บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แกรฟีน (graphene)

คาร์บอนเป็นธาตุที่มีโครงสร้างหลายอัญรูป เช่น เพชรแกรไฟต์และคาร์บอนแบบอสัญฐาน เป็นด้น สำหรับเพชรและแกรไฟต์เป็นคาร์บอนโครงสร้างสามมิติ (three-dimensional, 3D) ท่อนาโน คาร์บอนเป็นโครงสร้างของคาร์บอนแบบหนึ่งมิติ (one-dimensional, 1D) และฟูลเลอรีน (fullerenes) เป็นคาร์บอนที่เป็นรูปแบบสูนข์มิติ (zero-dimensional, 0D) สำหรับแกรฟืนเป็นอัญรูปของคาร์บอน รูปแบบสุดท้าย คือวัสดุสองมิติ (two-dimensional, 2D) แกรฟืนถูกค้นพบครั้งแรกโดขอังเครกีม (A. Geim) และคณะวิจัขในปี 2004 [5] แกรฟืนเป็นวัสดุการ์บอนซึ่งเป็นแผ่นที่แขกออกมาจากผลึก ของแกรไฟต์ โดยมีโครงสร้างที่เกิดจากพันธะโคเวเลนต์ของการ์บอนมีลักษณะของออบิทัลเป็นแบบ sp² ที่ยึดกันเป็นผลึกแบบรวงผึ้งหรือผลึกของเฮกซะโกนอล (hexagonal lattices) และที่สำคัญหนึ่งชั้น ของแผ่นแกรฟินมีความหนาเท่ากับหนึ่งการ์บอนอะตอมมีสมบัติที่พิเศษ เช่น มีพื้นที่ผิวสัมผัสที่สูงมี พฤติกรรมในการตอบสนองต่อสมบัติของแม่เหล็กและไฟฟ้าตามปรากฏการณ์ของฮอล์ (Hall effect) และสามารถปรับเปลี่ยนค่าแถบพลังงานในโครงสร้างแถบพลังงานของแกรฟืนจากทฤษฎีคังกล่าวได้ [5] มีสมบัติในการเป็นตัวนำไฟฟ้าและความร้อน สมบัติทางกายภาพของแกรฟืนอธิบายได้ดังนี้

2.1.1 โครงสร้างพื้นฐานของแกรฟีน

การทำศึกษาโครงสร้างอะตอมของแกรฟีน ทำให้ความเข้าใจลักษณะเฉพาะของแกรฟีน ซึ่ง อะตอมของคาร์บอนได้มีการจัดเรียงตัวเป็นแถบโครงสร้างที่มีลักษณะเฉพาะโดยเป็นโครงสร้างผลึก ของเฮกซะโกนอลหรือรวงผึ้งดังที่ได้กล่าวในข้างต้น ผลึกเหล่านี้จะอยู่บนระนาบสองมิติดังแสดงใน รูปที่ 2.1(a) โครงสร้างอะตอมในรูปดังกล่าวมีระนาบที่เกิดขึ้น 2 แบบคือ ระนาบผลึกแบบซิกแซก (zigzag) และระนาบผลึกแบบอาร์มแชร์ (armchair) โดยมีเซลล์หน่วย (unit cell) ของแกรฟีนเป็น โครงสร้าง แบบสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน (rhombus) และเมื่อพิจารณาอะตอมคาร์บอน ใน A ที่แทนด้วย อะตอมสีดำและ B ที่แทนด้วยอะตอมสีขาว อะตอมทั้งสองแบบมีความสัมพันธ์กัน คือ เป็นตำแหน่ง ของแลตทิซย่อยแบบสามเหลี่ยม (triangular sub-lattices) ของแกรฟีน ดังในรูปที่ 2.1(a) พบว่าเซลล์ หน่วยของแกรฟินที่ได้เป็นแบบสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูนและถ้าพิจารณาระยะห่างระหว่างอะตอม การ์บอนแต่ละตัว(a₀)เท่ากับ 1.42 A ซึ่งจากข้อมูลตำแหน่งการ์ทีเซียนโคออร์ดิเนตของเวกเตอร์ a₁ และ a₂ ในแลตทิซจริงนิยามได้ดังสมการที่ 2.1

$$\mathbf{a}_{1} = \begin{pmatrix} \sqrt{3a}/2 \\ a/2 \end{pmatrix} \quad \text{inse} \quad \mathbf{a}_{2} = \begin{pmatrix} \sqrt{3a}/2 \\ -a/2 \end{pmatrix}$$
(2.1)

โดยที่ a = $\sqrt{3a_0}$ [20] นอกจากนั้นถ้าพิจารณาความเชื่อมโยงจากแลตทิซจริงเป็นแลตทิซส่วน กลับ (reciprocal lattice) จะ ได้ลักษณะของผลึกเป็นรูปทรงบริลลูอิน (Brillouin zone) เป็นรูปหก เหลี่ยมดังแสดงในรูปที่ 2.1(b) ซึ่งมีการใช้เวกเตอร์ b₁ และ b₂เพื่อระบุขนาดก่ากงที่ของแลตทิซส่วน กลับจะพิจารณาจากสมการที่ 2.2



รูปที่ 2.1 (a) โครงสร้างอะตอมของแกรฟีนในลักษณะสองมิติ ประกอบด้วยแลตทิซจริงของ ระนาบแบบซิกแซกและอาร์มแชร์ (b) แลตทิซส่วนกลับของแกรฟีน (C) ตัวอย่างการวิเคราะห์ โครงสร้างของแกรฟีนประกอบด้วย (ล่าง) การระบุตำแหน่งของระนาบผลึก และ(บน) การกำนวณ ระยะห่างระหว่างผลึก [21]

โดยค่าคงที่ของแลตทิซส่วนกลับที่ได้จากเวกเตอร์มีค่าเท่ากับ 4π/√3a สัญลักษณ์ Γ,Μ,Κ และ K' เป็นการแสดงถึงจุดสมมาตรที่เกิดขึ้นในรูป 2.1(b) แลตทิซส่วนกลับที่ได้เป็นโครงสร้าง เรขาคณิตที่ใช้ในการอธิบายข้อมูลการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction) ส่วนตำแหน่งจุด แต่ละจุดในแลตทิซจริงของแกรฟืนสามารถใช้ระบุขนาดของระนาบแลตทิซได้ดังแสดงในรูปที่ 2.1C โดยคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบหรือระยะระหว่างแลตทิซ (lattice spacing) ของแกรฟืนใน ตำแหน่งของระนาบ {1010}มีค่าเท่ากับ d = 2.13Åและในตำแหน่งระนาบ {1120}มีค่าเท่ากับ d = 1.23Å ส่วนในกรณีของแลตทิซส่วนกลับมีตำแหน่งของจุดที่เกิดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน ทั้งหมดหกตำแหน่งดังในรูป 2.1(c) สามารถใช้ในการอธิบายโครงสร้างแถบทางอิเล็กทรอนิกส์ของ แกรฟืน โดยทำการวาดแถบพลังงานตามทิศทางของแลตทิซส่วนกลับในรูปทรงบริลลูอิน เช่นใน ตำแหน่ง K และ K' ซึ่งเป็นตำแหน่งของจุดไดแร็ก (Dirac points) [22] ซึ่งเป็นส่วนที่มีความสำคัญ โดยนิยามได้ดังนี้สมการ 2.3

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3a} \\ 2\pi/a \end{pmatrix} \text{ use } \mathbf{K}' = \begin{pmatrix} 2\pi/\sqrt{3a} \\ -2\pi/a \end{pmatrix}$$
(2.3)

แกรฟินเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับศูนย์ (zero-gap) [23] คือ มีแถบ การนำ (conduction band) และแถบเวเลนซ์อิเล็กตรอน (valence band) ที่เชื่อมติดกันที่ตำแหน่งจุดได แร็ก ทำให้การเกลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำเกิดขึ้นแบบเส้นตรง [22] ทำ ให้การเกลื่อนที่ของประจุจึงเป็นแบบไร้มวล (massless) ซึ่งมีผลทำให้การเกลื่อนที่ประจุเกิดขึ้นอย่าง รวดเร็ว [22, 24]

2.1.2 สมบัติทางไฟฟ้า

หัวข้อนี้จะทำความเข้าใจถึงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างแถบพลังงานของแกรฟืน แกรฟืน เป็นวัสดุที่มีอะตอมการ์บอนเชื่อมต่อกันเป็นแลตทิซของแกรฟืน อะตอมการ์บอนของแกรฟืนยึคติด กับอะตอมข้างเกียงที่อยู่ในระนาบเดียวกันด้วยพันธะโคเวเลนซ์หรือที่เรียกว่า พันธะσ โดยพันธะ ดังกล่าวประกอบด้วยเวเลนซ์ออบิทัลของ 2s, 2p_x และ 2p_y ซึ่งการที่มีเวเลน์อิเล็กตรอนถึง 4 ตัวทำให้ อาจเกิดเวเลนซ์ออบิทัลแบบ 2p_z ในลักษณะที่ตั้งฉากกับออบิทัลตัวอื่นหรือแผ่นแกรฟืน ทำให้ออ บิทัลของ 2p_z ไม่ได้ยึคติดกับออบิทัลที่อยู่ข้างเกียงแบบพันธะσ แต่จะเกิดการเชื่อมกับออบิทัลที่อยู่ ข้างเกียงแบบซ้อนทับหรือที่เรียกว่าพันธะ πและ π กรณีที่มีการซ้อนทับของออบิทัลแบบ π จะทำ ให้แกรฟืนเกิดเป็นแถบเวเลนซ์แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าเป็นแบบ π จะทำให้เกิดแถบการนำในแกรฟืน ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าของแกรฟืนจะอธิบายได้ด้วยพันธะทั้งสองชนิดนี้

เซลล์หนึ่งหน่วยที่เป็นแบบเฮกซะ โกนอลของแลตทิซแกรฟื้นมีระยะห่างระหว่างอะตอมใน ระดับอังสตรอม มีผลึกย่อยเป็นแบบสามเหลี่ยมดังแสดงในรูป 2.2(A) ทำให้สามารถใช้ข้อมูลเหล่านี้ ในการคำนวณหาแถบ โครงสร้างพลังงานของแกรฟื้นหนาหนึ่งชั้นอะตอม โดยใช้ความสัมพันธ์ของ อะตอมที่อยู่ข้างเคียงซึ่งสามารถคำนวณเป็นค่าแถบพลังงานได้ดังนี้สมการ 2.4 [21]

$$E^{\pm}(k_{x},k_{y}) = \pm \gamma_{0} \sqrt{1 + 4\cos\sqrt{\frac{3k_{x}a}{2}}\cos\frac{k_{y}a}{2} + 4\cos^{2}\frac{k_{y}a}{2}}$$
(2.4)

แถบพลังงานของแกรฟืนที่แสดงในรูป 2.2(B) เป็นแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณด้วย สมการ 2.4 บริเวณที่เป็นปลายแหลมของแถบพลังงานคือตำแหน่งจุดไดแร็ค ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้แกรฟืน มีแถบช่องว่างพลังงานระหว่างแถบการนำและแถบเวเลนซ์เข้าใกล้ศูนย์ จากรูป 2.2(B) ตำแหน่ง_หและ _K, ทำให้ทราบว่าแถบพลังงานมีขนาดกวามเสถียรและมีขนาดที่เท่ากัน



รูปที่ 2.2 (A) โครงสร้างอะตอมของแกรฟืนที่แสดงแลตทิซย่อยและความสัมพันธ์ของอะตอม ข้างเคียง (B) แถบ โครงสร้างพลังงานของแกรฟืนที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการ 2.4 แสดงถึงความ สมมาตรของแถบพลังงานและลักษณะของจุดไดแร็ค [21]

จากรูปที่ 2.2(B) สามารถใช้สมการ 2.4 เป็นพื้นฐานในการคำนวณความเร็วของการเคลื่อนที่ ของประจุผ่านจัคจุคไคแร็คที่พลังงาน E(k)และในตำแหน่งโมเมนตัม k โคยใช้สมการ 2.5 [25]

 $E^{\pm}(k) = hv_{F}|k-K|$ (2.5) $i \dot{\vec{x}} = \left(k_{x},k_{y}\right) \|a \approx v_{F} = \left(\sqrt{3}\gamma_{0} a/2h\right) \gg 1 \times 10^{6} \text{ms}^{-1} n_{1} \approx n_{1} n_{2} n_{3} n_{1} n_{2} n_{3} n_{3$

(Dirac cones) การเคลื่อนที่ของประจุผ่านจุคใคแร็ค มีความเร็วสูงถึง $v_F \gg 1 imes 10^6 {
m ms}^{-1}$ [25]

ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการนำไฟฟ้าของแกรฟีน ในปี 2004 โนเวเซ โลฟ (Novoselov) และกีม (Geim) [5, 26] เป็นนักวิจัยกลุ่มแรกที่แยกแกรฟีนแบบชั้นเดียวได้ (single layer graphene, SLG) และวัคกวามหนาแน่นของประจุ (carrier density) เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่ชิ้นงาน แกรฟีน การออกแบบชิ้นงานแสดงในรูปที่ 2.3(a) โดยการย้ายแกรฟีนไปวัสดุฐานที่เป็นซิลิกอนและ ซิลิกอนใดออกไซด์ จากนั้นทำขั้วทั้งหมด 6 ขั้วบน แกรฟีนดังในรูปที่ 2.3(b) แล้วจึงวัดค่าสภาพความ ต้านทานไฟฟ้าของแกรฟีน (resistivity, ρ_{xx}) โดยใช้วิธีการวัดแบบ 4 จุด (four point measurement) โดยง่ายกระแสผ่านขั้วไฟฟ้าที่ 1 และ 4 (I₁₄)แล้ววัดก่ากวามต่างศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าที่ 2 และ 3 (V₂₃)หรือ ที่ขั้วไฟฟ้าที่ 5 และ 6 (V₅₆) จากนั้นกำนวณก่าสภาพกวามต้านทานไฟฟ้าจากสมการที่ 2.6

$$\rho_{xx} = \left(\frac{W}{L}\right) \left(\frac{V_{23}}{I_{14}}\right)$$
(2.6)

เมื่อ W และ L คือความกว้างและความยาวของช่องที่วัดค่าความต่างศักย์ของแกรฟินและสำหรับการ วัดความหนาแน่นของประจุได้ตรวจสอบชนิดของประจุผ่านการทคสอบด้วยการให้สนามไฟฟ้าไป กระตุ้นระดับพลังงานเริ่มต้นของแกรฟิน (fermi-level energy, E_F) ที่อยู่ในตำแหน่งจุดไดแร็คของแก รฟินเพื่อดูผลการเปลี่ยนแปลงของตัวนำประจุ พบว่าเมื่อกระตุ้นให้ E_F มีค่าสูงขึ้น ตัวนำประจุที่ ตรวจวัดได้จะเป็นอิเล็กตรอน จุดตำแหน่งจุดไดแร็คของแถบการนำจะสูงขึ้น ซึ่งแถบการนำจะมีค่า พลังงานที่มากกว่าแถบเวเลนซ์อิเล็กตรอน แต่ในทางตรงกันข้ามถ้า E_F มีค่าต่ำลงตัวนำประจุจะเป็น โฮล ตำแหน่งจุดไดแร็คของแถบเวเลนซ์จะต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 2.3(c) ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวทำให้ แกรฟินสมบัติเป็นแอมไบโพลาร์โดยธรรมชาติ (ambipolar nature)



รูปที่ 2.3 (a) ชิ้นงานแกรฟีนสำหรับทคสอบสภาพความต้านทานไฟฟ้า (b) ลักษณะของขั้วใน ชิ้นงานแกรฟีนและช่องสำหรับตรวจวัคสมบัติทางไฟฟ้า (c) พฤติกรรมการตอบสนองของแกรฟีนต่อ การให้สนามไฟฟ้าจากภายนอก [26]

ในปี 2004 โนเวเซโลฟ (Novoselov) และ กีม (Geim) [5] ได้ตรวจวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า ของแกรฟีนจากความสัมพันธ์ระหว่างสภาพการนำไฟฟ้า (conductivity, σ) ที่แปรผกผันกับสภาพ ความด้านทานไฟฟ้า โดยที่ค่าสภาพการนำไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของประจุ (carrier density, **n**) และสภาพการเคลื่อนที่ของประจุ (mobility, μ) ดังแสดงในสมการ 2.7

$$\rho^{-1} = \sigma = ne\mu \tag{2.7}$$

ซึ่งการคำนวณนี้ **n** และ μ สามารถพิจารณาได้จากปรากฏการณ์ฮอล์ e คือค่าประจุของอิเล็กตรอน โดยใช้ผลของสนามไฟฟ้าในการทดสอบ ซึ่งค่า **n** เป็นความหนาแน่นของประจุที่สะสมบริเวณผิว ของแกรฟืนซึ่งเกิดขึ้นจากการถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าโดยการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วเกต (gate) ดังแสดงในสมการที่ 2.8

$$\mathbf{n} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{V}_g / \mathbf{te} \tag{2.8}$$

โดย E₀ คือสภาพข่อมรับได้ทางไฟฟ้า (permittivity) เมื่อไม่มีการปล่อยประจุ E_r คือสภาพขอมรับได้ ทางไฟฟ้าสัมพัทธ์ซึ่งค่าขอมรับได้ทางไฟฟ้าชนิดนี้ พิจารณาที่ตำแหน่งรอยต่อระหว่างสารไดอิเล็ก ทริกที่เป็นซิลิกอนไดออกไซด์กับชิ้นงานแกรฟืน โดยทั่วไปสารซิลิกอนไดออกไซด์ที่ใช้เป็นสาร ไดอิเล็กทริกที่มีความหนาเท่ากับ t ในกรณีที่ n มีค่าเท่ากับสูนย์ที่ตำแหน่งไดแร็ค ซึ่งปริมาณการเจือ ในแกรฟืนของกรณีนี้จะขึ้นอยู่กับการให้ความต่างสักย์ที่ขั้วเกต (gate voltage, V_g) โดยความต่างสักย์ ที่ได้จากการให้ V_g นิยามได้จาก V_g-V_{gD} ซึ่ง V_{gD} คือ ความต่างสักย์ของเกตขณะที่อยู่ในตำแหน่ง ใดแร็ก การเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์จากตำแหน่งไดแร็ก ทำให้สามารถคำนวณหาความหนาแน่น ของประจุ ณ บริเวณดังกล่าวได้

นอกจากนั้นมีเราสามารถคำนวณค่าสภาพการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากการให้สนามไฟฟ้า (field effect mobility, µ_{FE}) โดยใช้การวัดความหนาแน่นของประจุอิเล็กตรอนจากการให้ความต่าง ศักย์ที่ขั้วเกตเพื่อกำนวณเป็นค่าสภาพการนำไฟฟ้าในแกรฟีนได้ดังสมการที่ 2.9

$$\mu_{\rm FE} = \frac{d\sigma}{dV} \frac{1}{C_{\rm g}}$$
(2.9)

โดยที่ _σคือค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชิ้นงานแกรฟืนและ C_g คือค่าการเก็บประจุที่ขั้วเกตของชิ้นงานซึ่ง นิยามได้จากความสัมพันธ์ C_g = ne/(V_g-V_{gD})[27] สำหรับการคำนวณก่า μ_{FE} นั้นในปี 2010 ทางด้านของดีน (Dean) และคณะวิจัย [28] ศึกษาและตรวจวัดก่า μ_{FE} จากแกรฟินที่อยู่บนโบรอน ในเตรท (boron nitride) ได้ก่ามากกว่า 100,000 cm²V⁻¹s⁻¹

2.1.3 สมบัติเชิงกลของแกรฟื้น

แกรฟินมีการเชื่อมติดกันของอะตอมการ์บอนด้วยพันธะโคเวเลนซ์ที่มีการจับกันเป็นเซลล์ หนึ่งหน่วยย่อยรูปสามเหลี่ยมดังแสดงในรูปที่ 2.2A โดยมีลักษณะออบิทัลเป็นแบบ sp²เป็นสาเหตุ หนึ่งที่ทำให้แกรฟินมีพันธะที่แข็งแรงเนื่องจากการซ้อนทับของออบิทัลระหว่างอะตอม กรณีของแก รฟินพันธะของการ์บอนกับการ์บอนในโครงสร้าง sp²ซึ่งเป็นพันธะของ C-C มีความแข็งแรงนั้นมี ปัจจัยที่ใช้สำหรับพิจารณาสมบัติเชิงกลได้จาก ก่าอุณหภูมิหลอมเหลวของแกรฟิน พลังงานที่ใช้ กระตุ้นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสในแกรฟิน การทดสอบเชิงกลแบบการให้แรงดึงและแรงเลือน รวมถึงกวามแข็งในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะในส่วนของสมบัติเชิงกลที่สามารถสังเกตได้ชัดเจนเป็นหลัก เช่น สมบัติการยึดหยุ่น (elastic properties) และกวามแข็งแรง (intrinsic strength) เป็นต้น

การตรวจวัดสมบัติเชิงกลในแกรฟืนได้มีการศึกษาโดยเหยา (Zhao) และคณะวิจัย [29] ซึ่ง ตรวจวัดสมบัติเชิงกลของแกรฟืนแบบชั้นเดียวเพื่อยืนยันถึงสมบัติเชิงกลที่มีความแข็งแรงสูงของ แกรฟืนจากโครงสร้างแบบ sp² โดยพยายามวัดสมบัติเชิงกลของท่อนาโนคาร์บอน แต่ผลการทดลอง ที่ได้ยังไม่เพียงพอสำหรับการสรุปตามข้อสันนิษฐานดังกล่าวได้อีกทั้งการทดสอบทำได้ยาก เนื่องจาก ไม่สามารถยืนยันลักษณะของชิ้นงานหรือท่อนาโนคาร์บอนได้อย่างชัดเจน จึงไม่สามารถระบุการ กระจายตัวของแรงที่ให้กับชิ้นงานได้ทำให้การประเมินคุณภาพชิ้นงานจากตำหนิทำได้ยาก ในปี 2007 โนเวเซโลฟและกีม [26] พยายามศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นแกรฟืนด้วยการใช้เทคนิคที่อยู่ในกล้อง จุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscopy, AFM) ซึ่งคณะวิจัยได้ก้นพบเรโซแนนซ์ของการสั่น ที่เกิดขึ้นทั้งในแกรฟืนขั้นเดียวและแกรฟืนแบบหลายชั้น จากเรโซแนนซ์ของการสั่นดังกล่าวทำให้ เป็นจุดเริ่มด้นในการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของแกรฟินซึ่งพิจารณาโหมดการสั่นโดยใช้สมการของแฟ รงก์ (Frank) [30] ที่ใช้โหมดของการสั่นของแกรฟินเพื่อกำนวณย้อนกลับเป็นค่ายังโมดูลัส โดยมี รูปแบบดังสมการ 2.10

$k = 16.230 Ew(t/L)^3 + 4.93(T/L)$ (2.10)

ซึ่งก่า k คือ ก่ากงที่ของสปริง E คือ ก่ายังโมดูลัส W คือกวามกว้างของลำเลเซอร์ที่ใช้ใน AFM ใน ระหว่างการตรวจวัด T คือ ระดับกวามดันของลำเลเซอร์ที่เกิดจากการสั่น และ t/L คือ สัดส่วน ระหว่างกวามหนาของแกรฟืนกับกวามยาวของแผ่นแกรฟืน รูปแบบของการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.4 ชิ้นงานแผ่นแกรฟืนวางไว้บนช่องของซิลิกอน ไดออกไซด์โดยมีเข็ม AFM ตรวจวัดด้านบนของแก รฟืน โดยผลการทดสอบพบว่าก่า k อยู่ในช่วง 1 ถึง 5 N/m สำหรับแกรฟืนที่มีความหนา 2 ถึง 8 นาโน เมตร ซึ่งข้อมูลที่ได้สามารถกำนวณเป็นก่ายังโมดูลัสเท่ากับ 0.5 TPa



รูปที่ 2.4 การตรวจวัคสมบัติเชิงกลของแผ่นแกรฟืน โคยใช้ AFM [30]

2.1.4 สมบัติเชิงความร้อนของแกรฟื้น

สมบัติเชิงความร้อนของแกรฟืนเป็นหนึ่งในสมบัติที่มีความน่าสนใจ โดยเฉพาะสมบัติในการ นำความร้อน (thermal conductivity, K) ของแกรฟืน สมบัติการนำความร้อนในแกรฟืนใช้อาศัย หลักการของกฏของฟูเรียร์ (Fourier's law) ในการพิจารณาความร้อนที่ส่งผ่านชิ้นงานจากฟลักซ์การ ส่งถ่ายความร้อน (qี) ดังสมการ 2.11

$$\vec{\mathbf{q}} = -\mathbf{K}\nabla\mathbf{T} \tag{2.11}$$

โดยในสมการที่ 2.11 ฟลักซ์ของการส่งถ่ายความร้อนจะพิจารณาจากค่า K ซึ่งเป็นค่าคงในในการนำ ความร้อนของขึ้นงานประกอบกับค่าการกระจายตัวของอุณหภูมิ ⊽T [31] ในวัสดุที่เป็นของแข็งค่า K จะใด้จากผลรวมของโหมดการสั่นของอิเล็กตรอน (K_e) และโฟนอน(K_p)ซึ่งโหมดของการสั่น ที่เกิดจากความร้อนเหล่านี้ส่วนใหญ่มีสาเหตุมาจากการกระเจิงของโฟนอน โดยขึ้นอยู่กับความ สมบูรณ์หรือตำหนิของแลตทิซภายในโครงสร้าง ดังนั้นในแกรฟืนที่มีความสมบูรณ์ของโครงสร้าง หรือมีตำหนิปริมาณต่ำจะมีค่าสภาพการนำความร้อนที่สูง เนื่องจากโฟนอนที่เกิดขึ้นมีการเคลื่อนที่ และกระเจิงภายในโครงสร้างในสัดส่วนที่ต่ำโดยไม่ถูกขัดขวางจากบริเวณโครงสร้างที่เป็นตำหนิของ ชิ้นงาน ซึ่งหลักการของการกระเจิงของโฟนอนเหล่านี้จะเป็นไปตามนิยามของ การเคลื่อนที่แบบบอล ลิสติก (ballistic transport)

