



## سنتز و مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی عمودی به روش رسوب بخار شیمیایی

مرضیه ماکنعلی<sup>۱</sup>، موسی نخعی بدرآبادی<sup>۲</sup>، رسول اژئیان<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، آزمایشگاه لایه‌های نازک، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

۲- استادیار، آزمایشگاه لایه‌های نازک، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

تاریخ دریافت: ۹۰/۸/۱ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰

### چکیده

در این پژوهش تأثیر ضخامت کاتالیزور کبالت Co، زمان سنتز، لایه سدکننده آلومینیم Al و گاز حامل در رشد نانولوله‌های کربنی روی زیر لایه‌های سیلیکون Si با استفاده از هیدروکربن اتانول به روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) بررسی شد و ضخامت Co از ۱ تا ۱۰ نانومتر و زمان رشد از ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه تغییر داده شدند. توزیع اندازه ذرات Co، شکل و اطلاعات ساختاری نانولوله‌های کربنی با میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی رامان بررسی و مشخصه‌یابی شدند. مشخص شد که اندازه نانوذرات Co، چگالی و رشد عمودی نانولوله‌ها به ضخامت Co وابسته است. نانولوله‌های کربنی عمودی با استفاده از ضخامت ۱ و ۵ نانومتر از Co رشد داده شدند و با افزایش ضخامت به ۷ و ۱۰ نانومتر ساختارهای اسپاگتی مانند از نانولوله‌های کربنی مشاهده شدند. با افزایش زمان از ۱۰ به ۱۰۰ دقیقه چگالی نانولوله‌های کربنی با ساختارهای اسپاگتی مانند افزایش یافت و نتایج این مطالعه نشان می‌دهند که مسمومیت ذرات Co و اکسایش نانولوله‌های کربنی سنتز شده برای زمان‌های بیشتر از ۱۰۰ دقیقه رخ می‌دهد. در غیاب لایه Al هیچگونه رشدی مشاهده نشد و در غیاب جریان گاز حامل در هنگام ورود اتانول به راکتور CVD ساختارهای اسپاگتی مانند مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، ضخامت کاتالیزور کبالت، زمان رشد، میکروسوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی رامان.

## Synthesis and Characterization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition (CVD)

M. Makenali, M. Nakhaee Badrabadi, R. Ajeian\*

Thin Films Laboratory, School of Physics, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846-13114, Tehran, Iran

Received: 23-10-2011

Accepted: 20-05-2012

Available online: 08-02-2013

### Abstract

In this study, the effect of Co catalyst thickness, growth time, Al- blocking layer and carrier gas (Ar) on growth of CNTs upon Si substrate using ethanol as carbon source by chemical vapor deposition (CVD) was investigated; the thickness of Co film and growth time were varied from 1 to 10 nm and 10 to 120 min respectively. Structural information of CNTs, morphology and size distribution of catalysts were studied by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. It was found that grain size of Co nano-particles and density and alignment of CNTs depend on thickness of Co film. Vertically aligned CNTs have been grown on 1 and 5 nm Co films and by increasing Co thickness to 7 and 10 nm, spaghetti-like structure of CNTs is observed. By increasing the growth time from 10 to 100 min, the density of spaghetti structure is increased, and results of this study show that Co poisoning and CNT burning occur for growth times more than 100 min. In absence of Al layer no CNT growth was observed and without carrier gas during ethanol feed into CVD chamber, low density of CNTs with spaghetti-like structure was seen. J. Color Sci. Tech. 6(2013), 303-311 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Carbon nanotubes, Co-catalyst thickness, Growth time, Scanning electron microscopy, Raman spectroscopy

## ۱- مقدمه

نانولوله‌های کربنی اولین نسل محصولات نانو هستند که توسط ایجیما و همکارانش در سال ۱۹۹۳ مشاهده و ثبت شد. نانولوله‌های کربنی نانو ساختارهای استوانه‌ای شکل و توخالی هستند که از پیچیده شدن صفحات گرافین به دست می‌آیند. بسته به چگونگی پیچش این صفحات و ارتباط جهت محور نانولوله با بردارهای واحد شبکه هگزگونال نانولوله کربنی می‌تواند فلزی، نیمه‌فلزی و یا نیم رسانا باشد [۱].

در تقسیم‌بندی دیگر نانولوله‌های کربنی بر اساس تعداد دیواره‌های کربنی هم مرکز به صورت تک دیواره (SWNTs)، دو دیواره (DWNT) و چند دیواره (MWNT) متمایز می‌شوند. مدول یانگ در نانولوله‌های کربنی پنج مرتبه بیشتر از فولاد و الیاف کربنی با کیفیت مناسب گزارش شده و قابلیت خمش زاویه‌ای بزرگ نانولوله‌های کربنی، بدون شکستن پیوندهای کربن-کربن، سبب انعطاف‌پذیری و کاربرد گسترده آنها در قطعات مکانیکی شده است [۳-۱]. در یک ماده حجمی، الکترون‌ها می‌توانند در جهات مختلف پراکنده شوند، در حالی که در یک سیستم یک‌بعدی نظیر نانولوله‌های کربنی، حرکت الکترون‌ها و پراکندگی آنها تنها در یک راستا صورت می‌گیرد و میزان پراکندگی کاهش می‌یابد [۴]. انتقال الکترون در نانولوله‌های کربنی فلزی تقریباً به صورت بالستیک اتفاق می‌افتد و این منجر به رسانایی خوب و حداقل مقاومت الکتریکی در آنها می‌شود [۳]. بر همین اساس به منظور افزایش بازدهی قطعات الکترونیکی نظیر ترانزیستورها و سلول‌های خورشیدی مواد آلی و افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی قطعات مختلف از پوشش‌های نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود.

