



วิทยานิพนธ์

การปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน
บนฟิล์มบางนิกเกิล

GROWTH OF CARBON NANOTUBES BY THERMAL
CHEMICAL VAPOR DEPOSITION ON THIN NICKEL FILM

นายจิตติ จิตะปุระ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2550



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

ปริญญา

ฟิสิกส์

ฟิสิกส์

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนบนฟิล์มบางนิกเกิล

Growth of Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition on Thin Nickel Film

นามผู้วิจัย นายสุติ จิตะประ

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุรศักดิ์ เชียงกา, Dr.rer.nat.)

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์สุปรียา ตรีวิจิตรเกษม, Dr.Ing.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นพพล สุธศิริ, วท.ม)

หัวหน้าภาควิชา

(อาจารย์เอกชัย หุ่นนิวัฒน์, วท.ม.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์วินัย อาจคงหาญ, M.A.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนบนฟิล์มบางนิกเกิล

Growth of Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition on Thin Nickel Film

โดย

นายจิติ จิตะประ

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

พ.ศ. 2550

ฐิติ ฐิตะปุระ 2550: การปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนบนฟิล์มบางนิกเกิล ปรินญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์) สาขาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ ปรธานกรรมการที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุรศักดิ์ เชียงกา, Dr.rer.nat.
80 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางนิกเกิล (ความหนาประมาณ 20 นาโนเมตร) ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ภายใต้สภาพแวดล้อมก๊าซไฮโดรเจน โดยใช้ท่อทดสอบเตนเลขนาคเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตร ยาว 1.5 เมตร เป็นภาชนะเตรียม

จากการวิเคราะห์ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเป็น 230, 280, 250 และ 230 นาโนเมตร เมื่ออัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนเท่ากับ 30, 90, 120 และ 150 sccm ตามลำดับ โดยความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนต่อตารางไมโครเมตร เป็น 0.75, 1, 1.5 และ 2.5 ตามลำดับ และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเป็น 2350, 920, 480 และ 300 นาโนเมตร ตามลำดับ จากข้อมูลที่ได้แสดงว่าอัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนแปรผันตรงกับจำนวนท่อนาโนคาร์บอนต่อพื้นที่ และแปรผกผันกับระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าค่าความเป็นผลึกแปรผันตรงกับขนาดของท่อนาโนคาร์บอน และจากการวิเคราะห์รามานสเปกตรัม พบว่าพันธะของท่อนาโนคาร์บอนมีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 มากกว่า sp^2 ซึ่งแสดงถึงตำหนิของโครงสร้างบริเวณผนังท่อนาโนคาร์บอน

Thiti Thitapura 2007: Growth of Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition on Thin Nickel Film. Master of Science (Physics), Major Field: Physics, Department of Physics. Thesis Advisor: Assistant Professor Surasak Chiangga, Dr.rer.nat. 80 pages.

The effect of flow rate of acetylene gas to synthesise carbon nanotubes (CNTs) was studied. Thin nickel film was coated on quartz substrate at a thickness of 20 nm. The CNTs were synthesized on the thin nickel film by the Atmospheric Pressure Thermal Chemical Vapor Deposition method at 750 °C for 30 minute under hydrogen gas. A stainless steel tube, with a diameter of 0.05 m and length of 1.5 m was use as a chamber.

With flow rates of acetylene of 30, 90, 120 and 150 sccm, scanning electron microscope investigations revealed that the outer diameter of the CNTs were 230, 280, 250 and 230 nm, the number of CNTs per μm^2 were 0.75, 1, 1.5 and 2.5 and the distance between CNTs were 2350, 920, 480 and 300 nm respectively. The experimental data indicate that flow rate of acetylene was proportional to the density of CNTs and inversely proportional to distance between CNTs

The crystallinity of CNTs was proportional to the outer diameter of the CNTs. The FT-Raman spectrum revealed that the hybridization of synthesized CNTs was sp^3 more than sp^2 which infers defect in the CNTs structure

Student's signature

Thesis Advisor's signature

____ / ____ / ____

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร. สุรศักดิ์ เชียงกา ประธานกรรมการที่ปรึกษาซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำ ควบคุมการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งตรวจและแนะนำการแก้ไขวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ รศ. สุปรียา ตริวิจิตรเกษม กรรมการวิชาเอก ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำในการทำและแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ผศ. นพปฎล สุทธิศิริ กรรมการวิชาการ ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำในการทำและแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ทุกท่านในสถาบันการศึกษาอันทรงเกียรติแห่งนี้ ที่ได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ด้านวิชาการและด้านอื่นๆ

ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา สำหรับทุกสิ่งทุกอย่างที่ได้ช่วยเหลือ ดูแลและให้กำลังใจตลอดช่วงเวลาการศึกษาและช่วงเวลาทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ รุ่นพี่ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคน สำหรับคำปรึกษา ความช่วยเหลือ ประสพการณ์ต่างๆ กำลังกายและกำลังใจที่มีให้เสมอมา

ฐิติ ฐิตะปุระ
มีนาคม 2550

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	28
อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์	28
วิธีการวิเคราะห์	36
ผลการทดลองและวิจารณ์	41
สรุปและข้อเสนอแนะ	67
สรุป	67
ข้อเสนอแนะ	68
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	70
ภาคผนวก	74
ภาคผนวก ก	75
ภาคผนวก ข	77
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	80

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิล	28
2	รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	31
3	แสดงเวลาที่ใช้เคลือบ (t) ความกว้าง (a) ความยาว (b) และพื้นที่ (a·b) ของกระจกสไลด์ก่อนเคลือบฟิล์มตัวอย่าง	41
4	มวลของกระจกสไลด์ก่อนเคลือบฟิล์ม (m_1) หลังเคลือบฟิล์ม (m_2) ความหนา (Th) ของฟิล์ม และความหนาเฉลี่ยของฟิล์มแต่ละชุด (Th_{Av})	42
5	อุณหภูมิภายในท่อสแตนเลสเมื่ออยู่ในเตาที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะต่างๆ	44
6	ความสัมพันธ์ของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางท่อนาโนคาร์บอน จำนวนท่อนาโนคาร์บอนระยะห่าง และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน	53
7	พารามิเตอร์ต่างๆ ที่หาได้จากระนาบ (006) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน โดย $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_s$ และ $\Delta d_{006} = d_{006} - d_{006_s}$	58
8	แสดงค่าความเข้มสูงสุดของพีค D (I_D) ความเข้มสูงสุดของพีค G (I_G) และอัตราส่วนระหว่าง I_D/I_G	64
ตารางผนวกที่		
ข1	ตารางมาตรฐานจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอน ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัล	78
ข2	ตารางมาตรฐานจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของนิกเกิล ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์	79

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 แสดงภาพของท่อคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่ค้นพบโดย Iijima จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง	4
2 โครงสร้างพันธะของเพชร, แกรไฟต์, ท่อนาโนคาร์บอน และฟูลเลอรีน	6
3 ท่อนาโนคาร์บอนโครงตาข่ายหกเหลี่ยม โหนด ภาพ TEM (ก), (ข) และ (ค) สำหรับ MWCNTs, ภาพ TEM (ง) สำหรับ SWCNTs, (จ) ภาพ AFM สำหรับกลุ่ม SWCNTs	7
4 ท่อนาโนคาร์บอน (n, m) เกิดจากการม้วนเข้าหากันของแผ่นแกรไฟต์โดยมีเวกเตอร์ chiral $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ บนแผ่นแกรไฟต์ เมื่อ $\mathbf{a}_1$ และ $\mathbf{a}_2$ เป็นเวกเตอร์แลตทิซแกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอนสามารถแสดงลักษณะเฉพาะโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง $ C $ และมุม chiral θ ซึ่งจะสัมพันธ์กับแกน zigzag $\theta = 0^\circ$	8
5 การม้วนของแผ่นแกรไฟต์ที่มีทิศทางที่แตกต่างกัน zigzag (n, 0), armchair (m, m) และ chiral (n, m) เมื่อ $n > m > 0$	9
6 ภาพตัวอย่าง TEM และ AFM ของ SWCNTs ที่โค้งงอ (ก), (ข) และ (ค) แสดงรูปแบบการโค้งงอมุม 34° , 26° และ 18° และ MWCNTs ที่โค้งงอเป็นรูปตัว Y	10
7 การเชื่อมต่อส่วนโค้งของ SWCNTs (10, 0)-(6, 6) (ก) และ (ข) แทนแผ่นแกรไฟต์สองแผ่น (10, 0) และ (6, 6) ท่อนาโนคาร์บอนจะเชื่อมกันเป็นมุม 30°	11
8 ตัวอย่างจุดเชื่อมต่อของ SWCNTs (ก) มุมโค้ง 34° จะมีหนึ่งทรงห้าเหลี่ยมและหนึ่งทรงเจ็ดเหลี่ยมอยู่ตรงข้ามกัน (ข) ถึง (ง) มุมโค้ง 26° จะมีส่วนกำหนดรูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมสามที่ โดยคู่แรกอยู่ตรงข้ามกัน และอีกสองคู่ (ผสมกัน) จะอยู่สลับกัน (จ) มุมโค้ง 8° จะมีจุดกำหนดสองคู่ (ฉ) มุมโค้ง 4° จะมีจุดกำหนดเพียงคู่เดียว	13
9 (ก) AFM microscope ของ MWCNTs วางผ่านรูเพื่อวัดค่า Young's modulus (ข) และ (ค) SEM MWCNTs ที่อยู่ระหว่างปลายทั้งสองด้านของ AFM เพื่อวัดค่า tensile strength	14

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
10	แสดงขั้นตอนกระบวนการสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน	20
11	ลักษณะการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา tip growth (ซ้าย) และ base growth (ขวา)	23
12	ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องสเปกโตรริง โดยวางเป้าสารเคลือบอยู่ติดกับหัวแคโทด และแผ่นรองรับเป็นวัสดุที่ต้องการเคลือบ	25
13	เครื่องซั่งอย่างละเอียด	29
14	ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มบาง (ก) ภาชนะสุญญากาศและเกจวัดความดัน (ข) เทอร์โบปั๊ม (ค) แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า (ง) โรตารีปั๊ม	30
15	อุปกรณ์ในศึกษาการแจกแจงความร้อนของท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม (ก) จอแสดงผล LCD ของเทอร์โมคัปเปิล (ข) หัววัดอุณหภูมิเทอร์โมคัปเปิล (ค) ท่อสแตนเลสและหัวปิดทองเหลือง	31
16	(ก) เตาเผา ชนิด 2 โซน (ข) เครื่องสูบลำสุญญากาศโรตารี	32
17	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	33
18	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	33
19	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	34
20	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมานสเปกโตรมิเตอร์	35
21	ระบบเตรียมการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ที่ความดันบรรยากาศ เมื่อ v_{1-6} คือ บอลาลัว v_{7-9} คือ มิเตอร์ริงวาล์ว	39
22	ความหนาเฉลี่ยของฟิล์มกับเวลาที่ใช้เคลือบ	43
23	อุณหภูมิภายในท่อสแตนเลสกับตำแหน่งจากปลายท่อสแตนเลสด้านซ้าย	45
24	ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตร ที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนเป็น 150 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	47

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
25 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตร ที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนเป็น 120 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	48
26 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตร ที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนเป็น 90 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	49
27 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตร ที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนเป็น 30 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	50
28 แสดงอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนต่อจำนวนท่อคาร์บอน (พื้นที่ต่อตารางไมโครเมตร)	53
29 แสดงอัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนต่อระยะห่างระหว่างท่อคาร์บอน (นาโนเมตร)	54
30 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยก๊าซอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 150 sccm	55
31 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยก๊าซอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 120 sccm	55
32 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยก๊าซอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 90 sccm	56
33 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยก๊าซอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 30 sccm	56
34 แสดงค่า FWHM ต่อจำนวนท่อคาร์บอน (ต่อตารางไมโครเมตร)	59
35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 150 sccm	60

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
36	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 120 sccm	60
37	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 90 sccm	61
38	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 30 sccm	61
39	แสดงอัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีนต่อค่า I_D และ I_G	64
40	แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 150 sccm	65
41	แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 120 sccm	65
42	แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 90 sccm	66
43	แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของก๊าซอะเซทิลีน เป็น 30 sccm	66

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AFM	=	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
CNTs	=	ท่อนาโนคาร์บอน
CVD	=	การตกสะสมไอเชิงเคมี
FWHM	=	full width at half maximum
MWCNTs	=	ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น
RBM	=	radial breathing mode
sccm	=	standard cubic centimeters per minute
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
SWCNTs	=	ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว
TEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
Thermal CVD	=	การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน
XRD	=	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอก

การปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนบนฟิล์มบาง นิกเกิล

Growth of Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition on Thin Nickel Film

คำนำ

วัสดุที่ได้รับความสนใจในสาขานาโนเทคโนโลยี คือ ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes; CNTs) เนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างที่พิเศษ โดยมีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (single-walled CNTs; SWCNTs) และท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (multi-walled CNTs; MWCNTs) ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวง ซึ่งเหมือนการม้วนแผ่นกราฟีน (graphene sheet) โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนนั้นยังสามารถแบ่งออกเป็นอีก 3 ชนิดตามลักษณะการม้วนของแผ่นกราฟีน ซึ่งได้แก่ อาร์มแชร์ (armchair) ซิกแซก (zigzag) และ ไครอล (chiral)

ท่อนาโนคาร์บอนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี แต่วิธีที่มีประสิทธิภาพนั้นมี 3 วิธี คือ วิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้า (arc discharge) วิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ (laser vaporisation) และวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน (thermal chemical vapor deposition; thermal CVD) วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มาก ควบคุมขนาดและความยาวของท่อได้ง่าย อีกทั้งสามารถสังเคราะห์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่ต้องการบนวัตถุที่สนใจได้ (Che *et al.*, 1998) โดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นิยมใช้มีหลายชนิด ได้แก่ มีเทน (CH_4) เอทิลีน (C_2H_4) และอะเซทิลีน (C_2H_2) เป็นต้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) และนิกเกิล (Ni) โดยที่อัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่บนฟิล์มบางนิกเกิล มีค่าเร็วที่สุด และรองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์ และเหล็ก มีอัตราการเติบโตช้ากว่าตามลำดับ (Lee *et al.*, 2002) ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมอยู่บนตัวรองรับชนิดต่างๆ เช่น ควอตซ์ (SiO_2) เนื่องจากทนความร้อนได้สูง หรืออาจจะเตรียมเป็นอัลลอยด์ของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้

จากการตรวจสอบเอกสารข้อมูลมาตรฐานพบว่าการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของแก๊สสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีอยู่น้อยมาก ดังนั้น การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน โดยใช้ฟิล์มบางโลหะนิกเกิลที่เคลือบด้วยวิธีสปัตเตอริงความถี่วิทยุ (RF sputtering) บนแผ่นรองรับควอตซ์

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ มีวัตถุประสงค์ดังนี้

1. เพื่อศึกษาเทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน (thermal chemical vapor deposition)
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทีลีนที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

ขอบเขตการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาความหนาของฟิล์มบางนิกเกิลด้วยเครื่องเคลือบฟิล์มบางที่ใช้เทคนิค สเปคโตรริง ความถี่วิทยุ แล้วนำฟิล์มบางที่ได้ไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิเตาเผา 750 องศาเซลเซียส ในการศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลต่างๆ กัน 4 ค่า ของแก๊สอะเซทีลีนที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ในการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน (transmission electron microscope; TEM) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) และวิเคราะห์พันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนด้วยฟูเรียร์ทรานฟอร์มราแมนสเปกโตรมิเตอร์ (FT-Raman spectrometer)

การตรวจเอกสาร

ท่อนาโนคาร์บอน

การค้นพบท่อนาโนคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร

การค้นพบท่อนาโนคาร์บอน เกิดจากความบังเอิญที่ Sumio Iijima นักวิจัยจากห้องปฏิบัติการของบริษัท NEC ในประเทศญี่ปุ่น ขณะกำลังสังเคราะห์ฟูลเลอรีน โดยวิธีการระเหยด้วยไฟฟ้า (arc-evaporation) แล้วพบว่าที่ขั้วคาโทดเกิดมีวัสดุโครงสร้างแบบแกรไฟต์ที่เป็นทั้งอนุภาคนาโนและท่อนาโน ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่เคยมีผู้ใดสังเกตเห็นมาก่อน ต่อมาทีมงานของ Iijima สามารถสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวในปริมาณมาก โดยปรับสภาวะของการทำระเหยด้วยไฟฟ้า ท่อนาโนที่เกิดขึ้นนี้มีลักษณะเป็นท่อแกรไฟต์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3-10 นาโนเมตร และความยาวในช่วง 1 ไมโครเมตร และเป็นท่อซ้อนกัน 2-50 ชั้น เรียกว่า MWCNTs ต่อมา มีการสร้างและทำให้บริสุทธิ์ แพร่หลายไปตามห้องปฏิบัติการต่างๆ ทั่วโลก รวมถึงการพัฒนาเป็นท่อเดี่ยวที่เรียกว่า SWCNTs ในอีกสองปีต่อมา (Iijima and Ichihashi, 1993)



ภาพที่ 1 แสดงภาพของท่อนาโนคาร์บอนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรที่ค้นพบโดย Iijima จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง
ที่มา: Iijima (1991)

ท่อนาโนของแกรไฟต์นี้สามารถเป็นได้ทั้งแบบท่อปลายเปิดหรือปลายปิด (Cap) ถ้าเป็นแบบปลายปิดจะครอบด้วยครึ่งทรงกลมของ ฟูลเลอรีน C_{60} ขนาดของท่อสำหรับ SWCNTs มี

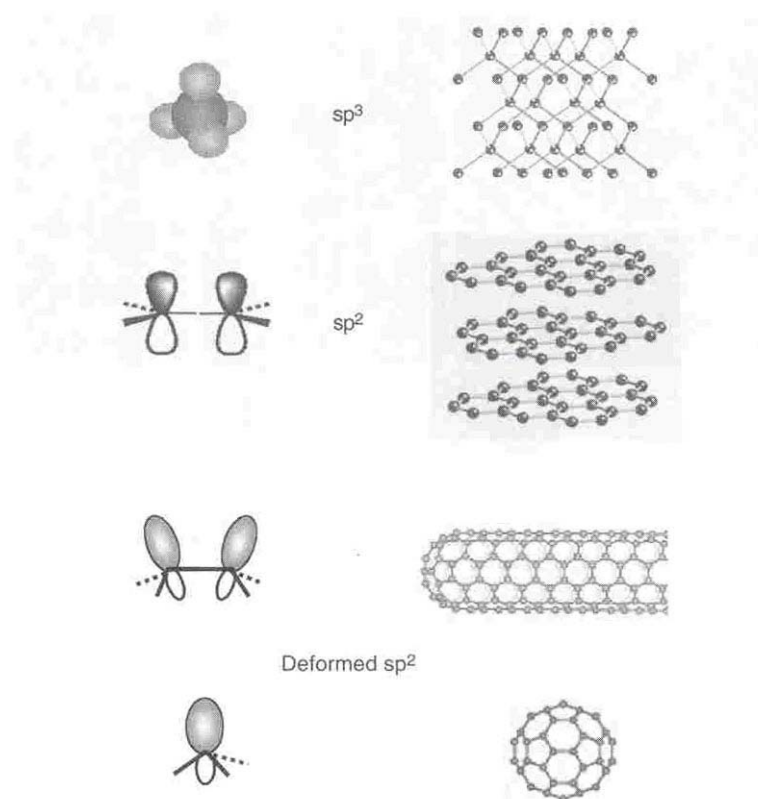
ตั้งแต่ 0.7 ถึง 2 นาโนเมตร ส่วน MWCNTs มีขนาดระหว่าง 10 ถึง 300 นาโนเมตร ซึ่งแสดงในภาพที่ 1

พันธะของอะตอมคาร์บอนในท่อนาโนคาร์บอน

จากโครงสร้างและคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน สิ่งที่จะต้องพิจารณาเป็นอย่างแรกคือ โครงสร้างพันธะและคุณสมบัติของอะตอมคาร์บอน อะตอมคาร์บอน มีอิเล็กตรอน 6 ตัว โดยมี 2 ตัว บรรจุอยู่ในวงโคจร 1s อิเล็กตรอน 4 ตัวที่เหลือจะบรรจุอยู่ในวงโคจรผสมแบบ sp^2 หรือ sp^3 ซึ่งจะเป็นโครงสร้างพันธะ เช่น เพชร, แกรไฟต์, ท่อนาโนคาร์บอน และฟูลเลอรีน ดังแสดงในภาพที่ 2

พิจารณาแกรไฟต์ มีอิเล็กตรอนวงนอก 3 ตัวของแต่ละอะตอมคาร์บอนซึ่งเป็นวงโคจรผสมแบบ sp^2 ที่เกิดจากระนาบเดียวกัน 3 ระนาบของพันธะซิกมา (σ) และมีวงโคจร (พันธะ) π อยู่ อีกระนาบหนึ่งจากที่กล่าวมาจะทำให้เกิดโครงตาข่ายหกเหลี่ยม โหนด แรงวัลเดอร์วาลส์จะยึดแผ่นตาข่ายหกเหลี่ยมแต่ละแผ่นให้แน่นกันโดยมีระยะห่างระหว่างแผ่นเป็น 0.34 นาโนเมตร พันธะ σ จะมีความยาว 0.14 นาโนเมตร ในวงโคจรผสมแบบ sp^2 และ 0.15 นาโนเมตร ในวงโคจรผสมแบบ sp^3 จากที่แกรไฟต์ไม่มีพันธะ π หรือมีอิเล็กตรอนกระจายอยู่บนระนาบแกรไฟต์ ทำให้แกรไฟต์สามารถนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ ปฏิกริยาของอิเล็กตรอนอิสระ π กับแสงทำให้แกรไฟต์มีสีดำ จากปฏิกิริยาของแรงวัลเดอร์วาลส์อย่างอ่อนระหว่างแผ่นแกรไฟต์แต่ละแผ่นทำให้แกรไฟต์มีลักษณะเปราะ (Meyyappen, 2004)

ท่อนาโนคาร์บอนจะมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวงโดยมีรูปแบบเป็นแผ่นแกรไฟต์ม้วนเข้าหากัน พันธะในท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะแบบ sp^2 อย่างไรก็ตาม บริเวณที่เป็นเส้นโค้งจะเกิดการรีไฮบริไดเซชันของพันธะ σ - π ซึ่งพันธะ σ ทั้ง 3 ตัวจะเบนออกจากระนาบเล็กน้อย สำหรับวงโคจร π จะเบนออกไปข้างนอกท่อมากขึ้น จากที่กล่าวมาทำให้ลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีความแข็งแรง, นำไฟฟ้าและความร้อน มากกว่า เมื่อพิจารณาดำหนดรูปทรงเรขาคณิต เช่น รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมที่อยู่ด้วยกันในโครงตาข่ายหกเหลี่ยม โหนด ในปลายปิด, ส่วนที่โค้ง, ผิวหน้า และเกลียว สำหรับท่อนาโนคาร์บอนที่สมบูรณ์จะมีแต่เฉพาะโครงตาข่ายหกเหลี่ยม โหนด เท่านั้น และจะมีตำหนิดำเนินรูปทรงเรขาคณิตที่ตำหนิ เช่น รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมหรือรูปทรงที่ตำหนิอื่นๆ (Meyyappen, 2004)