ต่อมาในปี 2011 บาเลนดิน (Balandin) และคณะวิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติการนำความร้อน ของแกรฟินโดยอาศัยรามานสเปกสโตรสโคปีศึกษาสมบัติทางความร้อนในแกรฟินขึ้นเป็นครั้งแรก ซึ่งรายละเอียดของชิ้นงานแสดงดังในรูปที่ 2.5 โดยเตรียมชิ้นงานแกรฟินวางลงบนช่องระหว่าง ซิลิกอนไดออกไซด์ให้แกรฟินมีลักษณะที่ถูกแขวนอยู่ในอากาศ (suspended graphene) โดยมีแผ่น ประกบกันความร้อน (heat sink) ติดอยู่ทั้งสองด้านของแผ่นแกรฟืน จากนั้นทำการฉายเลเซอร์ที่เป็น แหล่งกำเนิดแสงรามานสเปกตรัมไปยังแกรฟืน ตรวจวัดรามานสเปกตรัมในตำแหน่งจุดยอด G [32] ซึ่งตรงกับตำแหน่งเลขคลื่นช่วง ~1584cm⁻¹ ถึง ~1578 cm⁻¹ โดยการให้ความร้อนตั้งแต่ -200 °C ถึง 100 °C พบว่าแกรฟืนมีก่าสภาพการนำความร้อน ~3000 WmK⁻¹ ณ อุณหภูมิห้อง [31] และกรณีของ แกรฟืนที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการตกสะสมไอเคมีจะมีก่าสภาพการนำความร้อน ~2500WmK⁻¹ [33]



รูปที่ 2.5 การตรวจวัดค่าสภาพการนำความร้อนของแกรฟืน โดยวิเคราะห์ผลจากรามานสเปกตรัม [31]

2.1.5 สมบัติเชิงแสงของแกรฟีน

งานวิจัยของแนร์ (Nair) และคณะวิจัย [34] ได้แสดงให้เห็นถึงสมบัติเชิงแสงที่ขึ้นกับความ หนาของของแกรฟืน โดยทำการทดสอบใช้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 400 ถึง 700 nm ส่องทะลุ ผ่านแกรฟืนที่มีความหนาตั้งแต่หนึ่งชั้นไปจนถึงห้าชั้น ผลของการทดสอบพบว่าแสงในช่วงดังกล่าว สามารถเคลื่อนที่ผ่านแกรฟืนแบบชั้นเดียวได้ถึง 97.3% ซึ่งหมายถึงแกรฟืนที่มีความหนาหนึ่งชั้น สามารถดูดซับแสงที่ทะลุผ่านชิ้นงานได้ 2.3% จากแสงทั้งหมดที่ตกกระทบชิ้นงานและนอกจากนั้น พบว่า ถ้าเพิ่มความหนาของแกรฟืนขึ้นเป็นสองชั้นการดูดซับแสงที่มาตกระตกกระทบจะเพิ่มสูงขึ้น ดามลำดับดังแสดงในรูปที่ 2.6 งานวิจัยของแนร์ได้อธิบายเพิ่มเติมว่า การที่แกรฟืนสามารถดูดซับแสง ได้นั่นหมายถึงแกรฟืนสามารถแปลงพลังงานแสงที่ดูดซับได้ดังกล่าวมาให้เปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า จากกวามสัมพันธ์ในสมการที่ 2.12

$$\alpha = e^2 / hc \tag{2.12}$$

เมื่อ α คือค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดซับแสง, h คือค่าคงที่ของแฟลงค์ (Planck's constant), e คือค่าประจุของอิเล็กตรอนและ c คือความเร็วของแสงซึ่งจากโมเดลนี้การดูดซับแสงของแกรฟีน สามารถให้กำเนิดพลังงานทางไฟฟ้าได้ในระดับที่น้อยกว่า 1 eV [34] แกรฟีนที่มีความหนาหนึ่งชั้น



รูปที่ 2.6 การตรวจสอบสมบัติการดูคซับแสงของแกรฟืนที่มีความหนาหนึ่งชั้นและสองชั้น [34]

2.2 การสังเคราะห์แกรฟีน

แกรฟืนสามารถแยกออกมาหรือใช้การสังเคราะห์ เช่น วิธีการดึงแยกแกรฟืนออกมากจาก แกรไฟต์โดยตรงหรือการสังเคราะห์แกรฟืนด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) เป็นต้น ในโครงงานนี้ใช้การสังเคราะห์แกรฟืนด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมี ซึ่งมีหลักการดังต่อไปนี้

2.2.1 กระบวนการตกสะสมไอเคมี

กระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีเป็นกระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาทางเคมีในการสร้างวัสดุที่อยู่ ในรูปแบบฟิล์มบางและสามารถนำไปใช้งานได้ เช่น ใช้กับงานออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ขนาด เล็ก (micro fabrication) โดยการสังเคราะห์ส่วนที่เป็นไดอิเล็กทริกและส่วนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ เป็นต้น การสร้างวัสดุเหล่านี้โดยอาศัยกระบวนการ CVD ซึ่งกระบวนการก่อตัวของวัสดุจะเป็นในลักษณะ เดียวกับการตกผลึกแบบอีพิเท็คซี่ "epitaxy" การสังเคราะห์โดยวิธี CVD ใช้ระบบเตาในการสังเคราะห์ แบบปิด ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นตัวอย่างของขั้นตอน CVD ที่ใช้วัสดุฐานเป็นแผ่นซิลิกอน โดย การปล่อยแก๊สที่เป็นสารตั้งต้นเข้าไปในระบบซึ่งจะผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาในแชมเบอร์ (reaction chamber) ปฏิกิริยาจะถูกกระตุ้นให้เกิดขึ้นได้จากความร้อนที่มาจากแหล่งให้ความร้อน (susceptor) ที่ อยู่ด้านล่างของแผ่นเวเฟอร์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการ CVD เกิดขึ้นบนแผ่นซิลิกอน

ปฏิกิริขาของกระบวนการ CVD สามารถจำแนกได้ 2 แบบคือ (1) ปฏิกิริขา CVD ที่เกิดขึ้นใน สภาวะแก๊สเฟสหรือที่เรียกว่า "homogenous reaction" ซึ่งหมายถึงกระบวนการ CVD ที่มีการทำ ปฏิกิริขาระหว่างสารตั้งต้นในสถานะแก๊สแล้วจึงเกิดการตกสะสมลงบนแผ่นเวเฟอร์ โดยที่ผลิตภัณฑ์ ที่ได้จะยังอยู่ในสถานะแก๊สซึ่งจะมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคของแข็ง ทำให้เมื่อมีการตก สะสมลงบนแผ่นเวเฟอร์จะมีการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์และกลายของแข็งซึ่งจะเป็นตำหนิบนแผ่น ซิลิกอน การกระจายตัวที่อยู่ในสถานะแก๊สซึ่งมีความสม่ำเสมอของการตกสะสมที่ต่ำ (poor uniformity) ทำให้กระจายตัวเป็นอนุภาคบนแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์แบบสุ่ม (2) ปฏิกิริขา CVD ที่เกิดขึ้น ที่ผิวของแข็งหรือผิวของแผ่นเวเฟอร์ เรียกว่า "heterogenous reaction" เป็นกระบวนการ CVD ที่ เกิดปฏิกิริขาระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สบนผิวของแผ่นซิลิกอน ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดเป็นฟิล์ม ของแข็งบนแผ่นซิลิกอน โดยความเข้มข้นของแก๊สที่เป็นสารตั้งต้นจะเป็นตัวกำหนดอัตราของการเกิด ฟิล์มบนแผ่นซิลิกอน



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงระบบ CVD โดยพื้นฐานสำหรับการสังเคราะห์วัสดุของแข็งบนแผ่นซิลิกอน [35]

2.2.1.1 กลไกพื้นฐานในกระบวนการ CVD

กลไกพื้นฐานในกระบวนการ CVD ประกอบด้วย (1) การแพร่หรือการเคลื่อนย้ายสารตั้งต้น ไปยังแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ (2) การดูดซับสารตั้งต้นไว้บนผิวของแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ (3) การ เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น (4) การคายพลังงานในรูปของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเคมีและ (5) การ เคลื่อนย้ายผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีตามทิศทางการไหลของแก๊ส

ขั้นที่ (1) เริ่มจากการแพร่ของสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะแก๊สไปยังแผ่นซิลิกอน ซึ่งสามารถ อธิบายจากฟลักซ์ของการแพร่ตามกฎข้อที่ 1 ของฟิก (Fick's law) ดังแสดงในสมการที่ 2.13 ซึ่งอธิบาย การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นเมื่อมีการแพร่ไปยังที่ผิวของแผ่นซิลิกอน ดังในรูปที่ 2.8

$$\mathbf{J}_{1} = \mathbf{D} \frac{d\mathbf{c}}{d\mathbf{x}} \approx \frac{\mathbf{D}_{g}}{\delta} \left(\mathbf{C}_{g} - \mathbf{C}_{s} \right) = \mathbf{h}_{g} \left(\mathbf{C}_{g} - \mathbf{C}_{s} \right)$$
(2.13)

โดย J₁ คือ ฟลักซ์ในการแพร่ระหว่างแก๊สที่เป็นสารตั้งต้นไปยังวัสดุฐานที่เป็นซิลิกอน D คือ ค่าสัม ประสิทธ์ในการแพร่ dc/dx คือ เกรเดียนของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น D_g คือ ความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นในสถานะแก๊ส อ คือ ระยะทางของการแพร่ h_g คือ อัตราส่วน ระหว่าง D_g กับ อ ซึ่งนิยามเป็นสัมประสิทธิ์ในการเคลื่อนย้ายมวล (mass transfer coefficient) C_g คือ ความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้น นิยามจากทฤษฎีของอารีเนียส (Arrhenius) คือ C_g = n/V = P_g/k_T C_g คือ ความเข้มข้นของแก๊สที่ปกคลุมบนผิวของแผ่นซิลิกอน

จากนั้นเป็นขั้นตอนที่ (3) เกิดปฏิกิริยาของแก๊สที่ผิวของซิลิกอนซึ่งอธิบายในรูปแบบของฟ ลักซ์ในการทำปฏิกิริยา ที่แสดงคังสมการที่ 2.14

 ${f J}_2 = k_s {f C}_s$ (2.14) ${f J}_2$ คือ ฟลักซ์ในการทำปฏิกิริยาของแก๊สที่ผิวของซิลิกอน k, คือ ค่าคงที่ของอัตราในการเกิดปฏิกิริยา

ในของแข็ง



รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแก๊สสารตั้งต้นไปยังผิวของแผ่นซิลิกอน [35]

จากนั้นเมื่อมีการแพร่ของแก๊สสารตั้งต้นจนความเข้มข้นของแก็สอยู่ในระดับที่คงที่หรือที่ เรียกว่า "สถานะคงตัว" (steady state) เมื่อถึงสภาวะดังกล่าวฟลักซ์ที่สภาวะคงที่ (J_{ss}) จะมีค่าเท่ากับฟ ลักซ์ในการแพร่ระหว่างแก๊สที่เป็นสารตั้งต้นไปยังวัสดุฐานที่เป็นซิลิกอน (J₁) กับฟลักซ์ในการทำ ปฏิกิริยาของแก๊สที่ผิวของซิลิกอน (J₂) จะมีค่าที่เท่ากัน (J₁=J₂=J_{ss}) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ ผิวของซิลิกอนในสภาวะสภาวะคงที่สามารถหาจากสมการที่ 2.15

$$C_{s} = \frac{h_{g}C_{g}}{h_{g} + k_{s}}$$
(2.15)

จากนั้นใช้ J_{ss} เพื่อทำการวิเคราะห์หาอัตราในการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมทั้งหมด (k_r) โดยพิจารณา จากสมการที่ 2.16 หรือใช้สมการที่ 2.17 ในการคำนวณหาค่า k_r โดยตรงจากข้อมูลที่ได้จากสมการที่ 2.13 และ 2.14

$$\mathbf{J}_{ss} = \mathbf{k}_{\mathrm{T}} \mathbf{C}_{\mathrm{g}} \tag{2.16}$$

$$k_{T} = \frac{h_{g}k_{s}}{h_{g} + k_{s}}$$
(2.17)

นอกจากนั้นสามารถใช้ข้อมูลที่ได้จาก J_{ss} สำหรับการคำนวณอัตราการตกสะสมไอเคมีทั้ง กระบวนการ (overall-deposition rate, V) โดยพิจารณาจากอัตราส่วนระหว่าง J_{ss} กับอัตราส่วน ระหว่างจำนวนอะตอมต่อปริมาตร $\left(N = \frac{atoms}{cm^3}\right)$ ดังแสดงในสมการที่ 2.18

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{J}_{ss}}{\mathbf{N}} = \frac{\mathbf{k}_{T}}{\mathbf{N}} \mathbf{C}_{g} = \frac{\mathbf{k}_{T}}{\mathbf{N}} \left(\frac{1}{\mathbf{k}_{T}}\right) \mathbf{P}_{g}$$
(2.18)

เมื่อ P_{p} คือ ความดันของแก๊สที่ใช้ในกระบวนการ CVD จากการวิเกราะห์ในข้างต้นที่ได้อธิบายกลไก ของกระบวนการ CVD ประกอบด้วยกระบวนการแพร่และการเกิดปฏิกิริยาเป็นหลัก ดังนั้น ตัวแปรที่ สำคัญซึ่งจะนำมาใช้พิจารณาเพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการ CVD โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ ถ้าก่าของ $k_{\chi} \gg h_{p}$ จะได้ว่าก่า $k_{T} \approx h_{p}$ นั่นคือ h_{p} ซึ่งเป็นสัมประสิทธิ์ในการเคลื่อนย้ายมวล มีก่าที่ ใกล้กับ k_{T} ซึ่งเป็นอัตราในการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมทั้งหมด โดยก่า h_{p} เป็นผลที่มาจากกระบวนการ แพร่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า สำหรับกรณีนี้กระบวนการ CVD ที่เกิดขึ้นมีกระบวนการแพร่เป็นปัจจัยหลัก ในการควบคุมกระบวนการทั้งหมด แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าค่า $k_{s} \ll h_{p}$ จะได้ว่าก่า $k_{T} \approx k_{s}$ ซึ่งกีคือ k_{s} มีก่าที่ใกล้กับ k_{T} ซึ่งเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมทั้งหมด โดยค่า k_{s} เป็นผลที่มาจาก กระบวนการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นกระบวนการ CVD ที่เกิดขึ้นมีการเกิดปฏิกิริยาเป็นยังขัยหลัก กระบวนการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นกระบวนการ CVD ที่เกิดขึ้นมีการเกิดปฏิกิริยาเป็นขึจจัยหลักในการ กวบคุมกระบวนการโดยรวมทั้งหมดสำหรับกรณีนี้

2.2.1.2 ผลของอุณหภูมิสำหรับกระบวนการ CVD

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับอัตราการเกิดการตกสะสมโดยวิธี CVD บ่งชี้ว่า ที่อุณหภูมิ สูง ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าที่สูงกว่าสัมประสิทธิ์ในการเคลื่อนย้ายมวลมาก (k, >> h_g)ซึ่งหมายถึงที่อุณหภูมิสูงการเคลื่อนย้ายมวลหรือการแพร่จะถูกจำกัดโดยปฏิกิริยาที่ เกิดขึ้นบริเวณผิวของซิลิกอน โดยที่อุณหภูมิสูงจะทำให้อัตราการตกสะสมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา มีก่าที่สูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.9 แต่ในทางตรงกันข้าม หากใช้อุณหภูมิที่ต่ำพบว่า ก่าดงที่ของอัตราใน การเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าที่ต่ำกว่าสัมประสิทธิ์ในการเคลื่อนย้ายมวลสัดส่วนที่สูง(k, << h_g) จาก ความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงถึง ที่อุณหภูมิต่ำปฏิกิริยาที่ผิวของซิลิกอนจะถูกควบคุมหรือจำกัดโดยการ แพร่ ซึ่งทำให้เกิดการตกสะสมในแผ่นซิลิกอนในอัตราที่ต่ำ



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับอัตราการตกสะสมในกระบวนการ CVD [35]

2.2.1.3 ผลของความดันสำหรับกระบวนการ CVD

การรักษาความดันของสารตั้งต้นให้คงที่จะมีผลต่อความดันโดยรวมของระบบ (P_T)โดยมี ความสัมพันธ์กับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้น (D_gα1/P_T)ซึ่งการแพร่จะเกิดขึ้นได้สูงเมื่อ ความดันในซัมเบอร์ โดยการลดต่ำลงของ P_T ในระดับความดัน 760 Torr จะทำให้อัตราการเกลื่อนย้าย มวลของสารตั้งต้นสูงขึ้นประมาณ 100 เท่า กระบวนการ CVD ที่จำแนกโดยความดันในระบบจะ แบ่งเป็น 2 แบบได้แก่

(1) กระบวนการ CVD ที่ทำในบรรยากาศ (atmospheric CVD) เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ ใช้การแพร่เป็นปัจจัยหลักในการควบคุมกระบวนการทดลอง ซึ่งระบบ CVD ในบรรยากาศสามารถ ทำได้ง่ายและมีอัตราการตกสะสมบนชิ้นงานได้ในปริมาณที่สูงเมื่ออยู่ในอุณหภูมิสูงและจะมีปริมาณ ที่ต่ำลงเมื่ออุณหภูมิลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.10 แต่จะไม่สามารถควบคุมความสม่ำเสมอของผิวฟิล์ม หรือตำหนิที่เกิดจากการสังเคราะห์ได้

(2) กระบวนการ CVD ที่ความคันต่ำ (low pressure CVD ,LP CVD) จะอาศัยปฏิกิริยาทางเคมี ในการควบคุมกระบวนการทคลองทั้งหมด ระบบ CVD ที่ใช้ความคันต่ำจะมีอัตราการตกสะสมของ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่ต่ำ สามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ทำ ให้ได้อัตราการตกสะสมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับอัตราการตกสะสมในกระบวนการ CVD เมื่อมี การใช้ระบบความคันที่แตกต่างกันในกระบวนการทคลอง [35]

จากรายละเอียดของกระบวนการตกสะสมไอเคมีของแกรฟืนที่ได้ที่กล่าวไว้ข้างต้น การ สังเคราะห์แกรฟืนในโครงงานนี้จะเป็นแบบ LPCVD โดยใช้ปั๊มโรตารีและเตาเผาในการควบคุมความ ดันและอุณหภูมิ

2.3 ท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube, CNT) และแกรฟืนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างลักษณะ เดียวกัน โดยท่อนาโนคาร์บอนนั้นคือแกรฟืนที่ถูกม้วนให้อยู่ในลักษณะที่เป็นท่อ ซึ่งสามารถจำแนก ออกได้เป็นสองแบบ คือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบชั้นเดียว (single-wall CNT, SWCNT) ซึ่งมีลักษณะ กล้ายกับแกรฟืนแบบชั้นเดียวถูกนำมาม้วนเป็นท่อ [36] ดังแสดงในรูปที่ 2.11 แต่สำหรับท่อซึ่งมีท่อ นาโนคาร์บอนซ้อนกันหลายชั้นจะเรียกว่า ท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multilayer-wall CNT, MWCNT)



โดย MWCNT เป็นวัสดุที่ถูกค้นพบครั้งแรก โดย โซมิโอะ อิจิม่า (S.Iijima) [37] โดยวิธีการอาร์ก ดิสชาร์จ (arc discharge) กับแกร ไฟต์โดยทำการควบคุมผ่านระบบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราคในกระบวนการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12(a) ซึ่ง MWCNT ที่สังเคราะห์ได้มี ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 nm และ 2 ปี หลังจาก SWCNT จึงถูกสังเคราะห์ขึ้นจากนักวิจัยกลุ่มเดียวกัน โดย SWCNT ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่ออยู่ที่ 1.37 nm แสดงดังในรูปที่ 2.12(b) ซึ่งภายหลังได้มีการประยุกต์นำวิธีตกสะสมไอเคมีมาใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนดังใน งานวิจัยของลี (Lee) และคณะวิจัย [38] ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาพาลา เดียม (palladium, Pd) โครเมียม(chromium, Cr) และแพลทีนัม (platinum ,Pt) โดยวิธีตกสะสมไอเคมี ที่อุณหภูมิ 500°C ถึง 550°C และงานวิจัยของเฮา (Hou) [39] ซึ่งทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน เปบบที่มีการเรียงดัวกันอย่างเป็นระเบียบ (well-aligned multiwall carbon nanotubes) โดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เป็นแก๊สเฟอร์โรซีน (ferrocene, Fe(CO)₃) ในกระบวนการสังเคราะห์



รูปที่ 2.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (a) MWCNT และ (b) SWCNT [37]

2.3.1 โครงสร้างและสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน

โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบ SWCNT ที่ถูกคลื่ออกเป็นแผ่นในลักษณะ 2 มิติ พบว่า โครงสร้างของSWCNT มีลักษณะแบบเดียวกับแกรฟืนมีระบบของอะตอมแบบซิกแซกและอาร์มแชร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ตำแหน่งอะตอมที่เป็นจุดสีดำคือ ตำแหน่งของธาตุโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการสังเคราะห์แกรฟืน ส่วนอะตอมสีขาวเป็นตำแหน่งของธาตุการ์บอน โดยมีเวกเตอร์ที่ ใช้ในการพิจารณาโครงสร้างของ SWCNT คือ ใครัลเวกเตอร์ (chiral vector, \bar{C}) โดยนิยามดังสมการ ที่ 2.19 [36]



รูปที่ 2.13 โครงสร้างของอะตอม SWCNT และการวิเคราะห์โครงสร้างอะตอมของท่อนาโนการ์บอน

$$\vec{\mathbf{C}} = \mathbf{n}\mathbf{a}_1 + \mathbf{m}\mathbf{a}_2 \tag{2.19}$$

เมื่อ **n** และ m คือจำนวนเต็ม ซึ่ง a₁ กับ a₂ เป็นเวกเตอร์หน่วยที่แสดงพื้นโครงสร้างของท่อนาโน การ์บอนในแลตทิซที่อยู่ในระนาบสองมิตินอกจากนั้นขนาดของ Ē สามารถนิยามเป็นความยาวเส้น รอบวงของท่อนาโนคาร์บอน (C)ได้จากสมการที่ 2.20 [36]

$$c = |\vec{C}| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$
 (2.20)

โดยที่ **â** คือความยาวของเวกเตอร์หน่วย **a**₁ หรือ **a**₂ ซึ่งความยาวของเวกเตอร์หน่วยนี้สามารถนิยาม เป็นระยะห่างระหว่างอะตอมของคาร์บอนในท่อนาโนคาร์บอน (a_c) ได้จากความสัมพันธ์ของ สมการที่ 2.13 โดยก่าa_c ของท่อนาโนคาร์บอนที่กำนวณได้มีก่าเท่ากับ 0.144 nm [36]

$$a = |a|_{1} = |a_{2}| = a_{\alpha} \sqrt{3}$$
 (2.21)

ที่สำคัญค่า C ที่คำนวณได้จากสมการที่ 2.20 สามารถนำมาใช้เพื่อคำนวณหาขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน (d) ได้จากสมการที่ 2.22

$$d = c/\pi \tag{2.22}$$

สำหรับส่วนของมุมในระนาบอะตอมที่จำแนกตามลักษณะของระนาบอะตอมคำนวณได้จากสมการที่ 2.23

$$\theta = \tan^{-1} \left(m \sqrt{3} \right) / \left(m + 2n \right)$$
(2.23)

ผลจากการคำนวณพบว่าในระนาบอะตอมซิกแซกและอาร์มแชร์มีการทำมุมของเวกเตอร์หน่วยเท่ากับ 30° และ 0° ตามลำคับ [36]

2.3.2 กลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอน

กลไกของการเกิดท่อนาโนคาร์บอนในกระบวนการสังเคราะห์มีอยู่ 2 แบบ คือ การปลูกท่อนา โนคาร์บอนโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้านล่าง (root growth model) และปลูกท่อนาโนคาร์บอนโดยที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกดันขึ้น (tip growth model) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้มีความแตกต่างกัน โดยขึ้นอยู่กับลักษณะ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

กรณีแรกโลหะหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์มีลักษณะที่ไม่ติดกับวัสดุฐานดัง แสดงในรูปที่ 2.14(A) ทำให้เมื่อเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอนุภาคติดกับวัสดุ ฐาน ทำให้ธาตุการ์บอนสามารถแพร่เข้าไปจากด้านข้างและดันทะลุผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นไปยัง ด้านบน เกิดเป็นท่อนาโนการ์บอนที่มีอนุภาคโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงปลายท้ายสุดของท่อ [40] แต่ในกรณีของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นฟิล์มซึ่งมีพื้นที่ติดกับวัสดุฐานดังแสดงในรูปที่ 2.14(B) พบว่าธาตุการ์บอนจะแพร่ผ่านโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจากด้านบนซึ่งมีพื้นที่มากกว่าด้านข้างและ การ์บอนที่แพร่เข้าไปในโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาจะดันกับตัววัสดุฐานทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกดันให้ สูงขึ้นจากวัสดุฐาน ทำให้หลังจากกระบวนการสังเกราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในตำแหน่งปลาย ด้านบนของท่อนาโนการ์บอน [41]



รูปที่ 2.14 กลไกในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (A) แบบอนุภาค และ (B) แบบ ฟิล์ม [36]

2.3.3 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เรียงตัวอย่างเป็นระเบียบแบบตั้งฉากกับวัสดุฐาน

