

บทที่ 2

วรรณกรรมปริทัศน์

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวกับท่อนานโนคาร์บอน ธาตุที่เป็นองค์ประกอบพื้นฐานของสิ่งมีชีวิตบนโลกคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า สารอินทรีย์ทุกชนิดนั้นมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบทั้งสิ้น คาร์บอนเป็นปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานของมนุษย์ ก่อให้เกิดการขับเคลื่อนกลไกการพัฒนาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมากมาย ควบคู่กับการดำเนินชีวิตของมนุษย์ที่เปลี่ยนแปลงพร้อมๆ สภาพแวดล้อมที่เปลี่ยนไป

2.1 โครงสร้างของคาร์บอน (Carbon of structure)

คาร์บอน เป็นธาตุลำดับที่ 6 ในตารางธาตุ มีเลขอะตอมเท่ากับ 6 มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 12 และมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอม แบบ $1s^2 2s^2 2p^2$ โดยอิเล็กตรอนสองตัว จะถูกเติมในระดับชั้นพลังงาน 1s สำหรับอิเล็กตรอนที่เหลืออีก 4 ตัวจะสามารถจัดเรียงอิเล็กตรอนได้ 3 แบบ ซึ่งจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานที่แตกต่างกัน ทำให้คาร์บอนมีโครงสร้างหลายรูปแบบ สามารถใช้มิติเข้ามาอธิบายจะแบ่งออกเป็น 4 แบบ ดังนี้ [23]

(1) โครงสร้างแบบสามมิติ

โครงสร้างแบบสามมิติ เป็นโครงสร้างที่เกิดจากอะตอมของคาร์บอนทั้งหมด ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent Bond) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ sp^2 ทำให้โครงสร้างมีความแข็งแรงมาก ทั่วไปพบในรูปของเพชร แสดงดังรูป 2.1 นอกจากนี้ทำเป็นเครื่องประดับแล้ว ยังนิยมนำมาใช้เป็นหัวตัดและเจาะวัสดุต่างๆ

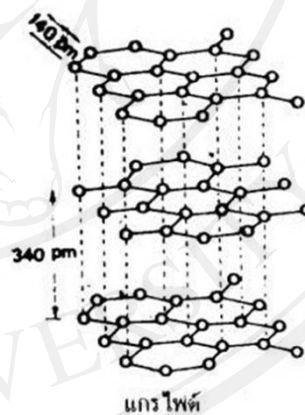


รูป 2.1 โครงสร้างของเพชร [24]

(2) โครงสร้างแบบสองมิติ

โครงสร้างแบบสองมิติ มีลักษณะเป็นระนาบวางซ้อนกัน โดยในระนาบเดียวกันคาร์บอนจะยึดเหนี่ยวกับคาร์บอนอีกสามตัวด้วยพันธะโควาเลนต์ ส่วนอีกหนึ่งพันธะที่เหลือของคาร์บอน จะยึดกับระนาบระหว่างชั้น ด้วยแรงที่ต่ำกว่าพันธะโควาเลนต์ ซึ่งก็คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals force) ดังนั้นระหว่างชั้นจะมีการยึดเกาะกันอย่างหลวมๆ ส่งผลให้แต่ละชั้นสามารถเลื่อนไหลไปมาได้ โครงสร้างแบบนี้จะพบโครงสร้างของแกรไฟต์

(Graphite) แสดงดังรูป 2.2



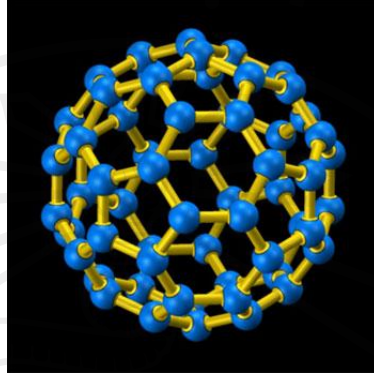
รูป 2.2 โครงสร้างของแกรไฟต์ [25]

ส่วนที่ฉ่ำหรือถ่านจากการเผาไหม้ จะมีโครงสร้างคล้ายแกรไฟต์แต่เรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (Amorphous)

(3) โครงสร้างแบบศูนย์มิติ

มีโครงสร้างเป็นก้อนเล็ก ซึ่งส่วนใหญ่ที่พบเป็นคาร์บอนหกสิบ (C_{60}) โดยแต่ละโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจำนวนทั้งหมด 60 อะตอม ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์

ได้เป็นรูปทรงกลมคล้ายๆ ลูกบอลขนาดจิ๋ว จนถึงได้ว่าเป็นศูนย์มิติ เรียกว่า ฟูลเลอร์ีน แสดงดัง
รูป 2.3



รูป 2.3 โครงสร้างจำลองของคาร์บอนหกสิบ [26]

ฟูลเลอร์ีน (Fullerenes) ซึ่งเป็นชื่อที่ตั้งเพื่อเป็นเกียรติแก่ สถาปนิกชาวอเมริกัน ชื่อ ริชาร์ด บัคมินสเตอร์ ฟูลเลอร์ (R. Buckminster Fuller) เขาเป็นสถาปนิกคนแรก ที่สร้างโครงสร้างรูป โดมครึ่งวงกลมขนาดใหญ่ที่ประกอบไปด้วย รูปหกเหลี่ยม และห้าเหลี่ยม คล้ายลูกฟุตบอลขนาดใหญ่ โครงสร้างของฟูลเลอร์ีน พบได้ตามธรรมชาติ เช่น ในเขม่าของเทียนไข และไส้ตะเกียงของ น้ำมันก๊าด

(4) โครงสร้างแบบหนึ่งมิติ

โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นแผ่นม้วนตัวเป็นท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยมาก จนทำให้ดูเหมือนเป็นเส้นยาวในแนวหนึ่งมิติ ซึ่งเรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอน

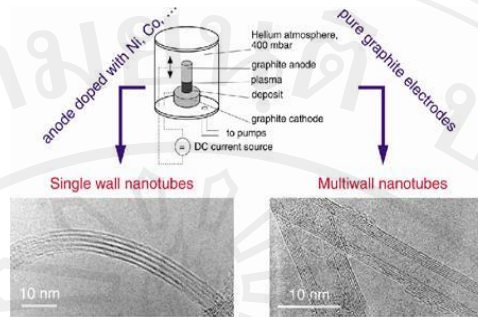


รูป 2.4 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน [26]

2.2 ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotubes)

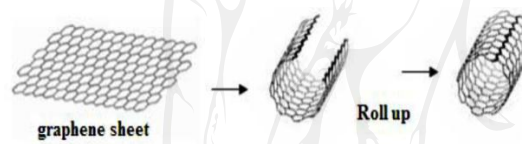
นาโนมีรากศัพท์มาจากภาษากรีกโบราณ แปลว่า แคระ แต่ในปัจจุบันคำว่า นาโน มักใช้กับหน่วยวัด ที่แสดงให้เห็นถึงขนาดที่เล็กเป็นพันล้านส่วน เช่น 1 นาโนเมตร มีขนาดเท่ากับหนึ่งในพันล้านส่วนของเมตร หรือมีขนาดที่เล็กกว่าเส้นผมคนหนึ่งเส้นเท่า ดังนั้น ขนาดของนาโนจึงอยู่ระดับอะตอม ซึ่งเล็กมากจนมองไม่เห็นด้วยตาเปล่า หรือแม้แต่กล้องจุลทรรศน์ทั่วไปก็ยังไม่เห็นเช่นกัน

การค้นพบท่อนาโนคาร์บอนครั้งแรกนั้นเกิดขึ้นด้วยความบังเอิญในปี ค.ศ. 1991 ภายหลังจากการค้นพบฟลูออรีน 6 ปี โดยนักวิจัยของบริษัท เอ็นอีซี (NEC) ในห้องทดลองที่เมือง สึคุบะ (Tsukuba) ประเทศญี่ปุ่น ชื่อ สุมิโอะ อิจิมา (Sumio Iijima) ขณะที่เขาใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงมาก ตรวจสอบเขม่าสีดำที่ได้จากการเตรียมฟลูออรีน จากวิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc Discharge) แล้วสังเกตเห็นวัสดุที่มีลักษณะคล้ายกับรากไม้ เป็นเส้นยาว บาง และจับกันอยู่เป็นกลุ่ม วัสดุนี้มีโครงสร้างของอะตอมที่เป็นระเบียบและสมมาตร ซึ่งท่อนาโนคาร์บอนที่ค้นพบครั้งแรกนั้นคือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น จากนั้นในปี ค.ศ. 1993 อิจิมาและนักวิจัยของบริษัทไอบีเอ็ม (IBM) ชื่อ ดอน เบทูน (Don Bethune) ได้นำเสนอรายงานวิจัยว่าสามารถสร้างท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวได้ โดยการเติมโลหะเร่งปฏิกิริยาปริมาณเล็กน้อยในระหว่างการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เพื่อป้องกันการม้วนตัวด้วยตัวของแผ่นแกรไฟต์ และป้องกันการเกิดเป็นฟลูออรีนขนาดเล็ก แสดงดังรูป 2.4 จากนั้นท่อนาโนคาร์บอนก็ได้รับความสนใจศึกษามากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการสร้างท่อนาโนคาร์บอนให้มีขนาดและคุณสมบัติตามที่ต้องการ รวมทั้งการนำท่อนาโนคาร์บอนไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆอีกด้วย

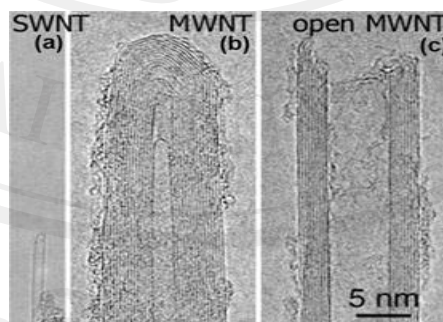


รูป 2.5 แสดงภาพของชนิดของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากเติมและไม่เติมโลหะคะตะลิสต์ จากวิธีอาร์คดิสชาร์จ [26]

ท่อนาโนคาร์บอน มีลักษณะเหมือนกับแผ่นแกรไฟต์ที่ม้วนเป็นท่อ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 นาโนเมตรจนถึงหลายสิบนาโนเมตร โดยที่อะตอมคาร์บอนเหล่านี้เชื่อมต่อกันแบบ sp^2 [23] และมีโครงสร้างเป็นทรงกระบอก ลักษณะต่างกับฟูลเลอร์ีนที่มีโครงสร้างเป็นทรงกลม



รูป 2.6 ลักษณะการม้วนตัวของแผ่นแกรไฟต์เป็นของท่อนาโนคาร์บอน [27]



รูป 2.7 แสดงตัวอย่างของท่อนาโนคาร์บอนที่ถ่ายด้วย

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) [27]

- (a) ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว
- (b) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นแบบท่อปลายปิด
- (c) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นแบบท่อปลายเปิด




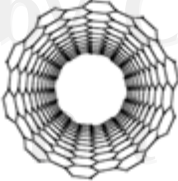
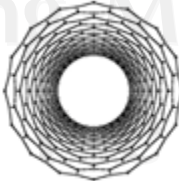

ท่อนาโนคาร์บอนสามารถแบ่งออกเป็นสองชนิด โดยพิจารณาตามจำนวนชั้นของผนังท่อ แสดงดังรูป 2.7 คือ

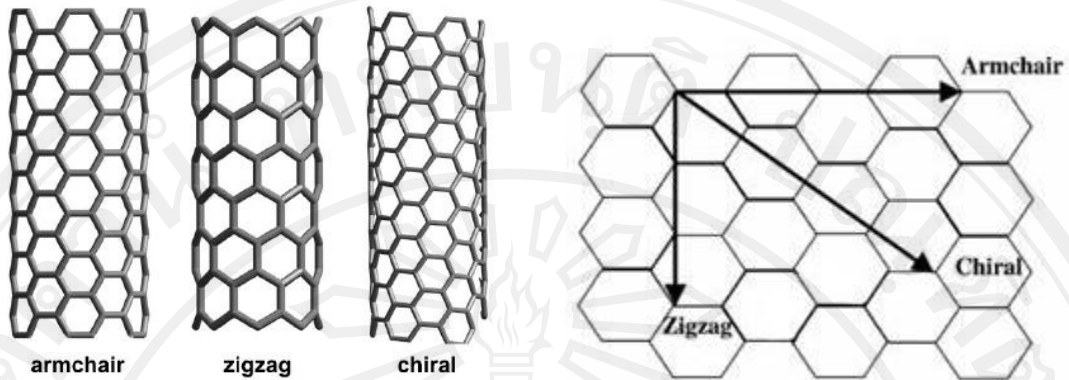
(1) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (Single – Walled Nanotubes , SWNT_s)

โครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว มีลักษณะเป็นท่อกว้าง ซึ่งเหมือนกับการม้วนแผ่นแกรไฟต์ ให้เป็นท่อทรงกระบอก เส้นผ่านศูนย์กลางนั้นมีขนาด 0.4–2 นาโนเมตร และมีความเป็นผลึกสูง หรือมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ

โดยโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวนั้น ยังสามารถแบ่งออกได้อีก 3 ชนิดหลักๆ ดังแสดงในตาราง 2.1

ตาราง 2.1 รูปแบบโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว [28]

Type	Armchair	Zig - zag	Chiral
Chiral indices ; (n,m)	(n,n)	$(n,0)$	(n,m)
Side view perspective			
View down tube perspective			



รูป 2.8 ลักษณะการม้วนตัวด้วยมุมที่ต่างกัน ทำให้ได้ลวดลายตามผนังท่อที่ต่างกัน [28]

พิจารณาลักษณะการม้วนตัว กับทิศทางต่างๆ ของแนวแกนสมมาตร ถ้าม้วนด้วยมุมที่ต่างกัน จะได้ลวดลายตามผนังท่อที่ต่างกัน ถ้าม้วนเป็นแกนแนวตั้งจะเห็นโครงสร้างท่อแบบ Armchair และแกนแนวนอนจะได้ท่อแบบ Zigzag และถ้าม้วนต่างจากนี้จะได้ท่อแบบ Chiral แสดงดังรูป 2.8

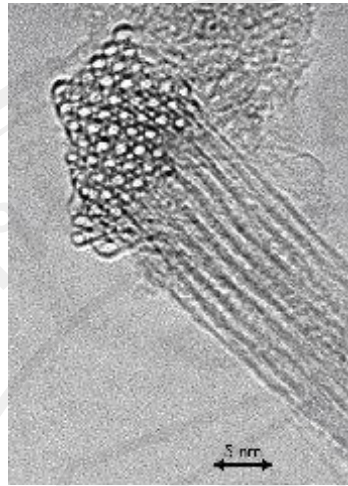
โดยมีดัชนี (n,m) เป็นตัวบ่งบอกรูปแบบการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนท่อนาโนคาร์บอน โดยกำหนดให้เวกเตอร์ผลลัพธ์ของผลรวมเวกเตอร์ $n+m$ คือ เส้นรอบวงของท่อนาโนคาร์บอน ดังแสดงในตาราง 2.1

ถ้า $m = n$ ซึ่งแบบจำลองเกิดจากการม้วนตำแหน่ง $(0,0)$ ไปพบกับตำแหน่ง (n,n) มีขนาดมุม θ เท่ากับ 30 องศา จะมีการจัดเรียงอะตอมคาร์บอนเป็นแบบ Armchair

ถ้า $m = 0$ ซึ่งแบบจำลองเกิดจากการม้วนตำแหน่ง $(0,0)$ ไปพบกับตำแหน่ง $(n,0)$ มีขนาดมุม θ เท่ากับ 0 องศา จะมีการจัดเรียงอะตอมคาร์บอนเป็นแบบ Zig-zag

ถ้า $m \neq n$ ซึ่งแบบจำลองเกิดจากการม้วนตำแหน่ง $(0,0)$ ไปพบกับตำแหน่ง (n,m) มีขนาดมุม θ เท่ากับ 0 - 30 องศา จะมีการจัดเรียงอะตอมคาร์บอนเป็นแบบ Chiral

