การสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นทองแดงด้วยไมโครเวฟพลาสมา CVD

Graphene Synthesison Copper Plate by Microwave Plasma CVD

กิตติพงษ์ น้ำจันทร์[1*] ทวี ฉิมอ้อย[2] และมนู เฟื่องฟุ้ง[3]

Kittipong Namjan[1*], Tawee Chimoye[2] and Manu Fuangfoong[3]

บทคัดย่อ

บทความนี้นำเสนอการสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นทองแดงด้วยไมโครเวฟพลาสมา CVD ที่สร้างขึ้นจากเตาไมโครเวฟ ฟิล์มของแกรฟีนเกิดบนแผ่นทองแดงโดยใช้ไอของเอทานอลเป็นแหล่งคาร์บอนภายใต้บรรยากาศของก๊าซอาร์กอนที่กำหนดอัตราการไหล 1 2 3 4 และ 5 ลิตรต่อนาที ตามลำดับเมื่อตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของแกรฟีนด้วยรามานสเปคโตสโคปี พบแถบสำคัญทั้งสามคือ D, G และ 2D ของแกรฟีนที่สังเคราะห์อยู่ที่ 1346 1579 และ 2686 cm^{-1} ตามลำดับโดยไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลโดยพบว่าแกรฟีนฟิล์มที่สังเคราะห์ได้มีความบกพร่องต่ำในทุกกรณี อย่างไรก็ตามเมื่อใช้อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน 1 ลิตรต่อนาที โดยทำซ้ำ 5 ครั้ง ได้แกรฟีนที่มีความหนา 2 ชั้นแต่สำหรับอัตราการไหลอื่นได้แกรฟีนที่มีความหนาหลายชั้น

คำสำคัญ: แกรฟีน ไมโครเวฟพลาสมา รามานสเปคโตรสโคปี

Abstract

This paper presents the synthesized graphene by using microwave plasma CVD on coper plate created from microwave oven. The graphene film on coper plate was successfully created inside reactor by using vapor of the ethanol as the carbon source in atmosphere of argon. The flow rate of the argon were varied 1, 2, 3, 4 and 5 liter/min. The created graphene films were characterized by Raman spectroscopy. The three major bands of graphene, D, G and 2D-band located around 1345, 1579 and 2686 cm^{-1}, respectively without effect of the flow rate. It was found that the created graphene films had low defect for all conditions. However, when using the flow rate of argon 1 liter/min, and repeated 5 times, the created graphene had 2 layers. But for others flow rates, the created graphene films had multilayers.

Keywords: Graphene, Microwave Plasma, Raman Spectroscopy

[1] นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปทุมธานี 12120

[2] รศ.ดร., ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปทุมธานี 12120

[3] รศ., ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปทุมธานี 12120

[1] Graduate student, Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathum Thani, 12120

[2] Assoc.Prof. Dr., Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathum Thani, 12120

[3] Assoc.Prof., Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathum Thani, 12120

[*] Corresponding author: Tel.: 086-9252764. E-mail address: kittipong.n1@gmail.com

บทนำ

แกรฟีน (Graphene) เป็นอะตอมคาร์บอนที่จัดเรียงตัวในสองมิติมีแลตทิชแบบหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้ง และมีไฮบริไดเซชันแบบ sp^2 มีความหนา 1 อะตอม ซึ่งก็คือแกรไฟต์ที่มีเพียงชั้นเดียว (Monolayer of Graphite) นับตั้งแต่มีการค้นพบแกรฟีนในปี ค.ศ.2004 เป็นต้นมา นักวิจัยทั่วโลกได้ทำการศึกษาวิจัยทั้งในเชิงทฤษฎีและปฏิบัติอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมันมีลักษณะเด่นกว่าวัสดุนาโนอื่นๆ กล่าวคือ มีน้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่นสูง มีความแข็งแกร่งสูงกว่าโลหะมากๆ มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนที่ดีมาก ณ อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติเชิงแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ค่อนข้างกว้าง ด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นในหลายๆ ด้าน จึงทำให้แกรฟีนได้ชื่อว่าวัสดุแห่งอนาคต [1]