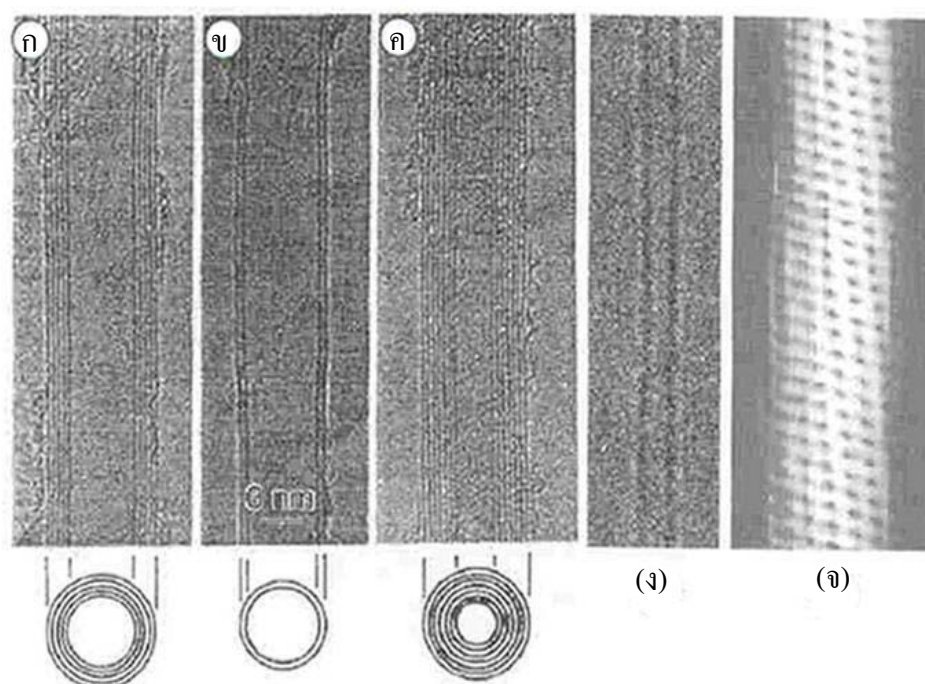
ภาพที่ 2 โครงสร้างพันธะของเพชร, แกรไฟต์, ท่อนาโนคาร์บอน และฟูลเลอร์รีน
ที่มา: Meyyappen (2004)

ลักษณะท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่มีตำหนิ

จากการศึกษาท่อนาโนคาร์บอนที่สมบูรณ์ ประกอบด้วย SWCNTs และ MWCNTs SWCNTs มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวงที่เกิดจากการม้วนเข้าด้วยกันของแผ่นแกรไฟต์ แต่ MWCNTs จะเป็นกลุ่มของหลายทรงกระบอก SWCNTs SWCNTs ถูกค้นพบในปี 1993 สองปีหลังการค้นพบ MWCNTs โดยทั่วไปจะเห็นท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นเส้นตรงหรือโค้งงอ และจะอยู่เดี่ยวๆ หรือเป็นกลุ่มที่พันกัน (Thess *et al.*, 1996) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) ในการศึกษาโครงสร้างลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนจะใช้ XRD และ รามานสเปกโตรมิเตอร์ จากภาพที่ 3 แสดงภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะอะตอมของ SWCNTs ท่อเดียวซึ่งสามารถเห็นเป็นโครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล

SWCNTs ที่เห็นมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกกลางที่เกิดจากการม้วนเข้าหากันของแผ่นแกรไฟต์ เราสามารถที่จะแสดงลักษณะเฉพาะได้โดยให้เวกเตอร์ C ในเทอมของจำนวนเต็ม (n, m) เหมือนกับในเวกเตอร์แกรไฟต์ a_1 และ a_2 (Dresselhaus *et al.*, 1997) ดังแสดงในภาพที่ 4

$$C = na_1 + ma_2 \quad (1)$$



ภาพที่ 3 ท่อนาโนคาร์บอนโครงสร้างเฮกซะโกนัล ภาพ TEM (ก), (ข) และ (ค) สำหรับ MWCNTs, ภาพ TEM (ง) สำหรับ SWCNTs, (จ) ภาพ AFM สำหรับกลุ่ม SWCNTs ที่มา: Iijima (1991), Iijima and Ichihashi (1993), Thess *et al.* (1996)

ดังนั้น SWCNTs สร้างโดยการม้วนแผ่นแกรไฟต์ขึ้น ดังนั้นสองจุดหัวและท้ายของเวกเตอร์ C จะมีค่าเพิ่มขึ้น จากจำนวนเต็ม (n, m) จะได้ค่าเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อเป็น

$$D = |C| / \pi = a(n^2 + nm + m^2)^{1/2} / \pi \quad (2)$$

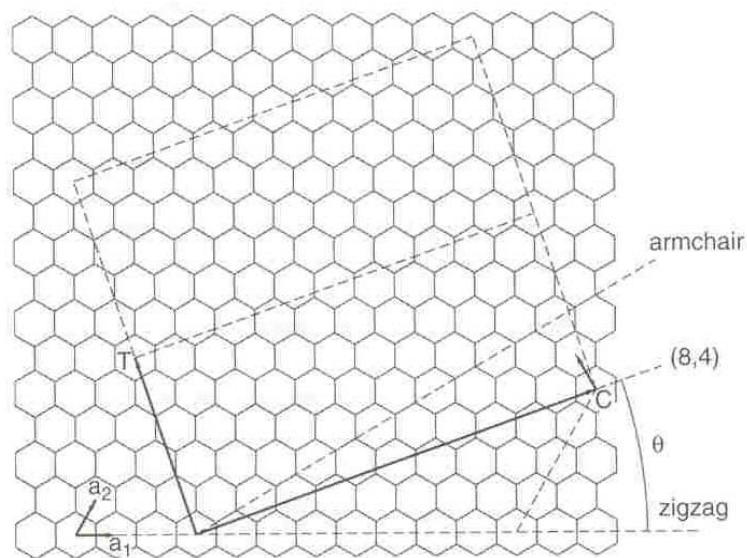
เมื่อ $a = |a_1| = |a_2|$ คือค่าคงตัวแลตทิซของแกรไฟต์ ถ้า $m = n$ โดยทั่วไปจะเป็นท่อลักษณะ armchair และ $m = 0$ จะเป็นท่อลักษณะ zigzag ถ้าลักษณะที่ต่างจากนี้จะเป็นลักษณะท่อ

แบบ chiral ซึ่งโดยทั่วไปจะมีมุม chiral θ กำหนดให้อยู่ระหว่างเวกเตอร์ $\mathbf{C}$ และทิศทางของ zigzag $\mathbf{a}_1$

$$\theta = \tan^{-1} [3^{1/2} m / (m + 2n)] \quad (3)$$

θ จะมีค่า 0 สำหรับ zigzag ($m = 0$) และ 30° สำหรับ armchair ($m = n$)

ค่าคงตัวแลตทิซและช่องว่างภายในท่อทำให้เกิด SWCNTs กลุ่ม SWCNTs และ MWCNTs โดยทั้งสองตัวแปรจะแปรผันตามกับเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อหรือทิศทางในแนวรัศมี ค่าเฉลี่ยความยาวพันธะ C-C $d_{cc} = 0.142$ นาโนเมตร หรือ $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0.246$ นาโนเมตร และช่องว่างภายในท่อ $d_t = 0.34$ นาโนเมตร (Dresselhaus *et al.*, 1997) ดังนั้นสมการที่ 1 ถึง 3 สามารถที่จะใช้อธิบายแบบจำลองโครงสร้างท่อลักษณะต่างๆ และสามารถอธิบายการสังเกตที่ได้จากกาทดลอง ดังภาพที่ 5 แสดงชนิดของท่อนาโนคาร์บอน

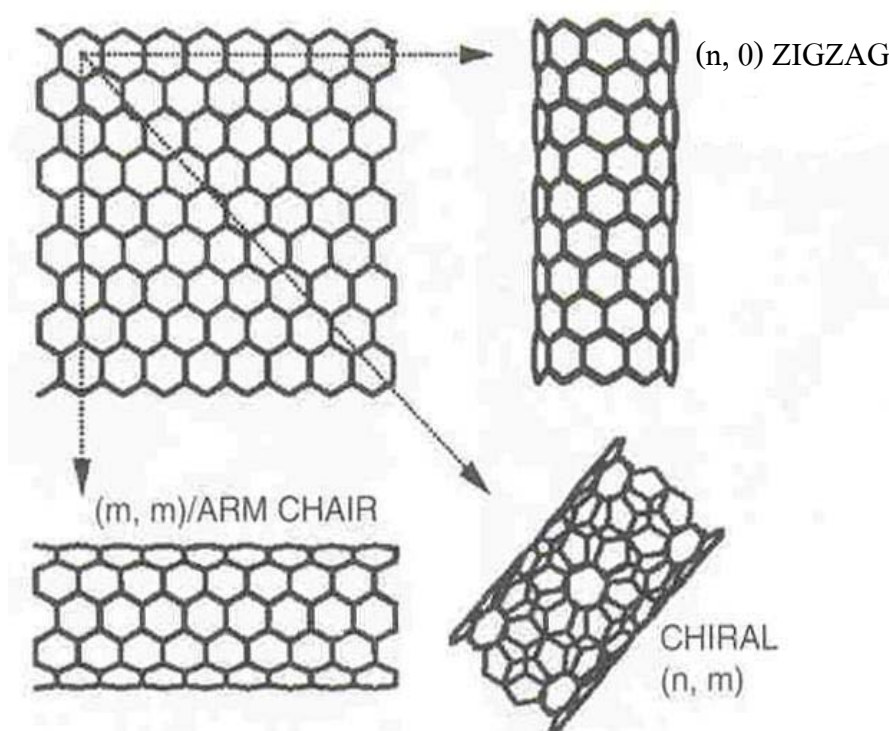


ภาพที่ 4 ท่อนาโนคาร์บอน (n, m) เกิดจากการม้วนเข้าหากันของแผ่นแกรไฟต์โดยมีเวกเตอร์

chiral $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ บนแผ่นแกรไฟต์ เมื่อ $\mathbf{a}_1$ และ $\mathbf{a}_2$ เป็นเวกเตอร์แลตทิซแกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอนสามารถแสดงลักษณะเฉพาะโดยมีเส้นผ่าศูนย์กลาง $|\mathbf{C}|$ และมุม chiral θ ซึ่งจะสัมพันธ์กับแกน zigzag $\theta = 0^\circ$

ที่มา: Dresselhaus *et al.* (1997)

พิจารณาพลังงานหรือความเสถียรของท่อนาโนคาร์บอน พลังงานที่ทำให้บิดงอเป็นสาเหตุการเกิด SWCNTs จากแผ่นแกรไฟต์ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ $1/D$ ต่อท่อ หรือ $1/D^2$ ต่ออะตอม (Lucas *et al.*, 1993) ดังนั้น SWCNTs ควรจะมีขนาดท่อน้อยที่สุด 0.4 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่ใหญ่พอที่จะทำให้บิดงอ และควรมีขนาดมากที่สุดประมาณ 3.0 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่ใหญ่พอที่จะรักษาโครงสร้างเป็นท่อและป้องกันการยุบลง ตัวอย่างการทดลองที่สังเกตเส้นผ่าศูนย์กลาง SWCNTs ระหว่าง 0.6 ถึง 2.0 นาโนเมตร (Wang *et al.*, 2000) SWCNTs ที่มีขนาดใหญ่มีแนวโน้มที่จะยุบลง นอกจากจะมีแรงอื่นจากภายนอกมาพยุงท่อ หรือใช้ท่อที่อยู่ใกล้เคียง ตัวอย่างเช่นใน MWCNTs ท่อชั้นในสุดที่มีขนาดเล็กที่สุดของ MWCNTs ที่มีพรมขนาด 0.4 นาโนเมตร ในทางตรงกันข้ามท่อชั้นนอกสุดใน MWCNTs สามารถจะมีขนาดได้ใหญ่ถึงร้อยนาโนเมตร

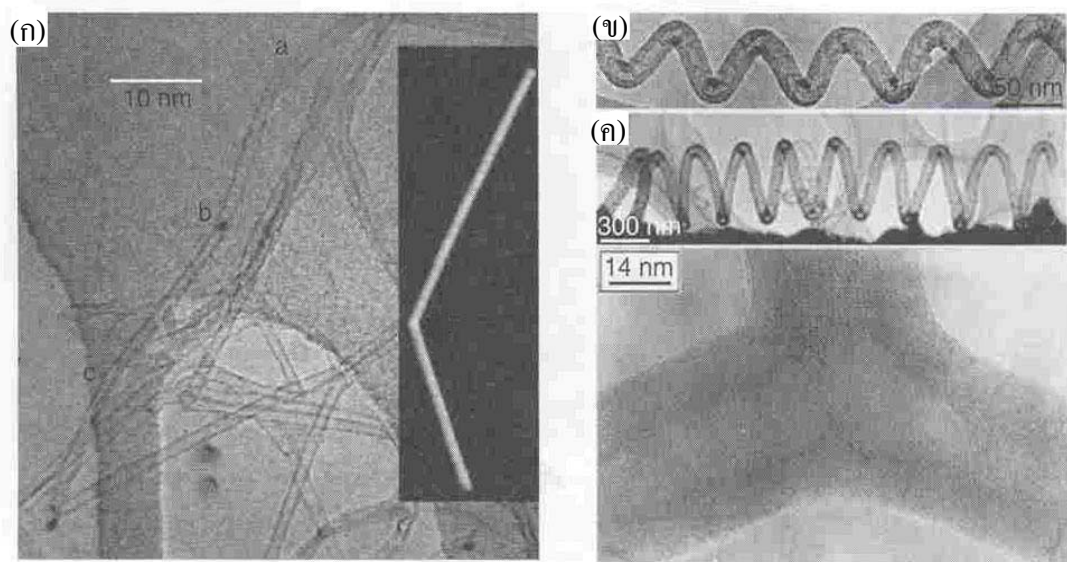


ภาพที่ 5 การม้วนของแผ่นแกรไฟต์ที่มีทิศทางที่แตกต่างกัน zigzag $(n, 0)$, armchair (m, m) และ chiral (n, m) เมื่อ $n > m > 0$

ที่มา: Meyyappen (2004)

แบบจำลองโครงสร้างจะได้มาจากท่อแบบ chiral (n, m) จากความสัมพันธ์โครงสร้างอย่างง่ายหรือการทดลองที่วัดทางเรขาคณิต (D, θ) เพราะว่าคุณสมบัติที่สำคัญของท่อนาโนคาร์บอนจะเป็นฟังก์ชันของท่อแบบ chiral พิจารณาตัวอย่าง เราสามารถแยกการอยู่ด้วยกันของท่อแบบ zigzag

หลายท่อใน MWCNTs จากความสัมพันธ์โครงสร้าง ช่องว่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนแบบ zigzag แกนร่วมสองท่อที่อยู่ติดกัน $(n, 0)$ และ $(m, 0)$ เป็น $\Delta D/2 = (0.123/\pi)(n-m)$ จากสมการที่ 2 และ $a = 0.246$ นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม ค่าที่ได้จะไม่เข้าใกล้ 0.34 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าช่องว่างที่ต้องการจาก MWCNTs โดยไม่ต้องคำนึงถึงค่าจำนวนเต็ม n และ m อย่างไรก็ตาม MWCNTs สามารถสร้างท่อแบบ armchair แกนร่วมหลายท่อได้ $(5m, 5m)$ เมื่อ $m = 1, 2, 3, \dots$ ช่องว่างระหว่างท่อแบบ armchair เป็น $\Delta D/2 = (0.123/\pi)(3)^{1/2}(5) = 0.334$ นาโนเมตร ซึ่งจะมีค่าเข้าใกล้ 0.34 นาโนเมตร จากการสังเกตการทดลอง MWCNTs สามารถที่จะอธิบายรูปแบบอื่นของ MWCNTs ได้ ตัวอย่างเช่น MWCNTs สามารถที่จะเห็นเป็นลักษณะแผ่นแกรไฟต์ม้วนหรือเป็นเกลียวได้ (Zhou *et al.*, 1994)

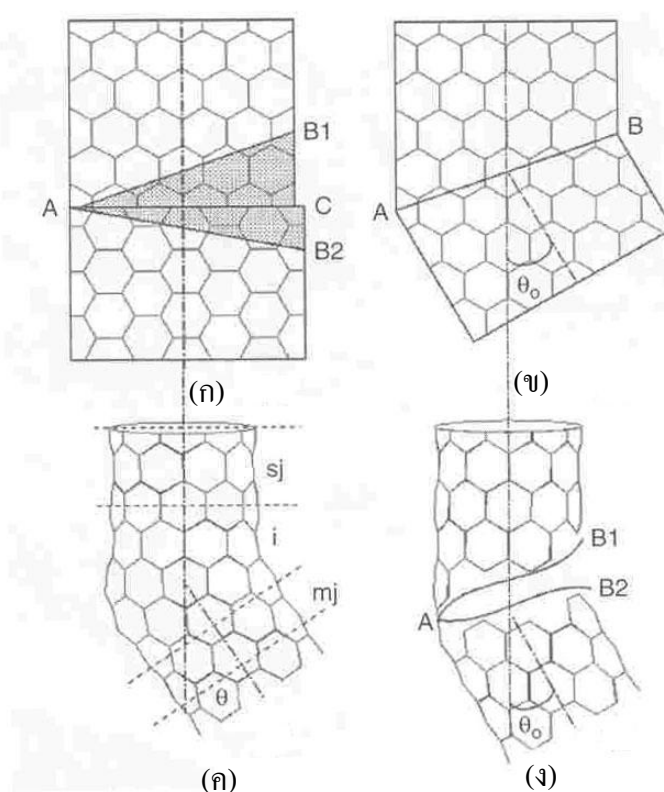


ภาพที่ 6 ภาพตัวอย่าง TEM และ AFM ของ SWCNTs ที่โค้งงอ (ก), (ข) และ (ค) แสดงรูปแบบการโค้งงอมุม 34° , 26° และ 18° และ MWCNTs ที่โค้งงอเป็นรูปตัว Y ที่มา: Satishkumar *et al.* (2000)

ลักษณะท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ

จากการศึกษาสังเกตเห็นโครงสร้าง MWCNTs ที่ประกอบด้วยปลายปิด โค้งงอ (Iijima, 1991) กิ่งก้าน (L Y และ T) (Satishkumar *et al.*, 2000) และเกลียว (Lau *et al.*, 2006) และโครงสร้าง SWCNTs ที่ประกอบด้วยโค้งงอ (Han *et al.*, 1998) ปลายปิด (Kim *et al.*, 1999) และเกลียว (Liu *et*

al., 1997) ภาพที่ 6 แสดงภาพ TEM ของบางโครงสร้าง โครงสร้างส่วนใหญ่ของท่อนาโนคาร์บอนจะมีลักษณะรูปแบบทางเรขาคณิตที่ดำหนิ เช่น การรวมเข้าด้วยกันของรูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมในท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นโครงตาข่ายเฮกซะโกนัล จากรายงานมีการพบ MWCNTs ที่มีโครงสร้างไม่เป็นท่อ เช่น เส้นใยนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น และโครงสร้างแบบไม้ไผ่ โครงสร้างแบบไม้ไผ่สามารถที่จะมองเห็นเป็นลักษณะปลายปิดท่อนาโนหลายชั้นต่อกัน โดยทั่วไป SWCNTs จะมีความสมบูรณ์ซึ่งตรงกันข้ามกับ MWCNTs จะบรรจุท่อที่มีรูปทรงเรขาคณิตที่ไม่สมบูรณ์หลายท่อ (รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยม) หรือโครงสร้างที่เป็นดำหนิ (ไม่ต่อเนื่องหรือผนังเป็นรูปกรวยหรือโครงสร้างแบบไม้ไผ่)



ภาพที่ 7 การเชื่อมต่อส่วนโค้งของ SWCNTs (10, 0)-(6, 6) (ก) และ (ข) แทนแผ่นแกรไฟต์สองแผ่น (10, 0) และ (6, 6) ท่อนาโนคาร์บอนจะเชื่อมกันเป็นมุม 30°
ที่มา: Han *et al.* (1998)

มีหลายวิธีการที่พัฒนารูปแบบท่อนาโนคาร์บอนให้บรรจุรูปทรงเรขาคณิตที่ไม่สมบูรณ์ เพราะโครงสร้างดังกล่าวจะทำให้ท่อมีคุณสมบัติเป็น heterojunction nanoelectronic devices (Chico

et al., 1996) Han และคณะ (1998) ได้พัฒนาวิธีการ และโปรแกรมคอมพิวเตอร์ทำให้เห็นรูปแบบโครงสร้างโค้งงอ, กิ่งก้าน, เกลียว และปลายปิดของท่อนาโนคาร์บอน ในวิธีการนี้การโค้งงอในกิ่งก้าน หรือเกลียวของท่อนาโนคาร์บอนจะพิจารณาการต่อกันของท่อนาโนคาร์บอนสองรูปแบบที่รูปทรงเรขาคณิตที่ไม่สมบูรณ์ (คู่รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยม) มุมโค้งงอระหว่างสองท่อนาโนคาร์บอนที่ต่อกันจะสัมพันธ์ดังนี้

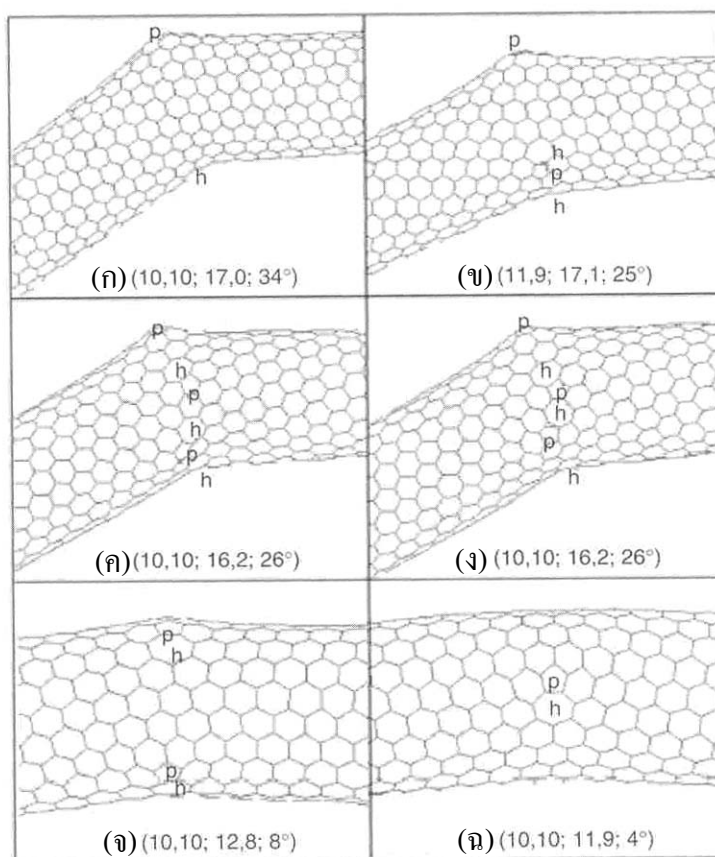
$$\Phi = |\theta_1 \pm \theta_2| \quad (4)$$