จากสมบัติท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างอะตอมภายในแบบเดียวกับแกรฟินแต่มี ลักษณะโครงสร้างการเรียงตัวที่แตกต่างกัน ในแกรฟิน อะตอมคาร์บอนมีการจัคเรียงตัวเป็นแผ่นแบบ สองมิติแต่ในท่อนาโนคาร์บอนจะเป็นลักษณะของแผ่นแกรฟินที่ม้วนเป็นทรงกระบอกทำให้ท่อนา โนการ์บอนมีลักษณะของโครงสร้างเป็นแบบหนึ่งมิติ นอกจากนั้น ท่อนาโนการ์บอนเมื่ออยู่บนวัสดุ ฐานแบบตั้งฉากจะสามารถดูดซับคลื่นแสงที่มาตกกระทบได้สูง สังเกตได้จากก่าดัชนีการสะท้อนแสง ของท่อนาโนคาร์บอนเมื่ออยู่ในลักษณะที่เรียงตัวบนวัสดุฐานแบบตั้งฉากมีพฤติกรรมการดูดซับแสง (absorptivity) ที่ผิวของวัสดุที่สูงเนื่องจากวัสดุมีก่าดัชนีของการสะท้อนแสงที่น้อยกว่า 0.005 ซึ่ง พฤติกรรมดังกล่าวเกิดขึ้นกับแสงในย่านอินฟราเรค ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ด้วยเหตุนี้ท่อนาโน คาร์บอนแบบตั้งฉากกับวัสดุฐาน (vertically aligned carbon nanotube) จึงถูกนิยามอีกชื่อหนึ่งว่า "วัตถุ ดำ" (black body) [16-18] อย่างไรก็ตามท่อนาโนการ์บอนทุกแบบไม่ได้มีสมบัติเป็นวัตถุดำทั้งหมด แต่ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเฉพาะกับท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกปลูกเป็นท่อซึ่งมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็น ระเบียบ (vertically aligned) ในลักษณะที่ตั้งฉากกับวัสดุฐาน



รูปที่ 2.15 เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการสะท้อนแสงของท่อนาโนการ์บอนแบบตั้งกับวัสคุฐาน และแกรฟีนจากก่าดัชนีของการสะท้อนของแสงในช่วงกวามยาวกลื่น 400 ถึง 2000 µm [42]

2.3.3.1 การเตรียมฟิล์มบางเพื่อสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้เทคนิคการอาร์คที่แคโทด

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบตั้งฉากบนวัสคุฐานต้องอาศัยฟิล์มโลหะเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา (catalyst) ในการปลูกท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งต้องการฟิล์มโลหะที่มีความหนาในระดับ 1-10 นาโนเมตร ในการสังเคราะห์ โดยใช้เทคนิคการอาร์คของแคโทดเพื่อสร้างฟิล์มบางสำหรับใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน [43-46] โดยได้อธิบายหลักการและกระบวนการ สำหรับเตรียมฟิล์มบางสำหรับใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนดังนี้

การเกิดฟิล์มบางโลหะด้วยกระบวนการอาร์คที่แคโทด อาศัยหลักการตกสะสมของพลาสมา จากการอาร์คของแคโทด (cathodic arc plasma deposition) โดยกระบวนการอาร์คที่แคโทดจัดอยู่ใน กลุ่มของกระบวนการตกสะสมไอเชิงกายภาพ (physical vapor depositions, PVDs) [47] ซึ่งวิธีการ อาร์คที่แคโทคมีข้อดีคือ สามารถให้พลังงานไอออนหรือพลาสมาที่สูงเมื่อเทียบกับพลังงานไอออนที่ ได้จาก PVDs จากวิธีอื่น รวมถึงวิธีการอาร์คที่แคโทดสามารถใช้แหล่งกำเนิดไอออนที่เป็นของแข็งทำ ให้ง่ายต่อการจัดการและที่สำคัญไม่จำเป็นต้องใส่แก๊สเข้าไปในระบบ เนื่องจากวิธีการอาร์คที่แคโทด ทำให้ระบบสุญญากาศ ทำให้มีความสมดุลในการตกสะสมของไอออน จากผลของสนามไฟฟ้าที่มี ความเข้มสูงจะกระตุ้นให้เกิดพลาสมาจากตัวธาตุที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดในแชมเบอร์ในระบบ สุญญากาศ [47] จากนั้นพลาสมาที่เกิดขึ้นจะถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าที่มีขั้วตรงข้ามกับพลาสมาที่ เกิดขึ้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าดังกล่าวเป็นตำแหน่งของวัสดุฐาน ดังนั้น การตกสะสมของอนุภากไอออนหรือ พลาสมาที่เกิดขึ้นในกระบวนการอาร์กที่แกโทดเป็นไปตามกฎมือซ้าย (Fleming's law) ดังแสดงในรูป ที่ 2.16 ในตำแหน่งของขั้วแกโทดมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน จากนั้นมีการปรับให้ความสักย์ไฟฟ้าที่เป็น ค่าบวกในระดับที่สูง ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่บนผิวของแกโทดถูกเหนี่ยวนำจากไอออนบวกของ สักย์ไฟฟ้าที่เข้าไปกระตุ้น และจากการที่ไอออนบวกกับอิเล็กตรอนที่ขั้วแกโทดประพฤติตัวตามกฏ มือซ้าย จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กในทิศทางที่ตั้งฉากกับการเกลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้เกิด เป็นอนุภากของพลาสมา ดังนั้นเมื่อมีการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในขั้วแกโทดซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของ พลาสมาและมีการนำชิ้นงานหรือวัสดุฐานไปรองรับหรือติดอยู่กับขั้วแกโทด จะทำให้พลาสมาของ ธาตุที่เป็นแหล่งกำเนิดสามารถตกสะสมเป็นฟิล์มบนวัสดุฐานที่กำหนดได้[44, 47] การที่กระบวน ดังกล่าวนี้ใช้ระบบสุญญากาศในการควบคุมกรตกสะสมของอนุภาคบนชิ้นงาน ทำให้ประสิทธิภาพ ในการตกสะสมเป็นฟิล์มนั้นสามารถควบคุมได้



รูปที่ 2.16 กลไกการตกสะสมไอของพลาสมาในกระบวนการอาร์กที่แคโทค [48]

2.3.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนโดยเทคนิคตกสะสมไอเคมี

จากข้างต้นได้อธิบายหลักการและขั้นตอนในการเตรียมวัสดุฐานสำหรับการสังเคราะห์ท่อนา โนคาร์บอน โดยเทคนิคการอาร์คที่แคโทด ซึ่งในหัวข้อนี้จะอธิบายขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโน การ์บอนโดยอาศัย กระบวนการตกสะสมไอเคมีเชิงความร้อน (thermal chemical vapor deposition) ซึ่งมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

งานวิจัยของลิจิงซี (Lijie Ci) และคณะวิจัย [49] ได้ทำการทคลองสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน แบบสองชั้น (double-walled carbon nanotube, DWNT) ที่มีความหนาแน่นต่ำ (0.015 ±0.002 g/cm³) โดยความหนาแน่นที่ต่ำของ DWNT ที่ต่ำมีสาเหตุมาจากขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่และมีการ จัดเรียงตัวที่ส่งผลทำให้ความหนาแน่นต่ำ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในการปลูก DWNT อยู่ในช่วง 4.5 ถึง 14.8 นาโนเมตร โดยมีก่าเฉลี่ยอยู่ประมาณ 7.9 นาโนเมตร [49] โดยการใช้ฟิล์มเหล็กบางเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาในกระบวนการสังเกราะห์ ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางใน DWNTและการจัดเรียงตัวของ DWNT สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในดูคซับแสงและทำพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic)

การสังเคราะห์ DWNT ที่มีการจัดเรียงตัวแบบตั้งฉาก (vertically aligned DWNT) สามารถ สังเคราะห์โดยวิธี ตกสะสมไอเคมีโดยมีน้ำเป็นตัวช่วย (water- assisted CVD) ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งเป็นวิธีเดียวกับการสังเคราะห์ SWNT โดยก่อนการสังเคราะห์ต้องทำการเคลือบแผ่นซิลิกอนด้วย ฟิล์มอะลูมิเนียม (Al) ความหนา 10 นาโนเมตร โดยใช้ Al₂O, ในการเกลือบ ซึ่งจะเป็นตัวกั้นระหว่าง ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นฟิล์มเหล็ก (Fe) ซึ่งมีความหนา 1 ถึง 5 นาโนเมตรกับแผ่นซิลิกอนขั้นตอนการ เคลือบดังกล่าวจะใช้การระเหยทางความร้อนของลำไอออน (e-beam thermal evaporator) สำหรับการ ปลูกด้วย CVDโดยทั่วไปใช้เอททีลีน (ethylene) เป็นตัวให้การ์บอนและใช้การผสมระหว่างแก๊ส อาร์กอนกับไฮโครเจน Ar/H, (H, กิดเป็น 15%) เป็นตัวพาแก๊ส เริ่มจากให้ Ar/H, ในสัคส่วน 300 sccm ้ปล่อยเข้าไปในท่ออะลูมินาที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 43 มิลลิเมตร โดยอุณหภูมิของเตาที่ใช้อยู่ที่ 750 ถึง 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอณหภมิระดับเดียวกันที่ใช้ในการปลก CNT โดยทั่วไป ในขั้นตอน การสังเคราะห์ จะพิ่มอัตราส่วนของแก๊ส Ar/H, จาก 300 เป็น 1300 sccm เข้าไปในท่ออะลูมินาและใช้ แก๊ส Ar/H, ในสัคส่วน 80 sccm ปล่อยเข้าไปในขวครูปชมพูที่บรรจุน้ำ เพื่อทำให้เกิดฟองอากาศ เกิดขึ้นในขวดโหลซึ่งอยู่ในอุณภูมิห้อง จากนั้นทำการปล่อยแก็สเอททีลีน ในสัดส่วน 100 sccm เข้า ้ไปในท่ออะลูมินาต่างหาก ซึ่งกระบวนการนี้ใช้เวลา 5 ถึง 30 นาที ขึ้นอยู่กับความยาวของ CNT หรือ ้ความหนาของฟิล์ม CNT ที่ต้องการ เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการทำการรอให้อุณหภูมิเตาลดลงจนถึง อุณหภูมิห้องโคยที่การปล่อยแก๊ส Ar/H, ตลอดกระบวนการ



รูปที่ 2.17 ท่อนาโนการ์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธี water- assisted CVD [16]

ปี 2004 เคนจิ ฮาตะ (K.Hata)และคณะวิจัย [16] ได้พยายามสังเคราะห์ท่อนาโนการ์บอนแบบ ชั้นเดียว (single wall carbon nanotube, SWNTs) โดยการสังเคราะห์ SWNTs ใช้วิธี CVD ทำการ สังเคราะห์โดยใช้ท่อ quartz ขนาดเส้นผ่านสูนย์กลาง 1 นิ้ว ซึ่งมีความยาวของท่อ 15 นิ้ว ไอน้ำที่ให้เข้า

้ไปในระบบจะใช้แก๊สเป็นตัวพา โดยไอน้ำดังกล่าวมาจากฟองอากาศของน้ำที่ทำให้เกิดขึ้นคล้ายกับ การสังเคราะห์ DWNT ที่กล่าวไปแล้ว สำหรับแก๊สที่ใช้ได้แก่แก๊สอาร์กอน (99.9999%) หรือฮีเลียม (99.9999%) ผสมกับแก๊สไฮโครเจน 40% (99.99999%) โคยแก๊สเหล่านี้จะถูกปล่อยในปริมาณ 1000 cm³ ที่ STP ต่อนาที แก๊สเหล่านี้เป็นตัวควบคุมบรรยากาศภายในระบบที่ใช้สังเคราะห์รวมถึงเป็นตัว ้ควบคุมปริมาณไอน้ำที่ให้เข้าไปในระบบ สำหรับการปลูก SWNTs นั้นใช้แก๊สเอสทีลีน (99.999%) เป็นตัวให้การ์บอนในการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์SWNTs ใช้อนุภาคนาโน ของ Fe ซึ่งเตรียมจากการสะปัตเตอริ่งฟิล์มโลหะของ FeCl, โดยการสะปัตเตอริ่งจะสร้างฟิล์มบางที่ แตกต่างกัน ได้แก่ Fe (1 nm) Al(10 nm)/Fe(1 nm) Al₂O₃ (10 nm)/Fe(1 nm) และ Al₂O₃(10 nm)/Co(1nm) ซึ่งจะใช้เคลือบบนแผ่นวัสคุฐานที่เป็นซิลิกอนเวเฟอร์, แผ่นควอตซ์หรือโลหะฟรอยด์ จากนั้นนำเข้าเตาเพื่อทำการสังเคราะห์ เริ่มจากการปล่อยแก๊สเอททีลีนในปริมาณ 10-150 cm³ STP ต่อ นาที ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส จากนั้นให้ไอน้ำที่มีความเข้มข้น 20 ppm ถึง 500 ppm เข้าไปใน ระหว่างการปลูกเป็นเวลา 10 นาที ความเข้มข้นของไอน้ำที่เหมาะสมจะเป็นตัวกำหนดพารามิเตอร์ใน กระบวนการในการสังเคราะห์ เช่น อุณหภูมิในการสังเคราะห์ อัตราในการปล่อยแก๊สเอททีลีน ตัวเร่ง และเตาที่ใช้ในการสังเคราะห์ เป็นต้น สำหรับ SWNT ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเรียงติดกันคล้ายกับ เป็นป่า มีความสูง 2.5 มิลลิเมตร [16] โดยใช้ Al₂O3 (10 nm)/Fe(1 nm) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบอยู่ บนแผ่นซิลิกอนที่มีความหนา 600 นาโนเมตร ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 10 นาที ใช้แก๊สเอททีลีนเป็นตัวให้คาร์บอนที่เป็นแก๊สในปริมาณ 100 sccm และใช้ไอน้ำที่มี ความเข้มข้น 175 ppm

MAI UNIVE

ถ้าข้อนไปในปี 2002 ขูรอล (Ural) และคณะวิจัย [50] ได้พัฒนาการสังเคราะห์ SWNTs แบบ ทำให้จัดเรียงด้วกันอย่างเป็นระเบียบ (aligned single-walled carbon nanotubes) โดยสามารถควบคุม กระบวนสังเคราะห์ได้ผ่านกระบวนการควบคุมทิศทางการเดิบ โตของท่อนาโนคาร์บอนในระหว่าง การสังเคราะห์ (in situ) โดยใช้กระบวนการปลูก SWNT แบบ CVD และมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป ในระบบ CVD โดยตรง ทำให้ SWNTs มีการจัดเรียงตัวตามแนวของสนามไฟฟ้า การสังเคราะห์เริ่ม จากนำแผ่นซิลิกอนที่มีความหนา 1.85 ไมโครเมตร มาทำการให้ความร้อนจนเกิดเป็นชั้นซิลิกอนได ออกไซด์ซึ่งใช้เป็นวัสดุฐานในการสังเคราะห์ SWNTs จากนั้นใช้โลหะโมลิบดินัมนำมาทำเป็น อิเล็กโทรดเพื่อทำให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นบนวัสดุฐานดังแสดงในภาพที่ 2.18a ตัวอิเล็กโทรดถูกสร้าง โดยวิธีโฟโตลิโทกราฟฟี (photolithography) เพื่อให้มีความหนา 50 หรือ 100 นาโนเมตร ระยะห่าง ระหว่างโมลิบดินัมอิเล็กโทรดเท่ากับ 10 ไมโครเมตร จากนั้นทำลวดลายของตัวตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) Fe/Mo ลงบนโมลิบดินัมอิเล็กโทรดทั้งสองข้าง โดยออกแบบให้มีลักษณะเป็นแถบยาว ขนาด 5 μm x 0.4 cm ดังแสดงในรูปที่ 2.18b การสร้างลวดลายของตัวเร่งปฏิกิริยา มีการใช้โพลิเมทิล เมทาใกรเลต (poly(methylmethacrylate)) หรือ (PMMA) และ โฟโตรีซิส (photoresist) เกลือบไปบน ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้อนกันสองชั้น แล้วใช้ออกซิเจนพลาสมาในการทำโฟโตลิโทกราฟฟี เพื่อแกะลวดลาย บนชั้นที่กลุมด้วยโฟโตรีซิส บริเวณที่ไม่ถูกปกกลุมด้วยโฟโตรีซิสจะถูกกัดออกด้วยออกซิเจน พลาสมา จากนั้นทำการล้างและดึง PMMA ออกในสารละลายอะซิโตน

เมื่อได้ตัวเร่งปฏิกิริขาอขู่บนอิเล็กโทรดตามที่ต้องการ จึงเข้าสู่กระบวนการ CVD ในขั้นตอน ของการปลูก SWNTs โดยออกแบบระบบ CVD ให้สามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปในโมลิบดินัม อิเล็กโทรดได้ในระหว่างการปลูก SWNTs โดยที่กระแสหรือศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปในโมลิบดินัม อิเล็กโทรดงะมีแรงดันในช่วง 3–20 โวลต์ ขั้นตอนการปลูกใช้อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สมีเทนกับแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สเอททีลีนในสัดส่วน 720 500 และ 12 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ แก๊สไฮโดรเจนถูกปล่อยตลอดเวลาในช่วงที่ให้ความร้อนและช่วงเย็น ตัวเพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์บนอิเล็กโทรดโมลิบดินัม หลังการสังเคราะห์พบว่า SWNTs ที่ได้มี การจัดเรียงตัวเป็นสะพานเชื่อมระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสองด้าน ซึ่งพบว่าการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 โวลต์ใป ที่อิเล็กโทรดที่ห่างกัน 10 ไมโกรเมตรเป็นเงื่อนไขที่ทำให้เกิด SWNTs จัดเรียงตัวกันระหว่าง อิเล็กโทรดได้ดีที่สุด [50] การที่ SWNTs มีทิศทางการจัดเรียงตัวอยู่ระหว่างอิเล็กโทรดทั้งสองเป็นผล มาจากเส้นสนามไฟฟ้าที่การกระจายตัวกันอยู่ ทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์เหนี่ยวนำให้ SWNTs มีการ จัดเรียงตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับอิเล็กโทรดเป็นทิศทางเดียวกับศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปในอิเล็กโทรดจั แสดงในรูปที่ 2.18c



รูปที่ 2.18 ลักษณะของชิ้นงานที่เตรียมสำหรับการสังเคราะห์ SWNTs (a) แสดงชั้นของผิววัสคุฐาน และองค์ประกอบของขั้ว (b) ภาพถ่ายลักษณะของชิ้นงานจากมุมบน (c) ทิศทางของเส้นสนามไฟฟ้า ที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของชิ้นงาน [50]

2.4 การประยุกต์ใช้งานแกรฟีนสำหรับใช้เป็นอุปกรณ์เซนเซอร์

หัวข้อนี้จะกล่าวถึงข้อดีของแกรฟีนในการใช้เป็นแก๊สเซนเซอร์ โดยยกตัวอย่างการศึกษาการ ตอบสนองของแกรฟีนต่อแก๊ส อาทิเช่น แอมโมเนีย (NH₃) ในโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ไฮโครเจน (H₂) การ์บอนมอนอกไซด์(CO) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์(SO₂) และไฮโครเจนซัลไพล์ H₂S เป็นต้น ซึ่ง รวมถึงสารประกอบพวกสารอินทรีย์ระเหย กลไกของการตรวจจับแก๊สที่มีการเปลี่ยนแปลงจึงเป็นสิ่ง ที่ต้องพิจารณา

แกรฟินมีสมบัติที่สามารถคัคแปลงและประยุกต์ใช้งานได้ในหลายรูปแบบ สมบัติที่โคคเค่น ของแกรฟินคือเป็นวัสคุที่มีความหนาอยู่ในระคับชั้นอะตอมซึ่งเป็นการรวมกันเป็นชั้นของวัสคุที่มี โครงสร้างสองมิติที่มีความเสถียรในอุณหภูมิห้อง อิเล็กตรอนในแกรฟินเกลื่อนที่โดยการกระเจิงของ อิเล็กตรอนซึ่งทำให้มีความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ (ballistic transport) และมีขนาดของพื้นผิวกว้าง เมื่อ นำแกรฟินมาประยุกต์ใช้งานร่วมกับส่วนประกอบอื่น โดยทำหน้าที่จำเพาะตามสมบัติการนำไฟฟ้าที่ สูงและการกระเจิงอิเล็กตรอนผ่านโครงสร้างโดยตรงทำให้สัญญาณรบกวนที่เกิดจากแกรฟินมีค่าต่ำ ซึ่งเหมาะในการใช้งานอุปกรณ์ตรวจจับทางเคมี (chemical sensor) หรือกี่คือใช้ในการตรวจวัดแก๊ส หรือที่เรียกว่า "เซนเซอร์แก๊ส" (gas sensor) ดังนั้นการศึกษาการใช้แกรฟินเป็นวัสคุฐานของเซนเซอร์ แก๊ส (graphene-based gas/vapor) จึงเป็นที่นิยม โดยสังเกตจากจำนวนผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในหัวเรื่องที่ เกี๋ยวข้องกับเซนเซอร์แก๊สที่ทำโดยใช้แกรฟินตั้งแต่ปี 2007 เป็นต้นไป ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงจำนวนงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับแกรฟืนในการเป็นวัสดุฐานของเซนเซอร์ แก๊สต่อปี ในช่วงปี 2007 ถึง 2014 [7]

งานวิจัยแรกที่ใช้แกรฟินในการตรวจวัดโมเลกุลแก๊สตีพิมพ์ครั้งแรกในปี 2007 โดยเซสดิน (Schedin) และคณะวิจัย [51] โดยออกแบบและสร้างตัวเซนเซอร์ที่ทำจากแกรฟินที่มีขนาดในช่วง ใมโครเมตร โดยพบว่าแกรฟินสามารถตรวจวัดสัญญาณเมื่อแกรฟินจับ(adsorption)หรือปล่อย (desorption) โมเลกุลเดี่ยวของแก๊สได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 สำหรับรูปที่ 2.20(a) แสดงสภาพความ ด้านทานของแกรฟืนเมื่อมีการปล่อยแก๊สไนโครเจนไดออกไซด์ (NO₂) เข้าไปในระบบ โดยใช้การวัด ก่าความด้านทานแบบฮอลล์ (Hall) เส้นกราฟสีน้ำเงินแสดงถึงการปล่อยแก็สเข้าไปในระบบทำให้ ระดับความด้านทานของแกรฟืนจะมีก่าที่ลดลง โดยแกรฟืนได้มีโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนได ออกไซด์เกาะบนผิวแกรฟืน จึงมีผลทำให้ความด้านของแกรฟืนมีก่า ลดลงตามระยะเวลาที่ทำการวัด ดั้งแต่ 0 ถึง 600 วินาที สำหรับเส้นสีแดงบ่งบอกถึงพฤติกรรมในทางตรงกันข้ามของแกรฟืน โดย ปล่อยโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ออกไป เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 50 องศาเซลเซียส ทำให้ก่าความด้านทานในแกรฟืนมีก่าที่สูงขึ้น เมื่อทดสอบกับแก๊สอ้างอิงโดยเป็นการวัดก่าความ ด้านทานของแกรฟืนในบรรยากาศของแก๊สฮีเลียม (He) ดังในเส้นกราฟสีเขียวในรูปที่ 2a เพื่อ วิเกราะห์ผลให้เห็นความแตกต่างอย่างชัดเจน จากนั้นจึงนำอัตราการเปลี่ยนแปลงของระดับก่าความ ด้านที่เกิดขึ้นมาวิเกราะห์เทียบกับจำนวนของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ที่ยึดเกาะและหลุด ออกจากแกรฟืนดังแสดงในรูปที่ 2.2(b)-(c)



รูปที่ 2.20 การวัดการตอบสนองต่อแก๊สในโตรเจนใดออกไซด์ของแกรฟีน (a) โดยการวัดก่าความ ต้านทานของแกรฟีนในระหว่างที่ปล่อยแก๊ส (b-c) การเปลี่ยนแปลงก่าความต้านทานเทียบกับปริมาณ ความหนาแน่นของโมเลกุลแก๊สที่ยึดเกาะและหลุดออกบนพื้นผิวของแกรฟีน [7]

serv

เซนเซอร์เป็นเครื่องมือที่มีวัตถุประสงค์ในการตรวจจับลักษณะเฉพาะบางอย่างที่มีอยู่ใน สภาพแวคล้อมนั้นก็คือเป็นการตรวจพบเหตุกาณ์หรือตรวจพบการเปลี่ยนแปลงในเชิงปริมาณของสิ่ง ที่สนใจ โดยให้ผลลัพธ์ออกมาในการเปลี่ยนแปลงรูปแบบสัญญาณทางไฟฟ้าและทางแสง จาก รูปแบบที่แตกต่างของปฏิกิริยากับสภาพแก๊สภายนอก สามารถใช้ในการจำแนกประเภทของเซนเซอร์ แก๊สได้ดังนี้ เซนเซอร์ตรวจวัดกวามต้านทานเมื่อสภาพแวคล้อมมีการเปลี่ยนแปลง (chemiresistor) ทรานซิสเตอร์ที่ทำจากซิลิกอน (silicon-based field-effect transistor ,FET) เซนเซอร์แบบเก็บประจุ (capacitance sensor ,CS) เซนเซอร์พื้นผิว (surface work function change transistor ,SWF) เซนเซอร์ ตรวจจับคลื่นจากพื้นผิว (surface acoustic wave change transistor ,SAW) เซนเซอร์ตรวจจับแสงที่ เดินทางผ่านเส้นใยนำแสง (optical fiber sensor ,OFS) เป็นต้น โดยส่วนใหญ่เซนเซอร์แก๊สจะทำการ ตรวจวัดความต้านทานที่เปลี่ยนไปเมื่อสภาพแวดล้อมมีการเปลี่ยนแปลงซึ่งเป็นรูปแบบที่นิยมใช้ใน การออกแบบเซนเซอร์แก๊ส เช่นที่แสดงในรูปที่ 2.21 เนื่องจากมีรูปโครงสร้างที่ง่ายไม่ซับซ้อน นำไปใช้งานหรือจัดการได้สะดวก สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิห้องและใช้ต้นทุนในการสร้างที่ไม่ มาก หลักการคือ ใช้การให้ศักย์ไฟฟ้าแก่เซนเซอร์แก๊สทั้งสองข้างของตัวขั้วอิเล็กโทรดของชิ้นงาน และทำการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของกระแสที่ให้ออกมาจากชิ้นงานเมื่อมีส่วนผสมของแก๊สเข้า ไปในระบบตรวจวัด



