โรลด์ โครโต้ (Harold Kroto) นักฟิสิกส์ด้านอวกาศแห่งมหาวิทยาลัยซัสเซ็ก (University of Sussex) สหราชอาณาจักร กำลังวางแผนงานวิจัยเพื่อทำการศึกษาโครงสร้างของกลุ่มสารประกอบคาร์บอนที่น่าจะพบในบริเวณบรรยากาศรอบๆ ดาวยักษ์แดง (Giant red star) ดวงหนึ่งที่อยู่ห่างจากโลกไปเป็นระยะทางประมาณ 1 พันล้านปีแสง แต่เนื่องจากที่ห้องทดลองของโครโต้ นั้นไม่มีอุปกรณ์ที่มีศักยภาพเพียงพอที่จะทำงานวิจัยนี้ได้เพียงลำพัง เขาจึงตัดสินใจเดินทางไปทำงานวิจัยร่วมกับ ศ.ดร. ริชาร์ด สมอลลีย์ (Richard Smalley) และ ศ.ดร.โรเบิร์ต เคิร์ล (Robert Curl) ณ มหาวิทยาลัยไรซ์ (Rice university) สหรัฐอเมริกา ระหว่างการทดลองโดยการจำลองสภาพบรรยากาศของดาวยักษ์แดงขึ้นมา โดยการใช้แสงเลเซอร์ความร้อนสูง ยิงไปยังแกรไฟต์ เพื่อให้สารประกอบคาร์บอนรูปแบบต่างๆ กลายเป็นไอระเหยขึ้นมา ในบรรยากาศที่เป็นแก๊สฮีเลียม (Helium) หลังจากปล่อยให้ไอระเหยของโมเลกุลคาร์บอนรูปแบบต่างๆ เย็นลงและจับตัวกันเป็นโครงสร้าง

นักวิทยาศาสตร์ทั้งสามท่าน ต่างก็ประหลาดใจมาก ที่พบว่าโครงสร้างโมเลกุลคาร์บอนที่พบเกือบทั้งหมดมีรูปร่างเป็นทรงกลมเหมือนลูกฟุตบอล ที่ประกอบด้วยคาร์บอน 60 อะตอม นักวิทยาศาสตร์ทั้งสามท่าน ได้ตั้งชื่อรูปทรงกลมนี้ว่า “บัคมินสเตอร์ฟูลเลอรีน” เพื่อให้เกียรติแด่บักมินสเตอร์ ฟูลเลอร์ (Buckminster Fuller) สถาปนิกและวิศวกรชื่อดังแห่งยุค ค.ศ. 1960 ซึ่งเป็นผู้ออกแบบอาคารและสิ่งก่อสร้างรูปโดมทรงกลม ที่มีลักษณะคล้ายกับลูกฟุตบอลขนาดใหญ่อันเลื่องชื่อหลายแห่ง ต่อมาเส้นคาร์บอนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กมากได้ถูกผลิตขึ้นในยุค 70 และ 80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยวิธีการสังเคราะห์เส้นคาร์บอน โดยการแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิสูงๆ ในกระบวนการที่มีการเตรียมฐานรอง โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 10 นาโนเมตร แต่ไม่พบรายงานและการนำเสนอที่แน่นอนของการสังเคราะห์

จนกระทั่งมีการค้นพบ เมื่อปี ค.ศ. 1991 ได้มีการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยนักวิจัยชาวญี่ปุ่นชื่อ S. Iijima Meijo University, NEC [17, 18] โดยใช้กล้อง High – Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) ส่องไปพบบริเวณที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์อยู่อย่างหนาแน่น การค้นพบของ S. Iijima เป็นจุดเริ่มต้น ที่ทำให้นักวิทยาศาสตร์เริ่มมีการศึกษาถึงคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์เพื่อที่จะนำ คาร์บอนนาโนทิวป์ไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เพิ่มขึ้นโดยเริ่มแรกในการสังเคราะห์นั้นใช้ วิธีArc Discharge ซึ่งเป็นวิธีเดียวกับการสังเคราะห์ฟูลเลอรีน (C_{60}, C_{70}) ต่อมาได้มีการใช้ วิธีLaser Ablation แต่ในปัจจุบันวิธี CVD เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่เหมาะสมและมีความหลากหลายในการสังเคราะห์ โดยวิธี Hot - Filament CVD (HFCVD) เป็นวิธีCVD วิธีหนึ่ง ซึ่งในปัจจุบันเป็นวิธีที่ใช้กันมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและเสียค่าใช้จ่ายน้อยและคุณภาพที่ได้ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์อยู่ในเกณฑ์ดี

1.2 เทคนิคการสังเคราะห์ คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีแบบต่างๆ

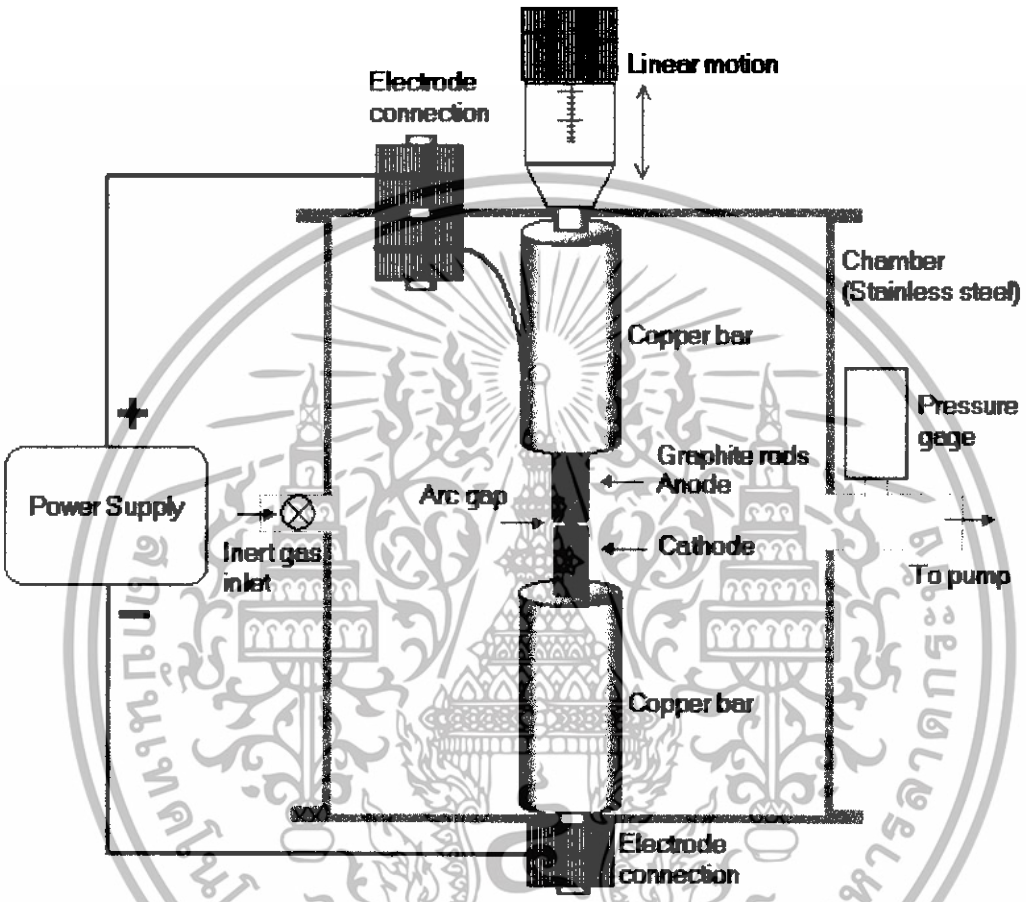
คาร์บอนนาโนทิวป์สามารถสังเคราะห์หลายวิธี แต่โดยทั่วไปแล้วสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลักๆ ได้แก่

1.2.1 Arc Discharge

เป็นวิธีเริ่มแรกในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ และเป็นวิธีเดียวกับการสังเคราะห์ฟูลเลอรีน (C_{60},C_{70}) เป็นการสร้างพลาสมา (Plasma) ที่มีความร้อนสูง ให้เกิดขึ้นระหว่างขั้วคาร์บอน โดยการป้อนแรงดันให้เกิดกระแสไฟสูง ประมาณ 100 A ระหว่างแท่งแกรไฟต์ ที่อยู่ห่างกันเพียง 2 mm โดย krats chmer et al [6] ในปี 1999 คาร์บอนนาโนทิวป์จะเกิดการก่อตัวขึ้นจากคาร์บอนที่แตกตัว วิธีนี้มีทั้งที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งจะได้เป็น Single - walled carbon nanotubes (SWCNTs) และที่ไม่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งจะได้เป็น Multi - walled carbon nanotubes (MWCNTs) โดยวิธีArc Discharge เป็นวิธีที่ง่ายและค่าใช้จ่ายน้อย แต่คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ และมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก มีประสิทธิภาพของผลผลิต 30 – 90 % โดยวิธีการที่ใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis) ที่ส่งผลให้มีการสังเคราะห์ SWCNTs ถูกค้นพบโดย Iijima และ Ichihashi [6] โดยมีเสนอรายงานในปี 1993 เส้นผ่านศูนย์กลางของขนาดคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้เท่ากับ 1 nm โดยมีการนำเสนอโลหะผสมที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีส่วนผสม คือ นิเกล (Ni) 2.6 %, ฟรานเซียม(Fr)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.7%, เหล็ก (Fe) 0.75% ผลของการสังเคราะห์พบว่าสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ได้มากกว่า 1 กรัมต่อชั่วโมง โดย Sun etal [6]



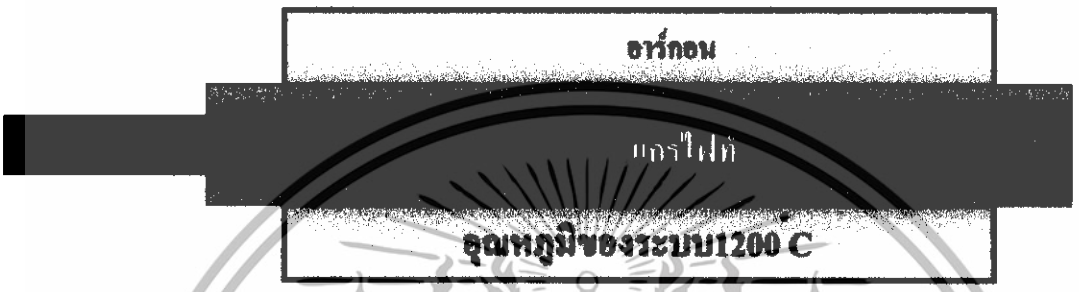
รูปที่ 1.1 วิธี Arc Discharge [6]

1.2.2 Laser Ablation

ถูกคิดค้นโดยนักวิทยาศาสตร์ ในกลุ่มของ Prof. Smalley วิธีนี้ใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงกระทบกับแท่งคาร์บอนผสมโลหะที่อยู่ในเตาอบซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 1,200^{0}C ทำให้เกิดคาร์บอนแก๊สและคาร์บอนอะตอมที่ร้อนขึ้น คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะแตกต่างจาก วิธี Arc Discharge ตรงที่ให้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีความบริสุทธิ์สูงแต่ค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง โดยเริ่มแรกเป็นวิธีที่จะสังเคราะห์ฟูลเลอรีน ต่อมาได้มีการพัฒนาที่จะผลิต MWCNTs โดยใช้เลเซอร์พลังงานสูงกระทบกับแท่งคาร์บอน โดยกระบวนการขั้นแรกนี้จะผลิต MWCNTs ได้เพียงอย่างเดียวต่อมาได้มีการผสมโลหะเข้าไปในแท่งคาร์บอนโลหะผสม ได้แก่ โคบอลต์ (Co), นิเกล และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พาลเดียม (Rh) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิต SWCNTs ได้ที่มีขนาด 5 – 20 nm โดยงานวิจัยของ Zhang และ Iijima [6]



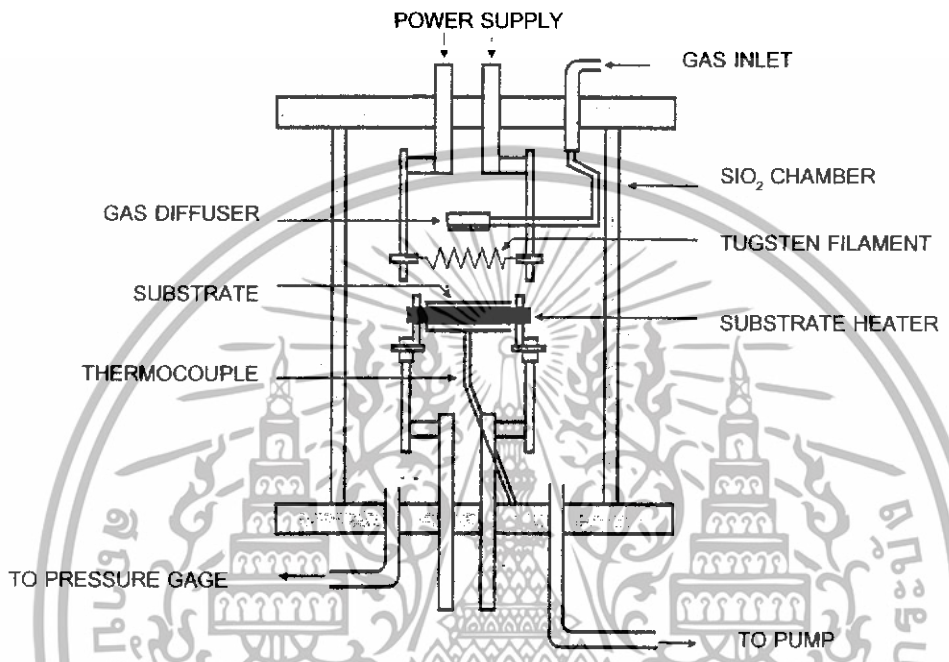
รูปที่ 1.2 วิธี Laser Ablation [6]

1.2.3 Hot Filament activation CVD

วิธีChemical Vapor Deposition (CVD) คือ การแยกแก๊สที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม เช่น แก๊สมีเทน, แก๊สอะเซทิลีนบนโลหะ โดยใช้ความร้อนหรือพลาสมาเข้าช่วยอุณหภูมิ อยู่ระหว่าง 400 – 1200^{0}C ซึ่งต่ำกว่าวิธีอื่น ข้อดีของวิธีนี้คือ สามารถควบคุมขนาดความยาวของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ง่าย สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่สนใจได้ และที่สำคัญที่สุด วิธีนี้สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์เชิงพาณิชย์ได้ โดยมีประสิทธิภาพของผลผลิต 20 – 90 % ซึ่งวิธี CVDนี้ สามารถแบ่งย่อยตามความแตกต่าง ของวิธีการแยกแก๊สและวิธีเตรียมโลหะตัวเร่ง วิธีนี้ถูกเสนอครั้งแรกโดย Matsu moto et al. จาก NIRIM ในปี ค.ศ. 1981 แผ่นภาพของวิธี Filament Assisted Thermal CVD แสดงดังรูป 1.3 ภายในแชมเบอร์ (Chamber) ที่มีไส้หลอดทังสเตน (Tungsten Filament) ทำหน้าที่กำเนิดความร้อนอุณหภูมิของไส้หลอดทังสเตน มีค่าสูงถึง 2,000 - 2,200°C ฐานรองวางอยู่ด้านล่างของไส้หลอดทังสเตน มีอุณหภูมิ 700 - 1,000°C เมื่อแก๊สผสมระหว่างมีเทนและไฮโดรเจนถูกปล่อยเข้าไปในแชมเบอร์ ที่บริเวณไส้หลอดทังสเตนจะเกิดการแตกตัวของแก๊สขึ้น เป็นไฮโดรเจนอะตอมและคาร์บอนอะตอม ฐานรองสามารถไบอัสไฟเพื่อเพิ่มความหนาแน่นของการก่อตัว (Growth) และอัตราการก่อตัวของทิวป์ที่อัตราส่วนระหว่างแก๊สมีเทน (0.5 – 2 %) ต่อแก๊สไฮโดรเจน กระทำที่ความดัน 10 - 100 ทอร์ วิธีFilament - Assisted Thermal CVD นี้เป็นวิธีการที่ง่ายค่าใช้จ่ายไม่สูงนัก คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สร้างได้มีคุณภาพดีมาก สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ได้ ในบริเวณกว้างและมีความปลอดภัยสูง แต่ปัญหาที่พบคือ อายุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การใช้งานไส้หลอดทังสเตนสั้น เนื่องจากผลของการให้ความร้อนแก่ไส้หลอดทังสเตนนั้นเป็นเวลานาน ไส้หลอดทังสเตนจะเกิดปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนเป็น W_2C ทำให้ไส้หลอดทังสเตนเปราะและผิดรูปได้ง่าย



รูปที่ 1.3 แผ่นภาพระบบ Hot filament activated CVD [15]

1.2.4 Microwave – plasma – enhanced CVD

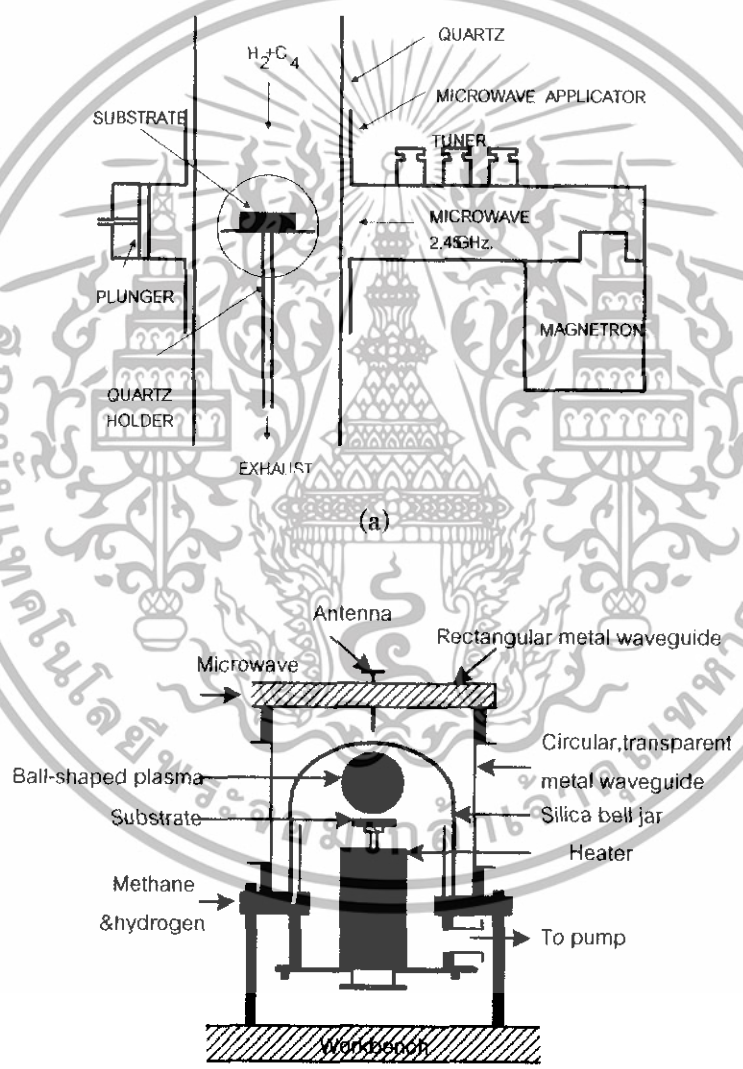
เป็นวิธีการใช้ความถี่ไมโครเวฟ ทำการสั่นอิเล็กตรอนทำให้เกิดการชนกันของอิเล็กตรอนกับไอออนที่เย็น โมเลกุลอะตอมคู่จึงแยกออกเป็นอะตอมได้ และการกระตุ้นไมโครเวฟพลาสมาของโมเลกุลไฮโดรเจน จะทำให้เกิดสภาวะสมดุลยิ่งยวดของความเข้มข้นของไฮโดรเจน

ชุดอุปกรณ์ Microwave plasma enhanced CVD แสดงดังรูป 1.4 (a) เป็น Tube-style ประกอบด้วย Magnetron ทำหน้าที่กำเนิดคลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz ตรงเข้าสู่ Applicator ภายใน Rectangular wave guide ซึ่งเป็นตัวกำหนดขอบเขตของคลื่นไมโครเวฟ ระหว่างตัวกำเนิดและแชมเบอร์ซึ่งทำปฏิกิริยา โดยแชมเบอร์นี้จะทำมาจากท่อซิลิคอนซึ่งสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,200°C และไม่ดูดกลืนรังสีไมโครเวฟที่ผนังของท่อซิลิคอน จึงทำให้เกิดการปนเปื้อนซิลิคอนในคาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้น ตำแหน่งทิศทางการเคลื่อนที่ของไมโครเวฟจะพุ่งผ่าน Three stub tuners ที่บริเวณ Wave guide ฐานรองจะมีอุณหภูมิ 400 – 1000°C ใช้แก๊สผสม 0.1 – 5 % มีเทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในไฮโดรเจนอัตราการไหลรวมอยู่ระหว่าง 50 – 500 sccm แต่เนื่องจาก Tube – style ดังรูปที่ 1.4 (a) มีข้อเสียที่ขนาดของฐานรองเล็กดังนั้น ในปี 1986 Applied science and Technology Inc[15] จึงพัฒนารูปแบบทางวิศวกรรมของระบบนี้เน้นดังรูป ที่ 1.4 (b)

โดยการระเบิดของพลาสมา สามารถสร้างไมโครเวฟพลาสมาได้ขนาด 10 เซนติเมตร ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางพลาสมาจะมีลักษณะกลมเป็นลูกบอล ซึ่งจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามกำลังไมโครเวฟที่เพิ่มขึ้น จะพบคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีเส้นผ่านศูนย์ 20 – 60 nm โดยเมื่ออุณหภูมิของการผสมแก๊สไฮโดรเจนกับมีเทนที่ 350 – 400°C จะพบคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 – 200 nm



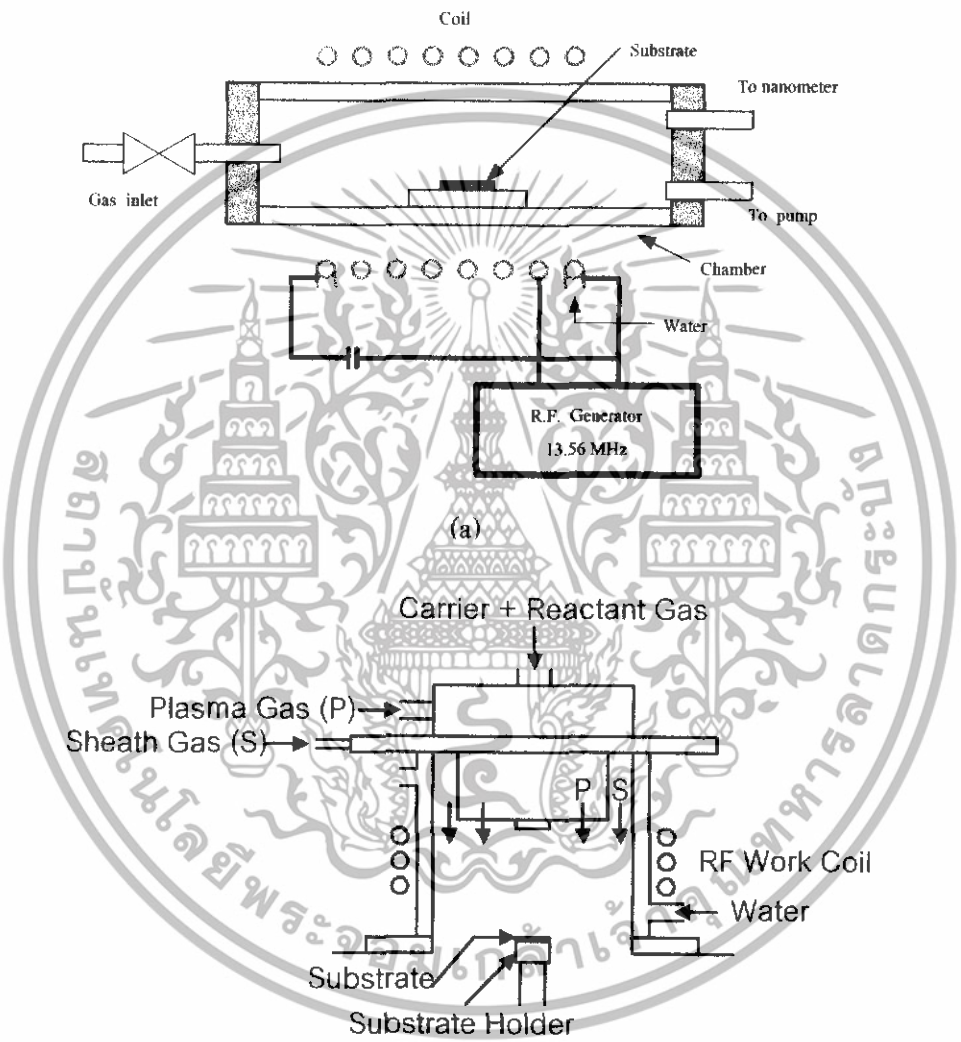
รูปที่ 1.4 แผ่นภาพระบบ Microwave - Plasma CVD Method (a) Tube-style (b) Bell jar

โดยวิธี HFCVD นี้ได้มีการพัฒนานำมาสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดย Hidetoshi Miyashi ta, Takahito Ono, Phana Ngoc Minh and Masayoshi Esa shi, Tohoku University [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2.5 RF Plasma enhanced CVD

โดยทั่วไปความถี่วิทยุที่สามารถสร้างพลาสมาในอิเล็กโทรด มี 2 ลักษณะที่สามารถคัปเปิ้ลได้ คือ การเพลทแบบขนานและโดยการเหนียวนำ ดังรูป 1.5 RF (a) และ (b) Plasma enhanced CVD ทำงานด้วยความถี่ 13.58 MHz โดยแก๊สมีเทนที่อุณหภูมิฐานรองต่ำกว่า 500°C พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้มีขนาดมากกว่า 200 ไมโครเมตร

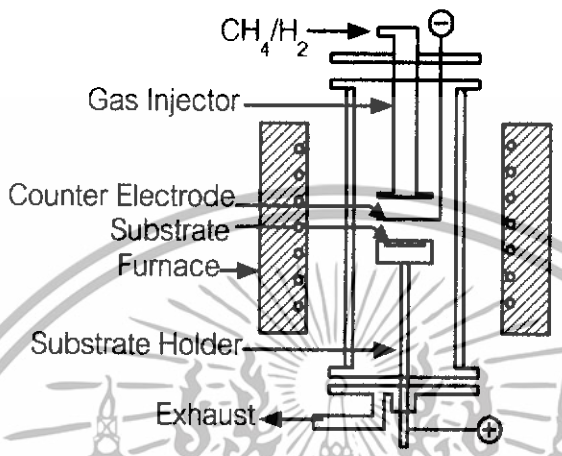


รูปที่ 1.5 แผนภาพระบบ RF plasma CVD method (a) Inductive RF plasma CVD (b) RF thermal plasma CVD [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2.6 DC plasma enhanced CVD

