



วิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตกสะสม
ไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันต่ำ

**SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES ON THIN IRON FILM
BY THERMAL CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD
AT LOW PRESSURE**

นายอุดมเดช ภัคดี

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2550



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

ปริญญา

ฟิสิกส์

ฟิสิกส์

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันต่ำ

Synthesis of Carbon Nanotubes on Thin Iron Film by Thermal Chemical Vapor Deposition Method at Low Pressure

นามผู้วิจัย นายอุดมเดช ภัคดี

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์เพ็ญจันทร์ ชิงห์, วท.ม.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สุรศักดิ์ เชียงกา, Dr.rer.nat.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์นพพล สุทธิศิริ, วท.ม.)

หัวหน้าภาควิชา

(อาจารย์เอกชัย หุ่นนิวัฒน์, วท.ม.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์วินัย อัจจงหาญ, M.A.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่
ความดันต่ำ

Synthesis of Carbon Nanotubes on Thin Iron Film by Thermal Chemical Vapor Deposition
Method at Low Pressure

โดย

นายอุดมเดช ภัคดี

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

พ.ศ. 2550

อุดมเดช ภัคดี 2550: การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตก
ตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันต่ำ ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)
สาขาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ ประชานุกรมการที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์
เพ็ญจันทร์ ชิงห์, M.S. 105 หน้า

ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กจากแก๊สอะเซทิลีน ที่อุณหภูมิ 780
องศาเซลเซียส โดยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน การเคลือบฟิล์มบางเหล็กบนแผ่น
รองรับควอทซ์ กระทำโดยวิธีดีซี-สปัตเตอริง วัตถุประสงค์หลักของการวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการ
แปรผันของพารามิเตอร์ต่างๆ ที่มีผลต่อการก่อตัวของท่อนาโนคาร์บอน

ศึกษานิวทิกของท่อนาโนคาร์บอนศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง
กราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ความเป็นผลึกของท่อนาโน
คาร์บอนศึกษาโดยใช้เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปก
โทรมิเตอร์ (FT-Raman spectrometer)

จากภาพถ่าย SEM แสดงว่า เส้นใยนาโนคาร์บอน (CNFs) สังเคราะห์ที่ความดัน 1.3
บาร์ แต่ไม่สังเคราะห์ที่ความดัน 0.4 บาร์ และพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน
แปรผันตรงกับมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่ ปริมาณของท่อนาโนคาร์บอนลดลงเมื่ออัตราการไหล
ของแก๊สอะเซทิลีนลดลง เส้นผ่านศูนย์กลางและความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนแปรผกผัน
กับอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน รามานสเปกตรัมแสดงว่าท่อนาโนคาร์บอนมีไฮบริดเซชัน
แบบ sp^2 และแบบ sp^3 รามานฟิสิกที่ย่านโหมดการสั้นวงรัศมี (radial breathing mode, RBM)
และภาพถ่าย TEM ระบุว่าท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นท่อกลวง

Udomdej Pakdee 2007: Synthesis of Carbon Nanotubes on Thin Iron Film by Thermal Chemical Vapor Deposition Method at Low Pressure. Master of Science (Physics), Major Field: Physics, Department of Physics. Thesis Advisor: Associate Professor Penchantr Singh, M.S. 105 pages.

The carbon nanotubes (CNTs) were synthesized on thin iron film from acetylene gas at 780 ° C by the thermal chemical vapor deposition method. Thin iron film was coated on quartz substrate by DC-sputtering. The main purpose of this research is to study the variation of parameters affected by the formation of CNTs.

The morphology of CNTs was studied by a scanning electron microscope (SEM) and a transmission electron microscope (TEM). The X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform Raman spectrometer (FT-Raman spectrometer) were used to study the crystallinity of CNTs.

The SEM images revealed the carbon nanofibers (CNFs) were synthesized at pressure of 1.3 bar but not at pressure of 0.4 bar. It was observed that the diameter of CNTs was proportional to the mass of thin iron film per area. The yield of CNTs decreased when the flow rate of C₂H₂ was decreased. The diameter and crystallinity of CNTs were inversely proportional to flow rate of C₂H₂. The FT-Raman spectrum showed that the hybridization of CNTs were sp² and sp³. The Raman peak of radial breathing mode (RBM) region and TEM image highlighted the hollow tubes of CNTs.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

/ /

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รศ. เพ็ญจันทร์ ชิงห์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำ ควบคุมการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งตรวจและแนะนำการแก้ไขวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. สุรศักดิ์ เชียงกา กรรมการวิชาเอก ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำในการทำและแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ผศ. นพปฎล สุทธิศิริ กรรมการวิชารอง ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ให้คำปรึกษาแนะนำในการทำและแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร. พิบูลย์ พันธุ์ ผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัย ซึ่งได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำในการทำและแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ทุกท่านในสถาบันการศึกษาอันทรงเกียรติแห่งนี้ ที่ได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ด้านวิชาการและด้านอื่นๆ

ขอกราบขอบพระคุณ มารดา สำหรับทุกสิ่งทุกอย่างที่ได้ช่วยเหลือ ดูแลและให้กำลังใจตลอดช่วงระยะเวลาการศึกษาและช่วงเวลาทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ รุ่นพี่ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคน สำหรับคำปรึกษา ความช่วยเหลือ ประสพการณ์ต่างๆ กำลังกายและกำลังใจที่มีให้เสมอมา

อุดมเดช ภัคดี

มีนาคม 2550

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	2
ขอบเขตการวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	29
อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์	29
วิธีการวิเคราะห์	34
ผลการทดลองและวิจารณ์	39
สรุปและข้อเสนอแนะ	73
สรุป	73
ข้อเสนอแนะ	74
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	75
ภาคผนวก	79
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	105

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเหล็ก	29
2	รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนานโนคาร์บอน	32
3	พื้นที่ของกระจกสไลด์ที่ใช้ในการศึกษาอัตราการเคลือบฟิล์มบาง	39
4	มวลของกระจกสไลด์ก่อนและหลังการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก	39
5	มวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่และอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก	40
6	อุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิกิริยาในเตาเผา	42
7	พารามิเตอร์ต่างๆ ที่หาได้จากระนาบ (002) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนานโนคาร์บอน	64
8	พารามิเตอร์ต่างๆ ของท่อนานโนคาร์บอนที่ได้จากเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มรามาณสเปกโตรมิเตอร์	71
ตารางผนวกที่		
1	ตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของธาตุคาร์บอน	104

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แสดงโครงสร้างของชาคาร์บอนแบบต่างๆ (ก) เพชร (ข) แกร์ไฟต์ (ค) ฟลูเลอร์รีน และ (ง) ท่อนาโนคาร์บอน	8
2	แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น	9
3	แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและลักษณะการม้วนแผ่นแกร์ไฟต์เป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว	10
4	แสดงแฉกทึบรูปร่างของแผ่นแกร์ไฟต์	11
5	แสดงกลไกการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน โดยอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ (ก) ปลายของท่อนาโนคาร์บอน (ข) ฐานของท่อนาโนคาร์บอน	15
6	ท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ (ก) ขดคล้ายลวดสปริง (ข) ขดคล้ายขนมโดนัท	16
7	แผ่นแกร์ไฟต์ ที่จะม้วนขึ้นเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ	16
8	รูปแบบต่างๆของท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ	17
9	คุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน (ก) อาร์มแชร์ (ข) ซิกแซก	18
10	การปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายท่อนาโนคาร์บอนในสถานะสุญญากาศ	19
11	การนำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เป็นทรานซิสเตอร์	20
12	การตกผลึกของโปรตีนสเตรปตาวิดิน (streptavidin) บริเวณผิวท่อด้านข้างของ CNTs	21
13	ภาชนะบรรจุแก๊สเฉื่อย (ก) ก่อนการสปัตเตอร์ริง (ข) เมื่อจ่ายศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง	22
14	อะตอมต่างๆที่เกิดขึ้นหลังจากอนุภาคไอออนบวกของแก๊สวิ่งเข้ากระทกเป้า	23
15	แสดงภาชนะปฏิกิริยาระบบแนวนอน	24
16	แสดงภาชนะปฏิกิริยาระบบแนวตั้ง	25
17	แสดงภาชนะปฏิกิริยาระบบทรงกระบอก หรือทรงถัง	25
18	แสดงภาชนะปฏิกิริยาระบบปล่อยให้แก๊สปกคลุม	26
19	แสดงขั้นตอนกระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมี	27

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
20	เครื่องชั่งอย่างละเอียด	30
21	เครื่องเคลือบฟิล์มบางเหล็ก	30
22	เครื่องสุญญากาศโรตารี	31
23	อุปกรณ์ในศึกษาการวัดอุณหภูมิตามตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิบัติการในเตาเผา (ก) จอแสดงผล LCD ของเทอร์มोकัปเปิล (ข) หัววัดอุณหภูมิเทอร์มोकัปเปิล (ค) ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมและหัวปิดทองเหลือง	31
24	เตาเผา ชนิด 2 โซน	32
25	แผนภาพขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางเหล็กด้วยวิธี ดีซี-สปีดเตอริง	35
26	ขั้นตอนและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน	36
27	ระบบเตรียมการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธี Thermal CVD	37
28	ความสัมพันธ์ระหว่างมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่กับจำนวนชั่วโมงที่ใช้เคลือบฟิล์มบางเหล็ก	41
29	อุณหภูมิภายในภาชนะปฏิบัติการที่ตำแหน่งต่างๆในเตาเผา	43
30	ภาพถ่าย SEM แสดงอนุภาคเหล็กระดับนาโนเมตร สังเคราะห์จากฟิล์มบางเหล็กที่อบด้วย แก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส	44
31	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลต่อพื้นที่เท่ากับ 60×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร	45
32	ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนคาร์บอนสังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลต่อพื้นที่เท่ากับ 60×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร	46
33	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนผนังภาชนะปฏิบัติการ ที่ความดัน 1.3 บาร์	47
34	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร	48
35	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 60×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร	48

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
36	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 90×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร	49
37	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนผนังท่อภาชนะปฏิกิริยา ที่ความดัน 0.4 บาร์	49
38	ความสัมพันธ์ระหว่างมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่กับเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs	51
39	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่ 30×10^{-5} kg/m ²	52
40	ภาพถ่าย SEM แสดงตำหนิของ CNTs บนฟิล์มบางเหล็ก	53
41	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C ₂ H ₂ และ H ₂ ที่อัตราการไหล 30 และ 200 sccm ตามลำดับ	54
42	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C ₂ H ₂ และ H ₂ ที่อัตราการไหล 60 และ 200 sccm ตามลำดับ	54
43	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C ₂ H ₂ และ H ₂ ที่อัตราการไหล 90 และ 200 sccm ตามลำดับ	55
44	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C ₂ H ₂ และ H ₂ ที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ	55
45	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C ₂ H ₂ และ H ₂ ที่อัตราการไหล 150 และ 200 sccm ตามลำดับ	56
46	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C ₂ H ₂ และ H ₂ ที่อัตราการไหล 60 และ 200 sccm ตามลำดับ	57
47	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C ₂ H ₂ และ H ₂ ที่อัตราการไหล 90 และ 200 sccm ตามลำดับ	58

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
48	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ	58
49	ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 150 และ 200 sccm ตามลำดับ	58
50	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลแก๊สอะเซทิลีนกับเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs	60
51	ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 60 และ 200 sccm ตามลำดับ	61
52	ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 90 และ 200 sccm ตามลำดับ	62
53	ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ	62
54	ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 150 และ 200 sccm ตามลำดับ	63
55	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 ที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊ส H_2 ที่อัตราการไหล 200 sccm	66
56	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุดของระนาบ (002) ของ CNTs	67
57	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกที่มีความหนา (ก) จำกัด (ข) ไม่จำกัด	68
58	แสดงรามานสเปกตรัมของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 ที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊ส H_2 ที่อัตราการไหล 200 sccm	69
59	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับค่า I(D)/I(G)	72

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า	
ก1	แสดงโครงสร้างของเลนส์อเล็กตรอน	83
ก2	แสดงลำอเล็กตรอนที่เบี่ยงเบนคล้ายลำแสงผ่านเลนส์นูน	84
ก3	แสดงความลึกโฟกัสของเลนส์อเล็กตรอน	85
ก4	แสดงการเปรียบเทียบระบบเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์อเล็กตรอนแบบลำอเล็กตรอนส่องผ่านและแบบส่องกราด	87
ข1	ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์	90
ข2	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามเงื่อนไขของแบรกก์	91
ข3	หลอดรังสีเอกซ์และตัวตรวจวัดรังสีเอกซ์ อยู่บนทรงกลมของการสะท้อน	92
ค1	ส่วนประกอบของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์	97
ค2	การวัดการกระเจิงแบบรามานในแนว (ก) 90 องศา และ (ข) 180 องศา	98
ค3	เทคนิคการวัดรามานสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง	99
ค4	แผนภาพของเครื่อง FT-Raman spectrometer	100

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AFM	=	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope)
CNTs	=	ท่อนาโนคาร์บอน
MWCNTs	=	ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
SWCNTs	=	ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว
TEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
Thermal CVD	=	การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน
XRD	=	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

คำอธิบายอักษรย่อ

FWHM	=	full width at half maximum
RBM	=	radial breathing mode
sccm	=	standard cubic centimeters per minute

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วย ความร้อนที่ความดันต่ำ

Synthesis of Carbon Nanotubes on Thin Iron Film by Thermal Chemical Vapor Deposition Method at Low Pressure

คำนำ

ในปัจจุบันท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes, CNTs) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในสาขาเทคโนโลยี เนื่องจากสามารถแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบคล้ายโลหะและสารกึ่งตัวนำ อีกทั้งยังอาจแสดงสมบัติตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด ซึ่งมีความเป็นไปได้ด้วยการเติมสารเจือบางอย่างเข้าไป ในการประยุกต์สามารถนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทรานซิสเตอร์ ไดโอด และตัวนำยิ่งยวดที่ทำจากท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว (single walled carbon nanotubes, SWCNTs) เป็นต้น เนื่องด้วยท่อนาโนคาร์บอนมีน้ำหนักเบาและมีค่าความยืดหยุ่นสูง ไม่แตกหักง่ายและยังสามารถหดตัวโค้งงอได้เหมือนสปริง จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์อื่นได้อีกมากมาย เช่น ใช้เป็นส่วนประกอบในรถยนต์ เครื่องบิน หรือแม้กระทั่งใช้ทำเสื่อเกราะกันกระสุน เป็นต้น

วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีอาร์กคิซซาร์จ (arc discharge) วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (laser vaporization) วิธีอิเล็กโทรไลซิส (electrolysis) และวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมี (chemical vapor deposition, CVD) เป็นต้น โดยวิธีการที่ได้รับความนิยม คือ วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมี เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่มาก ควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของท่อได้ง่าย อีกทั้งสามารถสังเคราะห์ให้ขึ้นตรงตำแหน่งที่ต้องการบนวัสดุที่เราสนใจได้ การควบคุมปริมาณ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง และความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน สามารถทำได้โดยควบคุมสภาวะแวดล้อมในการสังเคราะห์ เช่น ความดัน อุณหภูมิ และอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยรูปร่างที่ต่างกันของท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้คุณสมบัติเชิงกล และเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนแตกต่างกันด้วย

ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน ซึ่งสังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็ก (thin iron film) โดยฟิล์มบางเหล็กที่ใช้ถูกเคลือบโดยเทคนิคดีซี-สปีดเตอริง (DC-sputtering) ศึกษาผลของความดัน มวลของฟิล์มบางต่อพื้นที่ และอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ที่มีต่อท่อนาโนคาร์บอน โดยลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนศึกษาด้วย SEM และ TEM ศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วย XRD และ ศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่อง FT-Raman spectrometer

วัตถุประสงค์

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ดังนี้

1. เพื่อศึกษาเทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการตกตะกอนไอเชิงเคมีด้วยความร้อน
2. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)
3. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน (transmission electron microscope, TEM)
4. เพื่อศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)
5. เพื่อศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Raman spectrometer, FT-Raman spectrometer)

ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษามวลและอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็กของเครื่องเคลือบฟิล์มบางที่ใช้วิธี ดีซี-สปีดเทอริง แล้วนำฟิล์มบางที่ได้ไปใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนที่ความดันสูงกว่าและต่ำกว่าบรรยากาศที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เช่น ความดัน มวลฟิล์มต่อพื้นที่ และอัตราการไหลของแก๊ส โดยศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนด้วย SEM และ TEM ศึกษาความเป็นผลึกด้วยเครื่อง XRD รวมทั้งศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่อง FT-Raman spectrometer

การตรวจเอกสาร

Iijima (1991) ค้นพบท่อนาโนคาร์บอนเป็นคนแรก โดยแรกเริ่ม Iijima สนใจในงานวิจัยของ Kratschmer – Huffman ที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ฟูลเลอร์รีน (fullerene) ซึ่งเป็นอัญรูป (allotope) ชนิดหนึ่งของคาร์บอน นอกเหนือจากแกรไฟต์และเพชร Iijima สังเคราะห์ฟูลเลอร์รีนโดยวิธีจ่ายความต่างศักย์ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้า โดยใช้แกรไฟต์ เป็นขั้วไฟฟ้า Iijima สังเกตเห็นก้อนเขม่าสีดำที่บริเวณผิวหน้าขั้วลบ ซึ่งเดิมคิดว่าเป็นขยะ และนำก้อนเขม่านั้นมาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าก้อนเขม่านั้นประกอบด้วยท่อขนาดเล็กจำนวนมากอยู่รวมกัน เส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ในระดับนาโนเมตร และผนังของท่อมีลักษณะซ้อนๆกันอยู่

Ajayan *et al.* (1993) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธีปล่อยกระแสไฟฟ้ากระแสตรงระหว่างขั้วไฟฟ้า โดยที่ขั้วแคโทดเป็นแท่งแกรไฟต์ และขั้วแอโนดเป็นแท่งแกรไฟต์ผสมโคบอลต์ ซึ่งทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ถึง 2 นาโนเมตร และยังพบว่าความดันภายในภาชนะปฏิกิริยา (reaction chamber) และปริมาณโคบอลต์ มีผลต่อลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน เช่น ความยาว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและการก่อตัวเป็นกลุ่มก้อนที่แตกต่างกัน เป็นต้น

Hermadi *et al.* (1996) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กและใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ ดำเนินการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส พบว่าได้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นจำนวนมากและมีดำหนีน้อย อยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนบนตัวรองรับ

Hermadi *et al.* (1997) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับอีกครั้ง ทำการเปลี่ยนสถานะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงค่า pH ในการตกตะกอนโคบอลต์อะซิเตต (cobalt acetate) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดันและเวลาในการเตรียม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ศึกษาไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้ได้ลักษณะท่อทรงกระบอกที่ตรง และขดตัวคล้ายสปริง (coil-like shape)

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

Salvetat *et al.* (1999) สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD และวิธีอาร์กคิซซาร์จ พบว่าวิธีอาร์กคิซซาร์จการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนจะเป็นแบบหกเหลี่ยม (hexagon) ซึ่งเป็นการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ และค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) มีค่าสูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD ซึ่งมีตำหนิ และมีโครงสร้างแบบห้าเหลี่ยม (pentagon) และเจ็ดเหลี่ยม (heptagon)

Noury *et al.* (2001) สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนเส้นลวดโลหะโดยใช้วิธี CVD ที่ความดันบรรยากาศ โดยเส้นลวดที่จะใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนต้องทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาฟิล์มโลหะ เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) หรือโคบอลต์ (Co)

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

Marangoni *et al.* (2001) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น โดยใช้วิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีนที่อุณหภูมิ 600 ถึง 950 องศาเซลเซียส โดยมีไอออนเพนตะคาร์บอนิล $[Fe(CO)_5]$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกเท่ากับ 40 และ 80 นาโนเมตรตามลำดับ

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

Lee *et al.* (2002) ได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธี CVD โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เหล็ก และโคบอลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยมีผลต่ออัตราการเติบโต (growth rate) และเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน อัตราการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่บนฟิล์มนิกเกิล มีค่าเร็วที่สุด รองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์ และบนฟิล์มเหล็กมีอัตราการเติบโตช้าที่สุด ตามลำดับ เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มเหล็กจะมีขนาดใหญ่ที่สุด รองลงมาบนฟิล์มโคบอลต์ และนิกเกิลมีขนาดเล็กลงตามลำดับ

Emmenegger *et al.* (2003) ได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน บนฟิล์มบางเหล็ก โดยใช้ลอมินเนียมเป็นตัวรองรับ และใช้วิธีการสลายตัวของอะเซทิลีน ในการสังเคราะห์ พบว่าความยาวของท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถควบคุมได้ โดยขึ้นกับอุณหภูมิ และอัตราส่วนของแก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไนโตรเจน ที่ใช้ในการดำเนินการสังเคราะห์

Vander Wal *et al.* (2003) ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอน (carbon nanofibers, CNFs) บนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แก๊สอะเซทิลีน Vander Wal อธิบายการเกิดเส้นใยนาโนคาร์บอนจากอะตอมคาร์บอนที่เคลื่อนที่ได้ไม่เป็นอิสระและใช้เวลาในการแพร่บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยานาน ทำให้อะตอมคาร์บอนก่อตัวปกคลุมทั่วผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาและเติบโตเป็นเส้นใยนาโนคาร์บอน

Yoon-Taek Jang *et al.* (2003) ศึกษาอิทธิพลของความหนาฟิล์มโคบอลต์ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยศึกษาที่ความหนา 4, 8 และ 10 นาโนเมตร ภาพถ่าย SEM แสดงขนาดของอนุภาคระดับนาโนเมตรของโคบอลต์ อบที่อุณหภูมิ 750 °C โดยฟิล์มโคบอลต์ที่หนา จะได้อนุภาคระดับนาโนเมตรที่ใหญ่กว่าฟิล์มที่บาง เมื่อนำไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มที่หนา ท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่กว่าบนฟิล์มที่บาง

Moshakayov *et al.* (2004) ศึกษาและสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD ด้วยพลาสมาที่ความดันต่ำ (low pressure plasma enhanced CVD) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ถึง 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สำเร็จ และใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope, AFM) ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน

Perez-Cabero *et al.* (2004) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้วิธีการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีน ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส บนฟิล์มบางเหล็ก นิกเกิลและโคบอลต์ที่เคลือบลงบนแผ่นรองรับซิลิกา โดยดำเนินการที่อุณหภูมิกงที่ และผ่านแก๊สไนโตรเจนในขณะที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะต่าง ๆ กัน ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนที่มีความสมบูรณ์และมีค่าน้อยกว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลหรือโคบอลต์

Chunsheng Du *et al.* (2005) สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD โดยใช้ฟิล์มบางนิกเกิล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยถ้าดำเนินการในอุณหภูมิที่ต่ำจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอน มีค่าน้อยและรอยแตกร้าวมากกว่าการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิสูง

Huaping *et al.* (2006) ศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และพบว่ามุมในการเคลือบฟิล์มบาง ซึ่งหนาประมาณ 5 นาโนเมตร มีผลต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และถ้าวางแผ่นรองรับเป็นมุม 30 องศา กับทิศทางการตกลงมาสะสมของฟิล์มในการสปัตเตอริง (sputtering) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กและมีขนาดสม่ำเสมอ และเมื่อนำไปสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน จะทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นที่มีความบริสุทธิ์สูงและค่าน้อย

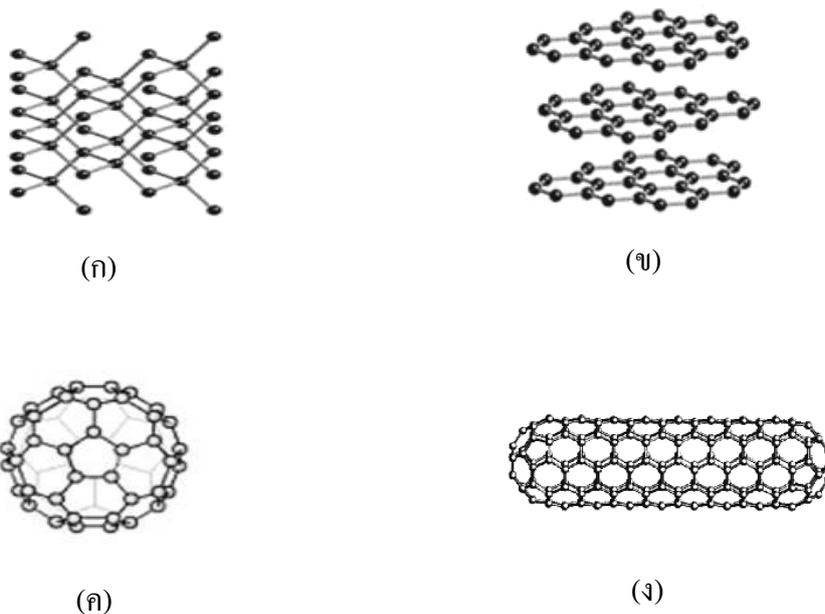
Somenath *et al.* (2006) ศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ที่มีผลต่อปริมาณของท่อนาโนคาร์บอน โดยศึกษาที่อัตราการไหลที่ 5, 10 และ 20 standard cubic centimeters per minute (sccm) สังเคราะห์บนผนังท่อเหล็กกล้าไร้สนิม พบว่าอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนที่ช้า ปริมาณท่อนาโนคาร์บอนจะเกิดมากที่บริเวณต้นท่อ และถ้าอัตราการไหลเร็วขึ้น ตำแหน่งที่ท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์มากที่สุดจะเลื่อนไปที่กลางท่อและปลายท่อ

Jeong *et al.* (2006) ได้นำท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นไปศึกษาสเปกตรัม โดยใช้เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ และเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเครื่องรามานปรากฏพีก (peak) แหวมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1593 ต่อเซนติเมตร และพีกกว้างที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1358 ต่อเซนติเมตร ซึ่งแสดงไฮบริไดเซชัน (hybridization) แบบ sp^2 และ sp^3 ซึ่งพบในแกรไฟต์และเพชร เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ปรากฏพีกที่ชัด ตำแหน่งมุม 20 เท่ากับ 26 องศา และ 45 องศา ซึ่งแสดงองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนและธาตุเหล็ก ตามลำดับ

ท่อนาโนคาร์บอน

1. การค้นพบท่อนาโนคาร์บอน

ธาตุที่มีความสำคัญและมีคุณสมบัติอย่างมหาศาลต่อมนุษยชาติหนึ่ง คือ ธาตุคาร์บอน นอกจากจะเป็นองค์ประกอบสำคัญของสิ่งมีชีวิตทุกชนิดแล้ว คาร์บอนยังเป็นที่รู้จักในแง่ของการถูกนำมาใช้ประโยชน์ ในด้านที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมากมาย โดยเป็นที่ทราบกันดีถึงคุณสมบัติด้านความแข็งแรงของธาตุคาร์บอน ที่ได้ชื่อว่าเป็นธาตุที่แข็งแรงที่สุดในโลก (โครงสร้างแบบเพชร) คาร์บอนจึงถูกนำมาใช้ผลิต หรือผสมกับวัสดุอื่นๆ เพื่อผลิตเครื่องมือและอุปกรณ์ที่มีความแข็งแรงและทนทานสูง นอกจากนี้ ด้วยคุณสมบัติทางไฟฟ้าของคาร์บอน เช่น สภาพนำไฟฟ้าที่ดี (โครงสร้างแบบแกรไฟต์) ทำให้คาร์บอนถูกเลือกให้เป็นองค์ประกอบสำคัญในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ มากมาย



ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างของธาตุคาร์บอนแบบต่างๆ (ก) เพชร (ข) แกรไฟต์ (ค) ฟูลเลอรีน และ (ง) ท่อนาโนคาร์บอน

ที่มา: Meyyappan (2005)

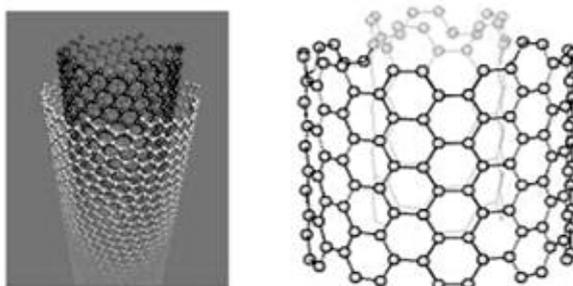
ท่อนาโนคาร์บอนถูกค้นพบในปี ค.ศ.1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ประเทศญี่ปุ่นที่ชื่อ Sumio Iijima ผู้เชี่ยวชาญเกี่ยวกับการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน Iijima สนใจในงานวิจัยของ Kratschmer – Huffman ซึ่งสังเคราะห์ฟูลเลอร์รีน โดยเป็นโครงสร้างคาร์บอนลักษณะทรงกลม ประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอม Iijima สังเคราะห์ฟูลเลอร์รีน ด้วยวิธีปล่อยกระแสไฟฟ้า ชนิดกระแสตรงระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจากแท่งแกรไฟต์ หรือเรียกว่า วิธีดีซี-อาร์กดิสชาร์จ (DC-arc discharge) สังเกตเห็นก้อนเขม่าสีดำบริเวณผิวหน้าแท่งแกรไฟต์ขั้วแคโทด และนำก้อนเขม่า นั้น มาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าเป็นอัญรูปแบบใหม่ของคาร์บอน โดยมีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวง

หลังจากนั้น Iijima ได้นำเสนอสิ่งที่ค้นพบในวารสารทางวิทยาศาสตร์ Nature และต่อมาก็เป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลก โดยท่อนาโนคาร์บอนที่ค้นพบมีผนังซ้อนกันเป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 23 นาโนเมตร

2. ประเภทของท่อนาโนคาร์บอน

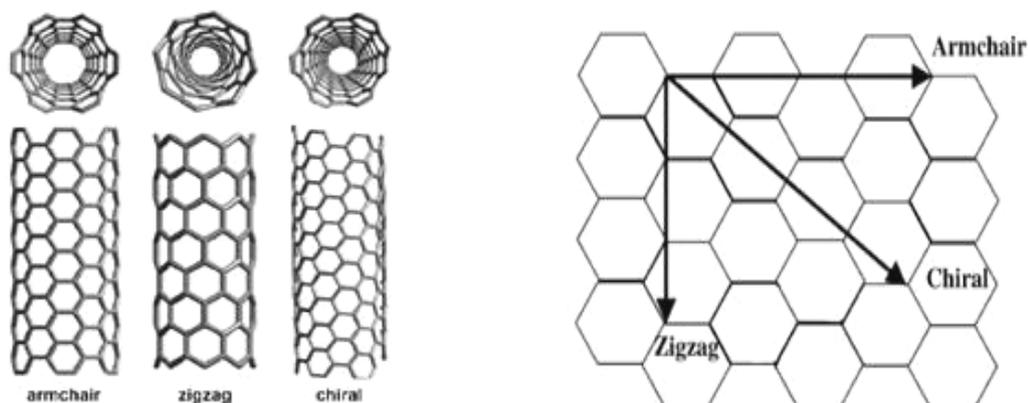
ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

2.1 ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น เกิดจากการซ้อนกันหลายๆชั้นของผนังท่อ โดยแต่ละชั้นอยู่ห่างกันประมาณ 0.34 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของ MWCNTs นั้นมีขนาดตั้งแต่ 2 นาโนเมตรจนถึงหลายร้อยนาโนเมตร



ภาพที่ 2 แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น
ที่มา: Ebbesen (1994)

2.2 ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว มีลักษณะโครงสร้างเป็นท่อกลวง ซึ่งเหมือนการม้วนแผ่นแกรไฟต์ชั้นเดียวให้เป็นท่อทรงกระบอก โครงสร้างของ SWCNTs สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ตามลักษณะการม้วน ซึ่งได้แก่ อาร์มแชร์ (armchair), ซิกแซก (zigzag) และ ไครอล (chiral) แสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวและลักษณะการม้วนแผ่นแกรไฟต์เป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว

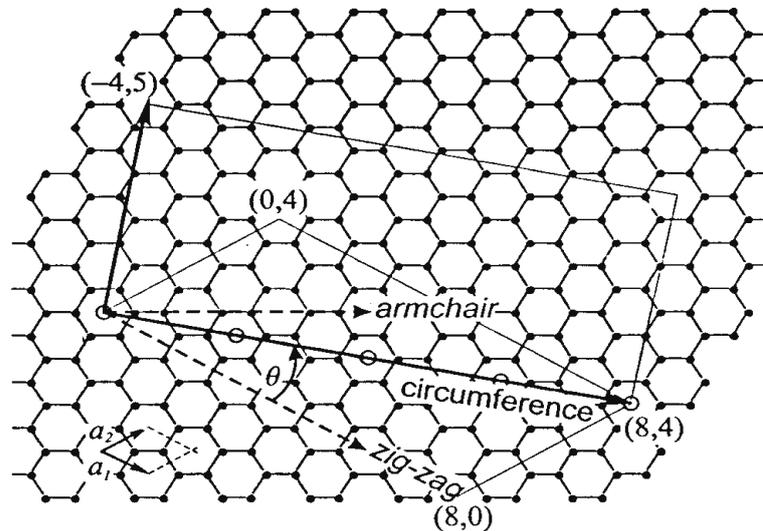
ที่มา: Dresselhaus *et al.* (1995)

3. โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน

ท่อที่เกิดจากชั้นของแผ่นแกรไฟต์ชั้นเดียวม้วนเข้าหากันเป็นโพรงรูปทรงกระบอก เรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว แต่ท่อดังกล่าวถ้าเกิดจากชั้นของแผ่นแกรไฟต์หลายชั้นม้วนเข้าหากัน เรียกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวได้รับความสนใจมากกว่า เนื่องจากคุณสมบัติทางในการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า

ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นที่ไม่มีค้ำหนี อะตอมคาร์บอนจะยึดกันแบบวงปิดหกเหลี่ยม ระยะระหว่างผนังท่อถึงผนังท่ออีกชั้นจะอยู่ในช่วงเดียวกับระยะระหว่างชั้นของแกรไฟต์ ประมาณ 3.4 อังสตรอม ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นจะมีความยาวเท่ากับแบบผนังชั้นเดียว แต่ท่อจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่กว่า โดยอาจมีจำนวนชั้นของท่อมากถึง 30 ชั้น ทำให้คุณสมบัติทางการนำไฟฟ้าไม่ดี และคุณสมบัติหลายอย่างของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น

จะใกล้เคียงกับแกร์ไฟต์ ด้วยข้อจำกัดดังกล่าวทำให้ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นเป็นที่สนใจน้อยกว่าแบบผนังชั้นเดียว



ภาพที่ 4 แสดงแลตทิซรูปวงผึ้งของแผ่นแกร์ไฟต์ โดยกำหนดเวกเตอร์หนึ่งหน่วย \hat{a}_1 และ \hat{a}_2 และ เวกเตอร์ไครอล $\vec{c} = 8\hat{a}_1 + 4\hat{a}_2$ หรือเขียนในรูป (8,4) ซึ่งแสดงแนวที่ผ่านวงปิดหกเหลี่ยม 4 วงปิด โดยวงปิดแรกและสุดท้ายจะทับกันพอดีถ้าแผ่นเกิดการม้วนขึ้น
ที่มา: Reich *et al.* (2004)

ตามภาพที่ 4 แสดงแลตทิซรูปวงผึ้งของแผ่นแกร์ไฟต์ 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 เส้นรอบวงของท่อ อาจใช้สัญลักษณ์แทน (n_1, n_2) ซึ่งเรียกว่า เวกเตอร์ไครอล โดยจะตั้งฉากกับความยาวของท่อเสมอ และเวกเตอร์ไครอล สามารถใช้อธิบายลักษณะทางกายภาพหลายอย่างของท่อ เช่น มุมไครอล (chiral angle) และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ ยกตัวอย่างเช่น ท่อที่มีเวกเตอร์ไครอล แบบ (10,10) จะมีคุณสมบัติเป็นโลหะ แต่ถ้าท่อแบบ (10,0) จะมีคุณสมบัติเป็น สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)

ตามภาพที่ 4 การวัดทิศทางของเวกเตอร์ไครอล ด้วยมุมไครอล θ ถูกนิยามว่าเป็นมุมระหว่าง \hat{a}_1 กับ \vec{c} และ สามารถหามุมไครอลได้ ถ้าทราบเวกเตอร์ไครอล จากความสัมพันธ์

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

ดังนั้น

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

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

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

นั่นก็คือ

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

การม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์เป็นท่อนาโนคาร์บอนจะม้วนจากขวาไปซ้าย โดยท่อที่มีเวกเตอร์ไครอล แบบ $(n,0)$ เรียกว่า ซิกแซก และ (n,n) เรียกว่า อาร์มแชร์ ในกรณีอื่นๆจะเรียกว่า ไครอล ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนแบบ ซิกแซก และอาร์มแชร์ อาจเรียกได้อีกว่าเป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบอะไครอล สมบัติทางเรขาคณิตของแลตทิซแผ่นแกรไฟต์ สามารถใช้เวกเตอร์ไครอล พิจารณานาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อโดยนิยามจากขนาดของเวกเตอร์ไครอล

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

หรือ

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

โดย $|\hat{a}_1| = |\hat{a}_2| = a_0 = 2.461$ อังสตรอม

4. กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้นมีด้วยกันหลายวิธี ถ้าพิจารณาตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ สามารถแบ่งเทคนิคการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ใช้อุณหภูมิสูง และ กลุ่มที่ใช้อุณหภูมิต่ำ

4.1 กระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง ประกอบด้วย วิธีการอาร์กคิสซาร์จ และวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ กระบวนการเหล่านี้ใช้การยิงแผ่นแกรไฟต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการแตกตัวของอะตอมคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยา ความหนาแน่นของอะตอมทั้งสองชนิดที่เกิดขึ้นนี้ เป็นตัวแปรที่สำคัญของการสร้างพันธะของคาร์บอน จนได้เป็นท่อระดับนาโนเมตร

4.1.1 วิธีการอาร์กคิสซาร์จ วิธีนี้เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งแต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟูลเลอร์ โดยป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ที่ระหว่างขั้วคาร์บอน และควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ประมาณ 1500 ถึง 3000 องศาเซลเซียส ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัว คาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ขั้วแคโทด ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้นี้อาจเป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น หรือผนังชั้นเดียวก็ได้ขึ้นอยู่กับว่าใช้โลหะเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ ถ้าใช้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว แต่ถ้าไม่ใช้จะได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย แต่ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก

4.1.2 วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ วิธีนี้ใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบแท่งคาร์บอนผสมโลหะในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส ทำให้คาร์บอนกลายเป็นไอและใช้แก๊สเฉื่อย เช่น อาร์กอน เป็นต้น หรืออาจใช้แก๊สไนโตรเจนไปพัดพาอะตอมคาร์บอนที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บซึ่งทำจากทองแดงด้านนอกเตาเผา การสังเคราะห์วิธีนี้ดีกว่าวิธีอาร์กคิสซาร์จตรงที่ให้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า แต่มีค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ค่อนข้างสูง

4.2 กระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำ กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำประกอบด้วยกระบวนการสร้างวัสดุบางจับบนผิววัสดุอื่นทางเคมี หรืออาจเรียกว่าการตกตะกอนไอเชิงเคมี เทคนิคเหล่านี้ใช้การแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแหล่งสะสมอะตอม

คาร์บอนบนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล เหล็ก หรือโคบอลต์โดยใช้ความร้อนเข้าช่วย ซึ่งการสลายตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอนนี้ใช้อุณหภูมิสูงไม่เกิน 900 องศาเซลเซียส ซึ่งถือว่าอุณหภูมิไม่สูงมาก จึงเรียกกระบวนการเหล่านี้ว่ากระบวนการที่ใช้อุณหภูมิปานกลาง

วิธี CVD นี้สามารถแบ่งตามวิธีการแยกแก๊สไฮโดรคาร์บอนและวิธีการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 5 วิธี คือ

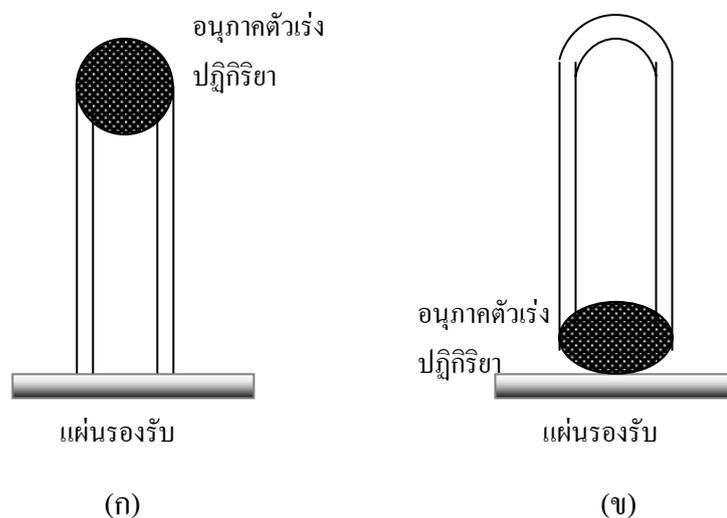
- 4.2.1 การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน (thermal CVD)
- 4.2.2 การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยพลาสมา (plasma enhanced CVD, PECVD)
- 4.2.3 การตกสะสมไอเชิงเคมีบนเส้นลวดร้อน (hot filament CVD)
- 4.2.4 การตกสะสมไอเชิงเคมีเติบโตด้วยสถานะไอ (vapor phase growth CVD)
- 4.2.5 การตกสะสมไอเชิงเคมีของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ความดันสูง (high pressure carbon dioxide CVD, HiPCO₂)

ในงานวิจัยนี้ ใช้วิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวและผนังหลายชั้น แต่ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้ แผ่นรองรับที่ใช้ต้องเคลือบฟิล์มตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนดำเนินการสังเคราะห์ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเคลือบด้วยฟิล์มบางเหล็ก โดยใช้วิธีซีดี-สปัตเตอริง

5. การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน กลไกการสร้างตัวเริ่มจากการเคลือบอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนแผ่นรองรับ หลังจากนั้นจะเกิดการสะสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบนผิวหน้าของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีคุณสมบัติในการแพร่ของไอคาร์บอนบนผิวหน้า ร่วมกับอุณหภูมิที่สูงของการดำเนินการ ทำให้เกิดการแยกออกของคาร์บอนและไฮโดรเจน ไอของคาร์บอนจะแพร่ไปทุกทิศบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนไฮโดรเจนจะถูกสูบออกโดยเครื่องสุญญากาศ การสะสมของไอคาร์บอนจนกลายเป็นของแข็งที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดันให้อนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาพยายามหลุดออกจากผิวของแผ่นรองรับ ไอของคาร์บอนที่ยังคงแพร่อย่างต่อเนื่องจะดันให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยา หลุดออกจากผิวแผ่นรองรับและยกตัวขึ้นอยู่ที่ปลายของท่อนาโนคาร์บอน ตามภาพที่ 5 (ก) แต่ถ้าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาติดแน่นกับแผ่นรองรับ การแพร่ของไอคาร์บอนจะไม่สามารถดันอนุภาคโลหะตัวเร่ง

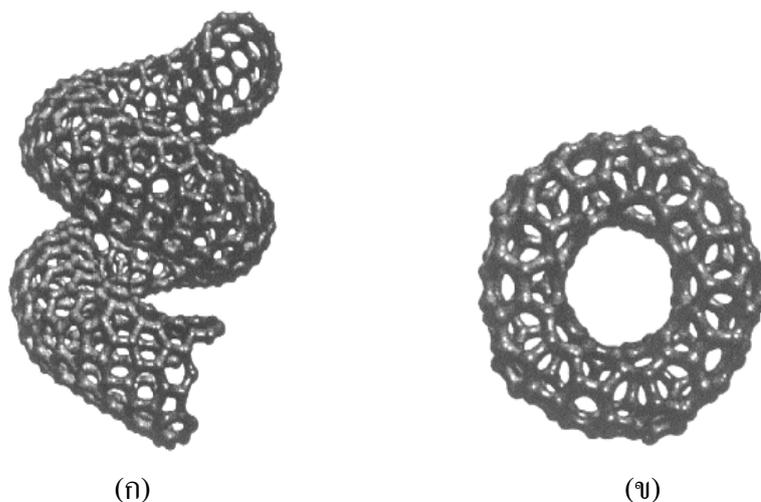
ปฏิกิริยาให้หลุดออกจากแผ่นรองรับได้ ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนที่เติบโตขึ้นจะมีอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ฐานของท่อนาโนคาร์บอน ตามภาพที่ 5 (ข)



ภาพที่ 5 แสดงกลไกการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน โดยอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ (ก) ปลายของท่อนาโนคาร์บอน (tip growth) (ข) ฐานของท่อนาโนคาร์บอน (base growth)

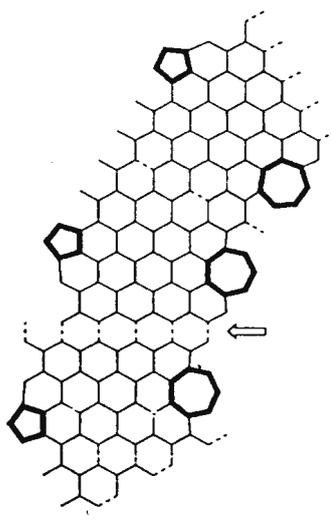
6. ตำหนิของท่อนาโนคาร์บอน

โครงสร้างแต่ละหน่วยย่อยของผนังท่อนาโนคาร์บอน ประกอบขึ้นจากวงปิดรูปหกเหลี่ยม คือจะมีอะตอมของคาร์บอนในแต่ละวงปิดจำนวนหกอะตอม บางครั้งอาจเรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า โครงสร้างรวงผึ้ง และบางทีก็สามารถจับกันเป็นรูปวงปิดห้าเหลี่ยมหรือวงปิดเจ็ดเหลี่ยม ซึ่งในกรณีอย่างนี้อาจถือ ว่าเป็นตำแหน่งที่มีตำหนิ (defects) ของผนังท่อ ทำให้รูปทรง ของท่อบิดโค้งงอ เช่น ม้วนเป็นขดตัวคล้ายสปริง และม้วนเป็นขดคล้ายขนมโดนัท ตามภาพที่ 6 (ก) และ (ข)

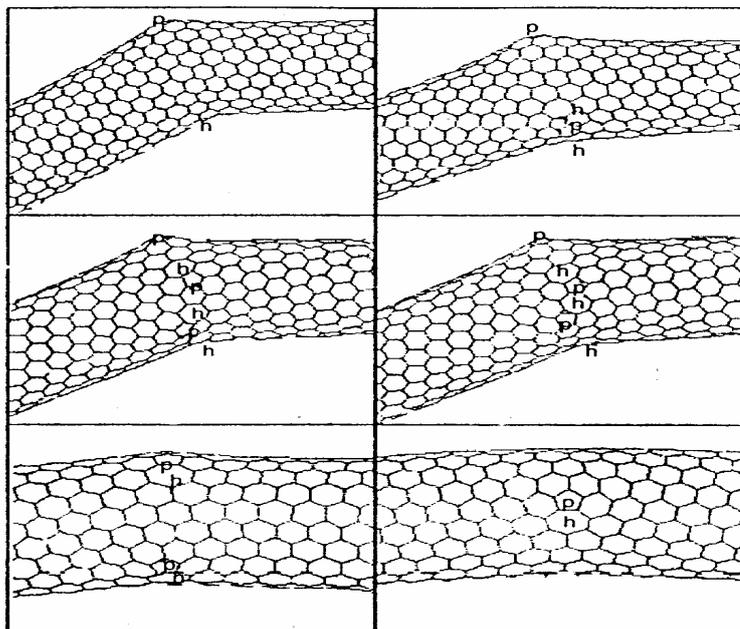


ภาพที่ 6 ท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ (ก) ขดคล้ายสปริง (ข) ขดคล้ายขนมโดนัท
ที่มา: Hermadi *et al.* (1997)

การเกิดตำหนิของท่อนาโนคาร์บอนเป็นเหตุให้เกิดการปิดของปลายท่อ โดยส่วนใหญ่ท่อนาโนคาร์บอนที่ก่อตัวขึ้นจะเป็นท่อตรงทรงกระบอก ปลายที่ปิดเกิดจากการที่อะตอมคาร์บอนมาสร้างพันธะกันแบบวงปิดห้าเหลี่ยมและหกเหลี่ยมเชื่อมต่อกัน คล้ายกับคาร์บอนที่สร้างพันธะในฟลูเลอรีน แต่ปลายปิดนี้เป็นเพียงครึ่งทรงกลมของฟลูเลอรีน ในกรณีการโค้งงอของท่อนาโนคาร์บอนเนื่องจากการม้วนขึ้นของแผ่นแกรไฟต์ เชื่อมต่อกันด้วยวงปิดห้าเหลี่ยมกับวงปิดเจ็ดเหลี่ยม



ภาพที่ 7 แผ่นแกรไฟต์ ที่จะม้วนขึ้นเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ
ที่มา: Harris *et al.* (1999)



ภาพที่ 8 รูปแบบต่างๆของท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ
ที่มา: Meyyappan (2005)

ตามภาพที่ 7 แสดงแผ่นแกร์ไฟต์ก่อนการม้วนขึ้นเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีตำหนิ ด้านข้างของแผ่นแกร์ไฟต์ทั้งสองข้างจะมีวงปิดห้าเหลี่ยมและวงปิดเจ็ดเหลี่ยม ซึ่งถ้าแผ่นแกร์ไฟต์นี้ม้วนขึ้นเชื่อมต่อกันจนเป็นท่อนาโนคาร์บอนจะมีตำหนิ ตามภาพที่ 8 แสดงรูปแบบตำหนิของท่อนาโนคาร์บอน สังเกตเห็นได้ว่าบริเวณที่เกิดการโค้งงอของท่อนาโนคาร์บอนเป็นการเชื่อมต่อกันของวงปิดห้าเหลี่ยมและวงปิดเจ็ดเหลี่ยม

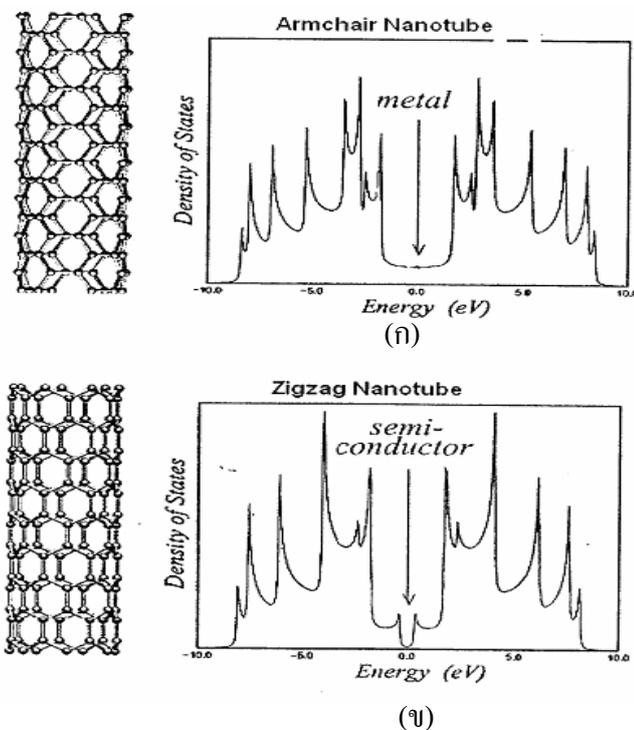
7. คุณสมบัติเชิงกล และเชิงไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

คุณสมบัติทั้งเชิงกลและไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนนั้น จะสามารถควบคุมได้ด้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อและทิศทางการเรียงตัวของวงแหวนหกเหลี่ยม ที่ทำมุมไครออลเทียบกับแกนของท่อ ด้วยเหตุนี้จึงสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้มีคุณสมบัติที่เป็นได้ทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำ หรือแม้กระทั่งว่าจะอาจแสดงสมบัติ ตัวนำไฟฟ้ายิ่งยวด ซึ่งมีความเป็นไปได้ด้วยการเติมสารเจือบางอย่างเข้าไป

โครงสร้างท่อที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบขนาดและรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ส่วนสมบัติเชิงกลหรือมอดูลัสของยังวัดได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscope, AFM) ค่าที่วัดได้จะอยู่ในช่วงของ 1×10^{12} นิวตันต่อตารางเมตร และค่าความทนแรงดึง (tensile strength) มีค่าอยู่ในช่วง 2×10^{12} นิวตันต่อตารางเมตร

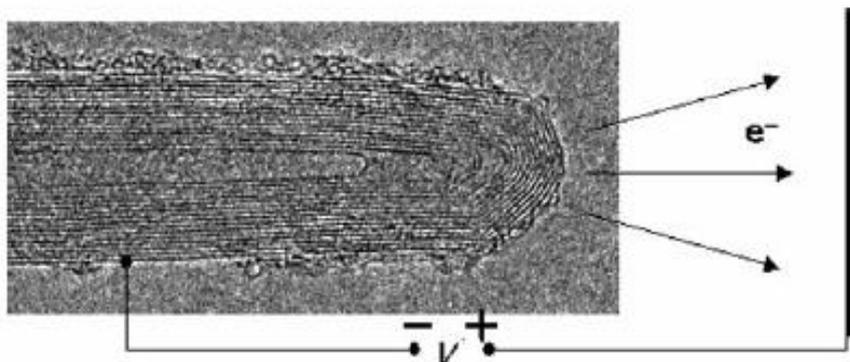
การตรวจสอบสมบัติทางด้านไฟฟ้า สามารถทำได้โดยการวัดความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ซึ่งพบว่าค่าความนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบไม่ต่อเนื่อง (quantized conductance) ก็จะแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ทั้งแบบโลหะและสารกึ่งตัวนำ ตามภาพที่ 9

สมบัติเชิงไฟฟ้าที่น่าสนใจของท่อนาโนคาร์บอน คือ สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายของท่อในสภาวะสุญญากาศได้ เมื่อวางอยู่ในสนามไฟฟ้าที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่สูงมากนัก ประมาณ 1-3 โวลต์ ที่ระยะห่าง 1 มิลลิเมตร แต่สำหรับปลายที่เป็นขั้วโมลิบดีนัม (molybdenum) ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 50-100 โวลต์



ภาพที่ 9 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน (ก) อาร์มแชร์ (ข) ซิกแซก

ที่มา: Wildoer *et al.* (1998)

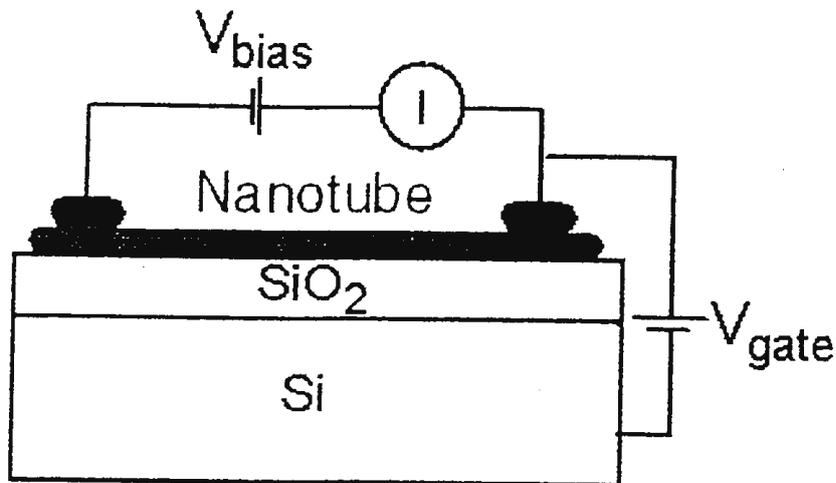


ภาพที่ 10 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายท่อนาโนคาร์บอนในสถานะสุญญากาศ
ที่มา: Wildoer *et al.* (1998)

8. การนำท่อนาโนคาร์บอนไปประยุกต์ใช้งาน

เนื่องจากคุณสมบัติที่น่าสนใจมากมายของท่อนาโนคาร์บอน จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานหลากหลายด้าน ถึงแม้ปัจจุบันยังไม่เป็นที่แพร่หลายเนื่องจากข้อจำกัดทางด้านการผลิตที่จะได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีคุณภาพดีเท่านั้น อีกทั้งค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง แต่ในไม่ช้าท่อนาโนคาร์บอนจะถูกนำมาใช้เป็นวัสดุที่สำคัญในสาขานาโนเทคโนโลยีอย่างแน่นอน

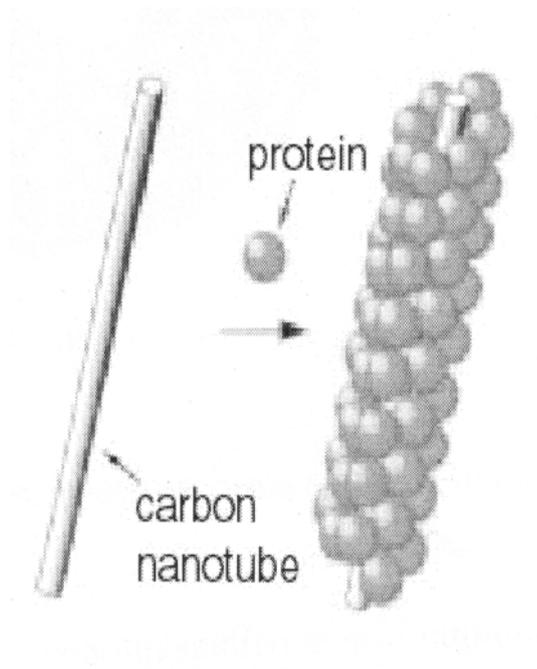
จากสมบัติเชิงกลพบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีอัตราส่วนความแข็งแรงต่อน้ำหนัก (strength-to-weight ratio) สูงมากจึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุผสม (composite material) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่วัสดุเดิม นอกจากนี้จากสมบัติการนำไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน สามารถเป็นได้ทั้งตัวนำไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำ และฉนวนไฟฟ้า ขึ้นอยู่กับทิศทางการม้วนเป็นท่อของแผ่นแกรไฟต์ จึงสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ เช่น ใช้เป็นทรานซิสเตอร์ (transistor) โดยการนำท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวมาต่อเข้ากับขั้วโลหะ 2 ขั้ว ตามภาพที่ 11 เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าไปที่ขั้วโลหะ ท่อนาโนคาร์บอนจะเปลี่ยนสถานะทางไฟฟ้า จากตัวนำไฟฟ้าไปเป็นฉนวน หรือจากฉนวนไปเป็นตัวนำไฟฟ้า



ภาพที่ 11 การนำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้เป็นทรานซิสเตอร์
ที่มา: Tans *et al.* (1998)

ท่อนาโนคาร์บอนยังสามารถนำมาใช้เป็นตัวตกผลึกโปรตีน (protein crystallization) โดยใช้ผิวด้านข้างของท่อนาโนคาร์บอนเป็นตัวรองรับการเกาะของผลึกโปรตีนชนิด สเตรปตาวิดอิน (streptavidin) โดยจะก่อตัวเป็นเกลียวไปตามผิวด้านข้างของท่อจากบนลงล่างในทิศตามเข็มนาฬิกา ตามภาพที่ 12 ในทางการแพทย์การใช้ประโยชน์จากท่อนาโนคาร์บอน คือ ขนาดของท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเล็กนี้สามารถเข้าถึงโครงสร้างในระดับเซลล์ได้ นั่นคือสามารถใช้เป็นโพรบ (probe) ตรวจวัด หรือใช้เป็นปิเปตต์ขนาดเล็กมาก (ultrasmall pipette) สำหรับปลดปล่อยสารหรือโมเลกุล เข้าสู่เซลล์เป้าหมายได้ นับเป็นศักยภาพของท่อนาโนคาร์บอน ในการขนถ่ายและปลดปล่อยยาเข้าสู่อวัยวะเป้าหมาย (targeted drug delivery)

ท่อนาโนคาร์บอนยังสามารถนำไปใช้ทำโพรบวัด (probing tip) ให้กับ AFM ทั้งนี้ เพราะท่อนาโนคาร์บอนมีค่ามอดูลัสของยังสูง ทำให้มีข้อได้เปรียบกว่าโพรบวัดที่ทำจากซิลิคอน หรือซิลิคอนไนไตรด์ในแง่ของความมีเสถียรภาพและความคงทน ที่สำคัญท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงไปได้ถึง 1.2 นาโนเมตร จึงเป็นการลดปัญหาในเรื่อง จิตจำกัดมุมโคน (cone angle) และรัศมีความโค้งของปลายโพรบวัด ซึ่งเป็นสาเหตุของความคลาดเคลื่อน (artefact) เมื่อวัดผิววัตถุที่มีความลาดชันสูง และมีขนาดใกล้เคียงกับปลายของโพรบวัด เช่น การวัดภาพดีเอ็นเอ เป็นต้น ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนจึงเหมาะสำหรับทำโพรบวัด เพื่อเพิ่มกำลังการแยกให้กับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



ภาพที่ 12 การตกผลึกของโปรตีนสเตรปตาวิดิน บริเวณผิวท่อด้านข้างของ CNTs
ที่มา: Balavoine *et al.* (1999)

9. การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริง

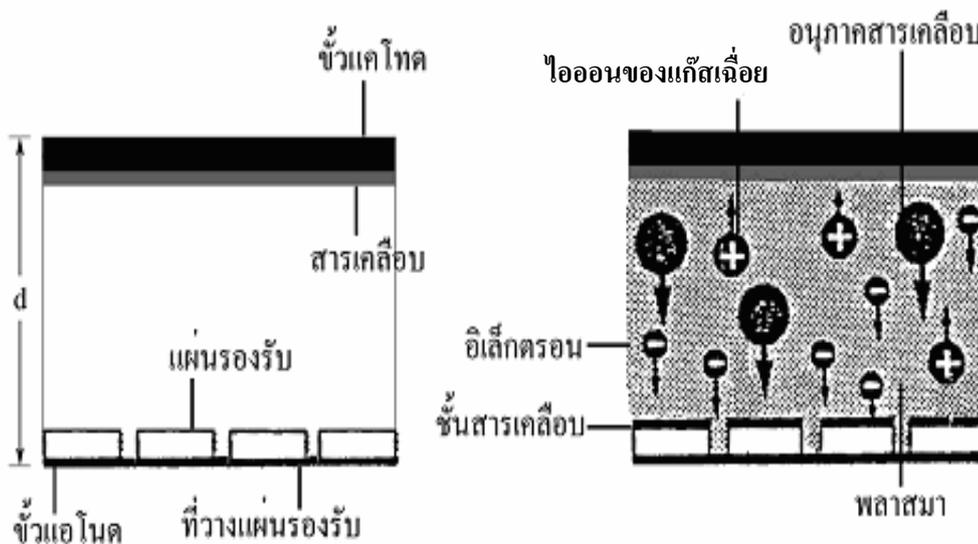
ฟิล์มบางเหล็กถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยเคลือบลงบนแผ่นรองรับควอทซ์ ซึ่งใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริง

หลักสำคัญในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซี-สปีดเทอริง คือการผลิตอนุภาคที่มีพลังงานจลน์สูง สามารถชนและถ่ายโอนโมเมนตัมให้กับอะตอมของสารเคลือบอย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้สารเคลือบมีอัตราการปลดปล่อยอะตอมออกมาสูงเพียงพอ และกระบวนการเคลือบสารเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องจนได้ความหนาของฟิล์มตามต้องการ วิธีการผลิตอนุภาคพลังงานจลน์สูงที่ง่ายที่สุด คือการเร่งอนุภาคที่มีประจุไฟฟ้าในสนามไฟฟ้า จากทฤษฎีแผนเดิม (classical theory) กล่าวว่า การถ่ายโอนพลังงานในระหว่างการชนกันของสองอนุภาคจะมีประสิทธิภาพสูงสุด เมื่อมวลของอนุภาคทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น จึงเลือกใช้ไอออนของแก๊สเป็นอนุภาคที่วิ่งเข้าชนสารเคลือบ เพื่อให้ได้อัตราการปลดปล่อยอะตอมของสารเคลือบสูงเพียงพอกับความ ต้องการในการเคลือบสาร

ดังนั้นในกระบวนการดีซี-สปีดเตอริง แก๊สที่ใช้จะต้องสามารถถูกไอออไนซ์ (ionized) ได้ง่าย จึงเลือกใช้แก๊สอาร์กอน (Ar) ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อยมีมวลอะตอม (atomic mass) ขนาดปานกลาง ไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคลือบในระหว่างกระบวนการสปีดเตอริง ราคาไม่แพงและหาซื้อได้ง่าย เมื่อไอออนบวกของแก๊สอาร์กอน (Ar^+) ชนกับสารเคลือบทำให้อัตราการปลดปล่อยสารเคลือบมีค่าสูง ซึ่งมีหลักการทำงานดังนี้

- 9.1 วางสารเคลือบซึ่งคือเป็ดติดกับขั้วไฟฟ้าลบ หรือขั้วแคโทด
- 9.2 วางวัสดุที่ต้องการเคลือบซึ่งคือแผ่นรองรับบนที่วางแผ่นรองรับ
- 9.3 สูบอากาศออกจากภาชนะให้เป็นสุญญากาศ
- 9.4 ปลดปล่อยแก๊สเฉื่อยเข้าไปในภาชนะ ควบคุมความดันภายในภาชนะ

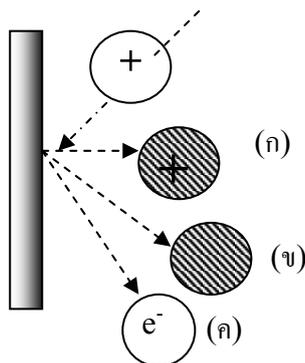
9.5 จ่ายศักย์ไฟฟ้าสูงๆให้กับขั้วไฟฟ้า ซึ่งวางขั้วทั้งสองห่างกัน ถ้าความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีค่าน้อย อิเล็กตรอนที่หลุดจากขั้วแคโทดจะมีพลังงานต่ำ จึงไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการไอออไนซ์ได้ ดังนั้นจึงต้องเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองให้สูงเพียงพอ เพื่อให้อิเล็กตรอนซึ่งถูกเร่งด้วยพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าสู่ผนังของภาชนะซึ่งมีศักย์สูงกว่า ในขณะที่อิเล็กตรอนกำลังเคลื่อนที่เข้าสู่ผนังนั้น อิเล็กตรอนเหล่านี้จะทำให้อะตอมของแก๊สไอออไนซ์ไปบางส่วน ซึ่งจะได้ไอออนบวกของแก๊ส



