



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

ปริญญญา

ฟิสิกส์

สาขา

ฟิสิกส์

ภาควิชา

เรื่อง ผลของอุณหภูมิต่อการปลูกท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

Effect of Temperature on Carbon Nanotubes Growth on Thin Iron Film by Thermal
Chemical Vapor Deposition Method

นามผู้วิจัย นายปริญ นิลแสงรัตน์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุรศักดิ์ เชียงกา, Dr. rer. nat.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์เชิดศักดิ์ คุณสมบัติ, วท.ค.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ศิวพร สหวัฒน์, วท.ม.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ผลของอุณหภูมิต่อการปลูกท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดย
วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

Effect of Temperature on Carbon Nanotubes Growth on Thin Iron Film by Thermal Chemical
Vapor Deposition Method

โดย

นายปริญ นิลแสงรัตน์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)
พ.ศ. 2552

ปริญ นิลแสงรัตน์ 2552: ผลของอุณหภูมิต่อการปลูกท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็ก
โดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)
สาขาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์
สุรศักดิ์ เชียงกา, Dr.rer.nat. 81 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วย
วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนบนฟิล์มบางเหล็กหนาประมาณ 8.0 นาโนเมตร โดยมี
แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ภายใต้สภาพแวดล้อมของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊ส
อะเซทิลีนที่ความดัน 1×10^{-3} บาร์ สันฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนศึกษาโดยใช้กล้อง
จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)
ความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนศึกษาโดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้อง
จุลทรรศน์แบบส่องผ่านและเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ (FT-Raman
spectrometer)

ผลการทดลองพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยและความหนาแน่นของท่อนาโน
คาร์บอนลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศา
เซลเซียส จะมากกว่าอัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศา
เซลเซียส และพบว่าท่อนาโนคาร์บอนลักษณะคล้ายปล้องไม้ไผ่จะสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 700
และ 800 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะไม่เกิดโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอน
โครงสร้างที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสามอุณหภูมิมียอดแหลมสูง และมีไฮบริดเซชันทั้งแบบ sp^2 และ
 sp^3

Pariya Nilsaengrat 2009: Effect of Temperature on Carbon Nanotubes Growth on Thin Iron Film by Thermal Chemical Vapor Deposition Method. Master of Science (Physics), Major Field: Physics, Department of Physics. Thesis Advisor: Assistant Professor Surasak Chiangga , Dr.rer.nat. 81 pages.

This research study in the effect of temperature to synthesis carbon nanotubes (CNTs) by thermal chemical vapor deposition on thin iron film with a thickness of 8.0 nm, under hydrogen and acetylene gas pressure of 1×10^{-3} bar. The acetylene gas was carbon feedstock. The morphology of CNTs was observed by a scanning electron microscope (SEM) and a transmission electron microscope (TEM). The crystallinity was investigated by electron diffraction technique of TEM and Fourier transform Raman spectrometer (FT-Raman spectrometer).

Results obtained show that the average diameter and the density of CNTs decrease when the growth temperature increases. The growth rate of CNTs at 800°C is higher than at 700 and 900°C. We observe the multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) with a bamboo-like structure synthesized at 700 and 800°C. We do not detect the nanotubes growth at 900°C. The nanostructures of synthesized CNTs for all temperatures have high defect and hybridization both sp^2 and sp^3 .

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร. สุรศักดิ์ เชิงกา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำ ควบคุมการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งตรวจสอบและแนะนำการแก้ไขวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ. เชิดศักดิ์ คุณสมบัติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำการทำและแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ รศ. นพปฎล สุทธิศิริ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำการทำและแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ทุกท่านในสถาบันการศึกษาอันทรงเกียรติแห่งนี้ ที่ได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ด้านวิชาการและด้านอื่นๆ

ขอกราบขอบพระคุณ มารดาสำหรับทุกสิ่งทุกอย่างที่ได้ช่วยเหลือ ดูแลและให้กำลังใจ ตลอดช่วงเวลาการศึกษาและช่วงเวลาทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณรุ่นพี่และเพื่อนๆทุกคนสำหรับคำปรึกษาความช่วยเหลือประสบการณ์ต่างๆ กำลังกายและกำลังใจที่มีให้เสมอมา

ปริญ นิลแสงรัตน์

สิงหาคม 2552

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	2
การตรวจเอกสาร	3
อุปกรณ์และวิธีการ	33
อุปกรณ์	33
วิธีการ	37
ผลและวิจารณ์	42
สรุปและข้อเสนอแนะ	69
สรุป	69
ข้อเสนอแนะ	70
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	71
ภาคผนวก	75
ภาคผนวก ก ตารางการแจกแจงความร้อนของท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม	
ณ ตำแหน่งต่างๆในเตาเผา	76
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณระนาบผลึกของท่อนาโนคาร์บอน	78
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	81

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเหล็ก	33
2 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ฟิล์มบางเหล็ก	35
3 ความหนาของฟิล์มบางเหล็กตำแหน่งต่างๆ 5 ตำแหน่ง	43
4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของอนุภาคเหล็กเผาที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 200 sccm	46
5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว ความหนาแน่นต่อพื้นที่ และอัตราการสังเคราะห์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส	52
6 ระยะห่างระหว่างแลตทิซและระนาบ (hkl) ของท่อนาโนคาร์บอน	63
7 เลขคลื่น ความเข้ม และพารามิเตอร์ต่างๆจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์	67
ตารางผนวกที่	
ก1 อุณหภูมิภายในท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมเมื่ออยู่ในเตาที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะต่างๆ	77

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ท่อคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่ค้นพบโดย Iijima จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง	8
2	โครงสร้างพันธะของเพชร แกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอน และฟูลเลอรีน	9
3	โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและลักษณะการม้วนแผ่นแกรไฟต์	11
4	โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น	11
5	แสดงทิศรูปร่างของแผ่นแกรไฟต์ โดยกำหนดเวกเตอร์หนึ่งหน่วย $\hat{a}_1$ และ $\hat{a}_2$ และเวกเตอร์ไครอล $\vec{c} = 8\hat{a}_1 + 4\hat{a}_2$ หรือเขียนในรูป (8,4) ซึ่งแสดงแนวที่ผ่านวงปิดหกเหลี่ยม 4 วงปิด โดยวงปิดแรกและวงสุดท้ายจะทับกันพอดีเมื่อการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์ขึ้น	12
6	ท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ (ก) ขดตัวเป็นรูปสปริง (ข) ขดตัวเป็นรูปโดนัท	15
7	แผ่นแกรไฟต์ ที่จะม้วนขึ้นเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ	16
8	รูปแบบต่างๆของท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ	16
9	การวัดค่ามอดูลัสของยังโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	18
10	การปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายท่อนาโนคาร์บอนไปยังขั้วไฟฟ้าในสุญญากาศ	19
11	การนำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เป็นทรานซิสเตอร์	20
12	การตกผลึกของโปรตีนสเตรปตาวิดินบริเวณผิวด้านข้างของท่อนาโนคาร์บอน	21
13	ภาพขณะปฏิกิริยาระบบแนวนอน	23
14	ภาพขณะปฏิกิริยาระบบแนวตั้ง	24
15	ภาพขณะปฏิกิริยาระบบทรงกระบอก หรือทรงถัง	25
16	ภาพขณะปฏิกิริยาระบบปล่อยให้แก๊สปกคลุม	25
17	ขั้นตอนกระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน	27
18	ลักษณะการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน	29
19	ภาพขณะที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางซึ่งมีแก๊สเฉื่อยอยู่ภายในภาชนะ	31
20	อะตอมต่างๆที่เกิดขึ้นหลังจากอนุภาคไอออนบวกของแก๊สเคลื่อนที่ชนสารเคลือบ	32
21	เครื่องเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซี-สปีดเตอริง รุ่น Scancoat Six Sputter Coater	34

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
22	เครื่องสูบลูญญากาศโรตารี (rotary vacuum pump) รุ่น RV3	34
23	เตาเผา ชนิด 2 โซน จอแสดงผลแบบ LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์	36
24	การเตรียมฟิล์มบางเหล็กบนแผ่นรองรับเพื่อวัดความหนาของฟิล์มบางเหล็กด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	38
25	แสดงระบบอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ	39
26	แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	40
27	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางเหล็ก	42
28	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงอนุภาคเหล็กเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	44
29	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงอนุภาคเหล็กเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	44
30	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงอนุภาคเหล็กเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	45
31	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	48
32	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	49
33	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	50
34	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับความหนาแน่นต่อพื้นที่ของท่อนาโนคาร์บอนและอนุภาคเหล็ก	53
35	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับอัตราการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	53

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
36	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเหล็กและท่อนาโนคาร์บอน	54
37	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	55
38	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	56
39	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	57
40	ภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	59
41	ภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	60
42	ภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	61
43	รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	64
44	รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	64
45	รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	65
46	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนค่าความเข้มที่ FWHM ของพีค D ต่อพีค G (I_D/I_G) กับอุณหภูมิในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	68

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AFM	=	atomic force microscope, กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
CNTs	=	carbon nanotubes, ท่อนาโนคาร์บอน
FWHM	=	full width at half maximum
MWNTs	=	multiwalled carbon nanotubes, ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น
RBM	=	radial breathing mode
SAED	=	selected area electron diffraction
sccm	=	standard cubic centimeters per minute
SEM	=	scanning electron microscope, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
SWNTs	=	singlewalled carbon nanotubes, ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว
TEM	=	transmission electron microscope, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
Thermal CVD	=	thermal chemical vapor deposition, การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

ผลของอุณหภูมิต่อการปลูกท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดย
วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

Effect of Temperature on Carbon Nanotubes Growth on Thin Iron Film by
Thermal Chemical Vapor Deposition Method

คำนำ

ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในสาขานาโนเทคโนโลยี จากคุณสมบัติทางกายภาพที่มีความแข็งแรง น้ำหนักเบา และมีความยืดหยุ่นสูง ไม่แตกหักง่ายและยังสามารถหดตัวโค้งงอได้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์อื่นได้อีกมากมาย เช่น ใช้เป็นส่วนประกอบในรถยนต์ เครื่องบิน หรือแม้กระทั่งใช้ทำเสื่อเกราะกันกระสุน เป็นต้น คุณสมบัติทางกายภาพเป็นที่น่าสนใจอย่างมาก แต่คุณสมบัติทางไฟฟ้าน่าสนใจมากยิ่งขึ้น เนื่องจากการนำไฟฟ้าในท่อนาโนคาร์บอนมีความต้านทานน้อยมากซึ่งเป็นสมบัติของตัวนำยิ่งยวด อีกทั้งยังอาจแสดงสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ ได้ด้วยการเติมสารเจือปนบางอย่าง ในการประยุกต์ท่อนาโนคาร์บอนสามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทรานซิสเตอร์ ไดโอด และตัวนำยิ่งยวด

วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีอาร์กดีสชาร์จ (arc discharge) วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (laser vaporization) วิธีอิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) และวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมี (chemical vapor deposition, CVD) เป็นต้น การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนเป็นวิธีที่สามารถควบคุมการเรียงตัว ความหนาแน่น และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนได้ง่าย ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุมสถานะแวดล้อมในการสังเคราะห์ เช่น ความดัน อุณหภูมิ และอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน การควบคุมการปลูกท่อนาโนคาร์บอนให้มีศักยภาพเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และวัสดุผสม และในการสังเคราะห์โดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนมีความจำเป็นที่จะต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนวัสดุรองรับก่อนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศ โดยใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาเทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน
2. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
3. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพและความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน
4. เพื่อศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Raman spectrometer, FT-Raman spectrometer)

ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศ โดยใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการเตรียมฟิล์มบางเหล็กได้ใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซี-สปีตเตอริง (DC-sputtering) โดยนำฟิล์มบางเหล็กบนวัสดุรองรับไปวัดความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม จากนั้นนำฟิล์มบางเหล็กที่ได้ไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยควบคุมอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ 3 ค่าที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน จากนั้นศึกษาสมบัติทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ศึกษาโครงสร้างผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโทรมิเตอร์

การตรวจเอกสาร

Iijima (1991) ได้ทำการสังเคราะห์ฟูลเลอรีนโดยวิธีจ่ายความต่างศักย์ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้า โดยใช้แกรไฟต์เป็นขั้วไฟฟ้า Iijima สังเกตเห็นก้อนเขม่าสีดำที่บริเวณผิวหน้าขั้วลบ ซึ่งเดิมคิดว่าเป็นขยะและนำก้อนเขม่านั้นมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าก้อนเขม่านั้นประกอบด้วยท่อขนาดเล็กจำนวนมากอยู่รวมกัน เส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ในระดับนาโนเมตร และผนังของท่อมีลักษณะซ้อนๆกันอยู่

Ajayan *et al.* (1993) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีปล่อยกระแสไฟฟ้ากระแสตรงระหว่างขั้วไฟฟ้า โดยที่ขั้วแคโทดเป็นแท่งแกรไฟต์และขั้วแอโนดเป็นแท่งแกรไฟต์ผสมโคบอลต์ ซึ่งทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ถึง 2 นาโนเมตร และยังพบว่าความดันภายในภาชนะปฏิกิริยา (reaction chamber) และปริมาณโคบอลต์ มีผลต่อลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน เช่น ความยาว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและการก่อตัวเป็นกลุ่มก้อนที่แตกต่างกัน เป็นต้น

Hermadi *et al.* (1996) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ ดำเนินการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส พบว่าได้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นจำนวนมากและมีตำหนิ (defects) น้อย อยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนบนตัวรองรับ

Hermadi *et al.* (1997) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับอีกครั้งทำการเปลี่ยนสถานะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงค่า pH ในการตกตะกอนโคบอลต์อะซิเตต (cobalt acetate) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดันและเวลาในการเตรียมเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ศึกษาไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้ได้ลักษณะท่อทรงกระบอกที่ตรง และขดตัวคล้ายสปริง (coil-like shape)

Che *et al.* (1998) สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสะสมไอเชิงเคมีได้สำเร็จ ซึ่งวิธีการนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มาก ควบคุมขนาดและความยาวของท่อได้ง่าย อีกทั้งสามารถสังเคราะห์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่ต้องการบนวัตถุที่เราสนใจได้

Salvetat *et al.* (1999) สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีและวิธีอาร์กคิซาร์จ พบว่าวิธีอาร์กคิซาร์จการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนจะเป็นแบบหกเหลี่ยม (hexagon) ซึ่งเป็นการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ และค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) มีค่าสูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีซึ่งมีตำหนิ ซึ่งมีโครงสร้างแบบห้าเหลี่ยม (pentagon) และเจ็ดเหลี่ยม (heptagon)

Noury *et al.* (2001) สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นลวดโลหะโดยใช้วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีที่ความดันบรรยากาศ โดยเส้นลวดที่จะใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนต้องทำการเคลือบด้วยแร่ปฏิริยาฟิล์มโลหะ เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) หรือโคบอลต์ (Co)

Lee และ Park (2001) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ ทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะคล้ายไม้ไผ่ (bamboo-like shape)

Marangoni *et al.* (2001) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นโดยใช้วิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีนที่อุณหภูมิ 600 ถึง 950 องศาเซลเซียส โดยมีไอออนเพนตะคาร์บอนิล $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกเท่ากับ 40 และ 80 นาโนเมตรตามลำดับ

Lee *et al.* (2001) ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีโดยใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราการปลูก ความหนาแน่น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนสามารถควบคุมได้โดยการควบคุมอุณหภูมิ

Hongo *et al.* (2002) ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีน สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว โดยสังเคราะห์บนพลอยสีน้ำเงิน (sapphire) ที่เคลือบฟิล์มบางเหล็กได้สำเร็จ โดยดำเนินการที่ความดันต่ำ ที่มีค่า 4×10^{-6} ทอร์ และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

Lee *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีโดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เหล็ก และโคบอลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าประเภทของตัวเร่ง

ปฏิกิริยามีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยมีผลต่ออัตราการเติบโต (growth rate) และเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน อัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่บนฟิล์ม निकเกิดมีค่าเร็วที่สุด รองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์และบนฟิล์มเหล็กมีอัตราการเติบโตช้าที่สุดตามลำดับ เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มเหล็กจะมีขนาดที่ใหญ่ที่สุดรองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์และ निकเกิดมีขนาดเล็กลงตามลำดับ

Emmenegger *et al.* (2003) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยใช้ลวดมิกเนียมเป็นตัวรองรับและใช้วิธีการสลายตัวของอะเซทิลีน ในการสังเคราะห์พบว่าความยาวของท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถควบคุมได้ โดยขึ้นกับอุณหภูมิและอัตราส่วนของแก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการดำเนินการสังเคราะห์

Vander Wal *et al.* (2003) ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอน (carbon nanofibers) บนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สอะเซทิลีน Vander Wal อธิบายการเกิดเส้นใยนาโนคาร์บอนจากอะตอมคาร์บอนที่เคลื่อนที่ได้ไม่เป็นอิสระและใช้เวลาในการแพร่บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยานานทำให้อะตอมคาร์บอนก่อตัวปกคลุมทั่วผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาและเติบโตเป็นเส้นใยนาโนคาร์บอน

Yoon-Taek Jang *et al.* (2003) ศึกษาอิทธิพลของความหนาฟิล์มโคบอลต์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยศึกษาที่ความหนา 4 8 และ 10 นาโนเมตร ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงขนาดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของโคบอลต์ อบที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส โดยฟิล์มโคบอลต์ที่หนาจะได้อนุภาคระดับนาโนเมตรที่ใหญ่กว่าฟิล์มที่บาง เมื่อนำไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มที่หนา ท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่กว่าบนฟิล์มที่บาง

Moshakayov *et al.* (2004) ศึกษาและสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยพลาสมาที่ความดันต่ำ (low pressure plasma enhanced CVD) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ถึง 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้ฟิล์มบาง निकเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สำเร็จ และใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน

Perez-Cabero *et al.* (2004) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีน ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส บนฟิล์มบางเหล็ก निकเกิดและโคบอลต์ที่

เคลือบลงบนแผ่นรองรับซิลิกา โดยดำเนินการที่อุณหภูมิคงที่ และผ่านแก๊สไนโตรเจนในขณะที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะต่าง ๆ กัน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนที่มีความสมบูรณ์และมีตำหนิน้อยกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลหรือโคบอลต์

Chunsheng Du *et al.* (2005) สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยถ้าดำเนินการในอุณหภูมิที่ต่ำจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิและรอยแตกร้าวมากกว่าการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง

Huaping *et al.* (2006) ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และพบว่ามุมในการเคลือบฟิล์มบาง ซึ่งหนาประมาณ 5 นาโนเมตร มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และถ้าวางแผ่นรองรับเป็นมุม 30 องศา กับทิศทางการตกลงมาสะสมของฟิล์มในการสปัตเตอริง (sputtering) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กและมีขนาดสม่ำเสมอและเมื่อนำไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน จะทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นที่มีความบริสุทธิ์สูงและตำหนิน้อย

Somenath *et al.* (2006) ศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ที่มีผลต่อปริมาณของท่อนาโนคาร์บอน โดยศึกษาที่อัตราการไหลที่ 5 10 และ 20 sccm สังเคราะห์บนผนังท่อเหล็กกล้าไร้สนิม พบว่าอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่ช้า ปริมาณท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดมากที่บริเวณต้นท่อและถ้าอัตราการไหลเร็วขึ้น ตำแหน่งที่ท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์มากที่สุดจะเลื่อนไปที่กลางท่อและปลายท่อ

Jeong *et al.* (2006) ได้นำท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นไปศึกษาสเปกตรัม โดยใช้เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ และเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเครื่องรามานปรากฏพีก (peak) แหลมหที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1593 ต่อเซนติเมตร และพีกกว้างที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1358 ต่อเซนติเมตร ซึ่งแสดงไฮบริไดเซชัน (hybridization) แบบ sp^2 และ sp^3 ซึ่งพบในแกรไฟต์และเพชร เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ปรากฏพีกที่ชัด ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 26 องศา และ 45 องศาซึ่งแสดงองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนและธาตุเหล็ก ตามลำดับ

Gao *et al.* (2008) ได้นำท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นไปศึกษาโครงสร้างผลึกโดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ผลที่ได้มีอยู่สองรูป คือ หนึ่ง

รูปแบบวงแหวนจะบอกถึงความเป็นความบกพร่องของผลึกเดี่ยวแกรไฟต์ และสองรูปแบบที่เป็นจุดจะบอกถึงความเป็นผลึกของผลึกเดี่ยวแกรไฟต์ อีกทั้งสามารถหาระยะระหว่างแลตทิซ (lattice spacing) เท่ากับ 0.34 นาโนเมตร และระนาบของแกรไฟต์แบบเฮกซะกอนอล (hexagonal) คือ (002)

ท่อนาโนคาร์บอน

1. การค้นพบท่อนาโนคาร์บอน

Sumio Iijima นักวิจัยบริษัท NEC ประเทศญี่ปุ่น ค้นพบท่อนาโนคาร์บอนโดยบังเอิญ ขณะกำลังสังเคราะห์ฟูลเลอรีนโดยวิธีการระเหยด้วยไฟฟ้า (arc-evaporation) แล้วพบว่าที่ขั้วแคโทดเกิดมีวัสดุโครงสร้างแบบแกรไฟต์ที่เป็นทั้งอนุภาคนาโนเมตรและโครงสร้างลักษณะเป็นท่อนาโนเมตร ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่เคยมีผู้ใดสังเกตเห็นมาก่อน ต่อมาทีมงานของ Iijima สามารถสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวในปริมาณมาก โดยปรับสภาวะของการทำระเหยด้วยไฟฟ้า ท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้นนี้มีลักษณะเป็นท่อแกรไฟต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 ถึง 10 นาโนเมตร และมีความยาวประมาณ 1 ไมโครเมตร และเป็นท่อซ้อนกัน 2 ถึง 50 ชั้น เรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (multiwalled carbon nanotubes, MWNTs) ต่อมา มีการสังเคราะห์และทำให้บริสุทธิ์แพร่หลายไปตามห้องปฏิบัติการต่างๆทั่วโลก รวมถึงการพัฒนาเป็นท่อเดี่ยวที่เรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว (singlewalled carbon nanotubes, SWNTs) ในอีกสองปีต่อมา

