

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสร้างแอมโมเนียเซ็นเซอร์โดยใช้ฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์

FABRICATION OF AMMONIA SENSOR BASED ON CARBON
NANOTUBE FILMS



นายวิกิจ ชื่นใจดี

รพ.
๑๘/๒๗
๒๕๔๙

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 72842
วัน,เดือน,ปี..... 23 ส.ย. 2550

b. 11๗๗ 31๘2
i.....

ปริญญาบัตรนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2549

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสร้างแอมโมเนียเซ็นเซอร์โดยใช้ฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์
FABRICATION OF AMMONIA SENSOR BASED ON CARBON
NANOTUBE FILMS



ปริญญาานิพนธ์สำหรับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาโท ปีการศึกษา 2549

ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เรื่อง การสร้างแอมโมเนียเซนเซอร์โดยใช้ฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์

ผู้จัดทำ

นายวิกิจ ชื่นใจดี รหัส 47015221




.....
(ผศ.ดร. สุทธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์)

อาจารย์ที่ปรึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The fabrication of ammonia sensors based on carbon nanotubes films

Mr. Weckij Chuenjaidee ID. 47015221

Asst. Prof. Sutichai Chaisitsak Advisor

Educational Year 2006

Abstract

Since qualifications of carbon nanotube bundles is to accept a molecule and high gas adsorption. So its can application for gas sensors. This report present the fabrication of ammonia sensors using carbon nanotubes films. The main purpose of study is to investigate and develop an ammonia sensor with high sensitivity. Sensor is construnt on station 1cm^2 size and have a simple structure which bases on carbon nanotubes thin film depositse on SiO_2 / Si wafer (10000 \AA^0) with Al finger electrodes (finger gap $\sim 50 \mu\text{m}$). The carbon nanotubes thin film is synesize by using the CVD pyrolysis of ethanol and ferocence as a carbon source and catalytic, respectively. The investigation is the nanotubes films study shows that the different position of the films deposited along the inner quartz reactor can effect the response, condition resistance, recovery and stability of the ammonia sensor.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาโทเล่มนี้ สามารถสำเร็จลุล่วงสมบูรณ์ได้ต้องขอขอบคุณ ความกรุณา ความเอาใจใส่ของ ผศ.ดร. สุทธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์ เป็นอย่างมากที่ให้คำปรึกษา ความรู้ และความอนุเคราะห์เครื่องมือในห้องวิจัย วัสดุและอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (Nano Electronics Materials and Devices : NEMD Lab) ขอขอบคุณศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ (ERC) สำหรับเครื่องมือต่างๆ และขอขอบคุณ พี่ บั้ววรรณ์ ไชยชงรัตน์ และน้องๆในห้องแลป NEMD Lab ที่คอยช่วยเหลือและกำลังใจตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
สารบัญ.....	III
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
1.2 นิยามของเซ็นเซอร์.....	2
1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 แนวโน้มและการประยุกต์ใช้อุปกรณ์ตรวจจับทางเคมีในอนาคต.....	3
บทที่ 2 พื้นฐานและการประยุกต์ใช้งานของคาร์บอนนาโนทิวป์.....	4
2.1 บทนำ.....	4
2.2 รูปแบบของคาร์บอน.....	6
2.2.1 เพชร.....	6
2.2.2 กราไฟต์.....	6
2.2.3 บัคมินสเตอร์ฟูลเลอเรนซ์.....	8
2.2.4 คาร์บอนนาโนทิวป์.....	8
2.2.5 คาร์บอนไฟเบอร์.....	9
2.2.6 อะมอฟิสคาร์บอน.....	9
2.3 ชนิดของคาร์บอนนาโนทิวป์.....	9
2.3.1 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว SWNTs.....	11
2.3.2 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น MWNTs.....	11
2.4 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวป์.....	12
2.5 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์.....	18
2.5.1 Base Growth.....	18
2.5.2 Tip Growth.....	18
2.6 การประยุกต์การใช้งานคาร์บอนนาโนทิวป์.....	19

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	31
2.2	32
4.1	51
4.2	53
4.3	54



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 การจัดกลุ่มของทรานสดิวเซอร์ (Transducers)	2
2.1 การรวมตัวของอะตอมคาร์บอนแบบไฮบริดเซชัน.....	4
2.2 พันธะซิกมา(σ)และพันธะพาย(π)	5
2.3 โครงสร้างของเพชร.....	6
2.4 โครงสร้างของกราฟไฟต์.....	7
2.5 โครงสร้างฟูลเลอร์เร็นซ์.....	8
2.6 คาร์บอนนาโนทิวป์.....	9
2.7 การม้วนตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์.....	10
2.8 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังเดี่ยว.....	11
2.9 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบหลายผนัง.....	11
2.10 (ก) ยูนิตเซลล์ และ (ข) Brillouin zone ของ 2D กราไฟต์ถูกแทน ด้วยบริเวณที่แรงของสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน(rhombus) และหกเหลี่ยม(hexagon) ตามลำดับ โดยที่ a_i และ b_i ($i=1,2$) คือยูนิตเวกเตอร์และรีซิฟโทคอลแลคทีชเวกเตอร์ ตามลำดับ. จุดที่สมมาตรใน 2D Brillouin zone เรียกจุด Γ , M และ K	12
2.11 แลคทีชหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดย $C_h = 4a_1 + 2a_2$ SWNT. ยูนิตเซลล์คือบริเวณที่แรง ซึ่ง $N = 28$ และมุมระหว่าง a_1 และ C_h คือ มุมไชรอล θ ($0 \leq \theta \leq 30^\circ$).....	13
2.12 (ก) Brillouin zone ของ SWNT ถูกแทนด้วยเส้น W-W' ในกรณี $(n,m) = (4,2)$ และ (ข) รูปเสมือนแต่ทำการลดโซน โดยเวกเตอร์ K_1 และ K_2 คือรีซิฟโทคอลแลคทีชเวกเตอร์ ซึ่งสัมพันธ์กับ C_h และ T ตามลำดับ.....	15
2.13 3D Brillouin zone ของ กราไฟต์และ cutting line สำหรับ $(n,m) = (4,2)$ SWNT.....	16
2.14 วงกลมที่แรงเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรงจะเป็นโลหะ.....	17
2.15 โครงสร้างของ (ก) ชนิด zig-zag (ข) ชนิด armchair (ค) ชนิด chiral โดย $(n,m) = (10,0), (8,8), (10,5)$ ตามลำดับ.....	17
2.16 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ (ก)แบบ Base Growth และ (ข)แบบ Tip Growth... ..	19
2.17 ลักษณะ Single-molecule Transistor.....	21
2.18 เชมิตัลเซนเซอร์ที่ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์ สำหรับตรวจวัดก๊าซ หรือสาร โมเลกุลอื่น.....	21

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.19 เอนไซม์กลูโคสออกซิเดสจับกับหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์.....	23
2.20 ภาพจาก AFM ของเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสที่ตรึงอยู่บน SWNTs.....	23
2.21 ระบบ Arc discharge.....	24
2.22 ระบบ Laser ablation.....	25
2.23 ระบบ Hot-filament enhance Chemical vapor deposition	26
2.24 ระบบ Vapor phase growth.....	27
2.25 ระบบ High pressure CO disproportionate process.....	28
2.26 ระบบ Plasma enhance chemical vapor deposition	28
2.27 ระบบ Thermal chemical vapor deposition.....	30
3.1 แผนภาพการทำงานของ TEM และ SEM.....	34
3.2 ภาพจาก TEM แสดงรูปร่างของ MWNTs.....	36
3.3 ภาพ SEM แสดงคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้.....	37
3.4 แสดงระดับพลังงานของ Rayleigh Scattering, Stokes Raman scattering และ anti-Stokes scattering.....	38
3.5 กราฟความถี่รามานแสดงโหมดต่างๆ.....	39
3.6 การสั่นของอะตอมคาร์บอนสำหรับ (ก) โหมด RBM และ (ข) โหมด G-band.....	40
3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่รามานในโหมด RBM ที่แสดงด้วย ω_{RBM} กับ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ (ก) $A=234\text{cm}^{-1}$ และ $B=10\text{cm}^{-1}$ ในกรณีของของ SWNT-bundle(เส้นประ) และ (ข) $A=248\text{cm}^{-1}$ และ $B=0$ ในกรณีของของ Isolated SWNT (เส้นทึบ).....	41
3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง d กับ ω_{G^+} และ ω_{G^-} ของ SWNTs หลายๆท่อ ที่มี คุณสมบัติของโลหะและสารกึ่งนำ โดยที่จุดที่มีการระบายสีดำมีคุณสมบัติ เป็นสารกึ่งตัวนำและจุดที่ไม่มีการระบายสีดำมีคุณสมบัติเป็นโลหะ.....	42
4.1 ภาพแสดงโครงสร้างของหัววัดก๊าซ.....	44
4.2 ภาพถ่ายโปรแกรม Coreldraw ที่นำมาออกแบบลวดลายต้นแบบ.....	45
4.3 ต้นแบบมาส์กที่ใช้สร้างขั้วอิเล็กโทรด.....	45
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของซิลิคอนไดออกไซด์กับเวลา (ก) กระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง (ข) กระบวนการออกซิเดชันแบบชื้น.....	47

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 แผนภาพกระบวนการออกซิเดชัน	
(ก) กระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง (ข) กระบวนการออกซิเดชันแบบชื้น.....	48
4.6 ขั้นตอนของกระบวนการโฟโตลิโธกราฟี.....	49
4.7 ขั้นตอนโฟโตลิโธกราฟีที่ใช้น้ำยาไวแสง	
(ก) น้ำยาไวแสงชนิดบวก (ข) น้ำยาไวแสงชนิดลบ.....	50
4.8 โครงสร้างของเครื่อง Filament Evaporator.....	51
4.9 ภาพถ่ายเตาออกซิเดชัน.....	54
4.10 ภาพถ่ายเครื่อง Filament Evaporator.....	54
4.11 ภาพถ่ายของ (ก) เครื่อง spinner (ข) เครื่อง Mask Aligner.....	55
4.12 โครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัวตรวจจับก๊าซ.....	55
4.13 ภาพถ่ายข้อั้วเล็กโตรคบนฐานรองซิลิคอนที่สร้างเสร็จแล้ว.....	57
4.14 ภาพถ่ายจริงของขั้นตอนเตรียมสารละลายโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	
(ก) ขั้นตอนการนำแอลกอฮอล์มาซึ่งน้ำหนักตามอัตราส่วนที่คำนวณไว้	
(ข) ขั้นตอนการนำผงฟลูโรเซนมาซึ่งน้ำหนักตามอัตราส่วนที่คำนวณไว้	
(ค) ขั้นตอนการนำผงฟลูโรเซนที่ผสมกับเอทานอลมาอัตรา 1:1	
(ง) สารโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านขั้นตอนการเตรียมทั้งหมดพร้อมที่จะสังเคราะห์.....	58
4.15 โครงสร้างของระบบที่ใช้การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์.....	58
4.16 กระบวนการไล่อากาศออกจากระบบ.....	59
4.17 กระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์.....	59
4.18 ภาพถ่ายหัวตรวจจับก๊าซที่สร้างเสร็จแล้ว.....	60
5.1 แสดงโครงสร้างของเซ็นเซอร์ที่สร้างด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์แบบ Chemoresistive อย่างง่ายที่สร้างด้วยวิธีโฟโตลิโธกราฟี (Photolithography) ประกอบด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์, ข้อั้วไฟฟ้า (ระยะห่างระหว่างข้อั้ว 50 μm), SiO_2 บนแผ่น Si กว้าง 0.6*0.9 mm.....	61
5.2 ตำแหน่งการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์บนแผ่นฐานรองเซ็นเซอร์ 2 แผ่นภายในท่อ Quartz.....	62
5.3 ภาพถ่าย Field-emission scanning electron microscope แสดงการเรียงตัวอย่างอิสระของท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 nm ความยาวมากกว่า 1 μm	62

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.4 ภาพแสดงระบบการวัดการตรวจจับก๊าซแอมโมเนียด้วยเซ็นเซอร์คาร์บอนนาโนทิวป์ ใน Chamber.....	63
5.5 ภาพถ่าย SEM แสดงผิวหน้าของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่อัตราส่วน SnCl ₂ (ก) 0S-1 : SnCl ₂ 0% ตำแหน่งการปลูกที่ 1 (ข) 1S-1 : SnCl ₂ 1% ตำแหน่งการปลูกที่ 1 (ค) 5S-1 : SnCl ₂ 5% ตำแหน่งการปลูกที่ 1 (ง) 10S-1 : SnCl ₂ 10% ตำแหน่งการปลูกที่ 1.....	64
5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับของฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์ กับความเข้มข้นของแอมโมเนีย 100%ที่อุณหภูมิห้อง	66
5.7 การเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซ็นเซอร์ต่ออุณหภูมิค่าต่างๆ ในที่โลง(Open air).....	67
5.8 ความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงในบรรยากาศก๊าซแอมโมเนียที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน (5000 ppm,10000 ppm,15000 ppm,20000 ppm,25000 ppm).....	68
5.9 รูปแสดงความสามารถในการ Reproducibility ของเซ็นเซอร์ที่อุณหภูมิ (ก) ที่อุณหภูมิห้อง (25 C ^o) (ข) ที่อุณหภูมิ 50 C ^o (ค) ที่อุณหภูมิ 70 C ^o (ง) ที่อุณหภูมิ 90 C ^o	70

บทที่ 1

บทนำ

หลังจากที่มีการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon nanotubes : CNTs) เมื่อปี ค.ศ. 1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อ สุมิโอ อิจิมะ (Sumio Iijima) งานวิจัยด้านนี้ได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลก ทั้งนี้เนื่องมาจากคุณสมบัติที่เด่นในหลายทางและเป็นวัสดุที่เป็นความหวังสำหรับการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายที่สามารถจะเป็นได้ กล่าวคือ คาร์บอนนาโนทิวป์นั้นมีค่าความแข็งแรงและความยืดหยุ่นมากกว่าวัสดุใด ๆ ที่มีอยู่ในปัจจุบัน นอกจากนี้คาร์บอนนาโนทิวป์ยังมีความสามารถในการนำกระแสได้ดีและเป็นได้ทั้งสารตัวนำและสารกึ่งตัวนำซึ่งขึ้นอยู่กับเวกเตอร์ การม้วนตัวหรือที่เรียกว่า “Chirality” หลังจากการค้นพบ นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลกต่างทำการศึกษาวิธีการการผลิต คุณสมบัติ ตลอดจนวิธีการประยุกต์ใช้งานอย่างมากมาย คาร์บอนนาโนทิวป์สามารถที่จะประยุกต์ใช้ในหลาย ๆ ด้านของนาโนเทคโนโลยี การประยุกต์ใช้งานนั้นจะเน้นไปทางด้านอุปกรณ์เครื่องมือกำเนิดอิเล็กทรอนิกส์ การกักเก็บพลังงาน ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่น ๆ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ รวมถึง เซ็นเซอร์และโพรบ ซึ่งก็นับว่าเป็นความหวังของการพัฒนาอุตสาหกรรมพลังงาน อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมเคมี รวมทั้งวงการแพทย์ในอนาคตอีกด้วย

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

เนื่องจากก๊าซแอมโมเนียและสารที่เกี่ยวข้องกับแอมโมเนียหลายตัวมีที่ใช้ประโยชน์มากมาย ทั้งด้านการเกษตร เช่น ปุ๋ยแอมโมเนียในเศรษฐ ทางอุตสาหกรรม เช่น ก๊าซแอมโมเนียสำหรับทำความเย็นของโรงงานอุตสาหกรรมห้องเย็น นอกจากนี้ยังมีประโยชน์มากมาย ขณะเดียวกันโทษมหันต์จากก๊าซแอมโมเนียและสารประกอบของแอมโมเนียที่เรียกว่า กลีเอแอมโมเนียนั้น บางตัวมีอันตรายมาก ปัจจุบันก๊าซแอมโมเนียผลิตใช้ในอุตสาหกรรมทั่วโลกไม่ต่ำกว่า 8 ล้านตันต่อปี ก๊าซแอมโมเนียมีกลิ่นฉุนรุนแรงมาก เมื่อผสมกับอากาศจะติดไฟได้ มีพิษต่อเนื้อเยื่อต่าง ๆ ของร่างกาย เช่น ตา ผิวหนัง เยื่อจมูก เยื่อบุทางเดินระบบหายใจ ถ้าสภาพที่ถูกอัดให้เป็นของเหลวจะมีฤทธิ์กัดผิวหนังได้รุนแรงมาก ก๊าซแอมโมเนียจะเริ่มทำให้แสบตาตั้งแต่ความเข้มข้น 130 – 200 ส่วนในล้านส่วน (130 – 200 พีพีเอ็ม) ของอากาศโดยปริมาตร (130-200 ซีซี ก๊าซแอมโมเนียต่อก๊าซ 1 ล้านซีซีหรือต่อ 1 ลูกบาศก์เมตร) ถ้าความเข้มข้นถึงระดับ 2,500 พีพีเอ็ม อาจทำให้เกิดของเหลวในปอด (Pulmonary edema) อาจรุนแรงขึ้นเสียชีวิตได้

ดังนั้น จึงมีความจำเป็นที่ต้องมีการพัฒนาเซ็นเซอร์ที่มีความไวในการตรวจจับก๊าซหรือไอระเหยของสารเหล่านี้ เมื่อมีการรั่วไหลของสารพิษเหล่านี้ เพื่อที่จะแก้ไขได้ทันทีโดยวัสดุที่มีคุณสมบัติเหมาะสมและน่าสนใจในการนำมาสร้างหัวตรวจจับก๊าซนี้ คือ คาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon nanotubes : CNTs)

1.2 นิยามของเซ็นเซอร์

การควบคุมทางอิเล็กทรอนิกส์เซ็นเซอร์เป็นส่วนสำคัญที่จะแสดงผลออกมาแทนการตอบสนองของประสาทสัมผัสของมนุษย์ ทั้งการจากได้ยิน, การสัมผัส, การดมกลิ่น, การลิ้มรส และการมองเห็น โดยการตรวจจับทางเคมีนั้นต้องการความถูกต้องสูงในการวัดความเข้มข้น และควบคุมปริมาณที่ต้องการวัดได้อย่างแม่นยำและสามารถแยกแยะ มีความไวในการตอบสนองได้ดี อย่างไรก็ตามในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการวิจัยอย่างกว้างขวางจนมีการผลิตเซ็นเซอร์ออกมาจำหน่ายออกสู่ท้องตลาดหลายชนิด

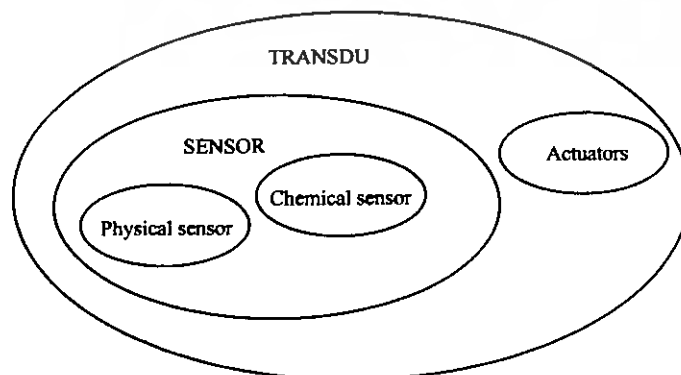
ตัวอย่างเช่น กูล โคสเซ็นเซอร์ซึ่งปัจจุบันสามารถสร้างได้ง่ายและมีราคาถูกซึ่งสามารถนำมาใช้แล้วทิ้งได้เลย เพื่อให้การตอบสนองและมีความถูกต้องแม่นยำที่ดี

การแยกชนิดของเซ็นเซอร์และอุปกรณ์ในการตรวจจับสามารถแบ่งออกเป็นหลักกว้างๆ คือ ทรานสดิวเซอร์ (Transducers), เซ็นเซอร์ (Sensors), แอคทูเอเตอร์ (Actuators)

ทรานสดิวเซอร์ (Transducers) หมายถึง อุปกรณ์ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณจากพลังงาน หนึ่งไปเป็นพลังงานอีกรูปหนึ่ง โดยพลังงานมีอยู่หลายรูป เช่น ทางไฟฟ้า, ทางกลศาสตร์, ทางแสง, ทางความร้อน

เซ็นเซอร์ (Sensors) หมายถึง ทรานสดิวเซอร์ที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณในรูปแบบต่างๆเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า เช่น เซ็นเซอร์วัดความดัน, โฟโด้ทรานซิสเตอร์

แอกทูเอเตอร์ (Actuators) หมายถึง ทรานสดิวเซอร์ที่เปลี่ยนแปลงจากสัญญาณทางไฟฟ้าไปเป็นสัญญาณในรูปอื่น โดยทั่วไปจะเป็นสัญญาณในรูปกลศาสตร์ เช่น โซลินอยด์, เปียโซอิเล็กทริก ดังในรูปที่ 1.1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 1.1 การจัดกลุ่มของทรานสดิวเซอร์ (Transducers)

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์สำหรับหัวตรวจจับก๊าซ
2. เพื่อศึกษาการตอบสนองของคาร์บอนนาโนทิวป์ต่อก๊าซแอมโมเนีย
3. เพื่อพัฒนาหัวตรวจจับก๊าซให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

1.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. เพื่อศึกษากระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation Process)
2. ศึกษากระบวนการโฟโตลิโธกราฟี (Photolithography Process)
3. ศึกษากระบวนการเมทัลไลเซชัน (Metalization Process)
4. เตรียมการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ปลูกลงขั้วอะลูมิเนียมบนแผ่นซิลิคอน
5. วัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่าง ๆ ของชิ้นงาน
6. สรุปผลทดลอง

1.5 แนวโน้มและการประยุกต์ใช้อุปกรณ์ตัวจับทางเคมีในอนาคต

โดยในรายงานฉบับนี้ได้ทำการสร้างหัวตรวจจับก๊าซแอมโมเนียชนิด Chemo – resistor ที่มีโครงสร้างอย่างง่ายซึ่งประกอบด้วยชั้นฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการซีวีดี (Chemical vapor deposition : CVD) แบบไพโรไลซิส (pylorisis) โดยใช้ฟลูโรเซน (Ferrocence) เป็นโลหะเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Particles) และขั้วไฟฟ้าอะลูมิเนียม ซึ่งการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ทำได้ง่ายและค่าใช้จ่ายถูก แต่ในเชิงพาณิชย์แล้วหัวตรวจจับก๊าซต้องมีราคาไม่แพง และสามารถหาซื้อได้ทั่วไป เพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซ ความต้องการหัวตรวจจับที่มีราคาถูกลงที่จำเป็นสำหรับสถานที่ต่าง ๆ เช่น ในโรงงานผลิตชิพ ไอซี และอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ, อุตสาหกรรมห้องเย็น, เหมืองถ่านหิน, ห้องปฏิบัติการ, และโรงงานเก็บสารเคมีต่าง ๆ และในที่ชุมชน เช่น โรงงานอุตสาหกรรม, โรงพยาบาล, บ้าน, โรงภาพยนตร์ และเรือ ซึ่งจะต้องมีเครื่องตรวจจับทางเคมี เพื่อวัดค่าระดับสูงสุดที่มนุษย์จะทนได้ ซึ่งจะมีกฎหมายคุ้มครองและควบคุมสำหรับโรงงานอุตสาหกรรมที่มีสารพิษที่เป็นอันตรายต่อระบบต่าง ๆ ในร่างกายและสิ่งแวดล้อมเพื่อคุ้มครองผู้อยู่อาศัยและลูกจ้างที่ปฏิบัติงานอยู่ ดังนั้น นายจ้างควรจัดเตรียมตัวตรวจจับ , เครื่องมือหรืออุปกรณ์เพื่อที่จะป้องกันการรั่วไหลของปริมาณสารพิษ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดอันตรายต่อชีวิตและสิ่งแวดล้อม

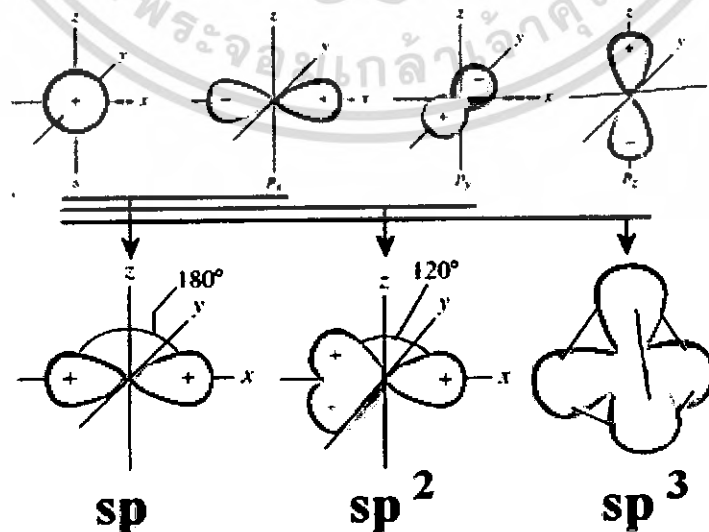
บทที่ 2

พื้นฐานและการประยุกต์ใช้งานของคาร์บอนนาโนทิวป์

2.1 บทนำ

อะตอมของธาตุคาร์บอนจะมีอิเล็กตรอนอยู่ทั้งหมด 6 ตัว มีอิเล็กตรอน 4 ตัวที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ โดยที่ว่างในชั้นวาเลนซ์นี้ ออร์บิทัล(orbital) s และ p สามารถใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ เนื่องจากมีระดับพลังงานใกล้เคียงกัน การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันนี้จึงสามารถแบ่งคาร์บอนออกเป็น 2 ชนิดหลัก ๆ คือ เพชร และกราไฟต์ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นแบบ 3 มิติ และ 2 มิติ ตามลำดับ ต่อมาเกิดการค้นพบ โมเลกุลฟูลเรอีน (สามารถอธิบายได้ในคุณสมบัติแบบ 0 มิติ) ซึ่งเป็น โครงสร้างชนิดใหม่ของคาร์บอน โดยมีลักษณะชั้นกราฟไฟต์ที่มีส่วนโค้ง และต่อมาก็มีการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวป์ (สามารถอธิบายได้ในคุณสมบัติแบบ 1 มิติ) โดยความเสถียรของพันธะอะตอมคาร์บอนสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีไฮบริดไดเซชัน(hybridization)

ทฤษฎีไฮบริดไดเซชัน สามารถอธิบายได้ดังนี้ โครงสร้างอะตอมของคาร์บอนสามารถเรียงตัวกับอะตอมข้างเคียงที่มีพลังงานใกล้เคียงกันเกิดเป็นออร์บิทัลลูกผสมใหม่ที่เหมือนกันและมีพลังงานเท่ากันหมด เรียกว่า ไฮบริดออร์บิทัล(hybrid orbital) เพื่อให้เกิดพันธะที่สามารถซ้อนกัน ได้มากกว่า และแข็งแรงกว่าการใช้ออร์บิทัลเดิม โดยไฮบริดออร์บิทัลที่ได้จะมีจำนวนเท่ากับจำนวนออร์บิทัลเดิมที่นำมาผสมกันและในการผสมนั้น ไม่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน เป็นการผสมผสานกันแต่เพียงออร์บิทัลเท่านั้น ไฮบริดออร์บิทัลจะมีทิศทางเฉพาะตัวที่ช่วยทำนารูปร่างของโมเลกุล และมุมระหว่างพันธะใน โมเลกุล ชนิดของไฮบริดออร์บิทัลมีดังต่อไปนี้[4-5]

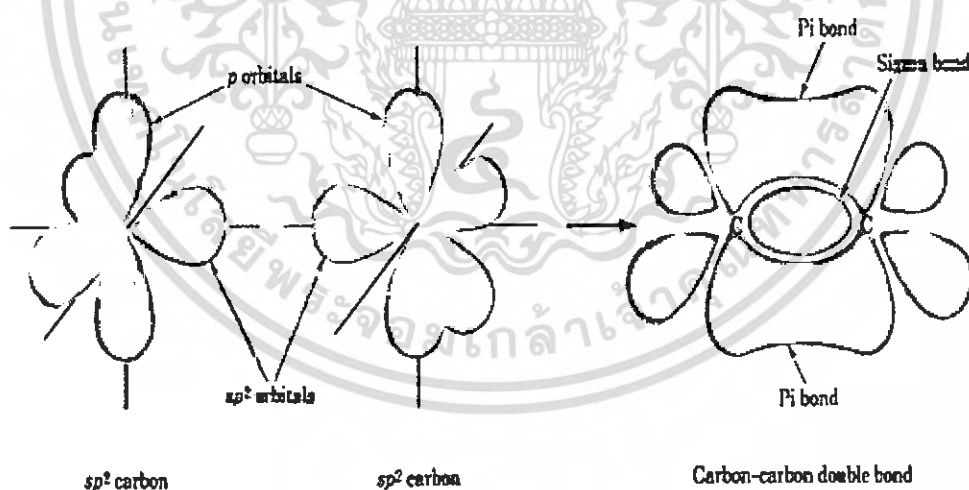


เอกสารนี้เป็นเอกสารรูปที่ 2.1 การรวมตัวของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนแบบไฮบริดไดเซชัน[5]ขึ้นด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

sp -ไฮบริดเซชัน (หรือ linear หรือ diagonal hybridization) เป็นการไฮบริดโดยใช้ s -ออร์บิทัล และ p -ออร์บิทัล อย่างละหนึ่งออร์บิทัล จะได้ sp -ไฮบริดออร์บิทัลจำนวนสองออร์บิทัล ที่มีทิศทางการตรงข้ามกัน (ทำมุม 180° ซึ่งกันและกัน) มีรูปร่างเป็นแนวเส้นตรงที่ลากผ่านนิวเคลียสของแผ่นคาร์บอน ดังรูปที่ 2.1

sp^2 -ไฮบริดเซชัน หรือ trigonal hybridization เป็นการรวม $2s$ -ออร์บิทัล จำนวนหนึ่งออร์บิทัล กับ $2p$ -ออร์บิทัล จำนวนสองออร์บิทัล จะได้คาร์บอนอะตอมที่มี sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัล จำนวนสามออร์บิทัล จะเหลือ $2p$ -ออร์บิทัลจำนวนหนึ่งออร์บิทัลที่ไม่เกิดการไฮบริด โดย sp^2 -ไฮบริดออร์บิทัลจะอยู่ระนาบเดียวกันและทำมุม 120° ซึ่งกันและกัน ซึ่งไฮบริดเซชันออร์บิทัลแบบนี้ทำให้เกิดพันธะทางเคมีที่ทำให้เกิดเป็นกราฟิต์ และพอลิเมอร์เรซินส่วนออร์บิทัล p ที่เหลือนั้น จะตั้งฉากกลับกันกับระนาบของไฮบริดออร์บิทัล

sp^3 -ไฮบริดเซชัน (หรือ tetrahedral hybridization) ในอะตอมคาร์บอนถ้า $2s$ -ออร์บิทัล และ $2p$ -ออร์บิทัลทั้งสามมาไฮบริดกันจะเกิดเป็น sp^3 -ไฮบริดออร์บิทัล จำนวน 4 ออร์บิทัล ซึ่ง sp^3 -ไฮบริดออร์บิทัลที่ได้มาจาก s -ออร์บิทัล จำนวน 1 ออร์บิทัล และ p -ออร์บิทัล จำนวน 3 ออร์บิทัล จะมีรูปร่างแบบเตตระฮีดรอน อะตอมที่มีไฮบริดเซชันแบบนี้จะมีมุมระหว่างพันธะภายในอะตอมเป็น 109.5° โดยไฮบริดเซชันแบบนี้จะเป็นกรณีของเพชร โดยที่อะตอมคาร์บอนหนึ่งอะตอม จะมีอะตอม 4 อะตอมข้างเคียงมาทำพันธะกันอยู่



