

สมบัติทางไฟฟ้าและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วย
ไนโตรเจนที่มีการเรียงตัวในแนวตั้ง

ศรารุณี บุตรวัง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

กรกฎาคม 2560

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณา
วิทยานิพนธ์ของ สรวุฒิ บุตรวัง ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อีสโร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร.มติ ห่อประทุม)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธาน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อีสโร)

..... กรรมการ
(ดร.มติ ห่อประทุม)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.การะเกด เทศศรี)

คณะวิทยาศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพา

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกวิฐ ศรีสุข)

วันที่ 24 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2560

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อีสโร อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา และ ดร.มติ ห่อประทุม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม นักวิจัยจากศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางที่ถูกต้อง ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วนและเอาใจใส่ด้วยดีเสมอมา รวมทั้งคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพาทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ตลอดระยะเวลาของการศึกษาในสถาบันแห่งนี้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ที่มีส่วนสนับสนุนเครื่องมือและสถานที่ตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย รวมทั้งขอขอบคุณ ผู้วิจัยจาก (NECTEC) ทุกท่าน ที่ช่วยเหลือผู้วิจัยจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่งและขอขอบคุณมาในโอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้องของผู้วิจัยทุกท่าน ที่ให้กำลังใจ ส่งเสริม และสนับสนุนผู้วิจัยในทุก ๆ ด้าน รวมทั้งเพื่อน ๆ สาขาวิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจ และสร้างบรรยากาศทางวิชาการที่ดีตลอดมา

คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูเวทิตาแด่ บุพการี บुरพอาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้ที่มีการศึกษาและประสบความสำเร็จมาจนตราบนานเท่าทุกวันนี้

สราวุฒิ บุตรวัง

56910226: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; วท.ม. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน/ ตกเคลือบไอระเหยทางเคมี/ การปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้า/ ความต้านทานไฟฟ้า

สรารุติ บุตรวัง: สมบัติทางไฟฟ้าและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีการเรียงตัวในแนวตั้ง (ELECTRICAL AND ELECTRON FIELD ELECTRON EMISSION PROPERTIES OF VERTICALLY ALIGNED NITROGEN DOPED CARBON NANOTUBES) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ชัยศักดิ์ อิศโร, DR. RER. NAT., มติ ห่อประทุม, Ph.D. 54 หน้า. ปี พ.ศ. 2560.

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเจือไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้าง รูปร่าง สมบัติทางไฟฟ้าและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ลงบนวัสดุรองรับซิลิกอนด้วยวิธีตกเคลือบไอระเหยทางเคมีที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้สารตั้งต้นเฟอร์โรซีนกับอิมิดาโซลเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและไนโตรเจน จากผลของภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ท่อนาโนคาร์บอนมีการเรียงตัวในแนวตั้งกับวัสดุรองรับและมีความสูงของท่อเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของสารตั้งต้นอิมิดาโซล โดยผลของโครงสร้างภายในจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงให้เห็นว่าการเจืออะตอมไนโตรเจนเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอนมีผลทำให้โครงสร้างภายในท่อมีลักษณะโครงสร้างแบบปล้องไฟและมีผนังท่อที่บางเมื่อเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน จากการศึกษาองค์ประกอบของธาตุภายในท่อนาโนคาร์บอนด้วยเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนถูกเจือด้วยความเข้มข้นเชิงอะตอมของไนโตรเจนสูงสุดอยู่ที่ 4.06 %

การเปลี่ยนแปลงของความต้านทานทางไฟฟ้ากับฟังก์ชันของอุณหภูมิของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน จากผลการทดลอง การลดลงของความต้านทานเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าเกิดจากสมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง จากการศึกษาการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้านั้น ผลของการเจือไนโตรเจนทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้าที่ดีขึ้น โดยมีค่าสนามไฟฟ้าที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดที่ต่ำลงและผลของการเจือไนโตรเจนยังทำให้ค่าฟังก์ชันงาน (ϕ) มีค่าที่ลดลง

56910226: MAJOR: PHYSICS; M.Sc. (PHYSICS)

KEYWORDS: NNITROGEN DOPED CARBON NANOTUBES/ CHEMICAL VAPOR
DEPOSITION/ ELECTRON FIELD EMISSION/ RESISTANCE

SARAWOOT BOOTWANG: ELECTRICAL AND ELECTRON FIELD EMISSION
PROPERTIES OF VERTICALLY ALIGNED NITROGEN DOPED CARBON NANOTUBES.

ADVISORY COMMITTEE: CHAISAK ISSRO, DR. RER. NAT., MATI HORPRATHUM,
Ph.D. 54 P. 2017.

This research is aimed to study the effect of nitrogen doped atom on structure, morphology, electrical and electron field emission properties of carbon nanotubes (CNTs) were synthesized onto silicon wafer substrates by the chemical vapor deposition method at temperature growth of 900 °C using ferrocene and imidazole at the carbon and nitrogen sources. The all scanning electron microscope (SEM) images of synthesized CNTs were shown the vertically aligned carbon nanotubes on substrates and increasing of a length with increasing imidazole precursor. The morphologies were investigated by transmission electron microscope (TEM) images of CNTs showed the doped nitrogen atom into carbon nanotubes yielded the bamboo-like structure and thin nanotube walls when compared with pristine CNTs. The elemental analysis of carbon nanotubes were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that the highest atomic concentration of the nitrogen doping was 4.06%.

The variation of electrical resistance as a function to temperature of carbon nanotubes was done for all the synthesized samples. From this experimental result, the decrease in resistance with increasing temperature caused semiconducting properties was occurred in sample. From the electron field emission study, it follows that the carbon nanotubes by effect of doped nitrogen atom are improved electron field emission with decrease turn-on field and decreases the work function.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ซ
สารบัญภาพ.....	ฅ
บทที่	
1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 กรอบแนวคิดของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 รูปแบบทั่วไปท่อนานโนคาร์บอน.....	5
2.2 ท่อนานโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน.....	7
2.3 การปลดปล่อยอิเล็กตรอน.....	16
2.4 ค่าฟังก์ชันงาน (work function).....	18
2.5 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนานโนคาร์บอน.....	20
2.6 การประยุกต์ใช้วัสดุสำหรับเป็นแหล่งปลดปล่อยอิเล็กตรอน.....	23
2.7 การวัดความต้านทานทางไฟฟ้าโดยวิธีสองโพรบและสภาพต้านทานโดยวิธีสี่โพรบ.....	24
3 วิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 ระบบ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมท่อนานโนคาร์บอน.....	26
3.2 วิธีการสังเคราะห์ท่อนานโนคาร์บอน.....	27

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์สมบัติการปลดปล่อยสนามอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอน.....	28
3.4 ขั้นตอนการเตรียมและวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน	29
4 ผลการวิจัย	
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานวิทย์ษาของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	30
4.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน.....	37
4.3 ผลการวัดความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน.....	42
5 อภิปรายและสรุปผล.....	45
บรรณานุกรม.....	47
ประวัติย่อของผู้วิจัย.....	54

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แสดงการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธี CVD.....	11
2	แสดงค่าฟังก์ชันงาน (work function) ในหน่วย eV ของธาตุต่าง ๆ.....	19
3	แสดงเงื่อนไขการสังเคราะห์ท่อนานาโนคาร์บอน.....	27
4	แสดงข้อมูลต่าง ๆ ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้.....	32
5	แสดงข้อมูลปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอมของรูปแบบโครงสร้าง ไนโตรเจนของตัวอย่าง N2-N4.....	34
6	แสดงค่าฟังก์ชันงาน (Work function; ϕ) ที่ใช้ในการคำนวณและค่า β ของท่อ นาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ.....	39
7	แสดงค่าฟังก์ชันงานและค่าที่ใช้ในการคำนวณ.....	42
8	แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้.....	43

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1	Chiral vector เมื่อ \mathbf{a}_1 และ \mathbf{a}_2 เป็นเวกเตอร์ lattice ของแผ่นกราฟีน..... 5
2	ลักษณะของการม้วนตัวของแผ่นกราฟีนทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็น โลหะหรือสารกึ่งตัวนำ..... 6
3	ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวโครงสร้างต่าง ๆ อาร์มแชร์ ซิก แซก และ ไคร์ล..... 6
4	ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น..... 7
5	แผนภาพระบบการสังเคราะห์แบบวิธีอาร์คดิซซาร์จ..... 8
6	แผนภาพระบบการสังเคราะห์ แบบวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์..... 9
7	แผนภาพระบบการสังเคราะห์แบบวิธีการตกสะสมไอระเหยทางเคมี..... 10
8	แบบจำลองการเกิดท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวแบบ Vapor-Liquid-Solid (VLS)..... 12
9	รูปแบบจำลองของการเกิดท่อนาโนคาร์บอน (a) Tip-growth และ (b) Base-growth..... 13
10	ชนิดพันธะที่เป็นไปได้ที่เกิดบนระนาบแกรไฟต์คาร์บอน (a) pyridine-like N, (b) pyrrole-like N, (c) substitutional N, (d) nitrile $-\text{C}\equiv\text{N}$, (e) amine $-\text{NH}_2$, (f) single N pyridinic vacancy, (g) triple N pyridinic vacancy และ (h) interstitial N..... 14
11	แสดงชนิดพันธะกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอนจับกับอะตอม ไนโตรเจน..... 14
12	ลักษณะการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนบริเวณผนังท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้น เดียว..... 15
13	การจำลองการเข้าไปแทรกตัวในปล้องไฟ์ของอะตอมไนโตรเจน..... 15
14	ความสัมพันธ์ของปริมาณไนโตรเจนกับระยะห่างระหว่างปล้องไฟ์ เมื่อปริมาณ ไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นระยะห่างระหว่างปล้องจะลดลง..... 16
15	รูปแบบไดอะแกรมของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากความร้อน..... 17
16	รูปแบบไดอะแกรมของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากสนามไฟฟ้า..... 18

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
17	แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนปลายปิดในรูป a และ c ท่อปลายเปิดในรูป b และ d ความยาวของท่อ 110 ± 2 nm.....	20
18	ค่าความหนาแน่นกระแสภายใต้สนามไฟฟ้าที่วัดได้ของตัวอย่าง (a) ท่อปลายปิด และ (b) ท่อปลายเปิด สีเหลี่ยมเล็กคือค่าที่ได้จากสมการ Fowler-Nordheim.....	21
19	ค่าความหนาแน่นกระแสภายใต้สนามไฟฟ้าที่วัดได้ของตัวอย่างที่ใช้เป็นตัวปลดปล่อยในรูปแบบต่าง ๆ จากงานวิจัยของ Cheng และ Zhou	22
20	การปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามของวัสดุต่าง ๆ.....	23
21	แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่โพรบ.....	25
22	แสดงโครงสร้างของชั้นสารตัวอย่างชั้นบาง ๆ ที่อยู่บนแผ่นผลึกฐานรอง.....	25
23	แสดงรูประบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน.....	26
24	แผนภาพแสดงการทดสอบสมบัติการปลดปล่อยสนามอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน.....	28
25	แสดง PCB สำหรับการทดสอบวัดค่าต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน.....	29
26	ภาพถ่ายจาก SEM ของตัวอย่าง (a) N0, (b) N1, (c) N2, (d) N3 และ (e) N4 โดยขีดสเกลของภาพอยู่ที่ 2 ไมโครเมตร.....	31
27	ภาพถ่ายจาก TEM ที่กำลังขยายต่ำและกำลังขยายสูงของตัวอย่าง (a-b) N0, (c-d) N1, (e-f) N2, (g-h) N3 และ (i-j) N4.....	33
28	XPS องค์ประกอบของธาตุ (a) เป็นการแสดงองค์ประกอบของธาตุในท่อนาโนคาร์บอน (b), (c) และ (d) แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวพันธะของไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนของตัวอย่าง N2 N3 และ N4.....	35
29	สเปกตรัมรามานของท่อนาโนคาร์บอนของตัวอย่าง N0, N1, N2 ,N3 และ N4.....	36
30	ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนกับสนามไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเรียงตัวในแนวตั้งบนวัสดุรองรับ.....	37
31	ความสัมพันธ์ของกราฟในรูปสมการของ Fowler-Nordheim (F-N) ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเรียงตัวในแนวตั้งบนวัสดุรองรับ.....	38
32	ความสัมพันธ์ปริมาณการเจือไนโตรเจนกับค่า field enhancement factor.....	39

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
33	กราฟ (a) $E_{\text{cut off}}$ ของตัวอย่าง N0, (b) $E_{\text{cut off}}$ ของตัวอย่าง N2, (c) $E_{\text{cut off}}$ ของตัวอย่าง N4, และกราฟ (d) ค่า E_F	41
34	ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง.....	42
35	ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 25 – 130 °C.....	43

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

อุปกรณ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ถูกนำมาใช้ในอุปกรณ์เครื่องมือต่าง ๆ มากมาย เช่น เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนในหลอดรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และจอภาพแสดงข้อมูลแบบความละเอียดสูง โดยวัสดุสำหรับนำมาประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ต้องคำนึงถึงประสิทธิภาพของการปลดปล่อยอิเล็กตรอน ราคาประหยัด มีอายุการใช้งานที่นาน และมีต้นทุนการผลิตต่ำ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนส่วนใหญ่มักจะใช้ทั้งสแตน เนื่องจากทั้งสแตนเป็นโลหะที่มีเลขอะตอมสูง มีจำนวนอิเล็กตรอนมาก หาได้ง่าย และมีต้นทุนต่ำ แต่ข้อเสียของทั้งสแตนคือต้องใช้พลังงานกระตุ้นที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากผิวก่อนข้างสูง ปัจจุบันการศึกษาหาวัสดุอุปกรณ์สำหรับนำมาใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมาก จากการศึกษาของกลุ่มวิจัยหลายกลุ่ม วัสดุคาร์บอนชนิดท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNTs) จัดเป็นวัสดุตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจต่อนักวิจัยในการศึกษาเพื่อนำไปประยุกต์ใช้สำหรับเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เพราะท่อนาโนคาร์บอน มีลักษณะเด่นในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดีภายใต้สนามไฟฟ้าที่ต่ำ มีความเสถียรของกระแสไฟฟ้าที่วัด (Bonard, Kind, Stockli, & Nilsson, 2001) อีกทั้งยังมีสมบัติพิเศษที่น่าสนใจ เช่น สมบัติเชิงกล คือมีโครงสร้างระดับนาโนที่มีความแข็งแรง น้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่นสูง สามารถทนต่อแรงดึงได้มากและมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เด่นคือเป็นได้ทั้งวัสดุตัวนำหรือกึ่งตัวนำไฟฟ้า สามารถนำความร้อนได้ดี จากผลของการศึกษาสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนของนักวิจัยกลุ่มต่าง ๆ ทำให้บางกลุ่มเริ่มให้ความสนใจในที่จะพัฒนาและศึกษาปรับเปลี่ยนสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนให้ดีขึ้น วิธีหนึ่งที่นิยมใช้ได้แก่ การเจือท่อนาโนคาร์บอนด้วยอะตอมไนโตรเจน อะตอมของไนโตรเจนที่ถูกเจือจะมีผลต่อปริมาณจำนวนพาหะ โดยอะตอมไนโตรเจนที่เจือเข้าไปทำให้เกิดอิเล็กตรอนโดเนอร์ ส่งผลให้ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเด่นในการนำไฟฟ้ามากขึ้น อีกทั้งผลของการเจืออะตอมไนโตรเจนยังทำให้พลังงานที่ใช้ในการยึดอิเล็กตรอนไว้ที่ผิวหรือค่าฟังก์ชันงาน (work function) ของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าลดลง (Luo, Lim, Tian, Shang, & Lin, 2011) ส่งผลให้อิเล็กตรอนสามารถหลุดได้ง่ายขึ้น

ทั้งนี้ไม่เพียงแต่การที่ท่อนาโนคาร์บอนถูกเจือด้วยอะตอมไนโตรเจนเข้าไปเท่านั้นที่สามารถปรับเปลี่ยนคุณสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนให้ดีขึ้น ผลของการปลูกท่อนาโนคาร์บอน

ที่มีลักษณะเรียงตัวในแนวตั้ง ยังช่วยให้ท่อนาโนคาร์บอนปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดีขึ้นเช่นกัน (Cheng & Zhou, 2003) เนื่องจากการปลูกท่อนาโนคาร์บอนให้มีลักษณะเรียงตัวในแนวตั้งจะช่วยเพิ่มพื้นที่สำหรับปลดปล่อยอิเล็กตรอน โดยในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนให้มีลักษณะเรียงตัวในแนวตั้ง เพื่อศึกษาผลของการเจือไนโตรเจนที่มีต่อลักษณะรูปร่าง โครงสร้าง สมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนและสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาวิจัยและพัฒนาวัสดุสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนในเครื่องมือต่าง ๆ ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของการเจือไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน
2. เพื่อศึกษาสนามไฟฟ้าเริ่มต้นที่ก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยปริมาณไนโตรเจนที่แตกต่างกัน
3. เพื่อศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนที่แตกต่างกันภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง

1.3 กรอบแนวคิดของการวิจัย

ผู้วิจัยได้แบ่งการดำเนินงานของวิทยานิพนธ์เป็น 3 ขั้นตอน คือ

1. การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน ด้วยวิธีตกเคลือบไอระเหยทางเคมี โดยใช้สารตั้งต้นชนิดของแข็ง
2. การศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน
3. การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน สำหรับขั้นตอนแรก เริ่มต้นด้วยการศึกษาเทคนิคการสังเคราะห์แบบวิธีตกเคลือบไอระเหยทางเคมี จากนั้นทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน โดยทำการศึกษาผลของการเจือไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนที่มีผลต่อโครงสร้างและรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อตรวจสอบโครงสร้างและรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอน วิเคราะห์ความสมบูรณ์ทางโครงสร้างของท่อด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี รวมทั้งวิเคราะห์หาปริมาณธาตุไนโตรเจนและธาตุอื่น ๆ ที่เจือบนท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิคเอกซ์-เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

ขั้นตอนที่สอง นำท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่าง ๆ จากการสังเคราะห์ในขั้นตอนที่หนึ่ง ทำการศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือในโตรเจน ศึกษาผลของสนามไฟฟ้าเริ่มต้นที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยปริมาณในโตรเจนที่แตกต่างกัน

