

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی_پژوهشی علوم و فناوری رنگ/ ۶ (۱۳۹۱)، ۳۱۱_ ۳۰۳

Journal of Color Science www.jcst.icrc.ac.ir

سنتز و مشخصهیابی نانولولههای کربنی عمودی به روش رسوب بخار شیمیایی

مرضيه ماكنعلى'، موسى نخعى بدر آبادى'، رسول اژئيان'*

۱_ کارشناس ارشد، آزمایشگاه لایههای نازک، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۴-۱۶۸۴۶ ۲_ استادیار، آزمایشگاه لایههای نازک، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۴-۱۶۸۴ تاریخ دریافت: ۹۰٫۸٫۱ تاریخ پذیرش: ۹۱٫۲٫۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱٫۱۲۲٫۲۰

چکیدہ

در این پژوهش تأثیر ضخامت کاتالیزور کبالت ۵۵، زمان سنتز، لایه سدکننده آلومینیم AI و گاز حامل در رشد نانولوله های کربنی روی زیر لایه های سیلیکون SI با استفاده از هیدروکربن اتانول به روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) بررسی شد و ضخامت COlز I تا ۱۰ نانومتر و زمان رشد از ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه تغییر داده شدند. توزیع اندازه ذرات CO، شکل و اطلاعات ساختاری نانولوله های کربنی با میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیفسنجی رامان بررسی و مشخصه یابی شدند. مشخص شد که اندازه نانوذرات CO، چگالی و رشد عمودی نانولوله ها به کربنی با میکروسکوپ ضخامت CO وابسته و طیفسنجی رامان بررسی و مشخصه یابی شدند. مشخص شد که اندازه نانوذرات CO، چگالی و رشد عمودی نانولوله ها به ۲ ضخامت CO وابسته است. نانولوله های کربنی عمودی با استفاده از ضخامت I و ۵ نانومتر از CO رشد داده شدند و با افزایش ضخامت به ۷ و اکترونی راین رساختارهای اسپاگتی مانند از نانولوهای کربنی مشاهده شدند. با افزایش زمان از ۱۰ به ۱۰۰ دقیقه چگالی نانولوله های کربنی سنتز شده ساختارهای اسپاگتی مانند افزایش یافت و نتایج این مطالعه نشان می دهند که مسمومیت ذرات CO و اکسایش نانولوله های کربنی سنتز شده ساختارهای اسپاگتی مانند افزایش یافت و نتایج این مطالعه نشان می دهند که مسمومیت ذرات CO و رایسی نانولوله های کربنی سنتز شده برای زمان های بیشتر از ۱۰۰ دقیقه رخ می دهد. در غیاب لایه اله هی شده شدند که مسمومیت ذرات CO و اکسایش نانولوله مای کربنی سنتز شده ایر زمان های بیشتر از ۲۰۰ دقیقه رخ می دهد. در غیاب لایه اله هیچگونه رشدی مشاهد نشد و در غیاب جریان گاز حامل در هنگام ورود

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: 23-10-2011Received: 23-10-2011Accepted: 20-05-2012Available 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 نانوساختارهای استوانهای شکل و توخالی هستند که از پیچیدهشدن صفحات گرافین به دست میآیند. بسته به چگونگی پیچش این صفحات وارتباط جهت محور نانولوله با بردارهای واحد شبکه هگزاگونال نانولوله کربنی میتواند فلزی، نیمهفلزی و یا نیم رسانا باشد[1].