รูปที่ 2.21 (a) ตัวอย่างชิ้นงานแก๊สเซนเซอร์แบบ chemiresistor โดยมีความแตกต่างเมื่อเทียบกับ ชิ้นงานแบบ (b) FET [7]

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซนเซอร์แก๊สสามารถวิเคราะห์จากปัจจัยคังต่อไปนี้ได้แก่ วัด จากก่าอัตราส่วนความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเมื่อชิ้นงานมีการทคสอบด้วยการปล่อยแก๊ส เข้าไปในระบบ นิยามเป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงของก่าความต้านทานเทียบกับความต้านทานเริ่มต้น ได้จากความสัมพันธ์ได้ดังสมการ 2.24

Response (%)=
$$\left(\frac{R_a - R_g}{R_a}\right) \times 100$$
 (2.24)

เมื่อ \mathbf{R}_{a} คือค่าความด้านทานของชิ้นงานในบรรยากาศปกติ \mathbf{R}_{g} คือ ค่าความด้านทานของชิ้นงานใน บรรยากาศที่มีแก๊สเป็นส่วนประกอบ การพิจารณาในส่วนของความด้านทานที่เปลี่ยนไป ส่วนหนึ่งใช้ ในการวิเคราะห์เพื่อหาค่าความเข้มข้นต่ำที่สุดของแก๊สทดสอบที่สามารถทำให้เกิดสัญญาณจาก ตัวเซนเซอร์ ซึ่งสัญญาณดังกล่าวต้องมีค่าที่มากกว่าสัญญาณที่เกิดการสัญญาณรบกวนโดยทั่วไปของ เซนเซอร์ เรียกค่านี้ว่า "ความเข้มข้นของแก๊สที่ต่ำที่สุดที่สามารถตรวจวัดได้ในบรรยากาศ (LOD)" จากนั้นพิจารณาความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สของเซนเซอร์ ได้แก่ ระยะเวลาในการ ตอบสนองของแก๊สที่เรียกว่า "ช่วงเวลาในการตอบสนอง" (response times , T_{res}) คือช่วงของตำแหน่ง เวลาที่เซนเซอร์มีการเปลี่ยนความต้านทานจาก 0% ถึง 90% หลังจากเริ่มปล่อยแก๊สและระยะเวลาใน การกลับสู่สมดุลของแก๊สที่เรียกว่า "ช่วงเวลาในการคืนสภาพ" (recovery times , T_{res}) คือ ช่วงของ ตำแหน่งเวลาที่เซนเซอร์มีการเปลี่ยนความต้านทานจาก 100% ถึง 10% หลังจากเริ่มปิดแก๊ส นอกจากนั้นสามารถหาสัดส่วน (detectivity, **D**) ที่เป็นอัตราส่วนระหว่างค่าของการสนองต่อแก๊ส เป้าหมาย (S_c) ค่าการตอบสนองของแก๊สที่ถูกรบกวน (S_i) นิยามได้ดังนี้

$$D = \frac{S_c}{S_i}$$
(2.25)

จากหลักการและปัจจัยในการวิเคราะห์ผลของการทดสอบเซนเซอร์แก๊สสามารถไปวิเคราะห์และทำ ผลให้อยู่ในรูปแบบของการนำเสนอดังแสดงในรูปที่ 2.22 (a-b) ซึ่งเป็นผลของเซนเซอร์ที่ทำจากรีดิวซ์ แกรฟืน (reduced graphene oxide ,rGO) ซึ่งทดสอบการตอบสนองต่อไดเมททิลฟอสฟอเนต (dimethyl methylphosphonate ,DMMP)



รูปที่ 2.22 (a) ตัวอย่างการวิเคราะห์ผลของเซนเซอร์ที่ทำจากแกรฟืนรีดิวซ์ทดสอบโดยใช้ DMMP เป็น แก๊สเป้าหมาย (b) ทดสอบโดยมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ทดสอบ (c) การทดสอบ เปรียบเทียบผลในการตอบสนองของเซนเซอร์เทียบกับแก๊สชนิดอื่น (d) กราฟการตอบสนองของแก รฟืนรีดิวซ์ที่กวามเข้มข้น 80 ppm [7]

แกรฟืนเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อยทางเคมี ทำให้มีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าและมีสมบัติที่ โคดเด่นในเรื่องของการเกลื่อนของประจุภายในโครงสร้างอะตอมแบบเบลลิสติก (ballistic transport) ซึ่งเกิดได้ในวัสดุสองมิติ ดังนั้นแกรฟืนจึงเป็นหนึ่งในวัสดุที่มีความเหมาะสมในการเจือหรือนำไปใช้ เป็นส่วนประกอบเพื่อใช้งานกับวัสดุชนิดอื่น แกรฟืนสามารถเป็นสารกึ่งตัวนำได้ในสภาวะปกติ ซึ่ง สภาพการนำไฟฟ้าของแกรฟืนจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของประจุ สำหรับเซนเซอร์แก๊สแบบ ตรวจวัดความด้านทานเมื่อสภาพแวดล้อมมีการเปลี่ยนแปลง การตรวจวัดของวัสดุแสดงให้เห็นถึงการ ตอบสนองจากภายนอกทำให้สภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุมีการเปลี่ยนแปลง โดยเกิดจากการ เปลี่ยนแปลงกวามหนาแน่นของอิเล็กตอนหรือโฮล สำหรับวัสดุที่เป็นก้อนและมีความพรุนจะมี ปริมาณของพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง ทำให้โมเลกุลแก๊สเกาะบนผลบนพื้นที่ผิวดังกล่าวได้มากและด้วยเหตุ นี้เมื่อเกิดการสัมผัสระหว่างโมเลกุลแก๊สกับผิวของแกรฟืนตัวโมเลกลุแก๊สจะจับกับอิเล็กตรอนจาก วัสดุที่ผิวหรือให้อิเล็กตรอนเข้าไปที่ผิววัสดุ ทำให้มีการเปลี่ยนความหนาแน่นของประจุในสารกึ่ง ตัวนำ

ความแตกต่างของการเจือและเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาอาจส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงชนิด ของสารกึ่งตัวนำในกรณีของแกรฟีน เช่น สารกึ่งตัวนำแบบ p มีความหนาแน่นของโฮลที่มากกว่า อิเล็กตรอนทำให้ในสารกึ่งตัวนำแบบ p ให้โฮลเป็นประจุหลักและมีอิเล็กตรอนเป็นประจุรอง ส่วนใน กรณีของสารกึ่งตัวนำแบบ n จะมีรูปแบบที่ตรงข้ามกับแบบ p คือ มีปริมาณความหนาแน่นของ อิเล็กตรอนที่มากกว่าโฮลและให้อิเล็กตรอนเป็นประจุหลักให้โฮลเป็นประจุรอง เฉพาะในกรณีของ ในสารกึ่งตัวแบบ n ยกตัวอย่าง เช่น สำหรับแกรฟืนที่แสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำแบบ n เมื่อนำมา ทำการรีดิวซ์ด้วยแอมโนเนีย (NH₂) ทำให้อิเล็กตรอนจากโมเลกุลของแก๊สเข้าไปเพิ่มความหนาแน่น ของอิเล็กตรอนซึ่งมีผลทำให้สภาพความด้านทานทางไฟฟ้าของแกรฟืนมีก่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.23c แต่ในทางตรงกันข้ามถ้ามีการเผาออกซิเดชั่นในบรรยากาศ เช่น การใช้แก๊ส NO₂ จะทำให้ โมเลกุลของแก๊สเข้าไปเพิ่มความหนาแน่นของโฮลในแกรฟืนโดยการดึงเอาอิเล็กตรอนบางส่วน ออกไป โดยจะมีผลทำให้ล่าสภาพความด้านทานทางไฟฟ้าของแกรฟืนสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.23b ซึ่งกลไกที่เกิดขึ้นในข้างต้นนี้นิยามโดย "oxygen anion barrier model" ในรูปที่ 2.23 ที่ใช้อธิบายกลไก ในการตรวจจับแก๊สในสารกึ่งตัวนำแบบโลหะออกไซด์



รูปที่ 2.23 กลไกการตรวจจับแก๊สของเซนเซอร์แบบตรวจวัคความต้านทานเมื่อสภาพแวคล้อมมีการ เปลี่ยนแปลง (a) ในสภาวะสมคุล (b) ในสภาวะที่ถูกออกซิไคซ์เพื่อเพิ่มความหนาแน่นของโฮลทำให้ ้ก่าความต้านทานมีก่าสูงขึ้น (c) ในสภาวะที่ถูกรีคิวซ์เพื่อเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทำให้ ความต้านทานมีค่าที่ต่ำลง [7]

າຣີນหາวิทยาลัยเชี

2.4.1 การดัดแปลงสมบัติของแกรฟีนโดยการเจือ

้งานวิจัยของเฟิง(Feng) และคณะ [52] ที่ได้ทำการศึกษาสมบัติของแกรฟืนที่สังเคราะห์จาก กระบวนตกสะสมไอเคมีบนแผ่นทองแคงบาง โคยใช้แก๊สมีเทนและแอมโมเนียในกระบวนการ สังเคราะห์ (ambient pressure chemical vapor deposition, AP-CVD) ซึ่งในระบบมีการใช้บรรยากาศ ของแอม โมเนีย (NH.) เพื่อทำปฏิกิริยาทางเกมีของการสังเคราะห์แกรฟีนตั้งแต่อุณหภูมิ 750 ถึง 950 ้องศาเซลเซียส ซึ่งแต่ละเงื่อนไขของการสังเคราะห์ใช้การจำแนกเวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (10 – 60 นาที) โดยแกรฟืนที่ได้จากกระบวนการในข้างต้นเรียกกว่า แกรฟืนเจือด้วยในโตรเจน (nitrogen-doped graphene, NG)

แกรฟินทั้งหมดที่ได้จากการสังเคราะห์จะถูกนำมาตรวจสอบและศึกษาสมบัติเบื้องต้นโดยรา มานสเปกตรัม ซึ่งทำการตรวจสอบหลังจากที่เคลื่อนย้ายแกรฟินจากแผ่นทองแดงไปบนวัสดุฐาน เช่น ซิลิกอนไดออกไซด์หรือแผ่นควอซต์ ในการตรวจสอบที่ใช้รามานสเปกตรัมอาศัยผลจากรามาน สเปกตรัมของแกรฟินบริสุทธิ์ (pristine graphene ,PG) เป็นตัวอ้างอิงเทียบกับค่าที่ได้จาก NG โดย เปลี่ยนอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 รามานสเปกตรัมของ NG และ PG (ซ้าย) เจือในโตรเจน 10 นาที ที่อุณหภูมิ 750,800,850 และ 950 องศาเซลเซียส (ขวา) เจือในโตรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 10,30 และ 60 นา ที่ ตามลำดับ [52]

รามานสเปกตรัมของ NG ในรูปที่ 5 เมื่อเปรียบเทียบกับรามานสเปกตรัมของ PG พิจารณา อัตราส่วนระหว่างความเข้มของจุด 2D และ G ของรามานสเปกตรัมจะพบความไม่สมบูรณ์ที่เกิดขึ้น ในผลึกของแกรฟีนจากการเจือด้วยในโตรเจน ซึ่งผลที่ได้จากการตรวจสอบโดยรามานสเปกตรัม นำไปสร้างเป็นแผนภาพจำลองของแกรฟีนที่ทำการตรวจวัดเรียกว่า เทคนิคภาพรามาน (Raman mapping) โดยใช้ก่าอัตราส่วนของความเข้มของจุด 2D และ G (I₂₀/I_G) ในแต่ละตำแหน่งของชิ้นงาน มาใช้สร้างภาพจำลองของชิ้นงานผ่านการสแกนด้วยรามานสเปกตรัม ดังแสดงในรูปที่ 2.25 ซึ่งแต่ละ บริเวณจะประกอบด้วยสีที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับค่าของ I₂₀/I_G ตั้งแต่ 0 ถึง 5 เช่นในรูปที่ 2.25A เป็น ชิ้นงาน PG บริเวณส่วนใหญ่เป็นสีเขียวและสีเหลืองที่มีค่า I₂₀/I_G ตั้งแต่ 0 ถึง 5 เช่นในรูปที่ 2.25A เป็น ในแกรฟีนแบบชั้นเดียว (monolayer graphene) ซึ่งเป็นลักษณะของผลึกแกรฟีนที่มีความสมบูรณ์สูง ส่วนบริเวณสีน้ำเงินมีก่า I₂₀/I_G เท่ากับ 2 เป็นบริเวณที่พบแกรฟีนที่เป็นชั้นบาง โดยจากการคำนวณ พบว่าร้อยละ 94 ของพื้นที่ที่งัหมดบนผิวชิ้นงานมีก่า I₂₀/I_G ที่มากกว่าหรือเท่า 2 นั้นหมายถึงมีพื้นที่ เพียงร้อยละ 6 ที่เป็นบริเวณของแกรฟีนบาง ซึ่งเมื่อเทียบกับ NG ในรูปที่ 2.25B พบว่ามีสัคส่วนของ แกรฟีนทั้งสองแบบใกล้เคียงกัน



รูปที่ 2.25 รามานสเปกตรัมในโหมดของการสร้างภาพจำลองของชิ้นงาน (A) PG และ (B) NG [52]

จากนั้นทำการวิเคราะห์เพื่อครวจสอบสัดส่วนและองค์ประกอบของชิ้นงาน NG ที่สังเคราะห์ ที่อุณหภูมิ 850 องสาเซลเซียส ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ซึ่งผลแสดงคังใน รูปที่ 2.26 โดยแบ่งการตรวจสอบเป็นสองแบบคือตรวจหา (1) ธาตุการ์บอนและ (2) ในโตรเจนที่อยู่ บนชิ้นงาน จากรูปที่ 2.26A พิจารณาความเข้มของ C1s ที่พลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 284.6 eV มีจุดยอด ที่ความเข้มสูงที่สุด ซึ่งเป็นตำแหน่งระดับพลังงานของแกร ไฟด์ที่มีโครงสร้างออบิทัลเป็นแบบ sp² ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่า บริเวณคังกล่าวมีโครงสร้างของพันธะการ์บอนอยู่จริง นอกจากนั้นพบว่ามี จุดยอดเกิดขึ้นในตำแหน่งอื่น 285.8 eV และ 288.2 eV ใกล้กับจุดยอดหลักซึ่งเป็นจุดยอดของพันธะ ระหว่างการ์บอนและไนโตรเจน (C-N) จากนั้นในรูปที่ 2.26B พิจารณาคาวามเข้มของ NIs ซึ่งสามารถ หาสัดส่วนของไนโตรเจนที่มีอยู่ในชิ้นงานคิดเป็นร้อยละ 2.25 จากธาตุทั้งหมดที่มีอยู่ในชิ้นงาน โดย ในรูป 2.26B สามารถตรวจสอบหาลักษณะของตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนที่แทรกด้วอยู่ในโครงสร้าง ของการ์บอน พบว่าอะตอมไนโตรเจนแทรกด้วอยู่ในแกรฟินมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 400.6 eV เป็นจุดยอดที่มีความเข้มสูงสุดซึ่งแสดงถึงว่ามีในโตรเจนจำนวนมากเข้าไปแทรกด้วในลักษณะที่ไป แทนที่อะตอมคาร์บอน (substitutional) ในแกรฟินดังแสดงในรูปที่ 2.27B-C และมีอะตอมไนโตรเจน ส่วนน้อยที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 398.6 eV ซึ่งเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของแกรฟินในลักษณะที่ เป็นจันระแบบไฟริดินิก pyridinic N)



รูปที่ 2.26 สเปตรัม XPS เพื่อตรวจสอบ โครงสร้างอะตอมของชิ้นงาน (A) คาร์บอนและสัดส่วนของ ธาตุเจือ (B) ในโตรเจน [52]



รูปที่ 2.27 แบบจำลองโครงสร้างของ (A) PG ที่เจือด้วยอะตอมของในโตรเจน (B-C)ในลักษณะของ การแทนที่อะตอมการ์บอน [52] อะตอมสีฟ้าแทนตำแหน่งอะตอมของธาตุในโตรเจนและอะตอมสี ขาวแทนตำแหน่งอะตอมของธาตุการ์บอน

Copyright[©] by Chiang Mai University

กลุ่มวิจัยของรูลทาว (Ruitao) และคณะ [53] ได้ศึกษาว่าการเจือในโตรเจนในแกรฟืนส่งผล โดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมและสมบัติในการเป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งในหลายงานวิจัยพยายาม นำเสนอการประยุกต์ใช้แกรฟืนที่เจือด้วยในโตรเจนและวิธีการเจือในหลายรูปแบบยกตัวอน่า เช่น เหยา (Zhao) และคณะวิจัย [54] ทำการเตรียมแกรฟืนที่เจือด้วยในโตรเจนที่มีความหนาหนึ่งชั้น อะตอม (monolayer) โดยใช้กระบวนตกสะสมไอเคมีที่ความดันต่ำ (low-pressure chemical vapor deposition, LP-CVD) พบว่าอะตอมในโตรเจนที่เข้าไปอยู่ในแกรฟืนจะเป็นการแทนที่อะตอมของ การ์บอนเพียงหนึ่งอะตอมจากทั้งหมดหกอะตอมในโครงสร้างแกรฟืนเรียกว่า "การแทนที่เดี่ยว" (single substitution) หรือ N₁ ต่อมาเดง (Deng) และวิจัย [55] ศึกษาการสังเคราะห์แกรฟินที่เจือด้วย ในโตรเจนแบบหลายชั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ในการเจืออะตอมของธาตุในโตรเจนแบบ แทนที่อะตอมการ์บอนบนแกรฟิน พบว่าอะตอมของในโตรเจนสามารถเจือแบบแทนที่อะตอม การ์บอนในโครงสร้างของแกรฟินได้มากกว่าหนึ่งอะตอมเรียกว่า "การแทนที่กู่" (double substitution) หรือ N₂

งานวิจัยข้างต้นเป็นการเจือในโตรเจนในแบบแทนที่อะตอมการ์บอนแต่สำหรับการเจือ ้อะตอมในโตรเจนแบบแทนที่ระนาบ (sub-lattice) หรือการเจืออะตอมในโตรเจนในลักษณะที่เป็น ระนาบเดียวกันนั้น ได้ทำการศึกษาโดยสังเคราะห์แกรฟินที่เจือด้วยไนโตรเจนซึ่งใช้กระบวนตก สะสมไอเคมีในบรรยากาศของมีเทน (CH4) และแอมโมเนีย (NH4) ในการสังเคราะห์แกรฟันบนวัสคุ ฐานแผ่นทองแคงบาง แกรฟืนที่เจือค้วยในโตรเจน (NG) เป็นแกรฟืนที่มีความหนาหนึ่งชั้นอะตอม ซึ่ง สามารถย้าย NG จากแผ่นทองแคงไปบนวัสคุฐานอื่น เช่น แผ่นซิลิกอน หรือ TEM กริค จากนั้นจึงนำ NG ใปตรวจสอบด้วยเทคนิกรามานสเปกโตสโคปี โดยตรวจสอบสัดส่วนความเข้มระหว่าง I_D/I_G ของ รามานสเปกตรัม ถ้า $\mathbf{I}_{\mathrm{p}}/\mathbf{I}_{\mathrm{G}}$ มีค่าประมาณ 0.12 หมายถึงแกรฟืนที่ได้มีความเป็นผลึกที่สูง ซึ่งส่วนมาก พบในแกรฟืนที่ไม่ถูกเจือด้วยอะตอมของธาตุชนิดอื่น แต่ในกรณีของ NG มีค่า I_p/I_G อยู่ที่ประมาณ 1.00 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ามีอะตอมในโตรเจนจำนวนมากที่แทรกอยู่ในแกรฟืน ดังแสดงในรูปที่ 2.28A-B และเพื่อเป็นการยืนยันถึงการมีอยู่ของอะตอมในโตรเจนบนแกรฟีนจึงทำการตรวจสอบ ชิ้นงาน NG โดยใช้เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) แล้วเทียบระหว่างแกรฟืนที่ไม่ ้ผ่านการเจือกับ NG พบว่าผลของ XPS ที่ระดับพลังงาน 288.2 และ 285.8 eV มีความเข้มของพลังงาน ที่สูงขึ้นมากกว่าของแกรฟืนที่ไม่ถูกเจือ ซึ่งเป็นพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนกับในโตรเจนและ คาร์บอนกับออกซิเจน นอกจากนั้นเมื่อทำการตรวจสอบสเปกตรัมของ N1s ที่แสคงในรูปที่ 2.28D พบว่า ตำแหน่งที่ถูกเจือด้วยในโตรเจนในแกรฟีนเป็นไปได้สองแบบ คือ แบบแรก อะตอมในโตรเจน เข้าไปแทนที่อะตอมการ์บอน (substitutional N) มีพลังงานพันธะเท่ากับ 400.6 eV และแบบที่สอง อะตอมของในโตรเจนเข้าไปแทนแบบไพริดีน (pyridine-N) คือ ในวงแหวงหกเหลี่ยมจะมีอะตอมของ ธาตเจือแทรกอย่ 1 ตำแหน่ง มีพลังงานพันธะเท่ากับ 398.6 eV



รูปที่ 2.28(a) รามานสเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่าง GP กับ NG (b) รามานสเปกตรัมในโหมดของการ สแกนบนชิ้นงาน NG (Raman mappings) (c) XPS ของ C1s สำหรับ NG กับ GP (d) XPS ของ N1s สำหรับ PG [53]

จากรามานสเปกโตสโคปีและ XPS สรุปได้ว่า อะตอมของในโตรเจนจากแอมโมเนียสามารถ เจือในแกรฟืนได้โดย CVD มีการศึกษาเพื่อตรวจสอบลักษณะตำแหน่งของในโตรเจนในแกรฟืนโดย ใช้เทกนิก scanning tunneling microscopy (STM) ดังแสดงในรูปที่ 2.29a ตำแหน่งที่มีลูกศรชี้ คือ ตำแหน่งที่มีการเจือของอะตอม ในโตรเจนแบบ N2⁴⁴ คือ อะตอมของในโตรเจนถูกเจือในระนาบ เดียวกันซึ่งแตกต่างจากบริเวณที่ไม่ถูกเจือที่แสดงในกรอบสี่เหลี่ยมที่ไม่มีลูกศรชี้และในรูปที่ 2.29b มี กำลังขยายสูง สามารถสังเกตเห็นอะตอมการ์บอนและอะตอมไนโตรเจนที่ถูกเจือซึ่งสามารถสร้างเป็น แบบจำลองได้ดังในรูปที่ 2.29c ที่มีอะตอมของในโตรเจนสองอะตอมอยู่ในระนาบเดียวกัน



รูปที่ 2.29 (a) ภาพถ่าย STM ของ NG (b) ถูกขยายให้มีขนาคสเกลบาร์มีขนาค 4 อังสตรอม (c) ภาพ จำลองโครงสร้างแกรฟืนที่ถูกเจือจากในรูป b [53]

จากข้างต้นคณะวิจัยสามารถระบุลักษณะและการวางตัวของอะตอมในโตรเจนบนโครงสร้าง แกรฟืนในชิ้นงาน NG ได้ซึ่งเป็นแบบ N₂^{AA} โดยการวางตัวของอะตอมในโตรเจนในลักษณะดังกล่าว เป็นแบบ ซับแลตทิซ (sub-lattice) ของ A ดังในรูปที่ 2.30a ซึ่งแลตทิซย่อยจะมีลักษณะที่สามารถเกิด ได้หลายแบบดังตัวอย่างในรูปที่ 2.30B ที่ตำแหน่ง A แทนตำแหน่งซับแบตทิซแบบที่หนึ่ง (N₂^{AA}) และ ตำแหน่ง B แทนซับแลตทิซอีกชนิดหนึ่ง (N₂^{BB}) ซึ่งตำแหน่งเหล่านี้เป็นตำหนิที่สามารถเกิดขึ้นได้จาก การเจืออะตอมในโตรเจนบนแกรฟืน



รูปที่ 2.30 แบบจำลองโครงสร้างของการเจือในโตรบนแกรฟีน (a) N_2^{AA} (b) N_2^{BB} [53]
เทคนิค STM สามารถคำนวณพลังงานที่ใช้ในการทำให้เกิดการเจือสำหรับอะตอมในโตรเจน มีการวางตำแหน่งที่แตกต่างกันได้ การเจือแบบแทนที่ด้วยในโตรเจนบนแกรฟืนเพียงอะตอมเดียว (N₁) พลังงานที่ใช้มีค่าที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับการเจือแบบ N₂^{AA} ดังแสดงในรูปที่ 12.31a ส่วนรูปที่ 2.31b-e คือลักษณะของการเจือที่สามารถเกิดขึ้นได้ในกระบวนการสังเคราะห์ NG ซึ่ง N₄V₃ เป็น ลักษณะการเจือในโตรเจนที่ใช้พลังงานสูงสุดเมื่อเทียบกับการเจือในลักษณะอื่น



รูปที่ 2.31 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะการวางตัวของอะตอมในโตรเจนบนแกรฟืนกับพลังงาน ที่ใช้ในการเจือ รูปแบบการเจือในโตรเจนในแบบ (b) N2^{AB} (c) N2^{AA} (d) N4V2 (e) N4V3 [53]

2.4.2 การประยุกต์แกรฟืนที่ถูกคัดแปลงสำหรับใช้งานเป็นอุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์

