การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีเทอร์มอลซีวีดีจากแอลกอฮอล์

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE FROM ALCOHOL USING A THERMAL CVD METHOD

พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ

PISSANUNAT CHIWSITTHIPRAPAI

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2549

ISBN 974-15-2734-9

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีเทอร์มอลซีวีดีจากแอลกอฮอล์

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE FROM ALCOHOL USING A THERMAL CVD METHOD

พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ

PISSANUNAT CHIWSITTHIPRAPAI

เลขหมู่.................................
เลขทะเบียน 65458
วัน,เดือน,ปี 11 ต.ค. 2549

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2549

ISBN 974-15-2734-9

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE FROM ALCOHOL USING A THERMAL CVD METHOD

PISSANUNAT CHIWSITTHIPRAPAI

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN MICROELECTRONIC ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2006

ISBN 974-15-2734-9

COPYRIGHT 2006

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีเทอร์มอลซีวีดีจาก แอลกอฮอล์
นักศึกษา	นายพินนุนาถ จิวสิทธิประไพ
รหัสประจำตัว	47061205
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์
พ.ศ	2549
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	ดร.สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้เสนอการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีเทอร์มอลซีวีดีจากแอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนโดยทำการศึกษาปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ได้แก่ อุณหภูมิ(550-900°C) ความดัน(0.5-30mbar) เวลา(30s-30min)ในการสังเคราะห์และชนิดของแอลกอฮอล์(เอทานอลและเมทานอล) การวิเคราะห์ผลตัวแปรต่างๆที่มีต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ทำได้โดยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและรามานสเปกโตรสโคปี พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ไม่เกิน 800°C จะทำให้ความบริสุทธิ์(อัตราส่วนระหว่างความเข้มของ G-band กับ D-band; I(G)/I(D)) และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ เพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการปรับเปลี่ยนความดัน พบว่าความดันในช่วง 0.5-5mbar ความบริสุทธิ์ของทิวป์เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันมากกว่า 5mbar ขึ้นไปจะทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์ที่ได้ลดลงและขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้น สำหรับเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นพบว่าเมื่อเวลามากขึ้น(30s-10min)ความบริสุทธิ์จะมีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเวลามากกว่า 10min ความบริสุทธิ์จะมีค่าลดลงเล็กน้อย และตัวแปรสุดท้ายคือชนิดของแอลกอฮอล์ พบว่าทั้งเอทานอลและเมทานอลสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีขนาดเล็กและมีความบริสุทธิ์สูงพอๆกัน โดยสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ในการทดลองนี้คืออุณหภูมิ 800°C ที่ความดันช่วง 1-5mbar ใช้เวลา 10min โดยจะได้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าประมาณ 10

Thesis Title	Synthesis of Carbon Nanotube from Alcohol using a Thermal CVD Method
Student	Mr.Pissanunat Chiwsitthiprapai
Studenr ID.	47061205
Degree	Master of Engineering
Program	Microelectronic Engineering
Year	2006
Thesis Advisor	Dr.Sutichai Chaisitsak

ABSTRACT

The synthesis of carbon nanotubes (CNTs) from alcohol using a thermal chemical vapor deposition method were presented in this thesis. The influent of growth CNTs was studied by vary parameter there were temperature(550-900°C), pressure(0.5-30mbar), time(30s-30min) and type of alcohol(ethanal and methanal) and the results were investigated using scanning electron microscope and raman spectroscopy. The results showed that the high growth temperatures(<800°C) could increase the purity(intensity ratio of G-band to D-band; I(G)/I(D)) and diameter of the CNTs. The purity of CNTs were increased when vary range of pressure at 0.5-5mbar, but the high growth pressure over 5mbar could decrease the purity and increase diameter of the CNTs. By vary range of time (range 30s-10min) the purity of CNTs were increased, but the putiy could decrease when the high growth time over 10min. Finally, CNTs that synthesis from ethanol have small diameter and purity similar to synthesis from methanol. The optimal growth of CNTs in this eperiment were 800°C of temperature, pressure 1-5mbar, growht time 10min and used ethanol as a carbon source. These conditions were provided CNTs with I(G)/I(D) ratio of ~10.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ สามารถสำเร็จลุล่วงสมบูรณ์ได้ต้องขอขอบคุณความกรุณา ความเอาใจใส่ ของ ผศ.ดร.สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์ เป็นอย่างมากที่ให้คำปรึกษา ความรู้ และ ความอนุเคราะห์เครื่องมือในห้องวิจัย วัสดุและอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (Nano Electronic Materials and Devices: NEMD Lab) และขอบคุณน้องๆในห้องแลปที่คอยให้ความช่วยเหลือและกำลังใจ

ขอบคุณศูนย์วิจัยอีเล็กทรอนิกส์สำหรับเครื่องสปินเนอร์ พี่นิมิตร จากศูนย์ไทยไมโครอิเล็กทรอนิกส์(TMEC) สำหรับความอนุเคราะห์ในการช่วยถ่ายภาพ SEM และคุณอ๋อ จากเวสเทิร์นดิจิตอลสำหรับเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี

และที่ขาดไม่ได้คือคุณเตี่ยบุรินทร์ คุณแม่ดวงเดือน สำหรับเงินสนับสนุนการศึกษาและกำลังใจที่มีให้ต่อลูกคนนี้ตลอดเวลาไม่มีวันหมดและน้องรสสุคนธ์สำหรับแรงเชียร์ที่มีให้โดยตลอด

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย......I

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ......II

กิตติกรรมประกาศ......III

สารบัญ......IV

สารบัญตาราง......VII

สารบัญรูป......VIII

สัญลักษณ์......XI

ศัพท์เทคนิค......XII

บทที่ 1 บทนำ......1

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 บัคมินสเตอร์ฟูเลอเรนซ์......8

2.2.4 คาร์บอนนาโนทิวป์......8

2.2.5 คาร์บอนไฟเบอร์......9

2.2.6 อะมอฟัสคาร์บอน......9

2.3 ชนิดของคาร์บอนนาโนทิวป์......9

2.3.1 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว SWNT......11

2.3.2 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น MWNT......11

2.4 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวป์......12

2.5 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์......18

2.5.1 Base Growth......18

2.5.2 Tip Growth......18

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.6 การประยุกต์การใช้งานคาร์บอนนาโนทิวป์.....19
2.6.1 ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่นๆ 19
2.6.2 ประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน.....20
2.6.3 ประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์.....20
2.6.4 นำไปสร้างเป็นนาโนโพรบ (Probe) และเซนเซอร์.....21
2.6.5 ใช้ในการกักเก็บพลังงาน.....23
2.7 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์.....24
2.7.1 วิธี Arc discharge.....24
2.7.2 วิธี Laser ablation.....25
2.7.3 วิธี Chemical Vapor Deposition(CVD).....26
2.7.3.1 แบบ Hot-filament enhance Chemical vapor deposition 26
2.7.3.2 แบบ Vapor phase growth.....27
2.7.3.3 แบบ High pressure CO disproportionate process.....27
2.7.3.4 แบบ Plasma enhance chemical vapor deposition.....28
2.7.3.5 แบบ Thermal chemical vapor deposition 29

บทที่ 3 เครื่องมือวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์.....33
3.1 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM.....33
3.1.1 หลักการทำงาน.....34
3.2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM.....36
3.2.1 หลักการทำงาน.....36
3.3 วิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy.....37
3.3.1 หลักการทำงาน.....38
3.3.2 การประยุกต์ใช้วัดคาร์บอนนาโนทิวป์.....39
3.3.2.1 Radial Breathing Mode.....40
3.3.2.2 Tangential mode-G-band.....41
3.3.2.3 D-band.....43
3.3.2.4 อัตราส่วน I(G)/I(D).....43

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 การเตรียมการทดลองและวิธีการทดลอง......43

4.1 การเตรียมฐานรองซิลิคอน......43

4.2 ขั้นตอนการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา......44

4.3 วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์......45

บทที่ 5 ศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์......47

5.1 ผลกระทบของอุณหภูมิ......47

5.2 ผลกระทบของแรงดัน......52

5.3 ผลกระทบของเวลา......57

5.4 ผลกระทบของชนิดแอลกอฮอล์......62

5.5 ผลของน้ำ DI ที่เติมลงในแอลกอฮอล์......65

5.6 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยเทคนิค TEM......67

บทที่ 6 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง......70

เอกสารอ้างอิง......72

ภาคผนวก......76

ภาคผนวก ก......76

ภาคผนวก ข......80

ภาคผนวก ค......83

ภาคผนวก ง......85

ประวัติผู้เขียน......103

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 3 วิธีหลัก......31

2.2 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธี CVD แบบต่างๆ......32

5.1 อุณหภูมิที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง......47

5.2 ความดันที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง......52

5.3 เวลาที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง......57

5.4 ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้......62

5.5 ปริมาณของน้ำ DI ที่ทดลอง......65

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 การรวมตัวของอะตอมคาร์บอนแบบไฮบริไดเซชั่น....4

2.2 พันธะซิกมา(σ)และพันธะพาย(π)....5

2.3 โครงสร้างของเพชร....6

2.4 โครงสร้างของกราไฟต์....7

2.5 โครงสร้างฟูเลอเรนซ์....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
ด้วยบริเวณที่แรเงาของสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน(rhombus)
และหกเหลี่ยม(hexagon) ตามลำดับ โดยที่ a_i และ b_i (i=1,2)
คือยูนิตเวคเตอร์และรีซิพโพรคอลแลตทิซเวคเตอร์ ตามลำดับ.
จุดที่สมมาตรใน 2D Brillouin zone เรียกจุด Γ, M และ K 12

2.11 แลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดย $C_h = 4a_1 + 2a_2$ SWNT.
ยูนิตเซลล์คือบริเวณที่แรเงา ซึ่ง N = 28 และมุมระหว่าง a_1 และ C_h
คือ มุมไซรอล $\theta\left(0 \le \theta \le 30^o\right)$....13

2.12 (ก) Brillouin zone ของ SWNT ถูกแทนด้วยเส้น W-W'
ในกรณี (n,m) = (4,2) และ (ข) รูปเสมือนแต่ทำการลดโซน โดยเวคเตอร์ K_1
และ K_2 คือริซิพโพคอลแลตทิซเวคเตอร์ 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 วงกลมที่แรเงาเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรเงาจะเป็นโลหะ....17

2.15 โครงสร้างของ (ก) ชนิด zigzag (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 เซมิคัลเซนเซอร์ที่ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์ สำหรับตรวจวัดก๊าซ หรือสารโมเลกุลอื่น....21

2.19 เอนไซม์กลูโคสออกซิเดสจับกับหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์....23

2.20 ภาพจาก AFM ของเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสที่ตรึงอยู่บน SWNT....23

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ **หน้า**

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 MWNT........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) โหมดRBM และ (ข) โหมดG-band........40
3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่รามานในโหมด RBM ที่แสดงด้วย ω_{RBM} กับ
ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์
(ก) A=234cm^{-1} และ B=10cm^{-1} ในกรณีของของ SWNT-bundle(เส้นประ) และ
(ข) A=248cm^{-1} และ B=0 ในกรณีของของ Isolated SWNT (เส้นทึบ)........41
3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง d_t กับ ω_{G+} และ ω_{G-} ของ SWNT หลายๆท่อ ที่มี
คุณสมบัติของโลหะและสารกึ่งนำ โดยที่จุดที่มีการระบายสีดำมีคุณสมบัติ
เป็นสารกึ่งตัวนำและจุดที่ไม่มีการระบายมีคุณสมบัติเป็นโลหะ........42
4.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน........43
4.2 ขั้นตอนการเคลือบโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนแผ่นซิลิคอน........44
4.3 ระบบ CVD แบบความร้อน........45
4.4 เครื่องมือทดลองของระบบ CVD แบบความร้อน........45
4.5 กราฟแสดงขั้นตอนการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์........46

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่ หน้า

5.1 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่ความดัน 1-5 mbar ที่อุณหภูมิ (ก) 550°C (ข) 600°C (ค) 700°C (ง) 800°C และ (จ) 900°C....49

5.2 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆที่ความดัน ช่วง 1-5mbar ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM....50

5.3 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับอุณหภูมิต่างๆที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ความดัน 1-5mbar....50

5.4 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่ความดัน (ก) 0.5mbar (ข) 1-5mbar (ค) 10-15mbar และ (ง) 20-30mbar....53

5.5 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่ความดันต่างๆที่อุณหภูมิ 800°C ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM....54

5.6 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D)กับ ความดันต่างๆที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่อุณหภูมิ 800°C.... 55

5.7 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับ ความดันที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 56

5.8 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับอุณหภูมิที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 57

5.9 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ (ก) 30s (ข) 1min (ค) 5min (ง) 10min และ (จ) 30min....60

5.10 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM....61

5.11 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับเวลาต่างที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์....61

5.12 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยแอลกอฮอล์ชนิด (ก) เอทานอล (ข) เมทานอล....63

5.13 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ได้ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM....64

5.14 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์เติมน้ำ DI ในปริมาณ (ก) ไม่เติมน้ำ DI (ข) 0.01wt% (ค) 0.05wt%....66

5.15 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ได้ในโหมดความถี่สูง....67

5.16 ภาพจาก TEM แสดง SWNT....67

5.17 ภาพจาก TEM แสดง SWNT ที่มี Defect....68

5.18 ภาพจาก TEM แสดง MWNT และ SWNT....69

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
SWNT	Single-Walled Nanotubes
MWNT	Multi-Wall Nanotubes
C_h	Chiral Vector
T	Translational vector
d_t	Diameter of CNTs
θ	Chiral angle
d_R	Greatest common divisor(gcd)
Fe	Iron
Ni	Nickel
Co	Cobalt
C_2H_2	Acetylene
H_2	Hydrogen
Ar	Argon
SCCM	Standard cubic centimeter
°C	Celsies degree

ศัพท์เทคนิค

ไฮบริดไดเซชั่น	Hybridization
ออร์บิตัล	Orbital
เตตระฮีดรอน	Tetrahedral
เพชร	Diamond
กราไฟต์	Graphite
วาน เดอร์ พาว	Wall der paund
โอเวอร์แลป	Over lap
บัคมินสเตอร์ฟูเรอเรนส์	Buckminster fullernce
แผ่นกราฟีน	Graphene sheet
คาร์บอนไฟเบอร์	Carbon fiber
อะมอฟัสคาร์บอน	Amorphous carbon
คาร์บอนนาโนทิวป์	Carbon nanotube
ยูนิตเซลล์	Unit cell
ค่าคงตัวแลตทิซ	Lattice constant
บริลลอนโซน	Brillouin zone
รีซิพโพรคอลแลตทิซเวคเตอร์	Reciprocal lattice vector
ไชรอลเวคเตอร์	Chiral vector
ทรานซิชั่นเวคเตอร์	Translational vector
เรียลสเปซ	Real-space
แลตทิซหกเหลี่ยม	Hexagon lattice
ออโทกอนอลแลตทิซเวคเตอร์	Orthogonal lattice vector
เฟิร์สบริลลอนโซน	First Brillouin zone
ไลน์เซกเมนต์	Line segment
ดิสครีตเวฟเวคเตอร์	Discrete wave vector
เอ็นเนอร์จีดิสเพอร์ชั่น	Energy dispersion
เลขคลื่น	Wave number
คัทติ้งไลน์	Cutting line
เวฟเวคเตอร์	Wave vector
ควอนไตซ์เวฟเวคเตอร์	Quantize wave vector
ไทต์บินดิ้ง	Tight binding

ศัพท์เทคนิค(ต่อ)

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

บทที่ 1
บทนำ

ในช่วงเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมาคำว่า นาโน(nano) นั้นได้มีการเอ่ยถึงกันอย่างกว้างขวางในวงการวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมทุกด้าน เพราะว่าได้ปลุกความหวังในความก้าวหน้าทุกๆด้าน รวมทั้งเกี่ยวข้องในด้าน ธุรกิจ โดยทั่วโลกต่างมีการศึกษาด้านนาโนเทคโนโลยีกันอย่างกว้างขวาง ทั้งในอเมริกา ยุโป ญี่ปุ่น เกาหลี ซึ่งได้ทุ่มงบประมาณในการวิจัยค้นคว้า โดยเกี่ยวข้องในหลายๆศาสตร์ เช่นเคมี ชีววิทยา การแพทย์ ฟิสิกส์ วิศวกรรม คอมพิวเตอร์ ล้วนมีความสัมพันธ์กันอย่างใกล้ชิดในการพัฒนาด้านนาโน วัตถุดิบที่มีโครงสร้างพื้นฐานในนาโนเทคโนโลยีที่ถูกกล่าวขานถึงมากที่สุดก็คือ นาโนทิวป์(Nanotube) และหากพูดถึงกราไฟต์(graphite) รูปแบบหนึ่งของถ่านคาร์บอนในธรรมชาติ) ซึ่งใช้ทำไส้ดินสอเนื่องจากในระดับโมเลกุลมันประกอบขึ้นจากอะตอมคาร์บอนมาเรียงตัวกันเป็นแผ่น แผ่นอะตอมคาร์บอนเหล่านี้เชื่อมโยงในลักษณะตาข่ายที่มีรูหกเหลี่ยมเรียกว่ากราเฟน(graphane) นักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจแผ่นคาร์บอนจิ๋วนี้มาก เพราะเมื่อม้วนเข้าเป็นหลอดหรือท่อแล้ว มันมีคุณสมบัติที่พิเศษหลายประการ ท่อเหล่านี้เรียกว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ (carbon nanotube) เมื่อม้วนคาร์บอนแผ่นเดียวเป็นท่อหนา 1 อะตอม เรียกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว(single-walled carbon nanotube: SWNT) นอกเหนือจากคาร์บอนแล้วยังสามารถสร้าง นาโนทิวป์ จากซิลิคอนและวัตถุอื่นๆ แต่นาโนทิวป์ ที่ไม่ได้ทำจากคาร์บอนมักเรียกว่า นาโนไวร์(nanowire)

เมื่อกลางปี ค.ศ. 1980 ทีมวิจัยนำโดย Prof. Smalley ที่มหาวิทยาลัย Rice University ได้สังเคราะห์ฟูเลอเรนซ์ ที่มีโครงสร้างคล้ายกรงของอะตอมคาร์บอนที่ประกอบกันด้วยผิวหน้าหกเหลี่ยมและห้าเหลี่ยม โมเลกุลของฟูเลอเรนซ์ มีคาร์บอน 60 อะตอม ซึ่งหลังจากนั้นมีการตั้งชื่อเป็น Buckminsterfullerene ตามชื่อของสถาปนิกที่ออกแบบโดมลักษณะคล้าย C_{60} ซึ่งมีหน้าห้าเหลี่ยมชิดกับหกเหลี่ยมคล้ายกับลูกฟุตบอล สองถึงสามปีต่อมาการค้นพบนี้ ได้นำไปสู่การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งเป็นท่อฟูเลอเรนซ์ ที่ยาวได้สัดส่วน มีผนังของท่อคาร์บอนหกเหลี่ยมซึ่งมีโครงสร้างแบบกราไฟท์และมักมีปลายปิด ผู้ที่ค้นพบคนแรกคือ นาย สุมิโอะ อีจิมะ (Sumio Iijima) นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่น เป็นนักอิเล็กตรอนไมโครสโคปี ของบริษัท NEC ค้นพบเมื่อปี ค.ศ.1991 [1] ในห้องทดลองที่เมืองสึคุบา (Tsukuba) โดยการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวป์ของเขานั้น เป็นความบังเอิญที่เขาทำการสังเคราะห์ฟูเลอเรนซ์ โดยวิธีArc-evaporation แล้วพบว่าที่ขั้วคาโถดเกิดมีวัสดุโครงสร้างแบบกราไฟท์ ที่เป็นอนุภาคขนาดนาโนและท่อในลักษณะนี้ ไม่มีผู้ใดเคยสังเกตเห็นมาก่อน ต่อมาทีมงานของ สุมิโอะ อีจิมะ สามารถที่จะสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวได้ในปริมาณที่มาก โดยปรับสภาวะของการทำ Arc-evaporation ซึ่งท่อ

นาโนคาร์บอนที่ค้นพบครั้งแรกนั้นคือท่อชนิดผนังหลายชั้น[2] จากนั้นในปี ค.ศ. 1993 หรือในสองปีถัดมา นาย สุมิโอะ อีจิมะ และนักวิจัยของบริษัทไอบีเอ็ม (IBM) ชื่อ ดอน เบทูน (Don Bethune) [3] ได้นำเสนอรายงานวิจัยว่าสามารถสร้างท่อนาโนผนังชั้นเดียวได้ โดยการเติมโลหะตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาปริมาณเล็กน้อย ในระหว่างการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเพื่อป้องกันการม้วนตัวด้วยตัวเองของแผ่นกราไฟท์ และป้องกันการเกิดเป็นฟูเลอเรนซ์ ขนาดเล็ก จึงทำให้นักวิยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลกต่างก็ศึกษาถึงคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ ตลอดจนถึงวิธีการผลิต วิธีการนำไปใช้และการประยุกต์อย่างมากมาย ทั้งนี้ก็เนื่องมาจาก คุณสมบัติเด่นหลายประการด้วยกัน ยกตัวอย่างเช่น เป็นได้ทั้งตัวนำและกึ่งตัวนำ มีความแข็งแกร่งสูง เบา และมีความยืดหยุ่นที่ดี สามารถจับยึดโมเลกุลและดูดซับก๊าซได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาคาร์บอนนาโนทิวป์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆในสาขาของนาโนเทคโนโลยี

วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์เล่มนี้คือทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนโดยทำการศึกษาปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆว่าจะมีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร เช่น อุณหภูมิ ความดัน เวลา ในการสังเคราะห์ ชนิดของแอลกอฮอล์ และการเติมน้ำ DI ลงในแอลกอฮอล์ โดยข้อดีของการใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนคือสามารถสังเคราะห์ SWNT ได้ที่อุณหภูมิต่ำ (600°C) มีความปลอดภัยสูงไม่เป็นอันตรายและไม่เป็นพิษต่อผู้ทดลองที่สำคัญเป็นวัตถุดิบที่มาสารถผลิตได้ในประเทศ ซึ่งเมื่อหาสามารถปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มี ความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดตามที่ต้องการได้แล้วสามารถนำพัฒนาและประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อไปได้

โดยรายละเอียดของจุดประสงค์ในแต่ละบทของวิทยานิพนธ์เล่มนี้สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

บทที่ 2 จะอธิบายเกี่ยวกับพื้นฐานคาร์บอน เช่น ชนิด คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ กลไกการเกิด การสังเคราะห์ และการประยุกต์ใช้งานของคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งในบทนี้จะอธิบายอย่างละเอียดเกี่ยวกับคาร์บอนนาโนทิวป์เพื่อให้รู้จักและเข้าใจคุณสมบัติต่างๆของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ดียิ่งขึ้น

บทที่ 3 ในบทนี้จะอธิบายเกี่ยวกับเครื่องมือที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์เนื่องจากหลังจากที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้นมาแล้ว ต้องนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่างๆ เพื่อหาว่าคุณสมบัติทางโครงสร้าง ขนาด และความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาเป็นอย่างไรโดยเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีอยู่ 3 ชนิดด้วยกันคือ Scanning Electron Microscope(SEM) Transmission Electron Microscope(TEM) และ Raman spectroscopy ซึ่งเครื่องมือแต่ละชนิดที่นำมาทำการวิเคราะห์นั้น

จะบอกคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป โดยที่เทคนิค SEM จะบอกรูปร่างของชิ้นงานในรูปของภาพสามมิติ สำหรับเทคนิค TEM จะบอกรูปร่างของชิ้นงานในรูปของภาพสองมิติซึ่งสามารถบอกขนาดระดับอะตอม ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ สุดท้ายสำหรับเทคนิค Raman spectroscopy จะบอกพันธะของชิ้นงานที่นำมาวัดโดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้หาความบริสุทธิ์ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้และยังสามารถบอกชนิดและขนาดของคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างคร่าวๆได้อีกด้วย

บทที่ 4 ในบทนี้จะกล่าวถึงส่วนของวิธีการทดลองโดยจะบอกอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในการทดลอง และขั้นตอนการทดลอง เช่น การเตรียมฐานรองแผ่นซิลิกอน การเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

บทที่ 5 จะอธิบายถึงผลการทดลองโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ซึ่งในการสังเคราะห์จะทำการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆเพื่อศึกษาว่ามีผลต่อการเกิด ขนาด และความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร โดยตัวแปรที่ทำการปรับเปลี่ยนได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน เวลาในการสังเคราะห์ ชนิดของแอลกอฮอล์และผลของการหยดน้ำ DI ลงไปในแอลกอฮอล์

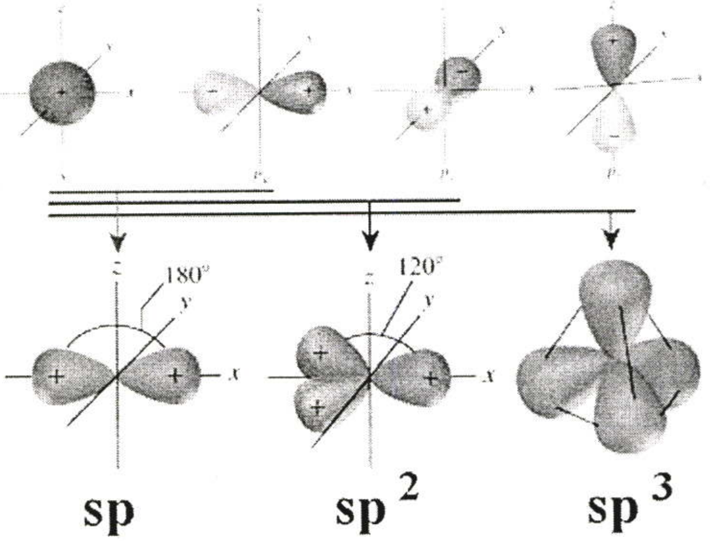
บทที่ 6 เป็นการสรุป และวิจารณ์ผลการทดลองที่ทดลองมาได้ว่าเป็นอย่างไร ที่สภาวะใดเป็นสภาวะที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์คาร์บอนนานาทิวป์ รวมทั้งกล่าวถึงแนวทางในการพัฒนาการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์เพื่อให้มีคุณภาพมากขึ้นเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

บทที่ 2
พื้นฐานและการประยุกต์ใช้งานของคาร์บอนนาโนทิวป์

2.1 บทนำ

อะตอมของธาตุคาร์บอนจะมีอิเล็กตรอนอยู่ทั้งหมด 6 ตัว มีอิเล็กตรอน 4 ตัวที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ โดยที่ว่างในชั้นวาเลนซ์นี้ ออร์บิตัล(orbital) s และ p สามารถใช้อิเล็กตรอนร่วมกันได้ เนื่องมีระดับพลังงานใกล้เคียงกัน การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันนี้จึงสามารถแบ่งคาร์บอนออกเป็น 2 ชนิดหลัก ๆ คือ เพชร และกราไฟต์ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นแบบ 3 มิติ และ 2 มิติ ตามลำดับ ต่อมามีการค้นพบโมเลกุลฟูเรอลีน (สามารถอธิบายได้ในคุณสมบัติแบบ 0 มิติ) ซึ่งเป็นโครงสร้างชนิดใหม่ของคาร์บอน โดยมีลักษณะชั้นกราไฟต์ที่มีส่วนโค้ง และต่อมาก็มีการค้นพบคาร์บอนนาโนทิวป์ (สามารถอธิบายได้ในคุณสมบัติแบบ 1 มิติ) โดยความเสถียรของพันธะอะตอมคาร์บอนสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีไฮบริดไดเซชั่น(hybridization)

ทฤษฎีไฮบริดไดเซชั่น สามารถอธิบายได้ดังนี้ โครงสร้างอะตอมของคาร์บอนสามารถเรียงตัวกับอะตอมข้างเคียงที่มีพลังงานใกล้เคียงกันเกิดเป็นออร์บิตัลลูกผสมใหม่ที่เหมือนกันและมีพลังงานเท่ากันหมด เรียกว่า ไฮบริดออร์บิตัล(hybrid orbital) เพื่อให้เกิดพันธะที่สามารถซ้อนกันได้มากกว่า และแข็งแรงกว่าการใช้ออร์บิตัลเดิม โดยไฮบริดออร์บิตัลที่ได้จะมีจำนวนเท่ากับจำนวนออร์บิตัลเดิมที่นำมาผสมกันและในการผสมนั้นไม่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอน เป็นการผสมผสานกันแต่เพียงออร์บิตัลเท่านั้น ไฮบริดออร์บิตัลจะมีทิศทางเฉพาะตัวที่ช่วยทำนายรูปร่างของโมเลกุล และมุมระหว่างพันธะในโมเลกุล ชนิดของไฮบริดออร์บิตัลมีดังต่อไปนี้ [4-5]

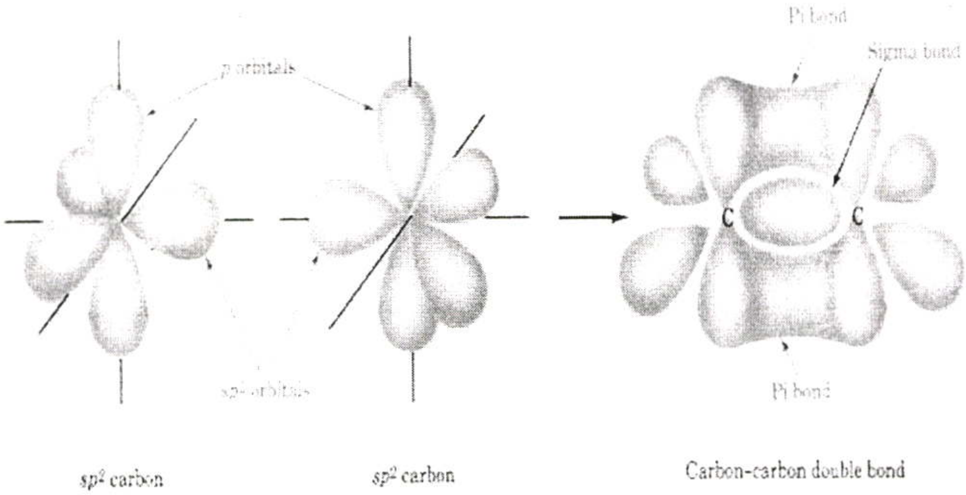


รูปที่ 2.1 การรวมตัวของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนแบบไฮบริไดเซชั่น[5]

sp-ไฮบริไดเซชั่น (หรือ linear หรือ diagonal hybridization) เป็นการไฮบริดโดยใช้ s-ออร์บิตัล และ p -ออร์บิตัล อย่างละหนึ่งออ ร์บิตัล จะได้ sp-ไฮบริดออร์บิตัลจำนวนสองออร์บิตัลที่มีทิศทางตรงข้ามกัน (ทำมุม 180 ° ซึ่งกันและกัน) มีรูปร่างเป็นแนวเส้นตรงที่ลากผ่านนิวเคลียสของแผ่นคาร์บอน ดังรูปที่ 2.1

sp^2-ไฮบริไดเซชั่น หรือ trigonal hybridization เป็นการรวม 2s- ออร์บิตัล จำนวนหนึ่งออร์บิตัล กับ 2p-ออร์บิตัล จำนวนสองออร์บิตัล จะได้คาร์บอนอะตอมที่มี sp^2-ไฮบริดออร์บิตัลจำนวนสามออร์บิตัล จะเหลือ 2p-ออร์บิตัลจำนวนหนึ่งออร์บิตัลที่ไม่เกิดการไฮบริด โดย sp^2-ไฮบริดออร์บิตัลจะอยู่ระนาบเดียวกันและทำมุม 120 ° ซึ่งกันและกัน ซึ่งไฮบริไดเซชั่นออร์บิตัลแบบนี้ทำให้เกิดพันธะทางเคมีที่ทำให้เกิดเป็นกราไฟต์ และฟูเลอร์เรนซ์ส่วนออร์บิตัล p ที่เหลือนั้น จะตั้งฉากกลับกันกับระนาบของไฮบริไดซ์ออร์บิตัล

sp^3-ไฮบริไดเซชั่น (หรือ tetrahedral hybridization) ในอะตอมคาร์บอนถ้า 2s-ออร์บิตัลและ 2p-ออร์บิตัลทั้งสามมาไฮบริไดซ์กันจะเกิดเป็น sp^3-ไฮบริดออร์บิตัล จำนวน 4 ออร์บิตัล ซึ่ง sp^3-ไฮบริดออร์บิตัลที่ได้มาจาก s-ออร์บิตัล จำนวน 1 ออร์บิตัล และ p-ออร์บิตัล จำนวน 3 ออร์บิตัล จะมีรูปร่างแบบเตตระฮีดรอน อะตอมที่มีไฮบริไดซ์แบบนี้จะมีมุมระหว่างพันธะภายในอะตอมเป็น 109.5° โดยไฮบริดไดเซชันแบบนี้จะเป็นกรณีของเพชรโดยที่อะตอมคาร์บอนหนึ่งอะตอม จะมีอะตอม 4 อะตอมข้างเคียงมาทำพันธะกันอยู่



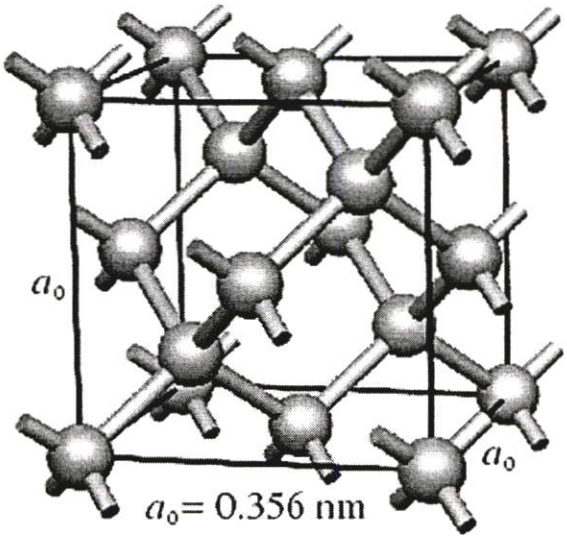
รูปที่ 2.2 พันธะซิกมา(σ)และพันธะพาย(π)

2.2 รูปแบบของคาร์บอน

2.2.1 เพชร

เพชรเป็นวัสดุธรรมชาติที่มีความแข็งแรงมากที่สุด เนื่องจากมีพันธะโควาเลนซ์ที่แข็งแรง ในรูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของผลึกของเพชร โดยในแต่ละด้านจะมีอะตอมอยู่ตรงกลางเรียกว่า เตตระเฮดรอล (tetrahedral) **ที่อยู่ระว่างอะตอมทั้ง** 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 (ทนต่อสภาวะ กรดและด่าง) โดยคุณสมบัติทางฟิสิกส์จะมีแถบพลังงานอยู่ที่ 5.47eV มีค่าส่งผ่านความร้อนและจุดหลอมเหลวที่สูงที่สุดคือประมาณ 25 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$ และ 4,500 K ตามลำดับ และมีค่าโมบิลิตี้ (ค่าความคล่องตัว) ของอิเล็กตรอนสูงอยู่ที่ประมาณ 4,500cm^2/ (V·s) และโฮลมีค่าอยู่ที่ประมาณ 3,800cm^2/ (V·s)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเพชร

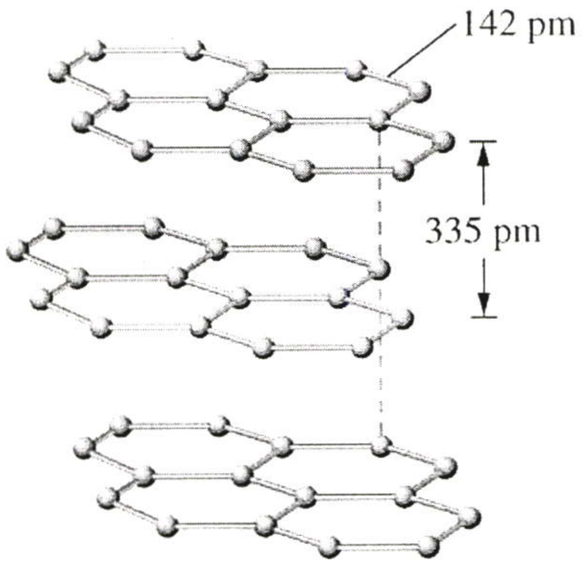
2.2.2 กราไฟต์

ในรูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของกราไฟต์ ซึ่งประกอบไปด้วยแผ่นหลายๆชั้นซ้อนกัน ซึ่งแผ่นเหล่านี้เรียกว่าแผ่นกราฟีน(graphene sheet) โดยมีการเรียงตัวกันแบบโครงข่ายรวงผึ้ง อะตอมคาร์บอนในโครงสร้างของกราไฟต์จะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน 3 ตัวในชั้นวาเลนซ์กับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ในทิศทาง x-y (2 มิติ) ทำให้อยู่ในรูป sp^2-ไฮบริไดเซชั่น โดยพันธะแบบ sp^2

นี้มีการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นระนาบหรือแบบแผ่น มีความยาวของพันธะ C-C อยู่ที่ 1.421Å[6] และมีมุมพันธะอยู่ที่ 120° อิเล็กตรอนที่เหลือ(อิเล็กตรอน $2p_z$) มีการวิ่งอยู่ทั้งในระนาบเดียวกันและระหว่างชั้น แรงที่ยึดติดระหว่างชั้นของแผ่นกราไฟต์เป็นแรงแบบ wall der paund และแรงของพันธะอ่อนๆ ของอิเล็กตรอน $2p_z$ ทำให้สามารถแยกระหว่างชั้นได้ง่าย ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นมีความยาว 3.35 Å โครงสร้างแถบพลังงานของกราไฟต์ที่เป็นแบบ 2 มิติ ถูกคำนวณได้โดยพันธะซิกมา(σ-bond) และพันธะพาย(π-bond) แถบพลังงานพันธะซิกมาซึ่งเกิดจากพันธะที่เกิดจากในระนาบเดียวกันแต่ก็มีผลเพียงแค่ทำให้โครงสร้างแถบพลังงานมีความเสถียรเท่านั้น ไม่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า เพราะฉะนั้นการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานจึงนำเพียงพันธะพายมาคิดพิจารณาโดยความสัมพันธ์ดังนี้

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

ความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.1 อธิบายแถบวาเลนซ์ของพันธะพาย (π, +) และแถบคอนดักชั่นของพันธะพาย (π*,-) ซึ่งแถบทั้งสองคือ ดีเจนเนอเรต (Degenerate) ที่จุด K ตรงมุมของ hexagonal 2D Brillouin zone โดยค่าพลังงานนี้มีความสัมพันธ์กับพลังงานเฟอร์มิ และที่แถบคอนดักชั่นและวาเลนซ์มีการโอเวอร์แลป (overlap) ที่ 0.04eV ทำให้กราไฟต์มีคุณสมบัติเป็นแบบกึ่งโลหะ

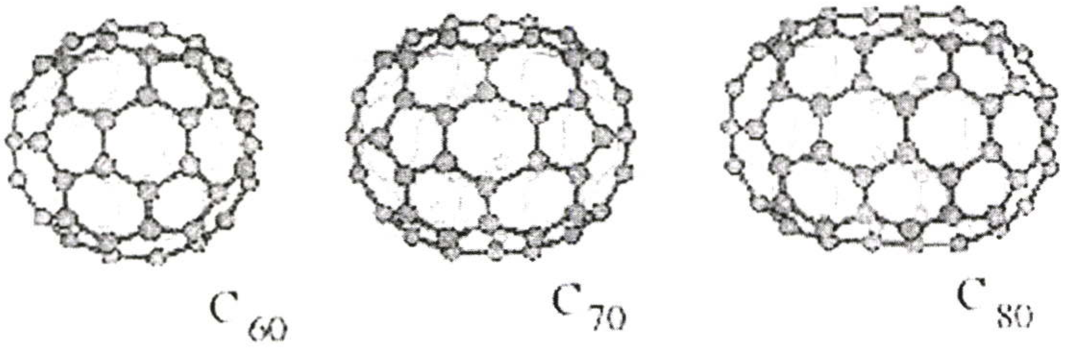


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของกราไฟต์[5]