ภาพที่ 13 ภาชนะบรรจุแก๊สเฉื่อย (ก) ก่อนการสปีดเตอริง (ข) เมื่อจ่ายศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง

ที่มา: นรวุฒิ (2548)

จากภาพที่ 13 อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นระหว่างแผ่นจะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าให้เคลื่อนที่ในทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้าไปหาขั้วแอโนด ในขณะที่วิ่งไปจะทำให้แก๊สภายในแตกตัวเพิ่มขึ้นอีกทำให้เกิดไอออนบวกมากขึ้น และไอออนบวกที่เกิดจะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทดพลังงานจลน์ของไอออนแก๊สจะเพิ่มขึ้นและเมื่อถึงขั้วแคโทด จึงทำให้มีพลังงานจลน์เพียงพอที่จะกระแทกอะตอมของเป่าหลอดออก



ภาพที่ 14 อะตอมต่างๆที่เกิดขึ้นหลังจากอนุภาคไอออนบวกของแก๊สวิ่งเข้ากระทกเป่า

จากภาพที่ 14 เมื่ออนุภาคที่มีประจุไฟฟ้าวิ่งเข้ากระทกผิววัตถุใดๆ จะมีอะตอมต่างๆที่หลุดจากพื้นผิวนั้น โดย (ก) แสดงการหลุดของอะตอมที่มีประจุ ซึ่งจะมีจำนวนน้อยมาก (ประมาณ 1% หรือน้อยกว่า) เมื่อเทียบกับอะตอมที่เป็นกลาง (ข) แสดงการหลุดของอะตอมที่เป็นกลาง (ค) แสดงการหลุดออกของอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งมักมีจำนวนมากกว่าจำนวนอนุภาคที่เข้ากระทก

อะตอมที่เป็นกลางจะเป็นจะเป็นตัวที่จะไปเคลือบลงบนวัตถุที่ต้องการจะเคลือบ อะตอมที่มีประจุบวกจะถูกเร่งเข้าหาขั้วแคโทด ส่วนอิเล็กตรอนอิสระจะถูกเร่งไปในทิศตรงข้ามและมันจะชนกับอะตอมของแก๊ส ทำให้แก๊สแตกตัวเป็นไอออนเพิ่มขึ้น และการสปัตเตอริงจะสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งระบบที่ดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่องเช่นนี้ เรียกว่า เกิดสภาวะ glow discharge

10. การตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน

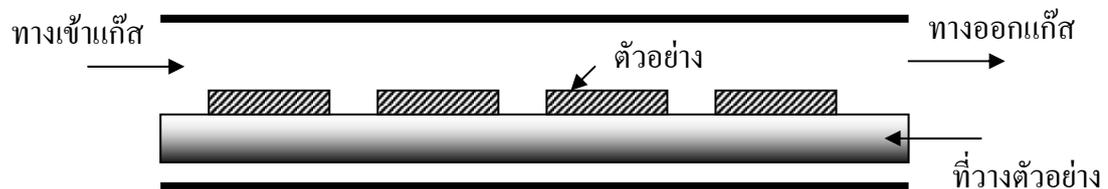
กระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อน หรือที่นิยมเรียกกันว่า กระบวนการ Thermal CVD คือ กระบวนการสร้างชั้นของสารประกอบชนิดใดชนิดหนึ่งขึ้นบนแผ่นรองรับที่

ถูกทำให้ร้อน โดยปฏิกิริยาทางเคมีเนื่องจากความร้อน หรือปฏิกิริยาเนื่องจากการแยกตัวของธาตุในแก๊สที่เป็นสารประกอบและตกสะสมเป็นชั้นของผลึก

กระบวนการ Thermal CVD อาจทำได้หลายรูปแบบ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ประกอบด้วยส่วนต่างๆที่สำคัญดังนี้

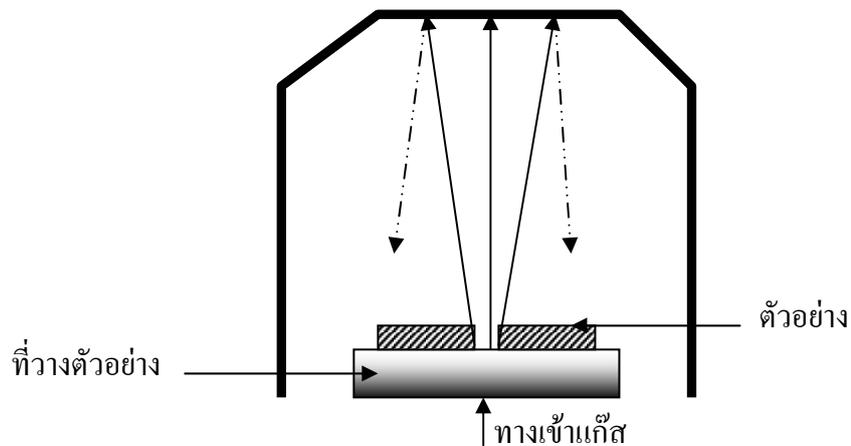
10.1 ภาชนะปฏิกิริยา (Reaction Chamber) มีลักษณะมีลักษณะเป็นกรอบแก้ว คิวทซ์ หรือโลหะหนักกล้าไม่เป็นสนิม ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นภายในนี้ ลักษณะของภาชนะปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 4 ระบบ คือ

10.1.1 ระบบแนวนอน (Horizontal System) ระบบนี้ภาชนะปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นทรงกระบอกวางไว้ในแนวนอน ตัวอย่างจะถูกวางบนแผ่นรองรับที่ถูกทำให้ร้อนวางไว้ในภาชนะนี้ การปล่อยแก๊สเข้าทำได้โดยให้เข้าที่ปลายท่อด้านหนึ่งผ่านตัวอย่าง และออกไปทางปลายท่ออีกด้านหนึ่ง ดังแสดงในภาพที่ 15



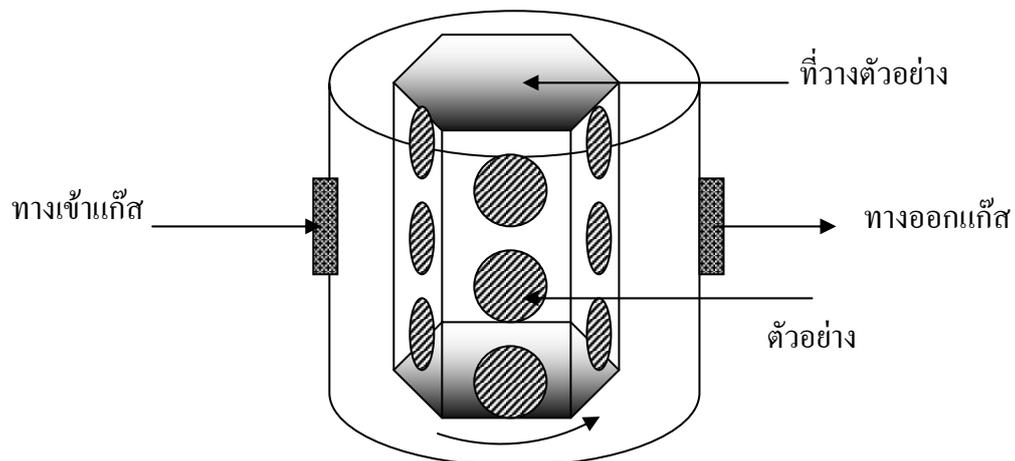
ภาพที่ 15 แสดงภาชนะปฏิกิริยาระบบแนวนอน

10.1.2 ระบบแนวตั้ง (Vertical System) ระบบนี้ภาชนะจะมีลักษณะเป็นกรอบคิวทซ์ หรือโลหะหนักกล้าไม่เป็นสนิม โดยปล่อยแก๊สจากด้านล่างเข้าไปกระทบกับด้านบนของเพดานภาชนะแล้วสะท้อนกลับมากกระทบกับผิวหน้าของตัวอย่าง แสดงดังภาพที่ 16 โดยแผ่นรองรับที่วางตัวอย่างจะถูกหมุนไปรอบๆ แกนกลาง เพื่อให้อุณหภูมิภายในภาชนะมีค่าสม่ำเสมอทุกบริเวณ



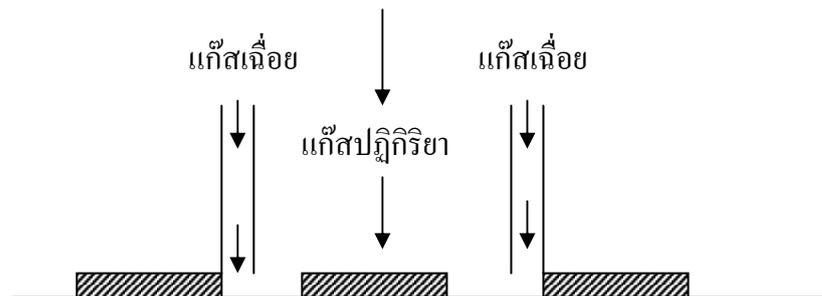
ภาพที่ 16 แสดงภาชนะปฏิบัติการระบบแนวตั้ง

10.1.3 ระบบทรงกระบอกหรือทรงถัง (Cylindrical or Barrel System) ระบบนี้ ภาชนะปฏิบัติการจะมีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอก แต่ที่วางตัวอย่างจะถูกออกแบบให้มีลักษณะเป็นรูปถังทรงกระบอก อาจมีหลายเหลี่ยมอยู่ตรงกลาง ตัวอย่างจะถูกวางติดอยู่กับผิวทุกด้านของที่วาง แก๊สจะถูกปล่อยเข้ามาภายในภาชนะทางด้านข้าง และที่วางตัวอย่างจะถูกหมุนไปรอบๆ แกน แสดงดังภาพที่ 17



ภาพที่ 17 แสดงภาชนะปฏิบัติการระบบทรงกระบอก หรือทรงถัง

10.1.4 ระบบปล่อยให้แก๊สปกคลุม (Gas-blanketed Down Flow System) ระบบนี้มีลักษณะคล้ายกับระบบแนวตั้ง คือ แก๊สจะถูกปล่อยจากด้านบนมากระทบกับตัวอย่างที่วางบนแผ่นรองรับที่หมุน แก๊สเฉื่อยจะถูกปล่อยให้คลุมตัวอย่างบริเวณรอบนอก เพื่อให้ปฏิกิริยาบริเวณภายในบนผิวตัวอย่างดำเนินไปด้วยดี แสดงดังภาพที่ 18



ภาพที่ 18 แสดงภาพขณะปฏิกิริยาระบบปล่อยให้แก๊สปกคลุม

10.2 ส่วนควบคุมการไหลของแก๊ส (Gas Flow Control Section) ส่วนควบคุมการไหลของแก๊ส เป็นส่วนที่ใช้สำหรับช่วยควบคุมการปล่อยแก๊สให้เข้าไปในภาชนะปฏิกิริยา ในปริมาณที่เหมาะสมและแน่นอน ประสิทธิภาพของส่วนนี้ขึ้นอยู่กับความแน่นอนในการควบคุมปริมาณแก๊ส

10.3 ส่วนควบคุมลำดับขั้นตอนและเวลา (Time and Sequence Control Section) ส่วนควบคุมลำดับขั้นตอนและเวลา เป็นส่วนที่สำคัญของระบบ Thermal CVD ที่เกี่ยวข้องกับการทำงานของระบบอื่นๆ เพื่อควบคุมเวลาลำดับขั้นตอนการทำงานของส่วนต่างๆ อาจควบคุมโดยระบบอัตโนมัติ หรือระบบธรรมดาด้วยสวิตช์มือก็ได้ หรืออาจจะเป็นการควบคุมโดยใช้การสั่งจากเครื่องคอมพิวเตอร์

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

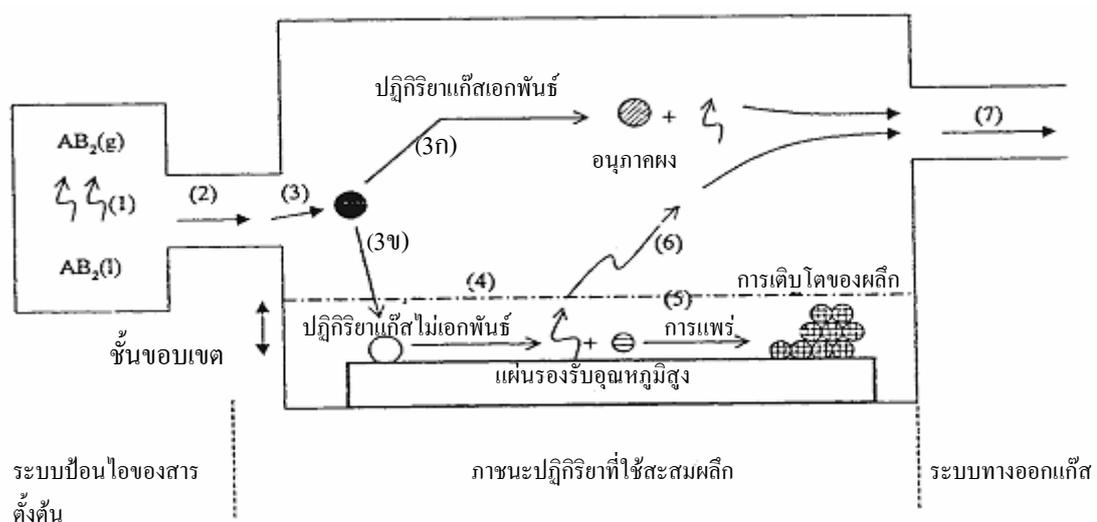
10.4.1 ระบบผนังเย็น (Cold Wall) ในระบบนี้การให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับทำได้โดยการให้พลังงานความร้อนจากคลื่นวิทยุความถี่สูง (radio frequency) หรือจากแสงอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet) โดยคลื่นความถี่สูงหรือแสงอัลตราไวโอเล็ตจะเหนี่ยวนำให้แทน

วางตัวอย่างซึ่งเคลือบด้วยคาร์บอนร้อน ดังนั้นตัวอย่างที่วางอยู่บนแท่นนี้จึงร้อนด้วย ในระบบนี้ผนังของภาชนะปฏิกิริยาจะได้รับความร้อนน้อยกว่าที่ตัวอย่าง ดังนั้นจึงมีปฏิกิริยาเกิดที่ผิวของภาชนะน้อย ซึ่งนับว่าเป็นข้อดีของระบบนี้

10.4.2 ระบบผนังร้อน (Hot Wall) ในระบบนี้การให้ความร้อนแก่แผ่นรองรับทำได้โดยการให้กระแสไฟฟ้าจำนวนมากไหลผ่านแท่งความต้านทานซึ่งอยู่รอบๆภาชนะปฏิกิริยา ความร้อนจะกระจายผ่านผนังภาชนะเข้าไปถึงตัวอย่างที่วางอยู่ภายใน ดังนั้นกรณีนี้ผิวของผนังภาชนะจะได้รับความร้อนสูง ทำให้มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวด้านในของผนังภาชนะปฏิกิริยาได้ง่าย

10.5 ส่วนระบายแก๊สที่เหลือ (Effluent Handling) ส่วนระบายแก๊สที่เหลือ เป็นส่วนสำคัญส่วนสุดท้ายของระบบ CVD ทำหน้าที่ควบคุมให้แก๊สที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาแล้วรวมทั้งแก๊สเฉื่อยไหลออกไปจากภาชนะ แก๊สเหล่านี้จะถูกทำให้เย็นลงแล้วจึงปล่อยออกสู่อากาศภายนอก

การตกสะสมไอเชิงเคมี เป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อน และปฏิกิริยาทางเคมีในการแยกตัวของสารประกอบ โดยดำเนินการบนผิวหน้าของพื้นผิวที่มีความร้อนสูงและเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางเคมีทั้งแบบเอกพันธ์ (homogeneous) และแบบไม่เอกพันธ์ (heterogeneous) นำไปสู่การก่อตัวของผงอนุภาคหรือฟิล์ม



ภาพที่ 19 แสดงขั้นตอนกระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมี
ที่มา: Choy (2000)

จากภาพที่ 19 ขั้นตอนในกระบวนการ CVD มี 7 ขั้นตอน คือ

- (1) แก๊สที่ใช้ดำเนินการถูกเปลี่ยนสถานะมาจากของเหลว
- (2) แก๊สที่ใช้ดำเนินการแพร่เข้าสู่ภาชนะปฏิกิริยา
- (3) แก๊สที่ใช้ดำเนินการเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเข้าสู่สภาวะใหม่โดย
 - (3ก) แก๊สเอกพันธ์ จะก่อตัวเป็นอนุภาคผง และออกสู่ทางออกแก๊สและอาจได้มาจากการตกผลึกในส่วนของพื้นผิวของแผ่นรองรับด้วย
 - (3ข) แก๊สไม่เอกพันธ์ จะเกิดการแยกตัวออกของไอแก๊สที่มีคุณสมบัติในการแพร่บนพื้นผิวของแผ่นรองรับ และไปตกผลึกเป็นของแข็ง
 - (4) ในระหว่างที่เกิดการแยกตัวออก จะเป็นการแยกตัวออกของแก๊สและของแข็งบนพื้นผิวแผ่นรองรับที่ร้อนเพื่อไปตกผลึกเป็นของแข็ง
 - (5) การสะสมจะถูกแพร่ไปตามพื้นผิวที่ร้อนก่อตัวเป็นผลึกและเติบโตเป็นฟิล์ม
 - (6) แก๊สที่ไม่มีคุณสมบัติในการแพร่บนผิวของแผ่นรองรับจะลอยสูงขึ้น
 - (7) แก๊สที่ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาตกสะสมเป็นผลึกจะถูกสูบออกจากภาชนะปฏิกิริยาโดยเครื่องสูบลอยอากาศ

วิธีการสะสมแบบ CVD เหมาะแก่การตกสะสมของแก๊สที่ไม่เอกพันธ์ แต่ถ้าเป็นแก๊สเอกพันธ์ต้องใช้วิธีการสะสมแบบอื่นๆ ปัจจัยที่มีผลต่อการสะสมด้วยวิธี CVD คือ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนของแก๊สที่ผ่านเข้าไปและอัตราการไหลของแก๊ส โดยอุณหภูมิจะเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญ โดยถ้าพื้นผิวของแผ่นรองรับยังมีอุณหภูมิสูงจะทำให้ไอของแก๊สที่สามารถแพร่บนผิวนั้นได้เร็วยิ่งขึ้น ทำให้อัตราการเติบโตดีขึ้น

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. วัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเหล็ก

วัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเหล็ก เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางเหล็ก

วัสดุ	สูตรทางเคมี
เป่าเหล็ก	Fe
กระจกสไลด์/แผ่นรองรับควอทซ์	SiO ₂
แก๊สอาร์กอน	Ar
แก๊สไนโตรเจน	N ₂

2. อุปกรณ์ที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มและหาอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก

2.1 เวอร์เนียร์แคลิเปอร์

2.2 ถังมือยาง

2.3 ที่ตัดกระจก

2.4 เมทิลแอลกอฮอล์ (methyl alcohol)

2.5 เครื่องชั่งอย่างละเอียด รุ่น AC 2105 ดังภาพที่ 20 ผลิตโดยบริษัท Satorius GMBH Gottingen ชั่งน้ำหนักได้สูงสุด 230 กรัม ความแม่นยำ 0.1 มิลลิกรัม จอแสดงผลแบบ black graphic LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์



ภาพที่ 20 เครื่องชั่งอย่างละเอียด

2.6 เครื่องเคลือบฟิล์มรุ่น Scancoat Six Sputter Coater ดังภาพที่ 21 ผลิตโดยบริษัท Edward High Vacuum สามารถเคลือบฟิล์มด้วยวิธีดีซี-สปีดเตอร์ริง เครื่องนี้ประกอบด้วย

2.6.1 ภาชนะสุญญากาศ

2.6.2 เกจวัดความดัน

2.6.3 เกจวัดความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้า

2.6.4 เครื่องตั้งเวลาการทำงานของเครื่อง (timer)



ภาพที่ 21 เครื่องเคลือบฟิล์มบางเหล็ก

2.7 เครื่องสูบลสุญญากาศโรตารี (rotary vacuum pump) รุ่น RV3 ดังภาพที่ 22 ผลิตโดยบริษัท Edward High Vacuum สามารถสูบลอากาศได้ความดันต่ำสุด 10^{-3} มิลลิบาร์



ภาพที่ 22 เครื่องสูบลูญากาศโรตารี

3. อุปกรณ์ในการวัดอุณหภูมิตามตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิกิริยาในเตาเผา

3.1 เตาเผา ชนิด 2 โชน จอแสดงผลแบบ LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์

3.2 เทอร์มอคัปเปิล (thermocouple) และจอแสดงผล

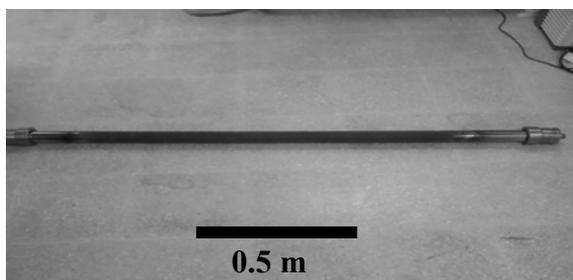
3.3 ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม ความยาว 1.5 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตร



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 23 อุปกรณ์ในศึกษาการวัดอุณหภูมิตามตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิกิริยาในเตาเผา

(ก) จอแสดงผล LCD ของเทอร์มอคัปเปิล (ข) หัววัดอุณหภูมิเทอร์มอคัปเปิล

(ค) ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมและหัวปิดทองเหลือง

4. วัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี Thermal CVD

วัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้ฟิล์มบางเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้มีรายละเอียดดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 รายละเอียดของวัสดุที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

วัสดุ	สูตรทางเคมี
แก๊สอะเซทิลีน	C_2H_2
แก๊สอาร์กอน	Ar
แก๊สไฮโดรเจน	H_2

5. อุปกรณ์ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี Thermal CVD

5.1 เตาเผา ชนิด 2 โซน ดังภาพที่ 35 จอแสดงผลแบบ LCD ความต่างศักย์ 220 โวลต์ 50 เฮิร์ตซ์



ภาพที่ 24 เตาเผา ชนิด 2 โซน

5.2 เครื่องสูบลมสุญญากาศโรตารี รุ่น RV3 ดังภาพที่ 22 ผลิตโดยบริษัท Edward High Vacuum

5.3 ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม ใช้เป็นภาชนะปฏิกิริยา ขนาดความยาว 1.50 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05 เมตรและหัวปิดทองเหลือง

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

6. อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน

6.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-5600 LV ผลิตโดยบริษัท JEOL

6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น JEM-1220 ผลิตโดยบริษัท JEOL

7. อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น PW 3710 ผลิตโดยบริษัท Philips

8. อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอน

เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Spectrum GX ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

วิธีการวิเคราะห์

1. การเคลือบฟิล์มบางและการหาอัตราการเคลือบฟิล์มบาง

ฟิล์มบางเหล็ก ใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธี Thermal CVD เพื่อที่จะทราบมวลต่อพื้นที่ที่แน่นอนของฟิล์ม ต้องดำเนินการหาอัตราการเคลือบฟิล์มบางของเครื่องเคลือบฟิล์มบางรุ่น Scancoat Six Sputter Coater โดยเคลือบฟิล์มบางด้วยเทคนิคดีซี-สปีดเตอริง ใช้ความต่างศักย์ 1 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้า 0.5 มิลลิแอมแปร์ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ที่ความดัน 0.10 มิลลิบาร์ โดยวิธีการหาอัตราการเคลือบฟิล์มบางดังนี้

ตัดกระจกสไลด์ที่มีความหนา 1 มิลลิเมตรให้ได้ความกว้างและความยาวประมาณ 25-26 มิลลิเมตร ทั้งหมด 3 ชิ้น และคำนวณพื้นที่เฉลี่ยที่ใช้เคลือบฟิล์มบางของแต่ละชิ้น ซึ่งมวลกระจกสไลด์ทั้งหมดและบันทึกผล หาค่าเฉลี่ยของแต่ละชิ้น เป็นมวลก่อนการเคลือบฟิล์มบาง หลังจากนั้นดำเนินการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก เป็นเวลา 5, 10 และ 15 ชั่วโมง ตามลำดับ ขั้นตอนการเคลือบ แสดงดังภาพที่ 25 ซึ่งมวลกระจกสไลด์ทั้งหมดและบันทึกผล หาค่าเฉลี่ยเป็นมวลหลังการเคลือบฟิล์มบาง

คำนวณหาผลต่างของมวลก่อนและหลังการเคลือบฟิล์มบาง เป็นมวลของฟิล์มบางเหล็ก คำนวณหามวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่ (m_A) คำนวณอัตราการเคลือบบาง (R) และหาค่าเฉลี่ย เป็นอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็กของเครื่องเคลือบฟิล์มบาง จากสมการ

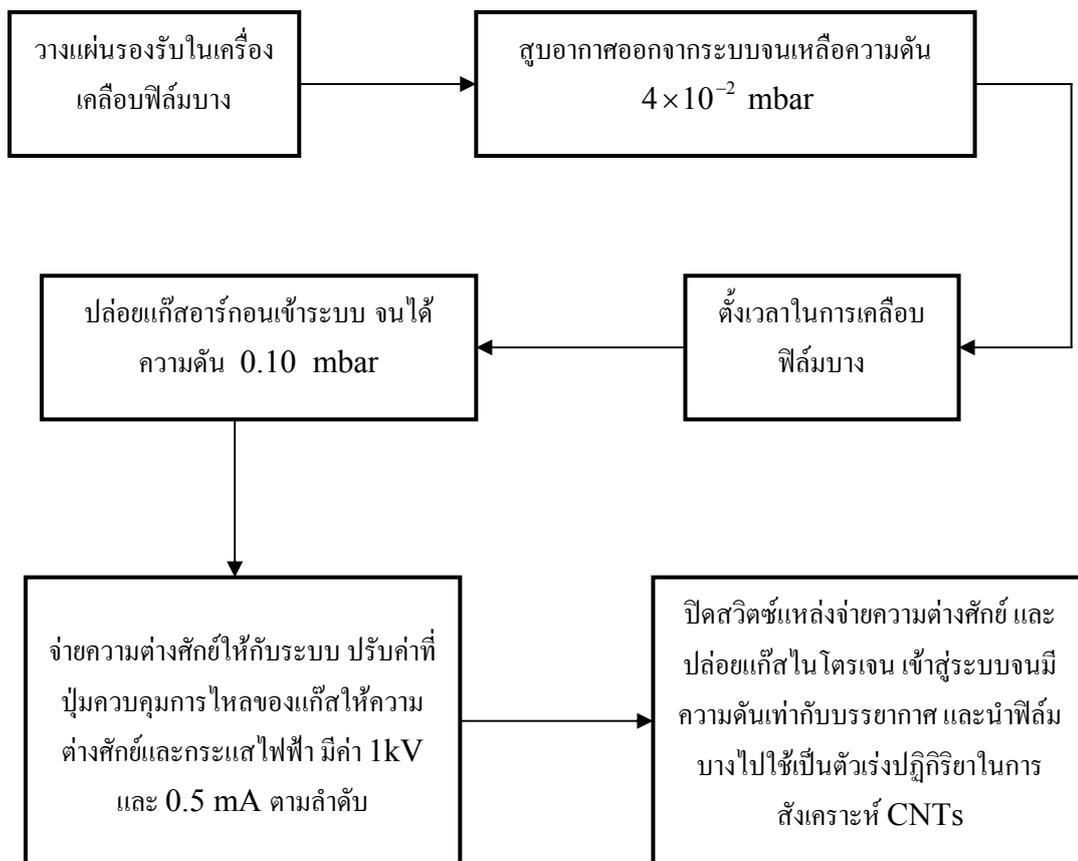
$$m_A = \frac{m}{A} \quad (4)$$

$$R = \frac{m_A}{t} \quad (5)$$

โดย m เป็นมวลของฟิล์ม

A เป็นพื้นที่ของแผ่นรองรับกระจกสไลด์

t เป็นเวลาที่ใช้ในการเคลือบ



ภาพที่ 25 แผนภาพขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางเหล็กด้วยวิธี ดีซี-สปีดเตอริง

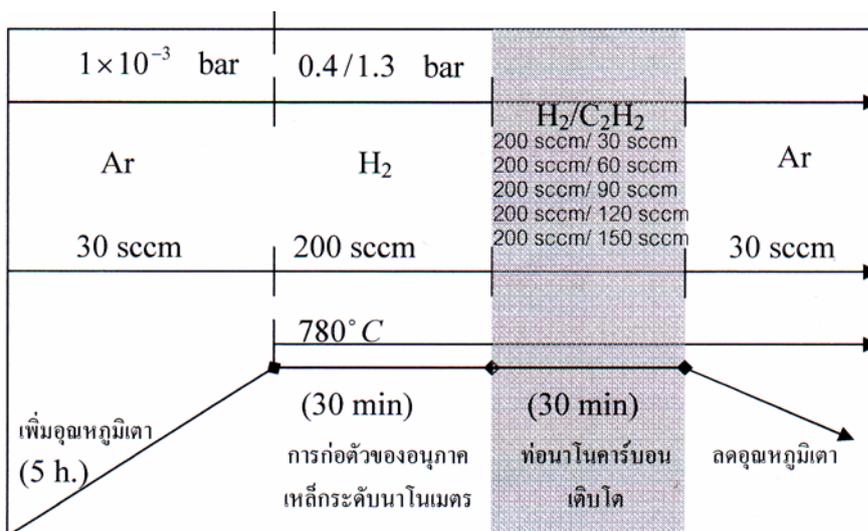
2. การวัดอุณหภูมิตามตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิกิริยา ในเตาเผา

การวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี Thermal CVD โดยใช้เตาเผาที่มีลักษณะ 2 โชน ดังนั้นที่ตำแหน่งต่างๆภายในท่อภาชนะปฏิกิริยาตามแนวความยาว จะมีอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ดำเนินการวัดอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆ ดังนี้

เปิดสวิตซ์เตาเผาที่ใส่ท่อภาชนะปฏิกิริยาไว้แล้ว ให้อุณหภูมิของเตาเท่ากับ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส จากนั้นวัดอุณหภูมิภายในท่อที่ตำแหน่งห่างจากปลายท่อภาชนะปฏิกิริยา ด้านซ้ายเป็นระยะ 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95, 105, 115, 125 และ 135 เซนติเมตร โดยใช้เทอร์มอคัปเปิลพร้อมจอแสดงผล LCD ขั้นตอนสุดท้าย ทำการลดอุณหภูมิเตาเผาลงมาที่อุณหภูมิห้อง และปิดสวิตซ์เตาเผา

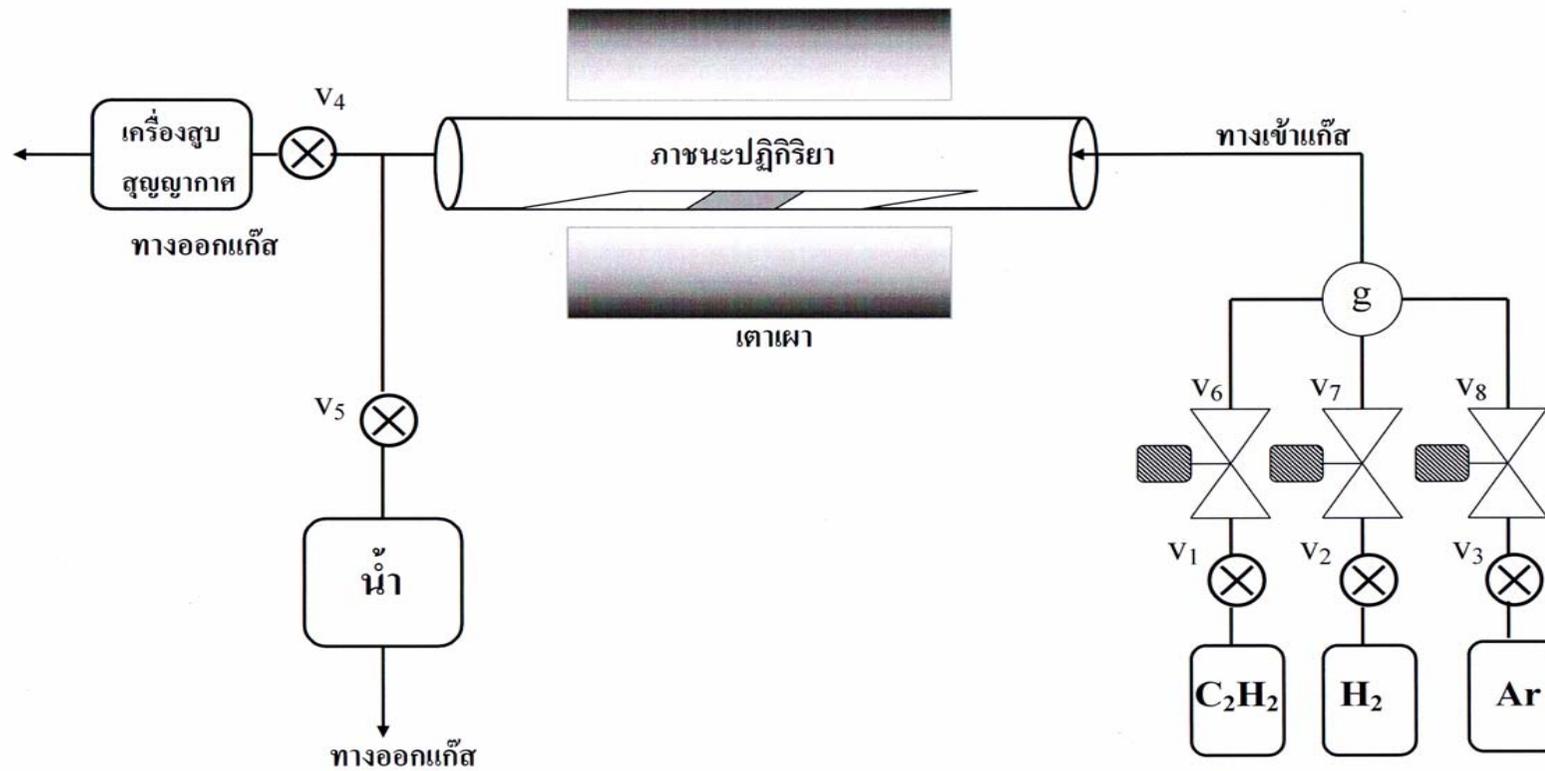
3. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี Thermal CVD

