

การสังเคราะห์อัญรูปของคาร์บอนจากเป้าหมายแกรไฟต์ ด้วยเทคนิคการระเหยภายในของเหลวจากการฉายเลเซอร์

Synthesizing Carbon Allotropy From Graphite Target By Pulse LASER Ablation In Liquid

สุวัฒน์ บัวทอง (Suwat Buathong)* ดร.วิทยา อมรภิรมย์ (Dr.Vittaya Amornkitbamrung)**

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นสังเคราะห์อัญรูปคาร์บอน ด้วยเทคนิคการระเหยภายในของเหลวจากการฉายเลเซอร์ โดยศึกษาหาเงื่อนไขของพลังงานเลเซอร์และระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวของวัสดุเป้าหมายที่เหมาะสม ต่อการเกิดของวัสดุเฟสใหม่ และทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และยังใช้ข้อมูลจากสเปกตรัมของรามานในการประมาณขนาดของผลึกคาร์บอน จากการศึกษาพบว่า วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ เป็นวัสดุผสมของแกรไฟต์และวัสดุคาร์บอนชนิดอื่น เช่น วัสดุผลึกแบบหกเหลี่ยมและแบบคิวบิกของเพชร เป็นต้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งพบตำแหน่งการเลี้ยวเบนใหม่ที่มุม 2theta 14.7 องศา, 29.6 องศา, 31.9 องศา, และ 49.3 องศา ตามลำดับ จากการประมาณขนาดผลึกด้วยการวิเคราะห์สเปกตรัมของรามานพบว่า ขนาดผลึกเฉลี่ยของวัสดุผสมที่พบตำแหน่งการเลี้ยวเบนใหม่มีขนาด 105.6 นาโนเมตร และพบว่าขนาดผลึกของวัสดุคาร์บอนมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อใช้พลังงานเลเซอร์เป็น 24 J/cm^2

ABSTRACT

The carbon allotropes are synthesized from graphite target by pulse LASER ablation in liquid technique. This research studies the appropriated condition of LASER energy and length between liquid surface with target surface for synthesis new phase of carbon material, and characterize the synthesized crystalline with X-ray diffraction (XRD) technique, transmission electron microscope (TEM), and Raman spectroscopy for carbon crystal sized determination. The synthesized carbon material consists of at least 2 phase carbon such as graphite and polycrystalline diamond with hexagonal and cubic structure. Those carbon phase can observe by TEM and confirm the consisting with XRD pattern. There are 4 XRD peaks position for this compound material which are 14.7, 29.6, 31.9, and 49.3 theta respectively. From Raman spectrum analysis for approximated carbon crystalline sized, the result show that compound material has 105.6 nm to be the average crystalline sized. We also found that carbon crystal sized was closely when the LASER energy was 24 J/cm^2

คำสำคัญ: การระเหยภายในของเหลวจากการฉายเลเซอร์ วัสดุผสมคาร์บอน พหุผลึกของเพชร

Keywords: Pulse LASER ablation in liquid, Composite carbon, Polycrystalline diamond

* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

วัสดุคาร์บอน (Carbon Material) เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่ถูกนำมาใช้ในการพัฒนาเป็นอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงาน และอุปกรณ์เก็บพลังงาน ซึ่งได้รับความสนใจจากนักวิจัยตลอดสองทศวรรษที่ผ่านมา เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีถึง 8 อัญรูป (Allotropes) และมีอยู่มากในธรรมชาติ ส่งผลให้วัสดุมีราคาต้นทุนถูก นอกจากนี้ อัญรูปของวัสดุคาร์บอนยังมีคุณสมบัติที่น่าสนใจได้แก่ การมีโครงสร้างที่แข็งแรงของผลึก, มีความสามารถในการทนต่อปฏิกิริยาเคมี (Chemical Stability), มีค่าการนำความร้อนสูง (High Thermal Conductivity), มีความเร็วของการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุมาก (High Charge Velocity Mobility), และมีพื้นที่ผิวมาก เป็นต้น (Amans D. et al. 2017) จากคุณสมบัติเหล่านี้ วัสดุคาร์บอนมักถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่อาศัยปฏิกิริยาเคมีในการทำงานภายในเซลล์ เช่น โขลาเซลล์ชนิดสีย้อมไวแสง (Dye Sensitized Solar Cell), เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell), ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Super Capacitor), แบตเตอรี่ลิเทียม (Lithium Ion Battery) รวมไปถึงเป็นขั้วไฟฟ้าของอุปกรณ์ตรวจวัดค่า อย่างเช่น อุปกรณ์วัดค่าทางชีวภาพ (Biosensor) เป็นต้น (Dai L. et al. 2012) โดยเฉพาะในการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้านหลัง (Counter Electrode) ของโซลาเซลล์ชนิดสีย้อมไวแสง ซึ่งจะเห็นว่ามีการวิจัยเกี่ยวกับการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าด้านหลังนี้ โดยใช้วัสดุคาร์บอนถึง 1097 ฉบับ คิดเป็นร้อยละ 23.48 ของงานวิจัยทั้งหมดจากอดีต ซึ่งมีอัตราส่วนมากที่สุดเมื่อเทียบกับวัสดุอื่น นอกจากนี้ยังพบว่าสิทธิบัตรของขั้วไฟฟ้าด้านหลังของโซลาเซลล์ชนิดสีย้อมไวแสง มีการใช้วัสดุคาร์บอนเป็นวัสดุหลักของขั้วไฟฟ้าด้านหลังถึง 38 ฉบับ หรือคิดเป็นร้อยละ 46.91 ของจำนวนสิทธิบัตรทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับขั้วไฟฟ้าด้านหลังของโซลาเซลล์ชนิดสีย้อมไวแสง (Wu J. et al. 2017)