งานวิจัยเพื่อทดสอบความสามารถในการตอบสนอง (response) ของแกรฟินต่อการนำมาใช้ งานในรูปแบบของแก๊สเซนเซอร์ของ Y. Dan และคณะวิจัย [56] โดยการวิจัยนี้ใช้แผ่นแกรฟินที่ สังเคราะห์ได้จากกระบวนการแยกตัว (exfoliation) (p-type) ในการตกสะสมของแผ่นแกรฟินลงบน ตัววัสดุฐานซิลิกอนไดออกไซด์ (ความหนาของชั้นออกไซด์ 300 nm) จากนั้นทำการเคลือบแผ่นแก รฟินเพื่อทำเป็นขั้วด้วยทองและ โครเมียม (Au/Cr) โดยใช้กระบวนการ electron beam lithography (EBL) ซึ่งจะได้ชิ้นงานที่อยู่ในรูปแบบของทรานซิสเตอร์แบบใช้ผลของสนามไฟฟ้า (field effect transistors, FET) ดังแสดงในรูปที่ 2.32a-b ต่อมาในรูป 2.32c เป็นผลของ AFM แสดงถึงความหนา ของแกรฟิน โดยความหนาของแกรฟินเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ 2 nm หลังจากกระบวนการ EBL และพบว่า กวามหนาลดลงเป็น 0.8 nm หลังล้างด้วย Ar/H₂ เมื่อทดสอบสภาพการนำไฟฟ้า ดังในรูปที่ 2.32d สภาพการนำของชิ้นงาน FET เพิ่มสูงขึ้นหลังผ่านกระบวนการล้างด้วย Ar/H₂ สังเกตจากแผนภาพฮิ สเตอร์รีติก (hysteretic) มีค่าที่สูงขึ้น



รูปที่ 2.32 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสงจากด้านบนของชิ้นงานแกรฟืน FET (b) ลักษณะของ แกรฟืน FET (c) ผล AFM เปรียบเทียบความหนาของชั้นแกรฟืนหลังผ่านกระบวนการฉายไอออน และทำความสะอาค (d) วิเคราะห์สภาพการนำไฟฟ้าของแกรฟืนที่เปลี่ยนไปโดยจากแผนภาพฮิสเตอร์ รีติก hysteretic [56]

จากนั้นนำชิ้นงานไปวัดความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจน โดยทำการถ้างทำ ความสะอาดชิ้นงานด้วย ไอน้ำ ไอระเหยของโนเนนอล (nonanal) ไอระเหยของกรดออกตาโนอิก (octanoic acid)และไอระเหยของไตรเมททิวลามีน (trimethylamine) โดยทำการตรวจวัดความสามารถ ในการตอบสนองต่อแก็สไนโตรเจนของชิ้นงานแกรฟืน FET ที่ถูกล้างทำความสะอาดด้วยไอระเหย ของสารทั้งสี่ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.33 (a-d) แสดงถึงความสามารถในการตอบสนองของแกรฟืน FET มีแนวโน้มลดลงในสัดส่วน 1-2 เท่าจากชิ้นงานที่ยังไม่ผ่านกระบวนการล้างทำความสะอาด โดยเฉพาะชิ้นงานที่ล้างทำความสะอาดด้วย ไอน้ำไอระเหยของโนเนนอล พบว่าไอระเหยทั้งสอง ชนิคมีพฤติกรรมเป็นสารออกซิแดนท์ (oxidant) ทำให้ แกรฟืนที่มีสมบัติเป็น p-type ถ้าแกรฟืนดูดซับ น้ำหรือโนเนนอลเข้าไปโดยจะทำให้ความหนาแน่นของโฮลและกระแสเพิ่มสูงขึ้น (รูปที่ 2.33a) และ สำหรับแกรฟืนที่การล้างทำความสะอาดด้วยไอระเหยของกรดออกตาโนอิกซึ่งเป็นการกระตุ้นให้ โปรตอนมีการเคลื่อนที่(deprotonate)ในแกรฟินได้สูงขึ้นและความหนาแน่นของประจุโฮลและกระ แสมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นที่ตามไปด้วย สำหรับในกรณีของไอระเหยของไตรเมททิวลามีนซึ่งมี พฤติกรรมเป็นตัวรับโปรตอน ทำให้กระบวนการนี้กระแสที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มที่ลดลง โดยการทดลอง นี้สรุปผลได้ว่าการเปลี่ยนแปลงหรือการตอบสนองของชิ้นงานที่ตรวจสอบจากปริมาณการ เปลี่ยนแปลงของกระแสจะมีความแปรผันตรงกับความเข้มข้นของไอระเหยที่ใช้ในการล้างทำความ ละอาดชิ้นงาน



รูปที่ 2.33 วัคความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สของแกรฟืน FET เมื่อล้างด้วย (a) ไอน้ำ (b) nonanal (c) octanoic acid (d) trimethylamine [56]

2.4.3 การประยุกต์ใช้แกรฟีนเป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแสง

เซ็นเซอร์ตรวจจับแสงหรือโฟโตดีเทคเตอร์เป็นอุปกรณ์ที่ตรวจจับหรือวัดความเข้มของแสง โดยการแปลงสัญญาณจากแสงไปเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าประสิทธิภาพ สมบัติที่สำคัญของโฟโตดีเทค เตอร์ คือ ความสามารถในการทำงานที่เร็วหรือตอบสนองได้เร็วเมื่อมีแสงมากระตุ้น (response speed) มีการตอบสนองต่อแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างและหลากหลาย (wavelength range) ช่วงกว้าง ของความยาวคลื่นแสงที่โฟโตคีเทคเตอร์สามารถทำงานได้ (bandwidth) นั้นจะสามารถกำหนดได้จาก แถบพลังงานของวัสดุ (band energy structure) ที่นำมาสร้างเป็นโฟโตคีเทคเตอร์ ในส่วนของ ความสามารถในการตอบสนองได้เร็วของโฟโตคีเทคเตอร์นั้นพิจารณาจากสมบัติการเป็นตัวนำไฟฟ้า ของวัสดุที่ใช้ทำโฟโตคีเทคเตอร์ด้วยเช่นกัน [7]

จากสมบัติขั้นพื้นฐานของวัสคุสำหรับ โฟโตคีเทคเตอร์ที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่าง พลังงาน ของโฟตอน (E_{photon}) กับความถี่ของคลื่นแสง มีความสัมพันธ์ดังนี้สมการ 2.26

$$E_{photon} = hv = hc/\lambda$$
 (2.26)

เมื่อ E_{photon} ≥ E_G (band gap energy) โฟโตดีเทคเตอร์จะสามารถกระตุ้นให้เกิดกระแส ้ออกมาจากชิ้นงานได้ ยิ่งวัสดุที่นำมาทำโฟโตดีเทคเตอร์มี E_c ต่ำจะยิ่งสร้างกระแสและตอบสนองต่อ แสงได้เร็วขึ้น และเห็นได้ว่า แกรฟืนมีสมบัติซึ่งเหมาะสมในการสร้างเป็นโฟโตดีเทคเตอร์ โดย พิจารณาจากสมบัติที่เกี่ยวข้องกับแถบพลังงาน วัสคสารกึ่งตัวนำที่นิยมนำมาทำเป็นโฟโตคีเทกเตอร์ ้จะมีแถบวาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence band) กับแถบการนำ (conduction band) หรือที่เรียกว่า "แถบ ้ช่องว่าง (bandgap) ที่แคบเนื่องจากเมื่อวัสคสารกึ่งตัวนำได้รับการกระต้นด้วยแสง โฟตอนที่ของแสง ้สามารถกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบวาเลนซ์สามารถเคลื่อนที่ข้ามแถบช่องว่างเพื่อไปยังแถบการนำ ซึ่งจะเกิดเป็นกระแสที่เกิดจากการกระตุ้นของแสง (photocurrent) ซึ่งความเข้มของแสงที่ใช้กระตุ้นมี ผลต่อกระแสที่เกิดขึ้น แต่ถ้าโฟตอนแสงมีพลังงานไม่เพียงต่อการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในแถบวา เลนซ์สามารถเคลื่อนที่ข้ามแถบช่องว่างเพื่อไปยังแถบการนำก็จะไม่สามารถทำให้เกิดกระแส เนื่องจากแกรฟีนเป็นวัสดุที่มีแถบช่องว่างพลังงานที่ต่ำที่สุด คือมีช่องว่างพลังงานเท่ากับศูนย์ (zerogap band structure) [5, 23] หากนำมาสร้างเป็น โฟโตดีเทคเตอร์จะสามารถใช้ตรวจจับแสงที่มีพลังงาน ้ต่ำได้ เนื่องจากโฟตอนที่มีพลังงานต่ำสามารถกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ข้ามแถบช่องว่างพลังงาน ้ของแกรฟีนได้ทำให้แกรฟีนสามารถให้กำเนิดสัญญาณไฟฟ้าจากแสงที่มีพลังงานต่ำได้ ประกอบกับ การที่แกรฟืนมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่สูง (ultrahigh mobility) [23, 24] ทำให้แกรฟืนทำงานและ ตอบสนองต่อแสงที่มากระตุ้นได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนั้นพบว่าแกรฟืนสามารถใช้งานในการ ตอบสนองต่อแสงที่มากระตุ้นได้ในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างตั้งแต่แสงในย่านใกล้อินฟราเรคไป ้งนถึงแสงย่านกลางอินฟราเรค สามารถเตรียมหรือสังเคราะห์ได้ง่ายมีราคาถูก รวมถึงเป็นมิตรต่อ สิ่งแวคล้อม

แม้ว่าแกรฟืนที่มีความเหมาะสมสำหรับในการนำมาสร้างเป็นวัสดุหลักสำหรับโฟโตดีเทค เตอร์ แต่ในทางกลับกันการใช้เฉพาะแกรฟืนเพื่อทำโฟโตดีเทคเตอร์นั้นมีข้อจำกัดอยู่กล่าวคือแกรฟืน เป็นวัสดุที่ดูดกลืนแสงได้ในปริมาณที่ต่ำ (2.3%) เป็นข้อจำกัดที่ทำให้เกิดการกระตุ้นด้วยแสงในแก รฟินได้ด่ำ นอกจากนั้นพบว่าผลของการกระตุ้นจากแสงทำให้เกิดประจุขึ้นในแกรฟิน โดยประจุที่ เกิดขึ้นจะเกิดการแยกตัวกันของประจุ จากนั้นจะรวมกันในระยะเวลาอันสั้น ทำให้กระแสที่เคลื่อนไป ยังขั้วอิเล็กโทรดมีก่าที่ด่ำ ด้วยเหตุนี้โครงสร้างรอยต่อ p-n จึงถูกนำมาใช้ในโฟโตคีเทกเตอร์ที่ใช้เป็น วัสดุฐานแกรฟิน ซึ่งโครงสร้างรอยต่อ p-n จะช่วยแยกประจุที่เกิดขึ้นภายในแกรฟินเพื่อป้องกันไม่ให้ ประจุรวมกัน หลักการของโครงสร้างรอยต่อ p-n คือสร้างสนามไฟฟ้าให้เกิดขึ้นในแกรฟินโดยอาศัย สารกึ่งตัวนำชนิด n และสารกึ่งตัวนำชนิด p โดยรอยต่อดังกล่าวจะกระดุ้นให้เกิดขึ้นในแกรฟินโดยอาศัย สารกึ่งตัวนำชนิด n และสารกึ่งตัวนำชนิด p โดยรอยต่อดังกล่าวจะกระดุ้นให้เกิดสนามไฟฟ้าขึ้นใน แกรฟินและเหนี่ยวนำให้ประจุที่เกิดจากการกระดุ้นของโฟตอนแยกตามชนิดของประจุด้วย สนามไฟฟ้า ซึ่งการแยกของประจุจะช่วยให้ประจุสามารถเกลื่อนไปถึงขั้วอิเล็กโทรดและถูกวัดก่า สัญญาณไฟฟ้าออกมาได้ โดยกวามท้าทายของงานวิจัยอยู่ที่ขั้นตอนของการออกแบบโครงสร้าง รอยต่อ p-n ในโฟโตดีเทกเตอร์ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การทำรอยค่อ p-n แบบขั้วโลหะ การ เจือด้วยธาตุชนิดอื่น การผสมผสานระหว่างแกรฟินกับวัสดุชนิดอื่นเป็นต์น [7]

2.4.5 การประยุกต์แกรฟีนสำหรับโฟโตดีเทคเตอร์

ลู่ (Liu)และคณะวิจัย [57] แสดงการสร้างอุปกรณ์โฟโตดีเทคเตอร์ที่มีการตอบสนองต่อแสง ด้วยความไวสูง (ultra-broadband) ซึ่งใช้วัสดุหลักเป็นแกรฟืนที่เป็นแผ่นสองแผ่นซ้อนกันสองแผ่น แบบแซนวิซ โดยระหว่างแผ่นแกรฟืนทั้งสองมีฟิล์มบางที่เป็นฉนวนขั้นอยู่ระหว่างแผ่นทั้งสอง ใน โครงสร้างของโฟโตดีเทคเตอร์มีแผ่นแกรฟืนที่สามารถแยกประจุต่างชนิดที่เกิดจากการกระตุ้นโดย แสงที่มาตกกระทบแกรฟืนชั้นบน ประจุที่อยู่ในแผ่นแกรฟืนชั้นบนจะเป็นตัวควบคุมพฤติกรรมการ เคลื่อนที่ของประจุในแกรฟืน เรียกว่าการแยกประจุอย่างรุนแรง (strong photogating effect) โดยจะมี ฟิล์มที่เป็นทั้งฉนวนกั้นอยู่ตรงกลางระหว่างแผ่นแกรฟืนชั้นบนกับชั้นล่าง ปรากกฎการณ์นี้ทำให้ สามารถใช้โครงสร้างการซ้อนกันของแกรฟืนแบบนี้เป็นโฟโตดีเทคเตอร์ที่มีการตอบสนองด้วยความ ไวสูงได้โดยตอบสนองกับแสงอินฟราเรคในย่านกลาง (mid-infrared)

หลักการทำงานของโฟโตดีเทคเตอร์ที่ทำจากแผ่นแกรฟืนสองแผ่นเป็นหนึ่งในตัวอย่างของ โครงสร้างที่ต่างชนิดกัน (heterostructure photodetector) สามารถอธิบายได้ด้วยรูปแผนภาพของรูปที่ 2.34c ส่วนประกอบหลักของชิ้นงานประกอบด้วยแกรฟืน 2 แผ่น ที่ประกบกันแบบแซนวิซ โดยมี แผ่นฟิล์มบางขนาด 5 nm ที่เป็น Ta₂O₅ ขั้นกลางระหว่างแผ่นแกรฟืนทั้งสองอยู่ ในชิ้นงานนี้แกรฟืนทำ หน้าที่ในการเป็นตัวนำประจุและการดูดซับแสงที่มากระดุ้น

การพิจารณาระดับพลังงานเริ่มต้นของแกรฟืนชั้นบนสามารถพิจารณาได้จากการ เปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ของไบอัสของแกรฟืนชั้นล่าง (backgate,V_e) ในเส้นกราฟสีดำของ รูปที่ 2.34b ส่วนระดับพลังงานเริ่มด้นของแกรฟืนชั้นบนสามารถใช้แกรฟืนชั้นล่างเป็นตัวใบอัสใน การวัด (measure gate, V_{gm}) เพื่อการควบคุมการเคลื่อนที่ของประจุในแกรฟืนชั้นบน ซึ่งแกรฟืนชั้นบน มีพฤติกรรมเป็นแบบสารกึ่งตัวนำชนิด p (non-doped) โดยมีความเชื่อมโยงกับแกรฟืนแผ่นล่าง เนื่องจากมีระดับพลังงานเริ่มต้นต่างกันอยู่ 0.12 eV ดังนั้นแถบระดับพลังงานเริ่มต้นของฟิล์มที่เป็น ฉนวนจะมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกับแกรฟืนชั้นล่างเพื่อที่จะรักษาระดับความ สมดุลของพลังงานเริ่มต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.34c แผ่นแกรฟืนทั้งสองอยู่ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน โดยมีความค่าความต้านทานระหว่างแผ่นแกรฟืนทั้งสองมากกว่า 4 GΩซึ่งสามารถทำการวัดกระแส ที่เกลื่อนที่ระหว่างแผ่นแกรฟืนทั้งสอง (tunnelling dark current) ได้จากการไบอัสความต่างศักย์กร่อม ระหว่างแผ่นแกรฟืนทั้งสอง โดยข้อมูลที่ได้แสดงผลในรูปแบบของความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและ ความต่างศักย์ดังแสดงในรูปที่ 2.34d จะเห็นว่ากระแสที่ไหลผ่านแผ่นแกรฟืนทั้งสองจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อ มีการไบอัสด้วยความต่างศักย์ที่มีค่าเป็นลบ โดยมีก่าที่สูงขึ้นมากกว่าการไบอัสด้วยความต่างศักย์กี่มี ด่าเป็นบวก ซึ่งลักษณะของการเปลี่ยนแปลงปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นอธิบายได้ตามรูปแบบ แถบพลังงานของแกรฟืนทั้งสองแผ่นที่ปรากฏในรูปที่ 2.34c

รูปที่ 2.34c แสดงรูปแบบการทำงานในการตรวจจับแสงของโฟโตดีเทคเตอร์ชนิดนี้กล่าวคือ เมื่อมีการกระตุ้นด้วยแสงที่แกรฟืนชั้นบนจะเกิดการเปลี่ยนแปองสภาพการนำไฟฟ้าในแกรฟืนชั้นล่าง ซึ่งทราบจากการตรวจวัดแบบทรานซิสเตอร์ภายใด้แสงที่มากระตุ้น จะทำให้เกิดกระแสเกลื่อนที่ข้าม บริเวณฟิล์มที่ขั้นกลางระหว่างแกรฟืนทั้งสองแผ่น โดยส่วนมากกระแสมีการเคลื่อนที่จากแกรฟืนชั้น บนผ่านฟิล์มฉนวนเพื่อไปยังแกรฟืนชั้นล่าง ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าประจุบวกมีการ สะสมในแกรฟืนชั้นบน ทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุตรงข้ามที่ เรียกว่า "photogating"ในแกรฟืนชั้นล่างที่ถูกออกแบบให้เป็นทรานซิสเตอร์ โดยเฉพาะแกรฟืนที่มี สภาพการนำไฟฟ้าที่สูงจะมีความไวในการตอบสนองต่อปรากฏการณ์นี้สูง ขณะที่ฟิล์มที่ขั้นระหว่าง แกรฟืนทั้งสองแผ่นนอกจากจะทำหน้าที่ในการเป็นตัวกั้นประจุยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุ หรือไดอิเล็กทริกระหว่างแผ่นแกรฟืนทั้งสอง โดยทุกปัจจัยที่กล่าวมาส่งผลให้ชิ้นงานมีพฤติกรรมที่ ตอบสนองต่อจากแสงแล้วทำให้เกิดการแยกประจุอย่างรุนแรง ซึ่งทำให้เกิดประสิทธิภาพที่สูงในการ

เพื่อยืนยันเกี่ยวกับกลไกที่เกิดขึ้นในชิ้นงาน จึงทำการตรวจสอบการตอบสนองของโฟโตดี เทคเตอร์ที่ทำขึ้นจากแกรฟีนดังแสดงในรูปที่ 2.35a โดยเป็นการทดสอบชิ้นงานกับแสงเลเซอร์ที่มี ความยาวคลื่น 532 nm ซึ่งมีกำลังที่แตกต่างกัน แล้วทำการวัดผลจากแกรฟีนชั้นล่างที่ทำเป็น ทรานซิสเตอร์ พบว่า ความต่างศักย์ใบอัสของแกรฟีนชั้นล่าง (V_s) มีการเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางติด ลบถึง 40 V เมื่อมีการเพิ่มกำลังของเลเซอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.35a ซึ่งผลการตรวจสอบนี้เป็นไปใน ทิศทางเดียวกับกล ใกในการตรวจวัดแสง ซึ่งประสิทธิภาพของการเคลื่อนที่ของประจุผ่านเกต (efficient tunnelling) ที่มีปริมาณสูงจะทำให้เกิดประจุบวกเกิดขึ้นที่แกรฟินชั้นบน (p-type) ทำให้เกิด การแยกประจุที่รุนแรง ซึ่งมีผลทำให้แกรฟินชั้นล่างเปลี่ยนสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n (n-type) และในรูปที่ 2.35b เป็นผลของการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากแสง (photocurrent) ที่มีกำลังของแสงที่ แตกต่างกันมากระตุ้น โดยสัญญาณที่วัดได้เป็นกระแสไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่าน V_s ในแต่ละค่า ซึ่งพบว่ามี ค่าของกระแสจะสูงขึ้นตามกำลังของเลเซอร์ที่มากระตุ้นบนชิ้นงาน โดยการควบคุมการปิดเปิดการ เคลื่อนที่ของกระแสในชิ้นงานมาจากการตรวจวัดแสง



รูปที่ 2.34 (a) แผนภานชิ้นงานแกรฟืนโฟโตคีเทคเตอร์ (b) การตรวจการสมบัติการนำไฟฟ้าของแก รฟืนชั้นบนแทนด้วยสีแดงและแกรฟืนชั้นล่างแทนด้วยสีดำ (c) กลไกการเปลี่ยนแปลงของ แถบพลังงานในแกรฟืนชั้นบนและชั้นล่างเมื่อมีการกระตุ้นด้วยแสง (d) กลไกการเปลี่ยนแปลงของ แถบพลังงานในแกรฟืนระหว่างชั้นบนและชั้นล่างเมื่อมีการไบอัสความต่างศักย์จากแกรฟืนชั้นล่าง





รูปที่ 2.35 (a)การทดสอบการนำไฟฟ้าของชิ้นงานแกรฟืนโฟโตดีเทคเตอร์ซึ่งใช้แสงเลเซอร์ที่มีกำลัง แตกต่างกันในการกระตุ้น (b) ตรวจสอบความสามารถในการให้กำเนิดกระแสไฟฟ้าจากแสงที่มา กระตุ้นบนชิ้นงานแกรฟืนโฟโตดีเทคเตอร์ [57] ในปี 2016 จาง (Zhang) และคณะวิจัย [58] ได้ทำการศึกษาและออกแบบ โฟโตคีเทคเตอร์ที่มี สมบัติในการตอบสนองต่อแสงด้วยความไวสูงโดยอาศัยส่วนประกอบ ได้แก่ แกรฟืนแบบชั้นเดียว (single layer graphene, SLG) และการ์บอนนาโนทิวที่อยู่ในรูปของฟิล์มบาง (carbon nanotube thin fim, CNTF) โดยทำการออกให้เป็นโฟโตดีเทคเตอร์แบบรอยต่อซอตกี้ (Schottky junction)

ในการเตรียมชิ้นงานใช้วัสคุฐานเป็นแผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ที่มีผิวเป็นซิลิกอนไดออกไซด์และ ทำการย้าย CNTF ไปบนวัสคุฐานที่เตรียมไว้ จากนั้นทำการย้าย SLG ที่สังเคราะห์จากวิธี CVD คลุม ลงบน CNTF หนึ่งด้านดังแสดงในรูปที่ 2.36(a) หลังจากนั้นทำขั้วให้กับชิ้นงานโดย ด้านที่คลุมด้วย SLG จะทำขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้เงิน (silver paste) ส่วนด้านที่ไม่ถูกคลุมด้วย SLG จะใช้ทองในการทำ เป็นขั้วอิเล็กโทรด ในรูปที่ 2.36(b) เป็นการตรวจสอบสมบัติการนำไฟฟ้าของชิ้นงานโฟโตดีเทกเตอร์ โดยสังเกตจากความสัมพันธ์ของข้อมูลระหว่างกระแสไฟฟ้าและค่าความต่างสักย์ที่เกิดขึ้นก่อนและ หลังจากที่มีการฉายแสงที่มีความยาวคลื่น 980 nm สำหรับรูปที่ 2.36(c) เป็นผลการตอบสนองของโฟ โตดีเทกเตอร์เมื่อทำการเปิดปิดแสงที่มากระตุ้นโดยไม่มีการไบอัสความต่างสักย์ในระหว่างการวัด



รูปที่ 2.36 (a)ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานโฟโตดีเทคเตอร์แบบรอยต่อซอตกี้ (b) การทคสอบสมบัติทาง ไฟฟ้าของชิ้นงานโฟโตดีเทคเตอร์ (c) การทคสอบความไวในการตอบสนองของโฟโตดีเทคเตอร์ [58]

นอกจากนั้นสามารถตรวจสอบการตอบสนองของโฟโตดีเทคเตอร์โดยวิเคราะห์จากการ ปล่อยแสงที่มีความถี่แตกต่างกันในช่วง 500-5000 Hz ของแสงอิฟราเรคมาทำการกระตุ้นให้เกิด กระแสขึ้นในชิ้นงาน โดยทำการทคสอบวัคกระแสที่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากมีการปิดเปิดแสงที่มา กระตุ้น ซึ่งผลที่ได้แสดงดังในรูปที่ 2.37a-b โดยผลจากการทคสอบนี้จะสามารถนำไปคำนวณหา ระยะเวลาในช่วงที่กระแสมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจาก 10% ไปยัง 90% เรียกว่า "rise time" และระยะเวลา ในช่วงที่กระแสมีค่าต่ำลงจาก 90% ไปยัง 10 % เรียกว่า "fall time" ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.37c จาก ข้อมูลที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์การกระจายตัวของการเกิดกระแสเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าความถึ่ ของแสงที่มากระตุ้น มีการลดลงของกระแสสัมพัทธ์ (normalized photocurrent) จาก 1 ไปยัง 0.707 ในแสงที่มีระดับความถี่ 5400 Hz ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับอุปกรณ์ โฟโตดีเทคเตอร์ แบบรอยต่อซอตกี้ชนิดอื่น เช่น โฟโตดีเทคเตอร์แบบซอตกี้ที่ทำจาก ZnO/SLG (<1500 Hz) และ Ge/SLG (<3000 Hz) พบว่าโฟโตดีเทคเตอร์ชนิดซอตกี้นี้มีแบนวิซ (bandwidth) ที่สูงมากที่สุด