ใน DC plasma CVD จะจ่ายแรงดันไฟตรงลงหรือบวกให้กับฐานรองเพื่อให้เกิดเป็นอิเล็กโทรด ดังรูปที่ 1.6



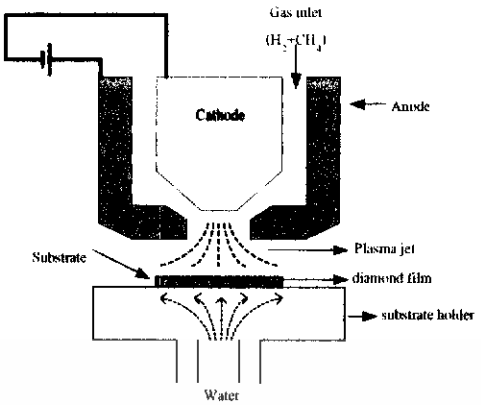
รูปที่ 1.6 แผนภาพระบบ DC plasma CVD method [15]

DC plasma CVD ได้มีการพัฒนาอุปกรณ์ Hollow cathode PECVD ทำให้เกิดพลาสมาขึ้นจากการไบอัสลบและให้ฐานรองไบอัสบวก ใช้แคโทดโมลิบดินัมเป็นเพลทในการสร้าง DC arc plasma ใช้ฐานรองเป็นแอโนดพลาสมาอยู่ที่ความดัน 27 kPa (200 ทอร์) กำลังงาน 2.4 – 4 kW/cm2 Akatsuka และคณะ [15] DC arc ให้กำลัง 560 W โดยใช้แก๊สผสมเป็น Ar + H2 + เอทานอลไหลผ่าน Arc ไปยังฐานรองที่ความดันรวม 27 – 41 kPa (200 - 300 ทอร์)

1.2.7 Plasma torch activation

การใช้ Torch จะทำให้พลาสมามีความหนาแน่นกำลังกระตุ้นแก๊สเฟส Kurihara และคณะผู้ทำงานวิจัยร่วมที่ Fujitsu laboratories [3] ได้พัฒนา DC plasma jet process เรียก DIA - JET process โดยการพ่นแก๊สผสมมีเทนและไฮโดรเจนไปกับแก๊สที่พาอาร์กอนหรือฮีเลียม ภายใต้ความดัน 4.1 – 41 kPa (30 - 300 ทอร์) DC arc ได้รับแรงดัน 80 - 150 V และกระแส 10 - 50 A (ช่วง 0.8 – 7.5 kW) และใช้ฐานรองอุณหภูมิ 520 – 1,220 °C

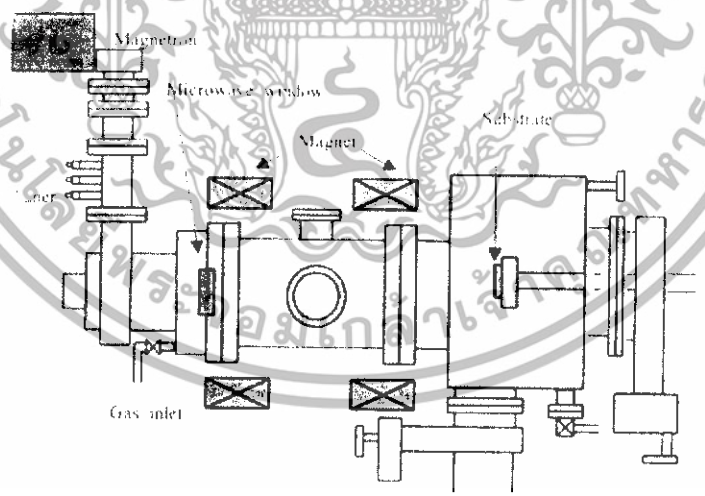
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.7 แผ่นภาพระบบ DC plasma jet CVD method [15]

1.2.8 Electron cyclotron resonance

เหมาะกับการใช้งานที่ระบบพลาสมาเอชชิงค์ความดันต่ำ แต่ได้พื้นที่กว้างและความหนาแน่นพลาสมาสูง โดยเลือกความเข้มสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีผลต่อความถี่ของ Electron gyration ที่เท่ากับความถี่ของไมโครเวฟ เมื่อความถี่เหล่านี้เหมาะสมพอดีกัน ความหนาแน่นพลาสมาจะเพิ่มขึ้นโดยการดูดกลืนที่เพิ่มขึ้นของพลาสมจากพลังงานไมโครเวฟ โดยใช้ความถี่ไมโครเวฟ 2.45 GHz สนามแม่เหล็ก 875 Gauss ความดัน $\geq$ 0.1 ทอร์ ปัจจุบันเทคนิคนี้ สามารถสร้างพลาสมาเหนือพื้นที่เส้นผ่านศูนย์กลาง 8 นิ้ว ได้ดังรูปที่ 1.8



รูปที่1.8 แผนภาพระบบ Electron cyclotron resonance microwave plasma CVD method [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 การประยุกต์ใช้งานคาร์บอนนาโนทิวป์ [2]

คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สร้างขึ้นด้วยวิธี CVD ที่ความดันต่ำมีความเหมาะสมหลายอย่างในการไปประยุกต์ใช้งาน เมื่อพิจารณาคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ในเชิงกลพบว่ามีค่า Tensile strength มากกว่า 60 GPa มีความยืดหยุ่นสูงทนต่อความร้อนที่ในสูญญากาศประมาณ 2800°C และในอากาศที่ประมาณ 750°C ดังนั้นจึงไปเพิ่มความแข็งแกร่งให้กับโลหะเซรามิค

นอกจากนั้นยังมีค่าสภาพนำความร้อนสูงมาก (3,000 - 6,000 W/mK) มากกว่าเพรชและแกรไฟต์ถึง 2,000 W/mK ซึ่งทำให้มีการนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสงหรือสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีสมบัติที่ดีหลายประการได้มีการประยุกต์ใช้งานหลายด้านด้วยกัน ทั้งด้านเชิงกลและเชิงไฟฟ้า ดังตัวอย่างของการใช้งานที่จะกล่าวดังต่อไปนี้และเป็นแค่ตัวอย่างบางส่วนเท่านั้น

1. เป็นส่วนผสมให้แก่วัสดุอื่นๆ เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีค่า young's Modules สูงถึง 1TPa[4] และมีคุณสมบัติที่พิเศษอีกหลายด้าน เมื่อนำไปผสมกับวัสดุอื่นจะทำให้วัสดุนั้นมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น เช่น นักวิทยาศาสตร์ของ NASA ประสบความสำเร็จที่ผสมคาร์บอนนาโนทิวป์ลงไปโพลิเมอร์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้า ซึ่งอาจจะนำไปสู่การสังเคราะห์พลาสติกที่นำไฟฟ้าและแข็งแกร่งกว่าเหล็กก็เป็นได้

2. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกับความยาวที่น้อยมากๆ ทั้งยังมีความสามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี ความเสถียรภาพดีและมีความสามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้ โดยใช้แรงขับดันทางไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้นจึงสามารถนำไปใช้เป็นแหล่งจ่ายอิเล็กตรอนได้และนำไปประยุกต์ในอุปกรณ์ต่าง เช่น X - ray และแหล่งกำเนิด microwave ขนาดเล็ก รูปที่ 1.9 (a) เป็นจอแบน รูปที่ 1.9 (b) เป็นหลอดไฟที่กินไฟน้อย

3. Electronics device เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีโครงสร้างเทียบกับ 1D จึงทำให้การนำไฟฟ้าในคาร์บอนนาโนทิวป์เป็นแบบ ballistic กล่าวคือ ไม่มีการกระจัดกระจายของอิเล็กตรอนตลอดความยาวของทิวป์ จึงสามารถนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาใช้เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ในวงจรนาโนอิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนี้ คาร์บอนนาโนทิวป์ยังมีคุณสมบัติเป็นเซมิคอนดักเตอร์ดีอีกด้วย รูปที่ 1.9 (c) เมื่อไม่นานมานี้ กลุ่ม IBM และกลุ่ม Prof. Dekker ได้ประสบความสำเร็จในการสร้างทรานซิสเตอร์และ Logic Gate ที่ทำมาจาก SWCNTs สำเร็จเป็นครั้งแรกของโลกคาร์บอนนาโนทิวป์ FET ที่ประดิษฐ์ขึ้นมานั้นมีประสิทธิภาพดีกว่า MOSFET ที่ใช้งานกันในปัจจุบัน อุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์เปล่านี้ สามารถที่จะนำไปใช้ในคอมพิวเตอร์ได้ในอนาคต ซึ่งจะช่วยลดขนาดอุปกรณ์และปริมาณการกินกระแสไฟลง

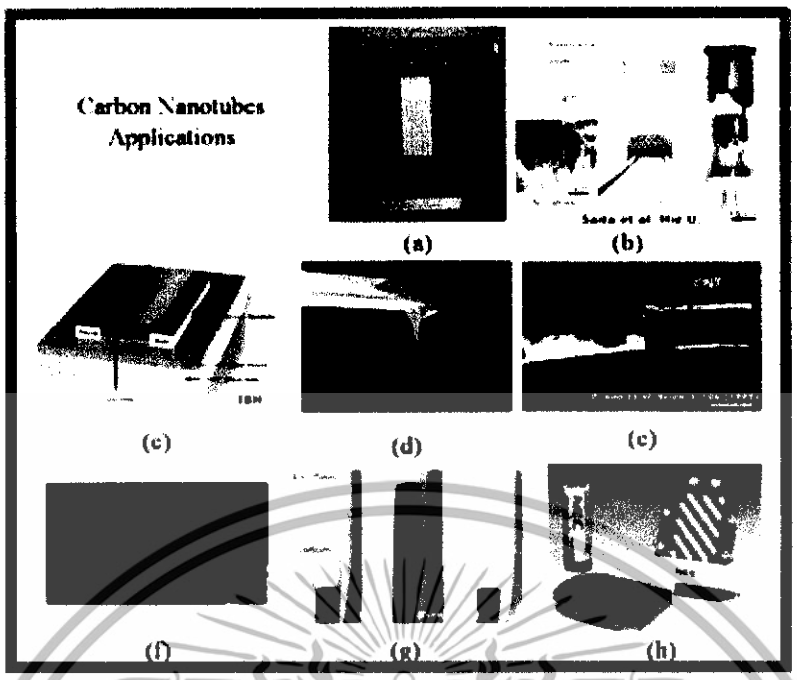
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. รูปที่ 1.9 (d) เป็นนาโน Probe เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีขนาดระดับนาโนเมตรและมีความยืดหยุ่นสูงจึง สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็น Probe ของเครื่องมือวิเคราะห์ Scanning Probe Microscope (SPM) เช่น Scanning Tunneling Microscopy (STM) และ Atomic Force Microscopy (AFM) และรูปที่ 1.9 (e) สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นนาโนคีม (Nano - tweezers) รูปที่ 1.9 (f) นอกจากคาร์บอนนาโนProbe จะสามารถช่วยในการวิเคราะห์โครงสร้างของสสารระดับอะตอมได้แล้ว SPM ยังสามารถถูกดัดแปลงโดยการนำ Functional group ต่างๆ เช่น –COOH มายึดติดที่ปลายคาร์บอนนาโนทิวป์

5. รูปที่ 1.9 (g) เป็นเซ็นเซอร์ (sensors) เซ็นเซอร์อุณหภูมิสามารถวัดอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 50 – 500°C ปัจจุบันทางวิชาการแสดงให้เห็นว่า คาร์บอนนาโนทิวป์สามารถนำมาทำเป็นเซ็นเซอร์แก๊ส เช่น NO_2, NH_3, O_2 ได้โดยตรวจสอบจากค่าความต้านทานของทิวป์ที่เปลี่ยนไป

6. การเก็บกักพลังงาน แนวคิดที่จะนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาใช้ในการกักเก็บพลังงานนั้นเนื่องมาจากลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อกลวงมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กระดับนาโนเมตรและมีพื้นผิวที่เรียบ ลักษณะโครงสร้างที่พิเศษของคาร์บอนนาโนทิวป์นี้เป็นสิ่งสร้างความสนใจให้นักวิจัยทั่วโลก ที่จะนำมาใช้ในการกักเก็บ H_2 ซึ่งพลังงาน H_2 เป็นพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงและไม่เป็นพิษต่อสภาวะแวดล้อม นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Dillon ได้แสดงผลการคำนวณไว้ว่า SWCNTs จะสามารถกักเก็บ H_2 ได้มากขึ้นเมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางของทิวป์มากขึ้น และมีความเป็นไปได้ที่กักเก็บ H_2 ได้ถึง 6.5 % โดยน้ำหนักซึ่งเป็นค่าที่จะสามารถนำไปใช้ในเชิงปฏิบัติได้ นอกเหนือจากนี้ รูปที่ 1.9 (h) คาร์บอนนาโนทิวป์ยังสามารถนำไปใช้เป็น Fuel cell ชนิด Methane Ethanal หรือใช้เป็นขั้วในแบตเตอร์รี่ได้อีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่1.9 วิธีการประยุกต์ของนาโนทิวป์ [2] (a) จอแบน Samsung 4.5 นิ้ว, (b) หลอดไฟกินไฟน้อย ,(c) คาร์บอนนาโนทิวป์ FET, (d) นาโน probe, (e) นาโนคีม, (f) คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกดัดแปลงโดยการนำ Functional group มายึดติด, (g) เซ็นเซอร์อุณหภูมิ และ(h) Fuelcell ชนิด Ethanal เป็นขั้ว

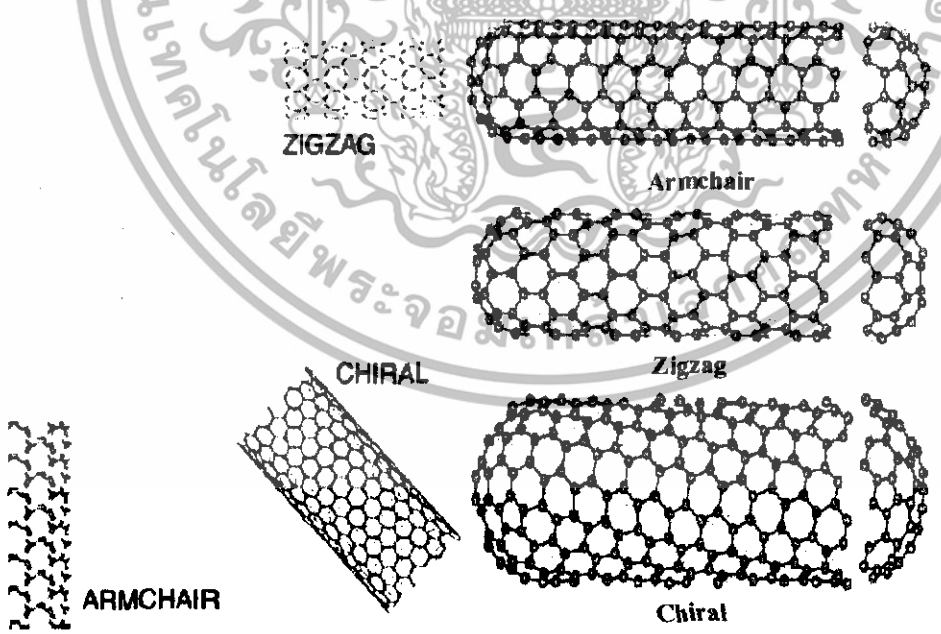
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีของคาร์บอนนาโนทิวป์และหลักการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนอยู่ในหมู่ IV ของตารางธาตุ ซึ่งคาร์บอนสามารถอยู่ได้หลายรูปแบบ เช่น แกรไฟต์ เพชร บัคกี้บอล (Bucky ball) และคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจมากที่สุดในสาขานาโนเทคโนโลยี เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนเมตรที่มีคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่แตกต่างจากวัสดุอื่นปัจจุบันจึงมีการศึกษาคาร์บอนนาโนทิวป์กันอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะเทคนิคการสร้างคาร์บอนนาโนทิวป์นั้นจำเป็นต้องมีอะตอมคาร์บอนในระบบเพื่อที่จะทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งสารที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ ก็คือ รูปต่างๆ ของคาร์บอนโดยสารแต่ละชนิดมีความแตกต่างกันตามลักษณะโครงสร้างภายใน ดังนั้นหัวข้อนี้จะกล่าวถึงรูปต่างๆ ของคาร์บอนนาโนทิวป์

2.1 คาร์บอนนาโนทิวป์และรูปแบบต่างๆ ของคาร์บอนนาโนทิวป์

2.1.1 SWCNTs



รูปที่ 2.1 โครงสร้าง SWCNTs

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์สามารถค้นพบได้โดยเทคนิค Transmission Electron Micro scopy (TEM) ที่มีความเข้มสูง และการใช้เทคนิคของ STM ยืนยันที่ว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ จะมีลักษณะเป็นทรงกระบอกหลายอันที่ไม่ได้เชื่อมกัน ซึ่งแตกแขนงออกมาจาก โครงสร้างที่คล้ายรังผึ้ง ซึ่งทำให้เห็นถึงชั้นอะตอมเดี่ยวของผลึกแกรไฟต์ ซึ่งถูกเรียกว่าแกรเฟสชีส (graphene sheet) ลักษณะโครงสร้างของ SWNTs สามารถอธิบายได้โดยง่ายในเทอมของยูนิตเซลล์ 1 มิติซึ่งแทนด้วยเวคเตอร์ Ch และT

เส้นรอบวงของตัวคาร์บอนนาโนทิวป์ต่างๆ แสดงได้ในเทอมของ Chiral vector Ch = nâ1 + mâ2 โดยการเชื่อมต่อด้านที่มีความสมดุลย์ของเป็นผลึกทั้ง 2 ด้าน บนแกรเฟสชีส 2 มิติโครงสร้างแสดงถึงมุม Chiral (Ø) ที่เกิดระหว่าง Chiral vector (Ch) และทิศทาง "Zigzag" (Ø = 0) และ Vectors â1 และ â2 ของแกรเฟสชีสทั้ง 3 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถเกิดขึ้นจากการม้วนของแกรเฟสชีสเข้าเป็นทรงกระบอก โดยจะเกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ Zigzag และคาร์บอนนาโนทิวป์ Armchair คาร์บอนนาโนทิวป์ Chiral ตามลำดับโดยที่ Chira langle ของ Ø = 0, Ø = 30° คาร์บอนนาโนทิวป์ Chiral จะมีค่า $0 < Ø < 30^{\circ}$ โดยจุดตัดของเวคเตอร์ OB (โดยทั่วไปเป็น Ch) กับจุดพันธะแรกสามารถคิดได้ว่าเป็นเวคเตอร์แปลง 1มิติพื้นฐาน (T) ยูนิตเซลล์ของพันธะ 1 มิติ คือรูปสี่เหลี่ยมมุมฉาก ซึ่งกำหนดโดยเวคเตอร์ Ch และ T ทรงกระบอก จะเชื่อมต่อฝาครอบครึ่งซีกทั้งสองข้างของตัวคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ประกอบขึ้นจากการวางซ้อนกันที่จุดปลายทั้งสองของเวคเตอร์ Ch และจุดเชื่อมต่อของทรงกระบอกที่เกิดขึ้นไปตามแนวของเส้นตรง 2 เส้น OB และ AB เป็นเส้นที่ตั้งฉากกับเวคเตอร์ Ch = nâ1 + mâ2 โดยเวคเตอร์ (n,o) หรือ (o,m) ใช้แทนคาร์บอนนาโนทิวป์ Zigzag และเวคเตอร์ (n,n) ใช้แทนคาร์บอนนาโนทิวป์ Armchair และเวคเตอร์ (n,m) ใช้แทนคาร์บอนนาโนทิวป์ Chiral เส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ dt สามารถแสดงไว้โดย

$$dt = \sqrt{3}\, ac - c\, (m^2 - mn + n^2)^{1/2} / \pi = Ch / \pi , \quad \text{——} \qquad 2.1$$

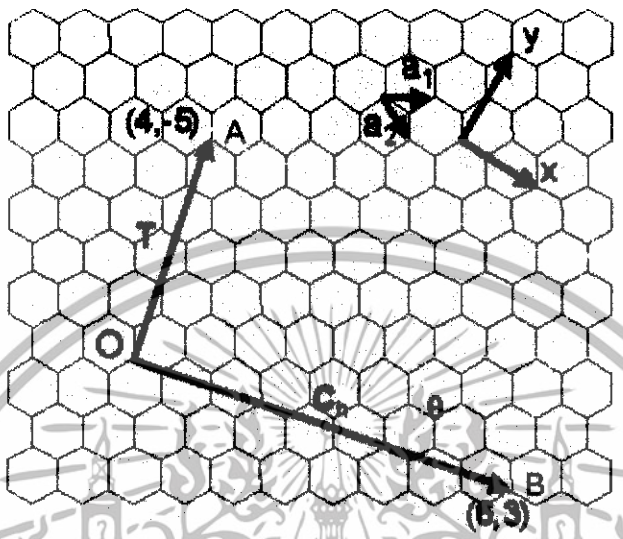
โดยที่ Ch คือ ความยาวของเวคเตอร์ Ch, ac – c คือ ความยาวของพันธะ C – C (1.42 Å)และ Chiral angle (Ø) สามารถแสดงได้โดย

$$Ø = \tan^{-1}[\sqrt{3}\, n / (2m + n)] \qquad \text{——} \qquad 2.2$$

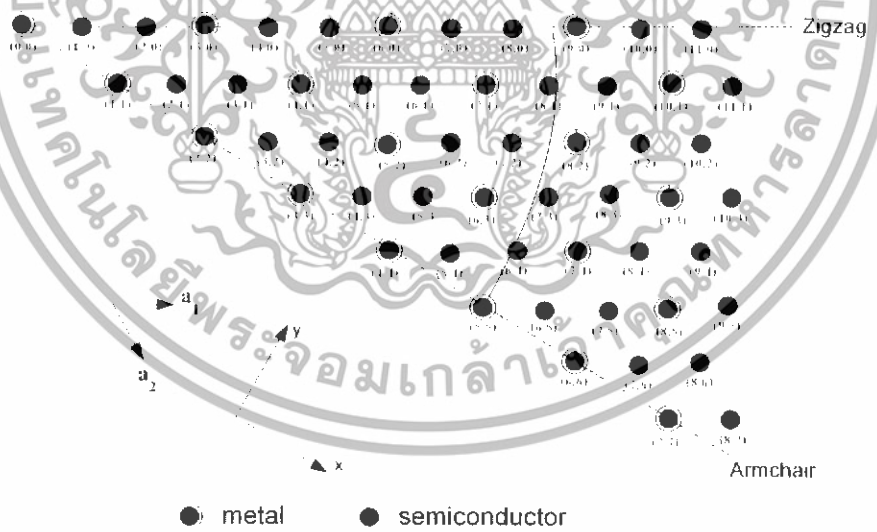
จากสมการที่ 2 จากการที่มุม $Ø = 30^{\circ}$ สำหรับ (n,n) เป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ แบบArmchair และมุม $Ø = 60^{\circ}$ สำหรับ (n,0) เป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ Zigzag จากรูปที่ 2.2 จะเป็นไปตามที่ว่าเรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนด Ø ให้อยู่ระหว่าง $0 \leq Ø \leq 30^{\circ}$ ดังนั้นโดยการสมมาตรมุม Ø = 0° จะเป็นได้ทั้งคาร์บอนนาโนทิวป์ Zigzag และคาร์บอนนาโนทิวป์ Chiral



รูปที่ 2.2 Chiral angle ซึ่งกำหนดโดยเวคเตอร์ Ch และ T



รูปที่ 2.3 การเป็นโลหะและสารกึ่งตัวนำของคาร์บอนนาโน

ความแตกต่างในเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ dt และมุม Chiral Ø ทำให้เกิดข้อแตกต่างในทางคุณสมบัติของ คาร์บอนนาโนทิวป์ ต่างๆ เวคเตอร์ที่สมมาตร CR- (W/T) จากกลุ่มของความสมมาตรสำหรับคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกแสดงในรูปที่ 2.3 โดยที่ส่วนที่เปลี่ยนแปลง คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่วงระยะห่างระหว่างของ T และมุมที่หมุนถูกแสดงจำนวนของรูป 6 เหลี่ยม (N) ต่อยูนิตเซลล์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ Chiral ถูกระบุโดยค่าต่างๆ ของ (N,N) สามารถแสดงได้ตามสูตร

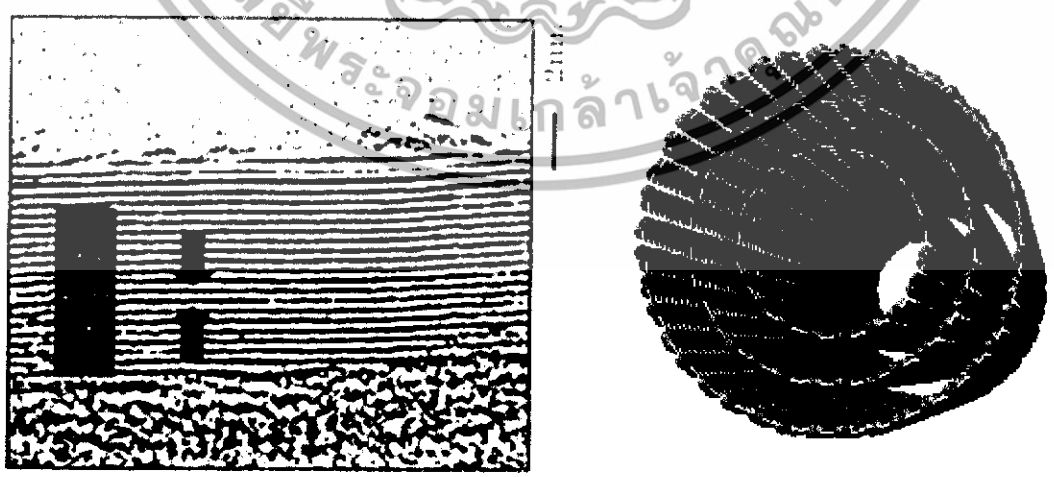
$$N = 2 (n^2 + n^2 + nm) / dR \qquad \text{——} \qquad 2.3$$

โดย dR = d ถ้า n – m ไม่เป็นผลคูณของ 3d หรือ dR = 3d ถ้า n – m เป็นผลคูณ 3d และ d ถูกนิยามว่าเป็นตัวหารร่วมที่มีค่ามากที่สุดของ (n,m) ของแต่ละรูปหกเหลี่ยมในพันธะรูปรังผึ้ง รูปที่ 2.3 ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน 2 อะตอม พื้นที่ของยูนิตเซลล์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ คือ N มากกว่าชั้นแกรเฟส (graphene layer) และด้วยเหตุนี้พื้นที่ของยูนิตเซลล์สำหรับคาร์บอนนาโนทิวป์ในพื้นที่ว่างตรงกันคือ มีจำนวนน้อยกว่า 1 / N รูปที่ 2.3 ชี้ให้เห็นว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำและพวกที่เป็นโลหะ