ส่วนใหญ่แล้วการสังเคราะห์วัสดุนาโนเมตร (Nanomaterial) ของคาร์บอนด้วยเทคนิคการระเหยภายในของเหลวจากการฉายเลเซอร์ (LASER Ablation In Liquid/LAL หรือ Pulse LASER Ablation In Liquid/PLAL) มักถูกนำมาสังเคราะห์วัสดุ ที่มักสังเคราะห์ได้ยาก เช่น เพชร และกราฟีน เป็นต้น เนื่องจากการโฟกัสเลเซอร์ลงบนวัสดุเป้าหมายของเทคนิค PLAL นั้น ก่อให้เกิดพลาสมาอุณหภูมิสูงขึ้นบนผิวของวัสดุเป้าหมาย และเกิดการเพิ่มปริมาตรอย่างรวดเร็วของพลาสมา ส่งผลให้บริเวณขอบของพลาสมา ที่ติดกับของเหลวและผิวของเป้าหมายเกิดความดันสูงกลับปัด หรือคลื่นกระแทก (Shock Wave) ขึ้น ซึ่งคลื่นกระแทกนี้มีความดันและอุณหภูมิมากพอให้สามารถสังเคราะห์เพชรได้ และในการสังเคราะห์แกรไฟีน พลังงานของเลเซอร์จะถูกใช้ในระดับน้อยกว่า 1 J/cm^2 ในการฉายสู่เป้าหมายแกรไฟต์ และใช้ของเหลวที่สามารถดูดกลืนความร้อนได้อย่างรวดเร็ว เช่น ไนโตรเจนเหลว เป็นต้น เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของวัสดุในขณะเกิดพลาสมาขึ้นบริเวณผิวของเป้าหมาย (Yang G. W. 2007, Mortazavi S. Z. et al. 2012, Xiao J. et al. 2017)

ในการศึกษาการสังเคราะห์อัญรูปคาร์บอน ด้วยเทคนิค PLAL ส่วนใหญ่นั้น นิยมการระบุชนิดของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope/ TEM) และศึกษาแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (Selected Area Electron Diffraction /SAED) นอกจากนี้ในบางงานวิจัยอาจพบการใช้เทคนิคการศึกษาสเปกตรัมของรามาน (Raman Spectroscopy) ช่วยในการระบุเฟสของวัสดุด้วย เนื่องจากเทคนิค PLAL สามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนเมตรได้ในปริมาณที่น้อยมาก ส่งผลให้ไม่สามารถทราบลักษณะโดยรวมของวัสดุ เมื่อมีการสังเคราะห์ในปริมาณมาก เพื่อหวังผลในการนำไปศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ เช่น สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง สำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงาน, อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน, และแม้กระทั่งอุปกรณ์วัดค่าทางฟิสิกส์เอง เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยชิ้นนี้จึงสนใจศึกษาอัญรูปของคาร์บอนจากเป้าหมายแกรไฟต์ ที่สามารถสังเคราะห์ได้ในปริมาณมาก ด้วยเทคนิค PLAL โดยให้พลังงานของเลเซอร์ที่มีค่ามาก รวมทั้งศึกษาเงื่อนไขที่อาจส่งผลเกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์วัสดุทั้งพลังงานเลเซอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ และระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวของเป้าหมายวัสดุ

เนื่องจากตัวแปรทั้งสองนี้ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการสังเคราะห์อัญรูปคาร์บอนจากเทคนิค PLAL (Amans D. et al. 2017, Xiao J. et al. 2017) เพื่อใช้เป็นแนวทางในการสังเคราะห์อัญรูปของวัสดุคาร์บอนระดับนาโนเมตรต่อไปในอนาคต

วัตถุประสงค์งานวิจัย

- 1) ศึกษาและจำแนกอัญรูปของคาร์บอนจากเป้าแกรไฟต์ ที่สามารถสังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิคการสร้างไอระเหยภายในของเหลวจากการฉายเลเซอร์ (PLAL)
- 2) ศึกษาผลกระทบจากพลังงานเลเซอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ และระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวของวัสดุเป้า ซึ่งส่งผลต่ออัญรูปของคาร์บอนจากเป้าแกรไฟต์ ที่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค PLAL

วิธีการวิจัย

งานวิจัยเล่มนี้ได้มุ่งเน้นการสังเคราะห์อัญรูปคาร์บอนจากเทคนิคการสร้างไอระเหยภายในของเหลวด้วยการฉายเลเซอร์บนเป้าแกรไฟต์ เมื่อใช้น้ำบริสุทธิ์ปราศจากไอออน (Deionized Water) เป็นของเหลวและใช้ Nd:YAG LASER เป็นแหล่งกำเนิดเลเซอร์ โดยมีการใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 1064 นาโนเมตร ในการทดลอง ซึ่งเลเซอร์จะถูกรวมแสงโดยเลนส์เดี่ยวลงบนวัสดุเป้าหมาย โดยจุดโฟกัสมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.1 มิลลิเมตร ซึ่งวัสดุเป้าจะอยู่ภายใต้ความดันสุญญากาศ (ความดัน < 14 เมกกะโอห์ม) ในภาชนะบรรจุ ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนั้นภาชนะบรรจุยังวางอยู่บนฐานที่สามารถปรับเลื่อนแกนอัตโนมัติได้อย่างไร้ขีดจำกัด การสังเคราะห์นี้ไม่ได้เน้นถึงการหาเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ให้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดในการสร้างอัญรูปของวัสดุคาร์บอนรูปใดเป็นหลัก เพียงแต่ทำการสังเคราะห์และสังเกตแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของชนิดวัสดุ ที่สามารถสังเคราะห์และตรวจพบได้เท่านั้น ซึ่งมีการดำเนินการทดลอง 2 ตอนได้แก่ 1) การเปลี่ยนแปลงพลังงานของเลเซอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ และ 2) การเปลี่ยนระยะห่างระหว่างผิวของเหลวและผิวของวัสดุเป้าหมาย ดังนี้

