

بررسی تاثیر دمای رآکتور بر رشد نانولوله های کربنی با کاتالیست آهن به روش رسوب بخار

شیمیایی در فشار ۱۰ میلی متر جیوه

گل آبادی ، مریم؛ اژتیان، رسول ؛ نخعی بدر آبادی ، موسی

گروه فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران ، نارمک ، تهران

چکیده

رشد نانولوله های کربنی بر روی لایه های کاتالیستی در فشار ۱۰ میلی متر جیوه رآکتور به روش انباشت بخار شیمیایی (CVD) انجام شد. در این مقاله رشد نانولوله های کربنی با استفاده از لایه نازک ۱ نانومتری از کاتالیست آهن بر روی لایه سدکننده اکسید آلومینیوم Al_2O_3 و زیر لایه بلور سیلیسیم (۱۰۰) نوع p در حضور بخار اتانول به عنوان منبع هیدروکربن و گاز حامل آرگون با سیستم رسوب بخار شیمیایی حرارتی توضیح داده میشود. تاثیر دمای رآکتور بر طول و کیفیت نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی ها بیان می کنند که در فشار محفظه ۱۰ میلی متر جیوه، دمای بهینه برای رشد نانولوله های کربنی توسط بخار اتانول ۶۵۵ درجه سانتی گراد می باشد که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در این دما نانولوله هایی با طول و کیفیت بهینه را نشان می دهند.

The Reactor Temperature Effect on Carbon Nanotubes Growth on Iron Catalyst by Using Chemical Vapor Deposition at 10 mmHg Pressure of Chamber

Maryam Golabadi ; Rasul Ajeian ; Musa Nakhaiebadrabadi

Department of Physics, Iran University of Science & Technology , Narmak , Tehran

Abstract

Carbon nanotubes were grown on a thin Iron catalyst layer in a chemical vapor deposition reactor (CVD) by chamber pressure of 10 mmHg. In this paper we reported the grow of carbon nanotubes by using 1nm Iron catalyst on Aluminum oxide buffer Al_2O_3 layer of Si p-type (100) substrate and ethanol vapor as carbon source and Argon carrier gas in a thermal chemical vapor deposition (CVD). We studied chamber temperature on length and quality of carbon nanotubes. The results explained that in 10 mmHg pressure, the temperature for optimum carbon nanotubes growth by ethanol vapor and iron catalyst is 655°C. Scanning Electron Microscopy (SEM) shows carbon nanotubes in this temperature have better length and quality.

81.15.Ef Vacuum deposition

به عنوان دیود های نیمرسانا در سلول های خورشیدی آلی. برای سنتز نانولوله های کربنی سه روش اساسی وجود دارد: قوس الکتریکی، لیزر و رسوب بخار شیمیایی. با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی امکان تنظیم خوب و تعیین دقیق محل رشد نانولوله های کربنی با استفاده از انواع کاتالیست ها وجود دارد [۵] همچنین با بهینه کردن شرایط رشد می توان نانولوله های کربنی تک دیواره تولید کرد [۶]. در سنتز نانولوله های کربنی به این روش پارامترهای

مقدمه

با کشف نانولوله های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما [۱] این ساختارها به دلیل خواص خارق العاده مکانیکی [۲]، الکتریکی [۳] و اپتیکی [۴] بسیار مورد توجه قرار گرفتند. کاربرد نانولوله های کربنی در صنایع گوناگون به سرعت روبه افزایش است. از مهمترین کاربردهای آنها عبارتند از: ساخت ترانزیستورهای تابش میدانی، استفاده در سنسورهای شناسایی گاز و بکارگیری آنها