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี Thermal CVD โดยใช้ท่อเหล็กกล้าไม่ เป็นสนิม เป็นภาชนะปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ที่ความดันสูงกว่าบรรยากาศ เท่ากับ 1.3 บาร์ และที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ เท่ากับ 0.4 บาร์ โดยมีวิธีการดังนี้



ภาพที่ 26 ขั้นตอนและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

นำฟิล์มบางเหล็กใส่ในภาชนะปฏิกิริยา เปิดเตาเผาและเครื่องสูบลมสุญญากาศโรตารี ปล่อย แก๊สอาร์กอนเข้าไปในภาชนะปฏิกิริยาที่อัตราการไหล 30 sccm เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์บน ฟิล์มบางเหล็กขณะอุณหภูมิเพิ่ม ใช้เวลาประมาณ 5 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิเตาเท่ากับ 750 องศา เซลเซียส (ใช้เทอร์มอคัปเปิลวัดอุณหภูมิตำแหน่งที่วางตัวอย่างได้ 780 องศาเซลเซียส) ปิดแก๊ส อาร์กอนและปล่อยแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm เข้าไปในภาชนะปฏิกิริยา ขั้นตอน นี้เป็นการขจัดออกไซด์บนฟิล์มบางเหล็ก และเปลี่ยนฟิล์มบางเหล็กเป็นอนุภาคเหล็กระดับนาโน เมตร ใช้เวลาประมาณ 30 นาที หลังจากนั้นปล่อยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm เข้าไปในภาชนะปฏิกิริยาขั้นตอนนี้เป็น การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน ใช้เวลา ประมาณ 30 นาที ขั้นตอนสุดท้ายปิดสวิตซ์เตาเผาและปล่อยแก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 30 sccm เข้าไปในภาชนะปฏิกิริยาเพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอน รอจนอุณหภูมิเตาลดลง มาที่อุณหภูมิห้องและเก็บตัวอย่างไปวิเคราะห์



ภาพที่ 27 ระบบเตรียมการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธี Thermal CVD 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 (metering valves) และ g คือ เกจวัดความดัน

4. สถานที่และระยะเวลาทำการวิจัย

4.1 สถานที่ทำวิจัย

4.1.1 เคลือบฟิล์มบาง ศึกษาอัตราการเคลือบฟิล์มบางและสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ที่ห้องปฏิบัติการนาโนวัสดุ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

4.1.2 ศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน ที่ห้องปฏิบัติการวิทยารังสีเอกซ์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

4.1.3 ศึกษาลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน ที่หน่วยงานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน

4.1.4 ศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 ระยะเวลาทำการวิจัย

ปีการศึกษา 2548 – ปีการศึกษา 2550

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ผลการเคลือบฟิล์มและอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก

การวิจัยนี้ ได้เคลือบฟิล์มบางเหล็กด้วยวิธีซี-สปีดเตอริงโดยใช้ความต่างศักย์ 1 กิโลโวลต์ และกระแสไฟฟ้า 0.5 มิลลิแอมแปร์ โดยหาอัตราการเคลือบของเครื่องเคลือบฟิล์มบางโดยเคลือบลงบนกระจกสไลด์ที่กำหนดขนาดไว้ ผลการวัดพื้นที่ของกระจกสไลด์ แสดงดังตารางที่ 3 ส่วนมวลของกระจกสไลด์ก่อนและหลังการเคลือบฟิล์มบางเหล็กที่เวลา 5, 10 และ 15 ชั่วโมง รวมทั้งมวลฟิล์ม แสดงดังตารางที่ 4 จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้เวลาในการเคลือบนานขึ้นมวลฟิล์มจะเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 3 พื้นที่ของกระจกสไลด์ที่ใช้ในการศึกษาอัตราการเคลือบฟิล์มบาง

จำนวน ชั่วโมงที่ เคลือบ	ความยาวสไลด์ a (mm.)				ความยาวสไลด์ b (mm.)				พื้นที่ ($\times 10^{-6} \text{ m}^2$)
	ครั้งที่	ครั้งที่	ครั้งที่	เฉลี่ย	ครั้งที่	ครั้งที่	ครั้งที่	เฉลี่ย	
	1	2	3		1	2	3		
5	26.02	26.01	26.01	26.01	25.32	25.34	25.34	25.33	659.00
10	26.20	26.22	26.24	26.22	25.31	25.32	25.30	25.31	663.63
15	25.61	25.59	25.57	25.59	25.43	25.43	25.43	25.43	650.75

ตารางที่ 4 มวลของกระจกสไลด์ก่อนและหลังการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก

จำนวน ชั่วโมงที่ เคลือบ	มวลก่อนเคลือบ($\times 10^{-3}$) kg				มวลหลังเคลือบ($\times 10^{-3}$) kg				มวล ฟิล์ม ($\times 10^{-3}$ kg)
	ครั้งที่	ครั้งที่	ครั้งที่	เฉลี่ย	ครั้งที่	ครั้งที่	ครั้งที่	เฉลี่ย	
	1	2	3		1	2	3		
5	1.6178	1.6178	1.6178	1.6178	1.6180	1.6180	1.6180	1.6180	0.0002
10	1.6232	1.6232	1.6232	1.6232	1.6235	1.6236	1.6236	1.6236	0.0004
15	1.6010	1.6010	1.6010	1.6010	1.6016	1.6016	1.6016	1.6016	0.0006

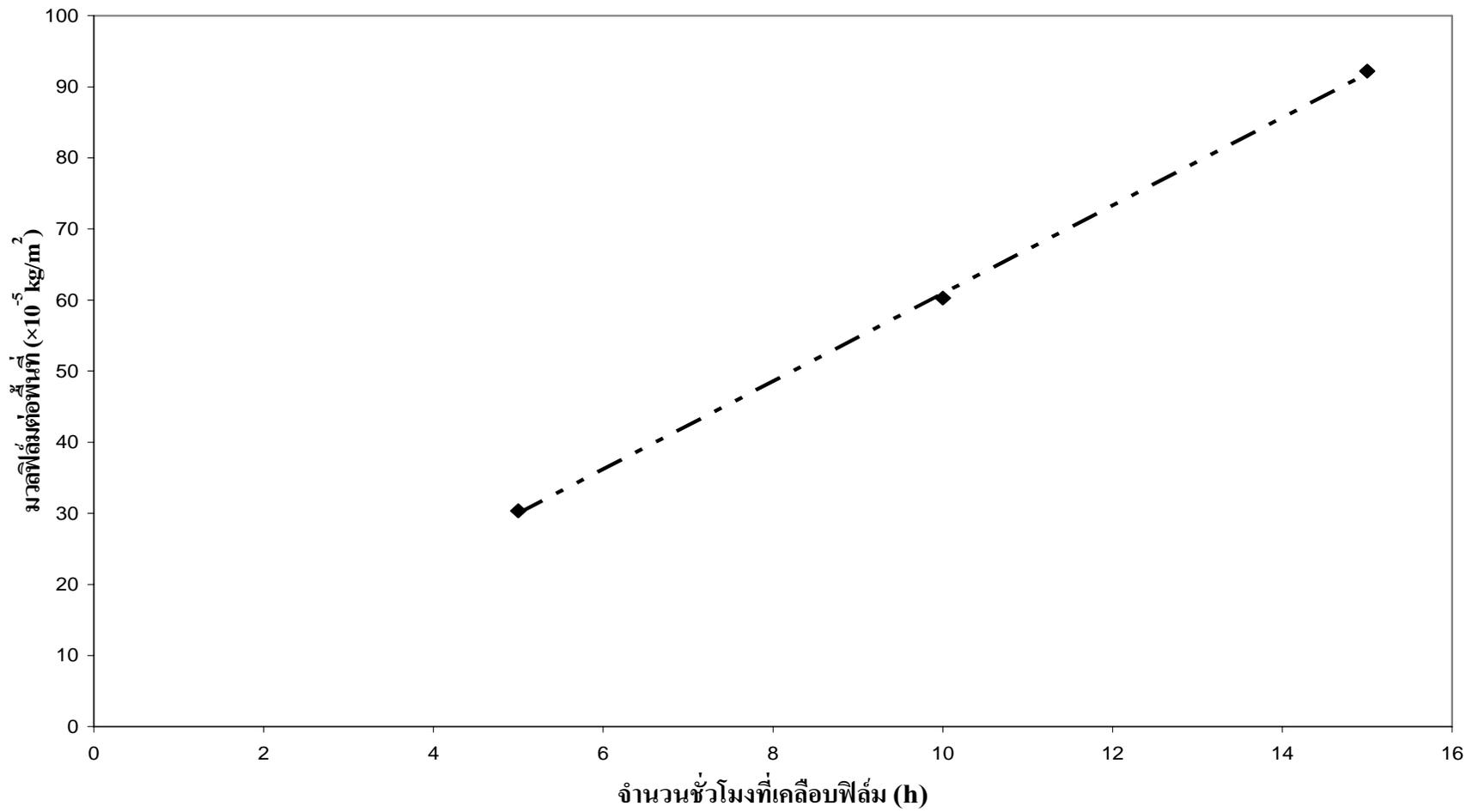
มวลฟิล์มต่อพื้นที่และอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก สามารถคำนวณได้จากสมการ (4) และ (5) ตามลำดับ และเมื่อเขียนกราฟระหว่างมวลฟิล์มต่อพื้นที่และจำนวนชั่วโมงที่เคลือบฟิล์ม จะได้เส้นกราฟดังภาพที่ 28

ตารางที่ 5 มวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่และอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก

จำนวนชั่วโมงที่เคลือบ (h)	มวลฟิล์มบางเหล็กต่อ พื้นที่ ($\times 10^{-5}$ kg/m ²)	อัตราการเคลือบ ($\times 10^{-5}$ kg/m ² ·h)	อัตราการเคลือบ เฉลี่ย ($\times 10^{-5}$ kg/m ² ·h)
5	30.35	6.068	
10	60.27	6.027	6.080
15	92.20	6.145	

2. ผลการวัดอุณหภูมิตามตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิริยาในเตาเผา

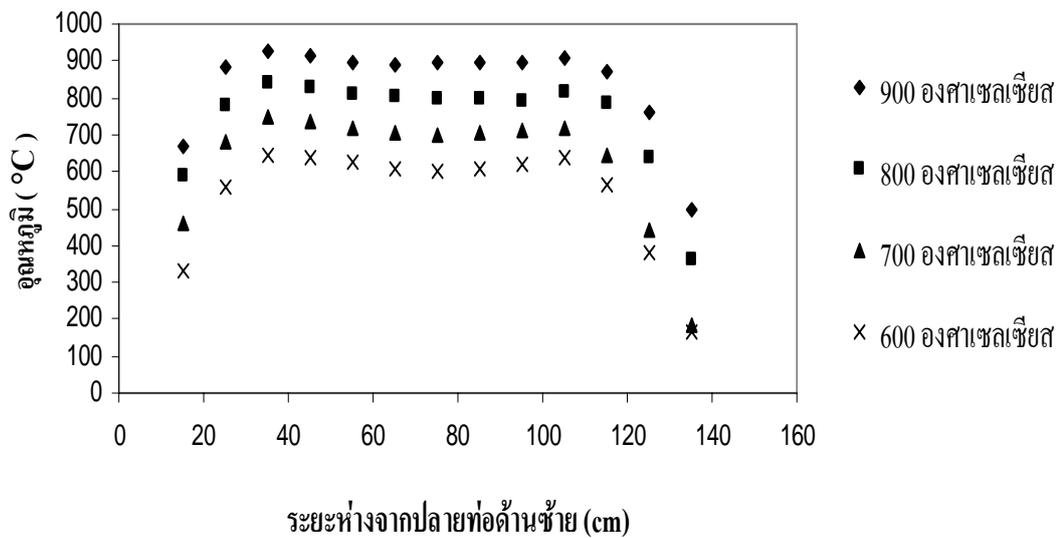
ผลการวัดอุณหภูมิตามตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิริยาในเตาเผา แสดงดังตารางที่ 6 โดยวัดอุณหภูมิภายในท่อที่ตำแหน่งห่างจากปลายด้านซ้ายของท่อเป็นระยะ 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95, 105, 115, 125 และ 135 เซนติเมตร โดยเปิดเตาเผาที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส โดยแนวโน้มทุกอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของท่อจะสอดคล้องกัน ตำแหน่งที่ท่อมีอุณหภูมิสูงสุดจะห่างจากปลายด้านซ้ายเป็นระยะ 35 เซนติเมตร และอุณหภูมิต่ำสุดที่ระยะ 135 เซนติเมตร แสดงดังตารางที่ 6 และเมื่อเขียนกราฟระหว่างระยะห่างจากปลายท่อด้านซ้ายของภาชนะปฏิริยาและอุณหภูมิ จะได้เส้นกราฟ ดังภาพที่ 29



ภาพที่ 28 ความสัมพันธ์ระหว่างมวลฟิล์มบางเคลือบต่อพื้นที่กับจำนวนชั่วโมงที่ใช้เคลือบฟิล์มบางเคลือบ

ตารางที่ 6 อุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของภาชนะปฏิกิริยาในเตาเผา

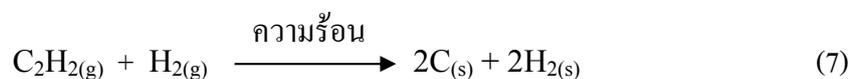
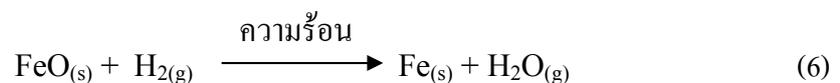
ระยะห่างจาก ปลายท่อด้านซ้าย (cm)	อุณหภูมิ 900 (°C)	อุณหภูมิ 800 (°C)	อุณหภูมิ 700 (°C)	อุณหภูมิ 600 (°C)
15	671	591	463	330
25	882	782	682	560
35	928	839	747	643
45	912	830	739	636
55	898	811	717	623
65	890	802	706	608
75	898	798	702	603
85	896	800	704	607
95	895	792	714	621
105	905	814	720	637
115	869	783	642	567
125	762	641	439	379
135	495	364	181	168



ภาพที่ 29 อุณหภูมิภายในภาชนะปฏิกิริยาที่ตำแหน่งต่างๆในเตาเผา

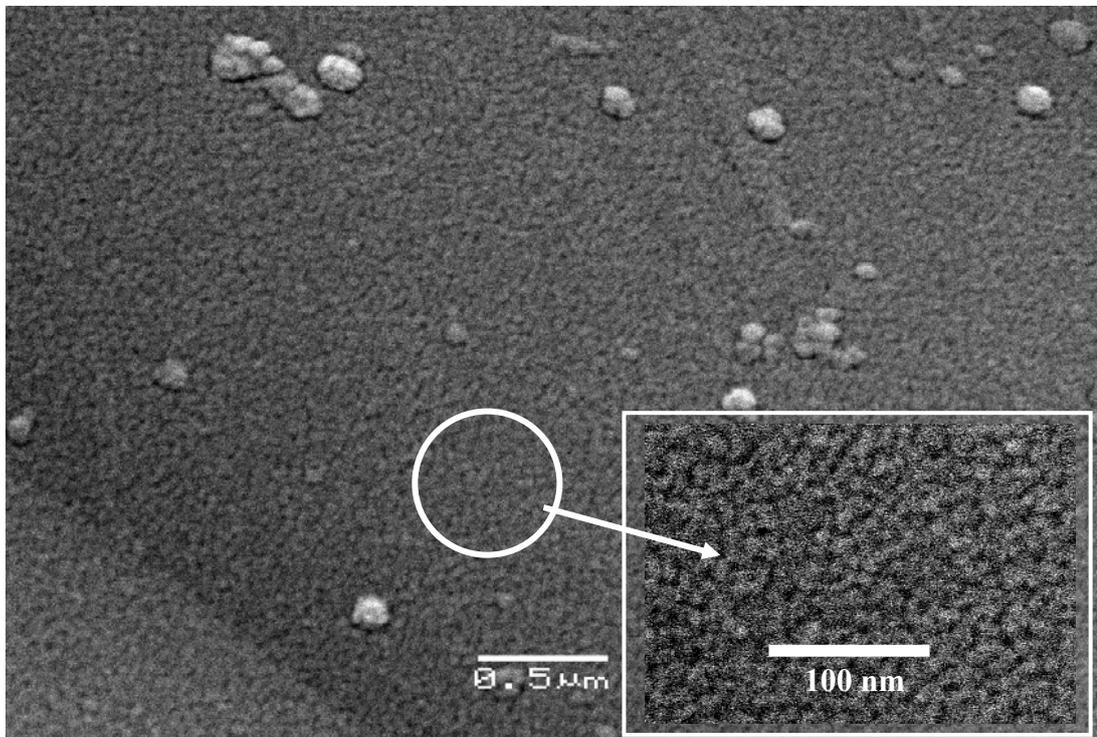
3. ผลการศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในงานวิจัยนี้ ใช้วิธี Thermal CVD ของแก๊สอะเซทิลีน ท่อนาโนคาร์บอนจะสังเคราะห์ขึ้นบนอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็ก โดยอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กเตรียมได้จากฟิล์มบางเหล็กที่ถูกอบด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นการขจัดออกไซด์ทำให้อยู่ในรูปโลหะเหล็ก ดังสมการที่ (6)



ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็ก จะมีกลไกการก่อตัวแบบ vapor-liquid-solid (VLS mechanism) ซึ่งเกี่ยวข้องกับสถานะของสาร 3 สถานะคือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ไอของคาร์บอนที่สลายตัวมาจากแก๊สอะเซทิลีนจะแพร่และสะสมอยู่บนอนุภาคเหล็ก เกิดเป็นสารประกอบเหล็กคาร์ไบด์ (Fe_3C) ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าโลหะเหล็ก ดังนั้นบริเวณผิวของโลหะเหล็กจะหลอมเหลว ซึ่งจะเป็นที่ยึดเกาะของอนุภาคคาร์บอนที่แพร่เข้ามา

อีก อนุภาคที่แพร่เข้ามาใหม่จะสร้างพันธะกับอนุภาคคาร์บอนที่มีอยู่เดิม และเกิดการก่อตัวเป็นท่อนานโนคาร์บอน ดังสมการที่ (7)

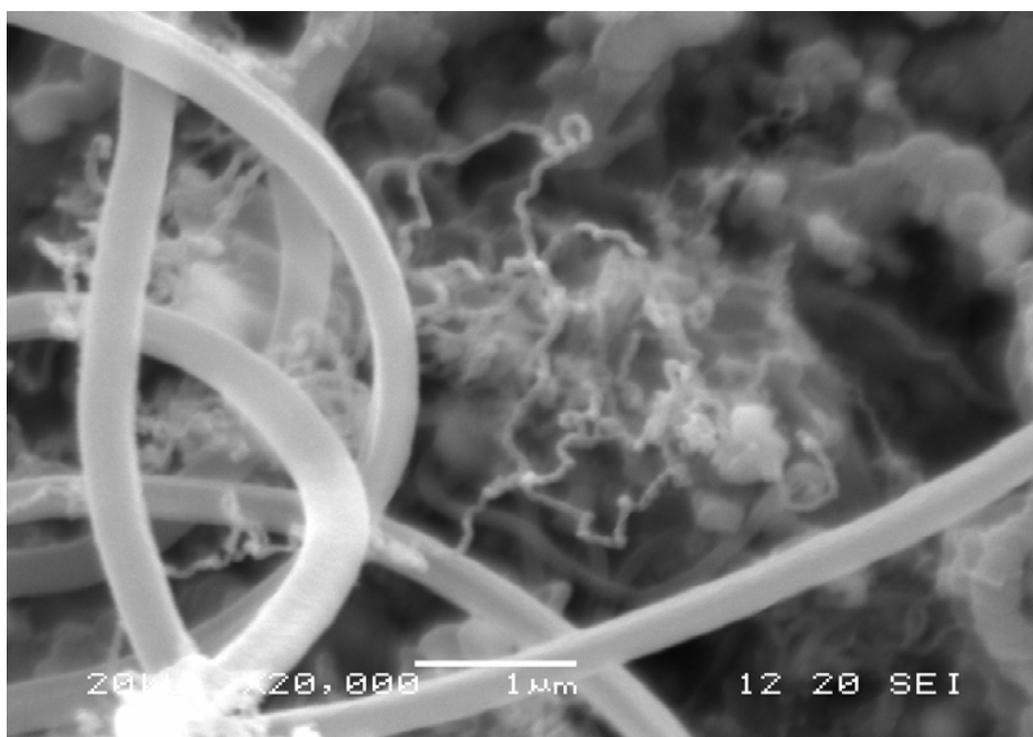


ภาพที่ 30 ภาพถ่าย SEM แสดงอนุภาคเหล็กระดับนาโนเมตร สังกะสีจากฟิล์มบางเหล็กที่อบด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 30 แสดงอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็ก สังกะสีจากฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร สังกะสีที่ความดัน 0.4 บาร์ อบด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ตัวอย่างถูกวางไว้ที่ระยะห่าง 35 เซนติเมตรจากปลายด้านซ้ายของท่อภาชนะปฏิกิริยา ใช้เทอร์มอคับเปิดวัดอุณหภูมิที่ตำแหน่งนี้ได้อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส จากงานวิจัยของ Yoon-Taek Jang (2003) ฟิล์มบางตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อตัวเป็นอนุภาคระดับนาโนเมตรที่มีขนาดเล็ก เมื่อนำไปอบด้วยแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และเมื่อนำไปสังเคราะห์ท่อนานโนคาร์บอน ท่อจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าเมื่ออบด้วยแก๊สแอมโมเนีย จากภาพที่ 30 แสดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคเหล็กประมาณ 20 นาโนเมตร

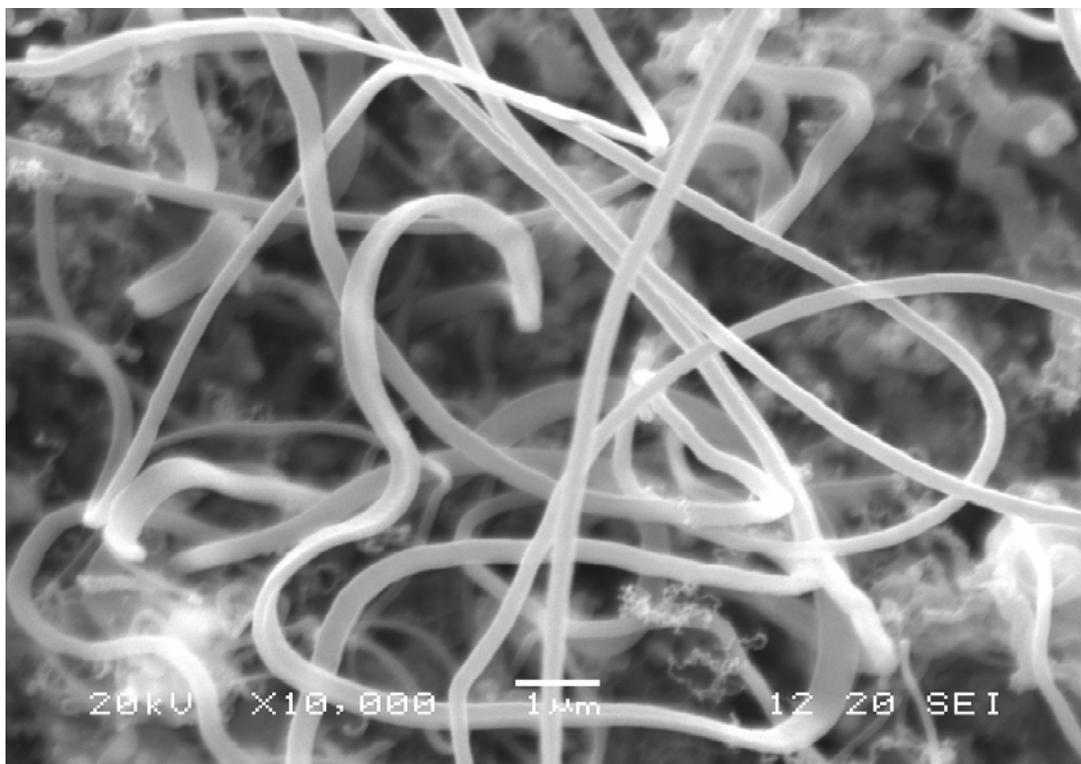
3.1 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ความดันสูงกว่าบรรยากาศ

ภาพที่ 31 คือ ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงลักษณะทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ด้วยวิธี Thermal CVD บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลต่อพื้นที่เท่ากับ 60×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร ที่ความดัน 1.3 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 120 sccm และ 200 sccm ตามลำดับ ใช้เวลาสังเคราะห์ 30 นาที ท่อนาโนคาร์บอนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 36 นาโนเมตร ด้านข้างของท่อนาโนคาร์บอน จะมีเส้นใยนาโนคาร์บอน (carbon nanofibers, CNFs) ขนาดใหญ่ที่เติบโตบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก จากภาพที่ 32 ปริมาณของเส้นใยนาโนคาร์บอนจะมีมากกว่าปริมาณของท่อนาโนคาร์บอน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนคาร์บอนประมาณ 300 นาโนเมตร จากภาพที่ 33 แสดงลักษณะท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนผนังท่อภาชนะปฏิกิริยา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 90 นาโนเมตร บริเวณรอบท่อนาโนคาร์บอนจะมีแกรไฟต์ปะปนอยู่ โดยปริมาณท่อนาโนคาร์บอนมีน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของแกรไฟต์

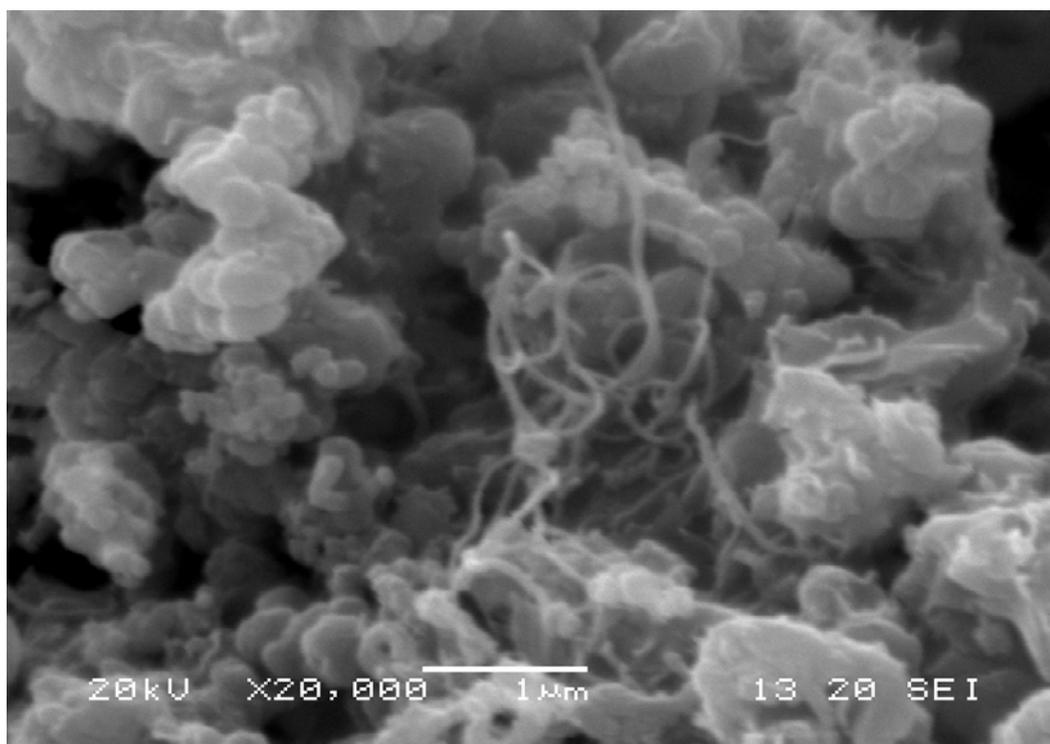


ภาพที่ 31 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลต่อพื้นที่เท่ากับ 60×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร

จากผลการทดลอง ตามภาพที่ 31 , 32 และ 33 ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กจะมีปริมาณมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนผนังท่อภาชนะปฏิกิริยา ซึ่งส่วนมากเป็นแกรไฟต์ บนฟิล์มบางเหล็กยังมีเส้นใยนาโนคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่จำนวนมากซึ่งไม่พบบนผนังท่อภาชนะปฏิกิริยา จากงานวิจัยของ Vander Wal ที่สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอน พบว่าเส้นใยนาโนคาร์บอนเกิดจาก อะตอมคาร์บอนเคลื่อนที่ได้ช้าและไม่เป็นอิสระ ใช้เวลาในการแพร่บนอนุภาคโลหะตัวเร่งปฏิกิริยานาน ทำให้ก่อรูปปกคลุมทั่วทั้งผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา และก่อตัวเป็นเส้นใยนาโนคาร์บอนในที่สุด



ภาพที่ 32 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนคาร์บอนสังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลต่อพื้นที่เท่ากับ 60×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร

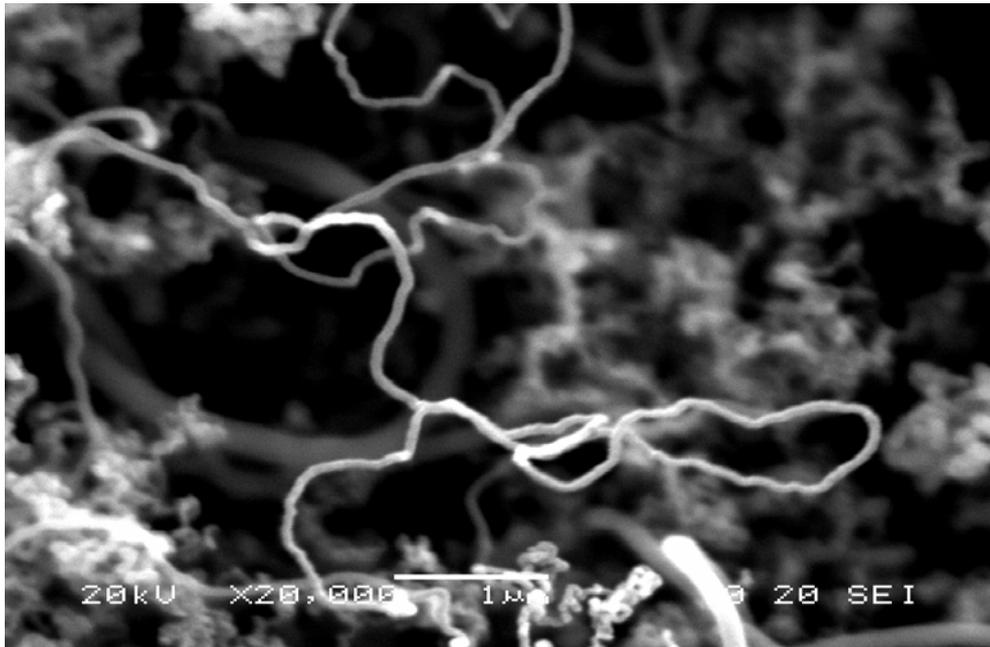


ภาพที่ 33 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนผนังภาชนะปฏิกิริยา ที่ความดัน 1.3 บาร์