ตอนที่ 1 ทำการทดลองโดยการเปลี่ยนพลังงานของเลเซอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ โดยทำการเปลี่ยนพลังงานของปั๊มพลังงาน (Energy Pump) ที่ให้พลังงานแก่ฟลักซ์กำเนิดของเลเซอร์ ส่งผลให้พลังงานของเลเซอร์มีปริมาณเปลี่ยนไป โดยเลือกใช้พลังงานของเลเซอร์ความยาวคลื่น 1064 นาโนเมตร เป็น 8 J/cm² (PE10), 24 J/cm² (PE20), และ 40 J/cm² (PE21) ตามลำดับ ซึ่งค่าพลังงานของเลเซอร์เหล่านี้สามารถอ่านและคำนวณได้จากรีโมทควบคุม

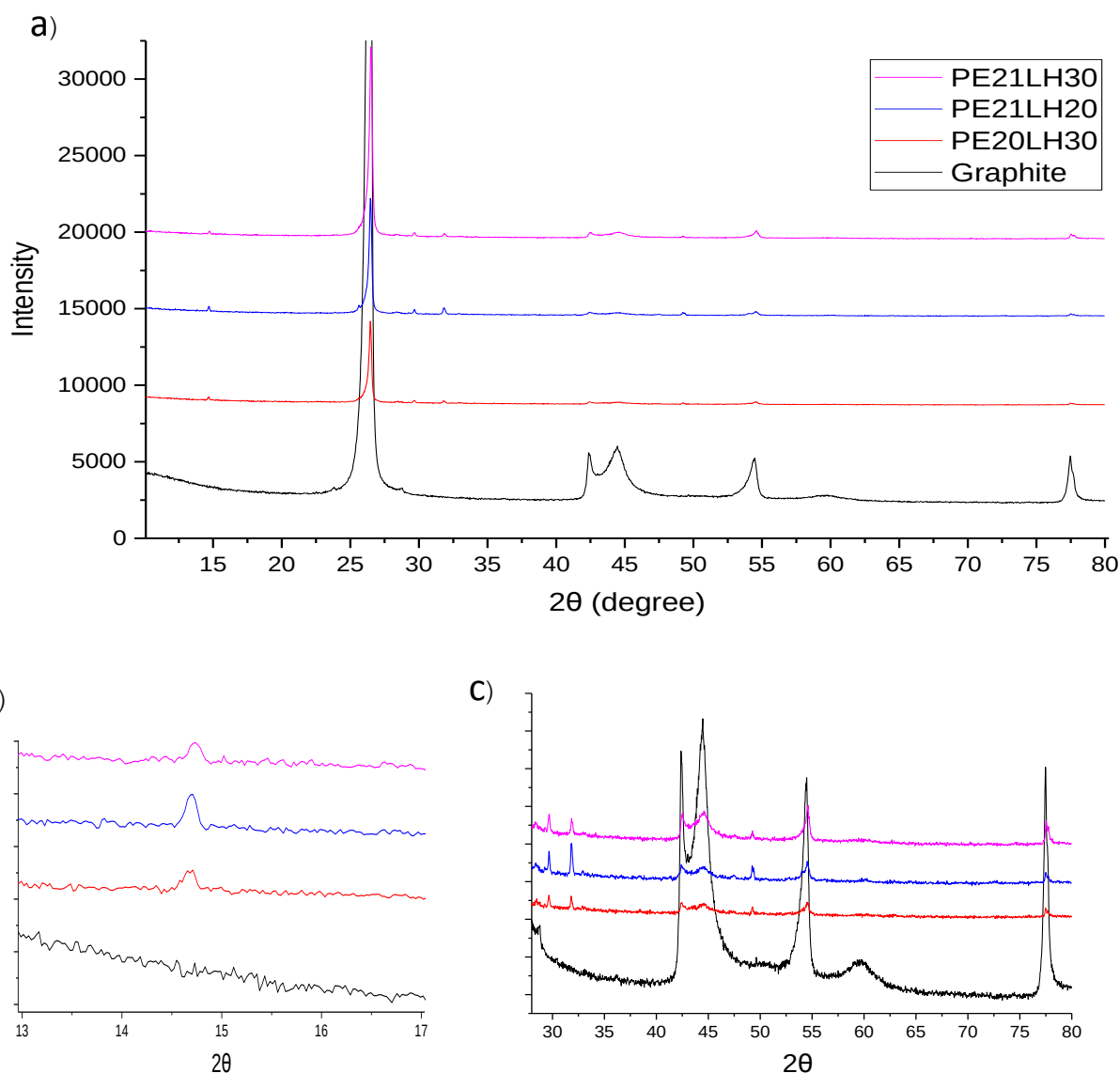
ตอนที่ 2 ทำการทดลองโดยการเปลี่ยนระยะห่างระหว่างผิวของเหลวและวัสดุเป้าหมาย โดยกำหนดให้มีระยะ 10 (LH10), 20 (LH20), และ 30 (LH30) มิลลิเมตร (mm) ตามลำดับ เนื่องจากระดับของเหลวจากผิวของวัสดุเป้าหมายนั้น ส่งผลต่อวัสดุที่สามารถสังเคราะห์ได้ จากเทคนิค PLAL