คาร์บอนนาโนทิวป์ถูกสร้างโดยวิธี Laser Vaporization หรือ the carbon arc ปรากฏในภาพถ่าย Scaning Electron Microscope (SEM) แสดงให้เห็นกลุ่มคาร์บอน (Carbon bundle) หรือสายคาร์บอน (Carbon ropes) จะมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 - 20 nm และมากถึง 100 um หรือมากกว่านั้น ในส่วนของความยาวจากการตรวจสอบด้วย TEM กลุ่มของคาร์บอนนาโนทิวป์นี้สามารถแสดงภาพออกมาได้และแสดงส่วนประกอบที่สำคัญของ SWCNTs ที่จัดให้อยู่ในแถวไปตามจุดร่วมของแกน การรวบรวมกลุ่มที่เกี่ยวพันกันของ SWCNTs ถูกเรียกว่า "Carbon nanotubes ropes"

2.1.2 MWCNTs

คือ การซ้อนทับกันหลายๆชั้นของคาร์บอนนาโนทิวป์โดยที่แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.34 nm โดยระยะห่างระหว่างของชั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาถ้าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้นจะเป็นการเพิ่มชั้นของ MWCNTs



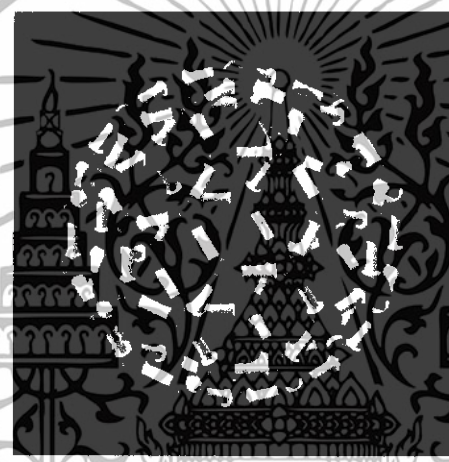
รูปที่ 2.4 โครงสร้าง MWCTNs

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

2.1.3 บัคกี้บอล

มินสเตอร์ ฟูลเลอรีน หรือที่เรียกสั้นๆ ว่าบัคกี้บอล เป็นสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยคาร์บอน 60 อะตอม (C_{60}) เชื่อมต่อกันเป็นรูปทรงกลมคล้ายกับลูกฟุตบอล จัดเป็นสารในกลุ่มฟูลเลอรีนส์ (fullerenes, C_n) ซึ่งเป็นอัญรูป (allotrope) แบบที่สามของคาร์บอนต่อจากเพชรและแกรไฟต์บัคกี้บอลมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโมเลกุลประมาณ 1 นาโนเมตร ประกอบด้วยวงหกเหลี่ยมของคาร์บอน (hexagons) จำนวน 20 วง และวงห้าเหลี่ยม (pentagons) จำนวน 12 วง โดยที่บัคกี้บอลถือว่าเป็นโมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีรูปทรงสมมาตรที่สุดเท่าที่มนุษย์เคยค้นพบจนถึงปัจจุบัน

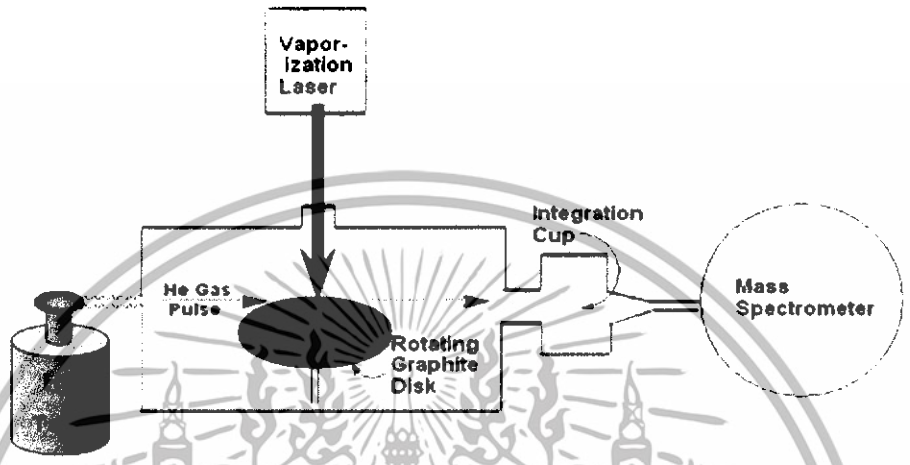


รูปที่ 2.5 โครงสร้างบัคกี้บอล

นักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกกำลังพากันค้นหาแนวทางในการนำเอาบัคกี้บอลมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ กันอย่างมากมาย ทั้งนี้เป็นเพราะว่าบัคกี้บอลมีคุณสมบัติเชิงฟิสิกส์และเคมีที่มีความพิเศษหลายประการ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นยารักษาโรคได้หลายชนิด และใช้เป็นพาหนะนำส่งยาแบบนำวิถี (drug delivery) นอกจากนี้ยังสามารถนำบัคกี้บอลไปใช้ประโยชน์ในด้านนาโนอิเล็กทรอนิกส์ (nano electronic) ทั้งนี้เนื่องจากบัคกี้บอลมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semi conductor) แต่ถ้ามีการเจือกลุ่มโมเลกุลบัคกี้บอลด้วยอะตอมของโลหะอัลคาไลน์ จะทำให้กลุ่มโมเลกุลบัคกี้บอลมีคุณสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductor) นอกจากนี้ยังมีการใช้บัคกี้บอลเป็นส่วนประกอบหลักในการพัฒนาเซลล์สุริยะแกเลไดแอด (Dyads) รวมทั้งการใช้บัคกี้บอลเป็นตัวบรรจุอะตอมโลหะและโมเลกุลของแก๊สชนิดต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน เป็นต้น และเมื่อทำการศึกษาเพิ่มเติมพบว่า บัคกี้บอลมีความเสถียรสูงมากและมีคุณสมบัติที่แปลกประหลาดทั้งทางกายภาพและทางเคมีหลายประการ นอกจากนี้ยังสามารถพบบัคกี้บอลได้ในธรรมชาติอีกด้วย เช่น ในเขม่าของ

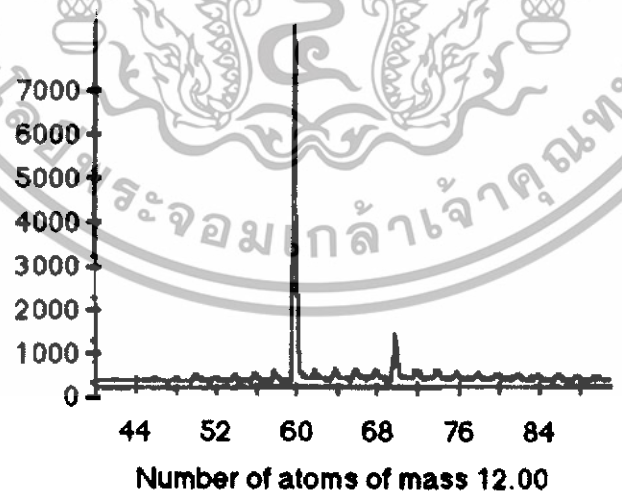
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
73189

เทียนไขและไส้ตะเกียงน้ำมันแก๊ส โมเลกุลมหัศจรรย์ชนิดนี้สามารถเป็นได้ทั้งยารักษาโรคเอดส์ ยารักษาโรคมะเร็ง, ยาปฏิชีวนะ, ยายับยั้งการตายของเซลล์, สารต่อต้านอนุมูลอิสระ, ตัวนำส่งยา และสารพันธุกรรมแบบนำวิถี ฯลฯ ดังนั้นถ้าจะกล่าวว่าบัคกี้บอลเป็นยาครอบจักรวาลในยุคนาโนเทคโนโลยี ก็คงจะไม่ผิดแต่ประการใดในขณะนี้



รูปที่ 2.6 ส่วนประกอบและขั้นตอนการทำงานของอุปกรณ์ที่ริชาร์ดสมอลลีย์ใช้ในการสังเคราะห์และตรวจสอบบัคกี้บอล

แมสสเปกตรัมของบัคกี้บอลที่ริชาร์ด สมอลลีย์ และทีมงาน ค้นพบโดยบังเอิญจากการระเหยแกรไฟต์ด้วยแสงเลเซอร์พลังงานต่ำ ซึ่งทำให้ทีมนักวิจัยทราบว่าโมเลกุลบัคกี้บอลประกอบด้วยคาร์บอน 60 อะตอมเชื่อมต่อกัน

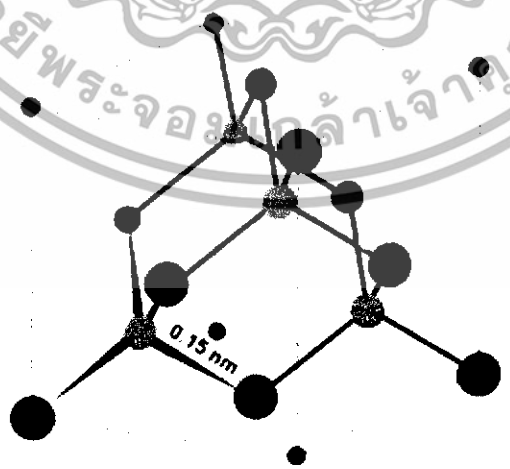


รูปที่ 2.7 โมเลกุลบัคกี้บอลประกอบด้วยคาร์บอน 60 อะตอมเชื่อมต่อกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 Diamond

ในกรณีของเพชรธรรมชาติอะตอมคาร์บอนจะจับตัวเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า "Diamond structure" ซึ่งสามารถแสดงได้ ดังรูปที่ 2.8 จากรูปพบว่าภายใน 1 ยูนิตเซลล์จะมีอะตอมคาร์บอน 8 โดย 1/8 ของอะตอมอยู่ที่มุมทั้งแปด 1/2 อะตอม อยู่ที่แต่ล่ะด้านหน้าของยูนิตเซลและอะตอมคาร์บอนอีก 4 อะตอม ฝังตัวอยู่ในยูนิตเซลเมื่อวัดตามแนวทแยงมุมจากมุมของยูนิตเซลคาร์บอนแต่ละอะตอมจะจับตัวแบบ tetrahedral กับอะตอมคาร์บอนทั้งสี่ตัวที่อยู่รอบๆ ตัวมันเองด้วยพันธะโควาเลนท์แบบ sp^3 ในที่สุดจะได้ว่าใน Diamond structure นี้อะตอมของคาร์บอนจะจับตัวกันมีลักษณะเป็นวงแหวนหกเหลี่ยม โดยอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน จะมีการเหลื่อมในตำแหน่งสูงและต่ำสลับกันจากระนาบหรืออาจมองอีกอย่างหนึ่งว่าวงแหวนหกเหลี่ยมเกิดจากอะตอมคาร์บอน ที่จับตัวกันเป็นระนาบ [111] 2 อัน วางซ้อนทับกันอยู่ในลักษณะกลับหัวและอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกันจะไม่อยู่ในระดับเดียวกัน รูปที่ 2.8 แสดงให้เป็นระนาบ [111] ของอะตอมคาร์บอนที่เป็นลายจุดและระนาบ [111] ของอะตอมคาร์บอนที่เป็นลายขวางวางซ้อนกันอยู่เป็นรูแวงแหวนหกเหลี่ยม ความยาวแลตทิซอาจถูกมองว่า คือ การเรียงกันเป็นชั้นๆ ของวงแหวนหกเหลี่ยมโดยที่แต่ละวงมีตำแหน่งตรงกันในทิศทางของระนาบ [111] การเรียงลำดับชั้นจะเป็นแบบ ABC ABC ABC ... ซึ่งทำให้เพชรมีค่าคงที่แลตทิซเป็น 3.567 Å และความยาวพันธะหรือระยะห่างอะตอมที่ใกล้ที่สุดมีค่าเท่ากับ 1.54 Å ผลของการตรวจสอบด้วย Raman spectroscopy พบว่าค่ายอดลำดับที่หนึง (First order peak) ของเพชรมีค่า 1,332 cm^{-1} และยอดลำดับที่สอง (Second order peak) ของเพชรเท่ากับ 2,458 cm^{-1} สำหรับคาร์บอน 12 และในกรณีของคาร์บอน 13 จะมีค่ายอดลำดับที่หนึ่งอยู่ที่ 1,284 cm^{-1}

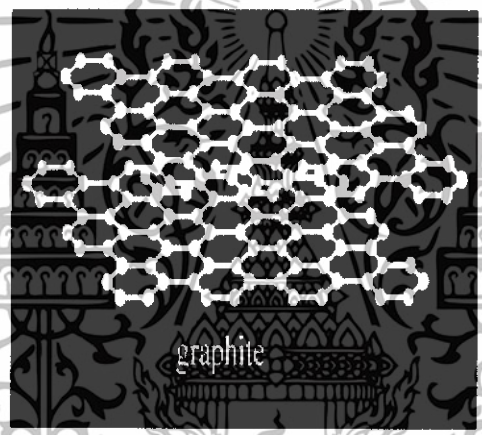


รูปที่ 2.8 โครงการผลึกของเพชร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5 Graphite

แกรไฟต์เป็นรูปพื้นฐานของคาร์บอนที่พบได้มากที่สุด ลักษณะโครงสร้างภายในของมันแสดงได้ดังรูปที่ 2.9 อะตอมคาร์บอนจะจับตัวที่ลักษณะเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมเช่นเดียวกับเพชร แต่ข้อแตกต่างที่เห็นได้เด่นชัด คืออะตอมคาร์บอนที่จับตัวเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมของแกรไฟต์นั้นจะไม่มีการเหลื่อมกันของอะตอมที่อยู่ใกล้กันเหมือนวงแหวนหกเหลี่ยมของเพชร แต่จะมีลักษณะเป็นแผ่นราบแสมอกัน อีกทั้งคาร์บอนแต่ละอะตอมจะจับตัวแบบ Trigonally กับอะตอมทั้งสามตัวที่อยู่ใกล้เคียงด้วยพันธะแบบ sp^2 การเรียงลำดับชั้นของวงแหวนหกเหลี่ยม แกรไฟต์จะเป็นแบบ AB AB AB ...ตามลำดับ โดยมีระยะห่างระหว่างอะตอมใกล้เคียงเท่ากับ 1.42 Å ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซคือ 6.707 Å สำหรับแกรไฟต์ผลการวัดด้วย Raman spectroscopy จะแสดงตำแหน่งยอดลำดับที่หนึ่งที่ค่า 1,580 cm^{-1} และยอดลำดับที่สองอยู่ที่ 3,240 cm^{-1} ตามลำดับ



รูปที่ 2.9 โครงสร้างแกรไฟต์

2.1.6 Microcrystalline carbon

ในการสังเคราะห์จะมีคาร์บอนอะตอมแบบ sp^3 และมีพันธะแบบ sp^2 ใกล้ Crystallite grain boundaries สารที่มีคุณลักษณะเช่นนี้จะเรียกว่า Microcrystalline carbon หรือ Microcrystalline graphite กราฟจาก Raman จะแสดงยอดคลื่นที่ตำแหน่ง 1,355 cm^{-1} เมื่อเนื้อสารมีขนาดของเกรนเล็กมากๆ และยอดคลื่นอันดับสองมีค่า 2,710 cm^{-1}

2.1.7 Amorphous carbon

Amorphous carbon ที่มีพันธะเป็นแบบ sp^2 จะแสดงยอดคลื่นของ Raman มีลักษณะเป็นแถบระหว่างตำแหน่งยอดที่ 1,345 cm^{-1} ถึงตำแหน่งที่ 1,550 cm^{-1} โดยยอดคลื่นจะเปลี่ยนจากค่า 1,345 cm^{-1} เป็นค่า 1,550 cm^{-1} เมื่อเนื้อสารเกิดสาร Hydrogenated ซึ่งที่ตำแหน่งยอดคลื่น 1,550 cm^{-1} นี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารจะถูกเรียกว่าเป็น Diamond - lika carbon (DLC) ส่วน Amorphous carbon ชนิดนี้มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่ง คือ Small size cubic diamond (ขนาดของผนึก < 0.1μm)

2.1.8 Lonsdaleite

ถ้าในยูนิตเซลมีการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นแบบ Hexagonal และวงแหวนหกเหลี่ยมของอะตอมคาร์บอนมีการเรียงตัวเป็นชั้นแบบ AB AB AB ... อะตอมคาร์บอนที่มีการจัดตัวโครงสร้างเช่นนี้ จะถูกเรียกว่า "Lonsdaleite" หรือ "Hexagonal diamond" ค่าคงที่แลตทิซในทิศทาง a และ c จะเท่ากับ 2.52 Å และ 4.12 Å ตามลำดับ โดยที่ระยะห่างระหว่างอะตอมที่ใกล้ที่สุดมีค่าเท่ากับ 152 Å จะแสดงค่ายอดคลื่นของ Raman ที่ตำแหน่งตั้งแต่ 1,315 – 1,326 cm^{-1} ส่วนมากแล้วเรามักพบการเรียงตัวของคาร์บอนแบบนี้ ได้ในเพชรที่ได้จากการสังเคราะห์แบบ Shock wave

2.2 คุณสมบัติต่างๆของคาร์บอนนาโนทิวป์

แกรไฟต์เป็นรูปแบบหนึ่งของ คาร์บอนเนื่องจากอะตอมคาร์บอนที่เรียงตัวกัน ในแนวระนาบโดยอะตอมคาร์บอนเหล่านี้ จะเชื่อมโยงกันในลักษณะของตาข่ายรูปหกเหลี่ยม เมื่อเกิดการม้วนตัวเป็นท่อจะมีคุณสมบัติที่พิเศษหลายประการโดยท่อเหล่านี้เรียกว่า คาร์บอนนาโนทิวป์

2.2.1 คุณสมบัติทางกล

จากบทความ [2] มีการคาดคะเนความแข็งแกร่งของ SWCNTs ในหลายระดับจากการทดลองหลายครั้งระบุว่า มีความแข็งแกร่งมากกว่าเหล็กกล้าเกินกว่า 50 เท่าโดยที่ค่า Tensile strength ที่มากกว่า 60 GPA (60×10^9 N/m^2) ไม่เพียงแต่มีความแข็งแกร่งแต่ยังเบาและยืดหยุ่นได้ถึงจะโค้งงอก็สามารถคืนสู่สภาพเดิม โดยไม่เสียหายมีค่า young's modulus ~ 1 T Pa (10^{12} N/m^2) ทนต่อความร้อนในสูญญากาศประมาณ 2,800°C ในอากาศ ~750°C มีค่าการนำความร้อน Thermal Conductivity สูงที่สุดในบรรดาวัสดุทั้งหมด คือ MWCNTs มีมากกว่า 3,000 W/mK และ SWCNTs 6,000 W/mK

2.2.2 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวป์

ความสามารถ ในการนำไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนทิวป์ประมาณ 10^9 A/cm^2 หรือประมาณ 1,000 เท่าของทองแดง โดยสิ่งที่เป็นข้อสังเกตในคุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังเดี่ยวนี้ มาจากคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ไม่ปรกติของแกรเฟสซีส (ได้มาจากแผ่นของอะตอมแกรไฟต์เพียง 1 แผ่น อยู่ในรูปแบบ 2 มิติ) แกรเฟสซีสที่มีโครงสร้างเป็น 2 มิติ มีแลททีสเป็นรูปรังผึ้งซึ่งได้มาจากพันธะ sp^2 ของอะตอมคาร์บอน การนำไฟฟ้าของแกรเฟสซีสถูกกำหนดโดยธรรมชาติของสถานะทางไฟฟ้าใกล้ๆ กับระดับพลังงานเฟอร์มิ (E_F;ระดับพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนสามารถ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ครอบครองได้ที่ 0 องศาของอุณหภูมิสมบูรณ์) โดยพลังงานของสถานะทางไฟฟ้าจะเป็นฟังก์ชันของเวคเตอร์ (K) ใกล้ๆ กับระดับพลังงานเฟอร์มิ ดังที่แสดงในรูป 2.10 (b) โดยแถบพลังงานนี้แสดงถึงการที่อิเล็กตรอนกระเจิงเนื่องจากอะตอมในผลึกของแลททีชซึ่งไม่เป็นปกติเหมือนในโลหะ ที่มีสถานะพลังงานมากมายให้เคลื่อนที่ไปในผลึกที่ระดับเฟอร์มิ หรือในแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่จะมีช่องว่างพลังงาน (energy gap) ซึ่งไม่มีสถานะพลังงานใกล้ๆ กับระดับเฟอร์มิ เนื่องจากเกิดการ back scattering ของอิเล็กตรอนเนื่องจากแลททีต

แถบพลังงานของแกรเฟสซีสสามารถอธิบายได้โดยในทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ที่ระดับพลังงานเฟอร์มิจะเกิดการ back scattering เนื่องจากอะตอมในแลททีตทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์มีช่องว่างพลังงานขึ้นมาเช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ

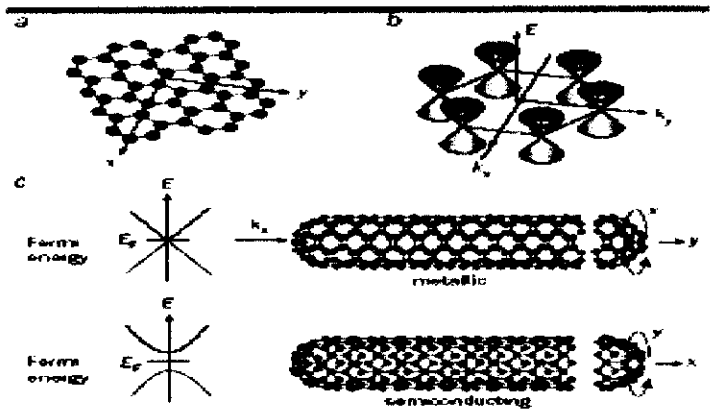
อย่างไรก็ตามในบางทิศทางของการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนจะกระเจิงจากอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่งในแลททีตโดยไม่ค่อยชนกันกับแลททีต เป็นผลให้ผลของการเกิด back scattering ลดน้อยลงและก่อให้เกิดคุณสมบัติของโลหะ โดยผลของการลด back scattering นี้จะเกิดในทิศทางของแกน y และทิศทางอื่นๆ ที่มุม 60^0, 120^0, 180^0, และ 240^0 กับแกน y รูปที่ 2.10 (b) ซึ่งในทิศทางนี้เราจะได้คาร์บอนนาโนคาร์บอนทิวป์ที่มีคุณสมบัติเป็นเซมิเมทัล ทำให้สรุปได้ว่าถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในทิศทางนี้ แกรเฟสซีสจะมีคุณสมบัติเป็นโลหะส่วนในทิศทางอื่นๆ จะเป็นสารกึ่งตัวนำ

ในการที่เราจะสร้างตัวนำไฟฟ้าในแบบ 1 มิติ (1 - D) จาก 2 มิติ (2 - D) เราอาจใช้ทฤษฎีสติง (String Theory) และการม้วนท่อในทิศทางต่างๆ เพื่อสร้างเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ รูปที่ 2.10 (c) โดยผลจากการม้วนนี้จะทำให้เกิดขอบเขตเงื่อนไขที่เป็นคาบของฟังก์ชันคลื่นของคาร์บอนนาโนทิวป์ควอนไตซ์กับค่า k_n โดยส่วนประกอบของ k นี้จะตั้งฉากกับแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่ง $k_n = 2\pi n/c$ โดย c คือ ความยาวเส้นรอบวงของท่อและ n คือ จำนวนเต็มโดยส่วนประกอบของ k จะอยู่ตามแนวยาวของคาร์บอนนาโนทิวป์

ถ้าแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์อยู่ในทิศทางเดียวกันกับแกน y พลังงานจะเป็นฟังก์ชันของค่า k จากแถบพลังงานที่ตัดผ่านกับศูนย์กลางของสถานะพลังงานรูปทรงกรวย ซึ่งจะทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์จะมีคุณสมบัติเป็นโลหะใน 1 มิติ คล้ายกับโลหะทั่วไป

อย่างไรก็ตาม ถ้าแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์อยู่ในทิศทางอื่นๆ เช่น อยู่ตามแนวแกน x แถบพลังงานของคาร์บอนนาโนทิวป์จะแตกต่างจากรูปกรวยทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำในแบบ 1 มิติ ที่มีช่องว่างพลังงานอยู่ระหว่างสถานะที่มีโฮลอยู่เต็มกับสถานะว่างของอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 การม้วนของคาร์บอนนาโนทิวป์ (a) โครงสร้างของแลททีสของแกรเฟสซีส (b) พลังงานในสถานะนำไฟฟ้าของแกรเฟสซีส (c) ทิศทางการม้วนตัวรอบแกน y และแกน x

(a) โครงสร้างของแลททีตของแกรเฟสซีส – วัสดุใน 2 มิติ ที่ใช้ในการม้วนเพื่อสร้างคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยแลททีตมีลักษณะเป็นรังผึ้งของอะตอมคาร์บอน (b) พลังงานในสถานะนำไฟฟ้าของแกรเฟสซีสซึ่งเป็นฟังก์ชันของเวฟเวคเตอร์ k ของอิเล็กตรอนโดยจะไม่นำไฟฟ้ายกเว้นในกรณีพิเศษที่เวฟเวคเตอร์ ผ่านในทิศทางที่มีทรงกรวยอยู่ (c) ถ้าแกรเฟสซีสถูกม้วนรอบแกน y จะทำให้เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่โลหะ (รูปบน) ส่วนถ้าม้วนรอบแกน x คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (รูปล่าง) ได้มาจาก แถบพลังงานใน 2 มิติ ที่แสดงในรูป 2.10 (b) โดยเวคเตอร์ที่มีได้เป็นค่าตามแนวยาวของคาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถเป็นได้ทั้งสารกึ่งตัวนำ หรือโลหะขึ้นอยู่กับระนาบที่ทำการหมุน ซึ่งจากทฤษฎีและจากการใช้เทคนิค STM ในการตรวจสอบโครงสร้างของอะตอมของคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งสามารถยืนยันความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของอะ ตอมของคาร์บอนนาโนทิวป์กับคุณสมบัติทางๆ ไฟฟ้าโดย [8]

2.2.3 คุณสมบัติคาร์บอนนาโนทิวป์ เมื่อเทียบกับวัสดุชนิดอื่น

คาร์บอนนาโนทิวป์มีลักษณะเด่นหลายประการ เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติกับวัสดุชนิดอื่นจะเห็นว่าคาร์บอนนาโนทิวป์มีคุณสมบัติที่ดีกว่าดังนี้

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบค่า Thermal conductivities

Materials	Thermal Conductivity (W/mK)
Carbon nanotubes	**3000 – 6000**
Diamond	**2000**
Silicon	**150**
Copper	**380**
Iron	**82**
Aluminum	**238**

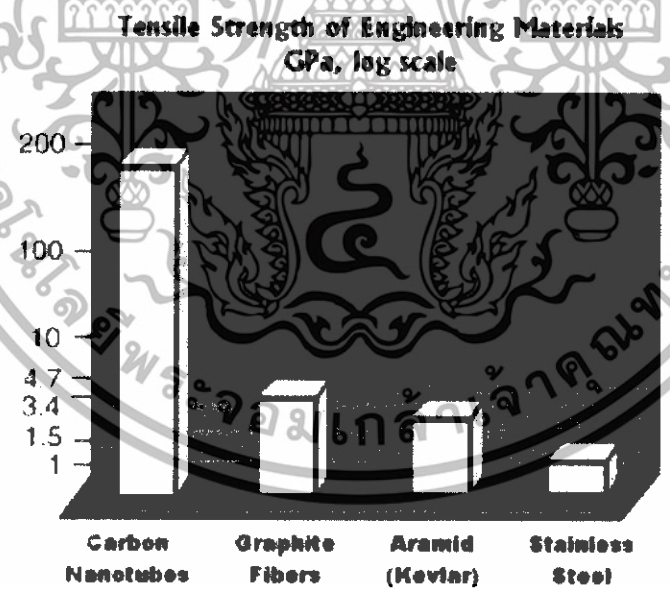
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบค่า young's modulus

