ผลของแก๊สแอมโมเนียต่อสมบัติทางไฟฟ้าและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

Effect of Ammonia Gas on Electrical and Electron Field Emission Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes

สราวุฒิ บุตรวัง[1] สุรเชษฐ์ ใจดี[1] วรวุฒิ เมืองรัตน์[2] และ ชัยศักดิ์ อิสโร[1]*

Sarawoot Bootwang[1], Surached Jaidee[1], Worawut Muangrat[2] and Chaisak Issro[1]*

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[1] *Department of Physics, Faculty of Science, Burapha University*

[2] *College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang*

บทคัดย่อ

ในรายงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้นำเสนอผลของแก๊สแอมโมเนียที่มีต่อท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์บนเหล็กสแตนเลสด้วยกระบวนตกเคลือบไอระเหยทางเคมีของการผสมเอทิลแอลกอฮอล์กับเฟอร์โรซีน ท่อนาโนคาร์บอนถูกควบคุมโดยอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียระหว่างการปลูก สมบัติทางไฟฟ้าและการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้าได้ถูกศึกษาทั้งที่ใช้และไม่ใช้การไหลของแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ ลักษณะรูปร่างและโครงสร้างของท่อศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและ รามานสเปคโตรสโคปี รวมทั้ง ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าถูกทำการวัดด้วยวิธี 4 โพรบที่อุณหภูมิห้อง ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการใช้แก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ ทำให้เพิ่มค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าและเป็นสาเหตุของความบกพร่องในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน การวัดค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้ากับฟังก์ชันอุณหภูมิให้หลักฐานที่แสดงว่า ที่อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียมีค่าสูงเป็นผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำ จากการศึกษาการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้านั้น ผลของแก๊สแอมโมเนียทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแสดงเป็นตัวปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ดี มีค่าสนามไฟฟ้าที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดต่ำคือ 0.8 $V/\mu m$

คำสำคัญ : ท่อนาโนคาร์บอน สภาพต้านทานไฟฟ้า การปลดปล่อยอิเล็กตรอนโดยสนามไฟฟ้า

*Corresponding author. E-mail: ichaisak@yahoo.com

Abstract

In this paper we present results effect of ammonia gas on carbon nanotubes grown on stainless steel by chemical vapor deposition of ethanol/ferrocene mixtures. The carbon nanotubes were controlled by the flow rate of ammonia gas during their growth. Electrical properties and electron field emission were then studied on the carbon nanotubes synthesized with and without ammonia gas flow and their structure and crystallinity were characterized by TEM and Raman spectroscopy. In addition, electrical resistivity was measured in four point probes technique at room temperature. It is shown that the effect of ammonia gas on synthesis of carbon nanotubes increases electrical resistivity and causes structural defects of the carbon nanotubes. Resistivity measurement as a function of temperature gives evidence that a high ammonia flow rate is responsible for the semiconducting behavior. From the electron field emission study, it follows that the carbon nanotubes by effect of ammonia gas are good electron emitters with a low turn-on field of 0.8 *V*/μ*m*.

Keywords: Carbon nanotubes, Electrical resistivity, Electron field emission

บทนำ

อุปกรณ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ถูกนำมาใช้ในอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ มากมาย เช่น เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน หลอดรังสีเอกซ์ และจอภาพแสดงข้อมูล โดยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะใช้การให้ความร้อนแก่วัสดุ (thermal electron emission) จนกระทั่งอุณหภูมิสูงเพียงพอที่สามารถทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากผิววัสดุได้ วัสดุในกลุ่มนี้ได้แก่ โลหะต่างๆ เช่น โมลิบดินัม ทังสเตน เป็นต้น นอกจากนี้การปลดปล่อยอิเล็กตรอนสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยวิธีการจ่ายสนามไฟฟ้าให้แก่วัสดุที่ใช้เป็นขั้วแคโทด ทำให้สามารถเกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ภายใต้สนามไฟฟ้า หรือเรียกว่าแคโทดเย็น (cold cathode) จากรายงานการวิจัยในปี 1972 แสดงการนำแผ่นแกรไฟต์มาทดสอบการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้า (Bonard, Kind, Stockli, & Nilsson, 2001) และในเวลาต่อมา ได้มีการศึกษาเพิ่มเติมในวัสดุชนิดอื่นๆ โดยเฉพาะในกลุ่มของวัสดุคาร์บอน เช่น ฟิล์มของเพชร พบว่าสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนมีค่าประมาณ 3.0 V/μm (Milne, Teo, & Groening, 2004) ปัจจุบันอุปกรณ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมาก เพื่อศึกษาหาวัสดุที่มีขนาดเล็ก มีความแข็งแรง ราคาถูก ประหยัดพลังงานและผลิตได้ง่าย ท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากการห่อตัวของแผ่นกราฟีนสามารถเกิดได้ทั้งแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้น จัดเป็นวัสดุตัวเลือกหนึ่งที่ดึงดูดความสนใจต่อนักวิจัย เนื่องจากมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อที่เล็ก (~1-200 nm) และมีสมบัติเชิงกลและไฟฟ้าที่ดี สามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ต่ำ (~1-4 V/μm) (Bonard, Kind, Stockli, & Nilsson, 2001) และให้ความหนาแน่นของกระแสอิเล็กตรอนเนื่องจากการปลดปล่อยได้สูงกว่า 1 mA/cm^2 (Bonard, Kind, Stockli, & Nilsson, 2001) แต่การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนมีประสิทธิภาพที่แตกต่างกัน ซึ่งเกิดขึ้นได้หลากหลายปัจจัย ทั้งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ วิธีการและเงื่อนไขในการสังเคราะห์ ความหนาแน่นและความสมบูรณ์ของท่อ เป็นต้น ในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน ท่อนาโนคาร์บอนสามารถ