نانوفناوری در فرآیند انتخاب مواد و همچنین در فرآیند تهیه رنگ به ایجاد رنگ‌های مقاوم در برابر نور خورشید، ساییدگی و همراه با جلای زیاد کمک می‌کند. فیبریل‌ها ساختارها ویژه‌ای هستند که از نانولوله‌های کربنی ساخته می‌شوند و خاصیت رسانایی بالایی دارند. کاربرد فیبریل‌ها در رنگ باعث رسانایی آن می‌شود و می‌توان از آن برای رنگ‌کردن خودرو به روش قطره‌های باردار شده استفاده کرد (روش رنگ الکترواستاتیکی). در این روش کارایی رنگ به لحاظ کیفی و کمی افزایش می‌یابد و همچنین روشی سریع و مقرون به صرفه می‌باشد [۵].

مواد الکتروکرومیک مواد هوشمندی هستند که در اثر قرار گرفتن در یک پتانسیل مخصوص (یک محرک الکتریکی) دچار تغییر رنگ بازگشت‌پذیر می‌شوند. از جمله مواد الکتروکرومیک الیاف‌های نانوکامپوزیتی رسانا می‌باشند. این نانوکامپوزیت‌ها از نانولوله‌های کربنی در زمینه پلی‌دی استیلن تشکیل شده‌اند. تغییر رنگ در این نانوکامپوزیت به دلیل تغییر ساختار فضایی پلی‌دی استیلن تحت محرک الکتریکی است و کاربرد نانولوله‌های کربنی منجر به افزایش رسانایی نانوکامپوزیت و افزایش سرعت تغییر رنگ می‌شود [۶].

بنابراین خواص گسترده و مناسب نانولوله‌های کربنی سبب گسترش وسیع تحقیقات در دو دهه اخیر در بررسی چگونگی رشد کنترل شده آنها، خواص و تلاش برای یافتن کاربردهای جدید از آنها شده است. از میان روش‌های مختلف سنتز نانولوله‌های کربنی، در روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) به دلیل امکان رشد نانولوله‌های کربنی روی زیرلایه، کنترل عوامل مؤثر در سنتز، پایین بودن دمای رشد در مقایسه با سایر روش‌ها و در نهایت پایین بودن هزینه سنتز که برای تولید انبوه عامل مهمی محسوب می‌شود، از این روش به طور غالب به منظور سنتز نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود [۱].

در این پژوهش نانولوله‌های کربنی از جایگزین کردن اتانول با هیدروکربن‌های متداولی نظیر استیلن و متان رشد داده شدند. مزیت استفاده از اتانول نسبت به سایر هیدروکربن‌ها در روش CVD در کاهش هزینه تولید، امکان رشد SWNTs در دماهای پایین، افزایش ضریب امنیت دستگاه و کاهش پوشش‌های بی‌شکل به دلیل حضور گروه‌های OH در ساختار اتانول می‌باشد [۸، ۷].

رشد نانولوله‌های کربنی با استفاده از هیدروکربن اتانول به نسبت هیدروکربن‌های متداولی نظیر استیلن و متان کمتر گزارش شده است. مشابه کار انجام شده در این پژوهش یعنی با استفاده از اتانول و ساختار کاتالیزوری Al/Co/Al گزارش شده است [۷] که تأثیر ضخامت‌های ۲ نانومتر از کاتالیزور Co و کمتر از آن را در دماهای مختلف مورد بررسی قرار داده‌اند و تنها در دمای ۸۰۰°C ساختارهای اسپاگتی مانند از نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWNTs) را مشاهده کردند که با افزایش ضخامت به ۲ نانومتر و همچنین در دماهای پایین‌تر از آن نانولوله کربنی چند دیواره عمودی (VA-MWNTs) را سنتز نمودند. همچنین با استفاده از ضخامت ۱ نانومتر از کاتالیزور Co و هیدروکربن اتانول، تأثیر زمان‌های مختلف سنتز را در رشد SWNTs در دمای ۹۰۰°C بررسی کرده‌اند [۹]، که در تمام زمان‌ها تنها ساختارهای اسپاگتی مانند با چگالی پایینی از SWNTs را گزارش کردند. گروه دیگری هم با استفاده از اتانول در تمام دماهای مورد آزمایش تنها ساختارهای اسپاگتی مانند از SWNTs را مشاهده کردند [۱۰].

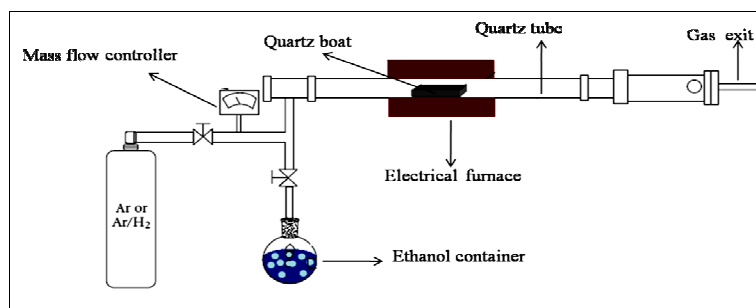
در این پژوهش براساس آنالیز رامان نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در دمای نسبتاً پایین ۶۵۰°C و با ساختارهای عمودی سنتز شدند. همچنین تأثیر زمان بر ساختار نانولوله‌های سنتز شده در ضخامت زیاد بررسی شده است که در کارهای گذشته ضخامت‌های کم بررسی شده است [۹، ۱۰] از سوی دیگر تأثیر گاز حامل آرگون در هنگام ورود اتانول به سیستم، در سنتز نانولوله‌های کربنی مطالعه شده است که مشابه آن تا جایی که اطلاع داریم گزارش نشده است و در گزارش‌های قبلی معمولاً در جزئیات آزمایش تنها به حضور گاز آرگون به عنوان حامل اشاره شده است.