2.2.3 บัคมินสเตอร์ฟูเรอเรนส์ (Buckminster fullerence)

C_{60} เป็นสมาชิกของฟูเลอเรนซ์ที่ถูกค้นพบโดย Smalley ในปี 1985 โดยรูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของ C_{60} มีลักษณะโครงสร้างแบบปิดประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 5 เหลี่ยม จำนวน 12 วงและ 6 เหลี่ยม 20 วง มีลักษณะเหมือนลูกบอล [7-8] โดยยังมีสมาชิกตัวอื่นของตระกูลฟูเลอเรนซ์คือ C_{70}, $C_{78,}$ C_{80} และอื่นๆ ซึ่ง C_{60} มีความสมมาตรมากที่สุดโดยเส้นผ่านศูนย์กลาง ~10Å และความยาวพันธะ C-C เท่ากับ 1.40Å และ 1.46 Å สำหรับ C_{70}

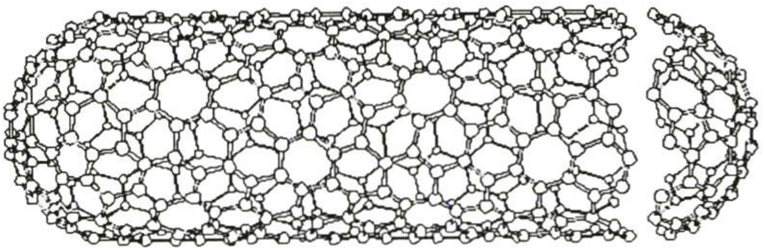
คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของฟูเลอเรนซ์คล้ายกับแผ่นกราฟีน ซึ่งมีเพียงอิเล็กตรอนใน π ออบิตัลที่นำมาพิจารณา อย่างไรก็ตามผลกระทบที่เกิดจากบริเวณส่วนโค้งของโครงสร้างจำเป็นที่ต้องนำมาพิจารณาจากการใช้ Huckel โมเลกุลออร์บิตอลในการคำนวณ พบว่าความกว้างของแถบพลังงานระหว่าง Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) และ Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) มีค่าประมาณ 2eV โดย C_{60} มีคุณสมบัติสามารถนำไฟฟ้าทางแสง สามารถทำการเจือสาร (Dope) ได้ดี อีกทั้งยังมีคุณสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวดได้ดีอีกด้วย



รูปที่ 2.5 ตัวอย่างฟูเลอเรนซ์ต่างๆ

2.2.4 คาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์จะอาศัยการอธิบายผ่านแผ่นกราฟีนของกราไฟต์ โดยการนำแผ่นของกราฟีนมาม้วนเป็นท่อ ทำให้คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์เปลี่ยนไป ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 2.6 คาร์บอนนาโนทิวป์

2.2.5 คาร์บอนไฟเบอร์ (carbon fiber)

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

ในการสังเคราะห์คาร์บอนไฟเบอร์ประเภทโพลิเมอร์ ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200-350°C โดยใช้โพลิเมอร์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน และให้อุณหภูมิประมาณ 1,000 °C เพื่อทำให้สิ่งเจือปน เช่น H, N, O… ออกไป ส่วนการสังเคราะห์แบบ VGCF จะใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700-2500 °C ในบรรยากาศของไฮโดรเจน

2.2.6 อะมอฟัสคาร์บอน (amorphous carbon)

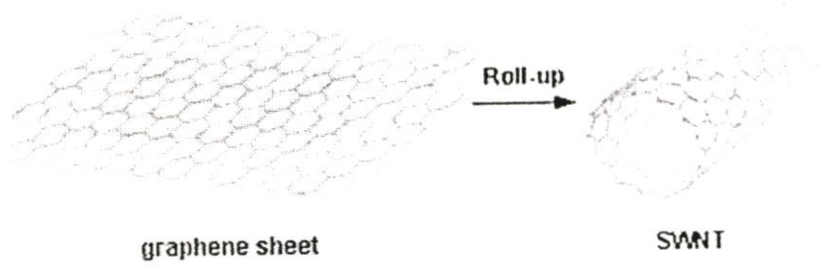
อะมอฟัสคาร์บอน (amorphous carbon: a-C) คือ ความไม่สมบูรณ์ทางโครงสร้างของโครงข่ายอะตอมคาร์บอน จึงเป็นสาเหตุให้เกิดสิ่งสกปรกหรือสิ่งเจือปนในอะตอมคาร์บอนขึ้น

2.3 คาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์นั้น ประกอบขึ้นจากธาตุคาร์บอน เช่นเดียวกับ เพชร กราไฟท์ เถ้าถ่าน และฟูเลอเรนซ์ หรือ C_{60}[9] แต่จะมีโครงสร้างการจัดเรียงอะตอมที่แตกต่างกัน กล่าวคือ เพชรมีโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนล้อมรอบอะตอมอื่นอยู่ 4 ตัว เกิดเป็นโครงสร้างโครงตาข่ายสามมิติจากการเชื่อมต่อของพันธะโควาเลนซ์ของคาร์บอนจึงทำให้เพชรมีความแข็งแกร่งและคงทนมาก ขณะที่กราไฟท์มีอะตอมคาร์บอนล้อมรอบอะตอมอื่นอยู่เพียง 3 ตัว พันธะโควาเลนซ์ของคาร์บอนเชื่อมต่อกันเป็นรูปหกเหลี่ยมคล้ายกับรังผึ้งหรือตาข่าย เรียงกันเป็นแผ่นในระนาบเดียวกัน เรียกว่า แผ่นกราฟีนและมีพันธะเชื่อมต่อระหว่างระนาบเป็นชั้นๆ พันธะของคาร์บอนในระนาบเดียวกันของแผ่นกราไฟท์นั้นแข็งแกร่งมาก แต่พันธะระหว่างระนาบไม่แข็งแรงมากนักและเลื่อนไหลได้ ส่วนเถ้าถ่านจากการเผาไหม้จะมีโครงสร้างคล้ายกราไฟท์ แต่เรียงตัวอย่างไม่

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

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

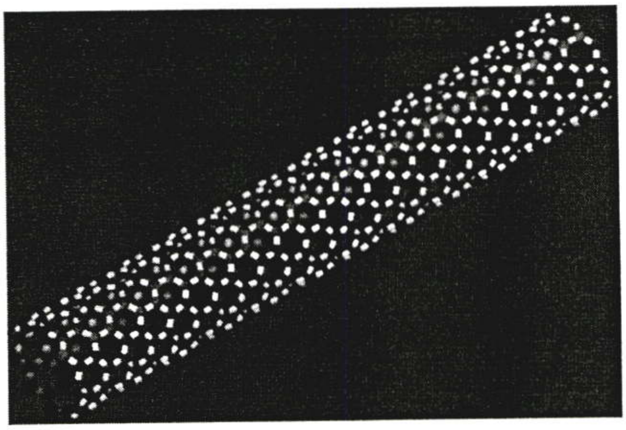


รูปที่ 2.7 การม้วนตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์[10]

ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ อาจแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักๆ ตาม จำนวนชั้นของผนังท่อคือ ถ้าท่อมีผนังชั้นเดียวจะเรียกว่า ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว (Single-Walled Nanotubes: SWNT) ส่วนท่อที่มีผนังหลายชั้นจะเรียกว่า ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น (Multiple-Walled Nanotubes: MWNT) ส่วนใหญ่ขนาดของ ท่อที่สังเคราะห์ได้พบว่ามีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณตั้งแต่ 0.4 นาโนเมตรไปจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร และมีความยาวตั้งแต่ระดับนาโนเมตร ไปจนถึงหลายเซนติเมตร และเป็นที่น่าสังเกตว่าในกรณี ท่อนาโนคาร์บอนแบบมีผนังหลายชั้นนั้น ระยะห่างระหว่างแต่ละชั้นจะเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร ซึ่งระยะนี้มีค่าประมาณระยะห่างระหว่างชั้นของกราไฟท์

2.3.1 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังชั้นเดียว หรือ (Single-walled nanotubes: SWNT)

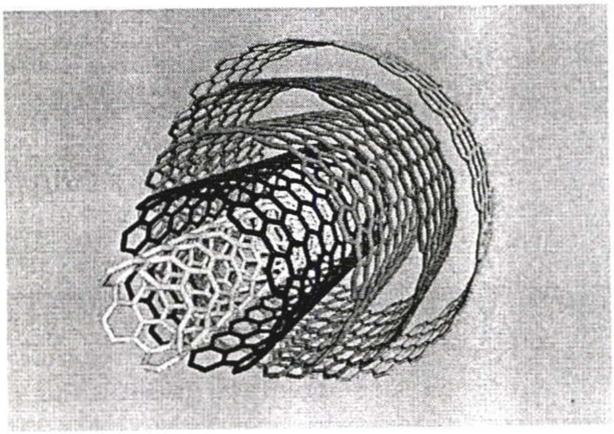
จะมีลักษณะโครงสร้างที่คล้ายกับแผ่นกราไฟท์ที่ม้วนตัวเกิดเป็นท่อทรงกระบอกกลวง ท่อคาร์บอนนาโนทิวป์จึงมีผนังของอะตอมคาร์บอน ที่จัดเรียงพันธะโควาเลนซ์ระหว่างอะตอมเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมที่ปลายของท่ออาจจะปิดด้วยวงแหวนห้าเหลี่ยมของคาร์บอน ที่มีโครงสร้างคล้ายครึ่งหนึ่งของฟูเลอร์เรนซ์ หรืออาจจะเปิดก็ได้ดังรูปที่ 2.8[11]



รูปที่ 2.8 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบผนังเดี่ยว

2.3.2 คาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้น หรือ (Multiple-walled nanotubes: MWNT)

ผนังของท่อมีลักษณะซ้อนกันคล้ายกับการซ้อนท่อเล็กในท่อใหญ่ โดยมีจุดศูนย์กลางภาคตัดขวางของท่อเป็นจุดเดียวกัน และมีระยะห่างระหว่างท่อเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร [11] แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 คาร์บอนนาโนทิวป์แบบหลายผนัง

2.4 โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ [12]

โครงสร้างอะตอมคาร์บอนที่มีพันธะแบบ sp^2-ไฮบริไดเซชั่น 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_{c-c}) มีค่าอยู่ที่ 1.42Å(angstrom) โดยเวคเตอร์ a_1 และเวคเตอร์ a_2 แทนยูนิตเวคเตอร์ของเซลล์ และพื้นที่ Brillouin zone ของกราฟีนคือบริเวณหกเหลี่ยมที่แรเงาดังแสดงในรูปที่ 2.10(ข) โดยที่เวคเตอร์ b_1 กับ b_2 คือ รีซิพโพรคอลแลตทิซเวคเตอร์(reciprocal lattice vectors) ความสัมพันธ์ระหว่าง ยูนิตเวคเตอร์กับรีซิพโพรคอลแลตทิซเวคเตอร์ ซึ่งอยู่ในระบบ x-y และ k_x-k_y ตามลำดับ สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

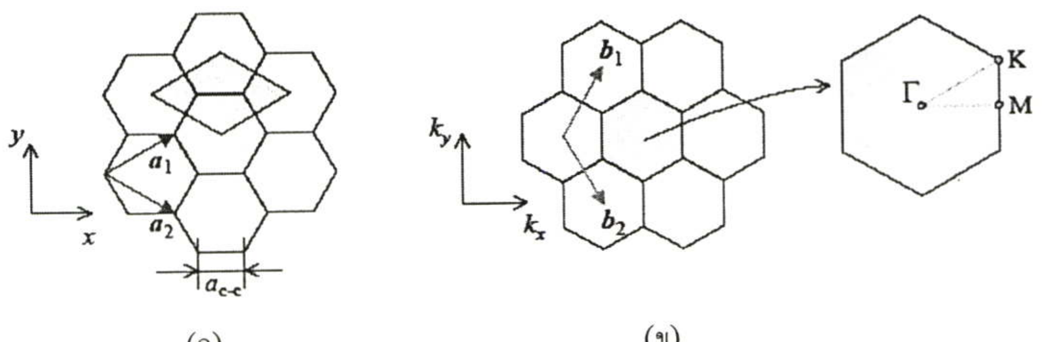
$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right), a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2}\right) \tag{2.2}$$

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

จากสมการความสัมพันธ์นี้ ทำให้สามารถนิยามค่าคงตัวแลตทิซ (lattice constant) ของ 2D กราฟีน ได้ดังนี้

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

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 กราไฟต์ซึ่งถูกแทนด้วยบริเวณที่แรเงาของสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน(rhombus) และหกเหลี่ยม(hexagon) ตามลำดับโดยที่ a_i และ b_i (i=1,2) คือยูนิตเวคเตอร์และรีซิพโพรคอลแลตทิซเวคเตอร์ ตามลำดับ. จุดสมมาตรใน 2D Brillouin zone เรียกว่าจุด Γ, M และ K

ในกรณียูนิตเซลล์ของ SWNT จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่อทำการเปรียบเทียบกับยูนิตเซลล์ของกราฟีนเนื่องจากมีความสมมาตรที่น้อยกว่า ซึ่งในรูปที่ 2.11 แสดงแลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ยังไม่เกิดการม้วน โดยยูนิตเซลล์คือส่วนบริเวณที่แรเงา ซึ่งประกอบไปด้วยเวคเตอร์ C_h คือเวคเตอร์ที่มีทิศตามเส้นรอบวงของคาร์บอนนาโนทิวป์ แล้วเรียกเวคเตอร์ C_h ว่า Chiral vector และ เวคเตอร์ T คือเวคเตอร์ที่มีทิศทางตามแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์ และเรียกเวคเตอร์ T ว่า Translational vector สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของเวคเตอร์ทั้งสองได้ดังต่อไปนี้

เวคเตอร์ chiral C_h เขียนสมการอยู่ในเทอมของเรียลสเปซ(real-space) ซึ่งประกอบด้วยยูนิตเวคเตอร์ a_1 กับ a_2 และ จำนวนเต็ม 2 จำนวน คือ n และ m $(0 \leq m \leq n)$ โดยตัวแปร n และ m คือตำแหน่งต่างๆของยูนิตเซลล์

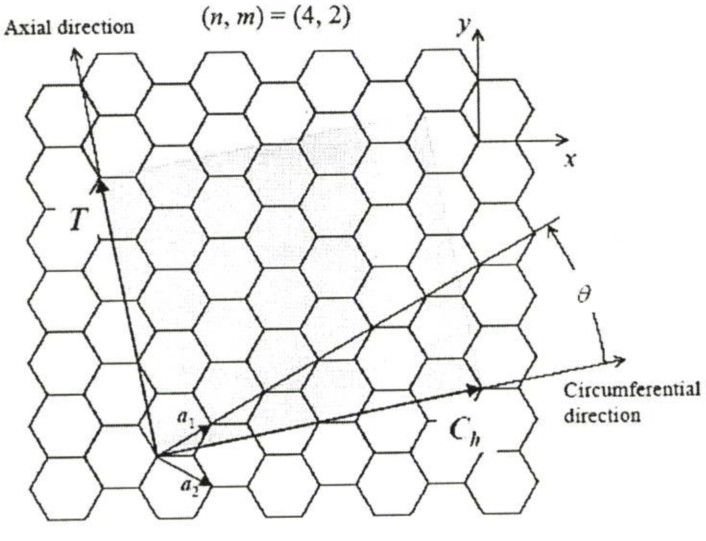
$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \tag{2.4}$$

เนื่องจากความยาวของ C_h คือ ความยาวเส้นรอบวงของท่อ ดังนั้นเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ(diameter, d_t) สามารถคำนวณหาได้ดังนี้

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

ณ ที่นี้ a คือค่าคงตัวแลตทิซของแลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์มีค่า

$a = |a_1| = |a_2| = 1.44$ Å x $3^{1/2} = 2.49$ Å



รูปที่ 2.11 แลตทิซหกเหลี่ยมของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดย $C_h = 4a_1 + 2a_2$ SWNT. ยูนิตเซลล์คือบริเวณที่แรเงา ซึ่ง N = 28 และมุมระหว่าง a_1 และ C_h คือ มุมไซรอล $\theta(0 \leq \theta \leq 30^o)$

จุดที่น่าสังเกตคือความยาวพันธะ C-C ของคาร์บอนนาโนทิวป์ (2.49Å) เมื่อทำการเปรียบเทียบกับกราฟีน (1.42 Å) จะพบว่าความยาวพันธะ C-C ของคาร์บอนนาโนทิวป์ยาวกว่าเล็กน้อย และมุมระหว่างเวคเตอร์ C_h และ a_1 เรียกว่า มุมไชรอล (θ) มีค่าอยู่ระหว่าง $\left(0 \le \theta \le 30^o\right)$ ซึ่งหาความสัมพันธ์ได้ดังนี้

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

เนื่องจาก ทรานซิชั่นเวคเตอร์ T ถูกนิยามจากยูนิตเวคเตอร์ของ 1D SWNT ซึ่งขนานกับแกนของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้ $C_h \square T = 0$ และ

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

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

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

ตัวอย่างเช่น ในกรณีของ SWNT (n, m) = (4, 2) ดังแสดงในรูปที่2.11 มีหกเหลี่ยมทั้งหมด 14 อัน และมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด 28 อะตอม ในยูนิตเซลล์

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

$$C_h \cdot K_1 = T \cdot K_2 = 2\pi, \quad C_h \cdot K_2 = T \cdot K_1 = 0 \tag{2.9}$$

เมื่อแก้สมการข้างต้น หาค่า K_1 และ K_2 โดยใช้ความสัมพันธ์ของสมการที่ 2.7 และ 2.8 จะได้ค่าดังสมการต่อไปนี้

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

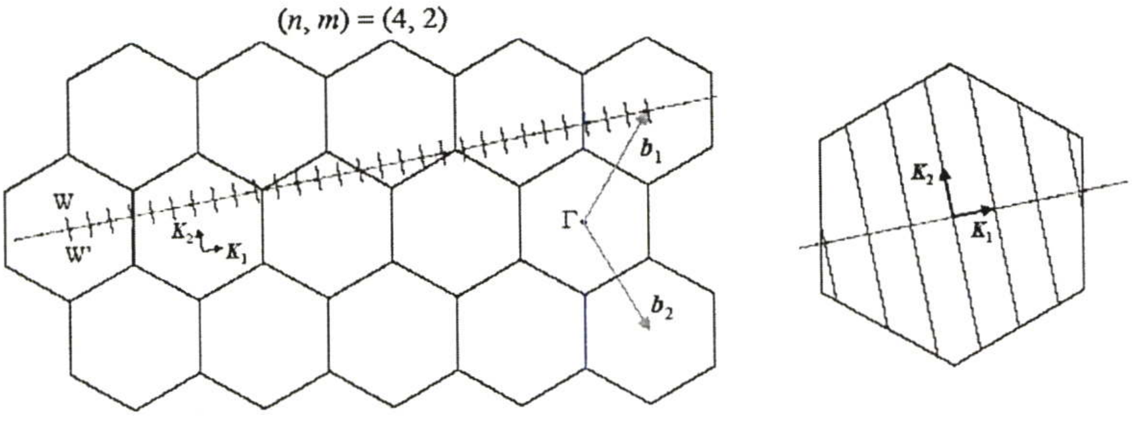
$$K_2 = \frac{1}{N}\left(m b_1 - n b_2\right) \tag{2.11}$$

ในรูปที่ 2.12 แสดงเวคเตอร์แลตทิซส่วนกลับ K_1 และ K_2 สำหรับ (n, m) = (4, 2) SWNT first Brillouin zone ของ SWNT แทนด้วยเส้น W-W' ดังแสดงในรูปที่ 2.12(ก) เพราะฉะนั้นเซกเมนต์ของเส้น $N \quad \mu K_1$ (μ = 1, N -1) จะแสดงถึงเวคเตอร์คลื่นที่ไม่ต่อเนื่องในทิศทางของ C_h เนื่องจากขอบเขตเงื่อนไขมีค่าเป็นช่วงๆในทิศทางของ C_h

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

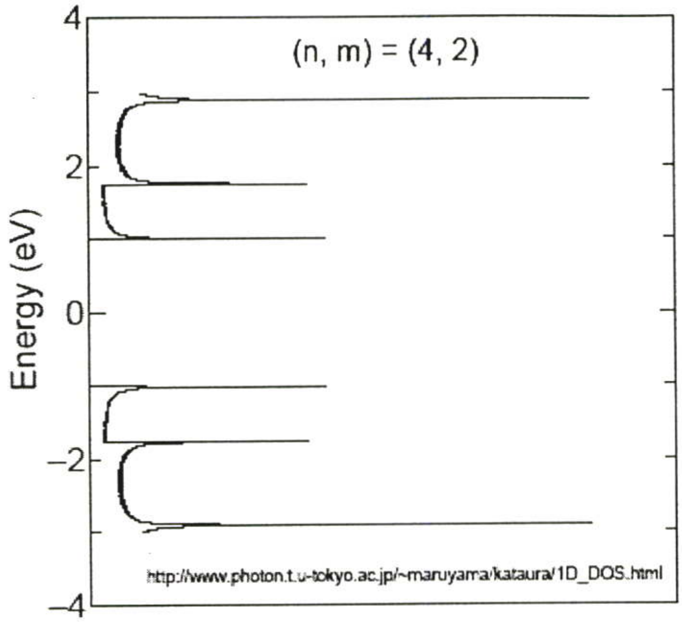
$$E_\mu(k) = E_{g,2D}\left(k\frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1\right), \left(\mu = 0,\ldots,N-1 \text{ and } -\frac{\pi}{|T|} < k < \frac{\pi}{|T|}\right) \tag{2.12}$$

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) โดยสมการข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเวคเตอร์เวคเตอร์คลื่นในกรณีของ SWNT นั้นถูกจำกัดต่างจากกรณีของ 2D กราไฟต์ เวคเตอร์คลื่นที่สามารถเป็นไปได้แสดงในรูปที่ 2.12(ข) ซึ่งจะเรียกว่า "cutting line" ในรูปที่ 2.13 แสดง eDOS ของ (n,m) = (4,2)SWNT ทำการคำนวณด้วยวิธี tight binding ด้วยพารามิเตอร์(parameters) γ_0= 2.9eV, s = 0 ,และ a_{c-c} = 0.144 nm จากรูปที่ 2.12(ข) จะเห็นได้ชัดว่าเส้น cutting line ซึ่งมาจากสมการที่ 11 ไม่ลากผ่านจุด K (เป็นจุดที่วาเลนซ์และคอนดัคชั่นแบนด์มาบรรจบกันในกรณี 2D กราไฟต์) ดังนั้น (4,2)SWNT จะทำให้มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ(semiconductor) ซึ่งจะไม่มี eDOS ที่ระดับ Fermi (รูปที่ 2.13)



(ก) (ข)

รูปที่ 2.12 (ก) Brillouin zone ของ SWNT ถูกแทนด้วยเส้น W-W' ในกรณี (n,m) = (4,2) และ (ข) รูปเสมือนแต่ทำการลดโซน โดยเวคเตอร์ K_1 และ K_2 คือริซิพโพคอลแลตทิซเวคเตอร์ ซึ่งสัมพันธ์กับ C_h และ T ตามลำดับ

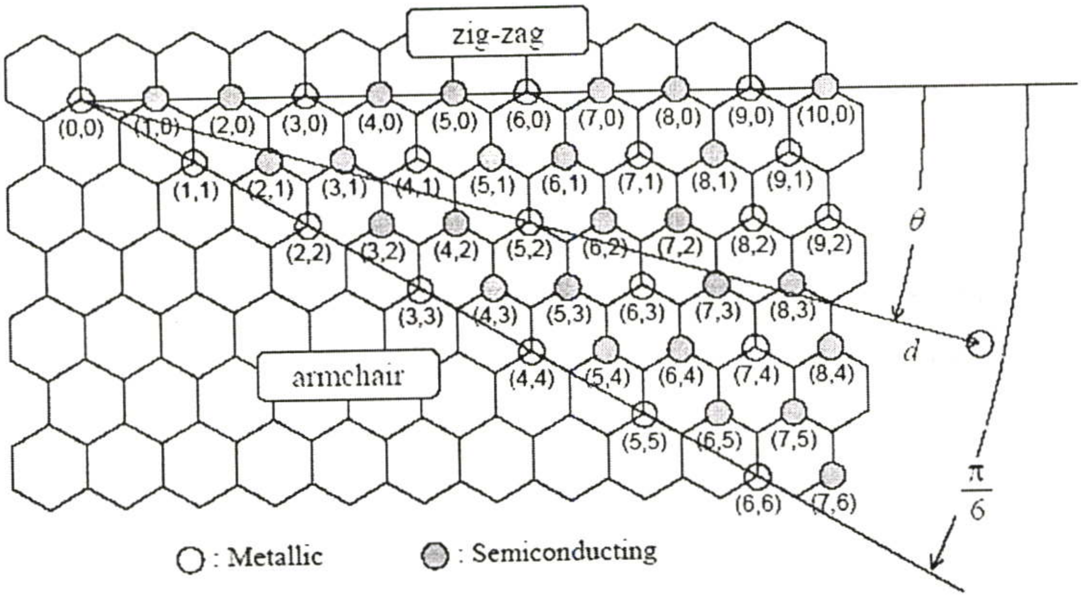


รูปที่ 2.13 3D Brillouin zone ของ กราไฟต์และ cutting line สำหรับ (n,m) = (4,2) SWNT

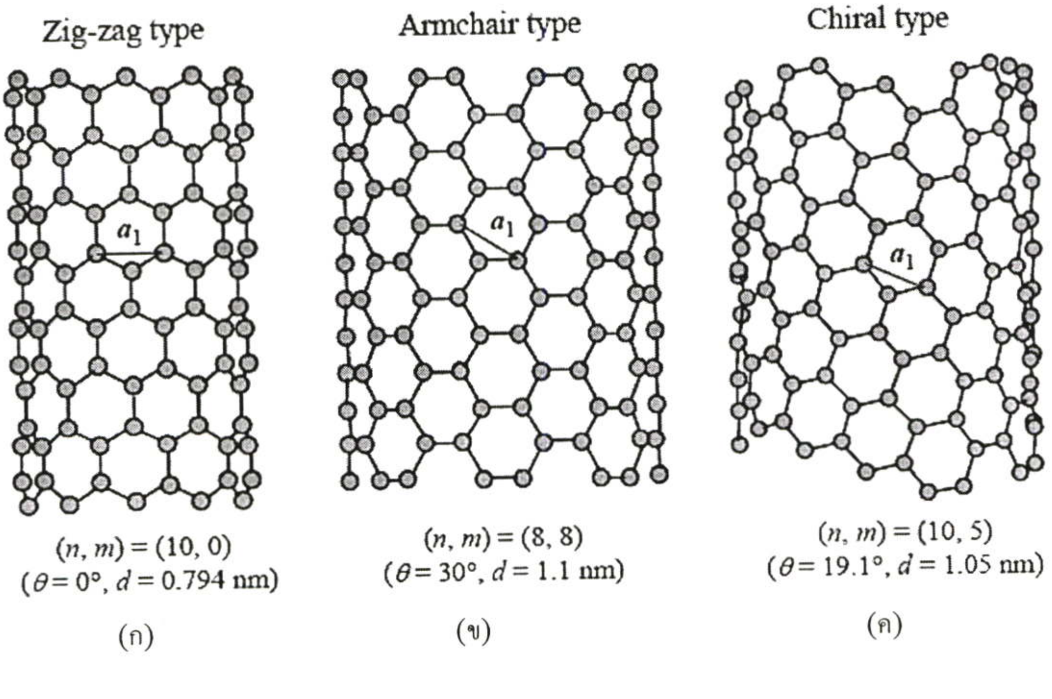
ในกรณีตรงกันข้ามเมื่อเส้น cutting line ผ่านจุด K (K -point) เช่น ในกรณีของ (n,m)=(5,2)SWNT ซึ่ง SWNT จะมีคุณสมบัติเป็นโลหะ(metallic) ซึ่งจะมีระดับ eDOS อยู่ในระดับ Fermi level โดยทั่วไปแล้ว (n - m) =3d และ d = 0,1,2….. จะเป็นโลหะ ในขณะที่ (n –m) ≠ 3d จะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ที่เป็นคุณสมบัติที่เด่นมากของคาร์บอนนาโนทิวป์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

ในรูปที่ 2.14 แสดงลักษณะการพับ chiral โดยวงกลมที่แรเงาเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรเงาจะเป็นโลหะ ในขณะที่ chirality ถูกกำหนดโดยจำนวนเต็ม 2 จำนวนคือ (n,m) ทำให้ค่า d และ มุม chiralเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยที่ค่าของ θ ที่ m = 0 (θ= 0°) และ n = m (θ= 30°) chirality จะเรียกว่าชนิด *“zigzag”* และชนิด *“armchair”* ตามลำดับ เนื่องจากดูเหมือนรูปฟันเลื่อยและเก้าอี้มีที่วางแขน ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.15(ก) และ 2.15(ข) ตามลำดับ ส่วนทิวป์ที่ไม่ได้มีลักษณะแบบทั้งสองชนิดข้างต้นนี้จะเรียกว่า *“chiral”* ดังแสดงในรูปที่ 2.15(ค)

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



รูปที่ 2.14 วงกลมที่แรเงาเป็นสารกึ่งตัวนำและวงกลมที่ไม่แรเงาจะเป็นโลหะ



รูปที่ 2.15 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ (ก) ชนิด zigzag (ข) ชนิด armchair (ค) ชนิด chiral

2.5 กลไกการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ [13]

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

2.5.1 Base Growth

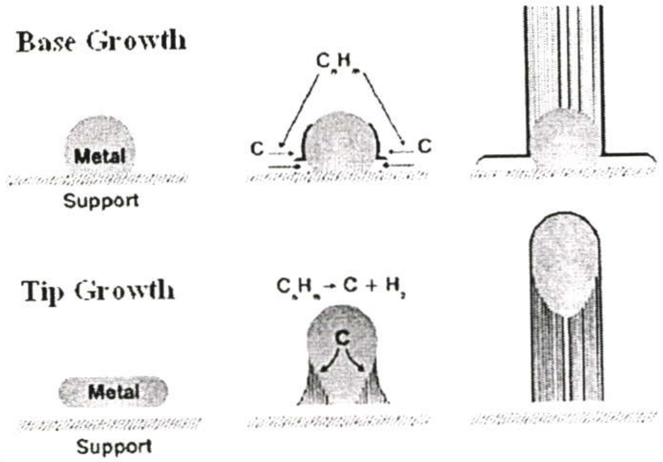
จะเป็นการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ในลักษณะที่อะตอมคาร์บอนทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลอยขึ้นด้านบนของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยในอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน และอุณหภูมิที่สูงพอนี้จะทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนก็จะไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวปฏิกิริยา และเนื่องจากอุณหภูมิด้านล่างของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอุณหภูมิสูงกว่าด้านบน ทำให้อะตอมคาร์บอนที่เข้าไปทำปฏิกิริยาลอยขึ้นด้านบน ก่อเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังรูปที่ 2.16(ก)

2.5.2 Tip Growth

เป็นการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ในลักษณะที่อะตอมคาร์บอนทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก่อตัวเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ด้านล่างของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ปลายท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยในอุณหภูมิที่สูงพอเหมาะจะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน และที่อุณหภูมิสูงนี้จะทำให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนก็จะไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวปฏิกิริยา และเนื่องจากอุณหภูมิของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงกว่าด้านล่างทำให้อะตอมคาร์บอนที่เข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาตกลงมาด้านล่างของโลหะตัวเร่ง ก่อเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังรูปที่ 2.16(ข)

(ก)

(ข)



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

2.6 การประยุกต์ใช้งานคาร์บอนนาโนทิวบ์ [14-15]

หลังจากการค้นพบในปี ค.ศ .1991 เป็นต้นมา นักวิยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลกต่างก็ศึกษาถึงคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ตลอดจนถึงวิธีการผลิต วิธีการนำไปใช้และการประยุกต์อย่างมากมาย ทั้งนี้ก็เนื่องมาจาก คุณสมบัติเด่นหลายประการด้วยกัน ยกตัวอย่างเช่นเป็นได้ทั้งตัวนำและกึ่งตัวนำ มีความแข็งแกร่งสูง เบา และมีความยืดหยุ่นที่ดี สามารถจับยึดโมเลกุลและดูดซับก๊าซได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาคาร์บอนนาโนทิวบ์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆในสาขาของนาโนเทคโนโลยี ดังตัวอย่างต่อไปนี้

2.6.1 ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุอื่นๆ

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

NASA สามารถสังเคราะห์คอมโพสิตของ SWNT-polyimide ที่สามารถเพิ่มคุณสมบัติทางกายภาพทั้งความแข็งแกร่ง การทนอุณหภูมิ และการนำไฟฟ้า ซึ่งทั้งหมดนี้มีความสำคัญมากสำหรับวัสดุประกอบเครื่องบินและยานอวกาศ กล่าวอย่างง่ายคือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ สามารถ

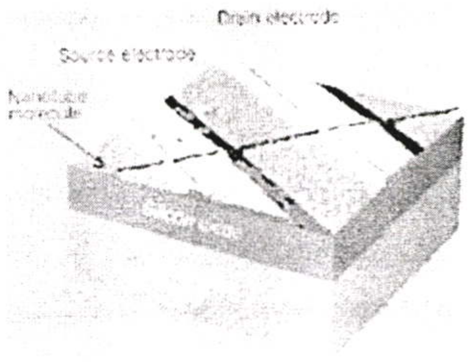
ช่วยเสริมความแข็งแกร่ง (reinforce) ของวัสดุเดิมให้มากยิ่งขึ้น น้ำหนักเบา และสามารถสร้างได้หลายรูปแบบได้แก่ ฟิล์มบาง ไฟเบอร์ โฟม สารเคลือบ และ ผง เป็นต้น

2.6.2 ประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน

เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวป์มีอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กับความยาวน้อยมากๆ (ค่า respect-ratio สูง) ทั้งยังสามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ มีเสถียรภาพที่ดีและทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้โดยใช้แรงขับดันไฟฟ้าต่ำจึงเหมาะสมที่จะประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน นักวิจัยชาวญี่ปุ่นชื่อยาฮาชิ ไซโตะ (Yahachi Saito) สามารถ ป ระดิษฐ์จอภาพแบบรังสีแคโทด ที่ใช้ในจอทีวี หรือจอ ค อมพิวเตอร์ โดยใช้คาร์บอนนาโนทิวป์แทนโลหะในส่วนที่เป็น ขั้วในตัวหลอดสำหรับจ่ายลำอิเล็กตรอน ด้วยคุณสมบัติที่ เหนือกว่าคือมันให้ความสม่ำเสมอให้ปริมาณที่เพียงพอ และมีอายุการใช้งานของการจ่ายอิเล็กตรอนนานกว่า นอกจากนั้นแล้วยังไม่จำเป็นต้องใช้ในสุญญากาศและยังเป็นการประหยัดพลังงาน เนื่องจากมันสามารถจ่ายอิเล็กตรอนได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่จำเป็นต้องเผาไส้หลอดให้แดง อย่างกรณีการใช้โลหะ ซึ่งตัวอย่างนี้อาจจะกำลังพัฒนาให้เป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการค้าชิ้นแรกของญี่ปุ่นที่ได้มีการประยุกต์ใช้ประโยชน์จากคาร์บอนนาโนทิวป์[14-16]

2.6.3 ประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

จากไมโครอิเล็กทรอนิกส์ในระดับหนึ่งไมโครเมตร ถ้าก้าวต่อไปเป็นนาโนอิเลคทรอนิคส์นั่นคือต้องลดขนาด Component ลง 10 ถึง 1000 เท่าจากเดิม ดังนั้นกระบวนทัศน์ของอิเล็กทรอนิกส์ component ขนาด นาโนทั้งทรานซิสเตอร์ ไดโอด รีเลย์ และลอจิกเกทต้องเปลี่ยนใหม่ เช่น ทรานซิสเตอร์จากเดิมระดับไมครอนที่เป็นซิลิคอนเซมิคอนดักเตอร์ ต้องหันมาใช้โครงสร้างโมเลกุลอินทรีย์ (organic molecules) หรืออนินทรีย์ (Inorganic) ในระดับนาโน มีการใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ เป็นช่อง (Channel) อิเล็กตรอนผ่านระหว่าง source-drain เป็นอิเล็กโทรดสำหรับ field-effect transistor (FET) (รูปที่ 2.17) โดยสามารถควบคุมการเปิด-ปิดสวิทซ์ ด้วย voltage gate ตามปกติ แต่สิ่งที่แตกต่างจากซิลิกอน FETs ทั่วไปคือ ขนาด และการนำไฟฟ้าผ่านคาร์บอนนาโนทิวป์ นี้สูงมากกว่าถึง 1 ล้านเท่าด้วยกำลังไฟฟ้าน้อยกว่าและให้ Clock speed ในระดับสูงกว่าถึง 1 Tera Hz รวมถึงการสร้างลอจิกเกทด้วย CNTs-FET โดยมีการโด๊ปด้วยสารเพื่อที่จะเติมหรือเอาอิเล็กตรอนออกทำให้ได้ N-Typeหรือ P-Type เกิดขึ้น[16-17]

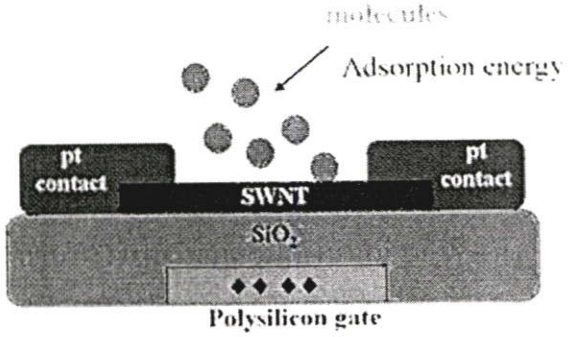


รูปที่ 2.17 ลักษณะ Single-molecule Transistor

ถึงแม้จะสามารถสร้างอุปกรณ์เหล่านั้นได้ในระดับนาโนแต่สิ่งที่ท้าทายกว่าคือการเชื่อมต่อ (Wire) อุปกรณ์เหล่านี้เข้าด้วยกัน เพื่อจะปฏิบัติการเชิงคณิตศาสตร์หรือลอจิกได้ จึงเกิดแนวคิดที่ต้องทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ เป็นทั้งตัวเชื่อมและเป็นอุปกรณ์ในทีเดียว อย่างไรก็ตาม สิ่งนี้ยังไม่รวมถึงในระดับโครงสร้างของระบบวงจรเชื่อมต่อคอมพิวเตอร์หรือระบบการทำงานอิสระอื่นๆ

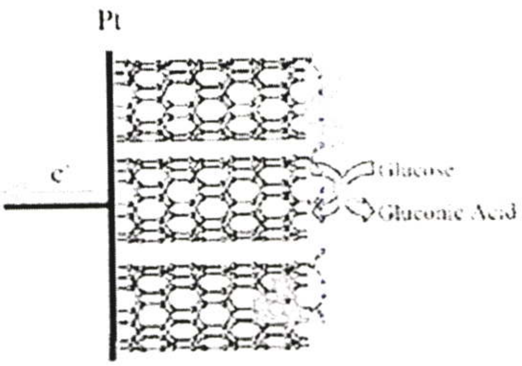
2.6.4 นำไปสร้างเป็นนาโนโพรบ (Probe) และเซนเซอร์