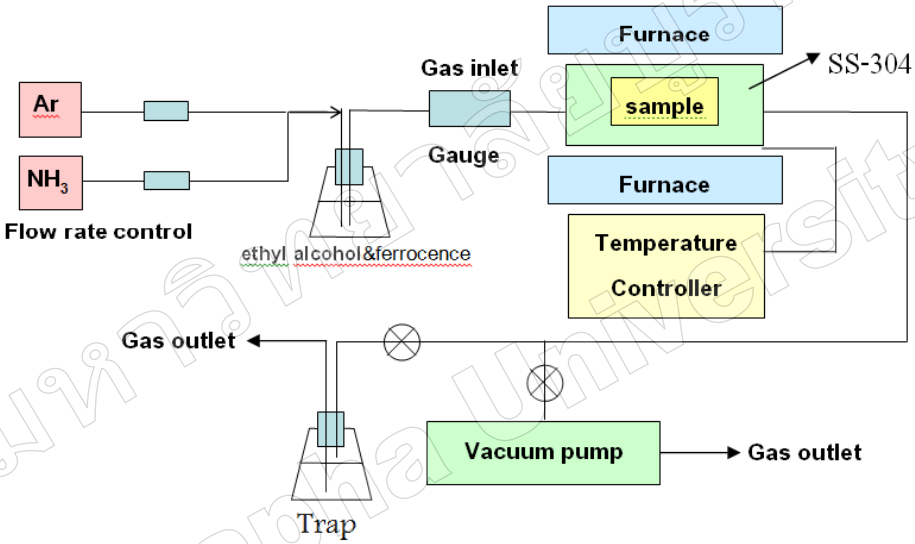
สังเคราะห์ได้หลายวิธี ได้แก่ การอาร์คที่ความดันสูง (High pressure arcs) (Park, Kim, Yun, Lee, & Park, 2007), การยิงด้วยเลเซอร์ (Laser ablation) (Sveningsson, Nerushev & Campbell, 2004) และ การตกเคลือบไอระเหยทางเคมี (Chemical vapor deposition, CVD) (Cheng, & Zhou, 2003) เป็นต้น ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ CVD เป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมตำแหน่งการเกิดท่อนาโนคาร์บอนบนแผ่นรองรับและมีลักษณะตั้งตรง นอกจากนี้ขนาดความยาวของท่อจะมีลักษณะค่อนข้างยาวกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ จากผลของการศึกษาสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนของนักวิจัยกลุ่มต่างๆ ทำให้บางกลุ่มเริ่มให้ความสนใจในการเติมอะตอมหรือโมเลกุลชนิดอื่นๆ เช่น โบรอน ซัลเฟอร์ ฟอสฟอรัส และไนโตรเจน (Milne, Teo, & Groening, 2004; Vallance, Chikkamaranahalli, & Rao, 2006) ให้กับท่อนาโนคาร์บอน และศึกษาสมบัติต่างๆ ของท่อนาโนคาร์บอนที่เปลี่ยนแปลงไป จากการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน เมื่อมีการเติมปริมาณอะตอมของไนโตรเจน (Ayala, Arenal, Rummeli, Rubio & Pichler, 2010) ในปริมาณที่แตกต่างกัน พบว่าโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น (Kurt, Klinke, Bonard, Kern, & Karimi, 2001) ซึ่งวิธีการเติมไนโตรเจนจะใช้หลักการของการแตกตัวของโมเลกุลของไนโตรเจนในรูปพลาสมาฉายลงบนท่อนาโนคาร์บอนหลังจากการสังเคราะห์ แต่ปริมาณของอะตอมไนโตรเจนที่เติมสามารถรวมอยู่กับท่อนาโนคาร์บอนได้ในปริมาณที่ต่ำ ~ 4.08 at% (Lai, Lian, & Lee, 2009) ค่าสนามไฟฟ้าของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนอยู่ที่ 2.3 V/μm นอกจากนี้ ยังได้มีการนำท่อนาโนคาร์บอนที่เติมไนโตรเจนไปฉายด้วยพลาสมาของคลอรีน พบว่า ความหนาแน่นของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนมีค่าสูงขึ้น (1.3-15.0mA/cm^2) เมื่อมีอะตอมของคลอรีนมาแทรกตัว ขณะที่ค่าสนามไฟฟ้าของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนมีค่าลดลง มีค่าประมาณ 1.9 V/μm (Ray, Palnitkar, Pong, Tsai & Chen, 2009) และจากผลงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้ทราบว่า การเติมไนโตรเจนมีผลต่อการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของท่อนาโนคาร์บอนขึ้น ดังนั้น วิธีการที่เหมาะสมในการเติมอะตอมไนโตรเจนเพื่อให้ได้ปริมาณการเติมที่สูงขึ้นจึงได้รับความสนใจในปัจจุบัน การใช้แก๊สแอมโมเนียผสมระหว่างการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวิธีการหนึ่ง ที่สามารถก่อให้เกิดการแทรกตัวของอะตอมไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอนเกิดขึ้นได้ ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดได้ในปริมาณที่สูง และเป็นแนวทางหนึ่งที่ช่วยเพิ่มปริมาณไนโตรเจนของท่อนาโนคาร์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนได้ เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนมีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนแปลงไป สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นอุปกรณ์ปลดปล่อยอิเล็กตรอนในเครื่องมือต่างๆได้ โดยในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนภายใต้กระบวนการปล่อยแก๊สแอมโมเนียที่อัตราการไหลแตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของแก๊สแอมโมเนียที่ต่อความสมบูรณ์ทางโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี CVD โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน ภายใต้กระบวนการสังเคราะห์ผงเฟอร์โรซินถูกใช้ทำหน้าที่เป็นตัวคะตะลิสต์ นำผงเฟอร์โรซีนผสมกับเอทิลแอลกอฮอล์ลงในขวดชมพู ในสัดส่วน 1.6 %wt และใช้แก๊สอาร์กอนเป็นแก๊สพาหะไหลผ่านสารละลายของเฟอร์โรซีนในเอทิลแอลกอฮอล์ไปยังท่อสแตนเลส ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยมีแก๊สแอมโมเนียเป็นแหล่งกำเนิดไนโตรเจนในกระบวนการสังเคราะห์ เนื่องจากแก๊สแอมโมเนียมีสมบัติสามารถแตกตัวได้ที่อุณหภูมิประมาณ 400-500 °C

การสังเคราะห์แบ่งออกเป็นขั้นตอนต่างๆ ดังต่อไปนี้ ขั้นตอนแรก ทำการดูดอากาศภายในท่อสแตนเลสเพื่อทำความสะอาดระบบ ให้ความร้อนจากเตาลวดไฟฟ้าจนท่อสแตนเลสมีอุณหภูมิประมาณ 900 °C ทำการเปิดวาล์วปล่อยแก๊สอาร์กอนที่ อัตราการไหล 500 cc/min ผ่านขวดชมพู่ที่มีอุณหภูมิประมาณ 150 °C ทำการกวนสารละลายตลอดเวลาด้วยเครื่องกวน ไอระเหยของสารละลายของเอทิลแอลกอฮอล์และเฟอร์โรซินไหลไปยังท่อสแตนเลส พร้อมกับการปล่อยแก๊สแอมโมเนียเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 0, 30, 40 และ 50 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute, sccm) เป็นเวลา 15 นาที ตามลำดับ โดยกำหนดให้ท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ภายใต้เงื่อนไขดังกล่าว แทนด้วยสัญลักษณ์ CNT0, CNT30, CNT40 และ CNT50 ตามลำดับ และนำผงท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์ ทำการวิเคราะห์โครงสร้าง ความสมบูรณ์ของท่อ สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอน



ภาพที่ 1 รูปแบบระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยกระบวนการ CVD

การวิเคราะห์สมบัติของท่อนาโนคาร์บอน

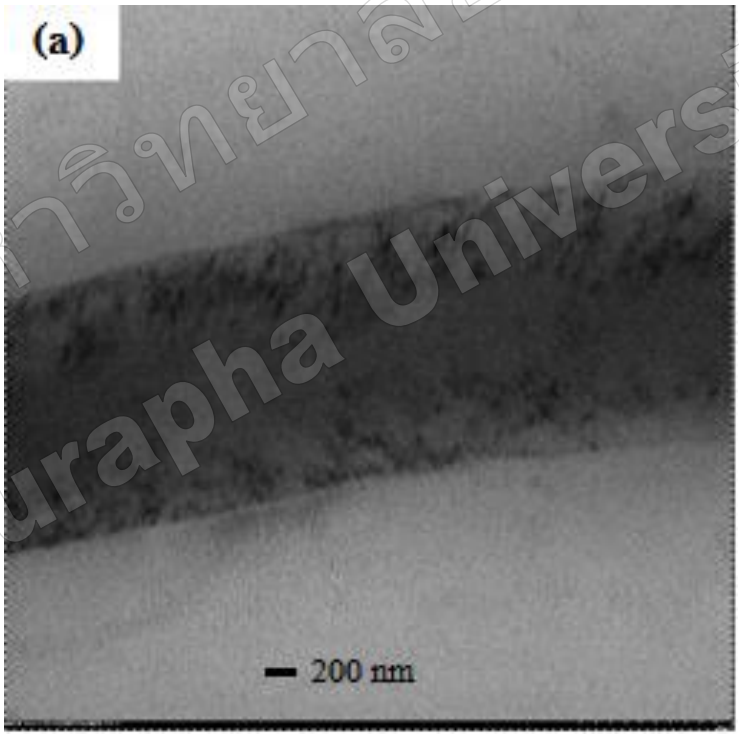
กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธี CVD ภายใต้การใช้แก๊สแอมโมเนียร่วมในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900 °C ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์ ถูกทำการวิเคราะห์เพื่อศึกษาโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (Transmission electron microscopy, HT7700, HITACHI) รวมทั้งศึกษาโครงสร้างความบกพร่องของชั้นกราฟีนของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเทคนิคของรามานสเปกโทรสโคปีด้วยเลเซอร์ความยาวคลื่น 532 nm (Thermo Scientific DXR) ผงท่อนาโนคาร์บอนจำนวน 0.2 g กรัม ผสมกับเอทิลเซลลูโลส (Ethyl Cellulose) เพื่อช่วยในการยึดเกาะ อัดขึ้นรูปให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm ด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิคแรงอัดคงที่ที่ 2000 นิวตัน นำตัวอย่างที่ได้ศึกษาสมบัติการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานทางไฟฟ้ากับฟังก์ชันอุณหภูมิภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนช่วงอุณหภูมิห้องถึง 150 °C ด้วยวิธีการวัดแบบ 4 โพรบ ทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 0.1 mA และศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนถูกนำไปวางยึดติดกับแผ่นทองแดงที่ขั้วคาโทด

มีระยะห่างระหว่างขั้วคาโทดและอาโนดที่ 1.0 mm ภายในระบบสุญญากาศที่มีความดัน $3x10^{-6}$ mbar ทำการจ่ายแรงดันไฟฟ้าในช่วง 0-1.2 kV (Spellman-SL60) มัลติมิเตอร์ (Fluke 189) ใช้สำหรับวัดกระแสไฟฟ้า

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

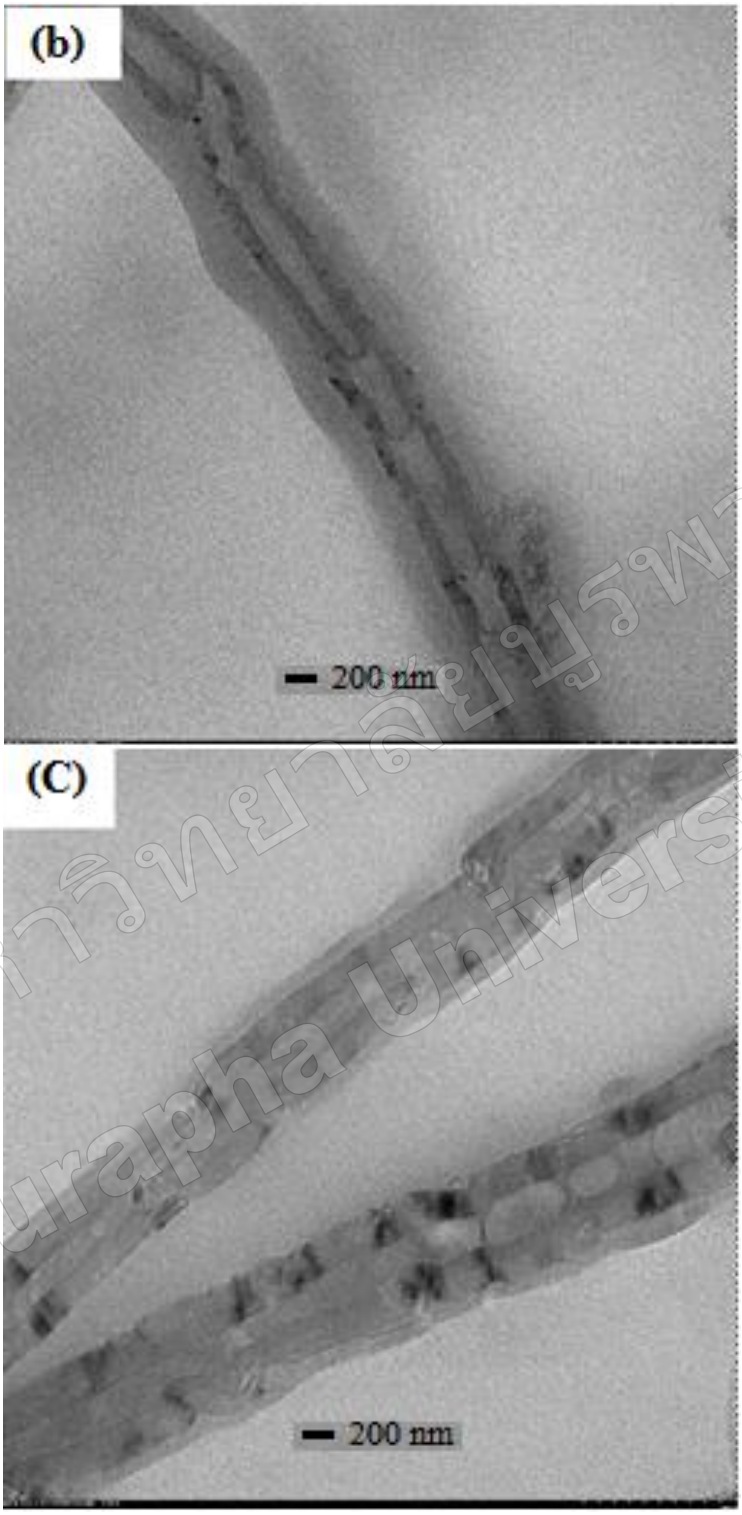
การศึกษาลักษณะโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้เทคนิค TEM