ท่อนาโนเมตรของแกรไฟต์นี้สามารถเป็นได้ทั้งแบบท่อปลายเปิดหรือปลายปิด (Cap) ถ้าเป็นแบบปลายปิดจะครอบด้วยครึ่งทรงกลมของ ฟูลเลอรีน C_{60} ขนาดของท่อสำหรับท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.7 ถึง 2 นาโนเมตร ส่วนท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 300 นาโนเมตร แสดงในภาพที่ 1

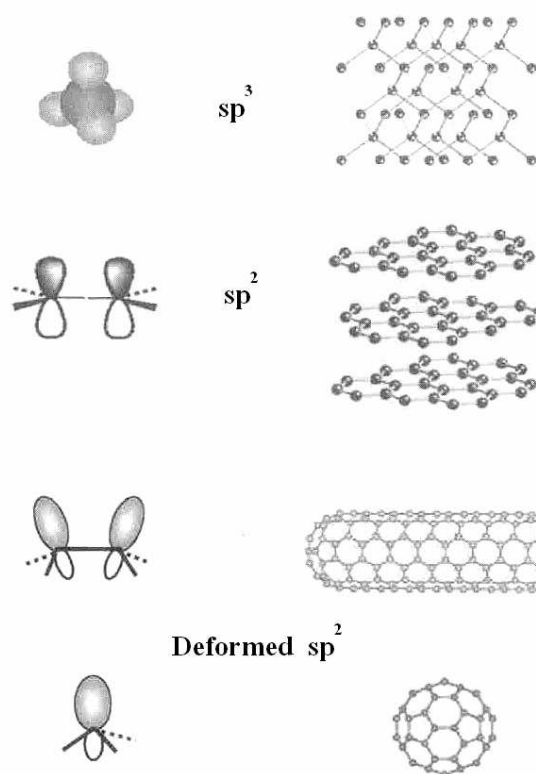


ภาพที่ 1 ท่อคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่ค้นพบโดย Iijima จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง

ที่มา: Iijima (1991)

2. พันธะของอะตอมคาร์บอนในท่อนาโนคาร์บอน

การศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน สิ่งที่จะต้องพิจารณาเป็นอย่างแรก คือโครงสร้างพันธะและคุณสมบัติของอะตอมคาร์บอน อะตอมคาร์บอน มีอิเล็กตรอน 6 ตัว โดยมี 2 ตัว บรรจุอยู่ในวงโคจร 1s อิเล็กตรอน 4 ตัวที่เหลือจะบรรจุอยู่ในวงโคจรไฮบริดเซชันแบบ sp^3 หรือ sp^2 ซึ่งจะเป็นโครงสร้างพันธะ เช่น เพชร แกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอน และฟูลเลอรีน ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 โครงสร้างพันธะของเพชร แกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอน และฟูลเลอร์ีน

ที่มา: Meyyappen (2004)

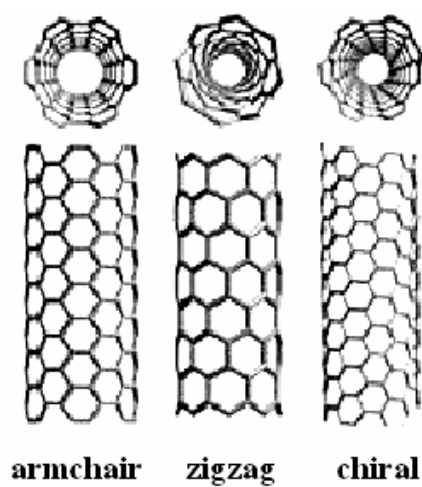
พิจารณาแกรไฟต์ มีอิเล็กตรอนวงนอก 3 ตัวของแต่ละอะตอมคาร์บอนซึ่งเป็นวงโคจรไฮบริไดเซชันแบบ sp^2 ที่เกิดในระนาบเดียวกัน 3 ระนาบของพันธะซิกมา (σ) และมีวงโคจร p ที่ไม่เกิดไฮบริไดเซชันพันธะไพ (π) ในทิศทางที่ทำให้เกิดการซ้อนเหลื่อมของพันธะ $p\pi-p\pi$ ได้ จึงทำให้เกิดหมอกของพันธะ π อยู่ระหว่างระนาบ จากที่กล่าวมาจะทำให้เกิดโครงตาข่ายเฮกซะโกนัล แรงวัลเดอร์วาลส์จะยึดแผ่นตาข่ายเฮกซะโกนัลแต่ละแผ่นให้ขนานกัน โดยมีระยะห่างระหว่างแผ่นเป็น 0.34 นาโนเมตร พันธะ σ จะมีความยาว 0.14 นาโนเมตร ในวงโคจรผสมแบบ sp^2 และ 0.15 นาโนเมตร ในวงโคจรผสมแบบ sp^3 จากการที่แกรไฟต์ไม่มีพันธะ π หรือมีอิเล็กตรอนกระจายอยู่บนระนาบแกรไฟต์ ทำให้แกรไฟต์สามารถนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ ปฏิกริยาของอิเล็กตรอนอิสระระหว่างหมอกของ π กับแสงทำให้แกรไฟต์มีสีดำ จากปฏิกริยาของแรงวัลเดอร์วาลส์อย่างอ่อนระหว่างแผ่นแกรไฟต์แต่ละแผ่นทำให้แกรไฟต์มีลักษณะเปราะ

ท่อนาโนคาร์บอนจะมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวงโดยมีรูปแบบเป็นแผ่นแกรไฟต์ม้วนเข้าหากัน พันธะในท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะแบบ sp^2 อย่างไรก็ตาม บริเวณที่เป็นเส้นโค้งจะเกิดการรีไฮบริไดเซชันของพันธะ σ - π ซึ่งพันธะ σ ทั้ง 3 ตัวจะเบนออกจากระนาบเล็กน้อย สำหรับวงโคจร π จะเบนออกไปข้างนอกท่อมากขึ้น จากที่กล่าวมาทำให้ลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีความแข็งแรง นำไฟฟ้าและความร้อนมากกว่า เมื่อพิจารณาดำหนิของรูปทรงเรขาคณิต เช่น รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมที่อยู่ด้วยกันในโครงตาข่ายหกเหลี่ยม ในปลายปิดส่วนที่โค้ง ผิวหน้า และเกลียว สำหรับท่อนาโนคาร์บอนที่สมบูรณ์จะมีแต่เฉพาะโครงตาข่ายหกเหลี่ยมเท่านั้น ส่วนท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิจะบรรจุรูปทรงเรขาคณิต เช่น รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมอยู่ด้วย

3. ประเภทของท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

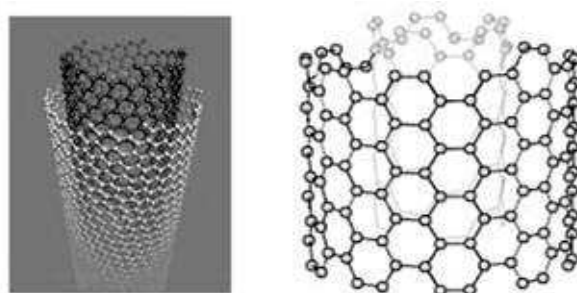
3.1 ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวมีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวง ซึ่งเหมือนการม้วนแผ่นแกรไฟต์ชั้นเดียวให้เป็นท่อทรงกระบอก โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนชั้นเดียว สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ตามลักษณะการม้วน ซึ่งได้แก่ อาร์มแชร์ (armchair) ซิกแซก (zigzag) และ ไครอล (chiral) แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและลักษณะการม้วนแผ่นแกรไฟต์เป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว

ที่มา: Dresselhaus *et al.* (1995)

3.2 ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นเกิดจากการซ้อนกันหลายๆชั้นของผนังท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว โดยแต่ละชั้นอยู่ห่างกันประมาณ 0.34 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของ ท่อนาโนคาร์บอนหลายชั้น นั้นมีขนาดตั้งแต่ 2 นาโนเมตรจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4

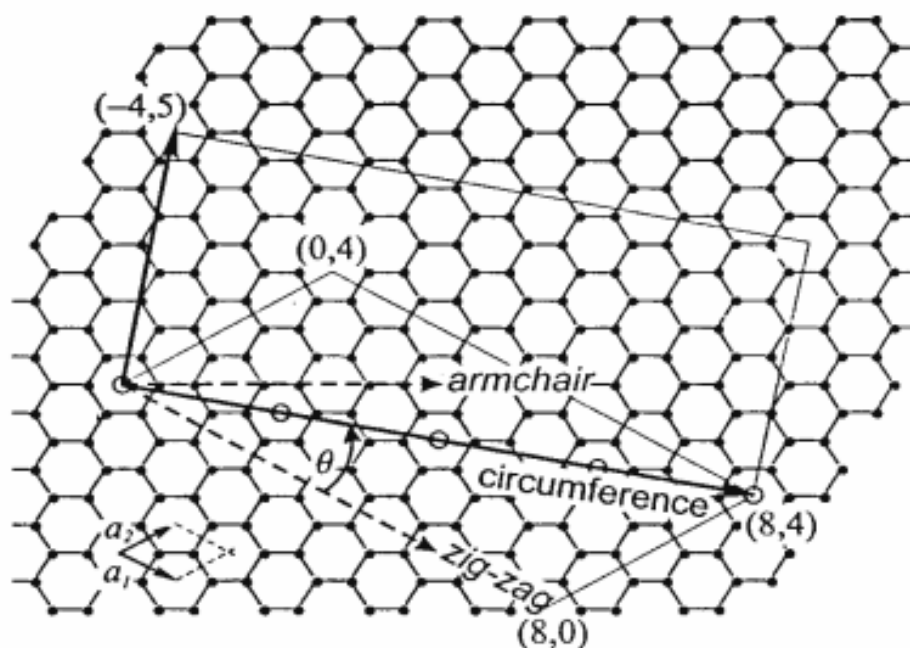


ภาพที่ 4 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น

ที่มา: Ebbesen (1994)

4. โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นที่สมบูรณ์ อะตอมคาร์บอนจะยึดกันแบบวงปิดหกเหลี่ยม ระยะระหว่างผนังท่อถึงผนังท่ออีกชั้นจะอยู่ในช่วงเดียวกับระยะระหว่างชั้นของแกรไฟต์ประมาณ 0.34 นาโนเมตร ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นจะมีความยาวใกล้เคียงกับแบบผนังชั้นเดียว แต่ท่อจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่กว่า โดยอาจมีจำนวนชั้นของท่อกว้างถึง 30 ชั้น ทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าไม่ดี และคุณสมบัติหลายอย่างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น จะใกล้เคียงกับแกรไฟต์ ด้วยข้อจำกัดดังกล่าวทำให้ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นเป็นที่สนใจน้อยกว่าแบบผนังชั้นเดียว



ภาพที่ 5 แลตทิซรูปรวงผึ้งของแผ่นแกรไฟต์ โดยกำหนดเวกเตอร์หนึ่งหน่วย $\hat{a}_1$ และ $\hat{a}_2$ และเวกเตอร์ไครอล $\vec{c} = 8\hat{a}_1 + 4\hat{a}_2$ หรือเขียนในรูป $(8,4)$ ซึ่งแสดงแนวที่ผ่านวงปิดหกเหลี่ยม 4 วงปิด โดยวงปิดแรกและวงสุดท้ายจะทับกันพอดีเมื่อการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์ขึ้น

ที่มา: Reich *et al.* (2004)

แลตทิซของแผ่นแกรไฟต์มีลักษณะเป็นรูปร่วงผึ่งแสดงในภาพที่ 5 เซลล์หนึ่งหน่วยสามารถกระจายในรูปของสองเวกเตอร์หนึ่งหน่วย $\hat{a}_1$ และ $\hat{a}_2$ บรรจุอะตอมของคาร์บอนสองอะตอมต่อเซลล์หนึ่งหน่วยโดยอ้างอิงตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนที่ $\frac{1}{3}(\hat{a}_1 + \hat{a}_2)$ และ $\frac{2}{3}(\hat{a}_1 + \hat{a}_2)$ $\hat{a}_1$ และ $\hat{a}_2$ ทำมุมกัน 60 องศา

$$\vec{c} = n_1 \hat{a}_1 + n_2 \hat{a}_2 \quad (1)$$

โดยขนาดของเวกเตอร์ $\vec{c}$ คือ ความยาวเส้นรอบวงของท่อนาโนคาร์บอนอาจใช้สัญลักษณ์ (n_1, n_2) แทนเวกเตอร์ $\vec{c}$ ซึ่งเรียกว่าเวกเตอร์ไครอล โดยจะตั้งฉากกับความยาวของท่อเสมอและเวกเตอร์ไครอลสามารถใช้อธิบายลักษณะทางกายภาพหลายอย่างของท่อนาโนคาร์บอน เช่น มุมไครอล (chiral angle) และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน ตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนที่มีเวกเตอร์ไครอลแบบ (10,10) จะมีคุณสมบัติเป็นโลหะ แต่ถ้าท่อนาโนคาร์บอนแบบ (10,0) จะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor)

จากภาพที่ 5 การวัดทิศทางของเวกเตอร์ ไครอล ด้วยมุมไครอล θ ถูกนิยามว่าเป็นมุมระหว่าง $\hat{a}_1$ กับ $\vec{c}$ และสามารถหามุมไครอลได้ ถ้าทราบเวกเตอร์ไครอล จากความสัมพันธ์

$$\hat{a}_1 \cdot \vec{c} = |\hat{a}_1| |\vec{c}| \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\hat{a}_1 \cdot \vec{c}}{|\hat{a}_1| |\vec{c}|}$$

$$\cos \theta = \frac{\hat{a}_1 \cdot (n_1 \hat{a}_1 + n_2 \hat{a}_2)}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2 \cos 60^\circ}}$$

$$\cos \theta = \frac{n_1 + n_2 \hat{a}_1 \cdot \hat{a}_2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}$$

$$\cos \theta = \frac{n_1 + \frac{n_2}{2}}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}$$

ดังนั้น

$$\theta = \cos^{-1} \frac{n_1 + \frac{n_2}{2}}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}} \quad (2)$$

การม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์เป็นท่อนาโนคาร์บอนจะม้วนจากขวาไปซ้าย โดยท่อนาโนคาร์บอนที่มีเวกเตอร์ไครอลแบบ $(n,0)$ เรียกว่า ชิกแซก และ (n,n) เรียกว่า อาร์มแชร์ ในกรณีอื่นๆ จะเรียกว่า ไครอล ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนแบบชิกแซก และอาร์มแชร์ หรือเรียกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบอะไครอล สมบัติทางเรขาคณิตของแลตทิซแผ่นแกรไฟต์ สามารถใช้เวกเตอร์ไครอลพิจารณาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อโดยนิยามจากขนาดของเวกเตอร์ไครอล

$$|\vec{c}| = 2\pi \left(\frac{d}{2} \right)$$

เมื่อ d คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ

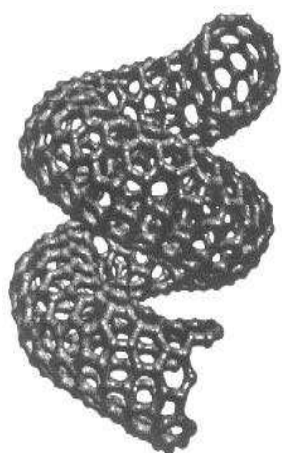
หรือ

$$d = \frac{|\vec{c}|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2} \quad (3)$$

โดย $|a_1| = |a_2| = a_0 = 2.461$ อังสตรอม

5. คำนิยามของท่อนาโนคาร์บอน

โครงสร้างแต่ละหน่วยย่อยของผนังท่อนาโนคาร์บอนประกอบขึ้นจากวงปิดรูปหกเหลี่ยม คือจะมีอะตอมของคาร์บอนในแต่ละวงปิดจำนวนหกอะตอมบางครั้งอาจเรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า โครงสร้างรวงผึ้ง และอาจสามารถจับกันเป็นรูปวงปิดห้าเหลี่ยมหรือวงปิดเจ็ดเหลี่ยม ซึ่งในกรณีอย่างนี้อาจถือว่าเป็นตำแหน่งที่มีคำนิยามของผนังท่อ ทำให้รูปทรงของท่อบิดโค้งงอ เช่น ขดตัวเป็นรูปสปริง และขดตัวเป็นรูปโดนัท ตามภาพที่ 6 (ก) และ (ข)



(ก)

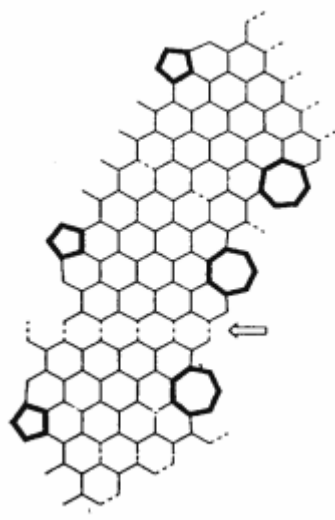


(ข)

ภาพที่ 6 ท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ (ก) ขดตัวเป็นรูปสปริง (ข) ขดตัวเป็นรูปโดนัท

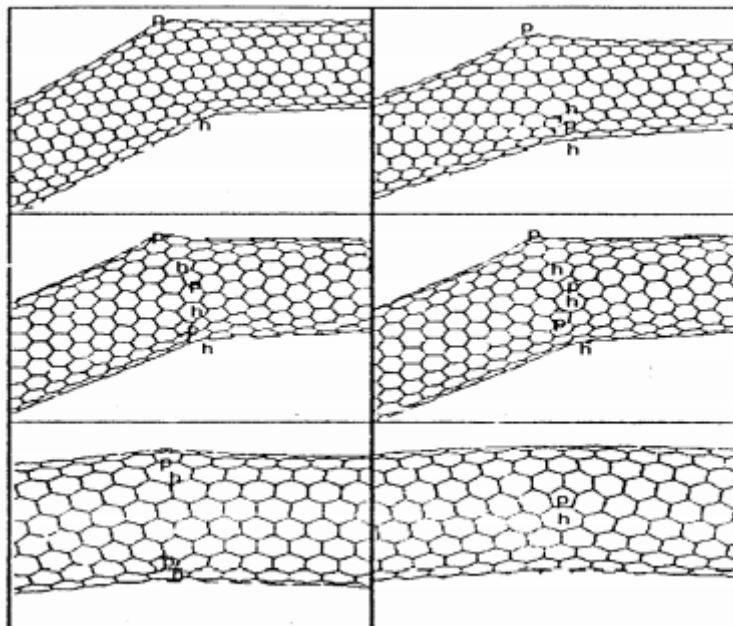
ที่มา: Hermadi *et al.* (1997)

การเกิดตำหนิของท่อนาโนคาร์บอนเป็นเหตุให้เกิดการปิดของปลายท่อ โดยส่วนใหญ่ท่อนาโนคาร์บอนที่ก่อตัวขึ้นจะเป็นท่อตรงทรงกระบอก ปลายที่ปิดเกิดจากการที่อะตอมคาร์บอนมาสร้างพันธะกันแบบวงปิดห้าเหลี่ยมและหกเหลี่ยมเชื่อมต่อกันคล้ายกับคาร์บอนที่สร้างพันธะในฟูลเลอรีนแต่ปลายปิดนี้เป็นเพียงครึ่งทรงกลมของฟูลเลอรีน การโค้งงอของท่อนาโนคาร์บอนเนื่องจากการม้วนขึ้นของแผ่นแกรไฟต์ เชื่อมต่อกันด้วยวงปิดห้าเหลี่ยมกับวงปิดเจ็ดเหลี่ยม



ภาพที่ 7 แผ่นแกรไฟต์ ที่จะม้วนขึ้นเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ

ที่มา: Harris *et al.* (1999)



ภาพที่ 8 รูปแบบต่างๆของท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ

ที่มา: Meyyappan (2005)

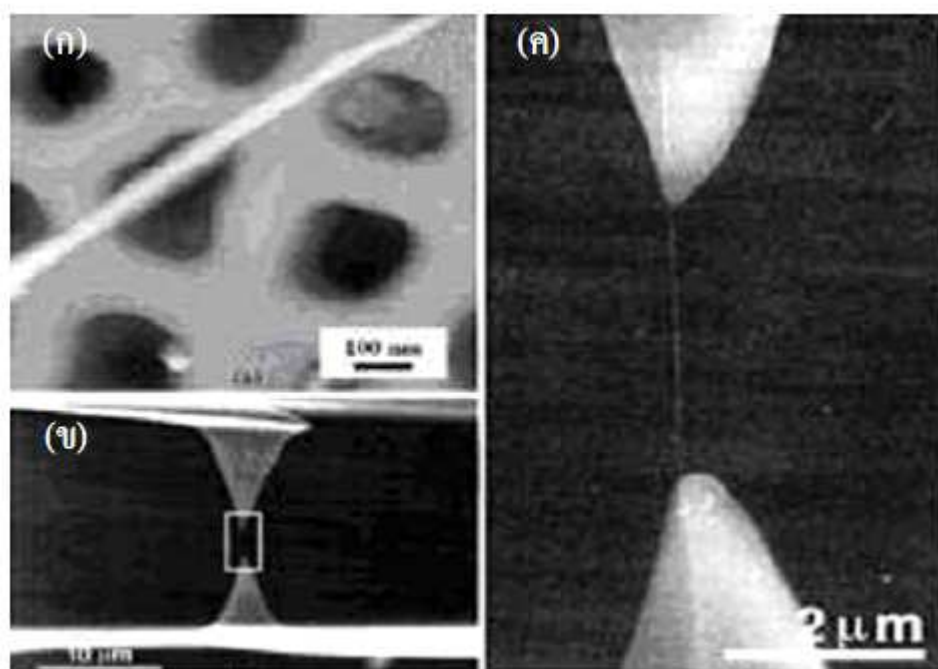
ภาพที่ 7 แสดงแผ่นแกรไฟต์ก่อนการม้วนขึ้นเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิด้านข้างของแผ่นแกรไฟต์ทั้งสองข้างจะมีวงปิดหัวเหลี่ยมและวงปิดเจ็ดเหลี่ยม ซึ่งถ้าแผ่นแกรไฟต์นี้ม้วนขึ้นเชื่อมต่อกันจนเป็นท่อนาโนคาร์บอนจะมีตำหนิ ภาพที่ 8 แสดงรูปแบบตำหนิของท่อนาโนคาร์บอน สังเกตเห็นได้ว่าบริเวณที่เกิดการโค้งงอของท่อนาโนคาร์บอนเป็นการเชื่อมต่อกันของวงปิดหัวเหลี่ยมและวงปิดเจ็ดเหลี่ยม