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 می شوند. مدول یانگ در نانولوله های كربنى پنج مرتبه بيشتر از فولاد و الياف كربني با كيفيت مناسب گزارش شده و قابلیت خمش زاویهای بزرگ نانولولههای کربنی، بدون شکستن پیوندهای کربن کربن، سبب انعطاف پذیری و کاربرد گسترده آنها در قطعات مکانیکی شدهاست [۳–۱]. در یک ماده حجمی، الکترونها میتوانند در جهات مختلف پراکنده شوند، در حالی که در یک سیستم یک بعدی نظیر نانولوله های کربنی، حرکت الکترون ها و پراکندگی آنها تنها در یک راستا صورت می گیرد و میزان پراکندگی كاهش مىيابد [۴]. انتقال الكترون در نانولولههاى كربنى فلزى تقريبا به صورت بالستیک اتفاق میافتد و این منجر به رسانایی خوب و حداقل مقاومـت الكتريكـي در آنهـا مـيشـود [٣]. بـر همـين اسـاس به منظور افزایش بـازدهی قطعـات الکترونیکـی نظیـر ترانزیـستورها 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 کمیافزایش 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 محرکالکتریکی) 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 بهافزایش رسانایی نانوکامپوزیت وافزایش 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[1].

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، ۲].

رشد نانولولههای کربنی با استفاده از هیدروکربن اتانول به نـسبت هیدروکربنهای متداولی نظیر استیلن و متان کمتر گزارش شده است. مشابه کار انجام شده در این پژوهش یعنی با استفاده از اتانول و ساختار کاتالیزوریتی Al/Co/Al گزارش شده است [۷] که تأثیر ضخامت های ۲ نانومتراز کاتالیزور Co و کمتر از آن را در دماهای مختلف مورد بررسی قرار دادهاند و تنها در دمای ۲۰۰° ساختارهای اسپاگتی مانند از نانولولههای کربنی تک دیواره (SWNTs) را مـشاهده کردند که با افزایش ضخامت به ۲ نانومتر و همچنین در دماهای یایین تر 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 C • ۹۰ 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 ازSWNTs را مشاهده کردند[۱۰].

دراین پژوهش براساس آنالیز رامان نانولولههای کربنی تکدیـواره در دمای نسبتا پایین C^o ۶۵۰ و با ساختارهای عمـودی سـنتز شـدند. همچنین تأثیر زمان بر ساختار نانولولههای سنتز شده در ضخامت زیاد بررسی شده است که در کارهای گذشته ضخامتهای کم بررسی شده است [۰۱، ۹] از سوی دیگر تأثیر گـاز حامـل آرگـون در هنگـام ورود اتانول به سیستم، در سنتز نانولولههای کربنی مطالعه شـده است کـه مشابه آن تا جایی که اطلاع داریم گزارش نشده است و در گزارشهای قبلی معمولا در جزئیات آزمایش تنها به حضور گاز آرگـون بـه عنـوان حامل اشاره شده است.

در ایـن پـژوهش تـأثیر ضـخامت کاتـالیزور کبالـت Co در سـنتز

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

۲_ بخش تجربی

۲_۱_ مواد

زیر لایههای سیلیکون Si با مشخصههای (۱۰۰) e-type و (۱۰۰) -n type به منظور لایهنشانی ساختار کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. از سیمهای آلومینیمی با قابلیت و کیفیت تبخیر ساخت کشور هند به عنوان لایه سدکننده و همچنین از پودر کبالت Co تهیه شده از شرکت سیگما آلدریچ 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 سنتز مورد استفاده قرار گرفت و خنک کردن کوره، راکتور و زیر لایهها با گاز آرگون معمولی انجام شد.

۲_۲_ روش کار

به منظور تمیزکردن زیرلایههای سیلیکون Si از چربیها، رسوبات و سایر آلودگیها زیر لایهها در محلول H₂O₂:NH₃:H₂O به نسبت ۱:۱:۵ در دمای C[°] ۸۰ به مدت ۵–۳ دقیقه فروبرده و سپس به مدت ۱دقیقه در آب دی یونیزه 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 mbar ^{5–}۱۰ در PVD، ابتدا لایه ۱۰ از IA با نرخ Soc/۵ ۵، سپس ضخامتهای مطلوب از کاتالیزور OO (۱ تا mor) با نرخ A[°]/Sec رو در نهایت Al به از IA با نرخ A[°]/Sec روی زیر لایهها لایهنشانی شد. لایه IA