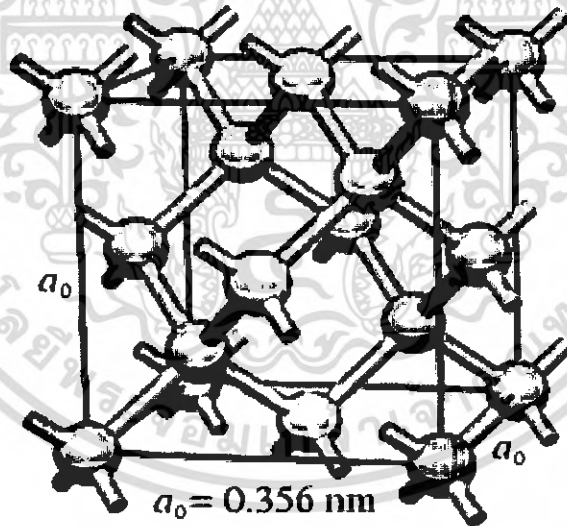
รูปที่ 2.2 พันธะซิกมา(σ)และพันธะพาย(π)

2.2 รูปแบบของคาร์บอน

2.2.1 เพชร

เพชรเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีความแข็งแรงมากที่สุด เนื่องจากมีพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรง ในรูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของผลึกของเพชร โดยในแต่ละด้านจะมีอะตอมอยู่ตรงกลางเรียกว่า เตตระเฮดรอล(tetrahedral) ที่อยู่ระหว่างอะตอมทั้ง 4 ตัวในแต่ละมุมของด้านต่างๆ อะตอมของคาร์บอนของโครงสร้างแบบเพชรนี้มีการใช้อิเล็กตรอนกับอะตอมข้างเคียงในชั้นวาเลนซ์แบบ 3 มิติทำให้อยู่ในรูปแบบของ sp^3 - hybridization มีความยาวของพันธะ C-C อยู่ที่ 1.544 Å[6] และมีค่าของมุมพันธะที่ 109.47°[7]

คุณสมบัติของเพชรนั้นมีค่าส่งผ่านความร้อน(thermal conductivity ที่อุณหภูมิห้อง) ที่สูงถึง ~2500 W/m·K การขยายเนื่องจากความร้อนมีค่าต่ำและมีเสถียรภาพต่อสารเคมีต่างๆ (ทนต่อสถานะ กรดและด่าง) โดยคุณสมบัติทางฟิสิกส์จะมีแถบพลังงานอยู่ที่ 5.47eV มีค่าส่งผ่านความร้อนและจุดหลอมเหลวที่สูงที่สุดคือประมาณ $25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ และ 4,500 K ตามลำดับ และมีค่าโมบิลิตี้(ค่าความคล่องตัว) ของอิเล็กตรอนสูงอยู่ที่ประมาณ $4,500 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ และโฮลมีค่าอยู่ที่ประมาณ $3,800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเพชร

2.2.2 กราไฟต์

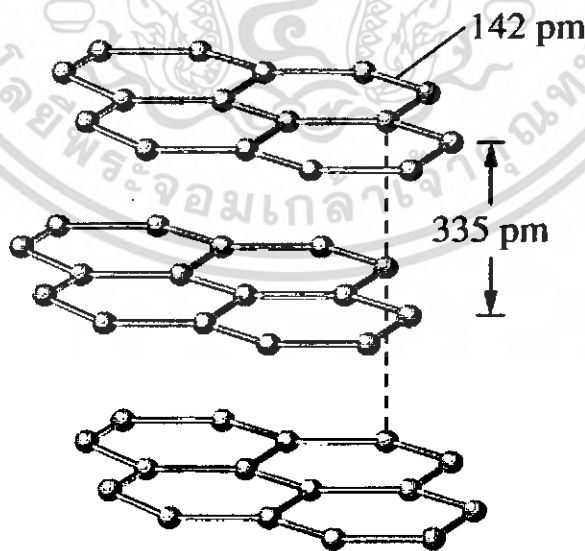
ในรูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของกราฟไฟต์ ซึ่งประกอบไปด้วยแผ่นหลายๆชั้นซ้อนกัน ซึ่งแผ่นเหล่านี้เรียกว่าแผ่นกราฟไฟน์(graphene sheet) โดยมีการเรียงตัวกันแบบโครงข่ายรวงผึ้ง อะตอมคาร์บอนในโครงสร้างของกราฟไฟต์จะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 3 ตัวในชั้นวาเลนซ์กับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ในทิศทาง x-y (2 มิติ) ทำให้อยู่ในรูป sp^2 -ไฮบริไดเซชัน โดยพันธะแบบ sp^2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้เฉพาะในเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใช้งานเห็นใบแจ้งประโยชน์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นี่มีการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นระนาบหรือแบบแผ่น มีความยาวของพันธะ C-C อยู่ที่ 1.421\AA [6] และมีมุมพันธะอยู่ที่ 120° อิเล็กตรอนที่เหลือ(อิเล็กตรอน $2p_z$) มีการวิ่งอยู่ทั้งในระนาบเดียวกันและระหว่างชั้น แรงที่ยึดติดระหว่างชั้นของแผ่นกราฟิต์เป็นแรงแบบ wall der paund และแรงของพันธะอ่อนๆ ของอิเล็กตรอน $2p_z$ ทำให้สามารถแยกระหว่างชั้นได้ง่าย ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นมีความยาว 3.35\AA โครงสร้างแถบพลังงานของกราฟิต์ที่เป็นแบบ 2 มิติ ถูกคำนวณได้โดยพันธะซิกมา(σ -bond) และพันธะพาย(π -bond) แถบพลังงานพันธะซิกมาซึ่งเกิดจากพันธะที่เกิดจากในระนาบเดียวกันแต่ก็มีผลเพียงแต่ทำให้โครงสร้างแถบพลังงานมีความเสถียรเท่านั้น ไม่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า เพราะฉะนั้นการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานจึงนำเพียงพันธะพายมาพิจารณา โดยความสัมพันธ์ดังนี้

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

ความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.1 อธิบายแถบวาเลนซ์ของพันธะพาย($\pi, +$) และแถบคอนดักชันของพันธะพาย($\pi^*, -$) ซึ่งแถบทั้งสองคือ ดีเจนเนอเรต(Degenerate) ที่จุด K ตรงมุมของ hexagonal 2D Brillouin zone โดยค่าพลังงานนี้มีความสัมพันธ์กับพลังงานเฟอร์มิ และที่แถบคอนดักชันและวาเลนซ์มีการโอเวอร์แลป(overlap) ที่ 0.04eV ทำให้กราฟิต์มีคุณสมบัติเป็นแบบกึ่งโลหะ



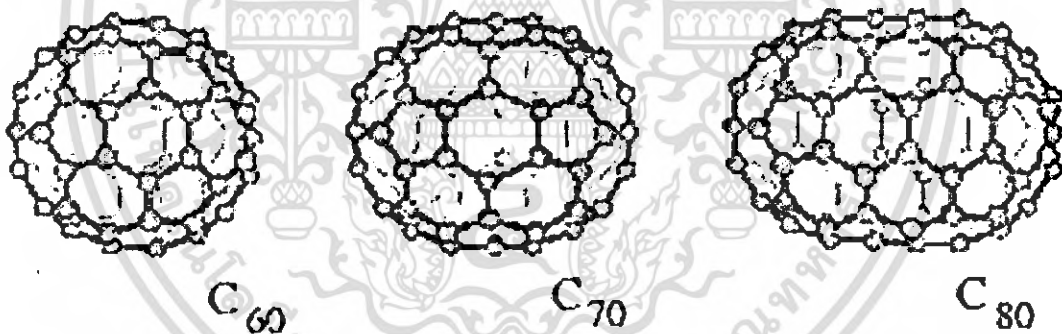
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของกราฟิต์[5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 บัคมินสเตอร์ฟูลเลอร์เร็นส์(buckminster fullerence)

C_{60} เป็นสมาชิกของฟูลเลอร์เร็นส์ที่ถูกค้นพบโดย Smalley ในปี 1985 โดยรูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของ C_{60} มีลักษณะโครงสร้างแบบปิดประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 5 เหลี่ยม จำนวน 12 วงและ 6 เหลี่ยม 20 วง มีลักษณะเหมือนลูกบอลลูก [7-8] โดยยังมีสมาชิกตัวอื่นของตระกูลฟูลเลอร์เร็นส์คือ C_{70} , C_{78} , C_{80} และอื่นๆ ซึ่ง C_{60} มีความสมมาตรมากที่สุดโดยเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 10\text{\AA}$ และความยาวพันธะ C-C เท่ากับ 1.40\AA และ 1.46\AA สำหรับ C_{70}

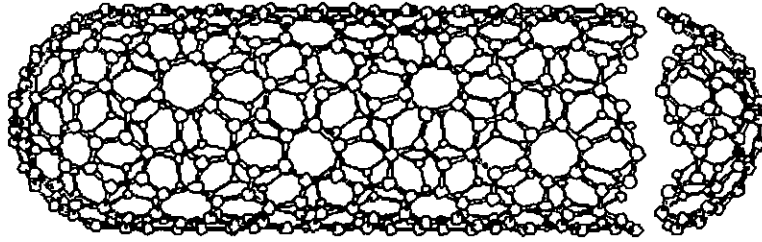
คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของฟูลเลอร์เร็นส์คล้ายกับแผ่นกราฟีน ซึ่งมีเพียงอิเล็กตรอนใน π ออบิทัลที่นำมาพิจารณา อย่างไรก็ตามผลกระทบที่เกิดจากบริเวณส่วนโค้งของโครงสร้างจำเป็นต้องนำมาพิจารณาจากการใช้ Huckel โมเลกุลออร์บิทัลในการคำนวณ พบว่าความกว้างของแถบพลังงานระหว่าง Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO) และ Lowest Unoccupied Molecular Orbital(LUMO) มีค่าประมาณ 2eV โดย C_{60} มีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าทางแสง สามารถทำการเจือสาร(Dope)ได้ดี อีกทั้งยังมีคุณสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวดได้ดีอีกด้วย



รูปที่ 2.5 ตัวอย่างฟูลเลอร์เร็นส์ต่างๆ

2.2.4 คาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์จะอาศัยการอธิบายผ่านแผ่นกราฟีนของกราฟิต โดยการนำแผ่นของกราฟีนมาม้วนเป็นท่อ ทำให้คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์เปลี่ยนไป ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 2.6 คาร์บอนนาโนทิวป์

2.2.5 คาร์บอนไฟเบอร์(carbon fiber)

คาร์บอนไฟเบอร์สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท โดยประเภทแรกคือคาร์บอนไฟเบอร์ที่ได้จากโพลีเมอร์ โดยคาร์บอนไฟเบอร์ชนิดนี้จะประกอบไปด้วย polyacrylonitrile fibres and pitch fibres เป็นหลัก ประเภทที่ 2 คือ vapor grown carbon fibres (VGCF) โดยแบบหลังนี้เป็นที่สนใจกันเป็นอย่างมากเนื่องจากมีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งมีความใกล้เคียงกับคาร์บอนนาโนทิวป์ [6]

ในการสังเคราะห์คาร์บอนไฟเบอร์ประเภทโพลีเมอร์ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200-350°C โดยใช้โพลีเมอร์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และให้อุณหภูมิประมาณ 1,000 °C เพื่อให้สิ่งเจือปน เช่น H, N, O... ออกไป ส่วนการสังเคราะห์แบบ VGCF จะใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700-2500 °C ในบรรยากาศของไฮโดรเจน

2.2.6 อะมอร์ฟัสคาร์บอน(amorphous carbon)

อะมอร์ฟัสคาร์บอน (amorphous carbon: a-C) คือ ความไม่สมบูรณ์ทางโครงสร้างของโครงข่ายอะตอมคาร์บอน จึงเป็นสาเหตุให้เกิดสิ่งสกปรกหรือสิ่งเจือปนในอะตอมคาร์บอนขึ้น

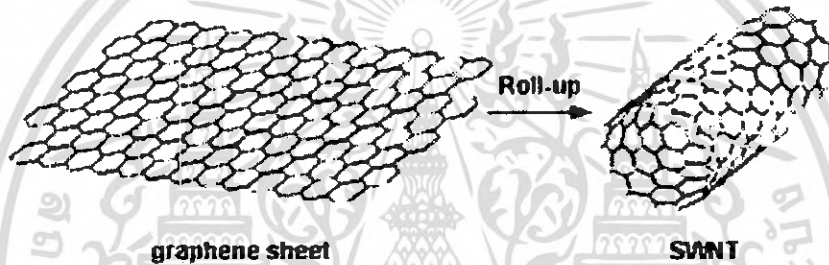
2.3 คาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์นั้น ประกอบขึ้นจากธาตุคาร์บอน เช่นเดียวกับ เพชร กราไฟท์ เถ้าถ่าน และฟูลเลอเรนซ์ หรือ C_{60} [9] แต่จะมีโครงสร้างการจัดเรียงอะตอมที่แตกต่างกัน กล่าวคือ เพชรมีโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนล้อมรอบอะตอมอื่นอยู่ 4 ตัว เกิดเป็นโครงสร้างโครงข่ายสามมิติจากการเชื่อมต่อของพันธะโควาเลนต์ของคาร์บอนจึงทำให้เพชรมีความแข็งแรงและคงทนมาก ขณะที่กราฟิท์มีอะตอมคาร์บอนล้อมรอบอะตอมอื่นอยู่เพียง 3 ตัว พันธะโควาเลนต์ของคาร์บอนเชื่อมต่อกันเป็นรูปหกเหลี่ยมคล้ายกับรังผึ้งหรือตาข่าย เรียงกันเป็นแผ่นในระนาบเดียวกัน เรียกว่า แผ่นกราฟีนและมีพันธะเชื่อมต่อกันระหว่างระนาบเป็นชั้นๆ พันธะของคาร์บอนในระนาบเดียวกันของแผ่นกราฟีนนั้นแข็งแรงมาก แต่พันธะระหว่างระนาบไม่แข็งแรงมากนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
และเลื่อนไหลได้ ส่วนถ่านถ่านจากการเผาไหม้จะมีโครงสร้างคล้ายกราฟิท์ แต่เรียงตัวอย่างไม่
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นระเบียบหรือที่เรียกว่า “คาร์บอนอสัณฐาน หรือ amorphous carbon” และ Fullerene หรือ C_{60} ซึ่งมีโครงสร้างของคาร์บอนที่จัดเรียงตัวเป็นทรงกลมคล้ายลูกฟุตบอล ซึ่งต่างจากคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวงที่เกิดจากการม้วนของแผ่นกราฟีน

ลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ กล่าวอย่างง่าย ๆ คือ แผ่นกราฟีนม้วนปิดเป็นท่อทรงกระบอก (รูปที่ 2.7) ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์ นั้นเป็นโมเลกุลที่มีรูปร่างคล้ายท่อกลวงของโครงสร้างร่างแหตาข่ายขนาดเล็ก สร้างมาจากคาร์บอน เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อดังกล่าวอยู่ในระดับนาโนเมตร (ประมาณ 1 ถึง 15 นาโนเมตร) และมีความยาวตั้งแต่ระดับนาโนเมตร จนถึงระดับเซนติเมตร คาร์บอนนาโนทิวป์ จึงเป็นวัสดุที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางหลายล้านเท่า

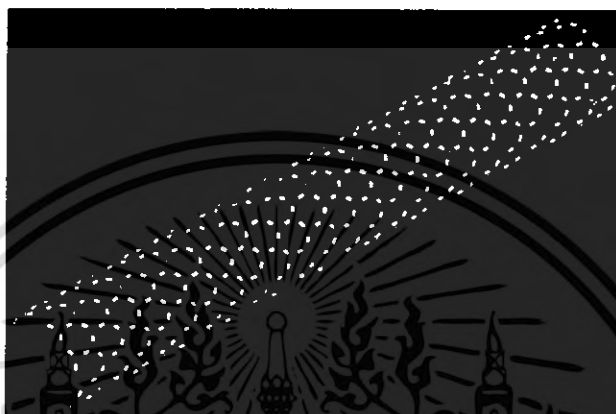


รูปที่ 2.7 การม้วนตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์[10]

ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ อาจแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักๆ ตาม จำนวนชั้นของผนังท่อคือ ถ้าท่อมีผนังชั้นเดียวจะเรียกว่า ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว (Single-Walled Nanotubes : SWNTs) ส่วนท่อที่มีผนังหลายชั้นจะเรียกว่า ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น (Multiple-Walled Nanotubes : MWNTs) ส่วนใหญ่ขนาดของ ท่อที่สังเคราะห์ได้พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณตั้งแต่ 0.4 นาโนเมตร ไปจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีความยาวตั้งแต่ระดับนาโนเมตร ไปจนถึงหลายเซนติเมตร และเป็นที่น่าสนใจว่าในกรณี ท่อนาโนคาร์บอนแบบมีผนังหลายชั้นนั้น ระยะห่างระหว่างแต่ละชั้นจะเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร ซึ่งระยะนี้มีค่าประมาณระยะห่างระหว่างชั้นของกราฟีน

2.3.1 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว หรือ (Single-walled nanotubes : SWNTs)

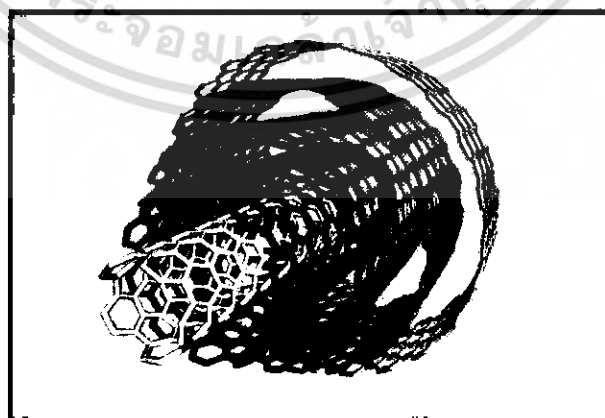
จะมีลักษณะ โครงสร้างที่คล้ายกับแผ่นกราฟไฟท์ที่มีวนตัวเกิดเป็นท่อทรงกระบอกกลางท่อคาร์บอนนาโนทิวป์จึงมีผนังของอะตอมคาร์บอน ที่จัดเรียงพันธะ โควาเลนซ์ระหว่างอะตอมเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมที่ปลายของท่ออาจจะปิดด้วยวงแหวนห้าเหลี่ยมของคาร์บอน ที่มีโครงสร้างคล้ายครึ่งหนึ่งของฟูลเลอร์เร็นซ์ หรืออาจจะเปิดก็ได้ดังรูปที่ 2.8[11]



รูปที่ 2.8 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังเดี่ยว

2.3.2 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น หรือ (Multiple-walled nanotubes : MWNTs)

ผนังของท่อ มีลักษณะซ้อนกันคล้ายกับการซ้อนท่อเล็กในท่อใหญ่ โดยมีจุดศูนย์กลางภาคตัดขวางของท่อเป็นจุดเดียวกัน และมีระยะห่างระหว่างท่อเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร[11] แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบหลายผนัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวป์[12]

โครงสร้างอะตอมคาร์บอนที่มีพันธะแบบ sp^2 -ไฮบริไดเซชัน จะมีโครงสร้างแบบ 2มิติ (2D or two dimension) เช่น แผ่นกราฟีน(graphene sheet) สามารถถูกแทนด้วยโครงข่ายหกเหลี่ยม(hexagonal lattice) ได้ดังในรูปที่ 2.10(ก) บริเวณสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนที่แรเงาแสดงยูนิตเซลล์ (unit cell) ของแผ่นกราฟีน ซึ่งประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจำนวน 2 ตัว โดยระยะห่างของอะตอม(a_{cc}) มีค่าอยู่ที่ 1.42\AA (angstrom) โดยเวกเตอร์ a_1 และเวกเตอร์ a_2 แทนยูนิตเวกเตอร์ของเซลล์ และพื้นที่ Brillouin zone ของกราฟีนคือบริเวณหกเหลี่ยมที่แรเงาดังแสดงในรูปที่ 2.10(ข) โดยที่เวกเตอร์ b_1 กับ b_2 คือ รีซิพโพรคอลแลตทิซเวกเตอร์(reciprocal lattice vectors) ความสัมพันธ์ระหว่าง ยูนิตเวกเตอร์กับรีซิพโพรคอลแลตทิซเวกเตอร์ ซึ่งอยู่ในระบบ x-y และ k_x - k_y ตามลำดับ สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

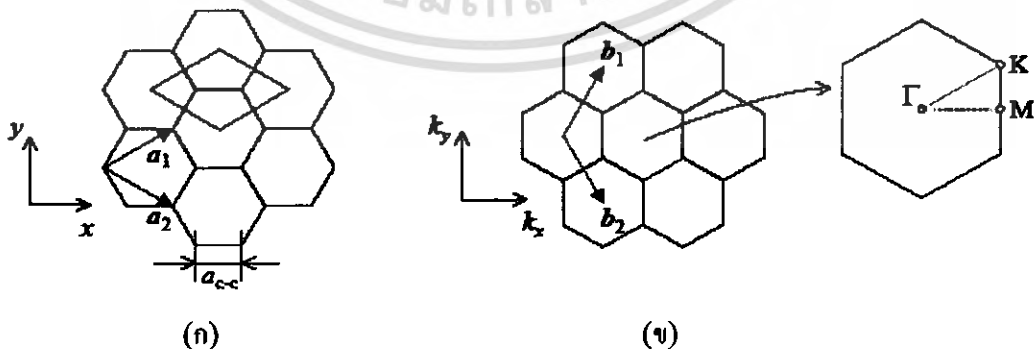
$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.2)$$

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), b_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.3)$$

จากสมการความสัมพันธ์นี้ ทำให้สามารถนิยามค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constant) ของ 2D กราฟีน ได้ดังนี้

$$a = |a_1| = |a_2| = 1.42 \text{ \AA} \times 3^{1/2} = 2.46 \text{ \AA}$$

และจากรูปที่ 2.10(ข) จะเรียกจุดที่มีความสมมาตรสูงที่จุดกึ่งกลาง จุดที่มุม และจุดกึ่งกลางระหว่างมุมทั้งสองของ Brillouin zone แทนด้วยสัญลักษณ์ Γ , M และ K ตามลำดับ



รูปที่ 2.10 (ก) ยูนิตเซลล์ และ (ข) Brillouin zone ของ 2D กราไฟต์ซึ่งถูกแทนด้วยบริเวณที่แรเงา

ของสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน(rhombus) และหกเหลี่ยม(hexagon) ตามลำดับ โดยที่ a_i และ b_i ($i=1,2$) คือยูนิตเวกเตอร์และรีซิพโพรคอลแลตทิซเวกเตอร์ ตามลำดับ. จุดสมมาตรใน 2D Brillouin zone เรียกว่าจุด Γ , M และ K

ในกรณียูนิคเซลล์ของ SWNTs จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่อทำการเปรียบเทียบกับยูนิคเซลล์ของกราฟีนเนื่องจากมีความสมมาตรที่น้อยกว่า ซึ่งในรูปที่ 2.11 แสดงแลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ยังไม่เกิดการม้วน โดยยูนิคเซลล์คือส่วนบริเวณที่แรเงา ซึ่งประกอบไปด้วยเวกเตอร์ C_h คือเวกเตอร์ที่มีทิศตามเส้นรอบวงของคาร์บอนนาโนทิวป์ แล้วเรียกเวกเตอร์ C_h ว่า Chiral vector และ เวกเตอร์ T คือเวกเตอร์ที่มีทิศทางตามแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์ และเรียกเวกเตอร์ T ว่า Translational vector สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของเวกเตอร์ทั้งสองได้ดังต่อไปนี้

เวกเตอร์ chiral C_h เขียนสมการอยู่ในเทอมของเวกเตอร์ในปริภูมิจริง(real-space) ซึ่งประกอบด้วยยูนิคเวกเตอร์ a_1 กับ a_2 และ จำนวนเต็ม 2 จำนวน คือ n และ m ($0 \leq m \leq n$) โดยตัวแปร n และ m คือตำแหน่งต่างๆของยูนิคเซลล์

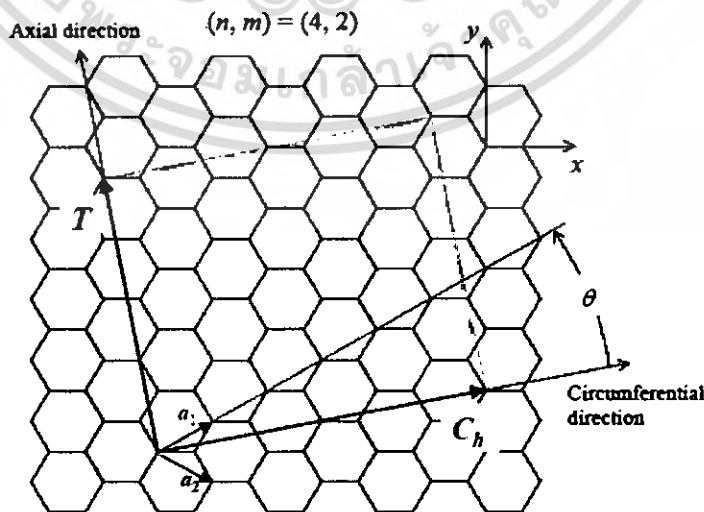
$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (2.4)$$

เนื่องจากความยาวของ C_h คือ ความยาวเส้นรอบวงของท่อ ดังนั้นเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ(diameter, d_t) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{C_h \cdot C_h}}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.5)$$

ณ ที่นี้ a คือค่าคงตัวแลตทิซของแลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์มีค่า

$$a = |a_1| = |a_2| = 1.44 \text{ \AA} \times 3^{1/2} = 2.49 \text{ \AA}$$



รูปที่ 2.11 แลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดย $C_h = 4a_1 + 2a_2$ SWNT.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ยูนิคเซลล์คือบริเวณที่แรเงา ซึ่ง $N = 28$ และมุมระหว่าง a_1 และ C_h คือ มุมไซรอล
 ไม่สามารถแก้ไข ทั้งสว. อีกทั้งหากมีข้อผิดพลาดเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
 $\theta (0 \leq \theta \leq 30^\circ)$

จุดที่น่าสังเกตคือความยาวพันธะ C-C ของคาร์บอนนาโนทิวป์(2.49Å) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟีน(1.42 Å) จะพบว่าความยาวพันธะ C-C ของคาร์บอนนาโนทิวป์ยาวกว่าเล็กน้อย และมุมระหว่างเวกเตอร์ C_h และ a_1 เรียกว่า มุมไซรอล (θ) มีค่าอยู่ระหว่าง ($0 \leq \theta \leq 30^\circ$) ซึ่งหาความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\cos \theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h||a_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (2.6)$$

เนื่องจาก ทราบชี้ชั้นเวกเตอร์ T ถูกนิยามจากยูนิตเวกเตอร์ของ 1D SWNT ซึ่งขนานกับแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้ $C_h \cdot T = 0$ และ

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2), \quad t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.7)$$

โดยที่ d_R คือ เลขหารร่วมที่มีค่ามากที่สุดของ $(2m+n)$ และ $(2n+m)$ และจากนิยามของ d_R จำนวนรูปหกเหลี่ยมในยูนิตเซลล์ของ SWNT แทนด้วยตัวแปร N สามารถหาได้ดังนี้

$$N = \frac{|C_h \times T|}{|a_1 \times a_2|} = \frac{2(n^2+m^2+nm)}{d_R} \quad (2.8)$$

ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ SWNT $(n,m)=(4,2)$ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 มีหกเหลี่ยมทั้งหมด 14 อัน และมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด 28 อะตอม ในยูนิตเซลล์

เนื่องจากยูนิตเซลล์ของ SWNT เป็นแบบ 2D ซึ่งถูกกำหนดโดยออร์ทोगอนอลแลตทิซเวกเตอร์ (orthogonal lattice vector) C_h และ T ดังแสดงในรูปที่ 2.11 โดยเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับที่สัมพันธ์กับทิศทางของของเส้นรอบวง K_1 และทิศทางของแกน K_2 สามารถถูกกำหนดขึ้นได้โดยใช้ความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$C_h \cdot K_1 = T \cdot K_2 = 2\pi, \quad C_h \cdot K_2 = T \cdot K_1 = 0 \quad (2.9)$$

เมื่อแก้สมการข้างต้น หาค่า K_1 และ K_2 โดยใช้ความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.7 และ 2.8 จะได้ค่าดังสมการต่อไปนี้

$$K_1 = \frac{1}{N}(-t_2 b_1 + t_1 b_2) \quad (2.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ (2.11)