6. คุณสมบัติเชิงกล และเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

คุณสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนนั้นจะสามารถควบคุมได้ด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อและทิศทางการเรียงตัวของวงแหวนหกเหลี่ยม ที่ทำมุมไครออลเทียบกับแกนของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเหตุนี้จึงสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้มีคุณสมบัติที่เป็นไปได้ทั้งโลหะ และสารกึ่งตัวนำหรือแม้กระทั่งว่าอาจแสดงสมบัติตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด ซึ่งมีความเป็นไปได้ด้วยการเติมสารเจือปนอย่างเข้าไป

เพชรมีความแข็งแรงมากด้วยโครงสร้างโครงตาข่ายสามมิติจากการเชื่อมต่อระหว่างพันธะของอะตอมคาร์บอนที่มีสี่ตำแหน่งอย่างลงตัว ขณะที่โครงสร้างของแกรไฟต์นั้นคาร์บอนหนึ่งอะตอมเชื่อมพันธะกับคาร์บอนอีกสามอะตอมในระนาบเดียวกันและอีกหนึ่งพันธะที่เหลือนจะยึดกับระนาบถัดไป พันธะในระนาบเดียวกันของแกรไฟต์ มีความแข็งแรงมาก (มากกว่าเพชร) แต่พันธะระหว่างระนาบไม่แข็งแรงมากนักและเลื่อนไหลได้ ด้วยลักษณะโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนดังกล่าวรวมถึงพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ยาวเพียง 0.14 นาโนเมตร (สั้นกว่าเพชร) จึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแข็งแรงกว่าเพชรและแกรไฟต์

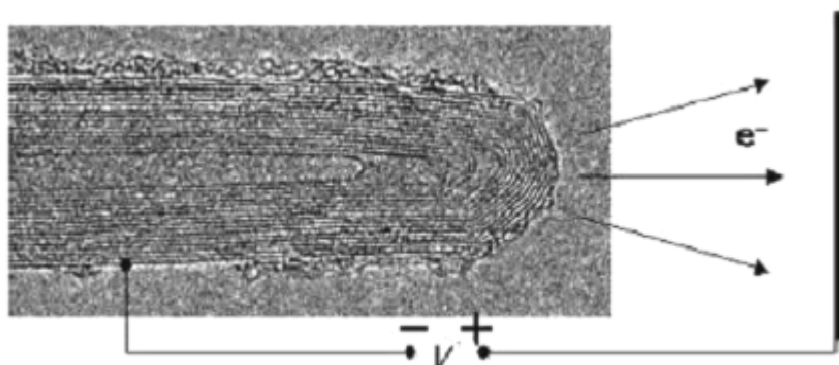
โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบขนาดและรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ส่วนสมบัติเชิงกลหรือค่ามอดูลัสของยังวัดได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม มีค่าประมาณ 1×10^{12} นิวตันต่อตารางเมตร ตามภาพที่ 9(ก) ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นวางบนช่องของแผ่นรองรับเพื่อวัดค่ามอดูลัสของยัง ส่วนภาพที่ 9(ข) และ 9(ค) แสดงท่อนาโนคาร์บอนที่ปลายทั้งสองด้านของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม และค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) มีค่าประมาณ 2×10^{12} นิวตันต่อตารางเมตร



ภาพที่ 9 การวัดค่ามอดูลัสของยังโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (ก) ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นวางบนช่องของแผ่นรองรับเพื่อวัดค่ามอดูลัสของยัง ส่วนภาพที่ (ข) และ (ค) แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของท่อนาโนคาร์บอนที่ปลายทั้งสองด้านของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

ที่มา: Yu *et al.* (2000)

ท่อนาโนคาร์บอนมีความสามารถด้านการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง มัดหนึ่งของท่อนาโนคาร์บอนสามารถนำไฟฟ้าได้ถึง 10^9 A/cm² ขณะที่ทองแดงได้สูงสุดเพียง 10^6 A/cm² สมบัติเชิงไฟฟ้าอีกอย่างที่น่าสนใจของท่อนาโนคาร์บอนคือ สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายของท่อในสภาวะสุญญากาศได้ แสดงในภาพที่ 10 เมื่อวางท่อนาโนคาร์บอนอยู่ในสนามไฟฟ้าที่ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สูงมากนักประมาณ 1 ถึง 3 โวลต์ ที่ระยะห่าง 1 มิลลิเมตร ขณะที่ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 50 ถึง 100 โวลต์ สำหรับปลายที่เป็นขั้วโมลิบดีนัม (molybdenum)



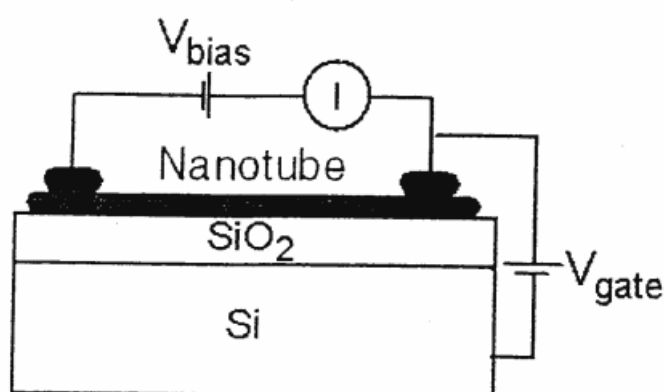
ภาพที่ 10 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายท่อนาโนคาร์บอนไปยังขั้วไฟฟ้าในสุญญากาศ

ที่มา: Wildoer *et al.* (1998)

7. การประยุกต์ใช้งานท่อนาโนคาร์บอน

เนื่องจากคุณสมบัติที่น่าสนใจหลายประการของท่อนาโนคาร์บอนจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานหลากหลายด้าน ถึงแม้ปัจจุบันยังไม่เป็นที่แพร่หลายเนื่องจากข้อจำกัดทางด้านการผลิตที่จะได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีคุณภาพดี คำนึงน้อย อย่างไรก็ตามในอนาคตท่อนาโนคาร์บอนจะมีบทบาทสำคัญในสาขานาโนเทคโนโลยีและสาขาอื่น ๆ อย่างแน่นอน

จากสมบัติเชิงกลพบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีอัตราส่วนความแข็งแรงต่อน้ำหนัก (strength-to-weight ratio) สูงมากจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุผสม (composite material) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่วัสดุเดิม นอกจากนี้จากสมบัติการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน สามารถเป็นได้ทั้งตัวนำไฟฟ้าสารกึ่งตัวนำ และฉนวนไฟฟ้า ขึ้นอยู่กับทิศทางการม้วนเป็นท่อของแผ่นแกรไฟต์ จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ เช่น ใช้เป็นทรานซิสเตอร์ (transistor) โดยการนำท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวมาต่อเข้ากับขั้วโลหะ 2 ขั้ว ตามภาพที่ 11 เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไปที่ขั้วโลหะท่อนาโนคาร์บอนจะเปลี่ยนสถานะทางไฟฟ้าจากตัวนำไฟฟ้าไปเป็นฉนวน หรือจากฉนวนไปเป็นตัวนำไฟฟ้า

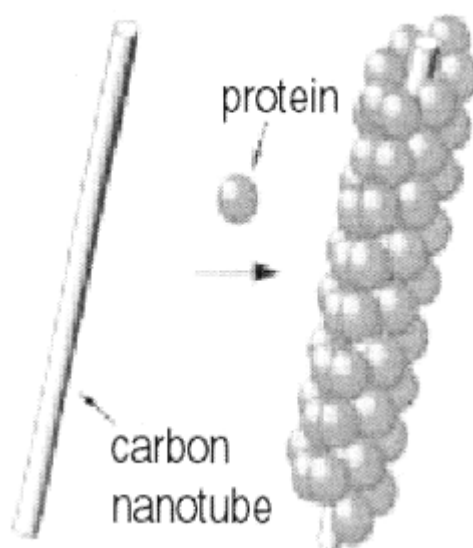


ภาพที่ 11 การนำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เป็นทรานซิสเตอร์

ที่มา: Tans *et al.* (1998)

ท่อนาโนคาร์บอนยังสามารถนำมาใช้เป็นตัวตกผลึกโปรตีน (protein crystallization) โดยใช้ผิวด้านข้างของท่อนาโนคาร์บอนเป็นตัวรองรับการเกาะของผลึกโปรตีนชนิด สเตรปตาวิดอิน (streptavidin) โดยจะก่อตัวเป็นเกลียวไปตามผิวด้านข้างของท่อจากบนลงล่างในทิศตามเข็มนาฬิกา ตามภาพที่ 12 ในทางการแพทย์การใช้ประโยชน์จากท่อนาโนคาร์บอนคือ ขนาดของท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเล็กนี้สามารถเข้าถึงโครงสร้างในระดับเซลล์ได้ นั่นคือสามารถใช้เป็นโพรบ (probe) ตรวจวัดหรือใช้เป็นปิเปตต์ขนาดเล็กมาก (ultrasmall pipette) สำหรับปลดปล่อยสารหรือโมเลกุล เข้าสู่เซลล์เป้าหมายได้ นับเป็นศักยภาพของท่อนาโนคาร์บอน ในการขนถ่ายและปลดปล่อยยาเข้าสู่อวัยวะเป้าหมาย (targeted drug delivery)

ท่อนาโนคาร์บอนยังสามารถนำไปใช้ทำโพรบวัด (probing tip) ให้กับกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ทั้งนี้เพราะท่อนาโนคาร์บอนมีค่ามอดูลัสของยังสูงทำให้มีข้อได้เปรียบกว่าโพรบวัดที่ทำจากซิลิคอนหรือซิลิคอนไนไตรด์ในแง่ของควมมีเสถียรภาพและความคงทนที่สำคัญท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงไปได้ถึง 1.2 นาโนเมตร จึงเป็นการลดปัญหาในเรื่องขีดจำกัดมุมโคน (cone angle) และรัศมีความโค้งของปลายโพรบวัดซึ่งเป็นสาเหตุของความคลาดเคลื่อน (artifact) เมื่อวัดผิววัตถุที่มีความลาดชันสูง และมีขนาดใกล้เคียงกับปลายของโพรบวัด เช่น การวัดภาพดีเอ็นเอ เป็นต้น ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนจึงเหมาะสำหรับทำโพรบวัดเพื่อเพิ่มกำลังการแยกให้กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



ภาพที่ 12 การดกผลึกของโปรตีนสเตรปตาวิดินบริเวณผิวด้านข้างของท่อนาโนคาร์บอน

ที่มา: Balavoine *et al.* (1999)

8. กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้นมีด้วยกันหลายวิธี ถ้าพิจารณาตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ สามารถแบ่งเทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ใช้อุณหภูมิสูง และ กลุ่มที่ใช้อุณหภูมิต่ำ

8.1 กลุ่มที่ใช้อุณหภูมิสูงประกอบด้วย วิธีการอาร์กคิสซาร์จ และวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ กระบวนการเหล่านี้ใช้การยิงแผ่นแกรไฟต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการแตกตัวของอะตอมคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยา ความหนาแน่นของอะตอมทั้งสองชนิดที่เกิดขึ้นนี้เป็นตัวแปรที่สำคัญของการสร้างพันธะของคาร์บอน จนได้เป็นท่อระดับนาโนเมตร

8.1.1 วิธีการอาร์กคิสซาร์จนี้เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนซึ่งแต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟูลเลอรีน โดยป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ ที่ระหว่างขั้วคาร์บอน และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 1500 ถึง 3000

องศาเซลเซียส ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัว ซึ่งคาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ชั่วแคโทด ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้นี้อาจเป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น หรือผนังชั้นเดียวก็ได้ขึ้นอยู่กับว่าใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ ถ้าใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว แต่ถ้าไม่ได้ใช้โลหะจะได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย แต่ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก

8.1.2 วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ วิธีนี้ใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบแท่งคาร์บอนผสมโลหะในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส ทำให้คาร์บอนกลายเป็นไอ และใช้แก๊สเฉื่อย เช่น อาร์กอน หรือไนโตรเจนไปพัดพาอะตอมคาร์บอนที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บซึ่งทำจากทองแดงด้านนอกเตาเผา การสังเคราะห์วิธีนี้ดีกว่าวิธีอาร์กคิสซาร์จตรงที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า แต่มีค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ค่อนข้างสูง

8.2 กระบวนการที่ใช้อุณหภูมิปานกลาง กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมินี้ประกอบด้วยกระบวนการสร้างวัสดุบางจับบนผิววัสดุอื่นทางเคมี เรียกว่าการตกสะสมไอเชิงเคมี เทคนิคเหล่านี้ใช้การแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแหล่งสะสมอะตอมคาร์บอนบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล เหล็ก หรือโคบอลต์โดยใช้ความร้อนเข้าช่วยซึ่งการสลายตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอนนี้ใช้อุณหภูมิสูงไม่เกิน 900 องศาเซลเซียส ซึ่งถือว่าอุณหภูมิไม่สูงมากจึงเรียกกระบวนการเหล่านี้ว่ากระบวนการที่ใช้อุณหภูมipานกลาง

วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีนี้สามารถแบ่งตามวิธีการแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนและวิธีการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 5 วิธี คือ

8.2.1 การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน (thermal CVD)

8.2.2 การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยพลาสมา (plasma enhanced CVD, PECVD)

8.2.3 การตกสะสมไอเชิงเคมีบนเส้นลวดร้อน (hot filament CVD)

8.2.4 การตกสะสมไอเชิงเคมีเติบโตด้วยสถานะไอ (vapor phase growth CVD)

8.2.5 การตกสะสมไอเชิงเคมีของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ความดันสูง (high pressure carbon dioxide CVD, HiPCO2)

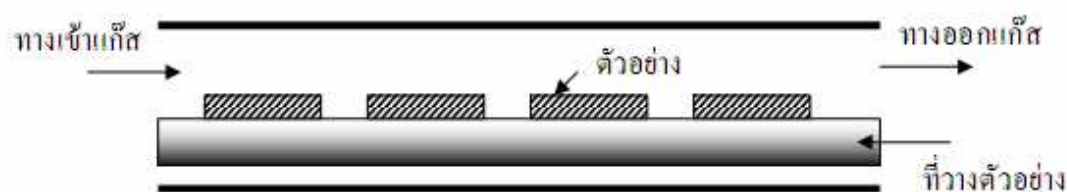
9. การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

กระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน หรือที่นิยมเรียกกันว่ากระบวนการ Thermal CVD คือ กระบวนการสร้างชั้นของสารประกอบชนิดใดชนิดหนึ่งขึ้นบนแผ่นรองรับที่ถูกทำให้ร้อนโดยปฏิกิริยาทางเคมีเนื่องจากความร้อน หรือปฏิกิริยาเนื่องจากการแยกตัวของธาตุในแก๊สที่เป็นสารประกอบและตกสะสมเป็นชั้นของผลึก

กระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนอาจทำได้หลายรูปแบบ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ประกอบด้วยส่วนต่างๆที่สำคัญ ดังนี้

9.1 ภาชนะปฏิกิริยา (Reaction Chamber) มีลักษณะเป็นกรอบแก้ว ควอทซ์หรือโลหะ เหล็กกล้าไม่เป็นสนิม ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นภายในนี้ ลักษณะของภาชนะปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 4 ระบบ คือ

9.1.1 ระบบแนวนอน (Horizontal System) ระบบนี้ภาชนะปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นทรงกระบอกวางไว้ในแนวนอน ตัวอย่างจะถูกวางบนแผ่นรองรับที่ถูกทำให้ร้อนวางไว้ในภาชนะนี้การปล่อยแก๊สเข้าทำได้โดยให้เข้าที่ปลายท่อด้านหนึ่งผ่านตัวอย่าง และออกไปทางปลายท่ออีกด้านหนึ่ง ดังแสดงในภาพที่ 13

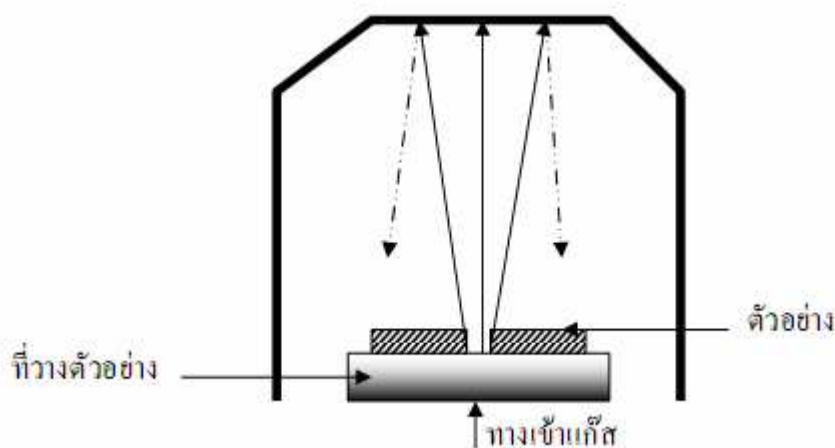


ภาพที่ 13 ภาชนะปฏิกิริยาระบบแนวนอน

ที่มา: อุดมเดช (2550)

9.1.2 ระบบแนวตั้ง (Vertical System) ระบบนี้ภาชนะจะมีลักษณะเป็นกรอบควอทซ์หรือโลหะเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม โดยปล่อยแก๊สจากด้านล่างเข้าไปกระทบกับด้านบนของเพดานภาชนะแล้วสะท้อนกลับมากกระทบกับผิวหน้าของตัวอย่าง แสดงดังภาพที่ 14 โดยแผ่น

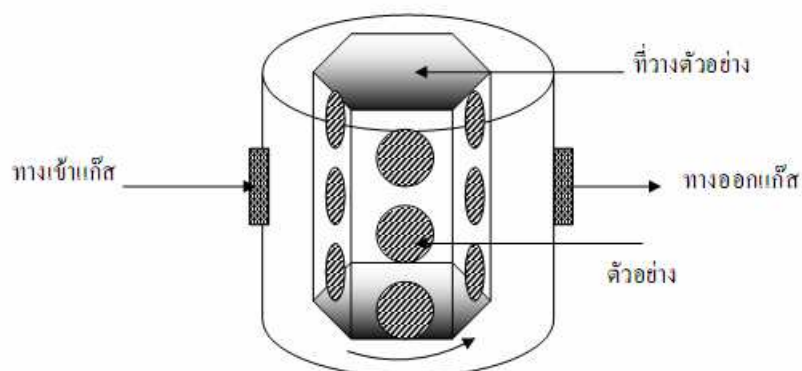
รองรับที่ว่างตัวอย่างจะถูกหมุนไปรอบๆ แกนกลาง เพื่อให้ให้อุณหภูมิภายในภาชนะมีค่าสม่ำเสมอทุกบริเวณ



ภาพที่ 14 ภาชนะปฏิกิริยาระบบแนวตั้ง

ที่มา: อุดมเดช (2550)

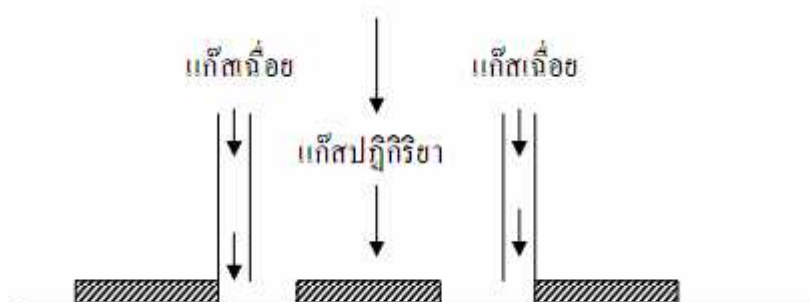
9.1.3 ระบบทรงกระบอกหรือทรงถัง (Cylindrical or Barrel System) ระบบนี้ภาชนะปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอก แต่ที่วางตัวอย่างจะถูกออกแบบให้มีลักษณะเป็นรูปถังทรงกระบอกอาจมีหลายเหลี่ยมอยู่ตรงกลางตัวอย่างจะถูกวางติดอยู่กับผิวทุกด้านของที่ว่าง แก๊สจะถูกปล่อยเข้ามาภายในภาชนะทางด้านข้าง และที่ว่างตัวอย่างจะถูกหมุนไปรอบๆ แกนแสดงดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 ภาพขณะปฏิกิริยาระบบทรงกระบอก หรือทรงถัง

ที่มา: อุดมเดช (2550)

9.1.4 ระบบปล่อยให้แก๊สปกคลุม (Gas-blanketed Down Flow System) ระบบนี้มีลักษณะคล้ายกับระบบแนวตั้ง คือ แก๊สจะถูกปล่อยจากด้านบนมากระทบกับตัวอย่างที่วางบนแผ่นรองรับที่หมุนแก๊สเพื่อจะถูกปล่อยให้คลุมตัวอย่างบริเวณรอบนอก เพื่อให้ปฏิกิริยาบริเวณภายในบนผิวตัวอย่างดำเนินไปด้วยดี แสดงดังภาพที่ 16



ภาพที่ 16 ภาพขณะปฏิกิริยาระบบปล่อยให้แก๊สปกคลุม

ที่มา: อุดมเดช (2550)

9.2 ส่วนควบคุมการไหลของแก๊ส (Gas Flow Control Section) เป็นส่วนที่ใช้สำหรับช่วยควบคุมการปล่อยแก๊สให้เข้าไปในภาชนะปฏิกิริยา ในปริมาณที่เหมาะสมและแน่นอน ประสิทธิภาพของส่วนนี้ขึ้นอยู่กับความแน่นอนในการควบคุมปริมาณแก๊ส

9.3 ส่วนควบคุมลำดับขั้นตอนและเวลา (Time and Sequence Control Section) เป็นส่วนที่สำคัญของระบบการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่เกี่ยวข้องกับการทำงานของระบบอื่นๆ เพื่อควบคุมเวลาลำดับขั้นตอนการทำงานของส่วนต่างๆ อาจควบคุมโดยระบบอัตโนมัติหรือระบบธรรมดาด้วยสวิตช์มือก็ได้ หรืออาจจะเป็นการควบคุมโดยใช้การสั่งจากเครื่องคอมพิวเตอร์

9.4 แหล่งจ่ายความร้อนให้แก่แผ่นรองรับ (Heat Source for Substrates) แหล่งจ่ายความร้อนให้แก่แผ่นรองรับ แบ่งเป็น 2 ระบบ คือ