یایینی به عنوان لایه سدکننده از دیفیوژن ذرات Co به زیر لایـه Si در دماهای بالا جلوگیری میکند و لایه نازک Al بالایی به منظور تثبیت نانوذرات Co روی لایه سد کننده Al استفاده میشود که در سنتز 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 منظورسنتز 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 mbar^{-۲} mbar هم زمان با اجرای برنامه افزایش دمای کوره طی سه مرحله با استفاده از سیستم دیجیتال کنترلکننده دمای کوره تا دمای بهینه C°۶۵۰ 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 ۲۰۰° ۶۵۰ در حالی که همچنان جریان ۲۰۰ sccm از گاز حامل آرگون Ar برقرار بود، هیدروکربن اتانول با نرخ sccm ۱ 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 اکسیدشدن 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 ا 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 Alimga مچنین آزمایشهای طیفسنجی رامان نمونهها با دستگاه Nd:YLF ساخت آمریکا با دقت ¹ m ۴ و لیزر ۵۳۲ In با طول موج ۵۳۲ nm گرفت.

1- Evaporation quality



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

۳_ نتایج و بحث

ضخامت کاتالیزور Co عامل بسیار مهمی در شکل گیری نانوذرات و جزایر کاتالیزور میباشد. به منظور مطالعه تأثیر ضخامت Co، با استفاده از ضخامتهای ۱، ۵، ۷ و ۱۰ از کاتالیزور Co روی زیر لایههای Si، شرایط خلا و جریان ۲۰۰ sccm از گاز حامل در دمای ۶۵۰۵۹ به مدت ۱۵ دقیقه عملیات حرارتی انجام شد و ساختار نمونهها با SEM بررسی شد. همان طور که از تصاویر SEM شکل ۲ مسشاهده می شود، با افزایش ضخامت کاتالیزور Co از ۱ به

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

شکل ۳ تصاویر SEM نانولولههای کربنی سنتز شده در زمان ۱۲۰ دقیقه روی ضخامتهای ۱ و nm ۵ از Co را نشان میدهد. با افـزایش ضخامت Co از ۱ به nm ۵ در حالی که همچنان رشـد قابـل توجـه و عمودی نانولولههای کربنی مشاهده می شود و ساختارهای توده ماننـد شکل می گیرند اما طول نانولولهها کاهش می یابد.



(d) (a) با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر از شکل گیری نانوذرات Co پس از ۱۵ دقیقه عملیات حرارتی برای ضخامتهای (a) (a) (b) ۵، (c) ۷و (b) ۲: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۳ برابر از کاتالیزور Co در دمای ۵°۶۵۰.



شکل ۳: تصاویر SEM نانولولههای کربنی عمودی سنتز شده با ضخامتهای (a) (b) و(b) ۱ وهمچنین (c) و(b) ۵ nm از کاتالیزور Co.



شکل ۴: تصاویر SEM از نانولولههای کربنی سنتز شده با ضخامتهای (a) ۷و (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 (l) ۱۰nm 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 نانولههای کربنی افزایش یافته است. لازم به ذکر است کهاندازه گیری دقیق قطر نانولولههای کربنی سنتز شده بایستی با میکروسکوپ الکترونی تونلی (TEM) و یا میکروسکوپ الکترونی تونلی (STM) اندازه گیری شود.

طیف رامان در محدوده بسامدی ۵۰۰-۵۰۰ مربوط به نانولولههای کربنی سنتز شده برای ضخامتهای مختلف در شکل (a) ۶ 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 nn ۱۰ ساختارهای توده مانند و عمودی از نانولولههای کربنی مشاهده نمیشود و کاهش چگالی نانولولههای کربنی ساختارهای شده در نهایت منجر به رشد نانولولههای کربنی با ساختارهای اسپاگتی مانند میشود. با افزایش ضخامت Co از ۷ به nn ۱۰ چگالی ساختارهای کربنی نامنظم افزایش پیدا کرده و نانولولههای کمتر 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 سنتزشده برای ضخامتهای مختلف Co.