เมื่อ θ_1 และ θ_2 กำหนดจากสมการที่ 3 ภาพที่ 7 แสดงการเกิดรูปแบบโครงสร้างนี้ Han และคณะได้ทดลองวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของแต่ละท่อ และมุมโค้งงอเพื่อใช้พิสูจน์ความเป็นไปได้ของท่อ chiral พวกเขาได้พบว่าการว่างของ chiral ขึ้นกับตัวแปรจากการทดลอง ตัวอย่างเช่น มุมโค้งงอ 30° สามารถที่จะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนสองชนิดต่อกันได้ โดยจะสัมพันธ์ดังนี้

$$m_2 = n_2(m_1 + 2n_1)/(m_1 - n_1) \quad (5)$$

ถ้า $n_1 = 0$ ดังนั้น $m_2 = n_2$ นี้แสดงว่าท่อแบบ zigzag ($n_1, 0$) สามารถที่จะต่อกับท่อแบบ armchair (m_2, n_2) สำหรับมุมโค้งงอ 30° ตัวอย่างเช่น (17, 0)-(10, 10), (17, 1)-(11, 9), (16, 2)-(12, 8) และ (15, 4)-(13, 6)

การจำลองรูปแบบโครงสร้างจะพิจารณาการกำหนดตัวเลขและตำแหน่งของความดำหนิในท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่สมบูรณ์ ภาพที่ 8 แสดงรูปแบบโครงสร้างที่เป็นไปได้ ซึ่งสังเกตจากมุมโค้งงอ และเส้นผ่านศูนย์กลางของ SWCNTs ในภาพที่ 8 ที่มุมโค้งงอ 0° และ 30° จะต้องการเฉพาะคู่ของรูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยม ในโครงสร้างมุมโค้งงอ 0° คู่ของรูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมจะรวมเข้าด้วยกัน ในมุมโค้งงอ 30° รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมจะอยู่ห่างกันมากที่สุด จากที่กล่าวมาจะทำให้เมื่อมุมโค้งงอลดลง จำนวนของคู่รูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมจะเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น คู่สามและห้าของรูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมจะอยู่ที่ 26° และ 8° ตามลำดับ กิ่งก้าน และเกลียวของท่อนาโนคาร์บอนเกิดจากการผสม, การหมุน และการเชื่อมต่อกันของรูปทรงเรขาคณิต



ภาพที่ 8 ตัวอย่างจุดเชื่อมต่อของ SWCNTs (ก) มุมโค้ง 34° จะมีหนึ่งทรงห้าเหลี่ยมและหนึ่งทรงเจ็ดเหลี่ยมอยู่ตรงข้ามกัน (ข) ถึง (ง) มุมโค้ง 26° จะมีส่วนตำหนิรูปทรงห้าเหลี่ยมและเจ็ดเหลี่ยมสามที่ โดยคู่แรกอยู่ตรงข้ามกัน และอีกสองคู่ (ผสมกัน) จะอยู่สลับกัน (จ) มุมโค้ง 8° จะมีจุดตำหนิสองคู่ (ฉ) มุมโค้ง 4° จะมีจุดตำหนิเพียงคู่เดียว

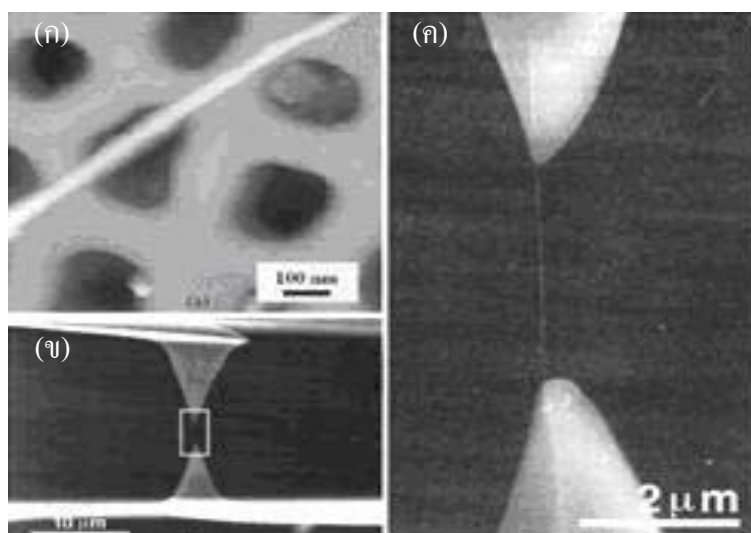
ที่มา: Han *et al.* (1998)

คุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน

เพชรมีความแข็งแรงมากด้วยโครงสร้างโครงตาข่ายสามมิติจากการเชื่อมต่อระหว่างพันธะของอะตอมคาร์บอนที่มีสี่ตำแหน่งอย่างลงตัว ขณะที่โครงสร้างของแกรไฟต์นั้นคาร์บอนหนึ่งอะตอมเชื่อมพันธะกับคาร์บอนอีกสามอะตอมในระนาบเดียวกันและอีกหนึ่งพันธะที่เหลือจะยึดกับระนาบถัดไป พันธะในระนาบเดียวกันของแกรไฟต์มีความแข็งแรงมาก (มากกว่าเพชร) แต่พันธะระหว่างระนาบไม่แข็งแรงมากนักและเลื่อนไถลได้ ด้วยลักษณะ โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอน

ดังกล่าวรวมถึงพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ยาวเพียง 0.14 นาโนเมตร (สั้นกว่าเพชร) จึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแข็งแรงกว่าเพชรและแกรไฟต์

โครงสร้างท่อที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบขนาดและรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ส่วนสมบัติเชิงกลหรือโมดูลัสของยัง (Young's modulus) วัดได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ค่าที่วัดได้จะอยู่ในช่วงของ 1×10^{12} นิวตันต่อตารางเมตร ตามภาพที่ 9(ก) ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นวางบนรูของแผ่นรองรับเพื่อวัดค่าโมดูลัสของยัง 9(ข) ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นที่อยู่ระหว่างปลายทั้งสองด้านของ AFM เพื่อวัดค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) นอกจากนี้ SWCNTs สามารถยืดตัวได้ถึง 10 ถึง 13 เปอร์เซ็นต์ก่อนที่จะขาดออกจากกัน SWCNTs มีพื้นที่ผิวได้ถึง $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ โดยมีความหนาแน่น 1.33 ถึง 1.40 g/cm^3 ซึ่งน้อยกว่าเมื่อเทียบกับอลูมิเนียมที่มีความหนาแน่นสูงถึง 2.7 g/cm^3 (Yu *et al.*, 2000)



ภาพที่ 9 (ก) AFM microscope ของ MWCNTs วางผ่านรูเพื่อวัดค่า Young's modulus (ข) และ (ค) SEM MWCNTs ที่อยู่ระหว่างปลายทั้งสองด้านของ AFM เพื่อวัดค่า tensile strength
ที่มา: Yu *et al.* (2000)

ท่อนาโนคาร์บอนมีความสามารถด้านการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง มัดหนึ่งของท่อนาโนคาร์บอน สามารถนำไฟฟ้าได้ถึง 10^9 A/cm^2 ขณะที่ทองแดงได้สูงสุดเพียง 10^6 A/cm^2 สมบัติเชิงไฟฟ้าอีกอย่างหนึ่งที่น่าสนใจของท่อนาโนคาร์บอน คือ สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายของท่อ ในสถานะสุญญากาศได้ เมื่อวางอยู่ในสนามไฟฟ้าที่ใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สูงมากนักประมาณ

1-3 โวลต์ ที่ระยะห่าง 1 มิลลิเมตร ขณะที่ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 50-100 โวลต์ สำหรับปลายที่เป็นขั้ว โมลิบดีนัม (molybdenum)

ค่าการนำความร้อนของท่อนาโนคาร์บอน สูงถึง 2000 W/mK โดยการรายงานที่ ท่อนาโนคาร์บอน มีค่าการนำความร้อนได้ถึง 6000 W/mK (Yi *et al.*, 1999) เมื่อเปรียบเทียบกับเพชรที่มีค่าการนำความร้อนเพียง 3320 W/mK นอกจากนี้ ท่อนาโนคาร์บอน ยังทนต่ออุณหภูมิได้ถึง 2800 °C ภายใต้สุญญากาศ และ 750 °C ในสภาวะปกติ

การเตรียมท่อนาโนคาร์บอน

การเตรียมท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้า

เทคนิคแรกเริ่มคือวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าซึ่งเป็นการใช้กระแสไฟตรงขนาด 100 A และ ศักย์ประมาณ 20 V โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 2,000 ถึง 3,000 °C ซึ่งทำให้เกิดโอพลาสมาร้อนระหว่าง ขั้วคาร์บอน 2 ขั้ว (วางห่างกัน 2 - 3 mm) จะเกิดการควบแน่นที่ขั้วคาโทด (เป็น Water-Cooled Electrode) ได้ผลิตผลเป็น MWCNTs ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนัก และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 - 20 นาโนเมตร ด้วยความยาวน้อยกว่า 50 mm และถ้ามีการใช้โลหะคละเคลือบด้วยจะได้เป็น SWCNTs (Iijima and Ichihashi, 1993)

Ajayan *et al.* (1993) ได้ทำการศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าโดยใช้ขั้วแคโทดเป็นแท่งแกรไฟต์ ส่วนขั้วแอโนดเป็นแท่งแกรไฟต์ผสมโคบอลต์ ซึ่งทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 ถึง 2 นาโนเมตร ความดันภายในอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมและปริมาณโคบอลต์ที่เป็นส่วนผสมมีผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนก่อตัวเป็นกลุ่มก้อนที่แตกต่างกัน

Colbert *et al.* (1994) ได้ทำการศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าโดยใช้ขั้วแคโทดเป็นแท่งทองแดงซึ่งหล่อเย็นด้วยน้ำ (Water-cooled copper cathode) ซึ่งทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีดำหนีน้อยมากและความยาวมากกว่า 40 ไมโครเมตร

Smith *et al.* (2000) ได้ทำการศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและได้ปริมาณมากถึง 10 กรัมต่อวันโดยใช้วิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 40 ถึง 60 แอมแปร์ภายใต้บรรยากาศของฮีเลียมที่ความดัน 500 ถึง 700 ทอร์ (Torr)

การเตรียมท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการระเหิดด้วยเลเซอร์

ใช้แสงเลเซอร์ (Pulsed-Laser Vaporization) ไปทำให้เป้าคาร์บอนผสมโลหะกลายเป็นไอในเตาเผาที่อุณหภูมิ 1,100 – 1,200 °C และใช้แก๊สเฉื่อยเช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจนไปกวาดท่อนาโนคาร์บอนที่ได้ออกจากเตาเผาไปหล่อเย็นที่ตัวเก็บกัก (Collector) ทองแดงด้านนอกเตาเผา เทคนิคนี้ใช้โคบอลต์และนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ SWCNTs ที่เป็นระเบียบมากกว่าวิธีแรกแต่มีข้อเสียคือต้นทุนการผลิตสูงทั้งสองเทคนิคข้างต้นมีปัญหาในเรื่องของการสังเคราะห์ให้ได้ปริมาณมากและทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีระเบียบยาก

Thess *et al.* (1996) ได้ทำการศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน แบบผนังชั้นเดียวโดยใช้วิธีการระเหิดด้วยเลเซอร์ที่แผ่นแกรไฟต์ จากการเปรียบเทียบวิธีนี้กับวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าพบว่าวิธีนี้มีความยุ่งยากกว่าและมีค่าใช้จ่ายในการเตรียมที่สูงกว่าแต่สามารถผลิตท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวในปริมาณที่มากกว่าและใช้เวลาในการเตรียมที่น้อยกว่า (ใช้เวลาเพียง 2 นาที) ท่อนาโนคาร์บอนที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 10 ถึง 20 นาโนเมตร และมีความยาวหลายไมโครเมตร

Yakobson and Smalley (1997) ได้ทำการศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการระเหิดด้วยเลเซอร์ที่แผ่นแกรไฟต์ผสมกับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น โคบอลต์หรือนิกเกิล โดยทำในเตาปฏิกรณ์ที่มีลักษณะเป็นท่อและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 1200 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ซึ่งจะเกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวตรงบริเวณส่วนที่ทำให้เย็นของเตาดังแสดงใน

Salvetat *et al.* (1999) ได้ทำการศึกษาการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวโดยได้ร้อยละของผลผลิตมากกว่า 70 โดยใช้วิธีการระเหิดด้วยเลเซอร์ที่แผ่นแกรไฟต์ผสมกับนิกเกิลและโคบอลต์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โดยจาก XRD และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงให้เห็น

เห็นว่าท่อนานาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ การสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนโดยวิธีนี้ดีกว่าการเตรียมโดยการระเหยด้วยเลเซอร์ที่แผ่นแกรไฟต์เพียงอย่างเดียว

การเตรียมท่อนานาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีต้นทุนต่ำ โดยอาศัยการก่อรูปของท่อนานาโนบนวัสดุรองรับ (substrate) เมื่อทำปฏิกิริยาของแก๊สผสมพวกไฮโดรคาร์บอน (เช่น acetylene methane หรือ ethylene) และไนโตรเจนภายในห้องปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 - 800 °C สำหรับการผลิต MWCNTs และ 900 - 1200 °C สำหรับการผลิต SWCNTs ในบรรยากาศปกติ การเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยใช้วัสดุรองรับพวกโลหะหรือโลหะออกไซด์ หรือป้อนแก๊สดังกล่าวร่วมกับโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในห้อง ซึ่งทำให้สามารถผลิตท่อนานาโนคาร์บอน ได้ในปริมาณมาก และสามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อนานาโนคาร์บอนได้ง่าย โดยควบคุมอัตราการไหลของแก๊สและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

Che *et al.* (1998) สามารถสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนโดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีได้สำเร็จ ซึ่งวิธีการนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มาก ควบคุมขนาดและความยาวของท่อได้ง่าย อีกทั้งสามารถสังเคราะห์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่ต้องการบนวัตถุที่เราสนใจได้

Salvetat *et al.* (1999) สังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนด้วยวิธีวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี และวิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าซึ่งพบว่า วิธีการปล่อยกระแสไฟฟ้าการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนจะเป็นแบบหกเหลี่ยม ซึ่งเป็นการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ และค่าโมดูลัสของยังของท่อนานาโนคาร์บอนสูงกว่าท่อนานาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี ซึ่งมีดำหนิ และมีโครงสร้างแบบห้าเหลี่ยม และ เจ็ดเหลี่ยม

Hongo *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการสลایตัวของอะเซทิลีน สามารถสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว โดยสังเคราะห์บนพลอยสีน้ำเงิน (sapphire) ที่ฉาบฟิล์มบางเหล็กได้สำเร็จ โดยดำเนินการที่ความดันต่ำ ที่มีค่า 4×10^{-6} ทอร์ และที่อุณหภูมิสูง 800 องศาเซลเซียส

Cheol Jin Lee *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธีวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เหล็ก และโคบอลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยมีผลต่ออัตราการเติบโต (growth rate) และเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน โดยที่อัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่บนฟิล์มนิกเกิล มีค่าเร็วที่สุด และ รองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์และเหล็ก มีอัตราการเติบโตช้ากว่าตามลำดับ ในส่วนของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ บนฟิล์มเหล็กจะมีขนาดที่ใหญ่ที่สุด รองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์ และนิกเกิลมีขนาดเล็กลงตามลำดับ

Vander Wal *et al.* (2003) ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอน (carbon nanofibers; CNFs) บนแผ่นสแตนเลสในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ก๊าซอะเซทิลีน ได้อธิบายการเกิดเส้นใยนาโนคาร์บอน เกิดจากอะตอมคาร์บอนที่เคลื่อนที่ได้ไม่เป็นอิสระและใช้เวลาในการแพร่บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยานาน ทำให้อะตอมคาร์บอนก่อตัวปกคลุมทั่วผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาและเติบโตเป็นเส้นใยนาโนคาร์บอน

Chunsheng Du *et al.* (2005) สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมี โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยถ้าดำเนินการในอุณหภูมิที่ต่ำจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอน มีตำหนิและรอยแตกร้าวมากกว่าการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง

การตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

การตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนจะใช้พลังงานความร้อน เช่น เตาปฏิกรณ์ไฟฟ้า, รังสีอินฟราเรด ความร้อนจากความร้อนอาร์เอฟ วิธีการนี้จะใช้กับสารประกอบอินทรีย์ เช่น แสโรด์ ปฏิกิริยาการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน สามารถแบ่งย่อยได้โดยขึ้นกับค่าความดันเมื่อการตกตะกอนเกิดขึ้น การตกตะกอนแบ่งเป็น การตกตะกอนไอเชิงเคมีที่ความดันบรรยากาศ (APCVD) และการตกตะกอนไอเชิงเคมีที่ความดันต่ำ (LPCVD) ($\sim 0.1-10$ ทอร์) ปฏิกิริยาเคมีทั้งสองกรณีมีพื้นฐานที่เหมือนกัน อย่างไรก็ตามอัตราการส่งผ่านมวลของปฏิกิริยาการเป็นแก๊สจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างผิวใน LPCVD ทั้งสองอัตราจะมีขนาดเท่ากันใน APCVD การตกตะกอนไอเชิงเคมีที่สูญญากาศ (UHVCVD) ($< 10^{-3}$ ทอร์) จะใช้สำหรับการปลูกสารกึ่งตัวนำ เช่น Si และ SiGe (Choy, 2000)

กระบวนการทำงาน

การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน หมายถึง การสลายตัวทางความร้อน และ/หรือ ปฏิกิริยาเคมีของแก๊สบนหรือใกล้กับพื้นผิวที่ร้อนของแผ่นรองรับที่แข็งและเสถียร การสะสมมีลักษณะที่เหมือน และ/หรือแตกต่างกับปฏิกิริยาเคมีนำไปสู่การสร้างผงหรือฟิล์ม กระบวนการทางเคมีที่ใช้ในวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมี สามารถแบ่งได้ตามปฏิกิริยา เช่น การสลายตัวทางความร้อน (pyrolysis), ออกซิเดชัน (oxidation), ไฮโดรไลซิส (hydrolysis), ไนไตรเดชัน (nitridation)

โดยทั่วไป ระดับขั้นการเกิดในกระบวนการการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน จะสรุปได้ดังนี้

1. เปลี่ยนของเหลวให้เป็นแก๊สเพื่อที่จะเป็นแก๊สดังต้น
2. ปลอ่ยแก๊สดังต้นเข้าไปในห้องห้องเตรียมที่ใช้สะสม
3. แก๊สที่ผ่านเข้าไปจะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา โดยมีรูปแบบเฟสระหว่างกลาง (intermediate phase) ดังนี้

ก. ที่อุณหภูมิสูงภายในห้องเตรียมที่ใช้สะสม จะเกิดปฏิกิริยาแก๊สเอกพันธ์ (homogeneous gas phase reaction) ขึ้น จะเกิดการสลาย และ/หรือเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ผงและผลพลอยได้ที่เป็นแก๊ส ผงที่ได้จะสะสมบนผิวแผ่นรองรับและจะเกิดเป็นผลึก ส่วนผลพลอยได้จะถูกปลอ่ยออกจากห้องเตรียมที่ใช้สะสม

ข. ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะเกิดการสลายของเฟสระหว่างกลาง แก๊สไม่เอกพันธ์จะแพร่ข้ามชั้นขอบเขต (เป็นชั้นบางๆ ปิดผิวแผ่นรองรับ)

1. ระบบปล่อยสารประกอบไอเคมี

ชนิดของสารประกอบเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนจะเป็นสารประกอบอินทรีย์ เช่น แฮไลด์, ไฮไดรด์ และโลหะ สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอน เช่น อะเซทิลีน, มีเทน และเอทิลีน

2. เตาปฏิกรณ์ตกสะสมไอเชิงเคมี

ระบบการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนสามารถเกิดปฏิกิริยาที่เตาปฏิกรณ์ลักษณะต่างกัน เช่น ระบบผนังร้อน (hot-wall) หรือผนังเย็น (cold-wall) และที่ความดันบรรยากาศหรือความดันต่ำ วิธีที่ให้ความร้อนที่แตกต่างกันจะทำให้วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนมีความหลากหลายมากขึ้น ความร้อนที่นำเข้าไปสามารถที่จะอยู่ในรูปของความร้อน, แสง, พลาสมา และอื่นๆ

3. ระบบควบคุมปล่อยแก๊ส

แก๊สพลอยได้ที่เป็นแก๊สกัดกร่อน เช่น HCl จะต้องทำการดัก โดยใช้ในโตรเจนเหลว เพื่อป้องกันแก๊สไหลเข้าไปในปั๊ม rotary หรือ diffusion ซึ่งเป็นสาเหตุให้ปั๊มเสียหาย แก๊สไวไฟ เช่น ไฮโดรเจนจะต้องเผาให้หมดก่อนปล่อยออก

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

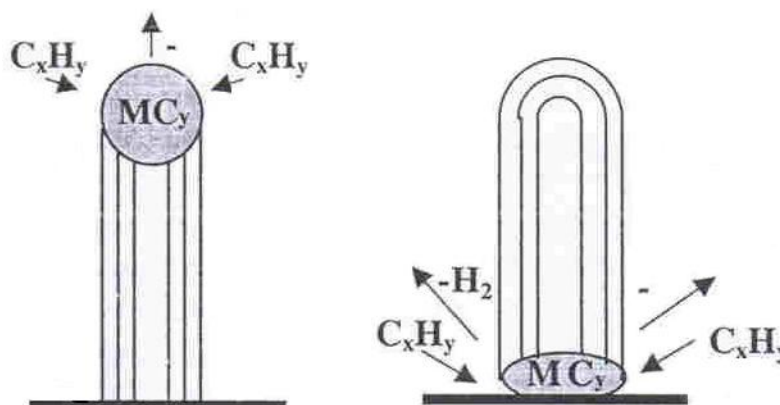
เทคนิคกายภาพสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์บนแผ่นรองรับ จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นแผ่นรองรับ ก่อนที่จะนำเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นโลหะ เช่น Ni, Fe, หรือ Co โดยการเคลือบเป็นฟิล์มบางบนแผ่นรองรับ เช่น ควอตซ์ เทคนิคการเคลือบเป็นฟิล์มบางบนแผ่นรองรับมีหลายวิธี เช่น การระเหยสารด้วยความร้อน (thermal evaporation), การระเหยสารด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam evaporation) แคลโทดสปัตเตอร์ (D.C. glow discharge) และสปัตเตอร์ความถี่วิทยุ ซึ่งเป็นวิธีที่เร็ว ง่าย และได้รูปแบบตามต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มบางจะ