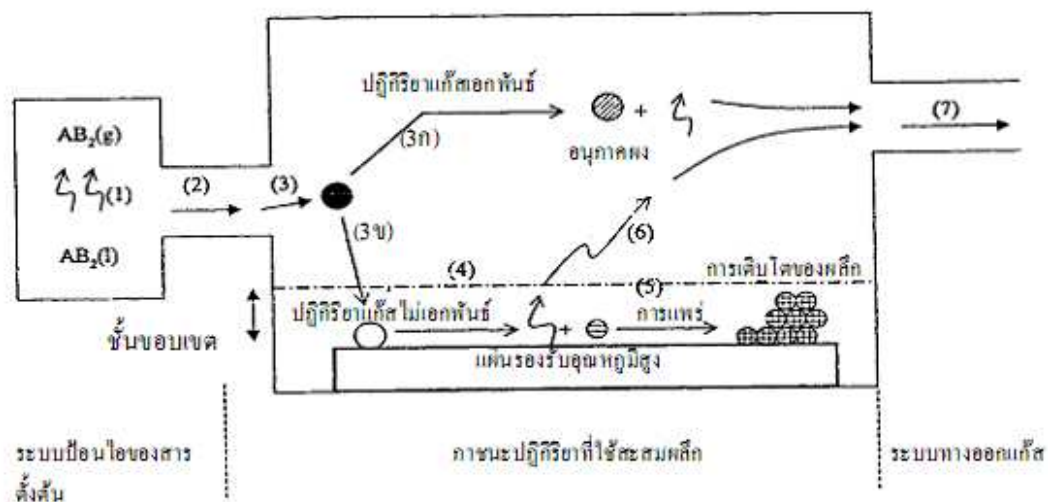
9.4.1 ระบบผนังเย็น (Cold Wall) ในระบบนี้การให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับทำได้โดยการให้พลังงานความร้อนจากคลื่นวิทยุความถี่สูง (radio frequency) หรือจากแสงอัลตราไวโอเลต (ultraviolet) โดยคลื่นความถี่สูงหรือแสงอัลตราไวโอเลตจะเหนี่ยวนำให้แท่นวางตัวอย่างซึ่งเคลือบด้วยคาร์บอนร้อน ดังนั้นตัวอย่างที่วางอยู่บนแท่นนี้จึงร้อนด้วย ในระบบนี้ผนังของภาชนะปฏิกิริยาจะได้รับความร้อนน้อยกว่าตัวอย่างดังนั้นจึงมีปฏิกิริยาเกิดที่ผิวของภาชนะน้อย ซึ่งนับว่าเป็นข้อดีของระบบนี้

9.4.2 ระบบผนังร้อน (Hot Wall) ในระบบนี้การให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับทำได้โดยการให้กระแสไฟฟ้าจำนวนมากไหลผ่านแท่งความต้านทานซึ่งอยู่รอบๆ ภาชนะปฏิกิริยาความร้อนจะกระจายผ่านผนังภาชนะเข้าไปถึงตัวอย่างที่วางอยู่ภายใน ดังนั้นกรณีนี้ผิวของผนังภาชนะจะได้รับความร้อนสูง ทำให้มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวด้านในของผนังภาชนะปฏิกิริยาได้ง่าย

9.5 ส่วนระบายแก๊สที่เหลือ (Effluent Handling) เป็นส่วนสำคัญส่วนสุดท้ายของระบบการตกตะกอนไอเชิงเคมีทำหน้าที่ควบคุมให้แก๊สที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาแล้วรวมทั้งแก๊สเฉื่อยไหลออกไปจากภาชนะ แก๊สเหล่านี้จะถูกทำให้เย็นลงแล้วจึงปล่อยออกสู่บรรยากาศภายนอก

การตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อน และปฏิกิริยาทางเคมีในการแยกตัวของสารประกอบ โดยดำเนินการบนผิวหน้าของพื้นผิวที่มีความร้อนสูงและเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางเคมีทั้งแบบเอกพันธ์ (homogeneous) และแบบไม่เอกพันธ์ (heterogeneous) นำไปสู่

การก่อตัวของพองอนุภาคหรือฟิล์ม



ภาพที่ 17 ขั้นตอนกระบวนการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

ที่มา: Choy (2000)

จากภาพที่ 17 ขั้นตอนในกระบวนการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน มี 7 ขั้นตอน คือ

- (1) แก๊สที่ใช้ดำเนินการถูกเปลี่ยนสถานะมาจากของเหลว
- (2) แก๊สที่ใช้ดำเนินการแพร่เข้าสู่ภาชนะปฏิกิริยา
- (3) แก๊สที่ใช้ดำเนินการเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเข้าสู่สภาวะใหม่โดย

(3ก) ที่อุณหภูมิสูงภายในภาชนะปฏิกิริยา จะเกิดปฏิกิริยาแก๊สเอกพันธ์สลายตัวเป็นอนุภาคผงและแก๊สผลพลอยได้ อนุภาคผงจะสะสมบนผิวของแผ่นรองรับ ส่วนแก๊สผลพลอยได้จะถูกปล่อยออกจากภาชนะปฏิกิริยา

(3ข) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะเกิดปฏิกิริยาแก๊สไม่เอกพันธ์จะเกิดการแยกตัวออกของไอแก๊สที่มีคุณสมบัติในการแพร่บนพื้นผิวของแผ่นรองรับ และไปตกผลึกเป็นของแข็ง

(4) แก๊สไม่เอกพันธ์จะถูกดูดไปบนแผ่นรองรับ เกิดการแยกตัวออกของแก๊สไม่เอกพันธ์เป็นแก๊สและของแข็งบนพื้นผิวแผ่นรองรับที่ร้อน โดยเกิดการสะสมและแก๊สผลพลอยได้

(5) การสะสมจะแพร่ไปตามพื้นผิวแผ่นรองรับที่ร้อน จากนั้นก่อตัวเป็นผลึกและเติบโตเป็นฟิล์ม

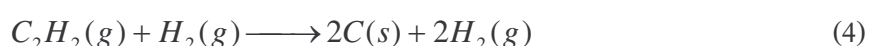
- (6) แก๊สผลพลอยได้ที่ไม่มีคุณสมบัติในการแพร่บนผิวของแผ่นรองรับจะลอยสูงขึ้น
- (7) แก๊สผลพลอยได้จะถูกปล่อยออกจากภาชนะปฏิกิริยา

วิธีการตกตะกอนไฮโดรเจนเคมีด้วยความร้อนเหมาะแก่การตกตะกอนของแก๊สที่ไม่เอกพันธ์แต่ถ้าเป็นแก๊สเอกพันธ์ต้องใช้วิธีการตกตะกอนแบบอื่นๆ ปัจจัยที่มีผลต่อการสะสมด้วยวิธีการตกตะกอนไฮโดรเจนเคมี คือ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนของแก๊สที่ผ่านเข้าไป และอัตราการไหลของแก๊สโดยอุณหภูมิจะเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญ ถ้าพื้นผิวของแผ่นรองรับยังมีอุณหภูมิสูงจะทำให้ไอของแก๊สที่สามารถแพร่บนผิวแผ่นรองรับนั้นได้เร็วยิ่งขึ้นทำให้อัตราการเติบโตดีขึ้น

10. การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปท่อนาโนคาร์บอนนิยมสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสิ่งที่จำเป็นในการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ คือ อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะระดับนาโนเมตรที่นิยมใช้ได้แก่ นิกเกิล (Ni) เหล็ก (Fe) และโคบอลต์ (Co) สารประกอบตั้งต้นคาร์บอน (เช่น ไฮโดรคาร์บอน หรือ คาร์บอนมอนอกไซด์) และความร้อน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนมีความสัมพันธ์กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคโลหะ อนุภาคโลหะมีความสามารถเฉพาะต่อการขึ้นรูปคาร์บอน โดยมีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอนที่ระเหยได้ และการแพร่ของคาร์บอนในอนุภาคโลหะ

การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา มีกลไกการก่อรูปอยู่ 3 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนที่หนึ่งแก๊สไฮโดรคาร์บอนถูกดูดกลืนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ขั้นตอนที่สองแก๊สไฮโดรคาร์บอนเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนแตกตัวเป็นผลึกคาร์บอนและแก๊สไฮโดรเจนดังสมการที่ (4) ขณะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนของไฮโดรคาร์บอน เกรเดียนอุณหภูมิมีทิศทางตรงข้ามกับอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ผลึกคาร์บอนจะแพร่ไปยังอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนที่สามผลึกคาร์บอนแพร่เข้าไปในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจนอิ่มตัว คาร์บอนจะเริ่มสร้างพันธะด้วยปฏิกิริยาความเค้นความร้อนเป็นแผ่นวงปิดที่ผิวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดพันธะที่ห้อยติด (dangling bond) ซึ่งมีพลังงานสูง จากนั้นคาร์บอนที่เหลือแพร่เข้าไประหว่างแผ่นวงปิดและแผ่นรองรับที่มีอุณหภูมิสูงก่อรูปเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่มีรอยต่อดังสมการที่ (5)

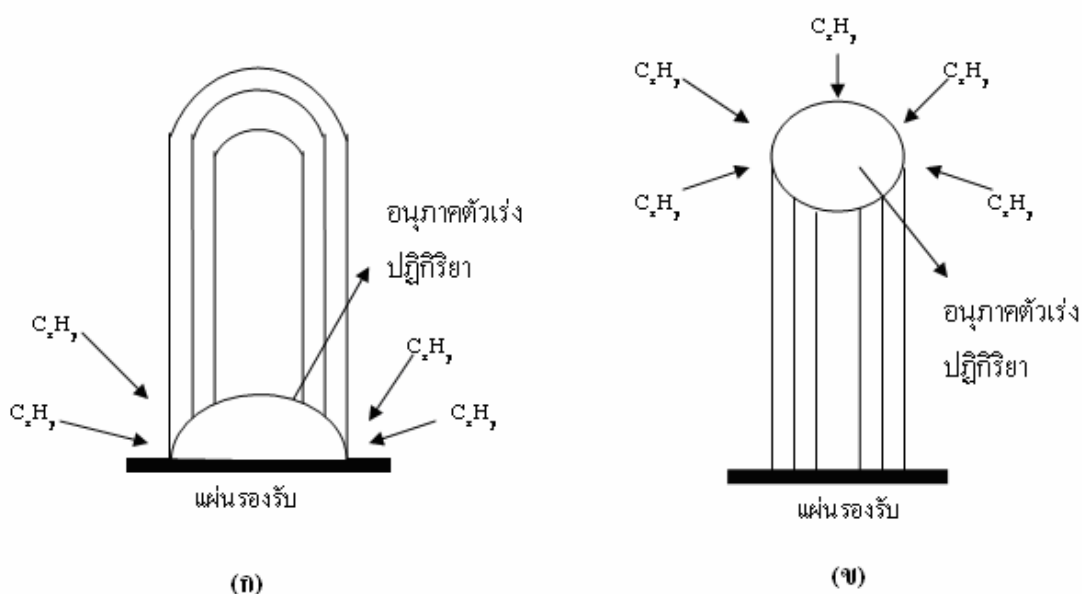




โดยจะมีลักษณะการเติบโตสองแบบที่เป็นไปได้ต่างกัน ดังนี้

10.1 อนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดติดกับวัสดุรองรับอย่างแข็งแรง ท่อนาโนคาร์บอนจะตกอยู่บนอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และจะมีเส้นใยที่ต่อเนื่อง เรียกลักษณะการแพร่ของคาร์บอนนี้ว่า การเติบโตจากส่วนฐาน (base growth) แสดงดังภาพที่ 18 (ก)

10.2 อนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดติดกับวัสดุรองรับไม่แข็งแรง ท่อนาโนคาร์บอนจะตกอยู่ใต้อนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา และจะมีเส้นใยที่ต่อเนื่องขึ้นไป บนสุดของเส้นใยจะบรรจุอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกลักษณะการแพร่ของคาร์บอนนี้ว่า การเติบโตจากส่วนปลาย (tip growth) แสดงดังภาพที่ 18 (ข)



ภาพที่ 18 ลักษณะการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน (ก) การเติบโตจากส่วนฐาน (ข) การเติบโตจากส่วนปลาย

11. การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซี-สปีดเตอริง

ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งอนุภาคโลหะในการเกิดปฏิกิริยาการก่อรูปเป็นท่อของคาร์บอน วิธีดีซี-สปีดเตอริงเป็นอีกหนึ่งวิธีในการเตรียมฟิล์มโลหะบางบนแผ่นวัสดุรองรับ

หลักการสำคัญในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซี-สปีดเตอริง คือการผลิตอนุภาคที่มีพลังงานจลน์สูง เมื่อเกิดการชนกับอะตอมของสารเคลือบแล้วสามารถถ่ายโอนพลังงานและโมเมนตัมให้กับสารเคลือบได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้สารเคลือบถูกปลดปล่อยออกมาเพียงพอและมีอัตราการปลดปล่อยอย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มบางที่ต้องการ การผลิตอนุภาคให้มีพลังงานจลน์สูงที่ง่ายที่สุด คือการเร่งอนุภาคที่มีประจุในสนามไฟฟ้า จากทฤษฎีแผนเดิม (classical theory) กล่าวว่า การถ่ายโอนพลังงานเนื่องจากการชนระหว่างอนุภาคสองอนุภาคจะมีประสิทธิภาพสูงสุดก็ต่อเมื่ออนุภาคทั้งสองมีมวลใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงใช้อิออนของแก๊สเป็นอนุภาคที่เข้าชนสารเคลือบ

ในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซี-สปีดเตอริง แก๊สที่ใช้จะต้องใช้ต้องสามารถถูกไอออไนซ์ (ionized) ได้ง่าย จึงเลือกใช้แก๊สอาร์กอน (Ar) ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อยมีมวลอะตอม (atomic mass) ปานกลาง ไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบในระหว่างกระบวนการสปีดเตอริง เมื่อไอออนบวกของแก๊สอาร์กอน (Ar^+) ชนกับสารเคลือบทำให้สารเคลือบถูกปลดปล่อยออกมาด้วยอัตราที่สูง หลักการทำงานของเครื่องเคลือบฟิล์มบางแบบดีซี-สปีดเตอริง

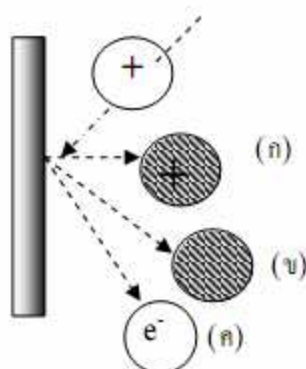
11.1 วางสารเคลือบหรือเป่าติดกับขั้วแคโทด

11.2 วางวัสดุรองรับที่ต้องการเคลือบไว้ที่วางแผ่นรองรับ

11.3 สูบอากาศออกจากภาชนะให้ระบบเป็นสุญญากาศ

11.4 ปล่อยแก๊สเฉื่อยเข้าไปในภาชนะ และควบคุมความดัน

11.5 จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้วที่วางห่างกัน โดยให้ความต่างศักย์ทั้งสองขั้วมีค่าสูงมากๆ ถ้าความต่างศักย์ทั้งสองขั้วมีค่าน้อย อิเล็กตรอนที่หลุดจากขั้วแคโทดจะมีพลังงานต่ำ จะทำให้แก๊สไม่สามารถเกิดไอออไนซ์ได้ ดังนั้นต้องให้ความต่างศักย์ทั้งสองขั้วมีค่าสูงเพียงพอ เพื่อให้อิเล็กตรอนซึ่งถูกเร่งด้วยพลังงานสูงเข้าสู่ผนังภาชนะที่มีความต่างศักย์ที่สูงกว่า



ภาพที่ 20 อะตอมต่างๆที่เกิดขึ้นหลังจากอนุภาคไอออนบวกของแก๊สเคลื่อนที่ชนสารเคลือบ

ที่มา: อุดมเดช (2550)

เมื่ออนุภาคเคลื่อนที่เข้าชนผิววัตถุใดๆจะมีอะตอมหลุดจากผิวนั้นๆ โดยภาพที่ 20 (ก) แสดงการหลุดออกของอะตอมที่มีประจุบวกซึ่งมีน้อยมาก (ประมาณ 1% หรือน้อยกว่า) เมื่อเทียบกับอะตอมที่เป็นกลาง (ข) แสดงการหลุดของอะตอมที่เป็นกลาง (ค) แสดงการหลุดของอิเล็กตรอนอิสระซึ่งมีมากกว่าอนุภาคที่เข้าชน

อะตอมที่เป็นกลางจะเป็นตัวที่ไปเคลือบลงบนวัตถุที่ต้องการเคลือบ อะตอมที่มีประจุบวกจะถูกเร่งเข้าหาขั้วแคโทด ส่วนอิเล็กตรอนอิสระจะถูกเร่งไปในทิศตรงข้ามและเข้าชนอะตอมของแก๊ส ทำให้แก๊สแตกตัวเป็นไอออนมากขึ้น และการสปัตเตอริงจะสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งระบบที่ดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่องเช่นนี้ เรียกว่า เกิดสภาวะ glow discharge

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. วัสดุในการเตรียมฟิล์มบางหลัก

วัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางหลักเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางหลัก

วัสดุ	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์(%)
เป่าเหล็ก	Fe	99.99
กระจกสไลด์/แผ่นควอตซ์	SiO ₂	-
แก๊สอาร์กอน	Ar	99.99
แก๊สไนโตรเจน	Ni ₂	99.99

2. อุปกรณ์ในการเคลือบฟิล์ม

2.1 ถังมือยาง

2.2 ที่ตัดกระจก

2.3 กระจกสไลด์

2.4 เครื่องเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซี-สปีดเตอริง รุ่น Scancoat Six Sputter Coater ดังภาพที่ 21
ผลิตโดยบริษัท Edward High Vacuum เครื่องนี้ประกอบด้วย

2.4.1 ภาชนะสุญญากาศ

2.4.2 เกจวัดความดัน

2.4.3 เกจวัดความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า

2.4.4 เครื่องตั้งเวลาการทำงานของเครื่อง (timer)



ภาพที่ 21 เครื่องเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซี-สปัตเตอร์ริง รุ่น Scancoat Six Sputter Coater

2.5 เครื่องสูบลูญากาศโรตารี (rotary vacuum pump) รุ่น RV3 ดังภาพที่ 22 ผลิตโดยบริษัท Edward High Vacuum สามารถสูบลูญากาศได้ความดันต่ำสุด 10^{-3} มิลลิบาร์



ภาพที่ 22 เครื่องสูบลูญากาศโรตารี (rotary vacuum pump) รุ่น RV3

3. อุปกรณ์ในการหาความหนาฟิล์มบางหลัก

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม รุ่น AR MFP-3D AFM (Bio.)

4. วัสดุในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

วัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ฟิล์มบางเหล็ก

วัสดุ	สูตรเคมี	ความบริสุทธิ์(%)
แก๊สอะเซทิลีน	C_2H_2	99.99
แก๊สอาร์กอน	Ar	99.99
แก๊สไฮโดรเจน	H_2	99.99

5. อุปกรณ์ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

5.1 เตาเผา ชนิด 2 โซน จอแสดงผลแบบ LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์ ดังภาพที่ 23

5.2 เครื่องสุญญากาศโรตารี รุ่น RV3 ผลิตโดยบริษัท Edward High Vacuum

5.3 ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมใช้เป็นภาชนะปฏิกิริยา ขนาดความยาว 1.50 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตร และหัวปิดทองเหลือง

5.4 ท่อส่งแก๊สทองแดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/4 นิ้ว

5.5 บอลวาล์ว (ball valve) ทองเหลือง ขนาดข้อต่อ 1/4 นิ้ว ผลิตโดยบริษัท Swagelok

5.6 มิเตอร์ริงวาล์ว (metering valve) ขนาดข้อต่อ 1/4 นิ้ว ผลิตโดยบริษัท Swagelok

5.7 เกจวัดความดัน



ภาพที่ 23 เตาเผา ชนิด 2 โซน จอแสดงผลแบบ LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์

6. อุปกรณ์ในการศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน

6.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6301F ผลิตโดยบริษัท JEOL

6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-2100 ผลิตโดยบริษัท JEOL

7. อุปกรณ์ในการศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-2100 ผลิตโดยบริษัท JEOL

8. อุปกรณ์ในการศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอน

เครื่องฟูรีเยร์ทรานฟอร์มรามาโนสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Spectrum GX ผลิตโดยบริษัท Perkin

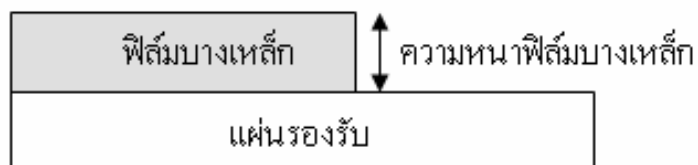
Elmer

วิธีการ

1. การเคลือบฟิล์มบางเหล็กและการหาความหนาของฟิล์มบางเหล็ก

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเคลือบฟิล์มบางเหล็กลงบนวัสดุรองรับด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริง การเคลือบฟิล์มบางจำเป็นต้องทราบความหนาที่แน่นอนของฟิล์มบางเหล็ก โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 1.1 นำกระจกสไลด์มาตัดด้วยที่ตัดกระจกให้มีขนาดด้านละ 1 เซนติเมตร จำนวน 2 แผ่น
- 1.2 นำกระจกสไลด์ที่ได้ขนาดไปทำความสะอาดด้วยเมทิลแอลกอฮอล์และอะซิโตน จากนั้นปล่อยให้แห้งในอากาศ
- 1.3 ปิดพื้นที่กระจกสไลด์ครึ่งหนึ่งด้วยกระจกสไลด์อีกแผ่น เพื่อให้กระจกสไลด์ส่วนที่โดนปิดไว้เป็นระดับอ้างอิงในการวัดความหนาของฟิล์มบางเหล็กด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
- 1.4 นำกระจกสไลด์ที่เตรียมไว้วางบนแผ่นรองรับภายในภาชนะสุญญากาศของเครื่องเคลือบฟิล์ม แล้วเริ่มสูบลู่อากาศออกจากภาชนะจนกระทั่งความดันภายในภาชนะลดลงเหลือประมาณ 4×10^{-2} มิลลิบาร์
- 1.5 ปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ภาชนะจนกระทั่งความดันภายในภาชนะเพิ่มขึ้นประมาณ 0.1 มิลลิบาร์
- 1.6 ปรับความต่างศักย์ให้มีค่า 1 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 มิลลิแอมแปร์
- 1.7 ทำการเคลือบฟิล์มบางเหล็กด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริง ใช้เวลาในการเคลือบ 5 ชั่วโมง ได้ลักษณะของฟิล์มบางเหล็ก ดังภาพที่ 24
- 1.8 นำกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์มบางเหล็กแล้วไปวัดความหนาของฟิล์มบางเหล็กด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมและบันทึกผล



ภาพที่ 24 การเตรียมฟิล์มบางเหล็กบนแผ่นรองรับเพื่อวัดความหนาของฟิล์มบางเหล็กด้วย กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

2. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

การวิจัยนี้ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน โดยใช้ฟิล์มบางเหล็กซึ่งเคลือบด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง บนแผ่นควอตซ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมเป็นภาชนะปฏิกิริยา ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน เท่ากับ 1×10^{-3} บาร์

2.1 วางฟิล์มบางเหล็กที่เคลือบบนแผ่นควอตซ์ในภาชนะปฏิกิริยา ที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะ 55 เซนติเมตร และเตรียมระบบสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ดังภาพที่ 25

2.2 เปิดเครื่องสุญญากาศ สูบอากาศออกให้ความดันของระบบเท่ากับ 1×10^{-3} บาร์

2.3 ทดสอบอัตราการไหลของแก๊ส

2.4 ปิดวาล์ว v_1 v_2 และ v_3 เปิด v_4 จากนั้นเปิดเครื่องสุญญากาศ สูบอากาศออกให้ความดันของระบบเท่ากับ 1×10^{-3} บาร์ อีกครั้งหนึ่ง

2.5 เปิดสวิตซ์เตาเผาพร้อมกับเปิดวาล์ว v_3 ให้แก๊สอาร์กอนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 30 sccm เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางเหล็กในขณะเพิ่มอุณหภูมิ จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน นั้นคืออุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นค่าที่อ่านได้จากจอแสดงผลแบบ LCD ส่วนค่าจริงภายในเตาเผาแสดงดังตารางผนวกที่ ก1

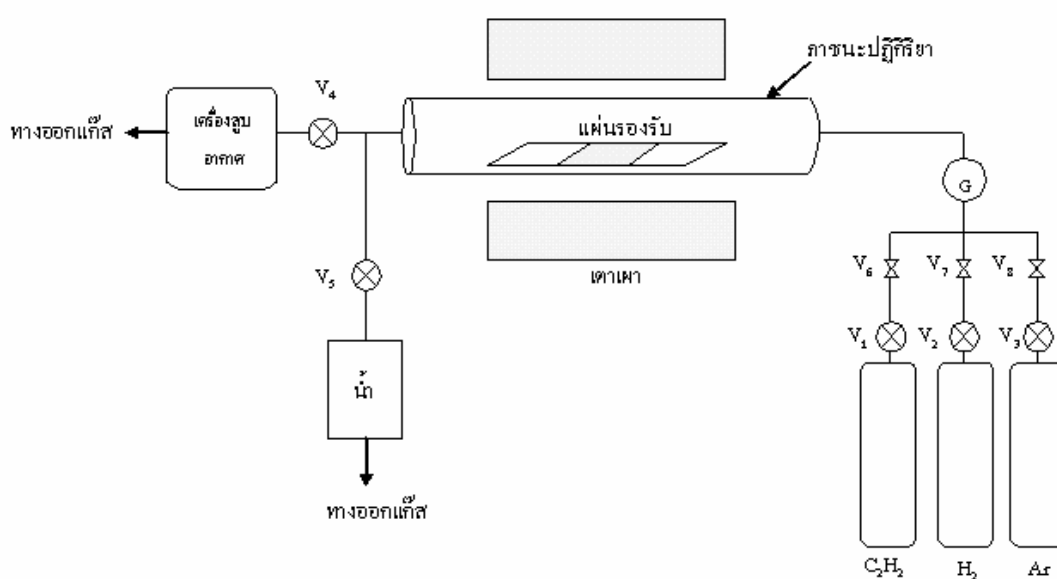
2.6 เมื่อถึงอุณหภูมิที่ต้องการทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ปิด v_3 แล้วเปิดวาล์ว v_2 ให้แก๊สไฮโดรเจนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 200 sccm ใช้เวลา 30 นาที เพื่อจัดออกไซด์บนฟิล์มบางเหล็ก ขั้นตอนนี้เป็นเตรียมอนุภาคโลหะเหล็กขนาดนาโนเมตร

2.7 เปิดวาล์ว v_1 ให้แก๊สอะเซทิลีนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 120 sccm ใช้เวลา 30 นาที ขั้นตอนนี้เป็นทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

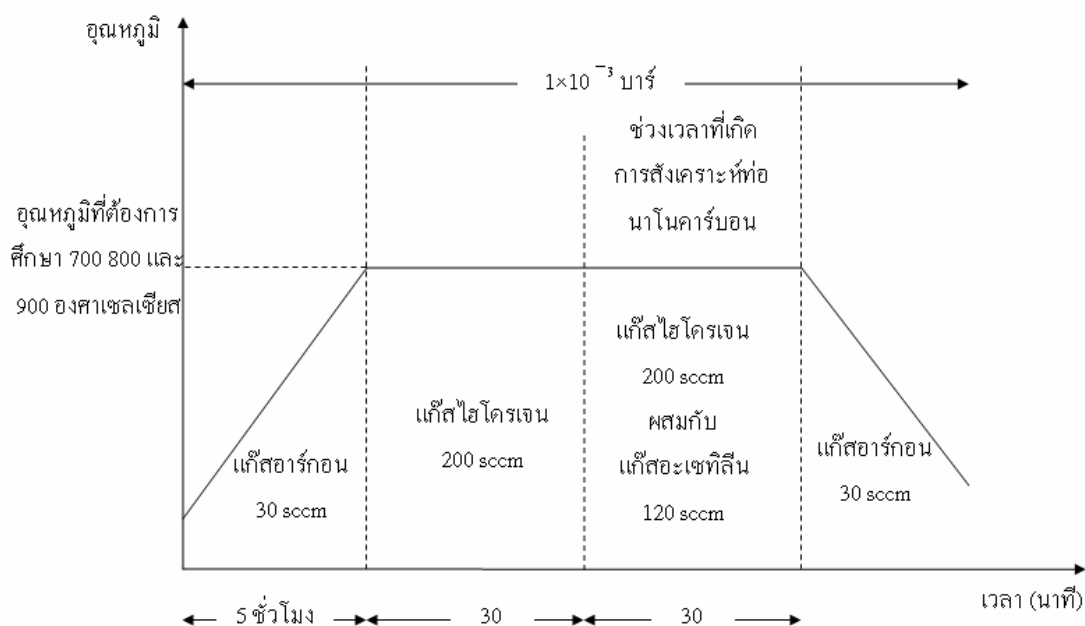
2.8 ปิดวาล์ว v_1 และ v_2 ลดอุณหภูมิเตาลงมาพร้อมกับเปิดวาล์ว v_3 ให้แก๊สอาร์กอนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 30 sccm อีกครั้งหนึ่ง เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของตัวอย่างในขณะที่ลดอุณหภูมิ

2.9 ปิดวาล์ว v_3 และปิดสวิตช์เตาเผา

ขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ เท่ากับ 1×10^{-3} บาร์สามารถสรุปเป็นแผนภาพได้ดังภาพที่ 26



ภาพที่ 25 แสดงระบบอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี ด้วยความร้อนที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ เมื่อ v_1 v_2 v_3 v_4 และ v_5 คือ บอลวาล์ว (ball valves) v_6 v_7 และ v_8 คือ มิเตอร์ริงวาล์ว G คือ เกจวัดความดัน



ภาพที่ 26 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโน

3. สถานที่และระยะเวลาทำการวิจัย

3.1 สถานที่ทำการวิจัย

3.1.1 เคลือบฟิล์มบางเหล็ก และสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ที่ห้องปฏิบัติการนาโนวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

3.1.2 วัดความหนาฟิล์มบางเหล็ก ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

3.1.3 ศึกษาความเป็นผลึกของท่อคาร์บอนนาโน ที่ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องมือ-กลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1.4 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน ที่หน่วยงานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องมือ-กลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.1.5 ศึกษาลักษณะพื้นระของท่อนาโนคาร์บอน ที่ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องมือ-กลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

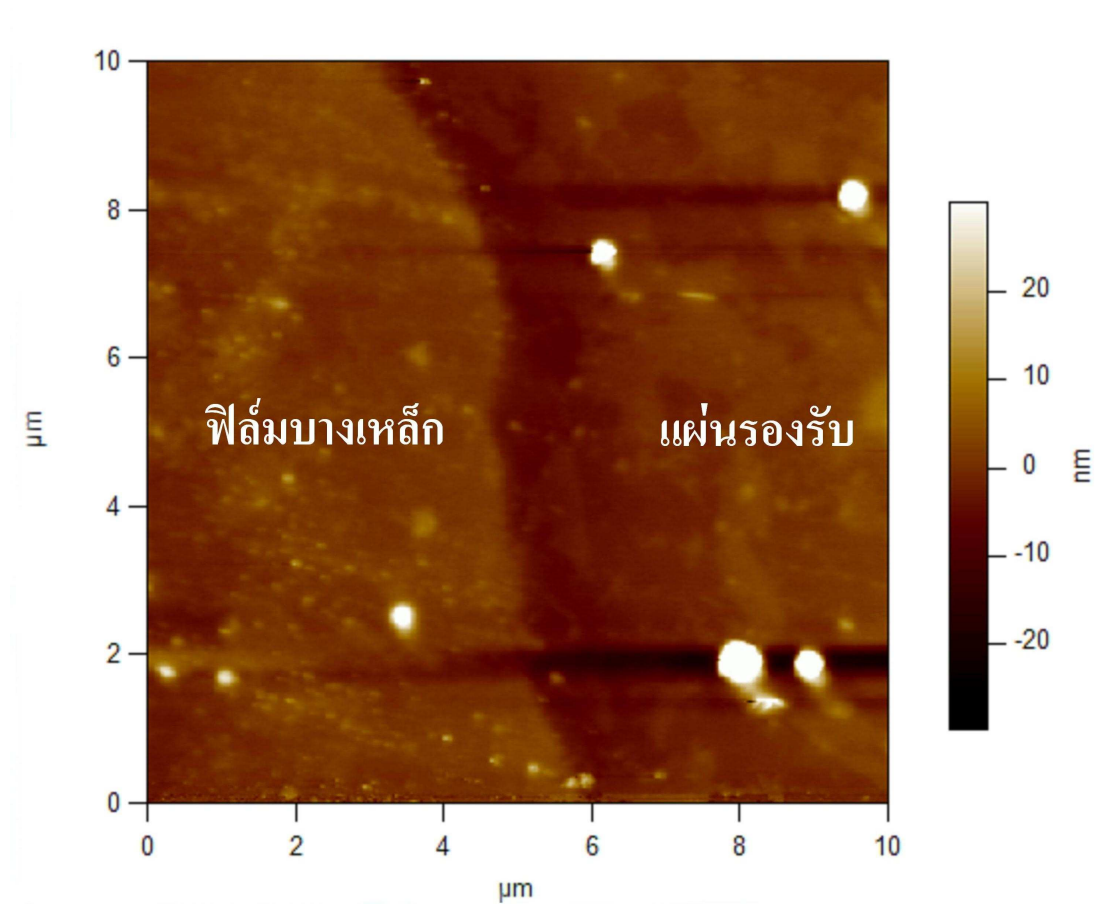
3.2 ระยะเวลาทำการวิจัย

ระหว่างภาคต้นปีการศึกษา 2551 ถึง ภาคต้นปีการศึกษา 2552

ผลและวิจารณ์

1. ผลการหาความหนาฟิล์มบางเหล็ก

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในงานวิจัยนี้ได้ใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจำเป็นต้องอย่างยิ่งที่ต้องทราบความหนาที่แน่นอนของฟิล์มบางเหล็ก ในงานวิจัยนี้ได้เคลือบฟิล์มบางเหล็กด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทำการวัดความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม โดยวัดที่รอยต่อระหว่างฟิล์มบางเหล็กกับแผ่นรองรับซึ่งเป็นระดับอ้างอิงที่ตำแหน่งต่างๆ 5 ตำแหน่ง



ภาพที่ 27 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมของฟิล์มบางเหล็ก

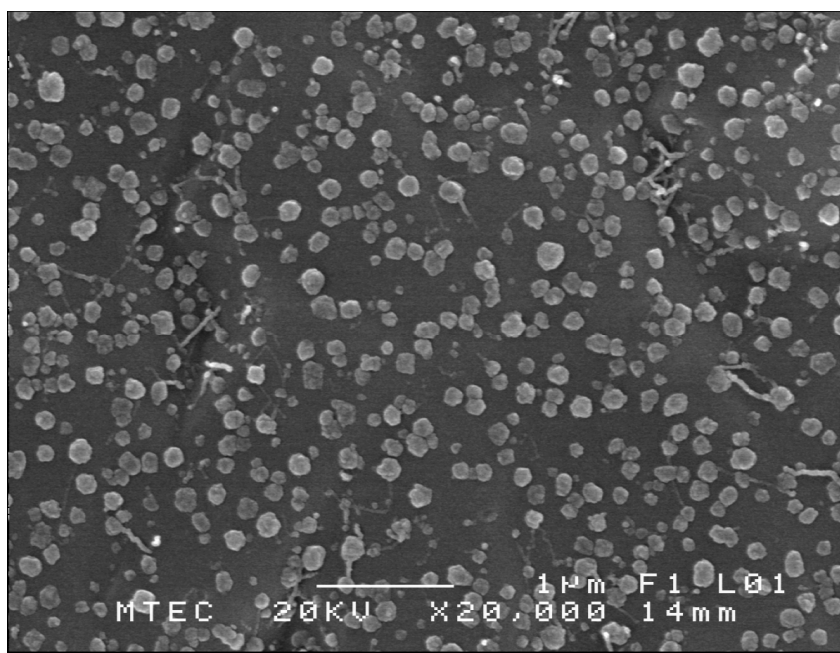
ตารางที่ 3 ความหนาของฟิล์มบางเหล็กตำแหน่งต่างๆ 5 ตำแหน่ง

ตำแหน่งที่	ความหนา (nm)
1	8.32
2	8.37
3	8.67
4	7.12
5	7.51
ค่าเฉลี่ย	7.99
ค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐาน	± 0.65

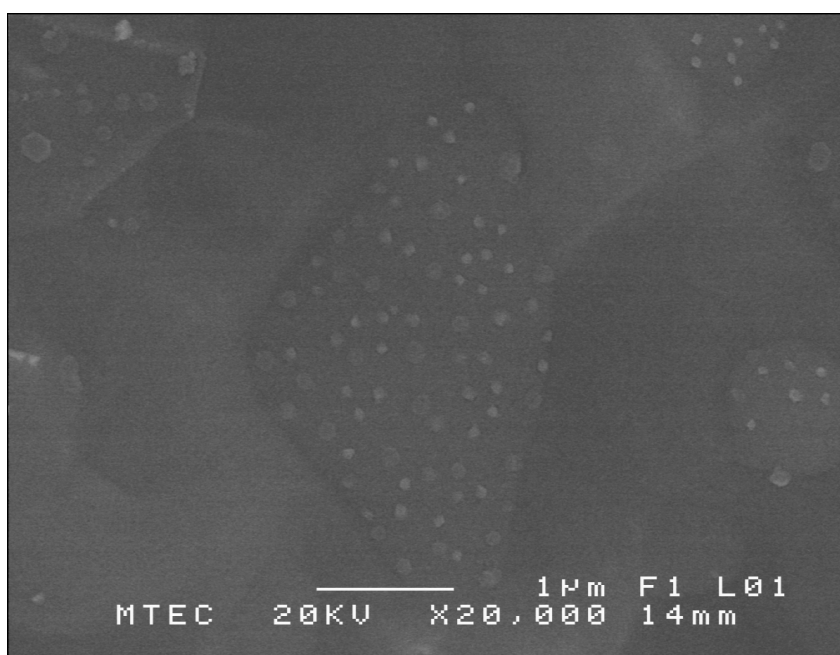
ภาพที่ 27 แสดงภาพฟิรรอยต่อระหว่างฟิล์มบางเหล็กกับแผ่นรองรับจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ความหนาของฟิล์มบางเหล็กตำแหน่งต่างๆ 5 ตำแหน่งแสดงในตารางที่ 3 ดังนั้นฟิล์มบางเหล็กเคลือบด้วยวิธีซี-สปีดเตอริงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง มีความหนาประมาณ 8.0 ± 0.7 นาโนเมตร

2. ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของอนุภาคเหล็ก

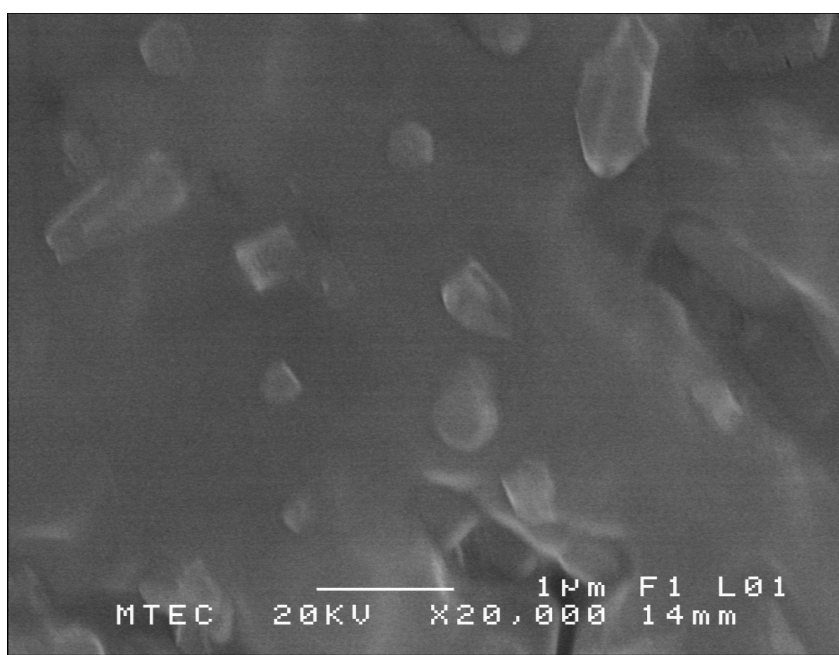
ในการศึกษาลักษณะทางกายภาพของอนุภาคเหล็กได้เตรียมตัวอย่างด้วยการนำฟิล์มบางเหล็กไปเผาภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 200 sccm ที่ความดัน 1×10^{-3} บาร์ โดยเผาที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เมื่อนำตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะได้ลักษณะทางกายภาพดังภาพที่ 28-30



ภาพที่ 28 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงอนุภาค
 เหล็กเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 29 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงอนุภาค
 เหล็กเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 30 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงอนุภาค
เหล็กเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

จากภาพที่ 28-30 จะเห็นการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวฟิล์มบางเหล็กที่มีการหลอมรวมกัน และการเปลี่ยนแปลงของขนาดและความหนาแน่นอนุภาคเหล็ก ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีการกระจายตัวของอนุภาคเหล็กอยู่ทั่วแผ่นรองรับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 800 องศาเซลเซียส อนุภาคเหล็กมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงและเคลื่อนที่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนกระจายอยู่ทั่วแผ่นรองรับ และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส อนุภาคเหล็กมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ขึ้น ซึ่งสามารถสรุปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของอนุภาคเหล็กได้ในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความหนาแน่นของอนุภาคเหล็กเผาที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 200 sccm

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (นาโนเมตร)	ความหนาแน่นต่อพื้นที่ (อนุภาคต่อตารางไมโครเมตร)
700	135±15	20±2
800	81±25	15±3
900	344±74	2±1

3. ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนของแก๊สอะเซทิลีน ท่อนาโนคาร์บอนจะสังเคราะห์ขึ้นบนอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กโดยอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กเตรียมได้จากฟิล์มบางเหล็กที่ถูกเผาภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นการขจัดออกไซด์ ดังสมการที่ (6)

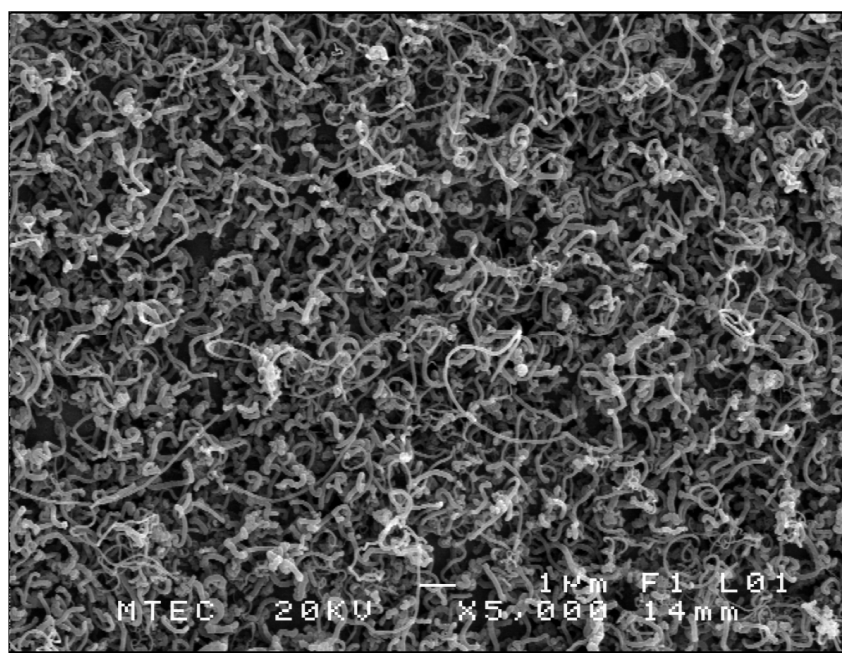


ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กจะมีกลไกการก่อตัวแบบ vapor-liquid-solid (VLS mechanism) ซึ่งเกี่ยวข้องกับสถานะของสาร 3 สถานะคือ ของแข็งของเหลว และแก๊ส ไอของคาร์บอนที่สลายตัวมาจากแก๊สอะเซทิลีนจะแพร่และสะสมอยู่บนอนุภาคเหล็กเกิดเป็นสารประกอบเหล็กคาร์ไบด์ (Fe_3C) ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าโลหะเหล็กดังนั้นบริเวณผิวของโลหะเหล็กจะหลอมเหลวซึ่งจะเป็นที่ยึดเกาะของอนุภาคคาร์บอนที่แพร่เข้ามาอีกอนุภาคที่แพร่เข้ามาใหม่จะสร้างพันธะกับอนุภาคคาร์บอนที่มีอยู่เดิมและเกิดการก่อตัวเป็นท่อนาโนคาร์บอน ดังสมการที่ (4) และ (5)

