پنجمین کنفرانس ملی خلأ ایران
پژوهشکده علوم و صنایع غذایی
مشهد مقدس ۱۰ و ۱۱ اسفند ۹۰
Archive of SID

ساخت نانو ذرات مس و مس- آهن در محیط خلا و مقایسه اثرکاتالیستی آنها بر رشد نانولوله-های کربنی

سلیمانی، شهرام[۱]؛ **خزایی، زهرا**[۲]؛ **حنطه زاده**، محمدرضا[۲]؛ قادری، عاطفه [۳]؛ احمدی، ژیلا[٤]

[۱]دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه، مرکز هرسین

[۲]دانشکده فیزیک پلاسما ، دانشگاه آزاد اسلامی ، واحد علوم وتحقیقات ، تهران

[۳]باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه

[٤]دانشگاه پیام نور واحد پرند

چکیده

با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی، نانوذرات مس و نانوذرات دولایه‌ایی مس-آهن در محیط خلا، به‌عنوان پایه‌کاتالیستی برای رشد نانولوله‌های کربنی ساخته شدند. با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ نیروی‌اتمی(AFM)، پراش پرتوX، میکروسکوپ الکترونی رویشی(SEM) و طیف رامان، به بررسی کاتالیست و نانولوله-های‌کربنی، پرداخته‌شد. مقایسه این دو نوع رشد(با استفاده از پایه‌کاتالیستی آهن و مس-آهن)، نشان داد که افزودن نانوذرات مس به‌عنوان بستری از نانوذرات آهن، در بهبود رشد نانولوله‌ها، موثر واقع شدند.

Fabrication of Cu and Cu-Fe nanoparticles in vacuum and Compared Catalyst effect on synthesis Carbon Nanotubes

Solymani, Shahram[1]; Khazaee, Zahra[2], Hantehzadeh, Mohammad Reza[2], Ghaderi, Atefeh[3], Ahmadi, Zhila[4]

[1]Islamic Azad University, Kermanshah branch, Harsin Center
[2]Plasma Physics Research Center , Islamic Azad University ,Science and Research branch, Tehran , Iran
[3]Young Researchers Club, Islamic Azad University, Kermanshah branch
[4]Parand payamnoor university(ppnu)

Abstract

Nanoparticles Cu-Fe bilayers films were prepared by DC-Magnetron Sputtering method in vacuumed, and used as catalyst for growth CNT(Carbon Nano Tubes).By Atomic Force Microscopy(AFM), X ray Diffraction(XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM) and Raman Spectroscopy, the catalyst and CNTs were characterized. The comparison between two kinds of growth shows that increasing the Cu nanoparticles as substrate of Fe nanoparticles was impressive on quality and improvement of growth.

PACS No. 81.15.Ef Vacuum deposition

مقدمه

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی[۱] تلاش‌های زیادی در جهت بهبود رشد این نانوساختارها صورت گرفته است. یکی از پارامترهای مهم در رشد نانولوله‌های کربنی، نوع کاتالیست، روش تهیه آن، و انتخاب زیرلایه برای نگه‌داری بستر کاتالیستی می‌باشد. پارامترهای مذکور در مورفولوژی، اندازه، کیفیت، و مد رشد نانولوله‌ای کربنی موثر است[۲] روش‌های فیزیکی و شیمیایی گوناگونی برای ساخت کاتالیست وجود دارد، از جمله: سل-ژل، لایه‌نشانی با استفاده ازامواج رادیویی، تبخیر حرارتی و... [۳،۲] .