همان گونه که شکل (۵) ۶ نشان می دهد پیکهای محدوده RBM که در بازه بسامدی حدود ^{۱-} ۵۵۰ – ۱۰۰ گزارش شده است، در طیف رامان نانولولههای کربنی سنتز شده با ضخامتهای ۱، ۵ و ۷nm مشاهده می شود که بیانگر سنتز نانولولههای کربنی تحک دیواره (SWNTs) می باشد. همچنیین پیک D در محدوده (¹⁻ ۱۴۰۰ د⁻¹ ۲۰۰ د) و پیک G در محدوده (¹⁻ ۱۵۰ د) در محدوده نمودار (۵) ۶ مشاهده می شود [۱۷، ۱۶]. در طیف رامان مربوط به ضخامت ۱۰ nm دا پیکهای RBM مشاهده نمی شود که بیانگر آن است نموارلولههای کربنی افزایش پیدا کرده که منجر به رشد MWCTs شده با است که افزایش قطرنانوذرات CO و ساختارهای کربنی سنتز شده با standar که افزایش قطرنانوذرات CO و ساختارهای کربنی سنتز شده با

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

همان گونه که نمودار (b) ۶ نشان می دهد، در طیف رامان مربوط به نانولوله های کربنی سنتز شده با همه ضخامت های مورد آزمایش نسبت شدت پیک D که در محدوده ^۲-۱۴۰۰ دست طاهر می شود از شدت پیک G که در محدوده ^۲-۱۶۰۰ دست گزارش شده است بیشتر است. نسبت I_D/I_G که معیاری از بی نظمی ها و نقایص ساختار بلوری نانولوله های کربنی می باشد در ضخامت های ۱، ۵ و m ۲ تقریباً یکسان و در حدود ۱٫۱ می باشد که با افزایش ضخامت Co به ۱۰۰m مقدار آن به حدود ۱٫۳ افزایش پیدا کرده است که بیانگر افزایش کربن های بی شکل می باشد که با تصاویر SEM هم تأیید شد.

نانولولههای کربنی سنتز شده زیاد نبوده و میزان نواقص و کربنهای بی شکل قابل توجه می باشد که در واقع می تواند ناشی از دمای نسبتاً پایین استفاده شده به منظور سنتز باشد. گروههای دیگر هم در دماهای بیشتر از °۶۵۰ کاهش شدت پیک D به پیک G را مشاهده کردند [۱۰، ۷]. همچنین شدت قابل توجه پیک G به D [۹] نیز می تواند ناشی از دمای بسیار بالای سنتز باشد. گرچه دماهای بالا در می تواند ناشی از دمای بسیار بالای سنتز باشد. گرچه دماهای بالا در می شود اما کاهش چگالی نانولولههای کربنی سنتز شده و تشکیل ساختارهای اسپاگتی مانند از آنها و همچنین افزایش هزینههای سنتز شده و اینکه رشد عمودی آنها یا بلورین بودن آنها اهمیت داشته باشد، دمای سنتز را می توان در راستای سنتز SWNTs با ویژگی های مورد نظر تغییر داد.

بنابراین تفاوت اندازه و جزایر Co بر نرخ رشد، حل پذیری کربن در ذرات Co، چگالی و جهت سنتز نانولولههای کربنـی بـسیار تأثیرگـذار 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 شکل گیری 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

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 اسپاکتی مانند، نانولولههای کربنی سنتز شده با استفاده از ضخامت ۱۳۰ از کاتالیست ۲۵، 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

نانولولههای کربنی سنتزشده 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 می شود که با افزایش زمان به ۱۰۰ دقیقه بی نظمی ساختارهای کربنی و در هم تنیدگی نانولولههای کربنی بیشتر می شود. اما میزان آنها با افزایش زمان به ۱۲۰ دقیقه افزایش و طول نانولولههای کربنی کاهش قابل ملاحظهای داشته است. به نظر می رسد که در اکثر جایگاههای کاتالیزوری پس از رشد مؤثر نانولولههای کربنی، ادامه فرآیند سنتز و ورود اتانول به سیستم منجر به شکل گیری کربنهای نامنظم و حتی اکسایش نانولولههای سنتز شده به دلیل افزایش محتوی اکسیژن در راکتور CVD ناشی از مولکولهای اتانول می شود. بنابراین با افزایش زمان ورود اتانول به سیستم از یک مقدار بهینه نه تنها چگالی نانولولههای کربنی افزایش پیدا نمی کند بلکه کیفیت ساختارها نیز کاهش می یابد.

