

## بررسی تاثیر ضخامت لایه ی کاتالیست و آهنگ ورود جریان بخار اتانول به محفظه واکنش، در رشد نانولوله های کربنی موازی به روش رسوب شیمیایی بخار

اژتیان، رسول؛ رحیمی، آزاده؛ نخعی، موسی

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، نارمک، تهران

### چکیده

نانولوله های کربنی موازی با روش رسوب شیمیایی بخار و با استفاده از لایه نشانی کاتالیست کبالت بر روی لایه ی محافظ اکسید آلومینیوم، سنتز گردیدند. در حین رشد ترکیبی از گازهای آرگون و بخار اتانول مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر آهنگ ورود جریان گاز هیدروکربن (اتانول)، بر روی طول و چگالی نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار گرفت. به دست آمد که در فشار ثابت  $20 \text{ mmHg}$ ، با افزایش نرخ ورود بخار اتانول به محفظه تا مقدار حدود  $1/6 \text{ mol.min}^{-1}$  چگالی و همچنین طول نانولوله ها افزایش، و سپس برای مقادیر بیشتر آهنگ ورود جریان اتانول، کاهش می یابد. همچنین قطر، طول و چگالی نانولوله های کربنی با تغییر ضخامت لایه ی کاتالیست قابل کنترل است. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بدست آوردن اطلاعاتی از طول، چگالی و قطر نانولوله ها تحت شرایط مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

## Effect of the catalyst layer thickness and the rate of ethanol vapor entering the chamber, on the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition

Ejeian, Rasul ; Rahimi, Azadeh; Nakhaee, mousa

Physics Department, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran

### Abstract

Vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) using Cobalt (Co) catalyst supported by Aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) layer. A mixture of the gases of ethanol vapor and argon was used during the growth. The effect of the rate of hydrocarbon gas (ethanol) entering the chamber, on the length and density of carbon nanotubes were studied. We found that in a fixed pressure of  $20 \text{ mmHg}$ , by increasing the rate of ethanol vapor, the density and also the length of nanotubes increases up to approximate rate of  $1.6 \text{ mol/min}$ , and then decreases for higher rates of ethanol. Also, It was found that the diameter, length and density of the nanotubes are controlled by the thickness of the catalyst layer. Scanning electron microscopy (SEM) were utilized to provide information of the length, density and diameter of CNTs under various conditions.

PACS NO. 81.15.Ef

### مقدمه

حسگرهای شیمیایی، در سلول های خورشیدی با جایگزینی لایه ی نازک ITO به عنوان الکتروود شفاف، و به عنوان پذیرنده ی الکترون و یا حفره [۱،۲،۳،۴]. در بسیاری از این کاربردها، نیاز است که طول و چگالی نانولوله های کربنی کنترل شود. به عنوان مثال در الکترودهای

نانولوله های کربنی دارای خواص و کاربردهای بسیار و منحصر به فردی می باشند، از آن جمله: در تصفیه ی آب با حذف آلاینده های آلی آب، جذب و جداسازی گازهای مختلف،

حدود  $2 \times 10^{-6}$  mmHg برقرار شد. با رسوب فیزیکی بخار کبالت، لایه ی نازکی از این کاتالیست به ضخامت های  $1/3$  nm بر روی لایه ی اکسید آلومینیوم، که نقش محافظ را برای ذرات کاتالیست ایفا می کند، لایه نشانی شد. ضخامت لایه های رسوب یافته در هر مرحله توسط ضخامت سنج کریستال کوآرتز اندازه گیری شده و در نمایشگر دیجیتالی نمایش داده شد. پس از لایه نشانی کاتالیست و شکستن خلاء دستگاه PVD، زیر لایه ها به درون لوله ی کوآرتز با قطر داخلی  $2/1$  cm انتقال داده شده و وارد کوره ی CVD شدند. سیستم، تحت خلاء ایجاد شده با پمپ روتاری قرار گرفت و در حین افزایش دمای کوره تا دمای سنتز نانولوله های کربنی، گاز آرگون با نرخ  $100$  Sccm وارد محفظه شد. به منظور شکل گیری جزایر کاتالیستی، پس از رسیدن به دمای رشد  $^{\circ}\text{C}$   $1000$ ، لایه ها به مدت  $15$  دقیقه و در حضور جریان آرگون در همین دما نگه داشته شدند و سپس رشد نانولوله های کربنی با ورود بخار اتانول و در حضور آرگون، تحت فشار  $20$  mmHg به مدت  $25$  min انجام شد.