مسمومیت و آلودگی کاتالیست آهن استفاده شد. مجدداً محفظه سیستم را خلاء کرده و با رسیدن فشار سیستم به 2×10^{-6} میلی بار لایه نازک ۱ نانومتری از آهن را بر روی اکسید آلومینیوم لایه نشانی شد. ضخامت لایه های انباشته شده در هر مرحله توسط ضخامت سنج کریستال کوآرتز اندازه گیری می شود. برای سنتز نانولوله های کربنی زیر لایه های همراه با کاتالیست را در مرکز لوله کوآرتز راکتور (به قطر ۲ سانتی متر) قرار داده شد. در مرحله بعد لوله راکتور توسط پمپ چرخشی تا فشار 10^{-3} میلی متر جیوه تخلیه شد. سپس با باز کردن شیر گاز آرگون، در مدت زمانی که دمای محفظه راکتور به دمای رشد مورد نظر می رسد گاز آرگون با نرخ 100 میلی لیتر/دقیقه وارد محفظه می شود. پس از آنکه 15 دقیقه عملیات بازیخت برای تشکیل نانوذرات بر روی زیر لایه ها انجام شد، به مدت 30 دقیقه بخار اتانول (با خلوص 99.95% شرکت مرک) به عنوان منبع هیدروکربن با نرخ 0.8 میلی لیتر/دقیقه وارد محفظه شد. در آزمایش های مختلف دمای محفظه راکتور را در مقادیر 580 ، 650 و 730 درجه سانتی گراد ثابت نگه داشتیم. پس از اتمام 30 دقیقه زمان رشد شیر ورود اتانول بسته شده و در حالیکه گاز خنثی آرگون با نرخ 100 میلی لیتر/دقیقه همچنان جریان داشت، راکتور تا دمای محیط به آرامی خنک شد. برای بررسی مورفولوژی سطح، طوط و کیفیت نانولوله های کربنی سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده کردیم.

نتیجه گیری

شکل ۱. (الف - ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانولوله های کربنی سنتز شده در دماهای مختلف در فشار 10^{-6} میلیمتر جیوه بر روی کاتالیست $Si/Al_2O_3/Fe$ با بزرگ نمایی 3000 برابر را نشان می دهد.

در دمای 580 درجه سانتی گراد (شکل ۱-الف) نانولوله های کربنی در هم تنیده با طول های کمتر از 1 میکرومتر مشاهده می شود که در برخی نقاط می توان کربن های بی شکل رشد یافته را نیز مشاهده کرد.

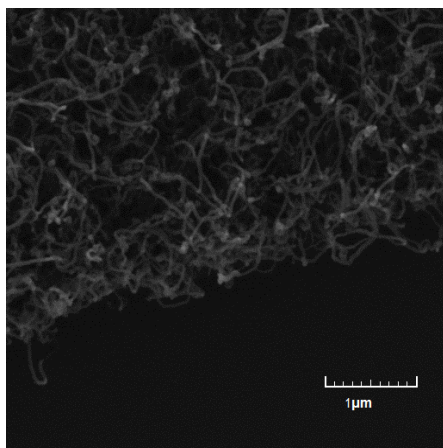
گوناگونی نظیر نوع لایه کاتالیستی، اندازه ذرات کاتالیست، مدت زمان رشد، دمای محفظه، نوع هیدروکربن، نرخ ورود هیدروکربن، جریان گاز حامل و... موثر می باشند.

دمای ایده ال برای رشد نانولوله های کربنی به فاکتور های مختلفی بستگی دارد. رشد نانولوله های کربنی به روش رسوب بخار شیمیایی باید در محیطی که کمترین میزان اکسیژن را داراست صورت گیرد در غیر این صورت نانولوله های سنتز شده در دمای مورد نظر اکسید خواهند شد. عموماً نانولوله های کربنی در بازه دمایی 550 تا 1000 درجه سانتی گراد رشد می کنند [۷]. برای رشد نانولوله ابتدا لایه کاتالیستی بر اثر اعمال حرارت در محیط خنثی به جزایر و نانوذرات رشد نانولوله تبدیل می شود. پس از ورود بخارات اتانول این هیدروکربن در دما های بالای راکتور به خوشه های کربنی و یا اتم های کربن تجزیه شده و بر روی زیر لایه رسوب میکنند. در اثر فعل و انفعال کربن با ذرات کاتالیست، که بعنوان نطفه رشد نانولوله عمل میکنند، رشد ساختار استوانه ای نانولوله های کربنی بر روی این ذرات و جزایر شروع و تا زمانیکه نانوذرات خاصیت کاتالیستی خود را از دست نداده اند استمرار می یابد.