การสังเคราะห์แกรฟีนมีด้วยกันหลายวิธี [2] เช่น วิธีเชิงกล (Mechanical Exfoliation) วิธีเชิงเคมี (Chemical Exfoliation) การสังเคราะห์ทางเคมีที่ใช้การสั่นด้วยเสียงความถี่สูงเป็นตัวช่วย (Chemical Synthesis-Sonication) และวิธีการปลูกฟิล์มด้วยขบวนการระเหยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition หรือ CVD) เป็นต้น สำหรับในงานวิจัยนี้จะเป็นการสร้างเครื่องปลูกฟิล์มด้วยการระเหยไอเคมีโดยใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วยในการสร้างพลาสมา(Microwave Enhance Plasma CVD) ด้วยการดัดแปลงจากเตาไมโครเวฟที่ใช้ในครัวเรือน โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol) เป็นสารกำเนิดคาร์บอน จากนั้นนำแกรฟีนที่สังเคราะห์ได้ตรวจสอบคุณลักษณะด้วยรามานสเปคโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) ข้อมูลที่ได้จะนำมาคำนวณเบื้องต้นเพื่อหาความบกพร่องและจำนวนชั้นแบบคร่าวๆ

วิธีการวิจัย

ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างของเครื่องไมโครเวฟพลาสมาซีวีดีที่ใช้ในการวิจัยนี้ โดยดัดแปลงจากเตาไมโครเวฟขนาดกำลัง 700 วัตต์ ภาชนะสำหรับปลูกฟิล์มทำจากบีกเกอร์ขนาด 1000 มล. ฝาปิดทำจากโลหะอะลูมิเนียมมีท่อสำหรับให้ก๊าซอาร์กอนและไอของแอลกอฮอล์ผ่านเข้าไป ก๊าซอาร์กอนใส่เพื่อเร่งปฏิกิริยาการเกิดฟิล์มดำบนแผ่นรองรับ ตลอดจนท่อสำหรับระบายความดันพร้อมวาล์ว เสาอากาศสำหรับเหนี่ยวนำให้เกิดพลาสมาทำจากลวดโลหะทังสเตนปลายแหลมยาว 3 ซม. ติดตั้งบนฐานโลหะอะลูมิเนียมรูปวงกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 ซม. ซึ่งวางอยู่บนฉนวนความร้อนที่ทำจากเทฟลอนหนา 10 มม. ความยาวของลวดทังสเตนคำนวณจากสมการ [3]

$$L=\frac{c}{4f\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}} \quad (1)$$