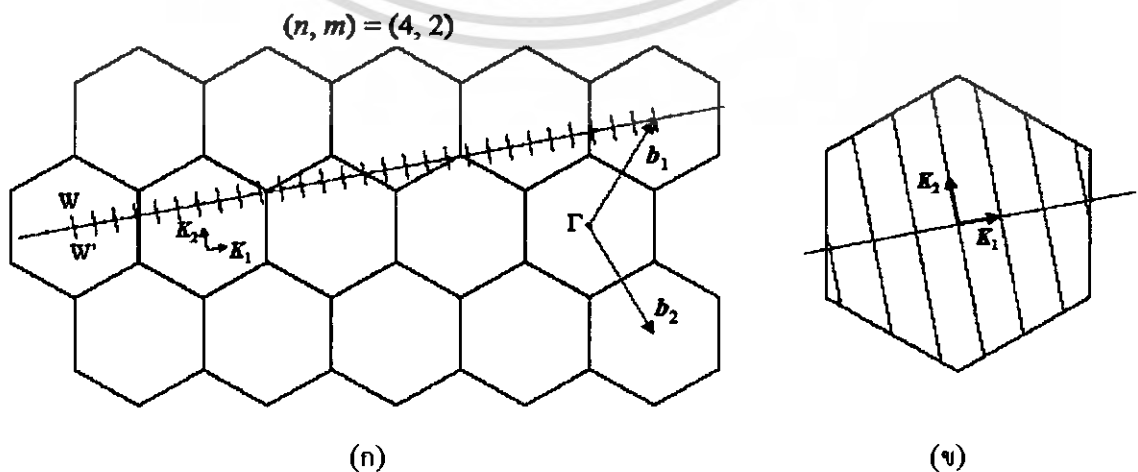
$$K_2 = \frac{1}{N}(mb_1 - nb_2)$$

ในรูปที่ 2.12 แสดงเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ K_1 และ K_2 สำหรับ $(n,m) = (4,2)$ SWNT first Brillouin zone ของ SWNT แทนด้วยเส้น W-W' ดังแสดงในรูปที่ 2.12(ก) เพราะฉะนั้น เซกเมนต์ของเส้น $N \mu K_1$ ($\mu = 1, \dots, N-1$) จะแสดงถึงเวกเตอร์คลื่นที่ไม่ต่อเนื่องในทิศทางของ C_h เนื่องจากขอบเขตเงื่อนไขมีค่าเป็นช่วงๆในทิศทางของ C_h

โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของ SWNT สามารถอธิบายได้จาก 2D กราไฟต์ ถ้ากำหนดให้ $E_{g,2D}$ คือ ความสัมพันธ์การกระจายพลังงานของ 2D กราไฟต์และค่าความสัมพันธ์การกระจายตัวพลังงานของ N $E_\mu(k)$ สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

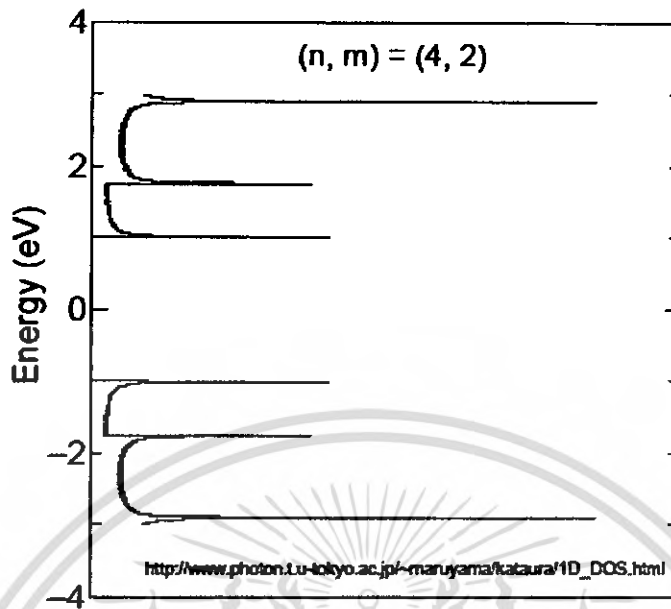
$$E_\mu(k) = E_{g,2D} \left(k \frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1 \right), \left(\mu = 0, \dots, N-1 \text{ and } -\frac{\pi}{|T|} < k < \frac{\pi}{|T|} \right) \quad (2.12)$$

โดย k คือ เลขคลื่น(wave number) ตามแกนของท่อ SWNT ถ้าเส้นโค้งของการกระจายพลังงานนี้มีสถานะอยู่ใน first Brillouin zone ของ 2D กราไฟต์ ซึ่งสามารถทำการแปลงให้อยู่ในรูปของค่า K_1 และ K_2 ได้ในรูปที่ 2.12(ก) ซึ่งสามารถลดรูปได้ดังแสดงในรูปที่ 2.12(ข) โดยสมการข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับในกรณีของ SWNT นั้นถูกจำกัดต่างจากกรณีของ 2D กราไฟต์ เวกเตอร์คลื่นที่สามารถเป็นไปได้แสดงในรูปที่ 2.12(ข) ซึ่งจะเรียกว่า “cutting line” ในรูปที่ 2.13 แสดง eDOS ของ $(n,m) = (4,2)$ SWNT ทำการคำนวณด้วยวิธี tight binding ด้วยพารามิเตอร์(parameters) $\gamma_0 = 2.9\text{eV}$, $s = 0$, และ $a_{c-c} = 0.144 \text{ nm}$ จากรูปที่ 2.12(ข) จะเห็นได้ว่าเส้น cutting line ซึ่งมาจากสมการที่ 11 ไม่ลากผ่านจุด K (เป็นจุดที่วาเลนซ์และคอนดักชันแบนด์มาบรรจบกันในกรณี 2D กราไฟต์) ดังนั้น $(4,2)$ SWNT จะทำให้มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ(semiconductor) ซึ่งจะไม่มี eDOS ที่ระดับ Fermi (รูปที่ 2.13)



รูปที่ 2.12 (ก) Brillouin zone ของ SWNT ถูกแทนด้วยเส้น W-W' ในกรณี $(n,m) = (4,2)$

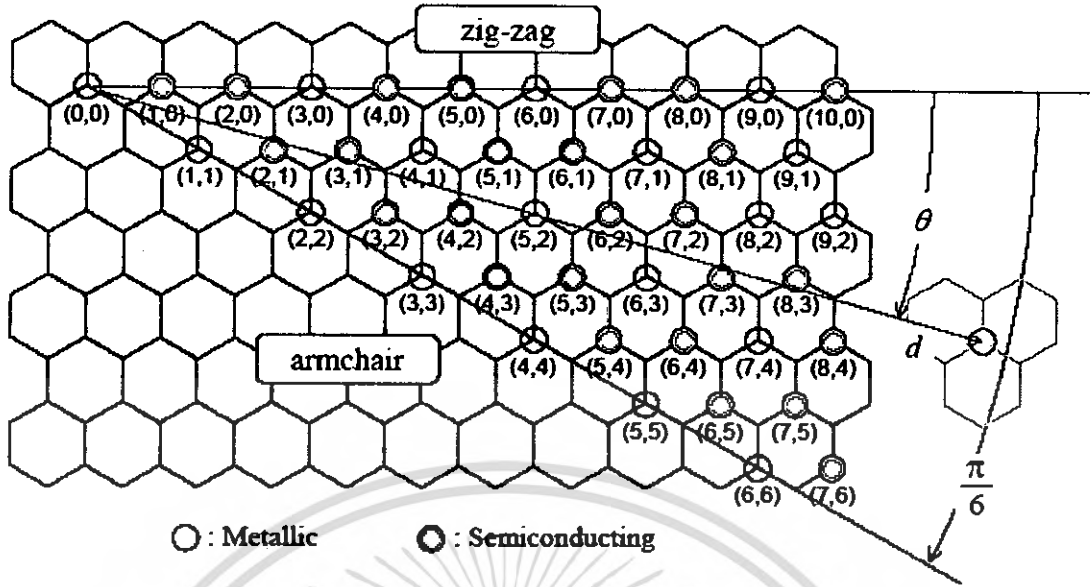
และ (ข) รูปเสมือนแต่ทำการลดโซน โดยเวกเตอร์ K_1 และ K_2 คือรีซิพโรคอล



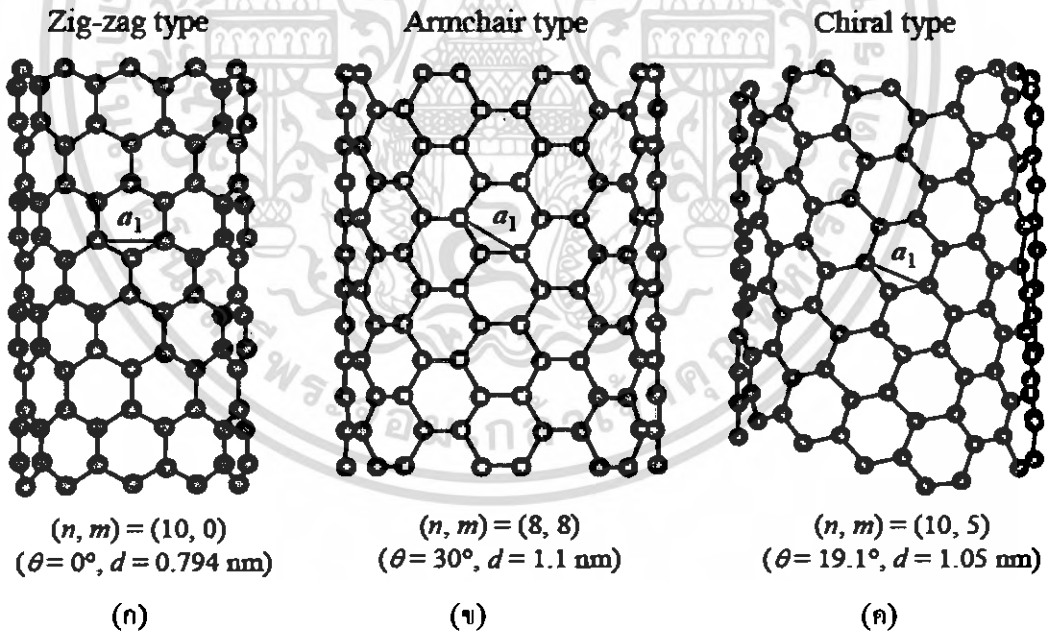
รูปที่ 2.13 3D Brillouin zone ของ กราไฟต์และ cutting line สำหรับ $(n,m) = (4,2)$ SWNT

ในกรณีตรงกันข้ามเมื่อเส้น cutting line ผ่านจุด K (K-point) เช่น ในกรณีของ $(n,m)=(5,2)$ SWNT ซึ่ง SWNT จะมีคุณสมบัติเป็นโลหะ (metallic) ซึ่งจะมีระดับ eDOS อยู่ในระดับ Fermi level โดยทั่วไปแล้ว $(n - m) = 3d$ และ $d = 0, 1, 2, \dots$ จะเป็นโลหะ ในขณะที่ $(n - m) \neq 3d$ จะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ที่เป็นคุณสมบัติที่เด่นมากของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่เป็นได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำซึ่งถูกกำหนดด้วยลักษณะการม้วนหรือการพับของ chirality

ในรูปที่ 2.14 แสดงลักษณะการพับ chiral โดยวงกลมที่แรเงาเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรเงาจะเป็นโลหะ ในขณะที่ chirality ถูกกำหนดโดยจำนวนเต็ม 2 จำนวนคือ (n,m) ทำให้ค่า d และ มุม chiral เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยที่ค่าของ θ ที่ $m = 0$ ($\theta = 0^\circ$) และ $n = m$ ($\theta = 30^\circ$) chirality จะเรียกว่าชนิด "zigzag" และชนิด "armchair" ตามลำดับ เนื่องจากดูเหมือนรูปฟันเลื่อยและเก้าอี้มีที่วางแขน ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.15(ก) และ 2.15(ข) ตามลำดับ ส่วนทิวป์ที่ไม่ได้มีลักษณะแบบทั้งสองชนิดข้างต้นนี้จะเรียกว่า "chiral" ดังแสดงในรูปที่ 2.15(ค)



รูปที่ 2.14 วงกลมที่แรเงาเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรเงาจะเป็น โลหะ



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ (ก) ชนิด zig-zag (ข) ชนิด armchair (ค) ชนิด chiral

72842

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์[13]

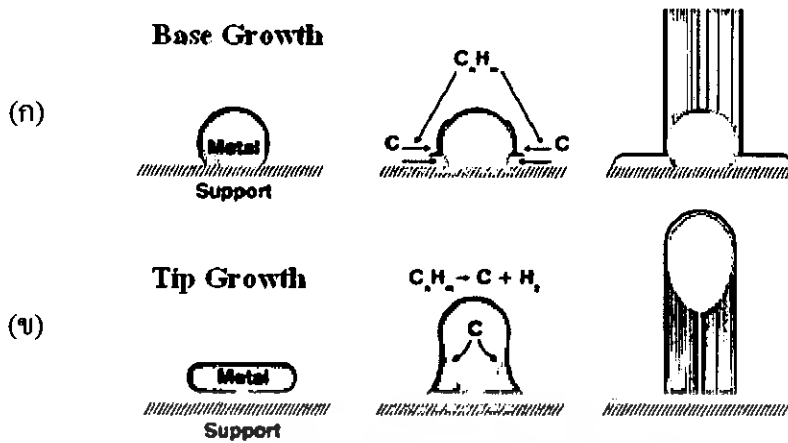
กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์นั้น ยังไม่สามารถสรุปได้เป็นที่แน่ชัด และยังคงเป็นหัวข้อให้ถกเถียงกันในปัจจุบัน ซึ่งกลไกการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ อาจจะถูกเปิดเผยขึ้นในระหว่างที่คาร์บอนนาโนทิวป์ก่อตัวขึ้น แต่อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดอาจแบ่งได้ 2 ลักษณะตามลักษณะการก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์คือ กลไกการเกิดแบบ Base Growth และกลไกการเกิดแบบ Tip Growth ซึ่งจะมีความแตกต่างกัน โดยสามารถอธิบายได้ดังนี้

2.5.1 Base Growth

จะเป็นการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ในลักษณะที่อะตอมคาร์บอนทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลอยขึ้นด้านบนของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยในอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน และอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนก็จะไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และเนื่องจากอุณหภูมิด้านล่างของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิต่ำกว่าด้านบน ทำให้อะตอมคาร์บอนที่เข้าไปทำปฏิกิริยาลอยขึ้นด้านบน ก่อเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังรูปที่ 2.16(ก)

2.5.2 Tip Growth

เป็นการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ในลักษณะที่อะตอมคาร์บอนทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ด้านล่างของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ปลายท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยในอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน และที่อุณหภูมิสูงนี้จะทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนก็จะไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และเนื่องจากอุณหภูมิของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงกว่าด้านล่างทำให้อะตอมคาร์บอนที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาดกลงมาด้านล่างของโลหะตัวเร่ง ก่อเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังรูปที่ 2.16(ข)



รูปที่ 2.16 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ (ก) แบบ Base Growth และ (ข) แบบ Tip Growth

2.6 การประยุกต์ใช้งานคาร์บอนนาโนทิวป์[14-15]

หลังจากการค้นพบในปี ค.ศ. 1991 เป็นต้นมา นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลกต่างก็ศึกษาถึงคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ ตลอดจนถึงวิธีการผลิต วิธีการนำไปใช้และการประยุกต์อย่างมากมาย ทั้งนี้ก็เนื่องมาจาก คุณสมบัติเด่นหลายประการด้วยกัน ยกตัวอย่างเช่น เป็นได้ทั้งตัวนำและกึ่งตัวนำ มีความแข็งแรงสูง เบา และมีความยืดหยุ่นที่ดี สามารถจับยึดโมเลกุลและดูดซับก๊าซได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาคาร์บอนนาโนทิวป์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ ในสาขาของนาโนเทคโนโลยี ดังตัวอย่างต่อไปนี้

2.6.1 ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่นๆ

การนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในวัสดุผสมหรือวัสดุคอมโพสิต เพราะด้วยคุณสมบัติที่มันมีน้ำหนักเบา ราคาถูก และมี ค่าความยืดหยุ่นสูงซึ่งจะไม่แตกหักง่าย อีกทั้งยังสามารถหดโค้งงอได้เหมือนสปริง เมื่อออกแรงกดแล้วสามารถคืนรูปสู่สภาพเดิมได้ทำให้ได้วัสดุคอมโพสิตที่มีคุณสมบัติพิเศษคือจะแข็งแรงกว่าพวกไฟเบอร์ทั้งหลายเท่าที่เคยมีมา จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้อย่างมาก เช่น เป็นส่วนประกอบใน รถยนต์ เครื่องบิน สิ่งปลูกสร้างต่างๆ หรือแม้กระทั่งใช้ทำ เสื้อเกราะกันกระสุน เป็นต้น นอกจากนี้แล้วยังสามารถเอาไปใช้ ทำเป็นหลอดทดลองขนาดนาโนเพื่อเก็บของเหลวบางอย่าง หรือทำเป็นเบ้าหล่อวัสดุเซรามิก (Nanoceramic fibers) ได้

NASA สามารถสังเคราะห์คอมโพสิตของ SWNT-polyimide ที่สามารถเพิ่มคุณสมบัติทางกายภาพทั้งความแข็งแรง การทนอุณหภูมิ และการนำไฟฟ้า ซึ่งทั้งหมดนี้มีความสำคัญมากสำหรับวัสดุประกอบเครื่องบินและยานอวกาศ กล่าวอย่างง่ายคือ คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

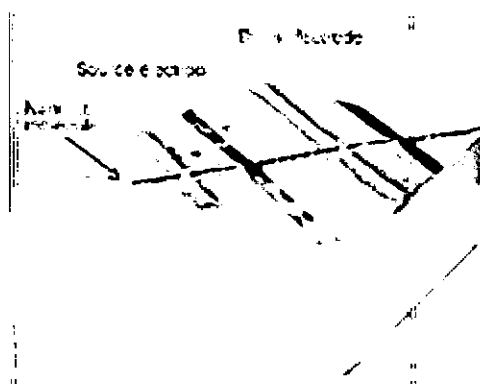
ช่วยเสริมความแข็งแรง (reinforce) ของวัสดุเดิมให้มากยิ่งขึ้น นำหนักเบา และสามารถสร้างได้หลายรูปแบบได้แก่ ฟิล์มบาง ไฟเบอร์ โฟม สารเคลือบ และ ผง เป็นต้น

2.6.2 ประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกับความยาวน้อยมาก (ค่า *aspect-ratio* สูง) ทั้งยังสามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ มีเสถียรภาพที่ดีและทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้โดยใช้แรงขับเคลื่อนไฟฟ้าต่ำจึงเหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน นักวิจัยชาวญี่ปุ่นชื่อยาฮาชิ ไซโตะ (Yahachi Saito) สามารถ ประดิษฐ์จอภาพแบบรังสีแคโทด ที่ใช้ในจอทีวี หรือจอ คอมพิวเตอร์ โดยใช้คาร์บอนนาโนทิวป์แทนโลหะในส่วนที่เป็น ขั้วในตัวหลอดสำหรับจ่ายลำอิเล็กตรอน ด้วยคุณสมบัติที่เหนือกว่าคือมันให้ความสม่ำเสมอให้ปริมาณที่เพียงพอ และมีอายุการใช้งานของการจ่ายอิเล็กตรอนนานกว่า นอกจากนั้นแล้วยังไม่จำเป็นต้องใช้ในสุญญากาศและยังเป็นการประหยัดพลังงาน เนื่องจากมันสามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่จำเป็นต้องเผาไส้หลอดให้แดง อย่างกรณีการใช้โลหะ ซึ่งตัวอย่างนี้อาจจะกำลังพัฒนาให้เป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการค้าชิ้นแรกของผู้ญี่ปุ่นที่ได้มีการประยุกต์ใช้ประโยชน์จากคาร์บอนนาโนทิวป์[14-16]

2.6.3 ประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

จากโมโครอิเล็กทรอนิกส์ในระดับหนึ่งไมโครเมตร ถ้าก้าวต่อไปเป็นนาโนอิเล็กทรอนิกส์นั้นคือต้องลดขนาด Component ลง 10 ถึง 1000 เท่าจากเดิม ดังนั้นกระบวนการของอิเล็กทรอนิกส์ component ขนาด นาโนทั้งทรานซิสเตอร์ ไดโอด รีเลย์ และลอจิกเกตต้องเปลี่ยนใหม่ เช่น ทรานซิสเตอร์จากเดิมระดับไมครอนที่เป็นซิลิคอนเฮมิคอนดักเตอร์ ต้องหันมาใช้โครงสร้างโมเลกุลอินทรีย์ (organic molecules) หรืออนินทรีย์ (Inorganic) ในระดับนาโน มีการใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ เป็นช่อง (Channel) อิเล็กตรอนผ่านระหว่าง source-drain เป็นอิเล็กโทรดสำหรับ field-effect transistor (FET) (รูปที่ 2.17) โดยสามารถควบคุมการเปิด-ปิด สวิตซ์ ด้วย voltage gate ตามปกติ แต่สิ่งที่แตกต่างจากซิลิกอน FETs ทั่วไปคือ ขนาด และการนำไฟฟ้าผ่านคาร์บอนนาโนทิวป์ นี้สูงมากกว่าถึง 1 ล้านเท่าด้วยกำลังไฟฟ้าน้อยกว่าและให้ Clock speed ในระดับสูงกว่าถึง 1 Tera Hz รวมถึงการสร้างลอจิกเกตด้วย CNTs-FETโดยมีการได้ไปด้วยสารเพื่อที่จะเติมหรือเอาอิเล็กตรอนออกทำให้ได้ N-Typeหรือ P-Type เกิดขึ้น[16-17]

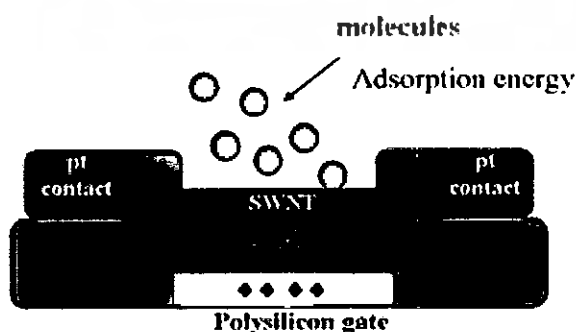


รูปที่ 2.17 ลักษณะ Single-molecule Transistor

ถึงแม้จะสามารถสร้างอุปกรณ์เหล่านั้นได้ในระดับนาโนแต่สิ่งที่ท้าทายกว่าคือการเชื่อมต่อ (Wire) อุปกรณ์เหล่านี้เข้าด้วยกัน เพื่อจะปฏิบัติการเชิงคณิตศาสตร์หรือลอจิกได้ จึงเกิดแนวคิดที่ต้องทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ เป็นทั้งตัวเชื่อมและเป็นอุปกรณ์ในทีเดียว อย่างไรก็ตาม สิ่งนี้ยังไม่รวมถึงในระดับ โครงสร้างของระบบวงจรเชื่อมต่อคอมพิวเตอร์หรือระบบการทำงาน อื่นๆ

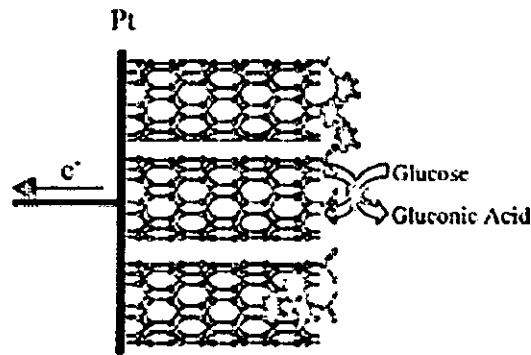
2.6.4 นำไปสร้างเป็นนาโนโพรบ (Probe) และเซนเซอร์

การที่คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถทำให้อยู่ในรูปของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) และในขณะที่เดียวกันสารกึ่งตัวนำตอบสนองต่อสารพวก อัลคาไลน์ ฮาโลเจน และ ก๊าซต่างๆ ได้ โดยการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อเป็น Semiconducting CNTs จะสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงความต้านทานได้ดียิ่งขึ้นอย่างมาก ทำให้เซนเซอร์ที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ นี้มีความไวมากขึ้น ซึ่งก็มีการพัฒนาเป็นเซนเซอร์ตรวจวัด Cytochrome , Methane , Krypton และ โมเลกุลของ Alkylamine แบบสารกึ่งตัวนำ เป็นต้น ลักษณะภาพของไดอะแกรม แสดงได้ดังรูปที่ 2.18[18-20]

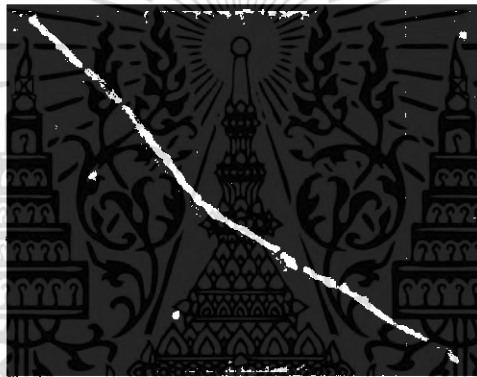


เอกสารรูปที่ 2.18 เซมิคัลเซนเซอร์ที่ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์ สำหรับตรวจวัดก๊าซ หรือสาร โมเลกุลอื่น การคำนวณว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่การประยุกต์ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์เป็นเซนเซอร์แบบนี้มีปัญหา คือไม่สามารถแยกชนิดของก๊าซที่ความเข้มข้นต่ำได้และยังไวต่อการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมได้แก่ ความชื้น อุณหภูมิ และความเร็วก๊าซที่ไหลผ่าน ทำให้ขาดความสามารถเชิงจำเพาะ แนวทางสำหรับการประยุกต์เชิงเซนเซอร์ให้ดีขึ้นสามารถทำได้ด้วยเหตุที่คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถ functionalize (เช่น หมู่ -OH และ -COOH เป็นต้น) ได้ ทำให้สามารถตรึงด้วยสารทางชีวภาพได้แก่ โปรตีน เอนไซม์ หรือ ดีเอ็นเอ จึงสามารถนำคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังกล่าวไปประยุกต์ใช้กับงานด้านไบโอเซนเซอร์ เพื่อประโยชน์ในการวินิจฉัยทางการแพทย์ หรือใช้ในการตรวจวิเคราะห์สารต่าง ๆ ได้ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ มีพื้นผิวสำหรับการตรึงสารทางชีวภาพสูงทำให้สามารถเพิ่มขนาดสัญญาณได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีของ ไบโอเซนเซอร์เดิม การตรึงสารทางชีวภาพบนคาร์บอนนาโนทิวป์นั้นมีหลายวิธีได้แก่ การทำ simple adsorption ที่ช่องของปลายเปิดหรือผนังด้านนอกของคาร์บอนนาโนทิวป์ (วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกแต่มีข้อเสียคือ มีปริมาณสารทางชีวภาพที่ติดอยู่น้อย) การทำ hydrophobic หรือ Electrostatic interaction ระหว่างสารชีวโมเลกุลกับการทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์หรืออาจ Functionalize ด้านข้างของคาร์บอนนาโนทิวป์โดยการเคลือบด้วยชั้นฟิล์มพอลิเมอร์ ได้มีการพัฒนาใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ สร้างเป็นหัววัดไบโอเซนเซอร์สำหรับตรวจวัด น้ำตาลกลูโคส ดีเอ็นเอ H_2O_2 และ NADH เป็นต้น การตรึงสารทางชีวภาพที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์นั้นต้องเปิดปลายหรือเอาส่วนของครึ่งทรงกลม C_{60} ออกโดยสองวิธีหลัก ๆ คือ ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนนาโนทิวป์ ด้วยกรด (Acid oxidation) วิธีนี้ทำให้เกิดหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดและสามารถตรึงเอนไซม์ลงบนคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ ดังรูปที่ 2.19 ส่วนวิธีที่สองคือการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศ (Air oxidation) ด้วยความร้อนสูง $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ประมาณ 5 นาที แต่การเปิดปลายวิธีที่สองนั้นจะตรึงเอนไซม์ได้ในปริมาณน้อยกว่าวิธีแรกเพราะไม่สามารถเพิ่มหมู่ function ของ คาร์บอนนาโนทิวป์ได้ และยังส่งผลถึงความคงตัว (stability) ของเอนไซม์ด้วย ดังนั้นวิธีการเปิดปลายคาร์บอนนาโนทิวป์ จึงมีผลต่อการเข้าจับของเอนไซม์ภายในท่อของคาร์บอนนาโนทิวป์ บางรายงานใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเพื่อทำให้ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์และมีหมู่ Carboxyl เพิ่มมากขึ้น นอกจากการใช้กรดทำปฏิกิริยากับคาร์บอนนาโนทิวป์เพื่อทำให้เกิดหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์แล้วยังสามารถใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.5 V กับคาร์บอนนาโนทิวป์ในสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นหมู่เอมีนที่มีอยู่ในสารชีวภาพจะสามารถจับกับหมู่ Carboxyl บนคาร์บอนนาโนทิวป์ได้



รูปที่ 2.19 เอนไซม์กลูโคสออกซิเดสจับกับหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์



รูปที่ 2.20 ภาพจาก AFM ของเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสที่ตรึงอยู่บน SWNTs

2.6.5 ใช้ในการกักเก็บพลังงาน

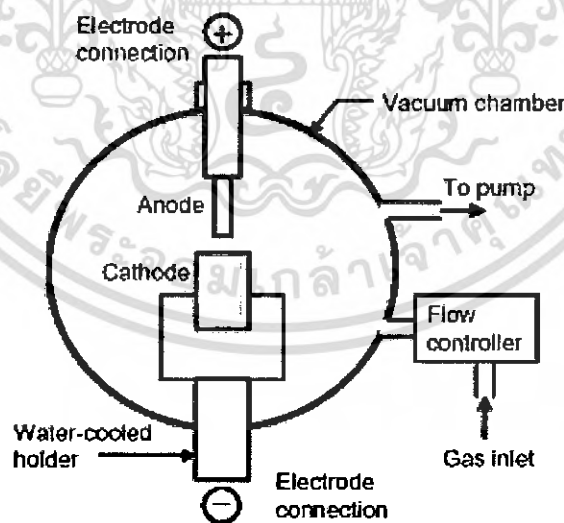
แนวความคิดที่จะนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาใช้ในการกักเก็บพลังงานนั้น เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์มีลักษณะเป็นท่อกลวง เส้นผ่าศูนย์กลางเล็กในระดับนาโนเมตร และมีพื้นผิวที่เรียบ ลักษณะโครงสร้างพิเศษนี้เป็นสิ่งที่สร้างความสนใจให้กับนักวิจัยทั่วโลกที่จะนำมาใช้ในการเก็บ H_2 (ซึ่งพลังงาน H_2 - ไฮโดรเจน- เป็นพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงและไม่เป็นพิษต่อสภาวะแวดล้อม) นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Dillon ได้แสดงผลการคำนวณไว้ว่า SWNTs จะสามารถกักเก็บ H_2 ได้มากขึ้นเมื่อเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อมากขึ้น และมีความเป็นไปได้ที่จะกักเก็บ H_2 ได้ถึง 6.5% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นค่าที่จะสามารถนำไปใช้ในเชิงปฏิบัติได้นอกเหนือจากนี้คาร์บอนนาโนทิวป์ยังสามารถนำไปใช้ใน Fuel cell ชนิด Methane, Ethanol หรือใช้เป็นขั้วในแบตเตอรี่ได้อีกด้วย