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

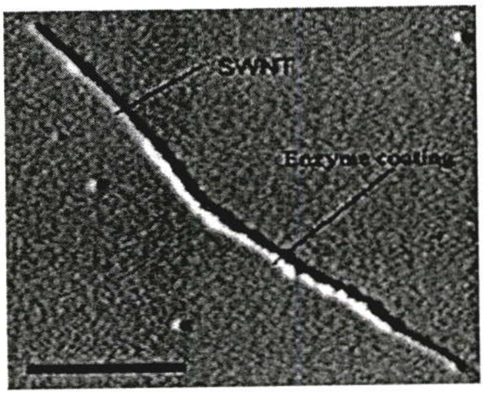


รูปที่ 2.18 เซมิคัลเซนเซอร์ที่ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์ สำหรับตรวจวัดก๊าซ หรือสาร โมเลกุลอื่น

แต่การประยุกต์ใช้ คาร์บอนนาโนทิวป์เป็นเซนเซอร์แบบนี้มีปัญหา คือไม่สามารถแยกชนิดของก๊าซที่ความเข้มข้นต่ำได้และยังไวต่อการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมได้แก่ ความชื้น อุณหภูมิ และความเร็วก๊าซที่ไหลผ่าน ทำให้ขาดความสามารถเชิงจำเพาะ แนวทางสำหรับการประยุกต์เชิงเซนเซอร์ให้ดีขึ้นสามารถทำได้ด้วยเหตุที่คาร์บอนนาโนทิวป์ สามารถ functionalize (เช่นหมู่ -OH และ -COOH เป็นต้น) ได้ ทำให้สามารถตรึงด้วยสารทางชีวภาพได้แก่ โปรตีน เอนไซม์ หรือ ดีเอ็นเอ จึงสามารถนำคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังกล่าวไปประยุกต์ใช้กับงานด้านไบโอเซนเซอร์ เพื่อประโยชน์ในการวินิจฉัยทางการแพทย์ หรือใช้ในการตรวจวิเคราะห์สารต่าง ๆ ได้ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ มีพื้นผิวสำหรับการตรึงสารทางชีวภาพสูงทำให้สามารถเพิ่มขนาดสัญญาณได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีของไบโอเซนเซอร์เดิม 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 °C ประมาณ 5 นาที แต่การเปิดปลายวิธีที่สองนั้นจะตรึงเอนไซม์ได้ในปริมาณน้อยกว่าวิธีแรกเพราะไม่สามารถเพิ่มหมู่ function ของ คาร์บอนนาโนทิวป์ได้ และยังส่งผลถึงความคงตัว(stability) ของเอนไซม์ด้วย ดังนั้นวิธีการเปิดปลายคาร์บอนนาโนทิวป์ จึงมีผลต่อการเข้าจับของเอนไซม์ภายในท่อของคาร์บอนนาโนทิวป์ บางรายงานใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเพื่อทำให้ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์และมีหมู่ Carboxyl เพิ่มมากขึ้น นอกจากการใช้กรดทำปฏิกิริยากับคาร์บอนนาโนทิวป์เพื่อทำให้เกิดหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์แล้วยังสามารถใช้วิธีทางเคมีไฟฟ้า โดยให้ศักย์ไฟฟ้าที่ 1.5 V กับคาร์บอนนาโนทิวป์ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นหมู่เอมีนที่มีอยู่ในสารชีวภาพจะสามารถจับกับหมู่ Carboxyl บนคาร์บอนนาโนทิวป์ได้



รูปที่ 2.19 เอนไซม์กลูโคสออกซิเดสจับกับหมู่ Carboxyl ที่ปลายเปิดของคาร์บอนนาโนทิวป์



รูปที่ 2.20 ภาพจาก AFM ของเอนไซม์กลูโคสออกซิเดสที่ตรึงอยู่บน SWNT

2.6.5 ใช้ในการกักเก็บพลังงาน

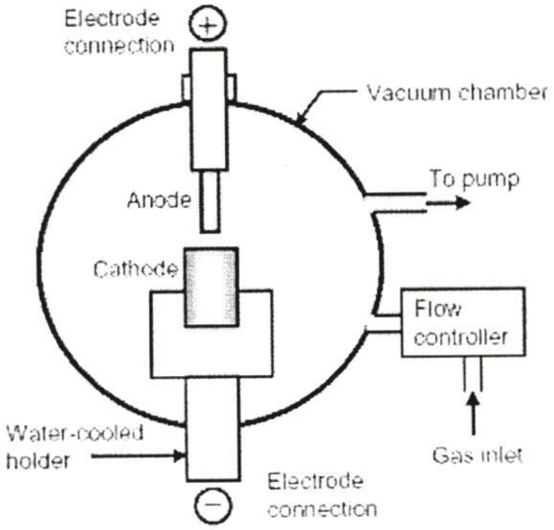
แนวความคิดที่จะนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาใช้ในการกักเก็บพลังงานนั้น เนื่องมาจากลักษณะโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์มีลักษณะเป็นท่อกลวง เส้นผ่าศูนย์กลางเล็กในระดับนาโนเมตร และมีพื้นผิวที่เรียบ ลักษณะโครงสร้างพิเศษนี้เป็นสิ่งที่สร้างความสนใจให้กับนักวิจัยทั่วโลกที่จะนำมาใช้ในการเก็บ H_2 (ซึ่งพลังงาน H_2 - ไฮโดรเจน- เป็นพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงและไม่เป็นพิษต่อสภาวะแวดล้อม) นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Dillon ได้แสดงผลการคำนวณไว้ว่า SWNT จะสามารถกักเก็บ H_2 ได้มากขึ้นเมื่อเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อมากขึ้น และมีความเป็นไปได้ที่จะกักเก็บ H_2 ได้ถึง 6.5% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นค่าที่จะสามารถนำไปใช้ในเชิงปฏิบัติได้ นอกเหนือจากนี้คาร์บอนนาโนทิวป์ยังสามารถนำไปใช้ใน 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

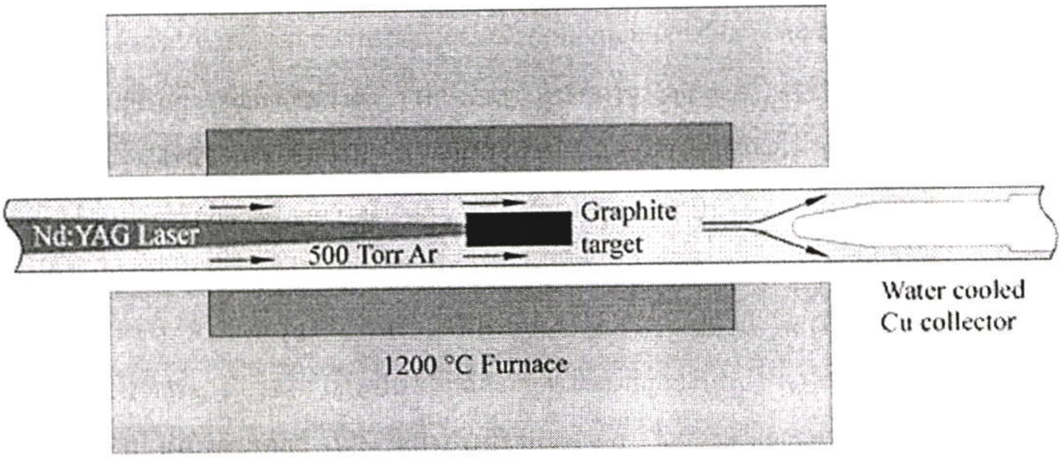
เทคนิคนี้เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งแต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟูเลอเรนซ์ โดยใช้การป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ที่ระหว่างขั้วคาร์บอน และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 2000 °C ถึง 3000 °C ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัวกลายเป็นพลาสมาร้อน จากนั้นคาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ขั้วแคโทด คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้นี้ จะเป็นท่อชนิดผนังหลายชั้น MWNT มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านในประมาณ 1-3 nm และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านนอกประมาณ 10 nm แต่ถ้าใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาจะได้ท่อชนิดผนังชั้นเดียว SWNT ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.6-1.4 nm ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่ที่ว่าจะใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย และค่าใช้จ่ายถูก แต่อย่างไรก็ตาม คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้จากการสังเคราะห์ จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก[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)ไปกวาดเอาท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บที่ทำมาจากทองแดงด้านนอกเตาเผา 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 SWNT เท่านั้น ระบบของวิธี Laser ablation สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 ระบบ Laser ablation[26]

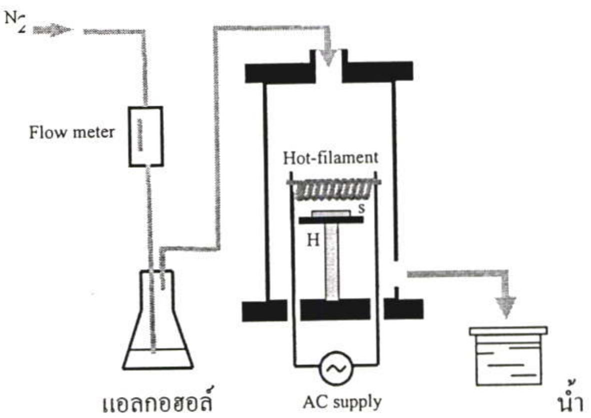
ที่กล่าวมาทั้งสองวิธี คือวิธี Laser ablation และวิธี Arc discharge นั้นเป็นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ใช้อุณหภูมิสูง โดยใช้การยิงแผ่นแกรไฟต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 1500 °C เพื่อให้เกิดคาร์บอนได้ในปริมาณมาก ดังนั้นคาร์บอนที่ได้จึงมีโครงสร้างผลึกที่มีการยึดติดที่สูง อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ด้วยวิธีทั้งสอง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

2.7.3 วิธี Chemical vapor deposition (CVD)

เทคนิคนี้จะเป็นกระบวนการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการแยกก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนผสม (เช่น ก๊าซมีเทน) บนโลหะ (เช่น Fe, Ni, Co) โดยใช้ความร้อนหรือ Plasma เข้าช่วยที่อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 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

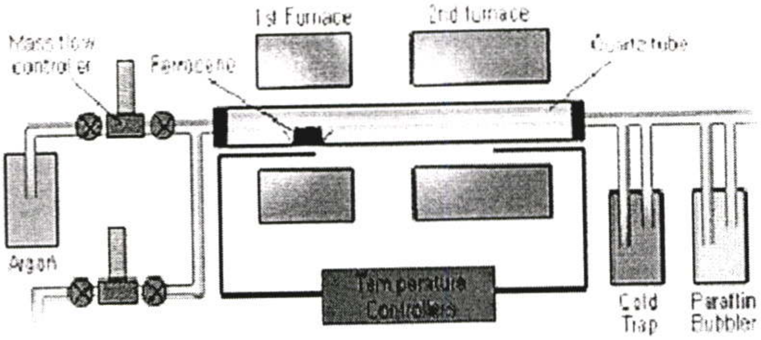


รูปที่ 2.23 ระบบ Hot-filament enhance Chemical vapor deposition CVD [28]

จากรูป สามารถอธิบายการทำงานของระบบได้ดังนี้คือ จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดความร้อน (Filament) เพื่อให้เกิดความร้อนขึ้นที่ขดลวดความร้อน แล้วปล่อยก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนเข้ามาในระบบ เมื่อก๊าซโดนความร้อนของขดลวดความร้อน จะทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนและลงมาทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ จะทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ได้แก่ ไอของแอลกอฮอล์ หรือ มีเทน(CH_4) เป็นต้น ส่วนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้โลหะจำพวก เหล็ก(Fe) และ โคบอลท์(Co) วิธีนี้เป็นวิธีที่ทำได้ไม่ยากและประหยัดค่าใช้จ่าย ส่วนคุณภาพของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ได้นั้น จะขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิของฐานรอง, ชนิดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราการไหลของก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เป็นต้น[28]

2.7.3.2 แบบ Vapor phase growth

วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการใช้ก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบนำมาทำเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนให้เข้าไปทำปฏิกิริยากับก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาภายใน 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 จะทำให้ก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นไอและก่อตัวกันขึ้นและคงสภาพไว้ เมื่อมาถึงเตาความร้อนที่ 2 อะตอมคาร์บอนที่แตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนเนื่องจากโดนความร้อนจะแพร่และซึมทราบลงบนอนุภาคของก๊าซโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้ คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะอยู่ที่ประมาณ 2-4 นาโนเมตร สำหรับ SWNT และ 70-100 นาโนเมตร สำหรับ MWNT การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ได้ครั้งละมากๆและมีความบริสุทธิ์สูง แต่ยังยากที่จะควบคุมทิศทางและตำแหน่งการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้[29-31]

2.7.3.3 แบบ High pressure CO disproportionate process

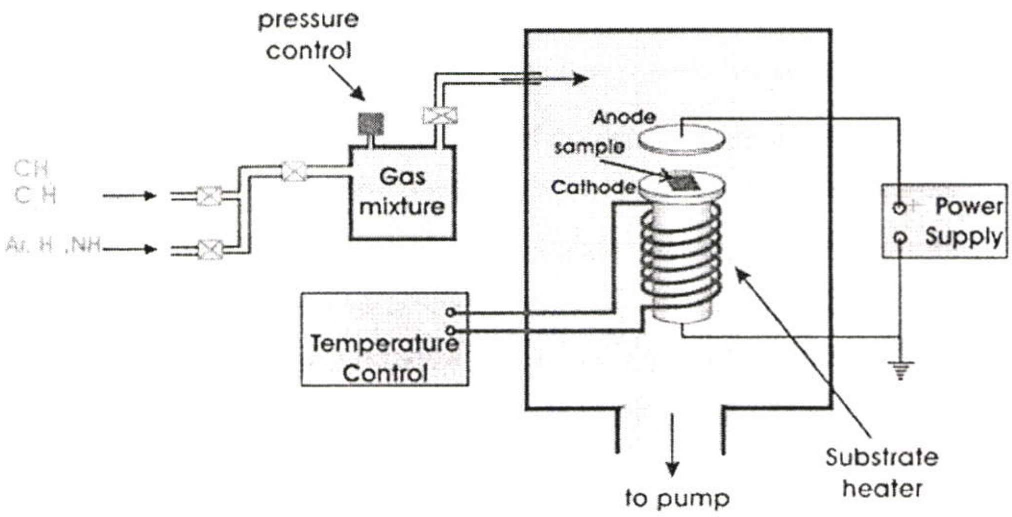
วิธีนี้จะเป็นการสังเคราะห์ SWNT โดยการปล่อยก๊าซ CO ซึ่งใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนเข้ามาอย่างต่อเนื่องให้เข้าไปทำปฏิกิริยาร่วมกับก๊าซโลหะ เช่น Ferrocene , $Fe(CO)_5$ ทำให้เกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้น[32-33] คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเล็กและมีปริมาณมาก โดยขนาดของท่ออยู่ที่ประมาณ 0.7 นาโนเมตร ซึ่งคาดว่าเป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ให้มีขนาดของท่อเล็กที่สุด โดยขนาดเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลาง SWNT อยู่ที่ประมาณ 1.1 นาโนเมตร ประสิทธิภาพผลผลิตอยู่ที่ประมาณ 70 เปอร์เซนต์ แต่ยังยากที่จะควบคุมทิศทางและตำแหน่งการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อีกทั้งยังเป็นอันตรายต่อร่างกายเนื่องจากใช้

ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (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 หรือเตาปฏิกิริยา โดยใช้แรงดันความถี่สูงเข้ามาทำให้ไอออนของก๊าซที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนแตกตัวเกิดเป็นพลาสมาขึ้นและเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 2.26 แสดงระบบของวิธี Plasma enhanced chemical vapor deposition



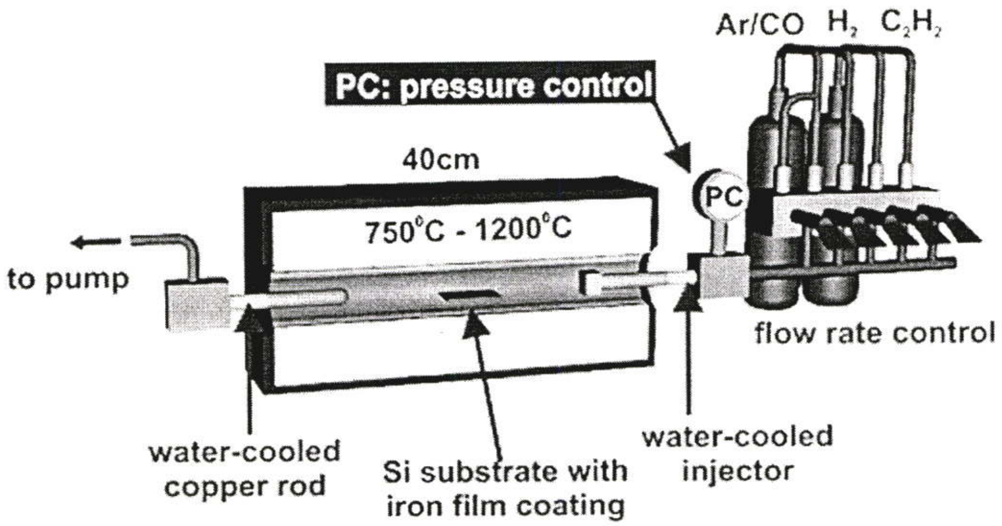
รูปที่ 2.26 ระบบ Plasma enhance chemical vapor deposition

จากรูปที่ 2.26 แผ่นเพลทจะต่อกับขั้วไฟฟ้า ที่วางขนานกับฐานรอง และฐานรองจะต่ออยู่กับกราวด์ของขั้วไฟฟ้า เมื่อก๊าซเข้ามาตามท่อจากแผ่นเพลทด้านบนตรงกันข้ามกับฐานรอง ถูกแรงดันที่มีความถี่สูง เกิดเป็นพลาสมา ทำให้ไอของก๊าซที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนแตกตัวและลงไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนฐานรอง เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้นจะก่อตัวบนอนุภาคของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนฐานรอง สำหรับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นโลหะจำพวก Fe, Ni, Co เคลือบบนชั้นซิลิกอนหรือชั้นไดออกไซด์ หรือบนแก้วซึ่งการสร้างชั้นเคลือบสามารถทำได้ด้วยวิธี Evaporation หรือวิธี Sputtering โดยโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถยึดติดกับฐานรองได้หนาแน่นจะมีผลต่อ ขนาดของท่อ, อัตราการเจริญเติบโต, ความหนาของผนัง, รูปร่างและโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยทั่วไปแล้ว Ni เหมาะสำหรับการนำมาทำเป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการปลูก MWNT 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 MWNT ไม่สามารถสังเคราะห์ชนิด SWNT ได้ง่ายนัก (ในปัจจุบันมีรายงานว่าสามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิด SWNT 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 หรือแอมโมเนีย ที่อุณหภูมิ 500°C - 1200°C[36-37] และใช้ก๊าซที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบปล่อยเข้ามาในระบบ เพื่อใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน แล้วใช้ความร้อนจากเตาความร้อนทำให้อะตอมคาร์บอนแตกตัวออกมาจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน เข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ถูกกัดให้มีอนุภาคขนาด nanometer-sized เกิดเป็นคาร์บอนนาโนทิวป์[38-39] โดยส่วนมากจะนิยมใช้วิธีนี้ในการศึกษาคุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยวิธีนี้ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้จะเกี่ยวข้องกับความหนาของชั้นเคลือบโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความหนาของชั้นเคลือบอยู่ที่ 13 นาโนเมตร จะให้เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 30-40 นาโนเมตร ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์จะอยู่ในรูปของ MWNT เมื่อความหนาของชั้นเคลือบอยู่ที่ 2-3 นาโนเมตรจะให้เส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 1 นาโนเมตร ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวป์จะอยู่ในรูปของ SWNT รูปที่ 2.27 แสดงระบบของวิธี Thermal chemical vapor deposition

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



รูปที่ 2.27 ระบบ Thermal chemical vapor deposition

ตารางที่ 2.1 สรุปวิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ 3 วิธีหลัก[40]

วิธี	Arc Discharge	Laser Ablation	CVD
วิธีการสังเคราะห์	ป้อนกระแสไฟสูงประมาณ 100 A ระหว่างแท่งกราไฟต์ที่อยู่ห่างกันเพียง 2 mm เพื่อ ให้เกิด 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	- ขนาดสั้น - Ø: 0.6~1.4 nm	- ขนาดยาว (5~20 nm) - Ø: 1~2 nm	- ขนาดยาวมาก - Ø: 0.6~4 nm
MWCNT	- ขนาดสั้น - Ø: (ใน) 1~3 nm (นอก) ~10 nm	เนื่องจากวิธีนี้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง จึงไม่เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ MWNT แต่สามารถสังเคราะห์ได้	- ยาวมาก (> 20 nm) - Ø: 10~200 nm
ข้อดี	- เป็นวิธีที่ง่ายแล ค่าใช้จ่ายถูก - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย - สามารถสังเคราะห์ MWNT ได้โดยไม่ต้องใช้ โลหะเป็นตัวเร่ง - สามารถทำได้ที่ความดันบรรยากาศห้อง	- ผลผลิตที่ได้ส่วนใหญ่ เป็น SWNT - ความบริสุทธิ์สูง - ทิวป์ที่ได้มี Defect น้อย	- สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีอื่น - ขนาดของ SWNT ยาว - สามารถกำหนดทิศทางของการเกิดและตำแหน่งของทิวป์ได้ง่าย - ความบริสุทธิ์อยู่ในเกณฑ์ดี - สามารถที่จะสังเคราะห์ในเชิงอุตสาหกรรมรมได้
ข้อเสีย	- ความยาวของทิวป์สั้นและมีขนาดไม่สม่ำเสมอ - มีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก	- เป็นวิธีที่แพงเนื่องจากต้องใช้เลเซอร์ที่มีกำลังสูง	- เมื่อเทียบกับวิธี Laser ablation ทิวป์ที่ได้มี Defect อยู่บ้าง แต่ไม่มาก

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 SWCNT และ MWCNT** **- ทิวป์ที่ได้ยาว**	- สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ได้ (< 400 °C) - กำหนดทิศทางของ ทิวป์ได้ง่าย	- เป็นวิธีที่ง่าย และค่าใช้จ่ายถูก	- สังเคราะห์ทิวป์ที่ยาวมากๆ ได้ (> 20 mm)	- มีความบริสุทธิ์สูง (> 80%)
ข้อเสีย		- สังเคราะห์ SWCNT ได้ไม่ยาวมากนัก	- การเกิด CNTs ไม่เหมือนกันทั่วแผ่น	- อันตราย เนื่องจาก ใช้ CO ซึ่งเป็นพิษ - ไม่สามารถควบคุมทิศทางของและตำแหน่งของทิวป์ได้ง่าย	

บทที่ 3
เครื่องมือวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

ในบทนี้จะอธิบายเกี่ยวกับเครื่องมือที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งหลังจากที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้นมาแล้ว ต้องนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่างๆ เพื่อหาว่าคุณสมบัติ ขนาด และความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาได้เป็นอย่างไรโดยเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์มีอยู่ 3 ชนิดด้วยกันคือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopes; TEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopes; SEM)และ Raman spectroscopy ซึ่งเครื่องมือแต่ละชนิดที่นำมาทำการวิเคราะห์นั้นจะบอกคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป โดยที่เทคนิค SEM จะบอกรูปร่างของชิ้นงานในรูปของภาพสามมิติ สำหรับเทคนิค TEM จะบอกรูปร่างของชิ้นงานในรูปของภาพสองมิติซึ่งสามารถบอกขนาดและชนิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อย่างแม่นยำ สุดท้ายสำหรับเทคนิค Raman จะบอกพันธะของชิ้นงานที่นำมาวัดโดยสามารถนำมาประยุกต์ใช้หาความบริสุทธิ์ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้และยังสามารถบอกชนิดและขนาดของคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างคร่าวๆได้

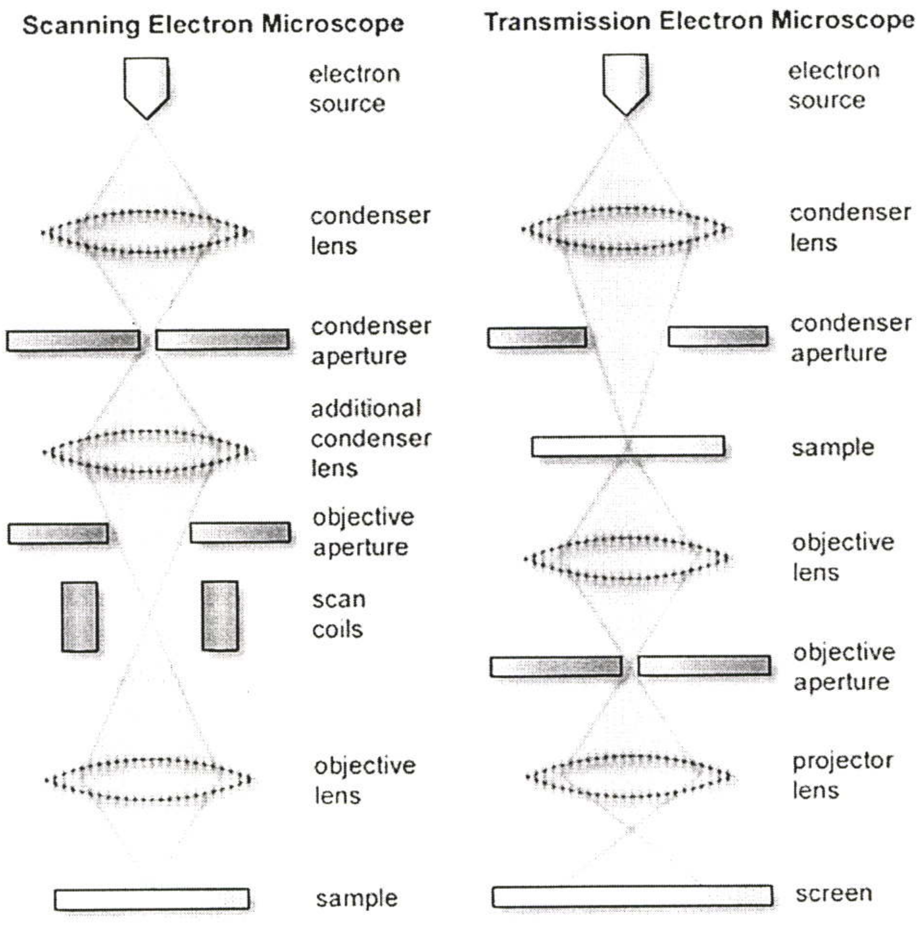
3.1 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM

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

เสมือนเลนส์ใกล้ตา ซึ่งภาพที่ได้สามารถบันทึกลงบนเพลท แผ่นฟิล์ม หรือทำการแปลงสัญญาณภาพลงสู่จอคอมพิวเตอร์ได้ ซึ่งภาพที่ได้นี้จะเรียกว่า Electron Micrograph (EM)

3.1.1 หลักการทำงาน

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบางซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษ เพื่อให้ลำอิเล็กตรอนผ่านได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก



รูปที่ 3.1 แผนภาพการทำงานของ TEM และ SEM[41]

การทำงานของ TEM จะประกอบด้วยระบบที่สำคัญ 4 ระบบคือ

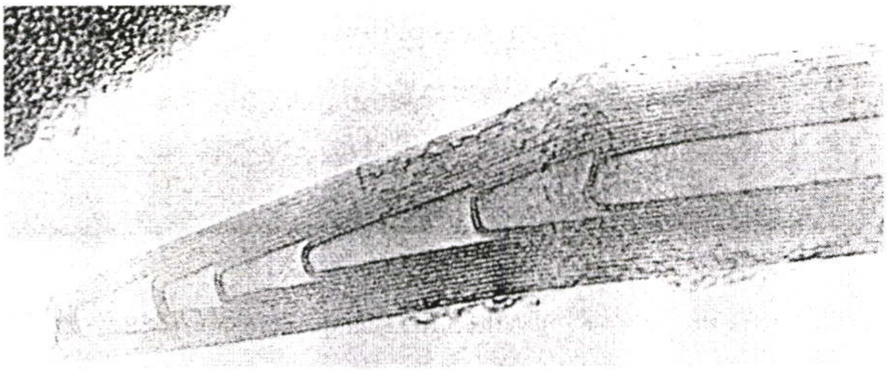
ระบบสุญญากาศ (Vacuum system) ประกอบด้วยเครื่องดูดอากาศ 2 แบบ ได้แก่ เครื่องดูดอากาศแบบ mechanical pump และเครื่องดูดอากาศที่ใช้น้ำมันแบบ diffusion pump หรืออาจเป็นแบบ ion getter pump ซึ่งจะทำงานร่วมกัน โดยเริ่มจากการทำให้ภายในคอลัมน์เป็นสุญญากาศที่มีความดันประมาณ 10-3-10-8 torr และต้องกำจัดโมเลกุลของก๊าซต่างๆ ออกให้หมด เนื่องจากโมเลกุลเหล่านี้จะเกิดการดูดกลืนอิเล็กตรอนและทำให้ลำอิเล็กตรอนเกิดการกระเจิง ประจุอิเล็กตรอนกระจัดกระจายไม่เป็นระเบียบ ส่งผลให้ภาพที่ได้ไม่ค่อยคมชัด นอกจากนี้โมเลกุลของก๊าซอาจเกิดปฏิกิริยาการแผ่รังสี (ionization) ซึ่งจะทำให้ลำอิเล็กตรอนไม่คงที่หรือเคลื่อนออกไปจากทิศทางเดิม โมเลกุลของก๊าซอาจจะไปรวมตัวกับไส้หลอดที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจนเกิดการเผาไหม้และขาดในที่สุด หรืออาจไปจับกับตัวอย่าง ทำให้ตัวอย่างเกิดการปนเปื้อนจนไม่สามารถนำไปศึกษาหรือวิเคราะห์ต่อไปได้

ระบบแสงสว่าง (Illuminating) ประกอบด้วยปืนอิเล็กตรอนและคอนเดนเซอร์เลนส์ โดยปืนอิเล็กตรอนจะเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน แ ละคอนเดนเซอร์เลนส์จะทำหน้าที่รวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นให้เป็นลำอิเล็กตรอนโดยใช้สนามแม่เหล็กเพื่อส่องไปยังตัวอย่าง ค่าความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการปรับเปลี่ยนกระแสไฟฟ้า ถ้าให้กระแสไฟฟ้าแรงสูงมากขึ้น ค่าความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนจะสั้นลง ทำให้การแจกแจงรายละเอียดดีขึ้น ดังนั้นการปรับเปลี่ยนความยาวโฟกัสจึงทำได้โดยการควบคุมปริมาณกระแสไฟฟ้านั่นเอง ทั้งนี้คอนเดนเซอร์อาจมีได้มากกว่าหนึ่งชุด เพื่อควบคุมให้ลำอิเล็กตรอนมีความเข้มและขนาดเล็กลง ทำให้ภาพที่ได้มีความสว่างมากขึ้น และยังเป็นการป้องกันตัวอย่างไม่ให้ถูกทำลายด้วยความร้อนที่เกิดจากอิเล็กตรอนด้วย

ระบบคอนเดนเซอร์เลนส์นี้จะมีแผ่นโมลิบดินัมอยู่ในช่องว่างซึ่งจะมีรูกลมๆ ขนาดเล็กที่เรียกว่า Aperture เพื่อควบคุมลำอิเล็กตรอนให้เป็นจุดกลมที่สมบูรณ์ รวมทั้งป้องกันการกระจายตัวของอิเล็กตรอนซึ่งจะส่งผลต่อความคมชัดของภาพ สำหรับขนาดของช่อง aperture นี้ ยิ่งมีขนาดเล็กจะยิ่งทำให้การแจกแจงรายละเอียดของภาพดีขึ้น 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) ป ระกอบด้วยชัตเตอร์และเครื่องวัดแสง โดยระบบนี้จะอยู่ใต้ Projectors lens ชัตเตอร์จะทำหน้าที่ปิดหรือเปิดให้ลำแสงอิเล็กตรอนไปตกกระทบบนแผ่นรับภาพเรืองแสง



รูปที่ 3.2 ภาพจาก TEM แสดงรูปร่างของ MWNT

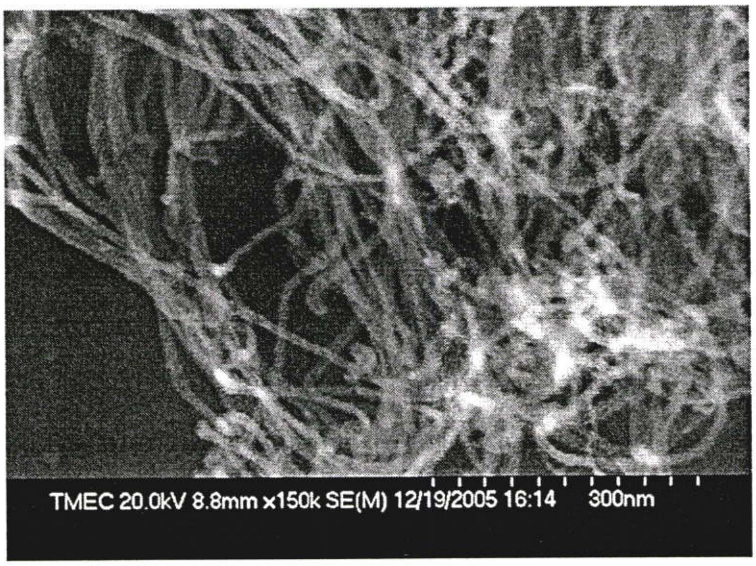
3.2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

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 ไปตกลงบนตัวอย่างนั้นสามารถที่จะบังคับทิศทางการเคลื่อนที่ไปบนผิวตัวอย่างได้ด้วย และมี scanning generator อยู่ระหว่างคอนเดนเซอร์เลนส์ตัวสุดท้ายกับ objective lens ลำอิเล็กตรอนนี้เป็น Primary electron โดยจะถูกโฟกัสลงบนตัวอย่างทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับอะตอมของตัวอย่างส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนชุดที่สองที่เรียกว่า Secondary electron และถูกรวบรวมโดย

electron collector ซึ่งจะถูกนำไปขยายและแปลสัญญาณให้เกิดเป็นภาพบนจอ CRT ซึ่งสามารถดูได้ด้วยตาเปล่าหรือบันทึกไว้บนฟิล์ม ความสว่างของภาพขึ้นอยู่กับพื้นผิวของตัวอย่าง ถ้าพื้นผิวของตัวอย่างมีความราบเรียบภาพที่ได้จะสว่างน้อยกว่าพื้นผิวที่นูนขึ้น นอกจากนี้ ที่ Objective lens จะมีช่อง Aperture เช่นกันเพื่อช่วยเพิ่มความลึกของภาพ SEM นี้อาจติดตั้งและต่อเติมอุปกรณ์พิเศษเพื่อตรวจสอบตัวอย่างได้หลายรูปแบบ เช่น Backscattered electron detector อิเล็กตรอนที่เกิดการสะท้อนกลับหมดนี้จะช่วยในการบอกรายละเอียดของรูปร่างและ
องค์ประกอบของตัวอย่างในส่วนที่ลึกเกินกว่าที่ Secondary electron ทำการตรวจสอบได้ หรือทำการติดตั้งระบบ EDS เพื่อหาปริมาณและคุณภาพของโมเลกุลของธาตุ หรือติดตั้ง Transmitted electron detector เพื่อศึกษาลักษณะภายในของตัวอย่างที่ทำให้บาง เป็นต้น[41]



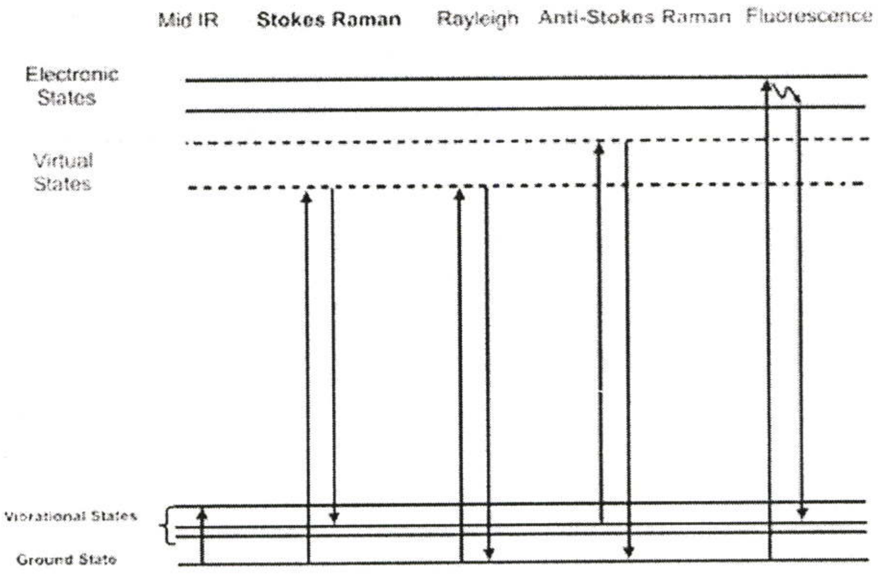
รูปที่ 3.3 ภาพ SEM แสดงคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้

3.3 วิเคราะห์ด้วยรามานสเปคโตรสโคปี

รามานสเปคโตรสโคปี(Raman spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่ใช้หาโครงสร้างของวัสดุสสารจากการวัดสเปคตรัมที่เลื่อนไปของ Raman shift และตำแหน่งของสเปคตรัม ซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะพันธะของชิ้นงานที่นำมาวัด โดยสารแต่ละชนิดจะมีสเปคตรัมเฉพาะของแต่ละสารที่แตกต่างกัน เทคนิคของ Raman spectroscopy มีหลักการที่สำคัญ คือ การใช้การกระเจิงไม่ยืดหยุ่น (Raman scattering) และการสั่นของโครงสร้าง[43-49]

3.3.1 หลักการทำงาน

เมื่อลำแสงที่มีความเข้มสูงผ่านเข้าไปยังตัวกลางโปร่งใส แสงส่วนใหญ่จะผ่านทะลุไปได้ แต่จะมีแสงส่วนน้อยเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทางและเกิดการชนแบบยืดหยุ่น(elastic collision) หรือแบบไม่ยืดหยุ่น(inelastic collision)กับโมเลกุลของสาร เมื่อโฟตอนผ่านเข้าไปในโมเลกุลสารจะมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไปซึ่งพลังงานที่เหลือจะให้สเปกตรัมออกมา ลักษณะสเปกตรัมจะเป็น peak แหลม โดยส่วนใหญ่โฟตอนที่กระเจิงออกมาจะมีความยาวคลื่นเดียวกันกับความความยาวคลื่นที่ตกกระทบ เรียกส่วนนี้ว่า Rayleigh scatter ซึ่งอิเล็กตรอนจะกลับสู่ระดับพลังงานเดิม ก่อนที่จะได้รับการกระตุ้นจากโฟตอน แต่มีโฟตอนบางส่วน(ประมาณ 1 ใน 10^7) ที่กระเจิงออกมามีความยาวคลื่นเปลี่ยนไป โฟตอนที่มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปนี้ เรียกว่า Raman scatter โฟตอนที่เป็น Raman scatter นี้ส่วนใหญ่จะมีความยาวคลื่นมากกว่า ความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ (Stoke shift) แต่ก็มีส่วนน้อยที่ความยาวคลื่นน้อยกว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ (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