Materials	Value (N/m^2)
Carbon nanotubes	**1×10^{12}**
Diamond	**1000×10^{9}**
Silicon	**107×10^{9}**
Tungsten	**340×10^{9}**
Copper	**124×10^{9}**
Steel	**200×10^{9}**

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบ ค่า Energy gap

Materials	Energy gap
Carbon nanotubes	**340 meV – 1.2 eV**
Diamond	**5.45 eV**
Silicon	**1.2 eV**



รูปที่ 2.11 เปรียบเทียบค่า Tensile strength ของคาร์บอนนาโนทิวป์ กับวัสดุชนิดอื่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ค่านำความร้อนของคาร์บอนนาโนทิวป์มีค่า 3,000 – 6,000 W/mK ซึ่งมีค่ามากกว่าวัสดุชนิดอื่นจึงสามารถที่จะนำมาทำเป็นอุปกรณ์ช่วยระบายความร้อนได้ดี

2. ค่าความยืดหยุ่นสงเมื่อเทียบกับวัสดุอื่น ถึงจะโค้งงอก็สามารถคืนสู่สภาพได้โดยไม่เสียหาย

3. คาร์บอนนาโนทิวป์มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่ต่างกันจะมีค่า Energy gap ที่ต่างกันโดยขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางจะแปลผกผันกับค่า Energy gap จากตารางจะมีค่าอยู่ 340 meV ถึง 1.2 eV ซึ่งสามารถนำคาร์บอนนาโนทิวป์ ไปใช้งานในลักษณะที่เหมาะสมกว่าวัสดุชนิดอื่น

4. มี Tensile strength ที่สูงประมาณ 50 เท่าของเหล็กแต่มีน้ำหนักเบามากกว่าเหล็กมาก

2.3 หลักการพื้นฐานของวิธี CVD

กระบวนการทาง CVD จะมีเทคนิคและมีอุปกรณ์ที่ต่างกันแต่พื้นฐานที่สำคัญ คือในขบวนการจะต้องมีการเกิดของทั้ง 4 หัวข้อนี้ มิเช่นนั้นจะเป็นเงื่อนไขที่ไม่เหมาะสม ทำให้ไม่เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์

2.3.1 อะตอมของไฮโดรเจน

การสังเคราะห์ด้วยเทคนิค CVD เป็นการใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งจ่ายอะตอมคาร์บอนในการสังเคราะห์มีหลายชนิด เช่น มีเทน, อะซิโตน, โพรเพน, อีเทน, อะเซทิลีน, ส่วนแก๊สไฮโดรเจนจะเป็นตัวควบคุมในการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ทั้งนี้ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนและอนุมูลคาร์บอนจะต้องมีความเหมาะสม เนื่องจากในบรรยากาศที่มีอะตอมของไฮโดรเจน เป็นเครื่องยืนยันให้เห็นว่า เพชรจะมีความเสถียรในสภาวะที่มีอะตอมไฮโดรเจนมากกว่าแกรไฟต์ สามารถอธิบายได้ดังนี้ คือ ในโครงสร้างเพชรถ้าหากมีอะตอมคาร์บอนข้างเคียงสองอะตอมถูกแทนที่ด้วยไฮโดรเจน จะพบว่าพันธะ sp^3 ยังคงมีอยู่ในกรณีเดียวกัน โดยแกรไฟต์จะมีการเปลี่ยนแปลงหรือถูกกำจัดไปด้วยอะตอมของไฮโดรเจนที่มีความหนาแน่นขึ้นอาจกล่าวสรุปได้ว่าอะตอมของไฮโดรเจนที่เหมาะสมสามารถที่เปลี่ยนแปลงแกรไฟต์ให้เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ดีขึ้น โดยอาจใช้แก๊สอื่นแทนแก๊สไฮโดรเจนได้

2.3.2 การกระตุ้นแก๊สให้เกิดอนุมูลคาร์บอน

ไม่ว่าจะกระตุ้นด้วยความร้อนพลาสมาเพื่อให้ได้อะตอมคาร์บอนออกมา โดยอัตราการก่อตัวขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งผ่านอะตอมคาร์บอนสู่ฐานรอง ซึ่งส่วนมากแล้วในกระบวนการ CVD แรงที่ใช้ส่งอะตอมคาร์บอน จะอาศัยความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างบริเวณที่แก๊สเฟสถู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระตุ้นกับพื้นผิวฐานรองหรืออาจใช้การเป่าแก๊สเฟสไปยังฐานรองรวมไปถึงการใช้สนามไฟฟ้าในการช่วยการส่งผ่าน

2.3.3 อุณหภูมิฐานรอง

วิธี CVD แบบความร้อนคาร์บอนนาโนทิวป์จะก่อตัวบนผิวของฐานรองที่อุณหภูมิ400 - 600°C แล้วแต่กระบวนการที่ใช้ ถ้าอุณหภูมิของฐานรองมีค่าสูงหรือต่ำเกินไปจากนี้ อาจจะเกิดเป็นเพชร หรือ อมอร์ฟัสคาร์บอน การควบคุมฐานรองทำได้หลายกรณี เช่น การระบายความร้อนด้วยน้ำการให้ความร้อนด้วยเครื่องกำเนิดความร้อนในกรณีฐานรองมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมจุดประสงค์ เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่เหมาะสมและคงที่

2.3.4 การเตรียมพื้นผิวฐานรอง

เปรียบเสมือนตัวเร่งปฏิกริยา (Catalysis) ซึ่งต้องเป็นวัสดุที่เหมาะสมที่จะทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ง่ายโดยบริเวณพื้นผิวนี้จะต้องเป็นตัวเร่งที่ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ในการทดลองนี้จะใช้ Mo และ NiFe เป็นตัว Catalysis

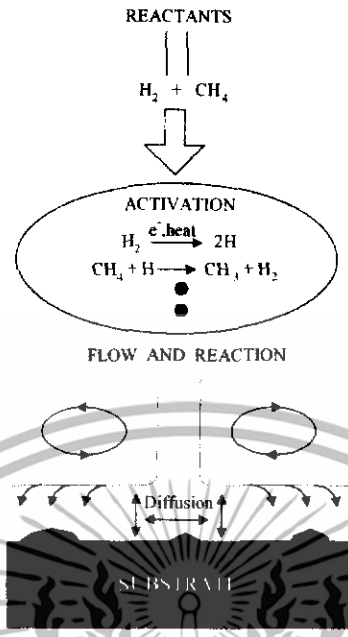
2.4 กลไกการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ของวิธี CVD

2.4.1 กระบวนการของแก๊สเฟสซีส

การสร้างคาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยกระบวนการ CVD มีหลักการพื้นฐาน [20, 7] คือ ต้องมีการกระตุ้นแก๊สเฟสซีสด้วยพลังงานสถานะสูง เพื่อจุดประสงค์ 2 อย่าง คือ ทำให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนแตกตัวเป็นโมเลกุลซึ่งพร้อมจะเกิดปฏิกิริยาการก่อตัวที่พื้นผิว และแยกโมเลกุลไฮโดรเจนเพื่อสร้างสมดุลย์ความหนาแน่นสูงของแก๊สเฟสซีสของอะตอมไฮโดรเจน

แม้ว่าแต่ละระบบการสร้างต่างๆ จะมีความแตกต่างกันในแง่ของรูปแบบทางวิศวกรรมแต่ทั้งหมดจะมีลักษณะสำคัญพื้นฐานเหมือนกัน พลังงานจำนวนมากที่ใช้จะอยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้าหรือเคมี ทำให้โมเลกุลของไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนแตกตัว การสร้างจะกระทำที่ความดันต่ำ (ประมาณ 10 torr - 1 atm) เพื่อป้องกันการรวมตัวของอะตอมของไฮโดรเจนกลับไปสู่รูปของโมเลกุล อุณหภูมิของแก๊สเฟสมีค่าสูงกว่า 1,700°C เกิดขึ้นที่บริเวณ Activation zone การระบายความร้อนทั้งแบบแอคทีฟหรือพาสทีฟ เป็นตัวรักษาระดับอุณหภูมิของฐานรองให้มีค่าประมาณ 925°C

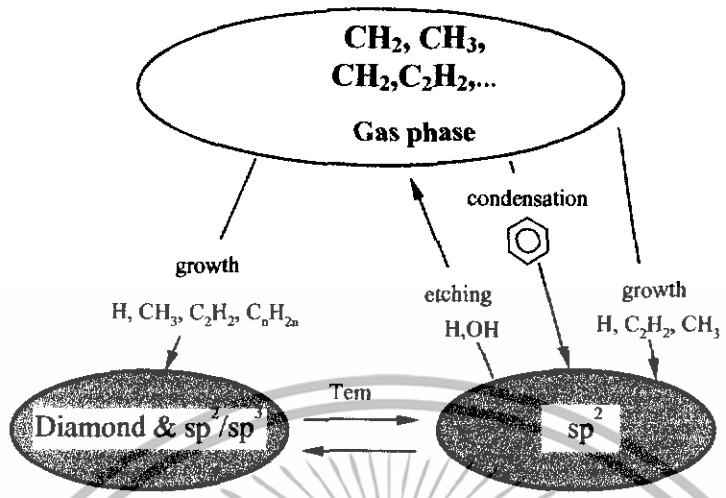
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 กระบวนการทางเคมีที่เกิดขึ้นในรีแอคเตอร์ CVD ของคาร์บอนนาโนทิวป์

จากแผนภาพในรูปที่ 2.12 เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นในรีแอคเตอร์ CVD รีแอคแตนซ์หรือแก๊สที่ใส่เข้าไป คือ แก๊สผสมระหว่างมีเธนและไฮโดรเจนซึ่งเป็นที่นิยมใช้สำหรับรีแอคเตอร์แบบ Hot-filament และ Plasma รีแอคแตนซ์ที่เข้าไปในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง หรือพลังงานสูงจะถูกกระตุ้นภายในบริเวณนั้น ปฏิกิริยาเคมีเริ่มเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลไฮโดรเจนแตกตัวออกเป็นไฮโดรเจนอะตอมเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 10^{-9}s และเกิดการชนกันของแก๊สในรีแอคเตอร์โดยใช้เวลาตั้งแต่ 10^{-4}s ถึง 10s จากนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่างๆ จะถูกส่งผ่านโดยการไหล, การแพร่และการพาจากรีแอคเตอร์ไปยังฐานรองที่บริเวณใกล้ฐานรอง การแพร่จะเข้าสู่บริเวณที่การไหลหยุดนิ่งซึ่งถูกเรียกว่า Boundary layer พื้นผิวบนฐานรองจะเกิดการดูดกลืน, การคาย, การแพร่ที่พื้นผิวหรือเข้าไปในเนื้อสารและเกิดปฏิกิริยาทางเคมีต่างๆ กระบวนการที่เกิดขึ้นทั้งหมด เป็นกลไกของการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์และมีความสำคัญเกี่ยวข้องกับกระบวนการต่างๆ ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่แปรผันกับอุณหภูมิและองค์ประกอบของพื้นผิว จากรูปที่ 2.13 คาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถจับตัวเป็นพันธะเคมีได้หลายรูปทั้งแบบ sp^1, sp^2 หรือ sp^3 หากแต่สามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการทดลอง เช่น อุณหภูมิ, ความดัน, โหมดการกระตุ้น, ความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้หรือแม้แต่รูปทรงของรีแอคเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 แบบจำลองการก่อตัวของไอเดมีจะก่อตัวเป็นคาร์บอน sp^2 หรือ sp^3

2.4.2 ปฏิกิริยาที่ไส้หลอด

Langmuir เป็นคนแรกที่ค้นพบการแตกตัวของไฮโดรเจนบนไส้หลอดทังสเตน ที่มีอุณหภูมิสูง ทั้งยังมี ประสิทธิภาพในการทำให้เกิดอะตอมไฮโดรเจน ต่อมาจึงได้มีการนำมาใช้ในการสร้างฟิล์มเพชรโดยทำเป็นรีแอคเตอร์ ชนิด Hot - filament Jansen et al.[19] ได้ศึกษาถึงการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนที่บริเวณไส้หลอด โดยอาศัยการแตกต่างกันในกำลังที่ใช้ไปโดยไส้หลอดในสภาวะสูญญากาศ และในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนวัดค่าของอัตราการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจน พบว่าอัตราการแตกตัวขึ้นอยู่กับลักษณะรูปทรงของไส้หลอดทังสเตนและจากการวิเคราะห์อัตราของอะตอมไฮโดรเจนที่ได้ขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์อื่นๆ อีกตัวอย่างเช่น สัมประสิทธิ์การแพร่, ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลวดและค่าคงที่อัตราการแตกตัว

2.4.3 ผลของอุณหภูมิฐานรอง

ในกระบวนการสร้างคาร์บอนนาโนทิวป์อุณหภูมิฐานรองมีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ จากการวิจัยของ A Huczko warsaw University [6] พบว่าคาร์บอนนาโนทิวป์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิฐานรอง 500 – 1,200 $^{\circ}$C โดยที่อุณหภูมิ 500 - 700 $^{\circ}$C จะเกิดเป็น MWCNTs ส่วนอุณหภูมิ 700 – 1,200 $^{\circ}$C จะเกิดเป็น SWCNTs

2.4.4 บทบาทของแก๊สไฮโดรเจน [15]

อะตอมของไฮโดรเจน เป็นตัวควบคุมในการเปลี่ยนพันธะ sp^3 ไปเป็น sp^2 หรือ sp^1 โดยอะตอมของไฮโดรเจนที่หนาแน่นสูง จะเป็นการป้องกันเปลี่ยนพันธะ sp^3 เป็น sp^2 อะตอมของไฮโดร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เจนที่หนาแน่นน้อยจะเกิดเป็นพันธะ sp^2 ซึ่งจะพบแกรไฟต์หากอะตอมของไฮโดรเจนที่เหมาะสมจะทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์

$$C_dH + H \rightarrow C_d^* + H_2 \qquad 2.4$$

เมื่อ C_d คืออะตอมคาร์บอนที่บริเวณผิวหน้าของคาร์บอนนาโนทิวป์และ C_d^* คืออะตอมคาร์บอนบริเวณผิวหน้าที่ถูกกระตุ้น นอกจากนี้ยังมีผู้ให้ความเห็นเกี่ยวกับหน้าที่อื่นๆ ของไฮโดรเจนอีก เช่น Lawrece S. pan, Dom R. kania [15] อะตอมไฮโดรเจนยังช่วยในการเกิดแกรเฟสซีส และอะตอมไฮโดรเจนช่วยในการกำจัดออกซิเจนที่บริเวณผิวหน้าของฐานรอง

2.4.5 บทบาทของแก๊สออกซิเจน

หน้าที่ ของออกซิเจนที่มีผู้ศึกษาไว้ได้แก่ J.E Field [13] เสนอว่าออกซิเจนมีคุณสมบัติที่จะลดความหนาแน่นของอะเซธิลีนซึ่งถูกสันนิษฐานว่าเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดแกรไฟต์และอมอร์ฟัสคาร์บอน

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis) [5]

2.5.1 คำจำกัดความของคะตะไลซิส [5]

คำว่า คะตะไลซิส (catalysis) มาจากคำภาษากรีกสองคำได้แก่คำว่า คะตะ (cata) หมายถึงการหัก (down) ส่วนไลซิสมาจากคำว่า ไลไซน์ (lysein) หมายถึง การแยกหรือการแตก (split or break) ดังนั้น "ตัวเร่งปฏิกิริยา" จึงมีความหมายว่า เป็นตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามเบอร์เซเลียสได้ให้คำกัดความของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้อีกแง่หนึ่งว่า "ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งโดยไม่เกิดการสูญเสียในกระบวนการ"

ตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการค้นพบในต้นศตวรรษที่ 19 เริ่มจากการค้นพบว่ากรดปริมาณน้อย ๆ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) หรือปฏิกิริยาย่อยสลายแป้ง และต่อมา ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) แสดงให้เห็นว่าแพลทินัมพรุน (Pt-sponge) สามารถช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ต่อเอทานอล (ethanol) ที่มีสภาพเป็นไอ หลังจากนั้นเดอเบอไรเนอร์ (J.W.Dobereiner) ค้นพบว่าโลหะแพลทินัม (Pt) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเด ชันต่อแก๊สไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามได้มีการนำเอาแพลทินัมพรุนผสมดินนั้น นับว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวยึดเกาะหรือตัวพยุง (support) ที่ถูกนำมาใช้ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นครั้งแรกลักษณะทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวพยุงนั้นพบว่าตัวพยุงสามารถเป็นตัวสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยาหรือ

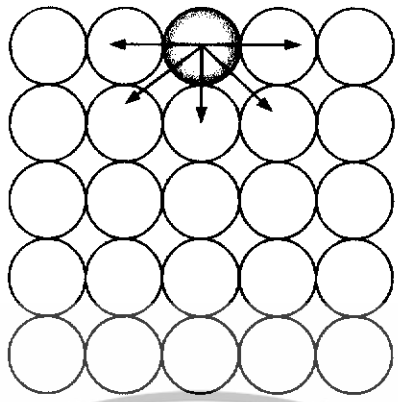
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพิ่มความสามารถในปฏิกิริยาให้สูงขึ้น ดังนั้น จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวพยุงเพิ่มมากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเคลือบบนผิวของซีโอไลต์ (zeolite) ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจึงไวต่อปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ในปี ค.ศ. 1831 ฟิลลิปส์ (Peregrine Phillips) ได้ทำการทดลองโดยใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาอ๊อกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งต่อมาสารตัวนี้ได้กลายเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญสำหรับการผลิตกรดซัลฟูริกในทางอุตสาหกรรมในปี ค.ศ.1836 เบอร์เซเลียส (J.J.Berzelius) ได้กล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาว่าเป็นพลังงานตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถแยกส่วนต่างๆ ของสารประกอบโดยแรงทางเคมี

2.5.2 การดูดซับโมเลกุลบริเวณผิว[5]

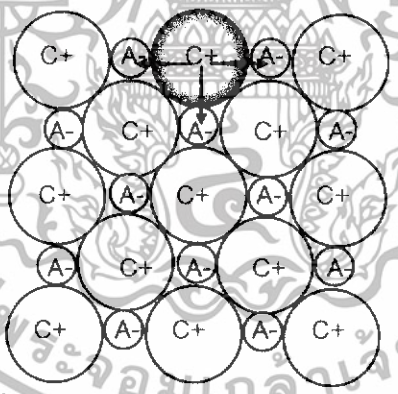
ผิวของของแข็งเกิดจากการแยกตัว (fracture) ของผลึกโควาเลนต์ (covalent solid) อันได้แก่ เพชรและโลหะต่างๆ การแตกหักของพันธะโควาเลนต์ระหว่างอะตอม ทำให้อะตอมตรงบริเวณผิวเกิดเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (free valency) จำนวนประจุอิสระขึ้นกับการเกิดพันธะระหว่างอะตอมในเนื้อผลึก (bulk solid) และมุมของการแยกตัวของผลึก ทำให้อะตอมบริเวณผิวอยู่ในตำแหน่งเคลื่อนไปจากตำแหน่งปกติทำให้จำนวนอะตอมข่างเคียงมีจำนวนลดลง หรือกล่าวได้ว่าจำนวนอะตอมข้างเคียงของอะตอมบริเวณผิวมีจำนวนอะตอมล้อมรอบน้อยกว่าอะตอมในเนื้อผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งแสดงให้เห็นความไม่สมดุลของแรงที่บริเวณผิว ทำให้แรงรวมที่เกิดขึ้นบนอะตอมบริเวณผิวมีทิศทางชี้ไปทางใดทางหนึ่ง ทำให้เกิดปรากฏการณ์ของพลังงานผิว (surface energy) หากความไม่สมดุลของแรงเกิดขึ้นบนผิวของเหลวแรงนั้นถูกเรียกว่าแรงตึงผิว (surface tension) สำหรับวิทยานิพนธ์นี้เป็นการกล่าวถึงปฏิกิริยาเร่งที่เกี่ยวข้องกับเคมีบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งเท่านั้น การเกิดปฏิกิริยาการดูดซับของโมเลกุลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระบนผิวตัวเร่ง ปฏิกิริยาดูดซับโมเลกุลของแก๊สหรือของเหลว ทำให้โมเลกุลดังกล่าวเกาะติดกับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการวางตัวของโมเลกุล (rearrangement) โดยบทบาทของอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุล ดังนั้นการดูดซับชนิดนี้จึงถูกเรียกว่าการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ภาพพลังงานผิวของของแข็งโควาเลนต์

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของแข็งไอออนิก (ionic solid) เป็นสถานการณ์เช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของของแข็งโควาแลนต์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของของแข็งไอออนิก ดังแสดงในรูปที่ 2.15 เป็นการแสดงให้เห็นความไม่สมดุลของแรงที่เกิดขึ้นบนผิวของของแข็งไอออนิก ซึ่งเกิดเนื่องจากการที่ไอออนแต่ละตัวถูกล้อมรอบด้วยจำนวนไอออนที่มีประจุตรงกันข้ามที่มีจำนวนน้อยกว่าไอออนในผลึกทำให้ผิวของของแข็งมีความเป็นขั้วสูง (polarization) ดังนั้นโมเลกุลที่อิเล็กตรอนเกิดเป็นขั้วได้ยากจึงถูกดูดซับบนผิวของของแข็งไอออนิกได้ยากเช่นกัน



รูปที่ 2.15 ภาพพลังงานผิวของของแข็งไอออนิก

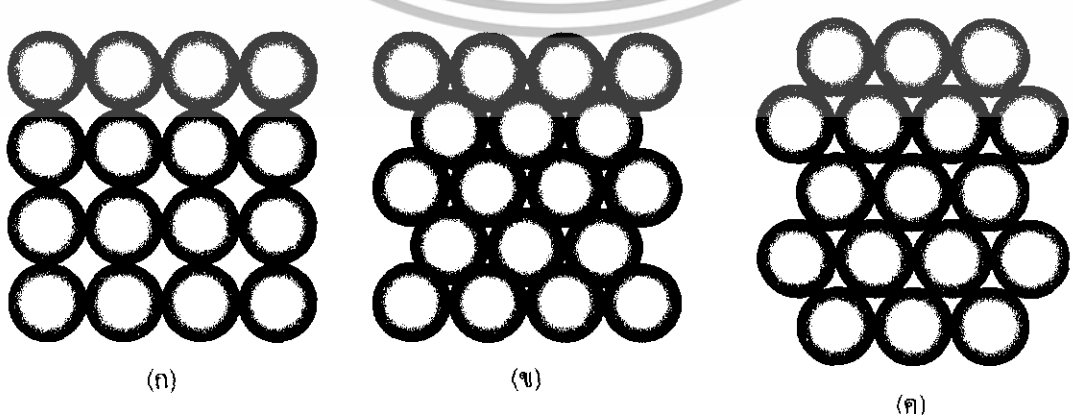
การดูดซับอีกแบบหนึ่งเกิดขึ้นบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) แรงนี้ได้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (electrostatic attraction) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเหล่านี้เกิดเนื่องจากแรงกระทำของความเป็นขั้วถาวร (dipole moment) ของโมเลกุลและรวมถึงแรงดึงดูด อันเนื่องมาจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนสามารถเกิดเป็นขั้ว อันเป็นผลจากการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) ซึ่งเป็นแรงที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (non-polar atoms or molecules) โดยแรงชนิดนี้ถูกเรียกว่าแรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(induced dipolar attraction) แรงเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพตรงบริเวรผิวโดยทำให้โมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีกล่าว คือ ไม่มีการแตกหรือเกิดพันธะใดๆ ซึ่งการดูดซับที่เกิดจากแรงเหล่านี้เรียกว่า การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรอ physisorption) ความแรงของการดูดซบทางกายภาพ มความสัมพันธ์กับคุณสมบัติทางกายภาพของอะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (absorbing species) ภาพการดูดซับทางกายภาพที่ชัดเจนที่สุดได้แก่การดูดซับแก๊สเฉื่อย เช่น การดูดซับแก๊สไนโตรเจน และแก๊สไฮโดรเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำๆ พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแรงที่อ่อนมากแต่การดูดซับของน้ำและเบนซีนที่อุณหภูมิมากกว่า 373 K พบว่าแรงที่เกิดขึ้นแข็งแรงกว่าปฏิกิริยาการดูดซับของแก๊สเฉื่อนเป็นอย่างมากซึ่งแสดงให้เห็นว่าการดูดซับทางกายภาพนั้นแทบไม่ขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีของของแข็งเลย ดังนั้นการทดลองการดูดซับทางกายภาพของไนโตรเจนที่อุณหภูมิต่ำบนผิวของโลหะและบนผิวรูพรุน (porous solid) พบว่ามีความแรงของการดูดซับเท่ากัน

2.6 การดูดซับของผิวโลหะ[5]

โมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยาบนผิวของของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เป็นการดูดซับทางเคมี ดังนั้นการศึกษาเกี่ยวกับผิวโลหะและปฏิกิริยาบนผิวโลหะจึงเป็นงานวิจัยพื้นฐานที่สำคัญประเด็นของการศึกษาเกี่ยวกับผิวโลหะอาจแบ่งออกเป็น (1) การหาสัดส่วนทางเคมีของโลหะ (2) การเตรียมผิวโลหะโดยการทำความสะอาดผิวโลหะด้วยวิธีทำให้ไอออนแตกสลาย (ion bombardment) หรือการให้ความร้อนด้วยไฟฟ้า เป็นต้น และ (3) ศึกษาลักษณะผลึกของโลหะหรือระนาบในผลึกของโลหะซึ่งถูกกำหนดโดยเลขดัชนีของมิลเลอร์ (miller index) สำหรับโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ FCC (Face-Centred Cubic structure) ดังแสดงตามรูปที่ 2.16 ในทางปฏิบัติโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยผลึกเล็กๆ จำนวนมากที่ถูกจัดวางอย่างอิสระ ซึ่งลักษณะของผลึกแบบนี้ถูกเรียกว่า พอลิคริสทัลไลน์ (polycrystalline) ดังนั้นพื้นที่ของแต่ละระนาบของผลึกจึงมีขนาดเล็กมาก



รูปที่ 2.16 การจัดวางอะตอมของผิวของโลหะ 3 ระนาบตามเลขดัชนี มิลเลอร์ (ก) {100}, (ข) {111} และ (ค) {110}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับทางเคมีของโลหะหรือของแข็งพบว่า ผลึกที่เหมาะสมสำหรับการทดลองเพื่อสามารถนำไปเปรียบเทียบกับทฤษฎีนั้นได้แก่ ผลึกเดี่ยว (single crystal) โดยผลึกเดี่ยวของของแข็งหลายชนิดสามารถทำให้มีขนาดใหญ่ประมาณหนึ่งลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งผลึกเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่เช่นนี้สามารถนำไปวัดหาลักษณะทางภาพโดยเครื่องมือต่างๆ ได้หลายชนิด