www.SID.ir

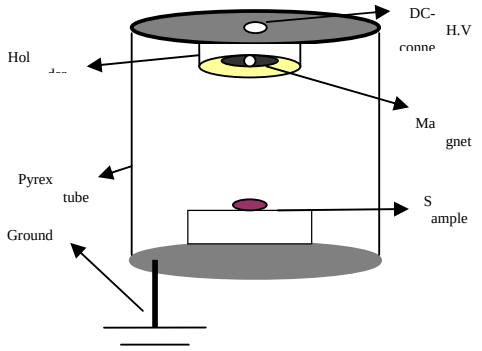
Archive of SID

در این گزارش از روش لایه‌نشانی کندوپاش‌مغناطیسی جهت ساخت پایه‌کاتالیستی استفاده شد. گاز واکنش‌دهنده جهت انجام فرآیند لایه‌نشانی، آرگن بود و از هدف مس و آهن به صورت مجزا، استفاده شد. نتایج ما نشان داد که لایه‌نازک متشکل از نانوذرات دولایه‌ایی مس-آهن و تک لایه‌ایی آهن، روی زیرلایه سیلیکنی رسوب نمود و به عنوان پایه‌کاتالیستی جهت رشد نانولوله‌های کربنی استفاده شد. این لایه‌کاتالیستی در سیستم نشست بخار شیمیایی حرارتی(TCVD) به مدت ۹ دقیقه جهت انجام فرآیند رشد نانولوله‌های کربنی قرار داده شد. هدف از مدت زمان کم رشد نانولوله‌ها این بود که اثر رشد نانولوله‌ها بر روی نانوکاتالیست‌های دولایه‌ایی مس-آهن و تک لایه‌ایی آهن، مقایسه شوند. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) نشان داد که افزودن نانوذرات‌مس به عنوان بستری از نانوذرات - کاتالیستی آهن، در رشد نانولوله‌های کربنی، عامل‌موثری بوده‌است.

جزئیات آزمایش

برای ساخت نانو ذرات مس- آهن از دستگاه لایه‌نشانی کندوپاش مغناطیسی استفاده شد. دراین سیستم از دو پمپ روتاری و توربو جهت خلاء کردن محفظه استفاده شد. محفظه شامل دو الکترود با مساحت های مختلف می باشد. الکترود کوچکتر(الکترود هدف مس و آهن) به شعاع ۸ سانتی متر است که به منبع DC متصل است و الکترود دیگر به زمین متصل است. فاصله بین الکترودها، ۲ سانتی متر می باشد. زیر لایه های شیشه و سیلیکن روی الکترود متصل به زمین گذاشته شد. محفظه با استفاده از پمپ های روتاری و توربو تا فشار ۸×۱۰^{-۵} تور قبل از لایه نشانی خلاء شد و سپس فشار محفظه با گاز آرگون به فشار لایه نشانی مورد نظر به ۶×۱۰^{-۲} تور، رسید و توان DC اعمال شد و عمل لایه نشانی در دمای اتاق صورت پذیرفت. عمل لایه‌نشانی در خلا به این صورت بود که ابتدا نانوذرات مس بر روی شیشه و سیلیکن و سپس در مرحله‌بعدی، نانوذرات آهن بر روی نانوذرات مس ساخته‌شده، لایه‌نشانی شد. مس در توان ثابت ۱۶ وات، فشار اولیه ۶×۱۰^{-۲}تور، و در زمان ۲۵ دقیقه، و لایه لایه‌نشانی شد.

نمایی از محفظه لایه نشانی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. نمای محفظه ی لایه نشانی

بعد از لایه نشانی مس روی زیر لایه ها از هدف آهنی استفاده کردیم و آهن را با اعمال توان ۲۰ وات و فشار اولیه ۶×۱۰^{-۲} تور، در زمان های ۷ و ۱۰ دقیقه بر روی لایه مس لایه نشانی کردیم. ضخامت لایه مسی ۹۰نانومتر و ضخامت لایه آهن ۷ و ۱۰دقیقه ای به ترتیب، حدود ۲۰ و ۳۵ نانومتر، تعیین گردید.