2.7 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

การสังเคราะห์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ 1. วิธี Arc discharge 2. วิธี Laser ablation และ 3. วิธี Chemical vapor deposition (CVD) ซึ่งสามารถอธิบายวิธีการทำงาน ข้อดี ข้อเสีย ได้ดังต่อไปนี้

2.7.1 วิธี Arc discharge

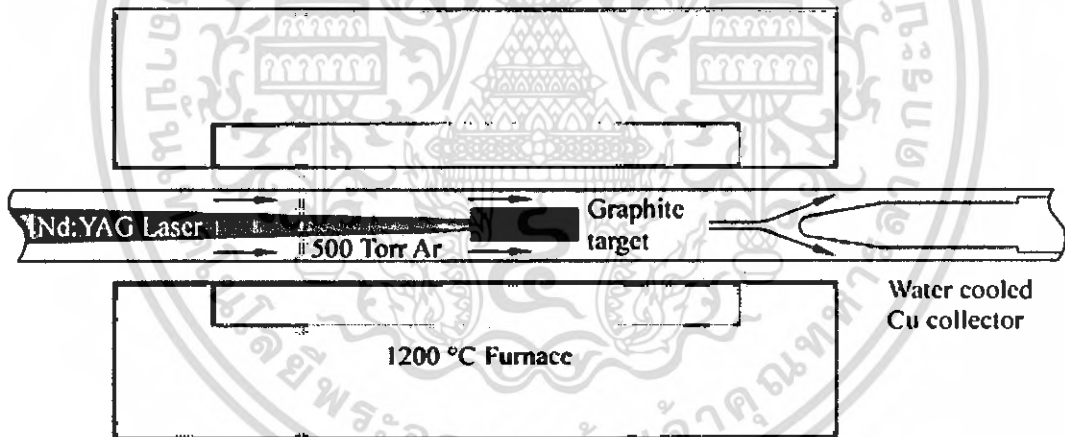
เทคนิคนี้เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อคาร์บอน ซึ่งแต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟูลเลอเรนซ์ โดยใช้การป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ที่ระหว่างขั้วคาร์บอน และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 2000 °C ถึง 3000 °C ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัวกลายเป็นพลาสมาร้อน จากนั้นคาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ขั้วแคโทด คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นี้ จะเป็นท่อชนิดผนังหลายชั้น MWNTs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านในประมาณ 1-3 nm และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอกประมาณ 10 nm แต่ถ้าใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาจะได้ท่อชนิดผนังชั้นเดียว SWNTs ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.6-1.4 nm ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าจะใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย และค่าใช้จ่ายถูก แต่อย่างไรก็ตาม คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากการสังเคราะห์ จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ และมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก[20,22] ระบบของวิธี Arc discharge สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 ระบบ Arc discharge[21]

2.7.2 วิธี Laser ablation

เทคนิคนี้คิดค้นขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ในกลุ่มของ smalley[23-25] โดยใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบแท่งคาร์บอนผสมโลหะในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนและอะตอมคาร์บอนที่ร้อนขึ้น และใช้ก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอน (Ar) หรือไนโตรเจน (N_2) ไปกวาดเอาที่คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บที่ทำมาจากทองแดงค้ำนนอกเตาเผา โดยแสงเลเซอร์ที่ใช้จะมี 2 ชนิดคือ pulsed laser และ continuous laser สิ่งที่แตกต่างกันระหว่าง pulsed laser และ continuous laser คือ pulsed laser ต้องใช้ความเข้มของแสงสูงมากแต่จะยิงเลเซอร์ไปเป้าหมายเป็นจังหวะไม่ต่อเนื่องส่วน continuous laser นั้น จะใช้ความเข้มแสงน้อยกว่า แต่จะยิงเลเซอร์ไปที่เป้าหมายอย่างต่อเนื่อง ปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากวิธีการนี้จะมีมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ และมีความบริสุทธิ์สูงมาก ส่วนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ได้จะอยู่ในช่วงประมาณ 1-2 nm เนื่องจากวิธีนี้เป็นวิธีที่ต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงจึงนิยมใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดผนังชั้นเดียว SWNTs เท่านั้น ระบบของวิธี Laser ablation สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 ระบบ Laser ablation[26]

ที่กล่าวมาทั้งสองวิธี คือวิธี Laser ablation และวิธี Arc discharge นั้นเป็นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ใช้อุณหภูมิสูง โดยใช้อาร์กไฟต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 1500 °C เพื่อให้เกิดคาร์บอนได้ในปริมาณมาก ดังนั้นคาร์บอนที่ได้จึงมีโครงสร้างผลึกที่มีการยึดติดที่สูง อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ด้วยวิธีทั้งสอง ไม่สามารถทำให้เขม่าของคาร์บอนมาเคลือบบนฐานรองได้แม่นยำและแน่นอน ดังนั้นจึงเป็นยากหากจะนำไปประยุกต์ในการสร้างตัวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

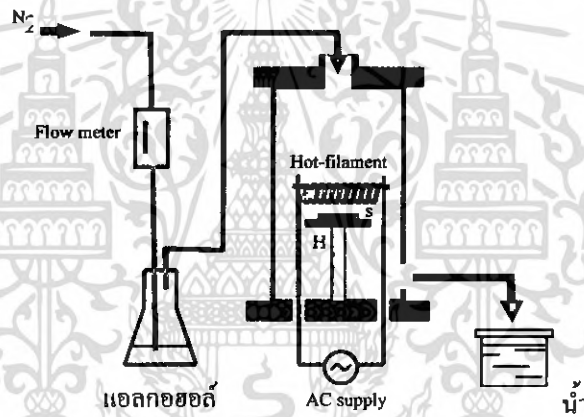
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.3 วิธี Chemical vapor deposition (CVD)

เทคนิคนี้จะเป็นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่น ก๊าซมีเทน) บน โลหะ (เช่น Fe, Ni, Co) โดยใช้ความร้อนหรือ Plasma เข้าช่วย ที่อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 500-1200°C ซึ่งต่ำกว่าวิธีอื่น ข้อดีของวิธีนี้คือสามารถควบคุมขนาดและความยาวของทิวป์ได้ง่าย สามารถสังเคราะห์ทิวป์ให้ขึ้นเป็นรูปแบบตามที่เราต้องการได้ และที่สำคัญที่สุดคือวิธีนี้สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์เชิงพาณิชย์ได้[27] วิธี Chemical vapor deposition (CVD) นั้นยังสามารถแยกย่อยได้อีก 5 แบบ ได้แก่

2.7.3.1 แบบ Hot filament enhance Chemical vapor deposition

วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีหลักการคล้ายกับวิธี Thermal CVD แต่จะใช้ขดลวดความร้อน (Filament) ในการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงแทนการใช้เตาความร้อน โดยระบบของวิธี Hot-filament enhance Chemical vapor deposition แสดงได้ดังรูปที่ 2.23

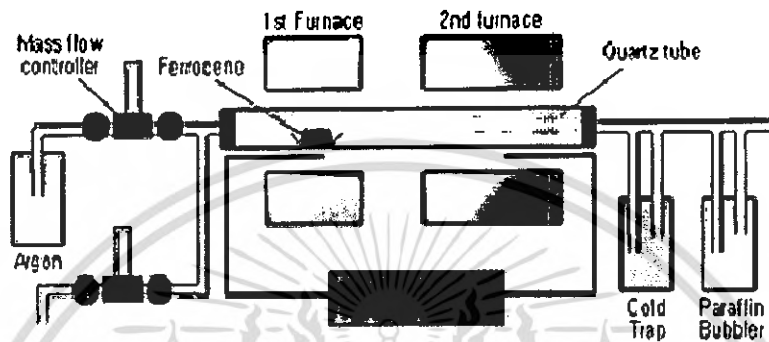


รูปที่ 2.23 ระบบ Hot-filament enhance Chemical vapor deposition CVD [28]

จากรูป สามารถอธิบายการทำงานของระบบได้ดังนี้คือ จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดความร้อน (Filament) เพื่อให้เกิดความร้อนขึ้นที่ขดลวดความร้อน แล้วปล่อยก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนเข้ามาในระบบ เมื่อก๊าซโดนความร้อนของขดลวดความร้อน จะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนและลงมาทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ จะทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ได้แก่ ไอของแอลกอฮอล์ หรือ มีเทน(CH₄) เป็นต้น ส่วนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้โลหะจำพวก เหล็ก(Fe) และ โคบอลท์(Co) วิธีนี้เป็นวิธีที่ทำได้ไม่ยากและประหยัดค่าใช้จ่าย ส่วนคุณภาพของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้นั้น จะขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิของฐานรอง, ชนิดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราการไหลของเอกสาก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เป็นต้น[28] ารศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.3.2 แบบ Vapor phase growth

วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการใช้อ่างที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบนำมาทำเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนให้เข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาภายใน Chamber โดยไม่ใช้ฐานรอง รูปที่ 2.24 แสดงระบบของวิธี Vapor phase growth



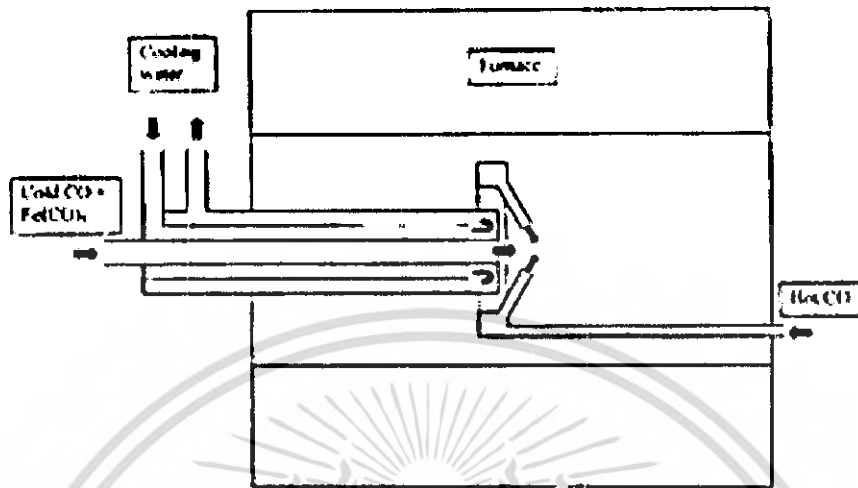
รูปที่ 2.24 ระบบ Vapor phase growth

จากรูปที่ 2.14 ในระบบของวิธี Vapor phase growth จะมีเตาความร้อนอยู่ 2 เตาครอบอยู่ระหว่าง Chamber โดยเตาความร้อนที่ 1 จะทำให้อ่างที่มีคาร์บอนละลายเป็นไอและก่อตัวกันขึ้นและคงสภาพไว้ เมื่อมาถึงเตาความร้อนที่ 2 อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนเนื่องจาก โคนความร้อนจะแพร่และซึมทรอบลงบนอนุภาคของก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้ คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะอยู่ที่ประมาณ 2-4 นาโนเมตร สำหรับ SWNTs และ 70-100 นาโนเมตร สำหรับ MWNTs การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ได้ครั้งละมากๆและมีความบริสุทธิ์สูง แต่ยังคงยากที่จะควบคุมทิศทางและตำแหน่งการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้[29-31]

2.7.3.3 แบบ High pressure CO disproportionate process

วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์ SWNTs โดยการปล่อยก๊าซ CO ซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เข้ามาอย่างต่อเนื่องให้เข้าไปทำปฏิกิริยาร่วมกับก๊าซโลหะ เช่น Ferrocene, $Fe(CO)_5$ ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้น[32-33] คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเล็กและมีปริมาณมาก โดยขนาดของท่ออยู่ที่ประมาณ 0.7 นาโนเมตร ซึ่งคาดว่าเป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ให้มีขนาดของท่อเล็กที่สุด โดยขนาดเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลาง SWNTs อยู่ที่ประมาณ 1.1 นาโนเมตร ประสิทธิภาพผลผลิตอยู่ที่ประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ แต่ยังคงยากที่จะควบคุมทิศทางและตำแหน่งการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อีกทั้งยังเป็นอันตรายต่อร่างกาย

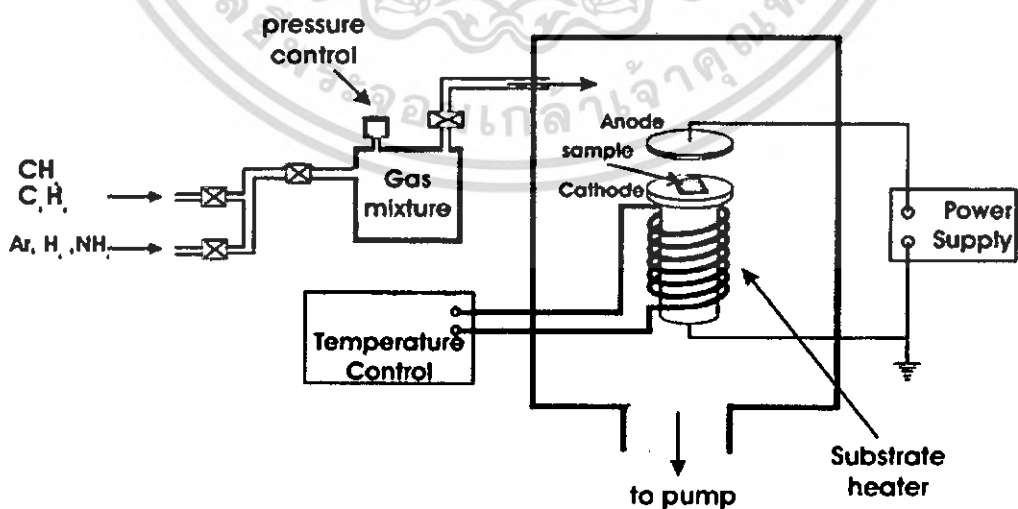
เนื่องจากใช้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นก๊าซอันตราย รูปที่ 2.25 แสดงระบบของวิธี High pressure CO disproportionate process



รูปที่ 2.25 High pressure CO disproportionate process

2.7.3.4 แบบ Plasma enhanced chemical vapor deposition

วิธีนี้จะเป็นการกำเนิดประจุไอออนภายใน Chamber หรือเตาปฏิริยา โดยใช้แรงดันความถี่สูงเข้ามาทำให้ไอออนของก๊าซที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนแตกตัวเกิดเป็นพลาสมาขึ้นและเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 2.26 แสดงระบบของวิธี Plasma enhanced chemical vapor deposition



รูปที่ 2.26 ระบบ Plasma enhance chemical vapor deposition

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

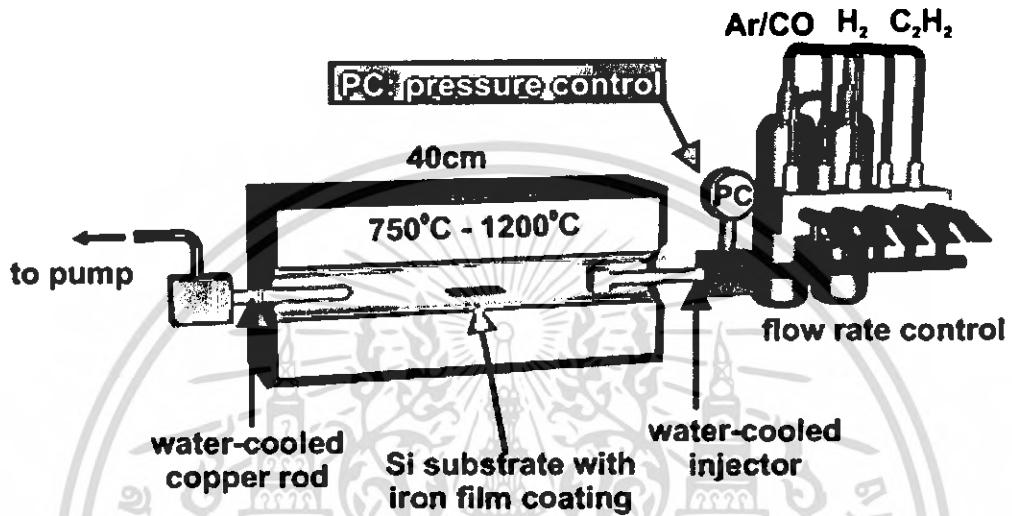
จากรูปที่ 2.26 แผ่นเพลทจะต่อกับขั้วไฟฟ้า ที่วางขนานกับฐานรอง และฐานรองจะต่อกับกรวดซ์ของขั้วไฟฟ้า เมื่อก๊าซเข้ามาตามท่อจากแผ่นเพลทด้านบนตรงกันข้ามกับฐานรอง ถูกแรงดันที่มีความถี่สูง เกิดเป็นพลาสมา ทำให้ไอของก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนแตกตัวและลงไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนฐานรอง เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้นจะก่อตัวบนอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนฐานรอง สำหรับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็น โลหะจำพวก Fe, Ni, Co เคลือบบนชั้นซิลิกอนหรือชั้นไดออกไซด์ หรือบนแก้วซึ่งการสร้างชั้นเคลือบสามารถทำได้ด้วยวิธี Evaporation หรือวิธี Sputtering โดยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถยึดติดกับฐานรองได้หนาแน่นจะมีผลต่อ ขนาดของท่อ, อัตราการเจริญเติบโต, ความหนาของผนัง, รูปร่างและ โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยทั่วไปแล้ว Ni เหมาะสำหรับการนำมาทำเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการปลูก MWNTs โดยขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ที่ 15 นาโนเมตร ประสิทธิภาพผลผลิตของการใช้ Ni เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ประมาณ 50 % และสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 400 °C) ก๊าซที่นำมาทำเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ได้แก่ C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 และ CO เป็นต้น นอกจากนี้การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้สามารถที่จะกำหนดทิศทางการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ให้ท่อตั้งฉากกับฐานรองได้ง่ายอีกด้วย แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือโดยส่วนมากจะสังเคราะห์ได้ เฉพาะคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิด MWNTs ไม่สามารถสังเคราะห์ชนิด SWNTs ได้ง่ายนัก (ในปัจจุบันมีรายงานว่าสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิด SWNTs ได้ โดยใช้พลาสมาระบบ RF glow-discharge (13.56 MHz) โดยใช้ก๊าซผสมของ CH_4 กับ H_2 [34-35])

2.7.3.5 แบบ Thermal chemical vapor deposition

วิธีนี้จะใช้ Fe, Ni, Co หรือโลหะผสมทั้งสามชนิดผสมกันทำเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจะทำการกัดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาด nanometer-sized โดยใช้ NH_3 หรือ แอมโมเนีย ที่อุณหภูมิ 500°C - 1200°C [36-37] และใช้ก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ ปล่อยเข้ามาในระบบ เพื่อใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน แล้วใช้ความร้อนจากเตาความร้อนทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน เข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ถูกกัดให้มีอนุภาคขนาด nanometer-sized เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ [38-39] โดยส่วนมากจะนิยมใช้วิธีนี้ในการศึกษาคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะเกี่ยวข้องกับความหนาของชั้นเคลือบโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความหนาของชั้นเคลือบอยู่ที่ 13 นาโนเมตร จะให้เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 30-40 นาโนเมตร ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์จะอยู่ในรูปของ MWNTs เมื่อความหนาของชั้นเคลือบอยู่ที่ 2-3 นาโนเมตรจะให้เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 1 นาโนเมตร ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์จะอยู่ในรูปของ SWNTs รูปที่

เอกสาร 2.27 แสดงระบบของวิธี Thermal chemical vapor deposition ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยข้อดีของวิธีนี้คือ 1. สามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว และ ทิศทางของคาร์บอนนาโนทิวป์ ได้ 2. สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ให้มีลวดลาย(patterned CNTs) บนฐานรองตามที่ต้องการได้ และ 3. สังเคราะห์ในเชิงพาณิชย์ได้



รูปที่ 2.27 ระบบ Thermal chemical vapor deposition

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 3 วิธีหลัก[40]

วิธี	Arc Discharge	Laser Ablation	CVD
วิธีการสังเคราะห์	ป้อนกระแสไฟสูงประมาณ 100 A ระหว่างแท่งกราไฟต์ที่อยู่ห่างกันเพียง 2 mm เพื่อให้เกิด hot-plasma ขึ้นคาร์บอนนาโนทิวป์จะก่อตัวขึ้นจากคาร์บอนที่แตกตัว(โดยส่วนมากจะสังเคราะห์ในบรรยากาศของก๊าซ He)	ใช้เลเซอร์พลังสูงยิงใส่แท่งคาร์บอนที่มีโลหะผสม ทำให้เกิดการระเหยของคาร์บอน หลังจากนั้นคาร์บอนนาโนทิวป์ จะก่อรูปขึ้น (โดยส่วนมากสังเคราะห์ในบรรยากาศของก๊าซ Ar ที่อุณหภูมิประมาณ 1,200 °C)	เป็นการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่น มีเทน) โดยใช้ความร้อน หรือ Plasma เข้าช่วยมีโลหะเป็นตัวเร่งการ(สังเคราะห์ที่อุณหภูมิประมาณ 400 ~ 1200 °C)
ประสิทธิภาพของผลผลิต	30~90%	มากกว่า 70%	20~90%
SWCNT	- ขนาดเส้น - Ø: 0.6~1.4 nm	- ขนาดยาว (5~20 nm) - Ø: 1~2 nm	- ขนาดยาวมาก - Ø: 0.6~4 nm
MWCNT	- ขนาดเส้น - Ø: (ใน) 1~3 nm (นอก) ~10 nm	เนื่องจากวิธีนี้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง จึง ไม่เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ MWNTs แต่สามารถสังเคราะห์ได้	- ยาวมาก (> 20 nm) - Ø: 10~200 nm
ข้อดี	- เป็นวิธีที่ง่ายและ ค่าใช้จ่ายถูก - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย - สามารถสังเคราะห์ MWNTs ได้โดยไม่ต้องใช้ โลหะเป็นตัวเร่ง - สามารถทำได้ด้วยความดันบรรยากาศห้อง	- ผลผลิตที่ได้ส่วนใหญ่เป็น SWNTs - ความบริสุทธิ์สูง - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย	- สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีอื่น - ขนาดของ SWNTs ยาว - สามารถกำหนดทิศทางการเกิดและตำแหน่งของทิวป์ได้ง่าย - ความบริสุทธิ์อยู่ในเกณฑ์ดี - สามารถที่จะสังเคราะห์ในเชิงอุตสาหกรรมได้
ข้อเสีย	- ความยาวของทิวป์สั้นและมีขนาดไม่สม่ำเสมอ - มีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก	- เป็นวิธีที่แพงเนื่องจากต้องใช้เลเซอร์ที่มีกำลังสูง	- เมื่อเทียบกับวิธี Laser ablation ทิวป์ที่ได้มี Defect อยู่บ้าง แต่ไม่มาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาทิวป์โดยวิธี CVD แบบต่างๆ[40]

วิธี	Thermal CVD	Plasma enhanced CVD	Hot-filament enhanced CVD	Vapor phase growth	HiPco
วิธีการแยกก๊าซ	โดยความร้อน	โดย Plasma	โดย Filament ที่มีอุณหภูมิสูง	โดยความร้อน	โดยความร้อนและความดันสูง
โลหะตัวเร่ง	particle โลหะ	particle โลหะ	particle โลหะ	ใช้ก๊าซของโลหะ	ใช้ก๊าซของโลหะ
SWCNT	- ขนาดยาว - Ø: 0.6-4 nm	ขนาดสั้น	คล้ายกับ Thermal CVD	- ขนาดยาวมาก - Ø: 2 ~ 4 nm	- ขนาดยาว - Ø: ~ 1.1 nm
ข้อดี	- สังเคราะห์ได้ทั้ง SWCNTs และ MWCNTs - ทิวป์ที่ยาว	- สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำมาก ๆ ได้ (< 400 °C) - กำหนดทิศทางของทิวป์ได้ง่าย	- เป็นวิธีที่ง่ายและค่าใช้จ่ายถูก	- สังเคราะห์ทิวป์ที่ยาวมากๆ ได้ (> 20 mm)	- มีความบริสุทธิ์สูง (> 80%)
ข้อเสีย		- สังเคราะห์ SWCNTs ได้ไม่ชวามากนัก	- การเกิด CNTs ไม่เหมือนกันทั่วแผ่น	- อันตราย เนื่องจาก ใช้ CO ซึ่งเป็นพิษ - ไม่สามารถควบคุมทิศทางของและตำแหน่งของทิวป์ได้ง่าย	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

เครื่องมือวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

ในบทนี้จะอธิบายเกี่ยวกับเครื่องมือที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งหลังจากที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้นมาแล้ว ต้องนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่างๆ เพื่อหาว่าคุณสมบัติ ขนาด และความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาได้เป็นอย่างไร โดยเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์มีอยู่ 3 ชนิดด้วยกันคือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(Transmission Electron Microscopes; TEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopes; SEM) และ Raman spectroscopy ซึ่งเครื่องมือแต่ละชนิดที่นำมาทำการวิเคราะห์นั้นจะบอกคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป โดยที่เทคนิค SEM จะบอกรูปร่างของชิ้นงานในรูปของภาพสามมิติ สำหรับเทคนิคTEM จะบอกรูปร่างของชิ้นงานในรูปของภาพสองมิติซึ่งสามารถบอกขนาดและชนิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อย่างแม่นยำ สุดท้ายสำหรับเทคนิค Raman จะบอกพันธะของชิ้นงานที่นำมาวัด โดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้หาความบริสุทธิ์ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้และยังสามารถบอกชนิดและขนาดของคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างคร่าวๆได้

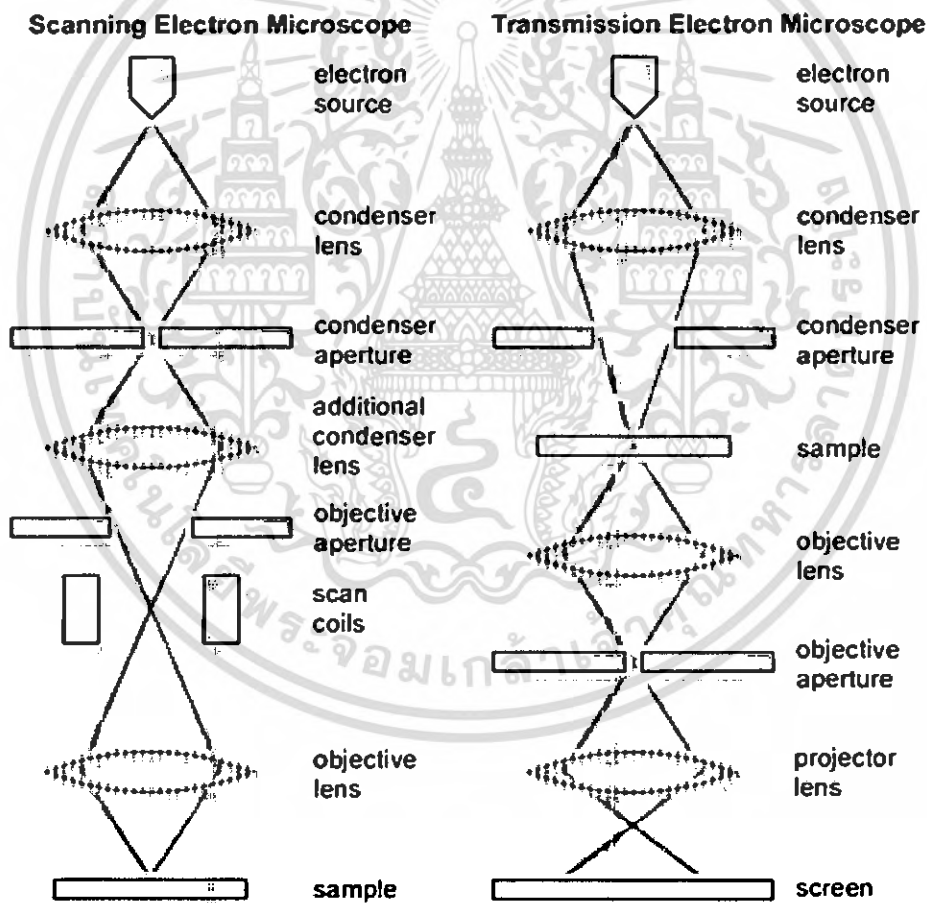
3.1 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่สามารถให้กำลังขยาย (Magnification) และแจกแจงรายละเอียด (resolution) ได้เหนือกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาโดยในปัจจุบันกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงถึง 500,000 เท่า[41] กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะใช้ลำอิเล็กตรอนแทนลำแสงในการสะท้อนวัตถุ เนื่องจากความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนนั้นสั้นกว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้มีประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูง กล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาคะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร ในขณะที่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะมีประสิทธิภาพถึง 0.1 นาโนเมตร[42] โดยลำแสงอิเล็กตรอนที่มีศักย์สูงจากแคโทดที่ถูกให้ความร้อนในสุญญากาศ จะถูกเร่งและผ่านออกมาตามท่อสุญญากาศไปยังระบบคอนเดนเซอร์ (condenser system) ซึ่งประกอบด้วยขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า(electromagnetic-coils) 4 ชุด โดยขดลวดแม่เหล็กชุดแรกจะทำให้อิเล็กตรอนผ่านไปยังด้านล่างของตัวอย่าง ส่วนชุดที่สองจะทำหน้าที่เสมือนเลนส์ใกล้วัตถุที่จะรวบรวมอิเล็กตรอนให้ผ่านหรือกระจายอยู่รอบๆ ตัวอย่าง จากนั้นอิเล็กตรอนจะผ่านไปยังขดลวดสนามแม่เหล็กชุดที่สามที่ทำหน้าที่ในการขยายภาพ โดยภาพเกิดขึ้นจากการที่อิเล็กตรอนผ่านไปยังตัวอย่างและมีการ โฟกัสภาพ ไปยังจอร์รับภาพ เช่น จอร์รับภาพเรืองแสง หรือเซนเซอร์ไวแสง และขดลวดสนามแม่เหล็กชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่