ส่วนใหญ่การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว จากวิธีการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition ; CVD) จะได้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว แบบเป็นมัดของท่อนาโนคาร์บอน แสดงดังรูป 2.9

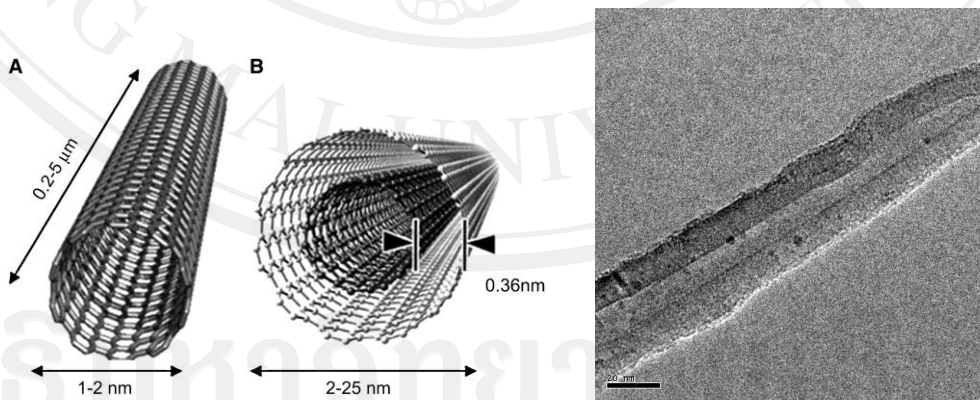


รูป 2.9 แสดงตัวอย่างภาพตัดขวางของท่อนาโนคาร์บอน

ที่รวมกันเป็นมัดของท่อนาโนคาร์บอน (Bundle of carbon nanotubes) [29]

(2) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Multiple – Walled Nanotubes ; MWNTs)

คือ ท่อนาโนคาร์บอนที่มีผนังซ้อนกันอยู่หลายชั้น ซึ่งผนังท่อกับผนังชั้นอื่นคล้ายกับการซ้อนท่อเล็กในท่อใหญ่ โดยที่แต่ละชั้นอยู่ห่างกันประมาณ 0.34 ถึง 0.36 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น มีขนาดประมาณ 1.5 ถึง 15 นาโนเมตร ส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกมีขนาดประมาณ 2.5 ถึง 30 นาโนเมตร แสดงดังรูป 2.10



รูป 2.10 ภาพตัวอย่างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น [29]

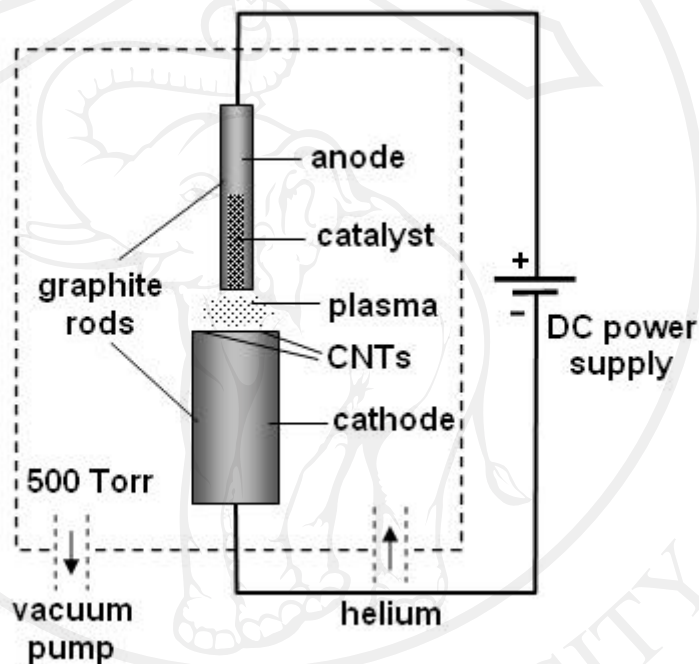
(A) ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว

(B) ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น

2.3 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (Synthesis of carbon nanotubes)

ท่อนาโนคาร์บอนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธี มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันทั้งในด้านความสมบูรณ์ของโครงสร้าง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว ปริมาณที่ผลิตและความบริสุทธิ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้ อาจแบ่งวิธีการสังเคราะห์ออกเป็น 3 วิธีหลักๆ ได้ดังนี้

(1) วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc Discharge)



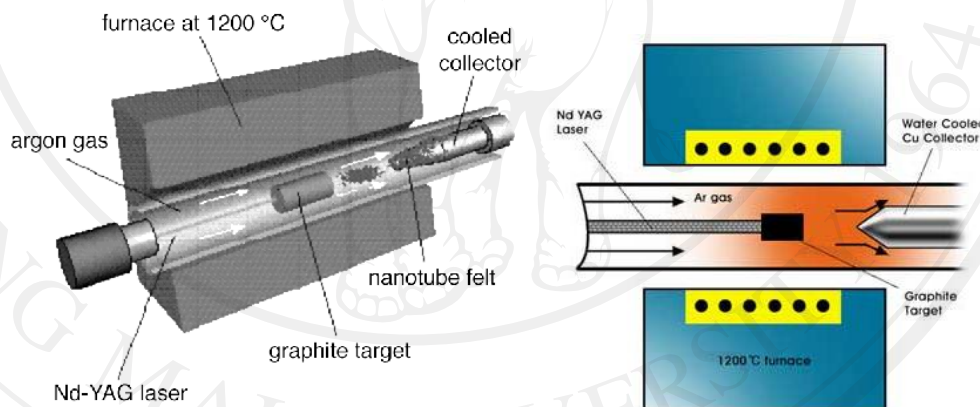
รูป 2.11 แผนภาพสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ [2]

วิธีอาร์คดิสชาร์จ (Arc Discharge) [30],[31] เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งแต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟลูออรีน โดยใช้การป้อนไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 100 แอมแปร์ และศักย์ไฟฟ้าประมาณ 20 กิโลโวลต์ ที่ระหว่างแท่งแกรไฟต์สองแท่งที่วางห่างกันประมาณ 1 มิลลิเมตร ภายใต้อุณหภูมิและความดันต่ำและแก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สฮีเลียม อาร์กอน เกิดความร้อนสูงทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัวกลายเป็นสถานะพลาสมา แสดงดังรูป 2.11 จากนั้นคาร์บอนที่แตกตัวจะเกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ขั้วแคโทด หรือที่บริเวณที่อุณหภูมิต่ำกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้นี้ อาจเป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นหรือแบบผนังชั้นเดียวก็ได้ ขึ้นอยู่กับว่าใช้โลหะคตะลิสต์ เช่น เหล็ก นิกเกิล และ โคบอลต์ หรือไม่ ถ้า

ใช้โลหะคะตะลิสต์จะได้ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนวิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายและค่าใช้จ่ายถูก แต่ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีสิ่งเจือปนค่อนข้างมาก เช่น โลหะคะตะลิสต์ที่ผสมอยู่ในแท่งแกรไฟต์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์และขี้เถ้าค่อนข้างมาก

(2) วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (Laser Vaporization)

วิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (Laser Vaporization) [32] วิธีนี้จะใช้แสงเลเซอร์ที่มีความเข้มแสงสูง ยิ่งไปยังเป้า ซึ่งเป็นแกรไฟต์ที่อยู่ในเตาที่มีอุณหภูมิประมาณ 1200 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สฮีเลียม อาร์กอน ภายใต้ความดันต่ำประมาณ 500 มิลลิเมตรปรอท แสดงดังรูป 2.12

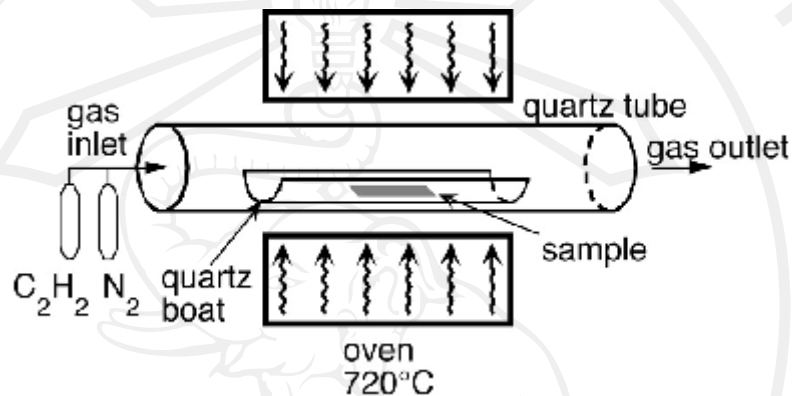


รูป 2.12 แผนภาพการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ [2]

คิดค้นขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ในกลุ่มของ สมอลลี (Smalley) โดยใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบแท่งคาร์บอนผสมโลหะในเตาที่มีอุณหภูมิประมาณ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนและอะตอมคาร์บอนที่ร้อนขึ้นและใช้ก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจนไปกวาดเอาท่อนาโนที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็น ที่ตัวกักเก็บที่ทำจากทองแดงด้านนอกเตาเผา การสังเคราะห์วิธีนี้ดีกว่าวิธีอาร์คดิสชาร์จ ตรงที่ให้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า แต่มีค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ค่อนข้างสูง

(3) วิธีการตกสะสมด้วยไอเคมี (Chemical vapor deposition ; CVD)

วิธีการตกสะสมด้วยไอเคมี (Chemical vapor deposition ; CVD) [33] เป็นกระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ที่ใช้อย่างกว้างขวาง ด้วยหลักการของการทำให้สารไอของสารตั้งต้นเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนและตกสะสมบนฐานรองรับ แสดงดังรูป 2.13



รูป 2.13 แผนภาพการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ด้วยวิธีการตกสะสมไอสารเคมี [2]

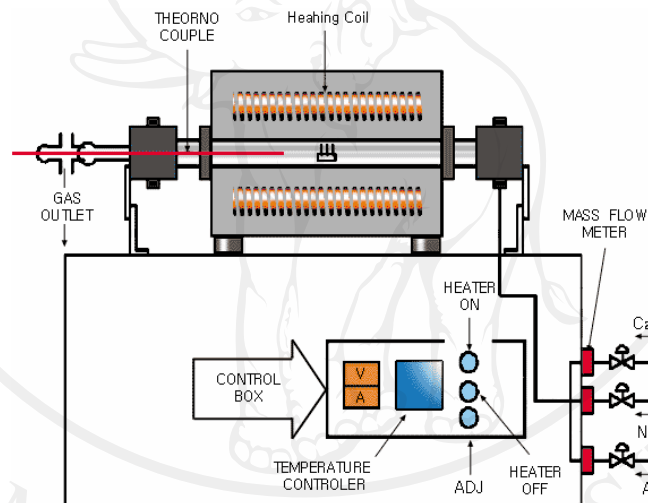
เมื่อไอสารตั้งต้น ไหลผ่านเข้าไปในท่อที่มีความร้อนสูง ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ที่อุณหภูมิหนึ่งจะทำให้ไอของสารตั้งต้น ที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และเอเซทีลีน เกิดการแตกตัว และตกสะสมลงบนฐานรองรับ เพื่อสร้างท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 500 – 900 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าวิธีอื่น วิธีนี้สามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้นได้ โดยการควบคุมขนาดของโลหะคะตะลิสต์ (Metal catalyst) และอัตราการไหลของแก๊ส ตามลำดับ ทั้งนี้ต้องทำภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สฮีเลียม อาร์กอน เป็นต้น เทคนิคนี้ต้องอาศัยโลหะคะตะลิสต์ เช่น นิกเกิล และ โคบอลต์ เป็นต้น เป็นตัวช่วยให้เกิดการสร้างท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งวิธีนี้สามารถผลิตท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณมาก และมีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้ขึ้นตรงตำแหน่งบนวัตถุที่สนใจได้

วิธีการตกสะสมไอสารเคมี สามารถแยกย่อยตามความแตกต่างของวิธีการแยกก๊าซและวิธีการเตรียมโลหะคะตะลิสต์ ออกเป็น 5 วิธีใหญ่ [32] คือ

1) วิธีการตกสะสมไอสารเคมีด้วยความร้อน

(Thermal chemical vapor deposition)

สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว และท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น โดยวิธีนี้จะใช้ เหล็ก นิกเกิล โคบอลต์ หรือ โลหะผสมของทั้งสามชนิดนี้ เป็นโลหะคตะลิสต์ ให้ตกเคลือบบนฐานรอง หลังจากนั้นนำฐานรองไปทำการกัดด้วยกรดไฮโดรคลอริก หรือ แก๊สแอมโมเนีย เพื่อให้เกิดก้อนอะตอมของโลหะที่เรียกว่า การเกิดใหม่ (Nucleation) แล้วนำไปปลุกท่อนาโนคาร์บอน โดยนำไปใส่ในห้องเผาซึ่งจะใช้อุณหภูมิประมาณ 750 – 1050 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของไฮโดรคาร์บอนและอาร์กอน แสดงดังรูป 2.14



รูป 2.14 แผนภาพการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

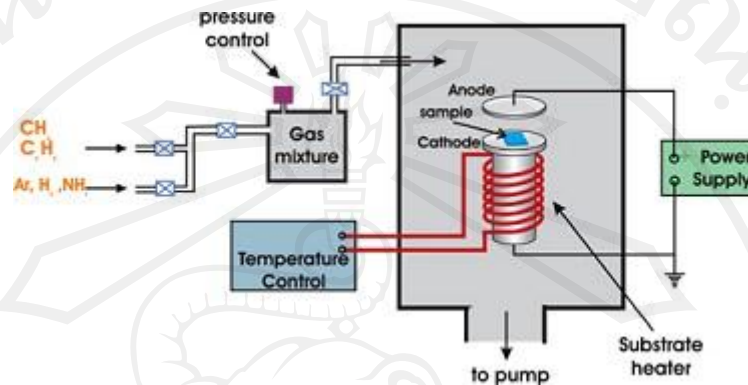
โดยวิธีการตกสะสมไอสารเคมีด้วยความร้อน [33]

2) วิธีการตกสะสมไอสารเคมีด้วยพลาสมา

(Plasma enhanced chemical vapor deposition ; PE – CVD)

สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส แต่โดยส่วนมากจะเป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นเท่านั้น โดยให้ความต่างศักย์สูงระหว่างขั้วอิเล็กโทรด เพื่อให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนของ อะเซทิลีน มีเทน เกิดการแตกตัว และตกลงบนฐานรองรับ เช่น ซิลิกอน ซิลิกอนไดออกไซด์และแก้ว โดยมีโลหะคตะลิสต์ เช่น เหล็ก นิกเกิล

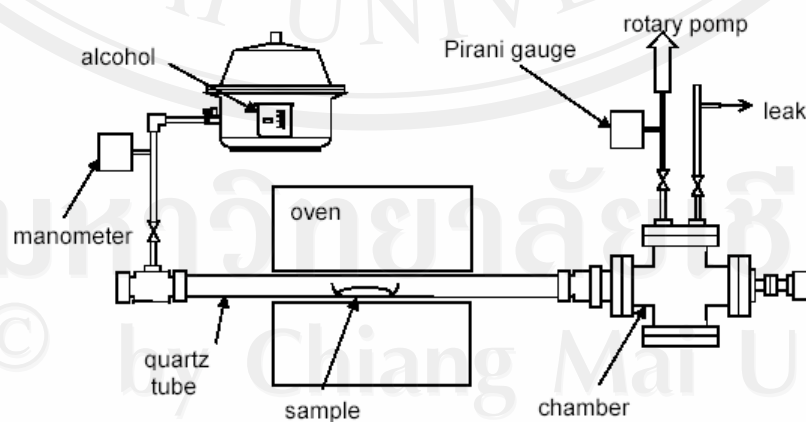
และ โคบอลต์ เป็นต้น เคลือบอยู่บนผิว เพื่อช่วยให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นท่อ
นาโนคาร์บอน แสดงดังรูป 2.15