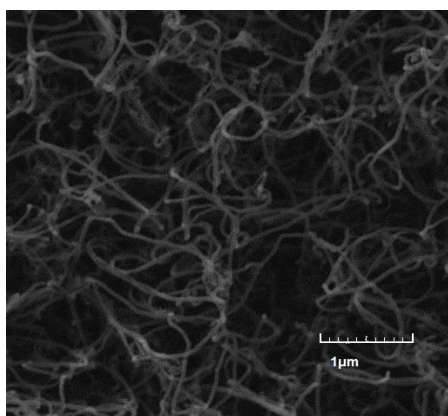
سنتز نانولوله های کربنی با کاتالیست آهن و هیدروکربن هایی نظیر گاز استیلن و اتیلن توسط بسیاری از گروه ها انجام و گزارش شده است [۸،۹]. در این کار به دلیل قیمت ارزان و ضریب امنیت بالای اتانول از این منبع هیدروکربن برای سنتز نانولوله ها بهره برداری شد. در این مقاله رشد نانولوله ها را در دمای 580 ، 650 و 730 درجه سانتی گراد راکتور سیستم رسوب بخار شیمیایی و با بخارات اتانول مورد بررسی قرار دادیم.

روش آزمایش

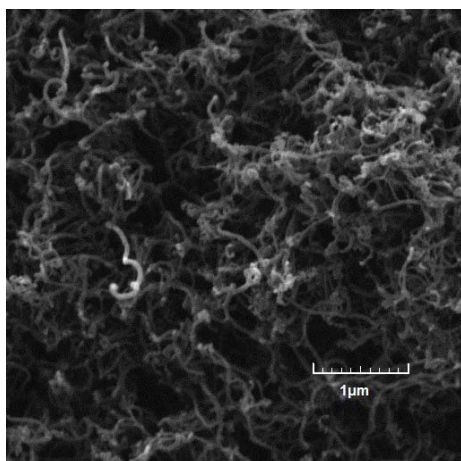
ابتدا یک لایه نازک 20 نانومتری آلومینیوم را بر روی زیر لایه سیلیکون نوع p (100) به روش انباشت فیزیکی بخار در فشار 2×10^{-6} میلی بار لایه نشانی شد و سپس با شکستن خلاء لایه آلومینیوم در معرض هوا قرار گرفت تا اکسیده شود. لایه اکسید آلومینیوم Al_2O_3 به عنوان لایه سد کننده برای جلوگیری از



الف



ب



ج

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله های کربنی در فشار ۱۰ میلی متر جیوه بر روی کاتالیست آهن در دماهای: الف) ۵۸۰ ، ب) ۶۵۵ ، ج) ۷۳۰ درجه سانتی گرا

با افزایش دما در ۶۵۵ درجه سانتی گراد (شکل ۱-ب) طول نانولوله های کربنی افزایش چشمگیری می یابند و به بیش از ۲ میکرومتر هم می رسد. همچنین از میزان کربنی های آمورف کاسته شده یا به عبارت دیگر کیفیت نانولوله های کربنی افزایش یافته است. در این دما (۶۵۵ درجه سانتی گراد) نانولوله های کربنی رشد یافته از هم جدا بوده و بر خلاف دمای ۵۸۰ درجه سانتی گراد دارای ساختار در هم تنیده نمی باشند.