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

3.3.2 การประยุกต์ใช้วัดคาร์บอนนาโนทิวป์

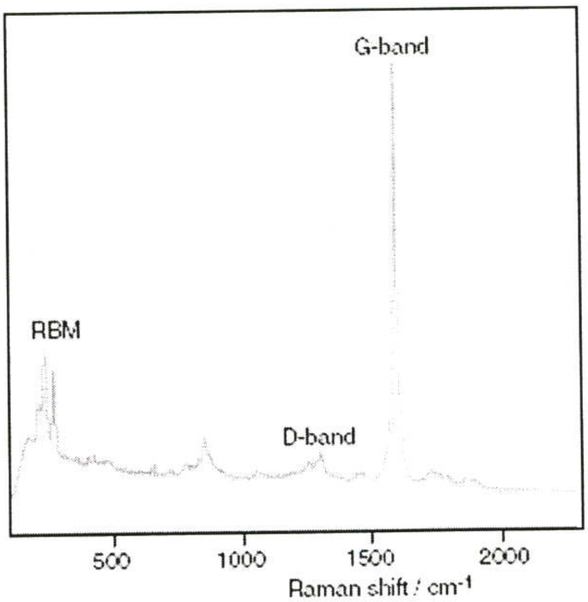
รามานสเปคโตรสโคปี เป็นเครื่องมือที่สำคัญชนิดหนึ่งที่ทำการวัดลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยไม่ต้องเสียเวลาในการเตรียมตัวอย่างชิ้นงาน และชิ้นงานที่ทำการวัดแล้วก็ไม่เกิดการเสียหาย ซึ่งพันธะของฟูเรอเรนซ์ คาร์บอนนาโนทิวป์ อะมอฟัสคาร์บอนและโพลีคริสตรอนไลน์คาร์บอน จะอยู่ในรูปแบบของคาร์บอน สามารถสังเกตได้จากความถี่รามานที่วัดได้ในกราฟรามาน

โดยทั่วไปแล้วข้อมูลที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องรามานมีอยู่ความถี่ที่สนใจอยู่ 3 ความถี่ คือ

1) ความถี่ที่อยู่ในช่วง <200cm^{-1} จะเรียกว่าย่าน RBM(radial breathing mode) หากมีความถี่ในช่วงนี้เกิดขึ้นจะมี SWNT เกิดขึ้น

2) ความถี่ประมาณ 1340cm^{-1} เรียกว่า D-band(D:disorder) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกันกับพันธะของกราไฟต์ที่ไม่เป็นระเบียบหรือมี Defect

3) ช่วงความถี่ที่อยู่ระหว่าง 1500-1600cm^{-1} เรียกว่า G-band จะตอบสนองกับพันธะของคาร์บอนนาโนทิวป์



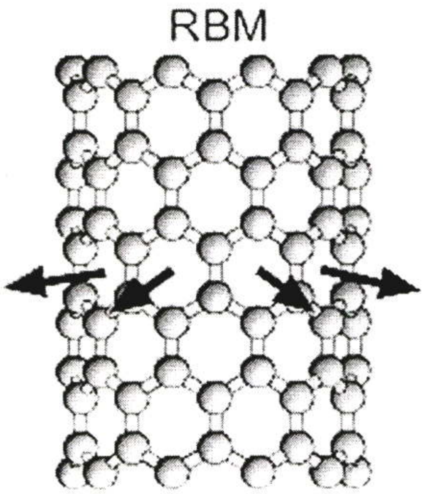
รูปที่ 3.5 กราฟความถี่รามานแสดงโหมดต่างๆ

3.3.2.1 Radial Breathing Mode

ความถี่ในโหมด RBM เป็นการตอบสนองของการสั่นของอะตอมคาร์บอนในทิศทางที่แผ่ออกมาในทิศทางของรัศมีดังแสดงในรูปที่ 3.6(ก) จึงทำให้สามารถนำการตอบสนองความถี่รามานในโหมดนี้มาหาค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ โดยทำการหาค่าผ่านสมการความสัมพันธ์

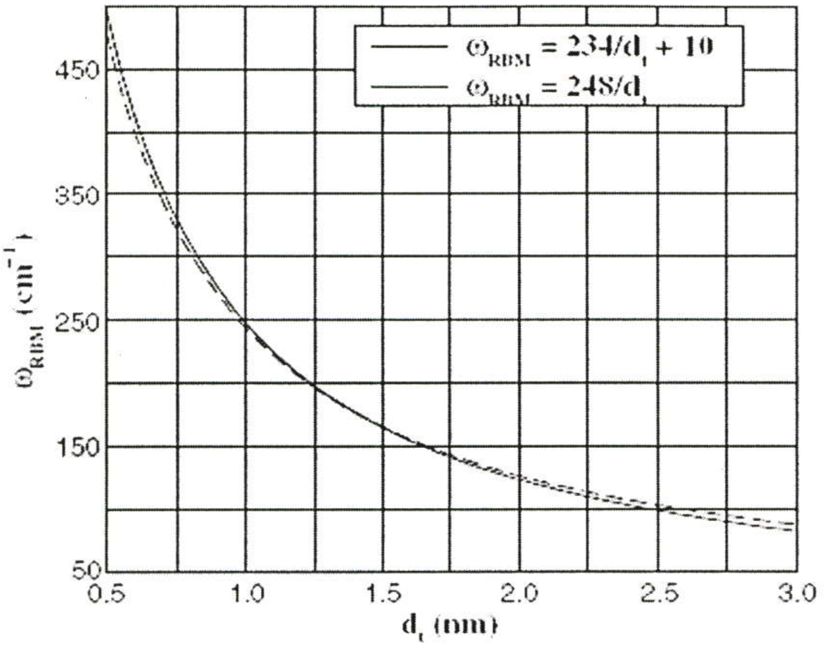
$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B \tag{3.1}$$

โดยที่ ตัวแปร A และ B เป็นพารามิเตอร์ที่ได้จากการทดลอง โดยข้อสำคัญข้อหนึ่งคือความถี่รามานของย่าน RBM จะไม่เกี่ยวข้องกับ มุมของคาร์บอนนาโนทิวป์(chiral angle θ) โดยสำหรับ SWNT ที่อยู่รวมกันเป็นกลุ่ม(SWNT-bundle) ค่าตัวแปร A=234cm^{-1} และ B=10cm^{-1}(ที่ตัวแปรB จะทำให้เกิดการเลื่อนของ d_t เนื่องมีแรงกระทำกันระหว่าง SWNT) และสำหรับ SWNT ที่อยู่โดดเดี่ยวอิสระ(Isolated SWNT) ค่าตัวแปร A= 248cm^{-1} และ B = 0 จึงทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์ มีค่าอยู่ระหว่าง 1nm < d_t < 2nm และความถี่รามานจะอยู่ในช่วง 120cm^{-1} < ω_{RBM} < 250cm^{-1} และสำหรับเส้นผ่านศูนย์กลางของทิวป์ที่มีขนาดใหญ่(d_t > 2nm) หรือ MWNT ความเข้มของพีคในโหมด RBM จะน้อยจนถึงไม่มีพีคเกิดขึ้นเลย



(ก) (ข)

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



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่รามานในโหมด RBM ที่แสดงด้วย ω_{RBM} กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์

(ก) A=234cm^{-1} และ B=10cm^{-1} ในกรณีของของ SWNT-bundle(เส้นประ) และ

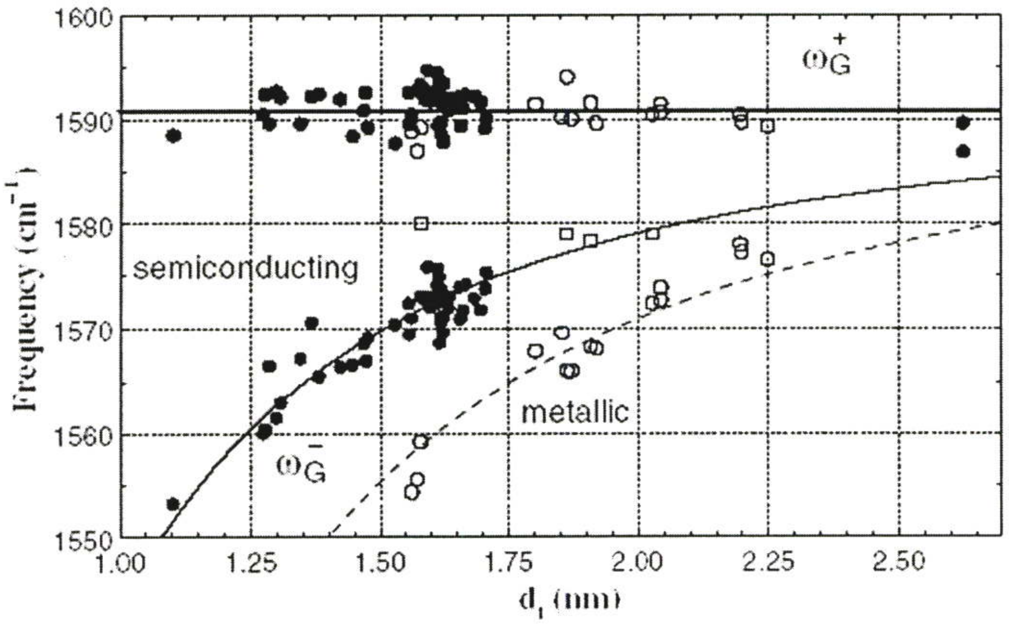
(ข) A=248cm^{-1} และ B=0 ในกรณีของของ Isolated SWNT (เส้นทึบ)

3.3.2.2 Tangential mode- G-band

ในโหมดของ G-band แทนพันธะของคาร์บอนนาโนทิวป์ จะมีความถี่รามานอยู่รอบๆ 1580cm^{-1} และจะมีพีคหลายพีครวมกันอยู่ โดยปรกติแล้วความถี่รามาน tangential mode ของกราไฟต์ สังเกตได้ที่ความถี่รามานรอบๆ 1582cm^{-1} และเรียกว่า G mode(จากกราไฟต์) สำหรับ tangential mode ของคาร์บอนนาโนทิวป์จะไม่เหมือนของกราไฟต์เนื่องจากความถี่รามานที่เกิดขึ้นมาจากผลรวมของพีคหลายพีค แต่ก็จะเรียกว่า G-band เหมือนกันโดยมีพีคของความถี่รามานมากกว่า 6 พีคใน อย่างไรก็ตามจะนำมาพิจารณาอย่างง่ายๆเพียง 2 พีคที่มีความเข้มที่สุดเท่านั้น ซึ่งมีต้นกำเนิดพื้นฐานจากการทำลายความสมมาตรของการสั่นในแนวขนานสัมผัสเมื่อแผ่นกราฟีนม้วนตัวกลายเป็นท่อทรงกระบอก(แสดงในรูปที่ 3.6(ข)) ซึ่งความเข้มสูงสุดของพีค G จำนวน 2 พีค จะมีสัญลักษณ์เป็น G^{+} สำหรับการเลื่อนตำแหน่งในระดับอะตอมในแนวของแกนของทิวป์ และ G^{-} สำหรับการเลื่อนตำแหน่งในระดับอะตอมในทิศทางของเส้นรอบวงของทิวป์ ความถี่รามาน G^{-} จะมีความถี่ต่ำกว่า เนื่องจากบริเวณส่วนโค้งของทิวป์ทำให้การสั่นในทิศทางเส้นรอบวงของทิวป์อ่อนลง

การบ่งบอกว่าคาร์บอนนาโนทิวป์มีคุณสมบัติเป็นโลหะหรือเซมิคอนดัคเตอร์ สามารถดูได้จากพีคของ G^- (แสดงในรูปที่ 3.8) ความกว้างของ G-band จะกว้างมากขึ้นเมื่อมีคุณสมบัติเป็นโลหะเมื่อทำการเปรียบเทียบกับของเซมิคอนดัคเตอร์ที่มีพีคแบบ Lorentzian และความกว้างนี้เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนอิสระของคาร์บอนนาทิวป์ที่มีคุณสมบัติเป็นโลหะ พีคที่เกิดจาก G^- ทำการฟิทได้ด้วยเส้น BWF พีคที่มีลักษณะเป็น BWF นี้จะคล้ายกับวัสดุการไฟต์ (graphite-like material) ที่มีคุณสมบัติเป็นโลหะ เช่น n-dope กราไฟต์ และ n-dope ฟูเลอร์เรนซ์ และคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เป็นโลหะ

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



รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง d_t กับ ω_{G+} และ ω_{G-} ของ SWNT หลายๆท่อ ที่มีคุณสมบัติของโลหะและสารกึ่งนำ โดยที่จุดที่มีการระบายสีดำมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและจุดที่ไม่มีการระบายมีคุณสมบัติเป็นโลหะ

3.3.2.3 D-band

โดยทั้ง D-band คือ Disorder-induced จะแสดงถึง อะมอฟัสคาร์บอน 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) ซึ่งเมื่อมีค่ามากจะแสดงถึงมีความบริสุทธ์หรือมีความสมบูรณ์ของผลึกที่สูง

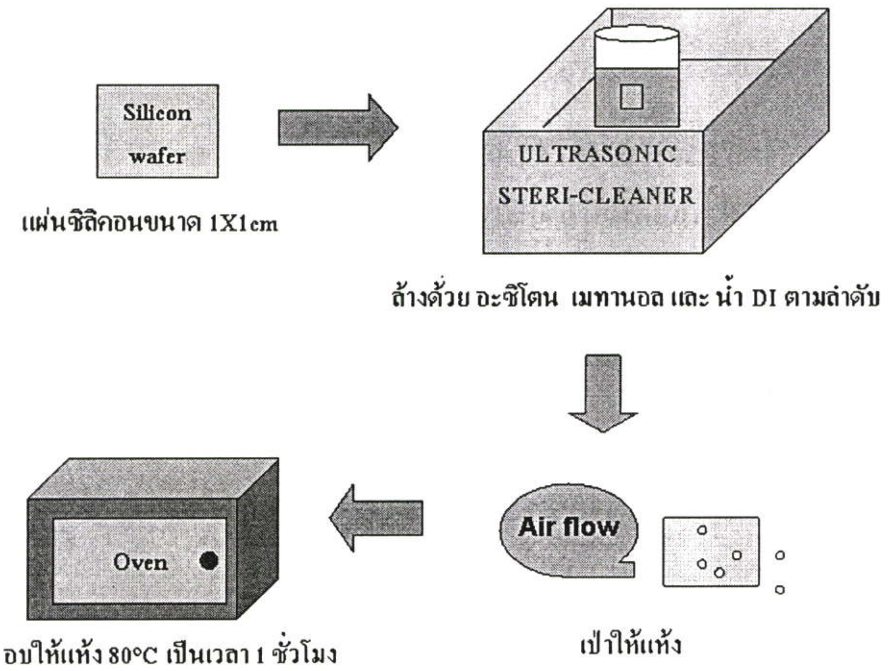
บทที่ 4

การเตรียมการทดลองและวิธีการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงส่วนของวิธีการทดลองโดยจะบอกอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในการทดลอง และขั้นตอนการทดลอง เช่น การเตรียมฐานรองแผ่นซิลิกอน การเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการสังเคราะห์ ซึ่งอธิบายได้ดังต่อไปนี้

4.1 การเตรียมฐานรองซิลิคอน

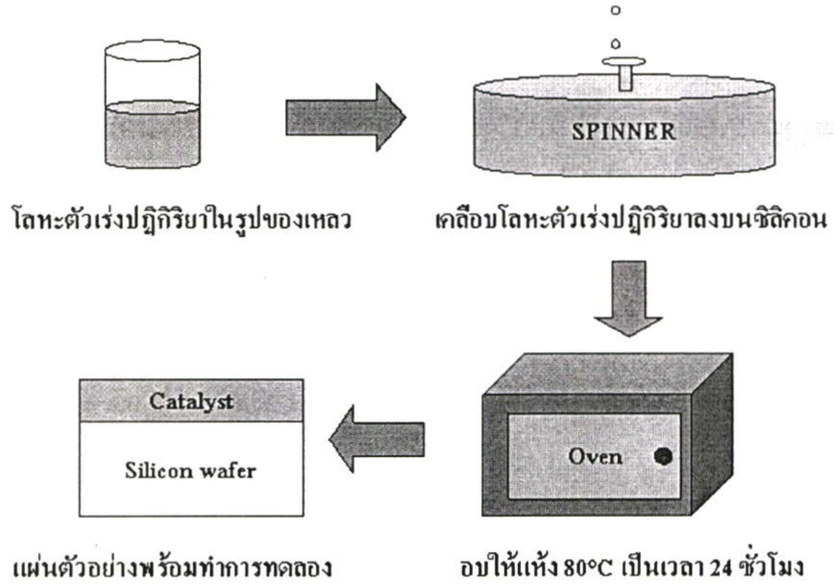
นำแผ่นซิลิคอนมาทำการตัดให้มีขนาดประมาณ 1x1 ตารางเซนติเมตร จากนั้นนำแผ่นซิลิคอนที่ตัดมาได้ไปทำการทำความสะอาดโดยการล้างด้วยอะซิโตน แล้วนำเข้าเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำแผ่นซิลิคอนที่ผ่านการล้างด้วยอะซิโตนแล้วไปแช่ในเอทิลแอลกอฮอล์แล้วนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที เพื่อทำการล้างอะซิโตนออก เมื่อทำการผ่านการล้างด้วยเอทิลแอลกอฮอล์แล้วนำแผ่นซิลิคอนไปแช่ในน้ำ DI และนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาทีเพื่อล้างเอทิลแอลกอฮอล์ สุดท้ายนำไปเป่าให้แห้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 4.1 ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอน

4.2 ขั้นตอนการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา

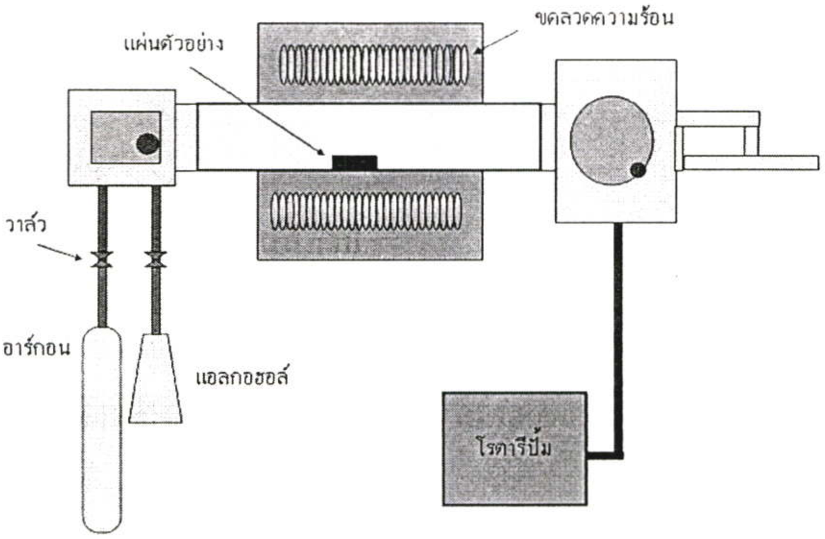
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ เหล็กอะซิเตท($Fe(CH_3COO)_2$) โคบอลท์อะซิเตท ($Co(CH_3COO)_2*4H_2O$) ในอัตราส่วน 0.018g และ 0.027g ตามลำดับ แล้วนำมาผสมกับซีโอไลท์ (ชนิด Y, SiO_2/Al_2O_3 = 7.5) ที่ปริมาณ 0.125g ขั้นตอนต่อไปคือ นำไปละลายด้วยเอทานอลในปริมาณ 10ml จากนั้นนำไปเข้าเครื่องอัตราโซนิค 30 นาทีเพื่อให้ละลายเข้ากัน แล้วทำการสปินที่ความเร็วรอบ 2,000rpm เป็นเวลา 20 วินาที เพื่อให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบอยู่บนฐานรองซิลิคอน และนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้นออก ผลที่ได้จะมีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบอยู่บนฐานรองซิลิคอนพร้อมนำไปปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์ในขั้นตอนต่อไป



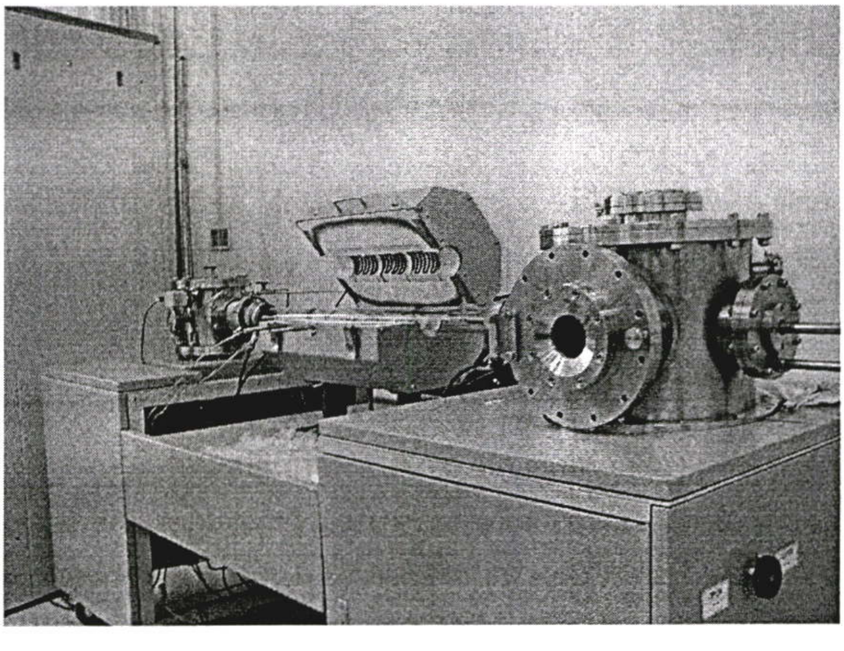
รูปที่ 4.2 ขั้นตอนการเคลือบโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนแผ่นซิลิคอน

4.3 วิธีการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

รูปที่4.5 แสดงระบบของ CVD แบบความร้อนโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน แผ่นซิลิคอนซึ่งมีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบอยู่ด้านบนวางอยู่บริเวณตรงกลางของท่อคว๊อซ รอบๆของท่อจะมีขดลวดความร้อนเพื่อให้ความร้อนแก่ระบบ

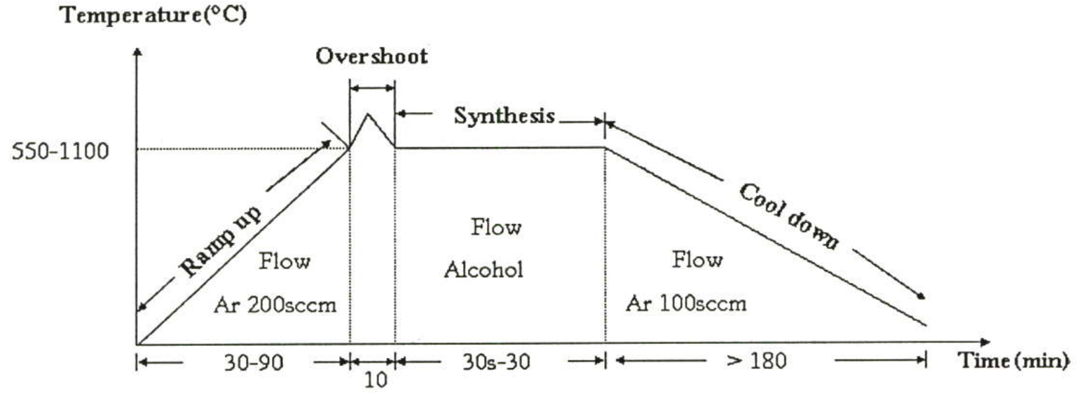


รูปที่ 4.3 ระบบ CVD แบบความร้อน



รูปที่ 4.4 เครื่องมือทดลองของระบบ CVD แบบความร้อน

หลังจากนำแผ่นซิลิคอนไปวางไว้บริเวณตรงกลางของท่อคว๊อซแล้ว ทำการอากาศออกจากท่อคว๊อซให้เป็นสุญญากาศที่ระดับ 6.6X10^{-2}mbar ด้วยโรตารีปั้ม จากนั้นให้ความร้อนแก่ระบบเป็นเวลา 30-60 นาที(อุณหภูมิที่ทำการทดลองอยู่ในช่วง 550-900°C) ซึ่งระหว่างนี้จะปล่อยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในระบบด้วยอัตราการไหล 200sccm เพื่อป้องกันการการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาทางเคมีเมื่อโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้องอย่างต่อเนื่อง และป้องกันระบบสุญญากาศของเครื่องไม่ให้เกิดการเสียหายในกรณีที่ดูดอากาศออกเป็นเวลานานๆ เมื่ออุณหภูมิอยู่ในระดับที่ต้องการ ก็จะทำการดูดก๊าซอาร์กอนออกจากระบบ จากนั้นปล่อยไอแอลกอฮอล์เข้าสู่ระบบเพื่อทำการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์ เมื่อครบเวลาที่กำหนดดูดไอแอลกอฮอล์ออกจากระบบ จากนั้นปล่อยให้ความร้อนของระบบเย็นลงเท่ากับอุณหภูมิห้อง ในขณะเดียวกันก็ปล่อยอาร์กอนเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 100sccm จากนั้นนำแผ่นซิลิคอนที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์เคลือบอยู่ด้านบนไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง(Scanning Electron Microscopy) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(Transmission Electron Microscopy) และรามานสเปกโตสโคปี(raman spectroscopy)



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงขั้นตอนการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์

บทที่ 5
ศึกษาเงื่อนไขการสังเคราะห์โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์

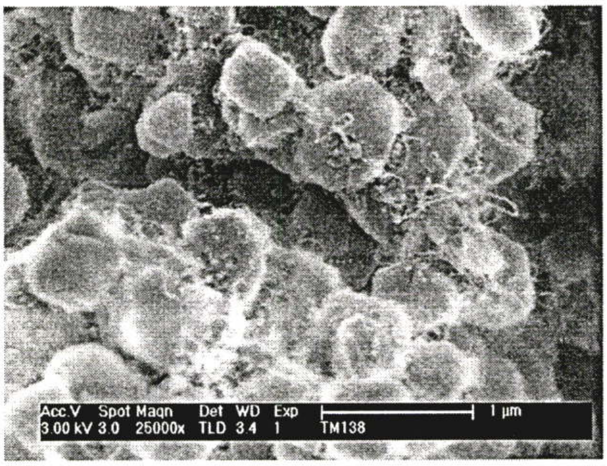
ในบทนี้จะอธิบายถึงผลการทดลองโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ซึ่งในการสังเคราะห์จะทำการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆเพื่อศึกษาว่ามีผลต่อการเกิด ขนาด และความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร โดยตัวแปรที่ทำการปรับเปลี่ยนได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน เวลาในการสังเคราะห์ ชนิดของแอลกอฮอล์ ชนิดของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของการหยดน้ำ DI ลงไปในแอลกอฮอล์

5.1 ผลกระทบของอุณหภูมิ

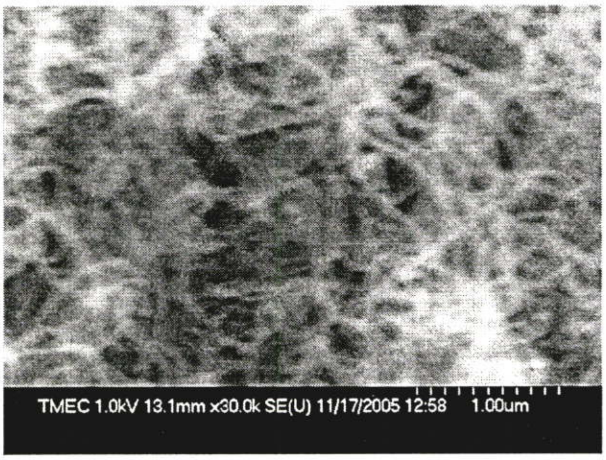
ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาว่าอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร เช่น เมื่อให้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้นขนาดและการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์จะเป็นอย่างไร ในการทดลองนี้ทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ 550ºC 600ºC 700ºC 800ºC และ 900ºC โดยสภาวะอื่นๆที่ใช้สำหรับในการทดลองสามารถดูได้ในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 อุณหภูมิที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง

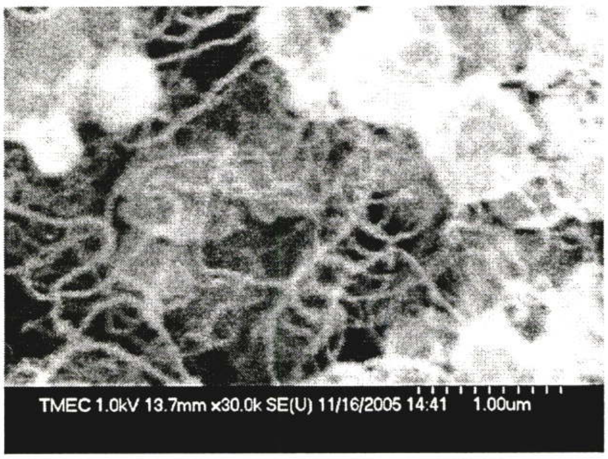
อุณหภูมิ	**ทำการปรับเปลี่ยนที่ 550ºC 600ºC 700ºC 800ºC และ 900ºC**
ความดัน	ช่วง 1-5mbar
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็กอะซิเตท และ โคบอลท์อะซิเตท



(ก) 550°C

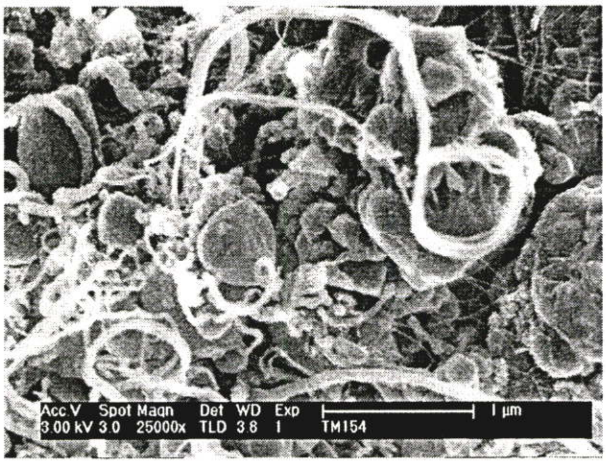


(ข) 600°C

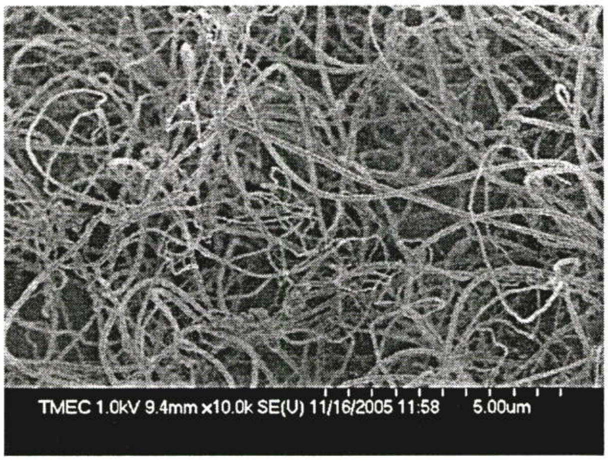


(ค) 700°C

รูปที่ 5.1 มีต่อ

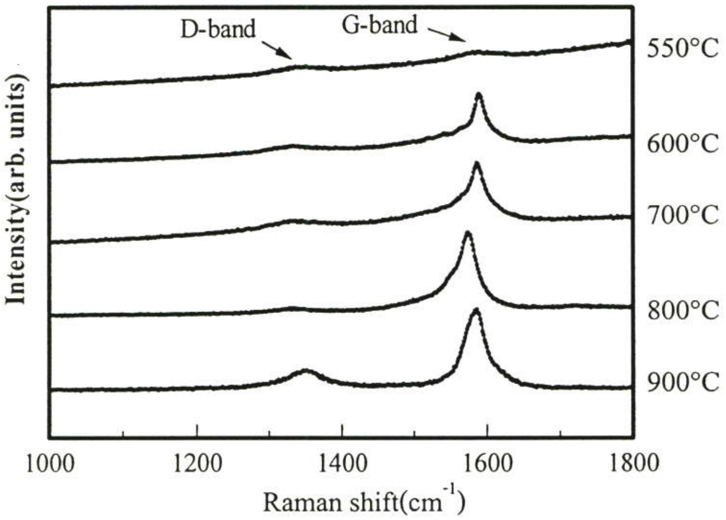


(ง) 800°C



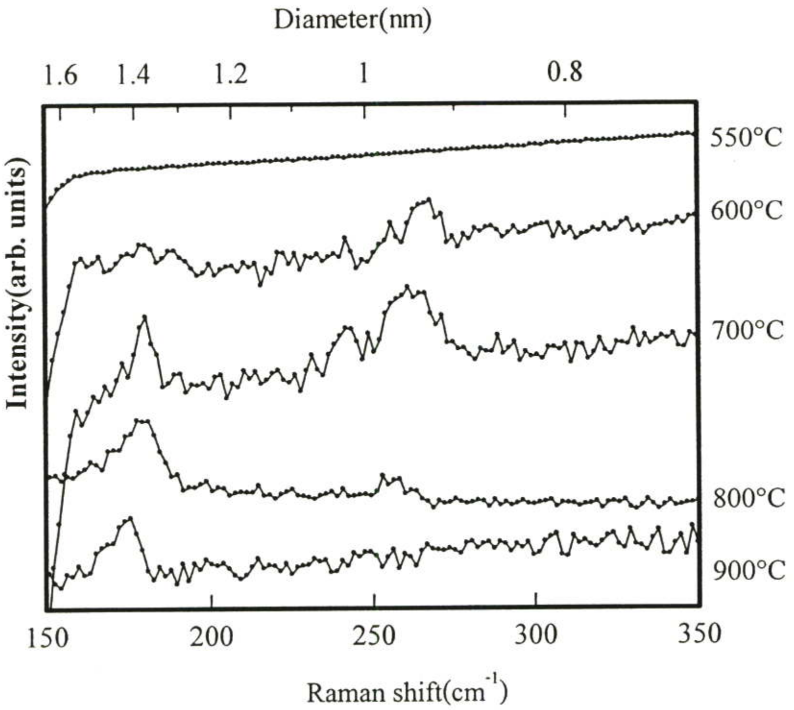
(จ) 900°C

รูปที่ 5.1 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่ความดันช่วง 1-5 mbar ที่อุณหภูมิ (ก) 550°C (ข) 600°C (ค) 700°C (ง) 800°C และ (จ) 900°C



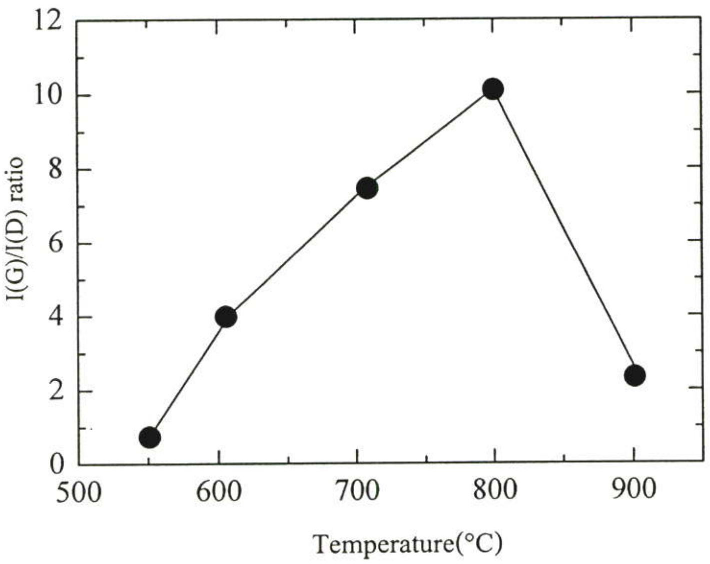
(ก) ความถี่สูง

รูปที่ 5.2 มีต่อ



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.2 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ความดันช่วง 1-5mbar ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM



รูปที่ 5.3 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับอุณหภูมิต่างๆที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ความดันช่วง 1-5mbar

ในรูปที่ 5.1 (ก) (ข) (ค) และ (ง) แสดงภาพจาก SEM ที่ได้จากการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ความดัน 1-5mbar ที่อุณหภูมิ(ภายในท่อควิ๊อซ) 550°C, 600°C, 700°C, 800°C และ 900°C ตามลำดับเมื่อสังเกตผลการทดลองที่อุณหภูมิต่ำที่ 550°C พบว่าเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ค่อนข้างน้อย และเมื่อสังเกตจากรามานเสปคตรัมในรูปที่ 5.2(ก) (อธิบายภายหลัง) จะพบว่ามีพีคของ D-band ในอัตราส่วนที่สูง ซึ่งเป็นพีครามานที่เกิดจากคาร์บอนที่มีพันธะไม่สมบูรณ์ เช่น อะมอฟัสคาร์บอนทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำเกินไปจึงทำให้ประสิทธิภาพการแตกตัวของอะตอมคาร์บอนต่ำ ทำให้เกิดการแตกตัวอาจเป็นอนุภาคอะมอฟัสคาร์บอนซึ่งเกิดได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำอย่างไรก็ตามเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น(600 – 900°C) จะสังเกตจากภาพ SEM จะเห็นว่ามีคาร์บอนนาโนทิวป์เกิดอย่างหนาแน่นมากกว่าที่อุณหภูมิ 550°C อย่างไรก็ตามจากรูปถ่าย SEM ก็ไม่สามารถบอกได้ว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิช่วง 600°C - 900°C ที่อุณหภูมิใดมีความหนาแน่นมากกว่ากัน อย่างไรก็ตามเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโตสโคปีในรูปที่ 5.2 ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อความบริสุทธิ์และขนาดของทิวป์ ในรูปที่ 5.2 แสดงรามานเสปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 5.2(ก) จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 550°C มีค่าความเข้มของพีค G(G-band ~1590cm^{-1}) ซึ่งแสดงถึงคาร์บอนนาโนทิวป์ มีค่าใกล้เคียงกับความเข้มของพีค D(D-band ~1330cm^{-1}) ซึ่งแสดงถึงอะมอฟัสคาร์บอนหรือความไม่สมบูรณ์ของผลึก จึงทำให้อัตราส่วนความเข้มของพีค G ต่อพีค D (I(G)/I(D)) ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกมีค่าต่ำ ~1 ดังแสดงในรูปที่ 5.3 อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสังเคราะห์สูงขึ้น จะพบว่าความเข้มของพีค D ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณของอะมอฟัสคาร์บอนในชิ้นงานลดลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 800°C มีอัตราส่วนของ I(G)/I(D) สูงสุดที่ ~10 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก็อาจจะทำให้การแตกตัวของอะตอมคาร์บอนจากไอแอลกอฮอล์มีประสิทธิภาพมากขึ้นส่งผลให้อนุมูล OH มีประสิทธิภาพในการกัดกร่อนมากขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) สูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 900°C พบว่าความเข้มของพีค D กลับมีค่าสูงขึ้น จึงทำให้ทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ลดลง โดยมีอัตราส่วนของ I(G)/I(D) ลดลงอยู่ที่ ~2 ซึ่งสาเหตุที่เกิดนั้นอาจเกิดจากจากซีโอไลท์ที่ใช้ในการทดลองนี้มีอัตราส่วนระหว่าง SiO_2 กับ Al_2O_3 อยู่ที่ 7.5 ซึ่งต่ำกว่าในรายงานก่อนหน้านี้[50] ทำให้ไม่สามารถทนต่อสภาวะที่อุณหภูมิสูงได้ จึงเกิดเป็นสิ่งแปลกปลอมที่ส่งผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ อย่างไรก็ตามต้องทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมเพื่อให้ได้ข้อสรุปที่แน่ชัดต่อไป

ในรูปที่ 5.2(ข) แสดงรามานเสปคตรัมในโหมด RBM(radial breathing mode) ในย่านความถี่ต่ำ(150-400cm^{-1}) ซึ่งโหมด RBM นี้จะเกิดขึ้นกับทิวป์ที่มีขนาดเล็กหรือ SWNT และสัมพันธ์กับขนาดของทิวป์ ตามสมการ d(nm) = 248(cm^{-1})/ωcm^{-1} โดยที่ d คือขนาดของทิวป์ ω คือรามานชิฟท์(Raman shift)[47] จากรูปที่ 5.2(ข) สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นเสปคตรัมมีแนวโน้มไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลง แสดงว่าขนาดของทิวป์มีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