از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) برای بررسی اندازه ی جزایر کاتالیستی، طول، چگالی و قطر نانولوله های کربنی، و همچنین از اسپکتروسکپی رامان جهت سنجش میزان ناخالصی نانولوله های کربنی و تک دیواره بودن آن ها استفاده شد.

### بحث و نتایج

شکل ۱ تشکیل جزایر کاتالیستی را پس از  $15$  دقیقه عملیات حرارتی در دمای  $^{\circ}\text{C}$   $600$  نشان می دهد. به علت تنش سطحی ناشی از اختلاف ضریب انبساط گرمایی Si و Co، لایه ی کبالت تشکیل جزایر کوچکی می دهد [۸]. این جزایر محل های مناسب برای شکل گیری نانولوله های کربنی را تشکیل خواهند داد و ابعاد این جزایر وابستگی مستقیم به ضخامت لایه ی کاتالیست دارد. به طوری که برای لایه ی کبالت به ضخامت  $1$  نانومتر، حدود  $20$  nm، و برای ضخامت  $3$  nm، در حدود  $40$  nm می باشد.

ساخته شده با نانولوله های کربنی چند دیواره برای سلول های خورشیدی آلی، به چگالی کمی از آن ها نیاز است [۵].

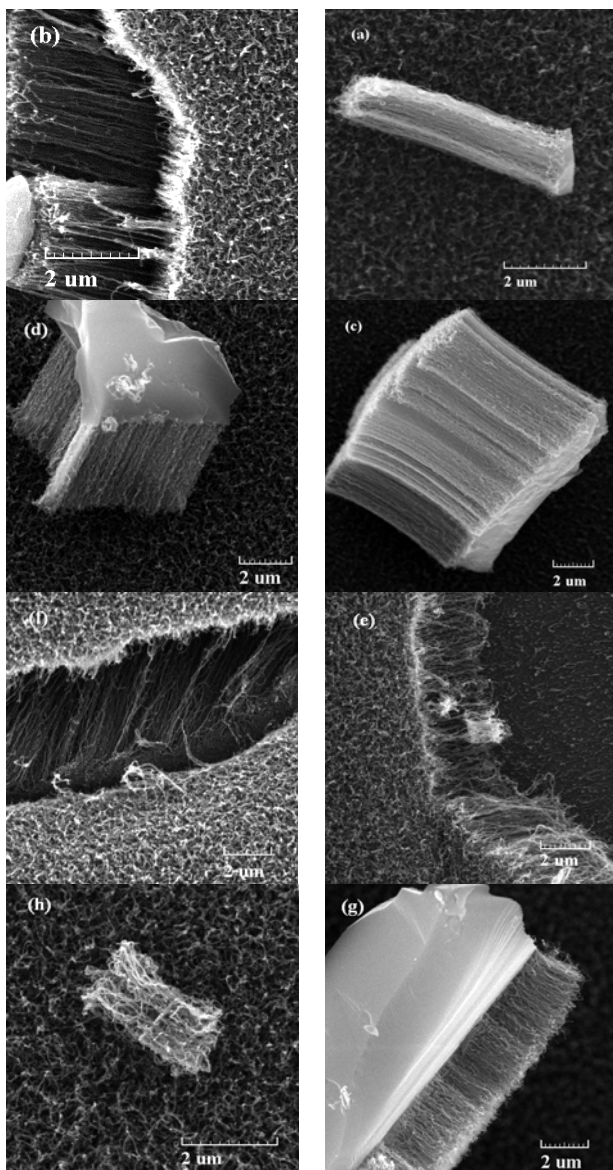
سنتز نانولوله های کربنی عمدتاً به سه روش صورت می پذیرد: تخلیه ی قوس الکتریکی، کند و پاش لیزری، و رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۶]. رسوب شیمیایی بخار معمول ترین روش برای رشد نانولوله ی کربنی می باشد. در این روش، ذرات کاتالیست که به صورت لایه ی نازکی تحت خلاء بالا رسوب داده شده اند، به عنوان مراکز رشد نانولوله های کربنی عمل می کنند. در حالت کلی، مقداری آمورف کربنی نیز در طی فرایند رسوب شیمیایی بخار بر روی ذرات کاتالیست رسوب می کنند. در رسوب شیمیایی بخار اتانول، به علت وجود میزان کمی اکسیژن در مولکول های آن، اتم های اکسیژن به عنوان اکسیدکننده های ضعیفی عمل کرده و باعث حذف لایه ی کربن آمورف رسوب یافته بر روی ذرات کاتالیست می شوند [۷]. بنابراین، نانولوله های تولید شده با بخار این ماده دارای میزان ناخالصی کمتری نسبت به سایر هیدروکربن ها می باشند.