در این پژوهش تأثیر ضخامت کاتالیزور کبالت Co در سنتز

پایینی به عنوان لایه سدکننده از دیفیوژن ذرات Co به زیر لایه Si در دماهای بالا جلوگیری می‌کند و لایه نازک Al بالایی به منظور تثبیت نانوذرات Co روی لایه سدکننده Al استفاده می‌شود که در سنتر چگالی بالای SWNTs بسیار مؤثر است [۱۱]. ضخامت‌سنجی مواد لایه‌نشانی شده توسط بلور کوارتز موجود در دستگاه PVD در هنگام لایه‌نشانی انجام گرفت. پس از لایه‌نشانی کاتالیزور روی زیرلایه‌ها در دستگاه PVD به منظور سنتر نانولوله‌های کربنی به روش رسوب بخار شیمیایی، به مرکز لوله کوارتز راکتور CVD مجهز به پمپ روتاری انتقال داده شدند و بعد از برقراری شرایط خلا تا  $10^{-2}$  mbar هم زمان با اجرای برنامه افزایش دمای کوره طی سه مرحله با استفاده از سیستم دیجیتال کنترل‌کننده دمای کوره تا دمای بهینه  $650^{\circ}\text{C}$  برای تجزیه بخارهای اتانول، از جریان ۲۰۰ sccm گاز حامل آرگون استفاده شد. پس از عملیات حرارتی زیرلایه‌ها در زمان مطلوب ۱۵ دقیقه در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  در حالی که همچنان جریان ۲۰۰ sccm از گاز حامل آرگون Ar برقرار بود، هیدروکربن اتانول با نرخ ۱ sccm در زمان مطلوب وارد مدار راکتور CVD شد. پس از پایان زمان واکنش، جریان ورود اتانول به مدار راکتور CVD قطع شده و به منظور جلوگیری از اکسید شدن ساختار نانولوله‌های کربنی در حالی که همچنان شرایط خلا و جریان ۲۰۰ sccm از گاز حامل Ar در سیستم CVD برقرار بود زیر لایه‌ها تا محدوده دمای اتاق خنک شدند و سپس آزمایشات SEM و طیف‌سنجی رامان انجام شد. دستگاه لایه‌نشانی CVD در شکل ۱ به صورت شمایی نشان داده شده است.

آزمایش‌های SEM نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی با مدل TESCAN و از سری VEGA// ساخت کشور چک و همچنین آزمایش‌های طیف‌سنجی رامان نمونه‌ها با دستگاه Alimiga Thermo Nicolet ساخت آمریکا با دقت  $4\text{ cm}^{-1}$  و لیزر Nd:YLF با طول موج  $532\text{ nm}$  انجام گرفت.

#### 1- Evaporation quality



شکل ۱: شمای دستگاه لایه نشانی CVD استفاده شده در این پژوهش [۱۲].

نانولوله‌های کربنی عمودی و چگالی آنها و همچنین تأثیر زمان بر ساختارهای اسپاگتی مانند از نانولوله‌های کربنی، تأثیر لایه سدکننده Al و همچنین حضور جریان گاز حامل Ar مورد بررسی قرار گرفت و نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و طیف‌سنجی رامان مشخصه‌یابی و تحلیل شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

زیر لایه‌های سیلیکون Si با مشخصه‌های (۱۰۰) p-type و (۱۰۰) n-type به منظور لایه‌نشانی ساختار کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. از سیم‌های آلومینیومی با قابلیت و کیفیت تبخیر<sup>۱</sup> ساخت کشور هند به عنوان لایه سدکننده و همچنین از پودر کبالت Co تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج با درجه خلوص ۹۹٫۹۹٪ برای لایه نشانی روی زیر لایه‌های Si با دستگاه PVD استفاده شد. هیدروکربن اتانول با درجه خلوص بیشتر از ۹۹٫۹۹۸٪ تهیه شده از شرکت مرک در آزمایش‌های سنتر مورد استفاده قرار گرفت و خنک کردن کوره، راکتور و زیر لایه‌ها با گاز آرگون معمولی انجام شد.

### ۲-۲- روش کار

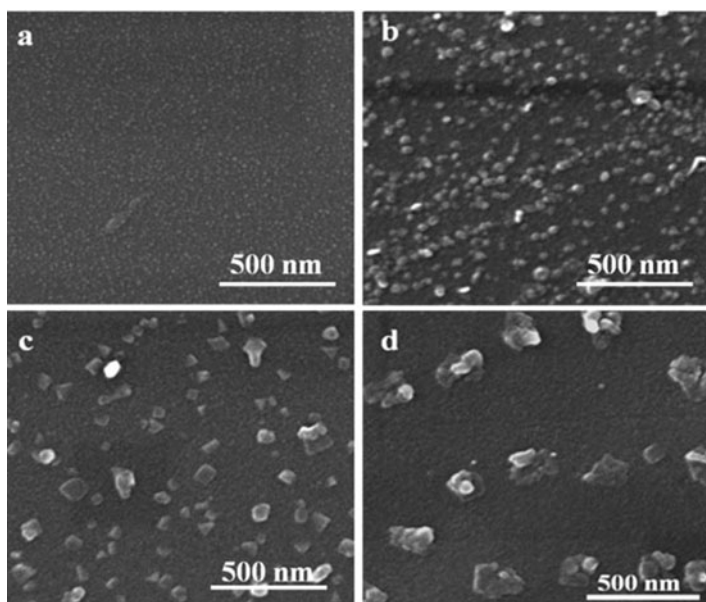
به منظور تمیز کردن زیرلایه‌های سیلیکون Si از چربی‌ها، رسوبات و سایر آلودگی‌ها زیر لایه‌ها در محلول  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$  به نسبت ۱:۱:۵ در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳-۵ دقیقه فروبرده و سپس به مدت ۱ دقیقه در آب دی‌یونیزه قرار داده شدند. بلافاصله پس از خشک کردن زیرلایه‌ها به منظور لایه‌نشانی کاتالیزور به دستگاه PVD انتقال داده شدند. به منظور لایه‌نشانی ساختار ساندویچی Al/Co/Al به عنوان ساختار کاتالیزوری در شرایط خلا حدود  $10^{-6}$  mbar در PVD، ابتدا لایه ۱۰ nm از Al با نرخ  $5\text{ A}^{\circ}/\text{Sec}$ ، سپس ضخامت‌های مطلوب از کاتالیزور Co (۱ تا ۱۰ nm) با نرخ  $0.2\text{ A}^{\circ}/\text{Sec}$  و در نهایت ۵ nm از Al با نرخ  $5\text{ A}^{\circ}/\text{Sec}$  روی زیر لایه‌ها لایه‌نشانی شد. لایه Al

۱۰ nm چگالی نانوذرات و جزایر Co کاهش و قطر آنها افزایش یافته است [۱۳، ۱۴].