محصول این مرحله به سیستم نشست بخار شیمیایی حرارتی منتقل شد تا بعنوان پایه کاتالیستی برای رشد نانولوله های کربنی مورد استفاده قرار گیرد .در دستگاه نشست بخار شیمیایی حرارتی، گاز اسیتیلن به عنوان منبع کربنی با فلوی ۵۰ سی سی بر دقیقه و گاز آمونیاک به عنوان گاز حامل با فلوی ۱۰ سی سی بر دقیقه و در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد وبه مدت ۹ دقیقه از روی لایه مزبور عبور می‌کند .سپس فلوی گاز هیدروکربنی و گازحامل را قطع و گاز آرگون وارد سیستم می‌شود تا در حضور آن، محصولات بدست آمده سرد شوند .

بااستفاده از میکروسکوپ نیروی‌اتمی(AFM) به بررسی توپوگرافی نمونه‌های مس-آهن پرداخته شد. از طیف‌سنجی پراش پرتو x برای بررسی ساختارکریستالی این نانوذرات استفاده شد و از ابزار تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و طیف سنجی رامان برای مشخصه یابی نانولوله‌های بدست آمده استفاده شد.

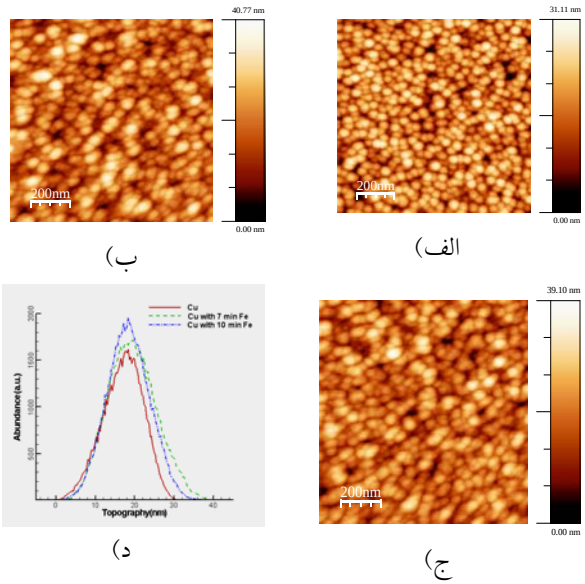
نتایج و بحث

تصویر AFM و نمودار تغییرات توپوگرافی از نمونه مس بدون لایه‌نشانی(پوشش) آهن، مس با ۷ و ۱۰ دقیقه لایه-نشانی(پوشش) آهن در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل۲.د،

www.SID.ir

Archive of SID

نمودار توپوگرافی سطح می‌باشد که اطلاعات این نمودار از آنالیز AFM استخراج شده‌است. همانطور که پیداست پهنای نمودار-گوسی، در نمونه مس، کم می‌باشد که نمایانگر یکنواخت بودن توزیع اندازه‌ذرات در سطح می‌باشد که بیشترین اندازه‌ی نانوذرات در محدوده ۱۵ تا ۲۰ نانومتر می‌باشد. در نمونه مس-آهن پهنای-گوسی، بیشتر شده و به این معنا می‌باشد که برطبق محورافقی، میزان تغییرات توپوگرافی سطح، بیشتر می‌باشد که تصاویر AFM این موضوع را تایید می‌کنند و نیز با توجه به نمودار(محور عمودی)، فراوانی ذرات در نمونه مس-آهن از مس بیشتر شده است[٤].