ขั้นตอนที่สาม นำท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ที่เงื่อนไขต่าง ๆ ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าโดยศึกษาจากความต้านทานทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยในโตรเจนที่แตกต่างกันภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เข้าใจขั้นตอนและกระบวนการสังเคราะห์ CNTs ด้วยวิธีตกเคลือบไอระเหยทางเคมี
2. เข้าใจลักษณะทางโครงสร้างและรูปร่างของ CNTs ที่แสดงผลต่อการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้า
3. สามารถเข้าใจพื้นฐานและเงื่อนไขของการผลิตตัวปลดปล่อยอิเล็กตรอนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวปลดปล่อยอิเล็กตรอนในเครื่องมือต่าง ๆ ได้

1.5 ขอบเขตของการวิจัย

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

ในโครงการวิจัยนี้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยในโตรเจน ด้วยวิธีตกเคลือบสะสมไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและในโตรเจนเป็นของแข็ง คืออิมิดาโซล (Imidazole) ผสมกับเฟอร์โรซีน (ferrocene)

ศึกษาผลของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยในโตรเจน

1. ศึกษาลักษณะทางโครงสร้าง รูปร่าง และความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยในโตรเจนที่ปริมาณที่แตกต่างกัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี
2. ศึกษาหาปริมาณธาตุในโตรเจนที่เจือบนท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิคเอกซ์-เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

3. ศึกษาสมบัติการปลดปล่อยสนามอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอนที่เงื่อนไขปริมาณการเจือในโตรเจนที่แตกต่างกัน ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่ละตัวอย่างจะใช้พื้นที่ในการศึกษาสมบัติการปลดปล่อยสนามอิเล็กทรอนิกส์ที่เท่ากันที่ $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$

4. ศึกษาความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือและไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 รูปแบบทั่วไปของท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes, CNTs) ค้นพบครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ.1991 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่น ชื่อ สุมิโอะ อิจิมะ (Sumio Iijima) โดยท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นจากการม้วนตัวเข้าหากันของแผ่นกราฟีนม้วนเชื่อมติดกันเป็นรูปทรงกระบอก โดยที่อะตอมของคาร์บอนเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแบบ sp^2 โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

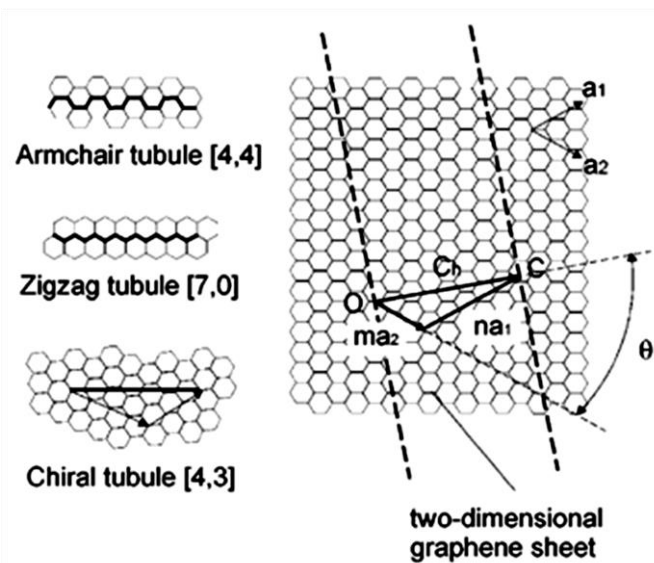
1. ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (Single wall carbon nanotube, SWNTs)

เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ประกอบด้วยชั้นของคาร์บอนเพียง 1 ชั้น สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิดตามการม้วนตัวของแผ่นกราฟีน ได้แก่ Armchair (n,m), Zigzag (n,0), และ Chiral (n,m) ค่าดัชนี (n,m) จะเป็นตัวบอกรูปแบบของม้วนตัวของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวในรูปแบบใด อธิบายได้ด้วยเวกเตอร์ C_h (Chiral vector) รวมทั้งลักษณะโครงสร้างที่พิจารณาจากเวกเตอร์สามารถอธิบายได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็น โลหะหรือสารกึ่งตัวนำ

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

$$|n - m| = 3p, p \neq 0, \text{metallic} \quad (2)$$

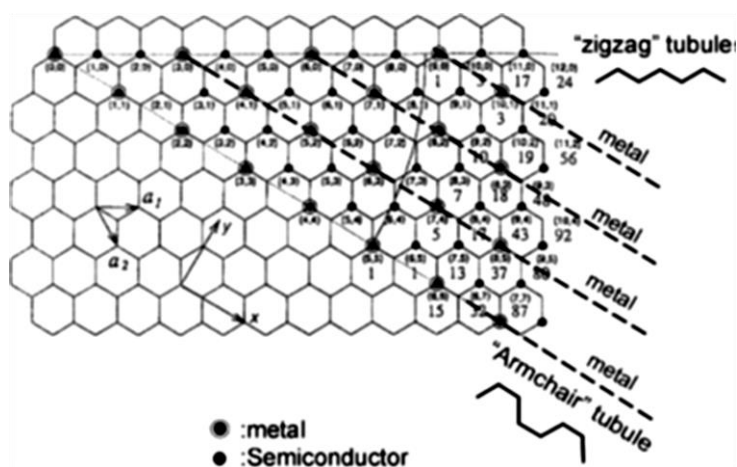
$$|n - m| = 3p \pm 1, p \neq 0, \text{semiconducting} \quad (3)$$



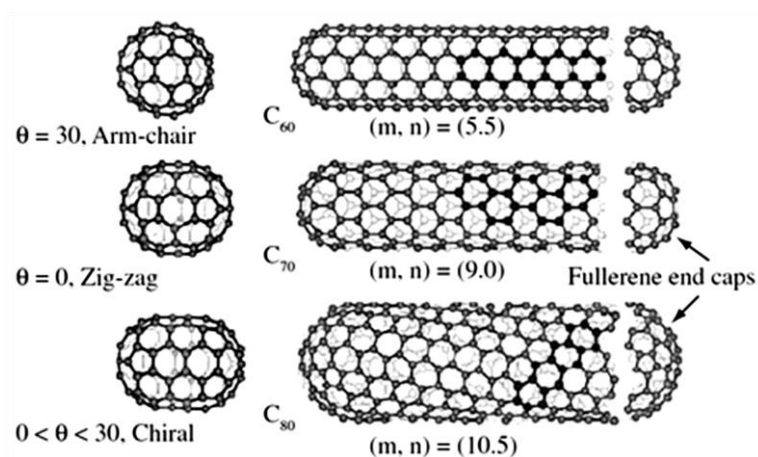
ภาพที่ 1 Chiral vector เมื่อ \mathbf{a}_1 และ \mathbf{a}_2 เป็นเวกเตอร์ lattice ของแผ่นกราฟีน (Lau & Hui, 2002)

รูปแบบของ Armchair ค่าดัชนี n มีค่าเท่ากับ m หรือ ($n=m$) โดยขนาดมุมมีค่าเท่ากับ 30° ส่วนรูปแบบของ Zigzag ค่าดัชนี m มีค่าเท่ากับ 0 หรือ ($n,0$) โดยขนาดมุมมีค่าเท่ากับ 0° และรูปแบบ Chiral จัดเรียงตัวในแบบ (n,m) โดยขนาดมุมเท่ากับ

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right] \quad (4)$$



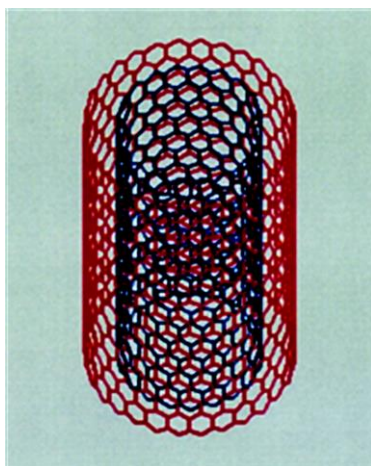
ภาพที่ 2 ลักษณะของการม้วนตัวของแผ่นกราฟีนทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติเป็นโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ (Lau & Hui, 2002)



ภาพที่ 3 ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว โครงสร้างต่าง ๆ อาร์มแชร์ ซิกแซก และไครัล (Ávila & Lacerda, 2008)

2. ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Multi walled carbon nanotube, MWNTs)

เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ประกอบด้วยชั้นของคาร์บอนซ้อนกันหลาย ๆ ชั้น ซึ่งมีสมบัติบางอย่างคล้ายกับท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว เช่น Young's modulus แบบผนังชั้นเดียวมีค่าประมาณ 1 TPa ส่วนแบบผนังหลายชั้นอยู่ที่ 0.95 TPa (Yu, Lourie, Dyer, Moloni, & Ruoff, 2000) แต่จะมีสมบัติที่เด่นกว่าคือ Tensile strength ผนังชั้นเดียวจะมีค่าอยู่ที่ 13–53 GPa ของผนังหลายชั้นจะมีค่าถึง 150 GPa (Demczyk, Wang, Cumings, Han, & Ritchie, 2002)



ภาพที่ 4 ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Li & Chou, 2003)

2.2 ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน

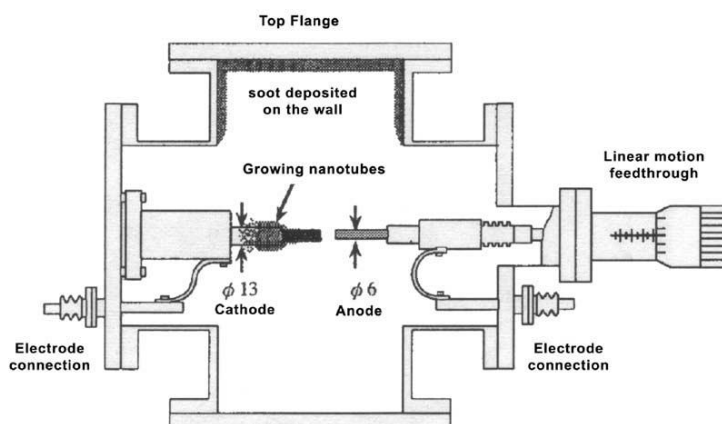
2.2.1 วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ขึ้นอยู่กับสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนที่ต้องการ แต่ละวิธีก็มีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกัน โดยสามารถแบ่งวิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ออกเป็น 3 วิธี ได้แก่

2.2.1.1 วิธีอาร์คดิซชาร์จ (Arc Discharge)

วิธีอาร์คดิซชาร์จ (Arc Discharge) เป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้สังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (Iijima, 1991) และเจือธาตุอะตอมอื่นเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน แต่เดิมนั้นใช้ในการสังเคราะห์ฟูลเลอร์ริน การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีอาร์คดิซชาร์จ ใช้ไฟฟ้ากระแสตรงหรือกระแสสลับ ตั้งแต่ 20-200 แอมแปร์ ที่ความต่างศักย์ตกคร่อมแท่งแกรไฟต์สองแท่ง ประมาณ 20-40 โวลต์ ภายใต้บรรยากาศแก๊สฮีเลียมและไนโตรเจน ที่ความดันระหว่าง 100-500 Torr และเมื่อขั้วอิเล็กโทรดมีความร้อนสูง โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการควบคุมอยู่ที่ประมาณ 1500-3000 องศา

เซลล์เซียม ส่งผลให้แท่งแกรไฟต์ระเหยกกลายเป็นไอ ทำให้คาร์บอนเกิดการแตกตัวกลายเป็นสถานะพลาสมา ร้อน เกิดการควบแน่นและก่อตัวใหม่เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่ขั้วแคโทด ขณะเกิดตัวเป็นท่อนาโนคาร์บอนมีอะตอมไนโตรเจนบางส่วนเข้าไปแทรกตัวและเกิดพันธะกับคาร์บอนที่บริเวณผนังท่อ ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนถูกเจือด้วยไนโตรเจน ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้นี้ อาจเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นหรือแบบผนังชั้นเดียว ขึ้นอยู่กับโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Droppa และคณะ ทำการทดลองโดยใช้โลหะคะตะลิสต์ จำพวกเหล็ก นิกเกิล และ โคบอลต์ เพื่อสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนผนังแบบชั้นเดียวที่เจือไนโตรเจนด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ ภายใต้ความดันที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนอยู่ที่ 300 Torr และใช้ระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรดอยู่ที่ 6 มิลลิเมตร (Droppa , Hammer, Carvalho, & Alvarez, 2002) พบว่าในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้ ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะมีขนาดไม่สม่ำเสมอ และมีสิ่งเจือปน เช่น ออกไซด์ของคาร์บอนค่อนข้างมาก

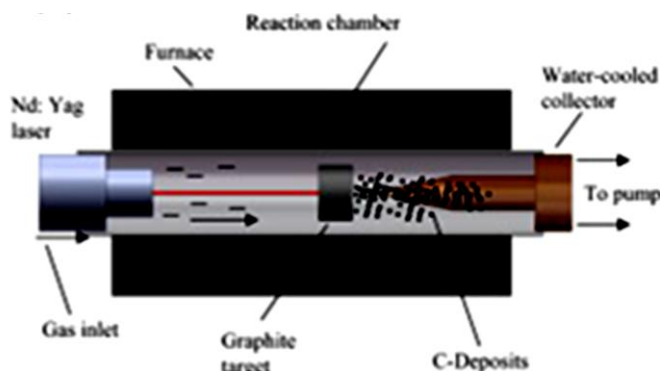


ภาพที่ 5 แผนภาพระบบการสังเคราะห์แบบวิธีอาร์คดิสชาร์จ (Merchan, Saveliev, Kennedy, & Jimenez, 2010)

2.2.1.2 วิธีระเหยกด้วยแสงเลเซอร์ (Laser vaporization)

วิธีระเหยกด้วยแสงเลเซอร์ (Laser vaporization) (Guo, Nikolaev, Thess, Colbert, & Smalley, 1995) เป็นการใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบแท่งคาร์บอนที่ผสมโลหะ ภายใต้อุณหภูมิประมาณ 1200 ถึง 1500 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนและอะตอมคาร์บอนที่ร้อนขึ้น และใช้ก๊าซเฉื่อย เช่น อาร์กอนหรือไนโตรเจนไปกวาดเอาท่อนาโนที่เกิดขึ้นออกจากเตาเผาแล้วนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บที่ทำจากทองแดงด้านนอกเตาเผา ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จึงดีกว่าวิธี

อาร์คดิซชาร์จ์ เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนความบริสุทธิ์สูงกว่า แต่มีค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์ค่อนข้างสูง ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จึงมีปริมาณและคุณภาพที่ดีกว่า

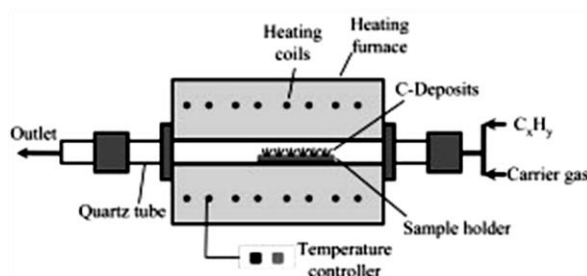


ภาพที่ 6 แผนภาพระบบการสังเคราะห์แบบวิธีระเหยด้วยแสงเลเซอร์ (Merchan, Saveliev, Kennedy, & Jimenez, 2010)

2.2.1.3 วิธีการตกสะสมไอระเหยทางเคมี

ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีการตกสะสมไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ประมาณ 500 - 1200 องศาเซลเซียส ทำให้สารตั้งต้นที่ใช้เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและไนโตรเจนแตกตัวเป็นโมเลกุล ผลของการแตกตัวโมเลกุลของคาร์บอนจะเกิดการแพร่กระจายตัวบนผิวของโลหะคะตะลิสต์ โมเลกุลจะเคลื่อนตัวมายังด้านข้างรวมตัวเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอน ในกระบวนการเกิดเป็นท่อโมเลกุลของไนโตรเจนก็มีการเข้าไปแทรกเกิดพันธะกับโมเลกุลอะตอมของคาร์บอนที่บริเวณผนังท่อทำให้ท่อนาโนคาร์บอนถูกเชื่อมด้วยไนโตรเจน วิธีการตกไอระเหยทางเคมีสามารถแบ่งตามวิธีการแยกก๊าซไฮโดรคาร์บอนและวิธีการเตรียมโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 5 วิธี คือ การตกสะสมไอระเหยทางเคมีด้วยความร้อน (Thermal CVD) การตกสะสมไอระเหยทางเคมีของพลาสมา (Plasma enhanced CVD, PECVD) การตกสะสมไอระเหยทางเคมีแบบขดลวดความร้อน (hot filament CVD) การตกสะสมไอระเหยทางเคมี (Vapor phase growth CVD) และการตกสะสมไอระเหยทางเคมีของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ความดันสูง (high pressure carbon oxide CVD, HiPCo) ซึ่งวิธีที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบันคือ การตกสะสมไอระเหยทางเคมีด้วยความร้อน เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้ทั้งท่อนาโนชนิดผนังชั้นเดียวและผนังหลายชั้น ส่วนการตกสะสมไอระเหยทางเคมีของพลาสมานั้น

สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนได้ที่อุณหภูมิต่ำที่สุด (ต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส) แต่ท่อนาโนที่ได้ส่วนมากจะเป็นชนิดผนังหลายชั้นเท่านั้น



ภาพที่ 7 แผนภาพระบบการสังเคราะห์แบบวิธีการตกสะสมไอระเหยทางเคมี (Merchan, Saveliev, Kennedy, & Jimenez, 2010)

วิธีการตกสะสมไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) ซึ่งวิธีการนี้สามารถผลิตท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณมาก สามารถควบคุมขนาดและความยาวของท่อนาโนคาร์บอนได้ การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD ปกติจะใช้ความร้อนจากเตาช่วยในการสังเคราะห์ ซึ่งความร้อนจะทำให้สารตั้งต้นที่มีส่วนประกอบของคาร์บอนแตกตัวเป็นโมเลกุลคาร์บอนและตกลงบนวัสดุรองรับที่มีโลหะเร่งปฏิกิริยา เช่น เหล็ก (Fe) นิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) ทำให้เกิดการก่อตัวเป็นท่อนาโนคาร์บอน การเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดต่างกันก็ขึ้นกับขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกัน

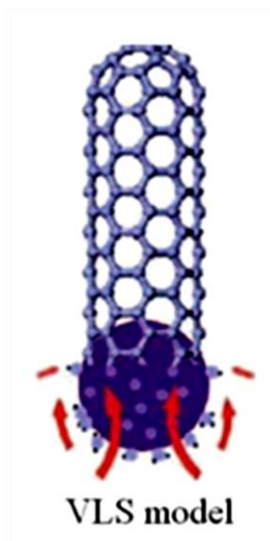
การเลือกใช้สารในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนขึ้นอยู่กับเทคนิคและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ โดยในงานวิจัยของ Ghosh et al. (2010) ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน โดยใช้สารที่เป็นของแข็งอิมิดาโซลและโลหะเร่งปฏิกิริยาเฟอร์โรซีนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 750-950 องศาเซลเซียส พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เป็นท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น อยู่รวมกันเป็นมัด เรียงตัวตั้งตรง (Ghosh, Kumar, Maruyama, & Ando, 2010) และมีลักษณะเป็นปล้องไฟ ในงานวิจัยอื่น ๆ มีการใช้สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนและไนโตรเจนที่แตกต่างกันดังตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD สามารถเลือกใช้สารตั้งต้นได้หลากหลายรูปแบบ เช่น ของแข็ง สารละลาย หรือแก๊ส จึงทำให้การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD ได้รับความสนใจใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน (Nxumalo & Coville, 2010)