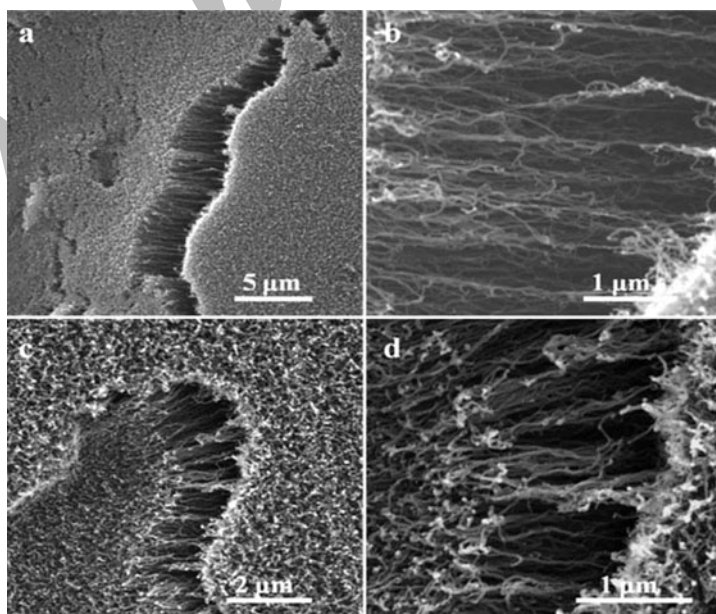
شکل ۳ تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی سنتز شده در زمان ۱۲۰ دقیقه روی ضخامت‌های ۱ و ۵ nm از Co را نشان می‌دهد. با افزایش ضخامت Co از ۱ به ۵ nm در حالی که همچنان رشد قابل توجه و عمودی نانولوله‌های کربنی مشاهده می‌شود و ساختارهای توده مانند شکل می‌گیرند اما طول نانولوله‌ها کاهش می‌یابد.

### ۳- نتایج و بحث

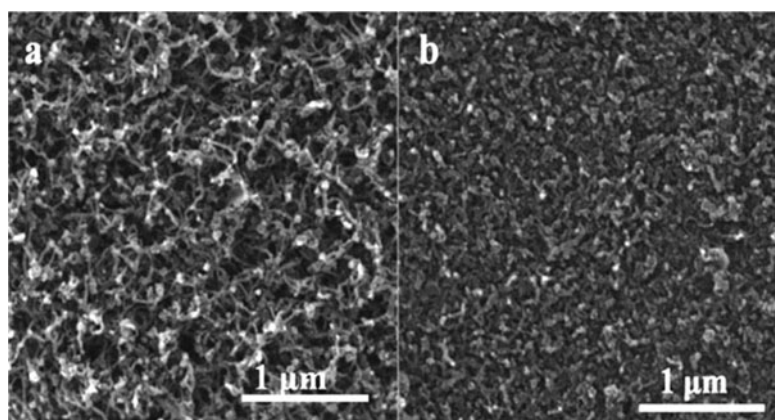
ضخامت کاتالیزور Co عامل بسیار مهمی در شکل‌گیری نانوذرات و جزایر کاتالیزور می‌باشد. به منظور مطالعه تأثیر ضخامت Co، با استفاده از ضخامت‌های ۱، ۵، ۷ و ۱۰ nm از کاتالیزور Co روی زیر لایه‌های Si، شرایط خلا و جریان ۲۰۰ sccm از گاز حامل در دمای ۶۵۰°C به مدت ۱۵ دقیقه عملیات حرارتی انجام شد و ساختار نمونه‌ها با SEM بررسی شد. همان‌طور که از تصاویر SEM شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش ضخامت کاتالیزور Co از ۱ به



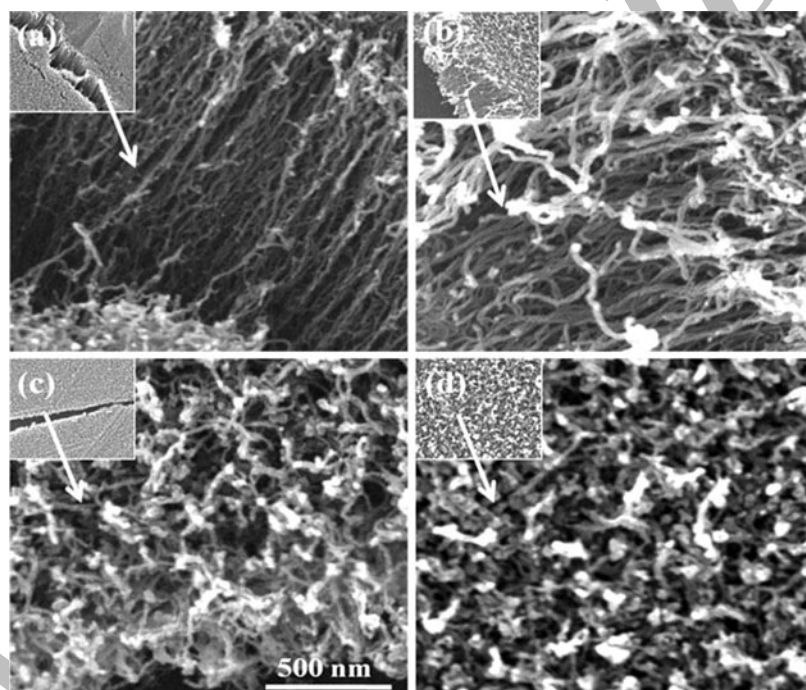
شکل ۲: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر از شکل‌گیری نانوذرات Co پس از ۱۵ دقیقه عملیات حرارتی برای ضخامت‌های (a) ۱، (b) ۵، (c) ۷ و (d) ۱۰ nm از کاتالیزور Co در دمای ۶۵۰°C.



شکل ۳: تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی عمودی سنتز شده با ضخامت‌های (a) و (b) ۱ و همچنین (c) و (d) ۱۰ nm از کاتالیزور Co.