(ب) (الف)

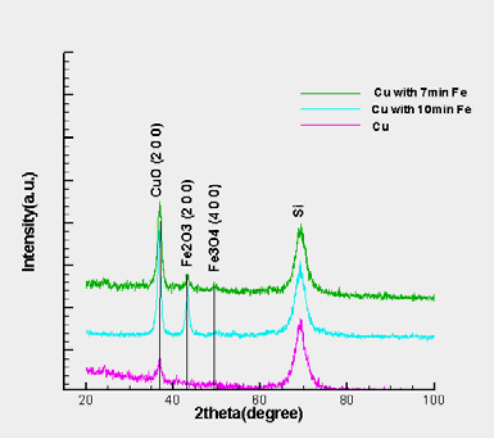
(د) (ج)

شکل ۲. تصاویر AFM، (الف)- مربوط به مس (ب)- مس با ۷ دقیقه آهن (ج)- مس با ۱۰دقیقه آهن (د)- نمودار توپوگرافی

از طیف پراش پرتو X به منظور آنالیز فازی استفاده می شود. این کار از طریق پردازش و آنالیز پرتو X بازگشتی از سطح نمونه امکان پذیر است. برای یک نمونه پلی کریستالی نمودار حاصل از پراش پرتو X شامل یک سری از پیک هایی است که با توجه به شدت و موقعیت این پیک ها می توان، نمونه را آنالیز کرد. با توجه به ساختار مرجع ثبت شده در نرم افزار مربوط به دستگاه ارائه دهنده طیف های XRD و کارت های استاندارد موجود ترکیبات مس و آهن تایید می شود.

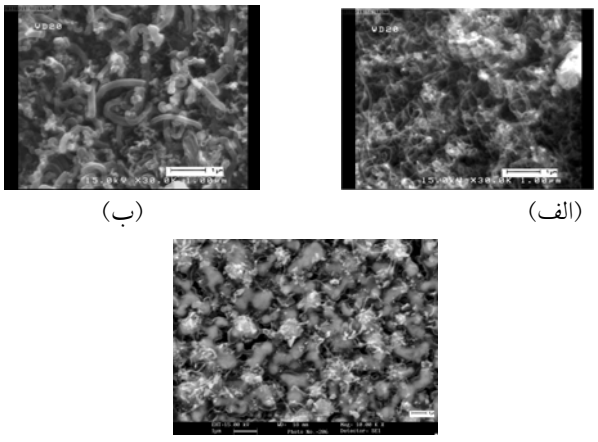
در شکل ۳. طیف XRD مربوط به لایه آهن پوشش داده شده بر روی لایه مس پس از هفت و ده دقیقه نشان داده شده است.

همانطور که در شکل دیده می شود فازهای اکسید مس وآهن در محدوده زوایای ۳۷ ، ٤۳ ، و ٤۹ درجه قابل رویت است. همچنین فاز زیر لایه سیلیکون در زاویه ٦۷ درجه دیده می شود.



شکل ۳. طیف XRD ، لایه مس و مس با ۷و۱۰ دقیقه آهن

شکل٤ تصاویر SEM سطح لایه کاتالیستی نانوذرات آهن و مس-آهن را بعد از عملیات نشست بخار شیمیایی حرارتی جهت فرآیند رشد نانولوله‌های‌کربنی نشان می‌دهد.



(ب) (الف)

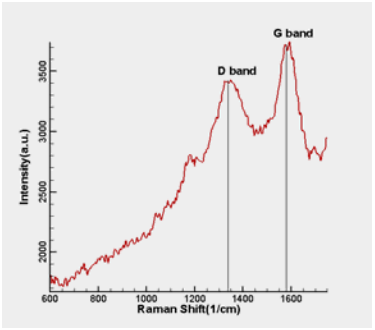
(ج)

شکل ٤. نانولوله‌های سنتزشده بااستفاده از پایه‌کاتالیستی (الف)- نانوذرات مس با ۷دقیقه لایه‌نشانی (پوشش) آهن (مقیاس ۱میکرومتر) (ب)- نانوذرات مس با ۱۰ دقیقه لایه‌نشانی (پوشش) آهن (مقیاس ۱میکرومتر) (ج)- نانوذرات آهن(مقیاس ۱میکرومتر)