รูป 2.15 แผนภาพการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน
โดยวิธีการตกสะสมไอสารเคมีด้วยพลาสมา [33]

3) วิธีการตกสะสมไอสารเคมีโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Alcohol catalytic chemical vapor deposition ; ACVD)

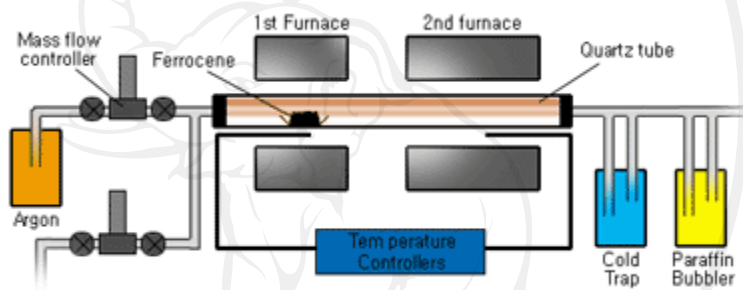
ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับโลหะคะตะลิสต์ เช่น เหล็กและโคบอลต์ ที่อุณหภูมิ 550 องศา
เซลเซียส เพื่อให้เกิดกระบวนการตกสะสมไอสารเคมีได้รวดเร็วยิ่งขึ้น แสดงดังรูป 2.16



รูป 2.16 แผนภาพการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [33]

4) วิธีการปลูกจากสถานะไอ (Vapor phase growth)

เป็นการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการแบ่งพื้นที่ในห้องทดลองเป็นสองส่วน โดยวางภาชนะใส่ผงโลหะคะตะลิสต์ในพื้นที่ส่วนแรก ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำกว่าพื้นที่ส่วนที่สอง เมื่อปล่อยแก๊สไฮโดรคาร์บอนเข้ามา ก็พาไอของโลหะคะตะลิสต์ เช่น เหล็กเพนตะคาร์บอนิว $\text{Fe}(\text{CO})_5$ แทนอนุภาคของโลหะ ที่ระเหยออกมาไปรวมตัวกันพื้นที่ส่วนที่สอง และเกิดการจัดเรียงตัวเป็นท่อนาโนคาร์บอนขึ้นทั้งแบบผนังชั้นเดียว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2-4 นาโนเมตร และแบบผนังหลายชั้นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 70-100 นาโนเมตร แสดงดังรูป 2.17



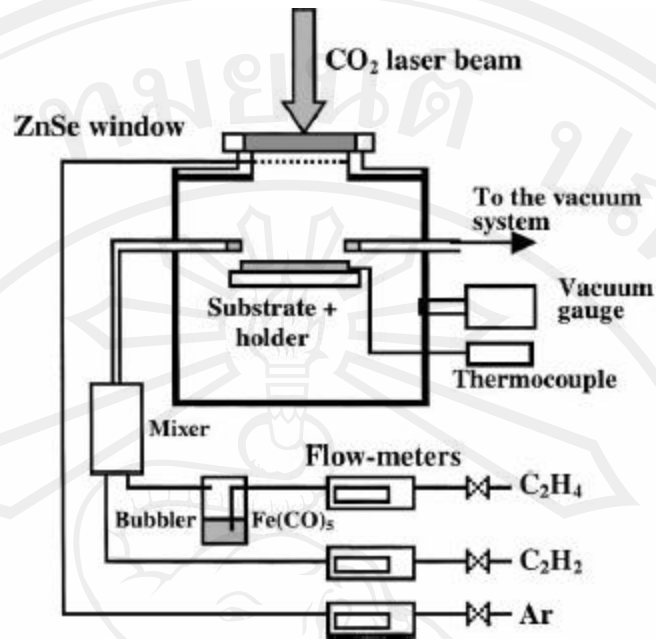
รูป 2.17 แผนภาพการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยวิธีการปลูกจากสถานะไอ [33]

5) วิธีการตกสะสมไอสารเคมีโดยใช้แสงเลเซอร์เป็นแหล่งความร้อน

(Laser – assisted thermal chemical vapor deposition ; LCVD)

ใช้เลเซอร์เป็นแหล่งให้ความร้อนและใช้โลหะคะตะลิสต์ จากไอระเหยของสารละลายเหล็กเพนตะคาร์บอนิว โดยไอระเหยของเหล็ก จะผสมกับแก๊สไฮโดรคาร์บอนในห้องผสม จากนั้นจึงทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นด้วยลำแสงเลเซอร์ ทำให้มีการสร้างตัวของตัวเป็นท่อนาโนคาร์บอนบนเม็คะตะลิสต์ เหล็กที่ได้จากการแตกตัวของเหล็กเพนตะคาร์บอนิว แสดงดังรูป 2.18

สองวิธีนี้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ละจำนวนมากได้ แต่มีข้อเสียคือ ไม่สามารถควบคุมทิศทางของแต่ละตำแหน่งของท่อนาโนคาร์บอนได้ง่ายนัก และก๊าซที่ใช้ส่วนมากมีพิษ เป็นต้น



รูป 2.18 แผนภาพการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

โดยวิธีการตกสะสมไอสารเคมี โดยใช้แสงเลเซอร์เป็นแหล่งให้ความร้อน [33]

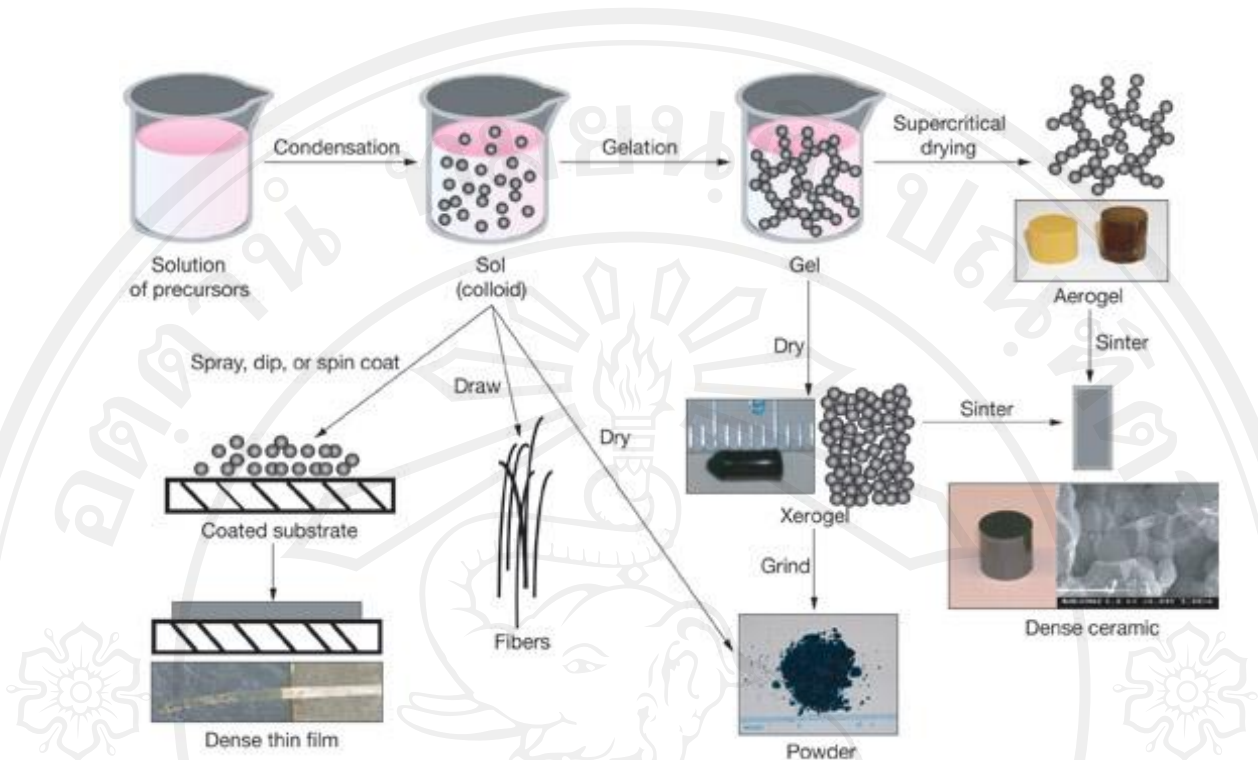
สรุปได้ว่า แต่ละวิธีมีข้อแตกต่างกัน วิธีตกสะสมไอสารเคมีด้วยความร้อน เป็นวิธีที่นิยม เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว และท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ส่วนวิธีการตกสะสมไอสารเคมีด้วยพลาสมา สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีนี้ โดยส่วนมากจะเป็นผนังหลายชั้นเท่านั้น ส่วนวิธีการตกสะสมไอสารเคมีโดยใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีหลักการเดียวกันกับวิธีการตกสะสมไอสารเคมีด้วยความร้อน เพียงแต่ใช้แอลกอฮอล์ ไปทำปฏิกิริยากับโลหะตัวคะตะลิสต์ เพื่อเกิดกระบวนการตกสะสมไอสารเคมีได้รวดเร็วยิ่งขึ้น ข้อดีของวิธีนี้คือ ง่ายและค่าใช้จ่ายต่ำ แต่ส่วนวิธีการแบ่งเฟสในการปลูก และวิธีการตกสะสมไอสารเคมีโดยใช้แสงเลเซอร์เป็นแหล่งความร้อน ใช้ก๊าซของโลหะ เช่น สารละลายเหล็กเพนตะคาร์บอนิว แทนอนุภาคของโลหะ สองวิธีหลังนี้ สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ละจำนวนมากได้ แต่มีข้อเสียคือ ไม่สามารถควบคุมทิศทางและตำแหน่งของท่อนาโนคาร์บอนได้ง่ายนัก และก๊าซที่ใช้ส่วนมากมีพิษ เช่น CO เป็นต้น

2.4 การเตรียมโลหะคะตะลิสต์ (Catalyst Prepared) [34 , 35]

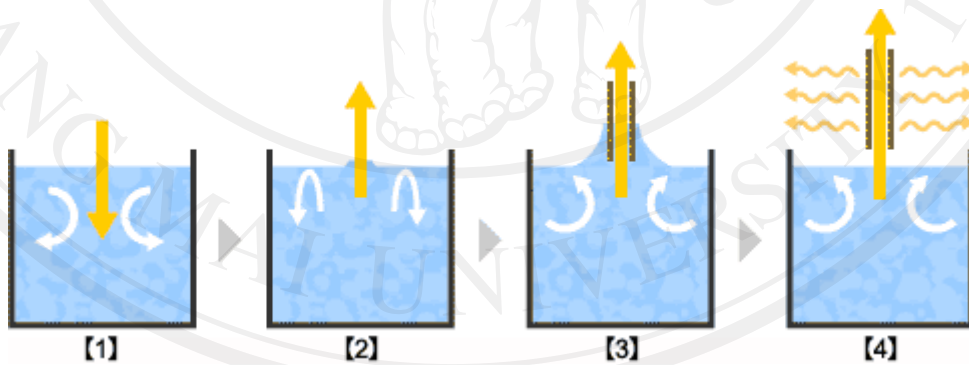
ความสำคัญของกาเตรียมโลหะคะตะลิสต์ คือ ขนาดของอนุภาคโลหะคะตะลิสต์ ถ้าสามารถเตรียมอนุภาคให้มีขนาดเล็กมาก ก็จะทำให้ได้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเล็กด้วย การเตรียมคะตะลิสต์จะมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการนำท่อนาโนคาร์บอนไปใช้งาน และมีความสำคัญกับขนาดท่อนาโนคาร์บอน วิธีที่นิยมใช้กันทั่วไปมีดังนี้

(1) วิธีโซล – เจล (Sol – Gel)

วิธีนี้ใช้เตรียมโลหะคะตะลิสต์สำหรับสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและผนังหลายชั้น และเป็นวิธีที่ทำให้โลหะคะตะลิสต์มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง มีความหนาแน่นต่ำมาก ด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ (Dip coating) ดังแสดงในภาพ 2.20 การเคลือบแบบฉีดพ่น (Spray coating) การเคลือบแบบปั่น (Spin coating) การเท (Drain coating) เป็นการใช้สารละลายของเหลวที่มีโลหะคะตะลิสต์มาอาบบนฐานรอง หลังจากนั้นจึงนำมาเผาแคลไซน์ (Calcine) ซึ่งก็คือการให้ความร้อนในอากาศ ให้เกิดเป็นโลหะออกไซด์ โดยออกไซด์เหล่านี้ สามารถทำให้เป็นอนุภาคโลหะที่มีขนาดระดับนาโนได้ จากนั้นนำไปเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนต่อไป วิธีนี้ต้นทุนต่ำเมื่อใช้ในปริมาณกว้าง ให้ความหนาแน่นสูงและสามารถยืดหยุ่นในการใช้ส่วนผสมของสารละลายโลหะคะตะลิสต์ การทำให้เกิดอนุภาคโลหะคะตะลิสต์ในระดับนาโน สามารถทำได้โดยใช้หลักการไฟฟ้าเคมี ผ่านสารละลายของโลหะ โดยการเปลี่ยนทั้งความหนาแน่นของกระแสและเวลาในระหว่างกระบวนการไฟฟ้าเคมี ซึ่งสามารถควบคุมความหนาของอนุภาคและความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนบนฐานรอง



รูป 2.19 (a) แผนภาพการเตรียมอะโรเจลด้วยวิธีโซล - เจล (Sol - gel) [34]

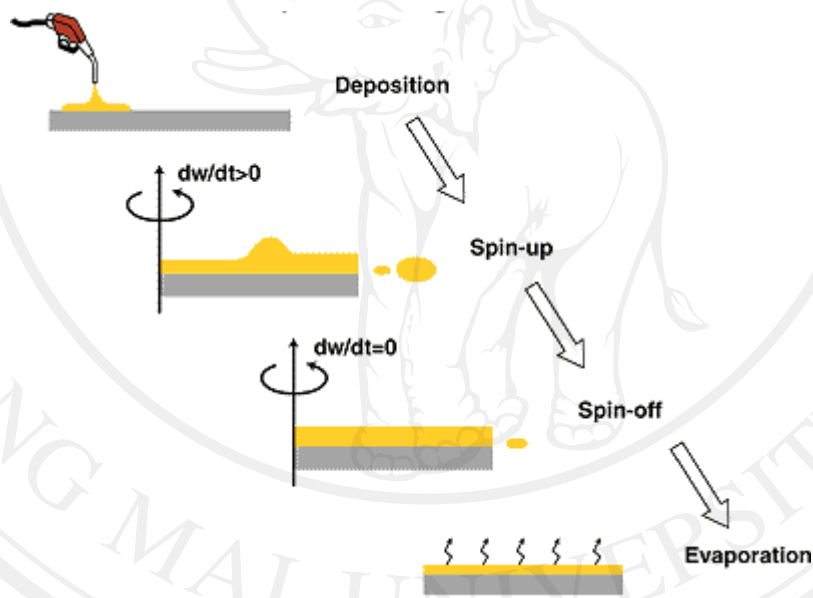


รูป 2.19 (b) แผนภาพการเคลือบแบบจุ่มเคลือบ (Dip coating) [35]

การจุ่มเคลือบ คือ การจุ่มชิ้นงานลงในสารละลาย แล้วค่อยๆดึงขึ้นด้วยความเร็วที่เหมาะสม ดังแสดงในภาพ 2.19 สิ่งที่สำคัญอย่างยิ่งของวิธีการนี้คือ ค่าของมุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างสารละลายกับพื้นที่ผิวชิ้นงานที่ต้องกาเคลือบผิวต้องมีค่ามาก เพื่อให้เกิดการเปียกแผ่กระจายทั่วชิ้นงาน ความหนาที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานจะขึ้นอยู่กับความหนืดของสารละลายและ

อัตราเร็วในการดึงชิ้นงาน ความหนาที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานจะขึ้นอยู่กับความหนืดของสารละลายและอัตราเร็วในการดึงชิ้นงาน ข้อดีของวิธีนี้คือ ความง่ายของเครื่องมือที่ใช้