การศึกษาการดูดซับอะตอมหรือโมเลกุลของโลหะหรือของแข็ง สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคและวิธีต่างๆ อันได้แก่ วิธีAES (Auger Spectroscopy), CPS และ UPS (Photo-electron Spectroscopy), EELS (Electron Energy Less Spectroscopy) และ LEED (Low Energy Electron Diffraction) สำหรับเทคนิควิธี LEED นั้นใช้หลักการเบี่ยงเบนอิเล็กตรอนที่มีพลังงานต่ำโดยอะตอมในโมเลกุลที่เกาะบนผิวของแข็ง ซึ่งอะตอมเหล่านี้ประพฤติตัวเหมือนเป็นแกรติง (grating) ที่ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนจากแนวตกกระทบของอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานต่ำ ทำให้เกิดภาพที่มีแบบเฉพาะตัวเช่นเดียวกับแบบของ X - ray ซึ่งเรียกว่า แบบของการเบี่ยงเบน (diffraction pattern) ความเข้มของแบบของการเบี่ยงเบนทำให้รู้ถึงโครงสร้างของชั้นของการดูดซับทางเคมี อย่างไรก็ตามผลึกเดี่ยวไม่สามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่การศึกษาการดูดซับทางเคมีของผลึกเดี่ยวทำให้เข้าใจสิ่งที่เกิดขึ้นบนสารที่เป็นผลึกผสมได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปเป็นเพียงอนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก ซึ่งมีลักษณะไม่เหมือนกับผลึกเดี่ยว ดังนั้นในการทดลองจึงอาจตัดผลึกเดี่ยวให้มีขนาดบางจนมีลักษณะเป็นขนาดอนุภาคเล็กซึ่งใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ในการหาโครงสร้างของสปีชีส์ที่ถูกดูดซับบนผิวของโลหะ นอกจากจะใช้วิธี LEED และ EELS แล้วยังสามารถวัดค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอน (electrical conductivity) ที่เปลี่ยนแปลงไปบนผิวโลหะ สำหรับวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการหาโครงสร้างของสปีชีส์ที่ถูกดูดซับบนผิวขอแงโลหะได้แก่ วิธี IR (Infrared Spectroscopy) ซึ่งวิธีนี้ได้ถูกนำไปใช้ศึกษาการดูดซับทางเคมีบนผิวของโลหะ โดยโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ไนโตรเจนออกไซด์ และโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด

2.7 สภาวะการดูดซับของโมเลกุลบนโลหะ[5]

โมเลกุลที่เป็นแก๊สและเป็นโมเลกุลแบบง่ายที่สุด ได้แก่โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นโมเล กุลที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาหลายชนิดและมักถูกพิจารณาเป็นลำดับแรก โดยเริ่มจากปฏิกิริยาการดูดซับโมเลกุลของไฮโดรเจนและเกิดการสลายตัวให้ไฮโดรเจนอะตอมดังสมการ

$$H_2 + 2\,M \rightleftharpoons 2\,MH \qquad 2.5$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ M เป็นสัญลักษณ์แทนอะตอมของผิวโลหะ และถ้าโมเลกุลที่ถูกดูดซับเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว (saturated hydrocarbon) อย่างเช่นแก๊สมีเทน (CH_4) ซึ่งการดูดซับทางเคมีที่เกิดขึ้นเป็นไปตามปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$CH_4 + 2\,M \rightleftharpoons 2\,MH + CH_3\,M \qquad 2.6$$

แต่สำหรับโมเลกุลที่ประกอบด้วย d - อิเล็กตรอน (d - electron) หรือ อิเล็กตรอนคู่ (lone - pair electron) การดูดซับทางเคมีไม่ทำให้เกิดการแยกตัวของอะตอมในโมเลกุล ตังอย่างเช่นการดูดซับสารประกอบอีทีน (ethene) แต่กลับเป็นการเกิดรีไฮบริไดเซชัน (rehybridization) ของออร์บิทัลของโมเลกุล ดังสมการ

$$C_2H_4 + 2\,M \rightleftharpoons 2\,MH + \underset{\displaystyle M}{\overset{\displaystyle H_2C}{|}} - \underset{\displaystyle M}{\overset{\displaystyle CH_2}{|}} \qquad 2.7$$

ซึ่งอะตอมของคาร์บอนถูกเปลี่ยนจากออร์บิทัลชนิด sp^2 ไปเป็น sp^3 สำหรับการดูดซับทางเคมีของสารประกอบอีไทน์ (ethyne) อะตอมของคาร์บอนถูกเปลี่ยนจากออร์บิทัลชนิด sp ไปเป็น sp^2 ดังสมการ

$$C_2H_2 + 2\,M \rightleftharpoons 2\,MH + \underset{\displaystyle M}{\overset{\displaystyle H_2C}{|}} = \underset{\displaystyle M}{\overset{\displaystyle CH_2}{|}} \qquad 2.8$$

กรณีโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งโมเลกุลเป็นเส้นตรง การดูดซับทางเคมีมีลักษณะเป็นเส้นตรงเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง π- อิเล็กตรอนกับตำแหน่งผิวที่ว่างของโลหะ ดังโครงสร้างแบบ A หรืออาจเป็นการรีไฮบริไดเซชันบนอะตอมสองตัวของโลหะดังภาพการเกิดโครงสร้างแบบ B หรือถ้าอุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงมากโมเลกุลบนผิวของโลหะทั้งหมดอาจแตกตัวได้เป็นอะตอมของคาร์บอนและออกซิเจน ความแตกต่างระหว่างโครงสร้างแบบ A และแบบ B สามารถตรวจสอบได้ด้วยวิธีอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยหลักการตรวจวัดความถี่การสั่นสะเทือนของพันธะ C≡O กับ C=O ซึ่งแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างแบบ A โครงสร้างแบบ B 2.9

พบว่าโครงสร้างแบบ A ของคาร์บอนมอนอกไซด์บนผิวแพลทินัม ให้ความถี่การสั่นสะเทือนของพันธะเท่ากับ 2,060 cm^{-1} ส่วนโครงสร้างแบบ B ให้ความถี่สองแห่งคือ 1,960 cm^{-1} และ1,920 cm^{-1}

โครงสร้างของโมเลกุลที่ถูกดูดซับทางเคมีโดยผิวของโลหะสามารถอธิบายได้ด้วยออร์บิทัลของ โมเลกุลได้ดังนี้ เนื่องจากอะตอมของผิวโลหะ ซึ่งประกอบด้วยออร์บิทัลที่ยังว่างเปล่าอยู่ (unoccupied orbital) ซึ่งยังสามารถรับอิเล็กตรอนจากสปีชีส์ที่ถูกดูดซับได้อีก ดังนั้นสารประกอบที่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระ ซึ่งได้แก่สารประกอบที่มีอะตอมซัลเฟอร์ ไนโตรเจน แลหะคลอรีน จึงถูดดูดซับอย่างรุนแรงโดยอะตอมของผิวโลหะสารประกอบพวกนี้จึงถูกจัดเป็นสารที่เรียกว่า สารพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis poison) เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้สามารถเกาะติดแน่นบนผิวของโลหะทำให้สปีชีส์อื่นๆ ไม่สามารถเกาะติดผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้

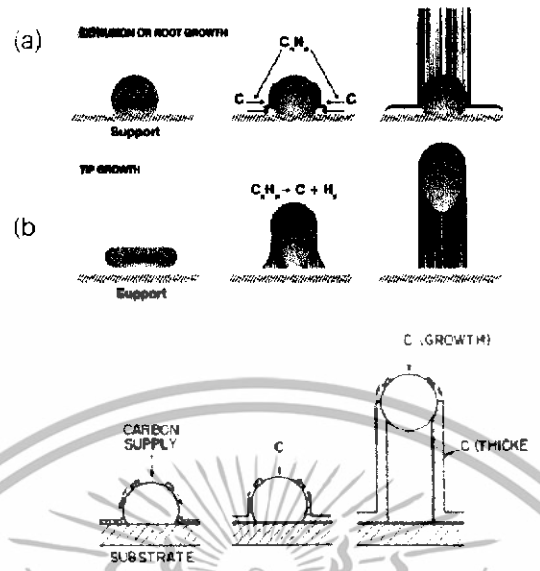
2.8 การก่อตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์

การ Growth Mechanism มี 2 ประเภท คือ

1.Root Growth

2.Tip Growth

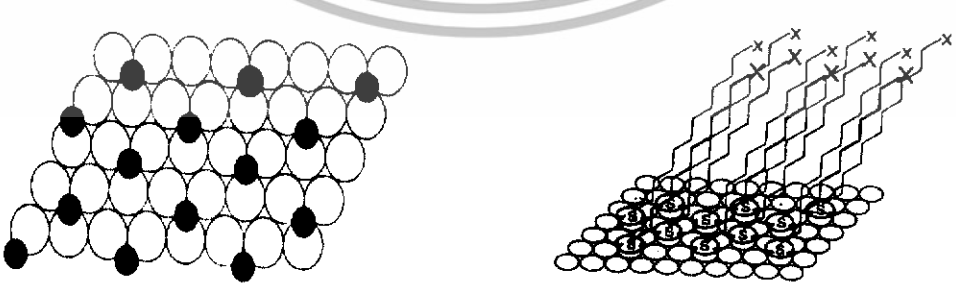
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 Growth mechanism of Carbon nanotubes (a) Root Growth (b)Tip Growth

2.8.1 Root Growth [16]

รูปที่ 2.17 (a) เริ่มต้นมีการดูดซับอะตอมคาร์บอนโดยอนุภาคอิสระของแก๊สเฟส เข้าไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะจะก่อตัวกันด้วยพันธะ sp^2 เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนวงแหวน (Polycyclic Aromatic Hydro carbons; PAHs) จากนั้นอะตอมคาร์บอนจะแพร่เข้าสู่ฐานรองค่าหนึ่ง ซึ่งอะตอมคาร์บอนไม่สามารถแพร่ซึมได้อีกจากวิธี self assembly โดยแนวคิดพื้นฐาน คือ อะตอมหรือโมเลกุล จะพยายามอยู่ในสภาวะพลังงานระดับต่ำสุดเท่าที่จะทำได้ ธรรมชาติของอะตอมหรือโมเลกุลจะดำเนินไปตามแบบ ไม่ว่าจะเป็นการยึดติดกับโมเลกุลอื่น หรือเปลี่ยนแปลงโครงสร้างตำแหน่งของตัวมันเอง โดยกระทำเพื่อให้อยู่ในสภาวะที่ใช้พลังงานต่ำสุดซึ่งเป็นการนำอะตอมหรือโมเลกุล วางลงพื้นผิวโครงสร้างนาโนหรือตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นคาร์บอนจะรียงตัวสูงขึ้นในตำแหน่งที่ต้องการ ได้เองก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์



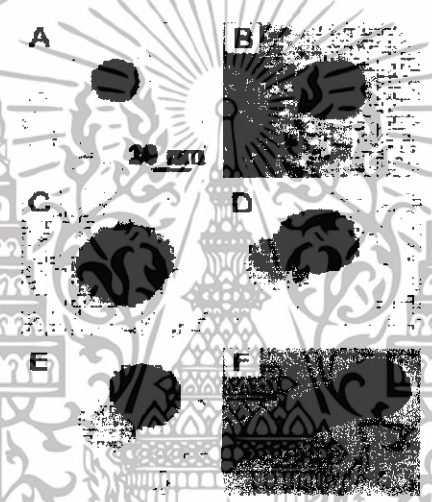
รูปที่ 2.18 กระบวนการแพร่ซึมแบบ Root Growth

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.18 คาร์บอนจะดูดซึมเข้าไปยังฐานรองที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อตัวขึ้นเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์

2.8.2 Tip Growth

รูปที่ 2.17 (b) เริ่มต้นมีการดูดซับอะตอมคาร์บอนโดยอนุภาคอิสระของแก๊สเฟสเข้าไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ อะตอมของคาร์บอนจะแทรกก่อตัวยกตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้น ก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ จากรูปที่ 2.19 จะเห็นว่าคาร์บอนนาโนทิวป์จะก่อตัวแบบ Tip Growth ยกตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นดังจากรูป A ไปยังรูป F



รูปที่ 2.19 การก่อตัวแบบ Tip Growth

2.9 กระบวนการกำจัดสิ่งเจือปนออกจากคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้

คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการต่างๆนั้น จะประกอบด้วยสิ่งเจือปนต่างๆซึ่งหลักๆก็คือ อนุภาคของโลหะที่ทำหน้าที่เป็น Metal catalyst ในกระบวนการสังเคราะห์ และอีกส่วนหนึ่งก็คืออะมอร์ฟัสคาร์บอน ดังนั้นขั้นตอนกระบวนการต่างๆที่ใช้สำหรับกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์นั้น จึงถูกคิดค้นขึ้นมามากมาย ซึ่งสามารถกล่าวสรุปโดยย่อได้ดังนี้

กระบวนการกำจัดสิ่งเจือปนโดยส่วนมากจะกระทำภายหลังจากการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์แล้ว โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อ กำจัดอนุภาคโลหะ โพลีอะโรมาติกคาร์บอน และอะมอร์ฟัสคาร์บอนเป็นต้น ซึ่งเทคนิคต่างๆที่มีใช้กันอยู่ทั่วไปได้แก่ วิธี Thermal Oxidation ในอากาศ, Hydrothermal Treatment, H2O-plasma Oxidation, Acid Oxidation, Dispersion Separation by Microfiltration, High-performance Liquid Chromatrography และวิธีอื่นๆอีกมากมาย ซึ่งสำหรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่แตกต่างกัน จะนำมาซึ่งวิธีการกำจัดสิ่งเจือปนที่แตกต่างกันด้วย อาทิเช่นในส่วนของ SWNTs ที่สังเคราะห์โดยวิธี HiPCo ซึ่งสิ่งเจือปนหลักที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์ซึ่งสังเคราะห์โดยวิธีนี้คือ อนุภาคของโลหะ ซึ่งมาจาก Metal catalyst ที่อยู่ในรูปของก๊าซ ดังนั้นโดยทั่วๆไปแล้ว เราจะใช้กรดในการกำจัดอนุภาคโลหะเหล่านี้ออกไป หลังจากนั้นจะนำไปล้างด้วยน้ำดีไอ และทำการเป่าแห้งในสูญญากาศ ซึ่งในท้ายที่สุดแล้วอนุภาคของโลหะที่หลงเหลืออยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์นั้น จะมีปริมาณแค่0.4%ของน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์

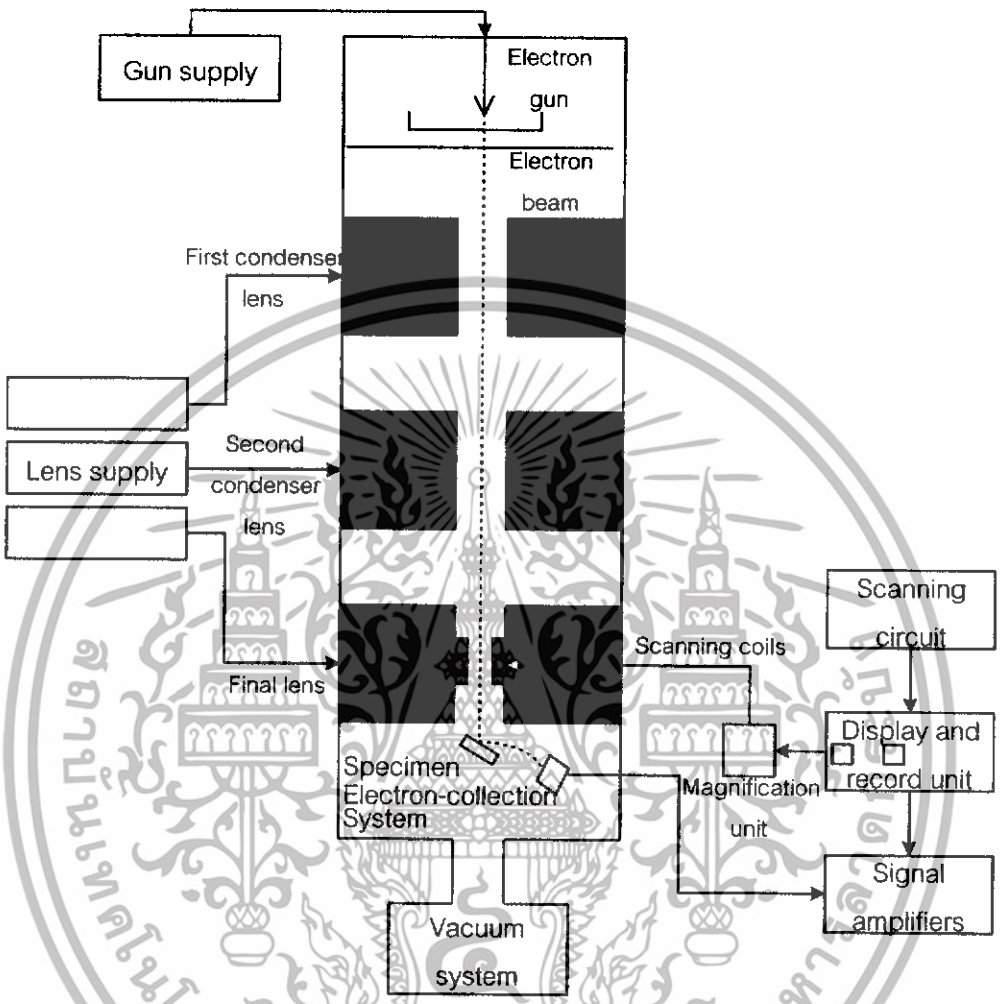
การศึกษาหรือการวิเคราะห์คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์จำเป็นต้องใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายๆ ชนิดที่มีหลักการทำงานแตกต่างกันไปประกอบร่วมกันเพื่อให้สามารถเข้าใจถึงลักษณะพื้นผิวขนาดชนิดต่างๆ ของคาร์บอนนาโนทิวป์ การแยกชนิดของคาร์บอนและองค์ประกอบของธาตุให้ดียิ่งขึ้น คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จึงต้องทำการวิเคราะห์ด้วยหลายเทคนิคเช่นกัน

3.1 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและขนาดด้วย SEM

SEM [4] เป็นเทคนิคที่ใช้ดูลักษณะของพื้นผิวของผลึกที่มีขนาดระดับไมครอน เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการดูลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวป์ ทำงานด้วยการยิงลำอิเล็กตรอนให้ไปโฟกัสตกเป็นจุดเล็กๆ บนเป้าซึ่งเป็นชิ้นงานตัวอย่าง แล้วเก็บรวบรวมและแสดงสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งปล่อยออกมาโดยวัสดุที่ใช้เป้าแล้วขยายเป็นภาพบนหลอดรังสีแคโธด (cathode - ray tube; CRT) ดังแผนภาพแสดงการทำงานของ SEM ในรูปที่ 3.1 ซึ่งแสดงรายละเอียดการทำงานโดยเริ่มจากปืนอิเล็กตรอนจะผลิตอิเล็กตรอนในช่องว่างขนาด 10 - 20 nm แล้วควบคุมให้พุ่งมากระทบเป้าขดลวดสแกนจะปล่อยให้ลำอิเล็กตรอนแยกภาพพื้นที่เล็กๆ ของพื้นผิวชิ้นงานตัวอย่างอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับด้วยมุมเล็กๆ จะทำอันตรกิริยา (interact) กับส่วนที่นูนของพื้นผิวและทำให้เกิดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับลำดับที่สองเพื่อสร้างสัญญาณของอิเล็กตรอน ความสว่างหรือความเข้มของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลำดับที่สองจะขึ้นอยู่กับรูปร่างของพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่าง และอิเล็กตรอนลำดับสองนี้จะเป็นตัวสร้างสัญญาณทำให้เกิดภาพขึ้น

SEM มีข้อได้เปรียบกว่ากล้องจุลทรรศน์ทั่วไปอยู่มาก เนื่องจากมีกำลังขยายที่สูงกว่ามากโดยปกติอยู่ในช่วง 50 - 40,000 เท่า มีความละเอียดสูง 2.5 - 10 nm มีความลึกสนามมากกว่า 500 เท่า และเพื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับเทคนิค TEM ซึ่งต้องใช้ชิ้นงานตัวอย่างที่มีความบางพอเพื่อให้อิเล็กตรอนผ่านไปได้ แต่ SEM ใช้ได้แม้กับชิ้นงานที่เป็นก้อนแข็ง ชิ้นงานที่มีความนำจะถูกวิเคราะห์ได้ด้วยเงื่อนไขตามปกติ ส่วนชิ้นงานที่ไม่มีความนำโดยทั่วไปแล้ว จำเป็นต้องมีการเคลือบด้วยวัสดุที่มีความนำ เช่น ทองหรือคาร์บอนบางๆ ก่อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

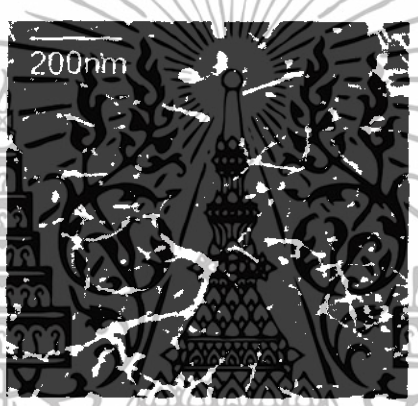


รูปที่ 3.1 แผ่นภาพการทำงานของ SEM [4]

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าลักษณะพื้นผิวและขนาดของคาร์บอนนาโนทิวป์ จากรูปที่ 3.2 จะเป็นลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้นไม่เป็นกลุ่ม โดยจะเกิดขึ้นแบบแยกตัวไม่เกี่ยวพันกัน เป็นกลุ่มส่วนรูปที่ 3.3 จะเป็นลักษณะที่เกิดขึ้นเป็นกลุ่ม มีการจับตัวแบบหนาแน่นของคาร์บอนนาโนทิวป์โดยจะเกี่ยวพันกันหลายๆ เส้นรวมกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.2 ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้นไม่เป็นกลุ่ม



รูปที่ 3.3 ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบกลุ่ม

SEM จะใช้สมบัติคลื่นของอิเล็กตรอน ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นกว่า ทำให้ SEM มีอำนาจแยกแยะได้มากถึง 0.2 นาโนเมตร และด้วยความสามารถในการบีบลำอิเล็กตรอนให้มีเป็นมุมแคบๆ ได้ ทำให้ได้ภาพที่มีความชัดลึกสูง นอกจากนี้ SEM ยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และWavelength Dispersive Spectrometry (WDS) เพื่อให้ข้อมูลเชิงเคมีได้อีกด้วย

3.1.1 สัญญาณแบบต่างๆ (Various Types of Signal)

สัญญาณแบบต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสสารและอันตรกิริยาอื่นๆ ที่เกิดขึ้น ดังนี้

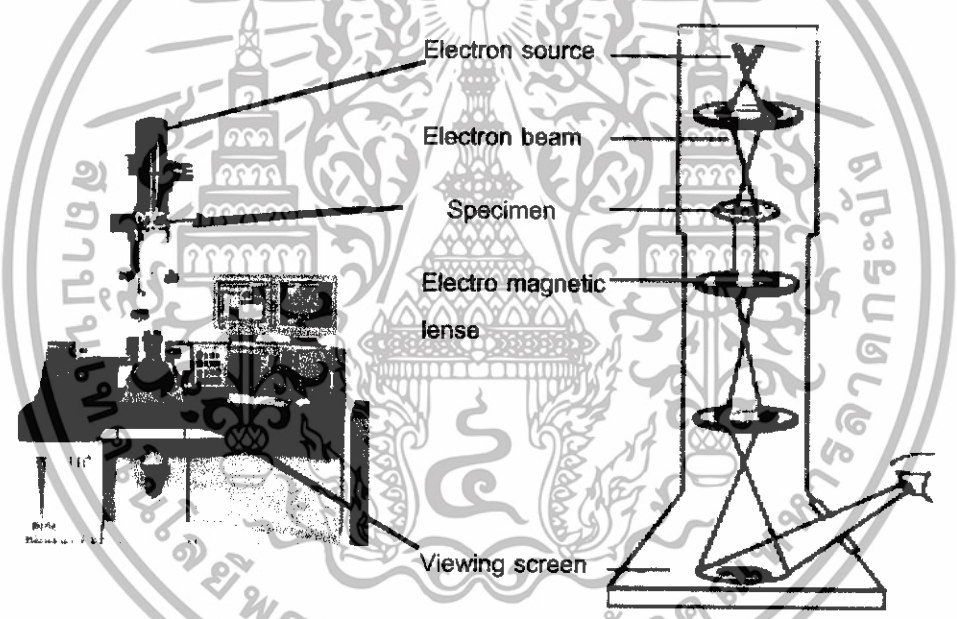
1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons, SE): ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่เรานำมาสร้างภาพมากที่สุด อิเล็กตรอนทุติยภูมิยังมีแบบย่อยๆ อีกหลายแบบตามกลไกและแหล่งกำเนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (Back scattered Electrons, BSE): ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนผสมทางเคมี และลักษณะโทโพกราฟีของพื้นผิว
3. เอกซเรย์ (X-Ray): ให้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของธาตุองค์ประกอบเป็นสัญญาณที่ใช้ในเทคนิค EDS และ WDS

3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM [1]

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน หรือ TEM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยยิงลำอิเล็กตรอนผ่านชิ้นงานซึ่งได้รับการเตรียมให้มีลักษณะบาง แล้วศึกษาอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านชิ้นงานหรือเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆ ในชิ้นงานในบทนี้จะแนะนำหลักการทำงานเบื้องต้น พร้อมทั้งขีดความสามารถและข้อจำกัดของเทคนิค TEM



รูปที่ 3.4 กล้อง TEMและ ตำแหน่งของเลนส์แม่เหล็กชิ้นงานและการเกิดภาพต่างๆ ใน TEM

รูปที่ 3.4 เป็นตัวอย่างกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชัน หรือ กล้อง TEM และเป็นส่วนประกอบภายในของกล้อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอน ซึ่งทำมาจากทังสเตน (W) แลนธานัมเฮกซะบอไรด์ (LaB_6) หรือ ทังสเตนเคลือบเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในลักษณะเดียวกับกล้อง SEM แต่ความต่างศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนในกล้อง TEM สูงถึง 100 – 400 กิโลโวลต์ (kV) กล้อง TEM ทำงานโดยการใช้เลนส์คอนเดนเซอร์ (con denser lens) 2 อันโฟกัสลำอิเล็กตรอน ให้ขนานกับคอลัมน์ของกล้อง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านชิ้นงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