شکل ۴: تصاویر SEM از نانولوله‌های کربنی سنتز شده با ضخامت‌های (a) ۷ و (b) ۱۰ nm از کاتالیزور Co.

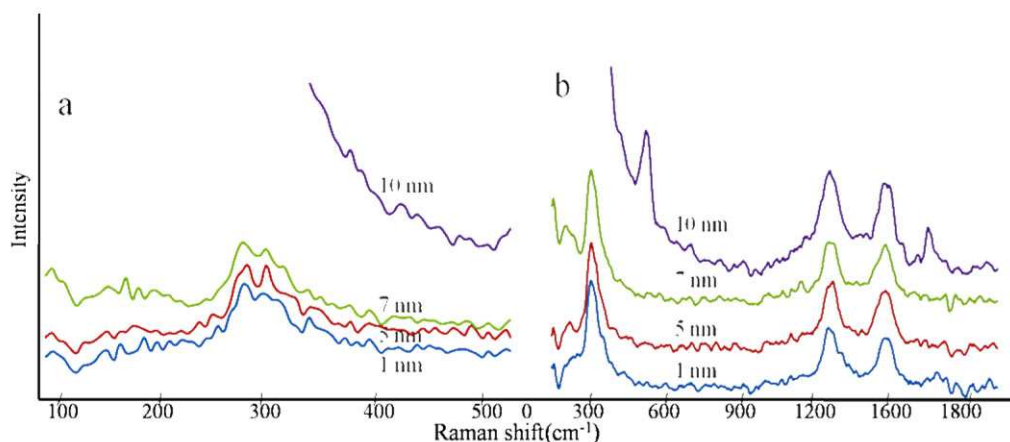


شکل ۵: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر از نانولوله‌های کربنی سنتز شده روی ضخامت‌های (a) ۱، (b) ۵، (c) ۷ و (d) ۱۰ nm از کاتالیزور Co.

می‌باشند [۱۵].

همچنان که از تصاویر SEM شکل ۵ به طور کیفی مشاهده می‌شود با افزایش ضخامت Co قطر باندل‌ها و یا دسته‌های نانولوله‌های کربنی افزایش یافته است. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری دقیق قطر نانولوله‌های کربنی سنتز شده بایستی با میکروسکوپ الکترونی تونلی (TEM) و یا میکروسکوپ الکترونی تونلی (STM) اندازه‌گیری شود. طیف رامان در محدوده بسامدی  $100-500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نانولوله‌های کربنی سنتز شده برای ضخامت‌های مختلف در شکل (a) آورده شده است.

تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی سنتز شده در ضخامت‌های ۷ و ۱۰ nm از کاتالیزور Co در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که تصاویر SEM شکل ۴ نشان می‌دهد با افزایش ضخامت کاتالیزور Co به ۷ و ۱۰ nm ساختارهای توده مانند و عمودی از نانولوله‌های کربنی مشاهده نمی‌شود و کاهش چگالی نانولوله‌های کربنی سنتز شده در نهایت منجر به رشد نانولوله‌های کربنی با ساختارهای اسپاگتی مانند می‌شود. با افزایش ضخامت Co از ۷ به ۱۰ nm چگالی ساختارهای کربنی نامنظم افزایش پیدا کرده و نانولوله‌های کربنی سنتز شده رشد مناسبی نداشته و دارای طول‌های کمتر



شکل ۶: نمودار (a) طیف رامان در بسامد پایین و (b) طیف رامان در بسامد بالای مربوط به نانولوله‌های کربنی سنتز شده برای ضخامت‌های مختلف Co.

نانولوله‌های کربنی سنتز شده زیاد نبوده و میزان نواقص و کربن‌های بی‌شکل قابل توجه می‌باشد که در واقع می‌تواند ناشی از دمای نسبتاً پایین استفاده شده به منظور سنتز باشد. گروه‌های دیگر هم در دماهای بیشتر از  $650^{\circ}\text{C}$ ، کاهش شدت پیک D به پیک G را مشاهده کردند [۱۰، ۷]. همچنین شدت قابل توجه پیک G به D [۹] نیز می‌تواند ناشی از دمای بسیار بالای سنتز باشد. گرچه دماهای بالا در سنتز SWNTs منجر به کاهش کربن‌های بی‌شکل و نواقص شبکه‌ای می‌شود اما کاهش چگالی نانولوله‌های کربنی سنتز شده و تشکیل ساختارهای اسپاگتی مانند از آنها و همچنین افزایش هزینه‌های اقتصادی را به دنبال دارد. بنابراین با توجه به زمینه کاربرد SWNTs سنتز شده و اینکه رشد عمودی آنها یا بلورین بودن آنها اهمیت داشته باشد، دمای سنتز را می‌توان در راستای سنتز SWNTs با ویژگی‌های مورد نظر تغییر داد.

بنابراین تفاوت اندازه و جزایر Co بر نرخ رشد، حل‌پذیری کربن در ذرات Co، چگالی و جهت سنتز نانولوله‌های کربنی بسیار تأثیرگذار است.

به نظر می‌رسد که منشا ساختارهای لوله مانند متفاوت در توزیع بزرگ اندازه ذره‌های Co بعد از عملیات حرارتی باشد و با افزایش ضخامت Co زمان بیشتری به منظور شکل‌گیری چگالی بالایی از نانوذره‌های Co برای تشکیل هسته‌های اولیه نانولوله‌های کربنی لازم است.