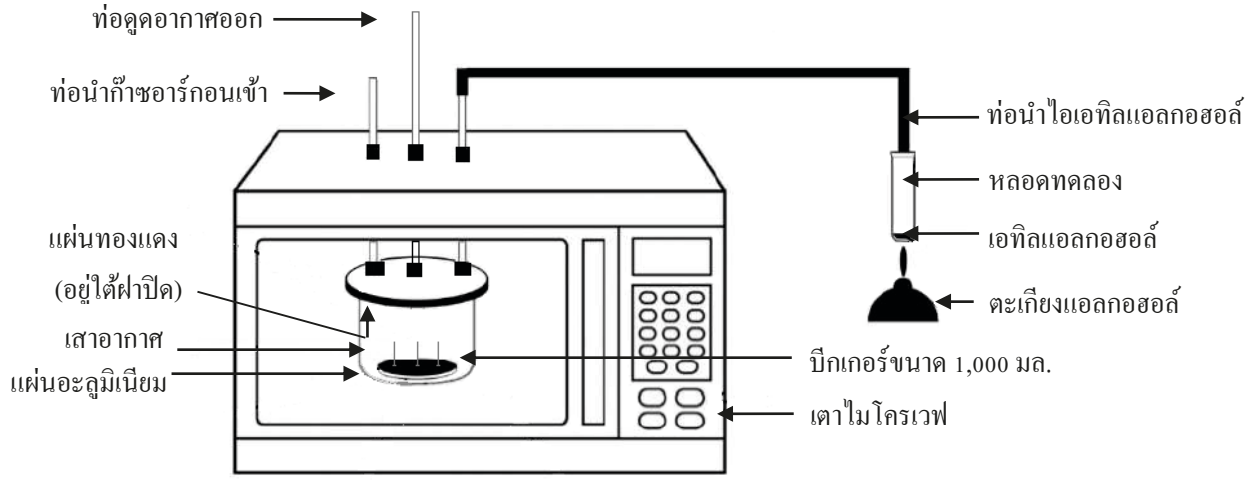
เมื่อ c คือ อัตราเร็วของแสง

f คือ ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ เท่ากับ 2.45 GHz

μ_r คือ ค่าความซึมซาบแม่เหล็กสัมพัทธ์ของสุญญากาศ

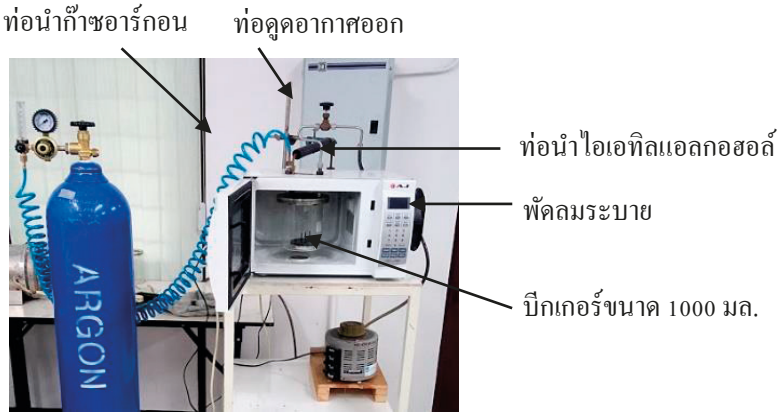
และ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสูญญากาศ

ด้านข้างเตาไมโครเวฟบริเวณส่วนควบคุมติดตั้งพัดลมระบายความร้อนให้กับหลอดแมกนีตรอนสำหรับเอทิลแอลกอฮอล์บรรจุในหลอดทดลองที่มีฝาและเชื่อมกับท่อพร้อมวาล์วโดยใช้ตะเกียงแอลกอฮอล์สำหรับต้มให้แอลกอฮอล์กลายเป็นไอ ในรายงานฉบับนี้เป็นแผ่นทองแดงเป็นแผ่นรองรับ (Substrate) โดยติดตั้งไว้ที่ฝาด้านในภาชนะ



ภาพที่ 1 ไมโครเวฟพลาสมาซีวีดีที่ใช้ในการวิจัย [3]

วิธีการวิจัยเริ่มจากตัดแผ่นทองแดงขนาด 2x2 ซม. ก่อนที่จะนำไปติดตั้งที่ฝาด้านในของภาชนะสำหรับปลูกฟิล์ม จะทำความสะอาดผิวด้วยน้ำยาล้างจานแล้วเช็ดให้แห้ง จากนั้นทำความสะอาดด้วยแอลกอฮอล์และอะซีโตน ตามลำดับใส่แอลกอฮอล์ปริมาณ 5 มล. ในหลอดทดลอง พร้อมทั้งปิดวาล์วของท่อนำไอของแอลกอฮอล์ แสดงดังภาพที่ 2 เมื่อติดตั้งแผ่นรองรับเรียบร้อยแล้วจะจ่ายก๊าซอาร์กอนเข้าไปเพื่อแทนที่อากาศภายในภาชนะเป็นเวลาประมาณ 15-20 วินาที จากนั้นจะทำความสะอาดผิวของแผ่นรองรับอีกครั้งด้วยเปิดเครื่องไมโครเวฟให้เกิดพลาสมาของก๊าซอาร์กอนเป็นเวลา 60 วินาที ขั้นตอนของการปลูกฟิล์มแกรฟีนเริ่มจากเปิดวาล์วของท่อนำไอของแอลกอฮอล์แล้วให้ความร้อนกับแอลกอฮอล์ในขณะเดียวกันยังคงจ่ายก๊าซอาร์กอนเข้าไปในภาชนะในอัตราการไหลที่กำหนด ซึ่งในงานวิจัยนี้กำหนดอัตราการไหลที่ 1 2 3 4 และ 5 ลิตรต่อนาที เมื่อแอลกอฮอล์เดือดจึงเปิดไมโครเวฟเป็นเวลา 50 วินาที ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่แอลกอฮอล์กลายเป็นไอจนหมดและปรากฏเป็นฟิล์มสีดำบนแผ่นรองรับ



ภาพที่ 2 การติดตั้งโครงสร้างของไมโครเวฟพลาสมาซีวีดีที่ใช้ในการวิจัย

ในงานวิจัยนี้จะดูลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบส่องผ่านและยืนยันความเป็นแกรฟีนด้วยการใช้รามานสเปคโตรสโคปีเพื่อดูลักษณะของรามานสเปกตรัม หากฟิล์มที่เตรียมได้เป็นแกรฟีนจะต้องปรากฏพีคสำคัญของแกรฟีนจำนวน 3 พีค คือ D Peak G Peak และ 2D Peak ณ ตำแหน่ง 1350 1600 และ 2700 cm^{-1} โดยประมาณ ตามลำดับความเข้มของทั้งสามพีค (I_D , I_G และ I_{2D}) ความกว้างที่ระยะครึ่งหนึ่งของพีค 2D (Full Width at Half Maximum; FWHM) จะบ่งบอกถึงจำนวนชั้นและความบกพร่องของฟิล์มแกรฟีนที่เตรียมได้ [2, 4] ตามตารางที่ 1 สำหรับระยะเฉลี่ยของความบกพร่องของแลตทิช (L_D) คำนวณได้จากสมการ [5]

$$L_D^2(\text{nm}) = (1.8\times10^{-9})\lambda_L^4\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (2)$$