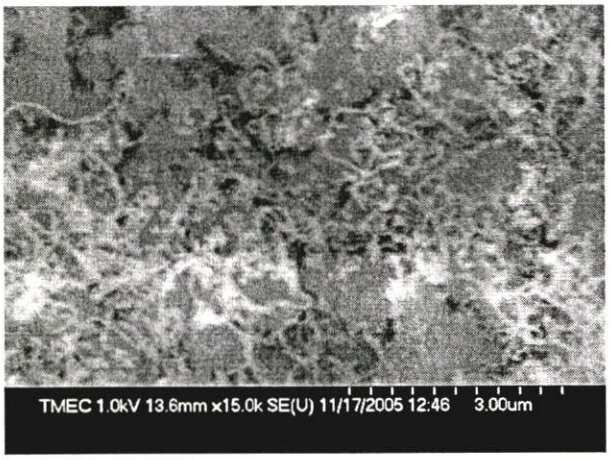
ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพในการรวมตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะสูงขึ้นด้วย จึงทำให้อนุภาคของโลหะมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ก่อตัวขึ้นมีขนาดใหญ่ขึ้น

5.2 ผลกระทบของความดัน

ทำการทดลองปรับเปลี่ยนเวลาในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ เพื่อทำการศึกษาดูว่าที่ความดันเปลี่ยนไปมีผลต่อการเกิดทิวป์เป็นอย่างไร ในที่นี้ทดลองปรับเปลี่ยนความดันในการสังเคราะห์ตั้งแต่ 0.5 1-5 10-15 และ 20-30mbar โดยสภาวะอื่นๆที่ใช้ในการทดลองสามารถดูได้ในตารางที่ 5.2

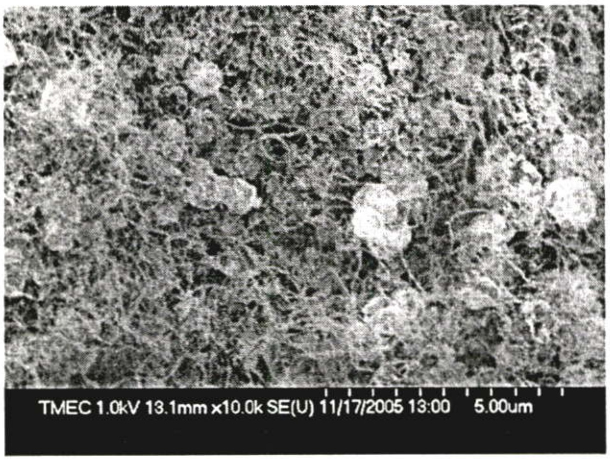
ตารางที่ 5.2 ความดันที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	**ทำการปรับเปลี่ยนตั้งแต่ 0.5 1-5 10-15 และ 20-30mbar**
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลท์

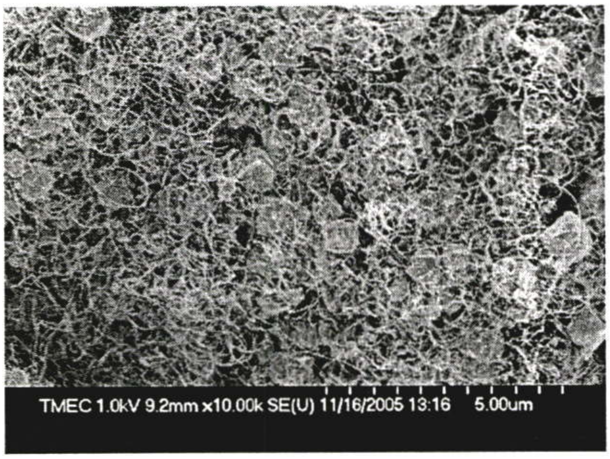


(ก) 0.5mbar

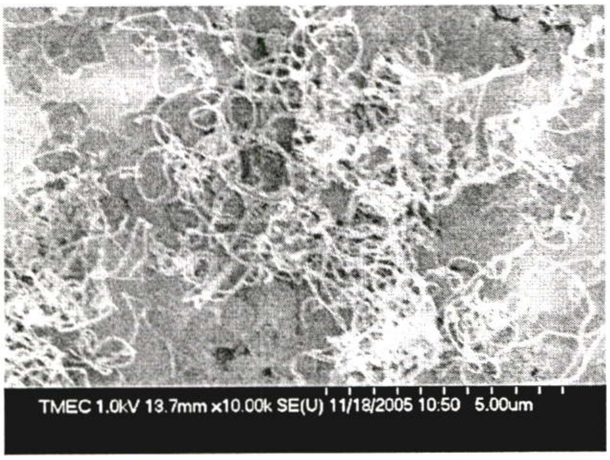
รูปที่ 5.4 มีต่อ



(ข) 1-5mbar

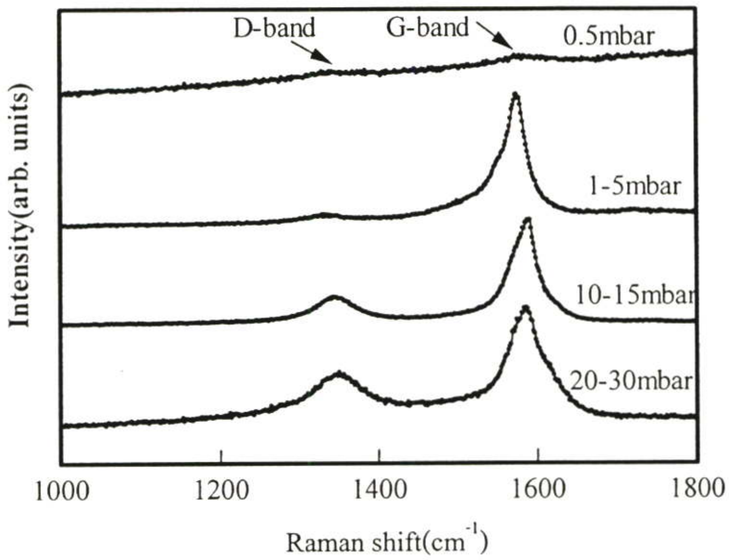


(ค) 10-15mbar

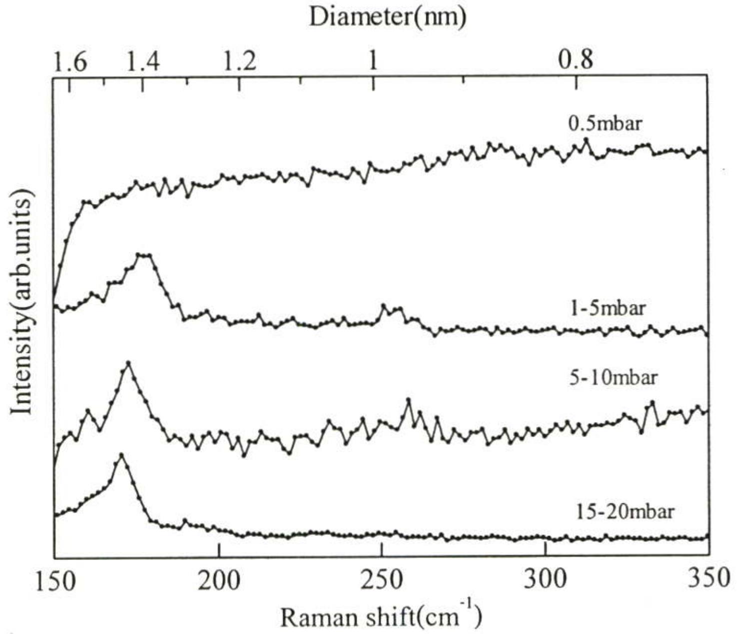


(ง) 20-30mbar

รูปที่ 5.4 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่ความดัน (ก) 0.5mbar (ข) 1-5mbar (ค) 10-15mbar และ (ง) 20-30mbar

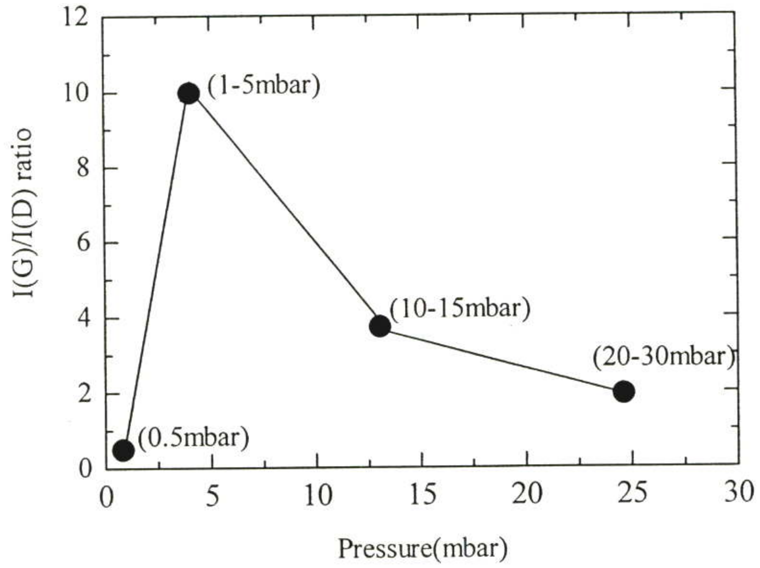


(ก) ความถี่สูง



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.5 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ สังเคราะห์ที่ความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิ 800°C ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM



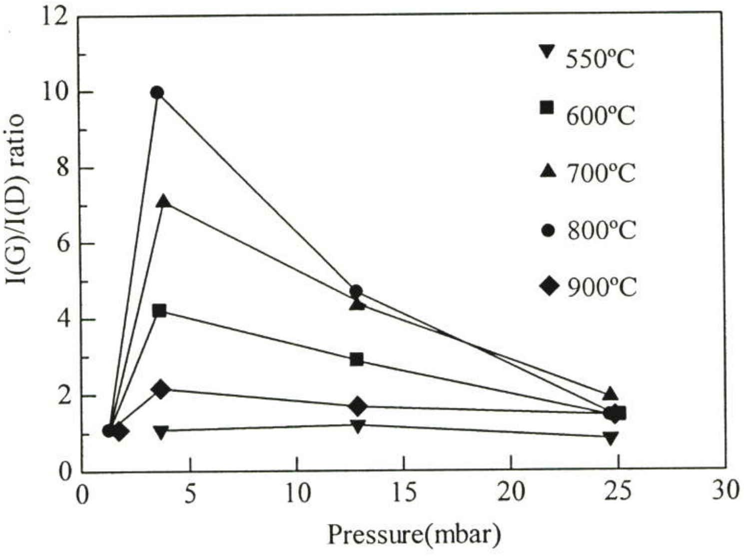
รูปที่ 5.6 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับ ความดันต่างๆ ที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่อุณหภูมิ 800°C

ในรูปที่ 5.4 (ก) (ข) (ค) และ (ง) แสดงภาพ SEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่ความดัน 0.5 1-5 10-15 และ 20-30mbar ตามลำดับ เมื่อสังเกตที่ความดัน 0.5mbar พบว่าความหนาแน่นของการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ค่อนข้างน้อย ทั้งนี้อาจเกิดจากปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เข้ามาในระบบน้อยเกินไป จึงทำให้เกิดทิวป์ในปริมาณที่น้อย และเมื่อปรับความดันไปที่ 1-5 และ 10-15mbar พบว่ามีความหนาแน่นมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อให้ความดันเพิ่มขึ้นเป็น 20-30mbar พบว่าความหนาแน่นกลับน้อยลง รูปที่ 5.5 แสดงรามานเสปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ความดันต่างๆ จากรามานสเปคตรัมในโหมดความถี่สูงในรูปที่ 5.5(ก) พบว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้นความเข้มของพีค D มีค่าสูงขึ้น ทำให้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าลดลง(รูปที่ 5.6) จากผลการทดลองนี้ทำให้ทราบว่าอัตราส่วนของ I(G)/I(D) สูงสุดอยู่ที่ความดัน 1-5mbar เนื่องจากความดันจะแปรผันตามไอดีคือแอลกอฮอล์กับไอเสียคือไอแอลกอฮอล์นี้ผ่านความร้อนแล้ว ดังนั้นถ้าความดันเพิ่มขึ้นจะทำให้ไอเสียในระบบมากขึ้น ซึ่งอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้อัตราส่วน I(G)/I(D) ลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น หมายเหตุ เมื่อคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ความดัน 0.5mbar นั้นมีค่อนข้างน้อยทำให้ยากต่อการวัดรามานสเปคโตรสโคปี ซึ่งทำให้พีครามานในโหมด RBM และในย่านความถี่สูง I(G)/I(D) มีค่าผิดพลาดไป เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.5(ข) ซึ่งแสดงรามานสเปคตรัมในโหมด RBM พบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นสเปคตรัมมีแนวโน้มค่อนข้างไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลงเล็กน้อย แสดงว่าขนาดของทิวป์มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น

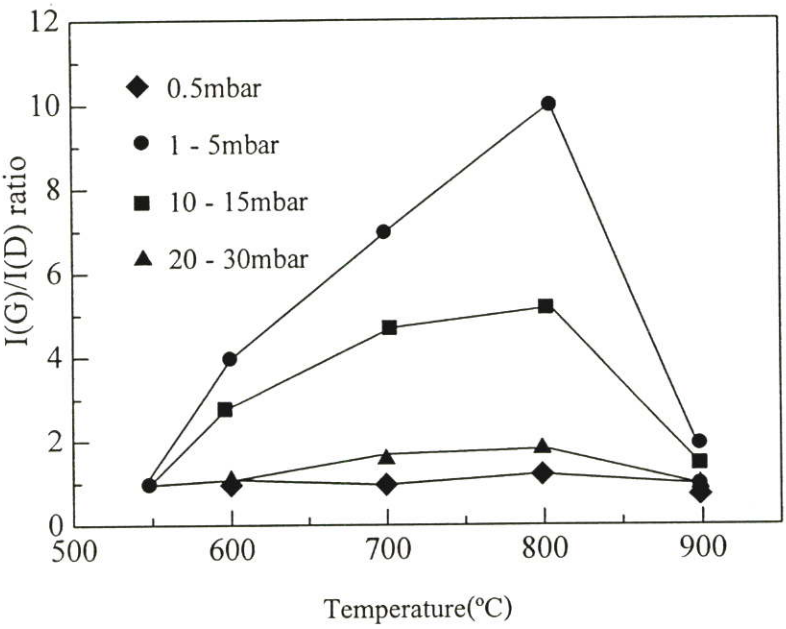
ในรูปที่ 5.7แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ I(G)/I(D) กับ ความดัน ที่อุณหภูมิต่างๆซึ่งกราฟนี้จะรวมทุกสภาวะของอุณหภูมิและความดัน และในรูปที่ 5.8แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ I(G)/I(D) กับ อุณหภูมิ ที่ความดันต่างๆซึ่งกราฟนี้จะรวมทุกสภาวะของอุณหภูมิและความดัน ซึ่งกราฟทั้งคู่นี้ที่จริงก็คือข้อมูลเดียวกันเพียงแต่ว่าแสดงในแนวแกน x ที่แตกต่างกัน

สังเกตที่อุณหภูมิ 600ºC อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆและสูงสุดที่ความดัน 1-5mbar และเมื่อความดันสูงมากขึ้น อัตราส่วนของ I(G)/I(D) กลับมีค่าลดลงเรื่อยๆ ซึ่งก็สอดคล้องกับผลการทดลองที่ 800ºC (เมื่อทำการปรับเปลี่ยนแรงดัน) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเมื่อความดันในช่วง 0.5-5mbar ความบริสุทธิ์ของทิวป์เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันมากกว่า 5mbar ขึ้นไปจะทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์ที่ได้ลดลงและขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้นโดยความดันที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์อยู่ในช่วง 1-5mbar

และเมื่อทดลองทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิแล้วให้ความดันอยู่ที่ 20-30mbar สังเกตในรูปที่5.8 พบว่าอัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆและมีค่ามากที่สุดประมาณ 2 ที่อุณหภูมิ 800ºC และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์มากกว่า 800ºC ขึ้นไป จะทำให้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าลดลง ซึ่งก็สอดคล้องกับการทดลองที่ให้ความดันคงที่ ที่ 1-5mbar ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 550-800ºC ที่ความดัน 1-5mbar เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์(I(G)/I(D)) เพิ่มมากขึ้น และอุณหภูมิสูงขึ้นยังส่งผลให้ขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้นอย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 800ºC ความบริสุทธิ์ของทิวป์กลับลดลงโดยความดันที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์อยู่ในช่วง 1-5mbar และที่อุณหภูมิ 800ºC ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของทิวป์มากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 10



รูปที่ 5.8 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับอุณหภูมิที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์



รูปที่ 5.7 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับ ความดันที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

5.3 ผลกระทบของเวลา

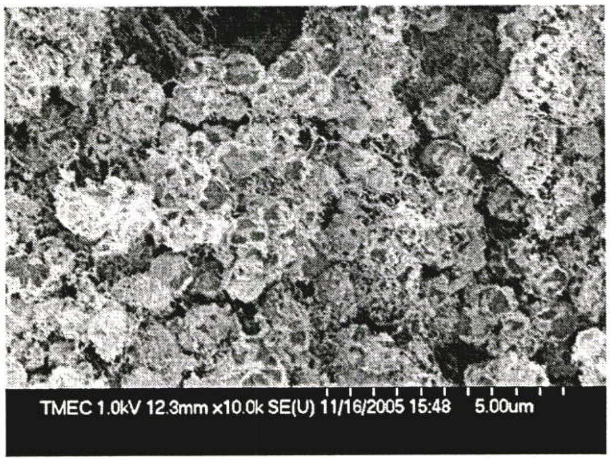
ทำการทดลองปรับเปลี่ยนเวลาในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ เพื่อทำการศึกษาดูว่าที่เวลาเปลี่ยนไปมีผลต่อการเกิดทิวป์เป็นอย่างไร ในที่นี้ทดลองเวลาในการสังเคราะห์ที่ 30s 1min 5min 10min และ 30min โดยสภาวะอื่นๆที่ใช้ในการทดลองสามารถดูได้ในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 เวลาที่ปรับเปลี่ยนในการทดลอง

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	1-5mbar
เวลา	**ปรับเปลี่ยนตั้งแต่ 30s 1min 5min 10min และ 30min**
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลท์

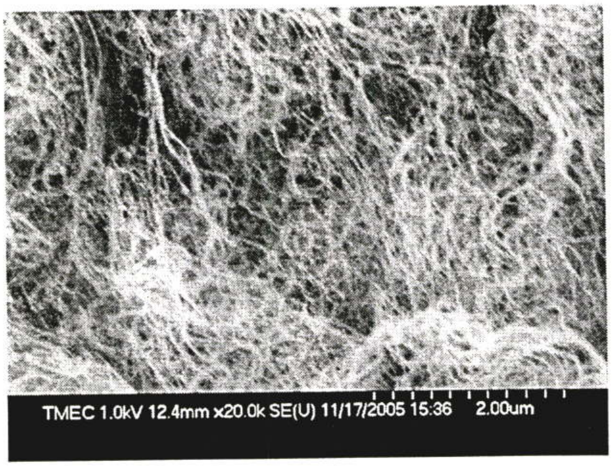
รูปที่ 5.9 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ (ก) 30s (ข) 1min (ค) 5min (ง) 10min และ (จ) 30min สังเกตว่าเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ 30s ในรูปที่ 5.9(ก) พบว่ามีการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ แม้ว่าจะใช้เวลาเพียงเล็กน้อยและเมื่อสังเกตในรูปที่ 5.10 ซึ่งแสดงรามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ทำการสังเคราะห์เวลาต่างๆในโหมด (ก)ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM โดยในรูปที่ 5.10(ก) ที่เวลา 30s พบว่ามีพีคของ D-band ในอัตราส่วนที่สูงทำให้ความบริสุทธิ์ที่ได้มีค่าต่ำอยู่ที่ประมาณ 1 ทั้งนี้อาจเกิดจากการใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยเกินไป ทำให้อะตอมของคาร์บอนที่แตกตัวจากแอลกอฮอล์แตกตัวได้ไม่สมบูรณ์ และเมื่อทำการสังเคราะห์ที่เวลาสูงขึ้นที่เวลา 1-10min ดังรูปที่ 5.9(ข-ง) จะเห็นว่าอัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 10 ที่เวลา 10min ทั้งนี้อาจเป็นได้ว่าอนุภาค OH เริ่มมีประสิทธิภาพในการขจัดสิ่งเจือปนออกไปที่ให้ความสูงของพีค D ลดลง แต่เมื่อทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่เวลามากกว่า 10min(ที่เวลา 30min) อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากความสูงของพีค D สูงขึ้น อาจเป็นเพราะเมื่อเวลามากขึ้นทำให้อนุภาคอื่นๆ เช่นอะมอฟัสคาร์บอนมาเกาะบนอนุภาคโลหะมากขึ้น จึงทำให้อนุภาคโลหะไม่สามารถเร่งการเกิดคาร์บอนนาทิวป์ได้อีกต่อไป ซึ่งเป็นผลทำให้ความบริสุทธิ์ หรืออีกในกรณีหนึ่งอาจเกิดจากขณะปล่อยแอลกอฮอล์ทำให้อะตอมของคาร์บอนส่วนหนึ่งไปเกาะติดกับผนังของท่อคว๊อซและเมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้นอะตอมคาร์บอนเหล่านี้จึงได้รับความร้อนนานขึ้นด้วยจึงมีผลทำให้กลายเป็นอะมอฟัสคาร์บอนและตกลงบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีสิ่งเจือปนมากขึ้น

รูปที่ 5.10 แสดงรามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆใน โหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM โดยรูปที่ 5.10(ข) พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่เวลาเพิ่มขึ้น พีคของรามานชิพท์จะอยู่คงที่ไม่มีการเลื่อนไปทางใดทางหนึ่งโดยจะมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ประมาณ 1.4 nm

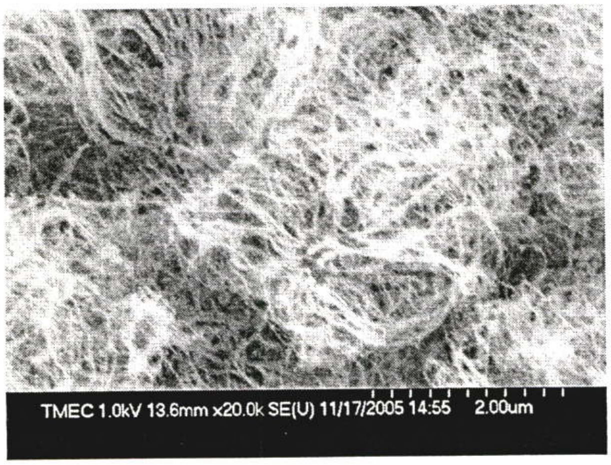


(ก) 30s

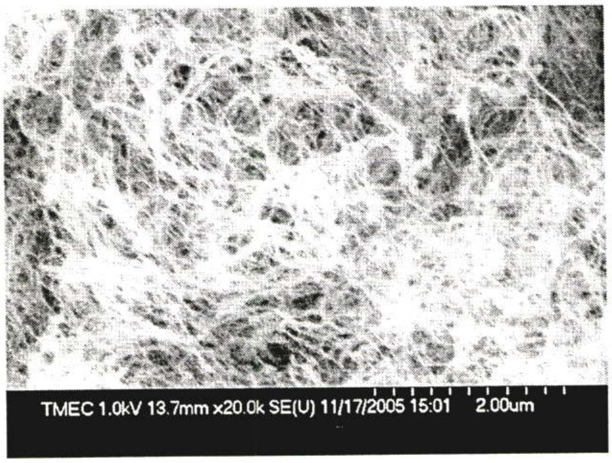
รูปที่5.9 มีต่อ



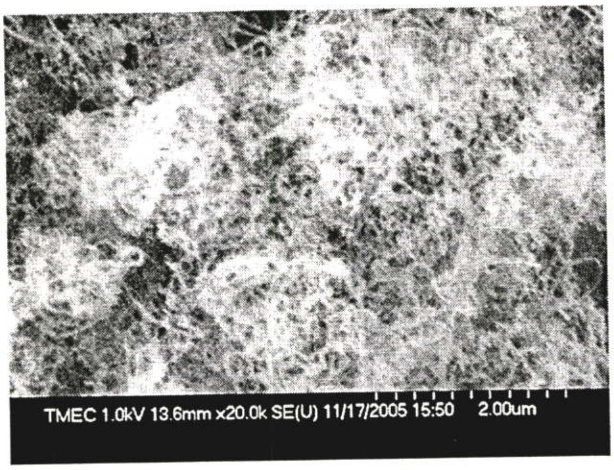
(ข) 1min



(ค) 5min

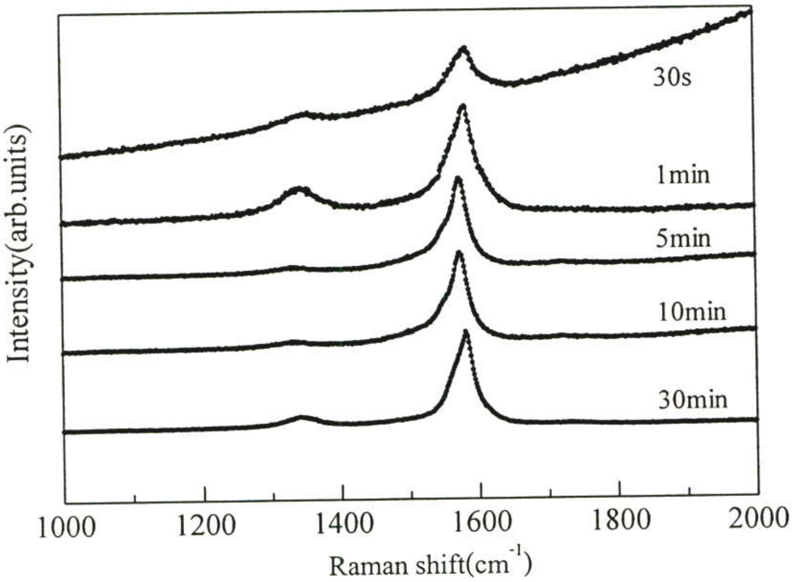


(ง) 10min



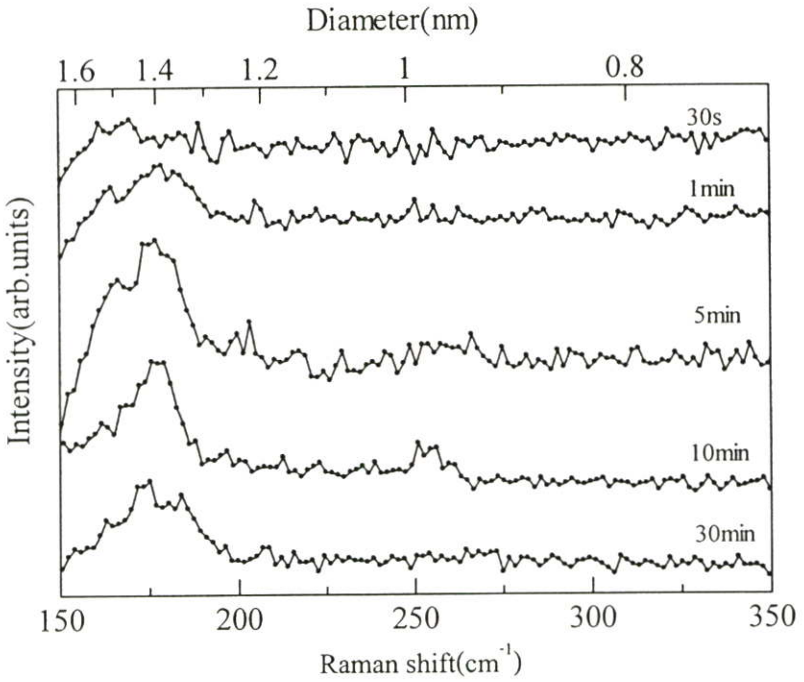
(จ) 30min

รูปที่ 5.9 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ
(ก) 30s (ข) 1min (ค) 5min (ง) 10min และ (จ) 30min



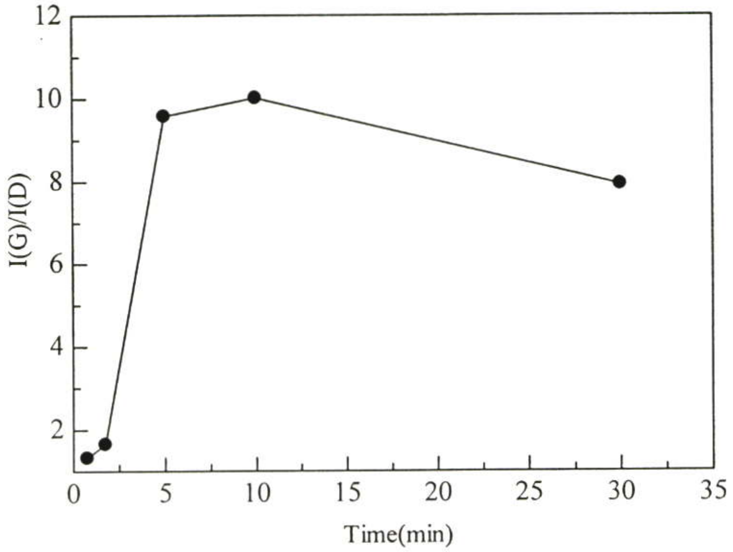
(ก) ความถี่สูง

รูปที่5.10 มีต่อ



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.10 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM



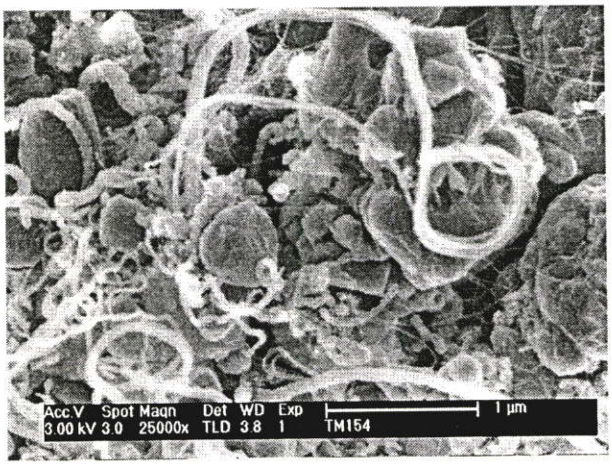
รูปที่ 5.11 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับเวลาต่างที่ทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์

5.4 ผลกระทบของชนิดแอลกอฮอล์

ในการทดลองนี้แอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนมีอยู่ 2 ชนิด คือ เอทานอล และ เมทานอล โดยแบบเอทานอลนั้นได้ทำการทดลองมาในหัวข้อที่ผ่านๆแล้ว ดังนั้นจึงสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยใช้เมทานอลมาเปรียบเทียบกับเอทานอล ในส่วนสภาวะอื่นๆที่ทดลองดูได้ในตารางที่ 5.4

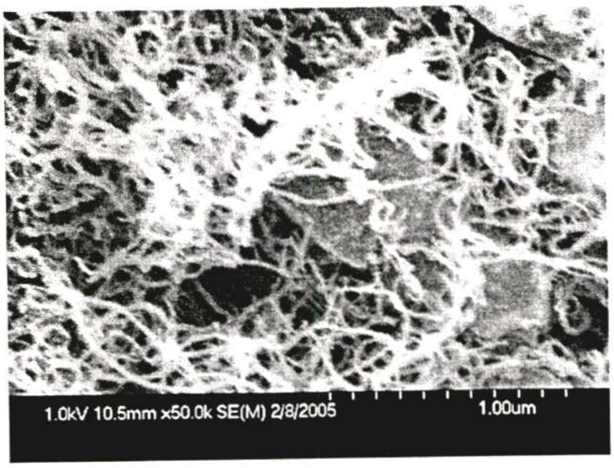
ตารางที่ 5.4 ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	1-5mbar
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	**เอทานอล และ เมทานอล**
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลท์



(ก) เอทานอล

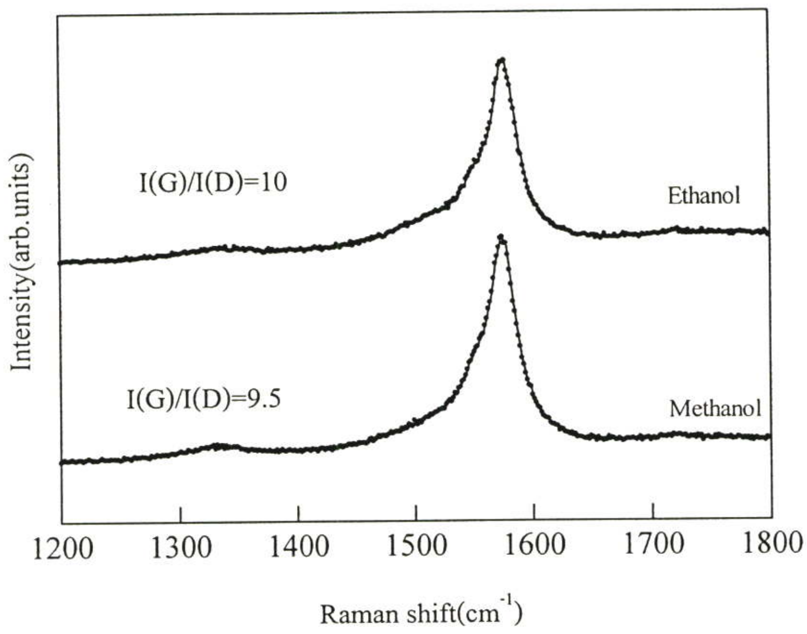
รูปที่5.12 มีต่อ



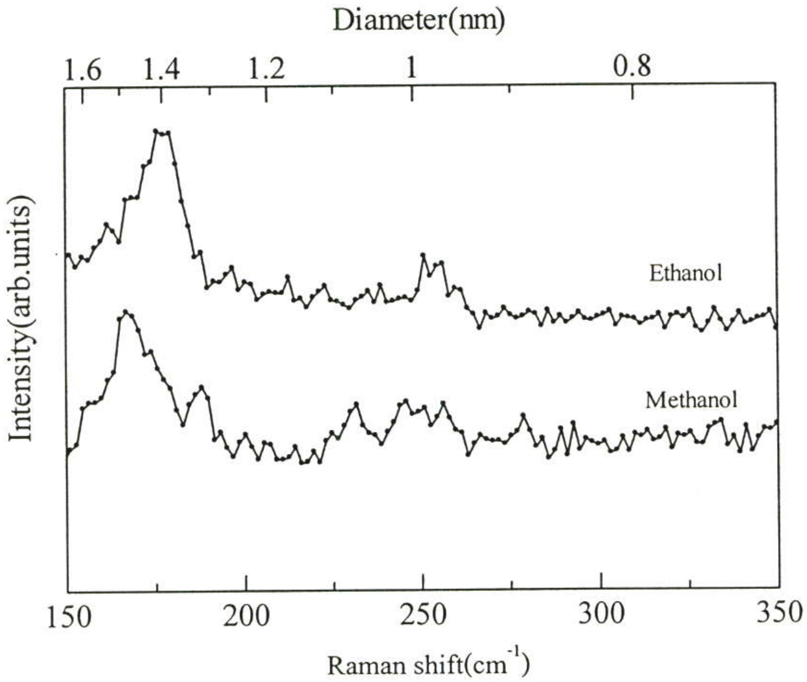
(ข) เมทานอล

รูปที่ 5.12 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยแอลกอฮอล์ชนิด (ก) เอทานอล (ข) เมทานอล

ในรูปที่ 5.12 แสดงภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยแอลกอฮอล์ชนิด (ก) เอทานอล (ข) เมทานอล สังเกตได้ว่ามีการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ที่หนาแน่นของทั้งสองชนิด เมื่อมาทำการวิเคราะห์ในรูปที่ 5.13 ซึ่งแสดงรามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM โดยในรูปที่ 5.13(ก) พบว่าความเข้มของพีค D ของเมทานอลมีค่าเพิ่มสูงขึ้นนิดหน่อยเมื่อเทียบกับเอทานอล ซึ่งอัตราส่วนของ I(G)/I(D) ก็มีค่าใกล้เคียงกันคือ 10 สำหรับเอทานอล และ 9.5 สำหรับเมทานอล แต่เมื่อมาพิจารณาในรูปที่ 5.13(ข) ในโหมด RBM ความถี่ของเมทานอลจะเลื่อนไปทางซ้ายเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่ามีขนาดของคาร์บอนนาโนทิวป์ ใหญ่กว่าชนิดของเอทานอลเล็กน้อย สามารถอธิบายได้ด้วยด้วยความแตกต่างของชนิดแอลกอฮอล์ที่เป็นแหล่งกำเนิดของคาร์บอน โดยความแตกต่างของจำนวนอะตอมคาร์บอนในโมเลกุลของ เอทานอล(C_2H_5OH)มีจำนวนอะตอมของคาร์บอน 2 อะตอม ในขณะที่เมทานอล(CH_3OH) มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพียง 1 อะตอม โดยเมื่อเราให้แหล่งกำเนิดคาร์บอนมีปริมาณของคาร์บอนที่ต่ำคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เกิดขึ้น จึงค่อนข้างเป็นแบบ SWNT กว่า MWNT



(ก) ความถี่สูง



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 5.13 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ได้ในแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM

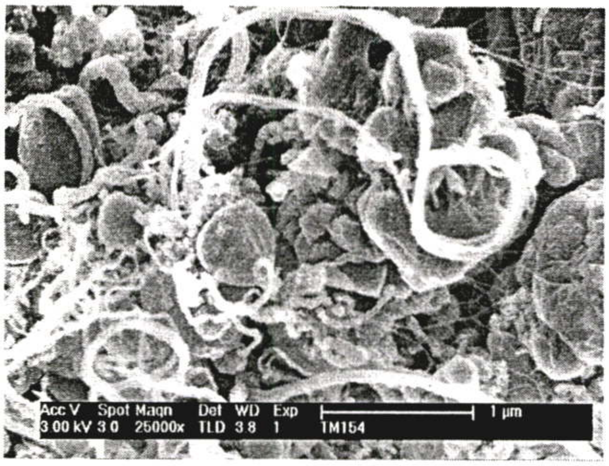
5.5 ผลกระทบของน้ำ DI ที่เติมลงในแอลกอฮอล์

ในการทดลองนี้ได้ทำการเติมน้ำ DI ลงในแอลกอฮอล์เพื่อศึกษาดูว่ามีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างไร โดยทำการทดลองเติมน้ำ DI ลงไปในแอลกอฮอล์(200ml) ปริมาณ 0.01wt% และ 0.05 wt% เนื่องจากสาเหตุที่ทำให้สามารถสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำนั้น เกิดจากการเกิดอนุมูล(radical) ของ OH ไปกัดกร่อน(etch) พันธะคาร์บอนที่ไม่สมบูรณ์หรือสิ่งแปลกปลอม เช่น อะมอฟัสคาร์บอน(amorphous carbon) ในระหว่างการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังนั้นเมื่อนำน้ำ DI เข้าสู่ระบบน่าจะทำให้ ความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่ได้ทำการสังเคราะห์มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นเนื่องจากมีอนุภาค OH มากขึ้น ในส่วนสภาวะอื่นๆที่ทดลองดูได้ในตารางที่ 5.5

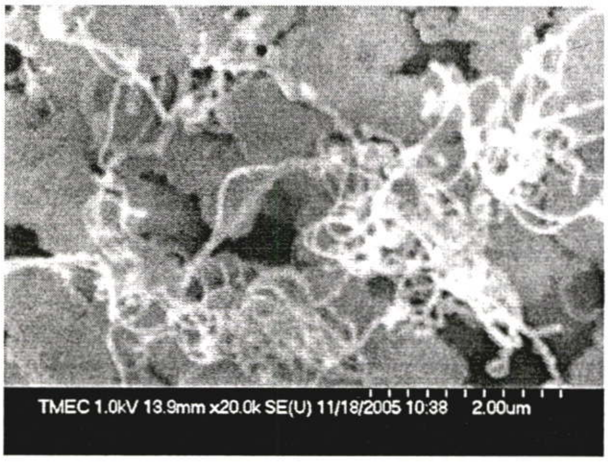
ตารางที่ 5.5 ปริมาณของน้ำ DI ที่ทดลอง

อุณหภูมิ	800°C
ความดัน	1-5mbar
เวลา	10min
แอลกอฮอล์	เอทานอล
โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา	เหล็ก และ โคบอลท์
น้ำ DI	**เติมในปริมาณ 0.01wt% และ 0.05wt%(เอทานอล 200ml)**