มีความหนาน้อยกว่า 20 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคและเส้นผ่านศูนย์กลางท่อนาโนคาร์บอนจะสัมพันธ์กับความหนาของฟิล์ม โดยทั่วไปฟิล์มที่บางจะนำไปสู่อนุภาคขนาดเล็กและเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ แม้ว่าการเตรียมฟิล์มจะไม่สามารถรับรองว่าจะได้ขนาดเกรนที่เล็ก แต่จากการแตกของฟิล์มจะนำไปสู่อนุภาคที่ต้องการ ขั้นตอนแรกในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแผ่นรองรับ โดยปล่อยให้แก๊สเฉื่อยไหลผ่านเตาปฏิกรณ์ที่มีอุณหภูมิและผ่านแผ่นรองรับเป็นเวลาประมาณ 10 นาที ก่อนปล่อยแก๊สเริ่มต้น ซึ่งการปล่อยแก๊สเฉื่อยจะมีอิทธิพลกับขนาดของอนุภาค ในบางกรณี โดยเฉพาะฟิล์ม Ni จะใช้ H_2 กัดกร่อน Ni ให้เป็นอนุภาคขนาดเล็ก (Meyyappan, 2004)

ขั้นตอนการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการสร้างตัวเริ่มจากการสลายตัวของคาร์บอน และแพร่ลงบนอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะไปสะสมที่ผิวอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีคุณสมบัติในการแพร่ของไฮโดรคาร์บอนบนผิวหน้า รวมกับอุณหภูมิที่สูงของการดำเนินการ ทำให้เกิดการแยกออกของคาร์บอนและไฮโดรเจน คาร์บอนจะอยู่เหนือบริเวณผิวอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะแตกตัวและแพร่ลงบนอนุภาคโลหะ เมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนเกินจุดอิ่มตัวคาร์บอนจะตกลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นรูปคล้ายท่อ โดยจะมีจุดเชื่อมต่อโครงสร้างสองแบบที่เป็นไปได้ต่างกัน (ดังแสดงในภาพที่ 11) ถ้าอนุภาคยึดติดกับผิวอย่างแข็งแรงคาร์บอนจะตกอยู่บนผิวของอนุภาค และจะมีลักษณะเป็นเส้นใยต่อเนื่อง เรียกลักษณะการแพร่ของคาร์บอนนี้ว่า base growth ในอีกกรณี เมื่ออนุภาคยึดติดกับผิวไม่แข็งแรง คาร์บอนที่ตกจะไปอยู่ใต้ผิวของอนุภาค และจะเป็นเส้นใยต่อเนื่องยกอนุภาคขึ้นไป ในกรณีนี้บนสุดของเส้นใยจะบรรจุอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเรียกลักษณะการแพร่ของคาร์บอนนี้ว่า tip growth (Meyyappan, 2004)



ภาพที่ 11 ลักษณะการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา tip growth (ซ้าย) และ base growth (ขวา)

ที่มา: Meyyappan (2004)

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการสปัตเตอริง

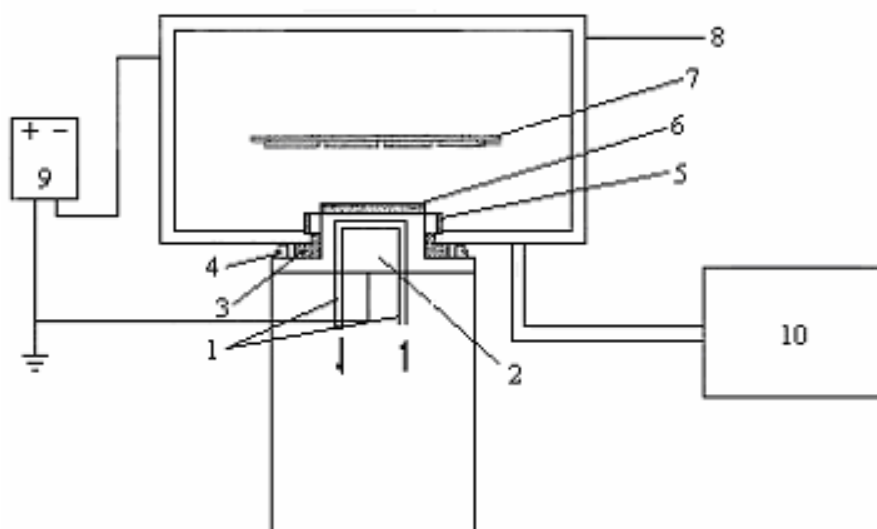
การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการสปัตเตอริงเป็นกระบวนการปลดปล่อยอะตอมออกจากผิวหน้าของสารเคลือบโดยการถ่ายโอนโมเมนตัม โดยให้อนุภาคพลังงานสูงวิ่งเข้าชนเป้า (target) ซึ่งเป็นสารเคลือบ ทำให้สารเคลือบปลดปล่อยอะตอมออกมาแล้วเคลือบลงบนแผ่นรองรับ

หลักสำคัญในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการสปัตเตอริงคือการผลิตอนุภาคพลังงานสูงที่สามารถชนและถ่ายโอนโมเมนตัมให้กับอะตอมของสารเคลือบอย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้สารเคลือบมีอัตราการปลดปล่อยอะตอมออกมาสูงเพียงพอ และกระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มตามต้องการ (สุพัฒน์พงษ์ และคณะ 2531) วิธีการผลิตอนุภาคพลังงานสูงที่ง่ายที่สุด คือการเร่งอนุภาคที่มีประจุไฟฟ้าในสนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุชนิดหนึ่งซึ่งง่ายต่อการผลิตและเร่งให้มีพลังงานสูง แต่อิเล็กตรอนมีมวลสารน้อยเกินไปทำให้การถ่ายโอนพลังงานไม่มีประสิทธิภาพ ดังนั้นการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบจึงไม่เพียงพอที่จะใช้ในการเคลือบสารได้ จากทฤษฎีทางคลาสสิก (classical theory) กล่าวว่า การถ่ายโอนพลังงานในระหว่างการชนกันของสองอนุภาคจะมีประสิทธิภาพสูงสุด เมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น จึงเลือกใช้ไอออนของแก๊สเป็นอนุภาคที่วิ่งเข้าชนสารเคลือบ เพื่อให้ได้อัตราการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบสูงเพียงพอกับความต้องการในการเคลือบสาร

ดังนั้นในกระบวนการสปัตเตอริง แก๊สที่ใช้จะต้องสามารถถูกไอออไนซ์ได้ ถ้าเลือกแก๊สที่เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย (highly reactive) เช่น ถ้าเลือกออกซิเจนเป็นแก๊สซึ่งถูกไอออไนซ์ จะทำให้เกิดการ oxidation จึงนิยมเลือกใช้แก๊สอาร์กอน (Ar) ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อยมี atomic mass ขนาดปานกลาง ไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบในระหว่างกระบวนการสปัตเตอริง ราคาไม่แพงและหาซื้อได้ง่าย เมื่อชนไอออนของ Ar^+ กับสารเคลือบทำให้อัตราการปลดปล่อยสารเคลือบ (sputtering yield) มีค่าสูง

สิ่งที่จำเป็นสำหรับการสปัตเตอริงได้แสดงในภาพที่ที่ 12 ดังนี้

1. ภายในภาชนะต้องมีความดันไม่น้อยกว่า 10^{-5} ทอร์ ก่อนที่กระบวนการสปัตเตอริงจะเริ่มขึ้น จึงเรียกว่า ภาชนะสุญญากาศ (vacuum chamber)
2. แก๊สเฉื่อยที่ปล่อยเข้าไปในภาชนะสุญญากาศ ต้องควบคุมความดันให้เป็นไปตามที่ต้องการสำหรับการสปัตเตอริง
3. สารเคลือบเป็นวัสดุที่จะถูกสปัตเตอริง และฉนวนที่กั้นจากภาชนะสุญญากาศ
4. แหล่งจ่ายไฟฟ้า ซึ่งสามารถให้ศักย์ไฟฟ้าจากร้อยโวลต์ขึ้นไปจนถึงกิโลโวลต์ได้ ซึ่งขึ้นกับโหมดของการดำเนินการ และสามารถให้กระแสได้หลายแอมป์
5. แผ่นรองรับซึ่งเป็นวัสดุที่ต้องการจะเคลือบ



1 ท่อน้ำสำหรับหล่อ

2 แคโทด

3 อนอด

4 ปะเก็น

5 ตัวกั้นบริเวณ

6 สารเคลือบ

7 แผ่นรองรับ

8 ภาชนะบรรจุแก๊สเฉื่อย

9 แหล่งจ่ายไฟ

10 ปีม

ภาพที่ 12 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องสปีดเตอริง โดยวางเป้าสารเคลือบอยู่ติดกับขั้วแคโทด และแผ่นรองรับเป็นวัสดุที่ต้องการเคลือบ

เมื่อจ่ายศักย์ไฟฟ้าเข้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ซึ่งวางห่างกันเป็นระยะทาง d ภายใต้ความดันต่ำ อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแคโทด จะวิ่งเข้าสู่ขั้วบวกหรือแอโนด ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ถ้าความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีค่าต่ำ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้จะมีค่าต่ำด้วย เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าจนมีค่ามากพอจะทำให้ อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแคโทดมีพลังงานสูง เมื่ออิเล็กตรอนชนกับโมเลกุลของแก๊ส โมเลกุลของแก๊สจะถูกไอออไนซ์ได้ ไอออนบวกและอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนถูกเร่งเข้าสู่แอโนด และไอออนบวกที่ได้จากอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สจะถูกเร่งเข้าสู่แคโทด ไอออนบวกที่วิ่งเข้าชนแคโทดจะทำให้แคโทดปลดปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ออกมาและถูกเร่งภายใต้สนามไฟฟ้าสู่แอโนด ทำให้เกิดการไอออไนซ์โมเลกุลของแก๊สอย่างต่อเนื่อง (สุพัฒน์พงษ์ และคณะ 2531) ในขณะเดียวกันเมื่อไอออนบวกชนกับเป้าที่วางอยู่ใกล้กับแคโทด อะตอมของเป้าจะถูกปลดปล่อยออกมาและฟุ้งกระจายภายในภาชนะที่มีความดันต่ำ โดยอะตอมที่หลุดออกจากเป้าส่วนใหญ่อยู่ในสถานะที่เป็นกลางทางไฟฟ้าและมีความเร็วสูงซึ่งพร้อมที่จะตกลงเคลือบบนแผ่นรองรับ

การสปีดเตอริงความถี่วิทยุ

การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีการสปีดเตอริงความถี่วิทยุมีระบบการเคลือบฟิล์มบางดังภาพที่ 12 โดย ศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้กับขั้วแคโทดและขั้วแอโนดเป็นไฟฟ้ากระแสสลับในช่วงความถี่วิทยุ โดยทั่วไปจะใช้ความถี่ 13.56, 27.12 และ 40.68 MHz เพราะเป็นความถี่ที่ให้อัตราการไอออไนซ์สูง และมีการรบกวนระบบสื่อสารน้อย (สุพัฒน์พงษ์ และคณะ 2531) กระบวนการสปีดเตอริงความถี่วิทยุเหมาะสำหรับการเคลือบสารที่เป็นฉนวน ซึ่งมีหลักสำคัญดังนี้

1. ถ้าสารเคลือบเป็นฉนวนไฟฟ้า ศักย์ไฟฟ้าสลับจะทำให้ประจุบวกที่สะสมบนสารเคลือบถูกหักล้างลงด้วยการดึงอิเล็กตรอนเข้าหาสารเคลือบในช่วงไซเคิลลบ ทำให้การสปีดเตอริงเกิดขึ้นบนสารเคลือบที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ ในกระบวนการสปีดเตอริงความถี่วิทยุ ในช่วงครึ่งไซเคิลแรกฟิล์มจะเกิดขึ้นบนแผ่นรองรับ แต่ในช่วงครึ่งไซเคิลลบ แผ่นฟิล์มที่เคลือบบางส่วนจะถูกสปีดเตอริงหลุดออกด้วยอัตราที่ต่ำกว่าการเคลือบในครึ่งไซเคิลแรก จากความแตกต่างของอิมพีแดนซ์ที่แต่ละอิเล็กโตรด สถานะที่เกิดขึ้นนี้พบว่าจะทำให้ปริมาณแก๊ส Ar ที่ถูกยึด (trapped) บนผิวของฟิล์มมีปริมาณน้อยลงและทำให้คุณภาพของฟิล์มดีขึ้น

2. สนามไฟฟ้าสลับจะทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมของแก๊สเกิดการสั่นตัว (vibration) เมื่อเลือกความถี่พอเหมาะ การสั่นตัวของอิเล็กตรอนจะมีแอมพลิจูดสูงขึ้นในทุกครึ่งไซเคิลของการเปลี่ยนแปลงทิศทางสนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถทำให้อะตอมของแก๊สเกิดการไอออไนซ์ซึ่งเสริมกับการไอออไนซ์จากการชนระหว่างอิเล็กตรอนและอะตอมของแก๊ส

3. การสปีดเตอริงความถี่วิทยุ ใช้ศักย์ไฟฟ้าสลับทำให้ศักย์ไฟฟ้าที่แอโนดและแคโทดมีทิศทางสลับกัน เป้าและแผ่นรองรับถูกกระบวนการหลุดออกด้วยการสปีดเตอริงสลับกันในแต่ละไซเคิล ดังนั้นที่แผ่นรองรับและสารเคลือบควรเป็นวัสดุประเภทเดียวกัน เพื่อลดปริมาณสิ่งแปลกปลอม (contamination) ของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นรองรับ

การเพิ่มอัตราการสปีดเตอริง

อัตราการสปีดเตอริงขึ้นกับอัตราการชนสารเคลือบของไอออนของแก๊ส Ar^+ ดังนั้นถ้าการเพิ่มจำนวนของไอออน Ar^+ ก็สามารถเพิ่มอัตราการสปีดเตอริงได้ การสปีดเตอริงความถี่วิทยุเป็น

วิธีหนึ่งที่ช่วยเพิ่มจำนวนไอออนของแก๊ส และอีกวิธีการหนึ่งคือการจ่ายสนามแม่เหล็กให้กับระบบสปัตเตอร์ เมื่ออิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเบนออกจากเส้นทางการเคลื่อนที่เป็นแนวตรงเปลี่ยนเป็นแนวโค้ง ซึ่งเป็นการยืดแนวเส้นทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนให้ยาวนานขึ้น ดังนั้นโอกาสที่อิเล็กตรอนจะชนกับอะตอมของ Ar จึงสูงขึ้น จึงเป็นการเพิ่มปริมาณ Ar^+ ขึ้นในระบบ การใส่สนามแม่เหล็กเข้าในระบบเรียกว่า planar magneton sputtering ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณไอออนและอัตราการสปัตเตอร์ได้สูงหลายเท่า ขึ้นกับความเข้มของสนามแม่เหล็ก วิธีนี้ใช้ได้ทั้งระบบไฟฟ้าตรงและสลับ ถ้าเป็นระบบไฟฟ้าตรง เรียก DC. planar magneton sputtering และถ้าใช้กับระบบไฟฟ้าสลับ เรียก RF. planar magneton sputtering (สุพัฒน์พงษ์ และคณะ 2531)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

วัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิล

วัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิล เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางนิกเกิล

วัสดุ	สูตรทางเคมี	เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์
Nickel	Ni	99.90%
Slide glass / Quartz substrate	SiO ₂	-
Argon gas	Ar	99.99%

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มและหาอัตราการเคลือบฟิล์มบางนิกเกิล

1. เวอร์เนียร์แคลิเปอร์
2. ถังมือยาง
3. ที่ตัดกระจก
4. เมทิลแอลกอฮอล์ (methyl alcohol)
5. เครื่องชั่งอย่างละเอียด รุ่น AC 2105 ดังภาพที่ 13 ผลิตโดยบริษัท Satorius GMBH Gottingen ประเทศเยอรมัน ชั่งน้ำหนักได้สูงสุด 230 กรัม ความแม่นยำ 0.1 มิลลิกรัม จอแสดงผลแบบ black graphic LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์



ภาพที่ 13 เครื่องชั่งอย่างละเอียด

6. เครื่องเคลือบฟิล์มรุ่น UNIVEX 300 ดังภาพที่ 14 ผลิตโดยบริษัท LEYBOLD-HERAEUS GMBH ประเทศเยอรมัน สามารถเคลือบฟิล์มได้ทั้งวิธีดีซีสปีดเตอริง สปีดเตอริง ความถี่วิทยุ การระเหยสาร และการระเหยสารด้วยอิเล็กตรอน ซึ่งประกอบด้วย

6.1 ภาชนะสุญญากาศ

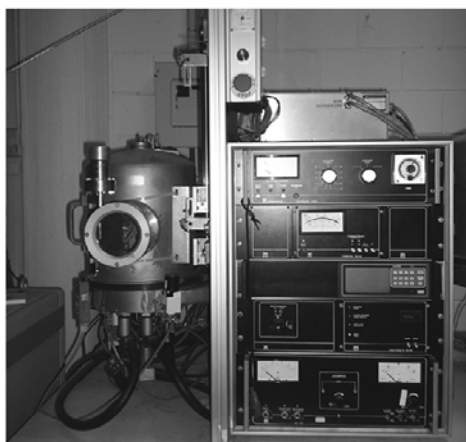
6.2 เกจวัดความดัน

6.3 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass Flow Controller)

6.4 โรตารีปั๊ม

6.5 เทอร์โบปั๊ม

6.6 แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 14 ส่วนประกอบของเครื่องเคลือบฟิล์มบาง (ก) ภาชนะสุญญากาศและเกจวัดความดัน (ข) เทอร์โมคัปเปิ้ล (ค) แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้า (ง) โรตารีปั๊ม

อุปกรณ์ในการแจกแจงความร้อนของท่อสแตนเลส (stainless steel) ตำแหน่งต่างๆในเตาเผา

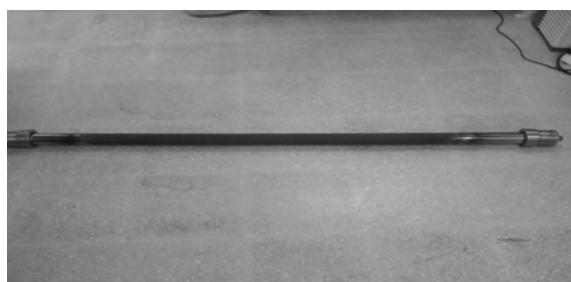
1. เตาเผา ชนิด 2 โซน จอแสดงผลแบบ LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์
2. เทอร์โมคัปเปิ้ลและจอแสดงผล
3. ท่อสแตนเลส ความยาว 1.5 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตร



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 15 อุปกรณ์ในศึกษาการแจกแจงความร้อนของท่อสเตนเลส (ก) จอแสดงผล LCD ของเทอร์โมคัปเปิล (ข) หัววัดอุณหภูมิเทอร์โมคัปเปิล (ค) ท่อสเตนเลสและหัวปิดทองเหลือง

วัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

วัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

วัสดุ	สูตรทางเคมี	เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์
Acetylene gas	C_2H_2	99.99%
Hydrogen gas	H_2	99.99%
Argon gas	Ar	99.99%

อุปกรณ์ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

1. เต้าเผา ชนิด 2 โซน จอแสดงผลแบบ LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์



(ก)



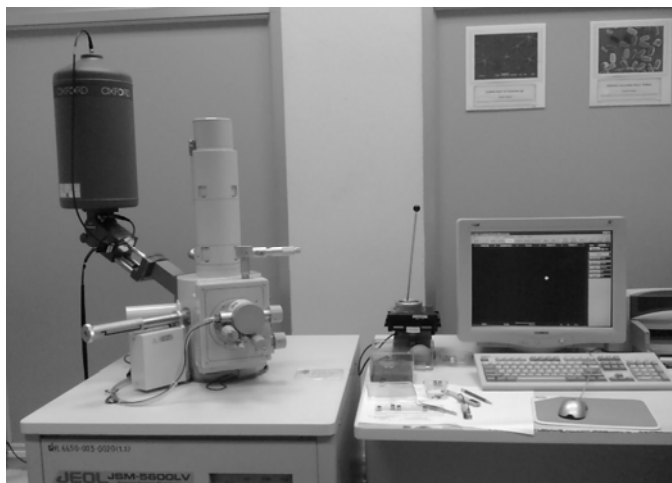
(ข)

ภาพที่ 16 (ก) เต้าเผา ชนิด 2 โซน (ข) เครื่องสูบลูญญากาศโรตารี

2. เครื่องสูบลูญญากาศโรตารี รุ่น RV3 ดังภาพที่ 16(ข) ผลิตโดยบริษัท Edward High Vacuum ประเทศอังกฤษ
3. ท่อสแตนเลส ใช้เป็นภาชนะเตรียม (chamber) ขนาดความยาว 1.5 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตรและหัวปิดทองเหลือง
4. ท่อส่งแก๊สทองแดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/4 นิ้ว
5. บอลวาล์ว (ball valve) ทองเหลือง ขนาดข้อต่อ 1/4 นิ้ว ผลิตโดยบริษัท Swagelok
6. มิเตอร์ริงวาล์ว (metering valve) ขนาดข้อต่อ 1/4 นิ้ว ผลิตโดยบริษัท Swagelok
7. เกจวัดความดัน

อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-5600 LV ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น



ภาพที่ 17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-1220 ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น



ภาพที่ 18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

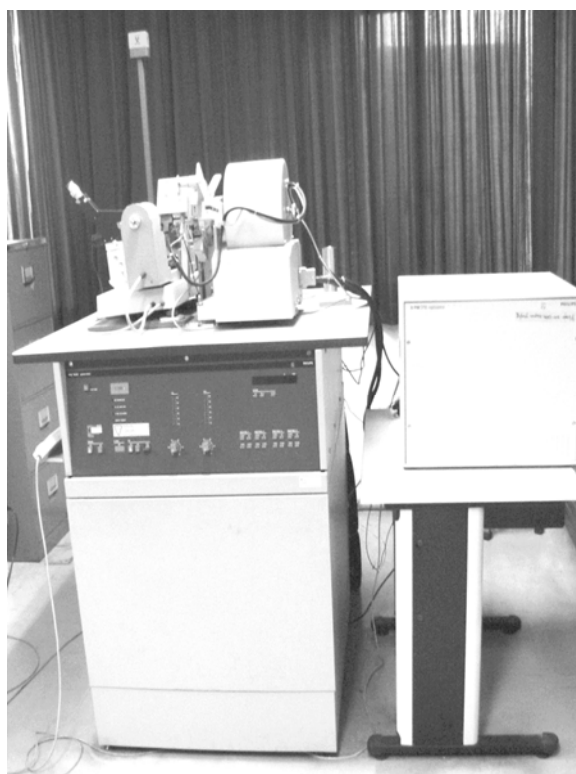
1. เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น PW 3710 ผลิตโดยบริษัท Philips ประเทศเนเธอร์แลนด์ ประกอบด้วย