การเท (Drain coating) จะอาศัยหลักการที่ต่างจากการจุ่มเคลือบที่ตัวชิ้นงานจะอยู่นิ่งแต่มีการเลื่อนในแนวตั้งของหลอดบรรจุสารละลาย ส่วนการเคลือบแบบปั่น (Spin coating) นั้นจะอาศัยหลักการหยดสารละลายลงสู่บริเวณใจกลางชิ้นงาน ซึ่งกำลังหมุนด้วยความเร็วคงที่ แสดงดังรูป 2.20 การเคลือบแบบปั่นนี้จะเหมาะสมกับงานที่ต้องการเคลือบเพียงบางพื้นที่ ความหนาของการเคลือบแบบปั่นขึ้นอยู่กับความเร็วเชิงมุมของเครื่องหมุนชิ้นงานและค่าความหนืดของสารละลาย



รูป 2.20 การเคลือบแบบปั่น (Spin coating) [35]

(2) ฟิล์มบางโลหะ (Thin film metals)

เป็นการนำโลหะอะตอมลิสต์โดยใช้การตกสะสมไอระเหยเชิงฟิสิกส์ (Physical Vapor Deposition ; PVD) ซึ่งการทำฟิล์มบางของเหล็ก โคบอลต์ หรือนิกเกิล ต้องทำการตกสะสมบนฐานรองอย่างระมัดระวังโดยใช้การเคลือบผิวด้วยโลหะ (Sputtering) หรือการเคลือบผิวด้วยการระเหย (Evaporation) [36] ให้ได้ฟิล์มบางของเหล็ก โคบอลต์หรือนิกเกิลบนฐานรองในระดับนา

โน เมื่อฟิล์มบางถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง เช่น อุณหภูมิที่ใช้ในการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน ฟิล์มบางจะแตกตัว และเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนระดับนาโน (Nanoclusters) ซึ่งจะไปเพิ่มพื้นที่ผิวในการเคลื่อนที่ และแรงยึดเกาะแข็งแรงแข็งแรงระหว่างอะตอมของโลหะด้วยกันเอง (Strong cohesive forces) กลุ่มก้อนระดับนาโนนี้จะเป็น คะตะลิสต์ในการทำให้เกิดท่อนาโนคาร์บอนต่อไป โดยทั่วไปแล้ว ขนาดของกลุ่มก้อนระดับนาโน ควบคุมได้จากความหนาของฟิล์มบาง โลหะคะตะลิสต์ อุณหภูมิ และเวลาในการอบอ่อน (Annealing time) ได้ฟิล์มที่หนาขึ้น เป็นผลจากการใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นและระยะเวลาในการอบอ่อนที่นาน

การเคลือบผิวด้วยโลหะ (Sputtering) อาศัยพลาสมาที่ผลิตขึ้นมาจากการใช้สนามไฟฟ้าแรงสูง ทำให้เกิดแก๊สเฉื่อย เช่น อาร์กอน ฮีเลียม หรือ ไนโตรเจน ให้ห้องสุญญากาศเกิดการแตกตัวเป็นประจุไฟฟ้า แล้วกระหน่ำยิงลงที่เป้าโลหะเพื่อทำให้อนุภาคที่อยู่ในเป้าโลหะหลุดกระเด็นไปเคลือบติดอยู่ตามพื้นผิวชิ้นงาน วิธีนี้ทำให้โลหะยึดเกาะกับชิ้นงานได้ดีมาก มีความหนาสม่ำเสมอ และสามารถเคลือบซ้ำได้อย่างมีความแม่นยำ เหมาะสำหรับการฉาบผิวด้วยวัสดุที่มีความซับซ้อนขององค์ประกอบทางเคมี

(3) การเคลือบผิวด้วยไอสารระเหยทางเคมี

เป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ในการผลิตแผ่นฟิล์มบางที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยอาศัยหลักการทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้น เกิดการแยกสลายออกเป็นไอระเหยแล้วเคลื่อนที่ไปเคลือบติดบนผิวของชิ้นงานในรูปของแผ่นฟิล์มบาง ที่มีองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกับวัสดุตั้งต้น

(4) ฟิล์มโลหะคะตะลิสต์หนาหรือฐานรองโลหะคะตะลิสต์

(Thick metal catalyst or metal catalyst) [37]

ท่อนาโนคาร์บอน สามารถปลูกลงบนฟิล์มโลหะคะตะลิสต์หนา หรือฐานรองรับโลหะคะตะลิสต์ได้ เมื่อผ่านกระบวนการทางพื้นผิว โดยทำให้พื้นผิวของฐานรองเกิดผิวขรุขระ โดยความขรุขระนั้น ทำได้จากเครื่องมือหรือการกัดกรวดด้วยเคมีไฟฟ้า

(5) คอลลอยด์ (Colloid)

อนุภาคของโลหะหรือออกไซด์ ที่อยู่ในสภาพของคอลลอยด์ สามารถนำมาใช้เป็นโลหะคะตะลิสต์ในกาปฏิกิริยาที่คาร์บอนได้ ข้อดีของการใช้คอลลอยด์ คือ มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง และสามารถสังเคราะห์ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคได้ต่ำกว่า 2 นาโนเมตร โดยการเคลือบสารแขวนลอย หรือสารละลายของอนุภาคคะตะลิสต์ในสภาพของคอลลอยด์ลงบนฐานรองรับ

(6) Floating catalyst [38]

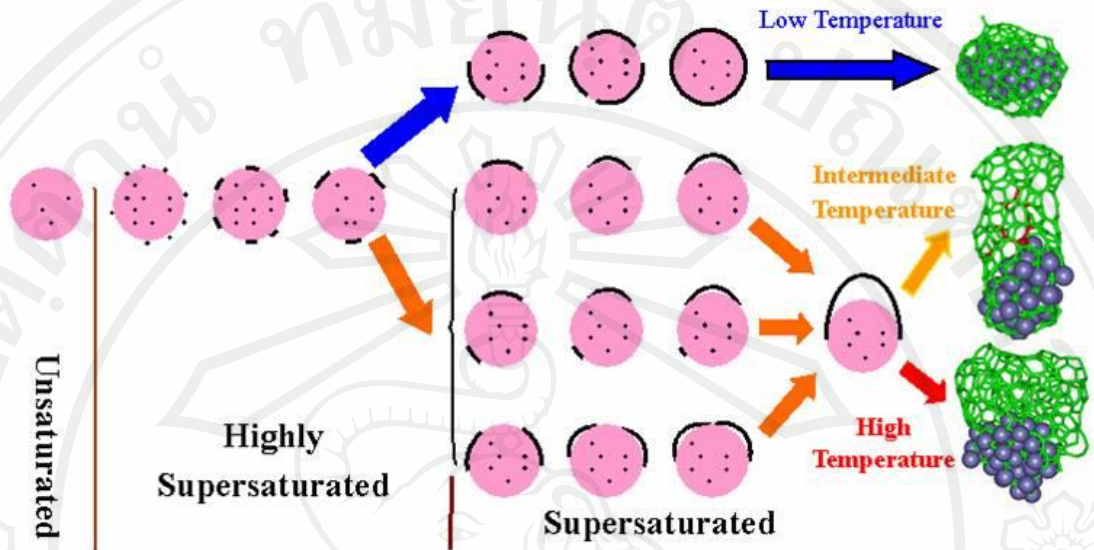
วิธีนี้ใช้สำหรับผลิตท่อคาร์บอนจำนวนมาก โดยใช้วิธีการตกตะกอนไอเคมี ข้อดีของวิธีนี้คือ ให้ความบริสุทธิ์สูง โดยนำอนุภาคคะตะลิสต์ขนาดนาโน เช่น สารแขวนลอยหรือสารละลายของอนุภาคคะตะลิสต์ในสภาพของคอลลอยด์ หรือ สารตั้งต้นที่เป็นโลหะอินทรีย์ ใส่เข้าไปในท่อเผาการตกตะกอนไอเคมี อุณหภูมิที่ใช้จะแตกต่างกันอยู่ 2 ช่วง คือ ใช้เพื่อทำให้โลหะอินทรีย์บริสุทธิ์ ขนาดนาโน และใช้เพื่อทำการปลูกท่อคาร์บอน โดยสารประกอบโลหะอินทรีย์ที่นิยมใช้เป็นตัวคะตะลิสต์ คือ เหล็กเพนตะคาร์บอนนิล

(7) วิธีการสปาร์ค (Spark Sputtering Deposition)

การเตรียมโลหะคะตะลิสต์ ด้วยวิธีการสปาร์คทำได้โดยจัดให้มีช่องว่าง ระหว่างเส้นลวดตัวนำประมาณ 1 มิลลิเมตร และวางฐานรองรับไว้ด้านล่างของช่องว่างนั้นประมาณ 1 มิลลิเมตร เช่นเดียวกัน เมื่อจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง ประมาณ 3000 โวลต์ขึ้นไป ครอบช่องว่างนี้ จะทำให้เกิดการสปาร์ค ซึ่งจะทำให้เนื้อสารของลวดตัวนำบางส่วนหล่นลงบนผิวฐานรองรับ เป็นควอนดัมคอต ที่เป็นโลหะคะตะลิสต์

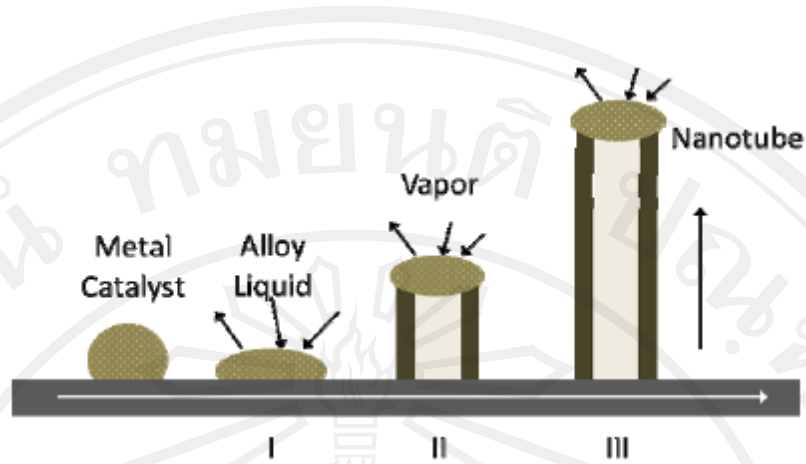
ข้อดีของวิธีนี้คือ อุปกรณ์ที่ใช้มีราคาถูก แต่มีข้อเสียคือ ไม่สามารถควบคุมขนาดตำแหน่งของโลหะคะตะลิสต์ และการเกิดออกไซด์ของอนุภาคโลหะคะตะลิสต์

2.5 การเติบโตของท่อนาโนคาร์บอน (Growth mechanism)



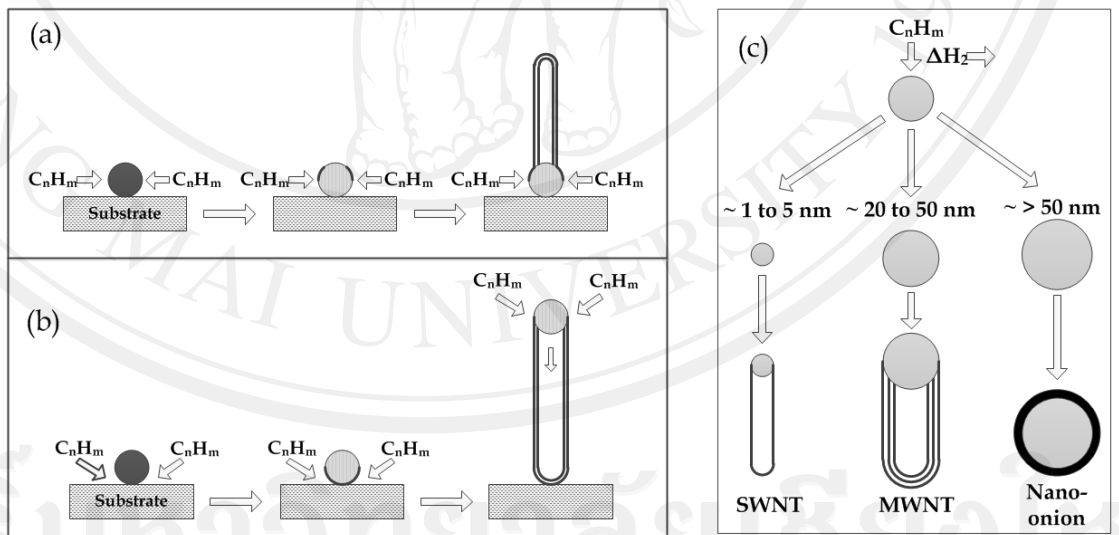
รูป 2.21 ภาพแสดงกลไกการสร้างตัวของท่อนาโนคาร์บอน แบบ VLS mechanism [39]

จากรูป 2.21 แสดงการเติบโตของท่อนาโนคาร์บอนโดยอาศัยกลไก VLS นี้ อธิบายเชิงสถานะได้ว่า เมื่อโลหะคะตะลิสต์ที่อยู่ในสถานะของแข็ง เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นของเหลว และเมื่อให้แหล่งกำเนิดคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊สไหลเข้าหาโลหะคะตะลิสต์ ซึ่งอยู่ลักษณะของเหลวจะเป็นตัวดักจับอะตอมคาร์บอน โดยอะตอมคาร์บอนจะตกสะสมและแพร่ (Diffuse) เข้าไปในผิวโลหะคะตะลิสต์ ทำให้เกิดโลหะผสมระหว่างคาร์บอนและโลหะคะตะลิสต์ที่อยู่ในสถานะของเหลว (Alloy Liquid) ขึ้น และเมื่ออะตอมคาร์บอนตกสะสมและแพร่มากขึ้น จนอิ่มตัวสุดขีด (Super saturation) จะทำให้เกิดการตกตะกอนของอะตอมคาร์บอนที่ผิวนอกบริเวณรอยต่อพื้นผิวของของแข็ง และโลหะผสมที่เป็นของเหลว (Solid – alloy liquid interface) เป็นโดมของฟูลเลอร์ีน (Fullerene dome) และสร้างตัวเป็นท่อนาโนคาร์บอนในที่สุด แสดงดังรูป 2.22



รูป 2.22 การสร้างตัวของท่อนาโนคาร์บอนแบบ VLS mechanism [39]

- (I) Alloying เป็นขั้นตอนที่โลหะคะตะลิสต์ได้รับความร้อนและมีไอของอะตอมคาร์บอน มาตกสะสมกลายเป็นโลหะผสมที่อยู่ใส่สถานะของเหลว
- (II) Nucleation เป็นขั้นตอนที่ไอของอะตอมคาร์บอนเกิดการตกสะสม ที่บริเวณผิวรอยต่อระหว่างของแข็งและโลหะผสมที่เป็นของเหลว
- (III) Axial growth เป็นขั้นตอนการเจริญเติบโตเป็นท่อนาโนคาร์บอน



รูป 2.23 ภาพจำลองการเติบโตของโลหะคะตะลิสต์ [40]

(a) แบบ Base growth

(b) แบบ Tip growth

(c) โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนขึ้นอยู่กับขนาดของคะตะลิสต์

จากรูป 2.23 พิจารณาอันตรกิริยาระหว่างโลหะคะตะลิสต์กับฐานรอง การเติบโตของท่อ นาโนคาร์บอนมีอยู่ด้วยกัน 2 แบบ คือ แบบ Tip growth และ Base growth ถ้าอันตรกิริยาของ โลหะคะตะลิสต์กับฐานรองอ่อน (Weak substrate – catalyst interaction) การเติบโตของท่อ นาโนคาร์บอนเป็นแบบ Tip growth โดยโลหะคะตะลิสต์จะอยู่ด้านบนของปลายท่อ ถ้าอันตรกิริยา ของโลหะคะตะลิสต์กับฐานรองแข็งแรง (Strong substrate-catalyst interaction) การเติบโตของ ท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบ Base growth โดยโลหะคะตะลิสต์จะอยู่ด้านล่างของท่อฝังติดอยู่กับ ฐานรองรับ