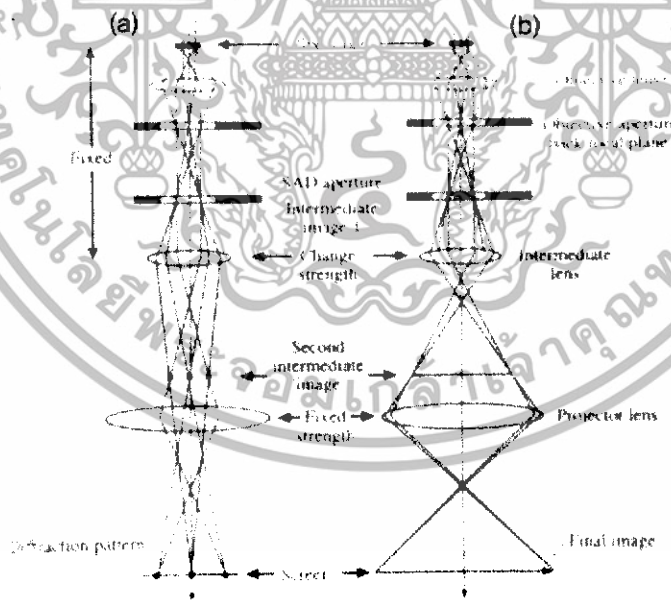
ที่เตรียมให้บาง (≤ 500 นาโนเมตร) และเกิดการเลี้ยวเบน ลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจะถูกโฟกัสมารวมกันเป็นจุดเลี้ยวเบน (diffraction spots) ที่ระนาบโฟกัลด้านหลัง (back focal plane) โดยเลนส์วัตถุ (objective lens) จากนั้นจะผ่านไปยังเลนส์แม่เหล็กอีก 3 ตัวเพื่อขยายภาพและแสดงภาพบนจอของกล้อง TEM

3.2.1 ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TEM

เทคนิค TEM จะให้ข้อมูลภาพใน 2 ลักษณะ ได้แก่

1. ภาพขยาย (image) : ซึ่งให้รายละเอียดของโครงสร้างจุลภาคในช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 10,000 ถึง 1,000,000 เท่า
2. รูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) : ซึ่งให้รายละเอียดโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุ

รูปที่ 3.5 เป็นลักษณะการเกิดภาพทั้ง 2 ชนิด จากรูปที่ได้ผู้ใช้จะสามารถแปลผลข้อมูลที่ได้อย่างกว้างขวาง เช่น หากชิ้นงานมีข้อบกพร่องในโครงสร้าง (structural defects) ข้อมูลที่ได้จาก TEM ทั้งภาพขยายและรูปแบบการเลี้ยวเบนจะแสดงตำแหน่งและลักษณะการเกิดข้อบกพร่องดังกล่าวให้เห็นอย่างชัดเจน



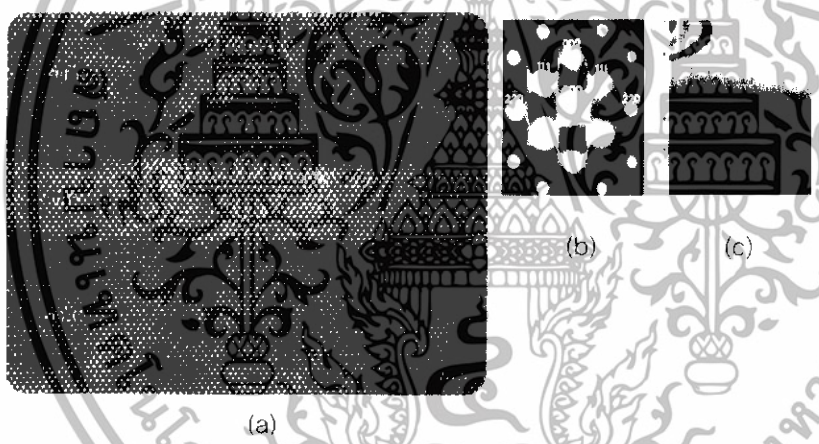
รูปที่ 3.5 แผ่นภาพลักษณะการเกิด (a) รูปแบบการเลี้ยวเบน และ (b) ภาพขยาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากการถ่ายภาพแล้ว กล้อง TEM สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคเสปกโตรโคป (spectroscopy) อื่น ๆ เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ/หรือ Electron Energy Loss Spectrometry (EELS) เทคนิคเหล่านี้สามารถใช้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุซึ่งจะให้ข้อมูลเสริมที่สำคัญ ในหลายกรณีการถ่ายภาพ TEM ขึ้นอยู่กับกลไกสำคัญ 2 ลักษณะ ได้แก่

1. กลไกเฟสคอนทราสต์ที่มีกำลังแยกแยะสูง (high - resolution phase contrast mechanism) ที่ใช้ในการถ่ายภาพที่มีกำลังแยกแยะน้อยกว่า 10 Å ดังแสดงในรูปที่ 3.6 (a)

2. กลไกดิฟอฟรกชันคอนทราสต์ (diffraction contrast mechanism) ที่ใช้ในการถ่ายภาพที่มีกำลังแยกแยะสูงกว่า 10 Å ดังรูปในภาพที่ 3.6 (b) แต่ไม่ว่าจะเป็นการถ่ายภาพโดยใช้กลไกแบบใด ผู้ใช้ TEM จำเป็นต้องเริ่มการทำงานจากรูปแบบการเลี้ยวเบน รูปที่ 3.6 (c) แล้วใส่แอพเพอร์เจอร์วัตถุ (objective aperture) รอบๆ จุดเลี้ยวเบน (diffraction spot) ที่ต้องการศึกษา ทั้งนี้กลไกหลักที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ กลไกดิฟแฟรกชันคอนทราสต์ซึ่งจะกล่าวถึงโดยสังเขปในบทนี้



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างภาพและข้อมูล TEM ในลักษณะต่างๆ (a) ภาพขยายกำลังแยกแยะสูง (b) ภาพขยายแผ่นชั้นอิพิแทกซี (c) ภาพดิฟแฟรกชันที่ได้จากแผ่นชั้นอิพิแทกซี

รูปที่ 3.6 (a) จะเป็นภาพขยายกำลังแยกแยะสูง (high resolution image) ที่ถ่ายด้วยกำลังเฟสคอนทราสต์กำลังแยกแยะสูง (high resolution phase contrast mechanism) ภาพนี้ถ่ายจากโครงสร้างซูเปอร์แลตทิซ (superlattice structure) GaAs - AlAs (ด้วยความอนุเคราะห์จากJEOL) รูปที่ 3.6 (b) ตัวอย่างภาพขยายแผ่นชั้นอิพิแทกซี (epitaxial layers) AlGaInP -- GaInP - AlGaInP บนซับเสตรต GaAs ที่ถ่ายด้วยกลไกดิฟแฟรกชันคอนทราสต์ (diffraction contrast mechanism) [1] รูปที่ 3.6 (c) ภาพดิฟแฟรกชันที่ได้จากแผ่นชั้นอิพิแทกซี (epitaxial layers) GaInP บนซับเสตรต GaAs [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 ความรู้พื้นฐานในการใช้งาน TEM

ในการใช้เทคนิค TEM ผู้ใช้เครื่องควรมีความรู้พื้นฐานทางด้านผลึกวิทยา (crystallography) แลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice) และการเลี้ยวเบน (diffraction) ของคลื่น ทั้งนี้การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีหลักการพื้นฐาน เช่น เดียวกันกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และแสงสีขาว ความรู้พื้นฐานเหล่านี้ผู้อ่าน สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้จากเอกสารอ้างอิงที่ให้ไว้

การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction) ใน TEM เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบระนาบหนึ่งๆ ในแผ่นชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนเป็นมุมเท่าๆ กัน เมื่อลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนจากระนาบหนึ่งๆ ผ่านชิ้นงานออกมา ก็จะถูกโฟกัสโดยเลนส์วัตถุให้มารวมกันที่จุดดีฟ่แฟรกชัน รูปที่ 3.6 (c) การเลี้ยวเบนของอิเลกตรอน ใน TEM เป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังนี้

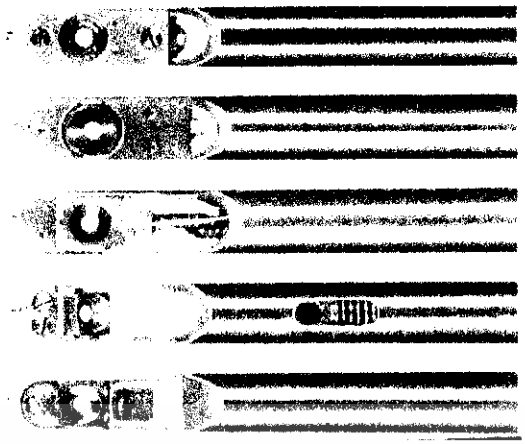
$$2\, d_{nkl} \sin\theta = n\lambda \qquad 3.1$$

โดยที่ d_{nkl} คือ ระยะระหว่างระนาบ (hkl), θ คือ มุมตกกระทบ, λ คือความยาวคลื่นและ n คือเลขจำนวนเต็ม (1,2,3,) สำหรับภาพดิฟ่แฟรกชันที่ศึกษากัน โดยทั่วไปในกล้อง TEM จะใช้ค่า n = 1

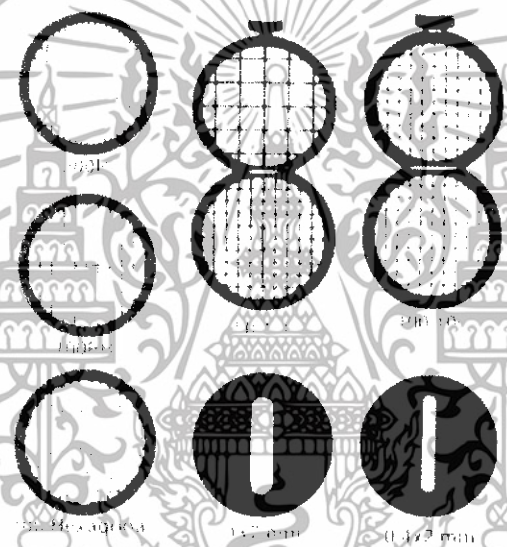
เมื่อได้เข้าใจถึงหลักการทำงานของ TEM โดยสังเขปแล้ว สิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่งของการใช้เทคนิค TEM คือ การเตรียมชิ้นงาน วิธีการเตรียมชิ้นงานของวัสดุแต่ละชนิดจะมีหลักการพื้นฐานคล้ายกัน แต่แตกต่างกันไปในรายละเอียดดังจะกล่าวถึงในบทอื่นๆ ในที่นี้ขอเน้นว่าการเตรียมชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์ด้วย TEM นั้น จำเป็นต้องใช้เวลาและทักษะอย่างสูง ชิ้นงานที่ดีจะให้ได้ข้อมูลที่ถูกต้องและเชื่อถือได้

เนื่องจากอุปกรณ์ยึดชิ้นงาน (specimen holder) ที่ใช้ใน TEM มีลักษณะเป็นแท่งที่ต้องใส่เข้าไปในสูญญากาศดังรูปที่ 3.7 ชิ้นงานที่ศึกษาต้องมีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดชิ้นงานที่เป็นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 3 มิลลิเมตร ในการเตรียมชิ้นงานที่บางมากและขนาดจำกัด เช่นนี้ผู้เตรียมชิ้นงานจำเป็นต้องยึดชิ้นงานไว้กับแผ่นตารางสำหรับวางชิ้นงาน (specimen support grids) ที่มีขนาดเท่ากับฐานวางชิ้นงานตรงปลายของอุปกรณ์ยึดชิ้นงาน ดังรูปที่ 3.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 อุปกรณ์ยึดชิ้นงาน (specimen holders) ที่ใช้ใน TEM [1]



รูปที่ 3.8 แผ่นวางชิ้นงาน (specimen grids) ที่ใช้ใน TEM [1]

ความลำบากในการเตรียมชิ้นงาน และเวลาที่ต้องใช้ในการศึกษาการใช้กล้อง TEM รวมทั้งการแปลผล นับเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้การใช้เทคนิค TEM สำหรับการศึกษาวัสดุในประเทศเรายังอยู่ในวงจำกัด อย่างไรก็ตาม เชื่อว่าเทคนิค TEM มีประโยชน์อย่างสูงสำหรับงานวิจัยในแขนงต่างๆ และเมื่อนักวิจัยในประเทศมีความเข้าใจเกี่ยวกับเทคนิคนี้เพิ่มขึ้นแล้ว คงจะให้ความสำคัญและมีการใช้เทคนิคนี้อย่างแพร่หลายเพิ่มขึ้นในอนาคต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(a) (b) (c)

รูปที่ 3.9 ภาพถ่าย TEM (a) ลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ (b) ลักษณะ MWCNTs (c) ลักษณะส่วนปลายปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์

ลักษณะของนาโนทิวป์จากภาพขยายของ TEM จากรูป 3.9 (a) เป็นลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ภายในเห็นเป็นช่องกลวงได้อย่างชัดเจน (b) ลักษณะของผนังที่ได้เป็น MWCNTs ซึ่งเป็นท่อซ่อนกันหลายชั้น (c) ลักษณะส่วนปลายปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์

3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

ในช่วง 70 ปี มานี้ นักวิทยาศาสตร์ได้เริ่มนำเทคนิค Raman spectroscopy [14] มาใช้ในงานวิจัยพื้นฐานเพื่อหาโครงสร้างของวัสดุสารจากการวัดสเปคตรัมที่เลื่อนไปของ Raman shift และตำแหน่งของสเปคตรัม ซึ่งสัมพันธ์กับคุณลักษณะของพันธะอย่างมีนัยสำคัญที่แน่นอน โดยสารแต่ละชนิดจะมีสเปคตรัมเฉพาะเป็นของตัวเอง เทคนิค Raman spectroscopy นี้ มีหลักการสำคัญ คือ การใช้การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (Raman scattering) และการสั่นของโครงสร้าง เมื่อฉายแสงสีเดียวที่มีความเข้มให้กับวัสดุสาร จะเกิดการแผ่รังสีจากวัสดุสารด้วยความยาวคลื่นที่สั้นหรือยาวกว่าแสงที่ใช้ในการกระตุ้น (exciting light) โดยกลไกการกระเจิงของแสงนี้สามารถอธิบายได้ว่าเป็นการรวมกันของการโพลาไรซ์ (polarisation) ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน ตามสมการ (3.2) ทำให้เกิดภาวะไม่สมดุล ระบบจึงพยายามเข้าสู่สมดุลโดยการแผ่รังสี

$$P = \alpha E \qquad 3.2$$

เมื่อ P คือ โมเมนต์สนามเหนี่ยวนำ

α คือ polarizability

E คือ สนามไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสั่นของโครงสร้างผลึกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงแบบโพลาไรซ์จะเป็นการกระตุ้นแบบ Raman โฟตอนบางตัวจะถูกปล่อยออกจากการสั่นของไดโพลซึ่งมีทั้งที่มีความถี่เหมือนกับลำแสงตกกระ ทบ (elastic Rayleigh scattering) หรือเป็นความถี่ที่เลื่อนออกไปโดยมีค่าความถี่การสั่นของโครงสร้างเป็น $\nu_0 \pm \nu_m$ เมื่อ ν_m คือ ความถี่การสั่นของโมเลกุลดังรูปที่ 3.1 โดยที่ $\nu_0 - \nu_m$ และ $\nu_0 + \nu_m$ จะถูกเรียกว่า Stokes และ anti - Stokes scattering ตามลำดับ เมื่อใช้อนุกรมเทย์เลอร์สามารถเขียนสมการ (3.2) ใหม่ได้เป็น

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \left[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\right] \qquad 3.3$$

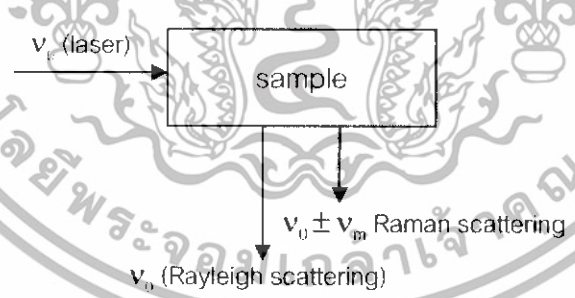
เมื่อ E_0 คือ สนามไฟฟ้าของลำแสงตกกระทบ

ν_0 คือ ความถี่ของแสงตกกระทบ

ν_m คือ ความถี่ของโฟนอน

α_m คือ การโพลาไรซ์ซึ่งเป็นฟังก์ชันของการสั่น

t คือ เวลา



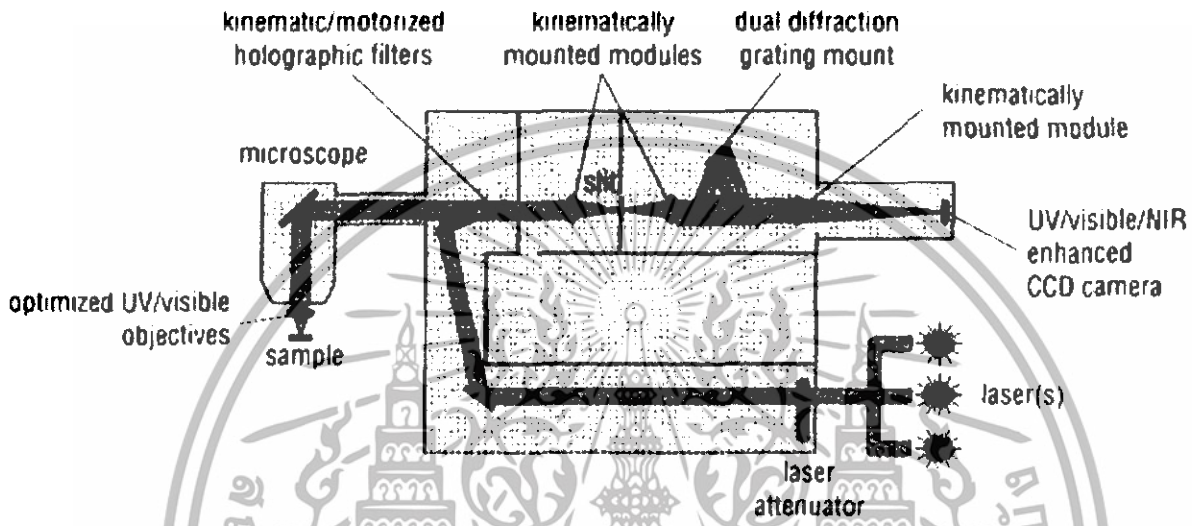
รูปที่ 3.10 กลไกของเครื่อง Raman spectroscope [14]

การเลื่อนไปของความถี่เป็น Raman scattering ซึ่งตั้งชื่อเป็นเกียรติแก่ Sir C.V.Raman ผู้ค้นพบผลนี้ในปี 1928 Stokes scattering (ผลของ Raman ชนิดปกติ) เกิดขึ้นเมื่อผลึกได้รับพลังงานจากลำแสงแล้วเกิดการสั่นขณะที่ anti - Stokes scattering เกิดจากการทำลายของความร้อนที่กระตุ้นการสั่น โหมดการสั่นขึ้นอยู่กับพันธะของอะตอมในของแข็ง ดังนั้น Raman spectrum จึงถูกแปลเป็นโครงสร้างของของแข็งได้ และเนื่องจากความถี่ ν คือ จำนวนคลื่นที่เคลื่อนที่ได้ใน 1 วินาที มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หน่วยเป็น s^{-1} หรือ เฮริตซ์ (Hertz) ในการตรวจวัดการสั่นโดยปกติทั่วไปจึงนิยามพารามิเตอร์ใหม่ขึ้นมาเรียกว่าเลขคลื่น (wavenumber ; $\bar{\nu}$) ซึ่งมีหน่วยที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยมีความสัมพันธ์ตามสมการ (3.3) และมีแผนภาพไดอะแกรมของ Raman spectroscope ดังรูปที่ 3.11

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1/s}{cm/s} = cm^{-1} \qquad 3.4$$



รูปที่ 3.11 ไดอะแกรมของ Raman spectroscope [14]

Raman scattering ใช้ประโยชน์ในการศึกษาทางเคมีและฟิสิกส์ของคาร์บอน โดยจะมีความไวต่อธรรมชาติของพันธะคาร์บอน ดังนั้นจึงสามารถแยกชนิดของคาร์บอนได้เป็น เพชร, แกรไฟต์, อมอร์ฟัส หรือ hydrogenated carbon ยอดความเข้ม Raman สำหรับเพชรมี 2 ค่า คือที่ 1332 cm^{-1} และ 2458 cm^{-1} ส่วนแกรไฟต์มียอดความเข้มอยู่ที่ 1580 cm^{-1} และ 3240 cm^{-1} microcrystalline graphite ซึ่งมีขนาดเล็กมียอดความเข้มอยู่ที่ 1355 cm^{-1} ส่วนอมอร์ฟัส คาร์บอนมีลักษณะเป็นแถบกว้างอยู่ 2 แถบที่ประมาณ 1550 cm^{-1} และ 1355 cm^{-1} ซึ่งถ้าอมอร์ฟัสคาร์บอนถูกไฮโดรจิเนตแถบกว้างจะอยู่ที่ 1355 cm^{-1} ซึ่งเป็นไหล่ของแถบ 1550 cm^{-1} สภาวะความเค้นและความสมบูรณ์ของโครงสร้างสามารถหาได้ โดยใช้ความกว้างและการเลื่อนไปของยอดความเข้มเป็นตัวบอกเทคนิค Raman spectroscopy ใช้ได้อย่างดีเยี่ยมในการวิเคราะห์คุณภาพของฟิล์มคาร์บอนที่มีทั้งพันธะ sp^2 และ sp^3 โดยถ้าทราบความแรงของการกระเจิงสัมพัทธ์ จะทำให้รู้ได้ว่าฟิล์มเพชร CVD นั้นเป็นเพชรหรือแกรไฟต์ โดยสมมุติให้ความแรงสัมพัทธ์ของสององค์ประกอบนี้สัมพันธ์กับสัดส่วนโดยปริมาตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงยอดกราฟหลักๆ จากการวัดรูปแบบต่างๆ ของคาร์บอนด้วยเครื่อง Raman Spectroscope

ตำแหน่งพีค	ชนิดของคาร์บอน	รายละเอียด
≈1140 cm^{-1}	Small size (< 0.1 μm) cubic diamond	พบในฟิล์มเพชรที่มีเกรนขนาดเล็ก (<0.1 μm)
1315-1326 cm^{-1}	Hexagonal diamond	เป็นแถบกว้างพบในการสังเคราะห์แบบ shock wave
1332 cm^{-1}	Cubic diamond	พีคอันดับที่ 1 ของเพชรธรรมชาติที่มีความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงเป็น 1.9 cm^{-1}
1345 cm^{-1}	อมอร์ฟัสคาร์บอน	แถบกว้าง เมื่อถูกไฮโดรจีเนตจะเป็นไหล่ของแถบ 1550 cm^{-1}
1355 cm^{-1}	Microcrystalline graphite	พบในวัสดุสารที่มีเกรนขนาดเล็ก
1550 cm^{-1}	อมอร์ฟัสคาร์บอน หรือ diamond-like carbon	แถบกว้าง
1580 cm^{-1}	แกรไฟต์	พีคอันดับที่ 1
2458 cm^{-1}	Cubic diamond	พีคอันดับที่ 2
2710 cm^{-1}	Microcrystalline graphite	พีคอันดับที่ 2
3240 cm^{-1}	แกรไฟต์	พีคอันดับที่ 2

3.4 การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction ; XRD) [6,17]เป็นเทคนิคที่พบครั้งแรกในปี 1912 โดย Laue หลังจากที่ Roentgen ค้นพบรังสีในปี 1895 ในช่วงดังกล่าวได้มีผู้พยายามที่จะพิสูจน์ว่ารังสีเอ็กซ์มีสมบัติเป็นอนุภาคหรือคลื่น จนกระทั่งพบว่าผลึกสามารถทำให้รังสีเอ็กซ์เลี้ยวเบนได้ จึงเชื่อว่ารังสีเอ็กซ์มีสมบัติเป็นคลื่น และภายหลังพบว่าเอ็กซเรย์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าความยาวคลื่น 10^{-2}-10^{2} Å และความยาวคลื่นที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างคือ 1 Å โดยมีหลักการเป็นไปตามกฎการเลี้ยวเบนของ Bragg ตามสมการ3.5

$$2d\sin\theta=n\lambda \qquad 3.5$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ d คือ ค่า inter-planar spacing

θ คือ มุมการเลี้ยวเบน

n คือ เลขจำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นตกกระทบ

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในปัจจุบันมีอยู่หลายชนิดที่ใช้ Geiger-Muller counter เป็นเครื่องนับ หรือใช้ Proportional counter ซึ่งทำงานที่แรงดันขีดเริ่มต่ำกว่าชนิดแรก ชนิด Discharge counter ซึ่งใช้อิเล็กโทรดที่มีแรงดันสูงขึ้นเป็นชั้น ๆ เพื่อเร่งอิเล็กตรอน และชนิด Fully-automatic four-circle ซึ่งควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ทำให้สามารถเก็บและประมวลผลข้อมูลด้วยพารามิเตอร์มากขึ้นได้ อย่างไรก็ดีในการวิจัยผลึกหลายรูปโดยใช้รังสีเอ็กซ์จะมีจุดประสงค์เพื่อ

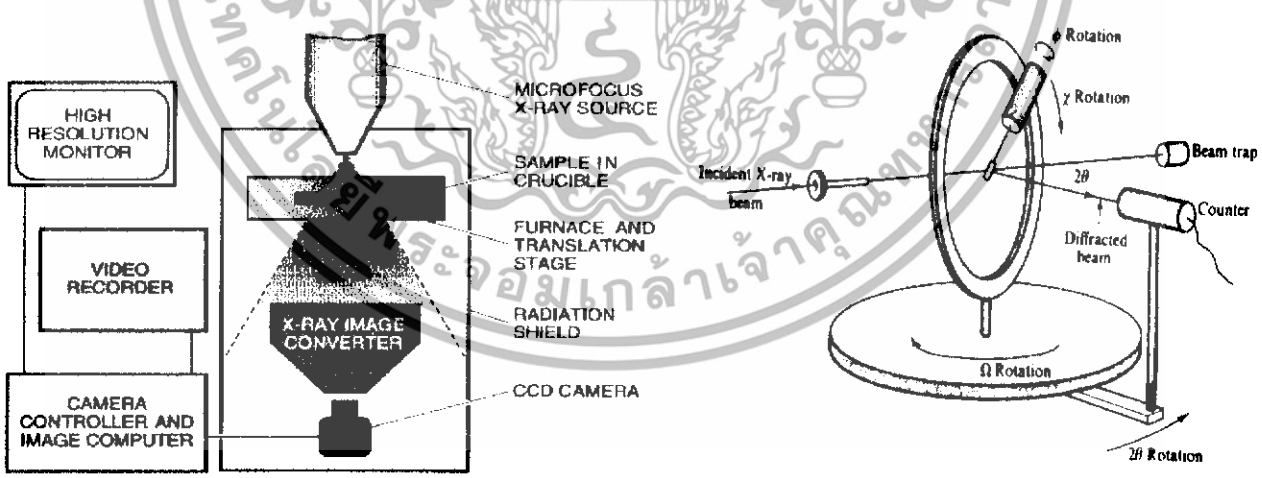
1. หายูนิทเซลของสารที่ไม่รู้จัก

2. วิเคราะห์โครงสร้างอย่างง่าย

3. วิเคราะห์เฟส : คุณภาพของผลึกโดยเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานจากตารางเทียบค่า และปริมาณเฟสที่รวมกันอยู่ภายในผลึก รวมถึงวิจัยการเปลี่ยนเฟสด้วย