با کاهش ضخامت Co و در پی آن اندازه نانوذره‌های Co، چگالی ذره‌های Co در واحد سطح و امکان شکل‌گیری هسته‌های اولیه رشد نانولوله‌های کربنی افزایش پیدا می‌کند که منجر به رشد نانولوله‌های کربنی با چگالی بالایی می‌شود و بر هم‌کنش‌های واندروالس بین آنها تنها یک درجه آزادی (عمود بر سطح زیر لایه) برای ادامه رشد از

همان‌گونه که شکل (a) نشان می‌دهد پیک‌های محدوده RBM که در بازه بسامدی حدود  $100-350\text{ cm}^{-1}$  گزارش شده است، در طیف رامان نانولوله‌های کربنی سنتز شده با ضخامت‌های ۱، ۵ و ۷ nm مشاهده می‌شود که بیانگر سنتز نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWNTs) می‌باشد. همچنین پیک D در محدوده  $(1300-1500\text{ cm}^{-1})$  و پیک G در محدوده  $(1500-1600\text{ cm}^{-1})$  در نمودار (b) مشاهده می‌شود [۱۶، ۱۷]. در طیف رامان مربوط به ضخامت ۱۰ nm پیک‌های RBM مشاهده نمی‌شود که بیانگر آن است که با افزایش ضخامت کاتالیزور Co به ۱۰ nm تعداد دیواره‌های نانولوله‌های کربنی افزایش پیدا کرده که منجر به رشد MWNTs شده است که افزایش قطر نانوذرات Co و ساختارهای کربنی سنتز شده با تصاویر SEM نیز تأیید شد.

مطالعات آزمایشگاهی هم بیانگر افزایش قطر و تعداد دیواره‌های نانولوله‌های کربنی با افزایش ضخامت کاتالیزور می‌باشد که در نهایت منجر به سنتز چگالی پایینی از نانولوله‌های کربنی با طول‌های کمتری می‌شود [۱۸، ۱۹].

همان‌گونه که نمودار (b) نشان می‌دهد، در طیف رامان مربوط به نانولوله‌های کربنی سنتز شده با همه ضخامت‌های مورد آزمایش نسبت شدت پیک D که در محدوده  $1300-1500\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود از شدت پیک G که در محدوده  $1500-1600\text{ cm}^{-1}$  گزارش شده است بیشتر است. نسبت  $I_D/I_G$  که معیاری از بی‌نظمی‌ها و نقایص ساختار بلوری نانولوله‌های کربنی می‌باشد در ضخامت‌های ۱، ۵ و ۷ nm تقریباً یکسان و در حدود ۱،۱ می‌باشد که با افزایش ضخامت Co به ۱۰ nm مقدار آن به حدود ۱،۳ افزایش پیدا کرده است که بیانگر افزایش کربن‌های بی‌شکل می‌باشد که با تصاویر SEM هم تأیید شد. بنابراین در همه ضخامت‌های مورد آزمایش ساختار بلورین در

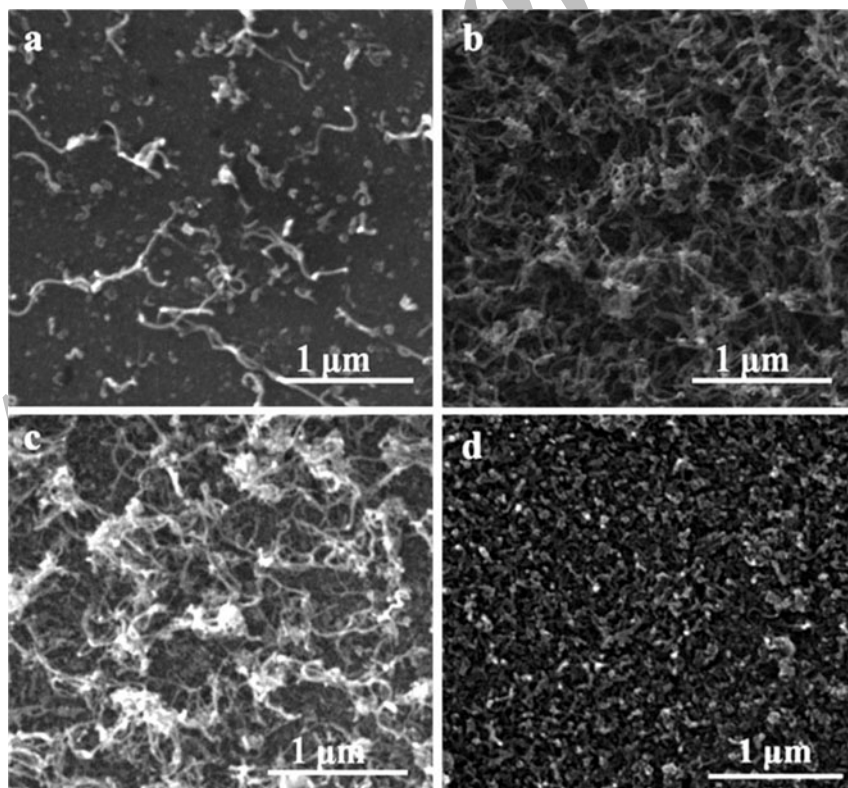
نانولوله‌های کربنی سنتز شده با ساختارهای اسپاگتی مانند به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. نکته قابل ذکر دیگر آن است که شکل ساختارهای سنتز شده در زمان‌های ۴۰ و ۱۰۰ دقیقه مشابه است، هرچند مشاهده می‌شود که با افزایش زمان به ۱۰۰ دقیقه بی‌نظمی ساختارهای کربنی و در هم تنیدگی نانولوله‌های کربنی بیشتر می‌شود. اما میزان آنها با افزایش زمان به ۱۲۰ دقیقه افزایش و طول نانولوله‌های کربنی کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته است. به نظر می‌رسد که در اکثر جایگاه‌های کاتالیزوری پس از رشد مؤثر نانولوله‌های کربنی، ادامه فرآیند سنتز و ورود اتانول به سیستم منجر به شکل‌گیری کربن‌های نامنظم و حتی اکسایش نانولوله‌های سنتز شده به دلیل افزایش محتوی اکسیژن در راکتور CVD ناشی از مولکول‌های اتانول می‌شود. بنابراین با افزایش زمان ورود اتانول به سیستم از یک مقدار بهینه نه تنها چگالی نانولوله‌های کربنی افزایش پیدا نمی‌کند بلکه کیفیت ساختارها نیز کاهش می‌یابد.

در غیاب لایه سدکننده Al، به دلیل نفوذ ذرات Co به زیرلایه Si و تشکیل ترکیبات نامطلوب از Si و Co در دماهای بالا، نانوذرات Co به عنوان جایگاه‌های کاتالیزوری غیرفعال شده [۷، ۱۱] و همان‌طور که از تصویر (a) شکل ۸ مشاهده می‌شود هیچگونه رشدی صورت نمی‌گیرد.