2.6 สมบัติของท่อนาโนคาร์บอน (Properties of carbon nanotubes)

2.6.1 สมบัติทางกายภาพ

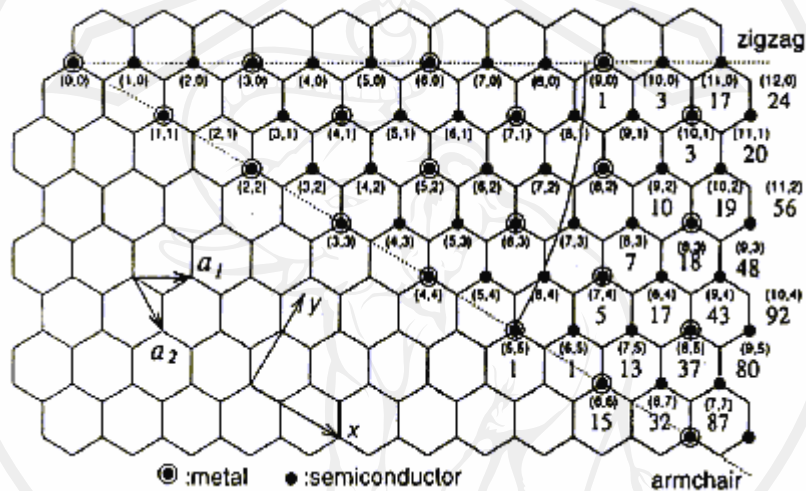
ท่อนาโนคาร์บอน [41] เป็นโมเลกุลที่มีรูปร่างคล้ายท่อกลวงของโครงสร้างร่างแห ร้าง ตาข่ายขนาดเล็ก สร้างมาจากวัสดุที่เป็นธาตุพื้นฐานสำคัญที่สุดของมนุษย์นั้น คือ คาร์บอน เส้น ผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน อยู่ในระดับนาโนเมตร ประมาณ 1-15 นาโนเมตร และมีความยาวประมาณ 10 ไมโครเมตร ท่อนาโนคาร์บอนจึงเป็นวัสดุที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่าน ศูนย์กลางหลายพันเท่า มีสมบัติที่แข็งแกร่งกว่าเหล็กกล้า แต่ในขณะเดียวกันก็มีความยืดหยุ่นและ น้ำหนักเบา และมีค่าความหนาแน่น 1.33 – 1.40 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร นอกจากนี้ ท่อนาโน คาร์บอนยังเป็นโมเลกุลของคาร์บอน ที่มีพื้นที่ผิวมากถึง 1,250 ตารางเซนติเมตร/กรัม มากกว่า คาร์บอนที่ไวต่อปฏิกิริยาถึงสองเท่า ซึ่งเป็นสมบัติที่พิเศษของท่อนาโนคาร์บอน

2.6.2 สมบัติทางไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic properties) [33]

ท่อนาโนคาร์บอน คือ สภาพนำไฟฟ้าสูงกว่าฉนวนและต่ำกว่าตัวนำ ทำให้มีการศึกษาวิจัย เพื่อนำ มาใช้เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ที่มีขนาดเล็กลงถึงระดับนาโนเมตร เช่น ไดโอด ทรานซิสเตอร์ เป็นต้น

สมบัติตัวนำไฟฟ้าและกึ่งตัวนำไฟฟ้า ของท่อนาโนคาร์บอน สามารถพิจารณาได้จาก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อและทิศทางการจัดเรียงตัวของวงแหวนหกเหลี่ยม (Helicity หรือ Chirality) ที่ทำมุมเทียบกับแกนของท่อ (Chiral angle)

- (1) ที่ตำแหน่ง $(n-m)/3$ เป็นจำนวนเต็ม จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าแบบตัวนำไฟฟ้า (Conductor) หรือ โลหะซึ่งส่วนใหญ่เป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบ Armchair
- (2) ที่ตำแหน่ง $(n-m)/3$ ใดไม่เป็นจำนวนเต็ม จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า (Semiconductor) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบ Chiral และ 2 ใน 3 ส่วนของแบบ Zig-zag

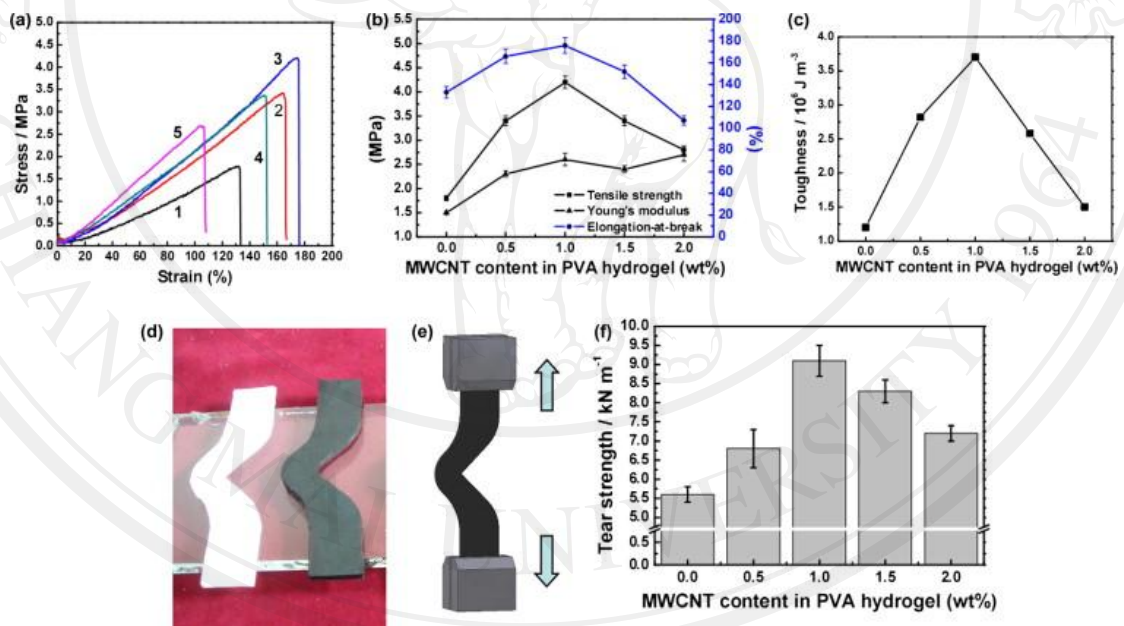


รูป 2.24 แสดงลักษณะการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนทำให้สมบัติต่างกันออกไป [33]

ท่อนาโนคาร์บอน มีความสามารถด้านการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดง มัดหนึ่งของท่อนาโนคาร์บอน สามารถนำไฟฟ้าได้ถึง 10^9 A/cm² ขณะที่ทองแดงได้สูงสุดเพียง 10^6 A/cm² สมบัติทางไฟฟ้าอย่างหนึ่งที่น่าสนใจของท่อนาโนคาร์บอน คือ มีคุณสมบัติควอนตัม (Quantum) สามารถควบคุมการไหลเคลื่อนอิเล็กตรอนแบบไม่ต่อเนื่อง ซึ่งอาจเป็นกลุ่มหรืออิเล็กตรอนที่ละตัวได้ และสามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากปลายของท่อนาโนที่วางอยู่ในสนามไฟฟ้าภายใต้สภาวะสุญญากาศได้ โดยที่ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนนั้นมีค่าต่ำกว่าขั้วที่ทำจากวัสดุอื่น เช่น สามารถกระตุ้นฟอสเฟอร์ (Phosphors) ที่วางไว้ห่าง 1 มิลลิเมตร ได้โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าเพียง 1-3 โวลต์ ขณะที่ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 50-100 โวลต์ กับปลายขั้วโมลิบดีนัม (Molybdenum) การจ่ายอิเล็กตรอนด้วยสนามไฟฟ้านี้ สามารถประยุกต์ใช้ทำอุปกรณ์ไฟฟ้า ทำให้ประหยัดพลังงานและมีอายุการใช้งานที่นาน

2.6.3 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

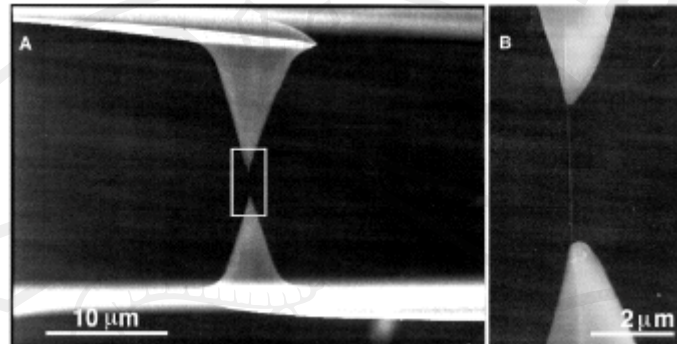
ท่อนาโนคาร์บอนมีความทนทานเชิงกล เช่น ความแข็งแรงต่อแรงดึง (Tensile strength) ในแนวแกนของท่อและมีค่าโมดูลัสของยัง (Young's modulus) สูงมาก โดยท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวจะมีค่าโมดูลัสของยังมากกว่า 1 TPa (Tera Pascal; 10^{12} N/m²) ส่วนค่าความแข็งแรงต่อการดึงสูงสุดสำหรับท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้นนั้นมีค่าเท่ากับ 200 GPa (Giga Pascal; 10^9 N/m²) ซึ่งมากกว่าเหล็กประมาณ 100 เท่า แต่มีน้ำหนักเบากว่าประมาณ 6 เท่า มีสมบัติการนำความร้อนที่ดี อีกทั้งยังไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ หรือทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ยาก (Chemically inert) ดังนั้นจึงมีการนำท่อนาโนคาร์บอนไปเป็นวัสดุที่ด้านทานการกัดกร่อนด้วย



รูป 2.25 แสดงรูปตัวอย่างการทดสอบสมบัติเชิงกลของท่อนาโนคาร์บอน [42]

วิธีประเมินค่าความยืดหยุ่นนี้ทำได้หลายวิธี เช่น โดยอาศัย Thermal vibration หรือใช้ Scanning force microscopy ไปงอท่อนาโนคาร์บอน โดยยึดปลายหนึ่งไว้แล้ววัดการสั่นสะเทือนในสนามไฟฟ้า และมีการใช้ Atomic force microscopy (AFM) เพื่อจับท่อนาโนคาร์บอนทั้งสองข้างแล้วดึงจนขาด เพื่อหาค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) ความแข็งแรงของท่อนาโนคาร์บอน มีค่าอยู่ระหว่าง 11 – 63 GPa ขณะที่ค่าความแข็งแรงของเหล็กกล้าอัลลอยด์ มี

เพียง 2 GPa นอกจากนี้ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว สามารถยึดตัวได้ถึง 10 – 13 เปอร์เซ็นต์ ก่อนที่จะขาดออกจากกัน แสดงดังรูป 2.26



รูป 2.26 แสดงการใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) หาค่ายังโมดูลัส [43]

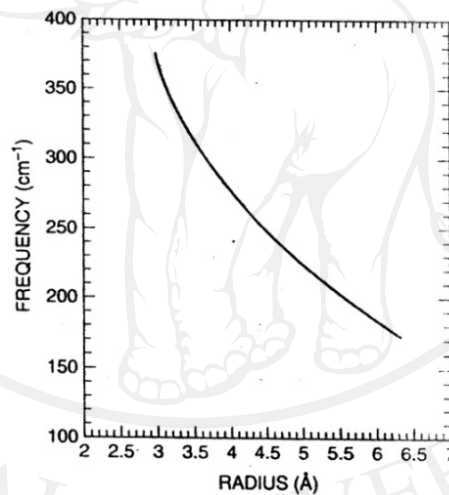
2.6.4 สมบัติทางแสง (Optical properties)

ตรวจสอบสมบัติของวัสดุจากลักษณะของแสงที่สะท้อนออกมา จากการให้แสงโพลาไรซ์ตกกระทบและสะท้อนจากผิววัสดุ โดยที่ท่อนาโนคาร์บอนถูกวางในแนวขนานหรือตั้งฉากกับลงบนฟิล์ม พบว่าฟิล์มที่วางท่อนาโนคาร์บอนตั้งฉากกัน มีสมบัติทางแสงเหมือนกันในทุกทิศทาง ส่วนฟิล์มที่ได้จากการวางท่อนาโนคาร์บอนขนานกัน สมบัติทางแสง จะขึ้นอยู่กับว่าแสงตกกระทบโพลาไรซ์ในแนวขนานหรือแนวตั้งฉากกับท่อนาโนคาร์บอน เมื่อแสงโพลาไรซ์ตกกระทบขนานกับแนวการเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอน ได้ Dielectric function จะคล้ายคลึงกับของ HOPG (Honeycomb structure of highly ordered paralytic graphite) เมื่อแสงโพลาไรซ์ตั้งฉากกับแนวเรียงตัวของท่อ ลักษณะ Dielectric function จะเกิดการผสมผสานกันของการ Dielectric function ในแนวขนานและตั้งฉากกับระนาบแกรไฟต์ ส่วนลักษณะของ Dielectric function ของฟิล์มที่วางท่อนาโนในแนวตั้งฉากกันจะคล้ายกันกับ Glassy carbon

2.6.5 สมบัติการสั่นสะเทือนของอะตอม (Atom Vibration properties)

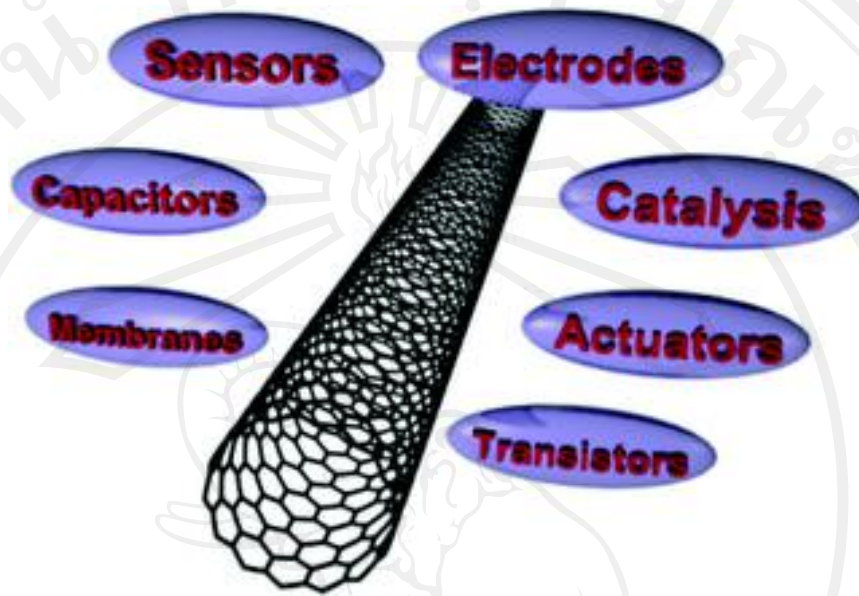
อะตอมในโมเลกุลหรือในอนุภาคนาโนคาร์บอน จะมีการสั่นไปมาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งแต่ละโมเลกุล จะมีการสั่นที่มีลักษณะเฉพาะตัว ที่เรียกว่า Normal mode of vibration ซึ่งสามารถกำหนดได้จาก ลักษณะความสมดุลของโมเลกุล

ท่อนาโนคาร์บอนจะมีการสั่นเช่นเดียวกับโมเลกุลอื่นๆ โหมดที่หนึ่งเรียกว่า A_{1g} เป็นการสั่นเข้าและออกซึ่งจะเป็นการเพิ่มและลดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ อีกโหมดเรียกว่า E_{2g} ท่อจะหดตัวในทิศทางหนึ่งและกระจายตัวออกทิศทางตั้งฉาก ซึ่งจะทำให้การสั่นนี้เปลี่ยนแปลงหน้าตัดของท่อ ระหว่างวงกลมและวงรีความถี่ของการสั่นทั้งสองโหมด จะเป็น Raman active ซึ่งขึ้นอยู่กับรัศมีของท่อนาโนคาร์บอน แสดงความสัมพันธ์ของความถี่ของ A_{1g} กับรัศมีท่อ แสดงดังรูป 2.27