4. หาขนาดเฉลี่ยของผลึกและเกรนในชิ้นสาร หรือ การกระจายขนาดซึ่งทำโดยการวัดเส้นการเลี้ยวเบน

5. ศึกษาเนื้อเยื่อ (texture) คือ ปริมาณและอธิบายการจัดเรียงตัวในชิ้นสารผลึกหลายรูปนั้น



(a) (b)

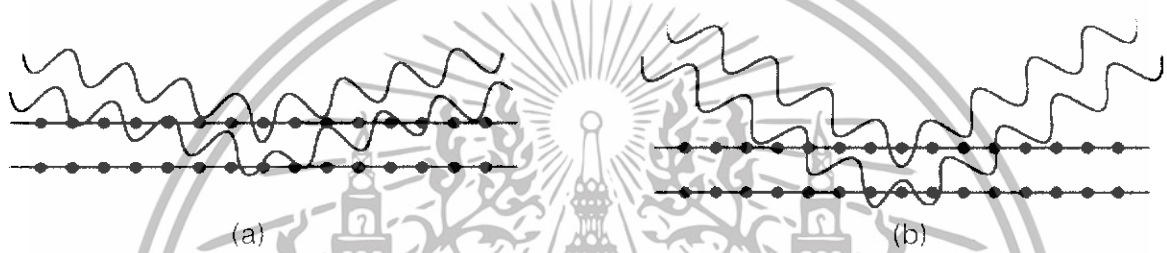
รูปที่ 3.12 การทำงานของหลอดวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) สำหรับทดสอบชิ้นสารที่เป็นฟิล์มหรือผง (b) สำหรับทดสอบผลึก[9,21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไปประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสีเครื่องวัดมุมหลอดนับและวงจรไฟฟ้าเกี่ยวกับการนับโดยเมื่ออิเล็กตรอนหลุดออกจากแคโธด(ไส้หลอดทังสเตน) โดยการให้ความร้อนและถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าและตรงเข้าสู่แอโนดโลหะ เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ช้าลงอย่างทันทีทันใดขณะชนแอโนด พลังงานจะเปลี่ยนรูปไปเป็นโฟตอนของการแผ่รังสีเอ็กซ์

$$h\nu = E_1 - E_2 \qquad 3.6$$

เมื่อ E_1 และ E_2 คือ พลังงานของอิเล็กตรอนก่อนและหลังชนแอโนดตามลำดับ และค่าของ $h\nu$ ขึ้นอยู่กับระบบของคุณลักษณะของระดับพลังงานของธาตุแต่ละชนิด



รูปที่ 3.13 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (a) การแทรกสอดแบบหักล้าง (b) แทรกเสริมกัน

เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์บางช่วงเท่ากับระยะระหว่างระนาบของอะตอมในผลึกของแข็ง เมื่อรังสีเอ็กซ์กระทบผลึกของแข็งจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบน จะแทรกเสริมกันโดยมีความเข้มต่างๆกันการวิเคราะห์เกี่ยวกับเทคนิคในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ความถี่เดียว(monochromatic or single wave length) ที่ตกกระทบผลึกดังในรูปที่3.13 เพื่อให้ง่ายขึ้น ให้ระนาบของผลึกของอะตอมที่เป็นแกนกลางของการกระเจิง(scattering)แทนด้วยระนาบผลึกซึ่งทำหน้าที่เหมือนกระจกเงาที่สะท้อนลำคลื่นรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบ ส่วนเส้นในแนวระดับแทนชุดระนาบผลึกที่ขนานกันมีดรรชนีมิลเลอร์(hkl)เมื่อลำคลื่นความถี่เดียวของรังสีเอ็กซ์มีความยาวคลื่นλตกกระทบชุดขอระนาบที่มุมซึ่งลำคลื่นสะท้อนไม่อยู่ในเฟสเดียวกันไม่มีลำคลื่นเสริมกันเกิดขึ้น ดังรูปที่ 3.13(a) จะเกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง ถ้าการสะท้อนของรูปลำคลื่นที่สะท้อนออกจากระนาบอยู่ในเฟสเดียวกันจะเกิดการเสริมกัน หรือเกิดการแทรกสอดแบบเสริมดังรูปที่ 3.13(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

กระบวนการทดลอง

4.1 การเตรียมฐานรอง

สำหรับฐานรองที่ใช้นั้นเราจะใช้ฐานรองซิลิคอนเคลือบด้วย NiFe โดยก่อนที่จะนำแผ่นฐานรองซิลิคอนไปทำการเคลือบนั้น เรามีความจำเป็นที่จะต้องผ่านกระบวนการเตรียมแผ่นฐานรอง ดังกระบวนการต่อไปนี้

การเตรียมฐานรองซิลิคอน

การเตรียมฐานรองซิลิคอนจะใช้ซิลิคอนขัดมันซึ่งมีลักษณะเรียบและมันเป็นกระจกเงา โดยเริ่มจากการทำความสะอาดเริ่มต้นตามกระบวนการดังนี้

1. ทำความสะอาดผิวด้วยน้ำบริสุทธิ์ปราศจากไอออน ในเครื่องสั่นความถี่สูง
2. ล้างด้วยน้ำ DI
3. กัดผิวหน้าด้วยกรดไฮโดรฟลูออริค (หรือกรดกัดแก้ว; HF) 5% เป็นเวลา 2 นาที เพื่อกำจัดซิลิคอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของแผ่นซิลิคอนออก
4. ล้างด้วยน้ำ DI
5. ต้มในกรดไนตริก (HNO_3) เป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดเศษโลหะที่ผิวหน้า
6. ล้างด้วยน้ำ DI
7. ต้มในน้ำบริสุทธิ์เป็นเวลา 5 นาที
8. ล้างด้วยน้ำ DI
9. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน
10. ต้มในไตรโคลโรเอทธิลีนเป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกประเภทไขมันแล้วล้างด้วยอะซิโตน ในเครื่องสั่นความถี่สูงเป็นเวลา 3 นาที
11. ล้างด้วยน้ำ DI
12. จุ่มลงในกรดกัดแก้ว 5% เป็นเวลา 2 นาที
13. ล้างด้วยน้ำ DI
14. เป่าแห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

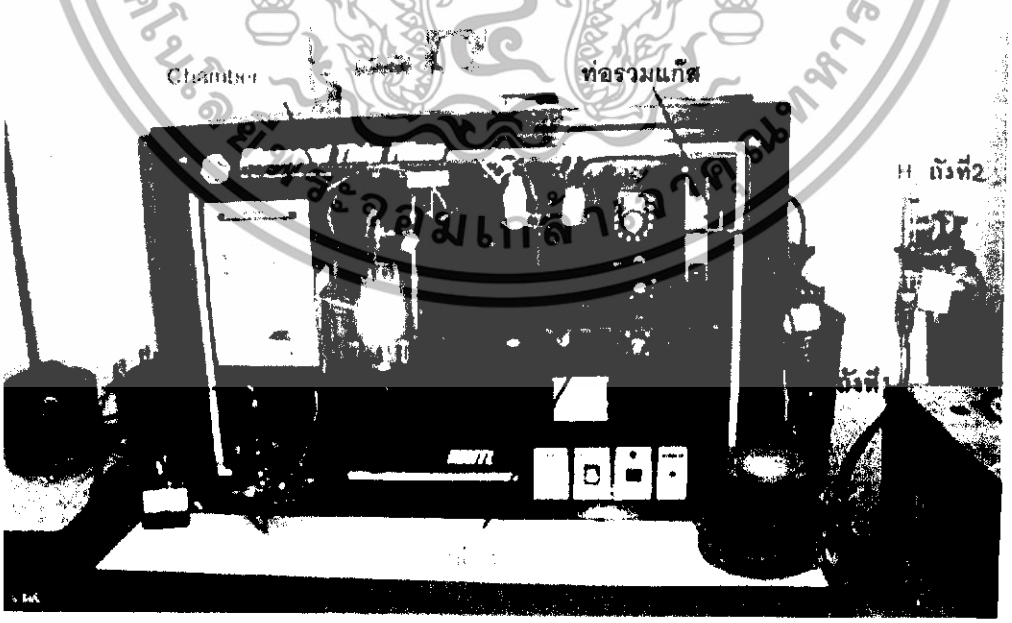
หลังจากทำความสะอาดพื้นฐานรองซิลิคอนแล้วเราจะนำฐานรองซิลิคอนไปทำการเคลือบด้วย NiFe โดยขบวนการเคลือบได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Western Digital ทำการเคลือบให้โดยใช้วิธี DC plasma sputtering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 กระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

ในปริญญานิพนธ์เล่มนี้จะใช้วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธี HFCVD โดยใช้ชุดทดลองที่ประกอบขึ้นซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.1 ซึ่งจากรูปชุดทดลองที่สร้างขึ้นนั้นจะประกอบด้วยอุปกรณ์ต่างๆ ดังนี้

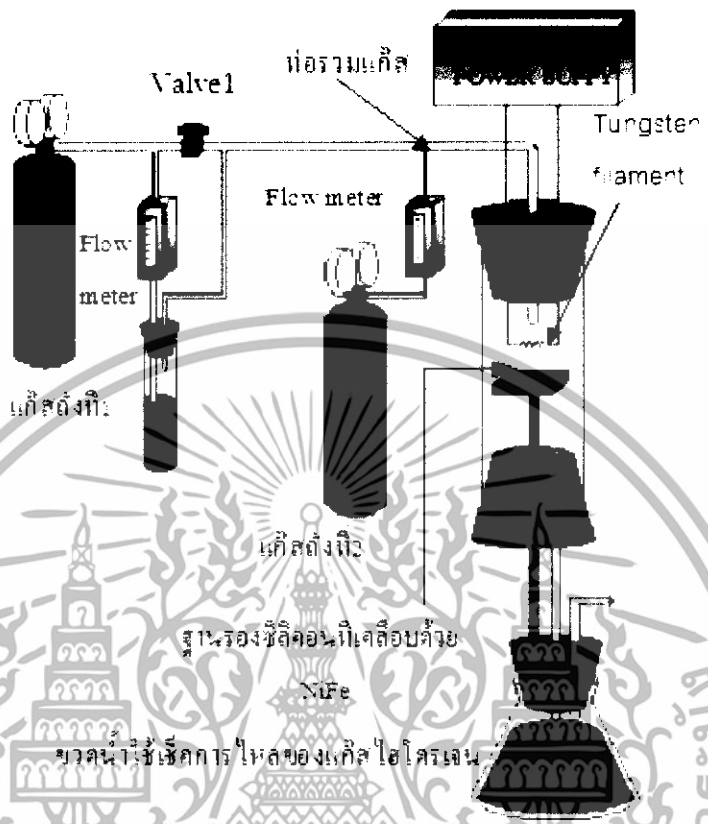
1. ถังแก๊สไฮโดรเจน
2. เรคกูเลเตอร์ (ทำหน้าที่ควบคุมการไหลของแก๊สไฮโดรเจน)
3. Flow meter (ทำหน้าที่ควบคุมการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านเข้าไปในแหล่งจ่าย)
4. แหล่งจ่าย (เอทธิลแอลกอฮอล์)
5. Chamber ทำจากท่อควอทซ์ทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 เซนติเมตร
6. ขั้วจ่ายไฟกระแสตรง
7. นาฬิกาจับเวลา
8. สวิทซ์พัดลมระบายความร้อน
9. สวิทซ์ Power
10. ปุ่มปรับกระแส
11. DC – Amp meter
12. แบตเตอรี่ 12 โวลต์ 3 ชุด
13. ขวดใส่น้ำสำหรับเช็คแก๊สไฮโดรเจนที่ไหลออก



รูปที่ 4.1 ชุดอุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งชุดทดลองข้างต้น สามารถเขียนเป็นระบบอย่างง่ายได้ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ระบบอย่างง่ายของการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวท์ด้วยวิธี HFCVD

จากชุดทดลองในรูปที่ 4.1 และระบบอย่างง่ายในรูปที่ 4.2 สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวท์ได้โดยใช้กระบวนการตามลำดับ ดังนี้

1. ตรวจสอบวาล์ว 1 ให้อยู่ตำแหน่งเปิดออก และปุ่มปรับกระแสให้อยู่ตำแหน่งซ้ายสุด
2. เปิดถังแก๊สไฮโดรเจนถังที่ 1 ปรับ Regulator ที่ถังแก๊สเพื่อควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนให้มีค่า 50 sccm เปิดวาล์ว 1 จับเวลา 15 นาที เพื่อไล่อากาศภายในแชมเบอร์ออกจนหมดและแน่ใจได้ว่าเป็นบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน
3. ปิดวาล์ว 1 พร้อมทั้งปรับวาล์ว 2 เพื่อให้ได้อัตราการไหลของแก๊สที่ผ่าน Flaw meter เป็นไปตามอัตราส่วนที่กำหนดเพื่อพาเอาไอระเหยของเอทิลแอกอฮอล์เข้าสู่ระบบ
4. เปิดถังแก๊ส ถังที่ 2 Regulator ที่ถังแก๊สไฮโดรเจนให้มีค่า 50 sccm ปรับวาล์ว 3 เพื่อให้ได้อัตราการไหลของแก๊สที่ผ่าน Flow meter เป็นไปตามอัตราส่วนที่กำหนด
5. เปิดสวิทซ์ Power และเปิดสวิทซ์พัดลมเพื่อระบายความร้อนขณะสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. จ่ายกระแสให้กับไส้หลอดทังสเตนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 mm ที่ได้จากการใช้ลวดทังสเตนเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 mm
7. ปรับระยะห่างระหว่างไส้หลอดทังสเตนกับฐานรองให้ได้อุณหภูมิของฐานรองเป็นไปตามที่กำหนด
8. สังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ตามเวลาที่ต้องการ
9. เมื่อครบเวลาสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่กำหนดแล้วค่อยๆ ลดการจ่ายกระแสโดยปรับปุ่มจ่ายกระแสไปทางซ้ายมืออย่างช้าๆ พร้อมทั้งปิดถังแก๊สไฮโดรเจนและปิดสวิทช์ Power
10. รอจนกระทั่งแก๊สไฮโดรเจนที่ค้างอยู่ในระบบไหลออกหมด โดยสังเกตจากฟองน้ำในขวดรูปชมพู่
11. เปิดวาล์ว 2, 3 รอจนกระทั่งระบบเย็นปิดสวิทช์พัดลม เป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ นำชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบต่อไป

4.3 การทดลอง

การทดลองบนฐานรองซิลิคอนที่เคลือบด้วย NiFe เป็นการทดลองเพื่อที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยในการทดลองเราจะทำการศึกษาผลของพารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์โดยวิธี HFCVD เพื่อสังเกตผลของพารามิเตอร์ต่างๆว่ามีผลกระทบกับคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้อย่างไร โดยพารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์โดยวิธี HFCVD ที่เราต้องการศึกษามีดังนี้

1. อุณภูมิของฐานรอง

สำหรับอุณภูมิของฐานรองเราจะทำการศึกษาผลของอุณภูมิ ที่ 100, 200, 300, 400, 500, 600 และ700 องศาซลเซียส

2. เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

ในการสังเคราะห์นั้นเราจะทำการสังเคราะห์เพื่อสังเกตผลโดยใช้เวลา 30นาที, 60นาที, และ 90นาที

3. อัตราส่วนของก๊าซที่ปล่อยเข้าไปใน chamber

สำหรับก๊าซที่เราใช้ในการสังเคราะห์นั้นจะเป็นส่วนผสมกันของสองชนิด คือ ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซไฮโดรเจนที่อิ่มตัวด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ โดยอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ 10ต่อ90, 50ต่อ50 และ90ต่อ10 ตามลำดับ

ซึ่งการทดลองที่ออกแบบไว้สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิฐานรอง(องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกพ่าด้วยเอทิลแอลกอฮอล์(sccm)								
	10ต่อ90			50ต่อ50			90ต่อ10		
	30 นาที	60 นาที	90 นาที	30 นาที	60 นาที	90 นาที	30 นาที	60 นาที	90 นาที
100									
200									
300									
400									
500									
600									
700									

ตารางที่ 4.1 แสดงการทดลองที่ออกแบบไว้เพื่อศึกษาผลของพารามิเตอร์ในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้

4.4 การวิเคราะห์ผล

คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาถึงลักษณะและคุณสมบัติต่างๆ ในแต่ละเงื่อนไขการสังเคราะห์ เพื่อทำการหาเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสม

โดยในการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นั้น เราจะใช้เทคนิค Scanning Electron Microscopy, Tunneling Electron Microscopy และเทคนิค X-ray diffraction โดยในแต่ละเทคนิคนั้นจะถูกนำมาประยุกต์ใช้งานตามความเหมาะสมขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ในการวิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์คาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งได้แก่ อัตราส่วน(Flow rate) ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์, อุณภูมิของฐานรอง และระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองบนฐานรองซิลิกอนโดยการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆนั้น จะถูกนำไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy(SEM), Energy Dispersive Spectrometry(EDS) และ Transmission Electron Microscopy(TEM) ตามความเหมาะสม

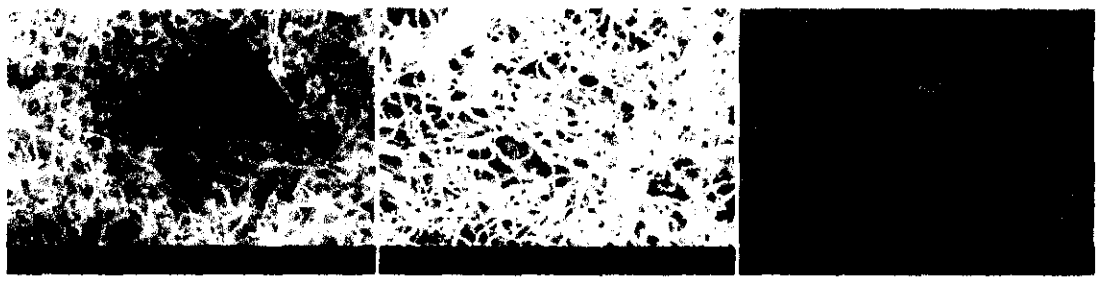
5.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์และอุณภูมิของฐานรองที่มีต่อคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์และอุณภูมิของฐานรองที่มีต่อคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นั้น เราจะทำการทดลองโดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน(Flow rate) ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์3ค่าด้วยกันคือ 10:90, 50:50 และ90:10 sccm โดยในแต่ละค่าอัตราส่วน(Flow rate)เราจะทำการเปลี่ยนแปลงค่าอุณภูมิฐานรองดังนี้ 100, 200, 300, 400, 500, 600 และ700°C โดยใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 60 นาที ซึ่งเราสามารถแสดงผลของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยภาพถ่ายจาก SEM ดังนี้

(a) **(b)**

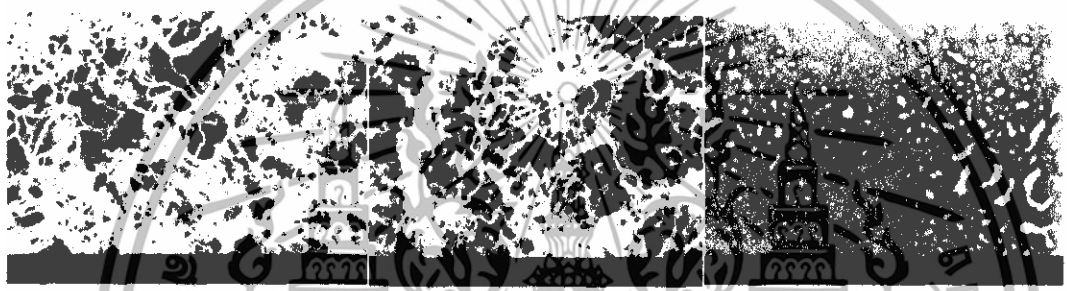
รูปที่ 5.1 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 100 และ 200 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า10:90, 50:50 และ90:10 sccm (a) ที่อุณหภูมิฐานรอง 100 °C (b) ที่อุณหภูมิฐานรอง 200 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



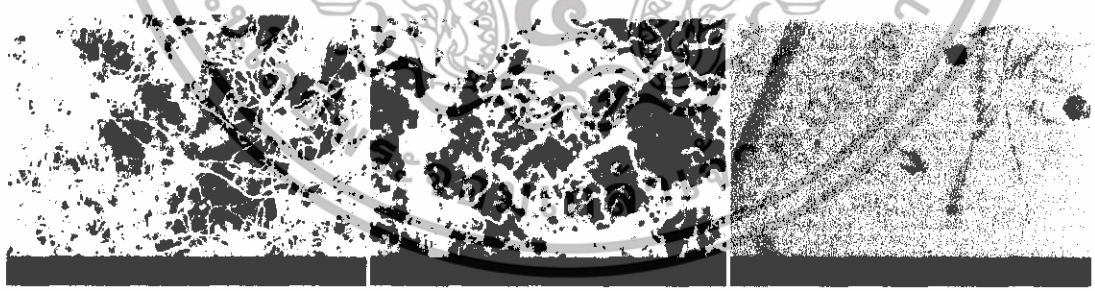
(a) (b) (c)

รูปที่ 5.2 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 300 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm



(a) (b) (c)

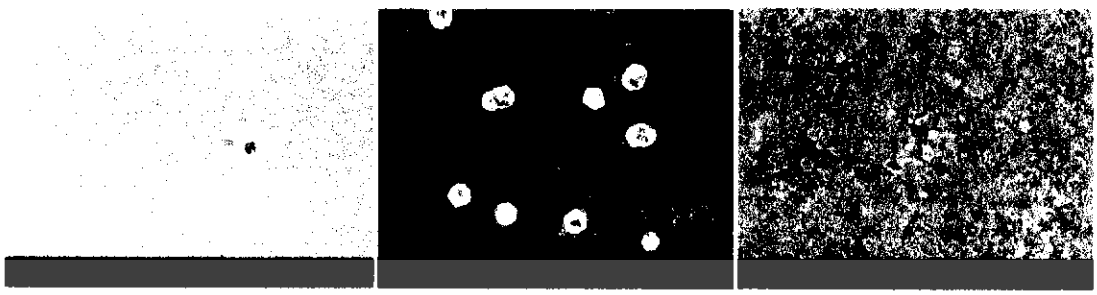
รูปที่ 5.3 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 400 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm



(a) (b) (c)

รูปที่ 5.4 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 500 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a) (b) (c)

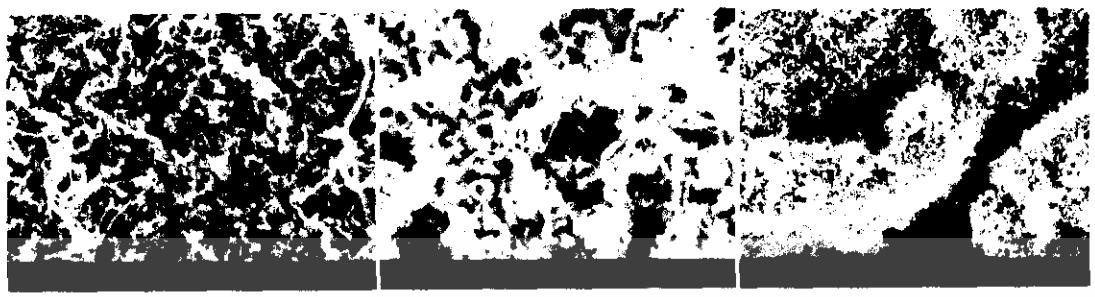
รูปที่ 5.5 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 600 และ 700 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า (a) 10:90 sccm (b) 50:50 sccm (c) 90:10 sccm

ซึ่งจากผลของการถ่าย SEM เราสามารถสรุปได้ว่า ในทุกๆอัตราส่วนของก๊าซ ที่อุณหภูมิ 100 และ 200 °C เราพบว่าในการสังเคราะห์นั้นจะไม่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ปรากฏขึ้น และที่อุณหภูมิ 300, 400 และ 500 °C เราพบว่าที่อัตราส่วน 10:90 และ 50:50sccm นั้นจะมีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์เกิดขึ้น แต่ในอัตราส่วน 90:10sccm กลับไม่พบว่ามีคาร์บอนนาโนทิวป์ถูกสังเคราะห์ขึ้นแต่อย่างใด สำหรับในกรณีที่ใช้อัตราส่วนของก๊าซ 10:90 และ 50:50sccm อุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 600 และ 700 °C เราพบว่าสิ่งที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นจะเป็นเพชร ในขณะที่อัตราส่วน 90:10sccm กลับไม่พบว่ามีคาร์บอนนาโนทิวป์ถูกสังเคราะห์ขึ้นแต่อย่างใด

5.2 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

จากผลการทดลองที่5.1 เงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์คือ ที่อัตราส่วน(Flow rate)ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ ค่า10:90 และ50:50sccm โดยช่วงของอุณภูมิที่เหมาะสมคือ 300-500°C ในส่วนของการทดลองนี้เราต้องการศึกษาถึงผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังนั้นเราจึงทำการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาที่ใช้ในการสร้างเป็น 30นาที, 60 นาทีและ 90 นาที โดยใช้ค่าอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจน 50:50sccm และอุณหภูมิฐานรอง 400°C ซึ่งเราสามารถแสดงผลภาพถ่ายจาก SEM ได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



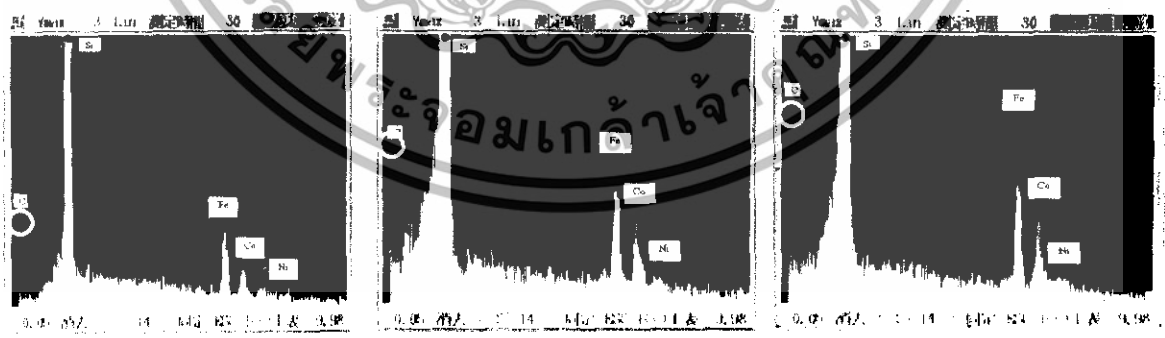
(a) (b) (c)

รูปที่ 5.6 ลักษณะชิ้นงานที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิฐานรอง 400 °C ขณะที่ใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 50:50 sccm (a) 30 นาที (b) 60 นาที (c) 90 นาที

โดยในทุกๆพารามิเตอร์ในการสังเคราะห์ที่สังเคราะห์ได้คาร์บอนนาโนทิวป์นั้น พบว่าความหนาแน่นของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ ได้นั้น จะมีค่าความหนาแน่นมากขึ้นตามระยะเวลาเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