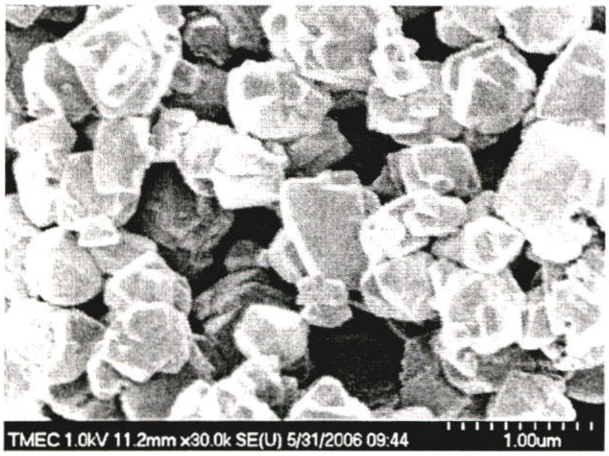
ในรูปที่ 5.14 แสดงภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยเติมน้ำ DI ที่ปริมาณ (ก) ไม่เติมน้ำ DI (ข) 0.01wt% (ค) 0.05wt% จะพบว่าในกรณีที่ไม่เติมน้ำ DI ลงในแอลกอฮอล์ มีการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างหนาแน่น ส่วนรูปที่ 5.14(ข) การเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์น้อยมาก และเมื่อพิจารณาในรูปที่ 5.15 คือกราฟรามานที่ความถี่สูง พบว่าความสูงของพีค G ค่อนข้างน้อยและใกล้เคียงกับความสูงของพีค D จึงทำให้ความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์น้อยมาก(ที่รามานความถี่ต่ำหรือโหมด RBM ไม่มีพีคเกิดขึ้น) และพิจารณาในรูปที่ 5.14(ค) พบว่าไม่มีการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์อยู่เลย ดังนั้นเราอาจสรุปได้ว่าปริมาณน้ำ DI ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีปริมาณมากเกินไปจึงทำให้อนุภาค OH ทำการกัดกร่อนคาร์บอนนาโนทิวป์ออกไปด้วยในระหว่างที่ทำการสังเคราะห์ และเมื่อหยดน้ำ DI ลงในแอลกอฮอล์ถึง 0.05wt% อาจทำให้เกิดการออกซิไดซ์เกิดขึ้นได้ในระหว่างที่ทำการสังเคราะห์ ดังนั้นหากจะพัฒนาต่อไปอาจทำได้โดยนำน้ำ DI ใส่ไว้อีกภาชนะหนึ่งแล้วทำการควบคุมปริมาณการไหลเข้าสู่ระบบที่ปริมาณระดับ sccm หรืออาจปล่อยเข้าสู่ระบบในช่วงระยะเวลาหนึ่ง



(ก) ไม่เติมน้ำ DI

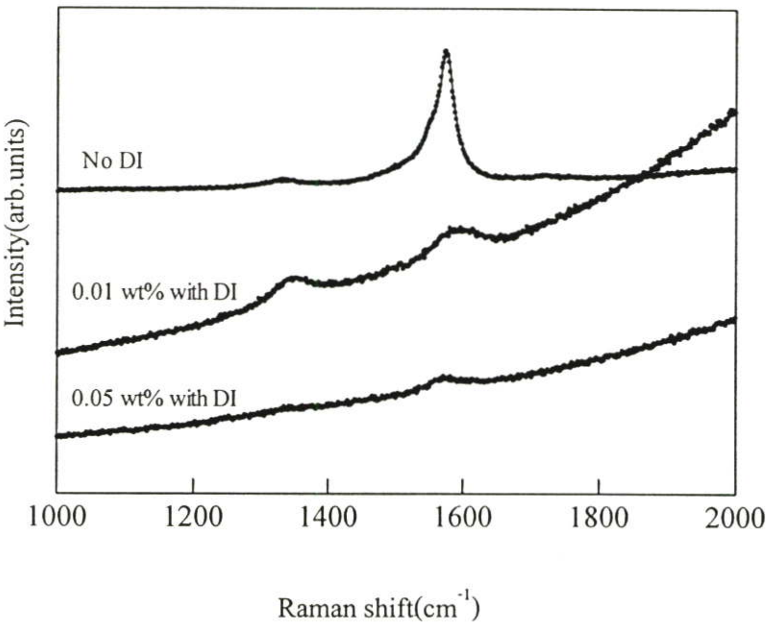


(ข) 0.01 wt%



(ค) 0.05 wt%

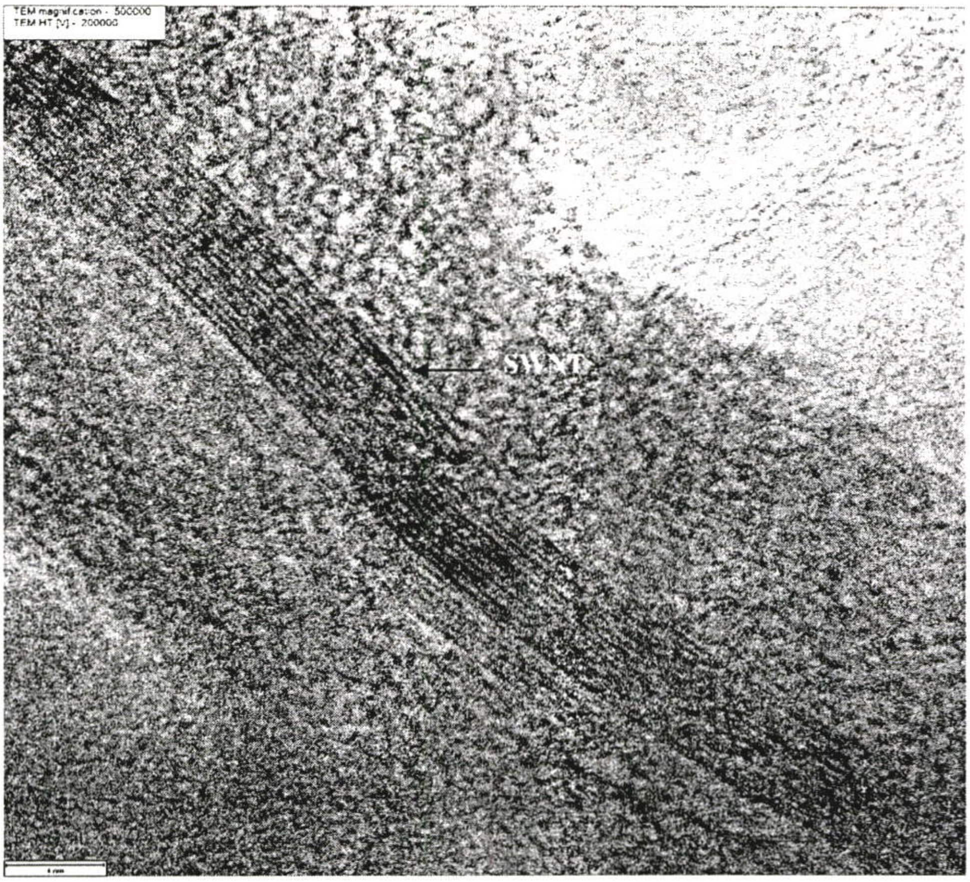
รูปที่ 5.14 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์เติมน้ำ DI ในปริมาณ (ก) ไม่เติมน้ำ DI (ข) 0.01 wt% (ค) 0.05 wt%



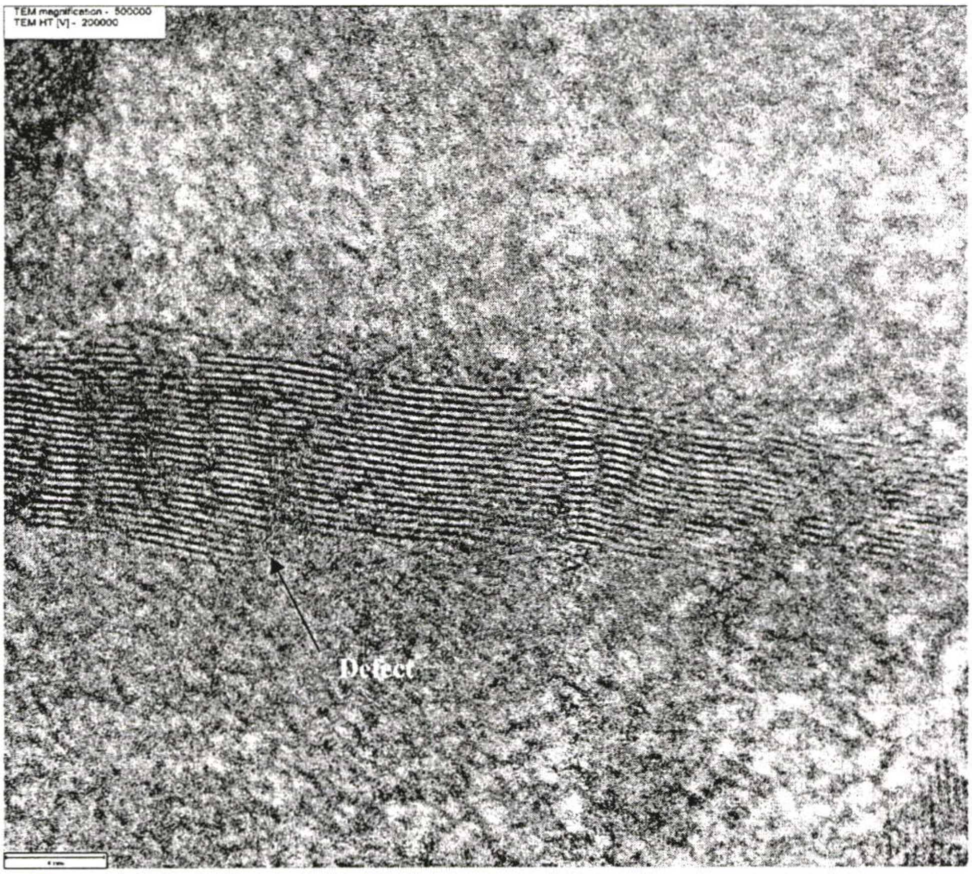
รูปที่ 5.15 รามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ได้ในโหมดความถี่สูง

5.6 ผลการวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยเทคนิค TEM

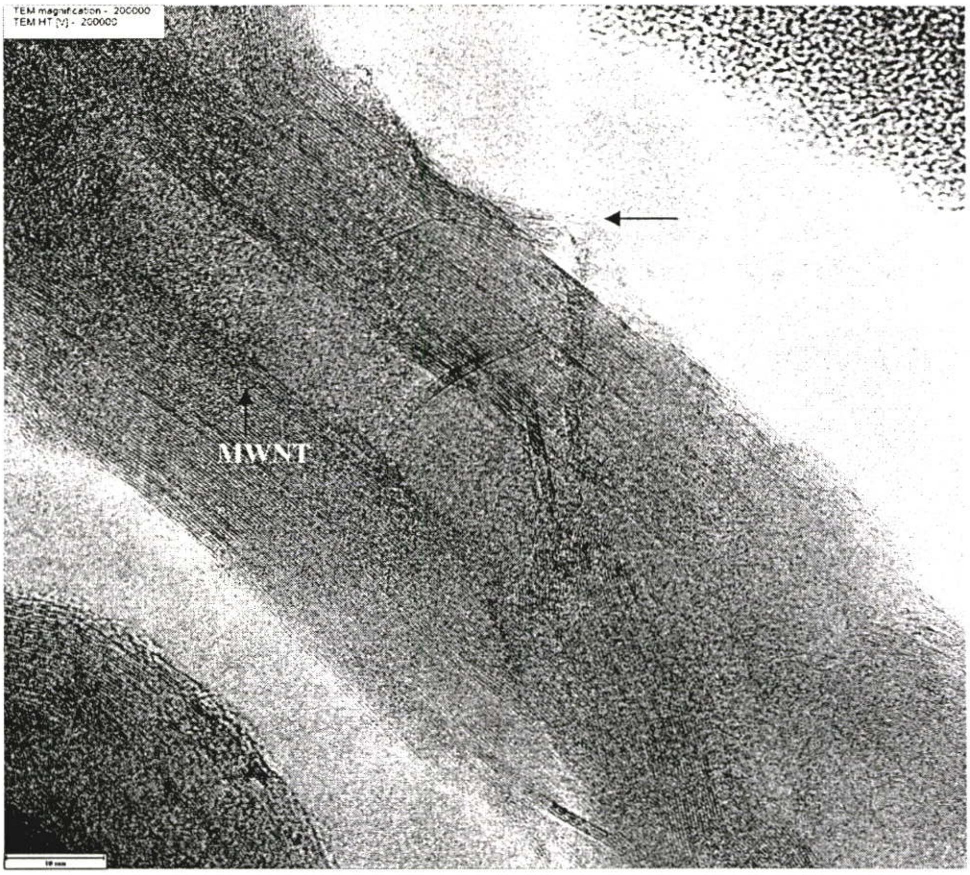
นำตัวอย่างคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ทำการสังเคราะห์ได้ มาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(Transmission electron microscopy) พบว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ทำการสังเคราะห์ได้มีลักษณะแบบ SWNT เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 5.16 จะเห็นว่ามีลักษณะของท่อเป็นแนวยาวและเกาะกันเป็นกลุ่มจึงเป็น SWNT ที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มที่ค่อนข้างสมบูรณ์เนื่องจากท่อที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นเส้นตรงค่อนข้างยาว และเมื่อทำการสังเกตในรูปที่ 5.17 แสดงลักษณะของ SWNT คล้ายกันกับในรูปที่ 5.16 แต่เมื่อสังเกตให้ดีจะพบว่าลักษณะของท่อบริเวณขอบของท่อด้านล่าง(ที่ลูกศรชี้) มีลักษณะขาดหายไป จึงเกิดเป็น defect หรือความไม่สมบูรณ์ของท่อเกิดขึ้น ซึ่งเมื่อทำการวัดด้วยรามานสเปคโตสโคปีก็จะมีพีค D เกิดขึ้น



รูปที่ 5.16 ภาพจาก TEM แสดง SWNT



รูปที่ 5.17 ภาพจาก TEM แสดง SWNT ที่มี Defect



รูปที่ 5.18 ภาพจาก TEM แสดง MWNT และ SWNT

สำหรับในรูปที่ 5.18 แสดงลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เป็นแบบ MWNT ที่มี SWNT เกิดขึ้นรวมอยู่ด้วย เนื่องจากการที่ท่อมีบริเวณตรงกลางเป็นแบบกลวงแล้วมีผนังอยู่รอบๆท่อหลายชั้นจะมีลักษณะแบบ MWNT และเมื่อสังเกตที่ท่อบริเวณด้านบนตรงที่ลูกศรชี้ด้านบนขวามือพบว่าลักษณะของท่อไม่มีลักษณะกลวงในบริเวณกลางท่อและท่อมีการเรียงตัวกันหลายๆท่อจึงสามารถบอกได้ว่าเป็น SWNT ที่มีหลายท่อเกาะกลุ่มกัน ดังนั้นผลของการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์จะมีลักษณะของ SWNT เกิดขึ้น และมี MWNT ผสมอยู่ด้วย

บทที่ 6
สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการทดลองโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน สำหรับตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์มากที่สุดคืออุณหภูมิ นั่นคือเมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ(550°C) จะมีการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ค่อนข้างน้อยและมีความเข้มของพีคD ค่อนข้างสูง และโดยการเปรียบเทียบด้วยภาพถ่ายจาก SEM เมื่อสังเคราะห์ที่อุณภูมิสูงขึ้น(600°C-900°C) จะเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้นหนาแน่นกว่าที่การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 550°C และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปคโตรสโคปีทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อความบริสุทธิ์และขนาดของทิวป์ และเมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นความเข้มของพีค D จะลดลงจึงเป็นผลให้ค่าI(G)/I(D) มีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 10 ที่อุณหภูมิ 800°C อย่างไรก็ตามเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900°C พบว่าความเข้มของพีค D กลับมีค่าสูงขึ้น มีผลทำให้ทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ลดลง โดยมีอัตราส่วนของ I(G)/I(D) ลดลงอยู่ที่ ~2 และเมื่อสังเกตรามานเสปคตรัมในโหมดความถี่ต่ำ สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นเสปคตรัมมีแนวโน้มไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลง แสดงว่าขนาดของทิวป์มีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

สำหรับผลกระทบของความดันต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์พบว่าที่ความดัน 0.5mbar ความหนาแน่นของการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ค่อนข้างน้อย แต่เมื่อปรับความดันไปที่ช่วง 1-5mbar และ 10-15mbar ทิวป์จะมีความหนาแน่นมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อความดันเพิ่มขึ้นเป็นช่วง 20-30mbar ความหนาแน่นกลับลดลง จากรามานสเปคตรัมในโหมดความถี่สูง สังเกตได้ว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้นความเข้มของพีค D จะมีค่าสูงขึ้น ทำให้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าลดลงโดยอัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าสูงสุด อยู่ที่ความดันช่วง 1-5mbar และเมื่อสังเกตรามานสเปคตรัมในโหมด RBM พบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นสเปคตรัมมีแนวโน้มค่อนข้างไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลงเล็กน้อย แสดงว่าขนาดของทิวป์มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น

ในส่วนของเวลาที่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ สังเกตว่าเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ 30s พบว่ามีการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ขึ้นแม้ว่าจะใช้เวลาเพียงเล็กน้อย และเมื่อสังเกตรามานสเปคตรัมในโหมดความถี่สูงของคาร์บอนนาโนทิวป์เมื่อทำการสังเคราะห์ที่เวลา 30s พบว่ามีความเข้มของพีค D สูงทำให้ความบริสุทธิ์ที่ได้มีค่าต่ำอยู่ที่ประมาณ 1 และเมื่อทำการสังเคราะห์ที่เวลาสูงขึ้น พบว่าอัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 10 ที่เวลา 10min แต่เมื่อทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ที่เวลามากขึ้นกว่า 10min(ที่เวลา 30min) อัตราส่วนของ I(G)/I(D) กลับมีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากความสูงของพีค D ที่สูงขึ้น เมื่อสังเกตรา

มานสเปคตรัมในโหมด RBM พบว่าเวลาในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ ไม่มีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทิวป์ ทั้งนี้เนื่องจากพีคของรามานชิฟท์จะอยู่คงที่ไม่มีการเลื่อนไปทางใดทางหนึ่งโดยจะมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ประมาณ 1.4 nm

สำหรับผลกระทบของชนิดของแอลกอฮล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์เมื่อใช้เอทานอลและเมทานอลพบว่ามีการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ ที่หนาแน่นใกล้เคียงกัน เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปคตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ในโหมดความถี่สูงพบว่าความเข้มของพีค D ของเมทานอลมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเอทานอล และอัตราส่วนของ I(G)/I(D) ก็มีค่าใกล้เคียงกันคือ 10 สำหรับเอทานอล และ 9.5 สำหรับเมทานอล แต่เมื่อมาพิจารณาในโหมด RBM ความถี่ของเมทานอลจะเลื่อนไปทางซ้ายเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าขนาดของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่กว่าใช้เอทานอลเล็กน้อย

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลกระทบของการเติมน้ำDI ต่อการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ โดยการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายจาก SEM จะพบว่าทิวป์ที่สังเคราะห์ได้โดยการเติมน้ำ DI ที่ปริมาณ 0.01wt% ลงในแอลกอฮอล์ในปริมาณ 200ml มีการเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์น้อยมากเมื่อเทียบกับการไม่เติมน้ำ DI และเมื่อพิจารณากราฟรามานที่ความถี่สูง พบว่าความสูงของพีค G ค่อนข้างน้อยและใกล้เคียงกับความสูงของพีค D จึงทำให้ความบริสุทธิ์ของคาร์บอนนาโนทิวป์น้อยมาก นอกจากนี้เมื่อเติมน้ำ DI ในปริมาณ 0.05wt % พบว่าไม่มีการเกิดข องคาร์บอนนาโนทิวป์จากการทดลองนี้ทำให้ทราบว่าน้ำมีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์อย่างมาก อย่างไรก็ตามปริมาณน้ำที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้อาจจะมากเกินไปทำให้ไม่สามารถสรุปผลของน้ำที่มีต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ได้ ดังนั้นหากจะพัฒนาต่อไปอาจทำได้โดยนำน้ำ DI ใส่ไว้อีกภาชนะหนึ่งแล้วทำการควบคุมปริมาณการไหลเข้าสู่ระบบที่ปริมาณระดับน้อยๆ หรืออาจปล่อยเข้าสู่ระบบในช่วงระยะเวลาหนึ่งก็ได้

สภาวะที่สังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ให้มีประสิทธิภาพดีที่สุดจากการทดลองคือ ที่อุณหภูมิ 800C ที่ความดันช่วง 1-5mbar ที่เวลา 10min ใช้เอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน โดยได้ค่าความบริสุทธิ์อยู่ที่ประมาณ 10

จากผลการทดลองข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าแอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์ได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำ(ประมาณ 600°C) นอกจากนี้แอลกอฮอล์ยังมีความปลอดภัยสูงไม่เป็นอันตรายและไม่เป็นพิษต่อผู้ทดลอง ที่สำคัญเป็นวัตถุดิบที่มาสารถผลิตได้ในประเทศ ดังนั้นแอลกอฮอล์จึงเป็นหนทางเลือกอีกหนึ่งทางในการใช้สำหรับพัฒนาการสังเคราะห์ เพื่อใช้ในการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีคุณภาพและมีราคาประหยัดที่คุ้มค่าต่อการลงทุนในเชิงพานิชย์

เอกสารอ้างอิง

[1] S. Iijima, Nature (London) 354 (1991) 56-58.

[2] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 363, 603 (1993).

[3] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J.Vazquez, R. Beyers, Nature 363, 605 (1993).

[4] "WebElements", Location: http://www.webelements.com/

[5] R. H. Petrucci et al.: General Chemistry: Principles and Modern Applications, *Prentice hall*, 8th edition (2002).

[6] T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, Edited by T.W. Ebbesen, CRC Press (Boca Raton, New York, London, Tokyo) 1997, Chapter I.

[7] Philippe Mauron, Thesis: Growth Mechanism and Structure of Carbon Nanotubes, University of Fribourg, Switzerland (2003).

[8] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318, 162 (1985).

[9] W. Kratschmer et al.: *Nature* 347, 354 (1990)

[10] "Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires", Location: http://www.dct.tudelft.nl/race/research/ coppens/Dekker.html

[11] "ท่อนาโนคาร์บอน", http://www.technologymedia.com/articledetail.asp?arid=2484&pid=257

[12] Yoichi Murakami, Thesis: CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes and their Anisotropic Optical Properties, Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, December 2004.

[13] Richard E. Smalley, Carbon nanotubes synthesis. Newyork: Massachusetts yorktown Heghts, January 2001.

[14] A.A. Talin, K.A. Dean, J.E. Jaski, Field emission display: a critical review, Solid-State Electronics 45(2001)963-976.

[15] Jean-Marc Bonard,Hannes Kind,Thomas Stockli,Lars-Ola Nilsson, Field emission from carbon nanotubes:the first five years,Solid –State Electronics45(2001)893-914.

[16] Yuan Cheng, Otto Zhou, Electron field emission from carbon nanotubes, C. R. Physique 4 (2003) 1021–1033.

[17] Phaedon Avouris, Carbon nanotube electronics, Chemical Physics 281 (2002)429–445.

[18] J.H. Hafner, C.-L. Cheung, A.T. Woolley, C.M. Lieber, Review Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes, Progress in Biophysics & Molecular Biology77 (2001) 73–110.

[19] Chin Li Cheung, Jason H. Hafner, and Charles M. Lieber, Carbon nanotube atomic force microscopy tips: Direct growth by chemical vapor deposition and application to high-resolution imaging, PNAS u April 11, 2000 vol.97 no.8, p3813.

[20] Fan Lu , Ying Liu , Mei Dong , Xiaoping Wang , Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H and CH 2 4, Sensors and Actuators B 66 2000(225–227).

[21] R. Saito et al.: Physical Properties of Carbon Nanotubes, *Imperial College press*, 3th edition (1998) and references therin.

[22] M. C.-C. Lin et al.: *Mater. Phys. Mech.* 4, 138-142 (2001).

[23] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, J. Phys. Chem. 99, 10694 (1995).

[24] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Science 273,483 (1996).

[25] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (London) 1998.

[26] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E..Samlley, J. Phys. Chem. 99, 10694 (1995).

[27] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, J. Phys. Chem.B 102, 4253 (1998).

[28] Toshiya Okazaki, Hisanori Shinohara, Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotubes by hot-filament assisted chemical vapor deposition, Chemical Physics Letters376 (2003) 606–611.

[29] G.G. Tibbetts, C.A. Bernardo, D.W. Gorkiewicz, R.L. Alig, Carbon 32, 569 (1994).

[30] G.G. Tibbetts, D.W. Gorkiewicz , R.L. Alig, Carbon 31, 809 (1993).

[31] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 313, 91 (1999).

[32] Nikolaev P, Bronikowski M J, Bradley R K, Rohmund F, Colbert D T, Smith K A and Smalley R E 1999, *Chem. Phys. Lett.* 31391.

[33] Bronikowski M. J.,Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A. and Smalley R.E. 2001, *J. Vac. Sci. Technol.* A 19 1800.

[34] O.M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, L. Schlapbach, Appl. Phys.Lett. 73, 2113 (1998).

[35] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N.Provencio, Science 282, 1105 (1998).

[36] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida,L. Rendón, J.G. Santiesteban. Appl. Phys. Lett. 62, 657 (1993).

[37] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, A. Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, L. Schlapbach, Carbon 40, 1339 (2002).

[38] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura, Appl. Phys.Lett. 70, 1817 (1997).

[39] H. Ago, T. Komatsu. S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, App. Phys.Lett. 77, 79 (2000).

[40] สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์, จิติ หนูแก้ว. "'งานวิจัยการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยวิธี CVD" LAB. TO DAT. ปีที่46,สิงหาคม2546. หน้า 14-20.

[41] I. M.Watt, The principles and practice of electron microscopy (Cambridge University Press, 1nd Edition, 1985).

[42] Takuya Hayashi, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Hiroshi Kajitani, Shinji Imai, Hideyuki Kawakami, Masamitsu Kobayashi, Toshiharu Matoba, Morinobu Endo, Mildred S. Dresselhaus, TEM image simulation study of small carbon nanotubes and carbon nanowire, Carbon 44 (2006) 1130–1136.

[43] Characterization methods of carbon nanotubes: a review, T. Belin, F. Epron, Materials Science and Engineering B 119 (2005) 105–118.

[44] A Jorio, M A Pimenta1, A G Souza Filho, R Saito, G Dresselhaus and M S Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, New Journal of Physics5 (2003) 139.1–139.17 (http://www.njp.org/)

[45] R. Saito, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Chirality-dependent G-band Raman intensity of carbon nanotubes, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 64, 085312.

[46] M.S. Dresselhaus , G. Dresselhaus , A. Jorio , A.G. Souza Filho , R. Saito, R aman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, Carbon 40 (2002) 2043–2061.

[47] M.S. Dresselhausa, G. Dresselhausb, R. Saitoc, A. Joriod, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, Physics Reports 409 (2005) 47–99.

[48] M.S. Dresselhaus, A. Jorioa, A.G. Souza Filhoa, G. Dresselhause, R. Saito, Raman spectroscopy on one isolated carbon nanotube, Physica B 323 (2002) 15–20.

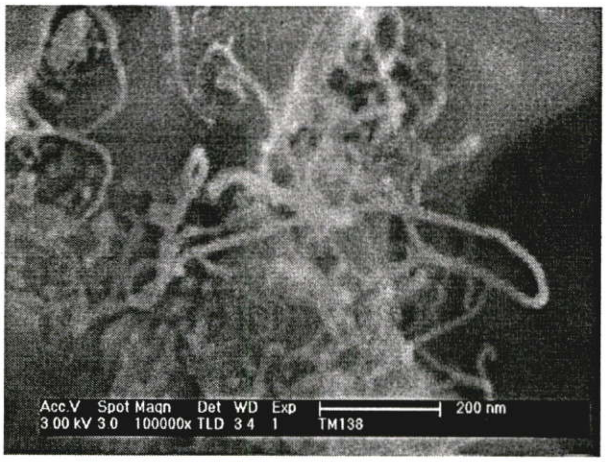
[49] Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Lu-Chang Qin, Hiromichi Kataura,Yutaka Maniwa, Riichiro Saito, Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes, Chemical Physics Letters 361 (2002) 169–174.

[50] Y.Murakami, S.Maruyama, Chemical Physics Letters, **374**(2003) 53-58.

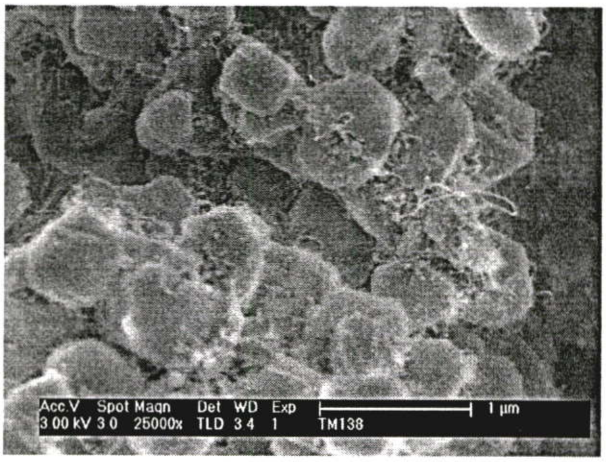
ภาคผนวก ก

ภาพถ่ายจาก SEM

สังเคราะห์ที่สภาวะ 550ºC, 1-5mbar, 10min, Ethanol



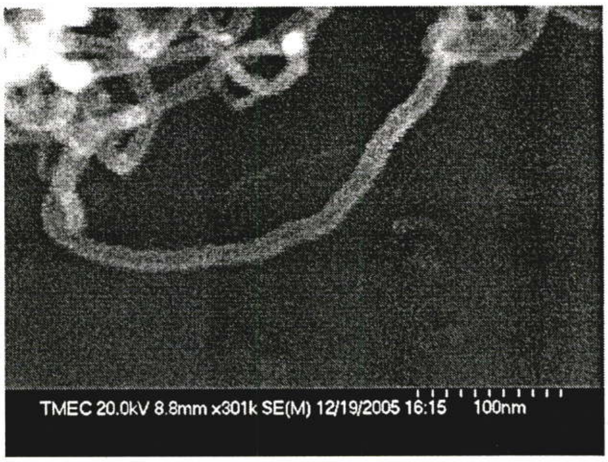
(ก-1.1) กำลังขยาย 100,000 เท่า



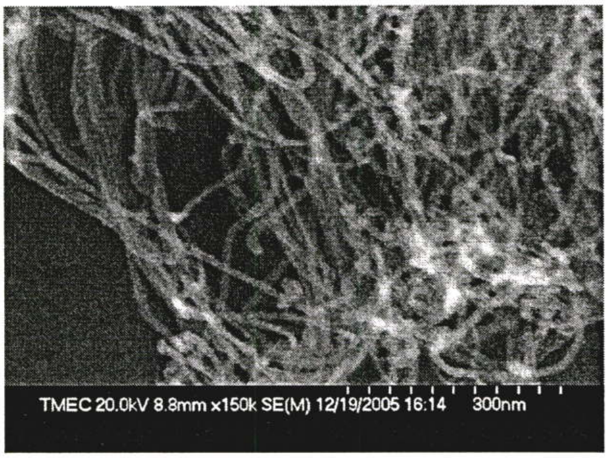
(ก-1.2) กำลังขยาย 25,000

รูปที่ ก-1 สังเคราะห์ที่สังเคราะห์ที่สภาวะ 550ºC, 1-5mbar, 10min, Ethanal ที่กำลังขยาย (ก-1.1) 100,000 เท่า (ก-1.2) 25,000 เท่า

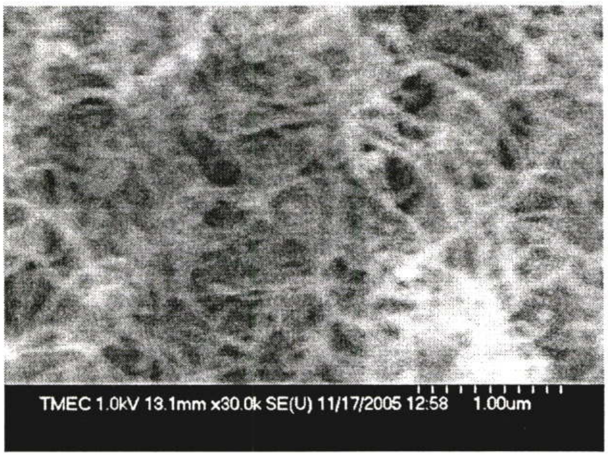
สังเคราะห์ที่สภาวะ 600ºC, 10-15mbar, 10min, Ethanol



(ก-2.1) กำลังขยาย 300,000 เท่า



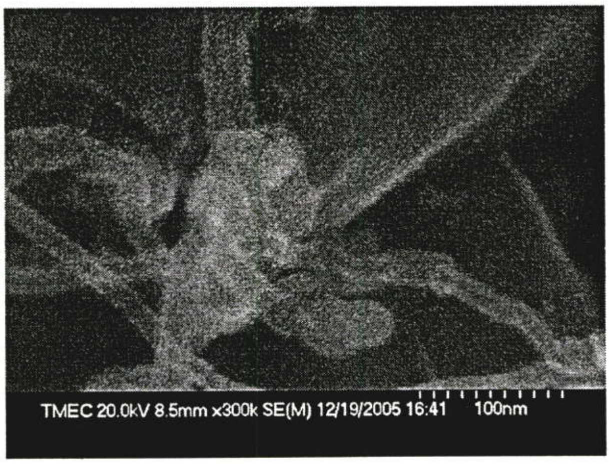
(ก-2.2) กำลังขยาย 150,000 เท่า



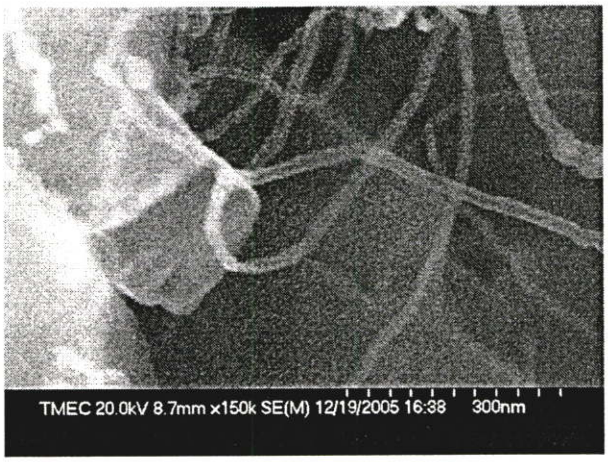
(ก-2.3) กำลังขยาย 30,000 เท่า

รูปที่ ก-2 สังเคราะห์ที่สังเคราะห์ที่สภาวะ 600ºC, 10-15mbar, 10min, Ethanalที่ กำลังขยาย (ก-2.1) 300,000 เท่า (ก-2.2) 150,000 เท่า (ก-2.3) 30,000 เท่า

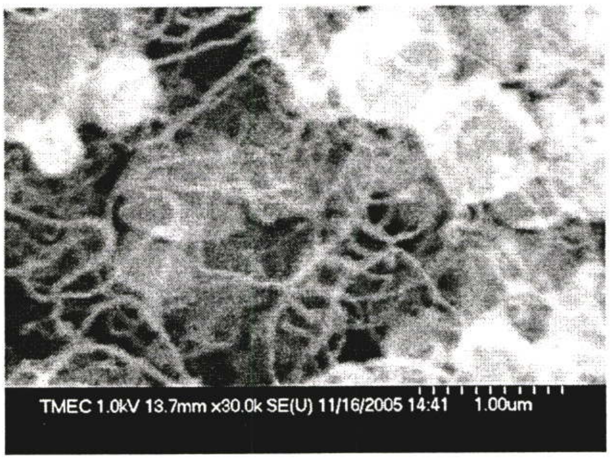
สังเคราะห์ที่สภาวะ 700ºC, 1-5mbar, 10min, Ethanol



(ก-3.1) กำลังขยาย 300,000 เท่า



(ก-3.2) กำลังขยาย 150,000 เท่า



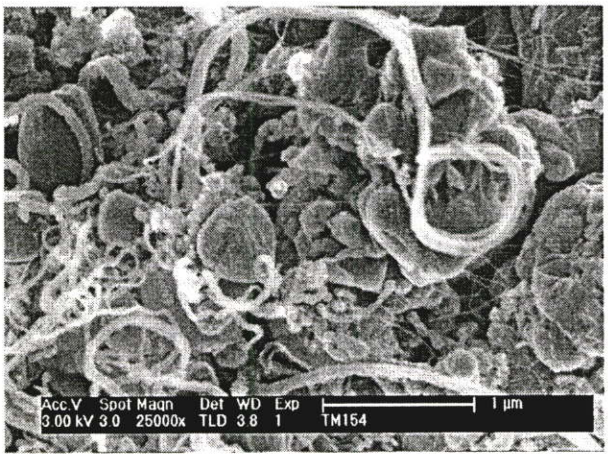
(ก-3.3) กำลังขยาย 30,000 เท่า

รูปที่ ก-3 สังเคราะห์ที่สังเคราะห์ที่สภาวะ 700ºC, 1-5mbar, 10min, Ethanalที่ กำลังขยาย (ก-3.1) 300,000 เท่า (ก-3.2) 150,000 เท่า (ก-3.3) 30,000 เท่า

สังเคราะห์ที่สภาวะ 800°C, 1-5mbar, 10min, Ethanol

(ก-4.1) กำลังขยาย 300,000 เท่า

(ก-4.2) กำลังขยาย 150,000 เท่า



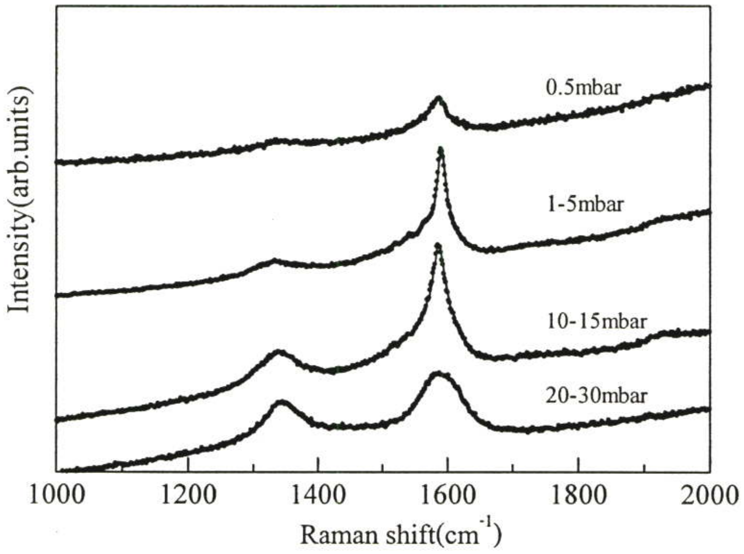
(ก-4.3) กำลังขยาย 25,000 เท่า

รูปที่ ก-4 สังเคราะห์ที่สังเคราะห์ที่สภาวะ 700°C, 1-5mbar, 10min, Ethanalที่ กำลังขยาย (ก-4.1) 300,000 เท่า (ก-4.2) 150,000 เท่า (ก-4.3) 25,000 เท่า