1.1 คอมพิวเตอร์

1.2 เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ Philips รุ่น 1830/40 การวิจัยนี้ใช้หลอดรังสีเอกซ์ ชนิด Cu - K_{α} ความยาวคลื่นเฉลี่ย 0.1541 นาโนเมตร

1.3 เครื่องบันทึกสัญญาณ Philips รุ่น PM8261

2. แผ่นสไลด์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample holder)



ภาพที่ 19 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอน

เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Spectrum GX ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา และคอมพิวเตอร์



ภาพที่ 20 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์

วิธีการวิเคราะห์

การเคลือบฟิล์มบางนิกเกิลและหาความหนาของฟิล์มบางนิกเกิล

ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนจะต้องใช้ฟิล์มบางนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะต้องทราบความหนาที่แน่นอนของฟิล์ม โดยการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอริงความถี่วิทยุ มีขั้นตอนรายละเอียดดังนี้

1. นำกระจกสไลด์มาล้างทำความสะอาดด้วยเมทิลแอลกอฮอล์ แล้วปล่อยให้แห้งในอากาศ
2. แบ่งกระจกสไลด์เป็น 3 ชุดๆละ 4 ชิ้น และนำไปซังน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งอย่างละเอียดรุ่น AC 2105 พร้อมทั้งวัดความกว้างและความยาวด้วยเวอร์เนียสแคลิเปอร์
3. นำกระจกสไลด์ที่เตรียมได้ไปติดบนแผ่นรองรับภายในภาชนะของเครื่องเคลือบฟิล์ม แล้วทำการปั๊มอากาศออกจากภาชนะ จนกระทั่งความดันภายในภาชนะลดลงเหลือประมาณ 10^{-5} mbar
4. ปล่อยแก๊สอาร์กอนเข้าสู่ภาชนะ ด้วยอัตราการไหลของแก๊ส 43 sccm
5. เปิดเครื่องทำความสะอาดโกลว์ (glow discharge cleaning) เพื่อทำความสะอาดผิวของกระจกสไลด์
6. ปรับอัตราการไหลของแก๊สอาร์กอนเป็น 28 sccm
7. ทำการเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคสปัตเตอริงความถี่วิทยุ โดยใช้กำลังไฟฟ้า 200 W โดยชุดที่ 1, ชุดที่ 2 และชุดที่ 3 เคลือบฟิล์มเป็นเวลา 20, 40 และ 60 นาที ตามลำดับ
8. ชั่งมวลกระจกสไลด์ที่เคลือบฟิล์มบางทั้งหมดและบันทึกผล เพื่อคำนวณหาความหนา

9. คำนวณหาผลต่างของมวลก่อนและหลังการเคลือบฟิล์มบาง และนำมาคำนวณหาความหนาของฟิล์มบาง (Th) แต่ละชุด ได้จากสมการที่ 6

$$Th = \frac{m_2 - m_1}{a \times b \times \rho_{Ni}} \quad (6)$$

โดย m_1 และ m_2 เป็น มวลกระจกสไลด์ก่อนเคลือบและหลังเคลือบฟิล์มบาง ตามลำดับ
 a และ b เป็น ความกว้างและความยาวของกระจกสไลด์
 ρ_{Ni} เป็น ความหนาแน่นของนิกเกิล มีค่าเท่ากับ $8,900 \text{ kg/m}^3$

10. นำค่าความหนาของฟิล์มบางนิกเกิลแต่ละชุดมาหาค่าเฉลี่ย

การแจกแจงความร้อนของท่อสแตนเลสตำแหน่งต่างๆในเตาเผา

การวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน โดยใช้เตาเผาที่มีลักษณะ 2 โซน ดังนั้นที่ตำแหน่งต่างๆภายในท่อภาชนะเตรียมตามแนวความยาว จะมีอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ดำเนินการแจกแจงความร้อนที่ตำแหน่งต่างๆ ดังนี้

2.1 เปิดสวิตช์เตาเผาที่ใส่ท่อภาชนะเตรียมไว้แล้ว ให้อุณหภูมิของเตาเท่ากับ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส

2.2 วัดอุณหภูมิภายในท่อที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะ 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95, 105, 115, 125 และ 135 เซนติเมตร โดยใช้เทอร์โมคัปเปิลพร้อมจอแสดงผล LCD

2.3 ลดอุณหภูมิเตาเผาลงมาที่อุณหภูมิห้อง และปิดสวิตช์เตาเผา

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันบรรยากาศ

การวิจัยนี้ สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน โดยใช้ควอตซ์ที่เคลือบด้วยฟิล์มบางนิกเกิลเป็นแผ่นรองรับ และใช้ท่อสแตนเลสเป็นภาชนะเตรียม ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ เท่ากับ 1.3 บาร์

1. ใส่ฟิล์มบางนิเกิลความหนา 20 นาโนเมตร ที่เคลือบบนแผ่นควอตซ์ เข้าภายในภาชนะเตรียม ที่ตำแหน่งห่างจากปลายด้านซ้ายเป็นระยะ 95 cm และเตรียมระบบสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ดังภาพที่ 21

2. เปิดเครื่องสุญญากาศ สูบอากาศออกให้ความดันของระบบเท่ากับ 1×10^{-3} บาร์

3. เปิดสวิตช์เตาเผาให้อุณหภูมิที่ตำแหน่งห่างจากปลายด้านซ้ายเป็นระยะ 115 cm เท่ากับ 750 องศาเซลเซียส พร้อมกับเปิดวาล์ว v_4 ให้แก๊สอาร์กอนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 30 sccm เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของฟิล์มบางเหล็กในขณะที่อุณหภูมิเพิ่ม

4. ปิดเครื่องสุญญากาศและปิดวาล์วทุกตัว ให้ระบบอยู่ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน รอให้ความดันภายในระบบเท่ากับ 1.3 บาร์ ซึ่งมากกว่าความดันภายนอกระบบ

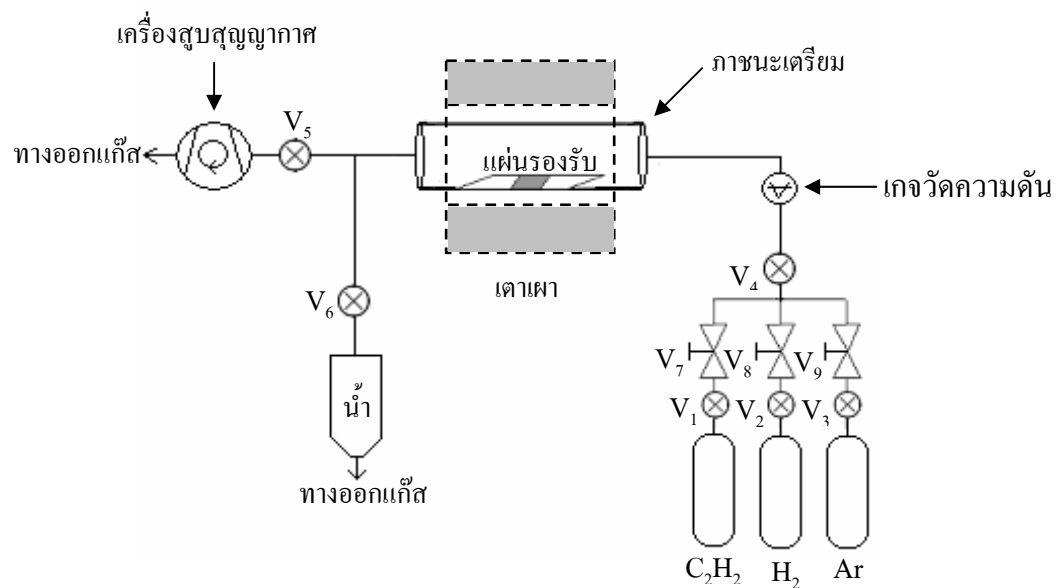
5. เปิดวาล์ว v_5 ให้เป็นทางออกแก๊ส สังเกตฟองน้ำที่เกิดจากการดันออกของแก๊สอาร์กอน

6. เปิดวาล์ว v_2 ให้แก๊สไฮโดรเจนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 200 sccm ใช้เวลา 30 นาที เพื่อขจัดออกไซด์บนฟิล์มบางเหล็ก เปลี่ยนฟิล์มบางเหล็กออกไซด์ เป็นอนุภาคโลหะเหล็ก และปิดวาล์ว v_4

7. เปิดวาล์ว v_1 ให้แก๊สอะเซทิลีนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 150 sccm หรือ 120 sccm หรือ 90 sccm หรือ 30 sccm ใช้เวลา 30 นาที ขั้นตอนนี้เป็น การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

8. ปิดวาล์ว v_1 และ v_2 ลดอุณหภูมิเตาลงมาที่อุณหภูมิห้อง และเปิดวาล์ว v_4 ให้แก๊สอาร์กอนผ่านเข้าระบบด้วยอัตราการไหล 30 sccm เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของตัวอย่างในขณะที่อุณหภูมิลด

9. ปิดวาล์ว v_4 และปิดสวิตช์เตาเผา



ภาพที่ 21 ระบบเตรียมการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ที่ความดันบรรยากาศ เมื่อ v_{1-6} คือ บอลวาล์ว v_{7-9} คือ มิเตอร์ริงวาล์ว

สถานที่และระยะเวลาทำการวิจัย

สถานที่ทำวิจัย

1. เคลือบฟิล์มบาง และศึกษาอัตราการเคลือบฟิล์มบาง ที่หน่วยวิจัยและปฏิบัติการสารตัวนำยิ่งยวดยิ่งและพอลิเมอร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน
2. สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ที่ห้องปฏิบัติการนาโนวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน
3. ศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน ที่ห้องปฏิบัติการวิทยารังสีเอกซ์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน
4. ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนที่หน่วยงานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน
5. ศึกษาลักษณะพื้นระของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโทรมิเตอร์ ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องมือกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ระยะเวลาทำการวิจัย

ปีการศึกษา 2548 – ปีการศึกษา 2550

ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการเคลือบฟิล์มบางนิกเกิล

การวิจัยนี้ได้ใช้ฟิล์มบางนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเคลือบฟิล์มบางนิกเกิลด้วยวิธีสปีดเทอริงความถี่วิทยุ ใช้ช่วงเวลาในการเคลือบฟิล์มตัวอย่างที่ต่างกัน 3 ช่วง คือ 20, 40 และ 60 นาที โดยแต่ละช่วงมีฟิล์มทั้งหมด 4 ตัวอย่าง จึงมีฟิล์มตัวอย่างทั้งหมด 12 ตัวอย่าง ตารางที่ 3 แสดงเวลาที่ใช้เคลือบ (t) ความกว้าง (a) ความยาว (b) และพื้นที่ ($a \cdot b$) ของกระจกสไลด์ก่อนเคลือบฟิล์มตัวอย่าง

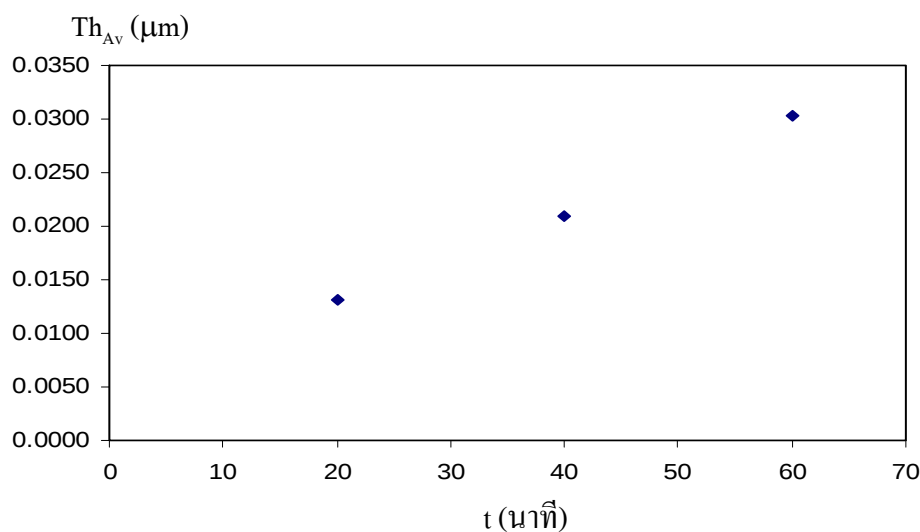
ตารางที่ 3 แสดงเวลาที่ใช้เคลือบ (t) ความกว้าง (a) ความยาว (b) และพื้นที่ ($a \cdot b$) ของกระจกสไลด์ก่อนเคลือบฟิล์มตัวอย่าง

ตัวอย่างที่	t (นาที)	a (cm)	b (cm)	$a \cdot b$ (cm ²)
1	20	7.579	2.534	19.205
2	20	7.580	2.545	19.291
3	20	7.578	2.536	19.218
4	20	7.577	2.533	19.193
5	40	7.577	2.535	19.208
6	40	7.579	2.532	19.190
7	40	7.577	2.530	19.170
8	40	7.578	2.533	19.195
9	60	7.577	2.531	19.177
10	60	7.575	2.528	19.150
11	60	7.578	2.533	19.195
12	60	7.580	2.533	19.200

มวลของกระจกสไลด์ก่อนเคลือบฟิล์ม (m_1) หลังเคลือบฟิล์ม (m_2) ความหนา (Th) ของฟิล์มที่คำนวณได้จากสมการ (8) และความหนาเฉลี่ยของฟิล์มแต่ละชุด (Th_{Av}) แสดงดังตารางที่ 4 ในที่นี้ใช้ค่าความหนาแน่นของนิกเกิลเท่ากับ 8.9 g/cm^3 ความหนาเฉลี่ยกับเวลาที่ใช้เคลือบ ได้แสดงในภาพที่ 22 ซึ่งจะเห็นว่า เมื่อใช้เวลากการเคลือบนานขึ้นความหนาจะเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4 มวลของกระจกสไลด์ก่อนเคลือบฟิล์ม (m_1) หลังเคลือบฟิล์ม (m_2) ความหนา (Th) ของฟิล์ม และความหนาเฉลี่ยของฟิล์มแต่ละชุด (Th_{Av})

ตัวอย่างที่	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm (g)	Th (μm)	Th_{Av} (μm)
1	4.9834	4.9836	0.0002	0.0117	0.0131
2	4.9120	4.9123	0.0003	0.0155	
3	4.9149	4.9152	0.0003	0.0156	
4	4.9147	4.9149	0.0002	0.0098	
5	4.9112	4.9114	0.0002	0.0097	0.0210
6	4.9902	4.9906	0.0004	0.0273	
7	4.9903	4.9906	0.0003	0.0176	
8	4.9895	4.9900	0.0005	0.0293	
9	5.0292	5.0298	0.0006	0.0371	0.0303
10	5.0280	5.0284	0.0004	0.0254	
11	4.9722	4.9728	0.0006	0.0332	
12	4.9099	4.9104	0.0005	0.0254	



ภาพที่ 22 ความหนาเฉลี่ยของฟิล์มกับเวลาที่ใช้เคลือบ

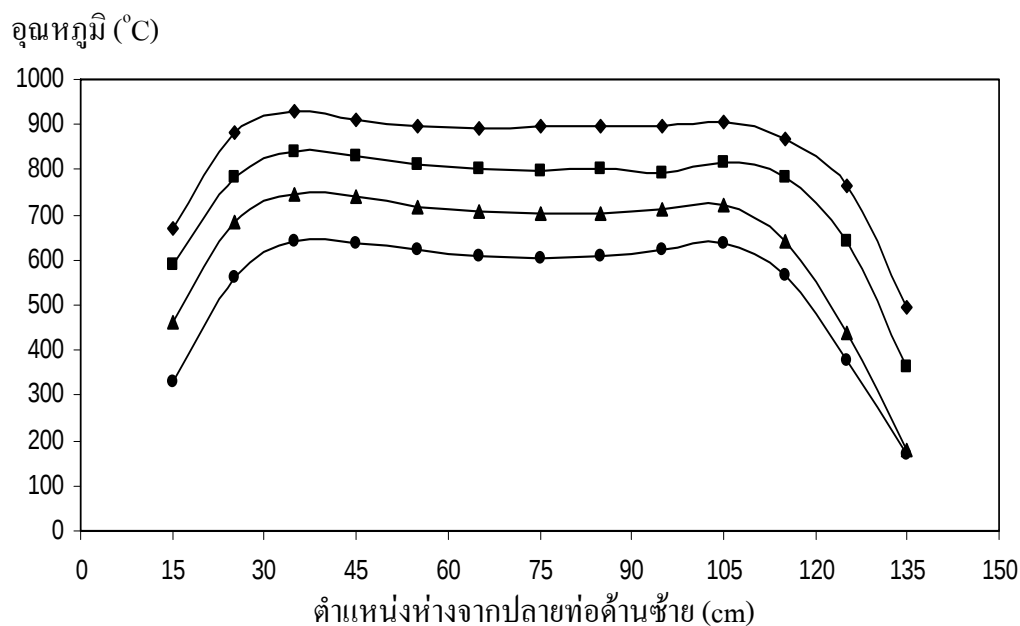
เมื่อใช้เวลาในการเคลือบฟิล์ม 20 นาที ให้ความหนาของฟิล์มเคลือบเฉลี่ยเท่ากับ 0.0131 ไมโครเมตร เมื่อใช้เวลาในการเคลือบฟิล์ม 40 นาที ให้ความหนาของฟิล์มเคลือบเฉลี่ยเท่ากับ 0.0210 ไมโครเมตร และเมื่อใช้เวลาในการเคลือบฟิล์ม 60 นาที ให้ความหนาของฟิล์มเคลือบเฉลี่ยเท่ากับ 0.0303 ไมโครเมตร

ผลการแจกแจงความร้อนของทอสเตนเลส ณ ตำแหน่งต่างๆในเตาเผา

ในการวิจัยนี้ได้ใช้เตาแบบ 2 โซนในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน โดยจะต้องมีการแจกแจงความร้อนของทอสเตนเลสเมื่ออยู่ในเตาก่อนการทดลอง โดยเปิดเตาเผาที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส ตารางที่ 5 และภาพที่ 23 แสดงอุณหภูมิที่อ่านได้จากเทอร์โมคัปเปิลภายในทอสเตนเลสที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะต่างๆ

ตารางที่ 5 อุณหภูมิภายในท่อสแตนเลสเมื่ออยู่ในเตาที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้ายเป็นระยะต่างๆ

ตำแหน่งห่างจากปลายท่อด้านซ้าย (cm)	อุณหภูมิ (900 °C)	อุณหภูมิ (800°C)	อุณหภูมิ (700°C)	อุณหภูมิ (600°C)
15	671	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	704	607
95	895	792	714	621
105	905	814	720	637
115	869	783	642	567
125	762	641	439	379
135	495	364	181	168



ภาพที่ 23 อุณหภูมิภายในท่อสแตนเลสกับตำแหน่งจากปลายท่อสแตนเลสด้านซ้าย

จากตารางที่ 5 และภาพที่ 23 เห็นได้ว่าเตามีลักษณะเป็น 2 โซน โดยอุณหภูมิสูงสุดจะอยู่ที่ 2 ตำแหน่ง คือ 35 และ 105 เซนติเมตร ซึ่งจะมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่ตั้งไว้ที่หน้าเตา และตำแหน่งที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับที่ตั้งไว้ที่หน้าเตามากที่สุด คือ 75 เซนติเมตร

ผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันบรรยากาศ

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในการวิจัยนี้ ใช้วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันบรรยากาศโดยใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแก๊สต้นกำเนิดในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนภายใต้สภาพแวดล้อมแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ 7 โดยแก๊สไฮโดรเจนจะทำหน้าที่ขจัดออกไซด์ (pretreatment) บนตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคโลหะ



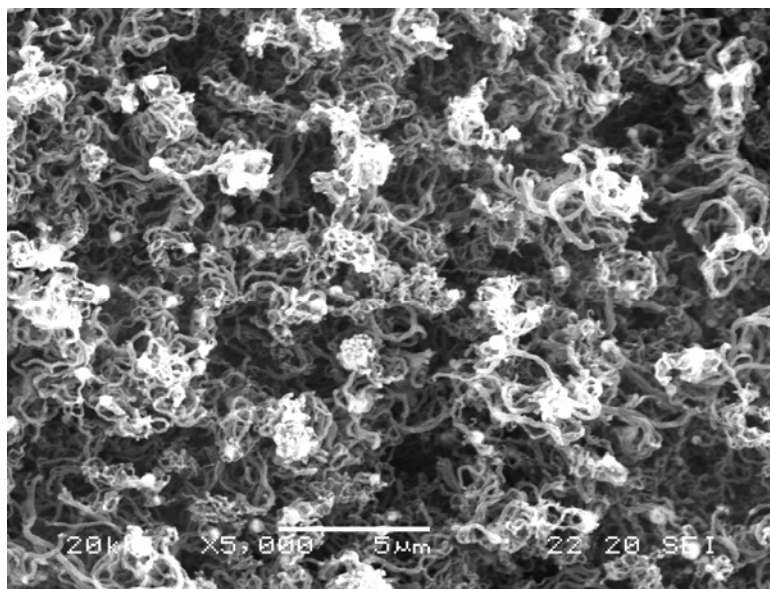
คาร์บอน (C) ที่ได้จากสมการที่ 7 จะไปตกบนตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนิกเกิล ซึ่งเคลือบไว้บนแผ่นควอตซ์เป็นแผ่นรองรับ ทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอน โดยขนาดความกว้างของท่อนาโนคาร์บอนจะขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาคนิกเกิลหลังการขจัดออกไซด์ การเกิดท่อนาโนคาร์บอนจะ

แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ อนุภาคนิกเกิลอยู่ด้านล่างและท่อนาโนคาร์บอนอยู่ด้านบน และ ท่อนาโนคาร์บอนอยู่ด้านล่างและอนุภาคนิกเกิลอยู่ด้านบน โดยขึ้นอยู่กับว่าอนุภาคนิกเกิลจะติดกับแผ่นรองรับควอตซ์แข็งแรงหรือไม่