فرایند رشد نانولوله های کربنی به پارامترهای متعددی وابسته است. از جمله: فشار محفظه واکنش، دما، نرخ ورود گازها به محفظه، ضخامت لایه ی کاتالیست و زمان رشد. در این تحقیق، طول و چگالی نانولوله های کربنی موازی تک دیواره ی سنتز شده، به صورت تابعی از ضخامت لایه ی کاتالیست و همچنین آهنگ ورود جریان اتانول به محفظه، تحت فشار  $20$  میلیمتر جیوه بررسی شد.

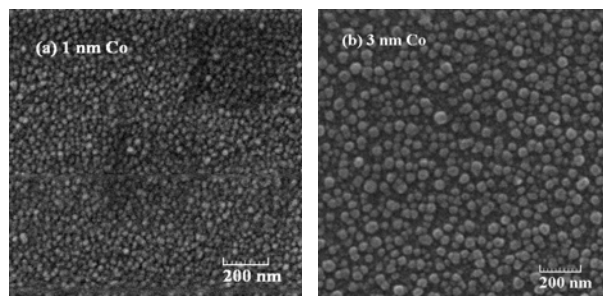
### روش آزمایش

نانولوله های کربنی موازی، به روش رسوب شیمیایی بخار اتانول رشد یافتند. در مرحله ی اول، لایه ی نازک آلومینیوم به ضخامت  $20$  نانومتر به روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) در خلاء حدود  $2 \times 10^{-6}$  mmHg بر روی زیرلایه ی سیلیکون تک کریستال نوع p با جهت بلوری  $(100)$  لایه نشانی شد. با شکستن خلاء و ورود اکسیژن به محفظه، لایه ی اکسید آلومینیوم تشکیل شده و سپس مجدداً شرایط خلاء در طی دو مرحله توسط پمپ های روتاری (تا خلاء  $10^{-2}$  mmHg)، و پمپ دیفیوژن (تا خلاء

تولید شده در شرایط کاملاً یکسان بر روی کبالت ۳ nm کوتاه تر از ۱ nm باشد. مقایسه ی تصاویر شکل ۲ برای آهنگ جریان های اتانول یکسان و ضخامت های مختلف، موید این مطلب است.



شکل ۲. تصاویر SEM نانولوله های کربنی موازی سنتز شده در فشار ۲۰ mmHg و زمان رشد ۲۵ min با آهنگ ورود اتانول (a)  $1 \text{ mol.min}^{-1}$  (b)  $0.3 \text{ mol.min}^{-1}$  (c)  $1 \text{ mol.min}^{-1}$  (d)  $1/6 \text{ mol.min}^{-1}$  (e)  $0.3 \text{ mol.min}^{-1}$  (f)  $0.3 \text{ mol.min}^{-1}$  (g)  $1/6 \text{ mol.min}^{-1}$  (h)  $1/6 \text{ mol.min}^{-1}$  (i)  $2/6 \text{ mol.min}^{-1}$  برای ضخامت ۰.۳ nm

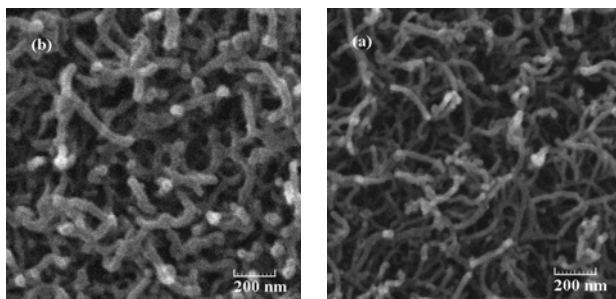


شکل ۱. تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر، از تشکیل نانوجایز کبالت پس از ۱۵ min عملیات حرارتی در دمای  $600^\circ\text{C}$  و فشار ۲۰ mmHg. (a)  $1 \text{ nm Co}$  (b)  $3 \text{ nm Co}$