ในการสังเคราะห์วัสดุเป้าหมายจะถูกฉายเลเซอร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนเมตรเสร็จสิ้น สารละลายที่เต็มไปด้วยอนุภาคแขวนลอยจะถูกนำไปประเหยสารละลายออกด้วยอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ให้เหลือเพียงผงของวัสดุที่สามารถสังเคราะห์ได้ เมื่อผ่านการทำซ้ำ 10 รอบการสังเคราะห์ต่อหนึ่งเงื่อนไขเพื่อเพิ่มปริมาณของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ จึงนำผงของวัสดุมาใช้วิเคราะห์หาชนิดและลักษณะของวัสดุจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction), เทคนิคของรามาน (Raman Spectroscopy), ตรวจสอบลักษณะผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), และศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED)

ผลการวิจัย

ผลการศึกษาการเกิดวัสดุอนุรูปอื่นของคาร์บอน โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(XRD)

จากการศึกษาผลกระทบของพลังงานเลเซอร์ต่อวัสดุอนุรูปคาร์บอนที่สามารถสังเคราะห์ได้พบว่า เจ็อนไขที่สามารถตรวจพบยอดสัญญาณการแทรกสอดของวัสดุคาร์บอนอนุรูปอื่นคือ วัสดุตัวอย่างที่ใช้พลังงานเลเซอร์ 24 J/cm² ที่มีระยะห่างระหว่างผิวของเหลวและเป้าวัสดุเป็น 30 มิลลิเมตร และในเจ็อนไขการสังเคราะห์ที่มีการใช้พลังงานเลเซอร์ 40 J/cm² กลับพบว่า มีเพียงเจ็อนไขการสังเคราะห์วัสดุ ที่ใช้ระยะห่างระหว่างของเหลวและเป้าวัสดุเป็น 10 มิลลิเมตร เท่านั้นที่ไม่พบสัญญาณของวัสดุคาร์บอนอนุรูปอื่นที่เกิดขึ้น โดยรูปแบบสัญญาณของวัสดุคาร์บอนที่เกิดขึ้นใหม่นี้ มีลักษณะคล้ายกันในทุกเจ็อนไขการทดลองที่พบ โดยปราศจากการเลื่อนของตำแหน่งสัญญาณ และมีตำแหน่งมุม 2θ ที่สามารถสังเกตได้ชัดอยู่ 4 ตำแหน่งคือ 14.7 องศา, 29.6 องศา, 31.9 องศา, และ 49.3 องศา ดังรูปที่ 1b), และ รูปที่ 1c) ปะปนอยู่กับรูปแบบสัญญาณของแกรไฟต์ อีกทั้งรูปแบบของยอดสัญญาณที่พบยังมีลักษณะของยอดสัญญาณที่แหลม และมีฐานสัญญาณที่แคบ ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าวัสดุชนิดใหม่ที่เกิดขึ้นนี้ มีความเป็นผลึกสูง (Cullity B. D. 1978) โดยส่วนใหญ่แล้วในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากเป้าแกรไฟต์ ด้วยเทคนิค PLAL จะสามารถสังเคราะห์อนุรูปคาร์บอนได้เพียงไม่กี่ชนิด ได้แก่ อนุภาคนาโนคาร์บอน (carbon nanoparticles), แกรไฟต์ (graphite), แกรฟีน (graphene), และฟูลเลอไรต์ (fullerite) เป็นต้น (Tabatabaie N. and D. Dorranian 2016) และถึงแม้ว่าตำแหน่งของสัญญาณการแทรกสอด 3 ตำแหน่งแรกจะมีความใกล้เคียงกับสัญญาณการแทรกสอดของฟูลเลอไรต์ ทั้งตามแบบจำลองและค่าจากการทดลอง (Kvashnina Y. A. et al. 2017) แต่กลับมีลักษณะของยอดสัญญาณหลักและรองไม่ตรงกับงานวิจัยอ้างอิง อย่างไรก็ตามความเข้มของสัญญาณการแทรกสอดของวัสดุคาร์บอนนี้ มีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสัญญาณการแทรกสอดหลักของแกรไฟต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นนี้ มีปริมาณผลึกน้อยกว่าผลึกของแกรไฟต์ ทำให้กล่าวได้ว่าวัสดุผลิตภัณฑ์ของงานวิจัยนี้ อยู่ในรูปของวัสดุผสมระหว่างแกรไฟต์และผลึกของคาร์บอนที่สามารถสังเคราะห์ได้