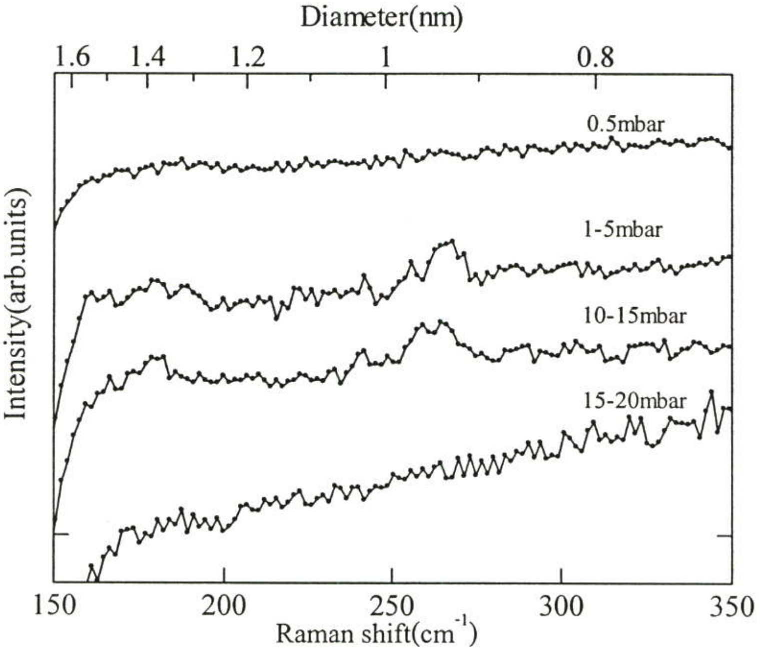
ภาคผนวก ข

กราฟรามาน

ที่อุณหภูมิ 600ºC แล้วทำการปรับเปลี่ยนความดัน



(ข-1.1) รามานเสปคตรัมในโหมดความถี่สูง



(ข-1.2) รามานเสปคตรัมในย่านความถี่ RBM

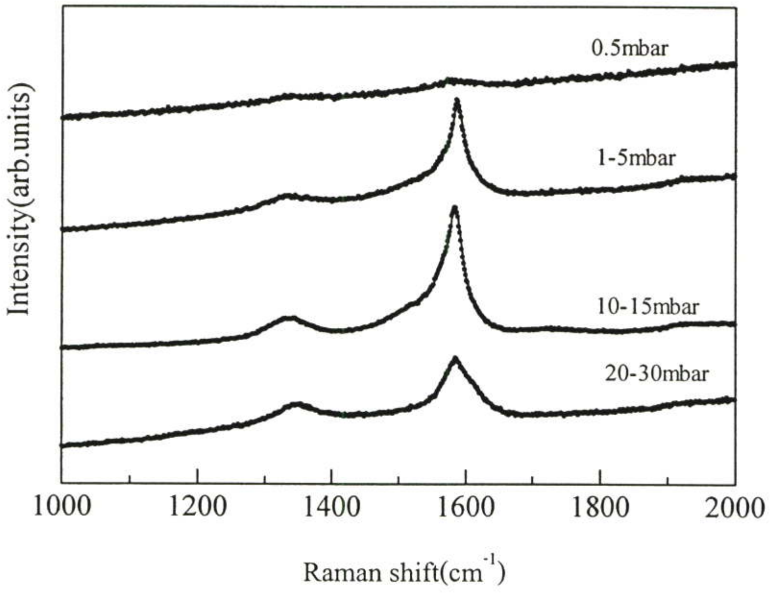
รูปที่ ข-1 รามานสเปคตรัมของ CNTs ที่สังเคราะห์กับอุณหภูมิ 600ºCที่ความดันต่างๆ

(ข-1.1) รามานเสปคตรัมในโหมดความถี่สูง (ข-1.2) รามานเสปคตรัมในโหมดความถี่ RBM

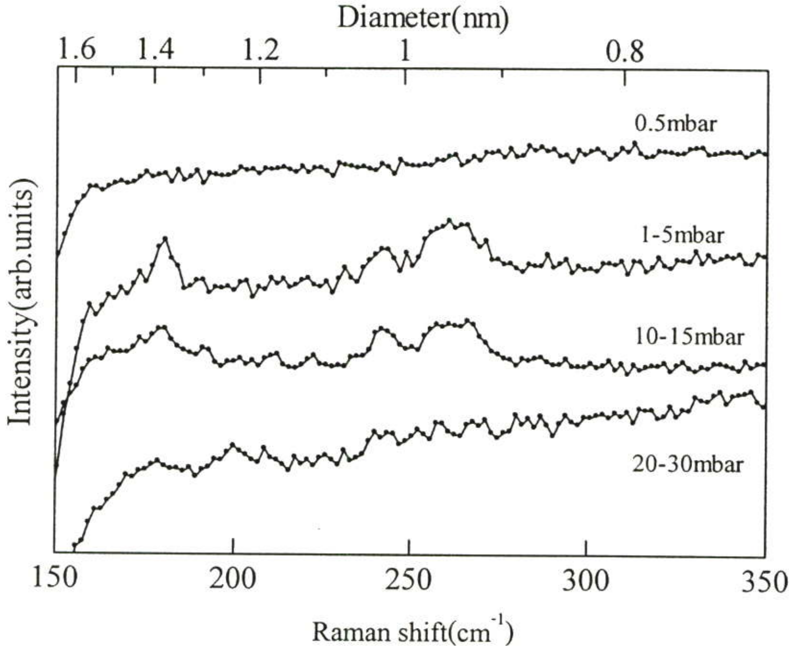
I(G)/I(D)	ความดัน (mbar)
1.09	0.5
4.26	1-5
2.98	10-15
1.12	20-30

ตารางที่ ข-1 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับความดันต่างๆที่ทำการสังเคราะห์ CNTs ที่อุณหภูมิ 600°C

ที่อุณหภูมิ 700°C แล้วทำการปรับเปลี่ยนความดัน



(ข-2.1) รามานเสปคตรัมในย่านความถี่สูง



(ข-2.2) รามานเสปคตรัมในโหมดความถี่ RBM

รูปที่ ข-2 รามานสเปคตรัมของ CNTs ที่สังเคราะห์กับอุณหภูมิ 700°C ที่ความดันต่างๆ

(ข-2.1) รามานเสปคตรัมในย่านความถี่สูง

(ข-2.2) รามานเสปคตรัมในย่านความถี่ RBM

I(G)/I(D)	**ความดัน (mbar)**
1.02	0.5
7.14	1-5
4.73	10-15
1.78	20-30

ตารางที่ ข-2 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับความดันต่างที่ทำการสังเคราะห์ CNTs ที่อุณหภูมิ 700°C

ภาคผนวก ค

คุณสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์

Equilibrium Structure

Average Diameter of SWNT	1.2-1.4 nm
Distance from opposite Carbon Atoms (Line 1)	2.83 Å
Analogous Carbon Atom Separation (Line 2)	2.456 Å
Parallel Carbon Bond Separation (Line 3)	2.45 Å
Carbon Bond Length (Line 4)	1.42 Å
C-C Tight Bonding Overlap Energy	~ 2.5 eV
Group Symmetry (10, 10)	C5V

Lattice: Bundles of Ropes of Nanotubes: Triangular Lattice(2D)

Lattice Constant	17 Å

Lattice Parameter:

(10, 10) Armchair	16.78 Å
(17, 0) Zigzag	16.52 Å
(12, 6) Chiral	16.52Å

Density:

(10, 10) Armchair	1.33 g/cm^3
(17, 0) Zigzag	1.34 g/cm^3
(12, 6) Chiral	1.40 g/cm^3

Interlayer Spacing:

(n, n) Armchair	3.38 Å
(n, 0) Zigzag	3.41 Å
(2n, n) Chiral	3.39 Å

Optical Properties

Fundamental Gap:

For (n, m); n-m is divisible by 3 [Metallic]	0 eV
For (n, m); n-m is not divisible by 3 [Semi-Conducting]	~0.5 eV

Electrical Transport

Conductance Quantization	n x $(12.9 \text{ kW})^{-1}$
Resistivity	10-4 W•cm
Maximum Current Density	1013 A/m^2

Thermal Transport

Thermal Conductivity(Room Temperature)	~ 2000 W/m•K
Phonon Mean Free Path	~ 100 nm
Relaxation Time	~ 10-11 s

Elastic Behavior

Young's Modulus (SWNT)	~ 1 TPa
Young's Modulus (MWNT)	1.28 TPa
Maximum Tensile Strength	~30 GPa

ภาคผนวก ง

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

1) **P.Chiwsitthiprapai**, S.Chaisitsak and P.Siamchai, “Preparation of Carbon nanotube by catalystic decomposition of alcohol at low pressure”, International Conference on Smart Materials(SmartMat-’04), 2004(291-293).
2) **พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ** จิติ หนูแก้ว อดิสร เตือนตรานนท์ สุธิชัย ชัยสิทศักดิ์, การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์จากแอลกอฮอล์ด้วยวิธี CVD, วิศวสารลาดกระบัง ปีที่23 ฉบับที่2, มิถุนายน 2549(60-65).
3) สุรศักดิ์ มนัสซง **พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ** ถนอม โลมาศ อนุรัตน์ วิศิษฏ์ สรอรรถ อดิสร เตือนตรานนท์ และ สุธิชัย ชัยสิทธิศักดิ์, การสร้างชาโดว์มาส์คโดยวิธีชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า,วิศวสารลาดกระบัง ปีที่23 ฉบับที่2, มิถุนายน 2549(54-60).

SmartMat-'04

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SMART MATERIALS

Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology

Chiang Mai, Thailand
1-3 December 2004

In association with

Organized by

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Celebrating the 40th Anniversary of Chiang Mai University

อตฺตานํ ทมยนฺติ ปณฺฑิตา
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ พ.ศ.๒๕๐๗

สกว
TRF

MTEC

ISBN [illegible]

International Conference on Smart Materials (SmartMat-'04)

PREPARATION OF CARBON NANOTUBES BY CATALYTIC DECOMPOSITION OF ALCOHOL AT LOW PRESSURE

P. Chiwsitthiprapai [1], S. Chaisitsak*[1] and P. Siamchai[2]
[1] Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand Email: s7061205@kmitl.ac.th
[2] Thai Micro Electronic Center (TMEC) National Electronics and Computer Technology Center (Nectec), Thailand.
* Corresponding author: kcsutich@kmitl.ac.th

Abstract

We report the fabrications of carbon nanotubes (CNTs) by hot filament CVD under a low precursor, using alcohol as a carbon source. The comparative studies of the properties of the nanotubes have been carried out by varying alcohol type, growth temperature and catalyst material. The obtained CNTs are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The results show that the Fe-Co catalyst with zeolite can synthesis CNTs at a low temperature and provide small tube, compared the catalyst without zeolite. CNTs with small diameter can be obtained from methanol using a catalyst without zeolite. According to the Raman spectroscopy, the purity of the CNTs is comparable to the other previous reports.

Keywords: Carbon nanotubes (CNTs), CVD, Alcohol, Zeolite

Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) have attracted considerable attention because they have demonstrated the potential to make a major contribution to a variety of nanotechnological application. Significant methods for producing CNTs involve the laser vaporization, the electric arc discharge and the CVD. The CVD method, in which a hydrocarbon is pyrolyzed over a catalyst metal, has been attracting extensive attention for industrial-scale production. Among the CVD method, the hot filament CVD (HF-CVD) is a promising method to obtain CNTs (single-walled and multi-walled CNTs) at low cost.

Here, we report the fabrications of carbon nanotubes (CNTs) by hot filament CVD under a low precursor, using alcohol as a carbon source. The effect of synthesis conditions, such as the type of alcohol (ethanol and methanol), growth temperature and catalyst material (Fe-Co with/without zeolite) on the formation of CNTs is reported. The obtained CNTs are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy.

Experimental

Figure 1 presents the schematic diagram of our HF-CVD system. The growth chamber consisted of a glass chamber, a W-filament, a substrate holder, an ac power supply and a rotary pump. The catalysts used in this study were 1) Fe-Co mixed solution and 2) Fe-Co embedded in Zeolite. $Fe(CH_3COO)_2$, and $Co(CH_3COO)_2*4H_2O$ were used as an iron and cobalt, respectively. The processes for Fe-Co mixed solution are as follows: 0.018 g of Iron acetate and 0.027 g of cobalt acetate were sonicated in 10 ml of ethanol for 30 min, giving a clear coating solution. Zeolite supported Fe-Co were prepared by mixing above solution with a 0.125 g of zeolite powder (Y-type, SiO_2/Al_2O_3 ratio 7.5), then the mixture was ultrasonically stirred for 30 min. Two types of catalyst solutions were coated on Si substrates (10x10 mm) using a spinner. Finally the samples were dried at 80 °C in air for 18-20 hours.

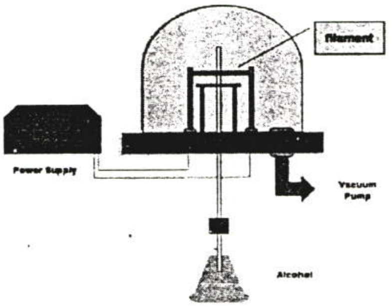


Figure 1 Schematic diagram of HF-CVD system.

The samples were then loaded into the HF-CVD reactor. After reaching base pressure (1×10^{-1} mbar), alcohol vapor (ethanol or methanol) was pulled from a beaker into the chamber. The W-filament (0.5 mm x ~ 35 mm) was electrically heated with a voltage of 5-10 V and current of 25-30 A. The temperature of filament was 1500-1800°C. The distance between filament and substrate was fixed at 3 mm. The substrate temperature (T_{sub}) could be varied by adjusting the power supply (Fig.

2). The growth time was 3-5 min. The as-grown CNT-films had a dark black color.

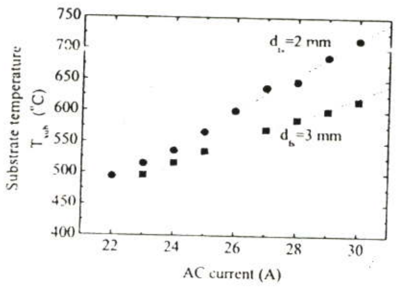
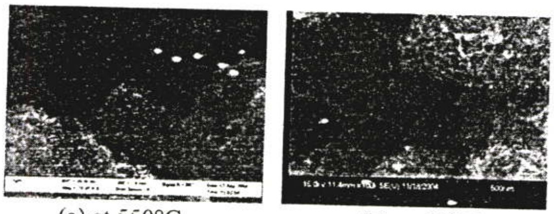


Figure 2 The substrate temperature (T_{sub}) as a function of current.

The morphologies of the CNTs were observed by scanning electron microscopy (SEM). To testify to the existence of SWCNTs, Raman scattering spectra were investigated using Nd–YAG laser with a wavelength of 1064 nm (PERKIN ELMER system 2000 NIR FT-Raman).

When using zeolite as a support, in contrast, we found that CNTs could be deposited even at low T_{sub} of 550°C. Figure 4 (a) and (b) show a typical SEM image of samples deposited from ethanol at 550°C and 650°C, respectively. In this case, dense CNTs were grown on the zeolite surfaces. For the sample deposited at 550°C, the tubes were very short and usually surrounded with carbon nanoparticles (Fig. 4 (a)). On the other hand, the sample deposited at 650°C consisted of long tubes with less contaminates. In addition, individual grown or small-size bundle of CNTs which bridge between zeolite particles could be observed clearly by FE-SEM, as shown in Fig. 4 (b). Such phenomena were not observed in CNTs with a large diameter.



(a) at 550°C. (b) at 650°C.

Figure 4 SEM images of CNTs obtained with ethanol at (a) 550°C and (b) 650°C, using a zeolite-supported Fe-Co catalyst.

Because zeolites are porous materials with ordered crystal structures and pore arrangements, they are suitable for usage as a support material for metal catalysts to synthesis CNTs. It has been report that formed CNTs have a diameter which is closely related to the pore size of zeolite. [i] This is due to the size of the catalytic nano-particle decreases with decreasing the pore size of the zeolite. The smaller the size of the metallic particle, the smaller the diameter of the nanotubes formed. This may explain why the CNTs prepared with zeolite-supported Fe-Co (Fig. 3 (b)) had a smaller tubes than that prepared with non-zeolite-supported Fe-Co in (Fig. 4 (b)). In addition, when the size of the metals become smaller, the eutectic temperature of the metals may be reduced. Consequently, carbon atoms may be dissolved into the metal at lower temperatures. This could explain the result of a lower growth temperature for the sample prepared with zeolite-supported metals. More investigation about these relations should be conducted.

The type of alcohol was varied to investigate the yield of small-diameter CNTs. Figure 5 shows SEM image of the sample prepared by methanol at 650°C using non-zeolite-supported Fe-Co catalyst. The growth condition such as growth temperature and growth pressure was the same as the sample in Fig. 3 (b), except alcohol type. It is interesting to note that the sample in Fig. 5 consisted of a lot of small-diameter CNTs. The smallest diameter was about 7 nm, estimated by FE-SEM. The difference in morphology between the sample in Fig. 3 (b) and the sample in Fig. 5 could be explained by the difference in type of alcohol. Previous literatures have reported that the optimal growth pressure depends on the kind of alcohol. The optimal pressure for ethanol was about 2 times lower than that for methanol [2]. This is explained by the different amount of the carbon supply, due to the difference in the number of carbon atoms in molecular [2-3]. Ethanol (C_2H_5OH) has 2 carbon atoms, while methanol (CH_3OH) has 1 carbon atom. It have been demonstrated that at the nanotube growth temperatures, when the carbon supply is kept low, SWCNTs rather than MWCNTs growth occurs [4-5]. Under the high carbon supply, the extreme carbons will dissolve continually into the melted catalytic and then cause the formation of MWCNTs and/or carbon nanoparticles due to the too fast growth of the graphitic sheet. Since both samples in Fig. 3 (b) and Fig. 5 deposited under the same growth pressure, the samples prepared by ethanol may be supplied with an excess amount of carbon source. Therefore, at the same growth pressure, methanol may provide smaller tubes than ethanol. However, further investigation is required to clarify this assumption.

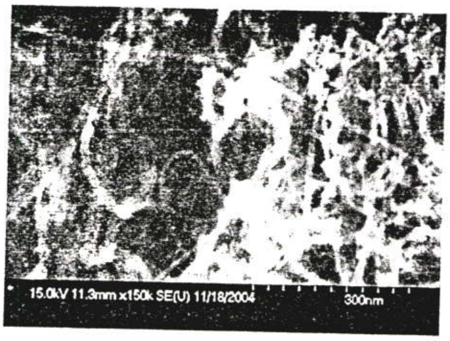


Figure 6 The result of CNTs obtained from methanol at 650°C using non-zeolite-supported Fe-Co.

Figure 7 shows a result of Raman scattering spectroscopy for the CNTs produced under the same condition of Fig. 6. Raman scattering spectroscopy is one

of the most powerful tools to characterize the structure and diameter of CNTs [6].

The broad band at 1285 cm^{-1} is ascribed to as the D band due to various forms of disordered sp^2 carbon such as a-C. The intense G band at 1594 cm^{-1} is assigned to the tangential mode of the ordered carbons. Since the intensity ratio of the G-band to the D-band (I_G/I_D) was high, the purity of the sample was suggested to be high. We consider that the controllable synthesis of small diameter of CNTs may be realized by adjusting the reaction parameters. Further work to control the synthesis is in progress.

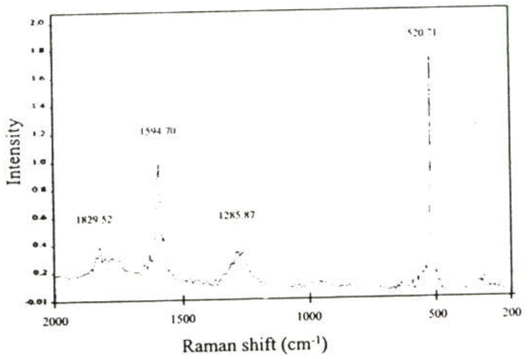


Figure 7 Raman scattering spectra for the CNTs produced under the same condition of Fig. 7.

Conclusion

The fabrication of carbon nanotubes (CNTs) by hot filament CVD under a low precursor was reported. Two types of alcohol, ethanol and methanol, were used as a carbon source. The results show that the Fe-Co catalyst with zeolite can synthesis CNTs at a low temperature and provide small tube, compared the catalyst without zeolite. CNTs with small diameter can be obtained from methanol using a catalyst without zeolite. According to the Raman spectroscopy, the purity of the CNTs is comparable to the other previous reports.

Acknowledgement

We would like to thank the National Electronics and Computer Technology Center (Nectec), NSTD, Thailand, for financially supporting this work under contact No. NT-B-22-E3-23-47-09. We thank Drs. Ekarak, V. Boonkumklao and Mr. N. Atthi at TMEC for SEM images and Assoc. Prof. J. Nukeaw and all members of QOS lab at KMITL for technical assistances and some equipment.

References

1. M. Terrones, W.K. Hsu, H.W. Kroto and D.R.M. Walton In: Topics in Current Chemistry 199, Springer, Berlin Heidelberg, 1999, pp. 189–234
2. T. Okazaki and H. Shinohara, Chem. Phys. Lett. 376, 2003, 606-611.
3. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, Chem. Phys. Lett. 360, 2002, 229.
4. H. Kanzow and A. Ding, Phys. Rev. B 60, 1999, 11180.
5. S. Chaisitsak, A. Yamada and M. Konagai, Diamond and Related Materials 13, 2004, 438-444.
6. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. 86, 2001, 1118.

ISSN 0125-1724

วิศวสาร ลาดกระบัง

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

LADKRABANG ENGINEERING JOURNAL

ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 มิถุนายน 2549

1. The Automatic Flight Control System of Flying Robot by FUZZY PI 1
ชาติ ฤทธิ์หิรัญ ปิติเขต สู้รักษา

2. การควบคุมการสั่นสะเทือนบนชั้นเก็บวัสดุด้วยวิธีใช้แรงบังคับ 7
สกนธ์ คล่องบุญจิต

3. การออกแบบระบบต่อลงดินของสถานีไฟฟ้าย่อยที่มีระยะห่างระหว่างตัวนำของตะแกรงตาข่ายห่างกันไม่สม่ำเสมอ 13
ฉัตรชัย เทียบศรไชย ศุลี บรรจงจิตร นิทัศน์ กฤษณจินดา

4. การหาค่ากระแสแอคทีฟของการสังเคราะห์กระแสอ้างอิงสำหรับวงจรกรองกำลังแอคทีฟหนึ่งเฟสโดยใช้โครงข่ายประสาทเทียมเพอร์เซ็บตรอนหลายชั้น 19
เอกวิทย์ หายักวงษ์ วิจิตร กิณเรศ สมชาติ จิริวิภากร

5. การออกแบบและวิเคราะห์บัลลาสต์อิเล็กทรอนิกส์สำหรับหลอดฟลูออเรสเซนต์ 36 วัตต์ 2 หลอดที่สามารถหรี่แสงได้โดยใช้การออสซิลเลตด้วยตัวเอง 25
ณรงค์กรณ์ ผกาแก้ว วิจิตร กิณเรศ

6. ผลกระทบที่เกิดจากการแทรกสอดในระบบเซลลูลาร์ ซีดีเอ็มเอ แถบกว้าง เมื่อมีการใช้งานบริการลักษณะต่าง ๆ 31
คมสัน กอชัชวาล สมยศ จุณณะปิยะ พิเชฐ ม่วงนวล

7. การประยุกต์ใช้เวฟเลทแยกเสียงพยัญชนะ เสียงสระ ภาษาไทย 37
นริศ บุญศักดิ์เฉลิม ไกรสิน ส่งวัฒนา

8. การสังเคราะห์วัสดุประกอบจากขวดพอลิเอทิลีนที่ใช้แล้วกับเศษผงหนังสัตว์ เพื่อใช้ทดแทนไม้หมอนรางรถไฟ 42
จันทนา เทศเจริญ ไพศาล นาคพิพัฒน์

9. ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบต่อเนื่องจากละอองไอแอลกอฮอล์ และ Ferrocene 48
ปฎิคม ศรีชมพล สุธิชัย ชัยสิทธิศักดิ์

10. การสร้างชาโดว์มาส์คโดยวิธีการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า 54
สุรศักดิ์ มนัสชง พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ ถนอม โลมาศ อนุรัตน์ วิศิษฏ์สรอรรถ อดิสร เตือนตรานนท์ สุธิชัย ชัยสิทธิศักดิ์

11. การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์จากแอลกอฮอล์ด้วยวิธี CVD 60
พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ จิติ หนูแก้ว อดิสร เตือนตรานนท์ สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์

12. ผลของความหนาชั้นฟิล์มเพชรและอินทรินซิคที่มีผลต่อโฟโตไดโอดโครงสร้าง p-Diamond / i-Si / n^+ -Si 66
จักรพงศ์ ศุภเดช วิสุทธิ์ ฐิติรุ่งเรือง อัมพร โพธิ์ใย

การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์จากแอลกอฮอล์ด้วยวิธี CVD

Optimization of alcohol CVD synthesis conditions for carbon nanotubes

พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ[1] จิติ หนูแก้ว[2] อดิสร เตือนตรานนท์[3] สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์[1]

[1]ห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุและอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์(Nemd Lab) ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์

[2]ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[3]ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ(NECTEC)

บทคัดย่อ

รายงานนี้ได้เสนอการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์(CNTs) ด้วยแอลกอฮอล์โดยใช้วิธี CVD แบบความร้อนโดยใช้เหล็กและโคบอลท์บนผงซีโอไลท์เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้เอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนที่ความดันต่ำ การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อการเกิด CNTs ทำได้โดยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและรามานสเปกโตรสโคปี พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นแต่ไม่เกิน 800°C จะทำให้ความบริสุทธิ์(อัตราส่วนระหว่างความเข้มของ G-band กับ D-band; I(G)/I(D)) และขนาดของ CNTs เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 800°C ความบริสุทธิ์ของทิวป์กลับลดลง เมื่อทำการปรับเปลี่ยนความดัน พบว่าความดันในช่วง 0.5-1mbar ความบริสุทธิ์ของทิวป์เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แต่ความดันมากกว่าช่วง 1-5mbar ขึ้นไปจะทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์ที่ได้ลดลงและขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้นโดยสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิด CNTs ในการทดลองนี้อุณหภูมิและความดันในการสังเคราะห์อยู่ที่ 800°C และ 1-5mbar ตามลำดับ โดยอัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าประมาณ 10

Abstract

Carbon nanotubes(CNTs) were successfully synthesized using the alcohol chemical vapor deposition(CVD) technique. The experiments were performed at a low pressure using ethanol as a carbon source and Fe-Co over zeolite powders as a catalyst. The influences of growth temperature and pressure on the formation of CNTs were investigated using scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The results showed that the high growth temperatures(<800°C) could increase the purity(intensity ratio of G-band to D-band; I(G)/I(D)) and diameter of the CNTs. On the other hand, the purity at high growth temperatures over 800°C of CNTs were decreased. The purity of CNTs were increased when vary range of pressure at 0.5-1mbar. But the high growth pressure over range 1-5mbar could decrease the purity and increase diameter of the CNTs. The optimal temperature and pressure were 800°C and 1-5mbar, respectively. The obtained CNTs had I(G)/I(D) ratio of ~10.

1.บทนำ

ด้วยลักษณะเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์(Carbon nanotubes;CNTs)[1] ไม่ว่าจะเป็น คุณสมบัติทางกลที่มีค่ายังโมดูลัส(Young's modulus) ซึ่งมากกว่า 10 เท่าของเหล็ก คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นได้ทั้งเซมิคอนดักเตอร์และตัวนำ และโครงสร้างที่มีขนาดนาโนเมตร จึงทำให้นักวิทยาศาสตร์หันมาสนใจกับวัสดุชนิดนี้เป็นพิเศษ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำนาโนทิวป์มาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ระดับนาโนเมตร ไม่ว่าจะเป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ หรืออุปกรณ์เซ็นเซอร์ตรวจจับ

เท่ากับอุณหภูมิห้อง จึงนำแผ่นซิลิคอนที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์เคลือบอยู่ด้านบนไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูง(High resolution scanning electron microscopy) และรามานสเปกโตสโคปี(raman spectroscopy)

3. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในการทดลองได้ทำการทดลองเปลี่ยนค่าอุณหภูมิสังเคราะห์ตั้งแต่ 550°C-900°C และความดันระหว่างการสังเคราะห์ 0.5-30mbar ซึ่งพารามิเตอร์ทั้งสองมีผลอย่างมากต่อการเกิด CNTs ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

3.1 ผลกระทบของอุณหภูมิ

ในรูปที่2 (ก) (ข) (ค) และ (ง) แสดงภาพจาก SEM ที่ได้จากการสังเคราะห์ CNTs ความดัน 1-5mbar ที่อุณหภูมิ(ภายในท่อควอ๊ซ) 550°C, 600°C, 700°C, 800°C และ 900°C ตามลำดับ เมื่อสังเกตผลการทดลองที่อุณหภูมิต่ำที่ 550°C พบว่าเกิด CNTs ค่อนข้างน้อย และเมื่อสังเกตจากรามานเสปคตรัมในรูปที่ 3(ก) (อธิบายภายหลัง) จะพบว่ามีพีคของ D-band ในอัตราส่วนที่สูง ซึ่งเป็นพีครามานที่เกิดจากคาร์บอนที่มีพันธะไม่สมบูรณ์ เช่น อะมอฟัสคาร์บอน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำเกินไปจึงทำให้ประสิทธิภาพการแตกตัวของอะตอมคาร์บอนต่ำ ทำให้เกิดการแตกตัวอาจเป็นอนุภาคอะมอฟัสคาร์บอนซึ่งเกิดได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น(600 – 900°C) จะสังเกตจากภาพ SEM จะเห็นว่ามี CNTs เกิดอย่างหนาแน่นมากกว่าที่อุณหภูมิ 550°C อย่างไรก็ตามจากรูปถ่าย SEM ก็ไม่สามารถบอกได้ว่า CNTs ที่สังเคราะห์ได้ในอุณหภูมิช่วง 600°C - 900°C ที่อุณหภูมิใดมีความหนาแน่นมากกว่ากัน อย่างไรก็ตามเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโตสโคปีในรูปที่3 ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อความบริสุทธิ์และขนาดของทิวป์

ในรูปที่ 3 แสดงรามานเสปคตรัมของ CNTs ที่สังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 3(ก) จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 550°C มีค่าความเข้มของพีค G(G-band ~1590cm^{-1}) ซึ่งแสดงถึงคาร์บอนนาโนทิวป์ มีค่าใกล้เคียงกับความเข้มของพีค D(D-band ~1330cm^{-1}) ซึ่งแสดงถึงอะมอฟัสคาร์บอนหรือความไม่สมบูรณ์ของผลึก จึงทำให้อัตราส่วนความเข้มของพีค G ต่อพีค D (I(G)/I(D)) ซึ่งแสดงถึงความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึกมีค่าต่ำ ~1 ดังแสดงในรูปที่4 อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสังเคราะห์สูงขึ้น จะพบว่าความเข้มของพีค D ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณของอะมอฟัสคาร์บอนในชิ้นงานลดลง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 800°C มีอัตราส่วนของ I(G)/I(D) สูงสุดที่ ~10 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก็อาจจะทำให้การแตกตัวของอะตอมคาร์บอนจากไอแอลกอฮอล์มีประสิทธิภาพมากขึ้นส่งผลให้อนุมูล OH มีประสิทธิภาพในการกัดกร่อนมากขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) สูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 900°C พบว่าความเข้มของพีค D กลับมีค่าสูงขึ้น จึงทำให้ความบริสุทธิ์ที่ได้ลดลง โดยมีอัตราส่วนของ I(G)/I(D) ลดลงอยู่ที่ ~2 ซึ่งสาเหตุที่เกิดนั้นอาจเกิดจากจากซีโอไลท์ที่ใช้ในการทดลองนี้มีอัตราส่วนระหว่าง SiO_2 กับ Al_2O_3 อยู่ที่ 7.5 ซึ่งต่ำกว่าในรายงานก่อนหน้านี้[5] ทำให้ไม่สามารถทนต่อสภาวะที่อุณหภูมิสูงได้ จึงเกิดเป็นสิ่งแปลกปลอมที่ส่งผลต่อการเกิด CNTs อย่างไรก็ตามต้องทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมเพื่อให้ได้ข้อสรุปที่แน่ชัดต่อไป

ในรูปที่ 3(ข) แสดงรามานเสปคตรัมในโหมด RBM(radial breathing mode) ในย่านความถี่ต่ำ(150-400cm^{-1}) ซึ่งโหมด RBM นี้จะเกิดขึ้นกับทิวป์ที่มีขนาดเล็กหรือ SWCNTs และสัมพันธ์กับขนาดของทิวป์ ตามสมการ $d(nm) = 248(cm^{-1})/\ \omega\ cm^{-1}$ โดยที่ d คือขนาดของทิวป์ ω คือรามานชิฟท์(Raman shift)[6] จากรูป 3(ข) สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นเสปคตรัมมีแนวโน้มไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลง แสดงว่าขนาดของทิวป์มีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพในการรวมตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะสูงขึ้นด้วย จึงทำให้อนุภาคของโลหะมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ CNTs ที่ก่อตัวขึ้นมีขนาดใหญ่ขึ้น

ก๊าซต่างๆ วิธีหลักในการสังเคราะห์ CNTs มีอยู่ 3 วิธี[2] คือ วิธีอาร์คดิสชาร์จ(Arc discharge) วิธีระเหิดด้วยเลเซอร์(laser ablation) และ วิธี CVD(chemical vapor deposition) โดยสองวิธีแรก จะผลิต CNTs ได้ในรูปแบบที่เป็นผงเท่านั้น ในขณะที่วิธี CVD จะสามารถผลิตได้ทั้งรูปแบบที่เป็นผงและผลิตอยู่บนฐานรอง นอกจากนี้วิธี CVD ยังง่ายต่อการควบคุมสภาวะการเกิดของนาโนทิวป์ได้ เช่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาวและทิศทางการเกิด วิธี CVD ก็มีหลากหลายวิธี โดยแต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกัน[3]แต่โดยทั่วไปวิธี CVD จะใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา(catalyst) เช่น Co, Ni และ Fe ในการแตกตัวของแหล่งคาร์บอนซึ่งมักจะอยู่ในรูปของก๊าซชนิดไฮโดรคาร์บอน(C_xH_y)[1] เช่น C_2H_2 หรือ CH_4 หรือก๊าซ CO และเมื่อเร็วๆนี้ได้มีการพัฒนาการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธี CVD โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนโดยกลุ่มนักวิจัยของ Prof. Maruyama)[3-4] ซึ่งสามารถสังเคราะห์ CNTs แบบผนังเดี่ยว (Single-walled CNTs; SWNTs) มีความบริสุทธิ์สูงที่อุณหภูมิเพียง 600°C ได้มีการวิเคราะห์กันว่าสาเหตุที่ทำให้สามารถสังเคราะห์ CNTs ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำนั้น เกิดจากการเกิดอนุมูล(radical) ของ OH ไปกัดกร่อน (etch) พันธะคาร์บอนที่ไม่สมบูรณ์หรือสิ่งแปลกปลอม เช่น อะมอฟัสคาร์บอน(amorphous carbon) ในระหว่างการปลูกนาโนทิวป์ ทำให้วิธีการสังเคราะห์ CNTs โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นที่น่าจับตามองเป็นอย่างยิ่งสำหรับการสังเคราะห์ CNTs ในเชิงพาณิชย์

ในรายงานนี้เราทำการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนโดยวิธี CVD แบบความร้อน แอลกอฮอล์ที่ใช้คือเอทานอล (ethanol) โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือเหล็กกับโคบอลท์ผสมกับซีโอไลท์(zeolite) โดยได้ศึกษาสภาวะของ CVD ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในช่วง 550-900°C และความดันในช่วง 0.5-30mbar ที่มีผลต่อการเกิดของ CNTs วิเคราะห์การเกิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน(scanning electron microscope; SEM) และรามานสเปกโตสโคปี(raman spectroscopy)

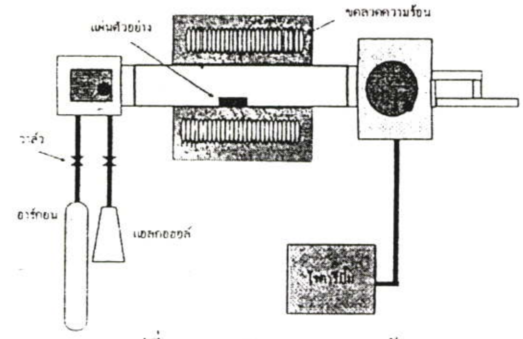
2. การทดลอง

2.1 ขั้นตอนการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา

เหล็กอะซิเตท($Fe(CH_3COO)_2$) และ โคบอลท์อะซิเตท($Co(CH_3COO)_2{*}4H_2O$) ถูกนำมาใช้เป็นโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 0.018g และ 0.027g ตามลำดับ โดยผสมกับซีโอไลท์(ชนิด Y, SiO_2/Al_2O_3 = 7.5:1) ที่ปริมาณ 0.125g แล้วนำไปละลายด้วยเอทานอลในปริมาณ 10ml จากนั้นนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิค 30 นาทีเพื่อให้ละลายเข้ากัน สุดท้ายนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลามากกว่า 20 ชั่วโมง

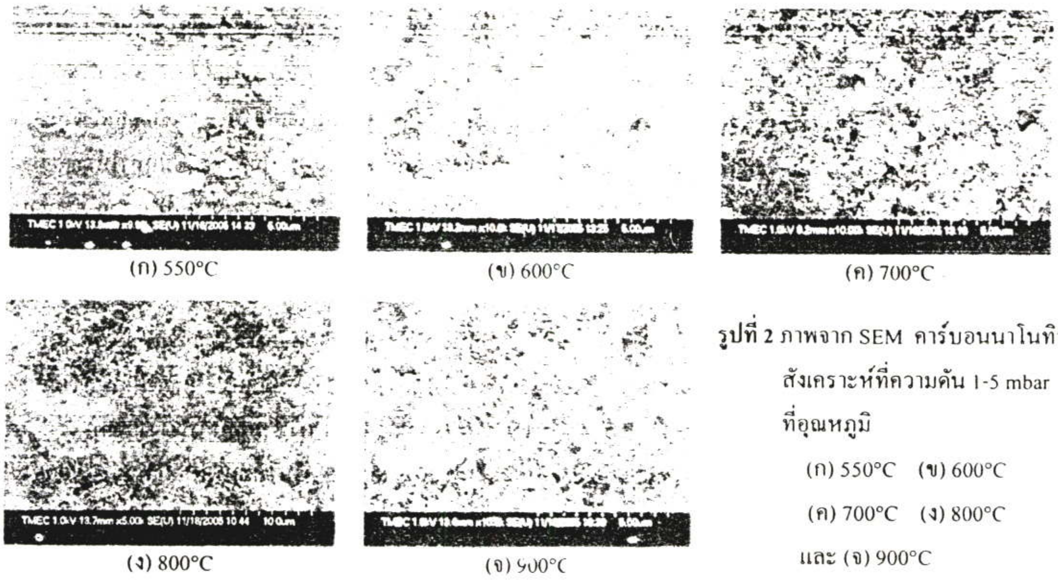
2.2 ขั้นตอนการปลูก CNTs

รูปที่ 1 แสดงระบบของ CVD แบบความร้อน โดยใช้เอทานอลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน แผ่นซิลิคอนซึ่งมีโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบอยู่ด้านบนวางอยู่บริเวณตรงกลางของท่อควอ๊ซ รอบๆของท่อจะมีขดลวดความร้อนเพื่อให้ความร้อนแก่ระบบ