جهت بررسی تاثیر آهنگ ورود جریان بخار اتانول در رشد نانولوله های کربنی، ۴ نرخ گوناگون در فشار ثابت ۲۰ mmHg و به همراه جریان آرگون  $100 \text{ Sccm}$ ، و با دو ضخامت  $1/3 \text{ nm}$  مورد آزمایش قرار گرفت. شکل ۲ وابستگی طول نانولوله های کربنی سنتز شده را به آهنگ ورود اتانول به محفظه نشان می دهد. به وضوح مشخص است که تا نرخ  $1/6 \text{ mmHg}$  برای هر یک از ضخامت ها، طول نانولوله های کربنی با زیاد نرخ ورود اتانول افزایش می یابد. همچنین با افزایش تعداد اتم های کربن موجود در محفظه، هر جایگاه کاتالیستی شانس بیشتری برای برخورد با اتم های کربن، تشکیل پیوند و شکل گیری مرکزی برای رشد نانولوله ی کربنی خواهد داشت. بنابراین با زیاد جریان ورود اتانول به محفظه در فشار ثابت ۲۰ mmHg، چگالی نانولوله ها نیز افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر نرخ اتانول به مقدار  $2/6 \text{ mol.min}^{-1}$  کاهش قابل ملاحظه ای در طول و چگالی نانولوله های کربنی مشاهده می شود. این امر می تواند به علت زیاد بیش از حد میزان اکسیژن موجود در محفظه و اکسید شدن قسمتی از نانولوله ها باشد.

همان طور که در شکل ۳ به وضوح دیده می شود، با افزایش ضخامت لایه ی کاتالیست از مقدار ۱ nm به ۳ nm، به علت اندازه ی بزرگتر جزایر کاتالیستی، قطر نانولوله های کربنی افزایش پیدا می کند. بنابراین انتظار داریم به دلیل قطر بیشتر، نرخ رشد نانولوله ها برای ضخامت کاتالیست ۳ nm، کمتر از نرخ رشد آن ها برای ضخامت ۱ nm باشد و در نتیجه طول نانولوله های

- [۶] M. L. Terranova, V. Sessa and M. Rossi, 'The world of carbon nanotubes: an overview of CVD growth methodologies', *Chem. Vapor Deposition*, **12** (2006) 315.
- [۷] Myung Gwan Hahm, Young-Kyun Kwon, Eunah Lee, Chi Won Ahn, and Yung Joon Jung, 'Diameter Selective Growth of Vertically Aligned Single Walled Carbon Nanotubes and Study on Their Growth Mechanism', *J. Phys. Chem. C*, **44** (2008) 112
- [۸] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, 'Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly', *Appl. Phys*, **97** (2005) 041301 .



شکل ۳. تصویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر، از نانولوله های کربنی رشد یافته در فشار ۲۰ mmHg و نرخ ورود اتانول  $1/3 \text{ mol.min}^{-1}$  با کاتالیست کبالت به ضخامت (a) ۱ nm ، (b) ۳ nm.

### نتیجه گیری

با توجه به کاربرد های متنوع نانولوله های کربنی، کنترل طول و چگالی آن ها نیازی بدیهی به نظر می رسد. تاثیر نرخ ورود بخار اتانول و ضخامت کاتالیست بر رشد نانولوله های کربنی موازی روی زیرلایه سیلیکون مورد بررسی قرار گرفت. در یک فشار ثابت، ضخامت کاتالیست و در نتیجه اندازه ی جزایر عامل تاثیر گذار بر نرخ رشد نانولوله ها و قطر آن ها می باشد. در فشار ثابت ۲۰ mmHg، طول نانولوله های کربنی با افزایش آهنگ ورود اتانول به طور نسبی بیشتر شده و در حالت بهینه برای کاتالیست کبالت ۱ nm به حدود ۹ میکرومتر رسید.

### مرجع ها

- [۱] K. Balasubramanian, M. Burghard, 'Biosensors based on carbon nanotubes', *Anal Bioanal. Chem*, **385**, (2006) 452 .
- [۲] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami et al., 'Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes', *Science*, **287** (2000) 1801.
- [۳] C. H. P. Poa, S. J. Henley, G. Y. Chen, A. A. D. T. Adikaari, C. E. Giusca, and S. R. P. Silvaa, 'Growth and field emission properties of vertically aligned carbon nanofibers', *Appl. Phys*, **97** (2005) 114308 .
- [۴] <http://www.persian-ab.com/?paged=8>
- [۵] Anthony J. Miller, Ross A. Hatton, G. Y. Chen, and S.Ravi P.Silva, 'Carbon nanotubes grown on In2O3:Sn glass as large area electrodes for organic photovoltaics', *Appl. Phys*, **90** (2007) 023105 .