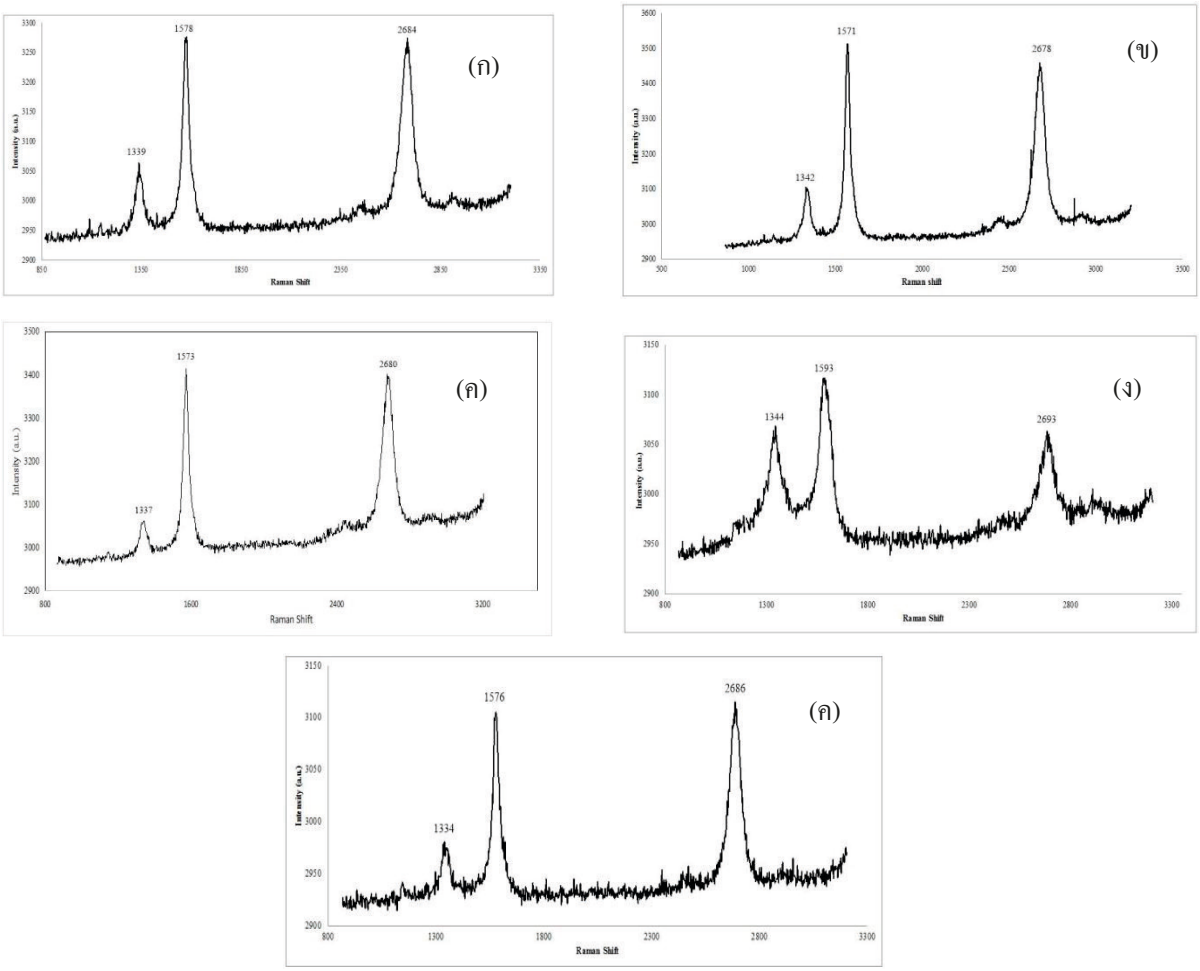
เมื่อ λ_L คือ ความยาวคลื่นของแสงเลเซอร์ของเครื่องรามานสเปคโตสโคปีที่ใช้ในการวิเคราะห์เท่ากับ 532 nm [3]