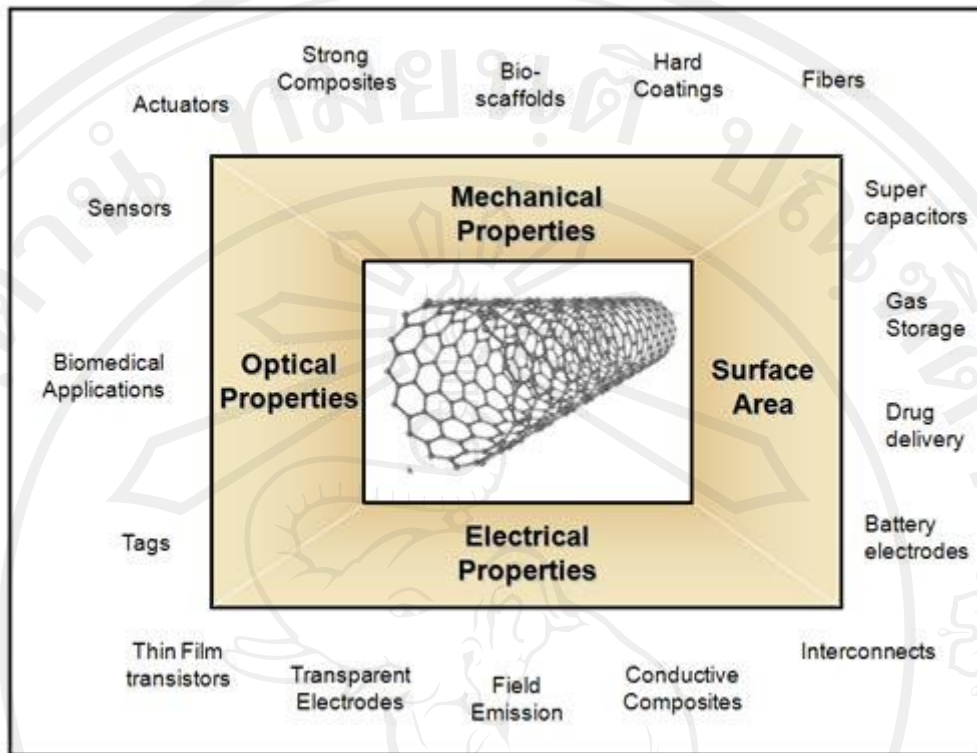
รูป 2.27 แสดงความถี่ของการสั่น Raman A_{1g} เทียบกับรัศมีของท่อนาโนคาร์บอน [43]

2.7 การประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอน



รูป 2.28 แผนภาพการประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอนด้านต่างๆ [44]

ท่อนาโนคาร์บอนมีคุณสมบัติเด่นหลายประการ แสดงดังรูป 2.28 เป็นได้ทั้งตัวนำและกึ่งตัวนำ มีความแข็งแรงสูง เบา และมีความยืดหยุ่นที่ดี สามารถจับยึดโมเลกุลและดูดซับก๊าซได้ ซึ่งคุณสมบัติทั้งหลายเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับ ลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน ขนาด และเส้นผ่านศูนย์กลางเป็นต้น ท่อนาโนคาร์บอนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ได้หลากหลาย ซึ่งยกตัวอย่างได้ดังต่อไปนี้



รูป 2.29 แผนภาพแสดงการนำท่อนาโนคาร์บอนไปประยุกต์ใช้ ตามคุณสมบัติด้านต่างๆ [44]

(1) ตัวเก็บพลังงาน [33]

ขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่ทำจากแกรไฟต์ วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ และเส้นใยคาร์บอนนิยมนำมาใช้ในแบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) และการประยุกต์ทางขั้วไฟฟ้าเคมี ซึ่งประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นขึ้นอยู่กับอัตราการถ่ายเทอิเล็กตรอนมากที่สุด ดังนั้นจึงมีการนำท่อนาโนคาร์บอนมาใช้เป็นตัวเก็บพลังงาน เช่น เป็นตัวเก็บไฮโดรเจน (Hydrogen storage) เป็นตัวสอดแทรกของแบตเตอรี่ชนิดประจุลิเทียม (Lithium intercalation) และเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดขั้วไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Supercapacitors) เป็นต้น

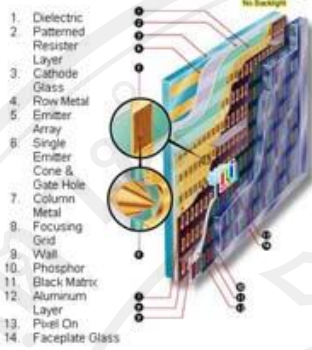
(2) วัสดุผสมนาโน

ท่อนาโนคาร์บอนมีความแข็ง (Stiffness) และมีความยืดหยุ่นสูงมาก ดังนั้นจึงถูกนำไปใช้กับการปรับปรุงโครงสร้างในวัสดุต่างๆ เช่น การเสริมแรง (Reinforcements) ในวัสดุผสมที่ต้องการความแข็งแรงสูงทนทาน และน้ำหนักเบา แต่การทดลองที่บอกว่าการเติมท่อนาโน

คาร์บอนในวัสดุผสมดีกว่าการเติมเส้นใยคาร์บอนยังไม่มีมากนัก เนื่องจากปัญหาที่พบในการทำท่อนาโนคาร์บอนไปทำเป็นวัสดุผสมมีหลายอย่าง เช่น ปัญหาของการสร้างรอยต่อ (Interface) ระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับพอลิเมอร์ (Polymer chain) ปัญหาต่อมาคือ การที่ท่อนาโนคาร์บอนส่วนมากจะอยู่กันเป็นกลุ่มก้อน ทำให้เกิดการเลื่อนไปมาได้ง่าย เนื่องจากการที่ท่อนาโนคาร์บอนอยู่ใกล้กันจะมีแรงกระทำต่อกันเป็นวานเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงที่อ่อนมาก ทำให้การรับแรงทำได้น้อยกว่าการอยู่แบบเส้นเดี่ยว จากเหตุผลดังกล่าว ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวมีความแข็งแรงกว่าท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น โดยการแก้การอยู่เป็นกลุ่มของท่อนาโนคาร์บอนสามารถทำได้โดยการทำให้แตก และการทำให้กระจุกกระจาย (Disperse) เป็นต้น แต่ข้อดีของการใช้ท่อนาโนคาร์บอน การปรับปรุงโครงสร้างของพอลิเมอร์ในวัสดุผสมนั้น คือ เพิ่มความเหนียว (Toughness) ของวัสดุผสม โดยท่อนาโนคาร์บอนจะดูดกลืนพลังงานเอาไว้ขณะมีการยืดหยุ่นเกิดขึ้น และจากการที่ท่อนาโนคาร์บอนมีความหนาแน่นน้อยทำให้เพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าและยังทนทานต่อแรงกดต่าง ๆ อีกด้วย

ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานในด้านอื่นๆ เช่น การเติมพอลิเมอร์ที่สามารถตอบสนองต่อแสงได้ (Photoactive polymer) เช่น PPV (poly-p-phenylenevinylene) ด้วยท่อนาโนคาร์บอนพบว่า มีการเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าอย่างมาก แต่มีการสูญเสียผลของการตอบสนองต่อแสง (Photoluminescence) และผลของการตอบสนองทางไฟฟ้า (Electro-luminescence) เพียงเล็กน้อยเท่านั้น อีกทั้งวัสดุผสมที่ได้ยังมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นอีกด้วย สำหรับวัสดุผสมระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับพอลิเมอร์นั้นถูกนำไปใช้ในหลายสาขา เช่น งานด้านชีวเคมี คือ ใช้เป็นเยื่อเลือกผ่านของโมเลกุล หรือใช้เป็นทีปลูกเซลล์กระดูก (Osteointegration) เป็นต้น

CNT field emission display

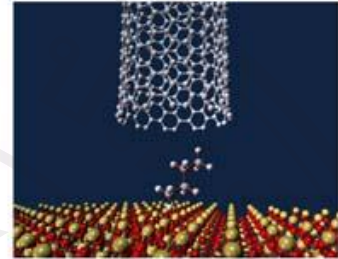


Faster, Better, Cheaper Space Transportation with Nanotubes

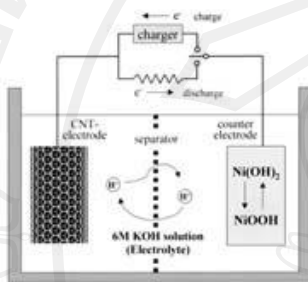


<http://www.ipt.arc.nasa.gov/Graphics/>

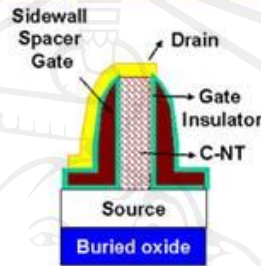
Carbon Nanotube Optical Probe



<http://www.itg.uiuc.edu/>

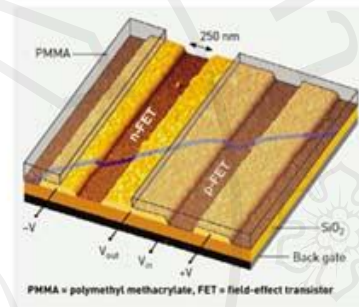


<http://carbon.imrac.cn/research/>



A schematic of a conceptual CNT VFET

<https://engineering.purdue.edu/LIBNA/cnt.html>



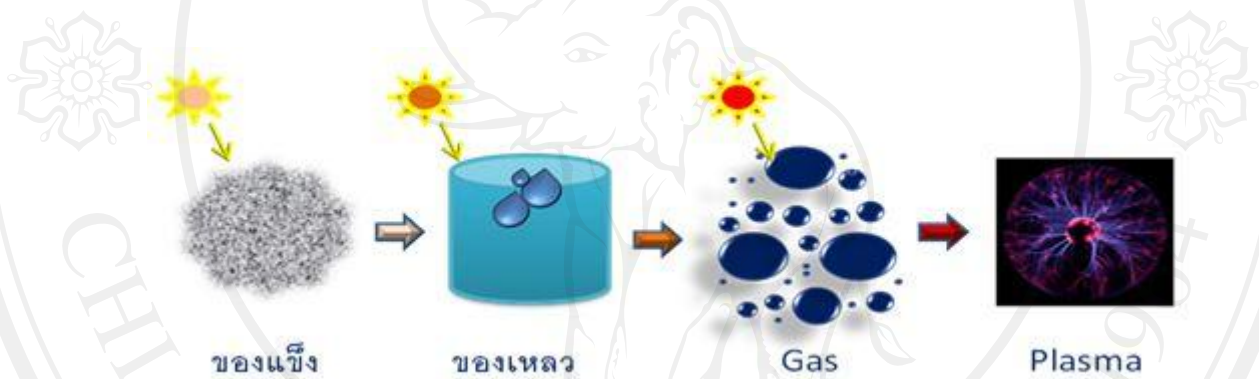
PMMA = polymethyl methacrylate, FET = field-effect transistor

<http://pubs.acs.org/cen>

รูป 2.30 ภาพแสดงการประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอน สำหรับทำเป็นอุปกรณ์ต่างๆ [45]

2.8 พลาสมา (Plasma)

พลาสมา (Plasma) ในเชิงฟิสิกส์หมายถึง สถานะหนึ่งของสสารนอกเหนือจากสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ซึ่งสถานะต่างๆ เหล่านี้ถูกนิยามด้วยขนาดของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลหรืออะตอมของสสาร ค่าแรงยึดเหนี่ยวในของแข็งจะมีค่ามาก ต่อเมื่อได้รับการกระตุ้นจากพลังงานภายนอก ของแข็งก็สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวหรือแก๊ส และขณะเดียวกันถ้าของเหลวถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอกก็สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นแก๊สได้ และเมื่อแก๊สถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอกจนทำให้แก๊สเกิดการแตกตัว (Ionization) แก๊สจะเปลี่ยนสถานะเป็นพลาสมา แสดงดังรูป 2.31



รูป 2.31 ขบวนการเปลี่ยนสถานะของสสารเมื่อได้รับพลังงานเพิ่มขึ้น [46]

2.8.1 กระบวนการทางพลาสมาที่กระทำต่อพื้นผิว

กระบวนการทางพลาสมาที่กระทำต่อพื้นผิว (Plasma processing operated to surface) เป็นการปรับสภาพผิววัสดุด้วยกระแสพลาสมานั้นทำได้โดยนำแก๊สที่ต้องการ (Monomer) โดยอาจมีแก๊สเฉื่อย (Inert gas) เป็นตัวนำ (Precursors) เพื่อให้แก๊สเกิดการกระจายตัวอย่างทั่วถึง เข้าไประหว่างขั้วอิเล็กโทรดซึ่งเป็นสนามแม่เหล็กไฟฟ้าความถี่และความต่างศักย์สูงที่ความดันต่ำหรือที่ความดันบรรยากาศที่มีการปรับสภาวะให้เหมาะสม เพื่อให้แก๊สแตกตัวกลายเป็นพลาสมาเกิดเป็นสถานะกระตุ้นของอนุภาคต่างๆของไอออน อิเล็กตรอน และอนุภาคมูลฐาน ซึ่งอนุภาคเหล่านี้จะถูกกระตุ้นอยู่ตลอดเวลา มีความไม่เสถียรสูง จากนั้นนำวัสดุที่ต้องการปรับสภาพผิวเข้าไปอยู่ในกระแสพลาสมานั้น อนุภาคต่างๆที่ไม่เสถียรนั้นจะเข้าไปจับกับ (Deposition) โมเลกุลของผิววัสดุ

เกิดเป็นชั้นฟิล์มบางๆ โดยในการยึดติดระหว่างฟิล์มและผิว วัสดุนั้นจะเกิดกระบวนการ Plasma polymerization ซึ่งกระบวนการ Plasma polymerization จะแตกต่างจากการเกิด Polymerization ของพอลิเมอร์ทั่วไป โดยพอลิเมอร์ของพลาสมาจะเกิดการเชื่อมต่อกัน (crosslink) ภายในสายพอลิเมอร์อย่างหนาแน่นมากกว่าพอลิเมอร์ทั่วไป เนื่องจากโมเลกุลของพลาสมามีอนุภาคที่ไม่เสถียรจำนวนมาก เมื่อเกิดกระบวนการ Polymerization ทำให้อนุภาคที่ไม่เสถียรสามารถจับกับอนุภาคใกล้เคียงได้ดีกว่าอนุภาคของพอลิเมอร์ทั่วไป ซึ่งมีความเสถียรมากกว่า ซึ่งการเกิดกระบวนการ Plasma polymerization ทำให้ชั้นฟิล์มบางๆของพลาสมามีความหนาแน่นสูง และสามารถจับยึดกับโมเลกุลของผิววัสดุได้ดี