ภาพที่ 2(a-c) แสดงผลการวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 900 °C ภายใต้การสังเคราะห์โดยไม่ใช้แก๊สแอมโมเนียและการใช้แก๊สแอมโมเนียในกระบวนการสังเคราะห์ พบว่า ท่อนาโนคาร์บอนที่ได้มีลักษณะแบบผนังหลายชั้น ผนังท่อมีลักษณะหนา ทำให้ไม่สามารถมองเห็นลักษณะโครงสร้างและรูปร่างของท่อนาโนคาร์บอนได้ชัดเจน สาเหตุเนื่องจากปริมาณของไอระเหยที่เข้าไปในระบบมีแหล่งกำเนิดของคาร์บอนที่สูง ภาพที่ 2(b-c) แสดงลักษณะการเกิดท่อนาโนคาร์บอนแบบปล้องไผ่ (Bamboo structure) ของตัวอย่าง CNT30 และ CNT50 จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ได้ว่า ผลของการใช้แก๊สแอมโมเนียที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีความบกพร่องในโครงสร้างเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนที่กำลังขยาย $6x10^4$ เท่า (a) CNT0

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

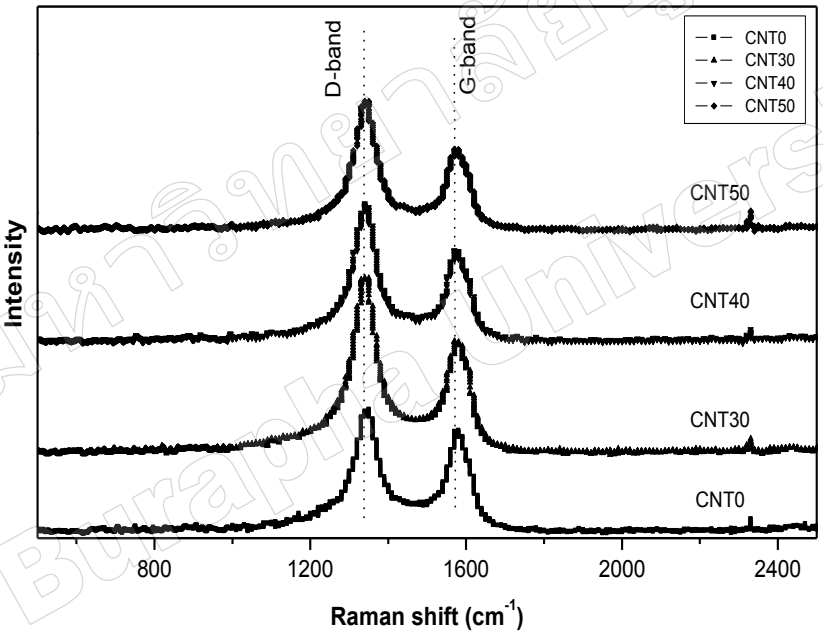


ภาพที่ 2 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของท่อนาโนคาร์บอนที่กำลังขยาย $6x10^4$ เท่า (b) CNT30 และ (c) CNT50

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ผลวิเคราะห์ความสมบูรณ์ทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี

ภาพที่ 3 แสดงการเกิดพีกของ G-band ในช่วง 1570-1577 cm^{-1} ซึ่งแสดงความสมบูรณ์ของโครงสร้างแกรไฟต์ของท่อนาโนคาร์บอน ขณะที่ในส่วนของพีก D-band เกิดที่ตำแหน่ง 1343-1351 cm^{-1} ซึ่งแสดงความไม่เป็นระเบียบของอะตอมคาร์บอนหรือความบกพร่องของโครงสร้างในชั้น แกรไฟต์ และเมื่อพิจารณาค่าสัดส่วนของ I_G / I_D ของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เงื่อนไขต่างๆ พบว่าสัดส่วนของ I_G / I_D มีค่าสูงสุดอยู่ที่ 0.82 ของตัวอย่าง CNT0 และมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณของการปล่อยแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยค่า I_G / I_D ต่ำสุดอยู่ที่ 0.62 ของตัวอย่าง CNT50 ดังนั้นความสมบูรณ์ของท่อนาโนคาร์บอนจะมีความสมบูรณ์ที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายด้วยกล้อง TEM ที่พบว่า เกิดท่อแบบปล้องไผ่มีจำนวนถี่มากขึ้นเมื่อใช้ปริมาณแก๊สแอมโมเนียเพิ่มขึ้น โดยผลดังกล่าวอาจเกิดจากการยึดเกาะของโมเลกุลแก๊สแอมโมเนียที่บริเวณผนังท่อ หรือจากผลของการแทรกตัวของอะตอมสารเจือประเภทไนโตรเจนบางส่วน ที่เกิดจากการแตกตัวของโมเลกุลของแก๊สแอมโมเนียและสามารถแทรกตัวในบริเวณผนังท่อ (Ayala, Arenal, Rummeli, & Pichler, 2010) มีผลทำให้ท่อมีความบกพร่องเกิดขึ้น



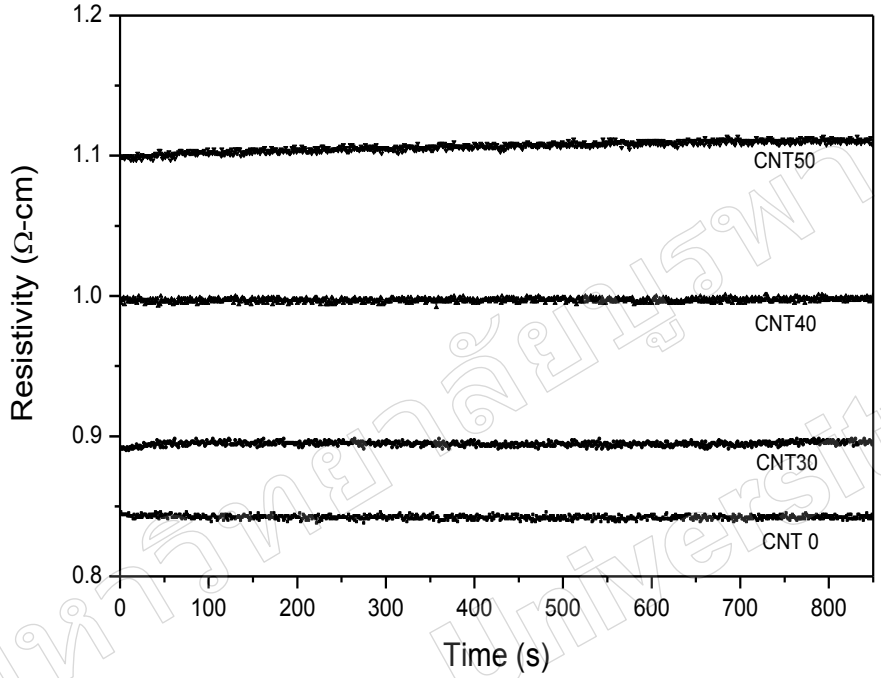
ภาพที่ 3 สเปกตรัมรามานของท่อนาโนคาร์บอน ภายใต้การสังเคราะห์ที่มีอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียต่างๆ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 900 °C

ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอน

ในการทดสอบผลการศึกษาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขที่ใช้อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียแตกต่างกัน ทำการเปรียบเทียบกับกรณีที่ปราศจากแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ ศึกษาสภาพต้านทานทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค 4 โพรบภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนในช่วงอุณหภูมิ 25-150 °C โดยพิจารณาความสัมพันธ์ของค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค 4 โพรบ

$$\rho = 2\pi S\left(\frac{V}{I}\right)$$

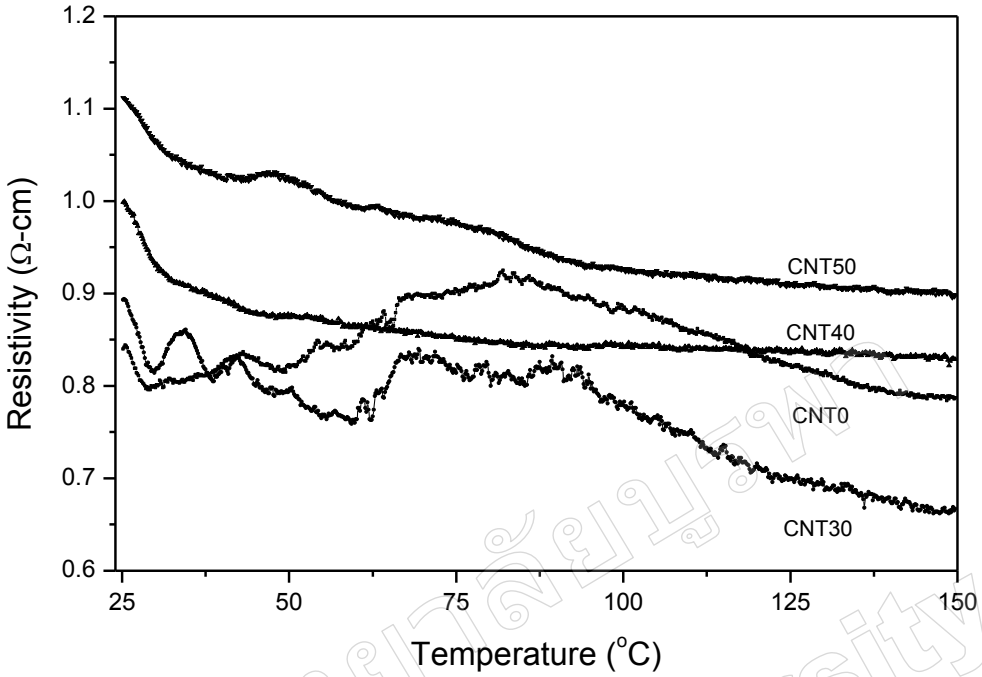
เมื่อ S คือระยะห่างระหว่างโพรบ, V คือความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างโพรบและ I คือกระแสไฟฟ้าที่ทำการจ่ายไปยังโพรบ



ภาพที่ 4 ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนที่มีอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียแตกต่างกัน

จากกราฟในภาพที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ของค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้ากับเวลาที่ใช้ในการทดสอบค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้การวัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าสภาพความต้านทานที่วัดได้มีค่าเสถียรตลอดการวัด และมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราการปล่อยแก๊สแอมโมเนียเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแก๊สแอมโมเนียที่เพิ่มขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์ ทำให้ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าสูงขึ้น จากผลการทดลองดังกล่าวนี้ทำให้เชื่อได้ว่าผลของการยึดเกาะของแก๊สแอมโมเนียที่บริเวณผนังท่อและการแทรกตัวของอะตอมของสารเจือประเภทไนโตรเจนที่เกิดจากการแตกตัวของโมเลกุลแก๊สแอมโมเนีย ทำให้มีผลต่อการเกิดความสมบูรณ์ทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน โดยท่อนาโนคาร์บอนมีความบกพร่องของโครงสร้างเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ซึ่งพบว่า มีความบกพร่องทางโครงสร้างเพิ่มขึ้นบริเวณผนังท่อ และเกิดท่อแบบปล้องไผ่ที่มีลักษณะเกิดจำนวนถี่มากขึ้น

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University



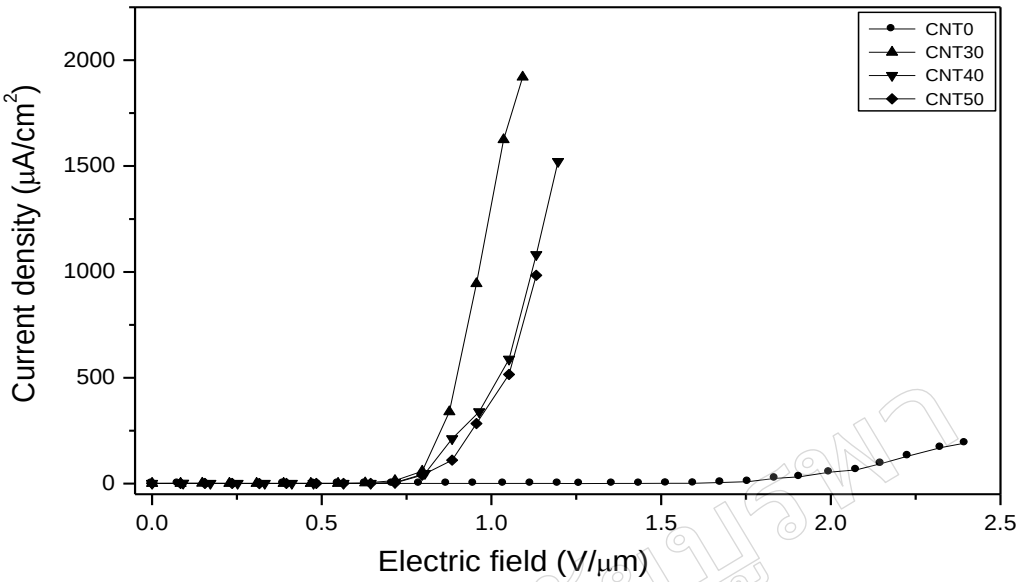
ภาพที่ 5 ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนในช่วงอุณหภูมิ 25-150 °C.