เสมือนเลนส์ใกล้ตา ซึ่งภาพที่ได้สามารถบันทึกลงบนเพลท แผ่นฟิล์ม หรือทำการแปลงสัญญาณภาพลงสู่จอคอมพิวเตอร์ได้ ซึ่งภาพที่ได้นี้จะเรียกว่า Electron Micrograph (EM)

3.1.1 หลักการทำงาน

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบางซึ่งเตรียมขึ้น โดยวิธีพิเศษ เพื่อให้ลำอิเล็กตรอนผ่านได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก



รูปที่ 3.1 แผนภาพการทำงานของ TEM และ SEM[41]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำงานของ TEM จะประกอบด้วยระบบที่สำคัญ 4 ระบบคือ

ระบบสุญญากาศ (Vacuum system) ประกอบด้วยเครื่องสูดอากาศ 2 แบบ ได้แก่ เครื่องสูดอากาศแบบ mechanical pump และเครื่องสูดอากาศที่ใช้น้ำมันแบบ diffusion pump หรืออาจเป็นแบบ ion getter pump ซึ่งจะทำงานร่วมกัน โดยเริ่มจากการทำให้ภายในคอลัมน์เป็นสุญญากาศที่มีความดันประมาณ 10^{-3} - 10^{-8} torr และต้องกำจัดโมเลกุลของก๊าซต่างๆ ออกให้หมด เนื่องจากโมเลกุลเหล่านี้จะเกิดการคูดกลืนอิเล็กตรอนและทำให้ลำอิเล็กตรอนเกิดการกระเจิง ประจุอิเล็กตรอนกระจัดกระจายไม่เป็นระเบียบ ส่งผลให้ภาพที่ได้ไม่ค่อยคมชัด นอกจากนี้ โมเลกุลของก๊าซอาจเกิดปฏิกิริยาการแผ่รังสี (ionization) ซึ่งจะทำให้ลำอิเล็กตรอนไม่คงที่หรือเคลื่อนออกไปจากทิศทางเดิม โมเลกุลของก๊าซอาจจะไปรวมตัวกับไส้หลอดที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจนเกิดการเผาไหม้และขาดในที่สุด หรืออาจไปจับกับตัวอย่าง ทำให้ตัวอย่างเกิดการปนเปื้อนจนไม่สามารถนำไปศึกษาหรือวิเคราะห์ต่อไปได้

ระบบแสงสว่าง (Illuminating) ประกอบด้วยปืนอิเล็กตรอนและคอนเดนเซอร์เลนส์ โดยปืนอิเล็กตรอนจะเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน และคอนเดนเซอร์เลนส์จะทำหน้าที่รวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดยใช้สนามแม่เหล็กเพื่อส่งไปยังตัวอย่าง ค่าความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการปรับเปลี่ยนกระแสไฟฟ้า ถ้าให้กระแสไฟฟ้าแรงสูงมากขึ้น ค่าความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนจะสั้นลง ทำให้การแจกแจงรายละเอียดดีขึ้น ดังนั้นการปรับเปลี่ยนความยาวโฟกัสจึงทำได้โดยการควบคุมปริมาณกระแสไฟฟ้านั้นเอง ทั้งนี้คอนเดนเซอร์อาจมีได้มากกว่าหนึ่งชุด เพื่อควบคุมให้ลำอิเล็กตรอนมีความเข้มและขนาดเล็กลง ทำให้ภาพที่ได้มีความสว่างมากขึ้น และยังเป็นการป้องกันตัวอย่างไม่ให้ถูกทำลายด้วยความร้อนที่เกิดจากอิเล็กตรอนด้วย

ระบบคอนเดนเซอร์เลนส์นี้จะมีแผ่นโมลิบดีนัมอยู่ในช่องว่างซึ่งจะมีรูกลมๆ ขนาดเล็กที่เรียกว่า Aperture เพื่อควบคุมลำอิเล็กตรอนให้เป็นจุดกลมที่สมบูรณ์ รวมทั้งป้องกันการกระจายตัวของอิเล็กตรอนซึ่งจะส่งผลต่อความคมชัดของภาพ สำหรับขนาดของช่อง aperture นี้ ยังมีขนาดเล็กจะยิ่งทำให้การแจกแจงรายละเอียดของภาพดีขึ้น แต่ความคมชัดจะลดลง

ระบบภาพ (Imaging system) ประกอบด้วยเลนส์สนามแม่เหล็กไฟฟ้า 3 ตัว คือ objective lens, intermediate lens และ projector lens เมื่อทำการฉายลำอิเล็กตรอนบนตัวอย่าง ลำอิเล็กตรอนจะผ่านตัวอย่างไปยัง objective lens ที่อยู่ใต้ช่องใส่ตัวอย่างและคอนเดนเซอร์เลนส์ objective lens จะทำหน้าที่ขยายภาพ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะผ่านไปยัง intermediate lens เพื่อทำการขยายภาพเพิ่มขึ้นอีก จากนั้นผ่านไปยัง projector lens ที่ทำหน้าที่นำภาพที่ขยายไปปรากฏบนจอซึ่งเราสามารถมองเห็นได้จากหน้าต่างสำหรับมองภาพ (viewing window)

ระบบบันทึกภาพ (Photographic system) ประกอบด้วยชัตเตอร์และเครื่องวัดแสง โดยระบบนี้จะอยู่ใต้ Projectors lens ชัตเตอร์จะทำหน้าที่ปิดหรือเปิดให้ลำแสงอิเล็กตรอนไปตกกระทบบนแผ่นรับภาพเรืองแสง



รูปที่ 3.2 ภาพจาก TEM แสดงรูปร่างของ MWNTs

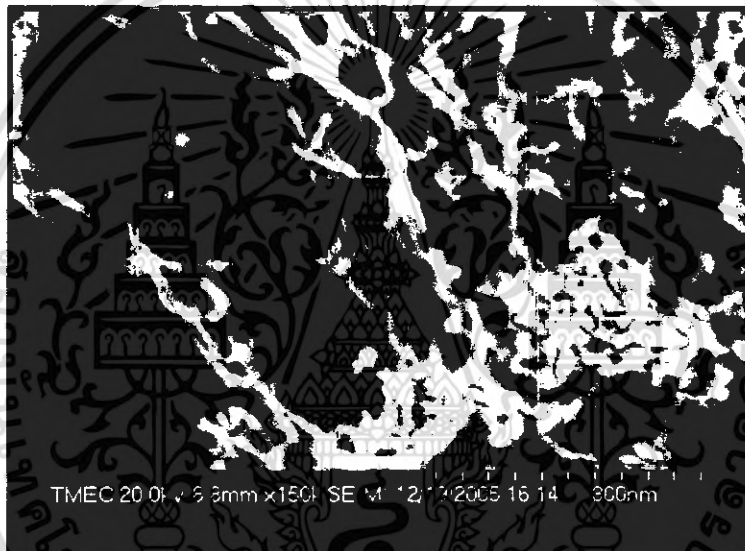
3.2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษารายละเอียดของพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น การสร้างภาพทำโดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากผิวหน้าของตัวอย่าง ซึ่งภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้จะเป็นภาพสามมิติ นอกจากนี้ยังอาจดัดแปลงโดยต่อเติมอุปกรณ์อื่นๆ เพื่อให้มีการแสดงผลในรูปแบบต่างๆ ได้ เช่น การวิเคราะห์ธาตุ การคำนวณหามวลและปริมาตร ซึ่งกล้องจุลทรรศน์แบบนี้เหมาะสำหรับการเรียนการสอนและการวิจัยพื้นฐาน

3.2.1 หลักการทำงาน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มีระบบการทำงานเหมือนกับแบบส่องผ่าน แต่มีสิ่งที่แตกต่างคือระบบภาพและแสดงผล โดยภาพที่ได้จะถูกส่งสัญญาณเพื่อไปขยายแล้วจึงแปลภาพบนจอ CRT (Cathode Ray Tube) คอลัมน์ของ SEM จะประกอบด้วยปืนอิเล็กตรอนและคอนเดนเซอร์เลนส์เช่นเดียวกับ TEM ลำอิเล็กตรอนที่ผ่าน objective lens ไปตกลงบนตัวอย่งนั้นสามารถที่จะบังคับทิศทางเคลื่อนที่ไปบนผิวตัวอย่างได้ด้วย และมี scanning generator อยู่ระหว่างคอนเดนเซอร์เลนส์ตัวสุดท้ายกับ objective lens ลำอิเล็กตรอนนี้เป็น Primary electron โดยจะถูกโฟกัสลงบนตัวอย่างทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับอะตอมของตัวอย่างส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองที่เรียกว่า Secondary electron และถูกรวบรวมโดย

electron collector ซึ่งจะถูกนำไปขยายและแปลสัญญาณให้เกิดเป็นภาพบนจอ CRT ซึ่งสามารถดูได้ด้วยตาเปล่าหรือบันทึกไว้บนฟิล์ม ความสว่างของภาพขึ้นอยู่กับพื้นผิวของตัวอย่าง ถ้าพื้นผิวของตัวอย่างมีความราบเรียบภาพที่ได้จะสว่างน้อยกว่าพื้นผิวที่ขรุขระ นอกจากนี้ที่ Objective lens จะมีช่อง Aperture เช่นกันเพื่อช่วยเพิ่มความลึกของภาพ SEM นี้อาจติดตั้งและต่อเติมอุปกรณ์พิเศษเพื่อตรวจสอบตัวอย่างได้หลายรูปแบบ เช่น Backscattered electron detector อิเล็กตรอนที่เกิดการสะท้อนกลับหมดนี้จะช่วยในการบอกรายละเอียดของรูปร่างและองค์ประกอบของตัวอย่างในส่วนที่ลึกเกินกว่าที่ Secondary electron ทำการตรวจสอบได้ หรือทำการติดตั้งระบบ EDS เพื่อหาปริมาณและคุณภาพของโมเลกุลของธาตุ หรือติดตั้ง Transmitted electron detector เพื่อศึกษาลักษณะภายในของตัวอย่างที่ทำให้บาง เป็นต้น[41]



รูปที่ 3.3 ภาพ SEM แสดงคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้

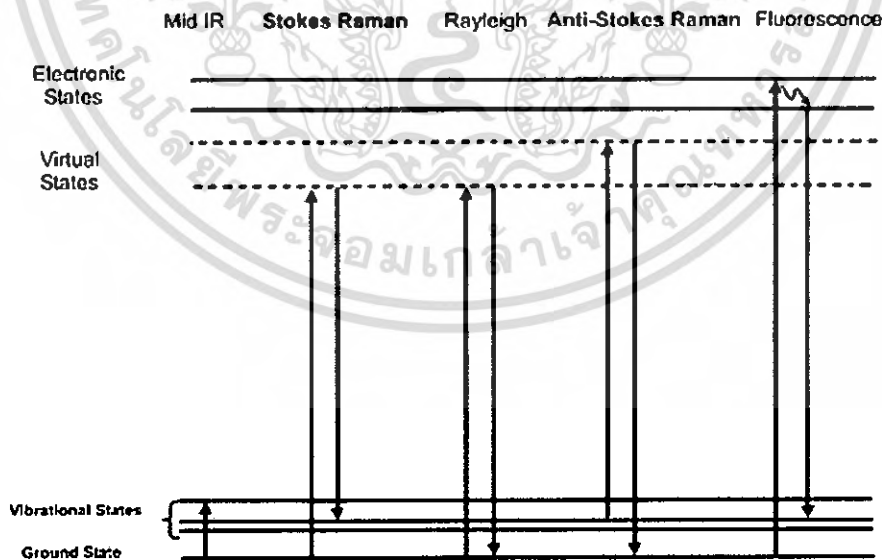
3.3 วิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโตรสโคปี

รามานสเปกโตรสโคปี(Raman spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่ใช้หาโครงสร้างของวัสดุ สสารจากการวัดสเปกตรัมที่เลื่อนไปของ Raman shift และตำแหน่งของสเปกตรัม ซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะพันธะของชิ้นงานที่นำมาวัด โดยสารแต่ละชนิดจะมีสเปกตรัมเฉพาะของแต่ละสารที่แตกต่างกัน เทคนิคของ Raman spectroscopy มีหลักการที่สำคัญ คือ การใช้การกระเจิงไม่ยืดหยุ่น (Raman scattering) และการสั่นของโครงสร้าง[43-49]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.1 หลักการทำงาน

เมื่อลำแสงที่มีความเข้มสูงผ่านเข้าไปยังตัวกลางโปร่งใส แสงส่วนใหญ่จะผ่านทะลุไปได้ แต่จะมีแสงส่วนน้อยเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทางและเกิดการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) หรือแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) กับ โมเลกุลของสาร เมื่อโฟตอนผ่านเข้าไปใน โมเลกุลสารจะมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไปซึ่งพลังงานที่เหลือจะให้สเปกตรัมออกมา ลักษณะสเปกตรัมจะเป็น peak แหวม โดยส่วนใหญ่โฟตอนที่กระเจิงออกมาจะมีความยาวคลื่นเดียวกับกับความยาวคลื่นที่ตกกระทบ เรียกส่วนนี้ว่า Rayleigh scatter ซึ่งอิเล็กตรอนจะกลับสู่ระดับพลังงานเดิม ก่อนที่จะได้รับการกระตุ้นจากโฟตอน แต่มีโฟตอนบางส่วน (ประมาณ 1 ใน 10^7) ที่กระเจิงออกมาจะมีความยาวคลื่นเปลี่ยนไป โฟตอนที่มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปนี้ เรียกว่า Raman scatter โฟตอนที่ เป็น Raman scatter นี้ส่วนใหญ่จะมีความยาวคลื่นมากกว่า ความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ (Stoke shift) แต่ก็มีส่วนน้อยที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ (anti-Stokes shift) ซึ่ง Raman scattering ทั้งสองแบบ อิเล็กตรอนจะไม่ได้กลับมาสู่ระดับพลังงานเดิม Stokes Raman scattering ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนจะสูงกว่าระดับพลังงานเริ่มต้น ส่วน anti-Stokes Raman scattering ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนจะมีพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงานเริ่มต้น และ Stokes scattering จะมีปริมาณมากกว่า anti-Stokes scattering



รูปที่ 3.4 แสดงระดับพลังงานของ Rayleigh Scattering, Stokes Raman scattering

และ anti-Stokes scattering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

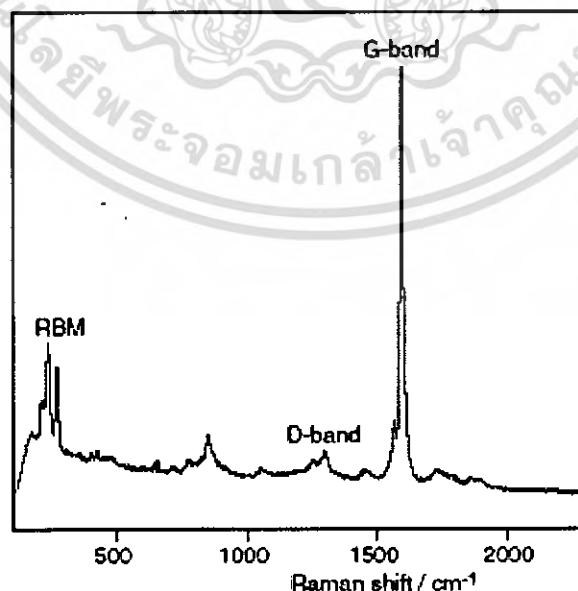
จากรูปที่ 3.4 แสดงระดับพลังงานของ Rayleigh Scattering, Stokes Raman scattering และ anti-Stokes scattering แต่ละกรณี โฟตอนที่ตกกระทบจะกระตุ้นอิเล็กตรอนให้ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า(virtual state)และเมื่ออิเล็กตรอนกลับสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า ก็จะปล่อยโฟตอนออกมา

3.3.2 การประยุกต์ใช้วัดคาร์บอนนาโนทิวป์

รามานสเปกโตรสโคปี เป็นเครื่องมือที่สำคัญชนิดหนึ่งที่ทำการศึกษาของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยไม่ต้องเสียเวลาในการเตรียมตัวอย่างชิ้นงาน และชิ้นงานที่ทำการวัดแล้วก็ไม่เกิดการเสียหาย ซึ่งพันธะของฟูเรอเรนซ์ คาร์บอนนาโนทิวป์ อะมอฟิส คาร์บอนและ โพลีคริสตรอนไลน์คาร์บอน จะอยู่ในรูปแบบของคาร์บอน สามารถสังเกตได้จากความถี่รามานที่วัดได้ในกราฟรามาน

โดยทั่วไปแล้วข้อมูลที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องรามานมีอยู่ความถี่ที่สนใจอยู่ 3 ความถี่ คือ

- 1) ความถี่ที่อยู่ในช่วง $<200\text{cm}^{-1}$ จะเรียกว่าย่าน RBM(radial breathing mode) หากมีความถี่ในช่วงนี้เกิดขึ้นจะมี SWNTs เกิดขึ้น
- 2) ความถี่ประมาณ 1340cm^{-1} เรียกว่า D-band(D:disorder) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับพันธะของกราฟไฟต์ที่ไม่เป็นระเบียบหรือมี Defect
- 3) ช่วงความถี่ที่อยู่ระหว่าง $1500-1600\text{cm}^{-1}$ เรียกว่า G-band จะตอบสนองกับพันธะของคาร์บอนนาโนทิวป์



รูปที่ 3.5 กราฟความถี่รามานแสดงโหมดต่างๆ

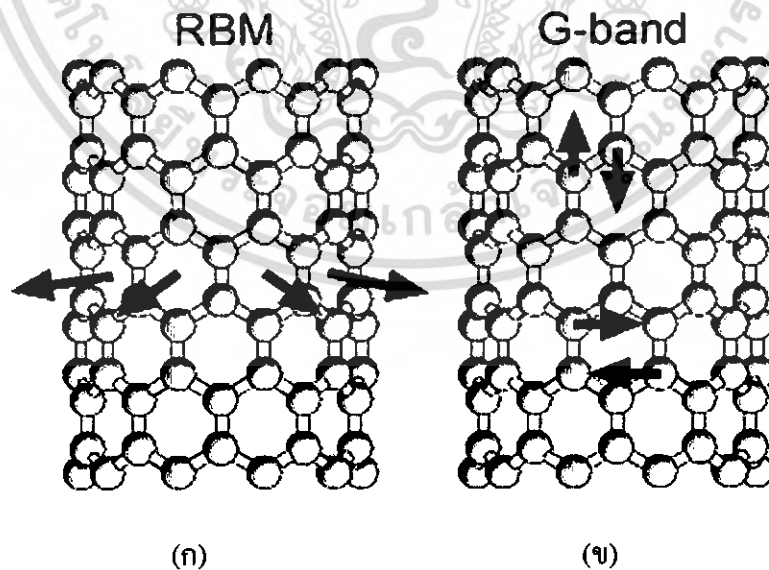
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2.1 Radial Breathing Mode

ความถี่ในโหมด RBM เป็นการตอบสนองของการสั่นของอะตอมคาร์บอนในทิศทางที่แผ่ออกมาในทิศทางของรัศมีดังแสดงในรูปที่ 3.6(ก) จึงทำให้สามารถนำการตอบสนองความถี่รามานในโหมดนี้มาหาค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ โดยทำการหาค่าผ่านสมการความสัมพันธ์

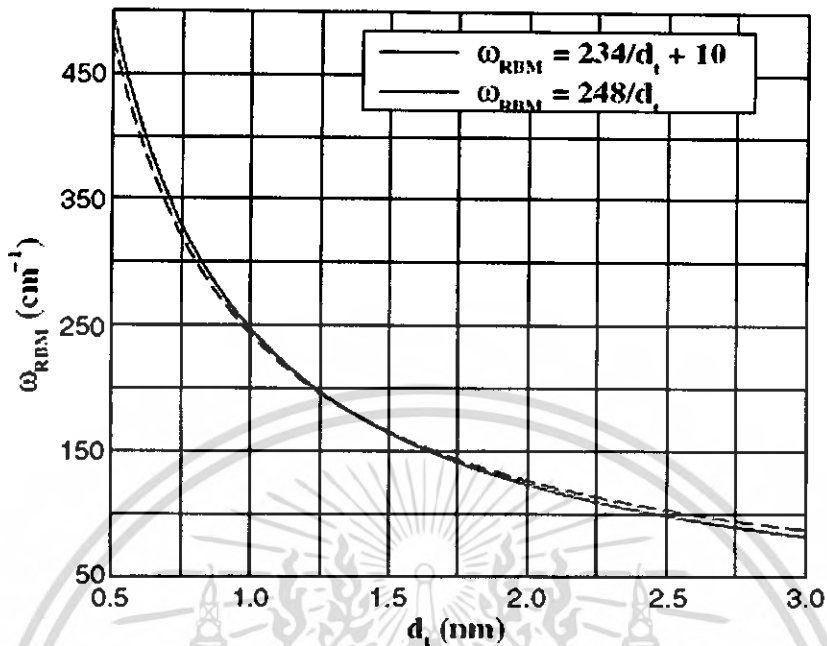
$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B \quad (3.1)$$

โดยที่ ตัวแปร A และ B เป็นพารามิเตอร์ที่ได้จากการทดลอง โดยข้อสำคัญข้อหนึ่งคือความถี่รามานของย่าน RBM จะไม่เกี่ยวข้องกับ มุมของคาร์บอนนาโนทิวป์(chiral angle θ) โดยสำหรับ SWNT ที่อยู่รวมกันเป็นกลุ่ม(SWNT-bundle) ค่าตัวแปร $A=234\text{cm}^{-1}$ และ $B=10\text{cm}^{-1}$ (ที่ตัวแปร B จะทำให้เกิดการเลื่อนของ d เนื่องจากมีแรงกระทำกันระหว่าง SWNT) และสำหรับ SWNT ที่อยู่โดดเดี่ยวอิสระ(Isolated SWNT) ค่าตัวแปร $A=248\text{cm}^{-1}$ และ $B=0$ จึงทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ มีค่าอยู่ระหว่าง $1\text{nm} < d < 2\text{nm}$ และความถี่รามานจะอยู่ในช่วง $120\text{cm}^{-1} < \omega_{RBM} < 250\text{cm}^{-1}$ และสำหรับเส้นผ่านศูนย์กลางของทิวป์ที่มีขนาดใหญ่($d > 2\text{nm}$) หรือ MWNTs ความเข้มของพิคในโหมด RBM จะน้อยจนถึง ไม่มีพิคเกิดขึ้นเลย



รูปที่ 3.6 การสั่นของอะตอมคาร์บอนสำหรับ (ก) โหมดRBM และ (ข) โหมดG-band

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่รามานในโหมด RBM ที่แสดงด้วย ω_{RBM} กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์

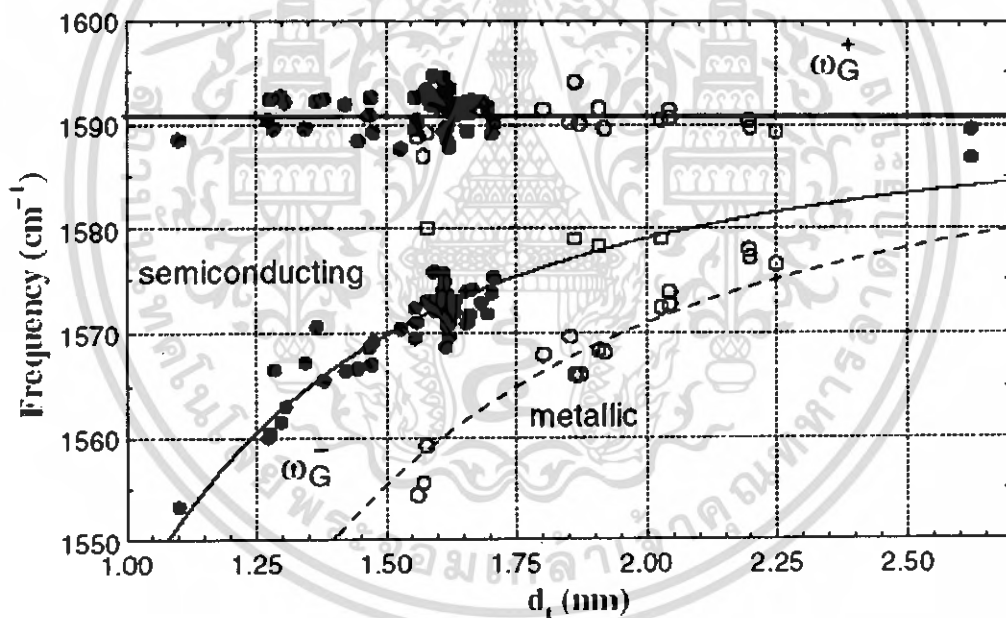
(ก) $A=234\text{cm}^{-1}$ และ $B=10\text{cm}^{-1}$ ในกรณีของของ SWNT-bundle(เส้นประ) และ
 (ข) $A=248\text{cm}^{-1}$ และ $B=0$ ในกรณีของของ Isolated SWNT (เส้นทึบ)

3.3.2.2 Tangential mode- G-band

โนโหมดของ G-band แทนพันธะของคาร์บอนนาโนทิวป์ จะมีความถี่รามานอยู่รอบๆ 1580cm^{-1} และจะมีพีกหลายพีกรวมกันอยู่ โดยปรกติแล้วความถี่รามาน tangential mode ของกราฟไฟต์ สังเกตได้ที่ความถี่รามานรอบๆ 1582cm^{-1} และเรียกว่า G mode(จากกราฟไฟต์) สำหรับ tangential mode ของคาร์บอนนาโนทิวป์จะไม่เหมือนของกราฟไฟต์เนื่องจากความถี่รามานที่เกิดขึ้นมาจากผลรวมของพีกหลายพีก แต่ก็จะเรียกว่า G-band เหมือนกัน โดยมีพีกของความถี่รามานมากกว่า 6 พีกใน อย่างไรก็ตามจะนำมาพิจารณาอย่างง่าย ๆ เพียง 2 พีกที่มีความเข้มที่สุดเท่านั้น ซึ่งมีต้นกำเนิดพื้นฐานจากการทำลายความสมมาตรของการสั่นในแนวขนานสัมผัสเมื่อแผ่นกราฟีนม้วนตัวกลายเป็นท่อทรงกระบอก(แสดงในรูปที่ 3.6(ข)) ซึ่งความเข้มสูงสุดของพีก G จำนวน 2 พีก จะมีสัญลักษณ์เป็น G^+ สำหรับการเลื่อนตำแหน่งในระดับอะตอมในแนวของแกนของทิวป์ และ G^- สำหรับการเลื่อนตำแหน่งในระดับอะตอมในทิศทางของเส้นรอบวงของทิวป์ ความถี่รามาน G^- จะมีความถี่ต่ำกว่า เนื่องจากบริเวณส่วนโค้งของทิวป์ทำให้การสั่นในทิศทางเส้นรอบวงของทิวป์อ่อนลง

การบ่งบอกว่าคาร์บอนนาโนทิวป์มีคุณสมบัติเป็นโลหะหรือเซมิคอนดักเตอร์ สามารถดูได้จากพิกของ G^- (แสดงในรูปที่ 3.8) ความกว้างของ G-band จะกว้างมากขึ้นเมื่อมีคุณสมบัติเป็นโลหะเมื่อทำการเปรียบเทียบกับของเซมิคอนดักเตอร์ที่มีพิกแบบ Lorentzian และความกว้างนี้เกี่ยวข้องกับอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีคุณสมบัติเป็นโลหะ พิกที่เกิดจาก G^- ทำการพิกได้ด้วยเส้น BWF พิกที่มีลักษณะเป็น BWF นี้จะคล้ายกับวัสดุกราฟไฟต์ (graphite-like material) ที่มีคุณสมบัติเป็นโลหะ เช่น n-dope กราไฟต์ และ n-dope ฟูลเลอร์เร็นซ์ และคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เป็นโลหะ

ในรูปที่ 3.8 แสดงถึงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์สัมพันธ์กับความถี่ $G^+(\omega_{G^+})$ และความถี่ $G^-(\omega_{G^-})$ สำหรับโลหะและเซมิคอนดักเตอร์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยค่า ω_{G^+} จะไม่ขึ้นกับเส้นผ่านศูนย์กลางของทิวป์ในขณะที่ค่า ω_{G^-} ขึ้นอยู่กับเส้นผ่านศูนย์กลาง โดยค่าของ ω_{G^-} จะลดลงเมื่อขนาดของท่อ(d) มีขนาดลดลง



รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง d_t กับ ω_{G^+} และ ω_{G^-} ของ SWNTs หลายๆท่อ ที่มีคุณสมบัติของโลหะและสารกึ่งนำ โดยที่จุดที่มีการระบายสีดำมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและจุดที่ไม่มีการระบายสีมีคุณสมบัติเป็นโลหะ

3.3.2.3 D-band

โดยทั้ง D-band คือ Disorder-induced จะแสดงถึง อะมอฟสคาร์บอน หรือ ความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกคาร์บอนโดยจะมีความถี่รามานอยู่ที่ประมาณ 1330cm^{-1} ในโหมดนี้จะมีความสูงของพีคที่ไม่มากนักเพราะในย่านนี้แสดงถึงสิ่งที่เป็นสิ่งเจือปนหรือรูปแบบของผลึกที่เราไม่ต้องการให้เกิดขึ้น

3.3.2.4 อัตราส่วน I(G)/I(D)

อัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีค G กับความเข้มของพีค D หรือ I(G)/I(D) ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึก โดยที่ค่า I(G) หาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของพีค G และ I(D) หาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของพีค D แล้วนำมาหารกันจะได้ค่าของอัตราส่วน I(G)/I(D) ซึ่งเมื่อมีค่ามากจะแสดงถึงมีความบริสุทธิ์หรือมีความสมบูรณ์ของผลึกที่สูง



บทที่ 4

การออกแบบและการสร้างเซ็นเซอร์

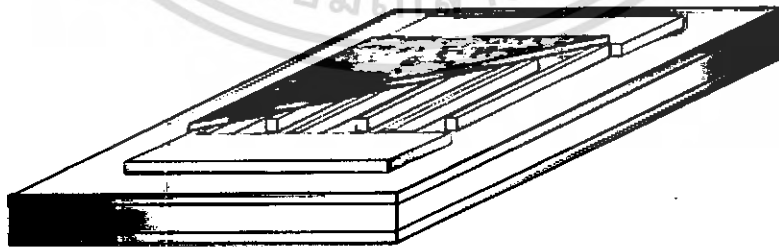
กระบวนการสร้างหัวตรวจจับก๊าซประกอบด้วยลำดับขั้นตอน ดังนี้