รูปที่ 1 ระบบ CVD แบบความร้อน

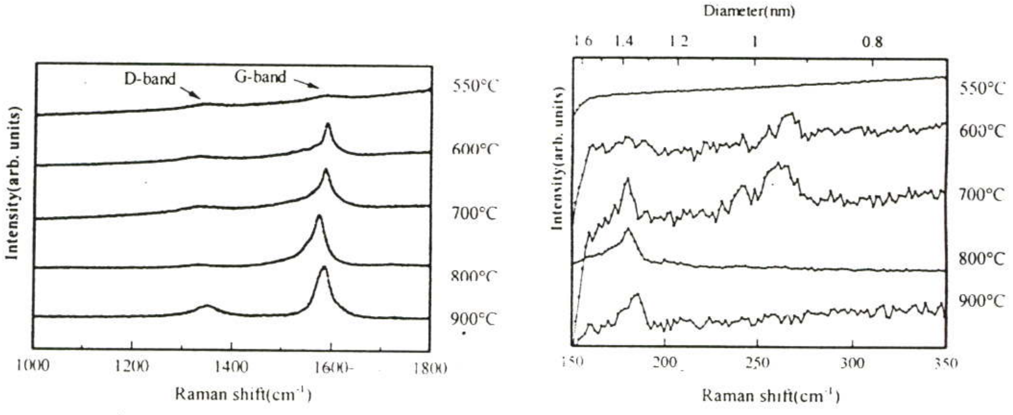
หลังจากนำแผ่นซิลิคอนไปวางไว้บริเวณตรงกลางของท่อควอ๊ซแล้ว จะดูดอากาศออกจากท่อควอ๊ซให้เป็นสุญญากาศที่ระดับ $6.6X10^{-2}$mbar ด้วยโรตารีปั๊ม จากนั้นให้ความร้อนแก่ระบบเป็นเวลา 30-60 นาที ซึ่งระหว่างนี้จะปล่อยก๊าซอาร์กอนเข้าไปในระบบด้วยอัตราการไหล 200sccm เมื่ออุณหภูมิอยู่ในระดับที่ต้องการ ก็จะทำการปิดวาล์วอาร์กอน จากนั้นปล่อยแอลกอฮอล์เข้าสู่ระบบเพื่อทำการปลูกคาร์บอนนาโนทิวป์ เมื่อครบเวลาที่กำหนดก็จะปิดวาล์วเพื่อหยุดการไหลของแอลกอฮอล์ แล้วปล่อยอาร์กอนเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 100sccm จนความร้อนของระบบเย็นลง



(ก) 550°C (ข) 600°C (ค) 700°C

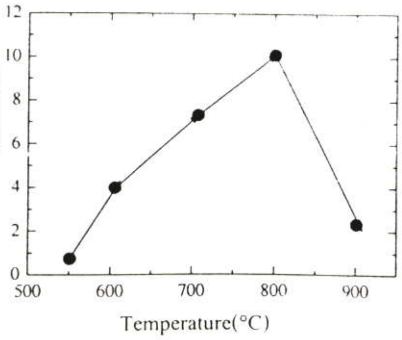
(ง) 800°C (จ) 900°C

รูปที่ 2 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์ สังเคราะห์ที่ความดัน 1-5 mbar ที่อุณหภูมิ
(ก) 550°C (ข) 600°C
(ค) 700°C (ง) 800°C
และ (จ) 900°C



(ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 3 รามานสเปคตรัมของ CNTs สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆที่ความดัน 1-5mbar ในโหมด (ก) ความถี่สูง (ข) ความถี่ RBM

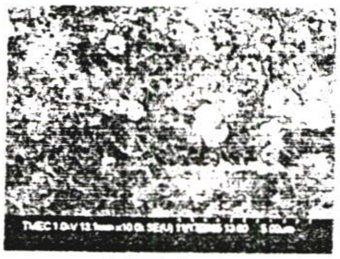


รูปที่ 4 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D) กับอุณหภูมิต่างๆ ที่ทำการสังเคราะห์ CNTs ที่ความดัน 1-5mbar

3.2 ผลกระทบของความดัน

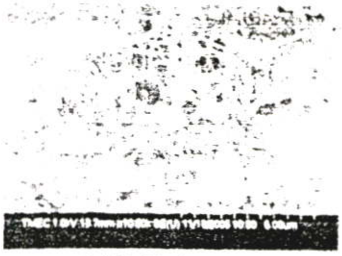
ในรูปที่ 5 (ก) (ข) (ค) และ (ง) แสดงภาพ SEM ของ CNTs สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่ความดัน 0.5 1-5 10-15 และ 20-30mbar ตามลำดับ เมื่อสังเกตที่ความดัน 0.5mbar พบว่าความหนาแน่นของการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ค่อนข้างน้อย ทั้งนี้อาจเกิดจากปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เข้ามาในระบบน้อยเกินไป จึงทำให้เกิดทิวป์ในปริมาณที่น้อย และเมื่อปรับความดันไปที่ 1-5 และ 10-15mbar พบว่ามีความหนาแน่นมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อให้ความดันเพิ่มขึ้นเป็น 20-30mbar พบว่าความหนาแน่นกลับน้อยลง รูปที่ 6 แสดงรามานสเปคตรัมของ CNTs ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ความดันต่างๆ จากรามานสเปคตรัมในโหมดความถี่สูงในรูป 6(ก) พบว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้นความเข้มของพีค D มีค่าสูงขึ้น ทำให้อัตราส่วนของ I(G)/I(D) มีค่าลดลง(รูปที่ 7) จากผลการทดลองนี้ทำให้ทราบว่าอัตราส่วนของ I(G)/I(D) สูงสุดอยู่ที่ความดัน 1-5mbar เนื่องจากความดันจะแปรผันตามไอดีคือแอลกอฮอล์กับไอเสียคือไอแอลกอฮอล์นี้ผ่านความร้อนแล้ว ดังนั้นถ้าความดันเพิ่มขึ้นก็ทำให้ไอเสียในระบบมากขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้อัตราส่วน I(G)/I(D) ลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น หมายเหตุ เมื่อ CNTs ที่สังเคราะห์ขึ้นที่ความดัน 0.5mbar นั้นมีค่อนข้างน้อยทำให้ยากต่อการวัดรามานสเปกโตสโคปี ซึ่งทำให้พีครามานในโหมด RBM และในย่านความถี่สูง I(G)/I(D) มีค่าผิดพลาดไป เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 6(ข) ซึ่งแสดงรามานสเปคตรัมในโหมด RBM พบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นสเปคตรัมมีแนวโน้มค่อนข้างไปทางรามานชิฟท์ที่ต่ำลงเล็กน้อย แสดงว่าขนาดของทิวป์มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น

(ก) 0.5mbar



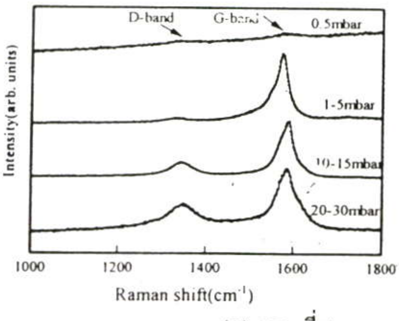
(ข) 1-5mbar

(ค) 10-15mbar

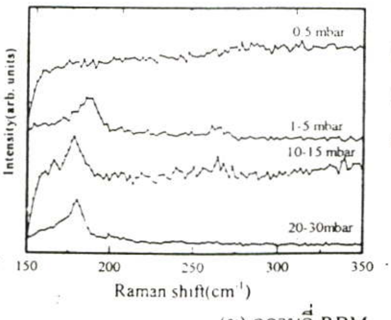


(ง) 20-30mbar

รูปที่ 5 ภาพจาก SEM คาร์บอนนาโนทิวป์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่ความดัน
(ก) 0.5mbar (ข) 1-5mbar
(ค) 10-15mbar และ (ง) 20-30mbar

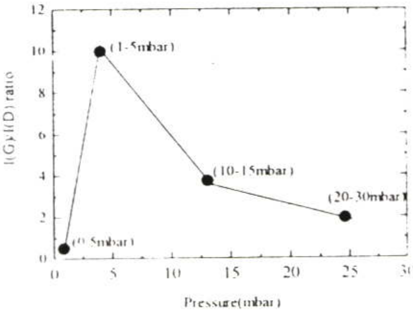


(ก) ความถี่สูง



(ข) ความถี่ RBM

รูปที่ 6 รามานสเปคตรัมของ CNTs สังเคราะห์ที่ความดันต่างๆที่อุณหภูมิ 800°C ในโหมด
(ก) ความถี่สูง
(ข) ความถี่ RBM



รูปที่ 7 อัตราส่วนระหว่าง I(G)/I(D)กับ ความดันต่างๆที่ทำการสังเคราะห์ CNTs ที่อุณหภูมิ 800°C

4.สรุปผลการทดลอง

ในรายงานนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและความดันที่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนนาโนทิวป์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธี CVD แบบความร้อนโดยใช้เอทานอลและเหล็กโคบอลท์ผสมซีโอไลท์ เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ โดยอุณหภูมิในการสังเคราะห์อยู่ในช่วง 550-900°C และความดันอยู่ในช่วง 0.5-30mbar จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 550-800°C ที่ความดัน 1-5mbar เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์(I(G)/I(D)) เพิ่มมากขึ้น และอุณหภูมิสูงขึ้นยังส่งผลให้ขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 800°C ความบริสุทธิ์ของทิวป์กลับลดลง เมื่อปรับเปลี่ยนความดันและให้อุณหภูมิคงที่อยู่ที่ 800°C พบว่าเมื่อความดันในช่วง 0.5-1mbar ความบริสุทธิ์ของทิวป์เพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันมากกว่าช่วง 1-5mbar ขึ้นไปจะทำให้ความบริสุทธิ์ของทิวป์ที่ได้ลดลงและขนาดของทิวป์ใหญ่ขึ้น โดยความดันที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ CNTs อยู่ในช่วง 1-5mbar และที่อุณหภูมิ 800°C ซึ่งมีความบริสุทธิ์ของทิวป์มากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 10

5. กิตติกรรมประกาศ

ผลการวิจัย พัฒนาและวิศวกรรม ภายใต้โครงการนี้ได้รับการสนับสนุนจากเงินทุนอุดหนุนโครงการวิจัย พัฒนาและวิศวกรรมของศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ และขอขอบคุณ ศูนย์เทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ สำหรับภาพถ่าย SEM

6.เอกสารอ้างอิง

[1] Dresselhaus M S,Dresselhaus G and Avouris Carbon Nanotubes:Synthesis, Structure, Properties, and application(New York:Springer).

[2] สุธิชัย ชัยสิทธิ์ศักดิ์ และ จิติ หนูแก้ว,"การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์" วารสาร LAB.TODAY, **13**(2547) หน้า 14-20.

[3] M.Krhno, S.Maruyama, Applied Physics A, **79**(2004) 787-790.

[4] S.Maruyama et al..., Chemical Physics Letters **360**(2002) 229-234.

[5] Y.Murakami, S.Maruyama, Chemical Physics Letters, **374**(2003) 53-58.

[6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Joriod, Physics Reports **409** (2005) 47–99

การสร้างชาโดว์มาส์คโดยวิธีการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า

Fabrication of Shadow Masks Using Nickel Electroplating

สุรศักดิ์ มนัสชง[1] พิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ[1] ถนอม โลมาศ[2] อนุรัตน์ วิศิษฏ์สรอรรถ[2] อดิสร เตือนตรานนท์[2] และ สุธิชัย ชัยสิทธิศักดิ์[1]*

[1] ห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุและอุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[2] ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

บทคัดย่อ

ชาโดว์มาส์ค (shadow-masks) ถูกใช้อย่างแพร่หลายในการสร้างลวดลายในกระบวนการปลูกฟิล์มด้วยวิธีการระเหยและวิธีสปัตเตอร์ในระบบสุญญากาศ เนื่องจากสร้างได้ง่ายและเสียค่าใช้จ่ายต่ำ ในรายงานนี้เป็นการสร้างชาโดว์มาส์คนิกเกิลที่ได้จากวิธีการชุบด้วยไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคโฟโตรีซีสท์ (photoresist) น้ำยาอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่ใช้เป็นชนิดนิกเกิลซัลเฟต (nickel sulfate) โดยศึกษาผลของค่า pH และความสะอาดของน้ำยาอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อการการเกิดของฟิล์มนิกเกิลจากผลของการสร้างชาโดว์มาส์คนิกเกิลขนาด 85 mm x 85 mm ที่มีลวดลายแคบที่สุดอยู่ที่ 0.2 mm พบว่าชาโดว์มาส์คนิกเกิลที่ได้มีความเรียบสม่ำเสมอ และมีขนาดคลาดเคลื่อนจากต้นแบบ 0.07 mm

Abstract

A shadow-mask is used in a wide range of making patterns in vacuum evaporation and sputtering deposition processes, due to its simplicity and low-cost. In this report, we present the fabrication of electroplated nickel shadow-masks using photo-resist techniques. The used electrolyte was based on nickel sulfate solutions. The effects of pH and cleanness of electrolyte on the formation of nickel films were investigated. From the result of making 85 mm x 85 mm-size mask with a smallest width of 0.2 mm, it was found that the obtained mask was smooth and uniform and had a size-miss in the range of 0.07 mm.

1. บทนำ

วิธีการสร้างลวดลาย (pattern) ในกระบวนการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในระบบสุญญากาศ (เช่น วิธีการระเหยสารด้วยความร้อน หรือด้วยลำอิเล็กตรอน หรือวิธีการสปัตเตอร์) วิธีหนึ่ง คือ การใช้ชาโดว์มาส์ค (shadow-masks, stencils) ซึ่งเป็นวิธีที่ถูกพัฒนาขึ้นตั้งแต่เริ่มมีการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับการสร้างลวดลายด้วยวิธีอื่น เช่น วิธี Lithography การใช้ชาโดว์มาส์ค จะไม่สามารถสร้างลวดลายที่มีขนาดเล็ก หรือมุมโค้ง ได้ตามที่ต้องการ ทั้งนี้เนื่องจาก ข้อจำกัดทางด้านประสิทธิภาพของชาโดว์มาส์ค อย่างไรก็ตามในปัจจุบัน ได้มีการพัฒนาการสร้างชาโดว์มาส์คที่มีความละเอียดสูง เพื่อให้สามารถใช้สร้างลวดลายในระดับซับไมครอน (sub-micron) ได้ [1] ทำให้การสร้างลวดลายด้วยชาโดว์มาส์ค ยังคงได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายจนกระทั่งทุกวันนี้ ทั้งนี้ก็เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก สามารถสร้างลวดลายได้ทีละมากๆ รวดเร็ว และเสียค่าใช้จ่ายต่ำ

ในรายงานนี้เป็นการสร้างชาโดว์มาส์คจากฟิล์มหนานิกเกิลด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (electroplating หรือ electrodeposition หรือ electroforming) ข้อดีของวิธีชุบโลหะด้วยไฟฟ้า คือ สามารถสร้างชาโดว์มาส์คที่มีลวดลายขนาดเล็กได้ และเสียค่าใช้จ่ายไม่มาก และสาเหตุที่เลือกนิกเกิลก็เนื่องจากมีอัตราการเกิดสูงและสามารถควบง่าย ทนต่อการกัดกหลุดลอก และราคาถูก เมื่อเทียบกับโลหะอื่นๆ [2] โดยได้ทำการสร้างชาโดว์มาส์คขนาด 85 mm x 85 mm ที่มีลวดลายขนาดเล็กที่สุดอยู่ที่ 0.2 mm โดยศึกษาผลของค่า pH และความสะอาดของน้ำยาอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่มีผลต่อการการเกิดของฟิล์มนิกเกิล

2. หลักการชุบด้วยไฟฟ้า

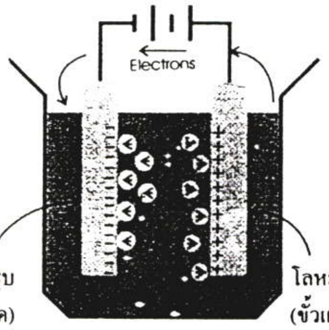
การชุบโลหะด้วยไฟฟ้าเป็นการทำให้โลหะที่ต้องการ ไปเคลือบบนผิววัตถุโดยกรรมวิธีทางเคมีและไฟฟ้า โดยนำชิ้นงานที่ต้องการจะชุบ ซึ่งจะต้องเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี ลงในบ่อชุบที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แล้วต่อเข้ากับขั้วลบของแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าตรง ซึ่งเรียกว่าขั้วลบหรือขั้วแคโทด (cathode) ส่วนขั้วบวกหรือขั้วแอโนด (anode) จะต่อเข้ากับโลหะตัวล่อ (anode material) ซึ่งโดยส่วนมากมักจะเป็นโลหะชนิดเดียวกับโลหะที่ต้องการจะชุบ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้จะต้องมีอิออนของโลหะที่ต้องการจะชุบ เช่น ถ้าต้องการชุบนิกเกิลก็ต้องมีอิออนนิกเกิลเป็นต้น โดยกระแสไฟฟ้าจะเป็นตัวบังคับให้อิออนของโลหะมาเกาะที่ขั้วแคโทด ซึ่งเป็นชิ้นงาน รูปที่ 1 แสดงตัวอย่างการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า ทางด้านขั้วแคโทด อิออน Ni^{2+} ที่อยู่ในสารละลายจะรับอิเล็กตรอนจากขั้วแอโนด เกิดเป็นอะตอมนิกเกิลเกาะตามสมการ

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni\,(s) \quad (1)$$

และที่ขั้วแอโนด ตัวล่อนิกเกิลจะแตกตัวเป็นอิออนละลายในสารละลาย และให้อิเล็กตรอน ตามสมการ

$$Ni\,(s) \rightarrow Ni^{2+} + 2e^{-} \quad (2)$$

ความหนาของนิกเกิลที่ชุบจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย ความหนาแน่นกระแสที่ให้ และเวลาในการชุบ ขณะที่เกิดปฏิกิริยา จะเกิดก๊าซออกซิเจนขึ้นที่ขั้วแอโนด และก๊าซไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด [3-5]



รูปที่ 1 วิธีการชุบนิกเกิลด้วยไฟฟ้า และแบบจำลองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

3. การทดลอง

3.1. การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

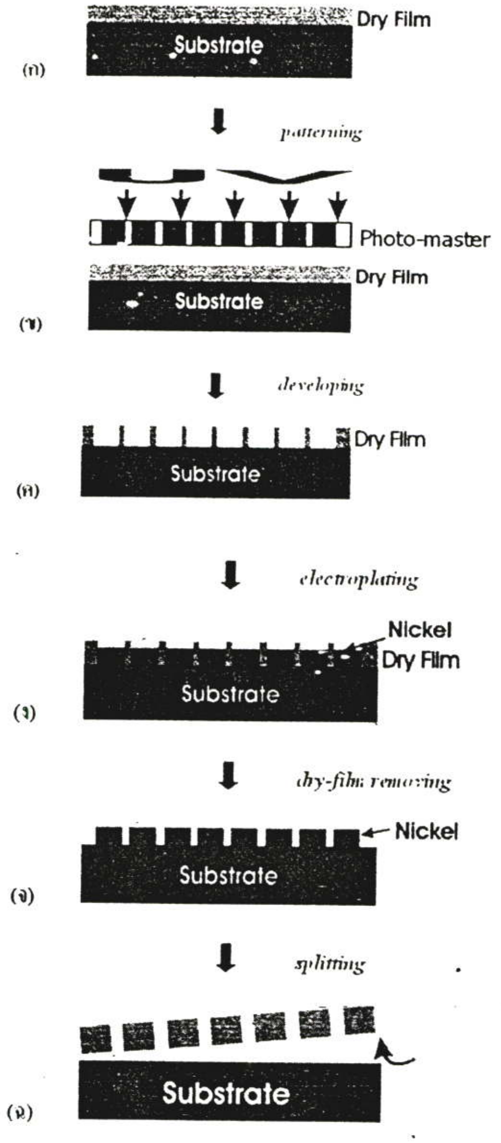
น้ำยาชุบนิกเกิลจะมีส่วนผสมของอิออนหลายชนิด ซึ่งจะประกอบด้วย นิกเกิลซัลเฟต ($NiSO_4.6H_2O$) 240-300 g/L นิกเกิลคลอไรด์ ($NiCl_2.6H_2O$) 40-60 g/L กรดบอริค (H_3BO_3) 35-45 g/L น้ำยาพื้นนิกเกิล10-15 cc/L น้ำยาเงานิกเกิล1-3 cc/L ค่า pH อยู่ในช่วง 3.0-6.0 โดยสารเคมีที่ใช้มีหน้าที่ดังนี้ [3-4] : *นิกเกิลซัลเฟต* เป็นเกลือให้นิกเกิลอิออนในสารละลาย ซึ่งจะกลายเป็นโลหะนิกเกิลที่ไปจับเคลือบบนชิ้นงานที่ทำการชุบ *นิกเกิลคลอไรด์* มีหน้าที่หลักคือ เป็นตัวทำให้การละลายของขั้วบวกดีขึ้น (รูปที่ 1) และยังช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าของน้ำยาชุบ ทำให้ได้ฟิล์มที่มีความสม่ำเสมอมากขึ้น *กรดบอริค* ทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ (buffer) ในการควบคุมค่า pH ของน้ำยาชุบบริเวณแคโทดให้คงที่ และยังป้องกันไม่ให้เกิดการไหม้ในกรณีที่ใช้กระแสสูงๆ อีกด้วย *น้ำยาเงา (Brightener)* เป็นตัวเพิ่มความเงาให้กับผิวงานที่ชุบ โดยช่วยทำให้นิกเกิลเรียงตัวกับอยู่เป็นชั้น ๆ บาง บนผิวของชิ้นงาน

3.2 การเตรียมชิ้นงาน

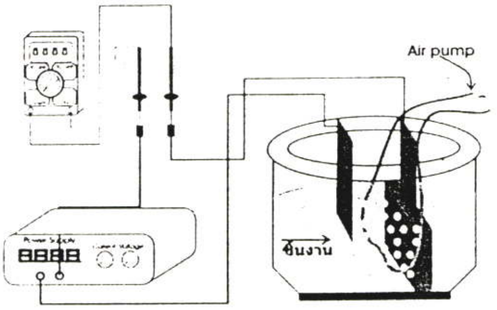
ประสิทธิภาพของการชุบนั้นจะขึ้นกับการเกาะติดแน่นของฟิล์มนิกเกิลที่จะชุบกับฐานรองที่ใช้เป็นแคโทด ดังนั้นการทำความสะอาดผิวฐานรองจึงนับว่าเป็นสิ่งสำคัญ การชุบบนผิวที่สกปรก เช่น มีคราบไขมัน น้ำมัน หรือรอยเปื้อนอื่นๆ จะทำให้ผิวงานที่ผ่านการชุบนั้นลอกออกได้ง่าย ในการทดลองนี้ใช้อัลตร้าโซนิค [4] ในการทำให้สิ่งสกปรกเล็กๆ ที่เกาะติดบนผิวชิ้นงานหลุดออก โดยการสั่นในอะซิโตน (acetone) ตามด้วยในแอลกอฮอล์ (Methanol) และล้างด้วยน้ำบริสุทธ์ (DI) แล้วเป่าให้แห้งสนิทด้วยไนโตรเจน จากนั้น ฐานรองจะถูกนำไปขึ้นลวดลาย ซึ่งมีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2 ฐานรองที่ใช้คือ แผ่นสแตนเลสขัดเรียบขนาด 95 mm x 95 mm ใช้ dry-films ในการสร้างลวดลาย เพราะสามารถหาได้ง่ายในท้องตลาด ณ ที่นี้ ลวดลายของชาโดว์มาส์คที่สร้างขึ้นนั้น เป็นลวดลายสำหรับทำขั้วอลูมิเนียมของเซลล์แสงอาทิตย์ มีจำนวนทั้งหมด 49 เซลล์ แต่ละเซลล์มีขนาด 11.75 x 11.75 mm โดยขนาดของลวดลายที่เล็กที่สุดคือ 0.2 mm หลังจากที่ได้ลวดลายบนฐานรองแล้วก็จะนำไปทำการชุบนิกเกิลจากนั้นก็จะทำการลอกฟิล์มออกจากฐานรอง ซึ่งก็จะได้ชาโดว์มาส์คนิกเกิล

3.3. ขั้นตอนการชุบ

ระบบการชุบสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3 ซึ่งจะประกอบไปด้วย บ่อชุบที่ทำจากแก้ว ชิ้นงานที่มีลวดลาย ตัวล่อนิกเกิลที่เป็นเม็ดซึ่งใส่ในตะแกรงไทเทเนียม ปั๊มลมใช้ในการกวนสารละลาย แหล่งจ่ายไฟกระแสตรง และมิเตอร์วัดกระแส หลังจากต่อระบบตามรูปที่ 3 แล้วก็จะเริ่มทำการชุบโดยจ่ายไฟกระแสตรง ต่อขั้วบวกของแหล่งจ่ายให้กับตัวล่อและขั้วลบต่อกับชิ้นงาน อุณหภูมิของบ่อชุบคือ อุณหภูมิห้อง โดยความหนาของโลหะที่มาเกาะที่ผิวชิ้นงานจะแปรผันตามเวลาและความหนาแน่นกระแสที่ใช้ตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) [3, 5] ความหนาแน่นกระแสที่ใช้อยู่ประมาณ 30-60 mA/cm^2 โดยใช้เวลาในการชุบประมาณ 3-4 ชั่วโมงต่อหนึ่งชิ้นงาน ก็จะได้ฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 0.2-0.25 mm



รูปที่ 2 ขั้นตอนการเตรียมลวดลายบนฐานรองโดยใช้ dry-film (ก) รีด dry-film ให้แนบกับฐานรอง (ข) ฉายแสง UV (ultra violet) เพื่อให้ได้ส่วนที่ทำและไม่ทำปฏิกิริยาตามลวดลาย (ค) นำไป develop เพื่อเอา dry-film ส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก (ง) ทำการชุบนิกเกิล(จ) เอา dry-film ที่เหลือออก (ฉ) ลอกแผ่นฟิล์มหนานิกเกิลออกจากฐานรอง



รูปที่ 3 อุปกรณ์ที่ใช้ในขบวนการชุบด้วยไฟฟ้า

4. ผลการทดลองและวิเคราะห์

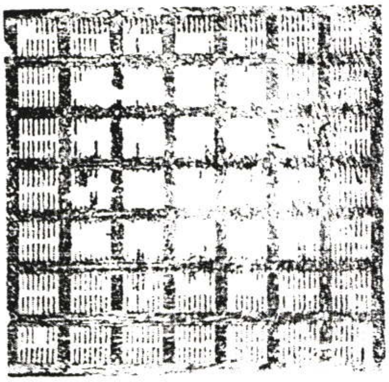
จากการทดลองหลายๆ ครั้งพบว่า สภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีผลอย่างมากต่อการเกิดของฟิล์มนิกเกิลโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ค่า pH ที่มีผลต่อการหลุดลอกของฟิล์ม และความสะอาดของสารละลายที่มีผลต่อความสมบูรณ์ของฟิล์ม โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1. ผลของค่า pH กับการหลุดลอกของฟิล์มนิกเกิล

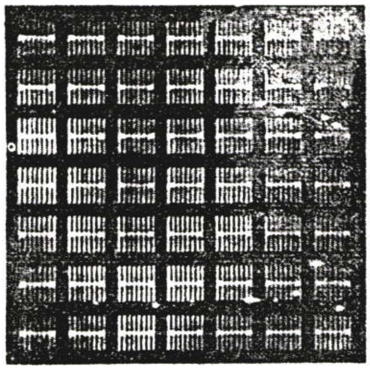
รูปที่ 4 (ก) และ (ข) แสดงภาพถ่ายของแผ่นชาโดว์มาส์คนิกเกิลบนฐานรอง โดยได้จากการชุบที่ค่า pH ที่ 5.0~6.0 และที่ 3.0~4.5 ตามลำดับ

จากรูปจะเห็นได้ว่าค่า pH มีผลอย่างมากต่อการหลุดลอกของนิกเกิลในกรณีที่ค่า pH อยู่ในช่วง 5.0~6.0 (รูปที่ 4 (ก)) ฟิล์มนิกเกิลที่ได้นั้น จะเกิดการหลุดลอกของนิกเกิลระหว่างการชุบ ทำให้นิกเกิลเกาะติดไม่ทั่วทั้งแผ่น โดยส่วนมากจะมาเกาะหนาแน่นที่บริเวณขอบของฐานรอง อย่างไรก็ตาม ถ้าค่า pH อยู่ในช่วง 3.0~4.5 (รูปที่ 4 (ข)) ฟิล์มนิกเกิลที่ได้ จะมีความเรียบและสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น

โดยทั่วไปแล้ว การละลายของขั้วแอโนดจะมีประสิทธิ์ที่สูงเกือบ 100 % อย่างไรก็ตาม ถ้า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่าสูงเกินไป จะทำให้อิออนไฮดรอกซิล (hydroxyl ions) เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของขั้วแอโนดลดลง [3] ซึ่งก็จะทำให้ความเข้มข้นของอิออน Ni^{2+} ในสารละลายเพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้อัตราการเกิดนิกเกิลลดลงและไม่สม่ำเสมอ ซึ่งเป็นสาเหตุของการหลุดลอก ค่าที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 3.0~4.5 โดยปรกติ ในระหว่างการชุบ ค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเพิ่มสูงขึ้นอย่างช้าๆ ซึ่งสามารถปรับค่า pH ให้ลดลงได้โดยการเติมกรดเช่น กรดซัลฟูริก แต่ในกรณีที่ค่า pH ต่ำเกินไป ก็สามารถแก้ไขได้ด้วยการเติมเบส เช่น นิกเกิลคาร์บอเนต เป็นต้น



(ก)



(ข)

รูปที่ 4 ภาพถ่ายของแผ่นฟิล์มนิกเกิลบนฐานรอง ขนาด 85 mm x 85 mm ที่ได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH แตกต่างกัน (ก) 5.0~6.0 และ (ข) 3.0~4.5 ค่า pH ที่เหมาะสมจะทำให้ฟิล์มนิกเกิลไม่หลุดลอก

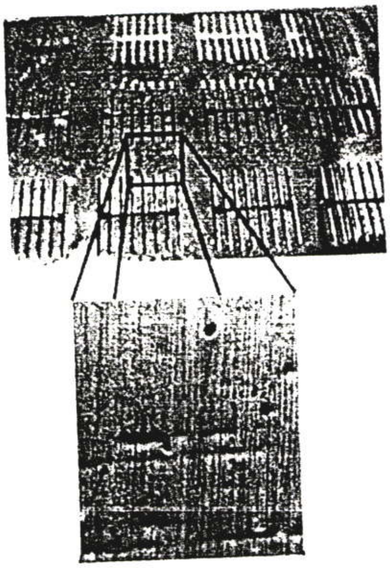
4.2. ความสะอาดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับตามด ในฟิล์มนิกเกิล

หลังจากที่ได้ทำการปรับค่า pH ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้ว ก็ไม่พบปัญหาการหลุดลอก แต่ฟิล์มนิกเกิลที่ได้นั้นยังไม่สมบูรณ์เพียงพอ เมื่อดูจากภายนอกจะสามารถสังเกตที่ผิวว่า มีรอยขีดข่วนทั่วแผ่นฟิล์ม (รูปที่ 5 (ก)) บางบริเวณ เมื่อส่องดูกับแสงไฟ จะสังเกตเห็นเป็นรูขนาดเล็กที่แสงส่องผ่านได้ และเมื่อสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์ จะพบว่ามีรอยร่องยาวหรือหลุม ดังรูปที่ 5 (ก) จากการตรวจสอบสาเหตุที่ทำให้เกิดรอยหรือหลุมที่มักเรียกกันว่า ตามด นั้น พบว่าเกิดจากความไม่สะอาดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอาจจะเป็นโลหะแปลกปลอม เช่น ทองแดง หรืออลูมิเนียม ที่หลุดออกจากนิกเกิลที่ใช้เป็นตัวล่อ หรือสายไฟฟ้า ที่จุ่มลงในบ่อชุบ อย่างไรก็ตาม ปัญหานี้ก็สามารถแก้ไขได้ด้วยการกรองและวิธีดัมมี่ (dummy) [4] จากการทำความสะอาดด้วยการกรองด้วยกระดาษกรองขนาดรู 20 μm พบว่ากระดาษกรองมีคราบสีน้ำตาลเกาะติด ซึ่งจะต้องทำการกรองประมาณ 2 – 3 ครั้ง ขึ้นอยู่กับความสกปรก นอกจากนี้ ยังได้ใช้ผ้าหุ้มตะแกรงไททาเนียมที่ใส่เม็ดนิกเกิลไว้ เพื่อป้องกันการหลุดลอยของสิ่งแปลกปลอมสู่สารละลาย อีกด้วย ฟิล์มนิกเกิลที่ได้หลังจากการทำความสะอาดสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้ว จะมีลักษณะที่สมบูรณ์ ราบเรียบ สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น และไม่มีตามด ดังแสดงในรูปที่ 5 (ข)

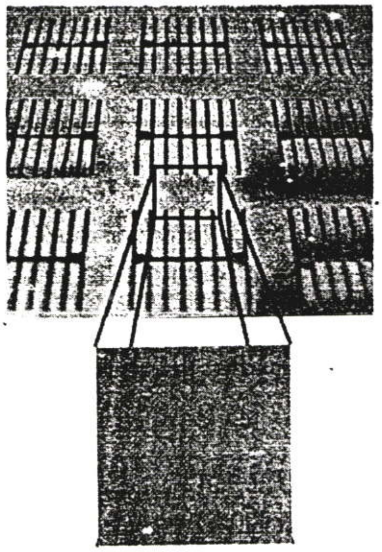
4.3. ลวดลายของชาโดว์ชาโดว์มาส์ค

หลังจากที่ได้ทำการปรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้อยู่ในสภาพที่เหมาะสม ก็จะสามารถสร้างชาโดว์มาส์คนิกเกิลที่สมบูรณ์ ไม่มีริ้วรอย และเรียบสม่ำเสมอได้

รูปที่ 6 แสดงขนาดของลวดลายของชาโดว์มาส์คนิกเกิลที่ได้ เปรียบเทียบกับลวดลายของต้นแบบ (แผ่นพิมพ์พลาสติกบาง) ที่ได้ออกแบบไว้ โดยในรูป 6 (ก) เป็นลวดลายที่มีลายที่เล็ก ขนาด 0.2 mm ในขณะที่ รูป 6 (ข) เป็นลวดลายที่มีลายที่ใหญ่ ขนาด 1.0 mm จากการวิเคราะห์พบว่า ขนาดของลวดลายที่ได้จะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของต้นแบบเฉลี่ยประมาณ 0.07 mm (ขนาด



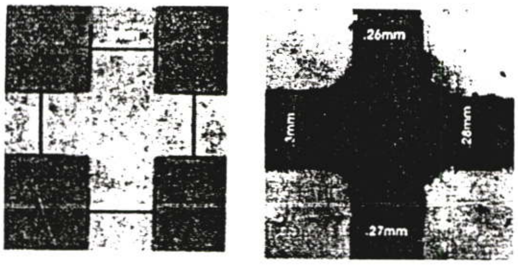
(ก)



(ข)

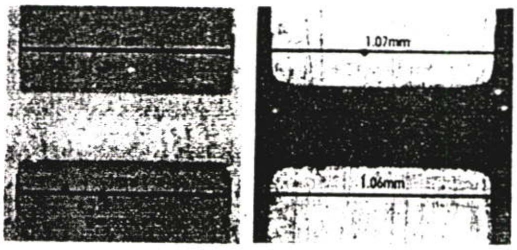
รูปที่ 5 ภาพถ่ายของชาโดว์มาส์คนิกเกิล(ก) แผ่นฟิล์มที่มีรอยตามด ที่ได้จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่สะอาด และ (ข) แผ่นฟิล์มที่ไม่มีรอยตามด หลังจากทำให้สะอาดด้วยการกรองและวิธีดัมมี่

ชาโดว์มาส์ค - ขนาดต้นแบบ) โดยไม่ขึ้นกับขนาดของลวดลาย ทำให้ไม่สามารถสร้างลวดลายที่มีขนาดเล็กมากๆ ได้ นอกจากนี้ ลวดลายที่ทำได้ก็ไม่สามารถทำให้เกิดเป็นมุมฉากตามที่ต้องการได้ (รูปที่ 6) ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อน ก็อาจจะเกิดจากการเลี้ยวแบนของแสงและความไม่สม่ำเสมอของมุมตกกระทบของแสงที่ใช้ในการสร้างลวดลายของ dry-film หรืออาจจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอในขั้นตอนของการชุบ ซึ่งอยู่ระหว่างการหาสาเหตุและปรับปรุง



ลวดลายของต้นแบบ ชาโดว์มาส์คนิกเกิลที่ได้

(ก)



ลวดลายของต้นแบบ ชาโดว์มาส์คนิกเกิลที่ได้

(ข)

รูปที่6 เปรียบเทียบขนาดของลวดลายของฟิล์มนิกเกิลที่ได้ กับลวดลายของต้นแบบ (ก) ลวดลายต้นแบบขนาด 0.2 mm (ข) ลวดลายต้นแบบขนาด 1.0 mm

5. สรุปการทดลอง

รายงานนี้เป็นการสร้างชาโดว์มาส์คจากฟิล์มหนานิกเกิลด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้าจากสารละลายซัลเฟต ที่อุณหภูมิห้อง จากการศึกษาผลของค่า pH และความสะอาดของน้ำยาอิเล็กโทรไลต์ ที่มีผลต่อการการเกิดของฟิล์มนิกเกิลพบว่า ค่า pH มีผลต่อการหลุดลอกของฟิล์มในระหว่างการชุบ ซึ่งค่า pH ที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 3.0-4.5 และความสะอาดของน้ำยาอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อการเกิดตามด การทำความสะอาดน้ำยาอิเล็กโทรไลต์สามารถแก้ปัญหาตามดนี้ได้ และจากผลการสร้างชาโดว์มาส์คนิกเกิลขนาด 85 mm x 85 mm ที่มีลวดลายขนาดเล็กที่สุดอยู่ที่ 0.2 mm ด้วยเงื่อนไขการชุบที่เหมาะสม พบว่า ชาโดว์มาส์คนิกเกิลที่สร้างขึ้นในรายงานนี้มีความเรียบสม่ำเสมอ และมีขนาดคลาดเคลื่อนจากต้นแบบเพียง 0.07 mm นอกจากนี้ ชาโดว์มาส์คที่สร้างขึ้น ได้ถูกนำไปใช้จริงในการสร้างขั้วอลูมิเนียมสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มบางในห้องปฏิบัติการวิจัยของผู้เขียน

ผลของรายงานนี้ สามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาการสร้างชาโดว์มาส์คสำหรับใช้ในการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบง่ายๆ ในระดับห้องปฏิบัติการ ต่อไปได้

6. เอกสารอ้างอิง

[1] T. Schallenberg, C. Schumacher, S. Gundel and W. Faschinger, "Shadow mask technology", Thin Solid Films **412** (2002) 24–29.

[2] Tweedie Evans Consulting Limited, "Photo electroforming PEF", http://www.tecon.co.uk

[3] INCO Limited , "The Science Behind Nickel Electroplating", http://incoltd.com/customercentre/nickelplating/science/default.aspx

[4] อนันต์ ทองมอญ "ชุบโลหะด้วยไฟฟ้า" สถาบันพัฒนาอุตสาหกรรมเครื่องจักรกล กรุงเทพฯ พ.ศ. 2542 หน้า 1-296

[5] คณะวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ (อัญมณีและเครื่องประดับ) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ "การชุบและเคลือบผิว" http://mylesson.swu.ac.th/gj437

ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นายพิษณุนาถ จิวสิทธิประไพ
วันเดือนปีเกิด	วันที่ 25 ธันวาคม 2523
สถานที่เกิด	จังหวัดสิงห์บุรี
วุฒิศึกษาระดับปริญญาตรี	วิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต
สถานที่สำเร็จการศึกษา	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีที่สำเร็จการศึกษา	2546
ประสบการณ์ทำงาน	วิศวกรบริษัทไทยซัมซุงอิเล็กทรอนิกส์ 2546-2547