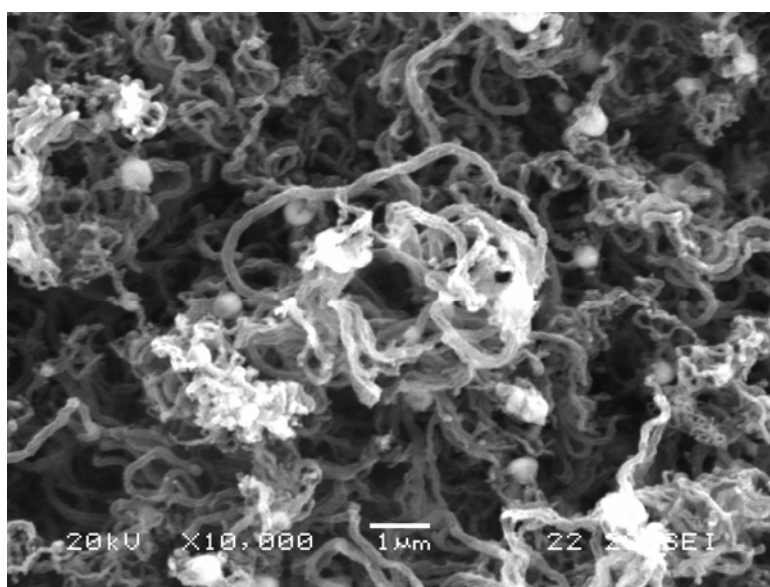
1. ผลการศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ในการวิจัยนี้ใช้ฟิล์มบางนิกเกิลหนาประมาณ 20 นาโนเมตร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวางไว้ที่ตำแหน่ง 95 เซนติเมตร ห่างจากปลายท่อด้านซ้าย เพื่อศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนด้วยแก๊สอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 30, 90, 120 และ 150 sccm ต่ออัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่ 200 sccm ที่ความดันบรรยากาศ 1.3 บาร์ อุณหภูมิเตา 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

เมื่อนำท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะได้ลักษณะทางกายภาพดังภาพที่ 24-27

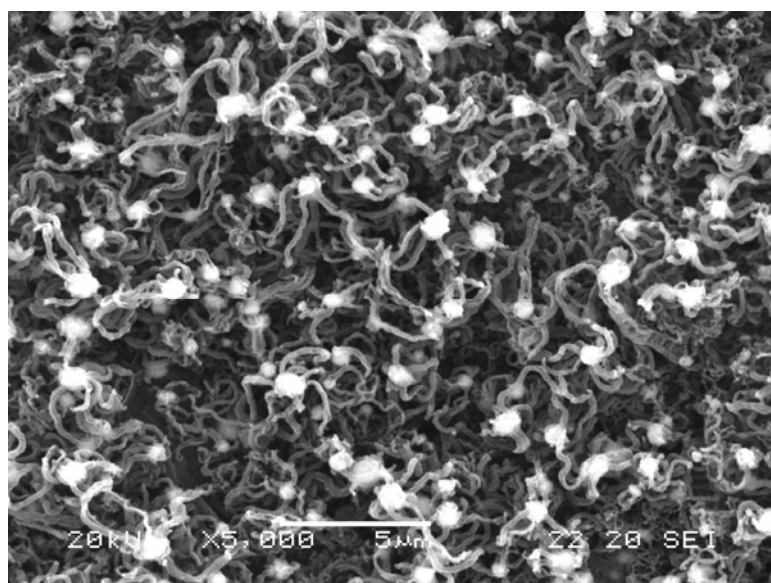


(ก)

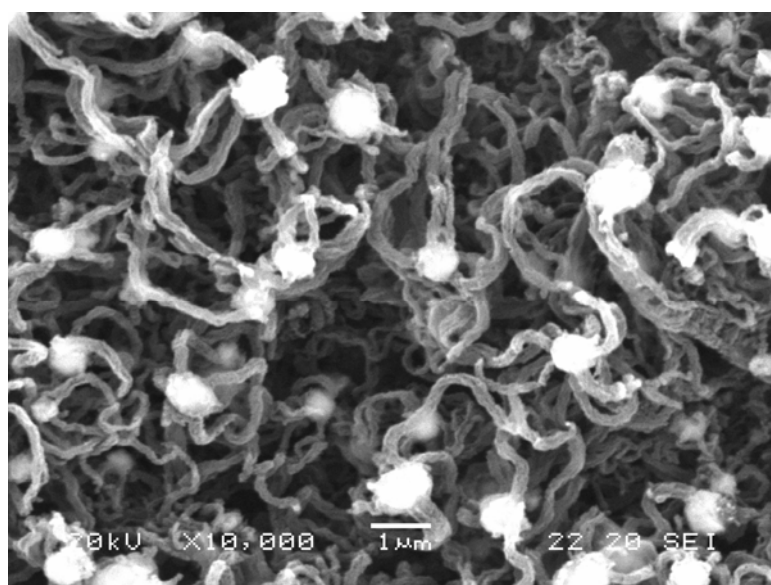


(ข)

ภาพที่ 24 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังกะหรณ์บนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตรที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 150 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

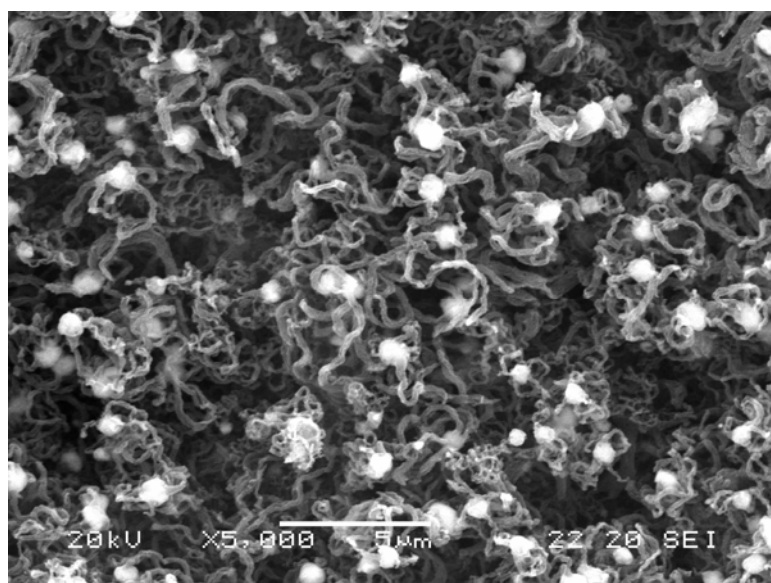


(ก)

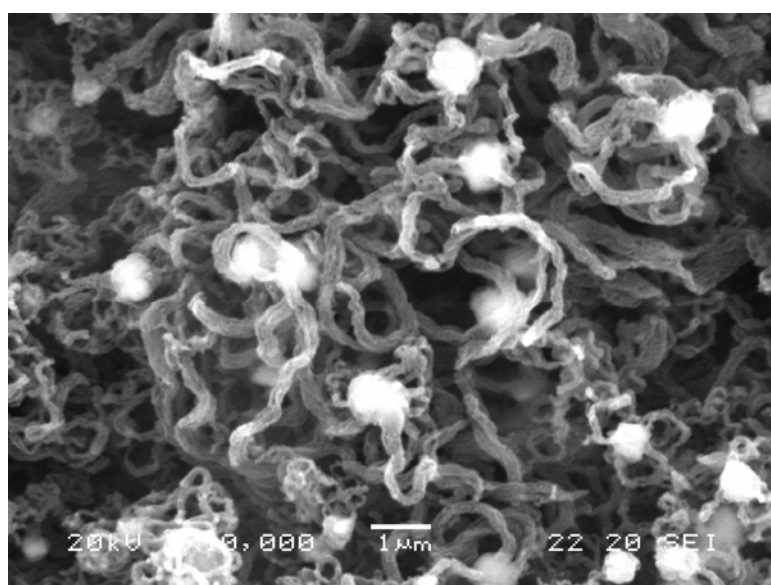


(ข)

ภาพที่ 25 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตร ที่ อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 120 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

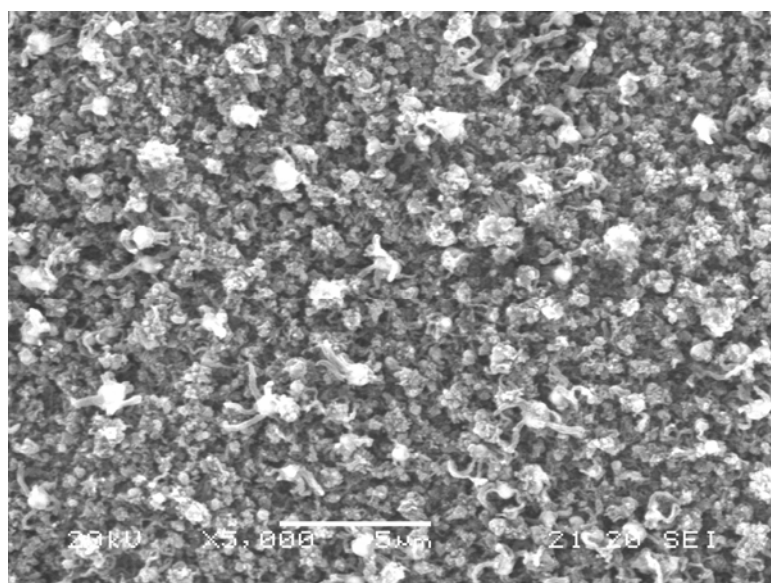


(ก)

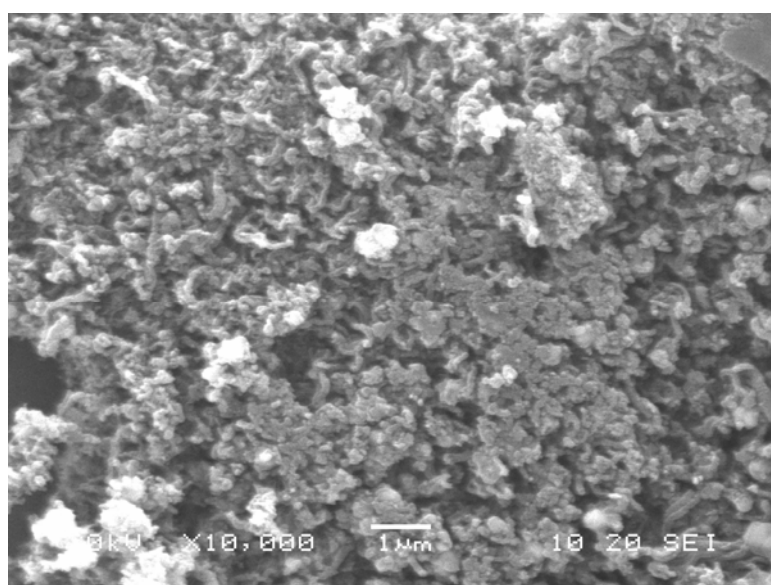


(ข)

ภาพที่ 26 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตร ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 90 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



(ก)



(ข)

ภาพที่ 27 ภาพถ่าย SEM ของ (ก) CNTs สังกะสีบนฟิล์มบางนิกเกิลหนา 20 นาโนเมตร ที่ อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 30 sccm ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ข) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

ภาพที่ 24(ก) และ 26(ข) แสดงท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 150 sccm ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากภาพที่ 24(ก) มีลักษณะขดม้วนกันไปมาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนอย่างหนาแน่น จากภาพที่ 24(ข) แต่ละท่อมีลักษณะที่ม้วน และโค้งงอเนื่องจากเกิดค้ำหนีของท่อ ซึ่งเกิดจากอะตอมคาร์บอนที่ยึดกันเป็นท่อโดยปรกติจะยึดกันเป็นวงปิดหกเหลี่ยม แต่บริเวณที่โค้งงอของท่อ อะตอมคาร์บอนยึดกันแบบวงปิดห้าเหลี่ยม กับวงปิดเจ็ดเหลี่ยม (Meyyappen, 2004) เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยเท่ากับ 230 นาโนเมตร จำนวนท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ย คือ 2.5 ท่อต่อตารางไมโครเมตร และระยะห่างเฉลี่ยระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเท่ากับ 300 นาโนเมตร

ภาพที่ 25(ก) และ 25(ข) แสดงท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 120 sccm ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากภาพที่ 25(ก) มีลักษณะขดม้วนกันไปมาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนอย่างหนาแน่น แต่น้อยกว่าการสังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 150 sccm จากภาพที่ 25(ข) แต่ละท่อมีลักษณะที่ม้วน และโค้งงอ เนื่องจากเกิดค้ำหนีของท่อ เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยเท่ากับ 250 นาโนเมตร จำนวนท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ย คือ 1.5 ท่อต่อตารางไมโครเมตร และระยะห่างเฉลี่ยระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเท่ากับ 480 นาโนเมตร

ภาพที่ 26(ก) และ 26(ข) แสดงท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 90 sccm ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากภาพที่ 26(ก) มีลักษณะขดม้วนกันไปมาระหว่างท่อนาโนคาร์บอนอย่างหนาแน่น แต่น้อยกว่าการสังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 150 และ 120 sccm จากภาพที่ 45(ข) แต่ละท่อมีลักษณะที่ม้วน และโค้งงอ เนื่องจากเกิดค้ำหนีของท่อ เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ยเท่ากับ 280 นาโนเมตร จำนวนท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ย คือ 1 ท่อต่อตารางไมโครเมตร และระยะห่างเฉลี่ยระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเท่ากับ 920 นาโนเมตร

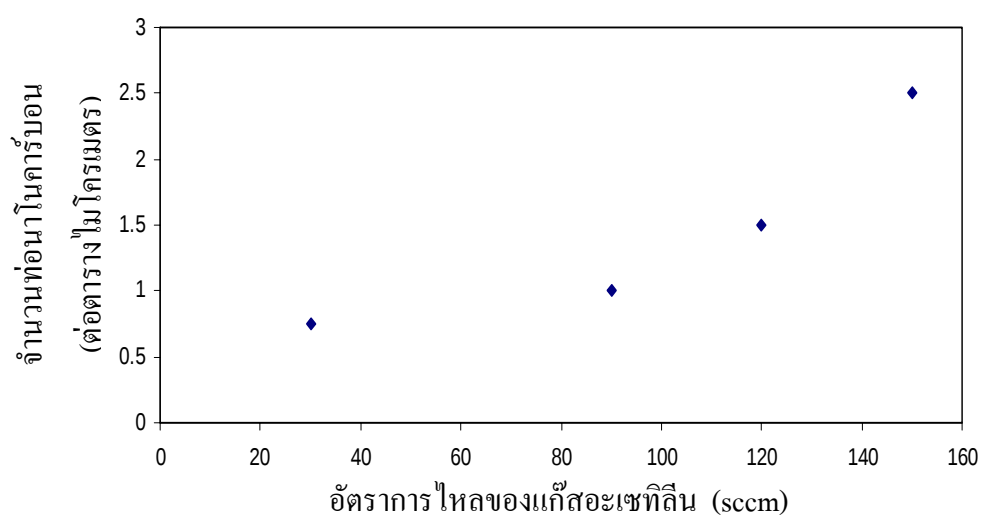
ภาพที่ 27(ก) และ 27(ข) แสดงท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 30 sccm ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากภาพที่ 27(ก) มีลักษณะไม่สมบูรณ์ คือมีลักษณะสั้น ความหนาแน่นของท่อน้อย โดยแต่ละท่อจะอยู่ห่างกันมาก จากภาพที่ 27(ข) แสดงลักษณะของคาร์บอนที่กำลังจะก่อตัวขึ้นเป็นท่อนาโนคาร์บอน แต่เนื่องจากการไหลของแก๊สอะเซทิลีนมีค่าน้อยมากทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้ยาวขึ้นได้ เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโน

คาร์บอนเฉลี่ยเท่ากับ 280 นาโนเมตร จำนวนท่อนาโนคาร์บอนเฉลี่ย คือ 0.75 ท่อต่อตารางไมโครเมตร และระยะห่างเฉลี่ยระหว่างท่อนาโนคาร์บอนเท่ากับ 2350 นาโนเมตร

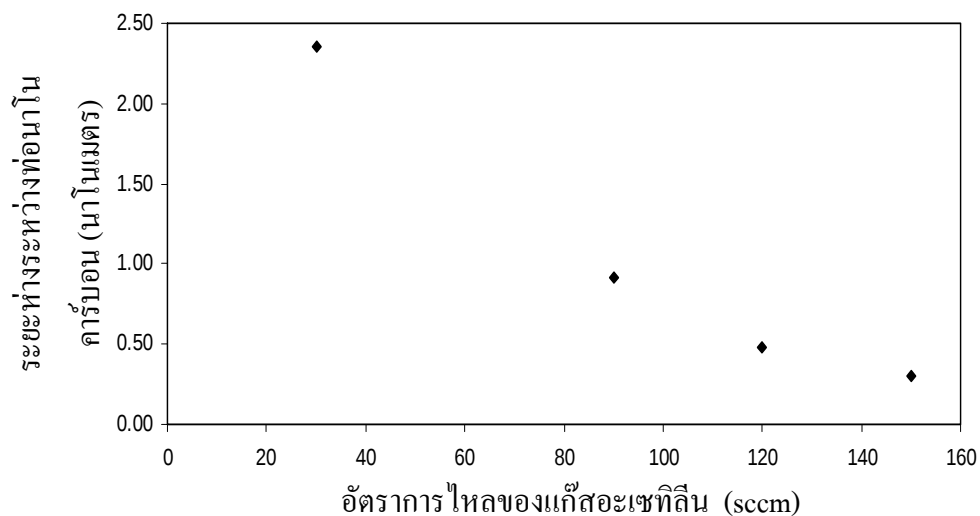
จากภาพที่ 24-27 แสดงภาพถ่าย SEM ของท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนต่างกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจำนวนต่อพื้นที่ และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนที่แตกต่างกัน ตามอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 150, 120, 90 และ 30 sccm โดยแสดงในตารางที่ 6 โดยที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 150 sccm จะมีความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนมากที่สุด และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนน้อยที่สุด ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 90 sccm ท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ที่สุด และที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 30 sccm จำนวนต่อพื้นที่น้อยที่สุด และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนมากที่สุด จากภาพที่ 28 และ 29 จะแสดงอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนแปรผันตรงกับจำนวนท่อนาโนคาร์บอนต่อพื้นที่ และแปรผกผันกับระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งแสดงว่าอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง จำนวนต่อพื้นที่ และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน เหตุผลอาจเกิดจากแก๊สไฮโดรเจนที่มีหน้าที่เป็นแก๊สนำพา ซึ่งมีผลต่อการแพร่ของอนุภาคของคาร์บอนไปที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล เมื่ออัตราส่วนของแก๊สอะเซทิลีนต่อแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้นหรือปริมาณแก๊สอะเซทิลีนที่ใช้เพิ่มขึ้น เช่น 150 sccm ทำให้แก๊สไฮโดรเจนไม่สามารถพาอนุภาคคาร์บอนไปบริเวณอื่นได้ไกลจึงตกสะสม และก่อตัวบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทำให้มีท่อนาโนคาร์บอนมีความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนมากที่สุด และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนน้อยที่สุด ในขณะที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 90 sccm ซึ่งท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ที่สุด อาจเกิดจากอนุภาคคาร์บอนไม่ได้ตกสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมากจนเกินไปทำให้ความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนน้อยลง จึงมีพื้นที่มากขึ้นที่จะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนขยายตัวได้มากขึ้น ในส่วนของคำหับบนท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งจะสังเกตได้ว่ามีคำหับเหมือนกันที่ทุกอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน อาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงอนุภาคโลหะนิกเกิลบางส่วนจะหลุดออกมาจากแผ่นรองรับ และไปเกาะตามผนังท่อนาโนคาร์บอน จึงทำให้เกิดคำหับบนท่อนาโนคาร์บอน (Veronese *et al.*, 2007)

ตารางที่ 6 ความสัมพันธ์ของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางท่อนาโนคาร์บอน จำนวนท่อนาโนคาร์บอนระยะห่าง และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน

อัตราการไหลของ แก๊สอะเซทิลีน (sccm)	เส้นผ่านศูนย์กลางท่อ นาโนคาร์บอน (นาโนเมตร)	จำนวนท่อนาโน คาร์บอน (ต่อตาราง ไมโครเมตร)	ระยะห่างระหว่างท่อ นาโนคาร์บอน (นาโนเมตร)
150	230	2.5	300
120	250	1.5	480
90	280	1	920
30	230	0.75	2350



ภาพที่ 28 แสดงอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนต่อจำนวนท่อนาโนคาร์บอน (ต่อตารางไมโครเมตร)



ภาพที่ 29 แสดงอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนต่อระยะห่างระหว่างท่อนานาโนคาร์บอน (นาโนเมตร)

2. ผลการศึกษาลักษณะของท่อนานาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การวิเคราะห์ชนิด และลักษณะการการเติบโตของท่อนานาโนคาร์บอนไม่สามารถทราบได้จากภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังนั้นการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านจะสามารถช่วยในการบอกลักษณะดังกล่าวได้ ดังภาพที่ 30-33



ภาพที่ 30 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 150 sccm



ภาพที่ 31 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 120 sccm



ภาพที่ 32 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 90 sccm



ภาพที่ 33 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 30 sccm

จากภาพที่ 30-33 แสดงภาพถ่ายท่อานาโนคาร์บอนกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน สักระยะด้วยแก๊สอะเซทิลีน ที่อัตราการไหล 150, 120, 90 และ 30 ตามลำดับ จากภาพจะเห็นได้ว่า ท่อานาโนคาร์บอนมีจุดสัปดาห์บริเวณผนังท่อ อาจมีสาเหตุจากอนุภาคโลหะ निकเกิดบางส่วนจะหลุด ออกมาจากแผ่นรองรับ และไปเกาะตามผนังท่อานาโนคาร์บอน (Veronese *et al.*, 2007) และจากทุก ภาพจะเห็นว่าท่อานาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีการปิดปลายท่อานาโนคาร์บอนโดยอนุภาคของ निकเกิด และขนาดของอนุภาคของ निकเกิดมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของท่อานาโนคาร์บอน จากที่ กล่าวมาสามารถจะบอกได้ว่าการเติบโตของท่อานาโนคาร์บอนเป็นแบบชนิด tip growth (Zhao *et al.*, 2006)

ผลการศึกษาลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อานาโนคาร์บอน

เมื่อนำท่อานาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วนการไหลของแก๊สอะเซทิลีนต่อแก๊ส ไฮโดรเจนต่างๆกัน ไปศึกษาการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของท่อานาโน คาร์บอนดังภาพที่ 35-38

การหาระบบของผลึกสามารถทำได้โดยการนำข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มา เปรียบเทียบกับค่าจากมาตรฐาน ดังแสดงในตารางผนวกที่ ข1 และ ข2 ซึ่งจะทำให้ทราบถึงระบบ ผลึก และระนาบของการเลี้ยวเบนต่างๆ