- การออกแบบลวดลายหัวตรวจจับก๊าซ
- การสร้างกระจกมาสก์ต้นแบบ
- ขั้นตอนการสร้างหัวตรวจจับก๊าซ
- การสร้างฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์

4.1 การสร้างออกแบบลวดลายหัวตรวจจับก๊าซ

การออกแบบหัวตรวจจับก๊าซจะต้องพิจารณาถึง โครงสร้าง และทฤษฎีการทำงานของหัวตรวจจับก๊าซ โดยคุณสมบัติต่าง ๆ ของก๊าซเซ็นเซอร์ แล้วนำไปออกแบบโครงสร้างด้วยการพิจารณาถึงขนาดของฐานรอง แล้วอีกทั้งยังพิจารณาถึงตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าอีกด้วยลวดลายที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการผลิตกระจกมาสก์ โดยใช้โปรแกรม Colerdraw ออกแบบลวดลายแล้วนำไปทำเป็นฟิล์มออกมาเป็นกระจกมาสก์ เพื่อใช้ในกระบวนการสร้างหัวตรวจจับก๊าซบนแผ่นผลึกซิลิคอนต่อไป โดยจะผ่านกระบวนการต่าง ๆ เป็นลำดับ เช่น กระบวนการสร้างชั้นซิลิคอนออกไซด์ กระบวนการเมทัลไลเซชัน กระบวนการโฟโตลิโทกราฟี การวัดด้วยสารละลาย เป็นต้น ซึ่งเมื่อสิ้นสุดขั้นตอนการสร้าง ผลที่ได้ก็คือ ชิปของหัวตรวจจับก๊าซบนฐานของซิลิคอนและจะมีการทดสอบคุณสมบัติเบื้องต้นบนแผ่นฐานรองก่อนที่จะนำไปตัดแยกและเมื่อทำการทดลองเสร็จแล้ว แผ่นผลึกซิลิคอนก็จะถูกนำไปตัดออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ตามขนาดของหัวตรวจจับก๊าซเพื่อสะดวกต่อการนำไปต่อใช้งานตรวจจับก๊าซในบริเวณที่ต้องการต่อไป

ซึ่งในปริศยานิพนธ์ฉบับนี้จะศึกษาหัวตรวจจับก๊าซเป็นอิเล็กทรอนิกส์แบบ 2 ขั้ว ซึ่งมีโครงสร้างดังรูป 4.1



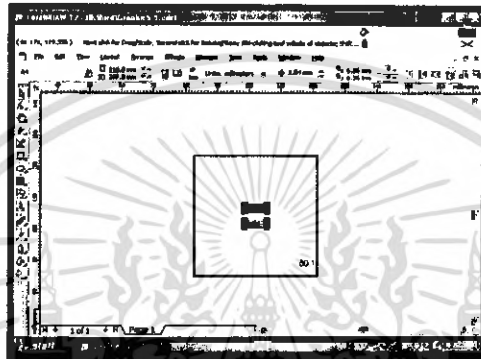
- | | | | |
|---|-------------------------|---|--------------------------------------|
|  | คาร์บอนนาโนทิวป์ (CNTs) |  | ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO ₂) |
|  | อลูมิเนียม (Al) |  | ซิลิคอน (Si) |

รูปที่ 4.1 ภาพแสดงโครงสร้างของหัววัดก๊าซ

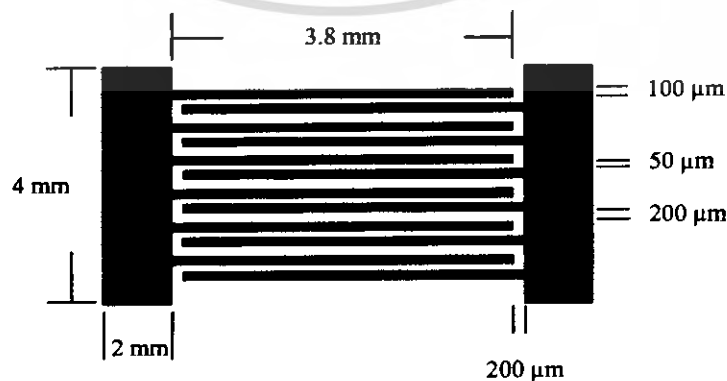
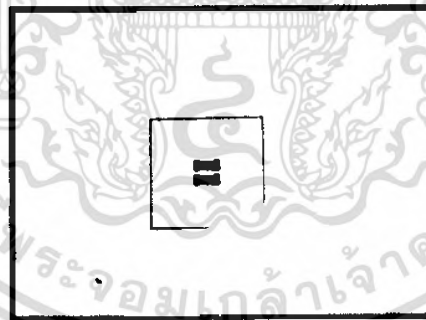
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เฉพาะในห้องปฏิบัติการเท่านั้น เมื่อผู้ยืมได้ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การสร้างกระจกมาสก์ต้นแบบ

เมื่อได้ต้นแบบลักษณะของอิเล็กโตรดแล้วพร้อมกับรูปแบบโครงสร้างของชั้นต่าง ๆ แล้วก็นำมาออกแบบวาดลงในโปรแกรม Coreldraw ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้วาดรูปแบบลวดลายซึ่งใช้งานง่าย นำมาวาดต้นแบบแล้วนำภาพที่เขียนแล้วไปถ่ายภาพเป็นฟิล์มแบบ Positive ซึ่งมีลักษณะของภาพจะเหมือนกับที่วาดในโปรแกรม ซึ่งขั้นตอนต่อไปก็จะนำเอามาประกอบกับกระจกเพื่อทำเป็นกระจกมาสก์ซึ่งมีขนาด 3 x 3 นิ้ว ในลำดับต่อไป



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายโปรแกรม Coreldraw ที่นำมาออกแบบลวดลายต้นแบบ



รูปที่ 4.3 ต้นแบบมาสก์ ใช้สร้างขั้วอิเล็กโตรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 ขั้นตอนการสร้างหัวตรวจจذبก๊าซ

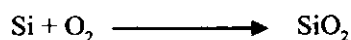
การสร้างหัวตรวจจذبก๊าซโดยใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon nanobubes : CNTs) ในปริณญาณินพจน์นี้ได้ใช้กระบวนการสร้างสารกึ่งตัวนำแบบแนวระนาบ (Planar technology) อาศัยเทคนิคการสร้างสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำซิลิคอน โดยใช้การสร้างสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำซิลิคอน โดยใช้การสร้างสิ่งประดิษฐ์สารกึ่งตัวนำซิลิคอนของศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยในปริณญาณินพจน์นี้เลือกใช้แผ่นฐานรอง ซึ่งเป็นแผ่นผลึกเดี่ยวสารกึ่งตัวนำซิลิคอนระนาบของผลึกคือ (100) ซึ่งกระบวนการสร้างเริ่มจากการเตรียมแผ่นฐานรอง ไปจนกระทั่งถึงการสร้าง เป็นตัวอุปกรณ์ โดยมีรายละเอียดของแต่ละขั้นตอนดังนี้

1. การสร้างชั้นฉนวนด้วยกระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation)
2. กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี (Photolithography)
3. กระบวนการสร้างลวดลายโลหะ (Metalization)
4. การสร้างฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์ ด้วยกระบวนการ CVD

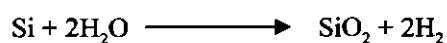
4.3.1 กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation)

กระบวนการนี้เป็นการสร้างชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ เพื่อไปปกคลุมผิวของซิลิคอน ซึ่งจะมีคุณสมบัติเป็นฉนวน ลักษณะโปร่งแสง ให้เป็นฉนวนทางไฟฟ้า ซึ่งในปริณญาณินพจน์ฉบับนี้ ชั้นฉนวนซิลิคอนไดออกไซด์จะถูกสร้างปกคลุมผิวหน้าแผ่นผลึกซิลิคอน มีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นหน้ากากป้องกันบริเวณผิวหน้ามิให้มีผลกระทบต่อชั้นโครงสร้างที่จะสร้างขึ้นในชั้นลำดับต่อไป ชั้นซิลิคอนไดออกไซด์นี้สามารถสร้างได้โดยกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อน (Thermal oxidation process) โดยการให้แผ่นผลึกซิลิคอนทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจน (O_2) หรือบรรยากาศที่มีไอน้ำ (H_2O) ที่อุณหภูมิในช่วง 800 ถึง 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งกระบวนการออกซิเดชันสามารถแบ่งได้เป็นสองแบบ คือ กระบวนการออกซิเดชันแบบชื้น (Wet oxidation) และ กระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง (Dry oxidation) ปฏิกิริยาทางเคมีของการเกิดชั้นซิลิคอนไดออกไซด์เป็นดังนี้

1. กระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง (Dry oxidation)



2. กระบวนการออกซิเดชันแบบชื้น (Wet oxidation)

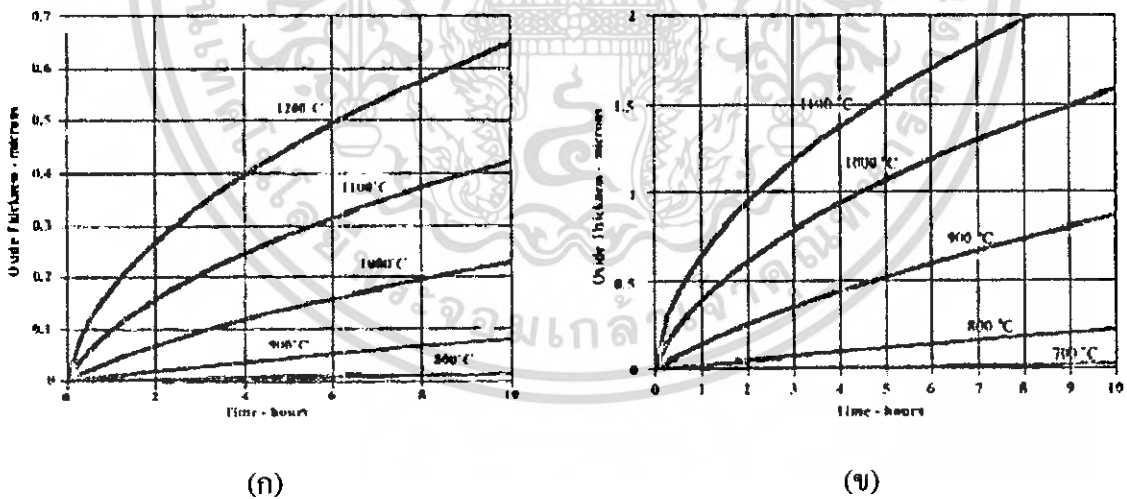


ระบบของการออกซิเดชันด้วยความร้อนมีอุปกรณ์ในระบบส่วนใหญ่โดยใช้หลัก คือ

1. Oxidation Furnace
2. Boat
3. Quartz Tube ซึ่งส่วนปลายจะติดต่อกับระบบก๊าซ
4. ตัววัดอุณหภูมิ Pt/Pt - Rh
5. ระบบควบคุมอุณหภูมิ ความดัน

กระบวนการออกซิเดชันแบบแห้งจะให้ชั้นซัลฟิดอนไดออกไซด์ที่มีความหนาแน่นของโครงสร้างสูงและพื้นผิวที่ได้จะค่อนข้างเรียบกว่าแต่จะใช้เวลาในการเกิดซัลฟิดอนไดออกไซด์นานกว่ากระบวนการออกซิเดชันแบบชื้น ซึ่งมีอัตราการเกิดซัลฟิดอนไดออกไซด์ได้เร็ว แต่ซัลฟิดอนไดออกไซด์ที่ได้จะมีคุณภาพต่ำและมีรูพรุนมาก ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง คุณสมบัติในการเป็นฉนวนที่ไม่ดี ที่สภาพผิวผลึกที่ได้ไม่สมบูรณ์และมีรูพรุน ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากตัวไฮโดรเจนที่เหลือจากโมเลกุลของไอน้ำ

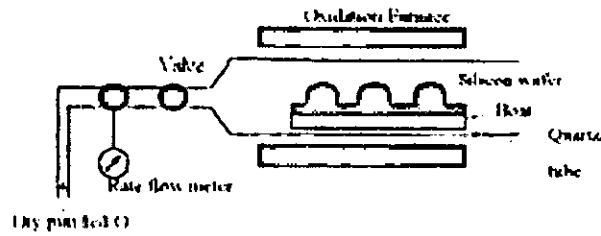
อัตราการเกิดชั้นซัลฟิดอนไดออกไซด์ของกระบวนการออกซิเดชันแบบแห้งและแบบชื้นที่ขึ้นอยู่กับเวลากับแผนภาพกระบวนการออกซิเดชันแบบแห้งและแบบชื้นแสดงได้ดังรูป ดังนี้



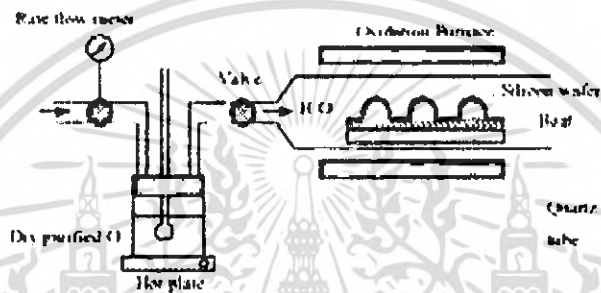
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของซัลฟิดอนไดออกไซด์กับเวลา

- (ก) กระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง
(ข) กระบวนการออกซิเดชันแบบชื้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.5 แผนภาพกระบวนการออกซิเดชัน

(ก) กระบวนการออกซิเดชันแบบแห้ง

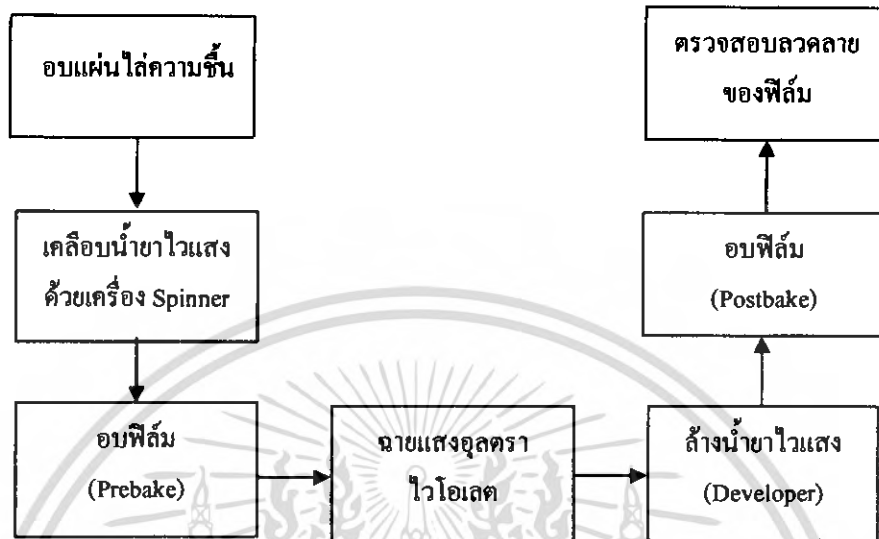
(ข) กระบวนการออกซิเดชันแบบชื้น

4.3.2 กระบวนการโฟโตลิโธกราฟี (Photolithography)

กระบวนการโฟโตลิโธกราฟีเป็นกระบวนการที่ใช้สำหรับการถ่ายภาพแบบจากกระจกแบบลงบนผิวของแผ่นผลึก เพื่อเปิดช่องซึบลิคอนไดออกไซด์หรือกำหนดพื้นที่บริเวณที่ต้องการ โดยใช้น้ำยาไวแสง น้ำยาไวแสง ที่ใช้กัน โดยทั่วไปแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

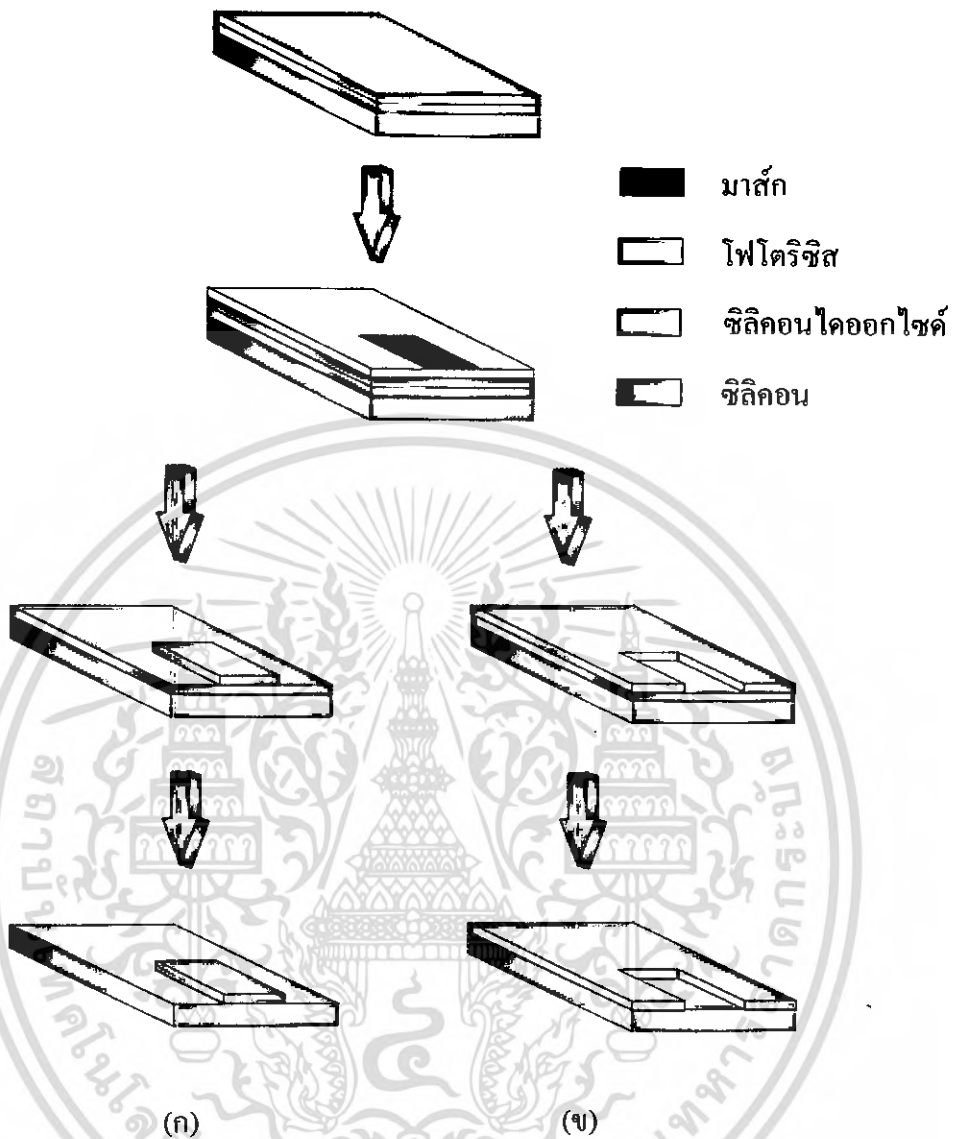
1. น้ำยาไวแสงชนิดบวก (Positive photoresist) เช่น AZ – 1350, AZ – 4620, AZ – 5014, AZ – 4700 เป็นต้น น้ำยาไวแสงชนิดนี้จะมีคุณสมบัติคือ เมื่อผ่านการฉายแสงบริเวณที่ โคนแสง จะทำปฏิกิริยาซึ่งสามารถลอกออกด้วยน้ำยาล้างได้ ส่วนบริเวณที่ไม่โดนแสงจะยังคงอยู่เหมือนเดิม
2. น้ำยาไวแสงชนิดลบ (Negative photoresist) เช่น Way coat, OMR, DTFR เป็นต้น น้ำยาไวแสงชนิดนี้จะมีคุณสมบัติตรงกันข้ามกับน้ำยาไวแสงชนิดบวก กล่าวคือ บริเวณที่โดนแสงจะทำปฏิกิริยาแข็งตัว ส่วนที่ไม่โดนแสงจะถูกล้างออกด้วยน้ำยาล้าง

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูง และขอสงวนสิทธิ์ในเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ขั้นตอนของกระบวนการโฟโตลิโธกราฟี

ขั้นตอนเริ่มแรกของกระบวนการโฟโตลิโธกราฟี คือการเคลือบน้ำยาไวแสงลงบนแผ่นผลึกซิลิคอน โดยใช้เทคนิคสปิน (Spin coating) เพื่อให้หน้ายาไวแสงเคลือบสม่ำเสมอ บนผิวหน้าของแผ่นผลึกสารถึงตัวนำแล้วนำไปอบเพื่อให้น้ำยาไวแสงแห้ง จากนั้นฉายแสงอุลตราไวโอเลต แสงอุลตราไวโอเลตนั้นจะทำให้โครงสร้างของน้ำยาไวแสงนั้นเปลี่ยนแปลง โดยจะนำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำยาไวแสงถ้าเป็นน้ำยาไวแสงชนิดลบจะเกิดพันธะเกาะเกี่ยวกัน (Permilized) ในบริเวณที่ถูกฉายแสง ส่วนน้ำยาไวแสงชนิดบวกพันธะของโมเลกุลจะแตกออกเมื่อถูกแสง หลังจากนั้นก็จะได้ลวดลายของฟิล์มตามที่ต้องการ เพื่อที่จะนำไปใช้กับกระบวนการขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 4.7 ขั้นตอนโฟโตลิโธกราฟีที่ใช้น้ำยาไวแสง

(ก) น้ำยาไวแสงชนิดบวก

(ข) น้ำยาไวแสงชนิดลบ

4.3.3 กระบวนการสร้างลวดลาย (Metalization)

กระบวนการสร้างลวดลายขั้วอิเล็กทรอนิกส์ที่สร้างบนซิลิคอนไดออกไซด์ โลหะที่นำมาเคลือบเพื่อให้เป็นรอยต่อสัมพันธ์โอห์มมิก หรือแถบความนำต่อเชื่อมภายในอุปกรณ์ของวงจรรวมควรมีคุณสมบัติต่อไปนี้

1. รอยต่อสัมผัสกับผิวซิลิคอนมีค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำ

2. มีค่าความนำไฟฟ้าสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
3. ทำให้ติดแน่นกับผิวของซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2)
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

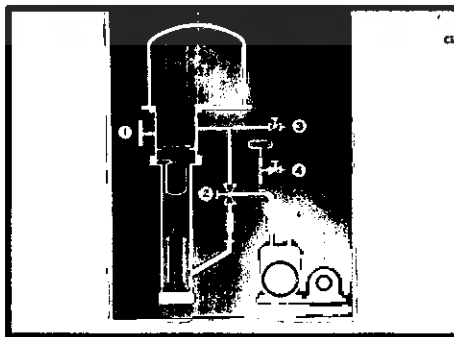
4. ภาพแบบแผนจะต้องทำให้คมชัดเจน
5. สามารถต่อเข้ากับลวดลายความนำภายนอกได้ดี
6. มีค่าใช้จ่ายต่ำในเชิงเศรษฐศาสตร์

โลหะ	จุดหลอมเหลว (C°)	สภาพความต้านทาน (Ω - cm)
Al	660	2.7
Cr	1878	12
Mo	2615	5.7
Ti	1670	41.2
W	3417	5.6

ตารางที่ 4.1 จุดหลอมเหลว (Melting Points) และสภาพความต้านทาน (Resistivities)

4.3.3.1 โครงสร้างทางฟิสิกส์ของระบบสุญญากาศ

กระบวนการเมตัลไลเซชันในระบบสุญญากาศได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.8 Chamber ที่แสดงไว้เป็นครอบแก้วรูปทรงระฆังคว่ำ (Bell Jar) เมื่อเริ่มต้นภายใน Chamber มีความดันบรรยากาศปกติจะถูกดูดอากาศออกโดยใช้ Mechanical pump จนความดันใน chamber ได้ประมาณ 10^{-3} Torr จะวัดความดันที่จุดนี้โดย Geissler's Tube จาก chamber ก็จะเปิดให้ระบบ Diffusion Pump ช่วยลดความดันต่อไปจนถึงค่าความดันประมาณ 10^{-6} Torr กระบวนการเคลือบโลหะก็สามารถดำเนินการได้ที่ความดันต่ำจะวัดความดันได้โดยการใช้ Ionization Gauge สำหรับการเคลือบฟิล์มบางชนิดที่มีปฏิกิริยาน้ำมันในระบบสุญญากาศ จะมีการออกแบบให้ระบบ High Vacuum Pump ใช้ Turbomolecular และ cryo pump แทนระบบ Diffusion Pump



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 4.8 โครงสร้างของเครื่อง Filament Evaporator
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3.2 เทคนิคการเคลือบโลหะในระบบสุญญากาศ

การเคลือบโลหะในระบบสุญญากาศโดยใช้ Filament Evaporator เป็นวิธีการที่ง่ายที่สุด สิ้นเปลืองน้อยที่สุด ไม่ผลของการแพร่กระจายไอออน แต่มีข้อเสียที่อายุการใช้งานของไส้ (Filament) จะสั้น สำหรับการเคลือบโลหะทำได้โดยทำให้สารนั้นดับความร้อนจากไส้ (Filament หรือ Bsat) ที่ทำจากทังสเตท (Tungstan) หรือ Molybnum

เมื่อไส้ถูกทำให้ร้อนโดยการผ่านกระแสไฟฟ้าจำนวนมากไหลผ่าน โดยขณะทำการเคลือบโลหะจะควบคุมให้กระแสไหลผ่านไส้ เพิ่มขึ้นทีละน้อย ๆ จนกระทั่งโลหะที่วางอยู่ที่ไส้ หลวมตัวเป็นของเหลว ติดอยู่กับไส้ก็จะระเหยเป็นไอพุ่งกระจาย เคลือบแผ่นผลึกซิลิคอนที่วางใน Chamber

สำหรับเทคนิคนี้ จะใช้กับสารที่มีธาตุรวมกันอยู่ไม่ได้ เนื่องจากธาตุที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าระเหยเป็นไอก่อนธาตุที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่า การเลือกไส้ให้ต้องพิจารณาให้มีขนาดพอเหมาะสมกับสาร ที่จะให้ระเหยถ้าไม่เช่นนั้นนักสิ้นเปลืองโลหะที่ใส่ระเหยเป็นจำนวนมาก เพื่อจะให้ได้ความหนาของโลหะเคลือบตามต้องการ และพื้นที่ของโลหะที่เคลือบที่ขนาดเล็ก เทคนิคการระเหยสารวิธีนี้จะใช้ได้สะดวกกับสาร Al, Au, Ag, Pd เป็นต้น

4.3.4 การสร้างฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon nanotubes film)

การสร้างฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์สามารถสร้างได้หลายแบบแต่ในปริยญาณินพนธ์ฉบับนี้ จะใช้กระบวนการ CVD เทคนิคนี้จะเป็นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่น ก๊าซมีเทน) บนโลหะ (เช่น Fe, Ni, Co) โดยใช้ความร้อนหรือ Plasma เข้าช่วย ที่อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 500-1200°C ซึ่งต่ำกว่าวิธีอื่น ข้อดีของวิธีนี้คือสามารถควบคุมขนาดและความยาวของทิวป์ได้ง่าย สามารถสังเคราะห์ทิวป์ให้ขึ้นเป็นรูปแบบตามที่ต้องการได้ และที่สำคัญที่สุดคือวิธีนี้สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์เชิงพาณิชย์ได้ Chemical vapor deposition (CVD) นั้นยังสามารถแยกย่อยได้อีก

4.4 กระบวนการสร้างหัวตรวจจับก๊าซจากคาร์บอนนาโนทิวป์

ลำดับขั้นตอนกระบวนการสร้างหัวตรวจจับก๊าซแบ่งได้เป็นขั้นตอนย่อย ๆ ได้ โดยมีขั้นตอนรายละเอียดดังต่อไปนี้

(1) เตรียมวัสดุฐานรอง

- ใช้แผ่นผลึกซิลิคอนชนิดพี (P) เพื่อสร้างชั้นซิลิคอนไดออกไซด์
- ขนาดความหนาของแผ่นผลึกประมาณ 400 ไมครอน

(2) การทำความสะอาดผิวหน้าผลึกเริ่มต้น

ทำการตัดแผ่นซิลิคอนตามขนาดต้องการ จากนั้นทำความสะอาดผิวหน้าที่เป็นการล้างสิ่งเจือปน เศษโลหะ คราบไขมันและฝุ่นผงที่อาจปนเปื้อนมากับแผ่นซิลิคอน เพื่อให้แผ่นสะอาด

จนพร้อมที่จะนำไปสร้างต่อไป ขั้นตอนการทำความสะอาดผิวเริ่มต้น ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งขั้นตอนดังกล่าวจะเป็นขั้นตอนที่ทำให้เป็นมาตรฐานของศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ตารางที่ 4.2 ขั้นตอนการทำความสะอาดผิวแผ่นซิลิคอนเบื้องต้น

ขั้นตอน	เทคนิค	อุณหภูมิ (C°)	เวลา	หมายเหตุ
Super Sonic in solution	DI Water	-	5 นาที	
	DI Water			Rinse
Surface cleaning	HNO ₃	hot	10 นาที	Boil
	DI Water	-	5 วินาที	Rinse
	DI Water	hot	5 นาที	Boil
	DI Water	hot	5 นาที	Boil
	DI Water	-	5 วินาที	Rinse
	Tri Chioe	hot	5 นาที	Boil
	DI Water	-	5 วินาที	Rinse
Super Sonic In solution (SSS)	Acetone	-	3 นาที	-
	DI Water	-	-	Rinse
Slice etching	HF 5%	-	20 วินาที	Rinse
	DI Water	-	-	Rinse
	DI Water	-	-	Rinse
Dry	N ₂	-	-	to blow

(3) กระบวนการออกซิเดชัน

การสร้างชั้นซิลิคอนไดออกไซด์ในขั้นตอนนี้เพื่อจะเป็นชั้นฉนวน เพื่อคลุมแผ่นซิลิคอน และทำหน้าที่เป็นหน้ากักป้องกันการกัดหรือที่นิยมเรียกว่า “hard mask” โดยใช้กระบวนการ Dry Oxidation และ Wet Oxidation โดยมีเงื่อนไขดังนี้

อัตราการให้ก๊าซออกซิเจน 1,200 cc/min (Dry Oxidation)

อัตราการให้ก๊าซออกซิเจน 1,000 cc/min (Wet Oxidation)

อุณหภูมิ (C°) 1,000 องศาเซลเซียส

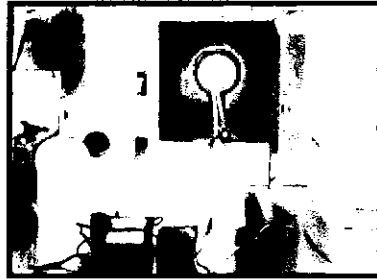
Dry Oxidation → Wet Oxidation → Dry Oxidation

1/2 ชม.