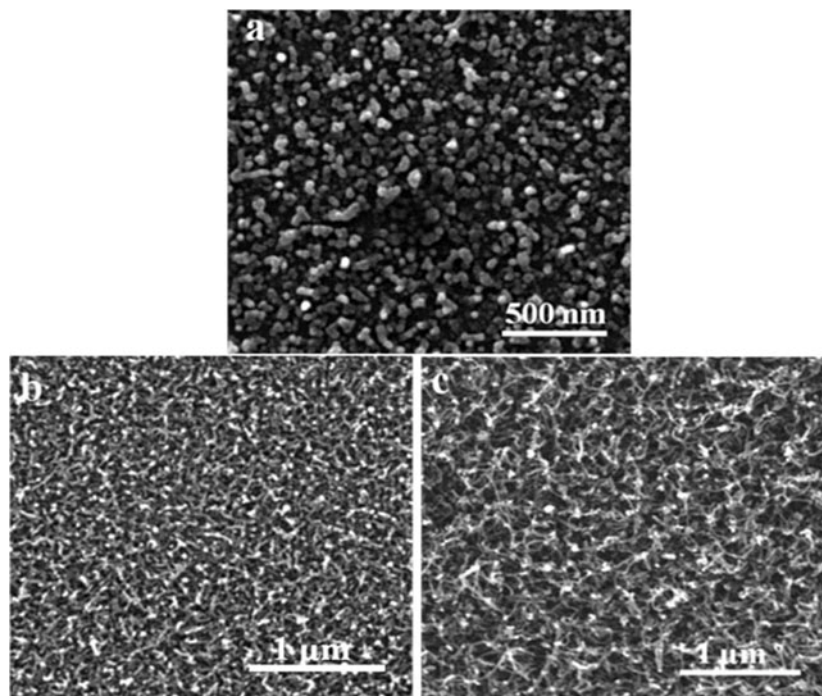
هسته‌های اولیه آنها میسر می‌سازد.

از آنجا که ذرات کاتالیزور کوچک‌تر با طول پخش کمتر مطابقت می‌کنند و جزایر کاتالیزوری کوچکتر، سریع‌تر اشباع می‌شوند، این پدیده فعالیت کاتالیزور و نرخ رشد را افزایش می‌دهد و بنابراین ضخامت‌های کم‌تر از لایه کاتالیزور که باعث کوچک‌تر شدن اندازه‌های ذرات آن می‌شود، جایگاه‌های کاتالیزوری بیشتری برای رشد نانولوله‌های کربنی فراهم می‌کنند. هنگامی که چگالی جایگاه‌های کاتالیزوری به اندازه کافی بالا باشد در نتیجه آن چگالی نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و تنها یک جهت (عمود بر سطح زیر لایه) برای رشد نانولوله‌های کربنی میسر می‌شود [۲۰، ۱۸].

به منظور بررسی تأثیر زمان ورود هیدروکربن اتانول بر شکل ساختارهای اسپاگتی مانند، نانولوله‌های کربنی سنتز شده با استفاده از ضخامت ۱۱۰ nm از کاتالیست Co، زمان‌های سنتز ۱۰، ۴۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه را مورد آزمایش قرار داده و سپس شکل نمونه‌های سنتز شده را با SEM مورد مطالعه و تحلیل قرار دادیم. در فرآیند سنتز نانولوله‌های کربنی زمان، عامل مهمی است که بر شکل و ساختار نمونه تأثیرگذار است و همان‌گونه که تصاویر SEM شکل ۷ نشان می‌دهد، با افزایش زمان سنتز از ۱۰ به ۴۰ و ۱۰۰ دقیقه، چگالی



شکل ۷: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر از نانولوله‌های کربنی سنتز شده با ساختار اسپاگتی مانند برای زمان‌های (a) ۱۰ دقیقه، (b) ۴۰ دقیقه، (c) ۱۰۰ دقیقه و (d) ۱۲۰ دقیقه.



شکل ۸: تصاویر SEM (a) غیرفعال شدن ذرات Co در غیاب لایه سدکننده و عدم رشد و همچنین کاهش رشد نانولوله‌های کربنی در غیاب جریان گاز حامل با استفاده از ضخامت‌های (b) ۱ و (c) ۵ nm از کاتالیزور Co.

کاتالیزور Co و زمان وابسته است. در زمان ثابت سنتز با افزایش ضخامت Co و در پی آن کاهش چگالی جایگاه‌های کاتالیزوری رشد، کاهش چگالی نانولوله‌های کربنی سنتز شده منجر به شکل‌گیری نانولوله‌های کربنی با جهت‌های نامنظم نسبت به یکدیگر و تشکیل ساختارهای اسپاگتی مانند می‌شود، در حالی که در ضخامت‌های کم امکان سنتز چگالی بالای نانولوله‌های کربنی منجر به رشد عمودی می‌شود. بنابراین کنترل رشد عمودی و یا موازی نانولوله‌ها روی زیر لایه با کنترل اندازه نانوذرات Co در هنگام عملیات حرارتی در دمای رشد میسر است. در شرایط رشد ساختارهای اسپاگتی مانند از نانولوله‌های کربنی افزایش زمان سبب افزایش چگالی نانولوله‌های کربنی می‌شود و مقدار کربن‌های نامنظم با گذشت زمان سنتز از یک مقدار بهینه افزایش می‌یابد. همچنین با لایه نشانی مستقیم کاتالیزور Co روی زیر لایه Si به دلیل نفوذ نانوذرات به زیرلایه، رشدی صورت نمی‌گیرد. در غیاب گاز حامل آرگون به دلیل رسوب ناگهانی چگالی بالایی از اتم‌های کربن امکان رشد مؤثر نانولوله‌های کربنی در اکثر جایگاه‌های کاتالیزوری فراهم نمی‌شود. بنابراین با کنترل عواملی نظیر زمان و ضخامت کاتالیزور می‌توان ساختار نانولوله‌های کربنی سنتز شده و خواصی نظیر SWNT و MWNT بودن، طول، جهت رشد و چگالی نانولوله‌های کربنی را بهبود بخشیده و برای کاربردهای مختلف به طور مطلوبی آنها را کنترل کرد.