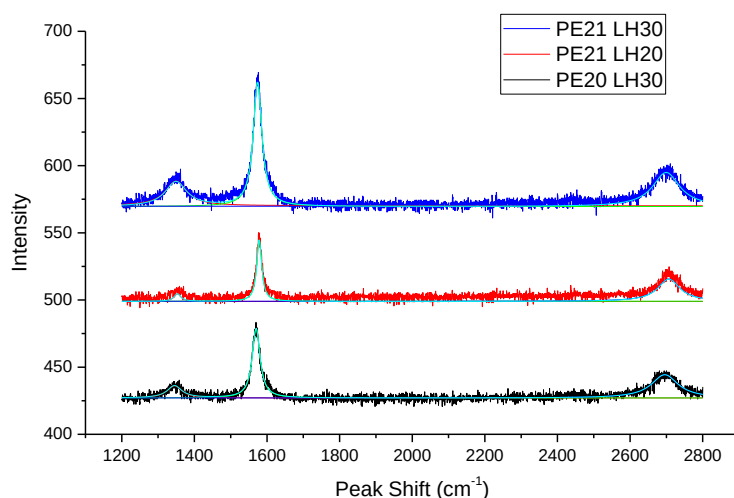
รูปที่ 1 a) แสดงรูปแบบของสัญญาณการแทรกสอดของผลึกวัสดุจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของแผ่นแกรไฟต์ตั้งต้นและผงวัสดุคาร์บอนในเงื่อนไข ที่สามารถสังเคราะห์วัสดุชนิดอื่นได้, และเปรียบเทียบยอดสัญญาณของแผ่นแกรไฟต์กับวัสดุจากเงื่อนไขการทดลอง b) ที่ตำแหน่งมุม 2θ เป็น 13 – 14 องศา, และ c) ที่ตำแหน่งมุม 2θ เป็น 30 – 80 องศา

ผลการศึกษาการเกิดวัสดุอัญรูปอื่นของคาร์บอน โดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี(Raman Spectroscopy)

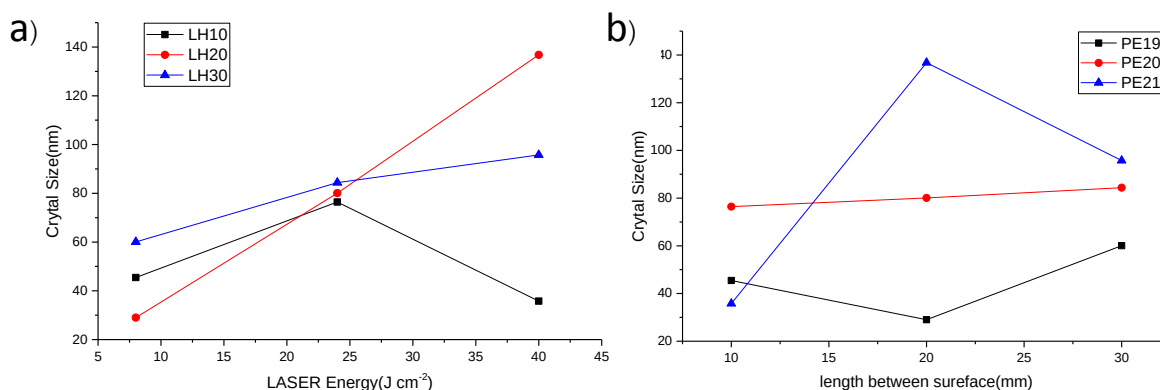
ลักษณะของรามานสเปกตรัม บ่งชี้ถึงอัญรูปคาร์บอนที่มีแกรไฟต์เป็นพื้นฐาน ซึ่งประกอบด้วยปลายยอดสัญญาณ D, G, และ 2D ที่ตำแหน่ง $1200 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, และ $2400 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ โดยปลายยอดสัญญาณ D บอถึงการวางตัวแบบไม่เป็นระเบียบของผลึก รวมถึงการเกิดพันธะเชื่อมบนโครงสร้างของวงอะโรมาติก (Aromatic Ring) คาร์บอน, สัญญาณ G ชี้ถึงการสั่นพ้องของโครงสร้างวงอะโรมาติกที่ประกอบจากคาร์บอน, และ 2D คือสัญญาณการสั่นพ้องทวิของโฟนอน ซึ่งสามารถใช้แสดงถึงสมบัติของการเรียงตัวแบบเป็นระเบียบของคาร์บอนได้

(Mortazavi S. Z. et al. 2012, Solati E. et al. 2018) นอกจากนี้ ความเข้มของยอดสัญญาณ D และ G ยังสามารถนำมาหา คำนวณผลึกโดยประมาณของวัสดุคาร์บอนได้ จากสมการของ Tuinstra & Koenig (Tuinstra F. and J. L. Koenig 1970, Tabatabaie N. and D. Dorranian 2016) ซึ่งในรูปที่ 2 ได้แสดงสเปกตรัมของรามาน ของเงื่อนไขการทดลองที่ส่งผลให้ เกิดวัสดุคาร์บอนไม่ทราบชนิด และงานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการประมาณค่าข้อมูลของสัญญาณรามานใหม่ โดยใช้ฟังก์ชัน Lorentz ในการจำลองรูปแบบสัญญาณ และประมาณค่าสเปกตรัมของรามานจากทุกเงื่อนไขการทดลอง ได้ตามตารางที่ 1 พบว่าจากเงื่อนไข ที่ไม่ให้เฟสใหม่ของวัสดุคาร์บอน มีขนาดผลึกโดยประมาณเป็น 45.45, 29.00, 60.06, 76.44, 80.08, และ 35.78 นาโนเมตร ซึ่งส่งผลให้มีขนาดผลึกเฉลี่ย 54.47 นาโนเมตร แต่ในตัวอย่างที่เกิดผลึกของวัสดุชนิดอื่นขึ้น พบว่าวัสดุตัวอย่างมีขนาดผลึกเป็น 84.39, 136.80, และ 95.75 นาโนเมตร ส่งผลให้มีขนาดผลึกเฉลี่ยเป็น 105.65 นาโนเมตร

นอกจากนี้จากรูปที่ 3a) และ 3b) ยังพบว่า เลเซอร์พลังงาน 24 J/cm² สามารถสังเคราะห์วัสดุคาร์บอน ที่มีขนาดผลึกโดยประมาณ ได้ใกล้เคียงกันมากที่สุด แม้มีการเปลี่ยนระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวของวัสดุเป้า และส่งผลให้ขนาดของผลึกมีแนวโน้มมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเปลี่ยนระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวของวัสดุเป้า