ขณะที่ผลการวัดค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าขึ้นกับฟังก์ชันของอุณหภูมิในช่วง 25-150 °C ดังแสดงในภาพที่ 5 ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิคงที่ประมาณ 10 °C/min พบว่าท่อนาโนคาร์บอนของตัวอย่าง CNT0 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 25-80 °C และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าจะมีค่าลดลง จากผลการทดลองนี้สามารถอธิบายได้ว่า เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนมีความบกพร่องทางโครงสร้างน้อยกว่าเงื่อนไขการสังเคราะห์อื่นๆ ซึ่งไม่มีการยึดเกาะของแก๊สแอมโมเนียและของอะตอมชนิดอื่นเกิดขึ้นที่บริเวณผนังท่อ ส่งผลให้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบผนังหลายชั้นนี้ มีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิเริ่มต้น ซึ่งเกิดจากผลการกระเจิงของอิเล็กตรอนจากความบกพร่องของโครงสร้างและเนื่องจากโฟนอน ทำให้ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว มีค่าผลรวมของสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของทั้งสองปัจจัยเด่นกว่าค่าการนำไฟฟ้าที่เกิดจากผลของการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนไปยังชั้นแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ทำให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสุทธิมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 80 °C พลังงานความร้อนมีค่าสูงพอที่กระตุ้นให้อิเล็กตรอนในท่อนาโนคาร์บอนที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเกิดการเคลื่อนที่ไปยังชั้นแถบนำไฟฟ้าได้มากขึ้น มีลักษณะที่เด่นกว่าค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าที่เกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนเนื่องจากความบกพร่องและโฟนอน ซึ่งทำให้ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาตัวอย่างท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขที่ใช้แก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ พบว่าตัวอย่าง CNT30 มีค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าที่ไม่เสถียรตลอดช่วงเวลาของการวัด ไม่สามารถบอกลักษณะแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ในช่วงอุณหภูมิ 25-90 °C ผลดังกล่าวอาจเกิดจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน เนื่องจากความบกพร่องในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนและผลของ โฟนอน รวมทั้งอาจเกิดจากสาเหตุการมีผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับตัวอย่างที่ไม่ดี แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า 90 °C ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีแนวโน้มที่ลดลงสอดคล้องกับกรณี

ของตัวอย่าง CNT0 ในขณะที่ตัวอย่างของ CNT40 และ CNT50 นั้น พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของทั้งสองตัวอย่างมีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มของอุณหภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับ Fermi liquid model (Ritter, Tsierkezos, Prylutskyy, & Davydenko, 2012) และ Luttinger liquid theory (LL) (Barberio, Camarca, Barone, & Xu, 2007) โดยค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะมีค่าลดลงสอดคล้องกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าเทียบกับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง มีค่าลดลงประมาณ 17-19% แสดงได้ว่าการใช้แก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนมีผลทำให้ท่อนาโนคาร์บอนอาจมีการยึดเกาะของแก๊สแอมโมเนียที่ผนังท่อเกิดขึ้น หรืออะตอมของไนโตรเจนบางส่วนสามารถแทรกตัวในโครงสร้างของผนังท่อ (Weia, Hua, & Peng, 2008; Ayala, Arenal, & Pichler, 2010; Nxumalo, & Coville, 2010) เนื่องจากอุณหภูมิในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนมีค่าสูงกว่าช่วงอุณหภูมิของการแตกตัวของแก๊สแอมโมเนีย และเกิดความบกพร่องในรูปปล้องไผ่ (Czerw, Terrones, Charlier, Blase, & Carroll, 2001) แรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะของคาร์บอนกับไนโตรเจน (π-π^*) (Lim, Elim, Gao, Wee, & Lin, 2006; Ismagilov, Shalagina, & Tkachev, 2009) จะมีค่าสูงกว่าพันธะของคาร์บอนกับคาร์บอน (π-π) ทำให้โครงสร้างของท่อมีสมบัติของการเป็นสารกึ่งตัวนำที่ดีขึ้น ขณะเดียวกันการลดลงของสภาพต้านทานทางไฟฟ้าที่เริ่มตั้งแต่อุณหภูมิห้อง เกิดจากผลของอิเล็กตรอนในชั้นแถบนำไฟฟ้ามีปริมาณอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนในชั้นโดเนอร์ (donor state) ไปยังชั้นแถบนำไฟฟ้า (Chiu, Duesberg, Dettlaff-Weglikowska, & Roth, 2002) ทำให้มีค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าลดลง และมีค่าเด่นกว่าค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าที่เกิดจากผลการกระเจิงของอิเล็กตรอน เนื่องจากความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนและจากผลของโฟนอน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอิเล็กตรอนจากชั้นวาเลนซ์สามารถเคลื่อนไปยังชั้นนำไฟฟ้าได้มากขึ้น ผลทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากในสารกึ่งตัวนำเมื่อมีการเติมอะตอมให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์ที่มีความเข้มข้นสูงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แถบพลังงาน E_g จะมีค่าลดลง สังเกตค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องในภาพที่ 4 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าในกรณีที่มีการปล่อยแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์มีปริมาณเพิ่มขึ้น ทำให้ความบกพร่องของท่อนาโนคาร์บอนเพิ่ม ซึ่งเป็นผลทำให้ผลรวมของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิห้องมีค่าสูงขึ้น