www.SID.ir

Archive of SID

در شکل٤. (الف) و (ب) می‌بینیم که نانولوله‌های‌کربنی با-استفاده از پایه‌کاتالیستی نانوذرات مس-آهن رشد کرده‌اند. نانولوله-های رشد کرده با استفاده از پایه‌کاتالیستی نانوذرات مس با ۱۰ دقیقه لایه‌نشانی (پوشش) آهن می‌بینیم که قطر این نانولوله‌ها در مقایسه با نانولوله‌های رشد کرده با استفاده از پایه‌کاتالیستی نانوذرات مس با ۷ دقیقه لایه‌نشانی (پوشش) آهن، بزرگتر می‌باشد که دلیل آن را می‌توانیم به اندازه ذرات‌کاتالیستی نسبت داد که همانطور از تصاویر AFM در شکل۲. پیداست اندازه نانوذرات در شکل ۲.(ج) بزرگتر می‌باشد. شکل ۵.(ج) که از نانوذرات آهن به عنوان کاتالیست استفاده کردیم، می‌بینیم که نانولوله‌کربنی در حال شکل گرفتن می‌باشند اما به دلیل اینکه زمان کافی برای رشد نداده-ایم و پیوندهای کربنی در گاز کربنی(استیلن)، فرصت تجزیه پیدا نکرده‌اند به خوبی شکل نگرفته‌اند اما زمانی که نانوذرات مس به-عنوان بستری از نانوکاتالیست‌های آهن قرار می‌گیرند در همان زمان رشد، نانولوله‌های کربنی شکل می‌گیرند و در بهبود رشد نانولوله‌ها، موثر واقع می‌شوند. یکی‌از دلایل این موضوع می‌تواند اینگونه شرح داده شود که نانوذرات مس، نفوذ کربن را در سیستم نشست بخار شیمیایی، به داخل نانوکاتالیست‌های آهن، بهبود می‌بخشد و پیوندهای کربن-کربن در گاز کربنی، سریعتر و بیشتر شکسته شوند و در نتیجه نانولوله‌های کربنی تشکیل می-شوند. طیف رامان نانولوله‌های کربنی با استفاده از لایه‌کاتالیستی نانوذرات مس-آهن در شکل۵. نشان داده شده است. قله‌هایی‌که‌در محدود$1356cm^{-1}$و $1590cm^{-1}$ قراردارندکه‌به‌ترتیب باندG(باندگرافیتی)وباندD(باندنقایص)نانولوله‌های‌کربنی مربوط می‌شوند.



شکل ۵. طیف رامان نانولوله‌های کربنی تولید شده با استفاده از پایه کاتالیستی نانوذرات مس-آهن

نتیجه گیری :

با استفاده از روش لایه‌نشانی کندوپاش مغناطیسی، نانوذرات مس و مس-آهن با توزیع اندازه ذرات تقریبا یکنواخت، در محیط خلا، ساخته شد که درحضور گاز کربنی استیلن، مشاهده شد که فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست‌های دولایه‌ای مس-آهن در مقایسه با نانوکاتالیست‌های آهن، در مدت زمان رشد ۹ دقیقه، بهتر بوده است و نانوذرات مس، به‌عنوان بستری از نانوذرات آهن در بهبود رشد نانولوله‌های کربنی موثر واقع‌شدند.

سپاسگزاری

از همکاری خانم میلانی و خانم عشقی، صمیمانه تشکر می‌کنیم.

مرجع‌ها

[۱] Ijima, S. Helical Microtubles of ghaphitic carbon, *Nature* **354**(1991) 56-58

[۲]A .C. Dupuis; “The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review”; *Progress in Materials Science*, **50** (2005) 929-961

[۳] T.Ghodselahi,M.A.Vesaghi,A.Gelali,H.Zahrabi, S.Solaymani , *Appliead surface science, B* **387** (2011) 281-286

[٤] A. Ghaderi, S.M. Elahi, S. Solaymani, S. Bahrami, A.E. Khalili, *Prammana journal, in press*

www.SID.ir