รูปที่ 2 แสดงข้อมูลดิบและรูปแบบของข้อมูลที่ถูกประมาณใหม่ด้วยฟังก์ชัน Lorentz ของสเปกตรัมรามาน จากเงื่อนไข ที่สามารถสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนไม่ทราบชนิดได้



รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกโดยประมาณกับ a) พลังงานของเลเซอร์, b) ระยะระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวของวัสดุเป้า

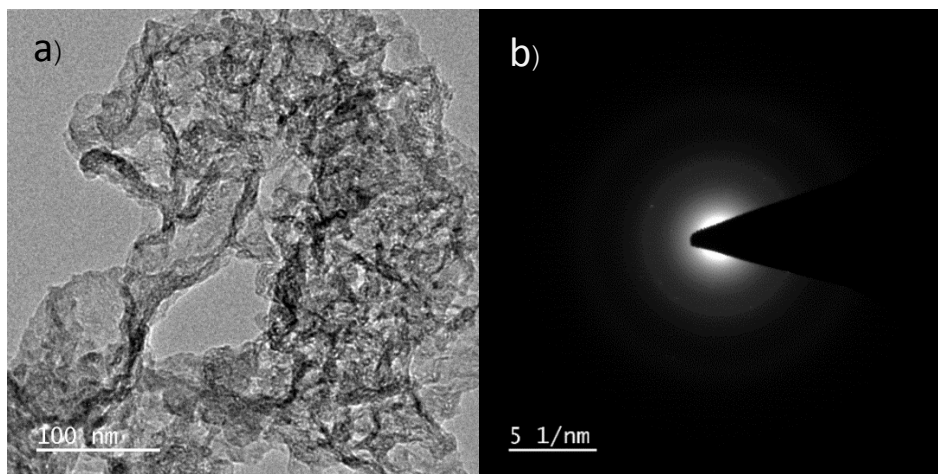
ตารางที่ 1 แสดงข้อมูลตำแหน่งยอด, ความเข้มของสัญญาณ D, G และ 2D, ความกว้างของแต่ละยอดสัญญาณจากการประมาณค่าสัญญาณรามาด้วยฟังก์ชัน Lorentz, และขนาดผลึกของวัสดุโดยประมาณ

Sample	D peak (cm ⁻¹)	I _D	G peak (cm ⁻¹)	I _G	2D peak (cm ⁻¹)	I _{2D}	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	Crystal Size (nm)
19LH10	1357.73	16.79	1573.76	45.58	2693.06	18.48	0.37	0.41	45.45
19LH20	1355.17	12.09	1577.23	21.00	2711.46	5.99	0.58	0.29	29.00
19LH30	1359.48	8.25	1571.98	29.95	2695.03	10.82	0.28	0.36	60.06
20LH10	1355.58	5.68	1574.27	25.66	2699.34	7.69	0.22	0.30	76.44
20LH20	1352.26	6.94	1575.98	32.55	2698.66	14.20	0.21	0.44	80.08
20LH30	1345.37	9.07	1570.01	51.66	2695.47	17.31	0.18	0.34	84.39
21LH10	1370.66	13.81	1578.41	29.41	2697.42	10.57	0.47	0.36	35.78
21LH20	1353.42	5.62	1578.52	45.72	2706.64	16.54	0.12	0.36	136.80
21LH30	1349.36	18.41	1574.14	92.37	2699.47	25.38	0.19	0.27	95.75

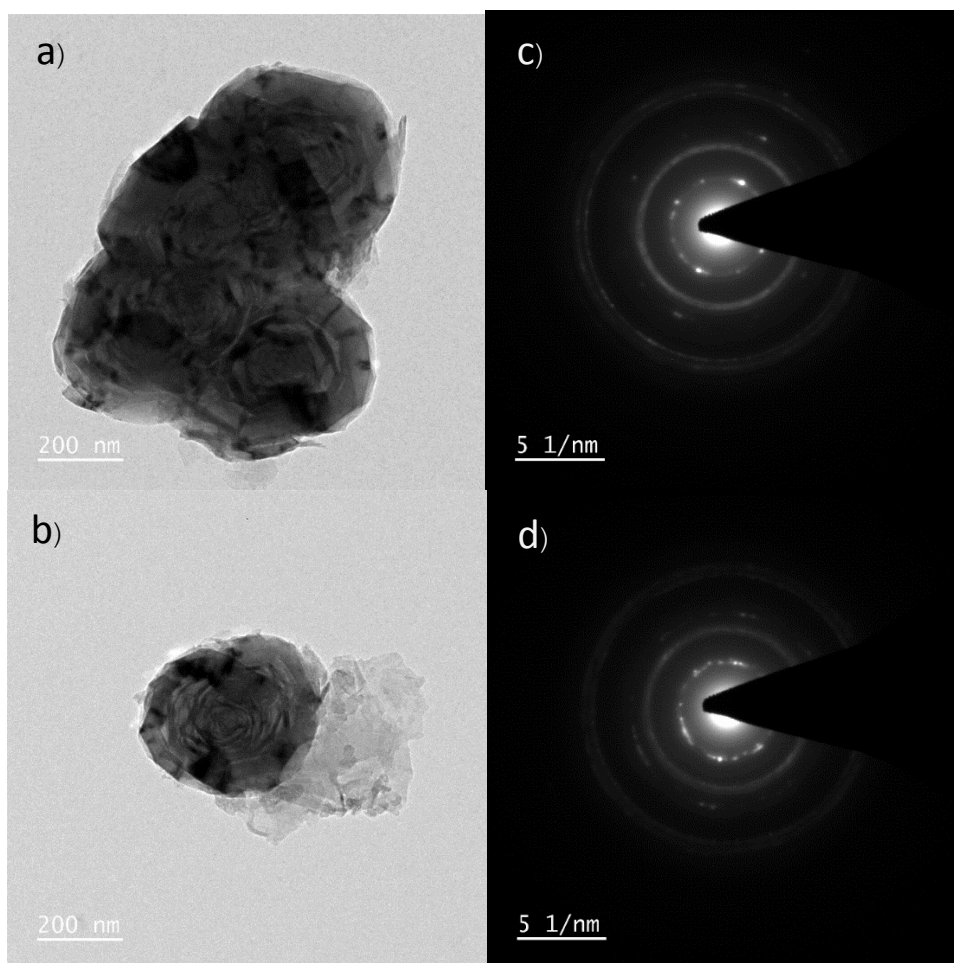
ผลการศึกษาการเกิดวัสดุอัญรูปอื่นของคาร์บอน โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED)

กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านมักถูกใช้ในการศึกษารูปร่างและโครงสร้างของอนุภาคนาโนเมตร โดยเฉพาะอนุภาคนาโนเมตรจากเทคนิค PLAL เนื่องจากเป็นเทคนิคการสังเคราะห์ที่ให้วัสดุผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กและได้ปริมาณน้อยมากต่อหนึ่งครั้งการสังเคราะห์ เมื่อเทียบกับเทคนิคการสังเคราะห์อื่น ซึ่งการตรวจสอบผลึกของวัสดุผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค TEM และ SAED นี้ ทำให้สามารถจำแนกทั้ง ชนิดและขนาดของวัสดุนาโนเมตรที่สามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ โดยในเงื่อนไขที่พบรูปแบบการแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ ของวัสดุคาร์บอนชนิดอื่นในงานวิจัยชิ้นนี้ พบว่าเกิดผลึกของคาร์บอนขึ้น 2 รูปแบบด้วยกันคือ 1) ผลึกของคาร์บอนขนาดเล็กกว่า 10 นาโนเมตร และอสัณฐานคาร์บอน ดังรูปที่ 4a) ซึ่งมีลักษณะของวงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ไม่ชัดเจน ดังรูปที่ 4b), และ 2) ผลึกของคาร์บอนขนาด 500 นาโนเมตร ทั้งที่เกิดเป็นผลึกเดี่ยว ๆ ดังรูปที่ 5b) และเป็นกลุ่มของผลึกดังรูปที่ 5a) โดยมีลักษณะรูปร่างการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน ทั้งของผลึกเดี่ยวและกลุ่มผลึกแสดงออกในลักษณะเป็นพหุผลึก (Poly Crystalline) เหมือนกันดังรูป 5d) และ 5c)

จากภาพถ่ายโครงสร้างผลึกของเทคนิค TEM และผล SAED ที่แสดงไว้ในรูปที่ 5 พบว่า มีความเป็นไปได้ที่พหุผลึกที่เกิดขึ้น จะประกอบด้วยโครงสร้างผลึกของเพชร ทั้งแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) และแบบคิวบิก (Cubic) ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับการสังเคราะห์ผลึกคาร์บอนด้วยเทคนิคเดียวกัน (Yang G.-W. et al. 1998) ตามแบบจำลองการเกิดโครงสร้างผลึกผสมของเพชรทั้งสองแบบนี้ สามารถเกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนเฟสของแกรไฟต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ซึ่งเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนโครงสร้างแบบทั่วไปของแกรไฟต์ภายใต้สภาวะที่มีแรงดันสูง (Scandolo S. et al. 1995)



รูปที่ 4 a) แสดงภาพถ่ายโครงสร้างผลึกคาร์บอนขนาดเล็ก ที่อยู่ร่วมกับอสัณฐานคาร์บอน จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM), และ b) วงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) เมื่อให้อิเล็กตรอนผ่านทั้งผลึกคาร์บอนขนาดเล็ก และอสัณฐานคาร์บอน



รูปที่ 5 a) แสดงกลุ่มของโครงสร้างผลึกคาร์บอน, b) แสดงภาพโครงสร้างผลึกเดี่ยวขนาด 500 นาโนเมตร จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM), และ c) และ d) แสดงวงเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) เมื่อให้อิเล็กตรอนผ่านกลุ่มผลึกคาร์บอนและคาร์บอนผลึกเดี่ยวที่เกิดขึ้น ตามลำดับ