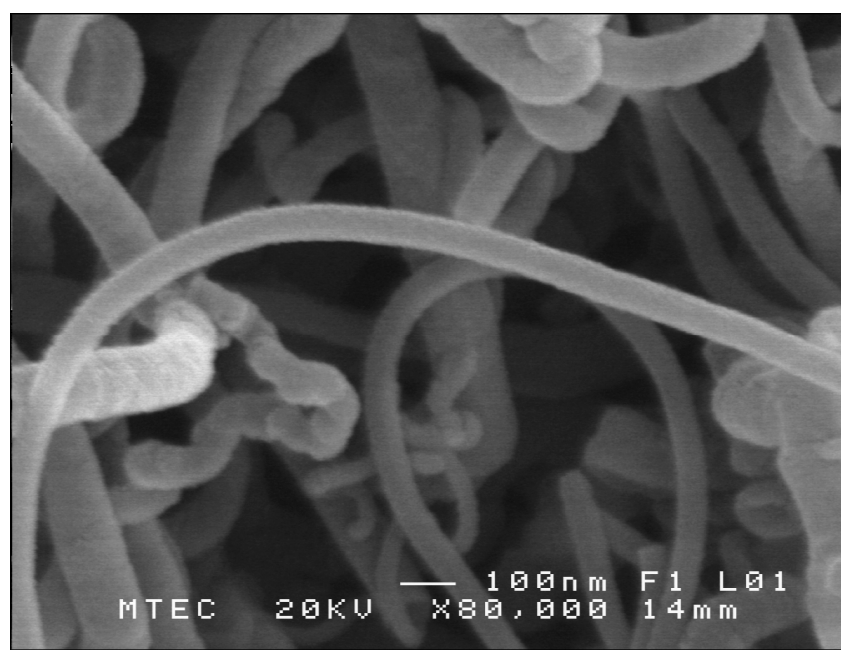
3.1 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

งานวิจัยนี้ใช้ฟิล์มบางเหล็กหนาประมาณ 8.0 ± 0.7 นาโนเมตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน โดยวางฟิล์มบางเหล็กที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะ 55 เซนติเมตร ในการสังเคราะห์ใช้แก๊สอะเซทิลีนในอัตราการไหล 120 sccm และแก๊สไฮโดรเจนในอัตราการไหล 200 sccm ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 1×10^{-3} บาร์

เมื่อนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะได้ลักษณะทางกายภาพดังภาพที่ 31-33

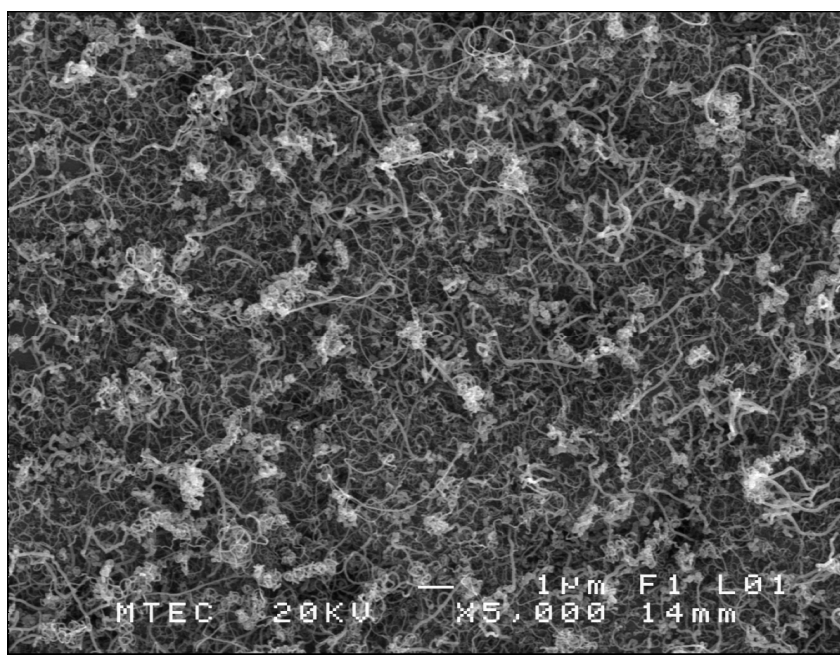


(ก)

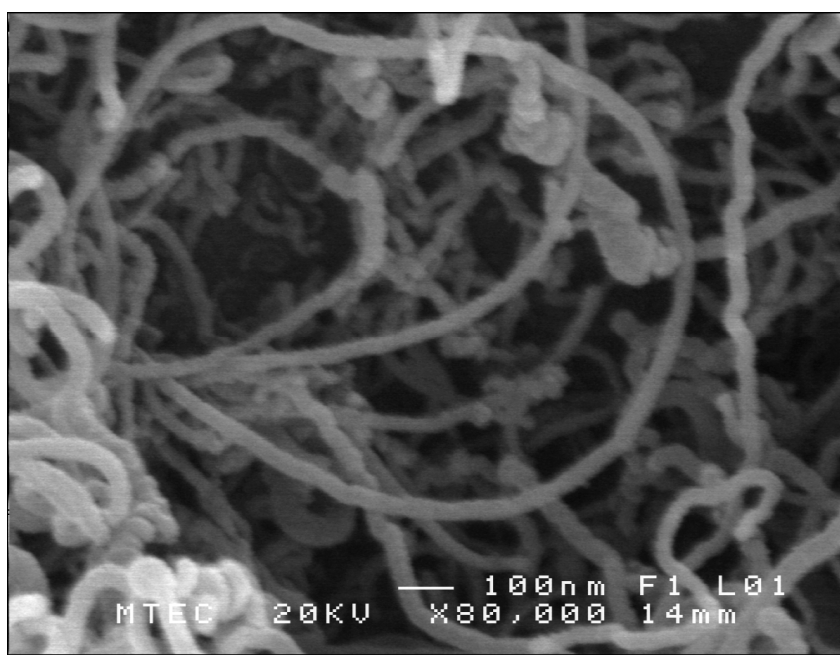


(ข)

ภาพที่ 31 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 80,000 เท่า

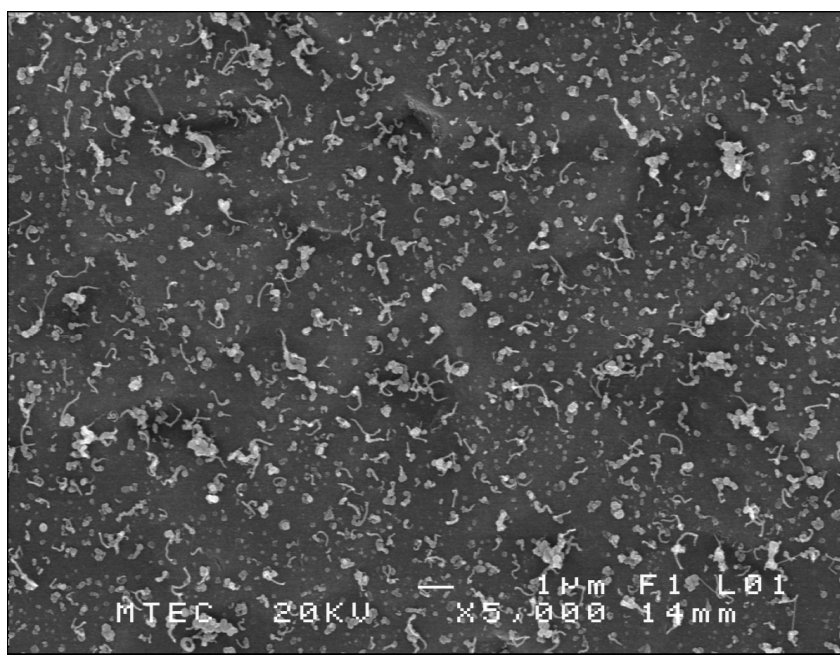


(ก)

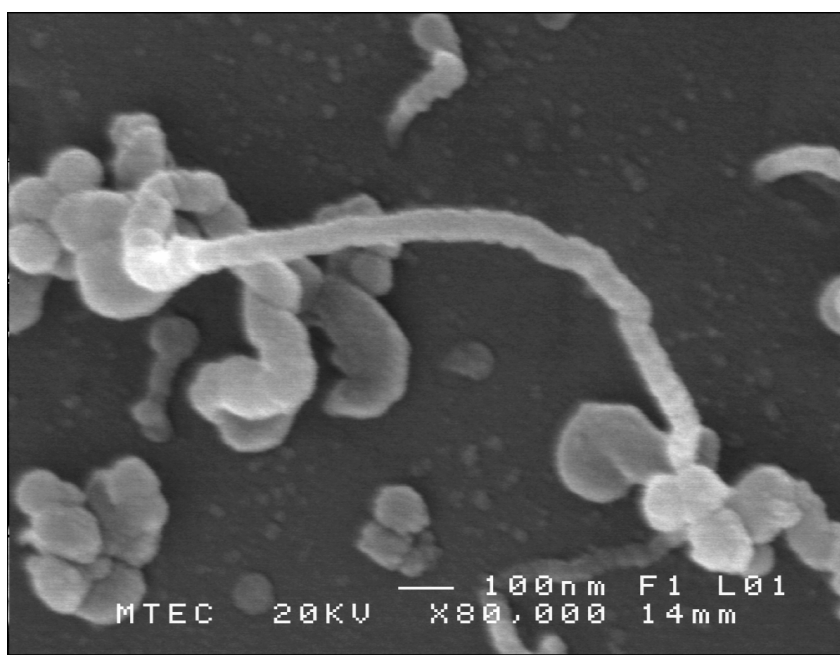


(ข)

ภาพที่ 32 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 80,000 เท่า



(ก)



(ข)

ภาพที่ 33 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (ก) กำลังขยาย 5,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 80,000 เท่า

ภาพที่ 31 (ก) และ (ข) แสดงท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ในภาพที่ 31 (ก) ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะโค้งงอกระจายตัวกันอย่างหนาแน่น ภาพที่ 31 (ข) แต่ละท่อนมีลักษณะโค้งงอ เนื่องจากเกิดตำหนิของท่อนาโนคาร์บอน อะตอมคาร์บอนที่ยึดกันเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่สมบูรณ์จะยึดกันเป็นรูปหกเหลี่ยม (hexagon) แต่บริเวณที่โค้งงอของท่อนาโนคาร์บอน อะตอมคาร์บอนที่อาจยึดกันเป็นแบบวงปิดห้าเหลี่ยม (pentagon) และแบบวงปิดเจ็ดเหลี่ยม (heptagon) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 70 ± 13 นาโนเมตร ความยาวของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 10.5 ± 1.9 ไมโครเมตร และจำนวนท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 19 ± 1 ท่อต่อตารางไมโครเมตร

ภาพที่ 32 (ก) และ (ข) แสดงท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในภาพที่ 32 (ก) ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะโค้งงอกระจายตัวกันอย่างหนาแน่นแต่น้อยกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภาพที่ 32 (ข) ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะโค้งงอ เนื่องจากเกิดตำหนิ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 36 ± 5 นาโนเมตร ความยาวของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 12.4 ± 2.6 ไมโครเมตร และจำนวนท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 15 ± 1 ท่อต่อตารางไมโครเมตร

ภาพที่ 33 (ก) และ (ข) แสดงท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะโค้งงอ ไม่สมบูรณ์ สั้น และมีความหนาแน่นต่อพื้นที่น้อยมาก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 56 ± 5 นาโนเมตร ความยาวของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 1.7 ± 0.5 ไมโครเมตร และจำนวนท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยประมาณ 2 ± 1 ท่อต่อตารางไมโครเมตร

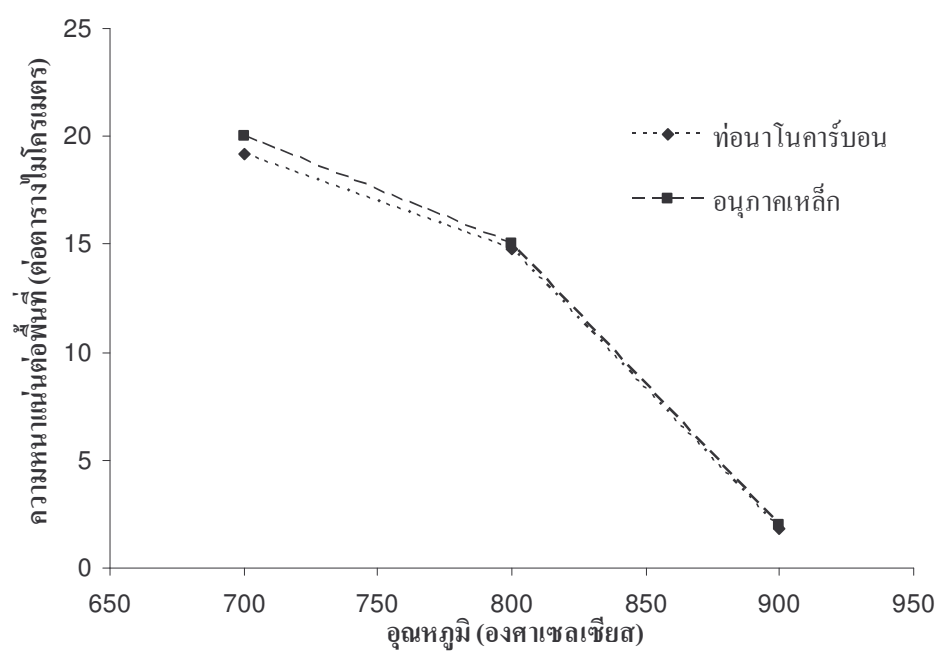
ภาพที่ 31-33 ได้แสดงลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างกัน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว ความหนาแน่นต่อพื้นที่ และอัตราการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5 สังเกตได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนจะมีลักษณะโค้งงอมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ภาพที่ 34 แสดงความหนาแน่นต่อพื้นที่ของท่อนาโนคาร์บอนและอนุภาคหลักซึ่งแปรผกผันกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และความหนาแน่นต่อพื้นที่ของท่อนาโนคาร์บอนใกล้เคียงกับอนุภาคหลัก

อัตราการสังเคราะห์ของท่อนาโนคาร์บอนแสดงดังรูปที่ 35 ซึ่งสามารถอธิบายได้จากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคหลักขนาดนาโนเมตร เมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคตัวเร่ง

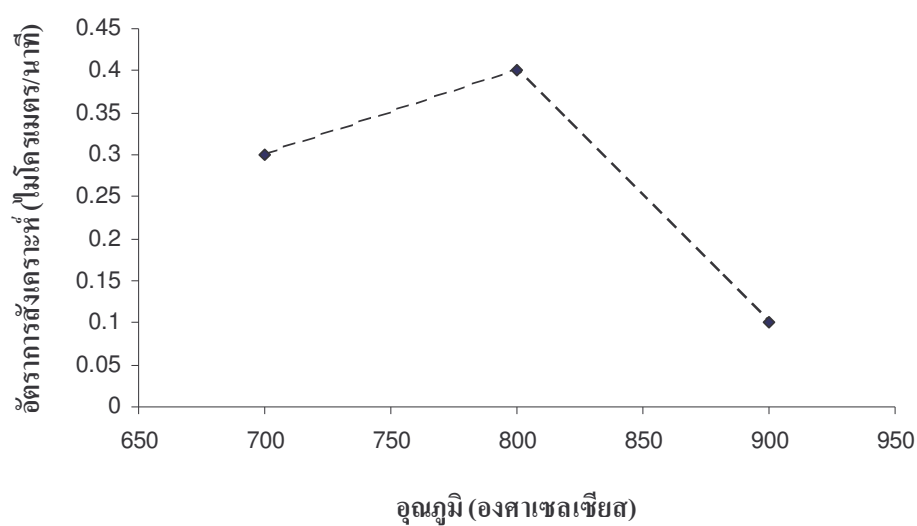
ปฏิกิริยาเล็กกลางคาร์บอนที่ผิวอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถแพร่จนอิ่มตัวได้เร็วกว่าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่กว่า (Lee *et al.*, 2002) จากผลการทดลองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเหล็กที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กที่สุดทำให้มีอัตราการสังเคราะห์สูงที่สุด ตามด้วยที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และจากรูปที่ 36 พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเหล็กและท่อนาโนคาร์บอนมีแนวโน้มที่เหมือนกัน

ตารางที่ 5 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว ความหนาแน่นต่อพื้นที่ และอัตราการสังเคราะห์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส

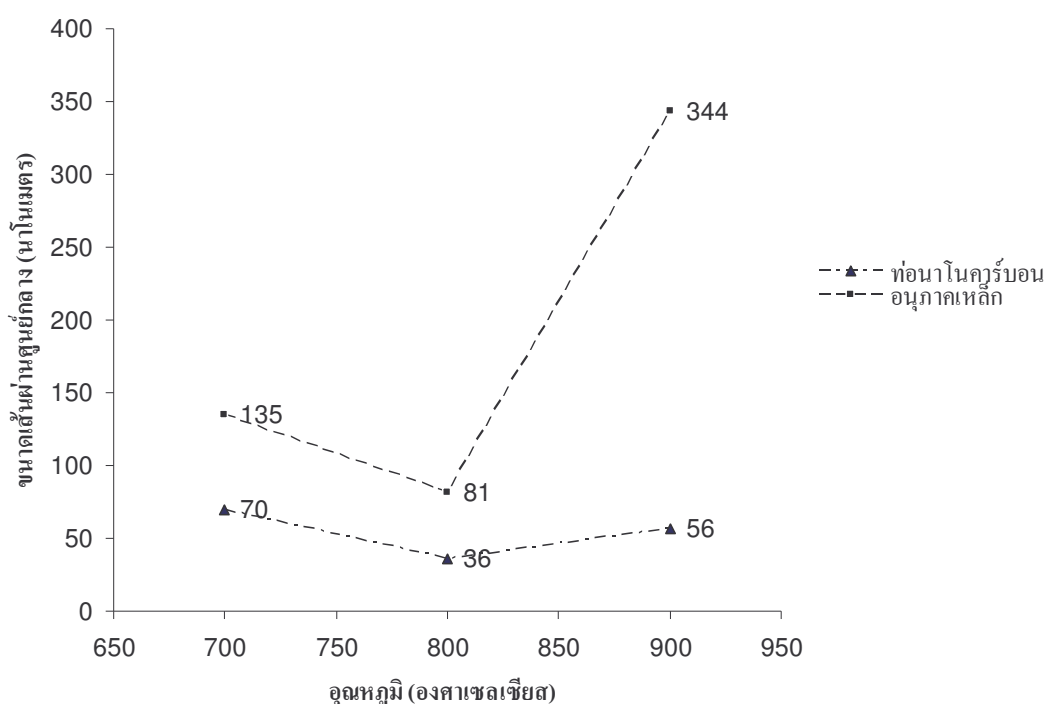
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลาง (นาโนเมตร)	ความยาว (ไมโครเมตร)	ความหนาแน่นต่อ พื้นที่ (ต่อตาราง ไมโครเมตร)	อัตราการ สังเคราะห์ (ไมโครเมตรต่อ นาที่)
700	70±13	10.5±1.9	19±1	0.3
800	36±5	12.4±2.6	15±1	0.4
900	56±5	1.7±0.5	2±1	0.1



ภาพที่ 34 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับความหนาแน่นต่อพื้นที่ของท่อนาโนคาร์บอนและอนุภาคหลัก



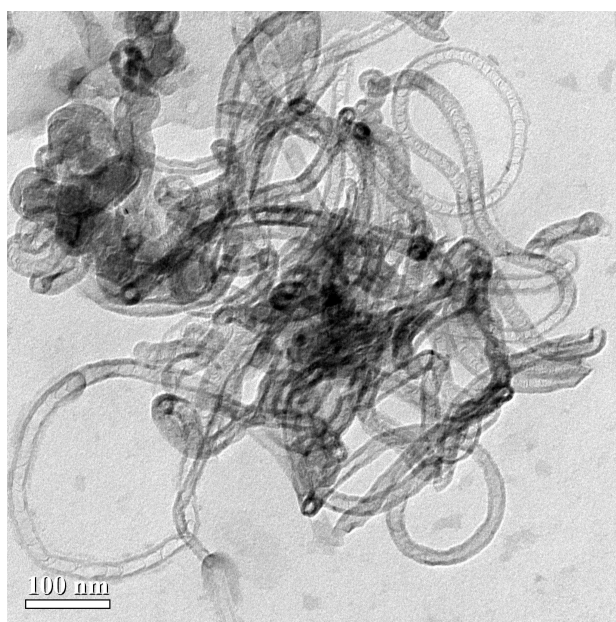
ภาพที่ 35 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับอัตราการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน



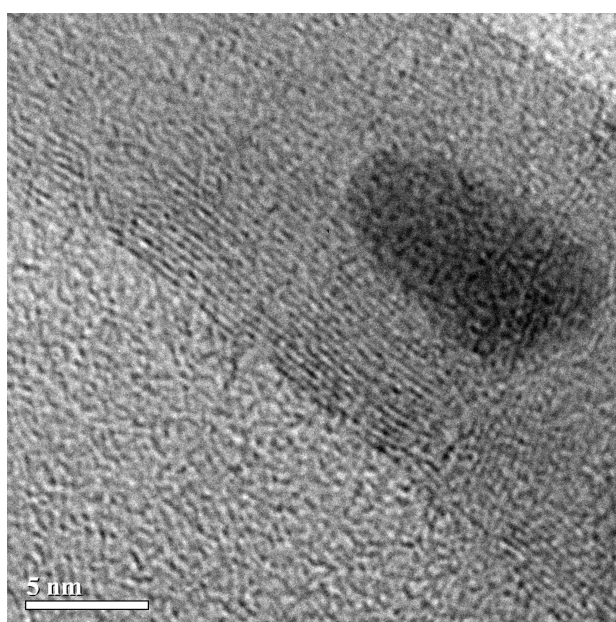
ภาพที่ 36 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการสังเคราะห์กับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเหล็กและท่อนาโนคาร์บอน