จากภาพที่ 35-38 จะได้ผลการเลี้ยวเบน 2 พีก เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสี เอกซ์กับค่ามาตรฐานพบว่ามีความใกล้เคียงกับ คาร์บอน (C(006)) และ निकเกิด (Ni(111)) พิจารณาพีก C(006) ซึ่งเป็นของท่อานาโนคาร์บอน พบว่า ท่อานาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่ อัตราการไหล 90 sccm จะมีความเข้มมากที่สุด และที่ 150 sccm จะมีความเข้มน้อยที่สุด นั่นคือ ความเป็นผลึกของท่อานาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 90 sccm มีค่า มากที่สุด และที่ 150 sccm มีค่าน้อยที่สุด ดังแสดงความสัมพันธ์ในตารางที่ 7

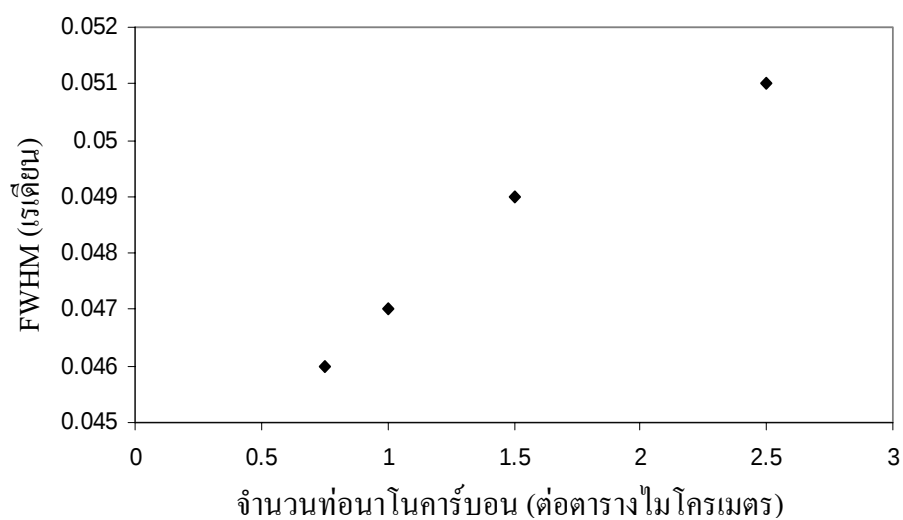
พิจารณาพีก Ni(111) ซึ่งเป็นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकเกิด จากพีกที่ได้แสดงว่าต้องมี โลหะ निकเกิดปะปนกับท่อานาโนคาร์บอน อาจเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ निकเกิด เมื่ออุณหภูมิสูง อนุภาคโลหะ निकเกิดบางส่วนจะหลุดออกจากแผ่นรองรับ และไปเกาะตามผนังท่อานาโนคาร์บอน ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย TEM

ตารางที่ 7 พารามิเตอร์ต่างๆ ที่หาได้จากระนาบ (006) ของรูปแบบการการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ
 ท่อนาโนคาร์บอน โดย $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_s$ และ $\Delta d_{006} = d_{006} - d_{006_s}$

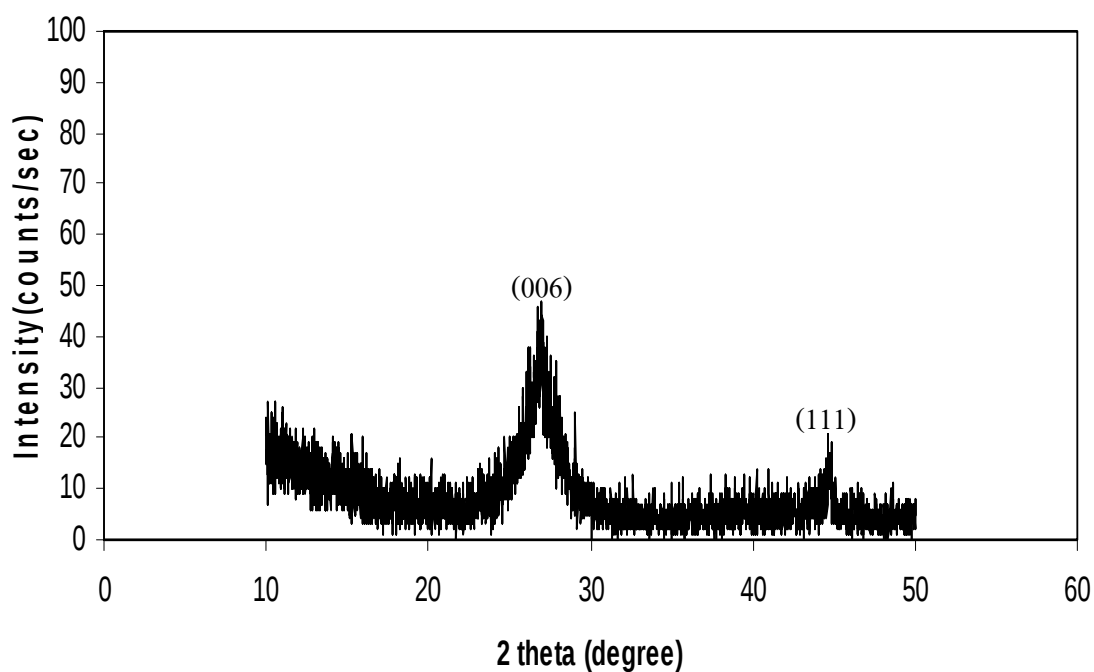
อัตรา ไหลของ แก๊ส อะเซทิลีน (sccm)	มุม 2θ (องศา)	$\Delta 2\theta$ (องศา)	I (count)	d_{006} (nm)	Δd_{006} (nm)	FWHM (เรเดียน)	จำนวนท่อ นาโนคาร์บอน (ต่อตาราง ไมโครเมตร)
150	26.915	-0.312	47	0.331	0.017	0.051	2.5
120	26.635	-0.032	70	0.335	0.013	0.049	1.5
90	26.855	-0.252	91	0.332	0.016	0.047	1
30	26.765	-0.162	50	0.334	0.014	0.046	0.75

ตารางที่ 7 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่หาได้จากระนาบ (006) ของรูปแบบการการเลี้ยวเบน
 รังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน ที่มุม 2θ หาได้จากภาพที่ 35-38 และ $\Delta 2\theta$ เป็นผลต่างของมุม
 2θ ที่ได้จากการทดลองกับค่าตารางมาตรฐาน $2\theta_s$ ของตารางภาคผนวกที่ ข1 ซึ่งได้
 $2\theta_s = 26.603$ องศา ระยะห่างระหว่างระนาบ d_{006} หาได้จากสมการ $2d \sin \theta = n\lambda$ ซึ่งเป็นกฎ
 ของแบรกก์ ในที่นี้ใช้ค่า $\lambda_{Cu-K\alpha} = 0.1541$ นาโนเมตร, Δd_{006} เป็นผลต่างของระยะระหว่างระนาบ
 ที่ได้จากการทดลองกับตารางมาตรฐาน d_{006_s} ของตารางภาคผนวกที่ ข1 ซึ่งได้ $d_{006_s} = 0.348$ นา
 โนเมตร และ full width at half maximum (FWHM) คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด
 ของพีก จากตารางจะเห็นได้ว่าระยะห่างระหว่างระนาบ d_{006} ที่ได้มีค่าระหว่าง 0.331-0.334 นาโน
 เมตร ซึ่งใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน โดยค่า Δd_{006} มีค่าเฉลี่ยเป็น 0.015 นาโนเมตร

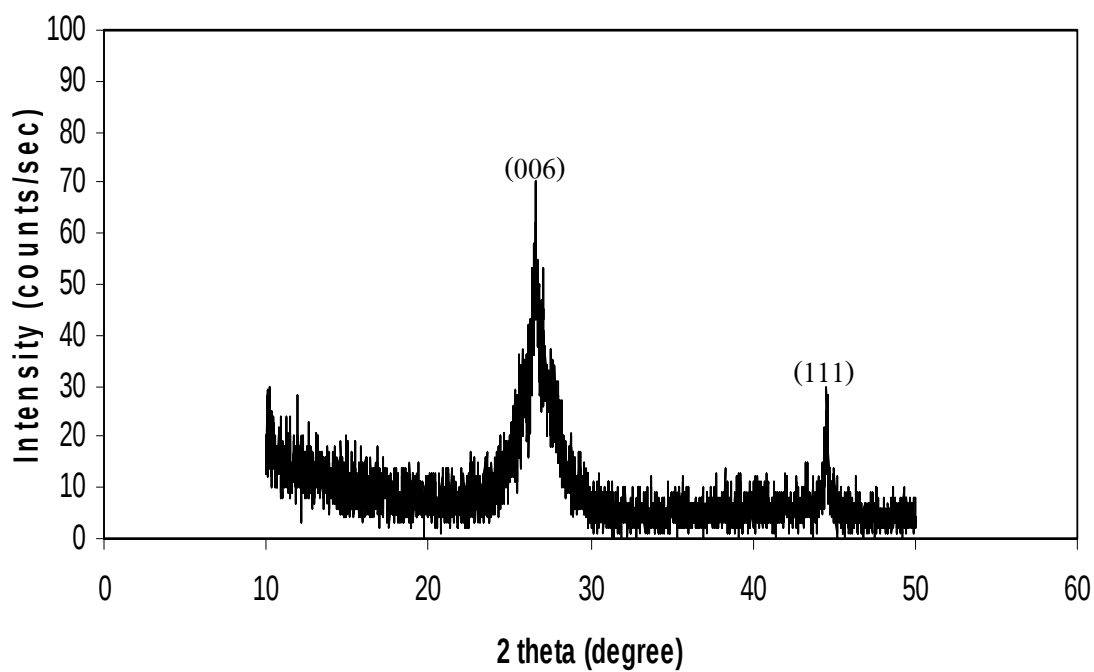
จากตารางที่ 7 ค่า FWHM ที่ได้เมื่อเทียบกับความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนต่อพื้นที่
จะได้ว่าค่า FWHM จะแปรผันตรงกับความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนดังภาพที่ 34



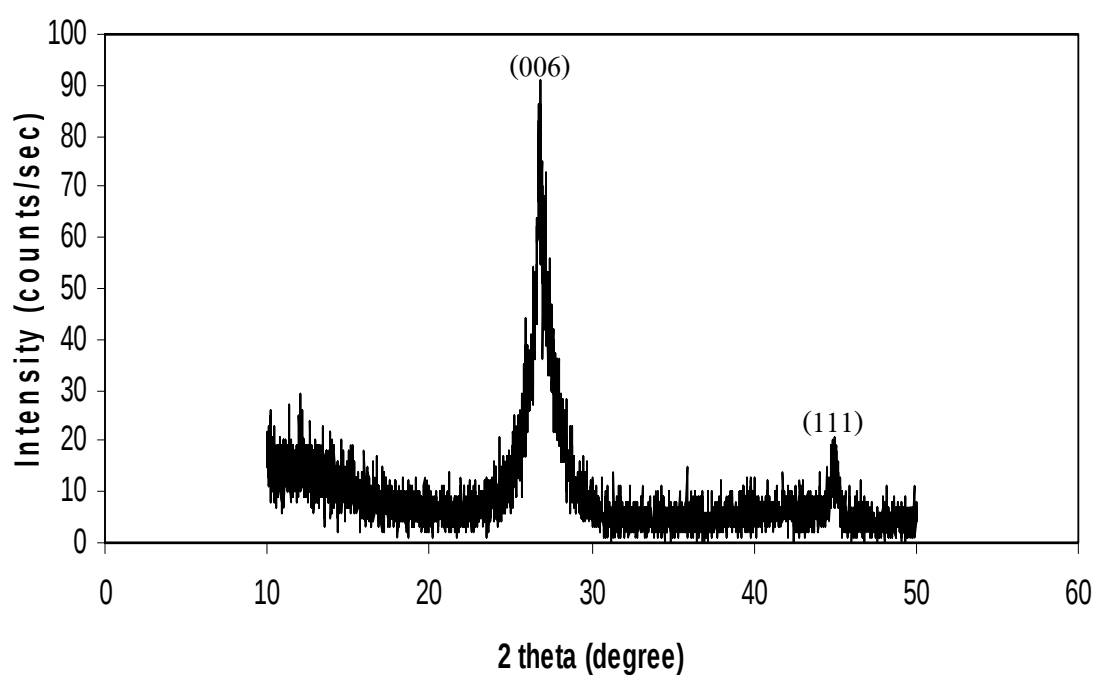
ภาพที่ 34 แสดงค่า FWHM ต่อจำนวนท่อนาโนคาร์บอน (ต่อตารางไมโครเมตร)



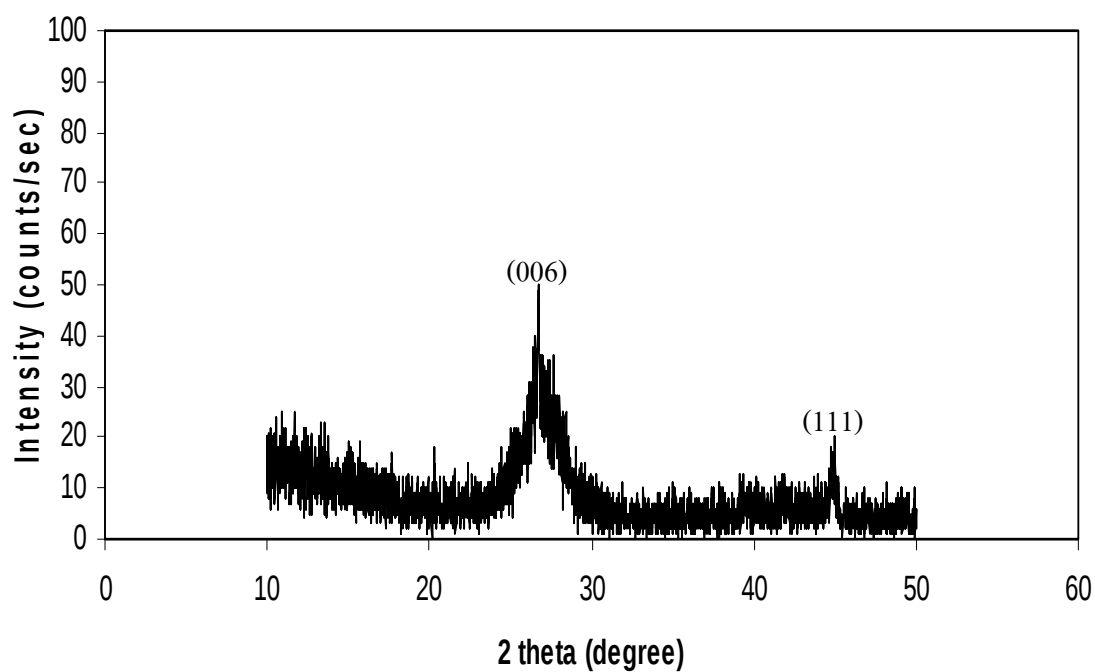
ภาพที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน เป็น 150 sccm



ภาพที่ 36 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน เป็น 120 sccm



ภาพที่ 37 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 90 sccm



ภาพที่ 38 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 30 sccm

ผลการวิเคราะห์ท่อานาโนคาร์บอนโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์

ในการวิจัยนี้จะศึกษาท่อานาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ว่ามีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบท่อานาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว หรือผนังหลายชั้น และศึกษาคำานิของท่อานาโนคาร์บอน โดยวิธีการวิเคราะห์ที่สามารถบอกได้อย่างแน่นอน คือ การใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ ดังแสดงในภาพที่ 40-43

ภาพที่ 40-43 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อานาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนต่างๆ โดยที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 150 sccm มีพีค D (Defect peak; D-peak) ที่บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1275.50 cm^{-1} มีความเข้มเท่ากับ 0.435 และที่พีค G (Graphite peak; G-peak) บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1590.42 cm^{-1} มีความเข้มเท่ากับ 0.345 ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 120 sccm มีพีค D ที่บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1276.90 cm^{-1} มีความเข้มเท่ากับ 0.394 และที่พีค G บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1590.46 cm^{-1} มีความเข้มเท่ากับ 0.314 ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 90 sccm มีพีค D ที่บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1274.77 cm^{-1} โดยมีความเข้มเท่ากับ 0.365 และที่พีค G บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1590.88 cm^{-1} โดยมีความเข้มเท่ากับ 0.273 และที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 30 sccm มีพีค D ที่บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1277.30 cm^{-1} โดยมีความเข้มเท่ากับ 0.203 และที่พีค G บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 1591.15 cm^{-1} โดยมี intensity เท่ากับ 0.141

จากค่ารามานสเปกตรัมที่ได้ จะเห็นว่าทุกตัวอย่างจะมีค่าเลขคลื่นที่พีค D ประมาณ 1276 cm^{-1} และที่พีค G มีค่าเลขคลื่นประมาณ 1591 cm^{-1} โดยตำแหน่งพีคบริเวณเลขคลื่นประมาณ 1591 cm^{-1} เป็นตำแหน่งพีคของคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ซึ่งพบในแกรไฟต์ โดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ระหว่าง $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (Reich *et al.*, 2004) และตำแหน่งพีคบริเวณเลขคลื่นประมาณ 1276 cm^{-1} เป็นตำแหน่งพีคของคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 โดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ระหว่าง $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ (Reich *et al.*, 2004) ซึ่งพบในเพชรส่วนท่อานาโนคาร์บอนมีคาร์บอนที่มีไฮบริดเซชันทั้งแบบ sp^2 และ sp^3 เนื่องจากโครงสร้างท่อานาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นแผ่นแกรไฟต์ ที่ม้วนเข้ามาหากันเป็นรูปทรงกระบอกแผ่นแกรไฟต์ซึ่งมีไฮบริดเซชันของคาร์บอนเป็น sp^2 และมี p ออร์บิทัลเหลืออยู่อีกหนึ่งออร์บิทัล เมื่อแผ่นแกรไฟต์ม้วนเข้าหากันจะทำให้ p ออร์บิทัลที่ว่างอยู่นั้นซ้อนเกกันและสร้างพันธะแบบซิกมาได้มากขึ้นทำให้ไฮบริดเซชันของคาร์บอนมีลักษณะเป็น sp^3 มากขึ้น แต่คาร์บอนที่สร้างพันธะตามแนวยาวของทรงกระบอกยังคงมีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ดังนั้นจึง

ปรากฏฟีกทั้งสองฟีกที่ตำแหน่งดังกล่าว และจากตัวอย่างจะเห็นว่าฟีกของคาร์บอนที่ไฮบริดเซชันแบบ sp^3 มีความเข้มสูง ซึ่งจะบอกได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ได้เป็นแบบ MWCNTs เนื่องจากมีท่อนาโนคาร์บอนหลายชั้นทำให้มีพันธะแบบ sp^3 มากตามไปด้วย

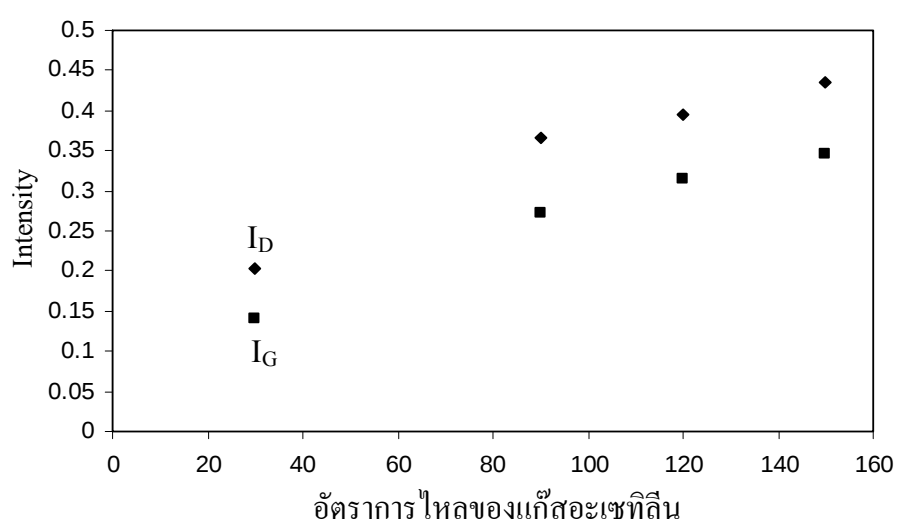
จากค่าความเข้มของฟีก D (I_D) และ G (I_G) จะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนค่าของ I_D และ I_G จะเพิ่มขึ้นตามดังตารางที่ 8 และภาพที่ 39 อาจเกิดจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนเมื่อเพิ่มการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ซึ่งสอดคล้องกับผลจากภาพถ่าย SEM พิจารณาค่าความเข้มของฟีก D มีค่าความเข้มสูงกว่าฟีก G ในทุกๆ ตัวอย่างเกิดจากท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีการโค้งงอ ทำให้เกิดพันธะแบบ sp^3 มากกว่าแบบ sp^2 เนื่องจากการเกิดตำหนิที่บริเวณผนังท่อ (Luo *et al.*, 2005) ซึ่งสัมพันธ์กับภาพถ่าย SEM ที่ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะการโค้งงอ ตารางที่ 8 จะแสดงค่าอัตราส่วนระหว่างความเข้มสูงสุดของฟีก D ต่อความเข้มสูงสุดของฟีก G ในแต่ละตัวอย่าง ซึ่งจะบอกความเป็นตำหนิมากน้อยในท่อนาโนคาร์บอน

จากตารางที่ 8 จะเห็นได้ว่าอัตราส่วน I_D/I_G ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 30 sccm มีค่ามากที่สุด คือ 1.440 แสดงว่า ท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเท่ากับ 30 sccm มีอัตราส่วนความแตกต่างระหว่างพันธะแบบ sp^3 ต่อ sp^2 มากที่สุด หรือมีตำหนิมากที่สุด และที่ตัวอย่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 120 sccm มีค่าน้อยที่สุด คือ 1.255 แสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเท่ากับ 120 sccm มีอัตราส่วนความแตกต่างระหว่างพันธะแบบ sp^3 ต่อ sp^2 น้อยที่สุด หรือมีตำหนิน้อยที่สุด (Veronese *et al.*, 2007)