ตารางที่ 1 ข้อมูลที่ใช้สำหรับการคาดคะเนคุณลักษณะเบื้องต้นของแกรฟีน

I_D/I_G	I_{2D}/I_G	FWHM (cm^{-1})	Defectlevel	Number of layers
≤0.25	≥2	20 – 40	Low defect	1 (mono - layer)
0.25 – 0.5	0.9 - 2	40 – 60	Medium defect	2 (bi - layers)
≥0.5	≤0.9	60 – 80	High defect	>3 (Multi – layers)

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

ภาพที่ 3(ก) – 3(จ) เป็นรามานสเปกโตรสโคปีของฟิล์มแกรฟีนที่เตรียมจากอัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนในอัตรา 1 2 3 4 และ 5 ลิตรต่อนาที ตามลำดับ



ภาพที่ 3 แสดงตำแหน่งของ D, G และ 2D Peak จากรามาน สเปคโตรสโคปี ของฟิล์มแกรฟีนที่อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอนในอัตรา 1 2 3 4 และ 5 ลิตรต่อนาที

ตำแหน่งศูนย์กลางของ D, G และ 2D Peak ตลอดจนอัตราส่วนความเข้มของ I_D/I_G , I_{2D}/I_G และ FWHM (cm^{-1}) ของรามานสเปคโตรสโคปีตามภาพที่ 2 สรุปได้ตามตารางที่ 2

ตารางที่ 2 อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน

อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	D Peak	G Peak	2D Peak	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	FWHM (cm^{-1})
1 ลิตรต่อนาที	1349	1573	2686	0.90	0.99	67
2 ลิตรต่อนาที	1342	1571	2678	0.88	0.99	70
3 ลิตรต่อนาที	1339	1578	2684	0.94	1.00	67
4 ลิตรต่อนาที	1344	1593	2693	0.99	0.98	55
5 ลิตรต่อนาที	1334	1576	2686	0.85	1.00	63

ระยะเฉลี่ยของความบกพร่องของแลตทิช (L_D) ของแต่ละตัวอย่างเมื่อคำนวณด้วยสมการ (2) แสดงได้ตามตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ระยะเฉลี่ยของความบกพร่องของแลตทิช (L_D)

อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน	L_D *(nm)*
1 ลิตรต่อนาที	12.14
2 ลิตรต่อนาที	12.27
3 ลิตรต่อนาที	11.88
4 ลิตรต่อนาที	11.57
5 ลิตรต่อนาที	12.01

สรุปผลการวิจัย

จากผลการวิเคราะห์เบื้องต้นตามตารางที่ 2 เมื่อเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงในตารางที่ 1 พบว่าแกรฟีนที่เตรียมบนแผ่นรองรับทองแดงมีจำนวนชั้นมากกว่า 2 ชั้น หรือจัดอยู่ในประเภทหลายชั้น (Multi-layers) จากตารางที่ 2 และ 3 อาจกล่าวได้ว่าแกรฟีนที่เตรียมที่อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน 4 ลิตรต่อนาที มีแนวโน้มที่มีความบกพร่องในระดับปานกลางค่อนไปทางสูง นอกนั้นมีความพร่องอยู่ในระดับสูง การออกแบบการสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นทองแดงด้วยไมโครเวฟพลาสมา CVD นี้มีต้นทุนต่ำและใช้เวลาในการสังเคราะห์แกรฟีนน้อย

คำขอบคุณ

ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ที่สนับสนุนเครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] Eric Puma. (2014). **An Overview of CVD Graphene Growth Characterization and Transfer**. Senior Thesis. Pomona College.

[2] Jamie H., Franziska S., Alicja B. and Mark H. (2013). "Methods for Obtaining Graphene", **Graphene Fundamentals and Emergent Applications**. 129 -227. Waltham : ElsvierInc.

[3] Pongsopon R. (2014). **Microwave Plasma Reactor Based on Microwave Oven**. Senior Thesis. Thammasat University.

[4] Henrique. (2015). “Raman Mapping Characterization of All-Fiber CVD Monolayer Graphene Saturable Absorbers for Erbium = Doped Fiber Laser Model Locking”, **Journal of Lightwave Technology**. 33(19), 4118-4123.

[5] Byan Beamset. (2015). “Raman Characterization of Defects and Dopants in Grapheme”, **Journal of Physics**. 27(8), 1-26.