รูปที่ 2.37 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงของกระแสในโฟโตดีเทกเตอร์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่ มีความถี่ (a) 500 Hz,(b) 5000Hz ,(c) วิเกราะห์เวลาในการตอบสนองของโฟโตดีเทกเตอร์ และ (d) การวิเกราะห์ความสามารถในการให้กำเนิดกระแสของโฟโตดีเทกเตอร์ที่ขึ้นกับความถี่ของแสงที่มา กระตุ้น [58]

Copyright[©] by Chiang Mai University

การตรวจสอบประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแสงที่มากกระตุ้นของโฟโตดีเทคเตอร์ประ กอบด้วยปัจจัย 2 อย่างคือ ความสามารถในการตอบสนองต่อแสงหรือความความสามารถในการ เปลี่ยนแปลงของระดับกระแสไฟฟ้าในโฟโตดีเทคเตอร์ที่เกิดขึ้นระหว่างการปิดเปิดแสงที่ฉายไป ยังโฟโตดีเทคเตอร์ (responsivity,R) คำนวณจากอัตราส่วนระหว่างการเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสกับ กำลังความเข้มของแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้ทดสอบ ส่วนอีกค่าคือ ค่าที่ใช้แสดงอัตราส่วนของจำนวน สัญญาณที่ได้จากการกระตุ้นด้วยแสงกับสัญญาณรบกวนที่เกิดขึ้นในโฟโตดีเทคเตอร์ (signal to noise) ณ กำลังความเข้มของแสง 1 วัตต์ แทนด้วยค่า detectivity หรือ D* โดยค่า D* ที่สูงจะยิ่งทำ ให้โฟโตดีเทกเตอร์มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งทั้งสองก่ากำนวณได้จากสมการคังนี้

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{I}_{p} \cdot \mathbf{I}_{d}}{\mathbf{P}_{opt}} = \frac{\Delta \mathbf{I}}{\mathbf{P}_{opt}}$$
(2.27)

$$\mathbf{D}^* = \sqrt{\frac{\mathbf{A}}{2\mathbf{eI}_{d}}} \mathbf{R}$$
(2.28)

เมื่อ I_p, I_d, P_{opt}, e คือ กระแสที่เกิดจากการกระตุ้นของแสงในโฟโตดีเทคเตอร์ (photocurrent), กระแส ที่เกิดขึ้นเมื่อไม่มีการกระตุ้นด้วยแสง, กำลังของแสงที่ใช้กระตุ้นโฟโตดีเทคเตอร์ และประจุของ อิเล็กตรอน 1.6 x10⁻¹⁹ Coulombs ตามลำดับ จากสมการที่ 1 และ 2 สามารถใช้ความสัมพันธ์ดังกล่าว ในการวิเคราะห์ผลในแผนภาพของรูปที่ 2.38a ซึ่งผลในแผนภาพดังกล่าวเป็นการทดสอบโฟโตดีเทค เตอร์ที่ทำการไบอัสด้วยความต่างศักย์ -3 ถึง 0 โดยสามารถนำข้อมูลที่ได้จากรูป 2.38a วิเคราะห์เพื่อ กำนวณการเปลี่ยนแปลงของก่า R และ D^{*}. หลังจากที่มีการไบอัสด้วยความต่างศักย์ที่ต่างกันดัง แสดงในรูปที่ 2.38b ซึ่งผลที่ได้พบว่าการไบอัสด้วยความต่างศักย์ที่สูง (-3 V) จะทำให้กระแสในโฟโต ดีเทคเตอร์มีการเปลี่ยนแปลงในอัตราที่สูงเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการไบอัสด้วยความต่างศักย์ที่ด้วย เหตุนี้ทำให้ก่า R และ D^{*}มีการเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกับการเปลี่ยนแปลงกระแสในโฟโตดี เกคเตอร์ ก็อก่า R และ D^{*}งเการเปลี่ยนแปลงใปในทิศทางเดียวกับการเปลี่ยนแปลงกระแสในโฟโตดี



รูปที่ 2.38 (a)ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงกระแสในโฟโตดีเทคเตอร์เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสง และถูกใบอัสด้วยความต่างศักย์ตั้งแต่ -3 ถึง 0 V และ (b) การปรับเปลี่ยนความต่างศักย์ใบอัสที่มีผลต่อ ประสิทธิภาพในการตอบสนองของโฟโตดีเทคเตอร์ [58]

กลไกการเกิดกระแสของโฟโตดีเทกเตอร์แบบรอยต่อซอตกี้สามารถนิยามได้ดังแสดงใน แผนภาพรูปที่ 2.39 เมื่อมีแสงในย่านอินฟราเรดเข้าไปกระตุ้นตัวชิ้นงานโฟโตดีเทกเตอร์ ซึ่งมี โกรงสร้างเป็นแผ่นซิลิกอนและมี CNTF อยู่ด้านบนจากนั้นถูกกลุมด้วยฟิล์ม SLG กลไกที่เกิดขึ้น สามารถอธิบายได้ว่า าการประกบติดกันของ CNTF และ SLG เมื่อมีการจ่ายความต่างสักย์ใบอัสเข้า ไปในชิ้นงานจะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าเกิดขึ้นระหว่างวัสดุทั้งสอง โดยที่ประจุลบหรืออิเล็กตรอนจะ ถูกสะสมไว้ที่ CNTF ส่วน SLG จะสะสมประจุบวกหรือโฮล จากนั้นเมื่อมีแสงในย่านอินฟราเรคมา กระตุ้น CNTF จะทำหน้าที่ในการดูดซับโปรตอนเพื่อสร้างเป็นกู่อิเล็กตรอน-โฮล จากนั้นทั้ง อิเล็กตรอน-โฮล จะเกลื่อนที่ไปยังบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างผิวหน้าของ CNTF และ SLG (SLG-CNTF interface) จากนั้นกู่ประจุดังกล่าวจะถูกแยกโดยสนามไฟฟ้าที่เกิดจาก CNTF และ SLG เพื่อดึง อิเล็กตรอนและโฮลไปที่ขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งจะอยู่ในรูปแบบของกระแสที่ได้จากโฟโตดีเทกเตอร์



จากนั้นในปี 2014 หนานลู่ (Nan Liu) และกลุ่มวิจัย [59] แกรฟินถูกนำมาประยุกต์ใช้กับการ ทำเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแสงอีกครั้งโดยทำในลักษณะของรอยต่อแบบ P และ N บนแผ่นแกรฟิน (p-n junction) โดยหนานลู่ใช้แกรฟินที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการ CVD และเคลือบด้วยพอลิเมอร์โพลิ เมทิลเมทาไครเลต (poly (methyl methacrylate), PMMA) บนแกรฟินเพื่อทำเป็นขั้ว P จากนั้นเจือด้วย สารประกอบ เมททิลท๊อกพินิว-ไดเมททิล-ไดไฮโดร (2-(2-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-2,3dihydro-1H-benzoimidazole ,(o-MeO-DMBI)) ที่ทำให้แกรฟินเปลี่ยนสมบัติเป็นขั้ว N โดยวิธีการลิ โทกราฟีแบบใช้แสง (photolithography) ดังแสดงในรูป 2.40 และทดสอบความไวการตอบสนองของ อุปกรณ์โฟโตดีเทคเตอร์โดยการตรวจวัดแบบ FET ซึ่งใช้โคมไฟที่มีแสงในย่านอินฟราเรคหรือมี ความยาวคลื่นมากกว่า 780 นาโนเมตรเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้สำหรับการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 2.41a และในรูปที่ 2.41b-c แสดงผลของการวัดค่าการสนองของอุปกรณ์โฟโตดีเทคเตอร์ที่มีขนาด ความกว้างของพื้นที่รอยต่อ p-n ที่มีขนาดประมาณ 50 μm และ 3 μm ตามลำดับ ความหนาแน่น กระแสที่ได้จากการทดสอบของชิ้นงาน 50 μm มีก่าเท่ากับ 10.16 ± 0.55 A/cm² และชิ้นงาน 3 μm มีก่า เท่ากับ (5.50 ± 0.47) × 10⁴ A/cm² ตามลำดับ



รูปที่ 2.41 (a) การทคสอบการตอบสนองต่อแสงอินฟราเรดของชิ้นงานแกรฟืนแบบรอยต่อ p-n ที่มี ขนาดพื้นที่ (b) 50 µm และ(c) 3 µm ตามลำดับ

2.5 เทคนิคในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของชิ้นงานโดย XPS

ชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้จำเป็นที่จะต้องถูกตรวจสอบลักษณะเฉพาะของชิ้นงาน เพื่อระบุชนิด ธาตุหรือโครงสร้างภายในชิ้นงาน โดยเทคนิคที่ใช้ในการระบุลักษณะเฉพาะจะใช้ (1) คลื่น แม่เหล็กไฟฟ้าในการกระตุ้น ได้แก่ แสงอาพันธ์ย่านอินฟราเรดสีเขียวสำหรับรามานสเปคโตสโคปี รัง สีเอ็กซ์สำหรับ XPS และ (2) ใช้อิเล็กตรอน ที่เลี้ยวเบนหรือกระเจิงจากชิ้นงานสำหรับ TEM และ SEM

2.5.1 การวิเคราะห้องค์ประกอบทางเคมีโดยเทคนิค XPS

เทคนิคในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงาน (electron spectroscopy for chemical analysis ,ESCA) หรือที่เรียกอีกอย่างว่า X- ray photoelectron spectroscopy (XPS) เป็นเทคนิคการ วิเคราะห์ผิวชิ้นงานเพื่อหาส่วนประกอบของธาตุทางเคมีสถานะเชิงเคมีและสถานะทางอิเล็กทรอนิกส์ ในตัวอย่างของชิ้นงาน โดยการวิเคราะห์ชิ้นงานโดยวิธีนี้ [60] สามารถให้ข้อมูลที่มีความละเอียดสูง และสามารถตรวจวัดชิ้นงานได้หลากหลาย

XPS ใช้โฟตอนที่มีแหล่งกำเนิดมาจากเอ็กซเรย์ (รูปที่ 2.42c) ฉายลงบนอะตอมของชิ้นงาน จากการถ่ายโอนพลังงานโดยตรงจากโฟตอนไปยังอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นแกนของอะตอมจะทำให้เกิด การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของอะตอมในชิ้นงานที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ซึ่งโฟ โตอิเอ็กตรอนที่ได้จากอะตอมที่อยู่ใกล้ผิวของชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.42d โดยอะตอมดังกล่าว สามารถหลุดออกมาจากผิวชิ้นงานได้ถ้าอยู่ในแชมเบอร์ที่เป็นสุญญากาศและสามารถทำการตรวจวัด จำนวนและระดับพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากชิ้นงานได้

เทคนิก XPS สามารถอธิบายใด้จากปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (photoelectric effect) [60] โดยมีประวัติกวามเป็นมา คือ ในปี 1880 เฮริต์ (Hertz) ใด้ทำการทดลองการฉายแสง (visible) ไปบน โลหะที่เป็นบริเวณขั้วเพื่อจะเพิ่มประสิทธิภาพของการสปาร์ก (spark) ดังในรูปที่ 2.42a และ 8 ปีค่อมา คือในปี 1888 เฮาวัส (Hallwachs) ได้ทำการทดลองโดยฉายแสงอัลตราไวโอเล็คไปยังแผ่นสังกะสีเพื่อ ศึกษาประจุลบของสังกะสีที่หลุดออกไป (รูปที่ 2.42b) โดยที่ไม่มีผลของประจุบวกในสังกะสีเพื่อ อีเล็กตรอน ซึ่งภายหลังในปี 1899 ทอมสัน (Thompson) ค้นพบว่าการฉายแสงไปแผ่นสังกะสีจะทำให้เกิด อิเล็กตรอน ซึ่งภายหลังในปี 1905 ไอน์สไตน์ (Einstein) ได้ใช้แนวกิดเชิงพลังงานของแพลงก์ (Planck) ในการอธิบายปรากกฏการณ์ที่แสงจากโฟตอนสามารถทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าหรือ อิเล็กตรอนได้ ซึ่งการปลดปล่อยพลังงานออกมาของอิเล็กตรอนจะไม่ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงาน และในปี 1914 โรบินสัน (Robinson) และเรวินสัน (Rawlinson) ได้ทำการศึกษาการปลดปล่อย พลังงานแสง (photoemission) ของการแผ่รังสีเอ็กซ์บนทองและใช้วิธิโฟโตกราฟฟิก (photographic) ในการตรวจจับการกระจายตัวของพลังงานในการเกิดอิเล็กตรอน จากนั้นในปี 1951 สเตนฮาร์ด (Steinhardt)และเซอร์แฟด (Serfass) ได้ทำการประยุกต์ใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานแสง เป็นเครื่องมือในการตรวจวิเคราะห์ ซึ่งในปี 1950 ใกซิเกอบาต (Kai Sigegbahn) จึงได้ทำการพัฒนา เครื่องมือดังกล่าวพร้อมกับคิดก้นทฤษฏีและวิธีในการตรวจวิเคราะห์แบบ XPS ขึ้นเป็นครั้งแรก



รูปที่ 2.42 (a-c) การฉายแสงจากแหล่งกำเนิดที่แตกต่างกันเพื่อกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอน (d) กระบวนการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนของอะตอมของออกซิเจนจากการฉายเอ็กซเรย์ [60]

ข้อมูลที่ได้จาก XPS และความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ของเทคนิคนี้ [60] ได้แก่

- ตรวจวัดธาตุได้ทุกชนิดแม้มีสัดส่วนความเข้มข้นที่ต่ำกว่า 0.1 atomic % ยกเว้น ธาตุ ไฮโครเจนแลธาตุฮีเลียม
- การตรวจวิเคราะห์ของ XPS เป็นเชิงกึ่งปริมาณ (semi quantitative) โดยจะพิจารณา องค์ประกอบของธาตุที่ผิวของชิ้นงานซึ่งมีแม่นยำสูง ในอัตราความผิดพลาดต่ำกว่า ±10%
- ข้อมูลของโมเลกุลที่อยู่แวคล้อมทั้งสภาวะในการออกซิเคชัน (oxidation state) และชนิด ของพันธะระหว่างอะตอม
- 💠 โครงสร้างอะตอมที่ไม่เสถียรหรือโครงสร้างที่เกิดการเปลี่ยนแปลงได้
- วิเคราะห์กลุ่มของสารอินทรีย์โดยใช้วิธี "derivatization reactions"

- วิเคราะห์ธาตุในชิ้นงานที่ระดับความลึก 10 nm โดยไม่ทำลายชิ้นงาน (non-destructive)
- ตรวจวิเคราะห์ชิ้นงานที่มีความลึกสูงได้ โดยใช้การเจาะ โดยไอออนได้ในระดับความลึก 100 nm ซึ่งเป็นการตรวจวิเคราะห์แบบทำลายชิ้นงาน (destructive)
- กวามละเอียดของการตรวจวิเกราะห์ (spatial resolutions) ขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิดโฟตอน เครื่องให้กำเนิดโฟตอนหรือรังสีเอ็กซ์ในระดับห้องปฏิบัติการจะมีกวามละเอียดที่ตรวจวัด ได้ในระดับ 5 μm แต่แหล่งกำเนิดโฟตอนมาจากซิงก์โกรตรอน (synchrotron-based) ให้ กวามละเอียดของการตรวจวัดได้สูงถึง 40 nm
- ทำนายและระบุชนิดของรูปร่างออบิทัลของพันธะบนชิ้นงานผ่านสเปกตรัมของแถบวา เลนซ์ของวัสดุ
- 💠 วิเคราะห์พื้นผิวของชิ้นงานที่ถูกแช่แข็งไว้ได้

2.5.2 อัตรกิริยาระหว่างเอ็กซเรย์กับวัสดุ

จากข้างต้นเทคนิก XPS อาศัยการตรวจวิเคราะห์ผิวโดยใช้ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกใน การให้โฟตอนกระตุ้นให้อิเล็กตรอนของอะตอมเกิดการปลดปล่อยพลังงานในรูปแบบของอิเล็กตรอน ที่หลุดออกมาเรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อโฟตอนลงมาตกกระทบอะตอมของ ชิ้นงานถูกจำแนกเป็น 3 แบบ ได้แก่

<u>แบบที่หนึ่ง</u> คือ โฟตอนที่ฉายลงบนชิ้นงานไม่เกิดอัตรกิริยากับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมของ ชิ้นงาน ทำให้ไม่มีอิเล็กตรอนหลุดออกจากชิ้นงานจึงไม่มีโฟโตอิเล็กตรอนเกิดขึ้น

<u>แบบที่สอง</u> คือ โฟตอนจากแหล่งกำเนิดฉายลงบนอะตอมของชิ้นงานแล้วเกิดการกระเจิง ทำ ให้อิเล็กตรอนในอะตอมของชิ้นงานหลุดออกไป ซึ่งจะเป็นสัดส่วนเดียวกับจำนวนโฟตอนที่ฉายมา บนชิ้นงาน ถ้ามีโฟตอนที่ฉายบนอะตอมชิ้นงานในปริมาณที่สูง จำนวนโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น จากอัตรกิริยาก็จะเพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน

<u>แบบที่สาม</u> คือ โฟตอนจากแหน่งกำเนิดฉายลงบนอะตอมของชิ้นงานแล้วเกิดอัตรกิริยากับ อิเล็กตรอนในชั้นแกนอะตอมของชิ้นงาน ซึ่งโฟตอนได้ถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอนทำให้ อิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานในชั้นดังกล่าวเกิดการปลดปล่อยพลังงานและหลุดออกไป (photoemission) ดังแสดงในรูปที่ 2.43a จากนั้นอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานที่สูงกว่าจะลงมาอยู่แทนที่ ตำแหน่งอิเล็กตรอนที่หลุดออกไป (รูปที่ 2.43b) โดยจะคายพลังงานบางส่วนเพื่อให้สามารถลงมายัง ตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่หลุดออกและพลังงานที่คายออกมาจะถูกอิเล็กตรอนตัวอื่นดูดกลืนไป แล้ว หลุดออกจากอะตอม เรียกว่า "โอเจอิเล็กตรอน" (Auger electron) ดังแสดงในรูปที่ 2.43c จาก ปรากฏการณ์ที่สาม สามารถใช้สมการของไอสไตน์ ในการอธิบายปรากฏการที่เกิดขึ้นได้ดังนี้

$$\mathbf{E}_{\mathrm{B}} = \mathbf{h}\mathbf{v} - \mathbf{K}\mathbf{E} \tag{2.29}$$

เมื่อ E_B คือ พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม hv คือ พลังงานของเอ็กซเรย์จาก แหล่งกำเนิด และ KE คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานที่ถูกตรวจวัดผ่านสเปก โตรมิเตอร์ (XPS spectrometer) ดังนั้นค่า E_B จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับพลังงานที่ออกมาจากอะตอม โดย hv จะเป็นค่าที่ทราบจากข้อมูลของตัวเครื่อง XPS โดยตรง ซึ่งค่าที่จะได้จากการวัดจะเป็นค่า KE



รูปที่ 2.43 กระบวนเกิดโฟโตอิเล็กตรอนแบบที่สาม โดย (a) การเกิดโฟโตรอิเล็กตรอน เมื่อมี โฟตอนจากเอ็กซเรย์มาทำอัตรกิริยากับอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานของอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนในชั้น พลังงานดังกล่าวหลุดออกไป และ (b) ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นอื่นที่มีพลังงานใกล้เกียงกัน คาย พลังงานเมื่อลงมาแทนที่ในตำแหน่งอะตอมดังกล่าวโดย (c) การคายพลังงานบางส่วนของอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กในบางตำแหน่งต้องหลุดออกไป (Auger electron) เพื่อทำให้อิเล็กตรอนในชั้น ดังกล่าวมีกวามเสถียร [60]

ค่า E_Bของอิเล็กตรอนในอะตอมต้องการความละเอียดและแม่นยำในการตรวจวัด โดย อิเล็กตรอนที่เป็นประจุลบจะจับกับประจุบวกของนิวเคลียส ดังนั้นอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียส จะมี E_Bที่สูง โดยพลังยึดเหนี่ยวจะมีค่าที่เปลี่ยนแปลงตามชนิดของอะตอม เช่น กรณีการจับกันของ อะตอมที่เราสนใจกับอะตอมของธาตุต่างชนิด เนื่องจากธาตุแต่ละชนิดจะมีใอโซโทปของธาตุที่ แตกต่างกัน ซึ่งจะมีจำนวนของนิวตรอนของนิวเคลียสที่แตกต่างกันด้วยเช่นกัน ค่า E_B ของ อิเล็กตรอนจะมีความสัมพันธ์กับ hv ที่ทำให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอน (emitted photoelectron) ที่หลุด ออกจากอะตอม โดยที่ E_B ของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเป็นผลต่างระหว่างระดับพลังงานของ อิเล็กตรอนที่คายพลังานเพื่อมาแทนที่อิเล็กโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปกับระดับพลังงานของ อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้หลุดออกจากชิ้นงาน ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$\mathbf{E}_{\mathrm{B}} = \mathbf{E}_{\mathrm{f}} \left(\mathbf{n} - 1 \right) - \mathbf{E}_{\mathrm{i}} \left(\mathbf{n} \right) \tag{2.30}$$

เมื่อ $E_r(n-1)$ คือ ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้น (n-1) และ $E_i(n)$ คือ พลังงานในตอนเริ่มต้น ของอิเล็กตรอนในชั้น **n** ในตอนก่อนที่อะตอมจะทำอัตรกิริยากับเอ็กซเรย์ จากสมการที่ 2.30 การหา ค่า E_B สามารถจำแนกได้เป็น 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรกพิจารณาสภาวะของอะตอมในตอนเริ่มต้น (initial state effects) ในระหว่างกระบวนการปลดปล่อยพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน ถ้าพลังงาน ของอะตอมในตอนเริ่มต้นมีการเปลี่ยนแปลงจากการจับกันของพันธะอะตอมธาตุชนิดเดียวกันเป็น ธาตุต่างชนิดจะทำให้ค่า E_B มีการเปลี่ยนแปลง (ΔE_B) เรียกว่า การเลื่อนทางเคมี (chemical shift) ซึ่ง ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นเฉพาะในสภาวะของอะตอมในตอนเริ่มต้นเท่านั้น ซึ่งจะส่งผลให้ค่า E_B ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ออกมาจากอะตอมของแต่ละธาตุมีก่าที่สูงขึ้น จากนั้นในขั้นตอนที่สองเป็น สภาวะที่อิเล็กตรอนมีการคายพลังงาน (final state effect) ซึ่งจะเรียกสภาวะดังกล่าวนี้ว่า ปรากฏการณ์ การผ่อนคลายพลังงาน (relaxation effect) ซึ่งในสภาวะนี้โฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะมี E_B ที่มี ก่าต่ำ ทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมบางตำแหน่งหลุดออกไปจากชั้นพลังงานของอะตอม

2.5.3 ความกว้างของจุดยอดใน XPS

การวิเคราะห์ผลจุดขอดใน XPS เป็นการศึกษาความกว้างของจุดขอดซึ่งได้จากการวัดค่า ของโฟโตอิเล็กตรอน โดยพิจารณาจากช่วงเวลาชีวิตของประจุโฮล (life time) ซึ่งค่าที่วัดได้จะขึ้นอยู่ กับความไวกับความละเอียดของอุปกรณ์ การหาค่าความกว้างขออุณหภูมิใน XPS มีนิยามดังสมการที่ 3 ซึ่งมีที่มาจากสมการของไฮเซนเบริก (Heisenberg)

MAI UNIVE

$$\Gamma = \frac{h}{\tau} \tag{2.31}$$

โดย Γ เป็นความกว้างของจุดยอดที่แท้จริงในหน่วย eV h คือก่ากงที่ของแพลงก์ (eVseconds) และ τ คือช่วงเวลาชีวิตของโฮล (seconds) ที่ระดับพลังงานของออบิทัลชั้นนอก (outer shell orbital) จะมีก่าของ Γ ที่ต่ำกว่าระดับพลังงานของออบิทัลชั้นใน (inner shell orbital) ซึ่งหมายถึงโฟ โตอิเล็กตรอนที่เกิดจากระดับพลังงานชั้นในของอะตอมมีความกว้างของจุดยอดที่เรียงตามชั้น พลังงาน (s > p > d > f) เนื่องจากประจุชั้นในของอะตอมจะถูกเติมเต็มค้วยอิเล็กตรอนที่มาจากระดับ พลังงานชั้นนอกและช่วงเวลาชีวิตของโฮลจะน้อยลง ทำให้จุดยอดที่เกิดขึ้นมีความกว้างมาก โดย ความกว้างของจุดยอดจะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับระดับ E_B ในแต่ละชั้นพลังงาน ถ้ามี E_B สูง ความกว้างของจุดยอดก็จะมากตาม ในทำนองเดียวกันก่า Γ ของออบิทัลในอะตอมของธาตุที่มีเลข อะตอมต่ำมากก็จะมีความหนาแน่นของวาเลนซ์อิเล็กตรอนมาก จึงทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสที่จะเติม เต็มโฮลได้มากขึ้นซึ่งกวามกว้างของพีคก็จะมากขึ้นด้วยเช่นกัน

ทางเดินอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยึดหยุ่นของอิเล็กตรอน (inelastic mean free path and sampling depth) และระดับความลึกในการตรวจวัด [60] จากในรูปที่ 2.44 เป็นการใช้เอ็กซเรย์พลังงาน 1 eV ฉายลงบนของแข็ง ซึ่งเอ็กซเรย์สามารถเจาะลงไปในของแข็งดังกล่าวได้ 1000 nm หรือมากกว่า ในขณะที่มีอิเล็กตรอนของพลังงานนี้สามารถเจาะลงไปในชิ้นงานได้ประมาน 10 nm ซึ่งโฟโต อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาวิธีนี้จะเป็นอิเล็กตรอนที่อยู่ตรงผิวของชิ้นงาน โดยที่ส่วนที่เอ็กซเรย์เจาะลึก ลงไปโฟโตอิเล็กตรอนจะไม่สามารถออกมาจากชิ้นงานได้ (รูปที่ 2.44c) ทำให้ในส่วนของการ วิเกราะห์ XPS เราสนใจเฉพาะความเข้มของโฟโตอิเล็กตรอนที่สามารถหลุดออกมาได้ โดยที่ไม่เกิด การสูญเสียพลังงานดังในรูปที่ 2.44a ถ้าอิเล็กตรอนเกิดการสูญเสียพลังงานดังรูปที่ 2.44b จะทำให้ สัญญาณที่ได้เป็นพื้นหลัง (background) ซึ่งไม่สามารถทำการจำแนกเป็นพึกได้ ดังนั้นระยะทางใน การเกลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในชิ้นงานต้องมีระยะของการเกลื่อนที่ซึ่งไม่ทำให้ไฟโตอิเล็กตรอน สูญเสียพลังานโดยสามารถกำนวณระยะทางโดยเฉลี่ยของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ซึ่งไม่ทำให้ไฟโตอิเล็กตรอน สูญเสียพลังานเรียกว่า "ทางเดินอิสระเฉลี่ยแบบไม่ยึดหยุ่น" (inelastic mean free path, IMFP) แล้วทำให้เกิดจุดยอดของ XPS โดย IMFP สามารถนิยามได้จากทฤษฎีของเซียน (Sean) และดีซ (Dench) ดังในสมการที่ 2.32-2.34

IMFP(
$$\lambda$$
) = 538KE⁻² + 0.41(aKE)^{0.5} (2.32)

IMFP
$$(\lambda) = 2170 \text{KE}^{-2} + 0.72 (a \text{KE})^{0.5}$$
 (2.33)

$$IMFP(\lambda_{d}) = 49KE^{-2} + 0.11KE^{0.5}$$
(2.34)

โดยสมการที่ 2.31 ใช้กับชิ้นงานที่เป็นธาตุโดยทั่วไป สมการที่ 2.32 ใช้กับชิ้นงานที่เป็น สารประกอบอินทรีย์ และสมการที่ 2.33 ใช้กับชิ้นงานที่เป็นสารอนินทรีย์ เมื่อ λ คือหน่วยของความ หนาของชั้นอะตอม (nm) และ a คือระดับความหนาของชิ้นงาน จากสมการค่า IMFP จะขึ้นอยู่กับ ้ค่า KEซึ่งโดยทั่วไปค่า IMFP ที่ใช้จะมีค่าอยู่ในช่วง 1-4 nm ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่น ส่วนประกอบและโครงสร้างของชิ้นงาน



รูปที่ 2.44 แผนภาพของเอ็กซเรย์พลังงาน 1 eV ที่ฉายลงบนชิ้นงานซึ่ง (a) โฟโตอิเล็กตรอนของ อะตอมที่ผิวชิ้นงานซึ่งหลุดออกมาเมื่อมีเอ็กซเรย์มากระตุ้นโดยที่ไม่การสูญเสียพลังงาน (b) โฟโต อิเล็กตรอนที่อยู่ในตำแหน่งที่ลึกลงไปจากผิวของชิ้นงานถูกกระตุ้นด้วยเอ็กซเรย์ ทำให้โฟโต อิเล็กตรอนดังกล่าวหลุดออกมาจะมีการสูญเสียพลังงานจลน์บางส่วนไปในระหว่างที่โฟโต อิเล็กตรอนเดินทางออกจากชิ้นงาน (c) ไม่เกิดโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากชิ้นงานใด้ [60]

2.5.4 สมบัติของสเปกตรัม

ความเข้าใจในการวิเคราะห์สเปกตรัมของ XPS เป็นสิ่งที่จำเป็นต้องทราบก่อนการตรวจ วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ซึ่งปกติ จะทำการตรวจวัดในโหมดสแกนสำรวจ (survey scan spectrum) ก่อนดังแสดงในรูปที่ 2.45 โดยขอบเขตของการตรวจวัดจะครอบคลุมค่า E_B ถึงค่า 1100 eV แต่ใน กรณีที่ต้องการวิเคราะห์ข้อมูลจากสเปกตรัมด้วยความละเอียดสูงสามารถลดช่วงของ E_B ให้สั้นลง เหลือประมาณ 20 eV เพื่อที่จะสามารถวิเคราะห์ข้อมูลได้อย่างละเอียด สำหรับการวิเคราะห์สเปกตรัม จาก XPS โดยทั่วไปพิจารณาจากความกว้างของสเปกตรัมเทียบกับค่าพลังงาน ซึ่งเป็นแผนภาพ ระหว่าง E_B ในแกนนอนกับความหนาแน่นของสัญญาณที่ตรวจวัดได้ในแนวแกนตั้งดังที่แสดงในรูป ที่ 2.45

าาวิทยาลัยเชียงโ

หลังจากเครื่อง XPS ถูกปรับตั้งค่าอย่างถูกต้องแล้ว (calibrations) จะพบว่า KE และ E_B มี ความสัมพันธ์กันแบบเชิงเส้นซึ่งค่าทั้งสองมีแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงที่ตรงข้ามกัน การปรากฏ ขึ้นของ E_B ในผลข้อมูลของ XPS ในการตรวจวิเคราะห์ชิ้นงานแสดงถึงการมีอยู่ของธาตุและ สารประกอบที่เป็นโครงสร้างอยู่บนผิวของชิ้นงาน โดยทั่วไปการแสดงก่า E_B จะเรียงลำคับจากค่า พลังงานสูงไปยังค่าพลังงานต่ำ ซึ่งจะตรงข้ามกับค่า KE ที่เรียงลำคับจากค่าพลังงานต่ำไปยังค่า พลังงานสูง

จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลของสัญญาณพื้นหลัง (background, BG) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการ วิเคราะห์ XPS โดยความเข้มของ BG จะแปรผกผันกับค่า E_B กล่าวคือ E_B จะมีค่าที่สูงขึ้นเมื่อความ หนาแน่นของ BG ลดต่ำลงทำให้ง่ายต่อการวิเคราะห์จุดยอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้น การเกิดจุด ยอดใน XPS มาจากการที่อิเล็กตรอนที่ผิวได้รับการกระตุ้นโดยโฟตอนจากเอ็กซเรย์จนเกิดการกระเจิง แบบไม่ยึดหยุ่นของโฟโตอิเล็กตรอนที่ผิวได้รับการกระตุ้นโดยโฟตอนจากเอ็กซเรย์จนเกิดการกระเจิง แบบไม่ยึดหยุ่นของโฟโตอิเล็กตรอน (inelastic scattering) ดังที่ได้อธิบายไว้ในรูปที่ 2.44 ในหัวข้อ ก่อนหน้านี้ หลังจากเกิดโฟโตอิเล็กตรอนของแต่ละอะตอม จะเกิดการสะสมของสัญญาณที่เป็น BG ซึ่งเป็นผลจากการสูญเสียพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนก่อนออกจากผิวชิ้นงานซึ่งเป็นค่าเท่ากับ ฟังก์ชั่นงาน (work function) บนผิวของชิ้นงาน การเพิ่มหรือขยายความเข้มของ BG จะขึ้นกับ E_B ที่ เป็นองค์ประกอบและโครงสร้างในชิ้นงานเช่นเดียวกับจุดยอดที่เกิดจากการวิเคราะห์การปลดปล่อย พลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน โดยความต่อเนื่องของพลังงานของอิเล็กตรอนที่เป็น BG จะขึ้นกับค่า KE ถ้า KE มีก่าที่ต่ำลงจนมีก่าใกอ้เลียงกับสูนย์ โฟโตอิเล็กตรอนจะไม่สามารถกระดุ้นได้ปล่อย พลังงานออกมาได้

สัญญาณของ BG ที่ตรวจวัดได้มีอยู่ 2 แบบดังแสดงในรูปที่ 2.45 ชนิดแรกเป็น BG ที่เกิดจาก ระดับพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานในแถบเวเลนซ์ที่ต่างกัน (valence band peaks) แบบที่สองคือ BG ที่เกิดจากการคายพลังงานในรูปแบบของอิเล็กตรอนของโอล เจ ตัวอย่างเช่น "อ๊อกซิเจนโอเจ" (oxygen Auger) แสดงในรูปที่ 2.45 โอลเจอิเล็กตรอนยังสามารถใช้ วิเคราะห์ตำแหน่งของจุดยอดที่อยู่ทับติดกันเพื่อแสดงให้เห็นความแตกต่าง โดยใช้การวิเคราะห์ ลักษณะเฉพาะทางเคมีดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 2.45a

XPS สามารถตรวจวัดที่ความละเอียคสูง โดยการแยกวิเกราะห์จุดยอดตามชนิดของธาตุและ ออบิทัลดังแสดงในรูปที่ 2.46 โดยเฉพาะในรูปที่ 2.46a เป็นตัวอย่างการตรวจวัดอะตอมการ์บอนใน ชิ้นงานพอลิยูรีเทน (polyurethane) ในช่วง E_B ที่ 280 ถึง 300 eV ซึ่งพบจุดยอดของอะตอมการ์บอนที่ มีส่วนผสมของธาตุชนิดอื่น เช่น จุดยอดในช่วงพลังงาน 283 ถึง 288 eV พบว่ามีอะตอมการ์บอนที่จับ กับในโตรเจน ออกซิเจนและไฮโดรเจน นอกจากนั้นในช่วงของ E_B ที่ 290 ถึง 294 eV ปรากฏจุดยอด ที่เรียกว่า "shake-up satellite" เป็นตำแหน่งของจุดยอดที่เกิดจากการสูญเสียพลังงานหรือเกิดจากการ เปลี่ยนตำแหน่งของจุดยอดหลัก (π - π* transition) ที่เป็นผลมาจากพันธะระหว่างอะตอมที่ไม่เสถียร ซึ่งบริเวณดังกล่าวเกยมีอะตอมการ์บอนที่เป็นจุดยอดหลักอยู่ ส่วนในรูปที่ 2.46b กับ 2.46c เป็นจุด ยอดของออกซิเจนและในโตรเจน ที่แสดงถึงกวามหนาแน่นของอะตอมธาตุดังกล่าวมีปริมาณสูง

ถ้าพิจารณาในเชิงออบิทัลซึ่งจำแนกเป็นก่อนและหลังของการเกิคโฟโตอิเล็กตรอนในอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.47 โดยยกตัวอย่างเป็นอิเล็กตรอนในชั้น 3p ออบิทัล เมื่อถูกกระตุ้นด้วยโฟตอนจาก เอ็กซเรย์ในขั้นตอนแรก (initial state) และในตอนสุดท้าย (final state) มีโฟโตอิเล็กตรอนหลุดออก จากออบิทัลทำให้ออบิทัลดังกล่าวเกิดเสียสมดุล (orbital degeneracy) จนเกิดปรากฎการณ์ทาง กวอนตัมที่เรียกว่า สปินอัฟและสปินดาวน์ของออบิทัล (spin up-spin down) ซึ่งอัตราส่วนของพื้นที่ ในการหมุนขึ้นและหมุนลงของออบิทัลในแต่ละชั้นพลังงานจะแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.47 ซึ่ง อัตราส่วนดังกล่าวจะมีผลต่อขนาดของจุดยอดย่อย ชั้นพลังงานที่อัตราส่วนของพื้นที่สูงก็จะแสดง ลักษณะของจุดยอดที่สูงด้วยเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.48



รูปที่ 2.45 ตัวอย่างการวิเคราะห์ผลของสปกตรัมในโหมคสแกนสำรวจของชิ้นงานพอลิยูรีเทน [60]



รูปที่ 2.46 การวิเคราะห์ผลของสเปกตรัมในโหมคที่จำแนกตามชนิดของธาตุ(a) คาร์บอน (b) ออกซิเจน และ(c)ในโตรเจน ของชิ้นงานพอลิยูรีเทน [60]



รูปที่ 2.47 แผนภาพขั้นตอนเกิดสปินอัฟและสปินดาว์นของอิเล็กตรอนในออบิทัล เมื่อได้รับการ กระตุ้นจากเอ็กซเรย์ [60]



รูปที่ 2.48 ตัวอย่างผลของอัตราส่วนพื้นที่ที่มีผลต่อขนาคของจุคยอค XPS ในชั้นพลังงาน 4f [60]

2.5.5 อุปกรณ์และองค์ประกอบของเครื่องของ XPS

ตรวจวัดด้วย XPS ต้องอาศัยอุปกรณ์เครื่องมือที่มีความซับซ้อนในการควบคุมจัดการระบบ ในระหว่างการทดลอง ซึ่งมีองก์ประกอบพื้นฐานของเครื่อง XPS ดังต่อไปนี้

ระบบสุญญากาศสำหรับ XPS

ระบบสุญญากาศยิ่งยวด (ultra high vacuum, UHV) เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของการทดลอง XPS เนื่องจากต้องการควบคุมโมเลกุลแก๊สในระบบให้มีผลต่อการเคลื่อนที่ของโฟโตอิเล็กตรอน น้อยที่สุด ซึ่งประกอบกับในแหล่งกำเนิดเอ็กซเรย์ต้องการระบบที่เป็นสุญญากาศในการดำเนินการ ทดลองและระบบสุญญากาศยังช่วยลดสิ่งแปลกปลอมที่เข้าไปในชิ้นงาน โดยระบบสุญญากาศที่ใช้อยู่ ในระดับ 10⁻⁶ ถึง 10⁻⁷ Torr

💠 แหล่งกำเนิดเอ็กซเรย์

แหล่งกำเนิดเอ็กซเรย์ที่ใช้ XPS คือ ใช้แหล่งกำเนิดจากปืนอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง (~10 keV) ฉายไปยังเป้าผลึกแอโนดที่ทำจากวัสดุอะลูมิเนียมในระนาบ 1010 ซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบ ของผลึกอยู่ที่ 0.425 nm เพื่อทำกระตุ้นให้เกิดเอ็กเรย์ (X-ray anode, Al) ที่มีความยาวคลื่น 0.83 nm และผ่านเข้าไปยังผลึกที่เป็นโมโนโครมาเตอร์ (monochromator) เพื่อทำการโฟกัสเอ็กซเรย์ไปยัง ชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 2.49 ซึ่งแหล่งกำเนิดเอ็กซเรย์แต่ละแบบกับชนิดของโมโนโกรมาเตอร์จะเป็น ตัวกำหนดขนาดของจุดของเอ็กซเรย์บนชิ้นงาน (spot size) แหล่งกำเนิดเอ็กซเรย์ที่มาจากปืน อิเล็กตรอนจะมีขนาดกวามกว้างของจุดบนลำเอ็กซเรย์ที่ต่ำกว่า 50 ไมโกรเมตร ส่วนแหล่งกำเนิด เอ็กซเรย์ที่มาจากซินโกรตรอน (synchrotron) ซึ่งมีกวามเข้มของพลังงานที่สูงทำให้กวามกว้างของจุด บนลำเอ็กซเรย์มีก่าที่ต่ำกว่า 150 นาโนเมตร ซึ่งเหมาะกับการใช้ตรวจสอบชิ้นงานเชิงชีววิทยาหรือ ชิ้นงานที่เป็นสารประกอบอินทรีย์

💠 อุปกรณ์ในการวิเคราะห์

ระบบการวิเคราะห์ประกอบด้วย 3 องค์ประกอบหลัก ได้แก่ เลนส์ที่ใช้ในการจัดเก็บข้อมูล (collection lens), อุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์พลังงาน (the energy analyzer) และตัวตรวจับสัญญาณ (detector) ซึ่งในส่วนของเลนส์ที่ใช้ในการจัดเก็บข้อมูลอยู่ในสเปกโตรมิเตอร์ของXPS โดยเลนส์ที่ใช้ เก็บข้อมูลทำมุมกับชิ้นงานมากกว่า 20 องสา เพื่อรอดักจับโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงาน ต่อไปเป็นส่วนของอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์พลังงาน ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อครึ่งวงกลม (hemispherical) ดังแสดงในรูปที่ 2.50 โดยท่อครึ่งวงกลมจะถูกสร้างสนามไฟฟ้าขึ้นภายในท่อจาการ ต่อขั้วไฟฟ้าที่มีชนิดประจุตรงข้ามกันให้กับในบริเวณด้านในและด้านนอกทำให้เกิดสนามไฟฟ้าสถิต (electrostatic field) ขึ้นในตัวท่อครึ่งวงกลม ซึ่งมีความสามารถในการจำแนกสัญญาณโฟโต อิเล็กตรอนตามก่าพลังงานเพื่อส่งไปยังดีเทคเตอร์ที่ทำการตรวจวัดสัญญาณตรงปลายของท่อกรึ่ง วงกลม เช่นในรูปที่ 2.50a แล 2.50b ซึ่งมีทำการจำแนก ไฟโตอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน มากกว่า 100 และ 120 eV ตามลำคับ ซึ่งในทุกขั้นตอนการทดลองจะถูกเก็บข้อมูลและประมวลโดยกอมพิวเตอร์ ต่อไป



รูปที่ 2.49 แผ่นภาพของเครื่อง XPS สเปกโตรมิเตอร์ที่ประกอบด้วยองค์ประกอบที่สำคัญ เช่น ระบบ สุญญากาศ แหล่งกำเนิดเอ็กซเรย์ และอุปกรณ์ในการตรวจวัดค่าพลังงานโฟโตอิเล็กตรอน [60]



รูปที่ 2.50 การทำงานของอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์พลังงานโฟโตอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเป็นท่อครึ่ง วงกลม [60]

2.5.6 คุณภาพของสเปกตรัม

สำหรับเทคนิคสเปกโตสโคปี หลังจากการตรวจวัดและได้ผลการวัดออกมาแล้วจะพิจารณา เชิงคุณภาพ (spectral quality) ของผลการตรวจวัดที่ได้ว่ามีความแม่นยำหรือไม่จะสามารถตรวจได้ อย่างไร สำหรับเทคนิค XPS การตรวจสอบผลจากการตรวจวัดจะพิจารณาจาก (1) อัตราส่วนของช่วง จุดสเปกตรัมที่ไม่มีการรบกวนซึ่งเป็นสัญญาณที่มีความแม่นยำจากการตรวจวัดกับช่วงของจุด สเปกตรัมที่มีสัญญาณรบกวน (signal-to-noise, S/N) และ (2) ความละเอียดในการแยกชัดพลังงาน ของสัญญาณที่ได้ (resolution) โดยทั้งสองปัจจัยหลักมีความสัมพันธ์กัน ถ้า S/N มีก่าลดต่ำลง ความ ละเอียดของสัญญาณที่ได้จะเพิ่มสูงขึ้น

การตรวจวัด S/N สามารถพิจารณาจากความแตกต่างของจำนวนสัญญาณ (counts) ใน สเปกตรัมจากจุดยอดที่สูงที่สุดไปยังจุดยอดที่ต่ำที่สุด (peak-to-peak signal) ดังแสดงในรูปที่ 2.51a โดยผลต่างของ 16738-48 เท่ากับ 16690 ส่วนจุดยอดของสัญญาณรบกวนพิจารณาในรูปที่ 2.51b มีค่า อยู่ระหว่าง 38 ถึง 67 โดยที่ผลต่างเท่ากับ 29 จากนั้นจึงนำค่าที่ได้จากทั้งสองชุดข้อมูลทำอัตราส่วนกัน จะได้ 16690/29 เท่ากับ 575 ซึ่งค่าที่ได้จะเป็นค่าของอัตราส่วนระหว่างจุดยอดต่อจุดยอดของสัญญาณ กับจุดยอดต่อจุดยอดของสัญญาณรบกวน ส่วนความละเอียดในการแยกชัดของสัญญาณจะวัดจาก พลังงานของจุดยอดที่มีค่าเท่ากับความกว้างกรึ่งหนึ่งของจุดยอด (full width of maximum, FWHM) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.65 eV



รูปที่ 2.51 พีคของชิ้นงานแกรไฟต์ (a) พีค C1s (b) พีคจากสัญญาณรวบกวนของแกรไฟต์ [60]

2.5.7 ตัวอย่างการใช้เทคนิค XPS สำหรับตรวจสอบชิ้นงานประเภทคาร์บอน

สำหรับวัสดุแกรฟืนและท่อนาโนคาร์บอนนั้น XPS ถูกใช้เป็นเทคนิคทางอ้อมในการตรวจหา องค์ประกอบหรือสัดส่วนปริมาณของธาตุที่อยู่บนผิวของชิ้นงาน ซึ่งเทคนิค XPS จะถูกใช้เพื่อขืนขัน องค์ประกอบของธาตุรวมถึงบ่งบอกลักษณะของพันธะของธาตุที่อยู่บนชิ้นงาน รูปที่ 2.52 เป็นผล XPS จากการตรวจสอบแกรฟืนซึ่งถูกเจือด้วยอะตอมของในโตรเจน ได้จุดยอดในตำแหน่ง N1, N2, N3 และ N4 ตามลำดับ จากรูปที่ 2.52 ตำแหน่งจุดยอดจากกราฟ XPS ในการเงืออะตอมในโครเจนใน แกรฟืนสามารถวิเคราะห์ถึงลักษณะโครงสร้างพันธะระหว่างการ์บอนในแถรฟืนกับในโตรเจน ที่ ตำแหน่งพีค N1 ถึง N4 เป็นพันธะของในโตรเจนกับคาร์บอนแบบ pyridinic-N, pyrrolic-N, quaternary-N และ pyridinic N ตามลำดับ นอกจากนั้นในกรณีของท่อนาโนคาร์บอนเทคนิค XPS สามารถนำมาใช้เพื่อวิเคราะห์ในแบบเดียวกับแกรฟืน ดังแสดงในรูปที่ 2.53 โดยเป็นการวิเคราะห์ผล ของออกซิเจนที่จับกับการ์บอนจากการอบอ่อนในบรรยากาศของกรดในตริก(HNO₃) ในอากาศ(air) เปอร์ออกไซด์(H₂O₂)และกรดในตริก H₂SO₄+HNO₃ ซึ่งสามารถเปรียบเทียบปริมาณของออกซิเจนที่ จับกับท่อนาโนการ์บอนใด้จากสัดส่วนของพื้นที่ใต้กราฟของ XPS ที่ปรากฏ



รูปที่ 2.52 การตรวจสอบส่วนประกอบของธาตุในแกรฟื้นที่ถูกเจือด้วยอะตอมของในโตรเจนโดยใช้ เทคนิค XPS ในการวิเคราะห์ [61]



รูปที่ 2.53 ผล XPS ของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกอบอ่อนในบรรยากาศของ HNO₃, air, H₂O₂ และ H₂SO₄+HNO₃ ตามลำดับ [62]

2.6 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้เทคนิครามานสเปคโตสโคปี

เทคนิครามานสเปคโตสโคปี (Raman spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบ ลักษณะเฉพาะของวัสดุการ์บอน โดยถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของแกรไฟต์ในปี 1970 จากนั้นในปี 1991 ถึง 1993 ได้ถูกนำมาใช้ตรวจวิเกราะห์ท่อนาโนการ์บอนในภายหลังเทคนิครา มานสเปคโตสโคปีจึงถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบแกรฟีน สำหรับแกรฟีนและท่อนาโนการ์บอนการ ใช้เทคนิกรามานสเปคโตสโคปีสำหรับการตรวจสอบเพื่อยืนยันลักษณะเฉพาะเป็นเทคนิกที่ได้รับ ความนิยม [63-65] เนื่องจากเทคนิคนี้สามารถทำการตรวจสอบชิ้นงานได้อย่างรวดเร็วทำให้มี ก่าใช้ง่ายที่ถูกและสามารถตรวจสอบชิ้นงานโดยไม่ทำลายชิ้นงานและไม่ต้องกำนึงถึงปัจจัยที่ เกี่ยวข้องกับสภาพแวคล้อม เช่น อุณหภูมิและความคัน เป็นต้น [64, 65]

2.6.1 หลักการของเทคนิครามานสเปกโตสโคปี

เทคนิครามานสเปกโตสโคปีเป็นเทคนิควิเคราะห์ลักษณะเฉพาะที่อาศัยหลักการของการ กระเจิงของแสงกับชิ้นงานแบบไม่ยืดหยุ่น ซึ่งแสงที่ใช้มีความยาวคลื่นเดียว (monochromatic light) ้โคยมีแหล่งกำเนิคแสงมาจากเลเซอร์ เมื่อฉายแสงเลเซอร์นี้ลงบนชิ้นงาน แสงจะมีอัตรกิริยากับชิ้นงาน เกิดการกระเจิงของแสงขึ้น โดยการกระเจิงของแสงดังกล่าวจะตรวจวัดโดยระบบเลนส์ที่ใช้รับแสง เพื่อส่งไปยัง สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ซึ่งจะแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปแบบของรามานสเปกตรัม หลักการ ้ของเทคนิคนี้ คือ แสงเลเซอร์ที่ใช้จะให้โฟตอนที่มีความคงที่ค่าหนึ่ง เมื่อโฟตอนตกกระทบชิ้นงาน ้ความถึ่ของโฟตอนจะเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากเกิดอัตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับชิ้นงาน โดยชิ้นงาน ้จะดูดซับพลังงานไว้บางส่วนและคายพลังงานออกไปบางส่วน ทำให้ความถิ่ของโฟตอนจากการ กระเจิงมีการเปลี่ยนแปลง การกระเจิงแบบที่หนึ่ง คือการกระเจิงของแสงที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลง ้ความถี่ของโฟตอนจะเรียกกว่า "การกระเจิงแบบยืดหยุ่น" (Rayleigh) ส่วนแบบที่สองคือความถึ่ ของโฟตอนมีการเปลี่ยนแปลงที่ลุคลงหรือเพิ่มขึ้นหลังจากทำอัตรกิริยากับชิ้นงาน โดยการกระเจิงของ แสงในลักษณะนี้เป็นการกระเจิงแบบไม่ยึดหยุ่น ซึ่งสามารถจำแนกได้เป็นสองรูปแบบคือ การกระเจิง ของโฟตอนกับชิ้นงานที่ทำให้ความถี่ของโฟตอนมีค่าลคลง (stokes scattering) และการกระเจิง ้ของโฟตอนกับชิ้นงานที่ทำให้กวามถี่ของโฟตอนมีก่าสูงขึ้น (anti-Stokes scattering) [64, 65] ดังแสดง ในรูป 2.54 ซึ่งรูปแบบในการกระเจิงของโฟตอนในชิ้นงานแต่ละชนิคจะมีความแตกต่างกัน จึง สามารถนำเทคนิครามานสเปกโตสโคปีไปใช้การตรวจสอบและให้ข้อมลของลักษณะเฉพาะในแต่ละ ชิ้นงานได้



รูปที่ 2.54 หลักการของการเกิดความเข้มของจุดยอคในแต่ละตำแหน่งของรามานสเปกตรัม [65]

2.6.2 การใช้เทคนิครามานสเปกโตสโคปีสำหรับตรวจสอบแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอน

รามานสเปกโตรสโคปีเป็นเทคนิคพื้นฐานที่ใช้ระบุลักษณะเฉพาะของแกรฟีน ซึ่งในรามาน สเปกตรัมของแกรฟีนจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับคำหนิของภายในโครงสร้าง รวมถึงการยืดหดของ โครงสร้างในชิ้นงานรวมถึงลักษณะทางธรรมชาติของพันธะที่เกิดจากออบิทัล sp² หรือ sp³ และใช้ใน กรณีของการวิเคราะห์จำนวนชั้นของแกรฟีน การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของแกรฟีนโดยอาศัยรา มานสเปกตรัมเป็นการตรวจสอบสมบัติโดยทางอ้อม ซึ่งอาศัยการแปลผลจากปรากฏการณ์ที่เกิดกับรา มานสเปกตรัม

💠 หลักการของรามานสเปกตรัมในแกรฟืนแบบชั้นเดียว

การทำความเข้าใจรามานสเปกตรัมของวัสดุการ์บอนจะมีความเชื่อมโยงกับหลักการของการ อนุรักษ์โมเมนตัมที่เกิดจากการกระเจิงของรามานสเปกตรัม โดยมีโฟนอนที่มาจากตำแหน่งบริลลูอิน (Brillouin zone) หรือในตำแหน่ง rทำให้ปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถสร้างทำให้เกิดการกระเจิงของ รามานสเปกตรัมลำดับที่หนึ่ง (first-order Raman scattering process) ซึ่งการกระเจิงของรามาน สเปกตรัมของแกรฟืนในลำดับที่หนึ่งจะมีพลังงาน 110 meV ที่ตำแหน่ง 885 cm⁻¹ และที่พลังงาน 195 meV ณ ตำแหน่ง 1569 cm⁻¹ จากโหมดการกระเจิงของโฟนอนเหล่านี้ เฉพาะรามานสเปกตรัมที่มี พลังงานสูงเท่านั้นจึงจะเป็นรามานสเปกตรัมของแกรฟืนที่แท้จริง [63] ดังแสดงในรูปที่ 2.55 โดยจุด ยอดที่เกิดจากการกระเจิงของรามานสเปกตรัมช่วงแรกปรากฏขึ้นในตำแหน่ง 1583 cm⁻¹ ซึ่งเป็น ตำแหน่งของจุดขอด G ในแกรฟืน และสำหรับจุดขอดอื่นที่เกิดในรามานสเปกตรัมของแกรฟืน เช่น จุดขอด 2D ที่ตำแหน่ง 2860 cm⁻¹ ซึ่งจุดขอดนี้เกิดขึ้นจากการกระเจิงของรามานสเปกตรัมลำดับที่สอง โดยมีโฟนอนสองตัวที่ถูกสร้างขึ้น เมื่อโฟนอนเหล่านี้มีค่าเท่ากันและมีโมเมนตัมที่ตรงข้ามกัน ซึ่งการ อนุรักษ์โมเมนตัมจะไม่เกิดขึ้นกับโฟนอนเหล่านี้ที่ตำแหน่ง _F โดยโฟนอนทั้งสองตัวนี้จะสร้างโหมด ของการสั่นที่มีความถี่เท่ากัน (eigenmode) ที่ตำแหน่ง K และโดยทั่วไปรามานสเปกตรัมลำดับที่สอง จะมีสัดส่วนที่ต่ำกว่ารามานสเปกตรัมลำดับที่หนึ่งแต่จุดขอด 2D จะมีความเข้มที่สูงกว่าจุดขอด G ดัง แสดงในรูปที่ 2.55 ที่เป็นตำแหน่งของรามานสเปกตรัมลำดับที่หนึ่งแต่จุดขอด 2D จะมีความเข้มที่สูงกว่าจุดขอด G ดัง อาศัยการสั่นจากกระบวนการของรามานที่อิเล็กตรอนจากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบการนำซึ่ง กระบวนการนี้อาศัยโคนไดแร็ค (Dirac cone) จำนวนสองโคน ดังแสดงในรูปที่ 2.56(a) ด้วยเหตุนี้ทำ ให้ความเข้มของจุดขอด 2D สูงขึ้นอย่างรวดเร็ว

นอกจากจุดขอด G และ 2D ในรามานสเปกตรัมขังพบจุดอื่น ซึ่งมีความเข้มที่ต่ำมากในกรณีที่ เป็นแกรฟินแบบชั้นเดียว เช่น ในรูป 1 ที่ตำแหน่ง 2450 cm⁻¹ ของตำแหน่งจุดขอด D+D" และที่ ตำแหน่ง 3250 cm⁻¹ โดยเป็นจุดขอดของ 2D ซึ่งจุดขอดเหล่านี้มาจากกระบวนการกระเจิงของรามาน สเปกตรัมลำดับที่สอง เกิด โฟนอนสองตัวที่มีทิศทางตรงกันข้ามกันเป็นตัวให้กำเนิดจุดขอดเหล่านี้ จุดขอด D+D" มีปรากฏการณ์ในการเกิดในลักษะเดียวกับจุดขอด 2D แต่เกิดในตำแหน่งของระดับ พลังงานการสั่นด้วยความถี่ที่เท่ากันซึ่งมีระดับพลังงานที่ต่างกัน ส่วน 2D แต่เกิดในตำแหน่งของระดับ พลังงานการสั่นด้วยความถี่ที่เท่ากันซึ่งมีระดับพลังงานที่ต่างกัน ส่วน 2D แต่เกิดในตำแหน่งของระดับ เบบสองเท่าของ โหมดการสั่นในรามานสเปกตรัม (double-resonant Raman scattering process) ที่ เหมือนกับการกระเจิงของ 2D แต่เป็นการกระเจิงของ โฟนอนที่มีการกระตุ้นอิเล็กตรอนในแถบการ นำไปยังตำแหน่งอื่นโดยที่ยังอยู่ในแกนไดแร็กเดียวกัน [63-65] ดังแสดงในรูปที่ 2(b)





รูปที่ 2.56 (a)การกระเจิงของรามานสเปกตรัมที่ทำให้เกิด 2D และ (b) 2D[63]

💠 การใช้รามานสเปกตรัมในการวิเคราะห์ข้อมูลของแกรฟีน

รามานสเปกตรัมสามารถใช้ในการจำแนกจำนวนชั้นของแกรฟืน โดยพิจารณาจากความเข้ม ของจุดยอด 2D สำหรับแกรฟืนชั้นเดียวจะมีลักษณะของรามานสเปกตรัม คือ มีจุดยอด 2D ที่สูงกว่า จุดยอด G แต่ถ้าใช้รามานสเปกตรัมในการตรวจสอบแกรฟืน พบว่าความเข้มของจุดยอด 2D และจุด ยอด G มีก่าที่ใกล้เกียงกันซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวแสดงถึงแกรฟืนที่มีความหนามากกว่าหนึ่งอะตอมซึ่ง อาจแกรฟืนที่มีความหนาสองชั้นหรือมากว่าสองชั้น [63] ดังแสดงในรูปที่ 2.57 การวิเคราะห์ดังกล่าว จะอาศัยความเข้มของจุดยอด 2D เป็นข้อสังเกต



รูปที่ 2.57 การวิเคราะห์ความหนาของแกรฟืน โดยอาศัยรามานสเปกตรัม [63]

นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากรามานสเปกตรัมของแกรฟืนสามารถนำมาใช้ประกอบในการ ตรวจสอบความสมบูรณ์ของแกรฟืนโดยใช้การคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างความเข้มของจุดยอด D และจุดยอด G (I_D/I_G)[61] แกรฟืนที่มี I_D/I_G สูงจะมีความหนาแน่นของตำหนิในปริมาณที่สูงทำให้ แกรฟืนมีความสมบูรณ์ลดลง และค่า I_D/I_G สามารถนำมาใช้ในการคำนวณเพื่อหาขนาดของผลึก (crystallite size, L_a) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการของ Tuinstra- Koenig [61] ดังนี้

$$L_{a}(nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^{4} (I_{D}/I_{G})^{-1}$$
(2.35)

เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของแสงเลเซอร์ที่ใช้ในการสร้างแหล่งกำเนิดของรามานสเปกตรัมซึ่งจาก ความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.34 จะพบว่าแกรฟืนที่มี I_D/I_G ในสัดส่วนที่สูงจะมีขนาดของผลึกที่ต่ำและ นอกจากนั้นความสัมพันธ์ของจุดยอด 2D และจุดยอด G (I_{2D}/I_G) สามารถใช้ในการวิเคราะห์ความ หนาแน่นของอิเล็กตรอนในแกรฟืน ถ้าในกรณีที่ I_{2D}/I_G มีก่าที่สูงจะแสดงถึงมีความหนาแน่นของ อิเล็กตรอนในปริมาณที่ต่ำ [61] โดยสามารถใช้หลักการนี้สำหรับการพิจารณาผลของการเจือธาตุแต่ ละชนิดในแกรฟืน

2.6.3 การใช้รามานสเปกตรัมในการวิเคราะห์ข้อมูลของท่อนาโนคาร์บอน

รามานสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนในที่นี้จะกล่าวถึงรามานสเปกตรัมของท่อนาโน คาร์บอนแบบชั้นเดียว (single wall carbon nanotube, SWCNT) โดยรามานสเปกตรัมของ SWCNT มี ความแตกต่างจากรามานสเปกตรัมของแกรฟีนแต่จะมีลักษณะใกล้เคียงกับรามานสเปกตรัมของ แกรไฟต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.58 ซึ่งรามานสเปกตรัมของ SWCNT ที่มีความแตกต่างจากรามาน สเปกตรัมของแกรฟีนมีสองสาเหตุ คือ

<u>ประการแรก</u> รามานสเปกตรัมของ SWCNT มีจุดยอดทุกจุดที่เกิดจากการสั่นพ้องในกระบวน กระเจิงของรามานสเปกตรัม (resonant Raman scattering processes) ด้วยเหตุนี้ทำให้เกิดแถบพลังงาน ช่องว่างพลังงานที่กว้าง (direct extremal bandgaps) แทนที่จะเป็นจุดไดแร็กเหมือนในแกรฟีน [63] ดัง แสดงในรูปที่ 2.58(b) ทำให้ SWCNT มีความเข้มของจุดยอดที่สูงกว่าแกรฟีนและแกรไฟต์

<u>ประการที่สอง</u> โครงสร้างของ SWCNT ที่มีรูปแบบเป็นท่อซึ่งมีลักษณะเหมือนแผ่นแกรฟืนที่ ถูกม้วน ทำให้การกระจายตัวของโฟนอนจากรามานสเปกตรัมถูกขวางหรือถูกสะท้อนจากโครงสร้าง ที่เป็นท่อทำให้โฟนอนที่หลุดออกมามีพลังงานเท่ากับศูนย์ (zero energy) และมีเวกเตอร์เป็นศูนย์ (wavevector) ที่ตำแหน่ง _гและผลที่ได้คือ SWCNT จะมีจุดยอด G อยู่ในช่วง 1550 cm⁻¹ ถึง 1600 cm⁻¹ ที่สูงกว่าของแกรฟืนและแกรไฟต์ดังแสดงในรูปที่ 2.58(a) นอกจากนั้นในรูปที่ 2.58(a) มีจุดยอด D และ 2D ปรากฏขึ้นในตำแหน่ง 1350 cm⁻¹ และ 2650 cm⁻¹ ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากการกระเจิงของโฟนอนจากรามานสเปกตรัมซ้อนกันสองครั้ง (doubleresonant Raman scattering processes) ดังแสดงในรูปที่ 2.58(b) และพบว่ามีตำแหน่งของการสั่น ของโฟนอนที่ขึ้นอยู่กับขนาดเส้นผ่านสูนย์ของท่อนาโนการ์บอน (radial breathing mode, RBM) ซึ่ง หลักการเกิดจะเป็นลักษณะเดียวกับการเกิดตำแหน่งในจุดยอด G



รูปที่ 2.58 (a) รามานสเปกตรัมของ SWCNT A และ SWCNT B ที่ผลิตจาก Carbolex® และ HiPCO® ตามลำคับ เปรียบเทียบกับรามานสเปกตรัมของแกรไฟต์ (b) ลักษณะปรากฏการณ์ในการ เกิดจุดยอดในแต่ละแบบของ SWCNT [63]

2.7 การตรวจสอบแกรฟีนและท่อนาโนการ์บอนโดยใช้เทกนิกกล้องจุลทรรศน์แบบส่องทะลุผ่าน

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องทะลุผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) เป็นเทคนิคที่อาศัยอิเล็กตรอนเป็นตัวกลางในการตรวจวิเคราะห์รวมถึงใช้ในการเก็บข้อมูล หลักการที่สำคัญของ TEM คือ ปรากฏการณ์ผลเชิงสัมพันธ์ (relativistic effects) ของอิเล็กตรอนและ ความยาวคลื่น โดยการสร้างอิเล็กตรอนใน TEM [66] จะให้ความสัมพันธภาพดังสมการที่ 2.35 สำหรับการควบคุมความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนที่ใช้ใน TEM จากการจ่ายศักย์ไฟฟ้าให้กับ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}}}$$
(2.36)

เมื่อ $_c$ คือความเร็วแสง hคือค่าคงที่แพลงค์ $6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$ โดยที่ U คือศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ใน การเร่งอิเล็กตรอน $_{m_0}$ คือมวลของอิเล็กตรอน e คือประจุของอิเล็กตรอน จากสมการที่ 2.2 ความยาว คลื่นของอิเล็กตรอนที่ใช้อยู่ในช่วง 0.25Å ใช้ศักย์ไฟฟ้าในการกระตุ้น 200 kV และจากกฎของแบรกค์ (Bragg's law) [66] ในสมการ 2.36

$$2dsin\theta_{\rm B} = n\lambda \tag{2.37}$$

เมื่อ d คือระยะห่างระหว่างระนาบ Θ_{B} คือมุมที่อิเล็กตรอนเกิดการกระเจิง และ λ คือความยาวคลื่น ของอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดปืนอิเล็กตรอน (n=1) จากสมการ 2.36 จะสังเกตได้ว่าการที่ λ ลำ อิเล็กตรอนที่ใช้ในการตรวจชิ้นงานมีค่าที่ต่ำมากจะมียิ่งมีโอกาสที่สามารถตรวจวัดขนาดของผลึกหรือ ระยะห่างระหว่างระนาบที่มีขนาดเล็กได้ ซึ่งสมบัติดังกล่าวนี้เป็นจุดแข็งของเทคนิค TEM

เทคนิค TEM เป็นการตรวจสอบโครงสร้างเชิงลึกของวัสคุผ่านลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบฉาก โดยตรง ทำให้เทคนิกนี้ภาพที่ได้จะเป็นภาพจริงของชิ้นงาน โหมดการทำงานของ TEM จำแนกเป็น 2 ประเภท คือ โหมดภาพและโหมดการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน

สำหรับในโหมดภาพจะแยกย่อยออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่ ดาร์คฟิล์ด (dark fields image) เป็นโหมดภาพที่แสดงตำแหน่งของภาพที่สว่างให้เป็นตำแหน่งภาพที่มืดและไบร์ฟิล์ด (bright fields image) เป็นโหมดภาพที่แสดงตำแหน่งภาพที่มืดให้เป็นตำแหน่งภาพที่สว่าง โดยทั้งสองโหมดภาพนี้ สามารถใช้ในการดูที่กำลังขยายสูงได้หรือโหมดที่เรียกว่า โหมดการถ่ายกำลังขยายสูง (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) ซึ่งกุณภาพของการถ่ายภาพในโหมดนี้จะ ขึ้นอยู่กับความสามารถของเครื่องมือโดยภาพที่ถ่ายได้จากโหมดนี้มีตั้งแต่ระนาบของผลึกไปจนถึง ลักษณะของอะตอม

โหมดการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนเป็นโหมดที่อาศัยการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนที่ตก กระทบชิ้นงาน ในโหมดนี้สามารถเลือกตำแหน่งของชิ้นงานเพื่อถ่ายภาพรูปแบบหรือลักษณะการ เลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนในชิ้นงานจากตำแหน่งจุดเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอน (selected area electron diffraction, SAED) ในโหมด SAED จะให้ข้อมูลที่นำไปสู่การทำนายชนิดของผลึก ขนาด ของระยะห่างระหว่างอะตอม ในกรณีที่ชิ้นงานมีโครงสร้างที่เป็นผลึก

เทคนิค TEM เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการตรวจสอบถ่ายภาพชิ้นงานที่มีโครงสร้าง ขนาดเล็กและมีความแม่นยำสูง มีกำลังขยายที่สูงขึ้นอยู่กับขนาดของความยาวคลื่นของลำอิเล็กตรอน แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมชิ้นงานสำหรับ TEM นั้นทำได้ยาก เนื่องจากต้องเตรียมให้ชิ้นงานให้มี ความหนาในระดับ 0.1 µmและมีความเสี่ยงที่ชิ้นงานจะมีความเสียหายในระหว่างขั้นตอนการเตรียม ชิ้นงาน ด้วอข่างการวิเกราะห์ลักษณะเฉพาะของแกรฟืนและท่อนาโนการ์บอนโดขใช้เทกนิกกล้อง จุลทรรศน์แบบส่องทะลุผ่าน เนื่องจากวัสดุแกรฟืนที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบางแบบ 2 มิติทำให้ง่ายต่อ การนำมาตรวจสอบโดยการถ่ายภาพจากเทกนิก TEM ใต้เนื่องจากตัวชิ้นงานโดยพื้นฐานมีความบาง และแข็งแรง ทำให้การย้ายแกรฟืนไปยังกริด (grid) ของ TEM สามารถทำใด้ง่าย โดยในรูปที่ 2.59a เป็นรูปถ่ายจาก TEM ของแผ่นแกรฟืนที่อยู่บนช่องของกริด TEM ซึ่งในรูปที่ 2.59b เป็นการตรวจสอบ แกรฟืนด้วยการถ่ายในโหมด HRTEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างอะตอมการ์บอนใน แกรฟืนด้วยการถ่ายในโหมด HRTEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างอะตอมการ์บอนใน แกรฟืนด้วยการถ่ายในโหมด HRTEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างอะตอมการ์บอนใน แกรฟืนด้วยการถ่ายในโหมด HRTEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างอะตอมการ์บอนใน แกรฟินด้วยการถ่ายในโหมด HRTEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างอะตอมการ์บอนใน แกรฟินด้วยการถ่ายในโหมด HRTEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างอะตอมการ์บอนใน เกรฟินด้วยการถ่ายในโหมด หาวะเลือกตำแหน่งของแกรฟินสำหรับการตรวจสอบในโหมดการเลี้ยวเบนของ ลำอิเล็กตอรนในรูปที่ 2.60 ตรงกรอบรูปเล็กค้านบนแสดงตำแหน่งจุดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน จากผลึกของแกรฟินแบบชั้นเดียวและในรูปด้ำนอ่างแสดงผลึกของแกรฟินโดยที่แกรฟินในรูป ดังกล่าวเป็นแกรฟินซ้อนทับกันสองชั้น นอกจากนั้นเทกนิก TEM ยังสามารถใช้ถ่ายภาพท่อนาโน การ์บอนที่กำลังขยายสูงได้ดังในรูปที่ 2.61a ในรูป 2.61b ได้ทำการถ่ายภาพท่อนาโนการ์บอนใน โหมด HRTEM พร้อมกับเก็บข้อมูลในโหมด SAED ตรงภาพเล็กด้านขวาของรูปที่ 2.61 [67]



รูปที่ 2.59 (a) ภาพถ่ายแกรฟื้นที่อยู่กริดทองแดง และ (b) ภาพกำลังขยายสูงของแกรฟื้นในโหมด HRTEM [68]



รูปที่ 2.60 ภาพถ่ายแกรฟื้นที่อยู่กริดทองแดง (ภาพเล็ก) ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนของ แกรฟืนในโหมด SAED [68]



รูปที่ 2.61(a) ภาพถ่ายจาก TEM ของท่อนาโนคาร์บอน (b) ภาพถ่ายท่อนาโนคาร์บอนในโหมด HRTEM และ (ภาพเล็ก) โหมด SAED [67]
2.8 การตรวจสอบแกรฟีนและท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราค (scanning electron microscopy, SEM) เป็นอีกหนึ่ง เทคนิคพื้นฐานที่ใช้ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างในระคับจุลภาคของชิ้นงาน โคย SEM เป็นเทคนิคที่ มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับเทคนิค TEM เนื่องจากใน SEM ใช้อิเล็กตรอนเป็นตัวกลางในการ ตรวจสอบและเก็บข้อมูลเหมือนกับ TEM ทำให้หลักการในสมการที่ 2.35 สามารถนำมาใช้อธิบาย หลักการทำงานของเบื้องต้นของเทคนิค SEM ได้

SEM อาศัยการสร้างภาพจากของอิเล็กตรอนที่ส่องกราดไปบนชิ้นงาน ความยาวคลื่นของ อิเล็กตรอนที่ใช้ใน SEM ที่กำนวณจากสมการ 2.2 เท่ากับ 1.23 A ใช้ศักย์ไฟฟ้าในการกระคุ้นให้เกิด อิเล็กตรอน 10 kV ซึ่งน้อยกว่าที่ใช้ใน TEM เนื่องจากการใช้งาน SEM โดยทั่วไปเป็นการตรวจสอบ ลักษณะโกรงสร้างที่ผิวของชิ้นงานเป็นหลัก ในกระบวนการตรวจสอบชิ้นงานโดย SEM เมื่อทำการ ฉายลำอิเล็กตรอนไปยังชิ้นงานเรียกว่า อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary- electrons) และเมื่ออิเล็กตรอน ปฐมภูมินี้ได้ส่องกราดไปยังชิ้นงาน ซึ่งในที่นี้อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะสูญเสียพลังงานส่วนหนึ่งไปกับ การส่องกราคบนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนของชิ้นงานหลุดออกมาเรียกว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electrons) จากนั้นในชัมเบอร์ที่บรรจุชิ้นงานซึ่งเป็นระบบสุญญากาศ จะมีอุปกรณ์ที่ทำ หน้าดักจับอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (detector) และทำการแปลงผลข้อมูลจากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เป็นสัญญาณภาพและทำการแสดงผล นอกจากนั้นการที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิมาตกกระทบชิ้นงานแล้ว อิเล็กตรอนทุติยภูมิ ยังสามารถเกิดปรากฏการณ์ของอิเล็กตรอนได้อีกหลายรูปแบบ เช่น อิเล็กตรอนที่ เกิดการกระเจิงโดยไม่สูญเสียพลังงาน (backscattered electron) การหลุดออกไปของอิเล็กตรอนใน ชิ้นงานทำให้เกิดการกลายพลังงานในรูปแบบของรังสีเอ็กซ์ (X-ray) รวมไปถึงการเกิดไอเจ อิเล็กตรอน (Auger electron) เป็นต้น

เทคนิค SEM เป็นเทคนิคที่สามารถเตรียมชิ้นงานสำหรับการทคสอบได้ง่าย โดยชิ้นงานที่จะ ทำการตรวจสอบ โดย SEM ต้องมีสมบัติในการนำไฟฟ้าหรือต้องทำการเคถือบชิ้นงานด้วยทองหรือ การ์บอนสำหรับชิ้นงานที่เป็นฉนวน

ตัวอย่างการวิเคราะห์และตรวจสอบแกรฟืนและท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้เทคนิคกล้อง จุลทรรศน์แบบส่องกราด การตรวจสอบแกรฟืนด้วยเทคนิค SEM สามารถทำได้โดยง่ายเนื่องจากแก รฟืนเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้า ดังในเช่น ในงานวิจัยของมิสเซกิส (Miseikis) และคณะวิจัย [69] ซึ่งได้ศึกษา การเกิดผลึกของแกรฟืนจากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกสะสมไอเคมีในระดับความดันที่ แตกต่างกันตั้งแต่ 15 mbar ถึง 50 mbar ดังแสดงในรูปที่ 2.62a-c การเพิ่มความดันในการสังเคราะห์แก รฟืนทำให้อัตราการเกิดผลึกของแกรฟืนมีแนวโน้มที่สูงขึ้นตามระดับความดันที่ใช้ในกระบวนการ

้สังเคราะห์ และอีกหนึ่งตัวอย่างการใช้เทคนิค SEM สำหรับวัสดุการ์บอนซึ่งเป็นงานวิจัยของแมนชา โด (Manchado) [70] ที่ทำการผสมท่อนาโนคาร์บอนลงไปในพอลิโพรไพลีน (polypropylene) เพื่อ ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ ซึ่งมีการตรวจสอบโคยใช้เทคนิค SEM ในการตรวจสอบความ เข้ากันของวัสดุผสมทั้งสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.63a ที่มีการผสมท่อนาโนการ์บอนในอัตราส่วน 0.5% และ1% ในรูปที่ 2.63b



รูปที่ 2.62 ภาพถ่าย SEM ของแกรฟืนที่สังเคราะห์ในระดับความดัน (a) 15 mbar (b) 25 mbar (c) 50 mbar [69] MAI

IINI



รูปที่ 2.63 ภาพถ่าย SEM ของวัสคุผสมพอลิโพรไพลีนที่มีการเติมท่อนาโนคาร์บอนลงไปในสัคส่วน (a) 0.5%และ (b) 1% [70]