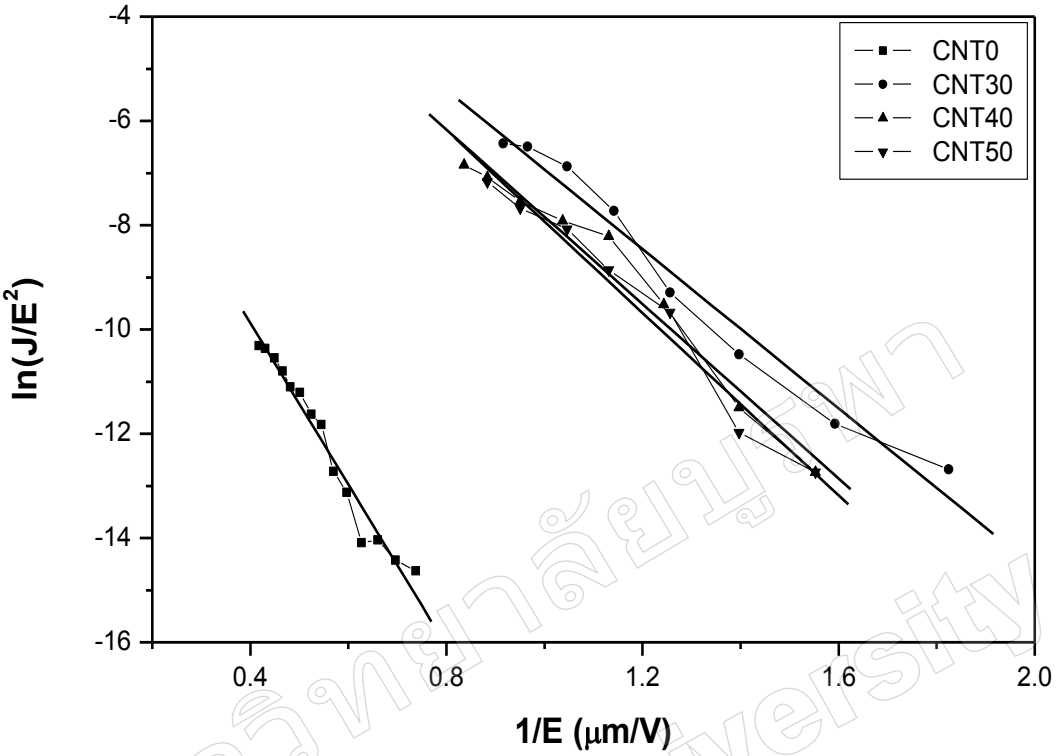
มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University

ผลการศึกษาการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้สนามไฟฟ้า



ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของการปลดปล่อยอิเล็กตรอนกับสนามไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียแตกต่างกัน

การศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้สนามไฟฟ้า ที่มีปริมาณอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ต่างกัน พบว่า แนวโน้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการหลุดของอิเล็กตรอนจากท่อนาโนคาร์บอนมีค่าลดลง เมื่อมีปริมาณอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 6 จากการพิจารณาภายใต้เงื่อนไขของตัวอย่าง CNT0 สังเกตได้ว่า ท่อนาโนคาร์บอนเริ่มมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอน เมื่อค่าสนามไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 1.75 V/μm ขณะที่ตัวอย่าง CNT30, CNT40 และ CNT50 มีค่าสนามไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนลดลงอยู่ที่ประมาณ 0.8 V/μm จากผลการลดลงของสนามไฟฟ้าที่สามารถทำให้เกิดการหลุดของอิเล็กตรอนบริเวณผนังท่อนาโนคาร์บอนนั้น ผลเกิดจากการที่ท่อนาโนคาร์บอนมีความบกพร่องของโครงสร้าง รวมทั้งท่อนาโนคาร์บอนมีปริมาณอิเล็กตรอนในชั้นนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น อันเนื่องจากอิเล็กตรอนจากชั้นโดเนอร์ ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ดีขึ้น เมื่อมีอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ของกราฟในรูปสมการของ Fowler-Nordheim (F-N) ของท่อนาโนคาร์บอน ที่สังเคราะห์ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียต่างกัน

จากกราฟ F-N ในภาพที่ 7 เมื่อพิจารณาความชันของกราฟกับสมการ F-N ซึ่งมีความสัมพันธ์อยู่ในรูปของ $\ln(\frac{J}{E^2}) = \ln(\frac{A\beta^2}{\phi}) - \frac{B\phi^{3/2}}{\beta E}$ โดยที่ A= 1.54x10^{-6} (A·eV·V^{-2}), B=6.83x10^{9} ($eV^{-3/2}Vm^{-1}$) โดย β คือ ค่า field enhancement factor, J ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า, E ค่าสนามไฟฟ้า และ ϕ ค่าพลังงานขีดเริ่มของท่อนาโนคาร์บอน (~5.0 eV) ในการคำนวณค่า β สามารถพิจารณาได้จากค่าความชันของกราฟ F-N

ตารางที่ 1 แสดงค่า β ของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขต่างๆ

ตัวอย่างของท่อนาโนคาร์บอน	ค่า β ที่ได้จากการคำนวณ
CNT0	4929
CNT30	9999
CNT40	8526
CNT50	8146

จากตารางที่ 1 แสดงค่า β ของท่อนาโนคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขต่างๆ ที่ได้จากการทดสอบสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอน โดยพบว่าเมื่อมีการใช้แก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนมีผลทำให้ค่า β เพิ่มขึ้นของตัวอย่าง CNT30, CNT40 และ CNT50 เปรียบเทียบกับตัวอย่าง CNT0 ซึ่งสังเคราะห์โดยไม่ใช้แก๊สแอมโมเนีย ซึ่งแสดงถึงการมีประสิทธิภาพในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ค่า βของตัวอย่าง CNT30 CNT40 และ CNT50 นั้น อาจมีผลจากปัจจัยอื่นๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น การเรียงตัวหรือการเชื่อมต่อของท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะที่แตกต่างกัน ทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ผลของค่า β ของท่อที่เกิดจากความบกพร่องเพียงอย่างเดียว แต่อย่างไรก็ตาม ภายใต้สมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ดีขึ้นของท่อนาโนคาร์บอนนั้น สามารถอธิบายได้ว่าความบกพร่องในโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนที่เกิดจากการเติมแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์ มีผลต่อสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอน โดยที่อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์สูง สามารถวัดความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการปลดปล่อยอิเล็กตรอนได้สูง

สรุปผลการวิจัย

อิทธิพลของการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียที่แตกต่างกัน พบว่าโครงสร้างโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนมีลักษณะผนังท่อที่หนา และโครงสร้างของท่อมีลักษณะเป็นแบบปล้องไผ่ ซึ่งเกิดในกรณีที่อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์มีค่าสูง สอดคล้องกับการวิเคราะห์ของรามานสเปกตรัมที่แสดงความบกพร่องของโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนจากการพิจารณาค่าอัตราส่วนของ I_G / I_D ที่ลดลง ภายใต้อัตราการไหลของแอมโมเนียที่เพิ่มขึ้น รวมทั้ง จากผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้องของท่อนาโนคาร์บอน พบว่า ท่อนาโนคาร์บอนมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียในการสังเคราะห์สูงขึ้น สาเหตุเกิดจากผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนกับความบกพร่องภายในท่อนาโนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น และจากการศึกษาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากับฟังก์ชันของอุณหภูมิของท่อนาโนคาร์บอน ของท่อนาโนคาร์บอน CNT40 และ CNT50 ค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้าของท่อนาโนคาร์บอนมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงสมบัติของการเป็นสารกึ่งตัวนำ ในขณะที่การศึกษาสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่อุณหภูมิห้องของท่อนาโนคาร์บอน มีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนภายใต้สนามไฟฟ้าที่ต่ำลง เมื่อใช้แก๊สแอมโมเนียร่วมในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน จากผลการทดลองดังกล่าวอาจสรุปได้ว่าการเติมแอมโมเนียในการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ทำให้ท่อนาโน

คาร์บอนมีความบกพร่องเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณการเติมแอมโมเนียที่สูงขึ้นและมีผลทำให้สมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนดีขึ้น อย่างไรก็ตาม ผลการศึกษาการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของท่อนาโนคาร์บอนยังมีอีกหลายปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติการปลดปล่อยอิเล็กตรอน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากทุนสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ(วช.)ประจำปีงบประมาณ 2555

เอกสารอ้างอิง

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.