1/2 ชม.

1/2 ชม.

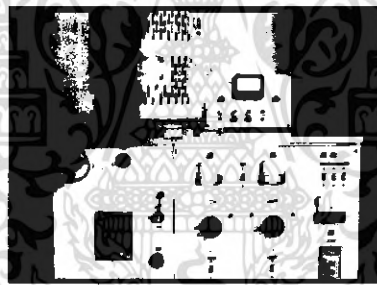
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายเตาออกซิเดชัน

(4) กระบวนการสร้างชั้นอิเล็กทรอนิกส์

ใช้โลหะอลูมิเนียมโดยอาศัยกระบวนการเคลือบโลหะในระบบสุญญากาศ โดยใช้ Filament Evaporation เป็นวิธีที่ง่ายที่สุด สิ้นเปลืองน้อยที่สุด ไม่มีผลของการแผ่กระจายไอออน สร้างฟิล์มบางลงบนผิวหน้าชั้นซิลิคอนไดออกไซด์



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายเครื่อง Filament vaporator

(5) กระบวนการโฟโตลิโกราฟี

ใช้กระจกมาร์กที่เตรียมไว้ สำหรับกัดส่วนของอะลูมิเนียมที่ไม่ต้องเพื่อสร้างเป็นลวดลายขั้วอิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการ โดยขั้นตอนนี้จะใช้น้ำยาไวแสง ชนิดบวก คือ AZ 1350 โดยมีขั้นตอนดังนี้

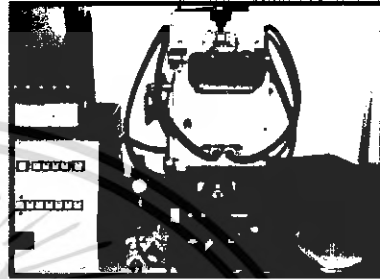
ตารางที่ 4.3 ขั้นตอนการโฟโตลิโกราฟีน้ำยาไวแสงชนิดบวก

กระบวนการ	เทคนิค	อุณหภูมิ (C°)	เวลา	หมายเหตุ
Photolithography	Spin (soon rpm)	25	30 วินาที	Az 1350
	Prebake	80	30 นาที	
	Expose	-	25 วินาที	Mask
Developed	Az Develop 1	-	60 วินาที	Rinse
	Az Develop 2	-	30 นาที	Rinse

กระบวนการ	เทคนิค	อุณหภูมิ (C°)	เวลา	หมายเหตุ
	DI Water	-	10 วินาที	Rinse
	DI Water	-	10 วินาที	Rinse
Post bake		80	30 นาที	



(ก)



(ข)

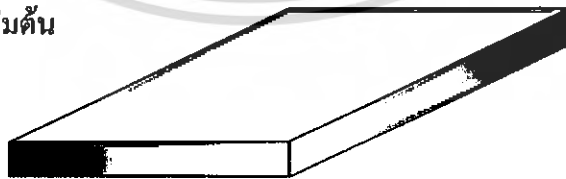
รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายของ (ก) เครื่อง Spinner (ข) เครื่อง Mask Aligner

(6) กระบวนการกัด (etching)

สารละลายน้ำใช้ละลายชั้น อลูมิเนียม ได้แก่ สารละลายผสมซึ่งมีกรดกัดอลูมิเนียมโดยใช้ น้ำยา $H_3PO_4 : HNO_3 : CH_3COOH : DI = 80 : 5 : 5 : 10$ ตามลำดับ จุ่มแผ่นที่ผ่านขั้นตอน ที่ 5 ลง ในสารละลายที่มีอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยคว่ำอลูมิเนียมถูกกัด ได้รวดเร็วตามต้องการหรือ ยัง ถ้าได้นำมาจุ่มน้ำ DI 2 แก้ว เป่าแห้งด้วย N_2 แล้วจุ่ม หลังจากนั้นล้างชั้นฟิล์มออกด้วยการจุ่ม Acetone และล้างด้วยน้ำ DI เป่าให้แห้งด้วยก๊าซ N_2

ลักษณะ โครงสร้างของวงจรตามลำดับการสร้าง ดังรูป 4.12 จะเป็นขั้นตอนในการสร้าง หัววัดก๊าซตามลำดับดังนี้

ขั้นตอนที่ (1) – (2) แผ่นเริ่มต้น



□ แผ่นซิลิคอน (Si)

□ ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2)

■ น้ำยาไวแสง (Photoresist)

□ อลูมิเนียม (Al)

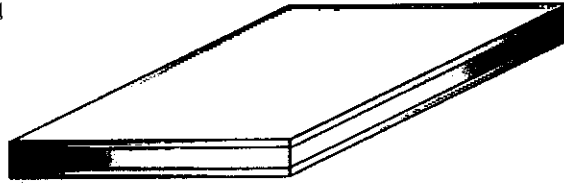
■ มาส์ก (Mask)

รูปที่ 4.12 โครงสร้างขั้นตอนการสร้างหัวตรวจจับก๊าซ

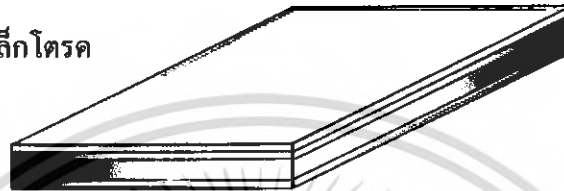
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.12 (ต่อ)

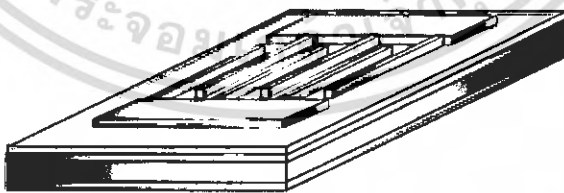
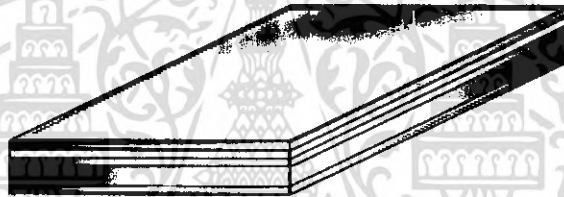
ขั้นตอนที่ (3) ออกซิเดชัน



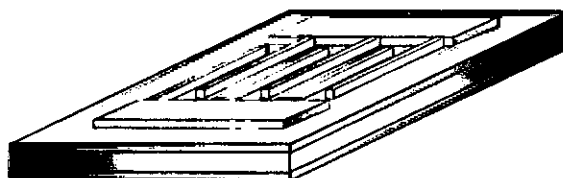
ขั้นตอนที่ (4) สร้างชั้นอิเล็กโตรด



ขั้นตอนที่ (5) โฟโตลิโธกราฟี



ขั้นตอนที่ (6) Etching



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายขั้วอิเล็กโตรคบนฐานรองซิลิคอนที่สร้างเสร็จแล้ว

4.5 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ด้วยกระบวนการ CVD (Chemical Vapor Deposition)

คาร์บอนนาโนทิวป์ที่เรานำมาใช้สร้างเซ็นเซอร์ปลูกด้วยวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์อย่างง่ายด้วยวิธี CVD ที่ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้เอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และให้ฟลูโรเซน (Ferrocene) เป็นโลหะเร่งปฏิกิริยา

4.5.1 อุปกรณ์และสารเคมี

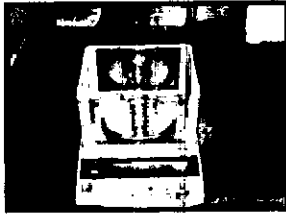
1. ท่อแก้วที่ใช้เป็นห้องทำปฏิกิริยา (chamber)
2. ครอบแก้วสำหรับใส่สารละลาย
3. แอลกอฮอล์ (Ethanol)
4. ผงฟลูโรเซน (Ferrocene)
5. ถังเก็บก๊าซอาร์กอน (Ar)
6. แผ่นซิลิคอนที่มีขั้วอิเล็กโตรด
7. แหล่งจ่ายไฟกระแสสูง
8. เครื่องทำให้เป็นอะตอม (Atomizer)
9. เครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter)
10. เทอร์โมคัปเปิล (Thermo couple)
11. นาฬิกาจับเวลา

4.5.2 ขั้นตอนในการเตรียมสารละลาย

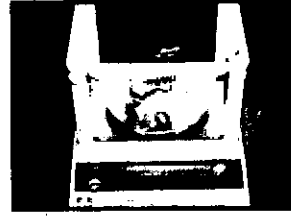
- นำผงฟลูโรเซน 1% ต่ออัตราส่วนน้ำหนักของเอทานอลผสมเข้าด้วยกัน
- นำไปอุลตราโซนิก ด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ส่วนผสม

เข้ากันเป็นอย่างดี

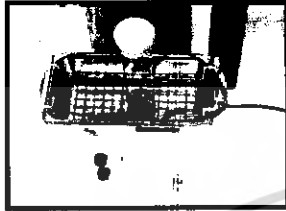
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)



(ค)

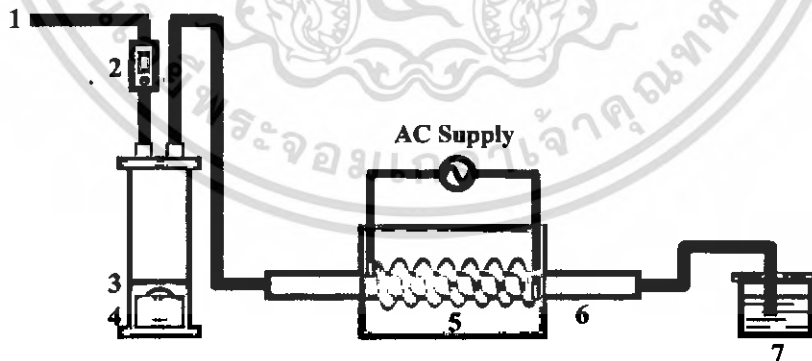


(ง)

รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายจริงของขั้นตอนเตรียมสารละลายโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา

- (ก) ขั้นตอนการนำแอลกอฮอล์มาชั่งน้ำหนักตามอัตราส่วนที่คำนวณไว้
- (ข) ขั้นตอนการนำผงฟลูโรเจนมาชั่งน้ำหนักตามอัตราส่วนที่คำนวณไว้
- (ค) ขั้นตอนการนำผงฟลูโรเจนที่ผสมอยู่กับเอทานอลมาอัลตราโซนิก
- (ง) สารโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านขั้นตอนการเตรียมทั้งหมดพร้อมที่จะสังเคราะห์

4.5.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

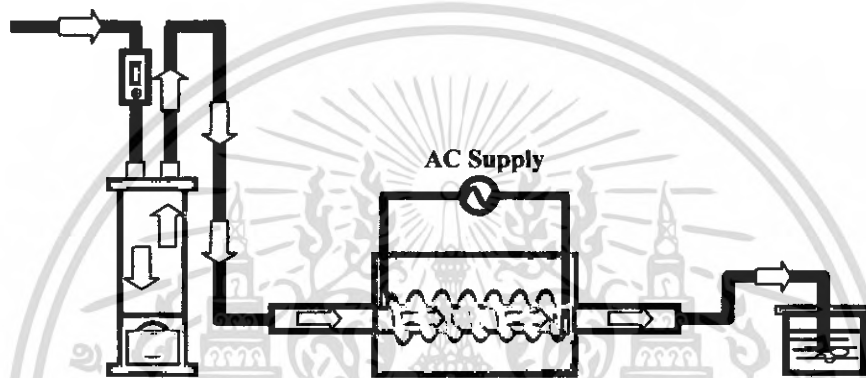


- (1) ช่องทางเข้าของก๊าซพา
- (2) เครื่องควบคุมการไหลของก๊าซ
- (3) ฟลูโรเจนผสมกับเอทานอล
- (4) เครื่อง Atomizer (1 – 2 MHZ)
- (5) ฮีตเตอร์
- (6) ท่อแก้ว
- (7) น้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารรูปที่ 4.15 โครงสร้างของระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

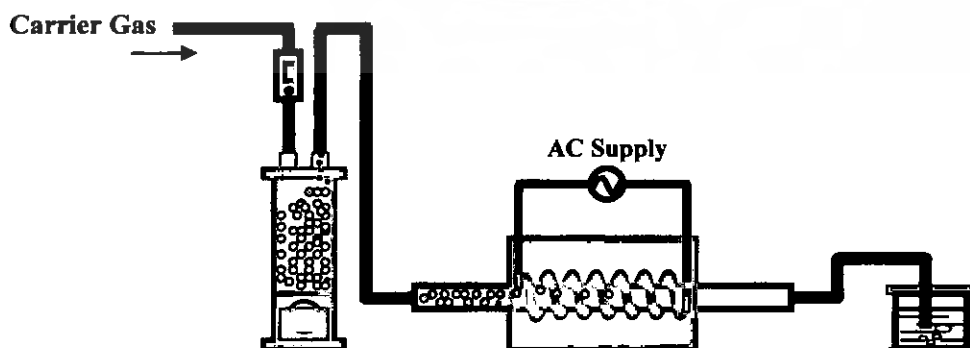
รูปที่ 4.15 โครงสร้างของระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ในเชิงปริมาณ ซึ่งประกอบด้วย ก๊าซอาร์กอน (Ar) ใช้เป็นก๊าซนำพา Flow meter ใช้ในการวัดอัตราการไหลของ ก๊าซอาร์กอน, ฟลู โรเซน ใช้เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะถูกผสมลงในเอทานอลซึ่งเป็น แหล่งกำเนิดคาร์บอน, เครื่อง Atomizer (1-2 MHz) ใช้เป็นตัวทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมใน เอทานอลกลายเป็นละออง ท่อแก้วภายในใช้เป็น chamber หรือห้องในการทำปฏิกิริยา, น้ำใช้ ป้อนกันไม่ให้อากาศภายนอกไหลย้อนเข้ามาภายในระบบ

การทดลองเริ่มแรกทำการไล่อากาศภายใน chamber ออกเสียก่อน เพื่อมิให้เกิดการทำ ปฏิกิริยากับอากาศ (oxidize) ในขณะที่ทำการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 กระบวนการไล่อากาศออกจากระบบ

จากรูปที่ 4.16 เราจะเริ่มทำการปล่อยก๊าซนำพา (Ar) ให้ไหลผ่านเครื่องวัดอัตราการไหลเข้าไปใน กระบอกแก้ว ซึ่งภายในบรรจุ Ferrocene ที่ผสมอยู่กับเอทานอลที่อัตราการไหล 1 L/min เพื่อไล่ อากาศออกจากระบบ โดยระหว่างนี้จะเปิดฮีตเตอร์ให้ความร้อนจนได้อุณหภูมิตามเงื่อนไข (700 C°) ในขั้นตอนนี้จะใช้เวลาประมาณ 15 นาที หลังจากนั้นจึงเริ่มขั้นตอนในการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูป 4.17



รูปที่ 4.17 กระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูป 4.17 เมื่อครบ 15 นาที และอุณหภูมิได้ (700 C°) เริ่มเปิดเครื่อง Atomizer เพื่อทำ Ferrocene ที่ผสมอยู่กับเอทานอลกับละอองหมอกลอยขึ้นไปตามท่อแล้ว และลงไปในห้องแก๊วที่ใช้เป็นห้องทำปฏิกิริยา ในขั้นตอนการสังเคราะห์นี้ใช้เวลา 15 นาที เมื่อครบกำหนดทำการปิดเครื่อง Atomizer Heater และปรับเครื่องวัดอัตราการไหลเป็น 2 L/min และปล่อยให้เย็นตัวลง จึงนำแผ่นซิลิคอนที่มีขั้วอิเล็กโตรดที่ทำการปลูกรับอนุภาคนาโนที่วปที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในห้องแก๊ว มาทดลองต่อไป



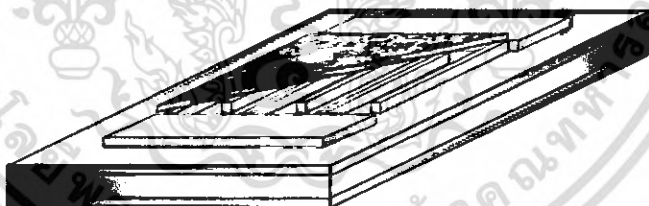
รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายหัวตรวจจับก๊าซที่สร้างเสร็จแล้ว





บทที่ 5

การทดลองและผลการทดลอง

5.1 การทดลอง

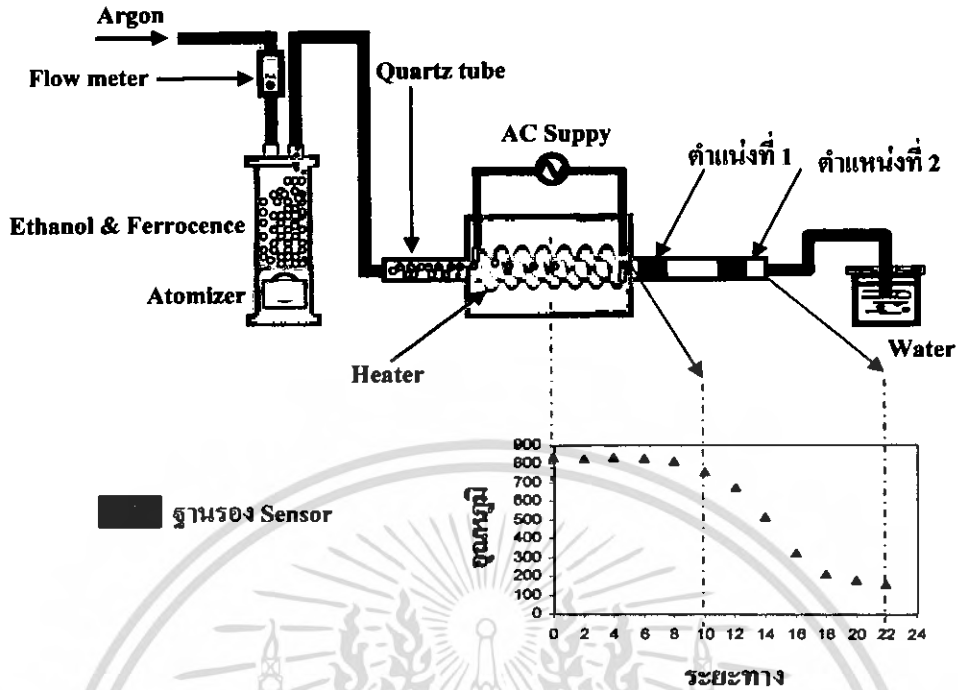
คาร์บอนนาโนทิวป์ที่เรานำมาสร้างหัวตรวจจับก๊าซแอมโมเนีย ปลุกด้วยวิธีการสังเคราะห์ คาร์บอนนาโนทิวป์อย่างง่ายด้วยวิธีการ จีวีดี (Chemical Vapor Deposition : CVD) แบบไพโรไลซิส (Pyrolysis) ที่ความดัน 1 บรรยากาศ โดยวิธีนี้เป็นการปลูกเพื่อให้ได้คาร์บอนนาโนทิวป์ในปริมาณที่มาก โดยใช้แอลกอฮอล์ชนิดเอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและใช้ฟลูโรเซน (Ferrocene) เป็นโลหะเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Particles) สำหรับการปลูกเราใช้เงินไซฟลูโรเซน 1% ต่อน้ำหนักของเอทานอลผสมเข้ากัน โดยใช้เอทานอลทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายโดยที่ฟลูโรเซน ที่เราใช้มีองค์ประกอบของเหล็กประมาณ 99.9% ในขั้นตอนของการปลูกเราใช้เครื่อง Atomizer ช่วยในการสร้างหมอกฟลูโรเซนและแอลกอฮอล์ หลังจากนั้นปล่อยก๊าซอาร์กอน 100% เพื่อนำสารทั้งสองเข้าไปในท่อ Quartz ฟลูโรเซน และแอลกอฮอล์จะระเหยอย่างรวดเร็ว เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เรียงตัวอิสระ ตลอดแนวยาวของท่อเนื่องจากภายในท่อมียุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการ Heat 15 นาที ในบรรยากาศของอาร์กอน อัตราการไหล 1 ลิตร ต่อนาที แล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง



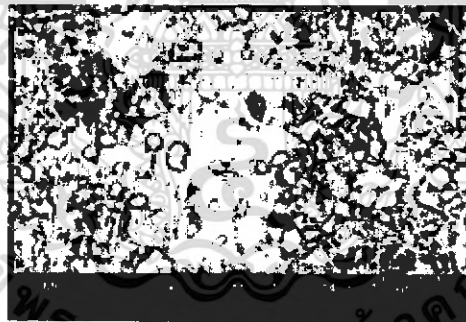
- | | | | |
|---|-------------------------|---|--------------------------------------|
|  | คาร์บอนนาโนทิวป์ (CNTs) |  | ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO ₂) |
|  | อลูมิเนียม (Al) |  | ซิลิคอน (Si) |

รูปที่ 5.1 โครงสร้างของเซ็นเซอร์ที่สร้างด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์แบบ Chemoresistive อย่างง่ายที่สร้างด้วยวิธีโฟโตลิโธกราฟี (Photolithography) ประกอบด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์, ขั้วไฟฟ้า (ระยะห่างระหว่างขั้ว 50 μm), SiO₂ บนแผ่น Si กว้าง 0.6 x 0.9 mm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.2 ตำแหน่งการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์บนแผ่นฐานรองเซ็นเซอร์ 2 แผ่นภายในท่อ Quartz



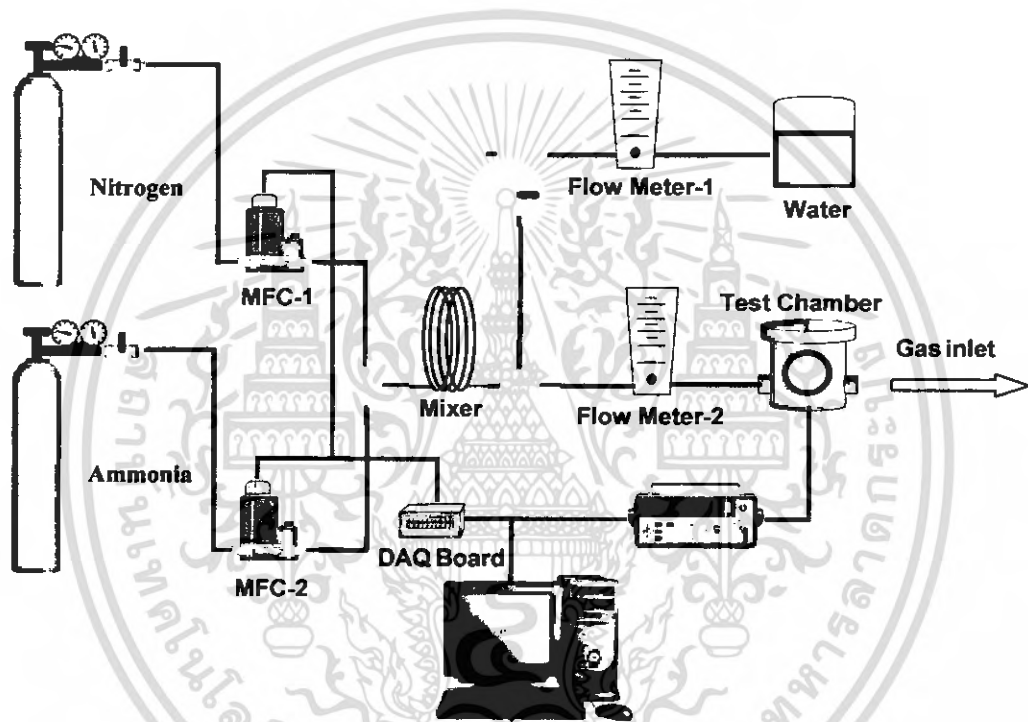
รูปที่ 5.3 ภาพถ่าย Field-emission scanning electron microscope แสดงการเรียงตัวอย่างอิสระของท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 nm ความยาวมากกว่า 1 nm

สำหรับการสร้างเซ็นเซอร์ด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์เรานำแผ่นฐานรองเซ็นเซอร์ที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอะลูมิเนียมและซิลิคอนออกไซด์ (SiO_2) จำนวน 2 แผ่น ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน (รูปที่ 5.1) นำไปวางในท่อ Quartz ก่อนทำการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์โดยแผ่นฐานรองเซ็นเซอร์ 2 แผ่น จะถูกวางไว้ที่ตำแหน่งต่าง ๆ กัน (รูปที่ 5.2) ซึ่งภายในของท่อ Quartz จะมีอุณหภูมิแต่ละตำแหน่งต่างกัน หลังจากการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์เรียบร้อยแล้วทั้งให้ระบบ

เย็นที่บรรยากาศห้อง
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.1.1 ระบบการทดลอง

เราใช้ก๊าซ N_2 และ NH_3 เป็นตัวพาและก๊าซทดสอบตามลำดับ อัตราการไหลของ N_2 และความเข้มข้นของ NH_3 จะไม่คงที่ขึ้นอยู่กับความควบคุมการปล่อยของ Mass flow controllers (MFC) ซึ่งเป็นตัวควบคุมการเปลี่ยนแปลงความดันของเซ็นเซอร์จะแสดงและบันทึกค่าไว้โดยอัตโนมัติด้วยคอมพิวเตอร์ กับ DAQ board และ Keithley 2400 โดยให้แรงดันไฟฟ้ากับเซ็นเซอร์ 1 โวลต์ และจำกัดกระแส 0.01 mA โดยใช้โปรแกรม แลปวิว (Lab VIEW Program) ในการควบคุมการวัด บันทึกผลและการจ่ายแรงดันไฟฟ้าให้กับเซ็นเซอร์ ลักษณะของระบบจัดการตรวจจับก๊าซแอมโมเนียแสดงในรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 ระบบวัดการตรวจจับก๊าซแอมโมเนียด้วยเซ็นเซอร์คาร์บอนนาโนทิวป์ใน Chamber

5.2 ผลการทดลอง

5.2.1 การศึกษาเงื่อนไขอัตราส่วนของ $SnCl_2$

จากบทที่ 4 ได้กล่าวถึงการสร้างหัวตรวจจับก๊าซฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์และกระบวนการสร้างแล้ว ในบทนี้กล่าวถึงการศึกษาคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สร้างขึ้นในเงื่อนไขที่ดีที่สุดโดยพิจารณาจากการทดสอบก๊าซ

การสร้างฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธี CVD แบบไพโรไลซิส โดยใช้ Ethanol เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและใช้ Ferrocene เป็นโลหะเร่งปฏิกิริยา (Catalyst particles) จะได้ว่าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ต้องการ แต่ในการทดลองนี้เราจะใส่สารเคมี SnCl_2 ผสมเข้าไปในส่วนผสมของ Ferrocene กับ Ethanol โดยใช้อัตราส่วน SnCl_2 ค่อน้ำหนักของ Ferrocene กับ Ethanol โดยมีเงื่อนไขต่อไปนี้

SnCl_2	0%	+	Ferrocene 1%	+	Ethanol
“	1%	—	“	—	“
“	5%	—	“	—	“
“	10%	—	“	—	“

เพื่อที่จะปรับปรุงคาร์บอนนาโนทิวป์ให้ดีขึ้น ซึ่งผลที่ได้จากการทดลองจะดีหรือไม่ต้องทำการทดลองต่อไป

5.2.1.1 ผลการถ่ายภาพผิวหน้าของฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์



(ก) OS-1 : SnCl_2 0% ตำแหน่งการปลูกที่ 1

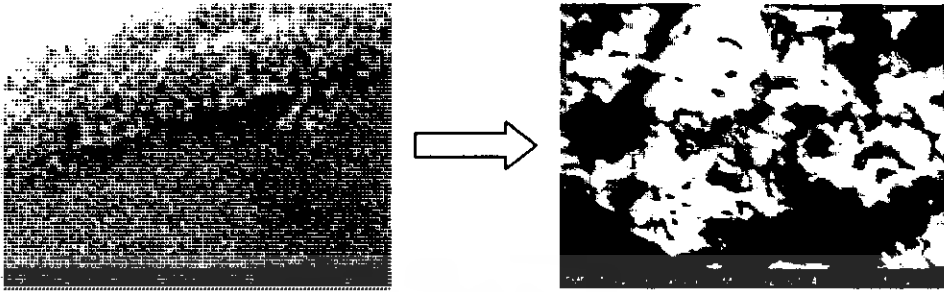
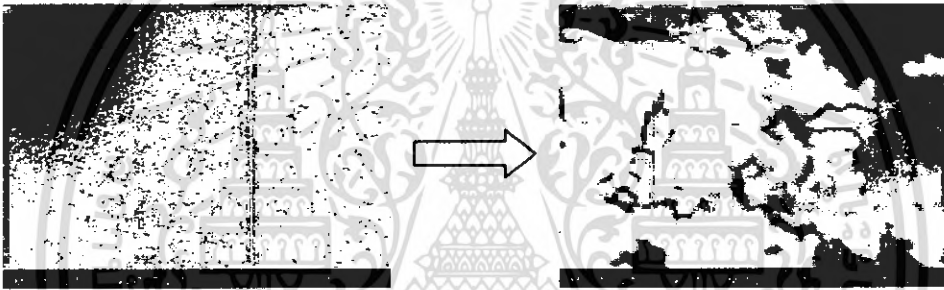


(ข) 1S-1 : SnCl_2 1% ตำแหน่งการปลูกที่ 1

รูปที่ 5.5 ภาพถ่าย SEM แสดงผิวหน้าของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่อัตราส่วน SnCl_2 ต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 5.5 (ต่อ)