3.2 ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

เนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ไม่สามารถวิเคราะห์ชนิดและลักษณะภายในของท่อนาโนคาร์บอนได้ ดังนั้นการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านสามารถช่วยในการวิเคราะห์ชนิดและลักษณะภายในของท่อนาโนคาร์บอนได้ ดังภาพที่ 37-39

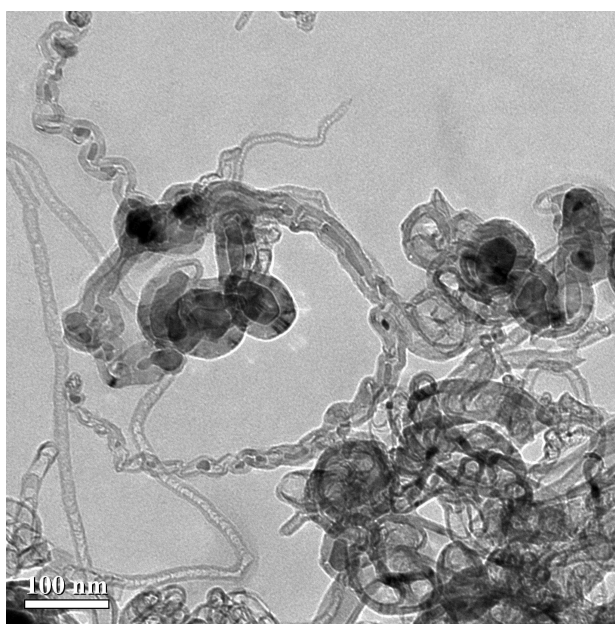


(ก)

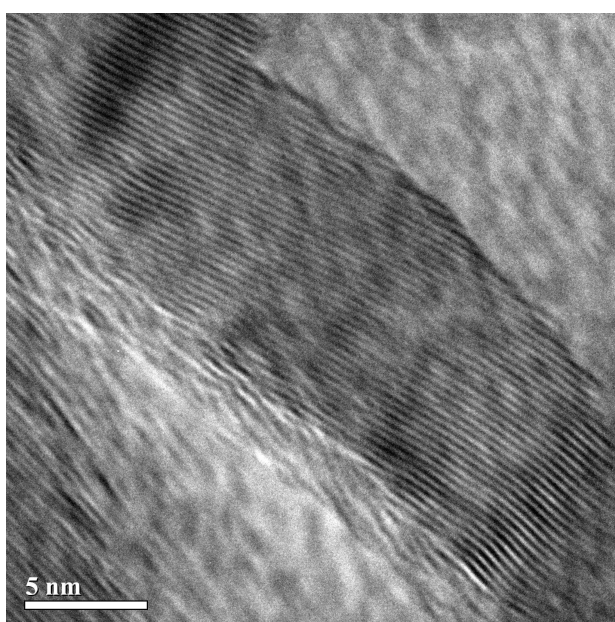


(ข)

ภาพที่ 37 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ก) กำลังขยาย 30,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 800,000 เท่า

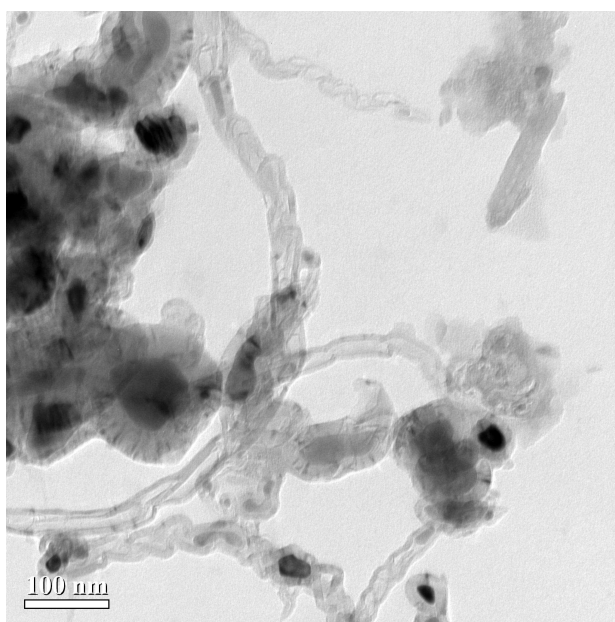


(ก)

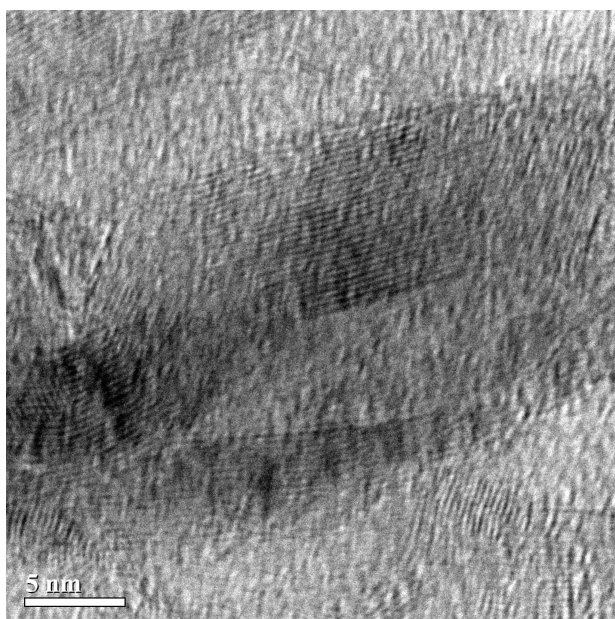


(ข)

ภาพที่ 38 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (ก) กำลังขยาย 30,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 800,000 เท่า



(ก)



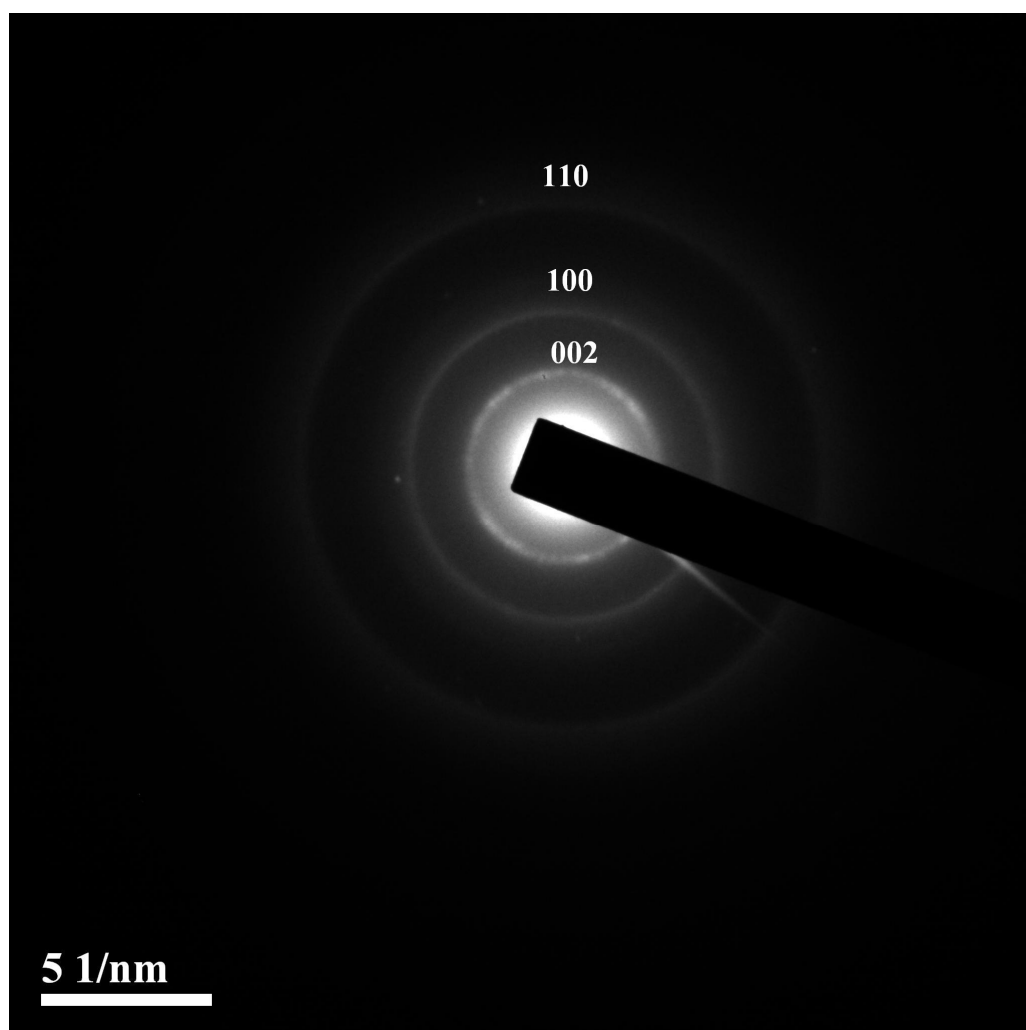
(ข)

ภาพที่ 39 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (ก) กำลังขยาย 30,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 800,000 เท่า

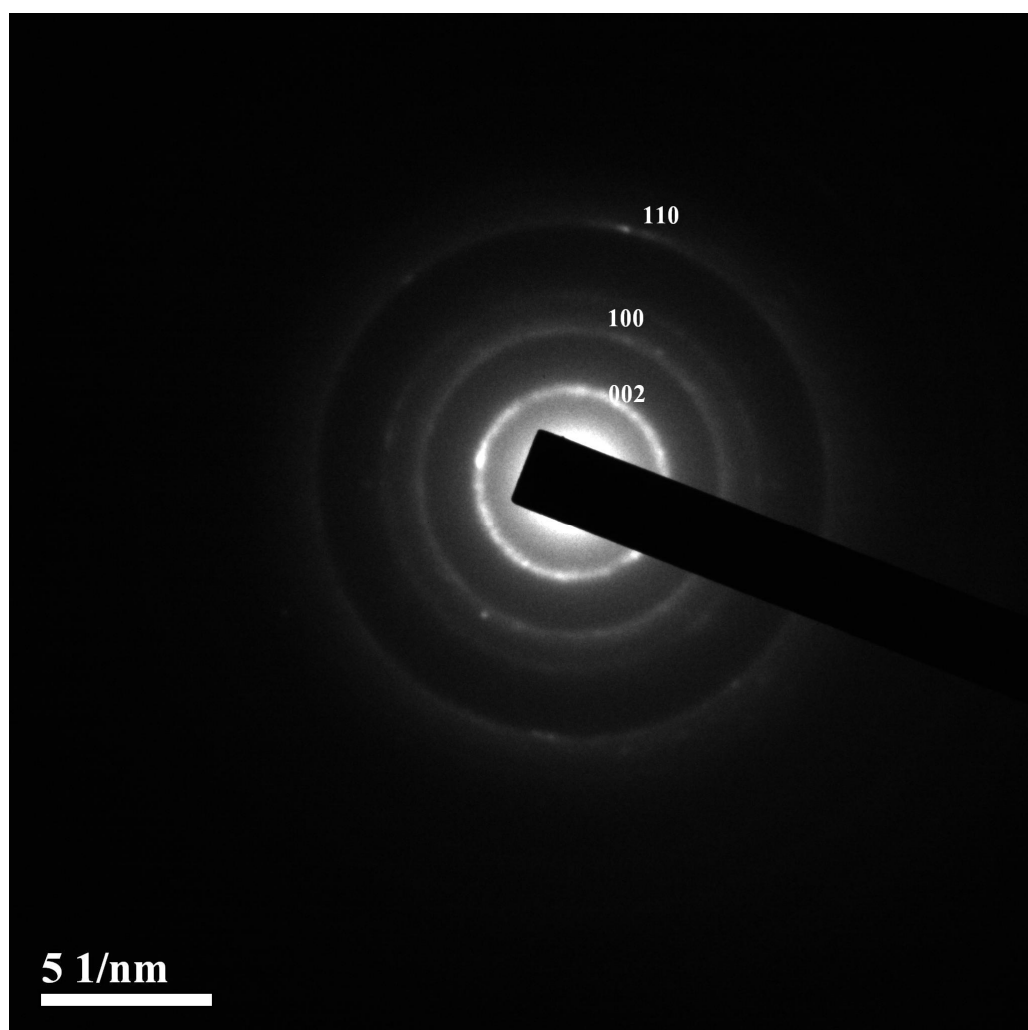
ภาพที่ 37-39 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับจะเห็นได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบผนังหลายชั้น แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.34 ± 0.01 นาโนเมตร ท่อนาโนคาร์บอนเป็นท่อปลายปิดโดยไม่มีอนุภาคหลักที่ปลายปิด ดังนั้นการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบเติบโตจากส่วนฐาน ภายในของท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นปล้อง โครงสร้างคล้ายไม้ไผ่ (bamboo-like structure) ซึ่งเป็นผลโดยตรงจากรูปร่างของผิวอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาและการตกตะกอนของแผ่นคาร์บอนจากก้อนอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา จากภาพกำลังขยาย 800,000 เท่า พบว่าผนังของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีความสมบูรณ์มากกว่าท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

4. ผลการศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

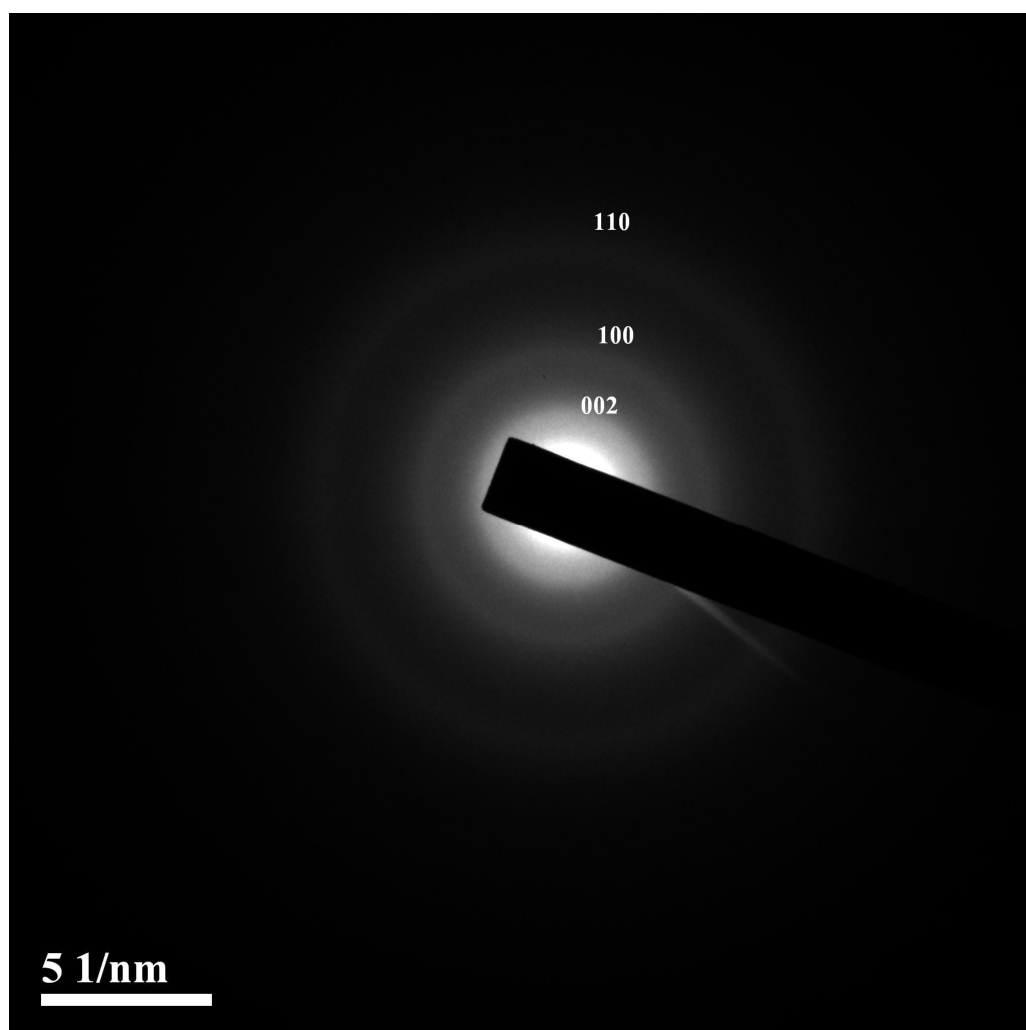
ทำการศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน โดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 40-42



ภาพที่ 40 ภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 41 ภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 42 ภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

การหาระบบของผลึกสามารถทำได้จากการนำข้อมูลการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนไปคำนวณจากสมการที่ (7) ซึ่งจะช่วยให้ทราบระนาบของการเลี้ยวเบนต่างๆ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

เมื่อ d คือ ระยะระหว่างแลตทิซ

a และ c คือ แลตทิซพารามิเตอร์

h k และ l คือ ระนาบของผลึก

จากภาพที่ 40-42 จะเห็นวงแหวนขนาดต่างกัน 3 วง ในแต่ละภาพ ซึ่งแต่ละวงแหวนจะบอกถึงขนาดระยะระหว่างแลตทิซ และเมื่อนำข้อมูลระยะระหว่างแลตทิซไปคำนวณจะได้ระนาบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน ดังตารางที่ 6 จากการคำนวณท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีระนาบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนเดียวกัน

พิจารณาการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบรูปแบบที่เป็นจุดอยู่ด้วย ซึ่งลักษณะเป็นจุดนี้แสดงถึงความเป็นผลึกเดี่ยวของแกรไฟต์ (Gao *et al.*, 2008) และลักษณะเป็นจุดจะชัดเจนขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 800 องศาเซลเซียส ส่วนลักษณะวงแหวนนั้นจะบอกถึงลักษณะของผลึกพอลิคริสตัลหรือตำหนิของผลึก ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 900 องศาเซลเซียส จะพบเฉพาะรูปแบบวงแหวนเท่านั้นแสดงว่าที่ได้มีตำหนิสูง ซึ่งสอดคล้องกับผลของกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

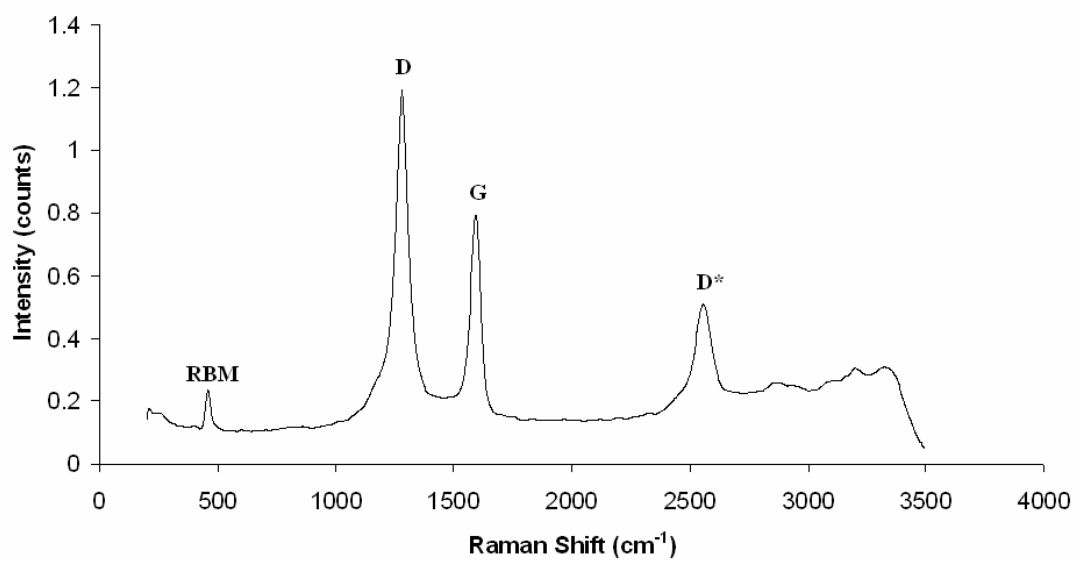
จากภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนไม่พบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากระนาบของเหล็ก แสดงว่าภายในท่อนาโนคาร์บอนไม่มีอนุภาคเหล็ก เป็นการยืนยันว่าการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบเติบโตจากส่วนฐาน โดยที่อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยายึดแน่นกับวัสดุแผ่นรองรับ

ตารางที่ 6 ระยะห่างระหว่างแลตทิซและระนาบ (hkl) ของท่อนาโนคาร์บอน

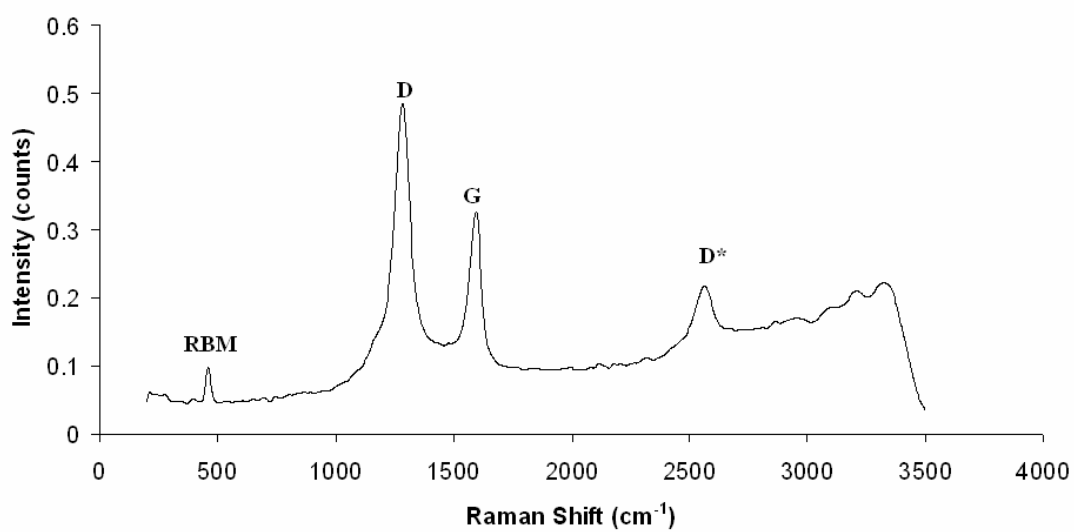
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	วงที่	ระยะห่างระหว่างแลตทิซ (นาโนเมตร)	ระนาบ (hkl)
700	1	0.34 ± 0.01	002
	2	0.21 ± 0.01	100
	3	0.12 ± 0.01	110
800	1	0.35 ± 0.01	002
	2	0.22 ± 0.01	100
	3	0.12 ± 0.01	110
900	1	0.34 ± 0.01	002
	2	0.22 ± 0.01	100
	3	0.12 ± 0.01	110

5. ผลการศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอน

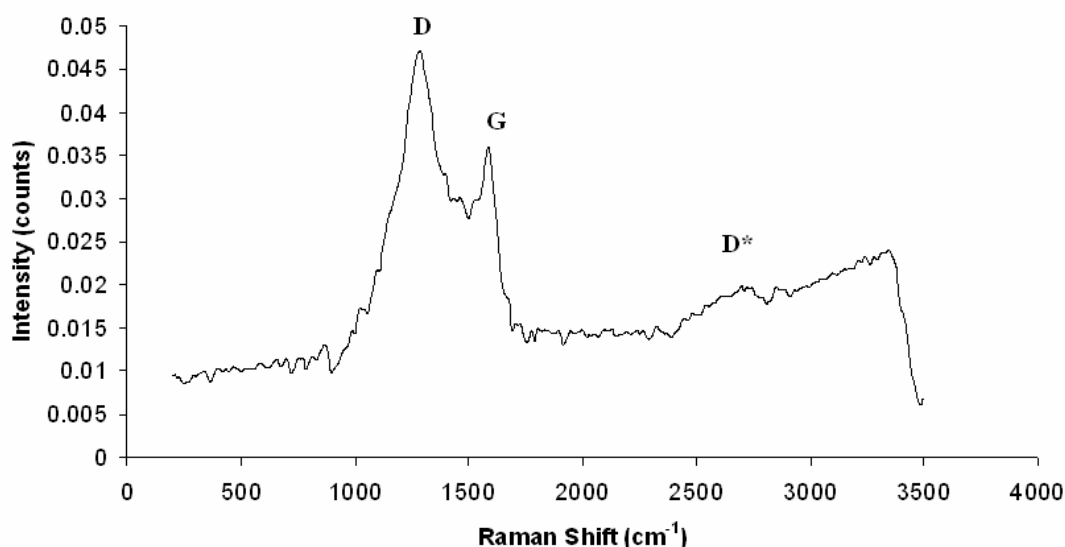
ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ในการศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ว่าโครงสร้างที่สังเคราะห์เป็นท่อนาโนคาร์บอนหรือไม่ และวิเคราะห์ตำแหน่งของท่อนาโนคาร์บอนได้อย่างชัดเจน แสดงดังภาพที่ 43-45



ภาพที่ 43 รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 44 รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 45 รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 43-45 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งปรากฏฟีกที่ชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1281-1287 ต่อเซนติเมตร และ 1589-1595 ต่อเซนติเมตร โดยที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1589-1595 ต่อเซนติเมตร เป็นตำแหน่งฟีกของคาร์บอน (Graphite mode, G-mode) ที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ซึ่งพบในแกรไฟต์ (1500-1600 ต่อเซนติเมตร) และตำแหน่งเลขคลื่น 1281-1287 ต่อเซนติเมตร เป็นตำแหน่งฟีกของคาร์บอน (Defect mode, D-mode) ที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 ซึ่งพบในเพชร (1200-1400 ต่อเซนติเมตร) แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นมีทั้งไฮบริดเซชันแบบ sp^2 และแบบ sp^3 (Huh *et al.*, 2003) เนื่องจากโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นแผ่นแกรไฟต์ที่ม้วนตัวเป็นรูปทรงกระบอกที่ไม่มีรอยต่อ ซึ่งแผ่นแกรไฟต์จะมีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 และมี p ออร์บิทัลเหลืออีกหนึ่งออร์บิทัล เมื่อแผ่นแกรไฟต์หลายๆชั้นม้วนเข้าหากันจะทำให้ p ออร์บิทัลของแผ่นแกรไฟต์แต่ละชั้นได้สร้างพันธะซิกมา (σ -bond) ขึ้นระหว่างชั้น จึงเกิดเป็นไฮบริดเซชันแบบ sp^3 แต่พันธะของคาร์บอนตามแนวความยาวของท่อทรงกระบอกยังคงเป็นไฮบริดเซชันแบบ sp^2 จึงปรากฏฟีกในทั้งสองตำแหน่ง

พารามิเตอร์ต่างๆจากภาพที่ 43-45 สามารถเขียนเป็นตารางได้ดังตารางที่ 7 ค่าความเข้มฟีก D (I_D) และ G (I_G) ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น อาจเป็นเพราะความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนต่อพื้นที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด พิจารณาค่าความเข้มฟีก D จะสูงกว่าฟีก G ในทุกตัวอย่าง แสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนมีพันธะแบบ sp^3 มากกว่า sp^2 ทำให้เกิดตำหนิที่บริเวณผนังของท่อนาโนคาร์บอน

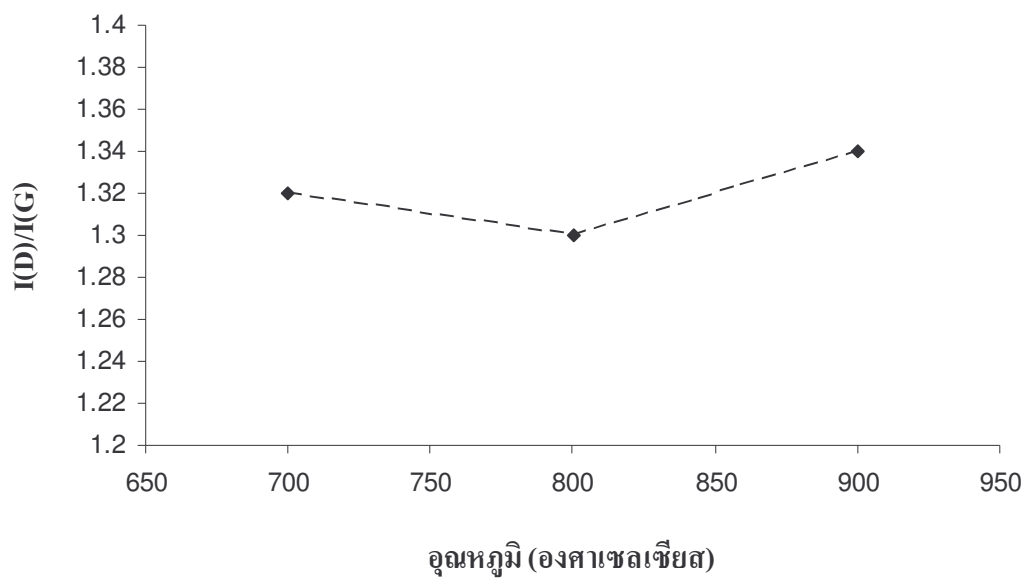
พิจารณาอัตราส่วนระหว่างค่าความเข้มที่ FWHM ของพีค D ต่อพีค G (I_D/I_G) แสดงดังภาพที่ 46 พบว่าที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างพันธะแบบ sp^3 และ sp^2 น้อยกว่า หรือค่าหนีของแผ่นแกรไฟต์น้อยกว่าที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อเทียบกับภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านผลที่ได้นั้นสอดคล้องกัน นั่นคือท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีความสมบูรณ์ของผลึกสูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

พีคที่เกิดจากการสั่นของท่อนาโนคาร์บอนในแนวรัศมีซึ่งต่างจากพีค D และพีค G ที่เกิดจากการสั่นในแนวตามความยาวของท่อนาโนคาร์บอน ค่าพีคนี้ คือ RBM มีค่าระหว่าง 100-500 ต่อเซนติเมตร (Wilson *et al.*, 2009) พีคนี้สามารถบอกได้ว่าท่อที่ได้มีลักษณะกลวงตรงกลางท่อ ซึ่งเป็นลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน พีค RBM แสดงในภาพที่ 43 และ 44 ดังนั้นตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส มีลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน ส่วนภาพที่ 45 ไม่มีพีค RBM แสดงว่าตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ไม่มีลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน

พีค D^* มีค่าเลขคลื่นประมาณสองเท่าของพีค D เป็นพีคที่แสดงถึงลักษณะของแกรไฟต์ที่สมบูรณ์ เนื่องจากแต่ละอะตอมของคาร์บอนในรูปของแกรไฟต์ยังมีออร์บิทัล p ที่ไม่ได้เกิดไฮบริไดเซชันและอยู่ในทิศทางที่ทำให้เกิดการซ้อนเหลื่อมของพันธะ $p\pi-p\pi$ ได้ จึงทำให้เกิดหมอกของพันธะ π อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ระหว่างกลางของแผ่นแกรไฟต์ระนาบบนและล่าง การที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อย่างอิสระในหมอกของพันธะ π เป็นคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของแกรไฟต์ (Reich *et al.*, 2004) จากการที่มีพีค D^* ในทุกตัวอย่างแสดงว่าทุกตัวอย่างมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้า

ตารางที่ 7 เลขคลื่น ความเข้ม และพารามิเตอร์ต่างๆจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทราน
ฟอร์มมามานสเปกโทรมิเตอร์

อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ชนิด ของพีค	เลขคลื่น (ต่อ เซนติเมตร)	ความเข้ม (counts)	FWHM (ต่อ เซนติเมตร)	ความเข้ม ที่ FWHM (counts)	I_D/I_G
700	พีค D	1281	1.192	111	0.419	1.32
	พีค G	1595	0.794	60	0.318	
	RBM	460	0.235			
	D*	2558	0.509			
800	พีค D	1283	0.486	129	0.201	1.30
	พีค G	1594	0.326	70	0.155	
	RBM	461	0.098			
	D*	2563	0.216			
900	พีค D	1287	0.047	128	0.039	1.34
	พีค G	1589	0.036	53	0.029	
	RBM	-	-			
	D*	2697	0.019			



ภาพที่ 46 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนค่าความเข้มที่ FWHM ของพีค D ต่อพีค G (I_D/I_G) กับ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

การวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กที่มีความหนา 8.0 นาโนเมตร ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดัน 1×10^{-3} บาร์ ใช้ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตร ยาว 1.50 เมตร เป็นภาชนะเตรียม โดยวางฟิล์มบางเหล็กห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะ 0.55 เมตร และใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ขั้นตอนการเตรียมสังเคราะห์ในขณะที่เพิ่มอุณหภูมิ ใช้แก๊สอาร์กอนเพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์บนฟิล์มบางเหล็ก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา คือ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส จึงใช้แก๊สไฮโดรเจนในการขจัดออกไซด์และเตรียมอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็ก ในขั้นตอนสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนระบบอยู่ภายใต้สภาพแวดล้อมความดันแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สอะเซทิลีน หลังการสังเคราะห์ใช้แก๊สอาร์กอนเพื่อขจัดออกไซด์ขณะลดอุณหภูมิ

ฟิล์มบางเหล็กบนวัสดุรองรับเตรียมด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริง โดยใช้กระแสไฟฟ้า 0.5 มิลลิแอมป์ และความต่างศักย์ 1.0 กิโลโวลต์ เคลือบลงบนแผ่นคอปเปอร์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ได้ความหนาฟิล์ม 8.0 นาโนเมตร เมื่อนำฟิล์มบางเหล็กไปเผาภายใต้สภาพแวดล้อมของแก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 1×10^{-3} บาร์ ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ได้อนุภาคเหล็กที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 135 81 และ 344 นาโนเมตร และความหนาแน่นของอนุภาคเหล็กเฉลี่ย 20 15 และ 2 อนุภาคต่อตารางไมโครเมตร ตามลำดับ

การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ย คือ 70 36 และ 56 นาโนเมตร ความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอน คือ 19 15 และ 2 ท่อต่อตารางไมโครเมตร และอัตราการสังเคราะห์เฉลี่ย คือ 0.3 0.4 และ 0.1 ไมโครเมตรต่อนาที่ ตามลำดับ ผลการทดลองเหล่านี้บ่งชี้ว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความหนาแน่น และอัตราการสังเคราะห์ของท่อนาโนคาร์บอนได้รับอิทธิพลจากอุณหภูมิในการสังเคราะห์ โดยขนาดและความหนาแน่นของอนุภาคเหล็กเป็นองค์ประกอบในการอธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

จากการศึกษาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าท่อนาโนคาร์บอนเป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น แต่ละชั้นห่างกัน 0.34 นาโนเมตร และปลายปิดโดยไม่มีอนุภาคเหล็กบรรจุอยู่ ดังนั้นการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนเป็นการเติบโตจากส่วนฐาน ลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนเป็นโครงสร้างแบบไม้ไผ่

การศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน เกิดเป็นวงแหวนสามวงในตัวอย่าง ซึ่งแต่ละวงบอกถึงระยะห่างระหว่างแลตทิซและระนาบ (hkl) ของผลึกคาร์บอน

การศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีไฮบริดเซชันสองแบบ คือ sp^2 และ sp^3 โดยพีก D สูงกว่าพีก G แสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิสูง โดยท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีตำหนิน้อยที่สุด และตัวอย่างสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ไม่พบพีก RBM นั่นคือโครงสร้างที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมินี้ไม่ใช่ท่อนาโนคาร์บอน

ข้อเสนอแนะ

ผลการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในงานวิจัยนี้พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิสูง และไม่สามารถควบคุมการสังเคราะห์ได้ เนื่องมาจากการสังเคราะห์ที่ความดันต่ำทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่เกินไปไม่เหมาะสมกับการสังเคราะห์ และอาจมีโลหะปนเปื้อนหรือออกไซด์ที่ขจัดไม่หมดภายในภาชนะเตรียมการสังเคราะห์ ดังนั้น การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้มีตำหนิน้อยควรสังเคราะห์ที่ความดันบรรยากาศหรือสูงกว่า และควรลดขนาดของภาชนะปฏิกิริยาเพื่อง่ายต่อการขจัดโลหะปนเปื้อนและออกไซด์

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

นรวิทย์ ต.เทียนประเสริฐ. 2548. การศึกษาสมบัติการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีไฟฟ้ากระแสตรงและกระแสสลับ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ฐิติ ฐิตะประ. 2550. การปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงความร้อนบนฟิล์มบางนิกเกิล. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

อุดมเดช ภัคดี. 2550. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงความร้อนที่ความดันต่ำ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

Ajayan, P.M., J.M. Lambert, P. Bemier, L. Barbedette, C. Colliex and J.M. Planeix.1993.
Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis.
Chem. Phys. Lett. 215: 509-517.

Che, G., B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher and R.S. Ruoff. 1998.
Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template Method. **Chem. Mater.**10: 260-267.

Choy, K.L. 2000. Vapor processing of nanostructured materials, pp. 533-577. *In* H. S.

Du, C. and N. Pan. 2005. CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate. **Mater. Lett.** 59: 1668-1672.

Ebbesen, T.W. 1994. Carbon nanotube. **Annu. Rev. Mater.** 24: 235-264.

Emmenegger, Ch., Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch and A. Züttel. 2003. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. **Diamond Rel. Mater.** 12: 780-785.

- Gao, D., W. Liu and L. Hou. 2008. Observation of the growth of carbon nanotubes prepared at low temperature. **Int. Sci.** 9 : 949-952.
- Harris, P.J.F. 1999. **Carbon Nanotubes and Related Structures**. Cambridge University Press, New York.
- Hemadi, K., A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bermaerts and A.A. Lucas. 1996. Fe-catalyzed carbon nanotubes formation. **Carbon**. 34: 1249-1257.
- Hemadi, K., A. Fonseca, P. Piedigrosso, M. Delvaux, J.B. Nagy, D. Bemearts and J. Riga. 1997. Carbon nanotubes production over Co/silica catalysts. **Catal. Lett.** 48: 229-238.
- Hongo, H., M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey and S. Iijima. 2002. Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates. **Chem. Phys. Lett.** 361: 349-354.
- Huaping, L., G. Cheng, Y. Zhao, R. Zheng, C. Liang, F. Zhao and T. Zhang. 2006. Controlled growth of Fe catalyst film for synthesis of vertically aligned carbon nanotubes by glancing angle deposition. **Surf. Coat. Tech.** 201: 938-942.
- Huh, Y., J. Yong Lee, J. Cheon, Y.K. Hong, J.Y. Koo, T.J. Leed and C.J. Lee. 2003. Controlled growth of carbon nanotubes over cobalt nanoparticles by thermal chemical vapor deposition. **J. of Mater. Chem.** 13: 2297-2300.
- Iijima S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. 354: 56-58.
- Jang, Y.T., J.H. Ahn, Y.H. Lee and B.K. Ju. 2003. Effect of NH_3 and thickness of catalyst on growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. **Chem. Phys. Lett.** 372: 745-749.

- Jeong, N., Y. Seo, and J. Lee. 2006. Vertically aligned carbon nanotubes synthesized by the thermal pyrolysis with an ultrasonic evaporator. **Diamond Rel. Mater.** 16: 600-608.
- Lee, C.J. and J. Park. 2001. Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition. **Carbon.** 39: 1891-1896.
- Lee, C.J., J. Park. and J.A. Yu. 2002. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. **Chem. Phys. Lett.** 360: 250-255.
- Lee, C.J., J. Park, Y. Huh and J.Y. Lee. 2001. Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. **Chem. Phys. Lett.** 343: 33-38
- Marangori, R., P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn , P. Kalck and C. Vahlas. 2001. Carbon nanotubes Growth produced by substrate free metalorganic chemical vapor deposition of iron catalysts and ethylene. **Carbon.** 39: 443-449.
- Meyyappan, M. 2005. **Carbon Nanotubes Sci. and App.** CRC press. New York.
- Moshkalyov, S. A., A.L.D. Moreau, H.R. Guttie´rrez, M.A. Cotta, and J.W. Swart. 2004. Carbon nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst. **Mater. Sci. Eng. B.** 112: 147-153.
- Nalwa, ed. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology.** Academic Press, New York.
- Noury, O., T. Stockli and M. Croci. 2001. Growth of carbon nanotubes on cylindrical wires by thermal chemical vapor deposition. **Chem. Phys. Lett.** 346: 349-355.

Perez-Cabero, M., A. Monzon, I. Rodriguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz. 2004. Syntheses of CNTs over several iron-supported catalysts: influence of the metallic precursors. **Catal. Today**. 93: 681-687.

Reich, S., and C. Thomsen. 2004. Raman Spectroscopy of Graphite. **The Royal Soc.** 362: 2271-2288.

Reich, S., C. Thomsen and J. Maultzsch. 2004. **Carbon Nanotubes**. Federal Republic, Berlin.

Salvetat, J.P., A. Kulik, J.M. Bonard, G. Briggs and T. Stockli. 1999. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. **Adv. Mater.** 11: 161-165.

Somenath, M., M. Krawa and Z. Iqbal. 2006. Scaled-up self-assembly of carbon nanotubes inside long stainless steel tubing. **Carbon**. 44: 1235-1242.

Tans, S.J., A.R.M. Verschueren and C. Dekker. 1998. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. **Nature**. 393: 49-52.

Wal, V., L. Randall and L.J. Hall. 2003. Carbon nanotube synthesis upon stainlesssteel meshes. **Carbon**. 41 : 659-672.

Wilson, K.B., and T.L. Wilson. 2009. Radial Breathing Modes in Cosmochemistry and Meteoritics. **40th Lunar and Planetary Sci. Conf.** 1627.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตารางการแจกแจงความร้อนของท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม ณ ตำแหน่งต่างๆในเตาเผา

ตารางผนวกที่ ก1 อุณหภูมิภายในท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมเมื่ออยู่ในเตาที่ตำแหน่งห่างจากปลาย
ท่อด้านซ้ายเป็นระยะต่างๆ

ตำแหน่งห่างจาก ปลายท่อด้านซ้าย (เซนติเมตร)	อุณหภูมิ (900 องศา เซลเซียส)	อุณหภูมิ (800 องศา เซลเซียส)	อุณหภูมิ (700 องศา เซลเซียส)	อุณหภูมิ (600 องศา เซลเซียส)
15	674	591	463	330
25	882	782	682	560
35	928	839	747	643
45	912	830	739	636
55	898	811	717	623
65	890	802	706	608
75	898	798	702	603
85	896	800	714	607
95	895	792	704	621
105	905	814	720	637
115	869	783	642	567
125	762	641	439	379
135	495	364	181	168

ที่มา: จิตติ (2550)

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณระนาบผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

ระนาบของผลึก (hkl) ของท่อนาโนคาร์บอนหาได้จากสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

เมื่อ d คือ ระยะระหว่างแลตทิซ

a และ c คือ แลตทิซพารามิเตอร์

จากภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านระยะระหว่างแลตทิซ (d) ของวงแหวนที่ 1 มีขนาดประมาณ 0.34 nm และแลตทิซพารามิเตอร์ตามแกน c ของผลึกแกรไฟต์เฮกซะกอนอล $c = 0.67$ nm

$$\frac{1}{0.34^2} = \frac{l^2}{0.67^2}$$

$$l^2 = 2.91$$

$$l^2 \approx 3$$

$$l \approx 1.7$$

$$l \approx 2$$

เพราะฉะนั้นระนาบของผลึก (hkl) คือ (002)

จากภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านระยะระหว่างแลตทิซ (d) ของวงแหวนที่ 2 มีขนาดประมาณ 0.21 nm และแลตทิซพารามิเตอร์ตามแกน a ของผลึกแกรไฟต์เฮกซะกอนอล $a = 0.23$ nm

$$\frac{1}{0.21^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{0.23^2} \right)$$

$$h^2 + hk + l^2 = 0.96$$

$$h^2 + hk + l^2 \approx 1$$

$$1^2 + (1)(0) + 0^2 \approx 1$$

เพราะฉะนั้นระนาบของผลึก (hkl) คือ (100)

จากภาพการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านระยะระหว่าง
 แลตทิซ (d) ของวงแหวนที่ 3 มีขนาดประมาณ 0.12 nm และแลตทิซพารามิเตอร์ตามแกน a ของผลึก
 แกรไฟต์เฮกซะกอนอล $a = 0.23 \text{ nm}$

$$\frac{1}{0.12^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{0.23^2} \right)$$

$$h^2 + hk + l^2 = 3.25$$

$$1^2 + (1)(1) + 1^2 \approx 3$$

เพราะฉะนั้นระนาบของผลึก (hkl) คือ (110)

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นายปริญ นิลแสงรัตน์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	20 มีนาคม 2525
สถานที่เกิด	ร้อยเอ็ด, ประเทศไทย
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (2549)
ตำแหน่งหน้าที่ปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	-