5.3 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค EDS

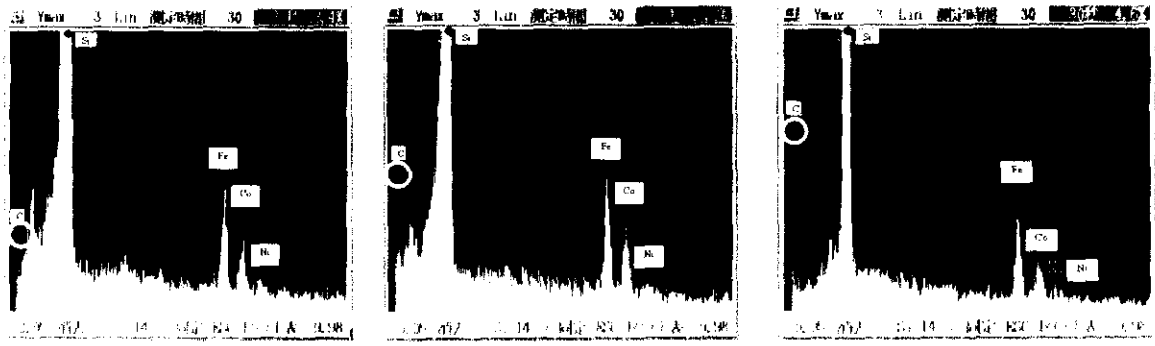
ในการทดลองนี้เราจะนำคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของสาร โดยการใช้เทคนิคEDS ซึ่งผลการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังรูปข้างล่าง



(a) (b) (c)

รูปที่ 5.7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคEDS โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 10:90 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



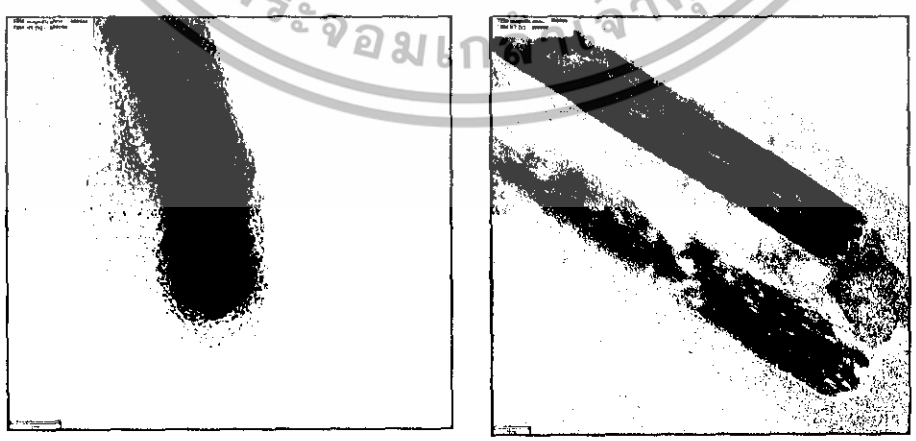
(a) (b) (c)

รูปที่ 5.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคEDS โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 50:50 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C

จากการวิเคราะห์ผลโดยใช้เทคนิคEDS เราจะสังเกตเห็นได้ว่าปริมาณของธาตุคาร์บอน จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามอุณภูมิของฐานรองที่ใช้ในการสังเคราะห์ โดยที่อุณภูมิ300°Cจะมีปริมาณธาตุคาร์บอนน้อยที่สุด และจะมีค่ามากขึ้นที่อุณภูมิ 400°Cและ500°C ตามลำดับ ในส่วนของอัตราส่วนระหว่างแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์นั้น เราพบว่าไม่ได้มีผลต่อปริมาณของธาตุคาร์บอนแต่อย่างใด เนื่องจากปริมาณที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิคEDSนั้น ทั้งในส่วนของอัตราส่วน 10:90 และ 50:50มีค่าใกล้เคียงกันมาก

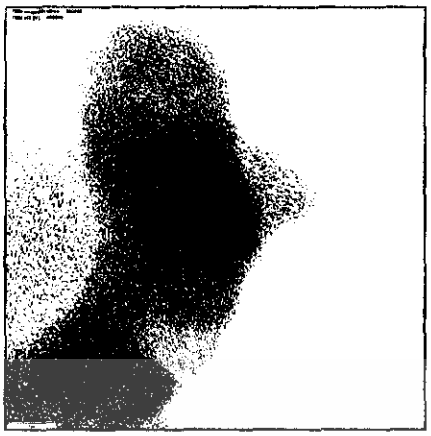
5.4 การวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค TEM

ในการที่เราต้องการวิเคราะห์โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นั้น เรามีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้เทคนิคTransmission Electron Microscopy(TEM)หรือเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เข้ามาช่วยในการวิเคราะห์ ซึ่งผลของการวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังนี้



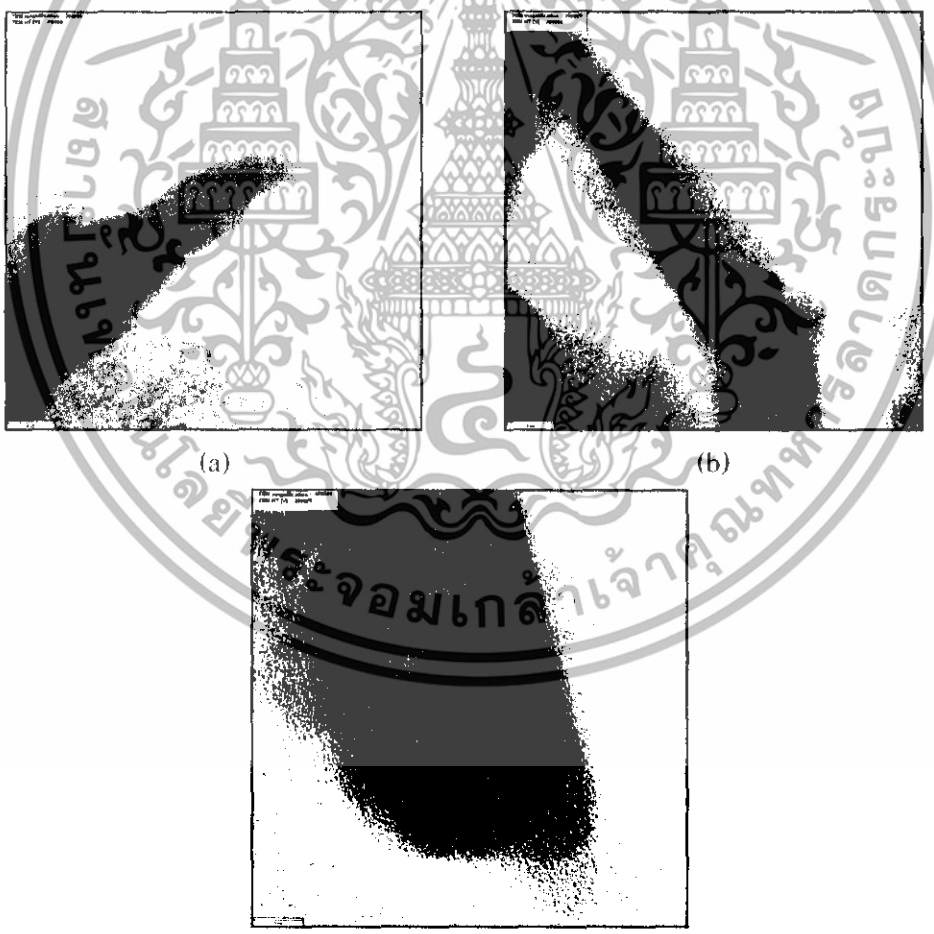
(a) (b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(c)

รูปที่ 5.9 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 50:50 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C



(a) (b)

(c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 5.10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคTEM โดยใช้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ค่า 10:90 sccm อุณภูมิ(a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C

จากรูปที่5.9และ5.10 เราสามารถบอกได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นั้นเป็นลักษณะของMWNTsทั้งหมด นอกจากในการสังเคราะห์ที่ใช้อุณภูมิของฐานรองที่แตกต่างกัน จะทำให้ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าแตกต่างกันตามไปด้วย ซึ่งค่าของเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่อุณภูมิฐานรองและอัตราส่วนของไฮโดรเจนก๊าซค่าต่างๆ สามารถแสดงได้ดังตาราง

อุณภูมิฐานรอง (°C)	อัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจน 50:50 sccm	อัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจน 10:90 sccm
300	Ø ~ 9 nm	Ø ~ 12nm
400	Ø ~ 15 nm	Ø ~ 16 nm
500	Ø ~ 18 nm	Ø ~ 20 nm

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ ที่อุณภูมิฐานรองและอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนค่าต่างๆ

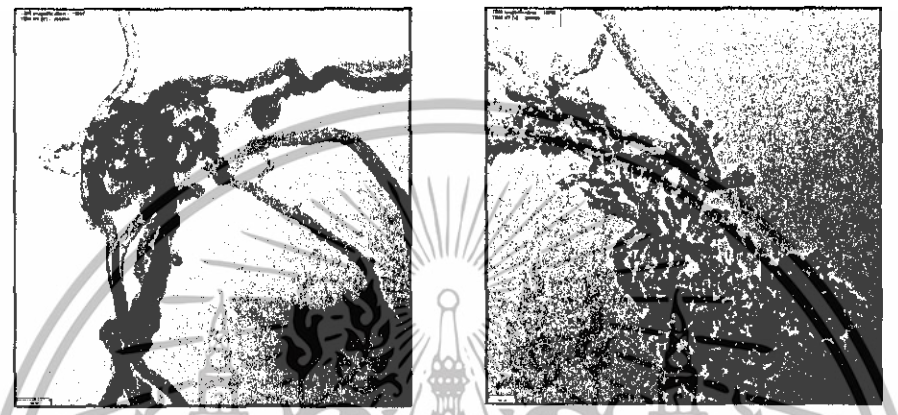
จากตารางที่5.1 เราพบว่าค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์จะมีค่ามากขึ้นตามอุณภูมิของฐานรอง โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์โดยใช้อุณภูมิฐานรอง500°C จะมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางที่มากที่สุด โดยในส่วนของอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนนั้น เราพบว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อัตราส่วน 10:90 sccm จะมีขนาดใหญ่กว่ากรณีของอัตราส่วน 50:50sccm

5.5 การกำจัดอนุภาคของโลหะที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้

จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคTEM เราพบว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีการปะปนของอนุภาคโลหะอยู่ ซึ่งการปะปนของอนุภาคโลหะในคาร์บอนนาโนทิวป์นั้น จะมีผลทำให้คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ มีประสิทธิภาพลดน้อยลง ดังนั้นการที่เราจะนำคาร์บอนนาโนทิวป์ไปประยุกต์ใช้งาน เราจะต้องกำจัดสิ่งเหล่านี้ออกเสียก่อน โดยในการกำจัดออกนั้น สามารถทำได้โดย นำเอาไปต้มในสารละลายกรดไนตริกความเข้มข้น70% โดยในการทดลองเราจะทำการต้มที่อุณภูมิค่าต่างๆกัน 3 ค่า ซึ่งได้แก่ 50°C, 90°Cและ120°C โดยใช้เวลาในการต้ม 120

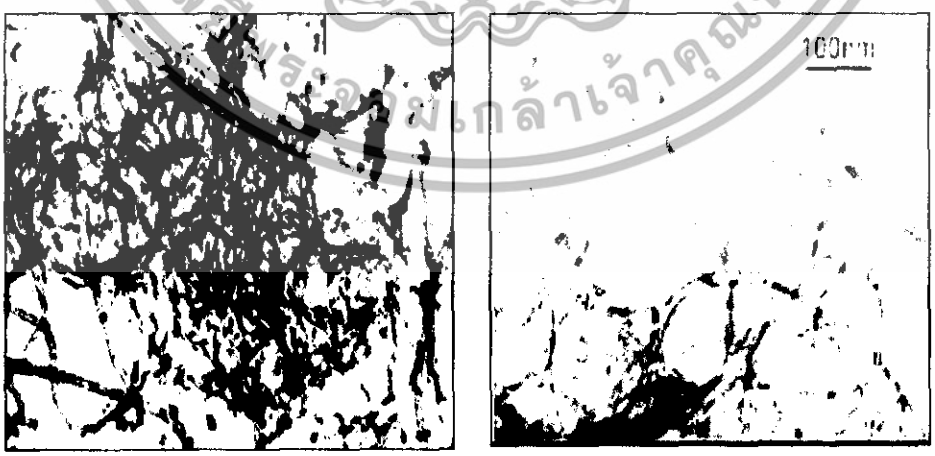
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นาที เพื่อทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดอนุภาคของโลหะที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 5.11 ภาพถ่ายTEM ที่แสดงถึงอนุภาคโลหะที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้

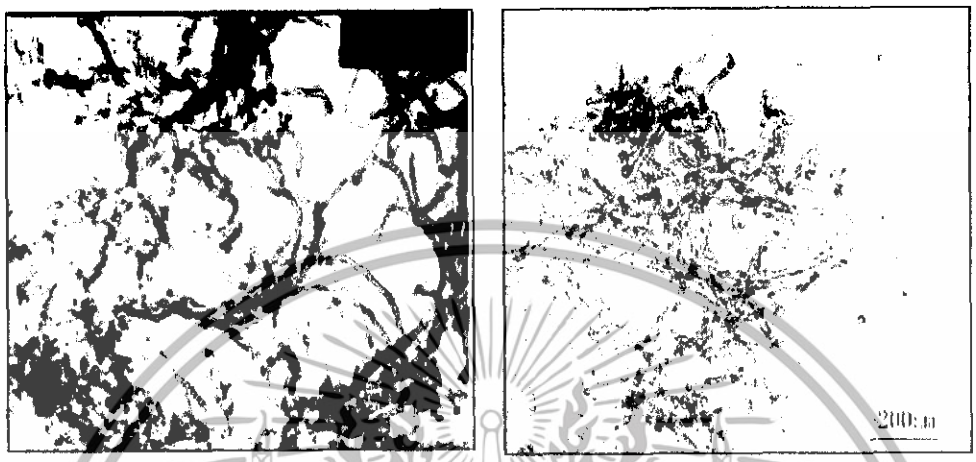
รูปที่5.11 แสดงการปะปนของอนุภาคโลหะในคาร์บอนนาโนทิวป์(จุดสีดำในรูป) ซึ่งเราสามารถแสดงรูปถ่ายSEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ผ่านการต้มในกรดโดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณภูมิ ได้ดังรูปข้างล่าง



(a) (b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 5.12 ภาพถ่ายSEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกปะปนด้วยอนุภาคของโลหะ (a) ก่อนการนำไปต้มในกรดไนตริก (b) หลังจากนำไปต้มในกรดไนตริกความเข้มข้น70% โดยอุณภูมิที่ใช้ในการต้มคือ 50°C โดยใช้เวลาในการต้ม 120 นาที



(a) (b)

รูปที่ 5.13 ภาพถ่ายSEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ถูกปะปนด้วยอนุภาคของโลหะ (a) ก่อนการนำไปต้มในกรดไนตริก (b) หลังจากนำไปต้มในกรดไนตริกความเข้มข้น70% โดยอุณภูมิที่ใช้ในการต้มคือ 90°C โดยใช้เวลาในการต้ม 120 นาที

หลังจากนำคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ ไปทำการต้มในกรดไนตริกความเข้มข้น70% เราสังเกตได้ว่าในการต้มที่อุณภูมิ50°C นั้น อนุภาคของโลหะส่วนมากจะถูกกำจัดออกไป ยังคงเหลือการปะปนบ้างเล็กน้อย แต่ในส่วนของการต้มที่อุณภูมิ 90°Cนั้นเราพบว่า อนุภาคของโลหะถูกกำจัดออกทั้งหมด สังเกตเห็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ไม่มีสิ่งเจือปน และที่อุณภูมิ120°C นั้น ปรากฏว่าเมื่อเราทำการต้มทิ้งไว้จนครบระยะเวลา 120 นาที เราพบว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เราทำการสังเคราะห์นั้นถูกกำจัดออกไปทั้งหมด เหลือเพียงแต่ฐานรองซิลิกอนเคลือบด้วยNiFe เท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6
สรุปและวิจารณ์

ผลการวิจัยที่นำเสนอนี้เป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการนำคาร์บอนนาโนทิวป์ไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อื่นๆต่อไป คาร์บอนนาโนทิวป์ถูกสังเคราะห์ด้วยระบบ CVD แบบความร้อนโดยมีไอระเหยของเอททิลแอลกอฮอล์ในแก๊สไฮโดรเจนซึ่งอาจจะใช้แก๊สอื่นก็ได้เป็นแหล่งจ่าย ปฏิกิริยาทางเคมีถูกกระตุ้นโดยพลังงานความร้อนจากไส้หลอดทังสเตน ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์บนฐานรอง ฐานรองซิลิคอนที่เคลือบด้วย NiFe โดยจากผลการทดลองเราพบว่า การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์บนฐานรอง ซิลิคอนที่เคลือบด้วย NiFe จะเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ในช่วงที่อุณหภูมิฐานรอง 300 – 500°C โดยอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเอทิลแอลกอฮอล์ที่เราพบว่ามีคาร์บอนนาโนทิวป์เกิดขึ้นคือ ที่อัตราส่วน 10:90 และ 50:50(sccm) นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคEDS เราพบว่ายิ่งเพิ่มอุณภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มากขึ้น จะทำให้ปริมาณของคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มากขึ้นตามไปด้วย ในส่วนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นั้น เราพบว่าค่าของเส้นผ่านศูนย์กลางจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณภูมิ และในการกำจัดอนุภาคของโลหะที่ปะปนอยู่ในคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นั้น เราสามารถทำได้โดยการนำคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ไปต้มในกรด ซึ่งในงานวิจัยนี้เราจะใช้กรดไนตริกความเข้มข้น70% ซึ่งจากการทดลองพบว่าอุณภูมิที่พอเหมาะสำหรับใช้ในการกำจัดอนุภาคของโลหะออกจากคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้คือ ที่อุณภูมิ90°C

ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยทั้งหมดสามารถนำไปพัฒนาในการนำคาร์บอนนาโนทิวป์ไปใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากการสังเคราะห์จับตัวกันเป็นกลุ่ม การนำไปประยุกต์ใช้ต้องใช้เทคนิคที่จะทำการแยกคาร์บอนนาโนทิวป์ เช่น เทคนิค AFM จะสามารถแยกคาร์บอนนาโนทิวป์ ออกมาเพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อ้างอิง

[1] ดร.ชัฌชณา ธนชยานนท์, ดร.สิริสุนทร สุโพธิณะ, ดร.จุรีรัตน์ ประสบ, วิลาสินี วุฒิกิรสกล, Dr.John T.H.Pearce. **การประยุกต์ TEM ในงานด้านวัสดุศาสตร์ และวิศวกรรม.** ศูนย์เทคโนโลยีโลหะวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) : สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

[2] ดร.สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์, ดร.ฐิติ หนูแก้ว. "งานวิจัยการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยวิธี CVD" **LAB. To DAT.** ปีที่ 46, สิงหาคม 2546. หน้า 14 – 20.

[3] ทวีศักดิ์ มัฏฐาพันธ์, รศ.ดร.วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง. "การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธี CVD แบบความร้อน" **วารสารพระจอมเกล้าลาดกระบัง.** ปีที่ 12. ฉบับที่ 3. ธันวาคม 2547

[4] พรศักดิ์ อรรถวานิช. **วัสดุศาสตร์ พระราชบัญญัติฉบสิทธ์.** พ.ศ.2536.

[5] รศ.ดร.วทยา เรืองพรวิสุทธ์. **ปฏิกิริยาเร่ง.** สำนักพิมพ์ ส.ส.ท. สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย ญี่ปุ่น). พฤษภาคม 2547.

[6] A. Huczko. **Synthesis of aligned carbon nanotubes.** Published online 30 August 2001.

[7] Brain R Pamplin. **Crystal Growth.** Oxford : university of Bath Pergamon Press. 1975

[8] C Dekker. "Carbon nanotubes as molecular quantum wires." **Physics Today.** May 1999. pp 22 – 28.

[9] Donald R. Askeland. **The science and Engineering of Materials.** 3rd ed. Boston : PWS Publishing company. 1987

[10] Eileen Wilks. **Properties and Applications of Diamond.** Oxford : Butter worth – Heinemann. 1991

[11] Glusker, Jenny Pickworth et al. **Crystal structure Analysis For Chemists and Biologists.** New York : VCH 1994.

[12] Hidetoshi Miyashita, Takahito Ono, Phan Ngoc Minh, Masayoshi Esashi. **Selective Growth of Carbon Nanotubes for Nano Electro Mech anical Device.** IEEE, 2001, PP 301 – 304.

[13] J.E Field. **The Properties of Natural and Synthetic Diamond.** London : Harcourt Brace Janovich Publisher. 1992

[14] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto. **Introductory Raman Spectro Scopy**. London : Academic Press. Inc. 1994

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[15] Lawrence S.pan, Dom R. Kania, **Diamond : Electronic Properties and applications.** Boston : kluwer academic Publishers. 1995.

[16] Richard E. Smalley. **Carbon Nanotubes synthesis.** New York : massachusetts yorktown Heghts. January 2001.

[17] S.Iijima. **Helical microtubules of graphitic carbon.** Nature 345, 1991, pp 56 – 58.

[18] S.Iijima., T.Ichihashi. **Single shell carbon nanotubes of one nanometers diameter.** Nature 363, 1993, pp 503 – 605.

[19] Stephen J.Harris, Anita M.Weiner, Thomas A.Perry. "**Filament assisted diamond growth kinetics.**" J. Appl. phys., Vol. 70 (3), August 1991, Pp.1385 – 1391.

[20] Vainshtein, Boris k. **Fundamentals of Crystals.** 2nd ed. Berlin : Springer – Verlag. 1994.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพผนวก ก

ตารางที่ ก-1 แสดงการเปรียบเทียบค่า Thermal conductivities

Material	Conductivity (w/mk)
Carbon nanotubes	3,000 – 6,000
Diamond (Type II)	2,000
Boron nitride (theory)	1,300
Beryllium oxide	370 – 590
Water	561
Silicon carbide	490
Silver	418
Copper	380
Aluminum nitride	370
Gold	311
Aluminum	238
Tungsten	170
Silicon	150
Oil, Transformer	136
Iron	182
Graphite	80 – 250
Palladium	70
Platinum	69
Tin	65
Gallium arsenide	46
Germanium	28
Titanium	20
Quartz	7 – 14
Indium arsenide	7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ตาราง ข – 1 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's modulus

Material	Value (N/m^2)
Carbon nanotubes	1 x 1,012
Diamond	1,000
Tungsten	340 x
Steel	172 – 205
Ferrites (most)	150
Platinum	147
Cast iron	138
Copper	124
Silicon	113
Quartz	79 – 107
Gold	74 – 80
Silver	71 – 78
Aluminum	69
Tin	41 – 45
Lead	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

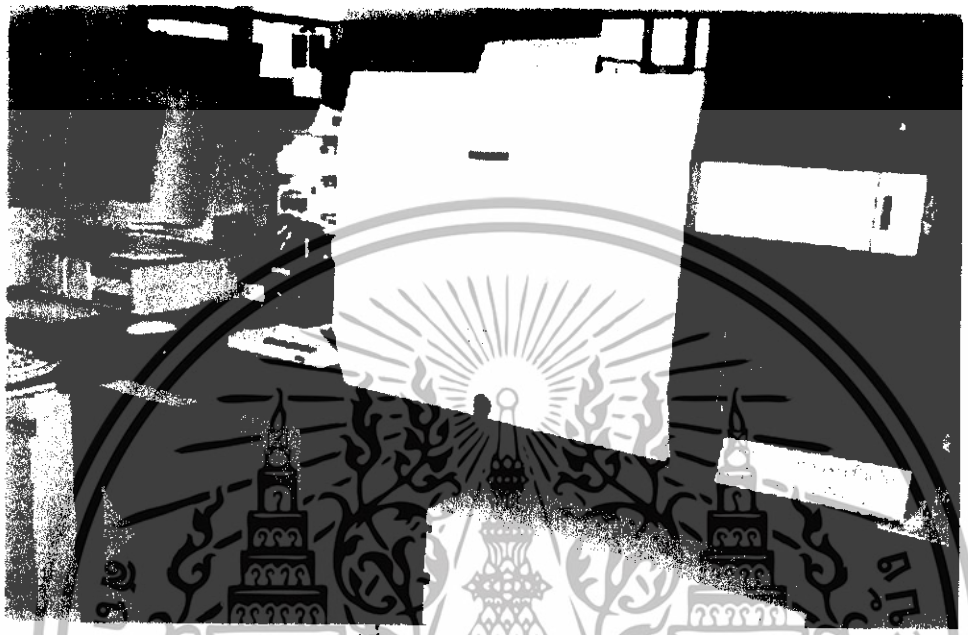
ภาคผนวก ค

ตารางที่ ค-1 สมบัติทางกายภาพของสารที่นำมาใช้เป็นฐานรองในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

สาร	จุดหลอมเหลว (°C)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	ความหนาแน่น ($g/^{o}cm^{3}$)	ความนำความร้อน (W/cm deg)	สัมประสิทธิ์การกระจายความร้อน (10^{-6})	พลังงานพื้นผิว (Jm^{-2})	ความต้านทาน ($\mu\Omega cm$)	ฟังก์ชันงาน (eV)
Si	1412	5.42	2.33	0.83	24	1.46(111)	3.5×10^{11}	4.1
Al	660	4.04	2.7	2038	23.8	1.085/0.939	2.45	3.74
Cu	1083	3.61	8.96	4.16	16.8	2.08(100)	1.56	4.47
Pt	1769	3.92	21.45	0.699	9.0	2.691/2.055	9.81	5.29
W	3380	3.16	19.3	1.69	4.4	3.468/2.487	4.9	4.50
Mo	2615	3.14	10.22	1.38	5.1	2.877/2.116	5.2	4.27
Au	1063	4.07	19.3	3.11	14.2	1.626/1.345	2.04	4.58

ภาคผนวก ง

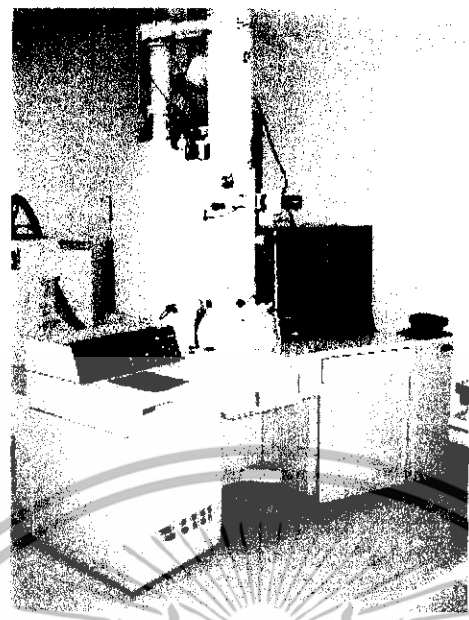
เครื่องมือวิเคราะห์ผลการทดลอง



รูปที่ ง-1 Raman spectroscope

รูปที่ ง-2 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ง-3 เครื่อง Tranmission Electron Microscope (TEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้