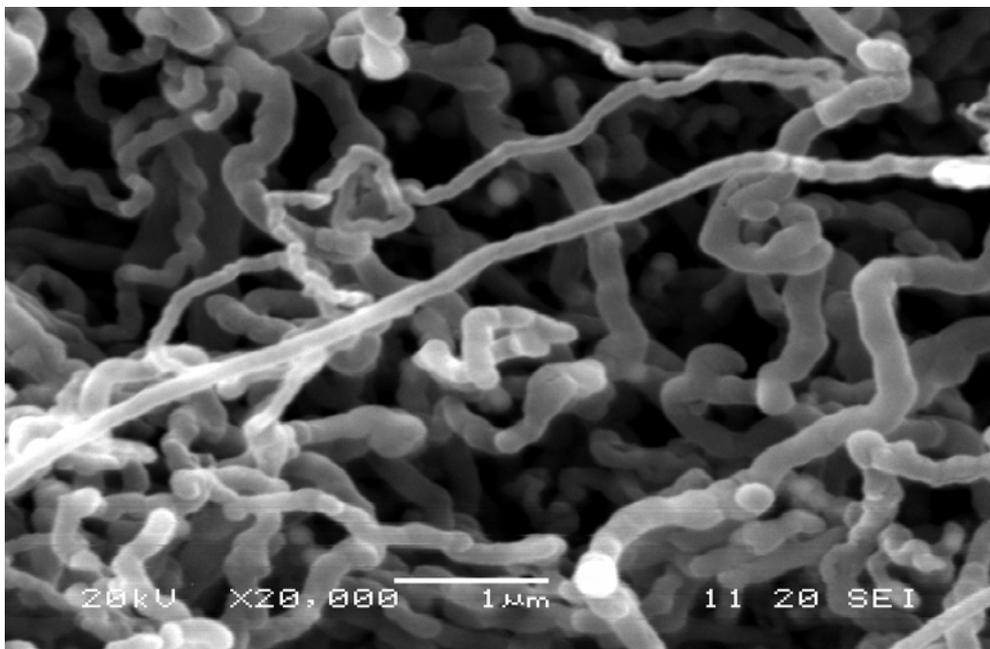
3.2 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ

3.2.1 การศึกษาอิทธิพลของมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่ที่มีต่อท่อนาโนคาร์บอน

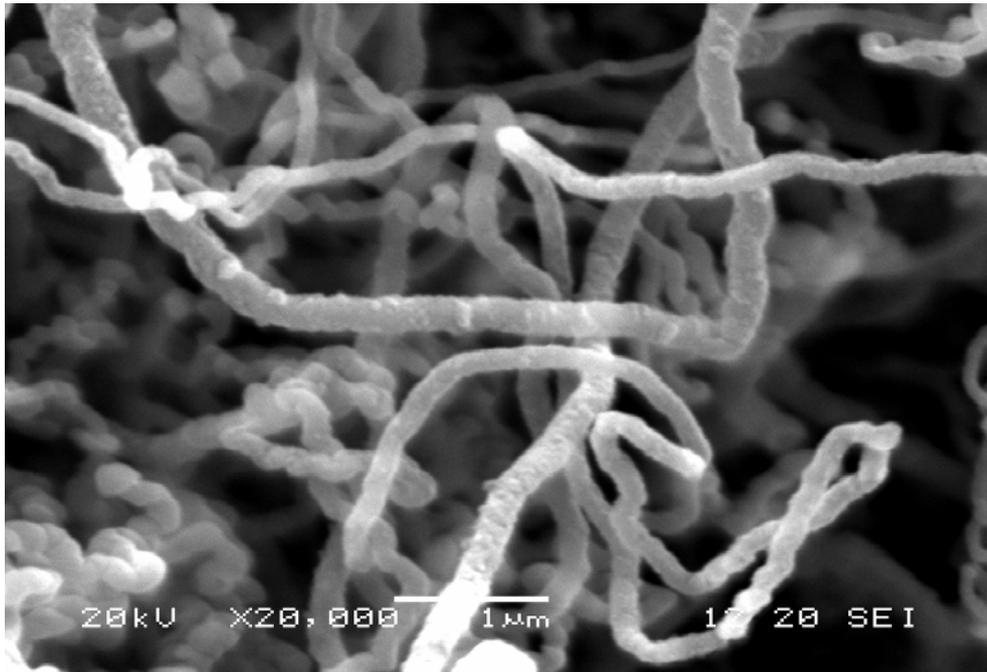
ฟิล์มบางเหล็กถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธี Thermal CVD ด้วยแก๊สอะเซทิลีน โดยทำการเคลือบฟิล์มบางเหล็กลงบนแผ่นรองรับควอทซ์ที่มวลฟิล์มต่อพื้นที่มีค่า 30×10^{-5} , 60×10^{-5} และ 90×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร ท่อนาโนคาร์บอนบนมวลฟิล์มต่อพื้นที่ แสดงดังภาพที่ 34, 35 และ 36 ตามลำดับ



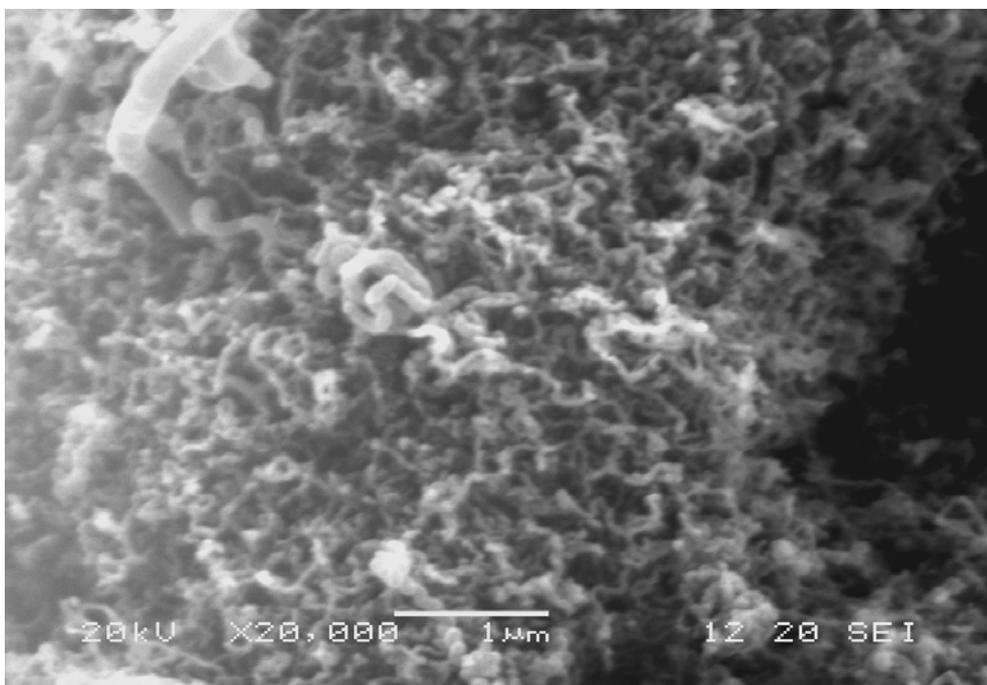
ภาพที่ 34 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังกะหร้าห้บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่ เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร



ภาพที่ 35 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังกะหร้าห้บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่ เท่ากับ 60×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร



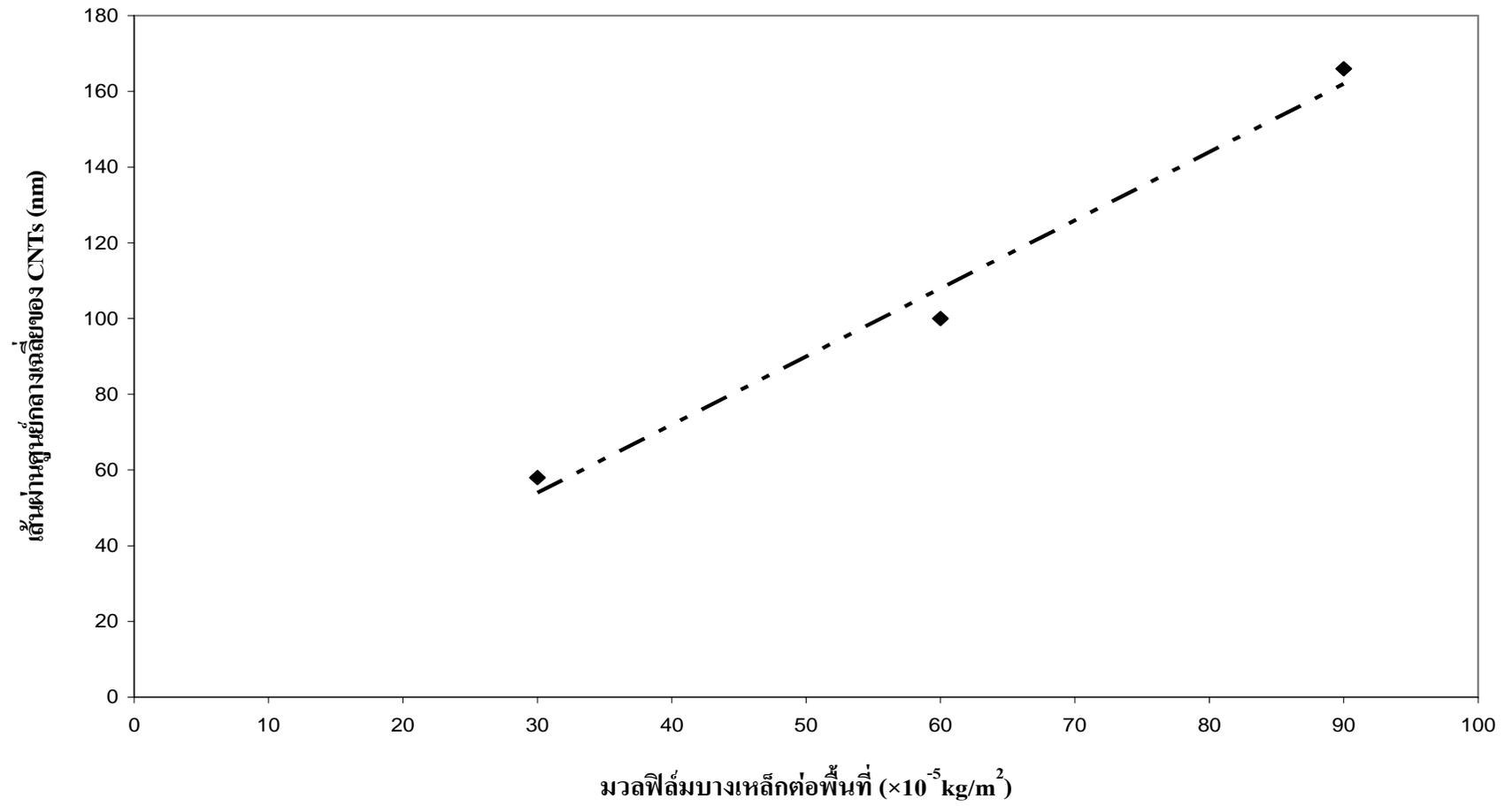
ภาพที่ 36 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังกะหรห้บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่ เท่ากับ 90×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร



ภาพที่ 37 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังกะหรห้บนผนังท่อภาชนะปฏิกิริยา ที่ความดัน 0.4 บาร์

ภาพที่ 34, 35 และ 36 คือ ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 20,000 เท่า สักระยะที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ ใช้เวลาสักระยะ 30 นาที ลักษณะท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} , 60×10^{-5} และ 90×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนคาร์บอนประมาณ 58, 100 และ 166 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า มวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่มีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน โดยมวลฟิล์มบางเหล็กที่น้อย จะทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลมาก เมื่อเขียนกราฟระหว่างมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่ กับเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน จะได้เส้นกราฟดังภาพที่ 38

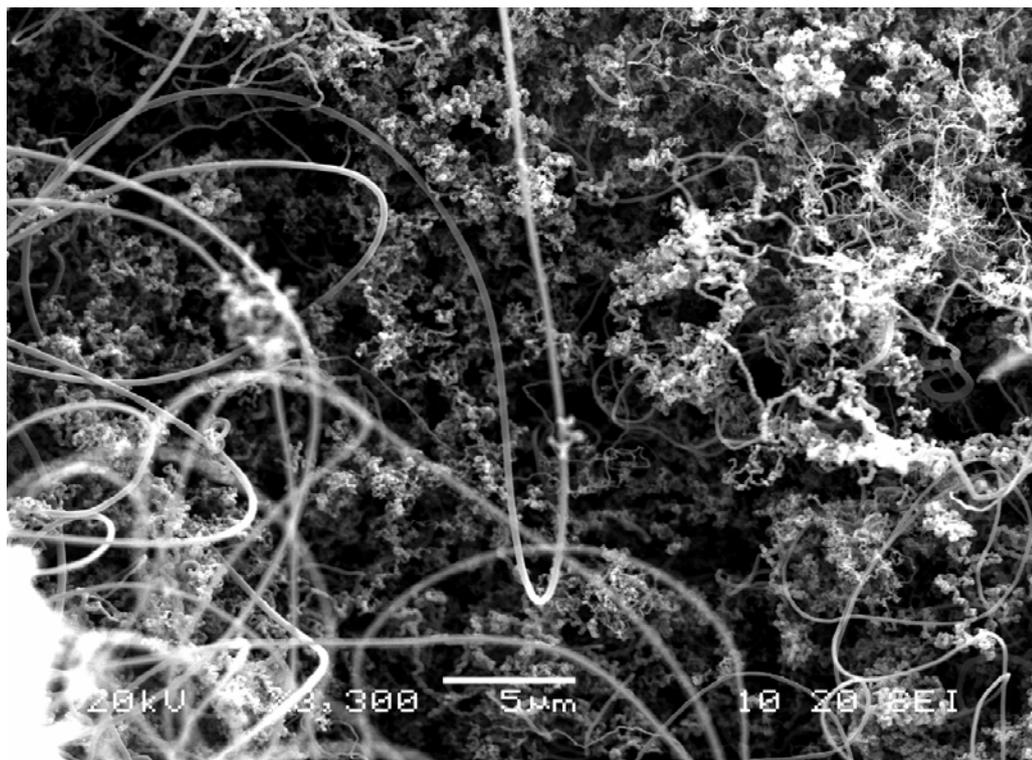
ตามภาพที่ 33 และ 37 เปรียบเทียบลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนผนังภาชนะปฏิกิริยาที่ความดันสูงกว่าบรรยากาศและต่ำกว่าบรรยากาศ ตามลำดับ โดยที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศที่จะมีลักษณะที่สั้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อจะใกล้เคียงกันทั้งหมด แต่ที่ความดันสูงกว่าบรรยากาศท่อนาโนคาร์บอนจะมีปริมาณน้อย ส่วนใหญ่จะเป็นแกร์ไฟต์



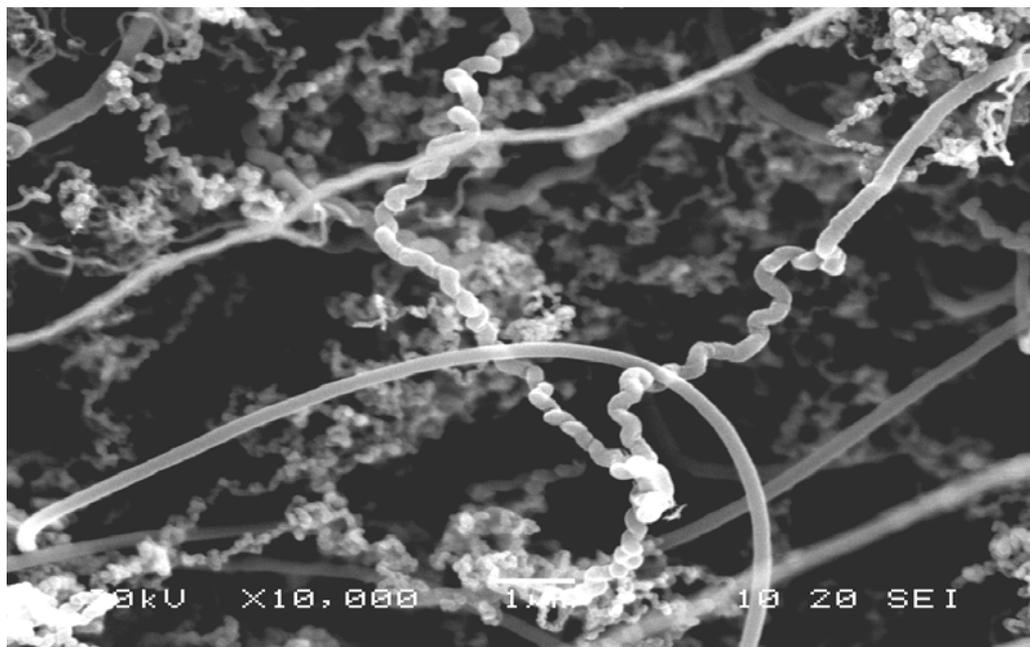
ภาพที่ 38 ความสัมพันธ์ระหว่างมวลฟิล์มบางเหลือต่อพื้นที่กับเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs

3.2.2 การศึกษาการก่อตัวและคำหนิชของท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็ก

จากภาพที่ 39 คือ ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 3,300 เท่า แสดงลักษณะท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร สังเคราะห์ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ ใช้เวลาสังเคราะห์ 30 นาที ท่อนาโนคาร์บอนจะมีขนาดต่างๆกัน โดยท่อที่มีขนาดใกล้เคียงกันจะอยู่บริเวณเดียวกัน เนื่องจากขนาดของอนุภาคเหล็กที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดที่ต่างๆ และขนาดใกล้เคียงกันจะอยู่บริเวณเดียวกัน นั่นคือ ขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีผลต่อขนาดของท่อนาโนคาร์บอน โดยบริเวณที่อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่จะได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ ถ้าอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็ก ท่อนาโนคาร์บอนก็จะมีขนาดเล็ก



ภาพที่ 39 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่ $30 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2$

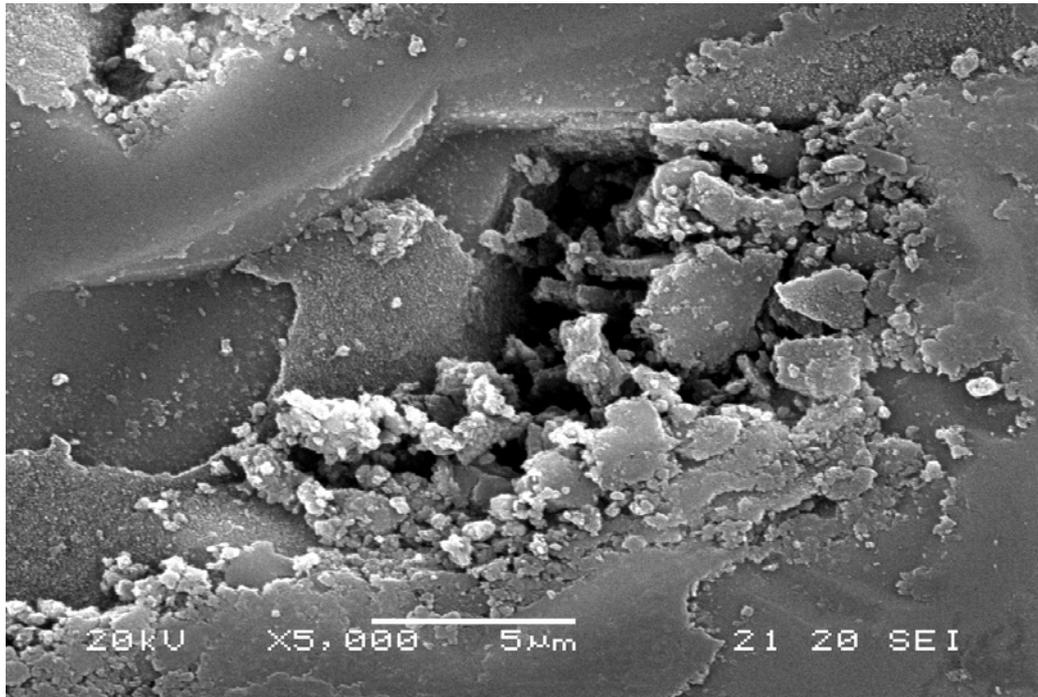


ภาพที่ 40 ภาพถ่าย SEM แสดงตำหนิของ CNTs บนฟิล์มบางเหล็ก

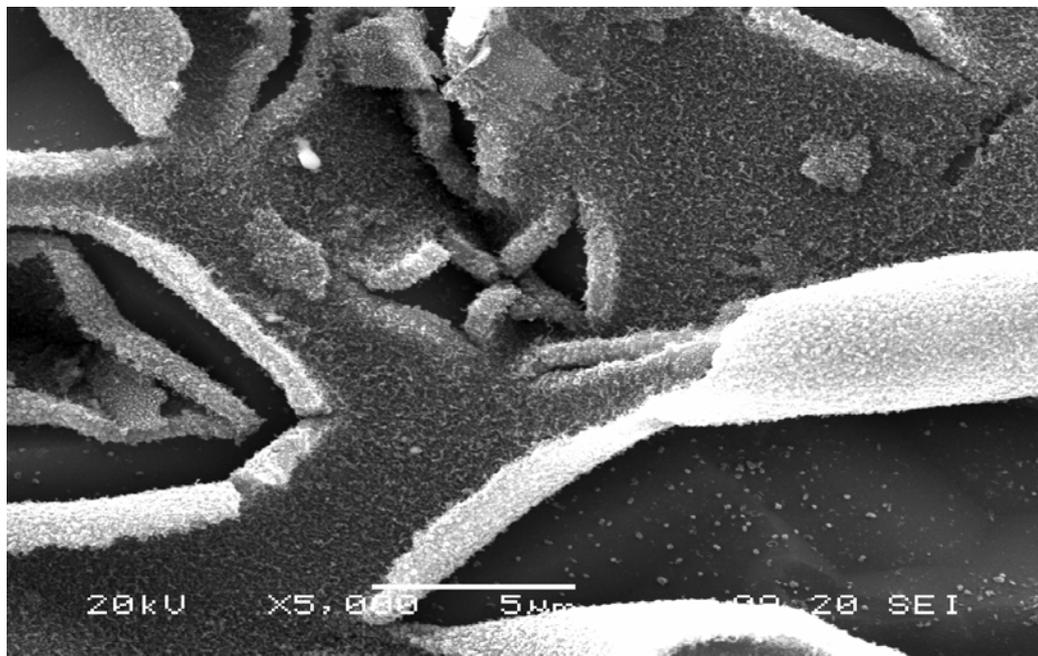
ภาพที่ 40 คือ ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า แสดงลักษณะท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร สังเคราะห์ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนและแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ ใช้เวลาสังเคราะห์ 30 นาที แสดงให้เห็นตำหนิของท่อนาโนคาร์บอนที่ขดคล้ายสปริง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 220 นาโนเมตร การขดคล้ายสปริงของท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากเกิดตำหนิของท่อ อะตอมคาร์บอนที่ยึดกันเป็นท่อโดยปกติจะยึดกันเป็นวงปิดหกเหลี่ยม แต่บริเวณที่โค้งงอของท่อ อะตอมคาร์บอนยึดกันแบบวงปิดห้าเหลี่ยมกับวงปิดเจ็ดเหลี่ยม ต่อเนื่องสลับกันไปเรื่อยๆ ทำให้ท่อขดตัวคล้ายสปริง

3.2.3 การศึกษาอิทธิพลของอัตราการไหลแก๊สอะเซทิลีนที่มีต่อท่อนาโนคาร์บอน

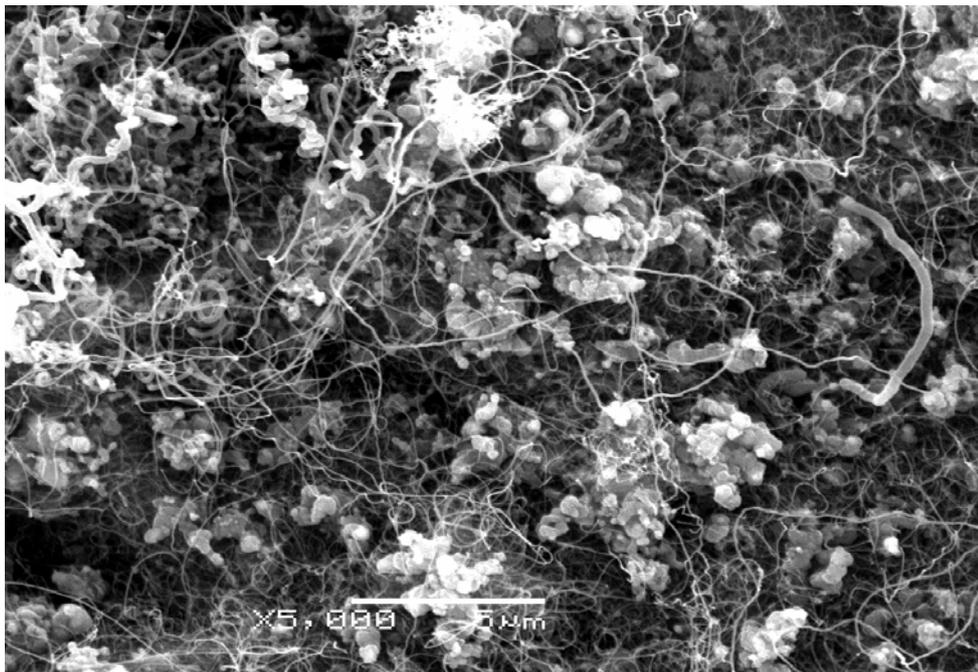
ก. ปริมาณของท่อนาโนคาร์บอน ฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์โดยวิธี Thermal CVD ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm สังเคราะห์ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส



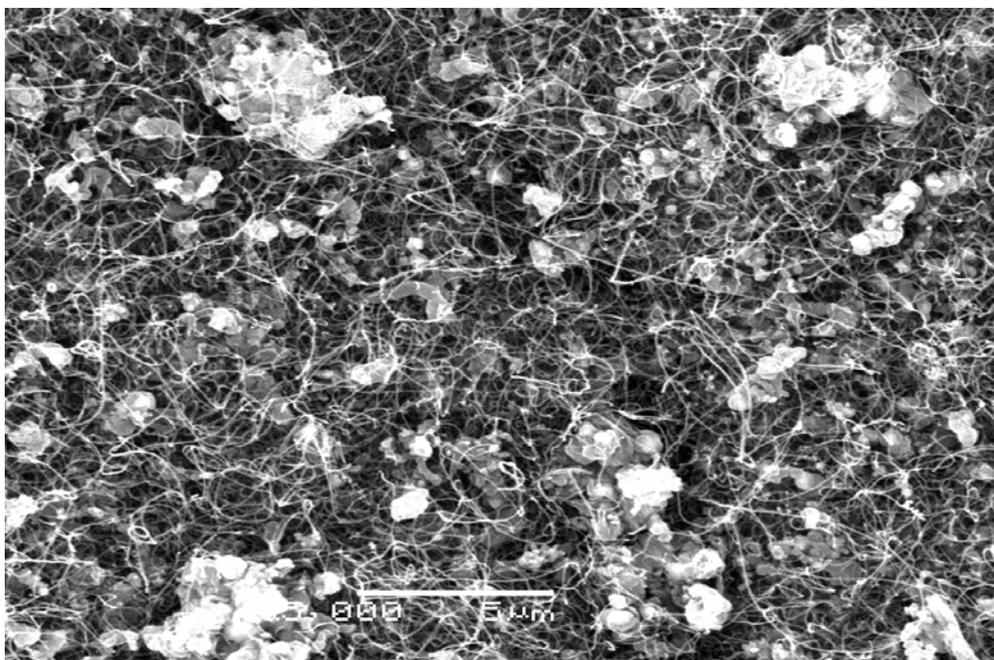
ภาพที่ 41 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 30 และ 200 sccm ตามลำดับ



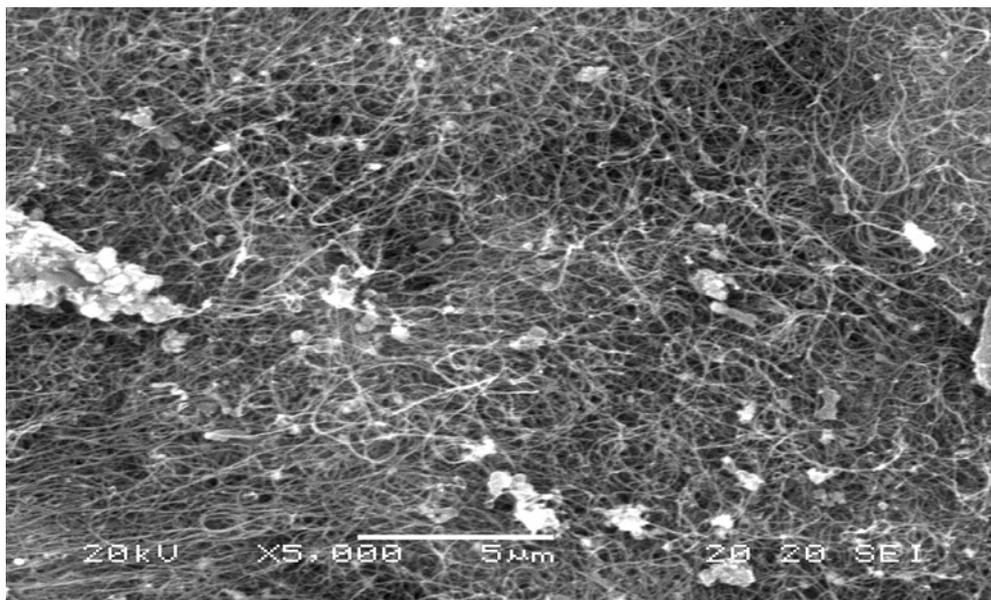
ภาพที่ 42 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 60 และ 200 sccm ตามลำดับ



ภาพที่ 43 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่ อัตราการไหล 90 และ 200 sccm ตามลำดับ



ภาพที่ 44 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่ อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ

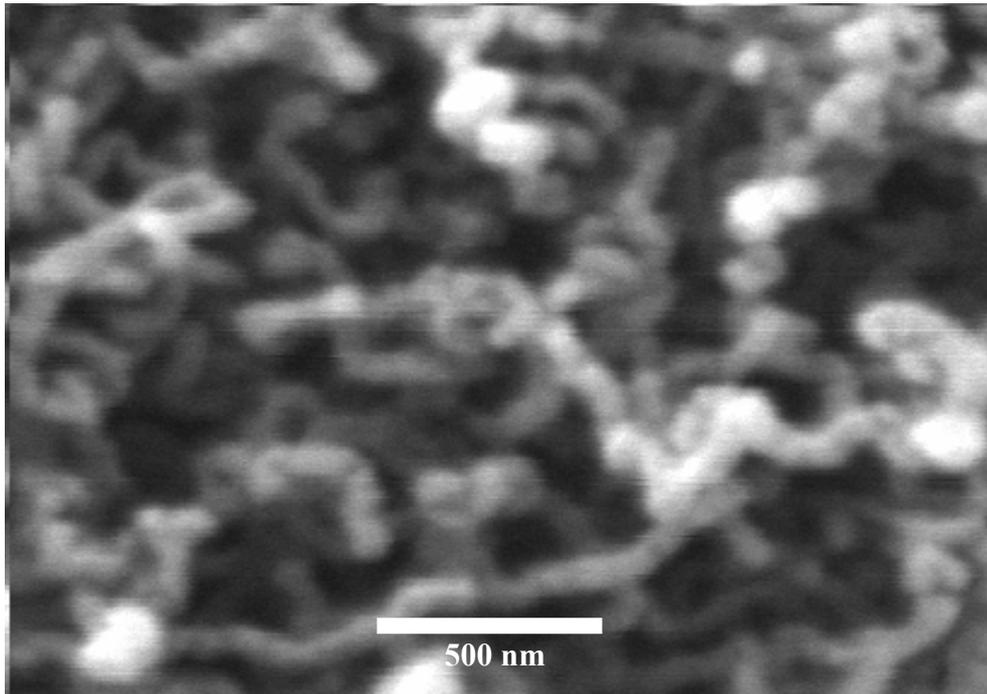


ภาพที่ 45 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 5000 เท่า ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่ อัตราการไหล 150 และ 200 sccm ตามลำดับ

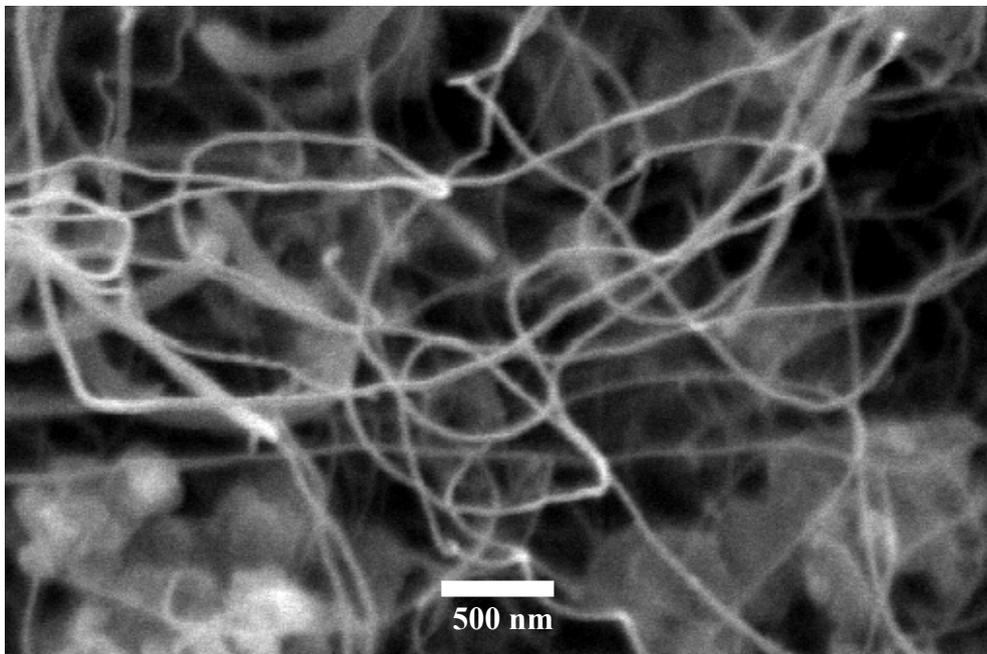
ภาพที่ 41, 42, 43, 44 และ 45 คือ ภาพถ่าย SEM แสดงผลการดำเนินการสังเคราะห์ท่อ นาโนคาร์บอน ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส อนุภาคเหล็กระดับนาโนเมตร ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกสังเคราะห์จากฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร สังเคราะห์ท่อ นาโนคาร์บอนโดยใช้แก๊สอะเซทิลีนที่มีอัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm

จากภาพถ่าย SEM พบว่าอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนมีผลต่อปริมาณท่อ นาโนคาร์บอน เมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเพิ่มมากขึ้น ปริมาณของท่อ นาโนคาร์บอนก็เพิ่มมากขึ้น นั่นคือปริมาณของท่อ นาโนคาร์บอนแปรผันตรงกับอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน และเมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนน้อยเกินไป ท่อ นาโนคาร์บอนจะไม่สามารถสังเคราะห์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคเหล็กได้

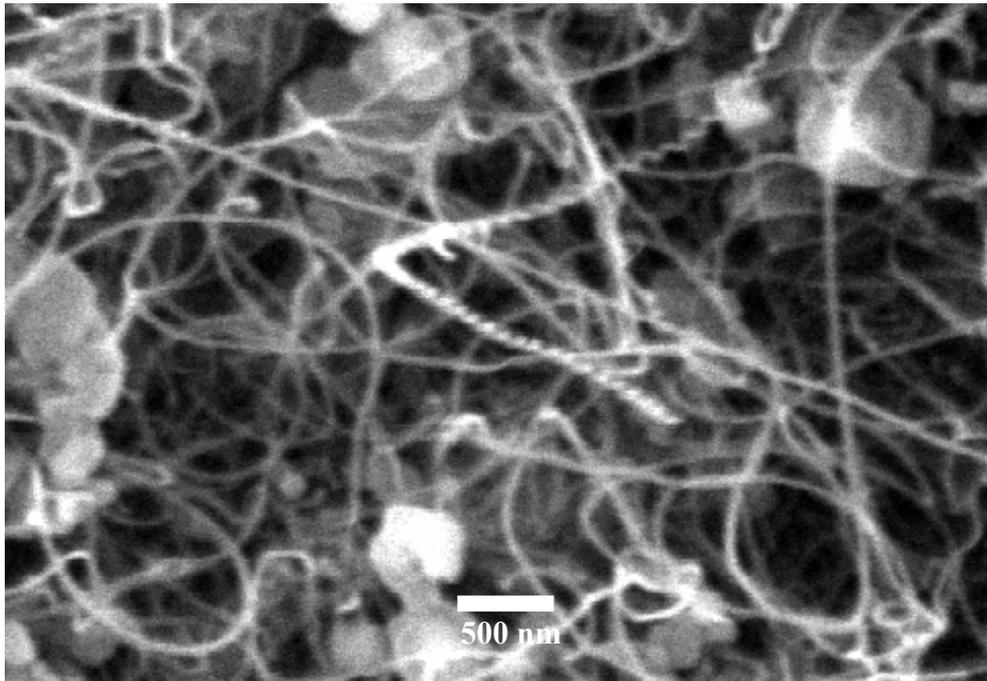
ข. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ นาโนคาร์บอน ฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อ พื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อ นาโนคาร์บอน ศึกษาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ นาโนคาร์บอน สังเคราะห์โดยวิธี Thermal CVD ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm สังเคราะห์ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส



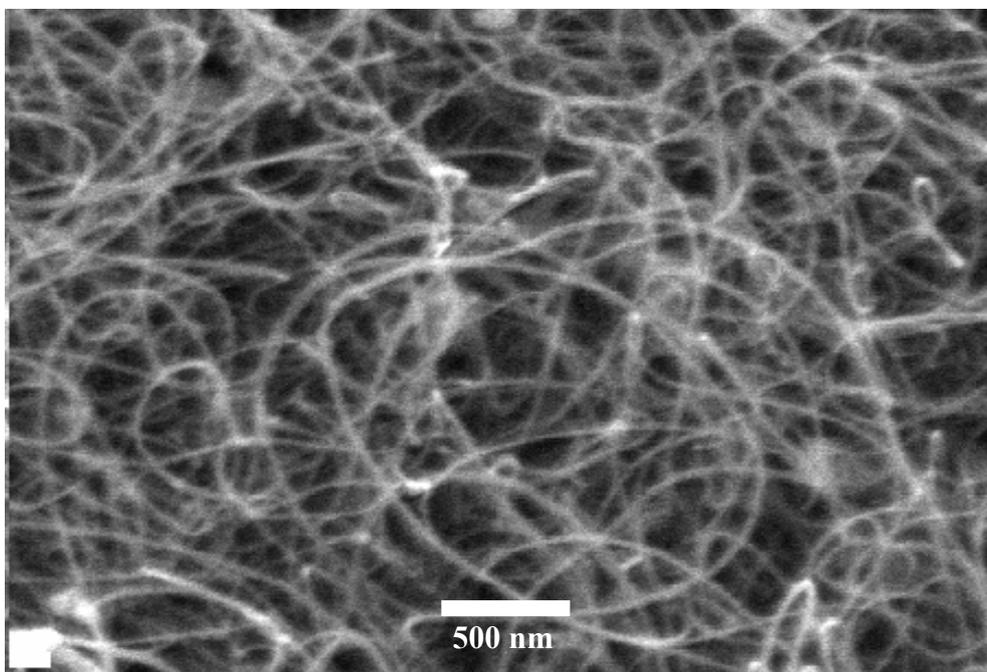
ภาพที่ 46 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 60 และ 200 sccm ตามลำดับ



ภาพที่ 47 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 90 และ 200 sccm ตามลำดับ

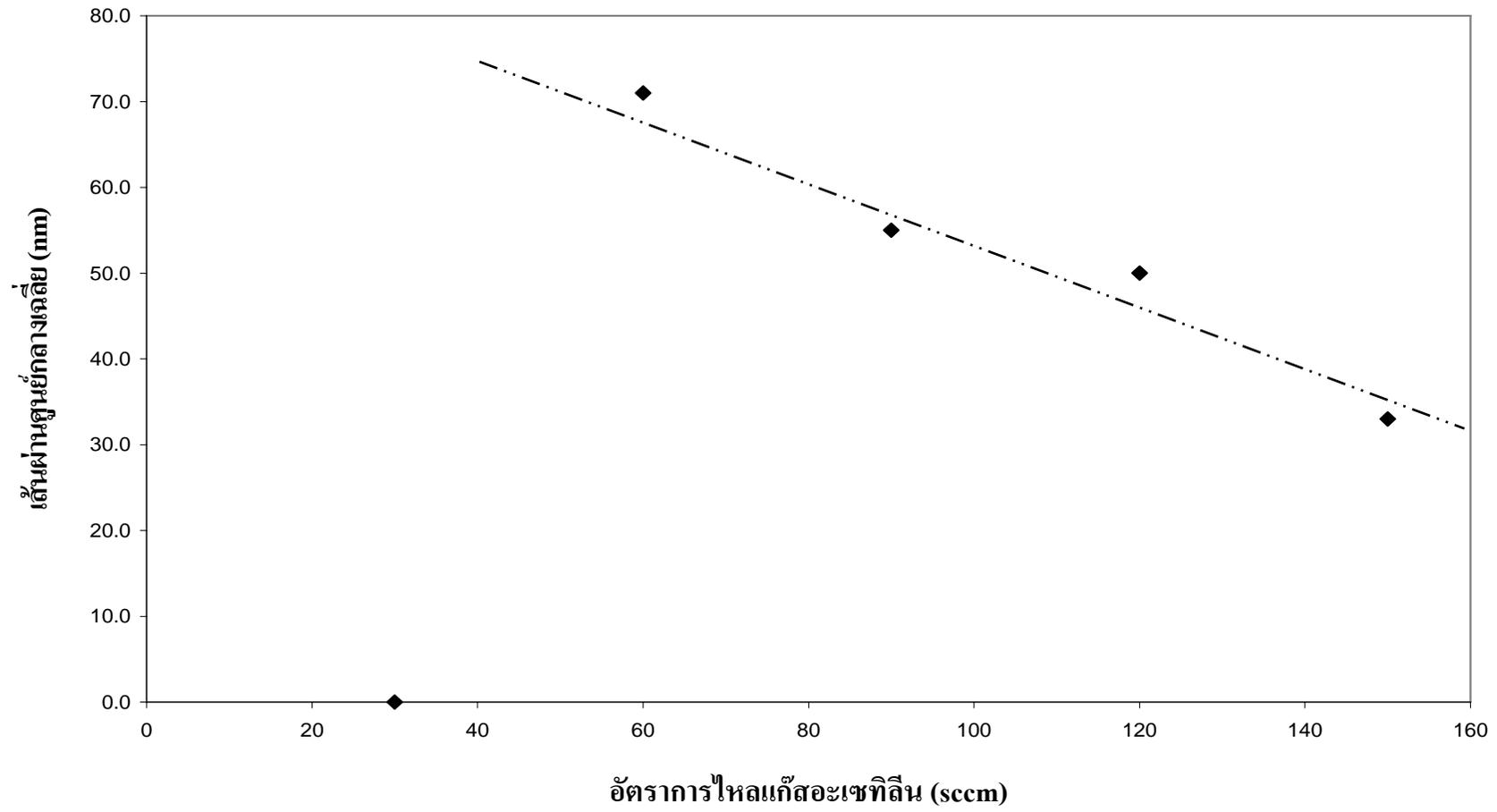


ภาพที่ 48 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ



ภาพที่ 49 ภาพถ่าย SEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 150 และ 200 sccm ตามลำดับ

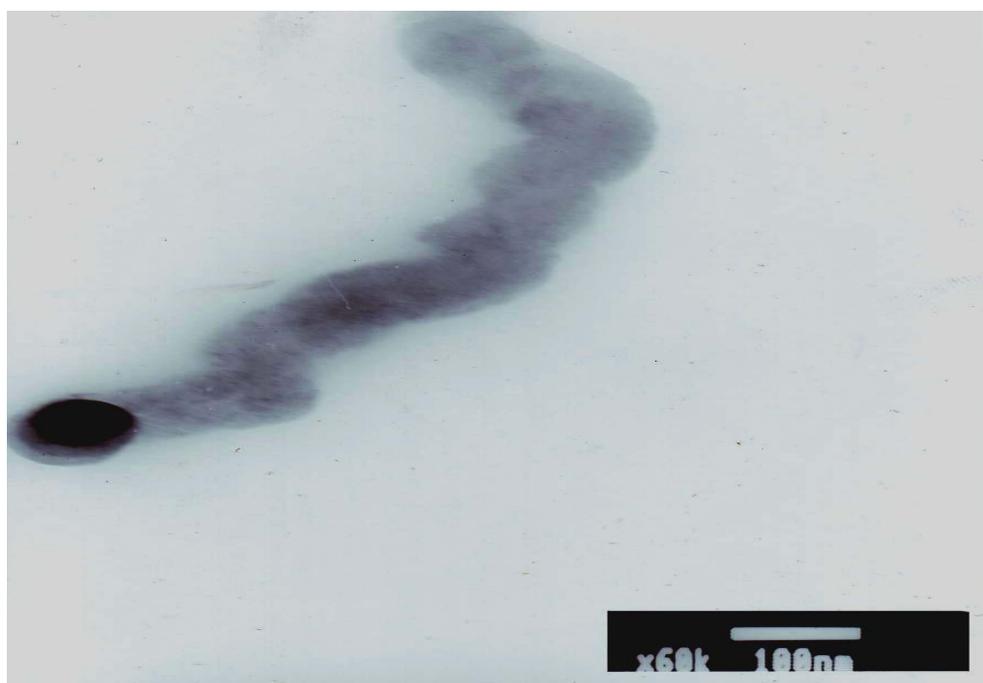
ภาพที่ 46, 47, 48 และ 49 แสดงท่อนาโนคาร์บอน ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 71, 55, 50 และ 33 นาโนเมตร ตามลำดับ และ ภาพที่ 50 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของท่อนาโนคาร์บอน จากแนวโน้มของกราฟแสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเพิ่มมากขึ้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนจะลดลง นั่นคือ อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนแปรผกผันกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 50 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลแก๊สอะเซทิลีนกับเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ CNTs

4. ผลการศึกษาลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

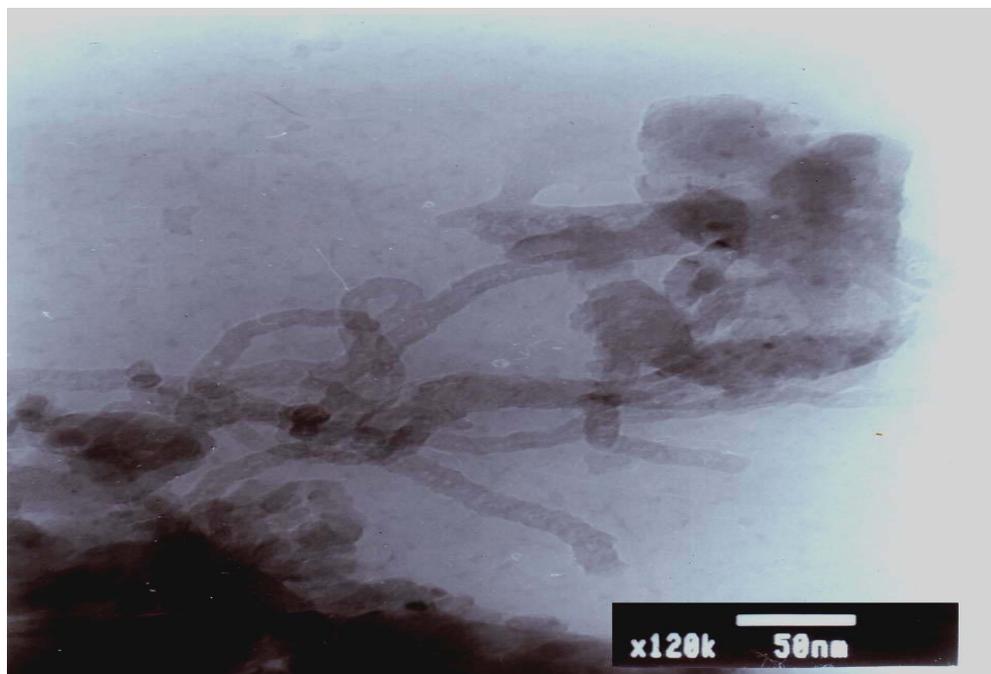
ฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ถูกวางไว้ที่ตำแหน่ง 35 เซนติเมตร ห่างจากปลายด้านซ้ายท่อภาชนะปฏิกิริยา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านใช้ตรวจสอบลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนและการปิดลงของปลายท่อ สังเคราะห์โดยวิธี Thermal CVD ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm



ภาพที่ 51 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 60 และ 200 sccm ตามลำดับ



ภาพที่ 52 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 90 และ 200 sccm ตามลำดับ



ภาพที่ 53 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 120 และ 200 sccm ตามลำดับ



ภาพที่ 54 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 และ H_2 ที่อัตราการไหล 150 และ 200 sccm ตามลำดับ

ภาพที่ 51, 52, 53 และ 54 แสดงภาพถ่าย TEM ของท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm โดยที่อัตราการไหล 30 sccm ไม่พบท่อนาโนคาร์บอน จากภาพแสดงลักษณะรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอนแบบต่างๆ ช่องว่างตรงกลางท่อ ระบุได้ว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง เส้นที่บิดจากช่องกลวงแสดงถึงผนังของท่อนาโนคาร์บอน ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น และการปิดลงของปลายท่อนาโนคาร์บอนโดยมีอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็ก แทรกอยู่ที่ปลายท่อนาโนคาร์บอน แสดงดังภาพที่ 51 การปิดลงของปลายท่อ อาจเกิดจากการจับคู่กันของอะตอมคาร์บอนเป็นรูปวงปิดห้าเหลี่ยมและวงปิดเจ็ดเหลี่ยม โดยไม่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรของเหล็กแทรกอยู่ที่ปลายท่อ แสดงดังภาพที่ 52, 53 และ 54

5. ผลการศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธี Thermal CVD ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่อัตรา

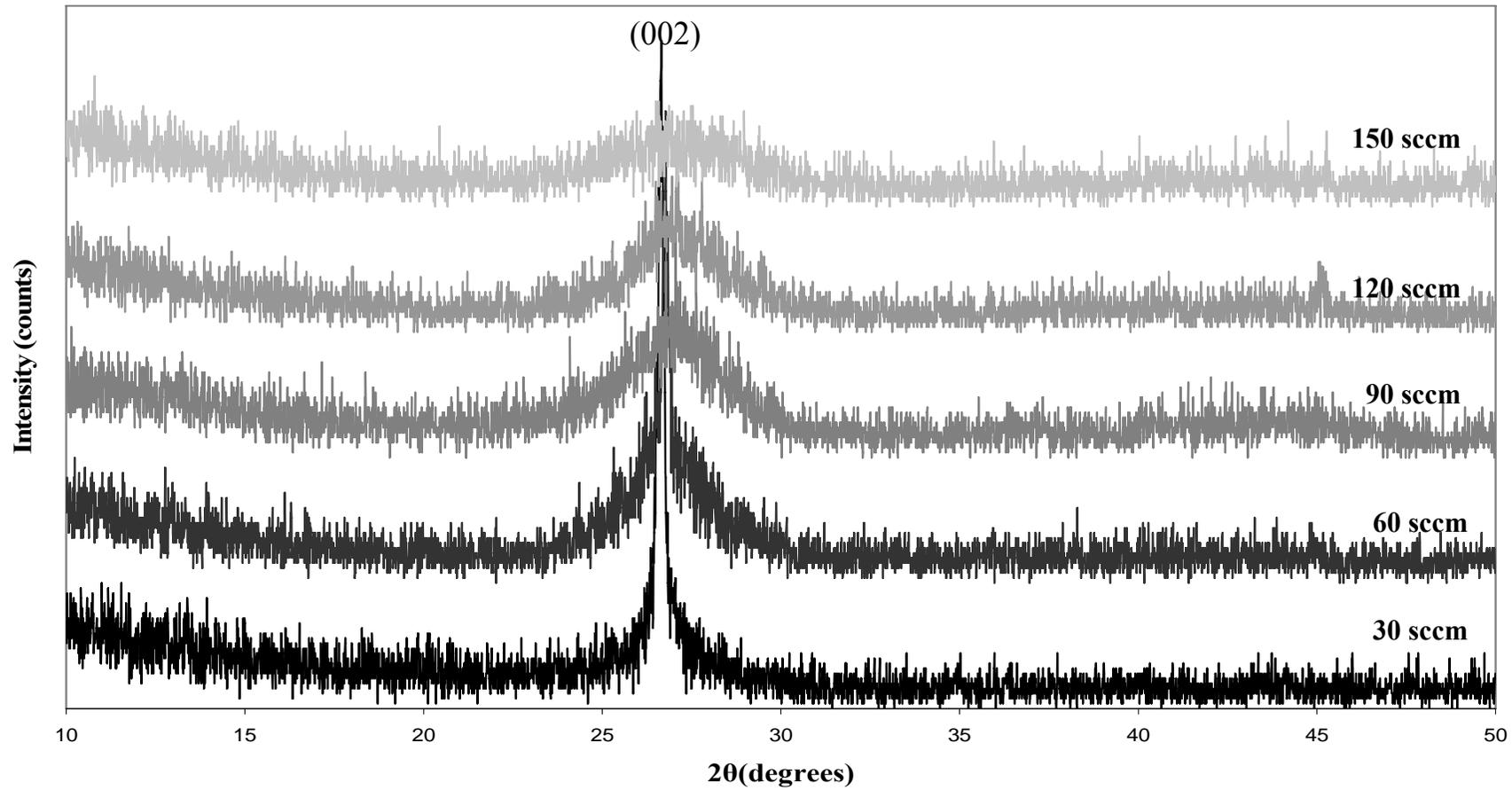
การไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm สังกะระห์ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ใช้เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ตรวจสอบความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

จากภาพที่ 55 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน สังกะระห์ด้วย แก๊สอะเซทิลีนที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm พบว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเพิ่มขึ้น ความเข้มของพีคสูงสุดจะลดลง นั่นคือ เมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นความเป็นผลึก หรือความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนจะลดลง

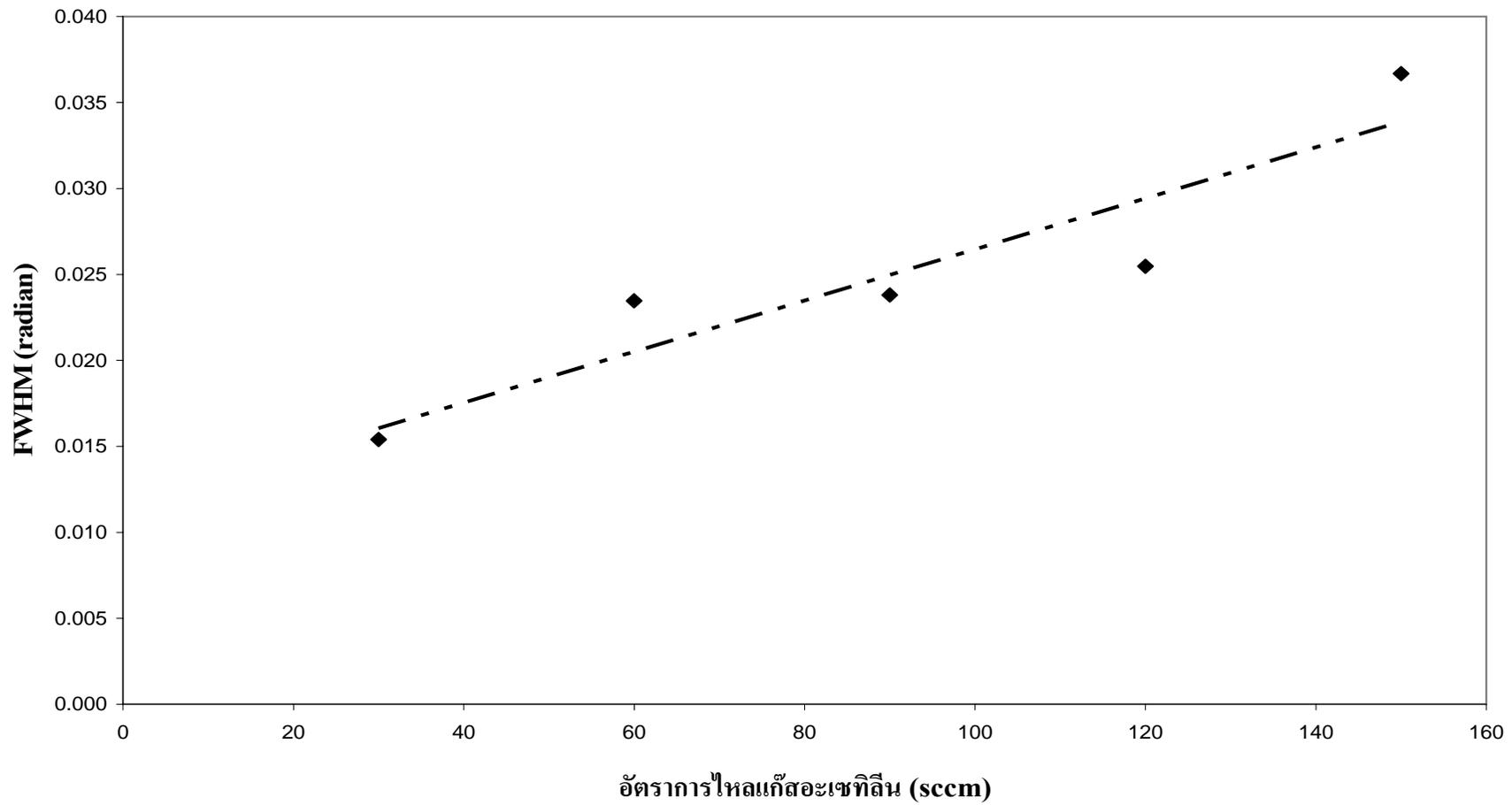
ตารางที่ 7 พารามิเตอร์ต่างๆ ที่หาได้จากระนาบ(002) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน โดย $\Delta(2\theta) = 2\theta - 2\theta_s$ และ $\Delta d_{002} = d_{002} - d_{002s}$

อัตราการไหล แก๊ส อะเซทิลีน (sccm)	มุม 2θ (องศา)	$\Delta(2\theta)$ (องศา)	I (counts)	d_{002} (nm)	Δd_{002} (nm)	FWHM (เรเดียน)
30	26.655	0.100	133	3.340	-0.014	0.015
60	26.775	0.220	94	3.290	-0.064	0.023
90	27.055	0.500	45	3.330	-0.024	0.024
120	27.125	0.570	31	3.290	-0.064	0.025
150	26.575	0.020	14	3.350	-0.004	0.037

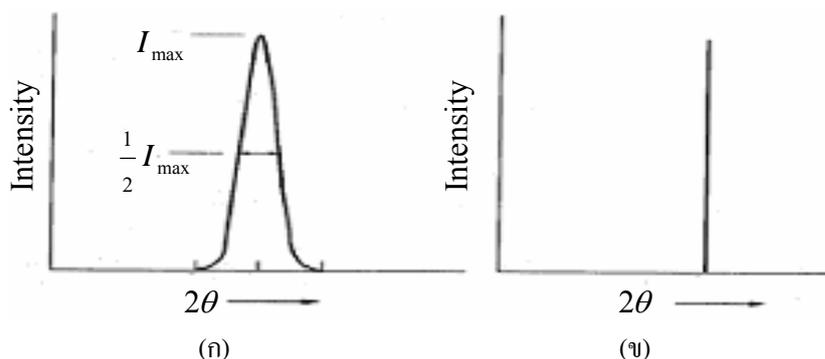
ตารางที่ 7 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่หาได้จากระนาบ (002) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของท่อนาโนคาร์บอน ที่มีม 20 หาได้จากภาพที่ 55 และ $\Delta(2\theta)$ เป็นผลต่างของมุม 2θ ที่ได้จากการทดลองกับตารางมาตรฐาน $2\theta_s$ ของตารางผนวกที่ 1 ซึ่งได้ $2\theta_s = 26.555$ องศา ระยะระหว่างระนาบ d_{002} หาได้จากสมการ (ผ9) ซึ่งเป็นกฎของแบรกก์ ในที่นี้ใช้ค่า $\lambda_{Cu-K\alpha} = 0.1541$ นาโนเมตร, Δd_{002} เป็นผลต่างของระยะระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับตารางมาตรฐาน d_{002_s} ของตารางผนวกที่ 1 ซึ่งได้ $d_{002_s} = 3.354$ นาโนเมตร ภาพที่ 56 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเพิ่มขึ้น ค่า FWHM ก็เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน นั่นคือการเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนมีผลต่อโครงสร้างการยึดอะตอมของคาร์บอนจากแผ่นแกรไฟต์ที่หนาขึ้นติดกันเป็นชั้นเดี่ยวขนาดใหญ่แยกย่อยกลายเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเล็กและจำนวนชั้นของผนังท่อลดลง อธิบายได้ตามภาพที่ 57 เมื่อจำนวนชั้นของผนังท่อลดลง นั่นคือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อลดลงเช่นกัน ข้อมูลที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลจากการวัดโดย SEM และค่าความคลาดเคลื่อนของมุมเลี้ยวเบน ($\Delta(2\theta)$) และระยะห่างระหว่างระนาบ (Δd_{002}) เนื่องจาก ค่ามาตรฐานที่นำมาเปรียบเทียบใช้แกรไฟต์ ซึ่งมีลักษณะที่เป็นระนาบแบน แต่ผนังท่อนาโนคาร์บอนมีความโค้ง ดังนั้นจึงเกิดค่าคลาดเคลื่อนดังกล่าว



ภาพที่ 55 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C_2H_2 ที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊ส H_2 ที่อัตราการไหล 200 sccm



ภาพที่ 56 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทีลีนกับความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุดของระนาบ (002) ของ CNTs

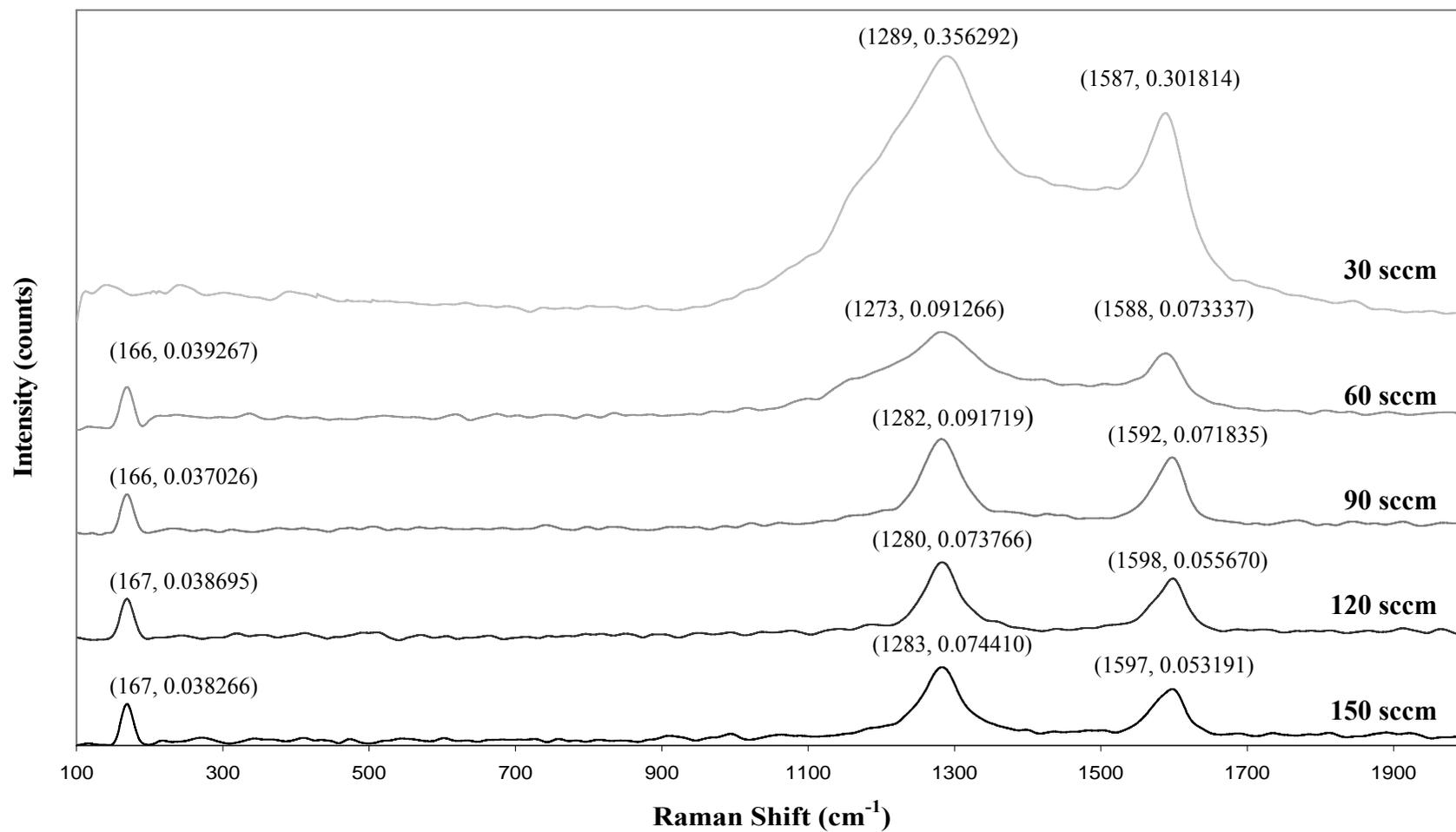


ภาพที่ 57 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกที่มีความหนา (ก) จำกัด (ข) ไม่จำกัด
ที่มา: นรวุฒิ (2548)

6. ผลการศึกษาพันธะเคมีและความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์

ฟิล์มบางเหล็กที่มีมวลฟิล์มต่อพื้นที่เท่ากับ 30×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยวิธี Thermal CVD ด้วยแก๊สอะเซทิลีนที่มีอัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm สังเคราะห์ที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ ใช้ตรวจสอบพันธะเคมีและความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน

จากภาพที่ 58 แสดงรามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอน ปรากฏพีกชัดเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1273-1289 ต่อเซนติเมตร และ 1587-1597 ต่อเซนติเมตร โดยที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1587-1597 ต่อเซนติเมตร เป็นตำแหน่งพีกของคาร์บอน (Graphite mode, G-mode) ที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ซึ่งพบในแกรไฟต์ (1500-1600 ต่อเซนติเมตร) และตำแหน่งพีกบริเวณเลขคลื่น 1273-1289 ต่อเซนติเมตร เป็นตำแหน่งของคาร์บอน (Defect mode, D-mode) ที่มีไฮบริดเซชันแบบ sp^3 ซึ่งพบในเพชร (1200-1400 ต่อเซนติเมตร) แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นมีไฮบริดเซชันทั้งแบบ sp^2 และ sp^3 (Dresselhaus และคณะ, 1995) เนื่องจากโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะเป็นแผ่นแกรไฟต์ที่ม้วนเข้าหากันเป็นรูปทรงกระบอก แผ่นแกรไฟต์ซึ่งมีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 และมี p ออร์บิทัลเหลืออยู่อีกหนึ่งออร์บิทัล เมื่อแผ่นแกรไฟต์ม้วนเข้าหากันจะทำให้ p ออร์บิทัลที่ว่างอยู่นั้นซ้อนเกยกันและสร้างพันธะแบบซิกมา (σ -bond) จึงปรากฏไฮบริดเซชันของคาร์บอนที่มีลักษณะแบบ sp^3 แต่คาร์บอนที่สร้างพันธะตามแนวยาวของทรงกระบอกยังคงมีไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ดังนั้นจึงปรากฏพีกทั้งสองที่ตำแหน่งดังกล่าว



ภาพที่ 58 แสดงรามานสเปกตรัมของ CNTs สังเคราะห์ด้วยแก๊ส C₂H₂ ที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊ส H₂ ที่อัตราการไหล 200 sccm

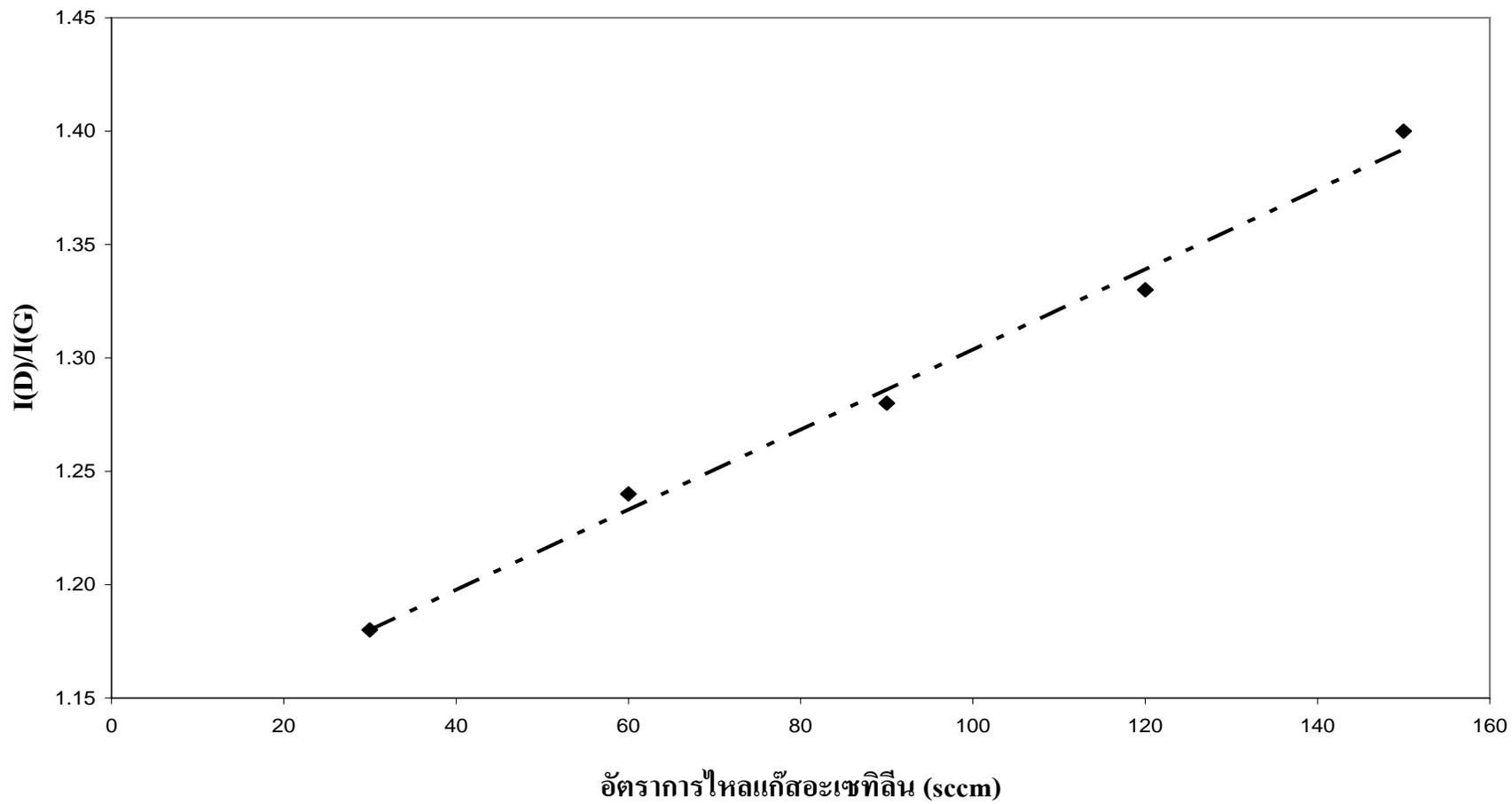
จากตารางที่ 8 ซึ่งแสดงพารามิเตอร์ต่างๆของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ แสดงให้เห็นว่าที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 30 sccm ความเข้มของพีค D-mode และ G-mode มีความเข้มสูงเมื่อเทียบกับพีคที่อัตราการไหลอื่นๆ และไม่ปรากฏพีคที่เด่นชัดในย่านเลขคลื่น 100-400 ต่อเซนติเมตร ซึ่งเป็นย่าน RBM แสดงว่าไม่มีท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากไม่มีการสั่นของอะตอมคาร์บอนในลักษณะวงรี แต่ในย่านดังกล่าวปรากฏพีคที่อัตราการไหล 60, 90, 120 และ 150 sccm ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 166-167 ต่อเซนติเมตร ซึ่งแสดงว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นท่อกลวง โดยอะตอมคาร์บอนมีการสั่นในลักษณะวงรี

การศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ สามารถทำได้โดยหาอัตราส่วนความเข้มของพีค D-mode และความเข้มพีค G-mode คือ $I(D)/I(G)$ โดยที่พีค D-mode แสดงการสั่นของพันธะเคมีนอกระนาบแผ่นแกรไฟต์หรือเกิดตำหนิของระนาบ ในกรณีของท่อนาโนคาร์บอน ถ้าความเข้มของพีค D-mode มีค่ามาก นั่นคือผนังที่มีความโค้งไม่สม่ำเสมอหรือเกิดตำหนิที่ผนังท่อ อัตราส่วนความเข้มของพีค D-mode และความเข้มพีค G-mode จึงระบุความไม่สมบูรณ์ของผนังท่อนาโนคาร์บอน โดยถ้าค่า $I(D)/I(G)$ มีค่ามาก ระบุว่าท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิมาก และถ้าค่า $I(D)/I(G)$ มีค่าน้อย ระบุว่าท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิน้อย

ค่า $I(D)/I(G)$ ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm เท่ากับ 1.18, 1.24, 1.28, 1.33 และ 1.40 ตามลำดับ เมื่อเขียนกราฟระหว่างอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนกับค่า $I(D)/I(G)$ จะได้เส้นกราฟแสดงดังภาพที่ 59 ค่าอัตราส่วนความเข้มของพีค D-mode และความเข้มพีค G-mode ที่มากขึ้นแสดงว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีตำหนิมากขึ้น ตำหนิอาจเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างอะตอมคาร์บอน เช่นการเกิดอะตอมคาร์บอนเป็นวงปิดห้าเหลี่ยมกับวงปิดเจ็ดเหลี่ยมหรืออาจเกิดจากโลหะปนเปื้อนอื่นจากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและจากกระบวนการสังเคราะห์ ทำให้เกิดการโค้งงอของผนังท่อนาโนคาร์บอน โดยในงานวิจัยนี้ใช้ท่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิมเป็นภาชนะปฏิกิริยา ซึ่งโลหะดังกล่าวมีส่วนผสมของโลหะอื่นๆ เช่น โครเมียม และนิกเกิล อาจจะปนเปื้อนในขั้นตอนการสังเคราะห์ อัตราส่วนความเข้มของพีค D-mode และความเข้มพีค G-mode แสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการไหลแก๊สอะเซทิลีนมากขึ้น ความเป็นผลึกหรือความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนจะลดลงซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ศึกษาจากเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

ตารางที่ 8 พารามิเตอร์ต่างๆ ของ CNTs ที่ได้จากเครื่องฟูรีเยร์ทรานฟอร์มมามานสเปกโทรมิเตอร์

อัตราการไหล แก๊สอะเซทิลีน (sccm)	การเลือนรามาน (cm^{-1})			ความเข้ม (counts)			I(D)/I(G)
	RBM	D-mode	G-mode	RBM	D-mode	G-mode	
30	-	1289	1587	-	0.356292	0.301814	1.18
60	166	1273	1588	0.039267	0.091266	0.073337	1.24
90	166	1282	1592	0.037026	0.091719	0.071835	1.28
120	167	1280	1598	0.038695	0.073766	0.055670	1.33
150	167	1283	1597	0.038266	0.074410	0.053191	1.40



ภาพที่ 59 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของแก๊สเอทิลีนกับค่า $I(D)/I(G)$

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนบนฟิล์มบางเหล็กโดยวิธีการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนจากแก๊สอะเซทิลีนที่ความดัน 1.3 บาร์ และที่ความดัน 0.4 บาร์ อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ขั้นตอนการเตรียมการสังเคราะห์ในขณะที่ยุณหภูมิเตาเพิ่มขึ้น ใช้แก๊สอาร์กอนในการป้องกันการเกิดออกไซด์บนฟิล์มบางเหล็ก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจนถึง 780 องศาเซลเซียส จึงใช้แก๊สไฮโดรเจนในการขจัดออกไซด์และเปลี่ยนฟิล์มบางเหล็กเป็นอนุภาคเหล็กระดับนาโนเมตรเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน และหลังการสังเคราะห์ ในขณะที่ยุณหภูมิเตาตกลง ใช้แก๊สอาร์กอนในการป้องกันการเกิดออกไซด์บนท่อนาโนคาร์บอน ใช้วิธีดีซี-สปัตเตอริงกระแสไฟฟ้า 0.5 มิลลิแอมแปร์ ความต่างศักย์ 1 กิโลโวลต์ ในการเคลือบฟิล์มบางเหล็กบนแผ่นรองรับควอตซ์ จากการศึกษาอัตราการเคลือบของเครื่องเคลือบฟิล์มบาง (Scancoat Six Sputter Coater) พบว่า มีอัตราการเคลือบประมาณ 6.080×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง

จากการศึกษาผลของความดันที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน พบว่าที่ความดัน 1.3 บาร์ ท่อนาโนคาร์บอนและเส้นใยนาโนคาร์บอนก่อตัวปะปนกันโดยมีปริมาณของเส้นใยนาโนคาร์บอนมากกว่าท่อนาโนคาร์บอน แต่ที่ความดัน 0.4 บาร์ ไม่พบเส้นใยนาโนคาร์บอน สรุปว่าเส้นใยนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่ความดันสูงกว่าบรรยากาศ

จากการศึกษามวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่ 30×10^{-5} , 60×10^{-5} และ 90×10^{-5} กิโลกรัมต่อตารางเมตร พบว่าเมื่อมวลฟิล์มต่อพื้นที่เพิ่มขึ้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนใหญ่ขึ้น สรุปว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนแปรผันตรงกับมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่

จากการศึกษาผลของอัตราการไหลแก๊สอะเซทิลีนที่มีต่อการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนศึกษาที่อัตราการไหล 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm พบว่าเมื่ออัตราการไหลแก๊สอะเซทิลีนเพิ่มขึ้น ปริมาณของท่อนาโนคาร์บอนก็เพิ่มมากขึ้น แต่เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนลดลง สรุปว่าปริมาณของท่อนาโนคาร์บอนแปรผันตรงกับอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน แต่เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนแปรผกผัน

กับอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน ซึ่งได้ข้อมูลที่สอดคล้องกัน จากการวัดด้วย SEM และจากค่า FWHM จาก XRD

จากการศึกษาความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอน สังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm และแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 200 sccm ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ ให้ข้อมูลที่สอดคล้องกัน โดยพบว่าเมื่ออัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีนเพิ่มขึ้นความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนจะลดลง สรุปว่าความเป็นผลึกของท่อนาโนคาร์บอนแปรผกผันกับอัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน

จากการศึกษาพันธะเคมีของท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน 30, 60, 90, 120 และ 150 sccm ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นชนิดผนังหลายชั้น และมีไฮบริโดเซชันทั้งแบบ sp^2 และ sp^3 โดยความเข้มที่พีก D-mode มีความเข้มสูงกว่าที่พีก G-mode แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีตำหนิมาก โดยตำหนิอาจเกิดจากความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างอะตอมคาร์บอน เช่น การจับคู่อะตอมคาร์บอนเป็นวงปิดห้าเหลี่ยมกับวงปิดเจ็ดเหลี่ยม หรืออาจเกิดจากโลหะปนเปื้อนอื่นจากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างและจากกระบวนการสังเคราะห์

ข้อเสนอแนะ

ผลการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนในการวิจัยนี้ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนมีตำหนิมาก เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ไม่สูงมาก (ต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส) และอาจมีโลหะปนเปื้อนจากภาชนะปฏิกิริยาที่ใช้ต่อเหล็กกล้าไม่เป็นสนิม ดังนั้น ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้มีตำหนิน้อยควรทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่าที่ใช้ในงานวิจัยนี้ และระมัดระวังเรื่องความสะอาดของระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- นรรุฒิ ต.เทียนประเสริฐ. 2548. การศึกษาสมบัติการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีไฟฟ้ากระแสตรงและกระแสสลับ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- นิพนธ์ ตั้งคณานุรักษ์ และ คณิดา ตั้งคณานุรักษ์. 2547. สเปกโทรสโกปีด้านการวิเคราะห์. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- ศูนย์เชี่ยวชาญนิวเคลียร์เทคโนโลยีสำหรับวิเคราะห์และทดสอบวัสดุ ภาควิชานิวเคลียร์เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2545. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนพร้อมชุดวิเคราะห์ธาตุ เล่ม1.
- 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.
- Balavoine, F., P.Schultz, C. Richard, V. Mallouh, T.W. Ebbesen and C. Mioskowski. 1999. Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: a first step towards the development of new biosensors. **Angew. Chem. Int. Ed.** 38: 1912-1915.
- 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. Nalwa, ed. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology.** Academic Press, New York.

- Du, C. and N. Pan. 2005. CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate. **Mater. Letters**. 59 : 1668-1672.
- Ebbesen, T.W. 1994. Carbon nanotube. **Annu. Rev. Matter**. 24: 235-264.
- Emmenegger, Ch., Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch and A. Zuttel. 2003. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃ /MgO. **Diamond Rel. Mater**. 12 : 780-785.
- 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.
- 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 NH₃ 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.
- 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 Science and Applications.** 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.
- 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. Monz3n, I. Rodr3guez-Ramos and A. Guerrero-Ru3iz. 2004. Syntheses of CNTs over several iron-supported catalysts: influence of the metallic precursors. **Catal. Today.** 93 : 681-687.
- 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 stainless steel meshes. **Carbon.** 41 : 659-672.
- Warren, B.H. 1969. **X-ray Diffraction.** Addison-Wesley Publ. Co. Inc., Massachusetts.
- Wildoer, J.W.G., L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley and C. Dekker. 1998. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature.** 391: 59-62.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

De Broglie (1924) ได้พบว่าอิเล็กตรอนที่ถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าในสุญญากาศให้มีพลังงานสูงขึ้น จะมีพฤติกรรมทางกายภาพคล้ายคลื่นแสง และสามารถบังคับให้คลื่นอิเล็กตรอนมีขนาดความยาวคลื่นสั้นกว่าคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ โดยขึ้นกับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้เร่งอิเล็กตรอน หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนก็เข้ามามีบทบาทในระบบเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์ กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้เรียกว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

Ernst Ruska (1931) ได้สร้างกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนขึ้นเป็นครั้งแรก ด้วยเทคนิคระบบเลนส์แบบลำอิเล็กตรอนส่องผ่าน ต่อมาได้พัฒนาให้มีกำลังขยายสูงมากกว่าล้านเท่าและมีกำลังการแยกได้น้อยกว่า 2 อังสตรอม และยังได้มีการออกแบบโครงสร้างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนให้สามารถศึกษาโครงสร้างระดับไมโครเมตรบนพื้นผิววัตถุด้วยเทคนิคระบบเลนส์แบบอิเล็กตรอนส่องกราด ปัจจุบันนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจึงเป็นเครื่องมือวิจัยหลักที่จำเป็น และมีบทบาทสำคัญต่อการศึกษาวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีขั้นสูงเป็นอย่างมาก

1. หลักการเบื้องต้นของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

การพัฒนาของกล้องจุลทรรศน์ให้เกิดการมองเห็น โครงสร้างระดับไมโครเมตรด้วยตาเปล่า มีองค์ประกอบที่สำคัญ 3 ประการ คือ กำลังการแยกของเลนส์ (resolving power) กำลังขยาย (magnification) และความคมชัดและความชัดเจนของภาพแนวลึก (focus and contrast depth)

องค์ประกอบทั้งสาม ขึ้นกับโครงสร้างของกล้องจุลทรรศน์ตั้งแต่แหล่งกำเนิดของสื่อกลางที่ช่วยให้เกิดการมองเห็น ระบบเลนส์ที่ทำให้เกิดกำลังขยายและอุปกรณ์ประกอบที่ช่วยลดความผิดเพี้ยนของภาพ

ในกรณีของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะต้องทำงานในบริเวณที่เป็นสุญญากาศ โดยจะถูกบังคับด้วยสนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงเร่งให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงและมีพฤติกรรมคล้ายคลื่นแสง กำลังขยายของภาพในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เกิดจากการบังคับให้ลำอิเล็กตรอนผ่านสนามแม่เหล็กซึ่งทำหน้าที่คล้ายเลนส์ การปรับเปลี่ยนกำลังขยายและความคมชัดของระบบเลนส์อิเล็กตรอนเป็นการปรับกระแสไฟฟ้าในขดลวด การใส่ชิ้นตัวอย่างที่

จะศึกษาจะต้องใส่ในห้องสุญญากาศ รวมทั้งระบบการมองเห็นภาพต้องอาศัยตัวกลางในการเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดจากอันตรกิริยาในโครงสร้างของชิ้นตัวอย่างให้ปรากฏเป็นภาพที่สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า ด้วยเหตุนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนิกส์จึงประกอบด้วยระบบต่างๆ มากมาย เช่น ระบบสุญญากาศ ระบบแหล่งกำเนิดความต่างศักย์สูง ระบบควบคุมอิเล็กทรอนิกส์ และระบบเลนส์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

1.1 กำลังการแยกของเลนส์ พฤติกรรมของโฟตอนซึ่งมีธรรมชาติเป็นได้ทั้งคลื่นและอนุภาค ความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนตัมกับความยาวคลื่น เป็นไปตามกฎของ เดอบรอยล์ (De Broglie) ดังนี้

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{ผ1})$$

หรือ

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{ผ2})$$

โดย h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Plank's constant) มีค่า 6.63×10^{-34} จูล-วินาที

p คือ โมเมนตัมของโฟตอน มีหน่วย กิโลกรัม-เมตรต่อวินาที

และ λ คือ ความยาวคลื่นของโฟตอน หรือความยาวคลื่นเดอบรอยล์ มีหน่วย เมตร

ในกรณีของอิเล็กตรอนมวล m ความเร็ว v โมเมนตัมของอิเล็กตรอนจะมีค่า mv ดังนั้น จากสมการ (ผ2) ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนหรือความยาวคลื่นเดอบรอยล์ คือ

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{ผ3})$$

ขณะที่อิเล็กตรอน ซึ่งมีประจุไฟฟ้า q_e เท่ากับ 1.602×10^{-19} คูลอมบ์ ถูกบังคับให้เคลื่อนในสนามไฟฟ้า ที่มีความต่างศักย์ V พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนจะมีค่า

$$\frac{1}{2}mv^2 = q_e V \quad (\text{ผ4})$$

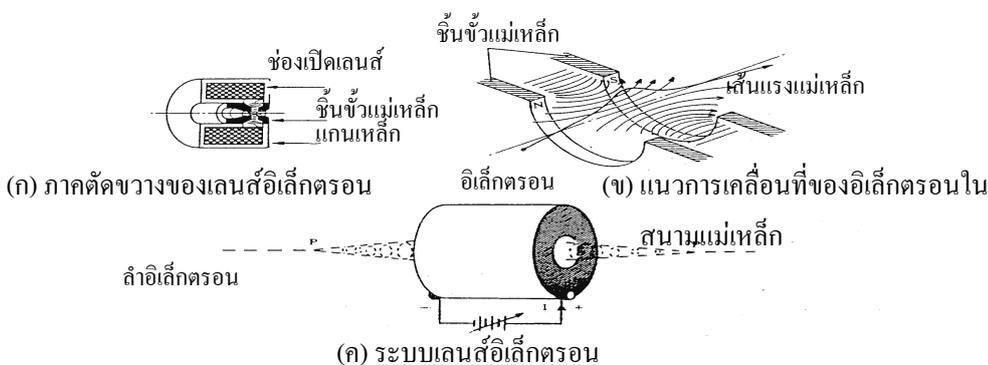
จากสมการ (ผ3) และ (ผ4) จะได้

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{m^2 \left(\frac{2q_e V}{m} \right)}} = \sqrt{\frac{h^2}{2mq_e V}}$$

ดังนั้น $\lambda \approx \sqrt{\frac{150}{V}} \times 10^{-8}$ เซนติเมตร (ผ5)

จากสมการ (ผ5) จะเห็นว่าเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนจะสั้นลง ซึ่งถ้าเทียบกับความยาวคลื่นของแสงแล้ว อิเล็กตรอนความเร็วสูงจะมีความยาวคลื่นที่สั้นกว่ามาก จึงสามารถใช้ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของชิ้นตัวอย่างได้ละเอียดมากกว่า เมื่อเปรียบเทียบกำลังการแยกของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแล้ว กล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นสื่อกลางในการมองเห็นภาพจะมีกำลังการแยกมากกว่าหลายเท่า

1.2 กำลังขยายเลนส์อิเล็กตรอน โครงสร้างของเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำหน้าที่บังคับลำอิเล็กตรอนให้มีพฤติกรรมเช่นเดียวกับแสงผ่านเลนส์นั้นประกอบด้วยขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า แกนเหล็ก ชั้นขั้วแม่เหล็ก ดังแสดงในภาพผนวกที่ ก1 (ก) เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปในขดลวด แกนเหล็กจะถูกเหนี่ยวนำให้เป็นแม่เหล็กส่งเส้นแรงแม่เหล็กมายังชั้นขั้วแม่เหล็กตามแนวแกนของเลนส์ เมื่อดำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านช่องเลนส์อิเล็กตรอนจะถูกแรงจากสนามแม่เหล็ก ดำอิเล็กตรอนจะเบี่ยงเบน ตามภาพผนวกที่ ก1 (ข) และ (ค)



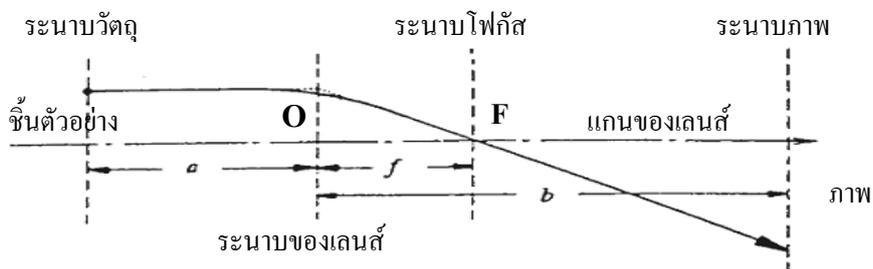
ภาพผนวกที่ ก1 แสดงโครงสร้างของเลนส์อิเล็กตรอน

ที่มา: ศูนย์เชี่ยวชาญนิวเคลียร์เทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2545)

เลนส์อเล็กตรอนที่เกิดจากสนามแม่เหล็กจะทำให้เกิดภาพจริงเช่นเดียวกับเลนส์นูนของระบบเลนส์แก้วในกล้องจุลทรรศน์อเล็กตรอนแบบแสง ความยาวโฟกัสของเลนส์ (f) คือ ระยะจากระนาบของเลนส์อเล็กตรอนถึง จุดโฟกัส F บนแกนของเลนส์ ดังแสดงในภาพผนวกที่ ก2 ความยาวโฟกัสของเลนส์อเล็กตรอนขึ้นกับความเข้มสนามแม่เหล็ก (B) ซึ่งสามารถแปรเปลี่ยนได้ด้วยปริมาณกระแสไฟฟ้า (I) และความเร็วของอิเล็กตรอน (v) ซึ่งสามารถแปรเปลี่ยนได้ด้วย ความต่างศักย์ (V)

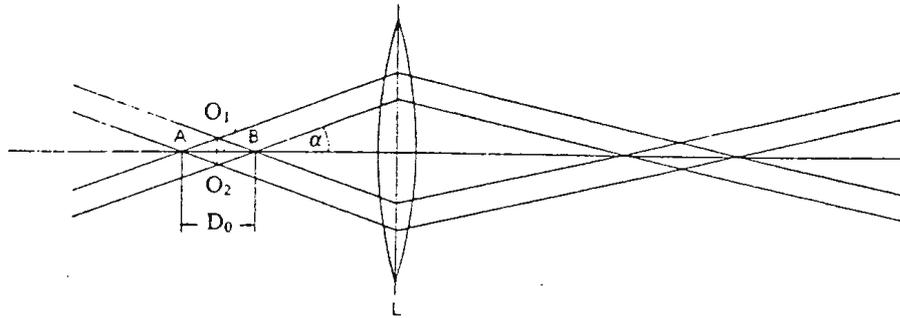
ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าเลนส์อเล็กตรอนมีพฤติกรรมเช่นเดียวกับเลนส์นูน ดังนั้นกำลังขยายของเลนส์ (M) สามารถคำนวณได้จากระยะห่างระหว่างชิ้นตัวอย่างกับแนวระนาบของเลนส์ หรือระยะวัตถุ a และระยะห่างระหว่างภาพกับแนวระนาบของเลนส์ หรือระยะภาพ b

$$M = \frac{b}{a} \tag{๘6}$$



ภาพผนวกที่ ก2 แสดงลำอิเล็กตรอนที่เบี่ยงเบนคล้ายลำแสงผ่านเลนส์นูน
ที่มา: ศูนย์เชี่ยวชาญนิวเคลียร์เทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2545)

1.3 ความคมชัดและความชัดเจนของภาพแนวลึก เนื่องจากมุมช่องบังคับ α (angular aperture) ของอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กมาก คุณลักษณะดังกล่าวมีผลให้ระยะความชัดของภาพแนวลึกสูงกว่าที่ได้จากเลนส์แก้ว จึงสามารถเห็นรายละเอียด บนชิ้นตัวอย่างที่มีความลึกต่างกันชัดเจน ระยะความลึกโฟกัส (depth of focus) D_0 แสดงดังภาพผนวกที่ ก3



ภาพผนวกที่ ก3 แสดงความลึกโฟกัสของเลนส์อเล็กตรอน

ที่มา: ศูนย์เชี่ยวชาญนิวเคลียร์เทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2545)

จากภาพผนวกที่ 3 O_1 และ O_2 เป็นจุดวัตถุที่อยู่ใกล้กันเท่ากับระยะที่สามารถแจกแจงได้ ลำอเล็กตรอนที่ตกกระทบจุดวัตถุทั้งสองจะมีแนวการเคลื่อนที่ผ่านจุดตัดแนวแกนที่จุด A และ B ตามคุณสมบัติของเลนส์นูน ระยะของจุดตัดนี้ คือความลึกโฟกัสของเลนส์ที่มีมุมช่องเปิดเท่ากับ α ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก

$$\frac{d}{2} = \frac{D_0}{2} \tan \alpha$$

เมื่อ d คือ ระยะจาก O_1 ถึง O_2 และ α มีขนาดเล็กมาก ดังนั้น

$$D_0 = \frac{d}{\alpha} \quad (๗7)$$

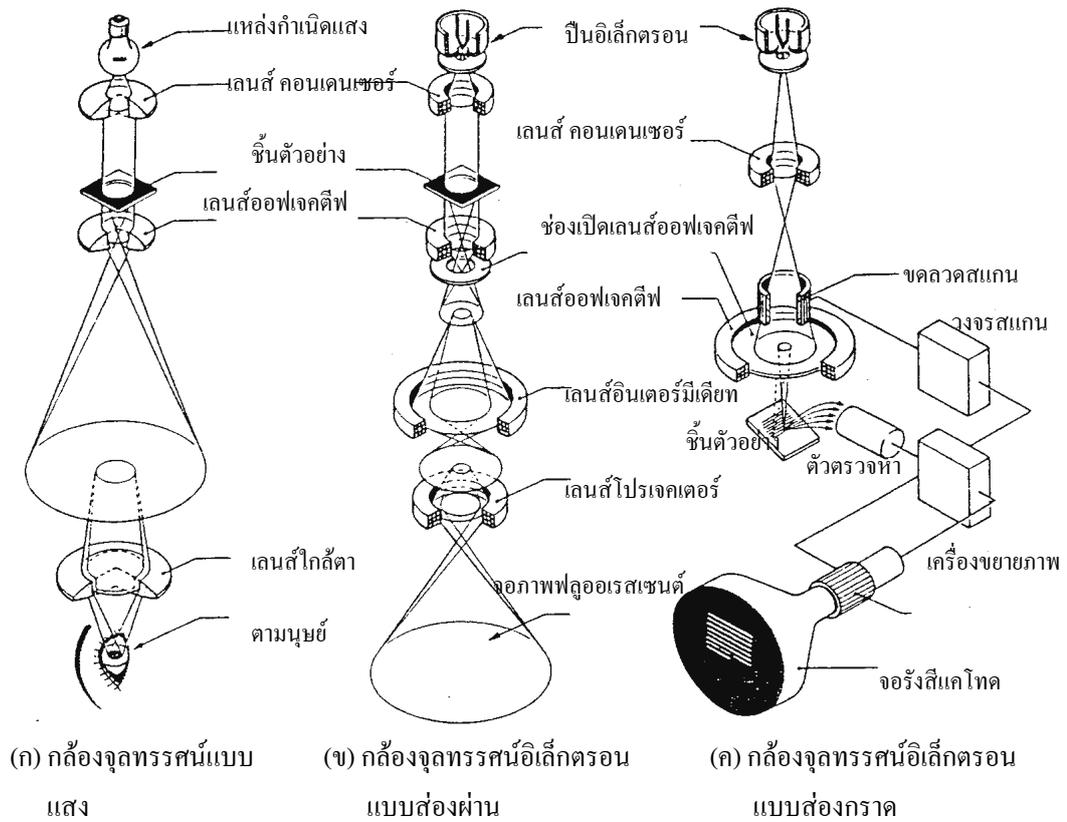
ในทางปฏิบัติการปรับความชัดเจนของภาพที่มีกำลังขยายสูงขึ้น จะต้องเปลี่ยนช่องเปิดให้กว้างขึ้น ดังนั้น ความลึกโฟกัสจะลดลงด้วย

2. โครงสร้างของกล้องจุลทรรศน์อเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อเล็กตรอนแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ กล้องจุลทรรศน์ที่จัดระบบเลนส์แบบลำอเล็กตรอนส่องผ่าน และกล้องจุลทรรศน์ที่จัดระบบเลนส์แบบลำอเล็กตรอนส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อเล็กตรอนทั้งสองแบบจะมีโครงสร้างภายนอกคล้ายกัน ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 5 ส่วน คือ

- 2.1 ระบบทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (electron optics system)
- 2.2 ระบบสุญญากาศ (vacuum system)
- 2.3 ระบบระบายความร้อน (cooling system)
- 2.4 ระบบจ่ายกำลังไฟฟ้า (power supply system)
- 2.5 ระบบสร้างภาพและบันทึกภาพ (image translating and photo recording)

แม้ว่าโครงสร้างภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและแบบส่องกราด จะเหมือนกันก็ตาม แต่เมื่อพิจารณาด้านการจัดระบบเลนส์อิเล็กตรอนแล้ว โครงสร้างเลนส์อิเล็กตรอนภายในบริเวณสุญญากาศจะแตกต่างกันมากทีเดียว กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้น ชิ้นตัวอย่างจะอยู่ใต้เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) กำลังขยายของภาพจะเกิดโดยระบบเลนส์ออบเจกทีฟ (objective lens) เลนส์อินเตอร์มีเดียท (intermediate lens) และฉายภาพขยายลงบนฉากเรืองแสงด้วยเลนส์โปรเจกเตอร์ (projector lens) การบันทึกภาพสามารถบันทึกโดยตรงบนแผ่นฟิล์มซึ่งบรรจุไว้ใต้แผ่นเรืองแสง ในขณะที่กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้น ชิ้นตัวอย่างจะอยู่ใต้เลนส์ออบเจกทีฟ ถ้าอิเล็กตรอนในระบบเลนส์จะถูกโฟกัสลงบนผิวของชิ้นตัวอย่าง และถูกควบคุมให้เคลื่อนที่ตามบริเวณที่ต้องการศึกษา โครงสร้างด้วยระบบสแกน และสร้างสัญญาณภาพขยายอิเล็กตรอนบนจอภาพ การบันทึกภาพจะบันทึกจากจอร์จีสไคโทด (cathode ray)