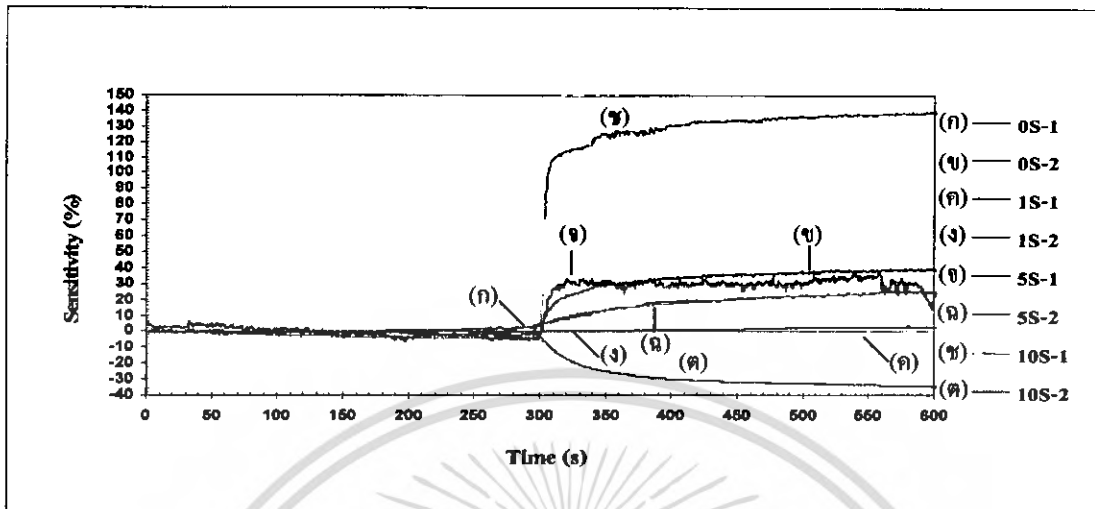
(ค) 5S-1 : SnCl₂ 5% ตำแหน่งการปลูกที่ 1(ง) 10S-1 : SnCl₂ 10% ตำแหน่งการปลูกที่ 1

จากผลภาพถ่าย SEM รูปที่ 5.5 ก และ ข พบว่าเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์เป็นเส้นเรียงตัวกันอย่างอิสระ เห็นได้อย่างชัดเจน จากรูป 5.5 ค และ ง พบว่าไม่มีลักษณะคาร์บอนนาโนทิวป์ให้เห็นอย่างชัดเจนแต่มีลักษณะของกลุ่มก้อนขาว ๆ เกะกั๊กอย่างอิสระแทน คาดว่าน่าจะเป็น SnO₂ เป็นส่วนมากแทน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะส่วนผสมของ SnCl₂ มีมากจนทำให้เกิดเป็นอนุภาคของดีบุกออกไซด์ (SnO₂) มากกว่าคาร์บอนนาโนทิวป์

5.2.1.2 การศึกษาความไวการตอบสนอง (Response)

เป็นการศึกษาความไวในการตรวจจับก๊าซแอมโมเนียที่อุณหภูมิห้อง โดยนำฟิล์มบางที่สร้างในเงื่อนไขอัตราส่วนของ SnCl₂ ที่สร้าง โดยใช้ความเข้มข้นของแอมโมเนีย 100% ในการทดลองของเรา คุณสมบัติความไวในการตอบสนอง (Sensitivity : S) คำนวณจาก $S\% = ((R_t - R_o) / R_o) * 100$ โดย R_o และ R_t คือความต้านทานของเซ็นเซอร์ที่บรรยากาศของไนโตรเจน (N₂) และความต้านทานของเซ็นเซอร์ขณะที่มีการดูดซับทางเคมีกับก๊าซแอมโมเนียตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น มิอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความไวในการตรวจจับของฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์กับความเข้มข้นของแอมโมเนีย 100% ที่อุณหภูมิห้อง

จากการทดลองที่กล่าวมานี้จะเห็นว่าฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สร้างจากเงื่อนไขอัตราส่วนต่างๆ จะสามารถมีความไวในการตรวจจับก๊าซแอมโมเนียที่อุณหภูมิห้องได้ แต่เมื่อพิจารณาความไวในการตรวจจับก๊าซ พบว่าการสร้างฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เงื่อนไข SnCl_2 10% ตำแหน่งการปลูกที่ 1 (10S-1) จะสามารถให้ความไวในการตรวจจับดีที่สุดซึ่งเป็นเซ็นเซอร์ตัวนี้ จะใช้ในการทดสอบต่างๆ

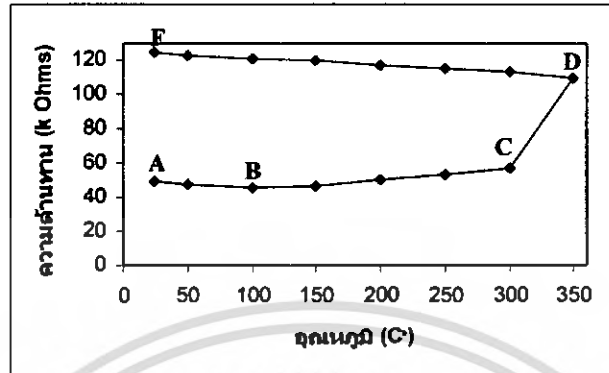
5.2.2 การศึกษาคุณสมบัติฟิล์มบางคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ใช้เงื่อนไข SnCl_2 10% การปลูกตำแหน่งที่ 1 (0S-1)

5.2.2.1 อุณหภูมิ-การไร้เสถียรภาพของความต้านทานของเซนเซอร์

อุณหภูมิและการไร้เสถียรภาพของความต้านทานของเซนเซอร์ที่สภาพแวดล้อมปกติ (open-air) ที่การให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 350°C ความต้านทานของเซนเซอร์เปลี่ยนแปลงไปข้างหน้าเป็นเส้นโค้ง ABCD เช่นเดียวกับเส้น DEF แสดงความต้านทานระหว่างที่อุณหภูมิกับสภาวะเดิม เส้นโค้ง ABCD ทำให้รู้การตอบสนองของความต้านทานเซนเซอร์ เราอาจจะแบ่งได้เป็นสามช่วงด้วย คือ จากอุณหภูมิห้องถึง 100°C ความต้านทานลดลงอย่างเล็กน้อย ขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น (A B) หลังจากนั้นความต้านทานก็เพิ่มขึ้นเล็กน้อยกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นถึง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

300 C° (B C) ในขณะที่อุณหภูมิเกิน 300 C° ความต้านทานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 57 kΩ ถึง 110 kΩ (C D)



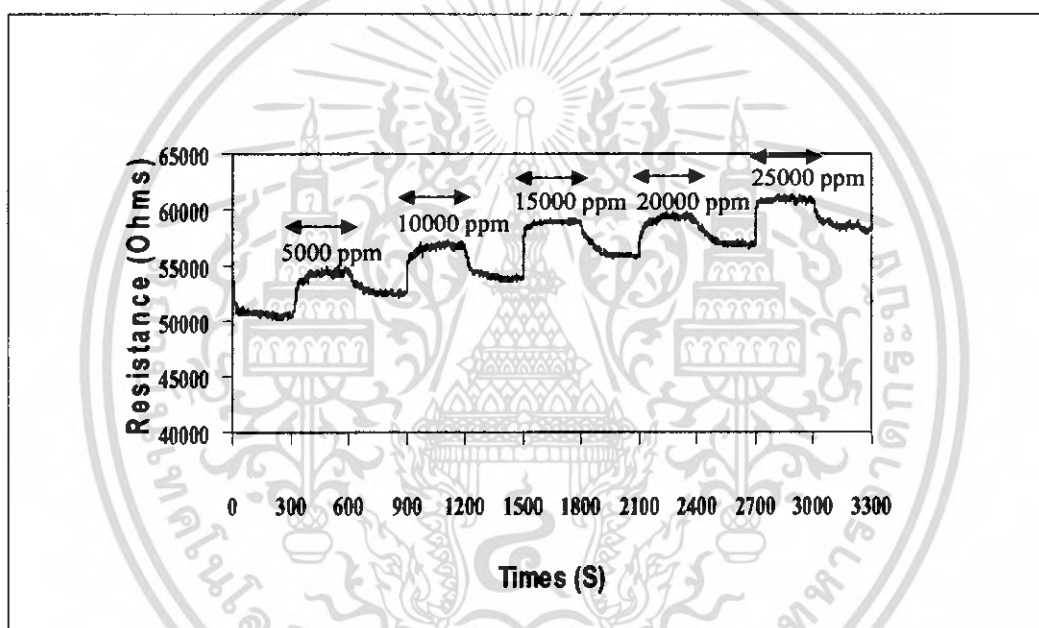
รูปที่ 5.7 การเปลี่ยนแปลงของความต้านทานของเซ็นเซอร์ต่ออุณหภูมิค่าต่าง ๆ ในที่โล่ง(Open air)

ความต้านทานของเซ็นเซอร์ที่ลดลงกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (A - B) อธิบายได้จากพฤติกรรมสารกึ่งตัวนำคาร์บอนนาโนทิวป์ ในขณะที่อุณหภูมิเกิน 100 C° ความเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซ็นเซอร์ต่ออุณหภูมิทำให้รู้ปฏิกิริยาเกี่ยวกับโลหะ (metallic) ของคาร์บอนนาโนทิวป์ ในช่วงระหว่าง 100 C° และ 300 C° อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของความต้านทานเซ็นเซอร์อาจจะเกี่ยวกับท่อคาร์บอนโดยตรง ซึ่งประกอบด้วยของท่อลักษณะทางธรรมชาติของโลหะบางส่วนและสารกึ่งตัวนำที่เหลืออยู่ ลักษณะทางธรรมชาติของโลหะบางส่วนในท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ได้เพิ่มขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นอย่างเพียงพอ เกือบทั้งหมดของท่อกลายเป็นลักษณะธรรมชาติของโลหะ (metallic) การขยับยั้งท่อสารกึ่งตัวนำในคาร์บอนนาโนทิวป์ ส่วนนี้เป็นการอธิบายการเปลี่ยนแปลงกับการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของความต้านทานที่อุณหภูมิเกิน 300 C° การเปลี่ยนแปลงจากพฤติกรรมสารกึ่งตัวนำข้างในปฏิกิริยา ลักษณะธรรมชาติของโลหะ (metallic) น่าจะเกี่ยวกับโครงสร้างการเปลี่ยนแปลงใหม่โดยตรงที่อยู่ข้างในท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยคุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อคาร์บอนนาโนทิวป์เดี่ยว (SWNT) เป็นการบ่งบอกลักษณะโดยทิศทางการหมุนของอนุภาคพื้นฐานและเส้นผ่านศูนย์กลาง ซึ่งได้ข้อสรุปโดย Chiral vector $C_n = na_1 + ma_2 = (n,m)$ โดย a_1, a_2 คือ Lattice vector ของกราฟไฟร์ยุคแรก ๆ และ n, m คือเลขจำนวนเต็ม ถ้า $(2n + m)/3$ คือจำนวนเต็ม ทำให้เป็นท่อเกี่ยวกับโลหะ (metallic) ตรงกันข้ามกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้นการเปลี่ยนแปลงใหม่ในโครงสร้างตำแหน่งจับยึดซึ่งสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงในค่า (n, m) นั้น คือการคือการเปลี่ยนแปลงในคุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อคาร์บอนนาโนทิวป์จากพฤติกรรมสารกึ่งตัวนำไปถึงลักษณะ

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาของสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ไม่สามารถนำออกเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจาก สวทช. ได้

ธรรมชาติของโลหะ (metallic) ระหว่างที่อุณหภูมิที่ทดลองลดลง โครงสร้างการเปลี่ยนแปลงใหม่เกิดขึ้นในแนวโน้มนที่ตรงข้ามที่ส่วนโค้ง DEF แสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำกลับคืน การทดลองแสดงให้เห็นว่าความต้านทานของเซ็นเซอร์เพิ่มขึ้นโดยเท่ากัน ความร้อน (metallic Response) และที่อุณหภูมิลดลง (Semiconducting Response) ซึ่งอุณหภูมิเกิน 300°C ภายใต้เงื่อนไขสนับสนุนสำหรับการเปลี่ยนแปลง แนวโน้มนที่ตรงข้ามที่ส่วนโค้ง DEF ของโลหะไปถึงสารกึ่งตัวนำปฏิกิริยาของท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ ผลลัพธ์เหล่านี้คือที่ไม่เปลี่ยนแปลง

5.2.2.2 การตอบสนองของเซ็นเซอร์ต่อการดูดซึมก๊าซแอมโมเนีย



รูปที่ 5.8 ความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงในบรรยากาศก๊าซแอมโมเนียที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน (5000ppm , 10000ppm , 15000ppm , 20000ppm , 25000ppm)

หลังจากปรับสภาพเซ็นเซอร์กับก๊าซ N_2 แล้วนำเซ็นเซอร์ไปทำการวัดก๊าซ NH_3 ในสภาพแวดล้อมก๊าซ N_2 เมื่อเริ่มให้ความเข้มข้นของก๊าซแอมโมเนีย 5000ppm โดย mass flow controllers (MFC) พบว่าความต้านทานของเซ็นเซอร์เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 5.8 รูปที่ 5.8 แสดงความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงเมื่อให้ความเข้มข้นของแอมโมเนียเพิ่มขึ้นจาก 5000 ppm ถึง 25000 ppm โดยให้ก๊าซแอมโมเนีย 5 นาที และกลับสู่สถานะไม่มีก๊าซ (N_2) เป็นเวลา 5 นาที

โดยเราสามารถจัดการ Response ของเซ็นเซอร์ที่สร้างด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์นี้ได้โดยการจัดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นของเซ็นเซอร์ ซึ่งการที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นนี้สามารถอธิบายได้ด้วยโมเลกุลของก๊าซมาดูดเกาะ (Adsorbed) ที่พื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวป์

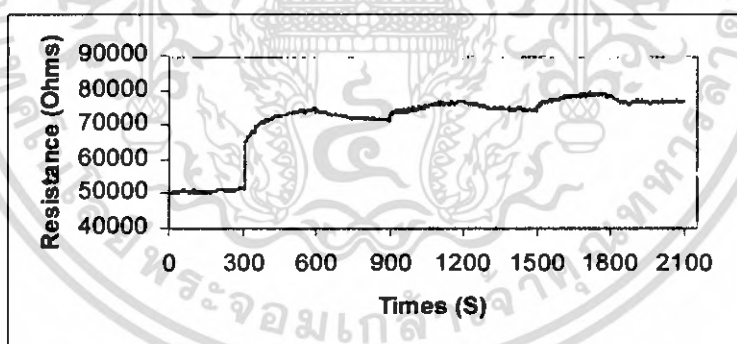
เอกส... ไม่ว่าการณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โนทิวปีทำให้เกิดปฏิกิริยาทาง mechanism ระหว่างโมเลกุลของก๊าซและคาร์บอนนาโนทิวปี โมเลกุลแต่ละอันของแอมโมเนียมีคู่อิเล็กตรอนเดี่ยวเหล่านั้นสามารถเป็นผู้ให้และผู้รับ ดังนั้นแอมโมเนียคือผู้ให้ และในขณะที่เซ็นเซอร์มีการตรวจจับก๊าซแอมโมเนีย อิเล็กตรอนได้เคลื่อนย้ายจากแอมโมเนียไปยังคาร์บอนนาโนทิวปี จำนวนโฮลที่ลดลง ดังนั้น การเพิ่มขึ้นทำให้แบ่งช่องระหว่างระดับ Fermi และ Valence band เหล่านี้ก่อให้เกิดบริเวณช่องว่างบรรจุที่พื้นผิวของสารกึ่งตัวนำคาร์บอนนาโนทิวปี ความต้านทานไฟฟ้ากำลังเพิ่มขึ้นในการเพิ่มขึ้นของความต้านทาน แสดงให้เห็นคาร์บอนนาโนทิวปี คือ สารกึ่งตัวนำชนิด P-type

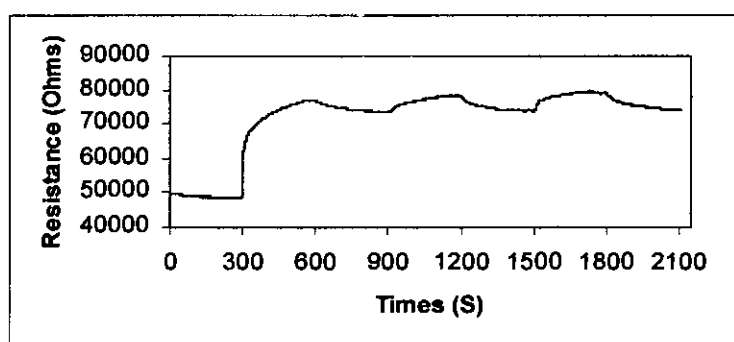
ในรูป 5.8 แสดง Sensitivity ที่เพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของแอมโมเนีย แม้ว่าที่ความเข้มข้น 15000ppm ของแอมโมเนียลดน้อยลง ดูเหมือนว่าเป็นอาการอิมตัวของเซ็นเซอร์มาถึงจุดเหล่านี้ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเซ็นเซอร์จะต้องใช้เวลานานเพื่อที่จะกลับสู่ค่าความต้านทานเดิม

5.2.2.3 ความเสถียรภาพ (Reproducibility)

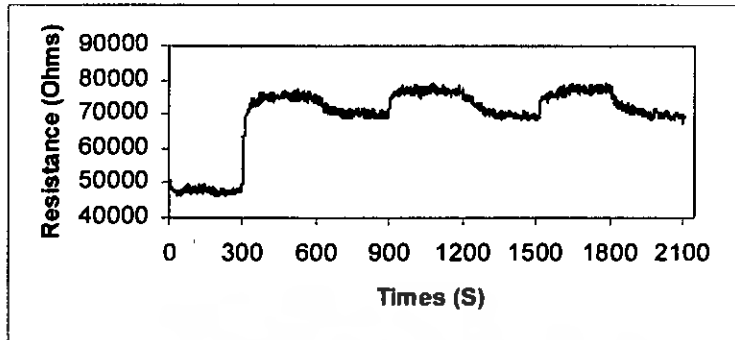
คุณสมบัติอย่างหนึ่งของเซ็นเซอร์ก็คือ ความสามารถในการ Reproducibility ซึ่งรวมถึงเวลาที่ใช้ในการ Recovery time โดยเรานิยาม Reproducibility คือ ผลการจัดที่เที่ยงตรงและไม่เสื่อมสภาพเร็ว เมื่อจัดสารชนิดเดียวกันและความเข้มข้นเดียวกัน และ Recovery time คือ ระยะเวลาที่เซ็นเซอร์ใช้ในการฟื้นตัวจากสภาวะมีแอมโมเนียไปยังสภาวะที่ไม่มีแอมโมเนีย พร้อมทั้งจะใช้งานต่อไป



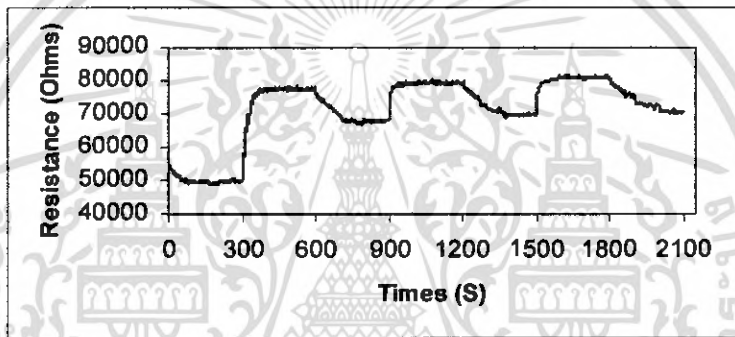
(ก) ความสามารถในการ Reproducibility ที่ อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส)



เอกสารนี้เป็นเอกสาร (ข) ความสามารถในการ Reproducibility ที่ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ระโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) ความสามารถในการ Reproducibility ที่ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส



(ง) ความสามารถในการ Reproducibility ที่ อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

รูปที่ 5.9 ความสามารถในการ Reproducibility ของเซ็นเซอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 5.9 แสดงการ Reproducibility และ Recovery time ของ เซ็นเซอร์ โดยทำการทดลองด้วยก๊าซแอมโมเนียเป็นเวลา 5 นาที แล้วปล่อยให้เซ็นเซอร์ที่สร้างด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์ Recovery เองที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นทำการทดลองซ้ำที่เงื่อนไขเดิมอีก 2 ครั้ง ดังรูป 7 ก. หลังการทดสอบครั้งที่ 1 แล้ว เซ็นเซอร์ไม่ปรับสภาพให้ตัวมันเองกลับมามีสภาวะการทำงานเดิมได้อย่างสมบูรณ์และเมื่อมีการทดลองครั้งที่ 2-3 ต่อไป ค่าความต้านทานไฟฟ้าของเซ็นเซอร์จึงมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ

เซ็นเซอร์ที่สร้างด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่สร้างด้วยวิธีนี้ไม่สามารถที่จะ Reproducibility ได้ เนื่องจากค่าในการ Recovery ไม่เท่าเดิมทำให้เมื่อมีการทดลองอย่างต่อเนื่อง การ Response ต่อก๊าซแอมโมเนียและความเข้มข้นเดียวกันจึงไม่เท่ากัน นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในการ Recovery ยังช้าและไม่สมบูรณ์ ซึ่งไม่เหมาะในการนำไปใช้งานแต่ก็มีการรายงานก่อนหน้านี้ว่าสามารถให้เวลาที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใช้ในการ Recovery เร็วขึ้น ทำได้ด้วยการใช้แสง UV หรือความร้อนเข้าช่วยในการให้ไอระเหยของแอมโมเนียที่ติดค้างอยู่บนคาร์บอนนาโนทิวป์หลุดออกไป

จากการให้ความร้อนแก่เซนเซอร์ที่อุณหภูมิ 50 , 70 , 90 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ผลที่ได้การคืนสภาพของคาร์บอนนาโนทิวป์มีการเปลี่ยนแปลงในทางที่ดีขึ้น ถ้าเราให้ความร้อนแก่เซนเซอร์ที่มากกว่านี้ก็จะช่วยให้การ Recovery ดีขึ้นกว่าเดิม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

การวิจัยศึกษาออกแบบและสร้างหัวตรวจจับก๊าซด้วยฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ได้เสอนมาแล้วนั้นสามารถอธิบายเป็นส่วนสำคัญๆ ได้ดังนี้

จากการผสมสาร SnCl_2 เข้าไปในส่วนผสมของ Ferrocene และ Ethanol ที่เงื่อนไขอัตราส่วนต่างๆ เพื่อปรับปรุงให้คาร์บอนนาโนทิวป์มีประสิทธิภาพในการตรวจจับก๊าซได้ดีขึ้น ผลจากการถ่ายภาพด้วย SEM พบว่าที่อัตราส่วน SnCl_2 0% กับ 1% จะมีลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์เรียงตัวกันอย่างอิสระ แต่ที่อัตราส่วน SnCl_2 5% กับ 10% ลักษณะไม่เป็นดังเช่น SnCl_2 0% และ 1% แต่จะมีลักษณะก้อน SnCl_2 เกาะทับท่อนาโนคาร์บอน อาจเป็นเพราะผสม SnCl_2 มากไป

กระบวนการสร้างที่ใช้กระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธี ซีวีดี แบบไพโรไลซิส ฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์จะมีค่าความไวในการตรวจจับเปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับก๊าซที่เข้ามาในระบบที่อุณหภูมิห้อง โดยคุณสมบัติของฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สร้างด้วยเงื่อนไข SnCl_2 10% ตำแหน่งการปลูกที่ 1 (10S-1) สามารถให้ความไวในการตรวจจับดีที่สุด

ในการทดลองต่อไปเป็นการทดลองเกี่ยวกับ อุณหภูมิ- การไร้เสถียรภาพของความต้านทานเซ็นเซอร์ที่สภาพแวดล้อมปกติ (Open air) ที่การให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 350°C ความต้านทานของเซ็นเซอร์ เปลี่ยนแปลงไปข้างหน้าเป็นเส้นโค้ง ABCD เช่นเดียวกับเส้น DEF แสดงการตอบสนองความต้านทานระหว่างที่อุณหภูมิลบสู่สถานะเดิม เส้นโค้ง ABCD ทำให้รู้การตอบสนองความต้านทานของเซ็นเซอร์ แบ่งได้ 3 ช่วงด้วยกัน คือ จากอุณหภูมิห้องถึง 100°C ความต้านทานลดลงเล็กน้อย (AB) หลังจากนั้น ความต้านทานก็เพิ่มขึ้นเล็กน้อยกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นถึง 300°C (BC) และในขณะที่อุณหภูมิกเกิน 300°C ความต้านทานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 57 k Ω ถึง 110 k Ω (CD)

ต่อไปนำเซ็นเซอร์ (10S-1) ทำการทดสอบความเข้มข้นแอมโมเนียที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ เซ็นเซอร์มีการตอบสนองต่อความเข้มข้นของแอมโมเนียถึงประมาณ 15000 ppm มากกว่านี้ เซ็นเซอร์เริ่มมีอาการอิมตัวแล้ว

เสถียรภาพ (Reproducibility) การอุณหภูมิให้กับเซ็นเซอร์ขณะทำการตรวจจับก๊าซ จะช่วยให้การคืนกลับสภาพเดิมเร็วขึ้นเพื่อการนำกลับมาใช้ใหม่

วิจารณ์ผลการทดลอง

จากการทำการวิจัยที่ได้กล่าวมาทั้งหมดการออกแบบและการสร้างหัวตรวจจับก๊าซโดยทำการศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์ และผลการทดลองตรวจจับความเข้มข้นแอมโมเนียของหัวตรวจจับ เป็นข้อมูลที่แสดงถึงความสามารถในการตรวจจับความเข้มข้นของก๊าซในระดับต่างๆ กัน ได้ โดยที่การทำงานนั้นต้องมีการเพิ่มอุณหภูมิการทำงานของหัวตรวจจับ และเพื่อให้มีการตรวจจับที่ดีและลดเวลาในการคืนกลับสภาวะเดิม (Reproducibility) ซึ่งสามารถนำฟิล์มคาร์บอนนาโนทิวป์มาสร้างเป็นระบบวัดก๊าซแอมโมเนียที่มีการจัดเก็บข้อมูลและประมวลผลด้วยคอมพิวเตอร์ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในด้านความปลอดภัย ทั้งโรงงานอุตสาหกรรม หรือ ห้องปฏิบัติการต่างๆ เป็นต้น



เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 363, 603 (1993).
- [2] สุรัชชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์, จิตติ หนูแก้ว. “งานวิจัยการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธี CVD”, LAB. TO DAT. ปีที่46,สิงหาคม2546. หน้า 14-20.
- [3] Nguyen Hong Quang, Mai Van Trinh, Bong-Ho Lee, Jeung-Soo Huh, Effect of NH₃ gas on The electrical properties of single-walled carbon nanotubes, Sensors and Actuator B 113, 2006, pp 341-346.
- [4] Gary O. Nelson, Gas mixtures : Preparation and control, 1992.
- [5] สุรเชษฐ์ วัฒนไพโรจน์, “การพัฒนาตัวตรวจวัดก๊าซแอมโมเนียแบบฟิล์มบางของซิงค์ออกไซด์”, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไฟฟ้า บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2545, หน้า 48-74.
- [6] ปฏิคม ศรีชมพูนุ, “การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์อย่างง่ายด้วยวิธี CVD ที่ความดัน 1 บรรยากาศ”, วิทยานิพนธ์ สาขาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2548, หน้า 47-51.
- [7] พิษณุ นาด จิวสิทธิประไพ, “การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธี เทอร์มอลซีวิตี จาก แอลกอฮอล์”, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2549, หน้า 4-43.

ภาคผนวก

สัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย
σ	Sigma bond
π	Pi bond
eV	electron Volt
Å	Angstrom
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
CNTs	Carbon nanotubes
SWNTs	Single-Walled Nanotubes
MWNTs	Multi-Wall Nanotubes
C_h	Chairal Vector
T	Translational vector
d_t	Diameter of CNTs
θ	Chairal angle
d_R	Greatest common divisor(gcd)
Fe	Iron
Ni	Nikel
Co	Cobalt
C_2H_2	Acetelyne
H_2	Hydrogen
Ar	Argon
SCCM	Standard cubic centemeter
°C	Celcies degree

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศัพท์เทคนิค

ไฮบริด ไคเซชัน	Hybridization
ออร์บิทัล	Orbital
เตตระฮีดรอน	Tetrahedral
เพชร	Diamond
กราไฟต์	Graphite
วาน เดอร์ พาว	Wall der paund
โอเวอร์แลป	Over lap
บัคมินสเตอร์ฟูลเลอร์	Buckminster fullerence
แผ่นกราฟีน	Graphene sheet
คาร์บอนไฟเบอร์	Carbon fiber
อะมอร์ฟัสคาร์บอน	Amorphous carbon
คาร์บอนนาโนทิวป์	Carbon nanotube
ยูนิตเซลล์	Unit cell
ค่าคงตัวแลตทิซ	Lattice constant
บริลลูอนโซน	Brillouin zone
รีซิพโรคอลลแลตทิซเวกเตอร์	Reciprocal lattice vector
ไครอลเวกเตอร์	Chiral vector
ทรานสเลชันเวกเตอร์	Translational vector
เรียลสเปซ	Real-space
แลตทิซหกเหลี่ยม	Hexagon lattice
ออร์ทอกอนอลแลตทิซเวกเตอร์	Orthogonal lattice vector
เฟิร์สบริลลูอนโซน	First Brillouin zone
ไลน์เซกเมนต์	Line segment
ดิสครีตเวฟเวกเตอร์	Discrete wave vector
เอ็นเนอร์จีดีสเพอร์ชัน	Energy dispersion
เลขคลื่น	Wave number
คัทติงไลน์	Cutting line
เวฟเวกเตอร์	Wave vector
ควอนไทซ์เวฟเวกเตอร์	Quantize wave vector
ไทต์บิงดิ้ง	Tight binding

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ศัพท์เทคนิค(ต่อ)

พารามิเตอร์	Parameter
วาเลนซ์แบนด์	Valence band
คอนดักชันแบนด์	Conduction band
สารกึ่งตัวนำ	Semiconductor
โลหะ	Metallic
ระดับเฟอร์มิ	Fermi level
ซิกแซก	Zigzag
อาร์มแชร์	Armchair
เบสโกรท	Base growth
ทิวโกรท	Tip growth
วัสดุคอมโพสิต	Composite material
เทอร์มอลซีวีดี	Thermal CVD



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้