در این پژوهش مشخص شد که گاز حامل Ar هم عامل بسیار مهمی در رشد مؤثر نانولوله‌های کربنی است و جریان گاز حامل چه در هنگام ورود هیدروکربن اتانول و چه پس از مرحله ورود هیدروکربن و در هنگام خنک کردن زیر لایه‌ها بر شکل نانولوله‌های کربنی سنتز شده تأثیرگذار است. تصاویر (b) و (c) شکل ۸ نشان می‌دهد که در غیاب جریان گاز حامل Ar در هنگام ورود جریان اتانول به مدار راکتور CVD در شرایطی که از ضخامت ۱ و ۵ nm از کاتالیزور Co در ساختار پی در پی Al/Co/Al به عنوان کاتالیزور استفاده شد چگالی نانولوله‌های کربنی کاهش یافته و تنها ساختارهای در هم تنیده و نامنظمی که دارای طول‌های بسیار کوتاه هستند مشاهده شد.

به نظر می‌رسد در فرآیند سنتز نانولوله‌های کربنی در غیاب جریان گاز خنثی و حامل آرگون به دلیل رسوب ناگهانی غلظت بالایی از هیدروکربن اتانول روی نانوذرات کاتالیزور و در نهایت پوشیده شدن آنها با پوشش‌های نامطلوب کربنی فرآیند سنتز متوقف می‌شود و در اکثر جایگاه‌های کاتالیستی رشد مؤثر نانولوله‌های کربنی صورت نمی‌گیرد و با کاهش چگالی نانولوله‌های کربنی، تنها ساختار اسپاگتی ماندی از نانولوله‌ها تشکیل می‌شود و بنابراین رقیق کردن هیدروکربن اتانول با گاز آرگون به عنوان حامل ضروری است [۲۱، ۲۲].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در فرآیند سنتز نانولوله‌های کربنی عوامل مختلفی تأثیرگذار هستند. مشخص شد که چگالی نانولوله‌های کربنی سنتز شده به ضخامت



## ۵- مراجع

1. M. Giorcelli, Growth and characterization of carbon nanotubes by CVD system, PhD thesis, Torino University, Italy, 2008.
2. C. Munro, Nanotubes and its substrate dependence, MSc Thesis in Chemistry, Victoria University of Wellington, New Zealand, 2009.
3. G. Korneva, Functionalization of carbon nanotubes, PhD Thesis, Drexel University, 2008.
4. J. Svensson, Carbon nanotube transistors: nanotube growth, contact properties and novel devices, PhD Thesis, University of Gothenburg, Sweden, 2010.
5. M. Dadgostar, Use of nanotechnology in automotive industry. *Monthly engineering and related industries*. 5(2009), 62-64.
6. H. Peng, X. Sun, F. Cai, X. Chen, Y. Zhu, G. Liao, D. Chen, Q. Li, Y. Lu, Y. Zhu, Q. Jia, Electrochromic carbon nanotube/polydiacetylene nano composite fiber. *J. Nature Tech*. 4 (2009), 738-741.
7. Y. Zhao, D. Huang, Y. Saito, A temperature window for ethanol chemical vapor deposition of a carbon nanotube array catalyzed by Co particles. *Nanotech*. 18 (2007), 1-6.
8. M. G. Hahm, Y. K. Kwon, E. Lee, C. W. Ahn, Y. J. Jung, Diameter selective growth of vertically aligned single walled carbon nanotubes and study on their growth mechanism. *J. Phys. Chem. C*. 112(2008), 17143-17147.
9. M. A. Azam, M. A. Mohamed, E. Shikoh, A. Fujiwara, Thermal degradation of single-walled carbon nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010), 02BA04-1-02BA04-6.
10. H. E. Unalan, M. Chhowalla, Investigation of single-walled carbon nanotube growth parameters using alcohol catalytic chemical vapour deposition. *Nanotech*. 16(2005), 2153-2163.
11. Y. Mizutani, K. Sato, T. Maruyama, S. Naritsuka, SWNT growth on  $Al_2O_3/Co/Al_2O_3$  multilayer catalyst using alcohol gas source method in high vacuum. *J. Crystal Growth*. 318(2010), 1-4.
12. F. M'arquez, V. L'opez, C. Morant, R. Roque-Malherbe, C. Domingo, E. Elizalde, F. Zamora, Structure and characterization of vertically aligned single-walled carbon nanotube bundles. *J. Nanomaterials*. 2010(2010), 1-7.
13. Y. Wang, Z. Luo, B. Li, S. Ho, Comparison study of catalyst nanoparticles formation and carbon nanotube growth: support effect. *J. Appl. Phys.* 101(2007), 1-8.
14. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 90 (2001), 5308-5316.
15. A. Rizzo, R. Rossi, M. A. Signore, E. Piscopiello, L. Capodieci, R. Giorgi, Effect of catalyst thickness and  $C_2H_2/H_2$  flow rate ratio on the vertical alignment of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition. *Diamond & Related Materials*. 17(2008), 1502-1505.
16. M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, Phonons in carbon nanotubes. *Adv. Phys.* 49(2000), 705-814.
17. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.* 409(2005), 1-53.
18. N. Inami, M. A. Mohamed, Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic vapor deposition method. *Sci. Tech. Adv. Mater.* 8(2007), 292-295.
19. M. H. Ruemmel, C. Kramberger, F. Schaeffel, E. Borowiak-Palen, T. Gemming, B. Rellinghaus, O. Jost, M. Loeffler, P. Ayala, T. Pichler, R.J. Kalenczuk, Catalyst size dependencies for carbon nanotube synthesis. *Phys. Status Solidi (b)*. 244(2007), 3911-3915.
20. A. Rizzo, R. Rossi, E. Piscopiello, Effect of Fe catalyst thickness and vertical alignment of carbon nanotube growth by chemical vapor deposition. *Diamond & Related Materials*. 17(2008), 1502-1505.
21. M. Meyyappan, Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Sci. Technol.* 12(2003), 205-216.
22. C. Ducati, Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 92(2002), 3299-3303.