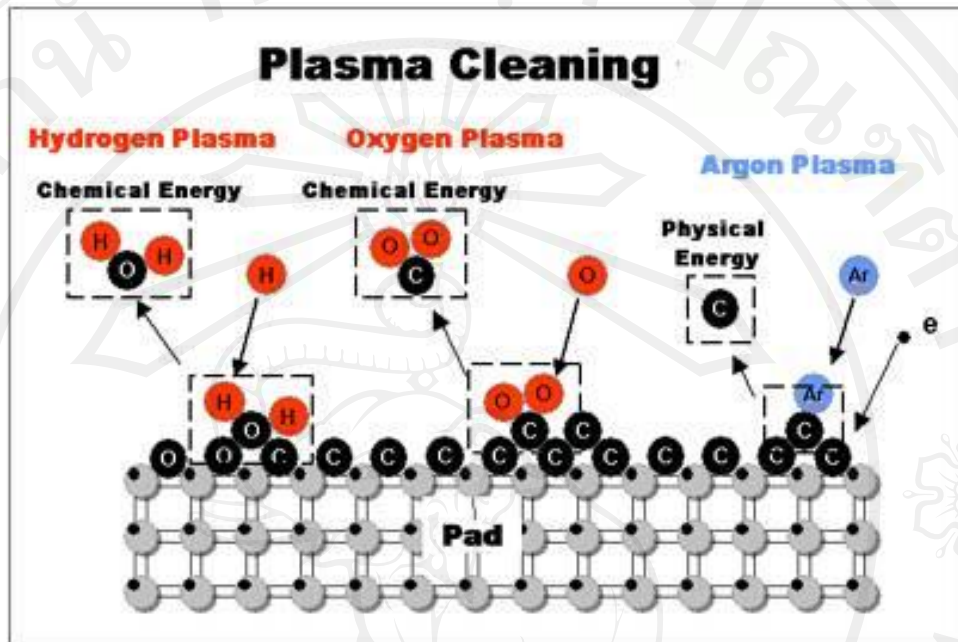
กระบวนการทางพลาสมาที่กระทำต่อพื้นผิวสามารถแยกผลของพลาสมาที่ไปกระทำออกเป็น 3 ประการหลักๆ ดังนี้

1. ทำความสะอาดของผิว (cleaning of surface) อนุภาคภายในพลาสมาสามารถจะไปทำปฏิกิริยาหรือไปกัดผิว (etching) ทำให้อนุภาคหรือสิ่งสกปรกที่เกาะอยู่ตามผิววัสดุหลุดออกไปซึ่งจะทำให้คุณภาพของผิวสะอาดขึ้น พลาสมาของแก๊สที่ไปกระทำนำสิ่งปนเปื้อน (contamination) ออกได้แก่ พลาสมาของแก๊สออกซิเจน กระทำโดยกระบวนการออกซิเดชันและรีดักชัน และพลาสมาของแก๊สอื่นๆ ที่เป็นกลางคล้ายการทำทำความสะอาดของ เช่น พลาสมาแก๊สอาร์กอนจะดึงสิ่งสกปรกจากผิวที่ปนเปื้อน

2. เพิ่มความขรุขระเชิงจุลภาคของพื้นผิว (micro roughness increasing of surface) อนุภาคภายในพลาสมาสามารถจะไปทำปฏิกิริยาบนผิวของวัสดุ เพิ่มพื้นที่การยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคของผง นิกเกิดคะตะลิสต์กับผิววัสดุ ทำให้เกิดการกระจายของอนุภาคบนพื้นผิววัสดุ

3. เกิดอนุภาคอิสระ (free particles) จากการที่อนุภาคจากพลาสมาไปทำปฏิกิริยากับวัสดุจะทำให้เกิดอนุภาคอิสระเกิดขึ้น โดยอนุภาคอิสระนี้สามารถเหนี่ยวนำทำให้เกิดปฏิกิริยาอื่นๆ บนผิวของวัสดุ

2.82 การทำความสะอาดพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมา (Plasma Cleaning)



รูป 2.32 แผนภาพแสดงแก๊สที่ใช้ในการพลาสมา เพื่อทำความสะอาด [47]

การทำความสะอาดพื้นผิวด้วยพลาสมา เป็นการกำจัดสิ่งสกปรกและสิ่งปนเปื้อนที่อยู่บนพื้นผิวชิ้นงาน พลาสมาที่เกิดขึ้นนั้นได้จากแก๊สที่ใช้ทำปฏิกิริยา แสดงดังรูป 2.32 เช่น ไฮโดรเจน (H_2) , ออกซิเจน (O_2) หรือการผสมแก๊สระหว่างไนโตรเจน (N_2) กับ ไฮโดรเจน (H_2) , ไฮโดรเจน (H_2) กับ อาร์กอน (Ar) เป็นต้น และแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียม (He) , อาร์กอน (Ar) เป็นต้น ในพลาสมาประกอบด้วย ไอออน , อิเล็กตรอน , อนุภาคมูลอิสระ และโฟตอนในช่วงคลื่นรังสีอัลตราไวโอเล็ต สิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิววัสดุพวกสารอินทรีย์ ที่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอน อย่างเช่น คบน้ำมันจากรอยนิ้วมือ เป็นต้น โดยเริ่มต้นของขั้นตอนกระบวนการทำความสะอาดด้วยพลาสมานั้น รังสีอัลตราไวโอเล็ตในพลาสมาจะไปทำลายพันธะของสารไฮโดรคาร์บอนในสิ่งปนเปื้อน จากนั้นอนุภาคในพลาสมาอย่างเช่น ไอออนของออกซิเจน กรณีใช้พลาสมาออกซิเจน จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับพันธะของไฮโดรคาร์บอนที่ถูกทำลาย ผลลัพธ์ที่ได้จะอยู่ในรูปของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือน้ำ (กรณีใช้ไฮโดรเจนพลาสมา) ซึ่งก๊าซเหล่านี้จะถูกขับออกมาจากระบบต่อไป แต่ในกรณีวัสดุรองรับเป็นพวกที่เกิดออกไซด์ได้ง่าย เช่น เงิน หรือ

ทองแดง ก๊าซที่ใช้จะเป็นพวกก๊าซเฉื่อย อย่างเช่น อาร์กอน (Ar) หรือฮีเลียม (He) เป็นต้น ซึ่งกระบวนการทำความสะอาดที่เกิดขึ้นจะเกิดจากสปัตเตอริง (Sputtering)

การตรวจสอบคุณภาพการทำความสะอาดผิววัสดุ สามารถทำได้ด้วยการวัดค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิววัสดุ ที่ผ่านกระบวนการทำความสะอาดด้วยพลาสมา พื้นผิวที่ผ่านกระบวนการทำความสะอาดด้วยพลาสมา พื้นผิวที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยพลาสมาจะมีค่ามุมสัมผัสที่ลดลง [48]

2.83 การทำความสะอาดพื้นผิวโดยการพลาสมาด้วยไฮโดรเจน

(H₂ Plasma treatment)

แก๊สที่ใช้ในการสร้างพลาสมามีหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดจะกำจัดสิ่งปนเปื้อนได้แตกต่างกัน โดยอาร์กอนพลาสมา (Ar Plasma treatment) จะใช้กันอย่างแพร่หลายในการกำจัดสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิว แต่ไม่สามารถกำจัดออกไซด์บนพื้นผิวได้อย่างมีประสิทธิภาพ [49] แต่การใช้แก๊สไฮโดรเจน (H₂) หรือการผสมแก๊สเดียวกับไฮโดรเจน (H₂) ในการประยุกต์พลาสมานั้นสามารถกำจัดออกไซด์และสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิวได้ดีกว่าวิธีอื่น ตัวอย่างเช่น สามารถทำความสะอาดชิ้นงาน อาทิ สเตนเลส , ซิลิกอน , ทองแดง และยังสามารกำจัดน้ำมันที่อยู่บนผิวซับสเตรตได้อีกด้วย [50] นอกจากนี้ยังมีการใช้วิธีการพลาสมาเพื่อเตรียมพื้นผิว สำหรับการเคลือบ (Coating) เพื่อสร้างความหยาบของพื้นผิวเพื่อเพิ่มการยึดติดของสารเคลือบ

เป็นที่รู้กันว่าไฮโดรเจนคือแก๊ส และมีสถานะเป็นกลางทางไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วยอิเล็กตรอน , ไอออน , อะตอมและโมเลกุล เมื่อทำการประยุกต์ไฮโดรเจนพลาสมาลงบนซับสเตรต สารประกอบที่อยู่บนพื้นผิวจะระเหย เนื่องจากสารเหล่านี้ทำปฏิกิริยาเคมีกับพลาสมาและเกิดการกัดกร่อน เพราะอะตอมของไฮโดรเจนถูกกระตุ้น ทำให้มีมวลโมเลกุลเล็กลงและพลังงานต่ำ สิ่งปนเปื้อนอินทรีย์จะสามารถแยกออกจากกันได้ง่าย

ไฮโดรเจนไอออนจะเหนี่ยวนำกระแสไฟฟ้าและบอมบาร์ด (Bombardment) ลงบนพื้นผิวซับสเตรต ทำให้เกิดการกัดกร่อน ฉะนั้นกลไกการทำความสะอาดที่เป็นไปได้คือ การทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างสิ่งปนเปื้อนอินทรีย์

หลังจากทำให้เกิดกระบวนการไฮโดรเจนพลาสมาแล้ว อิเล็กตรอนและไอออนจะชนกันอย่างแรง และกระตุ้นให้แหล่งกำเนิดปล่อยพลาสมาออกมา ซึ่งกระบวนการสามารถเขียนอธิบายได้ด้วยสมการเคมีดังนี้ [51]



เมื่อ H^0 คือ ไฮโดรเจนที่เป็นกลาง

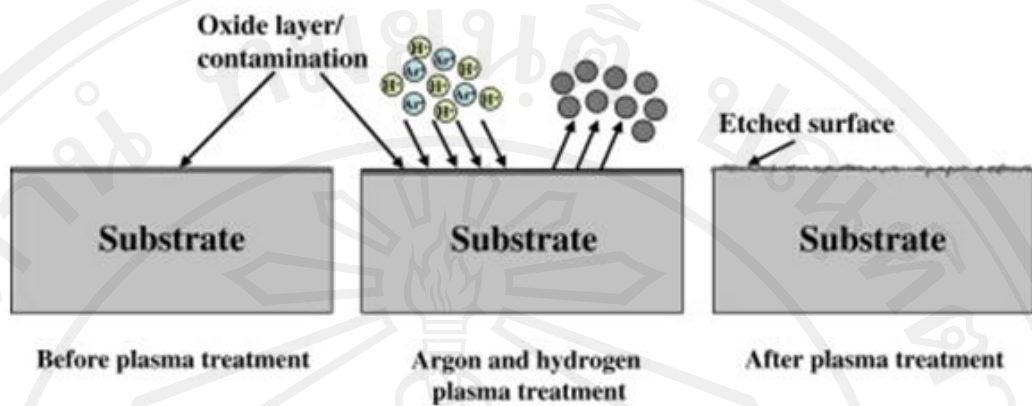
H^* คือ ไฮโดรเจนเรดิคัล

H^+ คือ ไฮโดรเจนไอออน

e^- คือ อิเล็กตรอน

การปรับปรุงพื้นผิวจะมีกระบวนการที่สำคัญอยู่ 3 กระบวนการคือ การกำจัดสิ่งปนเปื้อน (Contamination), การกระตุ้น (Surface activation) และการกัดกร่อน (Plasma etching). ในกระบวนการกำจัดสิ่งปนเปื้อนบนพื้นผิว คือการทำให้เกิดไอออนบวก บอมบาร์ด (Bombard) ลงบนพื้นผิว ซึ่งกรณีนี้เป็นการกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกจากพื้นผิว ทำให้พื้นผิวมีความหยาบในระดับอะตอม ความหยาบนี้ในกรณีของผิวซัสเตรตจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับการสร้างพันธะระหว่างซัสเตรตกับการเคลือบ (Coating)

การพลาสมาด้วย $\text{Ar} + \text{H}_2$ เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของซัสเตรต โดยเกิดจากความแตกต่างของกลุ่มฟังก์ชันทางเคมีบนผิวซัสเตรต การปรับปรุงกลุ่มฟังก์ชันทางเคมีบนพื้นผิวเป็นการเพิ่มการสร้างพันธะระหว่างซัสเตรตกับการเคลือบ (Coating) การกัดกร่อนบนพื้นผิวจะสามารถเกิดได้จาก เมื่อไอออนของ Ar^+ และ H^+ เข้าไปช่วยกำจัดสิ่งปนเปื้อนบนซัสเตรต โดยขึ้นอยู่กับซัสเตรตและระยะเวลาของการกัดกร่อน [51] แผนภาพแสดงการทำความสะอาดพื้นผิวโดยการพลาสมาด้วย $\text{Ar} + \text{H}_2$ แสดงดังรูป 2.33



รูป 2.33 แผนภาพแสดงการทำความสะอาดพื้นผิวโดยการพลาสมาด้วย $\text{Ar} + \text{H}_2$ [50]

การกัดกร่อนที่เกิดจากการพลาสมาด้วย $\text{Ar} + \text{H}_2$ นั้นไม่สามารถกำจัดออกไซด์ บนพื้นผิว ชั้บสเตรทออกไปได้ทั้งหมด เพราะยังมีออกซิเจนที่ยังคงเหลืออยู่ในห้องสุญญากาศ ดังนั้น จึงคาดว่า การกำจัดชั้นของออกไซด์ (เช่น เหล็กออกไซด์ FeO) หลังจากการกัดกร่อนในกระบวนการนี้ จะสามารถช่วยการเพิ่มการยึดเกาะระหว่างชั้นสเตรทกับสารเคลือบได้เป็นอย่างดี

2.84 แก๊สที่ใช้ในการพลาสมา

สมบัติต่างๆ ของผิววัสดุที่ถูกประยุกต์ด้วยพลาสมาขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่ใช้ในการสร้างพลาสมา ชนิดของแก๊สจะเป็นตัวกำหนดสมบัติของชั้นฟิล์มบางที่ยึดติดกับผิววัสดุ สารที่ใช้ในการสร้างพลาสมานั้นสามารถเป็นได้ทั้งแก๊สและของเหลว โดยของเหลวต้องผ่านขั้นตอนการระเหยเป็นไอก่อนจึงจะสามารถสร้างพลาสมาได้ ตัวอย่างแก๊สและของเหลวที่ใช้ในการสร้างพลาสมาแสดงดังตารางที่ 2.2

ตาราง 2.2 ตัวอย่างแก๊สและของเหลวที่ใช้ในการสร้างพลาสมา [46]

แก๊ส	ของเหลว
1) Oxygen	1) Methanol
2) Argon	2) Water
3) Helium	3) Allyl Amine
4) Nitrogen	4) Ethylenediamine
5) Ammonia	5) Acrylic Acid
6) Hydrogen	6) Acetone
7) Nitrous Oxide	7) Hydroxyethylmethacrylate
8) Carbon Dioxide	8) Ethanol
9) Air	9) Toluene
10) Methane	10) Diaminopropane
11) Ethane	11) Gluteraldehyde
12) Ethylene	12) Hexamethyldisiloxane
13) Acetylene	13) Tetramethylsilane
14) Tetrafluoromethane	14) Ployethylene glycols
15) Hexafluoroethane	15) Polyethylene glycols
16) Hexafluoropropylene	16) Diglymes
	17) Silanes

แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สหลักที่ใช้ในการผลิตพลาสมาเนื่องจากเป็นแก๊สที่เฉื่อยในการทำปฏิกิริยาเคมีและ Ar ซึ่งเป็นแก๊สโมเลกุลเดี่ยว (Monoatomic molecule) มีความเร็วสูงกว่าแก๊สโมเลกุลคู่ ทำให้ได้เปลวพลาสมาที่มีความเร็วสูงและพบว่าค่าความร้อนของเปลวจะสูงขึ้นเมื่อเติมแก๊สโมเลกุลคู่ (Diatomic molecule) เช่น N_2 หรือโดยเฉพาะ H_2 เข้าไปผสมกับ Ar เนื่องจากแก๊สโมเลกุลคู่มีค่าการเหนี่ยวนำ ความร้อนสูงกว่า ดังนั้นในทางปฏิบัติจะพบว่าแก๊สที่ใช้ผลิตพลาสมาส่วนใหญ่จึงเป็นแก๊สผสมระหว่าง Ar กับ N_2 หรือ H_2

(1) ไฮโดรเจน (Hydrogen ; H)

ไฮโดรเจน (อังกฤษ: Hydrogen; ละติน: Hydrogenium ไฮโดรเจเนียม) เป็นธาตุเคมีที่มีเลขอะตอม 1 สัญลักษณ์ธาตุคือ H มีน้ำหนักอะตอมเฉลี่ย 1.00794 u (1.007825 u สำหรับไฮโดรเจน-1) ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุดและพบมากที่สุดในเอกภพ ซึ่งคิดเป็นมวลธาตุเคมีประมาณร้อยละ 75 ของเอกภพ