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

Journal of Cold



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

or Science and Technology(2013)	11 . نسریه علمی (پاژوهشی علوم و فناوری رنگ (۱۳۹۱)



شکل ۸: تصاویر a) SEM) غیرفعالشدن 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) (و (C) a nm (c).

در این پژوهش مشخص شد که گاز حامل Ar هم عامل بسیار مهمی در رشد موثر نانولولههای کربنی است و جریان گاز حامل چه در هنگام ورود هیدروکربن اتانول و چه پس از مرحله ورود هیدروکربن و در هنگام خنککردن 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 VD در شرایطی که از ضخامت ۱ و mn ۵ از کاتالیزور Co در ساختار پسی 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 مشاهد 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 می شود و در اکثر جایگاههای کاتالیستی رشد مؤثر نانولولههای کربنی صورت نمی گیرد و با کاهش چگالی نانولولههای کربنی، تنها ساختار اسپاگتی مانندی از نانولولهها تشکیل می شود و بنابراین رقیق کردن هیدروکربن اتانول با گاز آرگون به عنوان حامل ضروری است [۲۱، ۲۱].

۴_نتیجهگیری

در فرآیند سنتز نانولولههای کربنی عوامل مختلفی تأثیر گذار هستند. مشخص شد که چگالی نانولولههای کربنی سـنتز شـده بـه ضـخامت

كاتاليزور Co و زمان وابسته است. در زمان ثابت سنتز با افزايش 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 تسکیل ساختارهای اسپاگتی مانند می شود، در حالی که در ضخامت های کم امکان سنتز چگالی بالای نانولولههای کربنی منجر به رشد عمودی می شود. 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 نمی گیرد. در غیاب گاز حامل آرگون به دلیل رسوب ناگهانی چگالی بالایی از اتمهای کربن امکان رشد مؤثر نانولولههای کربنی در اکثر جایگاههای کاتالیزوری فراهم نمی شود. 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.

- 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 Zealan , 2009.
- 3. G. Korneva, Functionalization of carbon nanotubes, PhD Thesis, Drekel University, 2008.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- H. E. Unalan, M. Chhowalla, Investigation of single-walled carbon nanotube growth parameters using alcohol catalytic chemical vapour deposition. *Nanotech.* 16(2005), 2153– 2163.
- Y. Mizutani, K. Sato, T. Maruyama, S. Naritsuka, SWNT growth on Al₂O_x/Co/Al₂O_x multilayer catalyst using alcohol gas source method in high vacuum. *J. Crystal Growth.* 318(2010), 1-4.
- 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.

۵_ مراجع

- Y. Wang, Z. Luo, B. Li, S. Ho, Comparison study of catalyst nanoparticles formsation and carbon nanotube growth: support effect. J. Appl. Phys. 101(2007) ,1-8.
- 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 C₂H₂/H₂ flow rate ratio on the vertical alignment of carbon nanotubes grown by chemical vapor depositon. *Diamond & Related Materials*. 17(2008), 1502-1505.
- M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, Phonons in carbon nanotubes. Adv. Phys. 49(2000), 705-814.
- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.* 409(2005), 1-53.
- N. Inami, M. A. Mohamed, Shynthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic vapor deposition method. *Sci. Tech. Adv. Mater.* 8(2007), 292-295.
- M. H. Ruemmeli, 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.
- A. Rizzo, R. Rossi, E. Piscopiello, Effect of Fe catalyst thickness and vertical alignment of carbon nanotube grow by chemical vapor deposition. *Diamond & Related Materials*. 17(2008), 1502-1505.
- 21. M. Meyyappan, Carbon nanotube growth by PECVD: a review. *Plasma Sources Sci. Tecnol.* 12(2003), 205-216.
- 22. C. Ducati, Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 92(2002), 3299-3303.

Journal of Color Science and Technology(2013)