وقتی دما محفظه ۷۳۰ درجه سانتی گراد بود (شکل ۱-ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد که طول نانولوله های کربنی و کیفیت آنها نسبت به دمای ۶۵۵ درجه سانتی گراد کاهش یافته و میزان آمورف های کربنی افزایش می یابد. علت این امر را باید در خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات کاتالیست، بر نحوه رشد نانولوله های کربنی جستجو کرد [۱۰]. در دمای کمتر از ۶۵۵ یعنی دمای ۵۸۰ درجه سانتی گراد به دلیل کافی نبودن میزان دما نانوذرات با اندازه مناسب شکل نگرفته اند. با افزایش دما از ۶۵۵ به ۷۳۰ درجه سانتی گراد ، با بزرگتر شدن قطر نانوذرات از خاصیت کاتالیستی آنها کاسته میشود [۱۱]. به همین دلیل اتمهای کربن دیگر نمی توانند با ذرات کاتالیستی واکنش داده و طول نانولوله ها کاهش یافته اند .

از طرفی دیگر به دلیل اینکه نرخ تجزیه شیمیایی بخاراتانول در دماهای بالا به شدت افزایش می یابد [۱۲] در دماهای بالاتر از ۶۵۵ درجه سانتی گراد وقتی نانوذرات آهن توسط تعداد زیادی اتم کربن حاصل از تجزیه شیمیایی بخار اتانول به سرعت جذب و کاتالیست توسط لایه کربنی پوشیده (کپسوله) می شود ، بسیاری از آنها خاصیت کاتالیستی خود را از دست می دهند و رشد بهینه اتفاق نمی افتد. بنابراین نانولوله های کربنی کوتاه و در هم تنیده شکل می گیرند. با توجه به تصاویر شکل ۱ ، برای رشد نانولوله های کربنی با استفاده از کاتالیست آهن و بخار اتانول دمای بهینه ی ۶۵۵ درجه سانتی گراد را پیدا کردیم که در این دما بیشترین طول را دارا بودند و آمورف های کربنی کمتری در این دما مشاهده شد.

- [۱] S. Iijima “Helical microtubes of graphitic carbon”, *Nature* , **354** (1991).
- [۲] M. Meyyappan ‘Carbon Nanotubes Science And Appilcation’, *Nasa Ames Research Center Moffett Field,CA* (2005)
- [۳] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G.Dresselhouse, and M. S. Dresselhaus (1992) “ Electronic structure of grapheme tubules based on C₆₀”, *Physical Review B*, **46**,1804.
- [۴] Mark K. Massey, Christopher Pearson, Dagou A. Zeze, Budhika G. Mendis, Michael C. Petty
' The electrical and optic al properties of oriented Langmuir-Blodgett films of single-walled carbonnanotubes', *Carbon* , **49**
- [۵]Ren,Z.F , Huang , Z.P, Wang,.D.D, Wen,J.G,Xu,j.w. *applied physics letters* , **75**, (8).
- [۶]Sinnot,S.B ., Andrews , R. Qian , D. Roa , A.M. *Chem .Phys.Letter* , **315**
- [۷] Moiala, A., A.G. Nasibulin, and E.I. Kauppinen, *The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review. Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003. **15**(42): p. S3011-S3035.
- [۸] Wan-Yu Wu, F.-Y. Teng , Jyh-Ming Ting. “The effect of an Al underlayer on Fe–Si thin film catalystsfor the improved growth of carbon nanotubes”. *Carbon* , 2011
- [۹] Ting Xu, Jianmin Miao . “Investigation of Influence of Synthesis Parameters on Length and Purity of the CNTs Grown by Thermal Chemical Vapor Deposition”. *IEEE* , **978**,2010
- [۱۰] Michael J. Behr, E. Ashley Gaulding, K. Andre Mkhoyan, and Eray S. Aydil,' Effect of hydrogen on catalyst nanoparticles in carbon nanotube growth', *Journal of Applied Physics*, **Volume 108**
- [۱۱] Anne-Claire Dupuis ' The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review', *Progress in Materials Science* **50** (2005),929–96
- [۱۲] Zhao-Yao Zhana, Ya-Ni Zhanga, Geng-Zhi Suna, Lian-Xi Zheng. “The effects of catalyst treatment on fast growth of millimeter-long multi-walled carbon nanotube arrays”. *Applied Surface Science* **257** (2011)