รูป 2.34 โครงสร้างอะตอมของไฮโดรเจน [52]

(2) สมบัติของไฮโดรเจน

ลักษณะทั่วไปของไฮโดรเจนทั้ง 3 สถานะ ไฮโดรเจนที่เป็นของแข็ง ไม่มีสี โครงสร้างผลึก 6 เหลี่ยม Molar Volume = 22.56 cm³/mol ไฮโดรเจนที่เป็นของเหลวไม่มีสี ค่า Viscosity ต่ำ เคลื่อนที่ได้เร็ว ไฮโดรเจนที่เป็นก๊าซ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่เป็นพิษ ก๊าซไฮโดรเจน 1 ลิตร มีมวล 0.0898 กรัม

ไอโซโทปที่พบมากที่สุดของไฮโดรเจน คือ โปรเทียม (สัญลักษณ์ ¹H) ซึ่งมีโปรตอนหนึ่งตัวแต่ไม่มีนิวตรอนในสารประกอบไอออนิก โปรเทียมสามารถรับประจุลบ (แอนไอออนซึ่งมีชื่อว่า ไฮไดรด์ และเขียนสัญลักษณ์ได้เป็น H⁻) หรือกลายเป็นสปีซีประจุบวก H⁺ ก็ได้ แคลอไอออนเสมือนว่ามีเพียงโปรตอนหนึ่งตัวเท่านั้น แต่ในความเป็นจริง แคลอไอออนไฮโดรเจนในสารประกอบไอออนิกเกิดขึ้นเป็นสปีซีที่ซับซ้อนกว่าเสมอ ไฮโดรเจนเกิดเป็นสารประกอบกับธาตุส่วนใหญ่และพบในน้ำและสารประกอบอินทรีย์ส่วนมาก ไฮโดรเจนเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาเคมีกรด-เบส โดยมีหลายปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่างโมเลกุลละลายได้ เพราะเป็นอะตอมที่เรียบง่ายที่สุดเท่าที่ทราบ อะตอมไฮโดรเจนจึงได้ใช้ในทางทฤษฎี ตัวอย่างเช่น เนื่องจากเป็นอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้าเพียงชนิดเดียวที่มีผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ของสมการชโรดิงเจอร์

การศึกษาการพลังงานและพันธะของอะตอมไฮโดรเจนได้มีบทบาทสำคัญในการพัฒนากลศาสตร์ควอนตัม

ไฮโดรเจนมีน้ำหนักเบาเป็นที่สองรองจากฮีเลียม ดังนั้นเมื่อเกิดรอยร้าวเกิดขึ้นไฮโดรเจนจะลอยขึ้นสู่เบื้องบนทันที ซึ่งจะมีผลถึงด้านความปลอดภัย และไฮโดรเจนยังเป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งอีกด้วย

2.85 การประยุกต์พลาสมา [53,54]

ปัจจุบันอาจแบ่งการประยุกต์พลาสมาโดยใช้พลาสมาแบ่งออกเป็น 2 วิธี ตามความดันที่ใช้ ได้แก่ การประยุกต์พลาสมาความดันต่ำ (Low pressure plasma treatment) และการประยุกต์พลาสมาในความดันปกติหรือความดันบรรยากาศ (Atmospheric plasma treatment) เป็นต้น

(1) การประยุกต์พลาสมาความดันต่ำ (Low pressure plasma treatment)

การประยุกต์พลาสมาความดันต่ำ เป็นวิธีทั่วไปในการปรับสภาพผิววัสดุต่างๆ โดยพลาสมาจะถูกสร้างขึ้นจากการผ่านแก๊สความดันต่ำเข้าไปภายในแชมเบอร์สุญญากาศ แก๊สจะถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน ซึ่งอาจอยู่ในรูปของคลื่นเสียง รั้งสีไมโครเวฟ หรือพลังงานไฟฟ้า ทำให้โมเลกุลของแก๊สเกิดการแตกตัวเป็นพลาสมา ซึ่งอยู่ในรูปของไอออน อิเล็กตรอน และอนุภาคมูลฐานต่างๆ โดยพื้นผิวที่มีการสัมผัสพลาสมาจะถูกปกคลุมด้วยอนุภาคเล็กๆ และมีการถ่ายเทพลังงานจากอนุภาคพลาสมาสู่ผิววัสดุ ก่อให้เกิดกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ของพื้นผิวในลักษณะต่างๆ ซึ่งพื้นผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับนาโนที่มีความหนาหรือความลึกไม่เกิน 10 นาโนเมตร จากผิววัสดุโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติหรือไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุในส่วนอื่นๆ และการที่ระบบใช้ความดันของแก๊สต่ำ จึงก่อให้เกิดพลาสมาที่คงที่และสม่ำเสมอ ดังนั้นการประยุกต์พลาสมาในระบบสุญญากาศจึงเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ เนื่องจากสามารถเคลือบผิววัสดุได้อย่างทั่วถึง

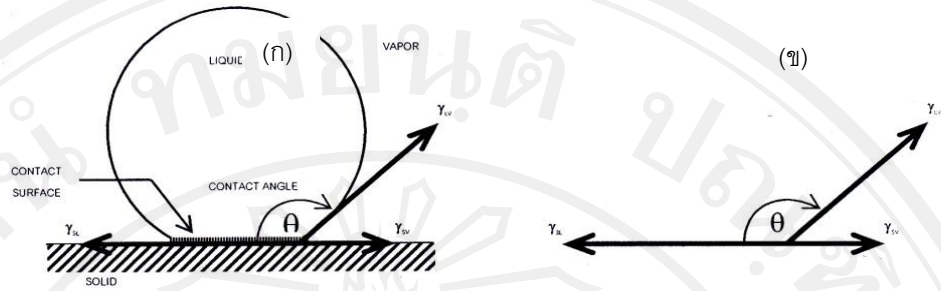
(2) การประยุกต์พลาสมาในความดันบรรยากาศ (Atmospheric plasma treatment)

จากพลาสมาในระบบสุญญากาศ ซึ่งเป็นสภาวะความดันต่ำ ได้มีการพัฒนาระบบที่มีลักษณะใกล้เคียงกันในสภาวะความดันปกติหรือความดันบรรยากาศ ซึ่งโดยทั่วไปการสร้างพลาสมาที่ความดันบรรยากาศนั้น พลาสมาที่เกิดขึ้นมีการปล่อยประจุแบบอาร์คดิซชาร์จ ซึ่งมีพลังงาน ความหนาแน่นอิเล็กตรอน และอุณหภูมิสูง ไม่เหมาะในการนำมาปรับสภาพผิววัสดุ เนื่องจากพลาสมาไม่ปกคลุมทั่วพื้นผิว และอุณหภูมิที่สูงทำให้วัสดุเกิดความเสียหาย ดังนั้น การประยุกต์พลาสมาในความดันบรรยากาศจึงต้องมีการปรับสภาวะ เพื่อช่วยให้สามารถนำพลาสมา มาปรับสภาพผิววัสดุได้ ซึ่งการประยุกต์พลาสมาในความดันบรรยากาศ

2.86 การวัดความตึงผิวและพลังงานผิว

(1) การวัดพลังงานผิว (surface energy)

มีความจำเป็นมากสำหรับอุตสาหกรรมการประยุกต์ใช้พลาสมาในการปรับปรุงคุณภาพวัสดุ ซึ่งพลังงานผิวจะเกี่ยวข้องกับสมบัติหลายอย่างของวัสดุ อย่างเช่น Printability , Bondability , Adhesion และความสามารถเปียก (Wettability) ของพื้นผิววัสดุ ซึ่งค่าพลังงานผิวจะมีความสำคัญต่อสมบัติข้อนี้มากที่สุด ความสามารถในการเปียกคือความสามารถในการดูดซับของเหลวบนพื้นผิวของวัสดุ โมเลกุลที่อยู่ภายในของเหลวจะถูกดึงด้วยแรงระหว่างอะตอมจากโมเลกุลที่อยู่ใกล้ มีเพียงแต่ผิวของด้านล่างของของเหลวเท่านั้นที่สัมผัสกับพื้นผิว ความตึงผิว(Surface tension) หรือพลังงานพื้นผิว สามารถบ่งบอกได้จากความโตนเียงของหยดน้ำบนผิวของวัสดุ แสดงดังรูป 2.35



รูป 2.35 (ก) ลักษณะของหยดน้ำบนพื้นผิวที่ไม่เปียกน้ำ
(ข) แสดงเวกเตอร์ของแรงตึงผิว [53]

(2) การวัดความตึงผิวและพลังงานผิว

ความตึงผิวของของเหลว (γ) เป็นอัตราส่วนของแรงที่กระทำไปตามผิวของของเหลวต่อหน่วยความยาวพื้นผิวของเหลวที่ถูกแรงกระทำ และความยาวนี้จะต้อง ตั้งฉากกับแรงด้วย ดังนั้นพลังงานผิวอิสระ (free surface energy) ก็คืองานของที่กระทำโดยแรงที่ต้านแรงตึงผิวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ของพื้นผิวของของเหลวที่อุณหภูมิกงที่ รูปที่ 2.34 แสดงสมบัติการดูดซึมน้ำในสองรูปแบบ คือ ดูดซึมดีและดูดซึมไม่ดี

(3) มุมสัมผัส (Contact Angle, θ)

คือค่ามุมระหว่างเส้นสัมผัสพื้นผิวกับหยดน้ำ ณ จุดสัมผัส ดังแสดงในรูปที่ 2.35 ซึ่งค่ามุมสัมผัสนี้จะสัมพันธ์กับแรง adhesion (ของเหลว-ของแข็ง) และแรง cohesion (ของเหลว-ของเหลว) ที่กระทำบนหยดน้ำ และมีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 180° ดังแสดงในรูป 2.34 ถ้า $\theta > 90^\circ$ นั่นคือพื้นผิวของวัสดุนั้นจะเปียกน้ำได้ยาก (Unwettable) แต่ถ้า $\theta \ll 90^\circ$ พื้นผิวของวัสดุนั้นจะมีคุณสมบัติเปียกน้ำ (Wettable) ได้ดี

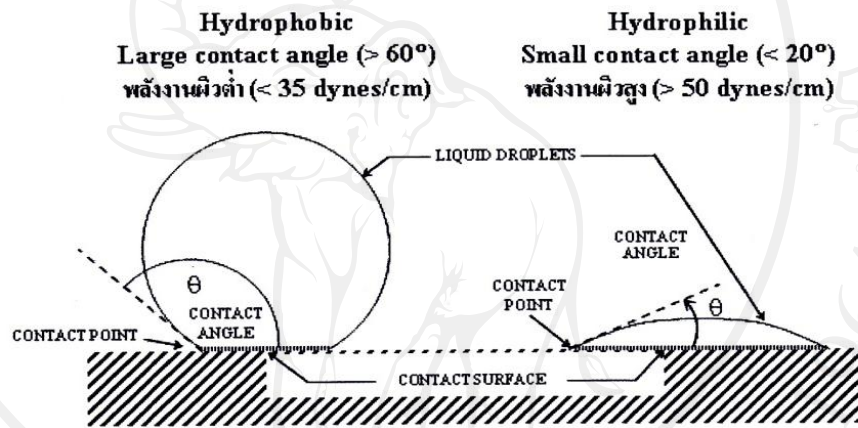
(4) ความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสกับความตึงผิว

จะอยู่ที่ความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิวทั้งหมด ได้แก่ ความตึงผิวระหว่างของเหลวกับอากาศ (γ_{lv}) ความตึงผิวระหว่างของแข็งกับของเหลว (γ_{sl}) และความตึงผิวระหว่างของแข็งกับอากาศ

(γ_{sv}) แสดงได้ดังสมการ

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

สำหรับวัสดุที่มีความเปียกได้ดีจะมีค่า $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} > 0$ แต่สำหรับวัสดุที่เปียกได้ยากจะมีค่า $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} < 0$ เพราะฉะนั้น การเพิ่มค่าความสามารถเปียกของวัสดุให้มากขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มค่าความตึงผิวระหว่างของแข็งกับอากาศ (γ_{sv})



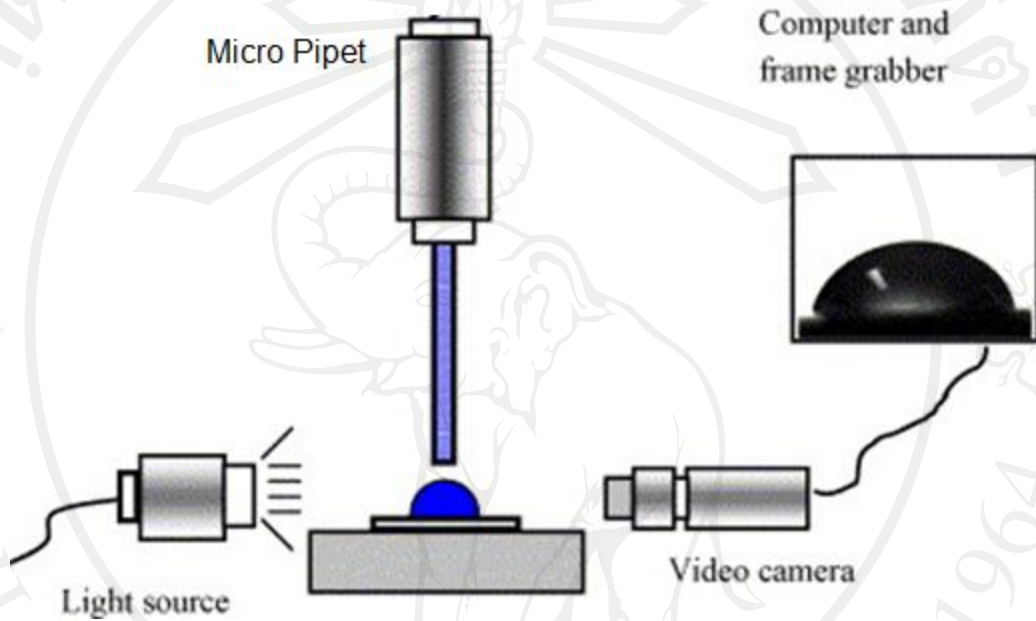
รูป 2.36 ลักษณะของหยดน้ำบนพื้นผิวในรูปแบบที่เปียก (ขวา) และไม่เปียก (ซ้าย) [53]

การเปียกหรือไม่เปียกของพื้นผิวขึ้นอยู่กับชนิดของแก้วต่างๆ ที่แตกตัวเป็นพลาสติกมาแล้วนำมาประยุกต์กับชิ้นงาน

(5) การทดสอบมุมแบบ Sessile Drop

เป็นการนำชิ้นงานวัสดุประยุกต์พลาสติกบางแบบราบลงบน stage แล้วหยดของเหลวที่จะทดสอบโดยใช้ไมโครปิเปต เพื่อให้ได้ของเหลวหยดเดียว และมีขนาดของของเหลวที่แน่นอนในการวัดทุกครั้ง จากนั้นจะมีแสงจากคอมโพลไฟส่องผ่านด้านหน้าของเหลว ซึ่งทำให้เกิดภาพเงาของหยดของเหลวซึ่งอยู่ด้านหลังของเหลว จากนั้นบันทึกรูปที่ได้แล้วนำภาพมาวิเคราะห์ ค่ามุมสัมผัสโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป AutoCAD 2007 แสดงดังรูป 2.37

ทั้งนี้สามารถหาค่าแรงตึงผิวได้โดยพิจารณาของเหลวบนพื้นผิวอิสระของอินเตอร์เฟซระหว่างของเหลวและของแข็ง ใช้สมการของ (Young's equation) ทำให้สมดุลของแรงกระทำตามแนวราบ[54]



รูป 2.37 แสดงวิธีการวัดค่ามุมสัมผัสแบบ Sessile Drop [55]