Belin, T. & Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes. *A review Journal Materials Science and Engineering B*, *119*, 105-118.

Barberio, M., Camarca, M., Barone, P., Bonanno, A., Oliva, A. & Xu, F. (2007). Electric Resistivity of Multi-walled Carbon Nanotubes at High Temperatures. *Surface Science*, *601*, 2814-2818.

Bonard, J-M., Croci, M., Klinke, C., Conus, F., Arfaoui, I., Stoeckli, T. & Chatelain, A. (2003). Growth of carbon nanotubes characterized by field emission measurements during chemical vapor deposition. *Physical Review B*, *67*, 085412.

Bonard, J.M., Kind, H., Stockli, T. & Nilsson, L.O. (2001). Field emission from carbon nanotubes. *the first five years, Solid-State Electronics*, *45*, 893-914.

Cheng, Y. & Zhou, O. (2003). Electron field emission from carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique*, *4*, 1021-1033.

Chiu, P.W., Duesberg, G.S., Dettlaff-Weglikowska, U. & Roth, S. (2002). Interconnection of Single-walled Carbon Nanotubes by Chemical Functionalization. *Applied Physics Letters*, *80*, 3811.

Dresselhaus, M.S., Jorio, A. & Saito, R. (2010). Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by raman spectroscopy. *Annual Review of Condensed Matter Physics, 1,* 89-108.

Ghosh, P., Tanemura, M., Soga, T., Zamri, M. & Jimbo, T. (2008). Field emission propertiy of N-doped aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of monoethanolamine. *Solid State Commun*, *147*(1), 15-19.

Hii, K.F., Vallance, R.R., Chikkamaranahalli, S.B., Menguc, M.P. & Rao, A.M. (2006).Characterizing field emission from individual carbon nanotubes at small Distances. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, *24*(3), 1081.

Ibrahim, E.M.M., Khavrus, V. O., Leonhardt, A., Hampel, S., Oswald, S., Rümmeli, M. H. & Büchner, B. (2010). Synthesis, characterization, and electrical properties of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes with different nitrogen content. *Diamond and Related Materials*, *19*, 1199-1206.

Ismagilov, Z.R., Shalagina, A.E., Yu, O., Podyacheva, Ischenko, A.V., Kibis, L.S., Boronin, Chesalov, Y.A., Kochubey, D.I., Romanenko, A.I., Anikeeva, O.B., Buryakov,T.I. & Tkachev, E.Nn. (2009). Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*, *47*(8), 1922-1929.

Jo, S.H., Wang, D.Z., Huang, J.Y., Li, W.Z., Kempa, K. & Ren, Z.F. (2004). Field emission of carbon nanotubes grown on carbon cloth. *Applied Physics Letters*, *85*, 810.

Kurt, R., Klinke, C., Bonard, J.M., Kern, K. & Karimi, A. (2001). Tailoring the diameter of decorated C-N nanotubes by temperature variations using HF-CVD. *Carbon*, *39*, 2163.

Kim, Y-K., Kim, J-P., Park, C-K., Yun, S-J., Kim, W., Heu, S. & Park, J-S. (2008). Electron-emission properties of titanium cabide-coated carbon nanotubes grown on a nano-sized tungsten tip. *Thin Solid Films*, *517*, 1156-1160.

Lai, Y.H., Lian, H.B. & Lee, K.Y. (2009). Field emission of vertically aligned carbon nanotubes with various content of nitrogen. *Diamond and Related Materials*, *18*, 544-547.

Lim, S.H., Elim, H.I., Gao, X.Y., Wee, A.T.S., Ji, W., Lee, J.Y. & Lin, J. (2006). Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon Nanotubes. *Physical Review B*, *73*, 045402-1.

Milne, W.I., Teo, K.B.K., Amaratunga, G.A.J., Legagneux, P., Gangloff, L., P.Schnell, J., Semet, V., Thien Binh, V. & Groening, O. (2004). Carbon nanotubes as field emission sources. *Journal of Materials Chemistry*, *14*, 933-943.

Park, C.K., Kim, J.P., Yun, S.J., Lee, S.H. & Park, J.S. (2007). Field emission properties of carbon nanotubes grown on a conical tungsten tip for the application of a microfocus x-ray tube. *Thin Solid Films*, *516*, 304-309.

Popov, V.N. (2004). Carbon nanotubes: Properties and application. *Materials Science and Engineering*, R 43, 61-102.

Ray, S.C., Palnitkar, U., Pao, C.W., Tsai, H.M., Pong, W.F., Lin, I-N., Papakonstantinou, P., Chen, L.C. & Chen, K.H. (2009). Enhancement of electron field emission of nitrogenated carbon nanotubes on chlorination. *Diamond and Related Materials*, *18*, 457-460.

Ritter, U., Tsierkezos, N.G., Prylutskyy, Y.I., matzui, L.Y., Gubanov, V.O., Bilyi, M.M. & Davydenko, M.O. (2012). Structure–electrical resistivity relationship of N-doped multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, *47*, 2390.

Sveningsson, M., Morjan, R.E., Nerushev, O. & Campbell, E.E.B. (2004). Electron field emission from multi-walled carbon naotubes. *Carbon*, *42*, 1165-1168.

Tian, G.L., Zhao, M-Q., Zhang, Q., Huang, J-Q. & Wei, F. (2012). Self-organization of nitrogen-doped carbon nanotubes into double-helix structures. *Carbon*, *50,* 5323-5330.

Weia, J., Hua, H., Zenga, H., Zhoua, Z., Yanga, W. & Peng, P. (2008). Effects of nitrogen substitutional doping on the electronic transport of carbon nanotube. *Physica E*, *40*, 462-466.

Xu, E., Wei, J., Wang, K., Li, Z., Gui, X., Jai, Y., Zhu, H. & Wu, D. (2010). Doped carbon nanotube array with a gradient of nitrogen concentration. *Carbon*, *48*, 3097-3102.

มหาวิทยาลัยบูรพา Burapha University