ภาพผนวกที่ ก4 แสดงการเปรียบเทียบระบบเลนส์ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบลำอิเล็กตรอนส่องผ่านและแบบส่องกราด

ที่มา: ศูนย์เชี่ยวชาญนิวเคลียร์เทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2545)

ภาคผนวก ข
การเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ประกอบด้วยสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กในทิศตั้งฉากกัน และตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่น ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์อยู่ในช่วงประมาณ 0.1-10 อังสตรอม ซึ่งเทียบได้กับขนาดของอะตอมและโมเลกุล รังสีเอกซ์จึงสามารถตรวจสอบวัตถุในระดับอะตอมและโมเลกุลได้ รังสีเอกซ์ประกอบด้วยอนุภาคพื้นฐานที่เรียกว่าโฟตอน พลังงานของโฟตอน E ในหน่วยอิเล็กตรอนโวลต์ มีค่าสอดคล้องกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ในหน่วยนาโนเมตร ตามความสัมพันธ์

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (๗8)$$

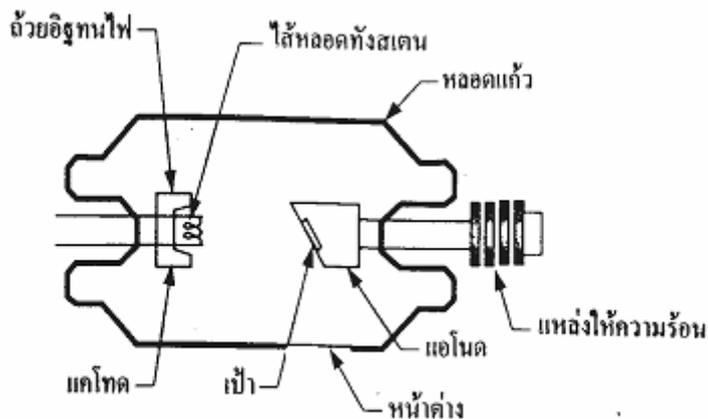
1. การเกิดรังสีเอกซ์

เมื่ออิเล็กตรอนอิสระที่มีพลังงานจลน์สูง ถูกทำให้ลดความเร็วหรือทำให้หยุดนิ่งแบบกะทันหันโดยการชนกับเป้าโลหะ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนอิสระจะถูกถ่ายเทให้กับเป้าและถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนร้อยละ 99 ซึ่งถูกดูดกลืนที่ผิวของเป้าโลหะ ส่วนอีกประมาณร้อยละ 1 จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโลหะที่เป็นเป้า ผลของการเปลี่ยนแปลงทำให้เกิดรังสีเอกซ์ ที่ถูกนำมาใช้งานต่อไป ในทางปฏิบัตินั้นจะใช้หลอดรังสีเอกซ์ (X-ray tubes) เป็นเครื่องมือในการเกิดรังสีเอกซ์ ภายในหลอดรังสีเอกซ์จะประกอบด้วยส่วนสำคัญดังนี้

1.1 แหล่งผลิตอิเล็กตรอนอิสระ จะใช้ไส้หลอด (filament) ที่ทำจากโลหะทั้งสแตน ซึ่งถูกเผาให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้า ไส้หลอดนี้ทำหน้าที่เป็นแคโทดของหลอดรังสีเอกซ์

1.2 แหล่งจ่ายความต่างศักย์สูง หรือศักย์ไฟฟ้าแรง (acceleration voltage) เพื่อเร่งอิเล็กตรอนอิสระให้เคลื่อนที่ไปในทิศทางที่ต้องการ

1.3 เป้าโลหะ ซึ่งเป็นบริเวณที่ทำหน้าที่ผลิตรังสีเอกซ์ และเป็นแอโนดของหลอดรังสีเอกซ์ ธาตุที่จะนำมาทำเป้าโลหะควรเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมสูง จุดหลอมเหลวสูง นำความร้อนได้ดี และกลายเป็นไอได้ยาก ซึ่งนิยมใช้ ทองแดง (Cu) และ โครเมียม (Cr) เป็นเป้าโลหะ



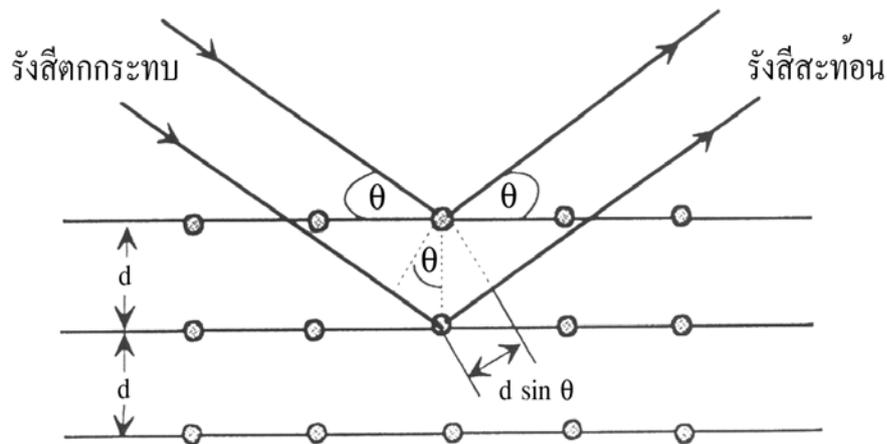
ภาพผนวกที่ ข1 ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์
ที่มา: นิพนธ์ และ คณิตา (2547)

หลอดรังสีเอกซ์ต้องเป็นหลอดสุญญากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้เป้าเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ และอิเล็กตรอนอิสระที่ขั้วแคโทดจะเคลื่อนที่ไปยังเป้าโลหะโดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน

2. อันตรกิริยารังสีเอกซ์กับอะตอม

วัตถุทุกชนิดสามารถดูดกลืนรังสีเอกซ์ได้ บางชนิดทำให้เกิดการเลี้ยวเบน การหักเห และการสะท้อนของรังสีเอกซ์ได้ การตอบสนองของวัตถุที่มีต่อรังสีเอกซ์มีที่มาจากอันตรกิริยาพื้นฐานระหว่างโฟตอนกับอะตอมในวัตถุ โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เกิดจากอันตรกิริยาการกระเจิงรังสีของอะตอม การกระเจิงของรังสีเอกซ์ในอะตอมแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

2.1 การกระเจิงแบบยืดหยุ่น (Elastic Scattering) ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ก่อนและหลังการกระเจิงจะมีค่าเท่ากัน การกระเจิงแบบยืดหยุ่นจึงไม่ทำให้อะตอมเปลี่ยนสถานะพลังงาน สนามไฟฟ้าของรังสีเอกซ์จะทำให้เกิดการสั่นของอิเล็กตรอนในอะตอมเท่านั้น อิเล็กตรอนซึ่งเป็นอนุภาคที่มีประจุลบ เมื่อถูกแรงกระทำหรือเกิดความเร่งจะปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเท่ากับรังสีเอกซ์ที่ไปตกกระทบออกมาเราเรียกคลื่นนี้ว่า คลื่นกระเจิงรังสีเอกซ์ (X-ray scattered wave) การกระเจิงแบบยืดหยุ่นจึงสามารถทำให้คลื่นเลี้ยวเบนและแทรกสอดได้ในผลึก การแทรกสอดแบบเสริมของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบและสะท้อนจากสองระนาบ เป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ (ผ9)



ภาพผนวกที่ ข2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามเงื่อนไขของแบรกก์
ที่มา: จรรวดี (2548)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (๙9)$$

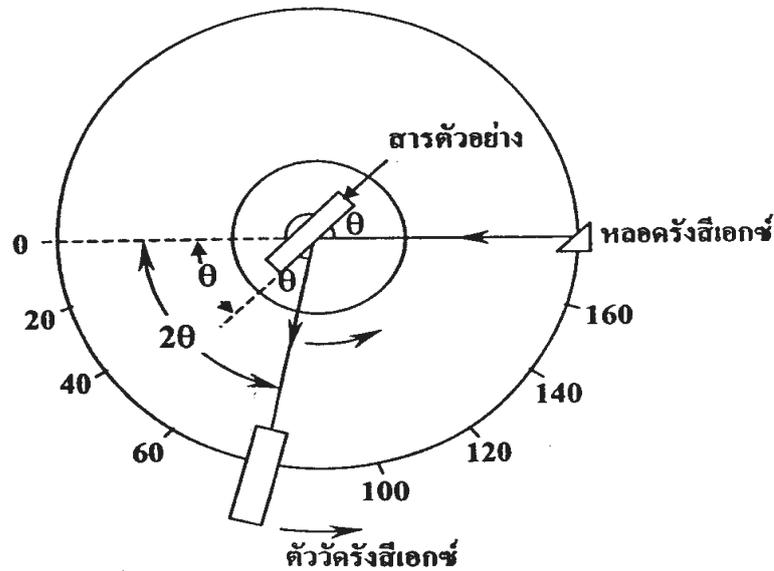
- โดย d_{hkl} เป็น ระยะระหว่างระนาบ (interplanar spacing)
 θ เป็น มุมเลี้ยวเบน หรือมุมที่รังสีเอกซ์กระทำกับระนาบของผลึก
 n เป็น เลขจำนวนเต็ม $n = 0, 1, 2, 3, \dots$
 และ λ เป็น ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

2.2 การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic Scattering) การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นโฟตอนจะสูญเสียพลังงานให้กับอิเล็กตรอน ทำให้ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ก่อนและหลังการกระเจิงมีค่าไม่เท่ากัน ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์จะมีค่ามากขึ้นหลังจากการกระเจิง และเพิ่มขึ้นตามขนาดของมุมกระเจิง การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นทำให้คลื่นไม่สามารถแทรกสอดกันได้

3. การวิเคราะห์ธาตุในสารประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

หลักการของเทคนิคนี้ ตัวอย่างจะถูกลบดเป็นผงและถูกวางไว้ในแนวรับรังสีเอกซ์ที่จะไปกระทบบนสารตัวอย่างซึ่งทำมุม θ กับลำรังสีเอกซ์ ลำรังสีเอกซ์จะเลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่าง

เป็นมุม 2θ เมื่อเทียบกับลำรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ ดังนั้นตัวตรวจวัดความเข้มรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมา จะกางทำมุม 2θ กับแนวรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ ดังภาพผนวกที่ ข3



ภาพผนวกที่ ข3 หลอดรังสีเอกซ์และตัวตรวจวัดรังสีเอกซ์ อยู่บนทรงกลมของการสะท้อน
ที่มา: นิพนธ์ และ คณิตา (2547)

เครื่องมือที่ใช้วัดความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่ถูกเลี้ยวเบนออกมาจากสารตัวอย่าง เรียกว่า เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) เมื่อมุมของลำรังสีเอกซ์ตกกระทบเปลี่ยนไปอย่างต่อเนื่อง การเลี้ยวเบนจากระนาบต่างๆจะเกิดขึ้น ความเข้มของลำรังสีที่เลี้ยวเบนจะเป็นฟังก์ชันของชนิดและตำแหน่งของแต่ละธาตุ เมื่อสารตัวอย่างหมุนไปด้วยอัตราเร็วคงที่ สัญญาณจากตัววัดสัญญาณจะถูกส่งไปยังตัวบันทึกสัญญาณออกมาในรูปของสเปกตรัม โดยมีแกนตั้งแทนความเข้มของรังสีเอกซ์ และแกนนอนแทนตำแหน่งของมุม

ภาคผนวก ค
รามานสเปกโทรสโกปี

รามานสเปกโทรสโกปี

เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี เป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงหลังจากชนกับโมเลกุลที่กำลังสั่นและหมุนอยู่ เนื่องจากโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตรจะไม่สามารถถูกกระตุ้นด้วยคลื่นอินฟราเรด (infrared wave) อย่างไรก็ตามพันธะของโมเลกุลดังกล่าวยังคงมีการสั่น และพบว่าเทคนิครามานสามารถทำให้สเปกตรัมของโมเลกุลดังกล่าวได้ โดยการผ่านคลื่นแสงไปยังโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตร ถ้าการชนของคลื่นแสงกับโมเลกุลเป็นแบบยืดหยุ่นจะได้คลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนมีพลังงานเท่ากับคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล การกระเจิงลักษณะนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) ถ้าการชนเป็นแบบไม่ยืดหยุ่น คลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนอาจมีพลังงานสูงกว่าหรือต่ำกว่าคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล การกระเจิงลักษณะนี้เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ความเข้มแสงของการกระเจิงแบบรามาน มีค่าประมาณ 10^{-10} - 10^{-12} เท่าของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุล ซึ่งทำให้ตรวจวัดยาก จึงต้องใช้คลื่นแสงที่มีความเข้มสูงคือ คลื่นแสงเลเซอร์ และสเปกตรัมที่ได้จากการกระเจิงแบบรามาน มี 2 แบบ คือ

เส้นสโตก (Stoke Line) เป็นเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เส้นนี้เกิดจากการชนกันระหว่างโฟตอนของคลื่นแสงเลเซอร์กับโมเลกุลที่อยู่สถานะพื้นของระดับพลังงานการสั่น เป็นผลทำให้โฟตอนมีพลังงานลดลง ส่วนโมเลกุลที่ได้รับพลังงานจากโฟตอนจะอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น (excited state) แล้วกลับลงสู่สถานะพื้น ดังสมการที่ (ผ10)

$$E_{ST} = h\nu_0 - h\nu \quad (\text{ผ10})$$

เมื่อ E_{ST} คือ พลังงานของเส้นสโตก
 $h\nu_0$ คือ พลังงานในสถานะพื้น
 $h\nu$ คือ พลังงานในสถานะถูกกระตุ้น

เส้นแอนติสโตก (Anti-Stoke Line) เป็นเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่มากกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ที่ตกกระทบ เส้นนี้เกิดจากการชนกันของโฟตอนของคลื่นแสงเลเซอร์กับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะถูกกระตุ้น ทำให้โฟตอนได้รับพลังงานจากโมเลกุล พลังงานเพิ่มขึ้น ดังสมการที่ (ผ11)

$$E_{AST} = h\nu_0 + h\nu \quad (\text{ผ11})$$

เมื่อ E_{AST} คือ พลังงานของเส้นแอนติสโตก

1. กลไกการเกิดรามานสเปกตรัม

เมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นด้วยคลื่นแสงจะเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) ซึ่งเป็นผลจากการที่โมเลกุลถูกโพลาไรซ์ (polarize) และเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดสภาพขั้วขึ้นชั่วคราว สภาพขั้วจะหายไปเมื่อโมเลกุลดังกล่าวคายคลื่นแสงออกมาโดยการกระเจิง ซึ่งขึ้นอยู่กับว่าในโมเลกุลนั้นมีพันธะเคมีที่ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวไปจากตำแหน่งสมดุลมากน้อยเพียงใด โดยการบิดเบี้ยวอาจเกิดจากการสั่น หรือการยืดหดของโมเลกุล การเกิดสภาพขั้วโมเลกุลจะเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ ซึ่งจะแปรผันตรงกับความเข้มสนามไฟฟ้าที่เป็นองค์ประกอบของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ดังสมการที่ (ผ12)

$$\mu = \alpha E \quad (\text{ผ12})$$

โดย μ คือ โมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment)

α คือ ค่าสภาพมีขั้วได้ (polarizability)

E คือ ความเข้มสนามไฟฟ้า

ถ้าคลื่นแสงที่ใช้มีความถี่ ν_{ex} ที่ให้กับโมเลกุลที่ถูกโพลาไรซ์ ความเข้มสนามไฟฟ้าจะมีค่าดังสมการที่ (ผ13)

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (\text{ผ13})$$

เมื่อ E_0 คือ แอมพลิจูดของความเข้มสนามไฟฟ้าที่แปรเปลี่ยนตามเวลา

แทนค่าสมการ (ผ13) ลงในสมการ (ผ12) จะได้

$$\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (\text{ผ14})$$

เพื่อให้เกิดการกระเจิง α จะเป็นฟังก์ชันของระยะทางระหว่างนิวเคลียส

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (\text{ผ15})$$

โดย α_0 คือ สภาพมีขั้วได้ของพันธะเคมี ที่สภาวะสมดุลที่มีระยะทางระหว่างนิวเคลียสเป็น r_{eq}
 r คือ ระยะทางระหว่างนิวเคลียสที่ไม่อยู่ในสภาวะสมดุล

การเปลี่ยนแปลงระยะทางระหว่างนิวเคลียส $(r - r_{eq})$ จะขึ้นอยู่กับความถี่ของการสั่น ν_v

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (\text{ผ16})$$

โดย r_m คือ ระยะห่างระหว่างนิวเคลียสมากที่สุด

นำสมการ (ผ16) แทนลงในสมการ (ผ15) จะได้

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (\text{ผ17})$$

นำสมการ (ผ17) แทนลงในสมการ (ผ14) จะได้

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + E_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{ex} t) \quad (\text{ผ18})$$

จากความสัมพันธ์ของตรีโกณ $\cos x \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$ นำไปใช้ในสมการที่ (ผ18) จะได้

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \quad (\text{ผ19})$$

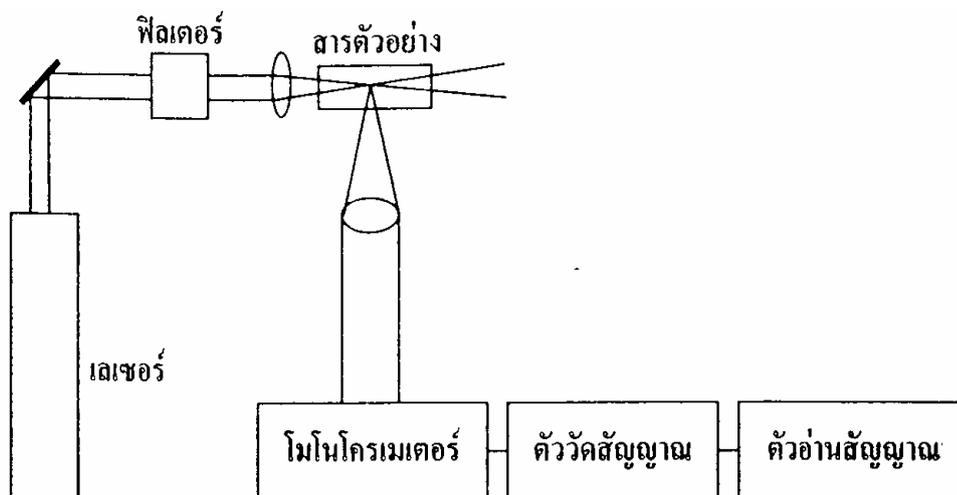
พจน์แรกในสมการที่ (๑19) แทนการกระเจิงแบบเรย์ลีที่ความถี่กระตุ้นของคลื่นแสง ν_{ex} พจน์ที่สองและสาม แทนเส้นสโตก ($\nu_{ex} - \nu_v$) และเส้นแอนติสโตก ($\nu_{ex} + \nu_v$) ตามลำดับ ดังนั้นถ้าต้องการให้เกิดการกระเจิงแบบรามาน ค่าสภาพมิซัวได้ของพันธะเคมีจะเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างระหว่างนิวเคลียส นั่นคือ

$$\frac{\partial \alpha}{\partial r} > 0 \quad (๑20)$$

สรุปได้ว่า โมเลกุลใดๆที่ทำให้คลื่นแสงที่ไปกระตุ้นเกิดการกระเจิงแล้วให้การเลื่อนแบบรามาน (Raman shift) โมเลกุลนั้นจะต้องมีการสั่นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพมิซัวได้ของพันธะเคมีนั้น และแต่ละพันธะโมเลกุลที่สั่นจะมีค่าระยะห่างระหว่างนิวเคลียสมากที่สุดเป็นแบบเฉพาะ จึงสามารถตรวจสอบพันธะเคมีได้จากการไปเทียบกับค่ามาตรฐาน

2. เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ ได้แก่ แหล่งผลิตคลื่นแสงที่มีความเข้มสูง ระบบทัศนศาสตร์ (optic system) ระบบใส่สารตัวอย่าง ระบบแยกแสงและตัวตรวจวัดสัญญาณ ดังภาพผนวกที่ ค1

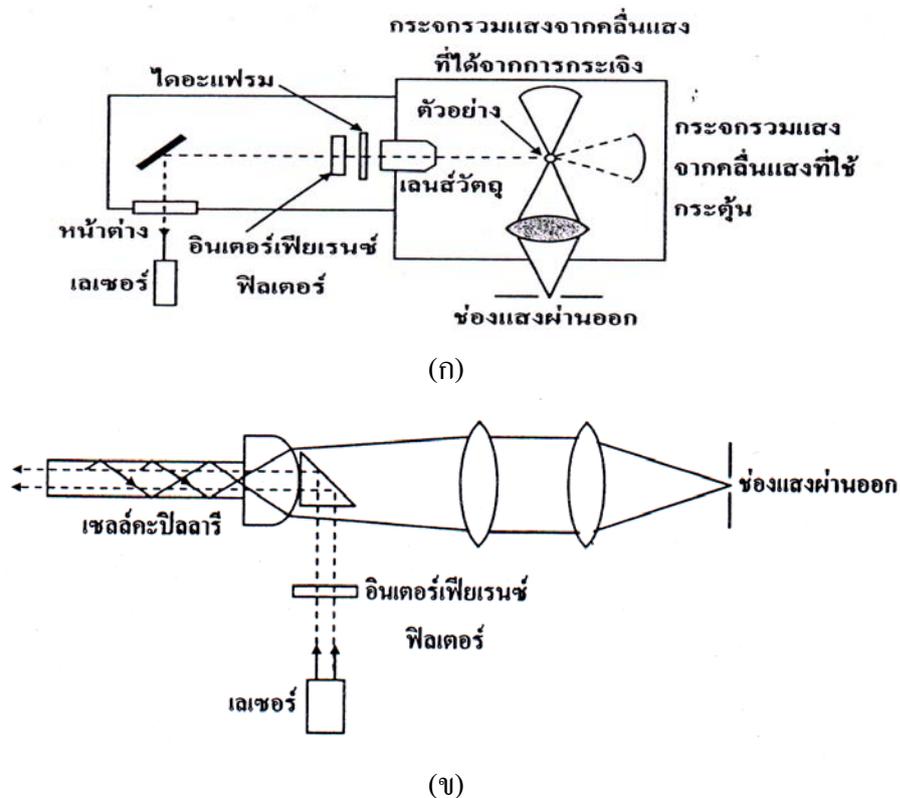


ภาพผนวกที่ ค1 ส่วนประกอบของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์

ที่มา: นิพนธ์ และ คณิตา (2547)

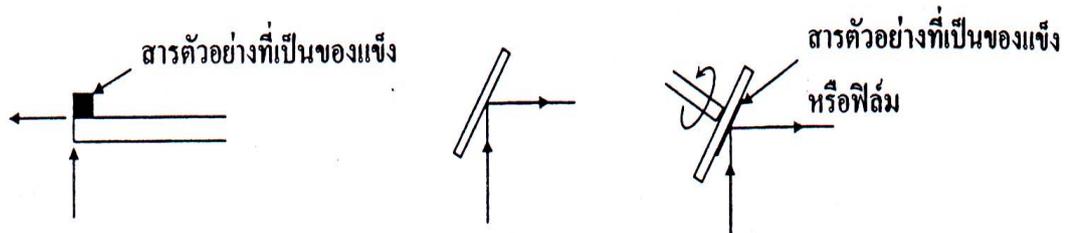
2.1 แหล่งผลิตคลื่นแสงที่มีความเข้มสูง เนื่องจากการเกิดการกระเจิงแบบรามาน นั้นอ่อนมาก (ความเข้มของการกระเจิงต่ำ) เพื่อที่จะให้ได้จำนวนโฟตอนที่เกิดจากการกระเจิงแบบรามานมากเพียงพอที่จะตรวจวัดได้ จึงต้องใช้แหล่งผลิตคลื่นแสงที่มีความเข้มสูง เช่น เลเซอร์ ซึ่งจัดเป็นแหล่งผลิตคลื่นแสงที่มีความเข้มสูง มีความกว้างของช่วงแสงที่ใช้แคบมากๆ เช่น Nd /YAG (Neodymium ion ที่เข้าไปแทนที่ในผลึก yttrium aluminium garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) เลเซอร์ที่ได้มีความยาวคลื่น 1064 นาโนเมตร

2.2 เลนส์และตัวกรองแสง เมื่อลำแสงเลเซอร์ผ่านออกจากแหล่งผลิตไปตกกระทบกระจกแบนราบ ได้ลำแสงคู่ขนานผ่านไปยังตัวกรองแสงที่มีประสิทธิภาพสูงในการกรองแสงช่วงคลื่นที่ไม่ต้องการออกไปได้ถึงร้อยละ 99.9 ลำแสงที่ผ่านการกรองแล้วจะถูกเลนส์นูนปรับให้เป็นจุดเล็กๆ ไปกระทบที่สารตัวอย่าง แสงที่กระเจิงแบบรามานจากตัวอย่างถูกรวบรวมเข้าสู่เลนส์นูนให้มาอยู่ที่ช่องแสงผ่านออกของโมนอโครเมเตอร์ (monochromater) ซึ่งอาจจะเป็นมุม 90 องศา หรือ 180 องศา ตามภาพผนวกที่ ค2



ภาพผนวกที่ ค2 การวัดการกระเจิงแบบรามานในแนว (ก) 90 องศา และ (ข) 180 องศา
ที่มา: นิพนธ์ และ คณิตา (2547)

2.3 ระบบใส่สารตัวอย่าง เนื่องจากเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ส่วนใหญ่จะใช้แสงเลเซอร์ จึงสามารถใช้แก้วเป็นภาชนะบรรจุสารตัวอย่าง เพราะว่าแก้วให้สัญญาณการกระเจิงแบบรามานที่อ่อนมาก นอกจากนี้ยังทนความร้อนและความดันได้ดีพอสมควร จึงใช้แก้วเป็นภาชนะบรรจุสารกรณีที่ต้องการเพิ่มอุณหภูมิหรือความดัน



ภาพผนวกที่ ค3 เทคนิคการวัดรามานสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง
ที่มา: นิพนธ์ และ คณิตา (2547)

2.4 โมโนโครเมเตอร์ ทำหน้าที่รวบรวมแสงที่กระเจิงแบบรามาน มาที่ช่องแสงผ่านออก แล้วกระจายออกเป็นแต่ละความถี่ของคลื่น จากนั้นผ่านออกที่ช่องแสงเข้าสู่ตัววัดสัญญาณ

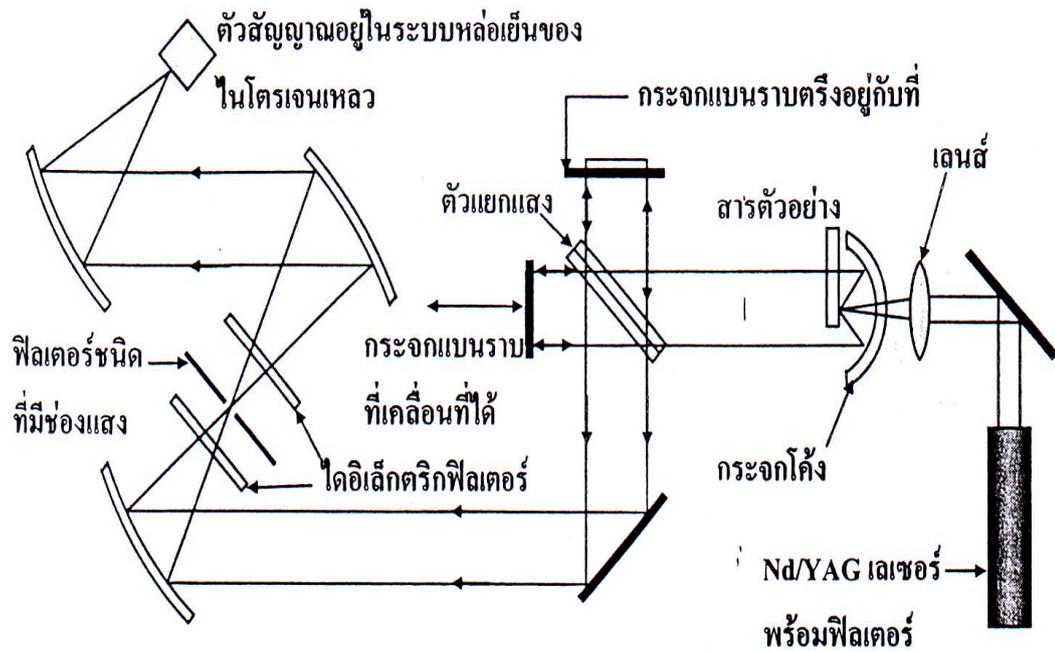
2.5 ตัววัดสัญญาณ ตัววัดสัญญาณที่ใช้ในเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์มีด้วยกัน 2 แบบ คือ

2.5.1 แบบช่องสัญญาณเดี่ยว (single channel)

2.5.2 แบบหลายช่องสัญญาณ (multi channel)

ความไวของเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์จะดี เมื่อใช้ตัววัดสัญญาณแบบหลายช่องสัญญาณ ซึ่งสามารถจะตรวจวัดสัญญาณอ่อนๆ ของแสงที่กระเจิงแบบรามานได้ แต่ถ้ามีแสงภายนอกรบกวน (background fluorescence) แสงดังกล่าวจะถูกตรวจวัดไปด้วย ปัญหาที่ต้องแก้ไข คือต้องกำจัดแสงรบกวน ทำได้โดยให้แสงตัวอย่างถูกอาบด้วยแสงเลเซอร์เป็นระยะเวลาสั้นๆ อีกปัญหาหนึ่งก็คือ การสลายตัวอันเนื่องมาจากความร้อน (thermal decomposition) การแก้ปัญหานี้ทำได้โดยการหมุนสารตัวอย่างด้วยความเร็วสูง

การใช้เครื่องฟูรีเยร์ทรานฟอร์มมรานสเปกโทรมิเตอร์ จะช่วยแก้ปัญหาเกี่ยวกับสัญญาณ แสงรบกวนและการสลายตัวเนื่องจากความร้อนได้ โดยเครื่องนี้ประกอบด้วย อินเตอร์เฟอริมิเตอร์ (interferometer) แหล่งผลิตคลื่นแสงเลเซอร์เป็น Nd/YAG เลเซอร์ มีตัวกรองแสงและตัววัด สัญญาณชนิดหลายช่องสัญญาณอยู่ในระบบหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว



ภาพผนวกที่ ค4 แผนภาพของเครื่อง FT-Raman spectrometer

ที่มา: นิพนธ์ และ คณิตา (2547)

ภาคผนวก ง

ตัวอย่างการคำนวณมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่และอัตราการเคลือบฟิล์มบางเหล็ก

มวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่คำนวณได้โดยใช้สมการ (4)

$$m_A = \frac{m}{A}$$

และอัตราการเคลือบ (R) คำนวณได้โดยใช้สมการ (5)

$$R = \frac{m_A}{t}$$

ในที่นี้จะแสดงตัวอย่างการคำนวณมวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่และอัตราการเคลือบของฟิล์มบางเหล็กที่ดำเนินการเคลือบ 5 ชั่วโมง ซึ่งจากตารางที่ 3 และตารางที่ 4 ได้ค่า $A = 659 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ และ $m = 0.0002 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ดังนั้นจะได้มวลฟิล์มบางเหล็กต่อพื้นที่ ดังนี้

$$m_A = \frac{m}{A} = \frac{0.0002 \times 10^{-3} \text{ kg}}{659 \times 10^{-6} \text{ m}^2} = 30.35 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2$$

เมื่อทำการเคลือบฟิล์มโดยใช้เวลา 5 ชั่วโมง จะได้อัตราการเคลือบดังนี้

$$R = \frac{m_A}{t} = \frac{30.35 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2}{5 \text{ h}} = 6.068 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$$

ภาคผนวก จ

ตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของธาตุคาร์บอน

ตารางผนวกที่ จ1 ตารางมาตรฐานรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคาร์บอน ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัล

2 θ	ความเข้ม (%)	ระนาบ (hkl)	ระยะระหว่างระนาบ d _{hkl} (nm)
26.555	100.0	002	0.33540
42.375	3.0	100	0.21313
44.572	14.3	101	0.20312
50.710	2.7	102	0.17988
54.688	5.0	004	0.16770

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ	นายอุดมเดช ภัคดี
เกิดวันที่	30 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2524
สถานที่เกิด	เขตพระนคร จังหวัดกรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	ศษ.บ (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2545)
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ได้รับทุนผู้ช่วยสอนจาก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2548-2549) ได้รับทุนอุดหนุนการค้นคว้าและวิจัยประเภทวิทยานิพนธ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2549)