ตารางที่ 1 แสดงการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธี CVD

แหล่งกำเนิดคาร์บอนและไนโตรเจน	คะตะลิสต์	อุณหภูมิ (°C)	N (at %)
Ethanol/toluene/ethylenediamine	Ferrocene	850-950	-
Toluene/aniline, ferrocenyl aniline	Ferrocene,ferrocenylaniline	900	1.5
Triphenylphosphine/benzylamine	Ferrocene	720-840	-
Toluene/hexamethylene diamine, benzylamine, quinoline	Ferrocene	850	-
Pyridine	Fe(CO) ₅	900-1100	-
Benzene/CH ₃ CN	Ferrocene, AgNO ₃	900	-
Ethanol/benzylamine	Ferrocene	950	< 2
Benzylamine	Ferrocene	850	-
Xylene/NH ₃ /pyridine	Ferrocene	800	0-9.7
Thiophene/NiPc	Nickelocene,NiPc	900	-
Fullerene/NH ₃	Ferrocene	1050	> 0.1
Ethylenediamine	Co, Ferrocene	780-1080	18.77- 24.45
4-tert-butylpyridine	Ferrocene	700	1.6-2
Toluene/benzylamine	Ferrocene	800-900	0-2.2
CH ₃ CN/THF	Iron(III) acetylacetonate	850	0-2.2
C ₂ H ₂ /NH ₃	Fe(CO) ₅	750-950	3.1-7.2
Monoethanolamine	Ferrocene	900	6.6
Monoethanolamine	Ferrocene	950	7.8
C ₃ H ₆ N ₆	Ferrocene	900-1000	2.3-11.5
Ethanol/ethylenediamine	Ferrocene	900	1.2
NH ₃ /pyridine	Ferrocene	700-1000	4.8-8.8
FePc/thiophene/NH ₃	FePc	900	< 9.0

2.2.2 กลไกและทฤษฎีการเกิดของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน

แนวคิดที่ใช้ในการอธิบายกลไกการเกิดท่อนาโนคาร์บอนที่เป็นที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน คือ แนวคิดการเกิดแบบ Vapor-Liquid-Solid (VLS) คือ การที่อะตอมคาร์บอน (Vapor) แยกตัวเนื่องจากความร้อนและตกแพร่ลงบน โลหะคะตะลิสต์ (Liquid) รวมตัวเกิดเป็นผลึกโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอน (Solid)

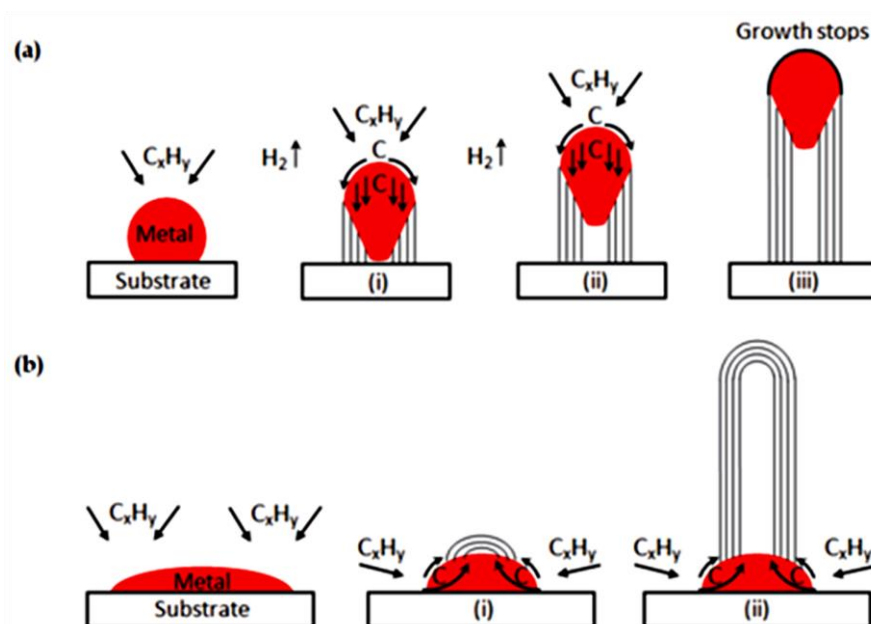


ภาพที่ 8 แบบจำลองการเกิดท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวแบบ Vapor-Liquid-Solid (VLS)

(Kumar, 2011)

ท่อนาโนคาร์บอนเกิดได้ 2 กรณี ได้แก่ การเกิดแบบ “Base-growth” และ “Tip-growth” กรณีของการเกิดแบบ Base-growth จะเกิดที่ชั้นด้านนอกผิวของท่อนาโนคาร์บอน เกิดในกรณีที่อันตรกิริยาระหว่างแผ่นรองรับกับโลหะคะตะลิสต์มีค่าสูง เมื่อโมเลกุลของแก๊สตกแพร่มายังบริเวณบนผิว (surface diffusion) ของโลหะคะตะลิสต์ อะตอมของคาร์บอนจะเกิดการแพร่กระจายตัวบนผิวของโลหะคะตะลิสต์ โมเลกุลจะเคลื่อนตัวมายังด้านข้างรวมตัวเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอน (Poretzky, Geohegan, Jesse, & Eres, 2005) และในกรณีของการเกิดแบบ Tip-growth จะเกิดท่อนาโนคาร์บอนจากด้านใน ซึ่งเกิดในกรณีที่อันตรกิริยาระหว่างแผ่นรองรับกับโลหะคะตะลิสต์ที่มีค่าต่ำ เมื่อโมเลกุลของแก๊สตกแพร่ลงบนตัวโลหะคะตะลิสต์ ก็จะแพร่กระจายตัวเข้าไปด้านใน (Bulk diffusion) ของโลหะคะตะลิสต์เกิดการสะสมกันของอะตอมคาร์บอน กลายเป็นท่อนาโนคาร์บอน (Reyes, Grobert, Kamalakaran, Seeger, & Terrones, 2004) ซึ่งในกรณีการเกิดท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนมีรูปแบบของเกิดที่ไม่ต่างจากท่อนาโนคาร์บอนที่ปราศจากการเจือ ในเงื่อนไขของการเจือ การเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนจะมีอะตอมของไนโตรเจน

เข้าไปแทรกในระบบบริเวณตำแหน่งอะตอมของคาร์บอนเดิม เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนที่เชื่อมไนโตรเจนขึ้น



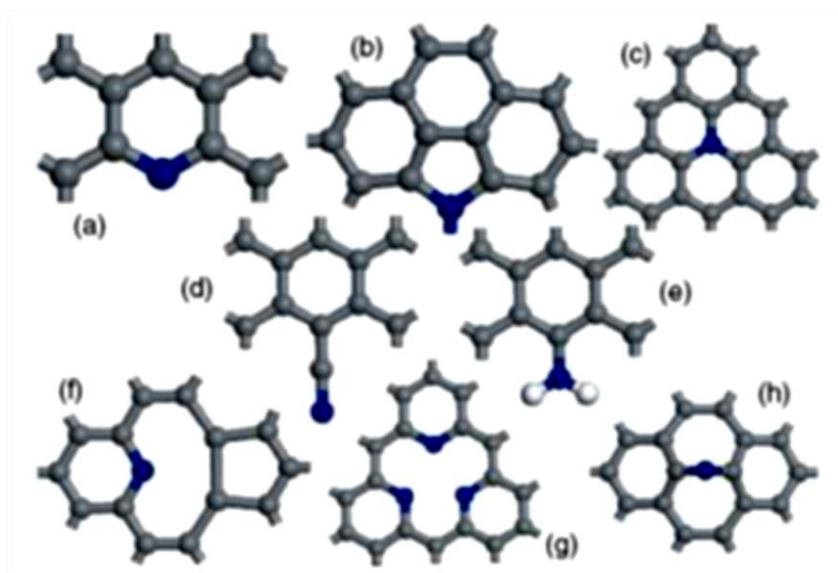
ภาพที่ 9 รูปแบบจำลองของการเกิดท่อนาโนคาร์บอน (a) Tip-growth และ (b) Base-growth (Kumar, 2011)

2.2.3 ผลของการเจือท่อนาโนคาร์บอนด้วยไนโตรเจนต่อโครงสร้างภายในท่อ

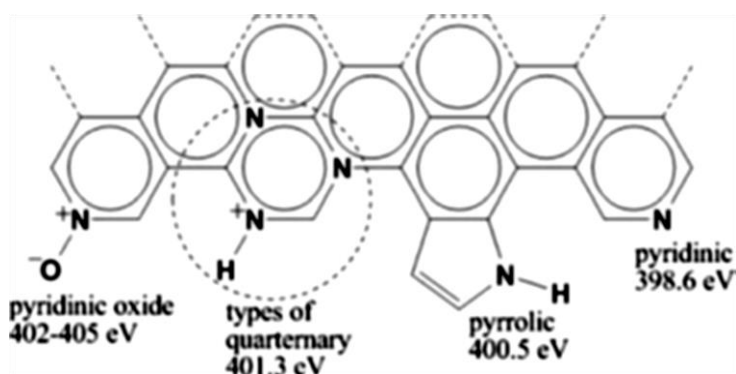
2.2.3.1 การเกิดพันธะของไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอน

การแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนในแลตทิซของท่อนาโนคาร์บอนสามารถเกิดได้หลายรูปแบบ โดยพันธะที่สามารถมีโอกาสเกิดมากที่สุดมี 3 พันธะ ประกอบด้วย pyridine-like N, pyrrole-like N และ graphitic/substitution (Xu, Li, Gui, Jia, Zhu, & Wu, 2010) งานวิจัยของ Ayala et al. (2010). ได้อธิบายถึงผลของการที่อะตอมไนโตรเจนแทรกตัวลงบนผนังท่อนาโนคาร์บอน ทำให้เกิดความบกพร่องบริเวณโครงสร้างผนังท่อนาโนคาร์บอน เนื่องจากอะตอมไนโตรเจนเข้าไปจับตัวกับอะตอมของคาร์บอน ดังในรูปที่ 17 การจับตัวกันระหว่างพันธะภายในท่อนาโนคาร์บอนในรูปของ C-C แบบ sp^2 เมื่อถูกเจือด้วยอะตอมไนโตรเจน พันธะภายในท่อจะเกิดการจับตัวของ C-N แบบ sp และ sp^3 (Ibrahim, Khavrus, Leonhardt, Rummeli, & Büchner, 2010) ส่งผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีลักษณะโค้งงอมากขึ้น เนื่องจากการจับตัว

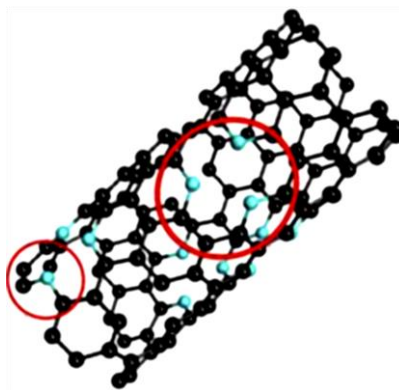
กัณของพันธะแต่ละบริเวณความยาวของแต่ละสายพันธะจะสั้นยาวไม่เท่ากันจึงทำให้ท่อเกิดโค้งงอ (Xu, Li, Gui, Jia, Zhu, & Wu, 2010)



ภาพที่ 10 ชนิดพันธะที่เป็นไปได้ที่เกิดบนระนาบแกรไฟต์คาร์บอน (a) pyridine-like N, (b) pyrrole-like N, (c) substitutional N, (d) nitrile -C≡N, (e) amine -NH₂, (f) single N pyridinic vacancy, (g) triple N pyridinic vacancy, และ (h) interstitial N (Ewels & Glerup, 2005)



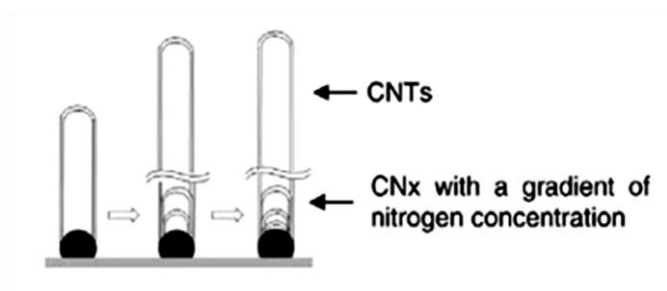
ภาพที่ 11 แสดงชนิดพันธะกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอนจับกับอะตอมไนโตรเจน (Biddinger, Deak, & Ozkan, 2009)



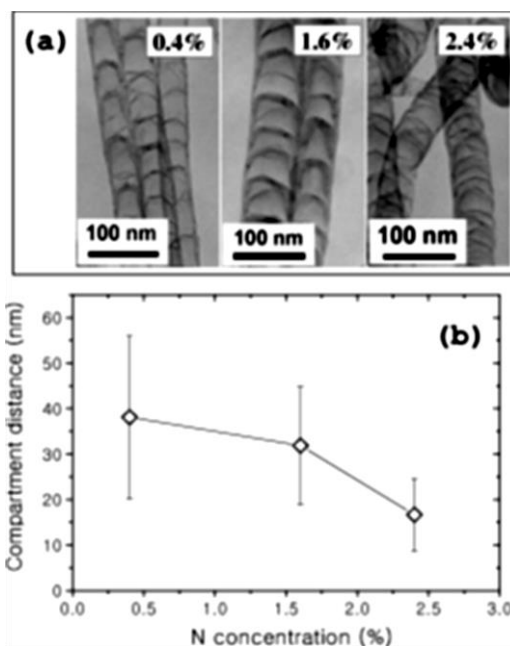
ภาพที่ 12 ลักษณะการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนบริเวณผนังท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียว
(Ayala, Arenal, Rummeli, Rubio, & Pichler, 2010)

2.2.3.2 การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแบบปล้องไฟ (Bamboo structure)

โดยทั่วไปท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนมีลักษณะเด่นของโครงสร้างคือการเกิดโครงสร้างภายในแบบปล้องไฟ ซึ่งในกระบวนการเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนแบบเดิมนั้นลักษณะท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือจะมีลักษณะเป็นท่อกวาง และเมื่อมีการเจือด้วยอะตอมของไนโตรเจน อะตอมเกิดการแทรกตัวในท่อและเกิดเป็นปล้องขึ้นดังในภาพที่ 13 แต่การเกิดโครงสร้างแบบปล้องไฟสามารถเกิดทั้งในกรณีของการเจือและไม่เจือไนโตรเจนขึ้นอยู่กับโลหะคตะลิสต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ (Kudashov, Okotrub, Bulusheva, Danilovich, & Abrosimov, 2004) ถ้าหากพิจารณาการเกิดโครงสร้างแบบปล้องไฟกับปริมาณของไนโตรเจนที่มีอยู่ในท่อนาโนคาร์บอน ปริมาณการเพิ่มขึ้นของไนโตรเจนส่งผลให้ปล้องของท่อนาโนคาร์บอนแคบลง ดังแสดงในภาพที่ 14 และระยะห่างของปล้องจะห่างมากขึ้นเมื่อมีปริมาณอะตอมไนโตรเจนลดลง รวมทั้งเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้น ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างปล้องมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน (Yadav, Dopal, Shripathi, Katiyar, & Srivastava, 2009)



ภาพที่ 13 การจำลองการเข้าไปแทรกตัวในปล้องไฟของอะตอมไนโตรเจน (Xu, Li, Gui, Jia, Zhu, & Wu, 2010)



รูปที่ 14 ความสัมพันธ์ของปริมาณไนโตรเจนกับระยะห่างระหว่างปล้องไฟ เมื่อปริมาณไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นระยะห่างระหว่างปล้องจะลดลง (Xu, Li, Gui, Jia, Zhu, & Wu, 2010)

2.3 การปลดปล่อยอิเล็กตรอน

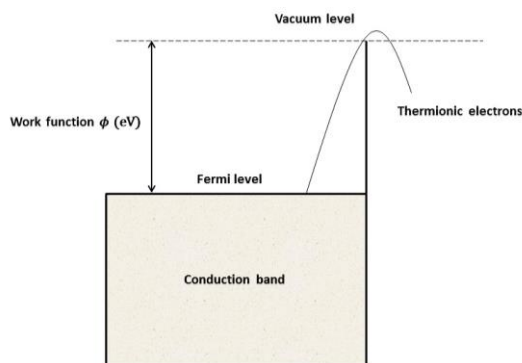
ปัจจุบันแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนมักใช้กลไกการกระตุ้นให้มีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดในหลายรูปแบบ ทั้งแบบให้ความร้อนและแบบจ่ายสนามไฟฟ้า โดยกลไกการปลดปล่อยอิเล็กตรอนในแต่ละรูปแบบอาศัยกลไกทางกลศาสตร์ควอนตัม คืออิเล็กตรอนของแหล่งกำเนิดถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอก อิเล็กตรอนที่อยู่บริเวณใกล้ระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi level) เมื่อได้รับพลังงานทำให้อิเล็กตรอนสามารถหลุดทะลุผ่านกำแพงศักย์ (tunneling) สู่อากาศเป็นอิเล็กตรอนอิสระ สำหรับกระบวนการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของโลหะมีดังนี้

1. การปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากความร้อน (Thermionic emission)

ปรากฏการณ์ซึ่งอิเล็กตรอนถูกปลดปล่อยออกจากผิวของวัสดุเนื่องจากผลของอุณหภูมิ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (J) คำนวณได้จากสมการริชาร์ดสัน (Richardson equation) (Liang & Ang, 2015) โดยที่

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (5)$$

- เมื่อ J คือ ความหนาแน่นของกระแส [A/cm^2]
 ϕ คือ ค่าฟังก์ชันงาน (work function) [eV]
 A คือ ค่าคงที่ Richardson โดย $A = \frac{4\pi emk^2}{h^3} = 1.2 \times 10^6 A/m^2 K^2$
 T คือ อุณหภูมิของตัวปลดปล่อย [K]
 k คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann 1.371×10^{-23} J/K



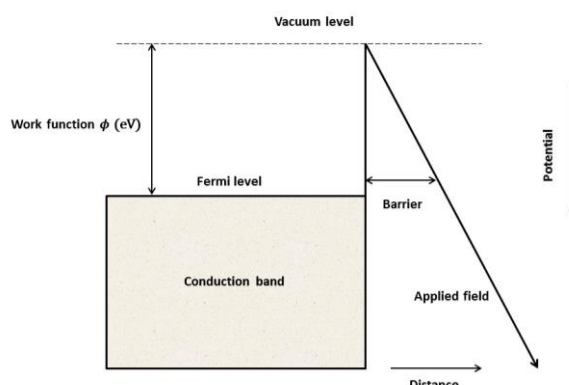
ภาพที่ 15 รูปแบบไดอะแกรมของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากความร้อน

2. การปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้า (Field emission)

ปรากฏการณ์ซึ่งอิเล็กตรอนถูกปลดปล่อยออกจากผิวของวัสดุเนื่องมาจากการจ่ายสนามไฟฟ้า เพื่อให้อิเล็กตรอนกระโดดข้ามผ่านความสูงของกำแพงศักย์ ซึ่งความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีความสัมพันธ์ตามสมการของฟาวเลอร์-นอร์ดไฮม์ (Fowler-Nordheim: F-N) (Fowler & Nordheim, 1928)

$$J = AE^2/\phi \cdot \exp(-B\phi^{3/2}/\beta E) \quad (6)$$

- เมื่อ J คือ ความหนาแน่นของกระแส [A/cm^2]
 ϕ คือ ค่าฟังก์ชันงาน (work function) [eV]
 E คือ สนามไฟฟ้า (V/m)
 A คือ ค่าคงที่เท่ากับ 1.54×10^{-6} A•eV
 B คือ ค่าคงที่เท่ากับ 6.83×10^9 eV^{-3/2}Vm⁻¹
 β คือ field enhancement factor



ภาพที่ 16 รูปแบบไดอะแกรมของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากสนามไฟฟ้า

2.4 ค่าฟังก์ชันงาน (work function)

ในปี ค.ศ.1887 เฮิร์ตได้สังเกตเห็นว่าเมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นหรือความถี่สูงตกกระทบผิวโลหะ อนุภาคอิเล็กตรอนสามารถหลุดออกมาจากผิวโลหะ ปรากฏการณ์นี้มีชื่อเรียกว่าปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (photoelectric effect) เนื่องจากเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องทั้งแสงและไฟฟ้า

ต่อมาในปี ค.ศ.1898 ทอมสัน ได้วัดอัตราส่วนระหว่างประจุไฟฟ้าต่อมวลของอนุภาคที่หลุดออกมาจากโลหะนั้น และพบว่ามีความเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนที่หลุดจากแคโทด จึงเชื่อว่าอนุภาคนั้นเป็นอิเล็กตรอน และเรียกอิเล็กตรอนนั้นว่า โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron)

ไอน์สไตน์อธิบายปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก โดยอาศัยสมมติฐานของพลังค์ แสงเป็นก้อนพลังงานที่เรียกว่า ควอนตัมของพลังงาน แต่ไอน์สไตน์เรียกว่า โฟตอน (photon) สำหรับแสงที่มีความถี่ f แต่ละโฟตอนจะมีพลังงาน hf เมื่อโฟตอนตกกระทบผิวโลหะจะถ่ายโอนพลังงาน hf ทั้งหมดให้กับอิเล็กตรอนของโลหะ โดย 1 โฟตอน จะถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอน 1 ตัว แต่การที่อิเล็กตรอนสามารถหลุดจากผิวโลหะได้ อิเล็กตรอนต้องเสียพลังงานไปปริมาณหนึ่งเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการยึดอิเล็กตรอนไว้ พลังงานนี้เรียกว่า ฟังก์ชันงาน (work function) แทนด้วยสัญลักษณ์ ϕ ซึ่งมีปริมาณที่ต่างกันตามชนิดของโลหะ ดังนั้น พลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนคำนวณได้จากสมการ

$$E_{K_{\text{สูงสุด}}} = hf - \phi \quad (7)$$

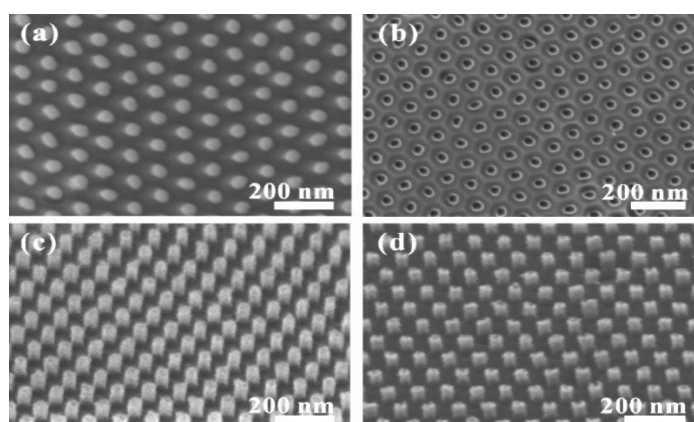
ในการทำงานเดียวกันกับปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ปรากฏการณ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนเนื่องจากความร้อน (Thermionic emission) และการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้า

2.5 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน

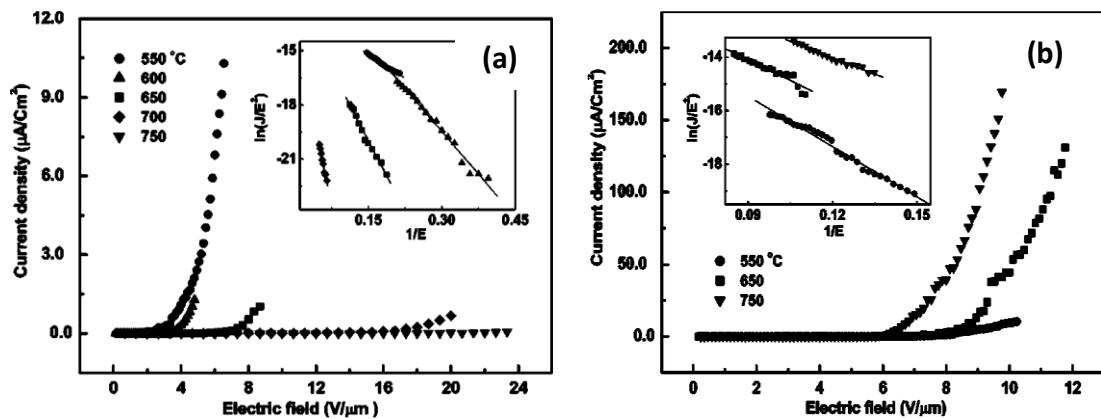
ท่อนาโนคาร์บอนได้รับความสนใจอย่างมากในการศึกษาถึงรายละเอียดของสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอน เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนสามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดี เมื่อถูกกระตุ้นด้วยพลังงานที่ต่ำและให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่สูง ทั้งนี้พฤติกรรมการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างและพันธะทางเคมีของท่อนาโนคาร์บอน ในการประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอนสำหรับเป็นตัวปลดปล่อยอิเล็กตรอนจึงต้องคำนึงถึงตัวแปรหลายชนิด เช่น ประเภทของท่อนาโนคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นแบบผนังชั้นเดียวหรือผนังหลายชั้น ลักษณะปลายท่อ ค่าความหนาแน่นของท่อบนวัสดุรองรับ การจัดเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนบนวัสดุรองรับ และผลของการเจืออะตอมธาตุอื่นเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอน เป็นต้น โดยมีตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวแปรที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนดังนี้

2.5.1 ลักษณะปลายท่อ (ท่อปลายปิดและท่อปลายเปิด)

การศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะปลายท่อที่แตกต่างกัน งานวิจัยของ Kang and Zhou (2004) ได้ศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขของท่อปลายเปิดกับท่อปลายปิด โดยท่อนาโนคาร์บอนสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 550-750 องศาเซลเซียส เมื่อทำการศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอน พบว่าการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามของท่อนาโนคาร์บอนปลายปิดจะใช้สนามไฟฟ้ากระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดน้อยกว่าท่อปลายเปิด เนื่องจากท่อปลายเปิด อิเล็กตรอนที่หลุดจะมาจากผนังชั้นในของท่อ ส่วนท่อปลายปิดอิเล็กตรอนหลุดนั้นจะมาจากผนังชั้นนอกที่ปลายท่อ ทำให้โอกาสที่อิเล็กตรอนของท่อปลายปิดจึงหลุดได้ง่ายกว่าท่อปลายเปิด (Kang & Suh, 2004)



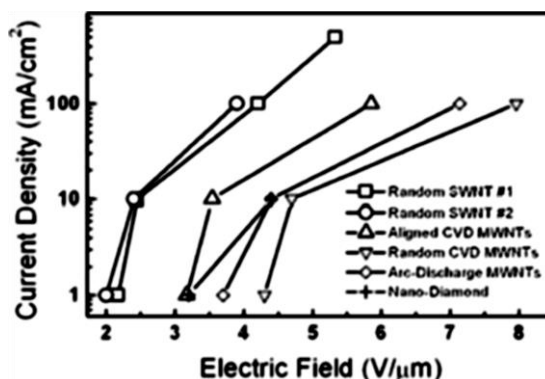
ภาพที่ 17 แสดงภาพ SEM ของท่อนาโนคาร์บอนปลายปิดในรูป a และ c ท่อปลายเปิดในรูป b และ d ความยาวของท่อ 110 ± 2 nm (Kang & Suh, 2004)



ภาพที่ 18 ค่าความหนาแน่นกระแสภายใต้สนามไฟฟ้าที่วัดได้ของตัวอย่าง (a) ท่อปลายปิด และ (b) ท่อปลายเปิด สี่เหลี่ยมเล็กคือค่าที่ได้จากสมการ Fowler-Nordheim (Kang & Suh, 2004)

2.5.2 ประเภทของท่อและการเรียงตัวของวัสดุรองรับ

รายงานเกี่ยวกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขของการเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนที่แตกต่างกัน งานวิจัยของ Cheng and Zhou (2003) ได้ทำการศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขของประเภทของท่อนาโนคาร์บอน พบว่าที่ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเท่ากัน ท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวใช้สนามไฟฟ้ากระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดน้อยกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นที่เรียงตัวเป็นระเบียบในแนวตั้งตรงและแบบเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ ท่อนาโนคาร์บอนที่เรียงตัวเป็นระเบียบในแนวตั้งตรงใช้สนามไฟฟ้ากระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดน้อยกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่เรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (Cheng & Zhou, 2003)



ภาพที่ 19 ค่าความหนาแน่นกระแสภายใต้สนามไฟฟ้าที่วัดได้ของตัวอย่างที่ใช้เป็นตัวปลดปล่อยในรูปแบบต่าง ๆ จากงานวิจัยของ Cheng and Zhou (Cheng & Zhou, 2003)

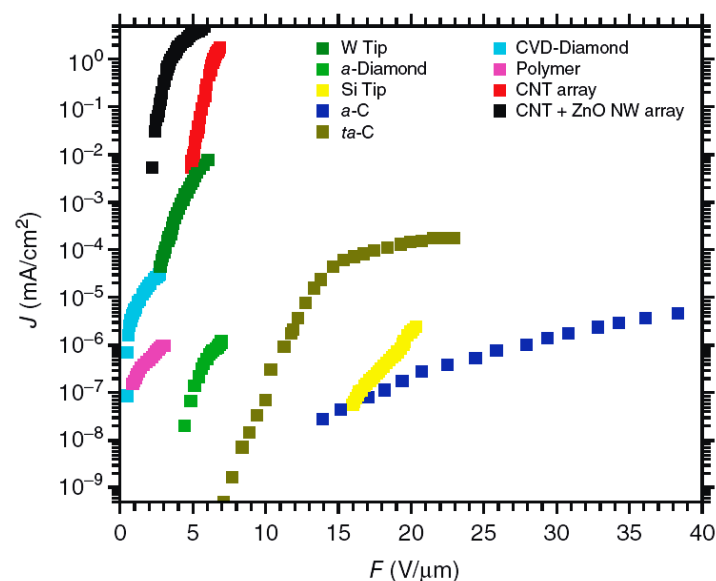
2.5.3 การเจือไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนและตัวแปรอื่น ๆ

ในงานวิจัยของ Wang et al. (2002) ได้ศึกษาผลการปลดปล่อยสนามอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีค่าสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ต่ำกว่าของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือ โดยมีค่าสนามไฟฟ้าที่เริ่มปล่อยอิเล็กตรอนที่ $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ และมีค่าความหนาแน่นกระแสที่ $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ เปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือที่ค่าความหนาแน่นกระแสที่ $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ต้องใช้สนามไฟฟ้าในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเริ่มหลุดที่ค่า $2.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Wang, Liu, Zhu, Zhang, Yao, & Zhang, 2002) จะเห็นได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ดีกว่าในกรณีที่ไม่ถูกเจือ แต่ในงานวิจัยของ Bonard และคณะวิจัย ได้อธิบายถึงผลการเปรียบเทียบของการปลดปล่อยสนามอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือและไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนด้วยเงื่อนไขขนาดรัศมีท่อ พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือที่มีรัศมีของท่อใหญ่กว่าท่อที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน ท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือจะปลดปล่อยอิเล็กตรอนมีค่าใกล้เคียงและปลดปล่อยได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือในบางตัวอย่าง ผลมาจากรัศมีของท่อที่ไม่ถูกเจือมีขนาดใหญ่กว่าทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนที่ผนังท่อ มากกว่า โดยบางอิเล็กตรอนในผนังท่ออาจจับตัวด้วยพันธะที่ไม่แข็งแรงเท่ากับท่อที่ถูกเจือ ทำให้โอกาสที่อิเล็กตรอนหลุดมีโอกาสมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือ (Bonard, Kurt, & Klink, 2001) และในงานวิจัยของ Shah et al. (2009) ได้อธิบายเกี่ยวกับผลของโลหะคะตะลิสต์ที่มีผลต่อกลไกการปลดปล่อยสนามอิเล็กตรอน โดยในงานวิจัยใช้เหล็กเป็นคะตะลิสต์ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ในการทดลองพบว่า เมื่อจ่ายค่าศักย์ไฟฟ้าให้ท่อนาโนคาร์บอนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาช่วงแรกคืออิเล็กตรอนที่หลุดจากท่อนาโนคาร์บอนโดยตรง เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนมี

กำแพงพลังงานศักย์ที่กักเก็บอิเล็กตรอนน้อยกว่าของโลหะคะตะลิสต์ แต่เมื่อจ่ายสนามไฟฟ้าให้ ตัวอย่างเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้พลังงานกระตุ้นต่ออิเล็กตรอนของตัวโลหะคะตะลิสต์มีค่าสูงมากพอที่สามารถเคลื่อนผ่านกำแพงพลังงานศักย์ออกมาได้ ซึ่งในแต่ละวัสดุจะมีค่ากำแพงพลังงานศักย์ที่แตกต่างกัน

2.6 การประยุกต์ใช้วัสดุสำหรับเป็นแหล่งปลดปล่อยอิเล็กตรอน

จากผลของการศึกษาสมบัติของท่อนาโนคาร์บอน สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน เช่น เซ็นเซอร์ที่ใช้ในการตรวจจับแก๊สต่างๆ เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน ตัวช่วยในการเกิดปฏิกิริยา รวมทั้งตัวปลดปล่อยอิเล็กตรอน เป็นต้น ปัจจุบันงานวิจัยสำหรับทดสอบหาวัสดุที่เหมาะสมสำหรับนำมาประยุกต์ใช้เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนมีการเลือกใช้วัสดุที่หลากหลาย จำพวก ในการเลือกใช้ต้องคำนึงประสิทธิภาพของการปลดปล่อยอิเล็กตรอน ราคาประหยัด และมีอายุการใช้งานที่นาน ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า กลุ่มวัสดุประเภทท่อนาโนคาร์บอนให้ผลการปลดปล่อยอิเล็กตรอนต่อพื้นที่ที่สูง ใช้สนามไฟฟ้าในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ต่ำ สักระยะห่างยั้ง ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนจึงถูกพัฒนาและปรับเปลี่ยนเพื่อให้มีสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนและเสถียรภาพที่ดียิ่งขึ้น เช่น การเจืออะตอมธาตุอื่น ๆ เข้าไป การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนให้เกิดพันธะกับวัสดุชนิดอื่น เป็นต้น เพื่อเข้าไปลดฟังก์ชันงานที่กักเก็บอิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนหลุดได้ง่ายและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่มีเสถียรภาพมากขึ้น



ภาพที่ 20 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามของวัสดุต่าง ๆ (Cole, Nakamoto, & Milne, 2015)

2.7 การวัดความต้านทานทางไฟฟ้าโดยวิธีสองโพรบและสภาพต้านทานโดยวิธีสี่โพรบ

วิธีสองโพรบ (Two points probe) คือการจ่ายกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปยัง โพรบที่ 1 และเมื่อกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าไหลไปที่โพรบที่ 2 ค่าที่ได้จากการวัดสามารถคำนวณหาค่าต้านทานไฟฟ้าที่ผิววัสดุระหว่างสองโพรบได้จากสมการ

$$R_{\text{total}} = \text{Voltage}(V)/\text{Current}(I) = 2R_c + 2R_{\text{sp}} + R_s \quad (8)$$

เมื่อ R_c คือ ความต้านทานไฟฟ้าระหว่างผิววัสดุและโพรบ

R_{sp} คือ ความต้านทานไฟฟ้ากระจายหรือความต้านทานไฟฟ้าที่เกิดโดยการไหลของกระแสในพื้นที่ผิวตัวอย่าง

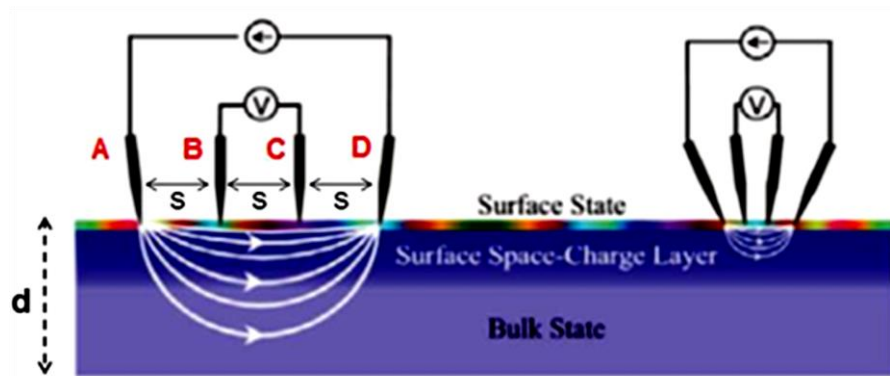
R_s คือ ความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวเฉพาะวัสดุ

วิธีสี่โพรบ (Four points probe) หรือ เข็ม 4 จุด สามารถวัดได้ทุกขนาดของแท่งสารไม่ว่าจะมีขนาดรูปร่างอย่างไร สามารถวัดบนแผ่นผลึก ที่บริเวณผิวหน้าของแผ่นผลึกได้ โดยการวัดจะใช้เข็ม 4 เข็ม และในการวัดฟิล์มท่อนาโนคาร์บอน อาจจะใช้เข็มที่ปลายไม่แหลมที่มีสปริงช่วยในการกด เพื่อลดปัญหาปลายเข็มที่แหลมเกินไปกดทำให้ชั้นฟิล์มทะลุ โดยเข็ม A B C และ D อยู่ห่างกันระยะ S เท่าๆกัน ในการวัดจะเริ่มจากการปล่อยขนาดกระแสที่คงที่เข้าไปบริเวณเข็มด้านนอกสุดคือเข็ม A และ D ทำให้มีกระแสไหลจากขั้ว A ผ่านเนื้อสารกึ่งตัวนำ ไปยังเข็ม D เกิดแรงดันตกคร่อมบริเวณเนื้อสาร ทำการวัดความต่างศักย์ระหว่างขั้ว B และ C นำ ค่ากระแสคงที่ I และแรงดัน V ที่วัดได้มาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการ

แม้ว่าวิธีสองโพรบสามารถใช้คำนวณความต้านทานไฟฟ้าที่ผิววัสดุได้ แต่วิธีสี่โพรบจะมีความถูกต้องสูงกว่า เนื่องจากวิธีสี่โพรบจะใช้โพรบแยกกันระหว่างโพรบที่จ่ายและโพรบที่ใช้วัดสามารถลดสัญญาณรบกวนที่มาจากแหล่งจ่ายได้ ดังนั้นสามารถจำกัดความต้านทานไฟฟ้าที่ปนเข้ามาของ R_c และ R_{sp} ที่ได้จาก การวัดโดยใช้วิธีสองโพรบ

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 2\pi S(V/I) \quad (9)$$

เมื่อ S คือ ระยะห่างระหว่างโพรบ, V คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า และ I คือ ค่ากระแสไฟฟ้า

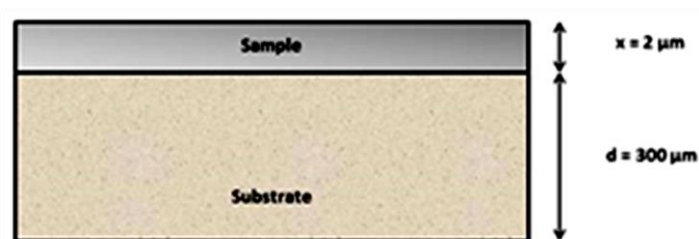


ภาพที่ 21 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยวิธีสี่โพรบ (Li, Wang, & Ba, 2012)

ในการวิเคราะห์ห้ทำได้โดยพิจารณาว่า ขนาดของชิ้นงาน นี้มีขนาดใหญ่และมีความหนา (d) มากกว่าระยะห่างระหว่างเข็ม (s) หรือ $d \gg s$ กระแสจากขั้ว A จึงสามารถผ่านออกไปที่ขั้ว D ได้ ดังในรูปที่ 2.28

ในกรณีของการวัดชิ้นงานประเภทสารกึ่งตัวนำ ที่มีความหนาน้อย ๆ หรือ บางมาก ๆ ความหนาของชั้นสาร มีค่าน้อยกว่าระยะห่างระหว่างเข็ม หรือ $x \ll s$ ต้องคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วย สมการสภาพต้านทานของแผ่น หรือ Sheet resistivity ดังสมการ

$$\rho = 4.532 \left(\frac{V}{I} \right) \Omega/cm \quad (10)$$



ภาพที่ 22 แสดง โครงสร้างของชั้นสารตัวอย่างชั้นบาง ๆ ที่อยู่บนแผ่นผลึกฐานรอง

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 ระบบ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมท่อนาโนคาร์บอน

ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน แสดงผังแผนภาพในภาพที่ 23 และวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์มีดังนี้

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

3.3.1.1 ท่อควอตซ์ (Quartz tube)

3.3.1.2 ระบบให้ความร้อน

3.3.1.3 เกจวัดความดัน

3.3.1.4 ภาชนะควอตซ์ (Quartz boat)

3.3.1.5 แผ่นซิลิกอนสำหรับใช้เป็นวัสดุรองรับ (Si)

3.3.1.6 อุปกรณ์ควบคุมการไหลของแก๊ส

3.3.1.7 แก๊สอาร์กอน (Ar)

3.3.1.8 อิมิดาโซล ($C_3H_4N_2$) ความบริสุทธิ์ 99%

3.3.1.9 เฟอโรโรซีน ($Fe(C_5H_5)_2$) ความบริสุทธิ์ 98%



ภาพที่ 23 แสดงรูประบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

3.1.2 เครื่องมือวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบธาตุของท่อนาโนคาร์บอน

3.1.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.1.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

3.1.2.3 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

3.1.2.4 เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS)

3.1.2.5 เครื่องอัลตราไวโอเลตโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (UPS)

3.2 วิธีการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

เงื่อนไขและขั้นตอนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่เจือในโตรเจน

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน โดยการใช้เฟอร์โรซีนผสม อิมิดาโซล สำหรับเงื่อนไขในการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้น โดยอิมิดาโซลจะเป็นสารตั้งต้นของ ทั้งแหล่งคาร์บอนและไนโตรเจน โดยเฟอร์โรซีนเป็นทั้งแหล่งกำเนิดของโลหะอะตอมลิสค์และ คาร์บอน เงื่อนไขของการสังเคราะห์เป็นไปตามตารางที่ 3

ตารางที่ 3 เงื่อนไขการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

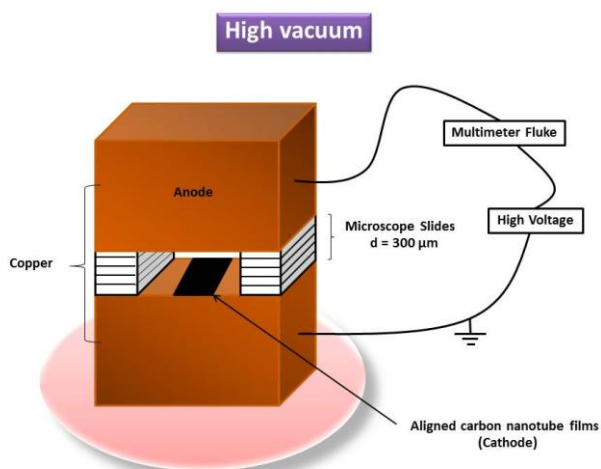
	เฟอร์โรซีน	อิมิดาโซล
ปริมาณสารตั้งต้น	1.0 กรัม	0 กรัม
	1.0 กรัม	0.5 กรัม
	1.0 กรัม	1.0 กรัม
	1.0 กรัม	1.5 กรัม
	1.0 กรัม	2.0 กรัม
อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์	900 องศาเซลเซียส	
เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์	30 นาที	
อัตราการไหลแก๊สอาร์กอน	500 sccm	
วัสดุรองรับ	ซิลิกอน	

ขั้นตอนในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

นำซิลิกอนที่ใช้เป็นวัสดุรองรับวางบริเวณกึ่งกลางของท่อควอทซ์ ทำการผสมผงเฟอร์โรซีนกับอิมิดาโซลในภาชนะควอตซ์ จากนั้นนำไปวางในท่อควอตซ์ใกล้วัสดุรองรับ โดยให้มีระยะห่างกันประมาณ 15 เซนติเมตร เลื่อนระบบเตาความร้อนไปยังบริเวณที่วางซิลิกอน หลังจากนั้นเปิดระบบเตาความร้อน และปล่อยอาร์กอนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 500 sccm เพื่อให้ได้อากาศในระบบออกไป เมื่ออุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ทำการเลื่อนเตาความร้อนให้อยู่บริเวณที่วางภาชนะควอตซ์ที่มีเฟอร์โรซีนและอิมิดาโซลเป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบ 30 นาที หยุดให้ความร้อน แต่ยังคงปล่อยอาร์กอนเข้าสู่ระบบ สุดท้ายเมื่อระบบเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง นำวัสดุรองรับออกจากระบบ

3.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์สมบัติการปลดปล่อยสนามอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอน

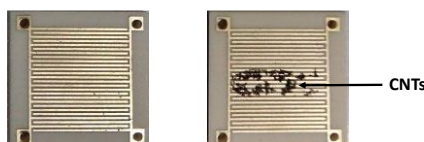
นำฟิล์มบางท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ในเงื่อนไขต่าง ๆ ตัดให้ได้ขนาด 0.25 cm^2 วางบนแท่งทองแดงที่เป็นขั้วแคโทด จากนั้นนำคาร์บอนเทปติดบนแท่งทองแดงขั้วแคโทดและแอโนด แล้วติดกระจกสไลด์กับคาร์บอนเทปเพื่อกำหนดค่าระยะห่างระหว่างขั้วที่ $300 \mu\text{m}$ วางอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับทดสอบใน chamber ทำการต่อลวดทองแดงที่เชื่อมต่อในระบบ chamber เข้ากับขั้วทั้งสอง เชื่อมสายไฟฟ้าจากระบบที่ต่อกับ chamber เข้ากับแหล่งจ่ายไฟฟ้าแรงดันสูงและเครื่องมือวัด Multimeter Fluke โดยการจ่ายแรงดันไฟฟ้า การวัดกระแสไฟฟ้าถูกควบคุมและเก็บข้อมูลด้วยคอมพิวเตอร์ ทำการดูดอากาศใน chamber จนความดันประมาณ $3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ทำการจ่ายแรงดันไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าจากการปลดปล่อยสนามอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 24 แผนภาพแสดงการทดสอบสมบัติการปลดปล่อยสนามอิเล็กทรอนิกส์ของท่อนาโนคาร์บอน

3.4 ขั้นตอนการเตรียมและวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

1. เตรียมสารละลายท่อนาโนคาร์บอน โดยการขูดผงท่อนาโนคาร์บอนออกจากแผ่นวัสดุรองรับซิลิกอน จากนั้นนำท่อนาโนคาร์บอนจำนวน 5 มิลลิกรัมไปกระจายตัวในตัวทำละลาย Ethanol ปริมาตร 100 มิลลิลิตรและทำให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์ โดยทำการสั่นเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. หยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนแผ่น Printed circuit board (PCB) จำนวน 5 ไมโครลิตร นำไปอบเพื่อกำจัดตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส
3. นำแผ่น PCB ที่เตรียมได้ทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธี 2 โพรบภายใต้ระบบความดันบรรยากาศอาร์กอน ขณะวัดทำการจ่ายกระแสไฟฟ้า (I) คงที่ 50.5 mA ไปที่ขั้วไฟฟ้า
4. ทำการวัดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งขณะทำการวัดให้ความร้อนกับแผ่น PCB ที่เตรียมจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส
5. นำค่าศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้ มาหาค่าความต้านทานไฟฟ้า แล้วนำค่าที่ได้มาพล็อตกราฟระหว่าง ΔR กับ อุณหภูมิ (T) ที่เปลี่ยนแปลง



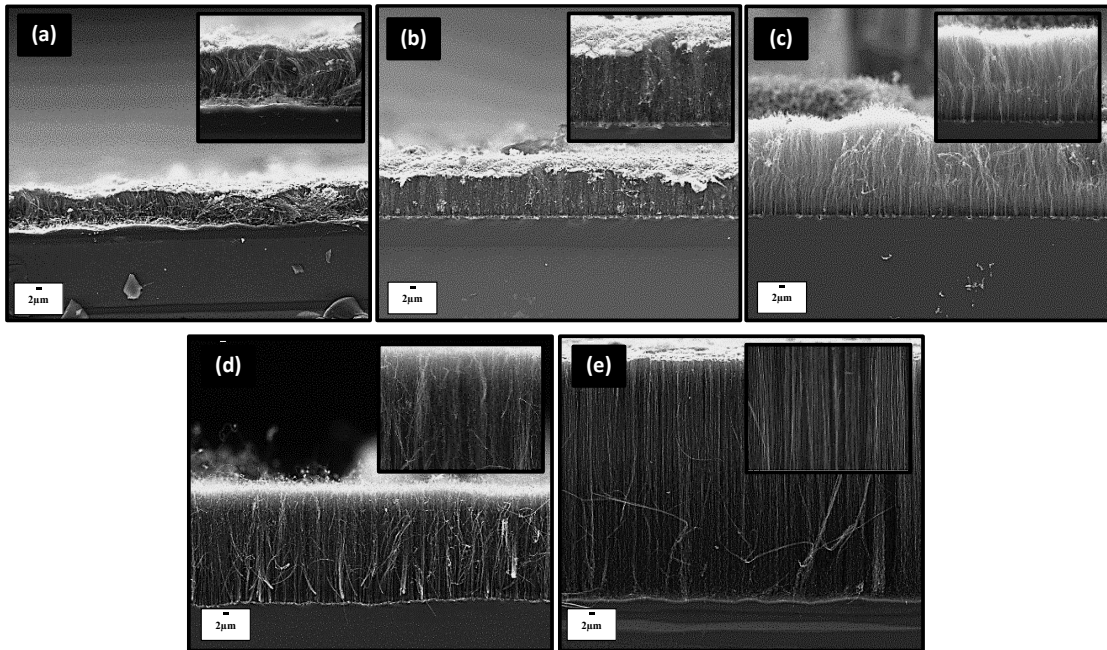
ภาพที่ 25 แสดง PCB สำหรับการทดสอบวัดค่าต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานวิทยาของท่อนาโนคาร์บอนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

จากผลการวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ ดังแสดงในภาพที่ 26(a-e) ประกอบด้วยภาพ (a) N0, (b) N1, (c) N2, (d) N3 และ (e) N4 ตามลำดับ โดยในแต่ละภาพได้แทรกภาพที่มีกำลังขยายสูงเพื่อแสดงรายละเอียดของการเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละเงื่อนไขที่ชัดเจนยิ่งขึ้น จากภาพตัดขวาง SEM พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีการเรียงตัวในแนวตั้งฉากบนวัสดุรองรับ ภาพที่ 26(a) ตัวอย่างท่อนาโนคาร์บอน N0 ที่ใช้เพียงสารตั้งต้นเฟอร์โรซีนในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้รูปแบบของการเรียงตัวยังไม่เป็นระเบียบในแนวตั้งฉากมากนักและท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีลักษณะโค้งงอไม่เป็นเส้นตรงโดยมีความสูงของท่ออยู่ที่ $8.22 \pm 0.57 \mu\text{m}$ ในภาพที่ 26(b-e) เมื่อทำการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขในการสังเคราะห์โดยการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นอิมิดาโซล และใช้สารตั้งต้นเฟอร์โรซีนในปริมาณคงที่เท่าเดิมที่ 1 กรัมในทุกเงื่อนไข พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะความเป็นท่อและมีรูปแบบการเรียงตัวในแนวตั้งฉากบนวัสดุรองรับชัดเจนอย่างเป็นระเบียบ ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มของความสูงเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นอิมิดาโซล โดยความสูงของท่อนาโนคาร์บอนตัวอย่าง N1, N2, N3 และ N4 อยู่ที่ $12.31 \pm 0.40 \mu\text{m}$, $15.33 \pm 1.28 \mu\text{m}$, $24.84 \pm 0.53 \mu\text{m}$ และ $53.40 \pm 1.19 \mu\text{m}$ ตามลำดับ สังเกตได้ว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ตัวอย่าง N4 มีความสูงของท่อที่มากที่สุด สาเหตุดังกล่าวมาจากการเพิ่มอัตราส่วนปริมาณสารตั้งต้นอิมิดาโซล โดยในส่วนประกอบของสารตั้งต้นอิมิดาโซลมีส่วนประกอบของธาตุคาร์บอนอยู่ด้วย ส่งผลทำให้ในกระบวนการสังเคราะห์จะมีปริมาณอะตอมคาร์บอนที่แตกตัวจากสารตั้งต้นเพิ่มแต่โลหะคะตะลิสต์ยังเท่าเดิม อะตอมของคาร์บอนที่แตกตัวเพิ่มขึ้นนี้ จะเพิ่มโอกาสที่เข้าไปจับตัวกับโลหะคะตะลิสต์ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีแนวโน้มความสูงเพิ่มขึ้น



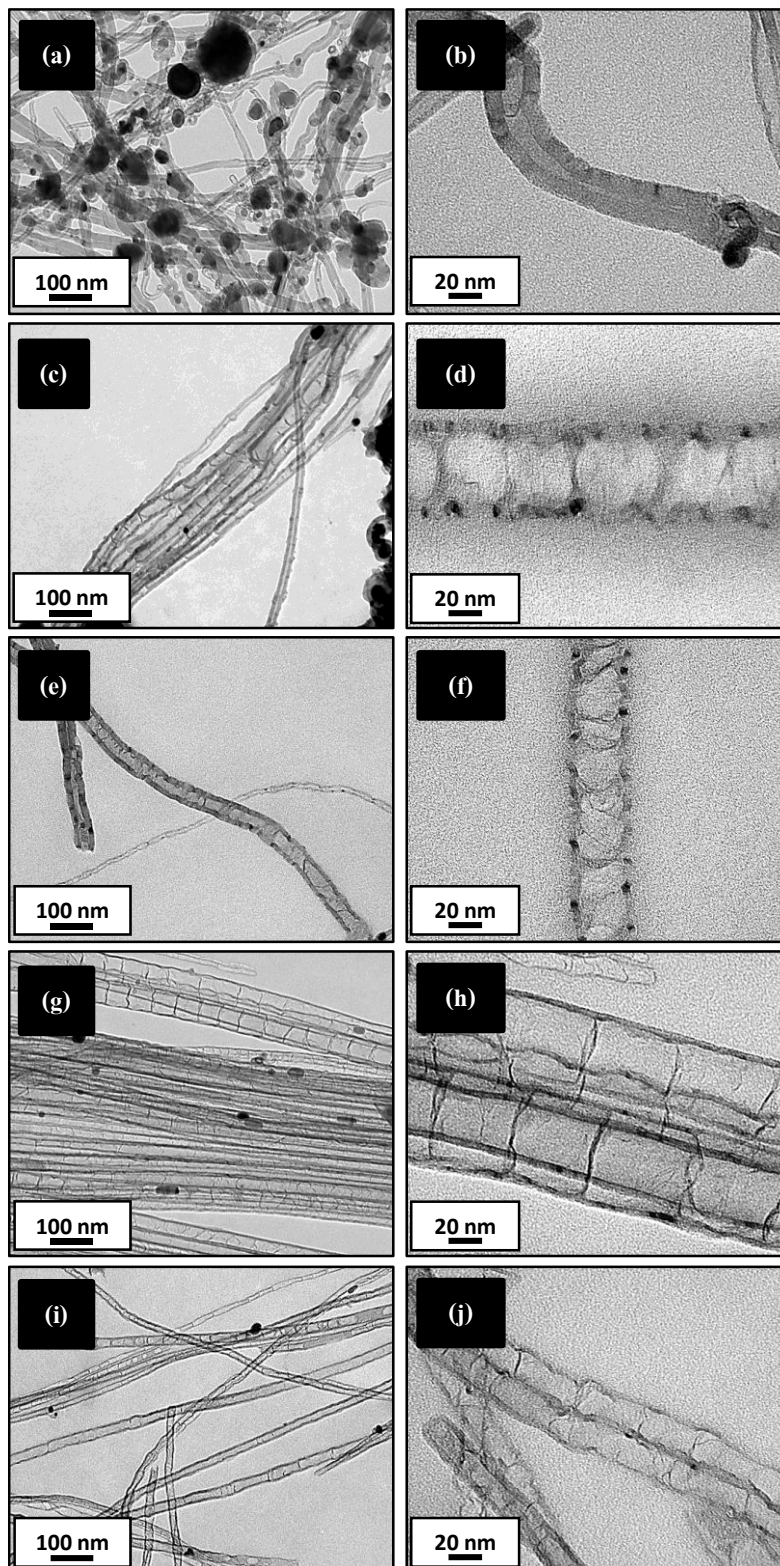
ภาพที่ 26 ภาพถ่ายจาก SEM ของตัวอย่าง (a) N0, (b) N1, (c) N2, (d) N3 และ (e) N4 โดยขีดสเกลของภาพอยู่ที่ 2 ไมโครเมตร

ผลการวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงในภาพที่ 27(a-j) พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะแบบท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น โดยภาพที่ 27(a-b) ตัวอย่าง N0 ที่ใช้เพียงสารตั้งต้นเฟอร์โรซีนในการสังเคราะห์ ลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะรูปร่างเป็นแบบทรงกลมกลวง มีผนังท่อหนา ผิวท่อบางบริเวณมีกลุ่มของอะมอร์ฟัสคาร์บอนเกาะอยู่ โครงสร้างภายในท่อพบจุดสีดำแสดงถึงคะตะลิสต์ที่เจือปนอยู่ค่อนข้างมาก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อที่วัดได้โดยเฉลี่ยอยู่ที่ 32.45 ± 0.57 nm และความหนาของผนังอยู่ที่ 10.15 ± 1.82 nm ในภาพที่ 27(c-j) ตัวอย่าง N1-N4 เป็นท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยอะตอมไนโตรเจน แสดงลักษณะโครงสร้างภายในที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายปล้องไผ่ (Bamboo-like structure) มีผนังของท่อที่บางและที่ผิวของผนังท่อมีความขรุขระ โดยตัวอย่าง N1, N2, N3 และ N4 มีความหนาของผนังอยู่ที่ 7.61 ± 0.93 nm, 6.04 ± 0.76 nm, 3.82 ± 0.32 nm และ 3.23 ± 0.54 nm ตามลำดับ โดยโครงสร้างคล้ายปล้องไผ่ของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้น สาเหตุเนื่องจากอะตอมของไนโตรเจนเข้าไปแทรกตัวภายในท่อ อีกทั้งที่ผนังท่อที่มีความขรุขระเกิดขึ้นนั้น สาเหตุมาจากอิเล็กตรอนของอะตอมไนโตรเจนที่เข้าไปแทรกตัวภายในท่อ เกิดการผสมระหว่างอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่ต่างกัน (คาร์บอนกับไนโตรเจน) แต่อยู่ในชั้นพลังงานเดียวกัน อิเล็กตรอนที่ผสมกันนี้จะเกิดเป็นออร์บิทัลใหม่ โดยเกิดไฮบริดเซชันแบบ sp, sp² และ sp³ ทำให้ความยาวของพันธะ

ระหว่างอะตอมและมุมระหว่างออร์บิทัลมีความแตกต่างกัน เมื่อเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอน จึงทำให้ท่อนาโนคาร์บอนเกิดผิวที่มีความขรุขระ โดยท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน การจับตัวของอะตอมในโครงสร้างภายในท่อผนังท่อที่มีรูปไฮบริดไฮเซนของคาร์บอนแบบ sp^2 เพียงรูปแบบเดียวผนังท่อจึงมีผิวเรียบกว่าท่อที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน นอกจากนี้จุดสีดำในภาพที่แสดงถึงคะตะลิสต์ที่ติดเจือปนอยู่ก็ลดน้อยลงไปด้วย เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารอิมิดาโซล กระบวนการสังเคราะห์จะมีปริมาณอะตอมคาร์บอนที่แตกตัวจากสารตั้งต้นเพิ่ม อะตอมของคาร์บอนที่แตกตัวเพิ่มขึ้นนี้มีมากพอที่จะเข้าไปจับตัวกับโลหะคะตะลิสต์และเกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้โลหะที่เจือปนและตกค้างลดน้อยลง โดยรายละเอียดของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้แสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 แสดงข้อมูลต่าง ๆ ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง	ความสูง (μm)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)	ความหนาของผนังท่อ (nm)
N0	8.22 ± 0.57	32.45 ± 4.01	10.15 ± 1.82
N1	12.31 ± 0.40	39.47 ± 3.72	7.61 ± 0.93
N2	15.33 ± 1.28	37.42 ± 12.94	6.04 ± 0.76
N3	21.84 ± 0.53	47.37 ± 10.53	3.82 ± 0.32
N4	53.40 ± 1.19	22.80 ± 3.04	3.23 ± 0.54



ภาพที่ 27 ภาพถ่ายจาก TEM ที่กำลังขยายต่ำและกำลังขยายสูงของตัวอย่าง (a-b) N0, (c-d) N1, (e-f) N2, (g-h) N3 และ (i-j) N4

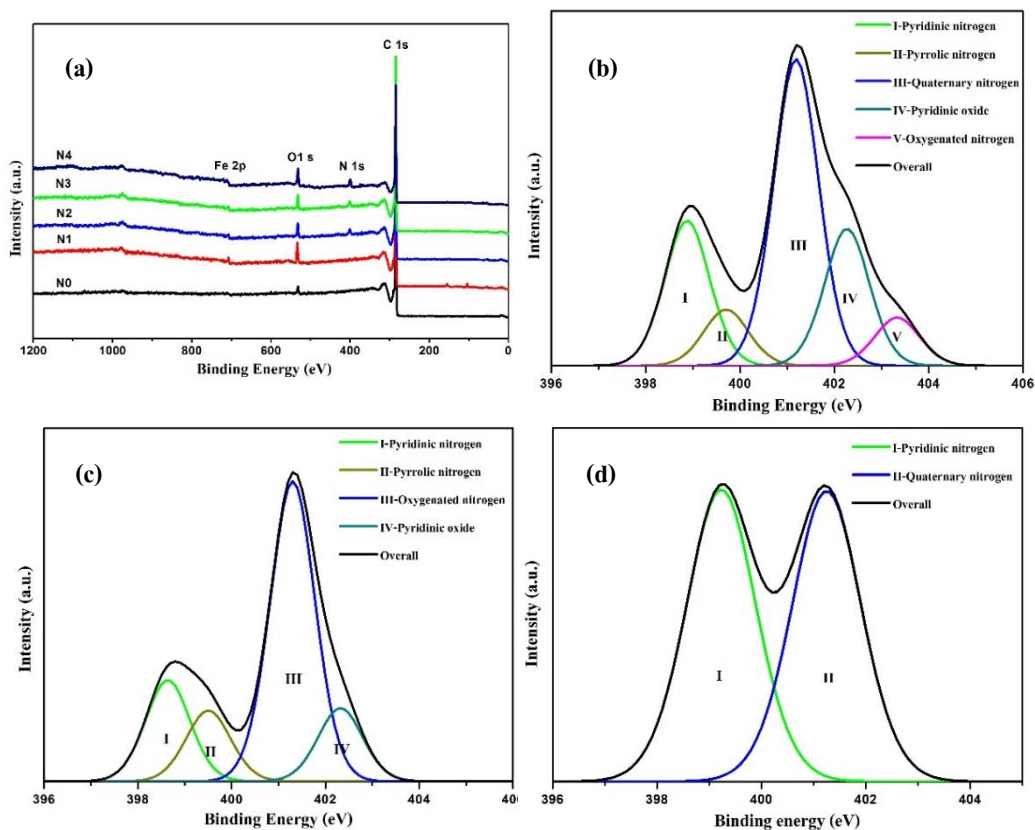
ผลการวิเคราะห์จากเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) ของตัวอย่างท่อนาโนคาร์บอนที่พลังยึดเหนี่ยวในช่วง 0-1200 eV เมื่อพิจารณาจากภาพที่ 28(a) แสดงสเปกตรัมของ XPS พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ มีองค์ประกอบของธาตุ คาร์บอน ออกซิเจน ไนโตรเจน และเหล็ก เมื่อพิจารณาความสอดคล้องระหว่างผลจากภาพถ่ายจากกล้อง TEM และผลของ XPS สามารถยืนยันได้ว่าลักษณะโครงสร้างคล้ายปล้องไฟของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดขึ้นนั้น มาจากการแทรกตัวของอะตอมของไนโตรเจน ซึ่งไม่พบโครงสร้างแบบปล้องไฟในตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยเงื่อนไขที่ไม่เจือไนโตรเจน ในภาพที่ 28(b-d) แสดงสเปกตรัม XPS พลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะของไนโตรเจน (N 1s) ในท่อนาโนคาร์บอน โดยวิเคราะห์รูปแบบโครงสร้างของไนโตรเจนที่เกิดขึ้นในท่อนาโนคาร์บอนจากพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะในแต่ละตัวอย่างได้ดังนี้ ตัวอย่าง N2 โครงสร้างของไนโตรเจนที่เกิดในท่อมมี 5 รูปแบบโครงสร้างสัมพันธ์กับพลังงานพันธะ คือ Pyridinic nitrogen (398.8 eV), Pyrrolic nitrogen (399.7 eV), Quaternary nitrogen (401.2 eV) Pyridinic oxide (402.3 eV) และ Oxygenated nitrogen (403.3 eV) ตัวอย่าง N3 โครงสร้างของไนโตรเจนที่เกิดในท่อมมี 4 รูปแบบโครงสร้างสัมพันธ์กับพลังงานพันธะ คือ Pyridinic nitrogen (398.6 eV), Pyrrolic nitrogen (399.5), Quaternary nitrogen (401.3 eV) และ Pyridinic oxide (402.3 eV) และในตัวอย่าง N4 โครงสร้างของไนโตรเจนที่เกิดในท่อมมี 2 รูปแบบโครงสร้างสัมพันธ์กับพลังงานพันธะ คือ Pyridinic nitrogen (399.1 eV) และ Quaternary nitrogen (401.2 eV) ในส่วนของตัวอย่าง N1 ไม่สามารถวิเคราะห์รูปแบบของโครงสร้างได้เนื่องจากปริมาณไนโตรเจนมีน้อยเกินไป ตัวอย่าง N2-N4 สามารถสรุปเป็นปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอมของรูปแบบโครงสร้างไนโตรเจนดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงข้อมูลปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอมของรูปแบบโครงสร้างไนโตรเจนของตัวอย่าง N2-N4

ตัวอย่าง	%N โดยจำนวนอะตอม	รูปแบบโครงสร้าง	เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม (at%)	ตำแหน่งพิก (eV)
N2	2.69	Pyridinic nitrogen	0.56	398.8
		Pyrrolic nitrogen	0.22	399.7
		Quaternary nitrogen	1.19	401.2
		Pyridinic oxide	0.53	402.3
		Oxygenated nitrogen	0.19	403.3

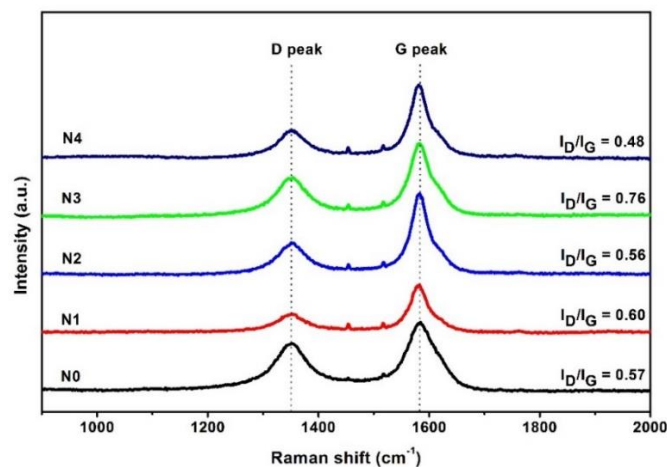
ตารางที่ 5 (ต่อ)

ตัวอย่าง	%N โดยจำนวนอะตอม	รูปแบบโครงสร้าง	เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม (at%)	ตำแหน่งพีค (eV)
N3	2.82	Pyridinic nitrogen	0.52	398.6
		Pyrrolic nitrogen	0.37	399.5
		Oxygenated nitrogen	1.55	401.3
		Pyridinic oxide	0.38	402.3
N4	4.06	Pyridinic nitrogen	2.04	399.1
		Quaternary nitrogen	2.02	401.2



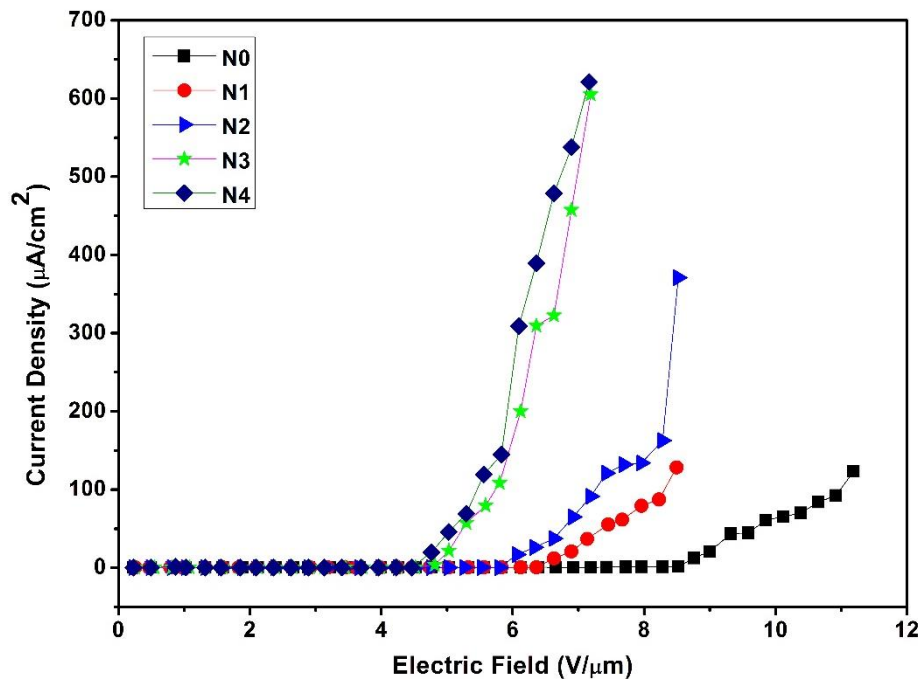
ภาพที่ 28 XPS องค์ประกอบของธาตุ (a) เป็นการแสดงองค์ประกอบของธาตุในท่อนาโนคาร์บอน (b), (c) และ (d) แสดงพลังงานยึดเหนี่ยวพันธะของไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนของตัวอย่าง N2 N3 และ N4

ผลการวิเคราะห์ความไม่สมบูรณ์ของระนาบกราฟีนในโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิคของรามานสเปกโทรสโกปี พบว่าตัวอย่าง N0, N1, N2, N3 และ N4 ปรากฏ D-peak ที่ 1352, 1348, 1350, 1353 และ 1350 และ G-peak ที่ 1584, 1580, 1582, 1582 และ 1581 โดย D-peak ดังกล่าวแสดงถึงความไม่สมบูรณ์ของแผ่นกราฟีนหรือความไม่เป็นระเบียบของอะตอมคาร์บอนในชั้นกราฟีน และ G-peak แสดงถึงลักษณะโครงสร้างของชั้นกราฟีนของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งค่าความไม่สมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนหาได้จากอัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีค I_D/I_G พบว่าค่า I_D/I_G ของตัวอย่าง N0, N1, N2, N3 และ N4 มีค่าเท่ากับ 0.57, 0.60, 0.56, 0.76 และ 0.48 ตามลำดับ ดังแสดงสเปกตรัมรามานในภาพที่ 29 เมื่อวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอมของรูปแบบโครงสร้างไนโตรเจนจาก XPS กับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ความไม่สมบูรณ์ของระนาบกราฟีนในโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอน ด้วยเทคนิคของรามานสเปกโทรสโกปี พบว่าในตัวอย่าง N3 ที่มีค่า I_D/I_G มากที่สุด เมื่อพิจารณาถึงผลที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีค่าความไม่สมบูรณ์ของระนาบกราฟีนสูงสุด สาเหตุนี้เนื่องจากการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนบริเวณโครงสร้างท่อนาโนคาร์บอนได้หลากหลายรูปแบบ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง N2 ที่รูปแบบโครงสร้างไนโตรเจนใกล้เคียงกับตัวอย่าง N3 โดยผลที่ต่างกันที่ทำให้ตัวอย่าง N3 มีค่า I_D/I_G มากที่สุดคือการเกิดโครงสร้างแบบ Pyrrolic nitrogen การเกิดโครงสร้างแบบ Pyrrolic nitrogen จะทำให้อะตอมของไนโตรเจนเข้าไปแทรกตัวและสร้างโครงสร้างกับอะตอมคาร์บอนในรูปแบบวงแหวนแบบห้าเหลี่ยม ส่งผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนเกิดความบกพร่องทางโครงสร้างกราฟีนขึ้น ซึ่งเด่นกว่าการแทนที่ของอะตอมที่ทำให้เกิดโครงสร้างไนโตรเจนแบบ Pyridinic nitrogen ในลักษณะโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม (Ding, Song, Cheng, Liu, Chen, & Tan, 2014)



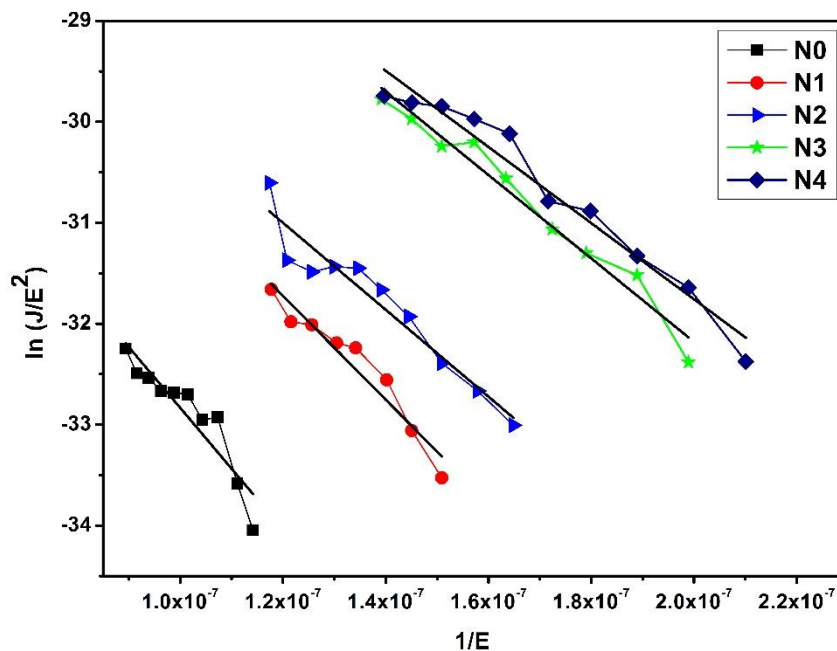
ภาพที่ 29 สเปกตรัมรามานของท่อนาโนคาร์บอนของตัวอย่าง N0, N1, N2, N3 และ N4

4.2 การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน



ภาพที่ 30 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนกับสนามไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเรียงตัวในแนวตั้งบนวัสดุรองรับ

ผลการศึกษาสมบัติของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่เรียงตัวในแนวตั้งบนวัสดุรองรับ พบว่า แนวโน้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยของอิเล็กตรอนจากท่อนาโนคาร์บอนมีค่าลดลง เมื่อท่อนาโนคาร์บอนมีปริมาณของเกลือไนโตรเจนเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 30 จากการพิจารณาภายใต้เงื่อนไขของตัวอย่าง N0 ที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน สังเกตได้ว่า ท่อนาโนคาร์บอนเริ่มมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอน เมื่อค่าสนามไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 8.76 V/µm ขณะที่ตัวอย่าง N1, N2, N3 และ N4 มีค่าสนามไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนอยู่ที่ประมาณ 6.62 V/µm, 6.06 V/µm, 4.81 V/µm และ 4.40 V/µm ตามลำดับ จากผลการลดลงของสนามไฟฟ้าสามารถทำให้เกิดการปลดปล่อยของอิเล็กตรอนบริเวณปลายท่อนาโนคาร์บอนนั้น เกิดจากการที่ท่อนาโนคาร์บอนมีปริมาณอิเล็กตรอนในชั้นนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เนื่องจากอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกเจือเข้าไปในท่อนาโนคาร์บอนมีผลต่อปริมาณจำนวนพาหะ โดยอะตอมไนโตรเจนทำให้เกิดอิเล็กตรอน โดเนอร์และสถานะโดเนอร์จะมีค่าเข้าใกล้ระดับเฟอร์มิ ขณะเดียวกันมีการเลื่อนของระดับพลังงานเฟอร์มิเกิดขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนในสถานะโดเนอร์ง่ายต่อการเคลื่อนที่ไปยังชั้นนำไฟฟ้า ส่งผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ดีขึ้นเมื่อถูกเจือด้วยไนโตรเจนเพิ่มขึ้น

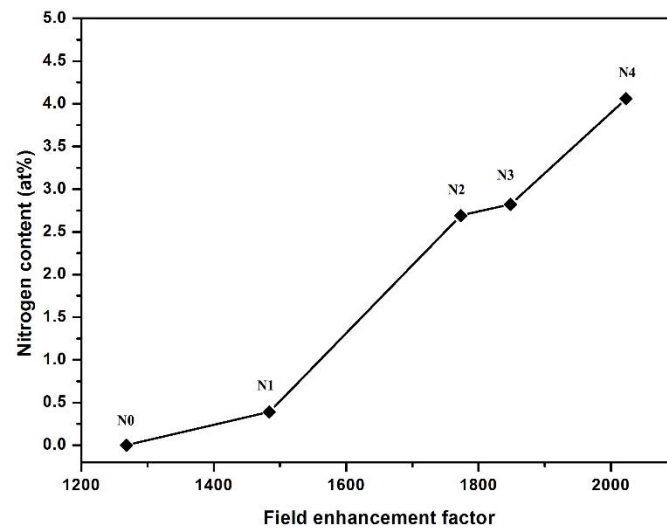


ภาพที่ 31 ความสัมพันธ์ของกราฟในรูปสมการของ Fowler-Nordheim (F-N) ของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเรียงตัวในแนวตั้งบนวัสดุรองรับ

จากภาพที่ 31 เมื่อพิจารณาความชันของกราฟกับสมการ F-N สามารถเขียนสมการให้อยู่ในรูปที่ง่ายต่อการคำนวณดังสมการ

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\phi}\right) - \frac{B\phi^{3/2}}{\beta E} \quad (11)$$

โดยที่ $A=1.54 \times 10^{-6}$ (A•eV), $B=6.83 \times 10^9$ (eV^{3/2}Vm⁻¹) โดย β คือค่า field enhancement factor, J ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า, E ค่าสนามไฟฟ้า และ ϕ ค่าฟังก์ชันงาน (work function) ในการคำนวณค่า β สามารถพิจารณาได้จากค่าความชันของกราฟ F-N เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนจาก XPS กับผล β พบว่า ค่า β จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนดังแสดงในภาพที่ 32



ภาพที่ 32 ความสัมพันธ์ปริมาณการเจือไนโตรเจนกับค่า field enhancement factor

ตารางที่ 6 แสดงค่าฟังก์ชันงาน (Work function; ϕ) ที่ใช้ในการคำนวณและค่า β ของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ

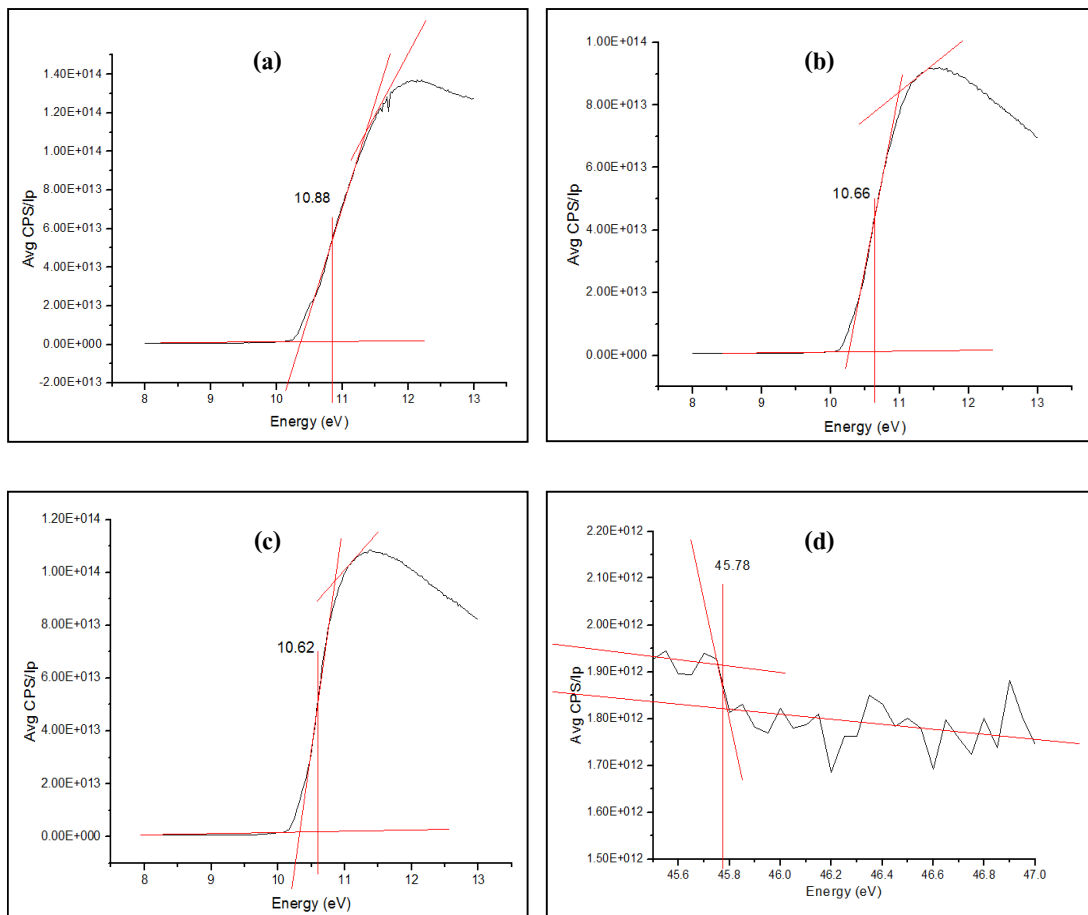
ตัวอย่าง	ค่าฟังก์ชันงาน (ϕ) ของ ธาตุคาร์บอน (eV) (Michaelson, 1977)	ค่า β จากการ คำนวณโดยใช้ ค่าฟังก์ชันงาน ของคาร์บอน	ค่าฟังก์ชันงาน (ϕ) จริงที่วัดได้จาก UPS (eV)	ค่า β จากการ คำนวณโดยใช้ ค่าฟังก์ชันงาน จาก UPS
N0	5.00	1268	5.10	1306
N1	5.00	1484	-	-
N2	5.00	1773	4.88	1710
N3	5.00	1848	-	-
N4	5.00	2023	4.84	1927

จากตารางที่ 6 แสดงค่า β ของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ ที่ได้จากการทดสอบสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอน โดยพบว่าเมื่อพิจารณาค่า β จากการคำนวณที่ใช้ค่าฟังก์ชันงาน ϕ ของธาตุคาร์บอน (~ 5 eV) ท่อนาโนคาร์บอนถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีผลทำให้ค่า β เพิ่มขึ้นของตัวอย่าง N1, N2, N3 และ N4 เปรียบเทียบกับตัวอย่าง N0 ที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน ซึ่งแสดงถึงการมีประสิทธิภาพในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่า β ของตัวอย่างของตัวอย่าง N1, N2, N3 และ N4 นั้น อาจมีผลจากปัจจัยทางกายภาพอื่น ๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น ความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอนแต่ละตัวอย่าง ผลของคะตะลิสต์ที่ตกค้าง ความสูงและลักษณะการเรียงตัวตั้งตรงของท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยปัจจัยทางกายภาพที่กล่าวข้างต้นอาจมีผลต่อค่า β ทั้งสิ้น ทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ผลของค่า β ของท่อที่เกิดจากการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนที่มีผลต่ออิเล็กตรอนในชั้นนำไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตาม ภายใต้สมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ดีขึ้นของท่อนาโนคาร์บอนนั้น สามารถอธิบายได้เมื่อมีปริมาณของการเจือไนโตรเจนเพิ่มขึ้น สามารถวัดความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้สูงและพบว่าค่าสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนเริ่มหลุดนั้นจะมีค่าลดลงด้วย

การวิเคราะห์เพิ่มเติมการวัดค่าฟังก์ชันงานหรือค่าพลังงานต่ำสุดที่ทำให้ให้อิเล็กตรอนหลุด (ϕ) ของตัวอย่างบางชิ้นงาน (N0, N2 และ N4) ด้วยเทคนิค Ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS (ฟังก์ชันงานจาก UPS แสดงในภาคผนวก) เพื่อวิเคราะห์ถึงการที่ท่อคาร์บอนมีจำนวนอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นมีผลต่อฟังก์ชันงานและสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอน ผลการวิเคราะห์ด้วย UPS พบว่า ในตัวอย่าง N0 ที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน ค่าฟังก์ชันงานที่วัดได้อยู่ที่ 5.10 eV โดยตัวอย่าง N2 ที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน 2.69 %at. ค่าฟังก์ชันงานที่วัดได้อยู่ที่ 4.88 eV และตัวอย่าง N4 ที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน 4.06 %at. ค่าฟังก์ชันงานอยู่ที่ 4.84 eV (คำนวณค่าฟังก์ชันงานจากสมการที่ 12 ที่ได้จากการพลอตกราฟในภาพที่ 33) สรุปได้ว่าเมื่อท่อนาโนคาร์บอนถูกเจือด้วยไนโตรเจนจะทำให้ค่าฟังก์ชันงานลดลงและส่งผลให้ความสูงของกำแพงศักย์มีค่าลดลงด้วย เมื่อความสูงของกำแพงศักย์ลดลงอิเล็กตรอนของแหล่งกำเนิดเมื่อถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอก อิเล็กตรอนจะมีโอกาสหลุดได้ง่ายขึ้น สอดคล้องกับสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนในการทดลองที่ใช้ค่าสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนเริ่มหลุดมีค่าลดลงและให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้สูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน

การหาค่า Work function (ϕ_s) ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ที่ผิวเคราะห์ด้วยเทคนิค

Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)



ภาพที่ 33 กราฟ (a) $E_{\text{cut off}}$ ของ ตัวอย่าง N0, (b) $E_{\text{cut off}}$ ของ ตัวอย่าง N2, (c) $E_{\text{cut off}}$ ของตัวอย่าง N4 และกราฟ (d) ค่า E_F

ค่า Work function (ϕ_s) หาได้จากการพลอตกราฟและแทนค่าในสมการ (12)

$$\Phi_s = h\nu - (E_F - E_{\text{Cut off}})$$

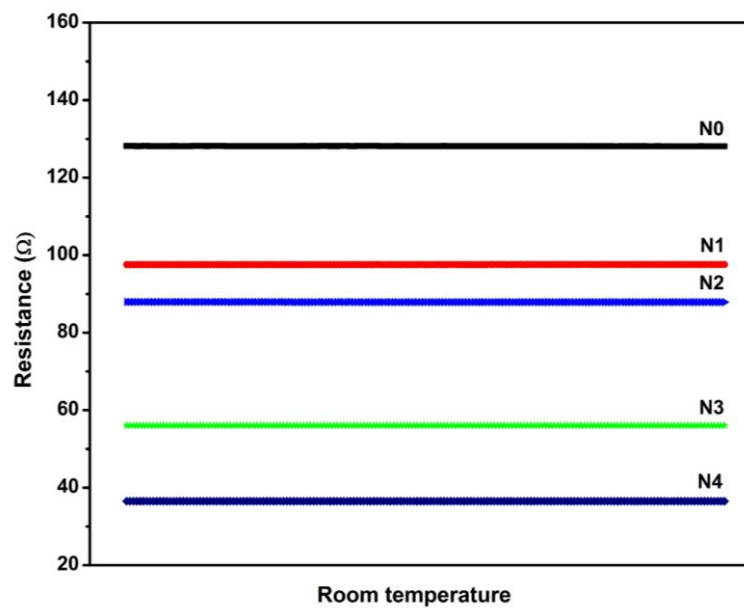
(12)

โดยสมการที่ (12) คือ Work Function = พลังงานจากแสงทั้งหมด - พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

ตารางที่ 7 แสดงค่า Work function และค่าที่ใช้ในการคำนวณ

Sample	Work function (Φ_s)	hv	E_F	$E_{cut\ off}$
N0	5.10	40	45.78	10.88
N2	4.88	40	45.78	10.66
N4	4.84	40	45.78	10.62

4.3 ผลการวัดความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

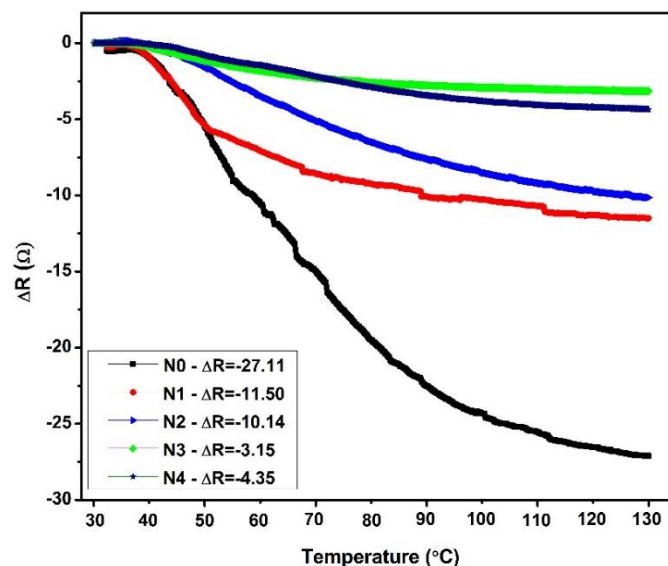


ภาพที่ 34 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง

ผลการศึกษาการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนจากกราฟในภาพที่ 34 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนตัวอย่างที่วัดภายใต้อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที พบว่าค่าความต้านทานของท่อนาโนคาร์บอนที่วัดได้มีความเสถียรตลอดการวัด โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนสรุปได้ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 8 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้

ตัวอย่าง	R_0 (Ω)	ΔR (Ω)
N0	128.14	-27.11
N1	97.57	-11.50
N2	87.89	-10.14
N3	56.07	-3.15
N4	36.53	-4.35



ภาพที่ 35 ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนแต่ละตัวอย่างช่วงอุณหภูมิ 25 – 130 $^{\circ}\text{C}$

ผลการทดสอบการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าของตัวอย่างท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์กับฟังก์ชันอุณหภูมิในช่วง 25–130 $^{\circ}\text{C}$ ดังแสดงในภาพที่ 35 ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิคงที่ประมาณ 8.6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติพฤติกรรมในรูปแบบสารกึ่งตัวนำ สาเหตุเนื่องมาจากอิเล็กตรอนบางส่วนจากแถบวาเลนซ์ (Valence band) เคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในแถบนำไฟฟ้า (Conduction band) ได้ ขณะเดียวกันการลดลงของความต้านทานทางไฟฟ้า เกิดจากผลของอิเล็กตรอนในชั้นแถบนำไฟฟ้าที่มีปริมาณอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนตัวของ

อิเล็กตรอนในชั้นโคเนออร์ (donor state) ไปยังชั้นแถบนำไฟฟ้า เนื่องจากในสารกึ่งตัวนำเมื่อมีการเจืออะตอมให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์ อะตอมของสารที่เจือเข้าไปทำให้เกิดอิเล็กตรอนโคเนออร์ ซึ่งอยู่ระหว่างแถบนำไฟฟ้ากับแถบวาเลนซ์ เมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับความร้อนจากภายนอก อิเล็กตรอนในชั้นพลังงานโคเนออร์จะกระโดดขึ้นไปยังแถบนำไฟฟ้าและนำไฟฟ้าได้ ซึ่งกรณีของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนไม่มีอิเล็กตรอนโคเนออร์ จึงต้องใช้พลังงานมากกว่าในการกระตุ้นเพื่อให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์เคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในแถบนำไฟฟ้า ในตัวอย่าง N3 และ N4 ปริมาณการเจือไนโตรเจนมีปริมาณที่สูง ทำให้เกิดอิเล็กตรอนในชั้นโคเนออร์สูงกว่า N1 และ N2 ซึ่งมีผลทำให้ใช้พลังงานกระตุ้นด้วยความร้อนที่ต่ำเพื่อเคลื่อนอิเล็กตรอนไปยังชั้นนำไฟฟ้า โดยสังเกตเห็นได้จากการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าเกิดขึ้นแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

การประยุกต์ใช้ท่อนาโนคาร์บอนกับวัสดุทางอิเล็กทรอนิกส์ จากตารางที่ 8 เมื่อพิจารณาความต้านทานกับอุณหภูมิ พบว่า ความต้านทานจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สังเกตได้ว่าการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมีลักษณะพฤติกรรมคล้ายเทอร์มิสเตอร์ (Thermister) โดยเทอร์มิสเตอร์เป็นตัววัดอุณหภูมิแบบสารกึ่งตัวนำที่ใช้หลักการการเปลี่ยนแปลงความต้านทานเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปแต่จะมีทั้งการเปลี่ยนได้ทั้งแบบแปรผันตรงและแปรผกผัน เทอร์มิสเตอร์จะมีลักษณะ 2 แบบ คือ เทอร์มิสเตอร์ที่มีสัมประสิทธิ์ความต้านทานต่ออุณหภูมิเป็นบวก (Positive Temperature Coefficient, PTC) และเทอร์มิสเตอร์ที่มีสัมประสิทธิ์ความต้านทานต่ออุณหภูมิเป็นลบ (Negative Temperature Coefficient, NTC) และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เมื่อพิจารณาตามลักษณะการลดลงของค่าความต้านทานไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พบว่ามีลักษณะเด่นคล้ายเทอร์มิสเตอร์ในรูปแบบ NTC จากข้อมูลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เหมาะที่จะนำไปศึกษาต่อสำหรับเป็นแนวทางเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุสำหรับอิเล็กทรอนิกส์ทางด้านเซนเซอร์วัดอุณหภูมิได้เช่นกัน

บทที่ 5

อภิปรายและสรุปผล

จากงานวิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีการเรียงตัวในแนวตั้ง ผลสรุปได้ดังนี้

1. การศึกษาการเจือไนโตรเจนที่มีต่อโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน พบท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้มีความยาวเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นอิมิดาโซล โครงสร้างภายในของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีลักษณะแบบทรงกลมกลวง มีผนังของท่อที่หนา โดยที่ท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนมีลักษณะ โครงสร้างภายในแบบคล้ายปล้องไฟ มีผนังของท่อที่บาง และตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจน โดยจำนวนอะตอมไนโตรเจนของตัวอย่างสูงสุดอยู่ที่ 4.06 at%
2. ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโทรสโกปีมีความสอดคล้องกับผลของ XPS ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ค่าความไม่สมบูรณ์ (I_D/I_G) ของระนาบกราฟีนสูงสุด มาจากการเกิดโครงสร้างแบบ Pyrrolic nitrogen ซึ่งอยู่ในรูปแบบวงแหวนแบบห้าเหลี่ยม มีค่าเด่นกว่าค่าความไม่สมบูรณ์ที่เกิดจากการแทนที่ของอะตอมที่ทำให้เกิด โครงสร้างไนโตรเจนแบบ Pyridinic nitrogen ในลักษณะโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม
3. การศึกษาสนามไฟฟ้าเริ่มต้นที่ก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยปริมาณไนโตรเจนที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อท่อนาโนคาร์บอนถูกเจือด้วยปริมาณไนโตรเจนที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าสนามไฟฟ้าที่ก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนมีค่าลดลงและมีค่า field enhancement factor เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของปริมาณการเจือไนโตรเจน
4. ผลการวิเคราะห์ค่าฟังก์ชันงานด้วย UPS แสดงให้เห็นว่าการเจือท่อนาโนคาร์บอนด้วยไนโตรเจนทำให้ค่าฟังก์ชันงานมีค่าลดลง
5. การศึกษาความต้านทานทางไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงของท่อนาโนคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนที่แตกต่างกันภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง พบว่าทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้แสดงสมบัติพฤติกรรมในรูปแบบสารกึ่งตัวนำ

ข้อเสนอแนะ

1. จากกระบวนการสังเคราะห์ควรมีการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขในการสังเคราะห์ เพื่อลดปริมาณของโลหะคะตะลิสต์ที่ตกค้างให้ได้มากที่สุด เพราะผลของโลหะคะตะลิสต์ที่ตกค้างที่มากเกินไป ซึ่งอาจมีผลต่อสมบัติด้านต่าง ๆ ของท่อนาโนคาร์บอน
2. ควรมีการศึกษาการปลดปล่อยอิเล็กตรอนเพิ่มเติมในเงื่อนไขอื่น ๆ เช่น ความหนาแน่นของท่อนาโนคาร์บอน ผลของคะตะลิสต์ที่ตกค้าง ลักษณะความสูงและลักษณะการเรียงตัวของท่อนาโนคาร์บอนในลักษณะที่แตกต่างกัน
3. ควรมีศึกษาค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทาน (Temperature Coefficient of Resistance; TCR) ของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มเติม เนื่องจากปัจจัยของขนาดและความยาวท่อนาโนคาร์บอนมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเช่นกัน

บรรณานุกรม

- Ávila, A. F., & Lacerda, G. S. R. (2008). Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes. *Materials Research, 11*, 325-333.
- Ayala, P., Arenal, R., Rummeli, M., Rubio, A., & Pichler, T. (2010). The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon, 48*, 575–586.
- Bajpai, V., Dai, L., & Ohashi, T. (2004). Large-scale synthesis of perpendicularly aligned helical carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society, 126*, 5070–5071.
- Biddinger, E.J., Deak, D.V., & Ozkan, U.S. (2009). Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts. *Top. Catal, 52*, 1566–1574.
- Bonard, J.M., Kind, H., Stockli, T., & Nilsson, L.O. (2001). Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid-State Electronics, 45*, 839-914.
- Bonard, J.M., Kurt, R., & Klink, C. (2001). Influence of the deposition conditions on the field emission properties of patterned nitrogenated carbon nanotube films. *Chemical Physics Letters, 343*, 21-27.
- Cheng, Y., & Zhou, O. (2003). Electron field emission from carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique, 4*, 1021–1033.
- Cole, M.T., Nakamoto, M., & Milne, W.I. (2015). Field Emission Displays (FEDs) and surface-conduction Electron-Emitter Displays (SEDs). In M. Kriss (Ed.), *Handbook of Digital Imaging*. n.p. :John Wiley & Sons.
- Cruz-Silva, E., Cullen, D.A., Gu, L., Romo-Herrera, J.M., Muñoz-Sandoval, E., López-Urías, F., Sumpter, B.G., Meunier, V., Charlier, J.-C., Smith, D.J., Terrones, H., & Terrones, M. (2008). Heterodoped nanotubes: Theory, synthesis, and characterization of phosphorus-nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes. *ACS Nano, 2*, 441–448.

- Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J.-C., Blase, X., Foley, B., Kamalakaran, R., Grobert, N., Terrones, H., Tekleab, D., Ajayan, P.M., Blau, W., Ruhle, M., & Carroll, D.L. (2001). Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes. *Nano Lett*, 9, 457-460.
- Deepak, F.L., John, N.S., Govindaraj, A., Kulkarni, G.U., & Rao, C.N.R. (2005). Nature and electronic properties of Y-junctions in CNTs and N-doped CNTs obtained by the pyrolysis of organometallic precursors. *Chemical Physics Letters*, 411, 468–473.
- Demczyk, B.G., Wang, Y.M., Cumings, J., Hetman, M., Han, W., Zettl, A., & Ritchie, R.O. (2002). Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering A*, 334, 173–178.
- Ding, D., Song, Z.-L., Cheng, Z.-Q., Liu, W.-N., Nie, X.-K., Bian, X., Chen, Z., & Tan, W. (2014). Plasma-assisted nitrogen doping of graphene-encapsulated Pt nanocrystals as efficient fuel cell catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 472-477.
- Droppa Jr, R., Hammer, P., Carvalho, A.C.M., dos Santos, M.C., & Alvarez, F. (2002). Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299–302, 874–879.
- Edwardsa, E.R., Antunesb, E.F., Botelho, E.C., Baldanb, M.R., & Corat, E.J. (2011). Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments. *Applied Surface Science*. 641-846.
- Ewels, C.P., & Glerup, M. (2005). Nitrogen doping in carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1345-1363.
- Feng, J., Li, Y., Hou, F., & Zhong, X. (2008). Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process. *Materials Science and Engineering: A*, 473, 238–243.
- Fowler, R. H., & Nordheim, L. (1928). Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 119, 173-181.

- Ghosh, K., Kumar, M., Maruyama, T., & Ando, Y. (2010). Controllable growth of highly N-doped carbon nanotubes from imidazole: a structural, spectroscopic and field emission study. *Journal of Materials Chemistry*, *20*, 4128–4134.
- Ghosh, P., Soga, T., Ghosh, K., Afre, R.A., Jimbo, T., & Ando, Y. (2008). Vertically aligned N-doped carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil and pyridine derivative with dissolved ferrocene. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *354*, 4101–4106.
- Ghosh, P., Tanemura, M., Soga, T., Zamri, M., & Jimbo, T. (2008). Field emission property of N-doped aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of monoethanolamine. *Solid State Communications*, *147*, 15–19.
- Guo, T., Nikolaev, A., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, *243*, 49-54.
- Han, W., Kohler-Redlich, P., Seeger, T., Ernst, F., Ruhle, M., Grobert, N., Hsu, W.-K., Chang, B.-H., Zhu, Y.-Q., Kroto, H.W., Walton, D.R.M., Terrones, M., & Terrones, H. (2000). Aligned CN_x nanotubes by pyrolysis of ferrocene/C₆₀ under NH₃ atmosphere. *Applied Physics Letters*, *77*, 1807–1809.
- Ibrahim, E.M.M., Khavrus, V.O., Leonhardt, A., Hampel, S., Oswald, S., Rummeli, M.H., & Büchner, B. (2010). Synthesis, characterization, and electrical properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content. *Diamond & Related Materials*, *19*, 1199–1206.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*, 56-58.
- Jiang, K., Eitan, A., Schadler, L.S., Ajayan, P.M., Siegel, R.W., Grobert, N., Mayne, M., Terrones, H., & Terrones, M. (2003). Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes. *Nano Letters*, *3*, 275–277.
- Kang, D.W., & Suh, J.S. (2004). Fabrication temperature effect of the field emission from closed and open tip carbon nanotube arrays fabricated on anodic aluminum oxide films. *Journal of Applied Physics*, *96*, 5234.

- Kim, N.S., Lee, Y.T., Park, J., Han, J.B., Choi, Y.S., Choi, S.Y., Choo, J., & Lee, G.H. (2003). Vertically aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of iron, cobalt, and nickel phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*, 9249–9255.
- Koo's, A.A., Dowling, M., Jurkschat, K., Crossley, A., & Grobert, N. (2009). Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition. *Carbon*, *47*, 30–37.
- Kudashov, A.G., Okotrub, A.V., Bulusheva, L.G., Asanov, I.P., Shubin, Y.V., Yudanov, N.F., Yudanov, L.I., Danilovich, V.S., & Abrosimov, O.G. (2004). Influence of Ni-Co catalyst composition on nitrogen content in carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, *108*, 9048–9053.
- Kumar, M. (2011). Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. In S. Yellampalli (Ed.), *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* (p. 148). InTech.
- Kunadian, I., Lipka, S.M., Swartz, C.R., Dali, Q., & Adrews, R. (2009). Determination of carrier densities of boron- and nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes using mott-schottky plots. *Journal of The Electrochemical Society*, *156*, K110–K115.
- Lau, K.-H., & Hui, D. (2002). The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites. *Composites Part B: Engineering*, *33*, 263-277.
- Lee, C.J., Lyu, S.C., Kim, H.-W., Lee, J.H., & Cho, I.C. (2002). Synthesis of bamboo-shaped carbon–nitrogen nanotubes using $C_2H_2-NH_3-Fe(CO)_5$ system. *Chemical Physics Letters*, *359*, 115–120.
- Letsoala, P.J., Cele, L.M., Nxumalo, E.N., & Coville, N.J. (2010). The influence of nitrogen sources on nitrogen doped multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Organometallic Chemistry*, *695*, 2596-2602.
- Liang, E.J., Ding, P., Zhang, H.R., Guo, X.Y., & Du, Z.L. (2004). Synthesis and correlation study on the morphology and Raman spectra of CN_x nanotubes by thermal decomposition of ferrocene/ethylenediamine. *Diamond and Related Materials*, *13*, 69–73.

- Liang, S.-J., & Ang, L.K. (2015). Electron thermionic emission from graphene and a thermionic energy converter. *Physical Review Applied*, 3, 014002.
- Li, C., & Chou, T.-W. (2003). Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces. *Composites Science and Technology*, 63, 1517–1524.
- Li, J.C., Wang, Y., & Ba, D.C. (2012). Characterization of semiconductor surface conductivity by using microscopic four-point probe technique. *Physics Procedia*, 32, 347 – 355.
- Liu, H., Zhang, Y., Li, R., Sun, X., Désilets, S., Abou-Rachid, H., Jaidann, M., & Lussier, L.S. (2010). Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon*, 48, 1498–1507.
- Liu, J., Czerw, R., & Carroll, D.L. (2005). Large-scale synthesis of highly aligned nitrogen doped carbon nanotubes by injection chemical vapor deposition methods. *Journal of Materials Research*, 20, 538–543.
- Liu, J., Webster, S., & Carroll, D.L. (2005). Temperature and flow rate of NH₃ effects on nitrogen content and doping environments of carbon nanotubes grown by injection CVD method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 15769–15774.
- Li, Y.L., Hou, F., Yang, Z.T., Feng, J.M., Zhong, X.H., & Li, J.Y. (2009). The growth of N-doped carbon nanotube arrays on sintered Al₂O₃ substrates. *Materials Science and Engineering: B*, 158, 69–74.
- Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., Fu, C., Shen, Z., Yu, T., & Lin, J. (2011). Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 8038.
- Maciel, I.O., Campos-Delgado, J., Cruz-Silva, E., Pimenta, M.A., Sumpter, B.G., Meunier, V., Lo'pez-Urri'as, F., Mun'oz-Sandoval, E., Terrones, H., Terrones, M., & Jorio, A. (2009). Synthesis, electronic structure, and Raman scattering of phosphorus-doped single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 9, 2267–2272.

- Maldonado, S., Morin, S., & Stevenson, K.J. (2006). Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. *Carbon*, *44*, 1429–1437.
- Merchan, W.M., Saveliev, A.V., Kennedy, L., & Jimenez, W.C. (2010). Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progress in Energy and Combustion Science*, *36*, 696-727.
- Michaelson, H.B. (1977). The work function of the elements and its periodicity. *J. Appl. Phys*, *48*, 4729.
- Nxumalo, E.N., & Coville, N.J. (2010). Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review. *Materials*, *3*, 2141-2171.
- Nxumalo, E.N., Nyamori, V.O., & Coville, N.J. (2008). CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures. *Journal of Organometallic Chemistry*, *693*, 2942–2948.
- Puretzky, A. A., Geohegan, D. B., Jesse, S., Ivanov, I. N., & Eres, G. (2005). In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, *81*, 223-240.
- Reyes, M.-R., Grobert, N., Kamalakaran, R., Seeger, T., Golberg, D., Ru'hle, M., Bando, Y., Terrones, H., & Terrones, M. (2004). Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis. *Chemical Physics Letters*, *396*, 167–173.
- Shah, M.S., Li, R., Sun, X., & Ye, S. (2009). 3-D composite electrodes for high performance PEM fuel cells composed of Pt supported on nitrogen-doped carbon nanotubes grown on carbon paper. *Electrochemistry Communications*, *11*, 438–441.
- Sen, R., Satishkumar, B.C., Govindaraj, A., Harikumar, K.R., Renganathan, M.K., & Rao, C.N.R. (1997). Nitrogen-containing carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, *7*, 2335–2337.
- Terrones, M., Grobert, N., & Terrones, H. (2002). Synthetic routes to nanoscale $B_xC_yN_z$ architectures. *Carbon*, *40*, 1665–1684.

- Villalpando-Paez, F., Zamudio, A., Elias, A.L., Son, H., Barros, E.B., Chou, S.G., Kim, Y.A., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kong, J., Terrones, H., Dresselhaus, G., Endo, M., Terrones, M., & Dresselhaus, M.S. (2006). Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 424, 345–352.
- Wang, M.S., Wang, J.Y., & Peng, L.-M. (2006). Engineering the cap structure of individual carbon nanotubes and corresponding electron field emission characteristics. *Applied Physics Letters*, 88, 243108.
- Wang, X., Hu, W., Liu, Y., Long, C., Xu, Y., Zhou, S., Zhu, D., & Dai, L. (2001). Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine. *Carbon*, 39, 1533–1536.
- Wang, X., Liu, Y., Zhu, D., Zhang, L., Ma, H., Yao, N., & Zhang, B. (2002). Controllable Growth, Structure, and Low Field Emission of Well-Aligned CN_x Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 106, 2186–2190.
- Xu, E., Wei, J., Wang, K., Li, Z., Gui, X., Jia, Y., Zhu, H., & Wu, D. (2010). Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration. *Carbon*, 48, 3097-3102.
- Yadav, R.M., Dobal, P.S., Shripathi, T., Katiyar, R.S., & Srivastava, O.N. (2009). Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon–nitrogen (C–N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor. *Nanoscale Research Letters*, 4, 197–203.
- Yang, Q., Xu, W., Tomita, A., & Kyotani, T. (2005). The Template synthesis of double coaxial carbon nanotubes with nitrogen-doped and boron-doped multiwalls. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8956-8957.
- Yu, M.-F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F., & Ruoff, R.S. (2000). strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453), 637-640.
- Zhang, Y., Gu, H., Suenaga, K., & Iijima, S. (1997). Heterogeneous growth of B-C-N nanotubes by laser ablation. *Chemical Physics Letters*, 279, 264-269