อภิปรายและสรุปผล

จากผลการทดลองพบว่า เจือปนของพลังงานเลเซอร์และระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวเป้าวัสดุ สามารถสังเคราะห์ให้เกิดผลึกคาร์บอนเฟสใหม่ ที่มีปริมาณมากพอให้สามารถตรวจสอบได้จากเทคนิค XRD โดยมีอยู่ 3 เจือปนคือ PE20LH30, PE21LH20, และ PE21LH30 ซึ่งปรากฏรูปแบบยอดสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ 4 ตำแหน่งคือ ตำแหน่งมุม 2θ ที่ 14.7 องศา, 29.6 องศา, 31.9 องศา, และ 49.3 องศา แต่ไม่พบว่ามี การเลื่อนตำแหน่งยอดสัญญาณของแต่ละเจือปน นอกจากนี้ยังมีลักษณะของปลายยอดสัญญาณที่แหลมและฐานสัญญาณที่แคบ บ่งชี้ถึงลักษณะของผลึกคาร์บอนที่มีความเป็นระเบียบสูง อีกทั้งยังมีความเข้มของสัญญาณทั้ง 4 ตำแหน่งใกล้เคียงกัน อีกทั้งจากสเปกตรัมของรามานและการจำลองสเปกตรัมใหม่ด้วยฟังก์ชัน Lorentz ทำให้สามารถประมาณขนาดผลึกของวัสดุคาร์บอนด้วยสมการของ Tuinstra & Koenig พบว่าขนาดเฉลี่ยของผลึกคาร์บอนจากเจือปนจากการทดลอง ทั้งที่พบเฟสของวัสดุอื่นและไม่พบมีขนาด 105.65 และ 54.74 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจากข้อมูลการประมาณขนาดผลึกของสเปกตรัมรามานนี้ทำให้ทราบว่า พลังงานของเลเซอร์ที่ 24 J/cm^2 สามารถสังเคราะห์ให้ได้ขนาดผลึกใกล้เคียงกันในทุกเจือปนของระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวเป้าวัสดุที่ต่างกัน และส่งผลให้ขนาดของผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเปลี่ยนระยะห่างระหว่างผิวของเหลวกับผิวของวัสดุเป้า

และจากเทคนิค TEM และ SAED สามารถตรวจพบพหุผลึกของเพชร ที่มีโครงสร้างผสมระหว่างแบบหกเหลี่ยมและคิวบิก ซึ่งมีขนาดของผลึกเดี่ยวประมาณ 500 นาโนเมตร อีกทั้งยังมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกของแกรไฟต์ตามแบบจำลองการเกิดพหุผลึกของเพชรคงเหลืออยู่ เนื่องจากโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกของแกรไฟต์ มียอดสัญญาณหลักของ XRD ที่ตำแหน่ง 14.7 องศา ตามข้อมูลอ้างอิงมาตรฐาน (ICDD 01-089-8490) (Fayos J. 1999) อย่างไรก็ตามความเข้มของรูปแบบสัญญาณ XRD ทั้ง 4 ตำแหน่งที่ตรวจพบนี้มีค่าต่ำ เมื่อเทียบกับความเข้มของยอดสัญญาณหลักของแกรไฟต์ จึงสรุปได้เพียงว่าวัสดุคาร์บอนที่สามารถสังเคราะห์ได้จากเทคนิค PLAL ในงานวิจัยนี้ เป็นวัสดุผสมของผลึกอัญรูปคาร์บอนอย่างน้อย 2 ชนิด คือพหุผลึกของเพชร และออร์โธโรมบิกแกรไฟต์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยชิ้นนี้เกิดขึ้นได้ โดยได้รับการสนับสนุนทั้งอุปกรณ์และสถานที่จาก สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, ได้รับการสนับสนุนวัสดุเป้าแกรไฟต์จากบริษัทสุริยในเตดคาร์บอนจำกัด (Suthee United Carbon Co.,Ltd), ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากโครงการทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย, และสุดท้ายขอขอบพระคุณ รศ.ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย ที่ให้คำแนะนำ และโจทย์ปัญหาในการพัฒนา งานวิจัยด้วยความเมตตาตลอดระยะเวลาในการทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Amans, D., M. Diouf, J. Lam, G. Ledoux and C. Dujardin (2017). "Origin of the nano-carbon allotropes in pulsed laser ablation in liquids synthesis." **Journal of Colloid and Interface Science** 489: 114-125.
- Cullity, B. D. (1978). **Elements of x-ray diffraction**. Reading, MA, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Dai, L., D. W. Chang, J.-B. Baek and W. Lu (2012). "Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage." **Small** 8(8): 1130-1166.

- Fayos, J. (1999). "Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition." **Journal of Solid State Chemistry** 148(2): 278-285.
- Kvashnina, Y. A., A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii and P. B. Sorokin (2017). "Fullerite-based nanocomposites with ultrahigh stiffness. Theoretical investigation." **Carbon** 115: 546-549.
- Mortazavi, S. Z., P. Parvin and A. Reyhani (2012). "Fabrication of graphene based on Q-switched Nd:YAG laser ablation of graphite target in liquid nitrogen." **Laser Physics Letters** 9(7): 547-552.
- Scandolo, S., M. Bernasconi, G. L. Chiarotti, P. Focher and E. Tosatti (1995). "Pressure-Induced Transformation Path of Graphite to Diamond." **Physical Review Letters** 74(20): 4015-4018.
- Solati, E., E. Vaghri and D. Dorrnian (2018). "Effects of wavelength and fluence on the graphene nanosheets produced by pulsed laser ablation." **Applied Physics A** 124(11): 749.
- Tabatabaie, N. and D. Dorrnian (2016). "Effect of fluence on carbon nanostructures produced by laser ablation in liquid nitrogen." **Applied Physics A** 122(5): 558.
- Tuinstra, F. and J. L. Koenig (1970). "Raman Spectrum of Graphite." **The Journal of Chemical Physics** 53(3): 1126-1130.
- Wu, J., Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Y. Xie and Y. Wei (2017). "Counter electrodes in dye-sensitized solar cells." **Chemical Society Reviews** 46(19): 5975-6023.
- Xiao, J., P. Liu, C. X. Wang and G. W. Yang (2017). "External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly." **Progress in Materials Science** 87: 140-220.
- Yang, G.-W., J.-B. Wang and Q.-X. Liu (1998). "Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching." **Journal of Physics: Condensed Matter** 10(35): 7923-7927.
- Yang, G. W. (2007). "Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals." **Progress in Materials Science** 52(4): 648-698.