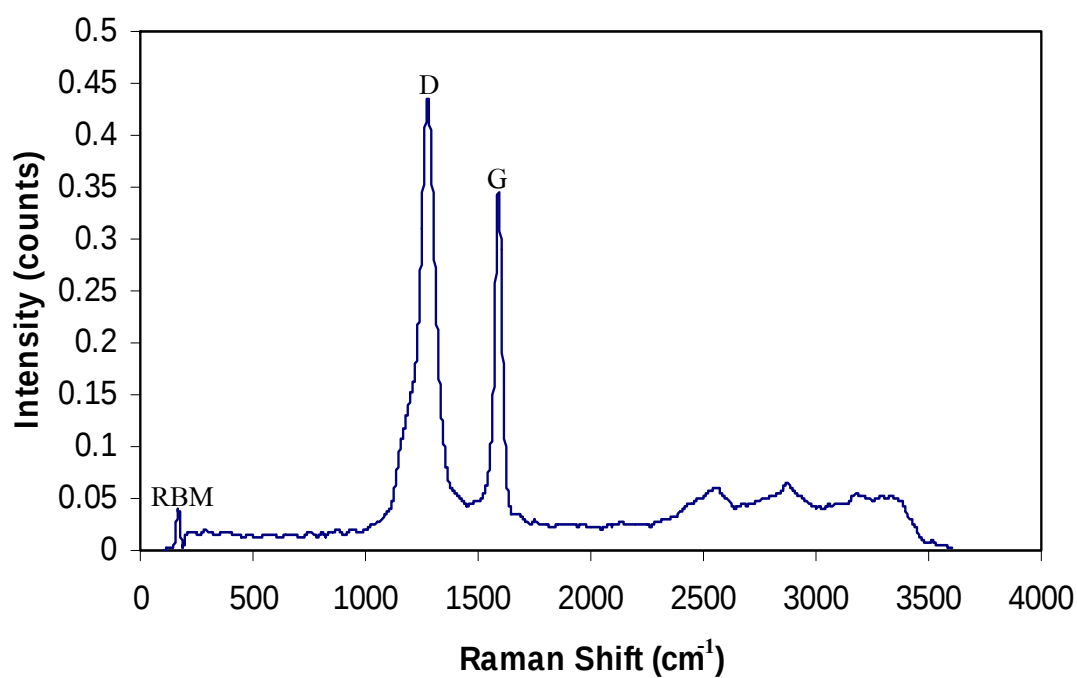
จากกราฟรามานสเปกตรัมที่ได้จากทุกตัวอย่างจะสังเกตได้ว่ามีฟีกอีกหนึ่งฟีกที่บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ 169 cm^{-1} เป็นฟีกที่เกิดจากการสั่นของท่อนาโนคาร์บอนในแนวรัศมี ซึ่งจะต่างกับฟีก D และฟีก G ที่เกิดจากการสั่นในแนวความยาวของท่อนาโนคาร์บอน ค่าฟีกที่เกิดจากการสั่นของท่อนาโนคาร์บอนในแนวรัศมีเรียกว่า Radial Breathing Mode (RBM) ค่านี้โดยทั่วไปจะอยู่ระหว่าง $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Reich *et al.*, 2004) จากการที่มีฟีก RBM ในทุกตัวอย่างจะสามารถบอกได้ว่าท่อที่ได้เป็นท่อกวตรงกลาง ซึ่งเป็นคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน

ตารางที่ 8 แสดงค่าความเข้มสูงสุดของพีค D (I_D) ความเข้มสูงสุดของพีค G (I_G) และอัตราส่วนระหว่าง I_D/I_G

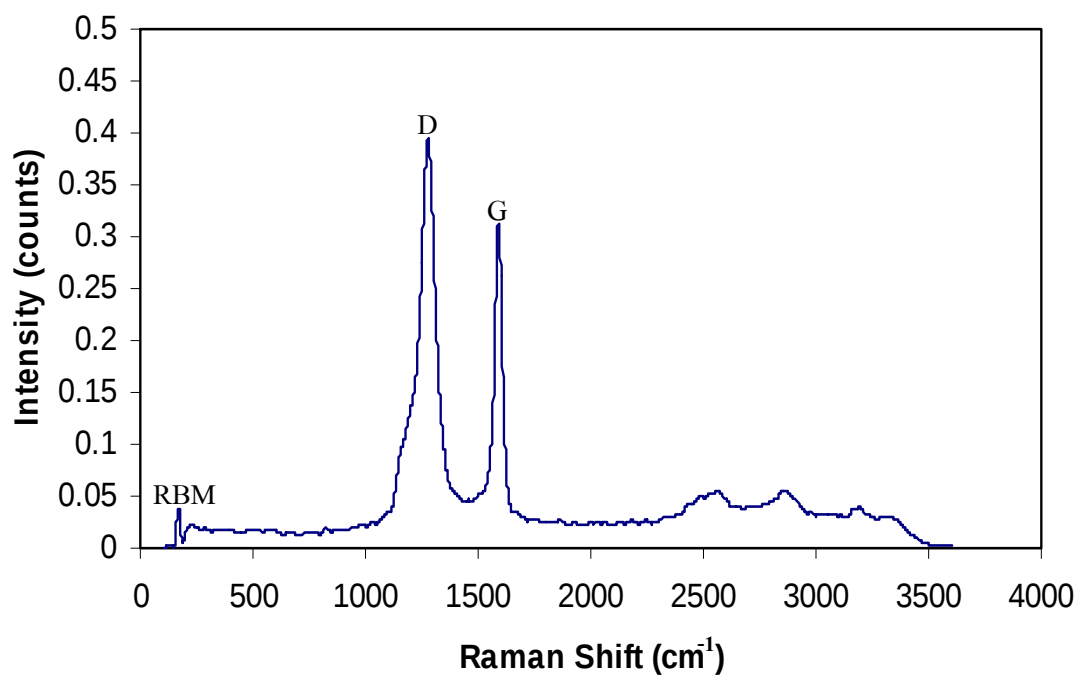
อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน (sccm)	I_D	I_G	I_D/I_G
150	0.435	0.345	1.261
120	0.394	0.314	1.255
90	0.365	0.273	1.337
30	0.203	0.141	1.440



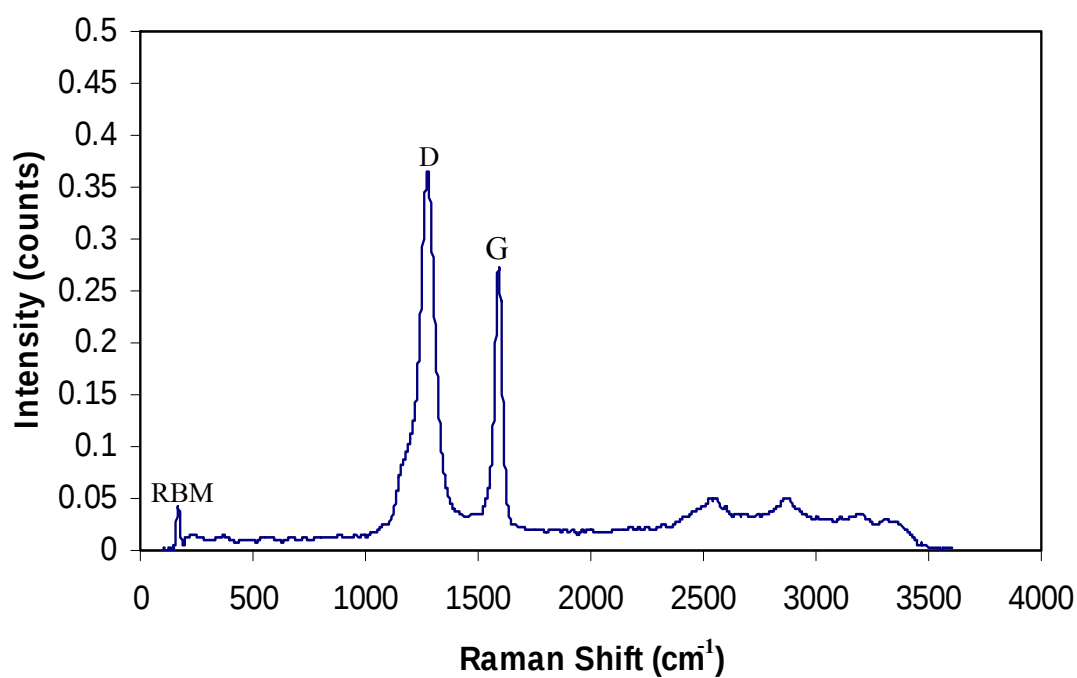
ภาพที่ 39 แสดงอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนต่อค่า I_D และ I_G



ภาพที่ 40 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน เป็น 150 sccm

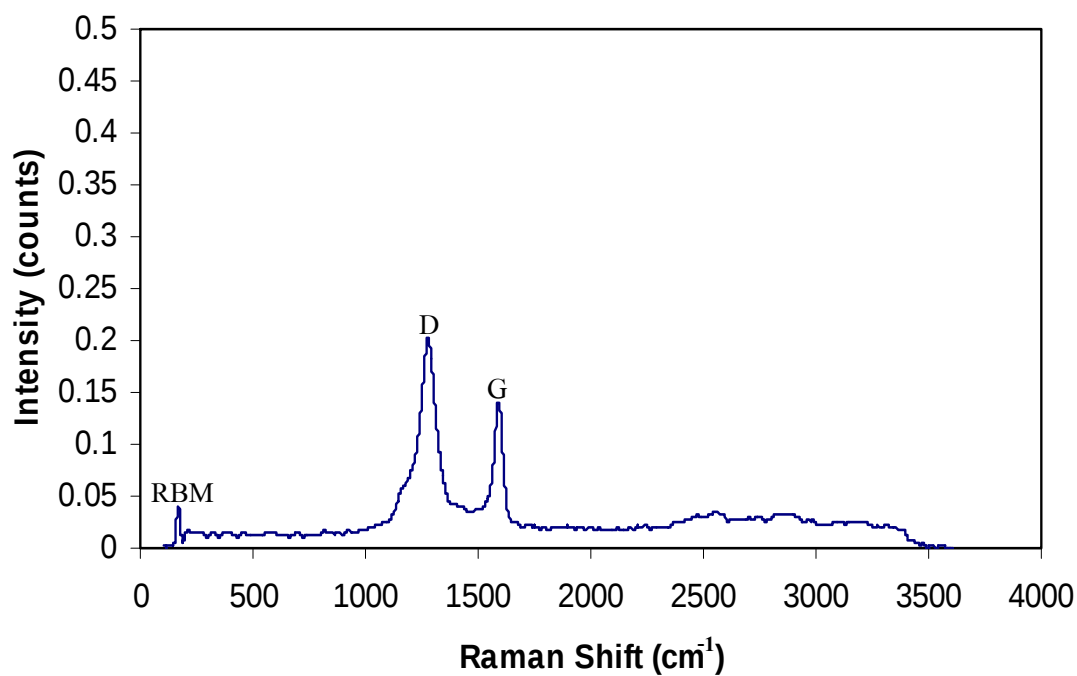


ภาพที่ 41 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน เป็น 120 sccm



ภาพที่ 42 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน เป็น

90 sccm



ภาพที่ 43 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน เป็น

30 sccm

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

การวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางนิกเกิลที่ความหนาประมาณ 20 นาโนเมตร ด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันบรรยากาศ 1.3 บาร์ โดยใช้ท่อโลหะเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.05 เมตร ยาว 1.5 เมตร เป็นภาชนะเตรียมโดยวางไว้ที่ตำแหน่ง 95 เซนติเมตร ห่างจากปลายท่อด้านซ้าย อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โดยมีแก๊สอะเซทิลีนเป็นแก๊สดันกำเนิดในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ภายใต้อากาศแวดล้อมแก๊สไฮโดรเจน โดยแก๊สไฮโดรเจนจะทำหน้าที่จัดออกไซด์บนฟิล์มบางนิกเกิลก่อนการสังเคราะห์

ฟิล์มบางนิกเกิลที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เคลือบด้วยวิธีการสปีดเทอริงความถี่วิทยุ โดยมีแผ่นควอตซ์เป็นแผ่นรองรับ ใช้กำลังไฟฟ้า 200 W จากการศึกษาระยะเวลาการเคลือบฟิล์มบาง นิกเกิลพบว่า เวลาเคลือบ 20 นาที จะได้ความหนาเฉลี่ย 0.0131 ไมโครเมตร เวลาเคลือบ 40 นาที จะได้ความหนาเฉลี่ย 0.0210 ไมโครเมตร และ เวลาเคลือบ 60 นาที จะได้ความหนาเฉลี่ย 0.0303 ไมโครเมตร

การศึกษากิจกรรมของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่มีต่อลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน ที่ 30, 90, 120 และ 150 sccm ภายใต้อากาศแวดล้อมแก๊สไฮโดรเจนอัตราการไหล 200 sccm โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ศึกษาความเป็นผลึก และเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอน สรุปได้ดังนี้

เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 150 sccm จะมีความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนมากที่สุด ระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนน้อยที่สุด ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเป็น 30 sccm มีความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนน้อยที่สุด และระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอนมากที่สุด และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 30, 90, 120 และ 150 sccm เป็น 230, 280, 250 และ 230 นาโนเมตร ตามลำดับ

ดังนั้น อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนแปรผันตรงกับจำนวนท่อนาโนคาร์บอนต่อพื้นที่ และแปรผกผันกับระยะห่างระหว่างท่อนาโนคาร์บอน ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 90 sccm ท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมากที่สุด และที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 30, 120 และ 150 sccm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใกล้เคียงกัน

จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะมีการปิดปลายโดยอนุภาคของนิกเกิล และขนาดของอนุภาคของนิกเกิลมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของท่อนาโนคาร์บอน นั่นคือ การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบชนิด tip growth และบริเวณผนังท่อนาโนคาร์บอนมีจุดสีดำ เกิดจากอนุภาคโลหะนิกเกิลบางส่วนจะหลุดออกมาจากแผ่นรองรับ และไปเกาะตามผนังท่อนาโนคาร์บอน

การศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน พบว่ามีฟลักการเลี้ยวเบน 2 ฟลัก คือ ท่อนาโนคาร์บอน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล จากฟลักท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 90 sccm จะมีความเข้มมากที่สุด และที่ 150 sccm จะมีความเข้มน้อยที่สุด ดังนั้น ความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 90 sccm มีค่ามากที่สุด และที่ 150 sccm มีค่าน้อยที่สุด จากค่า FWHM ของฟลักท่อนาโนคาร์บอน จะได้ว่าค่า FWHM แปรผันตรงกับจำนวนท่อนาโนคาร์บอนต่อพื้นที่ และจากฟลักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล ที่ได้แสดงว่าต้องมีโลหะนิกเกิลอยู่บริเวณผนังท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย TEM

การศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอน พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีไฮบริดเซชันทั้งแบบ sp^2 และ sp^3 โดยความเข้มของฟลัก D มีค่าความเข้มสูงกว่าฟลัก G ในทุก ตัวอย่าง เกิดจากท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีการโค้งงอ ทำให้เกิดพันธะแบบ sp^3 มากกว่าแบบ sp^2 เนื่องจากการเกิดตำหนิที่บริเวณผนังท่อ ซึ่งสัมพันธ์กับภาพถ่าย SEM ที่ท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะการโค้งงอ

ข้อเสนอแนะ

ผลการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในการวิจัยนี้ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิมากเนื่องจากโลหะนิกเกิลบางส่วนได้หลุดออกมาจากแผ่นรองรับขณะที่มีความร้อนสูง และไปเกาะผนังท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งการที่โลหะนิกเกิลได้หลุดออกมาจากแผ่นรองรับ เกิดจากการเคลือบฟิล์ม

บางนิกเกิลใช้วิธีการสปีดเตอริงความถี่วิทยุ โดยใช้กำลังไฟ 200 W ซึ่งอาจจะน้อยไป จึงทำให้ฟิล์มบางนิกเกิลที่เคลือบได้ติดแผ่นรองรับไม่แน่นพอ เมื่อถูกความร้อนสูงจึงเกิดการหลุดออกมาจากแผ่นรองรับ ดังนั้น ควรจะเพิ่มกำลังไฟในการเคลือบฟิล์มบางนิกเกิลให้มากขึ้น

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

สุพัฒน์พงษ์ ดำรงรัตน์, พิเชษฐ ลิมสุวรรณ และพิษณุ เจริญสมศักดิ์. 2531. การวิจัยและพัฒนาการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีตเตอริง. สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติด้วยทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมด้วยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ประจำปี 2529.

Ajayan, P.M., J.M. Lambert, P. Bernier, 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. **Chemistry of Materials.** 10 : 260-267.

Chico, L., V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, and M.L. Cohen. 1996. Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions. **Phys. Rev. Lett.** 76 : 971 – 974.

Choy, K.L. 2000. Vapor processing of nanostructured materials, pp. 533-577. In H.S. Nalwa, ed. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology.** Academic Press, New York.

Colbert, D.T., J. Zhang, S.M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J.H. Hafner, D.W. Owens, P.G. Kotula, C.B. Carter, J.H. Weaver, A.G. Rinzler and R.E. Smalley. 1994. Growth and sintering of fullerene nanotubes. **Science.** 266 : 1218-1222.

Dresselhaus, M.S. and G. Dresselhaus. 1997. **Nanotechnology in Carbon Materials.** Elsevier Science Ltd, Massachusetts.

- Du, C. and N. Pan. 2005. CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate. **Mater. Letters**. 59 : 1668-1672.
- Han, J., M.P. Anantram, R.L. Jaffe, J. Kong and H. Dai. 1998. Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions. **Phys. Rev. B**. 57 : 14983 – 14989.
- 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.
- Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. 354 : 56-58.
- Iijima, S. and T. Ichihashi. 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**. 63 : 603-605.
- Kim, P., T.W. Odom, J.L. Huang, and C.M. Lieber. 1999. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes: Van Hove singularities and end states. **Phys. Rev. Lett.** 82 : 1225 – 1228.
- Lau, K.T., M. Lu and D. Hui. 2006. Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures. **Composites Part B**. 37 : 437–448.
- 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.
- Liu, J., H. Dai, J. H. Hafner, D.T. Colbert, R.E. Smalley, S.J. Tans. 1997. Fullerene 'crop circles'. **Nature**. 385 : 780 – 781.
- Luo, T., J. Liu, L. Chen, S.Zeng, Y. Qian. 2005. Synthesis of helically coiled carbon nanotubes by reducing ethyl ether with metallic zinc. **Carbon**. 43 : 755–759.

Lucas, A.A., P.H. Lambin and R.E. Smalley. 1993. On the energetics of tubular fullerenes.

Journal of Physics and Chemistry of Solids. 54 : 587-593.

Meyyappan, M. 2005. **Carbon Nanotubes Science and Applications.** CRC press. New York.

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. Stöckli. 1999. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. **Advanced Materials.** 11 : 161-165.

Satishkumar, B.C., P. J. Thomas, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao. 2000. Y-junction carbon nanotubes. **Appl. Phys. Lett.** 77 : 2530.

Smith, B., Z. Benes, D. Luzzi, J. Fischer and D. Walters. 2000. Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. **Appl. Phys. Lett.** 77 : 663-665.

Thess, A., R. Lee, P. Nikolaev, H. Dia and P. Petit. 1996. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science.** 273 : 483-487.

Veronese, G.P., R. Rizzoli, R. Angelucci, M. Cuffiani, L. Malferrari, A. Montanari, F. Odorici. 2007. Effects of Ni catalyst–substrate interaction on carbon nanotubes growth by CVD. **Physica E.** 37 : 21–25.

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

Wang, N., Z.K. Tang, G.D. Li and J.S. Li. 2000. Single-walled $4 \text{ \AA}$ carbon nanotube arrays. **Nature.** 408 : 50-51.

Yakobson, B. and R. Smalley. 1997. Fullerene nanotubes: C 1,000,000 and beyond. **American Scientist.** 85 : 324-326.

- Yi, W., L. Lu, D. Zhang, Z. W. Pan and S. S. Xie. 1999. Linear specific heat of carbon nanotubes. **Phys. Rev. B.** 59 : R9015 - R9018.
- Yu, M.F., O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, and R.S. Ruoff. 2000. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science.** 287 : 637-640.
- Zhao, N., C. He, Z. Jiang, J. Li, Y. Li. 2006. Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. **Materials Letters.** 60 : 159 – 163.
- Zhou, O., R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez, and S. H. Glarum . 1994. Defects in carbon nanostructures. **Science.** 263 : 1744 – 1747.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณความหนาของฟิล์มและอัตราการเคลือบ

ความหนา (Th) ของฟิล์มคำนวณได้โดยใช้สมการ (6)

$$Th = \frac{m_2 - m_1}{a \times b \times \rho_{Al}} = \frac{\Delta m}{a \cdot b \cdot \rho_{Al}}$$

ในที่นี้จะแสดงตัวอย่างการคำนวณความหนาและอัตราการเคลือบของฟิล์มตัวอย่างที่ 1 จากตารางที่ 4 ได้ค่า $\Delta m / a \cdot b = 1.0411 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ และความหนาแน่นของอลูมิเนียม $\rho_{Al} = 8.9 \text{ g/cm}^3$ ดังนั้นจะได้ความหนาของฟิล์มดังนี้

$$Th = \frac{\Delta m}{a \cdot b \cdot \rho_{Al}} = \frac{1.0411 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3}{8.90 \text{ g/cm}^3} = 0.0117 \text{ } \mu\text{m}$$

ภาคผนวก ข

ตารางมาตรฐานจากรูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอนและนิกเกิล

ตารางผนวกที่ ข1 ตารางมาตรฐานจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอน ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัล

2 θ	ความเข้ม (a.u.)	ระนาบ (hkl)	ระยะระหว่างระนาบ d _{hkl} (nm)
26.603	100	0 0 6	0.3348
42.718	2	1 0 1	0.2115
43.451	6	1 0 2	0.2081
44.670	7	1 0 3	0.2027
46.309	4	1 0 4	1.9590
48.376	1	1 0 5	1.8800
53.581	1	1 0 7	1.7090
54.794	6	0 0 12	1.6740
56.669	2	1 0 8	1.6230
60.026	3	1 0 9	1.5400
63.687	1	1 0 10	1.4600
77.699	4	1 1 0	1.2280
83.839	6	1 1 6	1.1530
87.297	1	0 0 18	1.1160
102.142	4	1 1 12	0.9902
133.943	1	0 0 24	0.8370
137.713	4	1 1 18	0.8259
149.613	1	2 1 3	0.7982

โดยมีค่าเลตทิซพารามิเตอร์ (a) และ (b) เท่ากับ 2.4560 นาโนเมตร และ (c) เท่ากับ 20.0880 นาโนเมตร

ตารางผนวกที่ ข2 ตารางมาตรฐานจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของนิกเกิล ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์

2 θ	ความเข้ม (a.u.)	ระนาบ (hkl)	ระยะระหว่างระนาบ d_{hkl} (nm)
44.349	100	1 1 1	0.204093
51.674	45.1	2 0 0	0.176750
76.098	16.1	2 2 0	0.124981

โดยมีค่าเลตทิซพารามิเตอร์ (a) เท่ากับ 3.5350 นาโนเมตร

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายจิติ จิตะประ
วัน เดือน ปี ที่เกิด	8 เมษายน พ.ศ. 2523
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร, ประเทศไทย
ประวัติการศึกษา	ปีการศึกษา สถาบัน ชื่อปริญญา 2545 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วท.บ. (ฟิสิกส์)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนสนับสนุนงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาประจำปีงบประมาณ 2549