

الله الرحمن



دانشکده فیزیک  
گروه نانوفیزیک

جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا به روش دی الکتروفورسیس

میلاذ جهانشاهی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر علیمراد رشیدی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک


پایان نامه ارشد آقای میلاد جهانشاهی

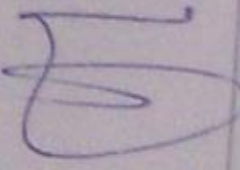
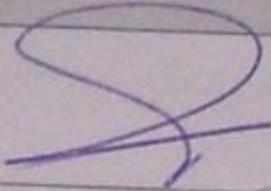
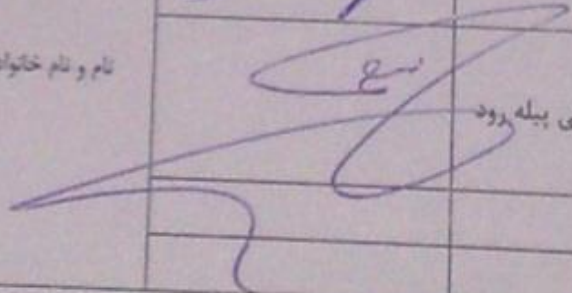
تحت عنوان:

جدا سازی نانو لوله های کربنی فلزی از نیم رسانا به روش دی الکترو فوریسی

در تاریخ ۹۰/۶/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با

درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

اعضای	اساتید مشاور:	اعضای	اساتید راهنما:
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: دکتر مرتضی ایزدی فرد
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: دکتر علیمراد رشیدی

اعضای	نماینده تحصیلات تکمیلی	اعضای	اساتید داور:
	نام و نام خانوادگی: دکتر محمد باقر رحمانی		نام و نام خانوادگی: دکتر محمد ابراهیم قاضی
			نام و نام خانوادگی: دکتر سعید حسامی پبله رود
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

این اثر را از صمیم قلب به

پدر بزرگوار

و

مادر مهربانم

که در تمامی مراحل زندگی یاری رسان من بوده اند تقدیم می‌کنم.

تایش مخصوص خداوندی است که اول است، بدون اینکه اولی قبل از او وجود داشته باشد و آخر و پایان است، بدون اینکه پس از او  
آخری باشد، خداوندی که چشمان بینندگان از رویت و دیدن او قاصر است، خداوندی که توصیف کنندگان از توصیف او عاجز و در مانده  
اند (بخش هابی از صحیفه سجاده).

خدا را شکر کم که این توفیق را نصیب این بنده کوچک خود کرد تا بتوانم گامی در افزایش آگاهی خود بردارم و چشمانم را عمیق تر به زیبایی های  
طبیعت بکشایم.

این پایان نامه در مهر ماه سال ۱۳۸۸ با مشارکت دانشگاه صنعتی شاهرود و پژوهشگاه صنعت نفت آغاز و در شهریور ۱۳۹۰ به لطف خدا پایان  
یافت. در این میان وظیفه خود می دانم از همه کسانی که مراد انجام هر چه بهتر آن یاری کرده اند تشکر و قدردانی کنم. در ابتدا لازم می دانم  
از دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود و مرکز تحقیقات نانو پژوهشگاه صنعت نفت کمال تشکر را داشته باشم.

بچنین از اساتید راهنمای عزیز جناب آقای دکتر ایزدی فرد و جناب آقای دکتر رشیدی به دلیل حمایت های مادی و معنوی و راهنمایی های  
دلسوزانه شان صمیمانه تشکر می کنم. سرکار خانم دکتر علایی با مشاوره های مهربانانه خود نقش بسزایی در هدایت این پایان نامه در مسیر علمی  
مناسب داشته اند. از ایشان بابت زحمات دلسوزانه شان از صمیم قلب قدردانی می کنم. همچنین از همه عزیزانی که در مراحل مختلف کار  
بکاری داشته اند کمال تشکر و امتنان را دارم.

در پایان از زحمات پدر و مادر عزیزم که در مراحل مختلف زندگی همواره پشتیبان من بوده اند متواضعانه قدردانی می کنم. امیدوارم توانسته باشم  
گامی در راه پیشرفت و سر بلندی کشور عزیزم ایران اسلامی برداشته باشم.



## تعهد نامه

اینجانب سجاد جهانشاهی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک - نانو دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه جدا سازی نانو لوله های کربنی فلزی از لیسوسانا به روش دی الکتریک پورسیس تحت راهنمایی ۱- دکتر مرتضی ایزدی فرد ۲- دکتر علیمیراد رشیدی متعهد می شوم .

- تحقيقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مستخرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا جانهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی علمی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مفهومی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد .

## چکیده

نانولوله کربنی یکی از آلوتروپ های کربن است. این ماده در واقع یک نانوساختار تک بعدی می باشد که به علت دارا بودن خواص الکتریکی، مکانیکی و حرارتی منحصر به فرد، کاربردهای متنوعی در فناوری نانو دارد. می توان گفت نانولوله کربنی ماده استراتژیک فناوری نانو بوده و حتی در بسیاری از موارد، فناوری نانو با این ماده شناخته می شود.

نانولوله کربنی، ورقه گرافیت پیچانده شده ای است که قطر آن چند نانومتر و طول آن چند میکرومتر می باشد. ورقه های گرافیت تک لایه، نانولوله های کربنی تک دیواره را ایجاد می کنند و ورقه های گرافیت چند لایه منتهی به تشکیل نانولوله های کربنی چند دیواره می شوند. روش های مختلفی برای رشد نانولوله های کربنی وجود دارد که هر کدام مزایا و معایبی دارند. نانولوله ها وابسته به زاویه پیچش ورقه گرافیتی به سه نوع زیگزاگ، آرمچیر و کایرال تقسیم بندی می شوند.

مشخصه ای از نانولوله های کربنی که در این پایان نامه مورد بررسی قرار گرفته است، خاصیت رسانایی الکتریکی آن ها می باشد. نانولوله های کربنی از لحاظ الکتریکی دارای دو نوع فلزی و نیمرسانا می باشند. این خاصیت از نوع پیچش نانولوله های کربنی و قطر آن ها که منجر به تفاوت گاف نواری آن ها می شود، حاصل می شود. اما نانولوله های کربنی در هنگام رشد با رسانایی های مختلف سنتز می شوند. یعنی نانولوله کربنی بعد از فرایند رشد هر دو نوع فلزی و نیمه هادی را به صورت مخلوط دارد. لزوم جداسازی این دو نوع نانولوله کربنی زمانی آشکار می شود که کاربرد هر یک از این انواع در فناوری و صنعت به طور کاملا جداگانه مطرح شود. در نتیجه خلوص بیشتر در هر کدام منجر به افزایش بازدهی محصول تولید شده از آن ها می شود.

روش های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی برای جداسازی نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا بعد از رشد ارائه شده است. این روش ها از خواصی همچون خواص الکتریکی، مغناطیسی و اندازه ذرات نانولوله های کربنی بهره گرفته اند. روشی که در این پایان نامه به طور مبسوط به آن پرداخته شده و نتایج آن مورد بررسی قرار گرفته است، بر پایه خواص الکتریکی نانولوله های کربنی تحت تاثیر میدان

الکتريکی غير يکنواخت می باشد. روش دی الکتروفورسیس، روشی است که در علوم و فناوری های مختلف از جمله علوم زیستی و فناوری نانو مورد استفاده قرار می گیرد. در این کار به کمک این روش توانسته ایم نانولوله های کربنی فلزی را از نیمرسانا جدا نماییم. مبانی این روش، ابزار لازم و دستورالعمل به کار گرفته در این پایان نامه به تفصیل تشریح شده است. طیف نگاری رامان، طیف نگاری جذبی (UV-VIS-NIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشخصه یابی محصولات این آزمایش مورد استفاده قرار گرفته اند.



## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- 1- M. Jahanshahi, M. Izadifard, A. M. Rashidi, M. H. Amerioun, M. Alaei, (9-11 Nov. 2010), "SEPARATION OF METALLIC FROM SEMICONDUCTING SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE USING AC DIELECTROPHORESIS", International Congress on Nanoscience and Nanotechnology, Shiraz, Iran.

## فهرست مطالب

۱	فصل اول:
۱	مقدمه ای بر نانولوله های کربنی، روش های رشد و مشخصه یابی
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ روش های رشد نانولوله کربنی
۴	۱-۲-۱ تخلیه قوس الکتریکی
۶	۲-۲-۱ تبخیر لیزری
۷	۳-۲-۱ روش رسوب دهی بخار شیمیایی هیدروکربن ها
۸	۴-۲-۱ روش رسوب دهی بخار شیمیایی به کمک پلاسما (PECVD)
۹	۵-۲-۱ روش شناورسازی کاتالیست
۱۱	۳-۱ خالص سازی نانولوله های کربنی
۱۲	۱-۳-۱ اکسیداسیون
۱۲	۳-۳-۱ حرارت دهی
۱۳	۴-۳-۱ فیلتراسیون
۱۳	۵-۳-۱ باز کردن انتهای نانولوله ها
۱۴	۶-۳-۱ عامل دار نمودن نانولوله ها
۱۴	۴-۱ روش های مشخصه یابی نانولوله های کربنی
۱۵	۱-۴-۱ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۱۸	۲-۴-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۱۹	۳-۴-۱ میکروسکوپ روبشی تونلی (STM)
۲۱	۴-۴-۱ میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)
۲۳	۵-۴-۱ پراش پرتو X
۲۴	۶-۴-۱ طیف نگاری رامان
۲۶	۷-۴-۱ طیف نگاری جذبی
۲۹	۵-۱ طبیعت پیوند کربنی
۳۱	۶-۱ ساختار هندسی گرافیت و نانولوله کربنی
۳۱	۱-۶-۱ ساختار هندسی گرافیت
۳۳	۲-۶-۱ ساختار هندسی نانولوله های کربنی
۳۷	۷-۱ یاخته ی واحد گرافیت و نانولوله ی کربنی

۳۷	۱-۷-۱ یاخته ی واحد صفحه ی گرافیت
۳۷	۱-۷-۲ یاخته ی واحد نانولوله ی کربنی
۳۹	۱-۸-۸ ترازهای انرژی گرافیت و نانولوله کربنی
۳۹	۱-۸-۱ ترازهای انرژی گرافیت
۴۱	۱-۸-۲ ترازهای انرژی نانولوله کربنی
۴۴	۱-۹-۹ چگالی حالات در نانوله ی کربنی
۴۵	۱-۱۰-۱۰ ویژگی های نانولوله کربنی
۴۵	۱-۱۰-۱ خواص الکتریکی
۴۵	۱-۱۰-۲ خواص مغناطیسی
۴۶	۱-۱۰-۳ خواص ارتعاشی
۴۷	۱-۱۰-۴ خواص مکانیکی
۴۹	۱-۱۰-۵ خواص حرارتی
۴۹	۱-۱۱-۱۱ کاربردهای نانولوله های کربنی
۴۹	۱-۱۱-۱ نشر میدانی و محافظت
۵۰	۱-۱۱-۲ کامپیوترها
۵۱	۱-۱۱-۳ پیلهای سوختی
۵۱	۱-۱۱-۴ کامپوزیتها
۵۲	۱-۱۱-۵ بافتهای استخوان
۵۲	۱-۱۱-۷ سنسورهای شیمیایی
۵۳	۱-۱۱-۸ نانولوله های فلزی به عنوان صفحات خازن
۵۴	۱-۱۱-۹ کاربرد نانولوله های کربنی نیمرسانا در ساخت ترانزیستور
۵۷	فصل دوم:
۵۷	روش های مختلف جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا
۵۸	۲-۱ مقدمه
۵۸	۲-۲ جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا با استفاده از یون نیتروژن
۶۰	۲-۳ جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا توسط یون برم ( سانتریفوژ)
۶۲	۲-۴ جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا در هنگام رشد
۶۳	۲-۵ جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از سطوح فرومغناطیس
۶۶	۲-۶ جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از ژل آگاروز
۶۸	۲-۷ جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش دی الکتروفورسیس

۶۹	فصل سوم:
۶۹	تئوری و روند آزمایشگاهی روش دی الکتروفورسیس در جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا
۷۰	۱-۳ مقدمه
۷۰	۲-۳ تئوری
۷۱	۳-۳ نانولوله های کربنی مورد استفاده در این پایان نامه:
۷۳	۴-۳ آماده سازی محلول
۷۴	۵-۳ آماده سازی قطعه دی الکتروفورسیس
۷۸	۶-۳ مولد الکتریکی
۷۹	۷-۳ انجام آزمایش
۸۲	فصل چهارم:
۸۲	بررسی نتایج بدست آمده از جداسازی به روش دی الکتروفورسیس
۸۳	۱-۴ مقدمه
۸۳	۲-۴ طیف نگاری رامان
۸۶	۱-۲-۴ نمونه اصلی
۸۷	۲-۲-۴ فرکانس ۰/۱ هرتز
۹۱	۳-۲-۴ فرکانس ۲/۷ هرتز
۹۴	۴-۲-۴ فرکانس ۲۷ هرتز
۹۷	۵-۲-۴ فرکانس ۲ مگاهرتز
۹۹	۶-۲-۴ بررسی نوار G نانولوله های کربنی جدا شده با فرکانس ۰/۱ هرتز
۱۰۰	۷-۲-۴ نتیجه گیری از نتایج طیف نگاری رامان
۱۰۴	۳-۴ طیف نگاری جذبی
۱۰۷	۴-۴ تصاویر FESEM
۱۱۱	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۱۴	مراجع

## فهرست جداول

جدول (۱-۱) انواع هیبرید شدن ( $sp^n$ )، زوایای پیوند حاصل در مولکول های نمونه. .... ۳۰

جدول (۱-۴) قطرهای نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا بدست آمده از نتایج آزمایشگاهی. .... ۱۰۳

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) انواع مختلف ساختارهای کربنی ..... ۲
- شکل (۲-۱) نانولوله های تک دیواره و چند دیواره ..... ۳
- شکل (۳-۱) سیستم رشد نانولوله های کربنی به روش تخلیه قوس الکتریکی ..... ۵
- شکل (۴-۱) سیستم رشد نانولوله های کربنی به روش تبخیر لیزری ..... ۶
- شکل (۵-۱) سیستم رشد نانولوله های کربنی به روش رسوبدهی شیمیایی بخار ..... ۸
- شکل (۶-۱) نمودار مسیر اشعه در میکروسکوپ الکترونی، مسیر بالا SEM، مسیر پایین TEM ..... ۱۶
- شکل (۷-۱) شمایی از سازو کارهای موجود در برانگیختگی ترازهای انرژی در اثر برهم کنش الکترون با ماده ..... ۱۷
- شکل (۸-۱) اجزای اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... ۱۹
- شکل (۹-۱) تصویر STM از نانولوله های کربنی ..... ۲۰
- شکل (۱۰-۱) اجزای اصلی و اصول عملکرد STM ..... ۲۱
- شکل (۱۱-۱) اصول عملکرد AFM ..... ۲۳
- شکل (۱۲-۱) طیف رامان یک نانولوله کربنی تک دیواره منفرد ..... ۲۵
- شکل (۱۳-۱) مدل تئوری نواری تابع چگالی حالات برای نانولوله کربنی تک دیواره نیمرسانا ..... ۲۷
- شکل (۱۴-۱) طیف جذبی نانولوله های کربنی تکدیواره با روش های رشد مختلف. شکل های الحاقی نشان دهنده گذارهای الکترونیکی مربوطه برای نانولوله های کربنی تکدیواره فلزی و نیمرسانا می باشد ..... ۲۸
- شکل (۱۵-۱) الف) شکل اوربیتال های  $p_x$ ,  $p_y$  و  $p_z$  در اتم کربن، ب) ساختار متان با فرض اینکه اوربیتال های ظرفیت کربن فقط  $p_x$  و  $p_y$  و  $p_z$  باشد، ج) ساختار واقعی متان دارای اوربیتال های  $sp^3$  ..... ۳۱
- شکل (۱۶-۱) در این شکل دو بردار پایه ی صفحه گرافیت و دو نوع کربن  $a$  و  $b$  نشان داده شده است. چهار همسایه اول برای اتم  $a$  نیز نشان داده شده است ..... ۳۳
- شکل (۱۷-۱) الف) یاخته واحد شبکه مستقیم گرافیت. ب) یاخته ویگنر - ساتیز شبکه وارون گرافیت ..... ۳۳
- شکل (۱۸-۱) در این شکل بردارهایی که تولید انواع نانولوله را می کنند نشان داده شده است. یاخته واحد یک نانولوله (۸،۴) نیز نشان داده شده است (مستطیلی که با بردار های  $C_h$  و  $T$  ساخته شده) ..... ۳۴
- شکل (۱۹-۱) الف) نانولوله زیگزاگ (۲،۰) ب) نانولوله آرمچیر (۱۰،۱۰) ج) نانولوله کایرال (۱۰،۵) ..... ۳۶
- شکل (۲۰-۱) الف) نمودار سه بعدی ترازهای انرژی گرافیت. ب) نمودار توزیع انرژی در اولین منطقه ی بریلوئن صفحه گرافیت به همراه نقاط متقارن در این شبکه ..... ۴۱
- شکل (۲۱-۱) الف) نمودار سطح انرژی برای نانولوله ی زیگزاگ (۱۰ و ۰) ب) سطوح انرژی نانولوله ی آرمچیر (۱۰ و ۱۰) ..... ۴۳
- شکل (۲۲-۱) در این شکل تبهگنی خطوط مجاز انرژی را برای نانولوله ی (۱۰ و ۰) نشان داده ایم. هر چند تعداد خطوط مجاز برای ۲۰ عدد است اما خطوطی که از ۱۰ فراتر می روند معادلی بین ۰ تا ۱۰ دارند. این خطوط معادل را

- با علامت های ویژه نشان داده ایم. همین طور برای اعداد کوانتومی مشخص کننده تراز که منفی می باشند نیز خطوط معادلی بین ۰ تا ۱۰ وجود دارد ..... ۴۴
- شکل (۱-۲۳) دو ویژه حالت نوسانی در نانولوله کربنی ..... ۴۷
- شکل (۲-۱) شکل شماتیک اتصال یون نیترونیوم به نانولوله کربنی فلزی ..... ۵۹
- شکل (۲-۲) روند انجام عمل جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا از استفاده از یون نیترونیوم ..... ۶۰
- شکل (۲-۳) شکل شماتیک میزان واکنش یون برم با نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا ..... ۶۱
- شکل (۲-۵) نمودار حلقه پسماند یک ماده فرومغناطیس نوعی ..... ۶۵
- شکل (۲-۶) شمایی از جداسازی نانولوله های تک جداره نیمرسانا و فلزی با استفاده از ژل آگاروز ..... ۶۷
- شکل (۳-۱) یک تصویر SEM نوعی از نانولوله کربنی رشد داده شده بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO ..... ۷۲
- شکل (۳-۲) یک تصویر TEM نوعی از نانولوله های کربنی تک دیواره رشد داده شده بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO ..... ۷۲
- شکل (۳-۳) نمونه ای از الکتروود مثلثی به کار رفته برای آزمایش دی الکتروفورسیس ..... ۷۴
- شکل (۳-۴) نمونه ای از الکتروودهای شانه ای قطعه دی الکتروفورسیس ..... ۷۴
- شکل (۳-۵) طرح شماتیکی از الکتروودهای استفاده شده ..... ۷۵
- شکل (۳-۶) عکس یک نمونه قطعه دی الکتروفورسیس تهیه شده ..... ۷۶
- شکل (۳-۷) نمونه نهایی قطعه دی الکتروفورسیس به همراه پایه های اتصال ..... ۷۷
- شکل (۳-۸) تصویری از مولد جریان الکتروسیسته AC ..... ۷۸
- شکل (۳-۹) مولد جریان الکتریکی در کنار اسیلوسکوپ ..... ۷۸
- شکل (۴-۱) آزمایشگاه طیف نگاری رامان دانشگاه تربیت مدرس ..... ۸۶
- شکل (۴-۲) طیف رامان نانولوله کربنی اصلی ..... ۸۷
- شکل (۴-۳) محدوده RBM طیف رامان نانولوله کربنی اصلی ..... ۸۷
- شکل (۴-۴) طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۰/۱Hz ..... ۸۸
- شکل (۴-۵) طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۰/۱Hz ..... ۸۸
- شکل (۴-۶) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۰/۱Hz ..... ۸۹
- شکل (۴-۷) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۰/۱Hz ..... ۹۰
- شکل (۴-۸) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۰/۱Hz ..... ۹۰
- شکل (۴-۹) طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲/۷Hz ..... ۹۲
- شکل (۴-۱۰) طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۲/۷Hz ..... ۹۲
- شکل (۴-۱۱) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲/۷Hz ..... ۹۳
- شکل (۴-۱۲) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده در فرکانس ۲/۷Hz ..... ۹۳



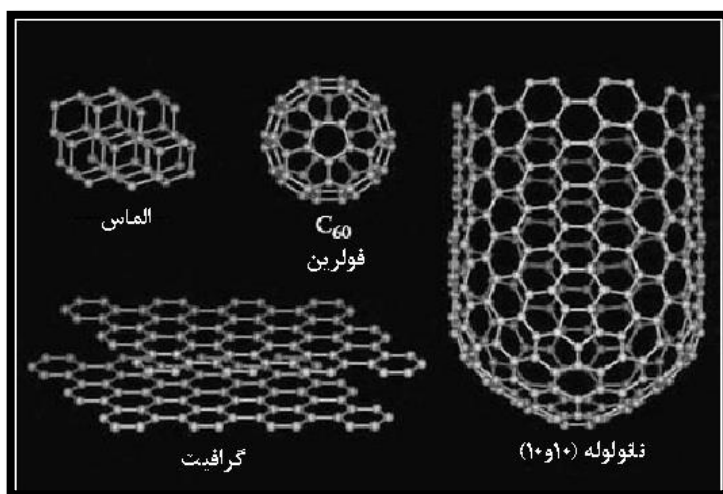
- شکل (۴-۱۳) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا جدا شده در فرکانس  $27\text{Hz}$ ..... ۹۴
- شکل (۴-۱۴) طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس  $27\text{Hz}$ ..... ۹۵
- شکل (۴-۱۵) طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس  $27\text{Hz}$ ..... ۹۵
- شکل (۴-۱۶) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده در فرکانس  $27\text{Hz}$ ..... ۹۶
- شکل (۴-۱۷) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده در فرکانس  $27\text{Hz}$ ..... ۹۷
- شکل (۴-۱۸) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا جدا شده در فرکانس  $27\text{Hz}$ ..... ۹۷
- شکل (۴-۱۹) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس  $2\text{MHz}$ ..... ۹۸
- شکل (۴-۲۰) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس  $2\text{MHz}$ ..... ۹۹
- شکل (۴-۲۱) ناحیه نوار G طیف رامان نانولوله کربنی (الف) فلزی و (ب) نیمرسانا جدا شده با فرکانس  $0/1\text{Hz}$ ..... ۱۰۰
- شکل (۴-۲۲) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس های  $0/1$ ،  $2/7$  و  $27$  هرتز. ۱۰۲.....
- شکل (۴-۲۳) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس های  $0/1$ ،  $2/7$  و  $27$  هرتز. ۱۰۴.....
- شکل (۴-۲۴) طیف جذبی نانولوله های کربنی فلزی جدا شده با فرکانس  $0/1$  هرتز..... ۱۰۵
- شکل (۴-۲۵) طیف جذبی نانولوله های کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس  $0/1$  هرتز..... ۱۰۶
- شکل (۴-۲۶) طیف جذبی نانولوله های کربنی فلزی جدا شده با فرکانس  $27$  هرتز..... ۱۰۶
- شکل (۴-۲۷) طیف جذبی نانولوله های کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس  $27$  هرتز..... ۱۰۷
- شکل (۴-۲۸) دستگاه FESEM دانشگاه تهران..... ۱۰۸
- شکل (۴-۲۹) تصویر FESEM نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس  $2\text{MHz}$ ..... ۱۰۹
- شکل (۴-۳۰) تصویر FESEM نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس  $2\text{MHz}$ ..... ۱۱۰

فصل اول:

مقدمه ای بر نانولوله های کربنی، روش های رشد و مشخصه یابی

## ۱-۱ مقدمه

کربن تنها عنصری است که دارای چهار آلوتروپ با ساختار صفر بعدی (فولرین)، تک بعدی (نانو لوله های کربنی)، دو بعدی (گرافیت) و سه بعدی (الماس) می باشد. ساختار های مختلف کربن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. در دهه اخیر تحقیقات جدی در زمینه روش های سنتز و خالص سازی این مواد صورت گرفته است [۱].



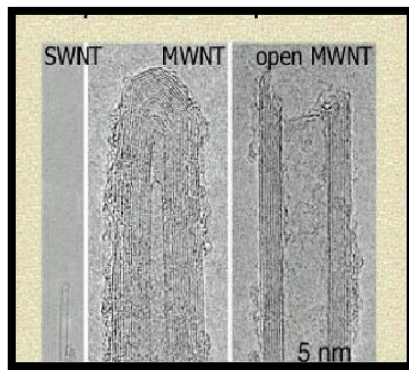
شکل (۱-۱) انواع مختلف ساختارهای کربنی [۱].

نانولوله های کربنی، تک ورقه های گرافیتی هستند که به شکل استوانه شده اند. این مواد دارای خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی قابل توجهی می باشند که ممکن است ناشی از خواص پیوندهای کربنی، طبیعت شبه تک بعدی ساختاری و تقارن استوانه ای آن ها باشد. قطر نانو لوله های کربنی در حد چند نانومتر و طولشان در حد چند میکرومتر است و خواص آن ها به الیاف گرافیتی ایده ال نزدیک می باشد. نانولوله ها شامل دو ساختار مهم چند دیواره<sup>۱</sup> و تک دیواره<sup>۲</sup> می باشند که در شکل (۲-۱) هر یک از این دو ساختار نشان داده شده است. نانولوله های تک دیواره از استوانه های گرافیتی تشکیل یافته است که قطر آن بین ۱ تا ۴ نانومتر می باشد. نانو لوله های چند دیواره، دیواره هایی ضخیم تر داشته و شامل چند استوانه گرافیتی هم محور هستند که

<sup>1</sup> Multi-walled

<sup>2</sup> Single-walled

فاصله بین آن ها حدود  $0.34$  نانومتر است. قطر خارجی این نانو لوله ها حدود  $2-25$  نانومتر و قطر داخلی آنها حدود  $1$  تا  $8$  نانومتر است. طول متوسط این نانو لوله ها از چند میکرو متر تا چند سانتیمتر می باشد [۲].



شکل (۱-۲) نانولوله های تک دیواره و چند دیواره [۲].

نانو لوله های کربنی تک دیواره اولین بار توسط ایجیما<sup>۱</sup> در سال ۱۹۹۱ و به طور کاملاً اتفاقی هنگامی که وی روی سطوح الکترودهای گرافیتی مورد استفاده در تخلیه قوس الکتریکی مطالعه می کرد، مشاهده شد. این ساختار را می توان فرم کشیده شده ی مولکول های فولرین در نظر گرفت، که اولین بار توسط یک میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup> تصویر برداری شد [۳].

## ۲-۱ روش های رشد نانولوله کربنی

سنتز نانو لوله های کربنی با قطرهای مورد نیاز، کایرالیته<sup>۳</sup>، تعداد لایه های گرافیتی، طول و کیفیت مناسب از موضوعات کلیدی و مهم برای استفاده از آن ها در صنایع مختلف می باشد. سنتز نانولوله های کربنی به روش های مختلف انجام می شود. تخلیه قوس الکتریکی<sup>۴</sup> [۴] تبخیر لیزری<sup>۵</sup> [۵] و رسوبدهی شیمیایی بخار (CVD)<sup>۶</sup> [۶-۱۰] از جمله این روش ها می باشند. روش های قوس الکتریکی و تبخیر لیزری در زمره ی روش های رشد با دمای بالا (بیشتر از  $3000\text{K}$ ) و زمان واکنش

<sup>1</sup> Ijima

<sup>2</sup> Transmission Electron Microscopy

<sup>3</sup> Chirality

<sup>4</sup> Arc Discharge

<sup>5</sup> Laser Ablation

<sup>6</sup> Chemical Vapor Deposition

کوتاه ( $\mu\text{s}-\text{ms}$ ) محسوب می شوند، در حالی که روش CVD یک روش با دمای سنتز متوسط ( $700-1400\text{K}$ ) و زمان واکنش طولانی (چندین دقیقه تا چندین ساعت) است. نانولوله‌های کربنی اولین بار توسط قوس الکتریکی تولید شدند [۱۱]. مدت کوتاهی پس از آن در دانشگاه رایس<sup>۱</sup> آمریکا با استفاده از روش تبخیر لیزری [۶] نانولوله‌های کربنی رشد داده شدند. اما از سال ۱۹۹۸ میلادی که پیشرفت قابل توجهی در بهبود روش CVD ایجاد شد، امروز این روش به عنوان متداول ترین روش برای تولید نانولوله‌های کربنی محسوب می شود. با توجه به تنوع کاربردهای این مواد، امروزه نیاز به تولید نانولوله‌هایی با مورفولوژی‌های متفاوت می‌باشد. به عنوان مثال برای استحکام و تقویت پلیمرها نیاز به توده‌ای از نانولوله‌ها می‌باشد. در حالیکه برای کاربردهای گسیل میدان، نانولوله‌های همراستای عمودی<sup>۲</sup> و برای کاربردهای الکترونیکی، نانولوله‌های همراستای افقی<sup>۳</sup> بیشتر مناسب می‌باشند. انعطاف‌پذیری روش CVD برای تولید انواع مختلف نانولوله‌های کربنی در دمای پایین و امکان افزایش مقیاس تولید، از مزایای این روش نسبت به روش‌های دیگر است.

### ۱-۲-۱ تخلیه قوس الکتریکی

در روش تخلیه قوس الکتریکی، تخلیه الکتریکی در یک گاز بی‌اثر (معمولاً هلیوم) بین الکترودهای گرافیتی انجام می شود. این روش در ابتدا برای تولید انبوه فولرین‌ها استفاده می‌شد. اما شرایط تولید نانولوله‌های دارای کیفیت مناسب با شرایط تولید فولرین متفاوت است و به شدت به پایداری پلاسمای تشکیل شده بین الکترودها، چگالی جریان و ... بستگی دارد [۱۲-۱۳].

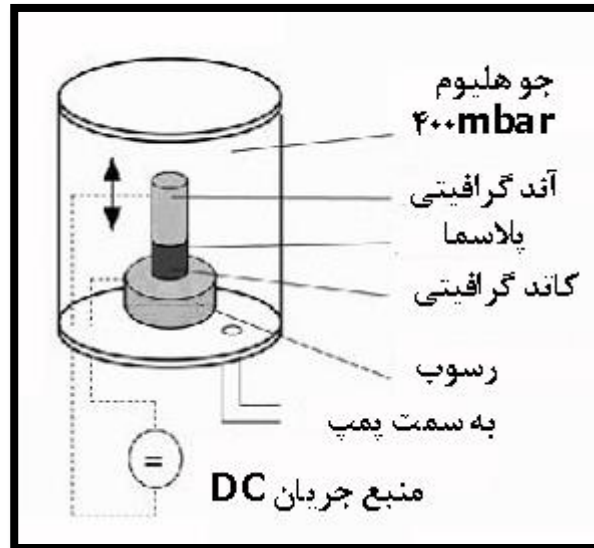
برای تولید نانولوله‌های چند دیواره شرایط را بهینه می‌کنند به طوری که مقدار دوده تشکیل شده به حداقل برسد و ۷۵٪ از کربن تبخیر شده از آند گرافیتی خالص بر روی سطح کاتد گرافیتی مقابل آن رسوب کند. در طی تبخیر و رسوب گونه‌های کربنی از محیط تخلیه قوسی، نانولوله‌های کربنی به صورت رسوب‌های میله‌ای شکل که با آهنگ در حدود  $1\text{mm}/\text{min}$  بر روی سطح کاتد رشد می‌کنند.

<sup>1</sup> Rice University

<sup>2</sup> Vertical aligned

<sup>3</sup> Horizontal aligned

تصویری از سیستم رشد نانولوله های کربنی در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) سیستم رشد نانولوله های کربنی به روش تخلیه قوس الکتریکی [۱۴].

شرایط آزمایشگاهی بهینه برای رشد نانولوله های چند دیواره، شامل ولتاژ ۲۰۷ بین الکترودها، چگالی جریان  $150 \text{ A/cm}^2$ ، فشار گاز هلیوم ۵۰ Torr در محفظه و فاصله بین الکترودها حدود ۱ mm می باشد. عموماً قطر آند کوچکتر از قطر کاتد انتخاب می شود و هر دو الکترودها به وسیله آب خنک می شوند. دمای میانگین در محیط پلاسمای بین الکترودها که محل رشد نانولوله ها می باشد بسیار بالاست (از مرتبه  $4 \times 10^3 \text{ K}$ ) [۱۵].

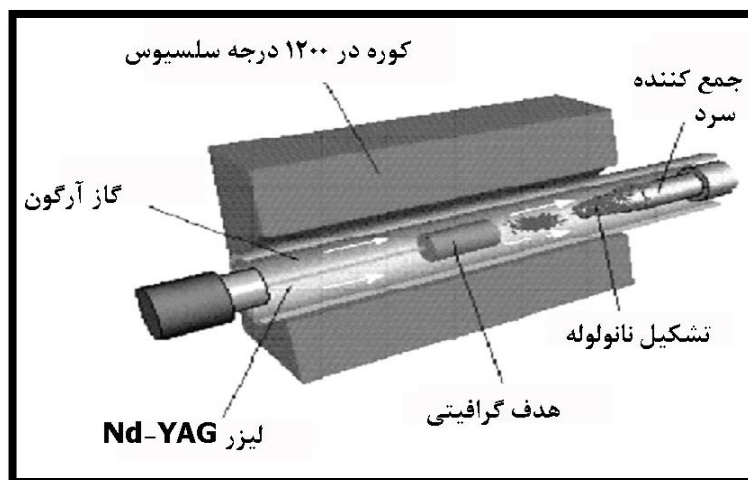
نانولوله های تک دیواره نیز نخستین بار به روش تخلیه قوس الکتریکی با افزودن مواد کاتالیست به کربن تبخیر شده ساخته شدند [۱۵-۱۶]. روش کار به این ترتیب است که یک حفره در وسط آند ایجاد کرده و آن را با مخلوطی از فلزات کاتالیست و پودر گرافیت، با ۱ تا ۱۰ درصد وزنی از فلز پر می کنند. مواد مختلفی به عنوان کاتالیست امتحان شدند ولی برای آهن، کبالت و نیکل رشد نانولوله های تک دیواره مشاهده شد. بیشترین بازده نانولوله ها نیز برای کبالت، نیکل و ترکیبات دوتایی کبالت-نیکل و کبالت-پلاتینیوم و نیکل-ایتریوم بدست آمد. مقدار نانولوله هایی که با این روش می توان تولید کرد بسیار اندک است و مقدار زیادی از محصولات جانبی مانند کربن آمورف و فولرینها

و صفحات گرافیتی نیز تشکیل می‌شوند. ژورنت<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۷ موفق به تولید انبوه نانولوله‌های تک دیواره با استفاده از کاتالیست نیکل-ایتريوم و با روش تخلیه قوس گردیدند [۱۶].

### ۲-۲-۱ تبخیر لیزری

در روش تبخیر لیزری یک هدف از جنس گرافیت تحت تابش یک پرتو لیزر قرار می‌گیرد. این کار موجب تبخیر شدن گرافیت می‌شود و نانولوله‌های کربنی در موج شوکی مقابل هدف تشکیل می‌شوند. سپس با استفاده از یک جریان از یک گاز بی‌اثر (هلیوم یا آرگون) که بوسیله کوره‌ای تا حدود ۱۴۷۳K گرم شده است، بخار و نانولوله‌های کربنی در حال رشد را به انتهای لوله آزمایش منتقل می‌کند. نانولوله‌ها در دیواره‌های سردتر لوله کوارتز انباشت می‌شوند. این روش شامل فولرین، نانوذرات گرافیتی و نانولوله‌های چند دیواره می‌باشند.

تصویری از سیستم آزمایشگاهی تبخیر لیزری در شکل (۴-۱) آورده شده است.



شکل (۴-۱) سیستم رشد نانولوله‌های کربنی به روش تبخیر لیزری [۶].

برای تولید نانولوله‌های تک دیواره به این روش از تبخیر لیزری هدف‌های گرافیتی که از ترکیب فلز کاتالیست-گرافیت (مثلاً کبالت-نیکل، ۱٪) تشکیل شده اند در اتمسفر هلیوم و در کوره‌ای به دمای ۱۴۷۳K استفاده می‌کنند. بازدهی نانولوله‌های تک دیواره تولید شده به این روش بیش از ۸۰٪

<sup>۱</sup> Journet



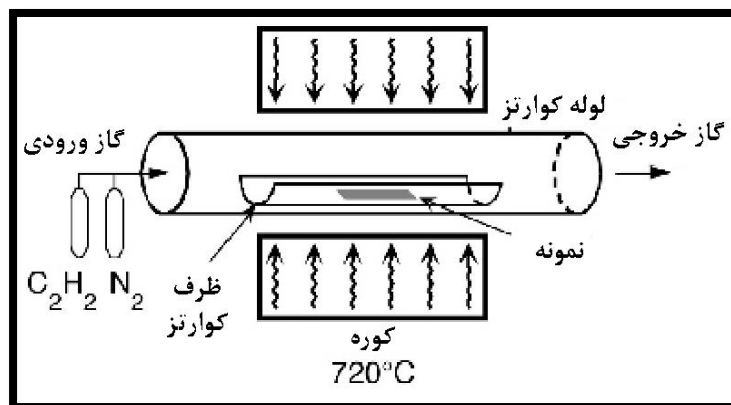
می‌باشد. باندو<sup>۱</sup> و همکارانش نشان داده‌اند که بسته به دمای کوره‌ای که نانولوله‌ها در آن رشد داده می‌شوند قطر لوله‌ها بین ۵-۱ nm تغییر می‌کند، و هرچه دما بیشتر باشد (در محدوده ۱۴۷۳K-۱۰۷۳) قطر نانولوله‌های تولید شده بیشتر می‌شود [۱۷].

### ۱-۲-۳ روش رسوب دهی بخار شیمیایی هیدروکربن‌ها

روش رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD) یک روش موفق در ساخت فیبرهای کربنی و مواد نانولوله ای در ده سال اخیر بوده است [۱۸-۱۹]. فرایند رشد شامل گرم کردن مواد کاتالیستی تا دمای بالا و عبور شار یک منبع هیدروکربنی بصورت گاز برای یک دوره زمانی مشخص است. مواد رشد یافته روی کاتالیست پس از سرد شدن سیستم تا دمای محیط جمع آوری می‌شوند. منبع کربن در این روش، ترکیباتی مانند مونو اکسید کربن، هیدروکربن‌های آروماتیک مانند بنزن، تولوئن، زایلن، کیومن، اتیل بنزن، نفتالن، فنانترن، آنتراسن یا مخلوطی از آن‌ها و نیز هیدروکربن‌های غیر آروماتیک مانند متان، اتان، پروپان، اتیلن، پروپیلن، استیلن یا مخلوطی از آن‌ها و همچنین هیدروکربن‌های اکسیژن دار از قبیل فرمالدئید، استالدئید، استن، متانول، اتانول، پروپیلن، استیلن یا مخلوطی از آن‌ها است. کاتالیستهای مورد استفاده متفاوت است، اما حداقل حاوی یک فلز از گروه VIII جدول تناوبی نظیر پالادیوم، رودیوم، روتنیوم، نیکل، کبالت، ایریدیوم و پلاتینیوم، و حداقل یک فلز از گروه VIb جدول تناوبی نظیر کروم، تنگستن و مولیبدن است. نوع خوراک هیدروکربنی، کاتالیست و دمای رشد، پارامترهای کلیدی در رشد نانو لوله به روش CVD می‌باشند. ذرات فعال کاتالیستی عموماً نانو ذرات فلزات واسطه روی پایه‌هایی مانند آلومینا است. مکانیزم عمومی رشد نانو لوله‌ها در فرایند CVD شامل تجزیه مولکول‌های هیدروکربن روی سطح کاتالیست و انحلال و اشباع اتم‌های کربن در نانو ذرات فلزی است. رسوب کربنی حاصل از ذرات فلزی اشباع شده منجر به تشکیل لوله‌های کربنی با ساختار  $sp^2$  و تشکیل نانو لوله به اشکال دیگر مانند لایه‌های گرافیت با لبه باز می‌شود.

<sup>۱</sup> Bandow

برای رشد نانو لوله های چند دیواره، در بیشتر روش های CVD از اتیلن و استیلن بعنوان منبع کربنی استفاده می شود و دمای رشد حدود  $750^{\circ}\text{C}$  -  $550^{\circ}\text{C}$  است و از نانو ذرات نیکل، آهن و کبالت به عنوان کاتالیست استفاده می شوند. در دماهای بالا، کربن حلالیت مشخصی در این فلزات دارد که منتهی به تشکیل محلول کربن-فلز می گردد و مکانیزم رشد را موجب می شود. فلزات نیکل، آهن و کبالت همچنین در روش های تبخیر لیزری و قوس الکتریکی به عنوان فلزات کاتالیستی به کار می روند. این حقیقت ساده ما را به موضوع مهمی رهنمون می کند که این روش ها مکانیزم رشد مشترکی دارند اگر چه روش های تهیه مواد کربنی در آن ها کاملا متفاوت می باشد [۱]. شکل (۵-۱) شمایی از سیستم تولید نانولوله ها با این روش را نشان می دهد.



شکل (۵-۱) سیستم رشد نانولوله های کربنی به روش رسوبدهی شیمیایی بخار [۱۹].

#### ۴-۲-۱ روش رسوب دهی بخار شیمیایی به کمک پلاسما<sup>۱</sup> (PECVD)

تولید نانولوله ها به روش رسوب دهی بخار شیمیایی به کمک پلاسما یک روش نسبتاً جدید برای تولید نانولوله های کربنی عمودی می باشد. پلاسما موجب برانگیخته شدن مولکول های گاز می گردد و حضور این الکترون های پرانرژی در محیط واکنش موجب کاهش در دمای تجزیه هیدروکربن می شود، و حرارت مورد نیاز را نسبت به روش CVD حرارتی کاهش می دهد [۱].

<sup>۱</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

کاهش دمای تولید نانولوله‌های کربنی برای کاربردهای الکترونیکی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به عنوان مثال یک کاربرد مهم نانولوله‌های کربنی بعنوان منبع الکترون در صفحات نمایش گسیل میدان می‌باشد. رشد نانولوله‌ها عموماً در دمای  $973\text{ K}$  و بالاتر اتفاق می‌افتد در حالی که این دما بالاتر از نقطه کرنش بهترین صفحات نمایش شیشه‌ای می‌باشد که با استفاده از روش PECVD امکان تولید نانولوله‌های کربنی عمودی در دماهای پایین تر از نقطه کرنش شیشه فراهم گردیده است [۱].

برای تولید پلاسما معمولاً از منابع DC [۲۰]، RF [۲۱] و مایکروویو [۲۲] استفاده می‌گردد. راکتور پلاسما از محفظه‌ای با خلاء بالا تشکیل شده است که کاتالیست درون آن قرار می‌گیرد. همچنین این سیستم شامل کنترل کننده‌های جرمی، توربو پمپ برای پایین نگهداشتن فشار، فشارسنج و منبع تخلیه می‌باشد.

#### ۱-۲-۵ روش شناورسازی کاتالیست

کاتالیست های غیر شناور پس از مدت زمانی از شروع واکنش، با لایه‌ای از محصولات تجزیه گرمایی هیدروکربن ها پوشیده و غیرفعال می‌شوند، علاوه بر کاتالیست های معمولی می‌توان از کاتالیست های شناور در فاز گاز نیز برای رشد نانولوله‌ها استفاده کرد. مزیت اصلی این روش آن است که نیازی به خالص سازی نانولوله‌های بدست آمده از پایه کاتالیست ندارد. با تزریق مستقیم ماده کاتالیستی به داخل راکتور ترکیبات فرار آن برای تشکیل گروه های فعال در ناحیه واکنش تجزیه شده و رشد نانولوله‌های کربنی بر روی این گروه های فعال صورت می‌گیرد. در این روش معمولاً از یک سیستم CVD عمودی استفاده می‌شود و نانولوله‌ها هنگامی که ذرات کاتالیست از بالا به پایین محفظه سقوط می‌کنند بر روی آن ها رشد می‌کنند. این روش از ۲۰ سال پیش برای تولید فیبرهای کربنی مورد استفاده قرار گرفته است. اغلب از ترکیبات آلی فلزی مانند متالوسن‌ها، پنتاکربنیل آهن و فتالوسیانین آهن II به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود [۲۳-۲۴].

---

<sup>1</sup> Metallocene

متالوسن‌ها، مواد شیمیایی حاوی یک عنصر فلزی هستند که بین دو حلقه پنج کربنی محبوس شده است. هر کدام از این کربن‌ها نیز با دو پیوند کووالانسی به دو اتم هیدروژن پیوند خورده‌اند. عمده‌ترین متالوسن‌هایی که برای رشد نانولوله‌های کربنی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، عبارتند از فروسن<sup>۱</sup>  $Fe(C_5H_5)_2$ ، نیکلوسن<sup>۲</sup>  $Ni(C_5H_5)_2$  و کبالتوسن<sup>۳</sup>  $Co(C_5H_5)_2$  [۲۳]. در این روش اغلب از کوره‌ای با دو منطقه حرارتی استفاده می‌شود [۲۵]. در چنین سیستمی متالوسن در منطقه اول کوره با دمای مناسب برای تصعید آن قرار داده می‌شود و دمای منطقه دوم بالاتر از منطقه اول بوده و موجب تجزیه متالوسن و پیدایش ذرات فلزی می‌گردد.

در این سیستم کنترل ضعیف میزان تصعید متالوسن و غلظت آن در محیط باعث کاهش کنترل بر روی پارامترهای ساختاری نانولوله‌های کربنی مانند طول و قطر آن‌ها می‌گردد اگرچه تحقیقات اخیر نشان داده است که با تغییر نسبت غلظت‌های متالوسن به کربن در فاز گازی می‌توان قطر متوسط نانولوله‌ها را تغییر داد [۲۶].

در این روش معمولاً محلول حاوی منبع هیدروکربنی و کاتالیست از طریق یک پمپ به کوره تزریق می‌شود، پیشرفتی که در این زمینه ایجاد شده است استفاده از اتمایزر به همراه پمپ می‌باشد. هدف از اتمایز کردن استفاده از شدت جریان زیاد گاز (He, Ar) و یا  $H_2$  برای تولید قطرات کوچک هیدروکربن/کاتالیست می‌باشد که به صورت یکنواخت حجم راکتور را پر کرده و منجر به تشکیل خوشه‌های فلزی با توزیع یکنواخت می‌شود. نانولوله‌های چند دیواره با بازده و خلوص بالا در این روش تولید می‌شوند. نکته جالب آن است که می‌توان با کمک این روش نانولوله‌ها را به صورت انتخابی بر روی پایه‌های مختلف رشد داد [۲۷]. به طور مثال MWNT‌ها با استفاده از فروسن و زایلن در دمای ۸۰۰<sup>o</sup>C تنها بر روی پایه سیلیکا ( $SiO_2$ ) رشد می‌کنند و هیچ نانولوله چند دیواره‌ای بر روی سطح Si دیده نمی‌شود.

---

<sup>1</sup> Ferrocene

<sup>2</sup> Nickelocene

<sup>3</sup> Cobaltocene

معمولاً MWNT ها با استفاده از متالوسن ها و هیدروکربن هایی مانند زایلن و بنزن در دماهای پایین تر (حدود ۹۷۳ K) تولید می شوند، در حالی که ترکیبی از نانولوله های تک دیواره و چند دیواره در دماهای بالاتر (بیش از ۱۱۷۳ K) تولید می شود. به طور مثال پیرولیز پنتاکربنیل آهن با بنزن در دمای ۱۱۷۳ K منجر به تشکیل نانولوله های تک دیواره می گردد [۲۵]. همچنین در تحقیق دیگری دمای بهینه برای رشد نانولوله های تک دیواره با استفاده از پیرولیز استیلن و فروسن در محدوده ۱۱۷۳-۱۲۷۳ K گزارش شده است [۲۸]. استفاده از مقدار کمی از تیوفن (ترکیب حاوی گوگرد) به همراه محلول هیدروکربنی باعث افزایش و بهبود رشد نانولوله های تک دیواره می گردد [۲۹]. اگرچه استفاده از غلظت های بالاتر تیوفن (بیش از ۵٪ وزنی) منجر به افزایش رشد نانولوله های چند دیواره می شود [۳۰]. با روش شناورسازی کاتالیست در کوره عمودی و با استفاده از مخلوط فروسن، نرمال هگزان و تیوفن با هیدروژن به عنوان گاز حامل می توان رشته های طولی از نانولوله های تک دیواره با طولی در حدود چندین سانتی متر تولید کرد [۲۷-۲۸]. این رشته های طولی برای کاربردهای مکانیکی بسیار مناسب می باشند.

### ۱-۳ خالص سازی نانولوله های کربنی

یکی از مهم ترین چالش ها در زمینه کاربرد نانولوله های کربنی علاوه بر تولید انبوه، خالص سازی آن ها می باشد. نانولوله ها پس از تولید علاوه بر دوده شامل مقادیر قابل توجهی ناخالصی می باشند. ناخالصی های عمده شامل کربن آمورف، صفحات گرافیتی، ذرات فلزی کاتالیست و فولرین ها می باشند. وجود این ناخالصی ها منجر به بروز خواص نامطلوب در نانولوله های کربنی شده و امکان دسترسی به قابلیت های ویژه این مواد را ناممکن می سازد. روش صنعتی معمول خالص سازی نانولوله ها استفاده از اکسیداسیون قوی و اسیدشویی می باشد. روش هایی که برای خالص سازی مورد استفاده و مطالعه قرار می گیرد بطور کلی به دو دسته جداسازی بر اساس ساختار و اندازه تقسیم می شوند. روش جداسازی بر اساس ساختار، نانولوله ها را از ناخالصی ها جدا می نماید و روش جداسازی بر اساس اندازه، منجر به توزیع قطر یکنواخت تر نانولوله ها می گردد [۱].

### ۱-۳-۱ اکسیداسیون

روش اکسیداسیون نانولوله‌ها روش مناسبی برای حذف ناخالصی‌های کربنی و پاک کردن سطح فلزی می‌باشد. عمده‌ترین ایراد اکسیداسیون آن است که علاوه بر آن که ناخالصی‌ها اکسید می‌شوند نانولوله‌ها نیز در معرض اکسیداسیون قرار دارند. اما میزان اکسید شدن نانولوله‌ها به مراتب کمتر از ناخالصی‌ها می‌باشد چرا که ناخالصی‌ها دارای عیوب بیشتری بوده و اغلب آن‌ها بر روی سطح فلزی می‌چسبند که خود فلز بعنوان کاتالیزور اکسیداسیون عمل می‌کند. بازده و کارایی این روش به عوامل زیادی از جمله میزان فلز، زمان اکسیداسیون، محیط، عامل اکسیدکنندگی و دما وابسته است. در حقیقت فلز بعنوان کاتالیزور اکسیداسیون عمل می‌کند و زمان اکسیداسیون به میزان فلز وابسته می‌باشد [۳۱-۳۲].

### ۱-۳-۲ اسید شویی

با روش اسید شویی کاتالیست فلزی از محصول حذف می‌گردد. در ابتدا سطح فلز باید در معرض اکسیداسیون قرار بگیرد و سپس در محلول اسیدی شسته شود. نانولوله‌های کربنی در محلول به شکل سوسپانسیون باقی می‌مانند در صورتی که برای خالص‌سازی از اسید نیتریک استفاده گردد، اسید تنها بر کاتالیست فلزی موثر بوده و تأثیری بر روی نانولوله‌های کربنی و یا سایر ذرات کربنی ندارد در حالی که در روش اسید شویی با اسید کلریدریک، اسید تأثیر اندکی بر روی نانولوله‌های کربنی و سایر ذرات کربنی دارد [۳۳]. استفاده از اسید کلریدریک ۴ مولار مشابه با اسید نیتریک بوده و موجب تخریب چندانی در ساختار کریستالی نانولوله‌های کربنی نشده و می‌توان از آن‌ها برای خالص‌سازی نانولوله‌ها استفاده نمود [۳۴].

### ۱-۳-۳ حرارت دهی<sup>۱</sup>

حرارت دهی نانولوله‌ها در دماهای بالا (۸۷۳-۱۸۷۳ K) موجب از بین رفتن عیوب ساختاری آن‌ها می‌شود. همچنین کربن گرافیتی و فولرین‌ها در دماهای بالا تجزیه گرمایی می‌گردند. در صورتی که از

<sup>۱</sup> Annealing

حرارت بالا (1873 K) در خلاء استفاده شود فلز موجود در محصول ذوب خواهد شد و از بین می‌رود [۳۵].

### ۱-۳-۴ فیلتراسیون

این روش بر مبنای جداسازی ذرات براساس اندازه آن‌ها استوار است. به جز نانولوله‌های کربنی و مقادیر اندکی از نانوذرات کربنی بقیه ذرات شامل کاتالیست فلزی، فولرین‌ها و سایر نانوذرات کربنی از فیلتر عبور می‌کنند. یک روش برای جداسازی فولرین‌ها از نانولوله‌های کربنی با روش فیلتراسیون به این ترتیب است که ابتدا محصول را با محلول CS<sub>2</sub> شستشو داده سپس مواد غیرقابل حل در CS<sub>2</sub> در فیلتر جمع شده و فولرین‌ها که محلول در CS<sub>2</sub> می‌باشند از فیلتر عبور می‌کنند [۱].

### ۱-۳-۵ باز کردن انتهای نانولوله‌ها

انتهای نانولوله‌های کربنی از شبکه‌های پنج وجهی فولرین مانند تشکیل شده و بسته می‌باشد. بسته بودن انتهای نانولوله‌ها مانع از دسترسی به سطح داخلی آن‌ها گردیده و در مواردی مانند جذب گاز سطح در دسترس را کاهش می‌دهد. به علاوه چون نانولوله‌ها نسبتاً مستقیم هستند و دارای کانال باریک در مرکز می‌باشند می‌توان این کانال‌ها را با مواد خارجی پرنمود و نانوسیم‌های تک بعدی ساخت. بنابراین قبل از پرکردن آن‌ها، نیاز به باز کردن نانولوله‌های کربنی می‌باشد. در مطالعات مختلف دیده شده است که می‌توان با روش‌های فیزیکی و شیمیایی و یا ترکیبی از هر دوی آن‌ها نانولوله‌ها را شکسته و کوتاه نمود. باز کردن نانولوله‌ها را می‌توان از طریق فرایند اکسیداسیون انتخابی با استفاده از مونوکسید کربن [۳۶] و یا اکسیژن [۳۷] انجام داد. البته این روش بازده پایینی دارد و موجب تخریب دیواره نانولوله‌ها می‌گردد.

مطالعه دیگری نشان داده است که می‌توان با رفلکس<sup>۱</sup> اسید نیتریک به بازده بالایی از نانولوله‌های باز شده بدون تخریب ساختار آن‌ها دست یافت [۳۸]. فرایند اکسیداسیون در حضور اسید منجر به باز شدن انتهای نانولوله‌ها می‌گردد زیرا که شبکه‌های پنج وجهی انتهای نانولوله‌ها فعال تر از دیواره شش

<sup>۱</sup> Reflux



وجهی آن ها بوده و فرایند اکسیداسیون از انتهای نانولوله ها آغاز می شود. به منظور حذف گروه های شامل اکسیژن که در طی فرایند بر دیواره نانولوله ها تشکیل شده اند نانولوله های اکسید شده را در محیط گاز آرگون و تا دمای بیش از ۶۰۰<sup>o</sup>C حرارت می دهند. برش مکانیکی نانولوله های کربنی با استفاده از آسیاب گلوله ای صورت می گیرد. در این روش پیوندها به دلیل اصطکاک بالا بین نانوذرات و نانولوله ها می شکنند [۳۹]. روش آلتراسونیک<sup>۱</sup> در محلول اسیدی در واقع ترکیب روش شیمیایی و مکانیکی می باشد. در این روش ارتعاشات فراصوتی انرژی کافی برای ترک سطح کاتالیست را به نانولوله ها می دهند، سپس در ترکیب با اسید نانولوله ها از محل های معیوب شکسته می شوند [۴۰].

### ۱-۳-۶ عامل دار نمودن<sup>۲</sup> نانولوله ها

این روش شامل اضافه کردن گروه های عاملی به نانولوله ها برای افزایش قابلیت حل شوندگی آن ها نسبت به ناخالصی ها می باشد. در نتیجه جداسازی نانولوله ها از ناخالصی های نامحلول مانند فلز به کمک فیلتراسیون بسیار راحت تر می گردد [۴۱]. در روشی دیگر، نانولوله های کربنی تک دیواره را بدون صدمه زدن به ساختارشان برای کروماتوگرافی (جداسازی براساس اندازه) به صورت محلول در می آورند. برای بازیافت نانولوله های خالص شده، گروه های عاملی را می توان به راحتی با انجام عملیات حرارتی حذف نمود.

### ۱-۴ روش های مشخصه یابی نانولوله های کربنی

همواره مشخصه یابی نانوساختارها موجبات شناخت و بررسی ساختار، خواص و کاربردهای آن ها را فراهم می کند، این امر در مورد نانولوله های کربنی نیز صادق است. در این بخش به معرفی برخی از این روش ها و کاربردهای آن در تعیین مشخصات نانولوله ها می پردازیم.

---

<sup>1</sup> Ultrasonic

<sup>2</sup> Functionalize

## ۱-۴-۱ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

بعد عرضی کوچک نانولوله ها آن ها را برای چشم غیر مسلح غیر قابل مشاهده می کند. اگر چه یک توده از نانولوله های کربنی به راحتی قابل مشاهده هستند و به صورت گرد سیاه یا دوده ظاهر می شوند. برای تصویر برداری مناسب از مجموعه های کوچک از نانولوله ها یا نانولوله های منفرد، میکروسکوپ های با تفکیک پذیری نانو مقیاس مورد نیاز است (بنابر این همه میکروسکوپ های نوری از رده خارج می شوند). بنابراین میکروسکوپ های الکترونی برای این کار بسیار ارزشمند می شوند.

در پژوهش های مربوط به خواص نانو ساختارها، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را می توان از مهم ترین و پرکاربردترین دستگاه ها برشمرد. در مطالعه نانوساختارها، برای تعیین اندازه و شکل آن ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده می شود. بوسیله این میکروسکوپ اندازه و شکل ذرات با دقت چند دهم نانومتر قابل دستیابی است. میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا<sup>۱</sup> علاوه بر تعیین شکل و اندازه ذرات، با استفاده از پراش الکترون و سایر سازوکارهای موجود در برخورد الکترون با ماده، ویژگی هایی از قبیل ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی را نیز بدست می آورد.

در TEM الکترون ها از یک منبع مانند تفنگ الکترونی وارد نمونه می شوند و در حین عبور از آن پراکنده می شوند، و سپس بوسیله یک عدسی شئی متمرکز می گردند و بوسیله یک عدسی پرتوافکن<sup>۲</sup> تقویت می شوند تا در نهایت تصویر دلخواه را ایجاد نمایند، این روش به طور شماتیک در شکل (۱-۶) از چپ به راست نشان داده شده است.

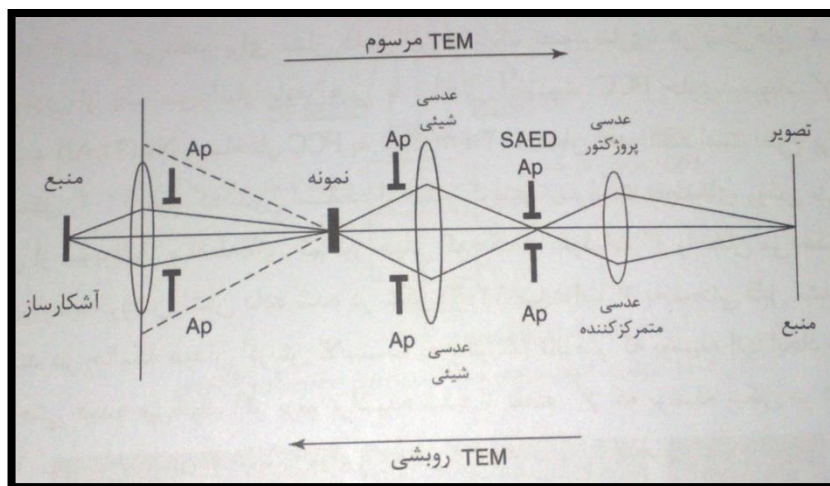
اساس کار میکروسکوپ الکترونی عبوری برهم کنش الکترون با ماده است. برهم کنش الکترون با ماده شامل ساز و کارهای مختلفی است که مهم ترین آن ها عبارتند از برخورد و تولید الکترون ثانویه، پس پراکندگی و پیش پراکندگی، تولید اشعه X و الکترون اوژه.

---

<sup>1</sup> High Resolution TEM

<sup>2</sup> Projector

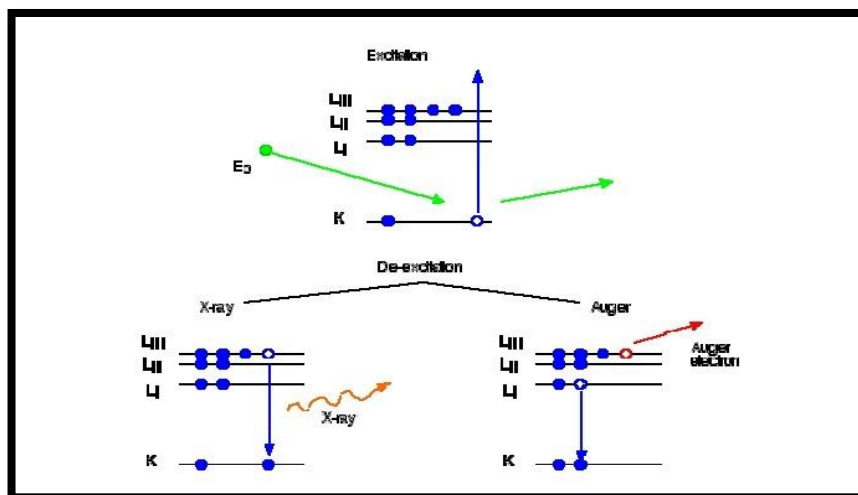
پرتو الکترونی به روش‌های مختلف تولید می‌شود که از مهم‌ترین آن‌ها گسیل ترمویونیک و گسیل میدانی است. در گسیل ترمویونیک از یک المان داغ معمولاً از جنس تنگستن که تا دمای ۲۸۰۰ درجه کلین گرم می‌شود استفاده می‌کنند. در گسیل میدانی از پدیده تونل‌زنی استفاده می‌شود، به طوری که با اعمال میدان بالا در سطح فلز و کاهش سد پتانسیل، یک الکترون می‌تواند تونل بزند و از سطح فلز خارج شود [۴۲] (ص ۶۵).



شکل (۶-۱) نمودار مسیر اشعه در میکروسکوپ الکترونی، مسیر بالا SEM، مسیر پایین TEM [۴۲] (ص ۶۵).

در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده، الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. هرچند تفکیک الکترون‌های اولیه کم انرژی و الکترون‌های ثانویه عملاً دشوار است. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس پراکنده شده نیز وجود دارند که برای تصویربرداری الکترونی روبشی از آن‌ها استفاده می‌شود. الکترون‌ها در برخورد اولیه با ماده موجب برانگیختگی الکترون‌های ترازهای داخلی ماده می‌شوند. الکترون‌های برانگیخته شده به دو صورت به حالت پایه می‌گردند که عبارتند از: تولید الکترون اوزه و تولید اشعه X که با اندازه‌گیری هر کدام از آن‌ها می‌توان برخی از ویژگی‌های ماده را بدست آورد. در صورتی که تراز برانگیخته شده تراز خارجی اتم باشد، الکترون با گسیل فوتون می‌تواند به حالت پایه برگردد. شکل (۷-۱) شمایی از سازو کارهای موجود در برانگیختگی ترازهای انرژی در اثر برخورد الکترون را با ماده نشان می‌دهد [۴۲] (ص ۶۷).

یک نانولوله تک دیواره به صورت دو خط موازی ظاهر می شود در حالی که نانولوله ی سه دیواره به صورت سه گروه از دو خط موازی نشان داده می شود. خطوط در یک گروه با فاصله ای حدود ۳/۴ آنگستروم از هم جدا می شوند که این عدد همان جدایی واندر والس برای لایه های گرافیتی است. تصویر برداری TEM تعداد دیواره ها یا پوسته های نانولوله ها را به همراه درستی ساختار کلی نانولوله و شکل کلاهک ته لوله را به راحتی نشان می دهد و مهم تر آنکه اگر یک ماده خارجی به طور تصادفی یا عمدی در داخل یا خارج لوله وجود داشته باشد مشاهده می شود. نانولوله های متلاشی شده همانند دیگر انواع نقایص به راحتی با TEM قابل مشاهده اند [۴۳]. تصویر برداری و تحلیل دقیق TEM کایرالیتهی نانولوله های مختلف و حتی نانولوله های چند دیواره ی هم محور را مشخص می کند [۴۴].



شکل (۷-۱) شمایی از سازو کارهای موجود در برانگیختگی ترازهای انرژی در اثر برهم کنش الکترون با ماده

[۴۲](ص ۶۸).

یکی از معایب تصویر برداری با سیستم TEM این است که الکترون های شرکت کننده در فرایند تصویر گیری، می توانند به شدت به نانولوله ها آسیب برسانند. یک پرتو الکترونی KeV ۳۰۰ در مدت یک تا دو دقیقه یک نانولوله چند دیواره را کاملاً تخریب می کند، ساختار گرافیتی را از بین می برد و تنها کربن آمورف باقی می گذارد. خوشبختانه امروزه، بسیاری از TEM های با تفکیک پذیری بالا، با

استفاده از الکترون های با انرژی در حدود  $100\text{ KeV}$  یا کمتر، می توانند مورد استفاده قرار بگیرند. در چنین شرایط تابشی، یک نانولوله کربنی می تواند با کمترین میزان آسیب در طی مدت زمانی کافی مورد تصویر برداری قرار گیرد. زمانی که تاثیرات ناشی از چگالی نقص های کنترل شده بر روی خواصی نظیر خواص ساختاری، انتقالی و مکانیکی مورد نظر باشد استفاده از پرتو الکترونی می تواند مفید باشد [۴۵].

اخیراً قدرت میکروسکوپ های الکترونی با اتصال یک بازوی نانویی<sup>۱</sup> شدیداً افزایش پیدا کرده است. بازوی نانویی مراحل انتقال سه بعدی تصویر را با قابلیت تنظیم فوق العاده دقیق (مقیاس اتمی یا بهتر) فراهم می کند [۴۶-۴۷].

#### ۱-۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در تعیین مشخصات میکرو و نانو ساختارها از اهمیت قابل توجهی برخوردار می باشد. این میکروسکوپ ها برای دستیابی به یک مشخصات کلی از نانولوله (خلوص، طول نمونه لوله ها و غیره)، یا برای تصویر سازی از قطعات شامل نانولوله مثل ترانزیستورها و نانو موتورها مفید می باشند.

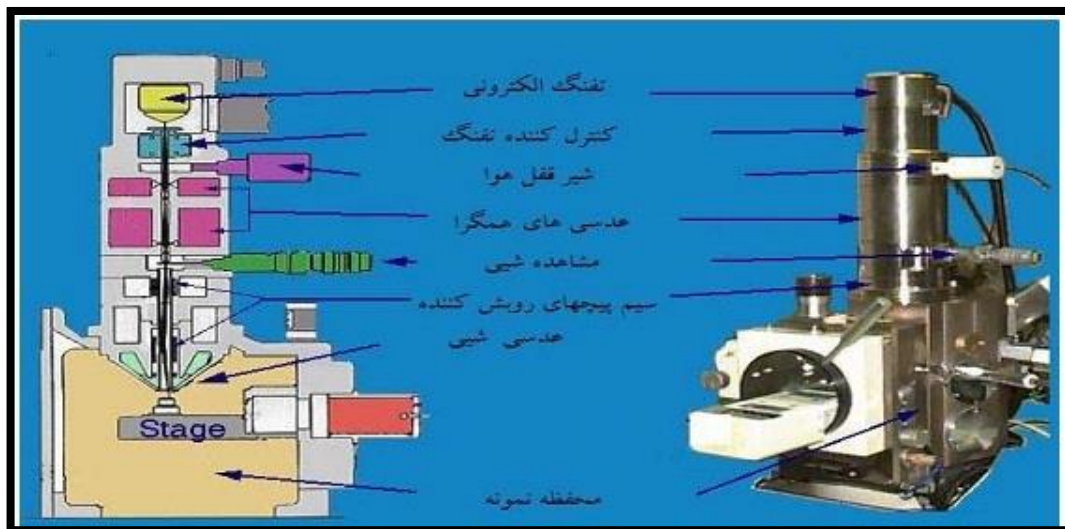
در SEM همانند TEM از یک منبع الکترونی از نوع گسیل گرمایونی<sup>۳</sup> استفاده می شود که برای افزایش قدرت تفکیک معمولاً الکترون ها بین  $1-30\text{ KeV}$  شتاب داده می شوند و سپس عدسی های متمرکز کننده، قطر پرتو الکترونی را تا حدی که موقع برخورد به نمونه حدود  $10-2\text{ nm}$  باشد، کوچک می کنند [۴۲] (ص ۴۹). اجزای اصلی میکروسکوپ روبشی را در شکل (۱-۸) مشاهده می کنید.

---

<sup>1</sup> Nano manipulator

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>3</sup> Thermionic



شکل (۸-۱) اجزای اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی [۴۲] (ص ۴۸).

آن چه در مورد استفاده از SEM مهم است آماده سازی نمونه است. معمولاً مواد نارسانا با لایه نازکی از طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شوند، زیرا اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه باید برقرار شود. نمونه-های پودری روی یک فیلم رسانا پخش شده و خشک می شوند [۴۹]. البته ذکر این نکته نیز لازم است که بدانیم نانولوله های تک دیواره منفرد به سختی با استفاده از بهترین SEM ها قابل مشاهده هستند. تشخیص نانولوله ها از نانو سیم ها نیز بوسیله SEM امکان پذیر نمی باشد [۱].

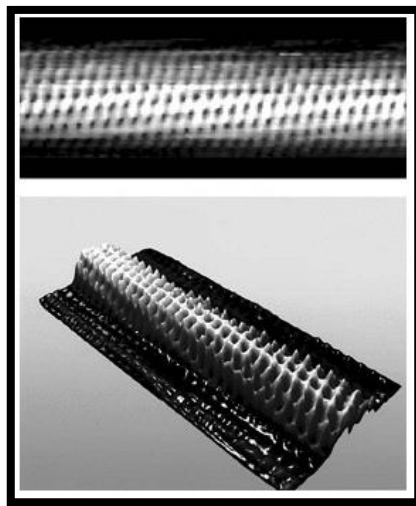
#### ۱-۴-۳ میکروسکوپ روبشی تونلی<sup>۱</sup> (STM)

برای بررسی ساختار و برخی از خواص سطوح مواد رسانا در ابعاد نانومتر می توان از میکروسکوپ روبشی تونلی (STM) استفاده کرد. البته برای بررسی لایه های نازک نارسانا که روی زیر لایه رسانا لایه نشانی شده اند هم می توان از این روش استفاده کرد.

<sup>۱</sup> Scanning Tunneling Microscopy

با استفاده از یک سیستم TEM، تحت بهترین شرایط تصویر برداری، تفکیک پذیری اتمی فقط برای عناصر با عدد اتمی سبک (مثل کربن، بور، نیتروژن) را می توان انجام داد، اما این فقط نقطه آغاز برای میکروسکوپ های تونلی روبشی است.

STM یک تکنیک حساس به سطح است و بر خلاف TEM، به یک سطح کاملاً تمیز از نانولوله نیاز دارد. بیشتر روش های آماده سازی STM بر اساس ته نشینی محلول نانولوله بر روی یک سطح فلزی و تبخیر حلال از روی آن است، اگر چه روش های اخیر مطالعه نانولوله کربنی بوسیله STM نشان داده اند که روش های تماس خشک مفید تر هستند [۵۰-۵۲]. تصویر برداری STM عموماً در خلا انجام می گیرد.

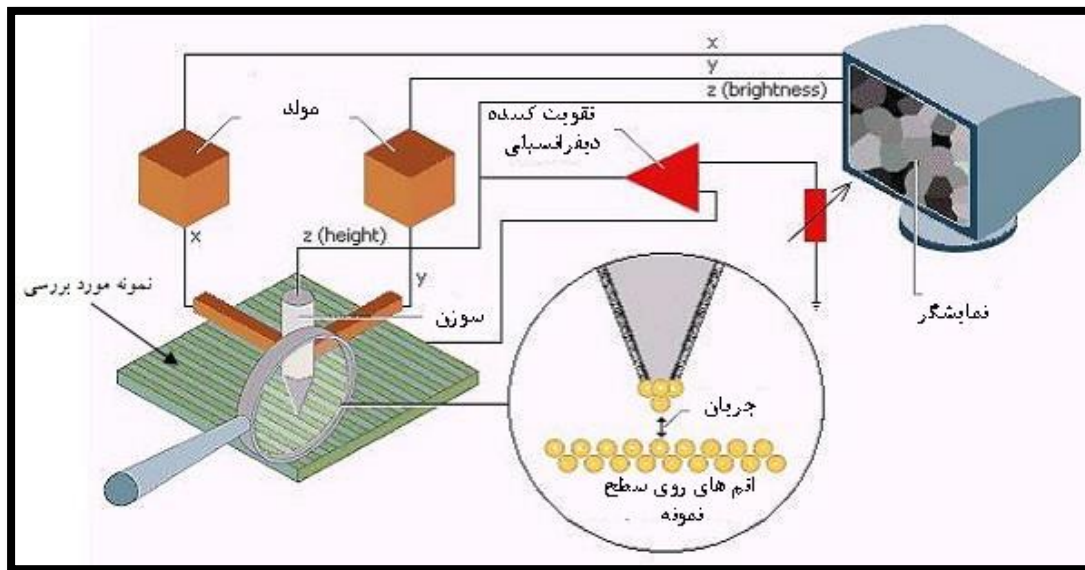


شکل (۹-۱) تصویر STM از نانولوله های کربنی [۵۰].

اساس کار دستگاه STM جریان تونل زنی می باشد. هرگاه فاصله یک سوزن تیز رسانا از یک سطح رسانا حدود چند آنگستروم باشد و اختلاف ولتاژی در حدود چند ده میلی ولت به آن اعمال شود، جریان الکتریکی حدود چند نانو آمپر بین سوزن و سطح برقرار می شود که همان جریان تونل زنی است. باید توجه داشت که مقدار جریان الکتریکی لازم برای تونل زنی به فاصله سوزن از سطح، شکل و جنس سوزن، هندسه و جنس سطح و اختلاف ولتاژ سوزن و سطح بستگی دارد.



دو مد کار مهم سیستم STM، مد جریان ثابت و مد ارتفاع ثابت می‌باشد. در مد جریان ثابت، با



شکل (۱-۱۰) اجزای اصلی و اصول عملکرد STM [۴۲] (ص ۳۷).

فرض یکسان بودن جنس سطح و چگالی حالات انرژی الکترون‌ها در نقاط مختلف سطح، مقدار جریان تونلی فقط تابعی از ارتفاع سوزن خواهد بود. مد ارتفاع ثابت روش سریعتری برای تعیین توپوگرافی سطح می‌باشد. در این مد اگر ارتفاع پیزوالکتریک نسبت به افق در حین فرآیند روبش ثابت باشد، در نقاط مختلف جریان‌های تونلی مقدار متفاوتی خواهد داشت. در شکل (۱-۱۰) شمایی از دستگاه STM را مشاهده می‌کنید [۴۲] (ص ۳۸).

#### ۱-۴-۴ میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۱</sup> (AFM)

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای بررسی خواص و ساختار سطحی مواد در ابعاد نانومتر به کار می‌رود. امکان عملکرد دستگاه در مدهای مختلف، انعطاف پذیری، سیگنال‌های بالقوه متعدد و امکان عملکرد دستگاه در محیط‌های خلاء، هوا و مایع، از مزایای قابل توجه این سیستم می‌باشد. از دیگر مزایای این روش نسبت به بسیاری از روش‌های بررسی خواص سطوح این است که غالباً

<sup>۱</sup> Atomic Force Microscopy

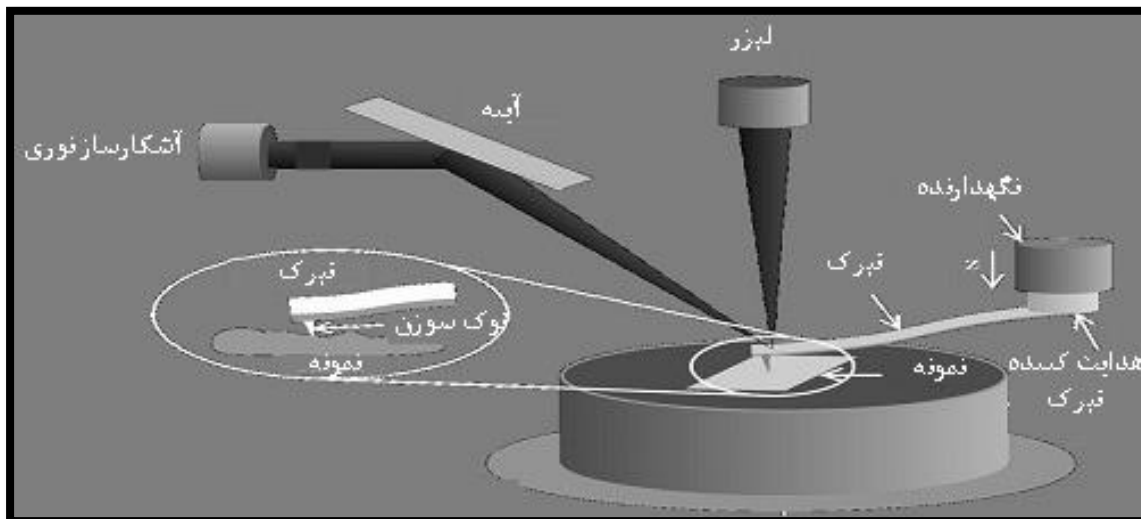
محدودیتی بر روی نوع سطح وجود ندارد و امکان بررسی سطوح رسانا یا عایق، نرم یا سخت، منسجم یا پودری، بیولوژیک و آلی یا غیر آلی وجود دارد [۴۲] (ص ۱۱).

توپوگرافی سطح، توزیع چسبندگی، زبری سطح، ناخالص سطحی، جنس نقاط مختلف سطح از جمله خواصی هستند که توسط AFM قابل اندازه‌گیری هستند. اجزای اصلی این میکروسکوپ در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است. اصول کلی کار این میکروسکوپ به این صورت است که یک سوزن بسیار تیز و ظریف به نوک یک تیرک<sup>۱</sup> با قابلیت ارتجاع وصل شده و سر دیگر تیرک به یک بازوی پیزوالکتریک متصل شده است. با اعمال اختلاف ولتاژ مناسب به قطعه پیزوالکتریک محل اتصال تیرک را می‌توان به هر نقطه دلخواه از فضای سه بعدی با دقت آنگستروم منتقل کرد. وقتی سوزن در مجاورت نمونه قرار می‌گیرد، نیرویی به سوزن وارد می‌شود که بزرگی و جهت آن به فاصله نوک سوزن از سطح و همچنین نوع سطح بستگی دارد. نیروی ناشی از سطح باعث خم شدن تیرک می‌شود و در نتیجه باریکه لیزر در صفحه عمود بر افق جابجا می‌شود. میزان خمیدگی تیرک توسط دیویدهای نوری آشکار می‌شود که با آگاهی از آن و مکان انتهایی تیرک، موقعیت فضایی سوزن معین می‌شود و به این ترتیب است که موقعیت فضایی سطح معین می‌شود. با تغییر پیوسته اختلاف ولتاژ اعمالی، سوزن نمونه را جاروب می‌کند و نهایتاً نمایشگر یک سطح سه بعدی را نشان می‌دهد [۴۲] (ص ۱۲).

لازم به ذکر است که سیستم AFM بر اساس ناحیه عملکرد سوزن دارای سه مد تماسی، شبه تماسی، غیر تماسی می‌باشد. که فاصله سوزن با سطح نمونه در هر یک از مدهای فوق به ترتیب کمتر از ۵ آنگستروم، بین ۴ تا ۳۰ آنگستروم و بین ۳۰ تا ۱۵۰ آنگستروم است. نانولوله‌ها اغلب به طور کاتوره ای بر روی سطح اکسید سیلیکون پراکنده شده اند، یک نانولوله منفرد ممکن است با رسانا های الکتریکی در تماس باشد. AFM روش مناسبی است که بوسیله آن نانولوله ی مناسب موقعیت یابی شود [۵۳].

---

<sup>۱</sup> Cantiever



شکل (۱-۱۱) اصول عملکرد AFM [۴۲] (ص ۱۲).

#### ۱-۴-۵ پراش پرتو X<sup>۱</sup>

پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و تعیین مقادیر عناصر بدست آورد. علت اینکه از پرتو X استفاده می‌شود این است که فواصل نوعی اتم‌ها در مواد جامد از مرتبه آنگستروم است، بنابراین برای بررسی آن‌ها از طریق امواج الکترومغناطیس باید از امواجی با طول موج در همین محدوده استفاده کرد [۴۲] (ص ۹۰).

اساس کار این روش بر مبنای پراکنده شدن پرتوهای X توسط یک ساختار کامل تناوبی که همان ساختار بلوری جامدات است، می‌باشد. این پرتوهای پراکنده شده به دو روش براگ و لاهه قابل بررسی هستند. در روش براگ، پراش پرتو X در شبکه‌های حقیقی بررسی می‌شود و در روش لاهه، پراش پرتو X در شبکه وارون مورد بررسی قرار می‌گیرد [۵۴] (ص ۱۶۹).

یکی از روش‌هایی که برای تشخیص وجود ساختارهای بلوری گرافیتی در نمونه‌های حاوی نانولوله‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، پراش پرتو X (XRD) می‌باشد. این روش غیرمخرب بوده و برای تشخیص ساختارهای نانولوله‌ای به کار می‌رود. الگوی XRD نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی دارای یک قله

<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction

اصلی در ۲۵-۲۶ ~ ۲۰ و یک قله در ۴۳-۴۲ ≈ ۲۰ می‌باشد. قطر میانگین نانولوله‌های کربنی با استفاده از رابطه دبی - شرر<sup>۱</sup> بر روی پیک اصلی قابل محاسبه می‌باشد [۴۹]. شدت و پهنای قله اصلی به تعداد لایه‌ها، تغییرات فاصله بین لایه‌ای، شکستگی شبکه و به جهت نانولوله‌ها بستگی دارد [۵۵].

### ۱-۴-۶ طیف نگاری رامان<sup>۲</sup>

طیف نگاری رامان به طور گسترده برای مشخصه یابی نانولوله های کربنی مورد استفاده قرار می گیرد. این امر به دلیل قابلیت مشخصه یابی نسبتا آسان و غیر مخرب پارامترهای نانولوله های کربنی نظیر توزیع قطر و کایرالیته (میزان نانولوله های با (n,m) مشخص در یک نمونه)، خلوص نمونه، عامل دار بودن و همچنین تاثیرات دما، فشار و کرنش<sup>۳</sup> می باشد [۵۶] (ص ۸۳).

هنگامی که یک فوتون به یک بلور تابیده می شود تابش پراکنده شده شامل سه طیف می باشد: ریلی<sup>۴</sup>، استوک<sup>۵</sup> و آنتی استوک<sup>۶</sup>. پراکندگی ریلی از نوع پراکندگی الاستیک (شدت بالا) می باشد که در آن هیچ گونه جابجایی انرژی صورت نمی گیرد. پراکندگی رامان شامل پراکندگی های استوک و آنتی استوک و از نوع پراکندگی غیر الاستیک (شدت پایین) می باشد، به طوریکه جابجایی انرژی در پراکندگی استوک به سمت انرژی های پایین تر و در پراکندگی آنتی استوک به سمت انرژی های بالاتر است.

با برانگیخته کردن (یا جذب) یک فوتون، نور پراکنده شده انرژی برانگیختگی  $\Delta E$  را از دست می دهد (به دست می آورد) که متناسب با انرژی نور فرودی است ( $E_{laser}$ ). در طیف های رامان شدت طیف نور پراکنده شده بر حسب جابجایی انرژی  $\Delta E$  که معمولا با واحد  $1/88065 \text{ eV} = \text{cm}^{-1}$  اندازه گیری می شود بررسی می شود. سیستم طیف سنجی رامان شامل یک لیزر، یک تکفام ساز، یک طیف نگار و

<sup>1</sup> Debye-scherrer

<sup>2</sup> Raman spectroscopy

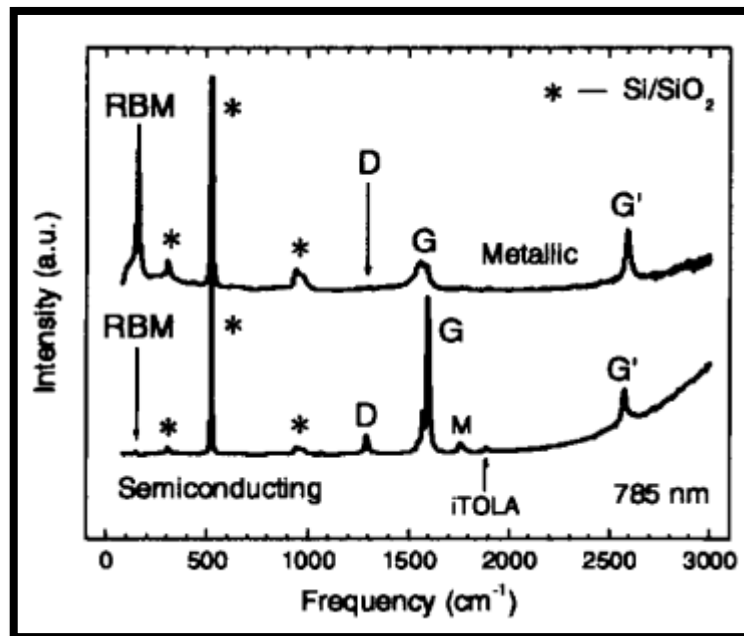
<sup>3</sup> Strain

<sup>4</sup> Rayleigh

<sup>5</sup> Stokes

<sup>6</sup> Anti-stokes

یک آشکار ساز مشاهده می شوند. تکفام ساز (یا فیلترهای اپتیکی) به منظور حذف پراکندگی الاستیک قوی نور ریلی که در نزدیکی  $\Delta E = 0$  ظاهر می شود به کار گرفته می شود [۵۶] (ص ۸۴).



شکل (۱-۱۲) طیف رامان یک نانولوله کربنی تک دیواره منفرد [۵۶] (ص ۸۴).

شکل (۱-۱۲) طیف های رامان یک نانولوله کربنی تک دیواره منفرد را نشان می دهد. در طیف نگاری رامان دو ویژگی از نانولوله های کربنی قابل مشاهده است که آن را از دیگر شکل های کربن مجزا می کند. اولین ویژگی در جابجایی رامان پایین در محدوده انرژی  $500-1000 \text{ cm}^{-1}$ ، واقع می شود که ناشی از مدهای تنفسی شعاعی<sup>۱</sup> (RBM) می باشد. این مدهای شعاعی به جابجایی های متقارن درون فازی همه اتم های کربن در نانولوله کربنی تک دیواره مربوط می شوند. دومین ویژگی مهم، قله های چند شاخه ای هستند که در طیف رامان در محدوده انرژی  $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$  واقع می شوند و با مدهای ارتعاشی مماسی<sup>۲</sup> که به نوار G<sup>۳</sup> موسوم می باشند مرتبط هستند. در واقع نوار G به حرکت اتم های همسایه در جهت مخالف و در امتداد سطح نانولوله در گرافیت دو بعدی مربوط است. این دو ویژگی در هیچکدام از ترکیبات کربنی با پیوند  $sp^2$  مشاهده نمی شوند. معمولا ترکیبات کربنی با

<sup>۱</sup> Radial Breathing Mode

<sup>۲</sup> Tangential

<sup>۳</sup> G-band

پیوند  $sp^2$  دارای یک قله لورنتزی در  $1582\text{ cm}^{-1}$  می باشند. در نتیجه دو ویژگی RBM و نوار G مشخصه های اصلی نانولوله کربنی تک دیواره محسوب می شوند [۵۶] (ص ۸۵).

نوار D در ناحیه  $1350-1370\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود و بیانگر پیوندهای کربن  $SP^2$  بی شکل همانند اتمهای کربن هیبرید شده SP و  $sp^3$  است. در این حالت با افزایش شدت نوار D، اتمهای کربن با هیبریداسیون SP و  $SP^3$  زیاد می شود. کربن های آمورف و نانو لوله های چند دیواره معمولاً دارای قله نوار D بزرگی هستند زیرا عموماً در این دو نوع ماده مقدار زیادی نقص شبکه وجود دارد. به عبارت دیگر نانولوله های کربنی تکدیواره دارای نوار ضعیف D هستند زیرا دارای ساختار کامل گرافیتی با تعداد کمی پیوندهای کربنی شکسته شده می باشند. نوار  $G^*$  مزدوج نوار D می باشد که عموماً در  $2500\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود. در حالت کلی نوار  $G^*$  یک نقش فرعی در تعیین ساختار و کیفیت نانولوله های کربنی تکدیواره دارد [۴۹].

طیف نگاری رامان برای مشخص کردن میزان رسانایی نانولوله های کربنی نیز به کار می رود. قله های RBM و نوار G نیز در تعیین فلزی یا نیمرسانا بودن نانولوله های کربنی از اهمیت خاصی برخوردار می باشند. ظاهر شدن قله RBM در محدوده جابجایی رامان  $150-250\text{ cm}^{-1}$  نشان از فلزی بودن نمونه دارد در حالیکه قرار گرفتن این قله در محدوده جابجایی رامان  $250-350\text{ cm}^{-1}$  مؤید نیمرسانا بودن نمونه است [۵۷].

نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا با استفاده از مجموعه قله های نوار G نیز قابل تشخیص می باشند، به طوریکه نانولوله های کربنی فلزی دارای دو قله با شدت های تقریباً یکسان بوده که در مورد نانولوله های کربنی نیمرسانا این دو قله دارای شدت های نابرابر می باشند [۵۸].

#### ۱-۴-۷ طیف نگاری جذبی

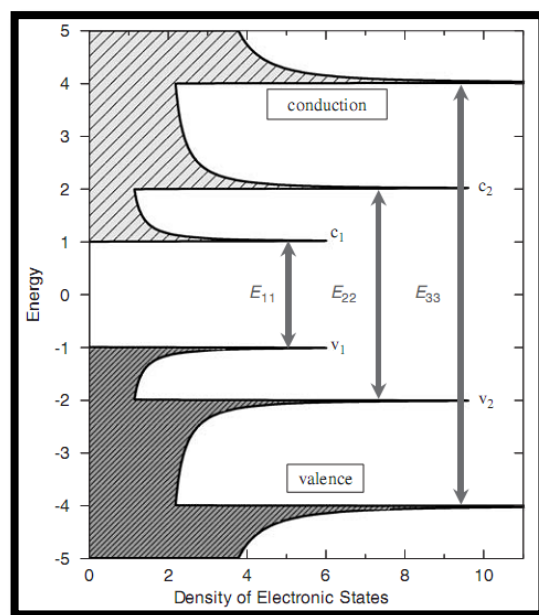
مطالعات دقیق بر روی طول موج های جذب یا گسیل شده توسط اتم ها و مولکول ها درک عمیقی از ساختار الکترونیکی آن ها به دست می دهد. در واقع این نوع طیف نگاری مبانی آزمایشگاهی را برای

---

<sup>1</sup> G\*-band

توسعه مکانیک کوانتومی تشکیل داده است و می تواند اطلاعاتی دقیق و ضروری برای درک خواص الکترونیکی گستره عظیمی از مواد فراهم کند [۵۶] (ص ۱۰۹).

ساختار الکترونیکی نانولوله های کربنی تک دیواره به وسیله روش های مختلف طیف نگاری قابل مشاهده است. مهمترین ویژگی گذارهای بین نواری برای نانولوله های کربنی تک دیواره، گذارهای بین تکینگی های متقارن ون ها<sup>۱</sup> می باشد که با انرژی های  $E_{11}$ ،  $E_{22}$ ،  $E_{33}$ ، ... و  $E_{ii}$  نشان داده می شود. گذارهای متقارن بین تکینگی های ون ها که منجر به بازدهی بالا در این گذارها می شود ناشی از محدودیت یک بعدی ساختار الکترونیکی آن ها است. بنابراین سیگنال های اپتیکی منطبق بر آن ها خیلی قوی می باشد. در شکل (۱-۱۳) مدل تئوری نواری تابع چگالی حالات برای نانولوله کربنی تک دیواره نیم رسانا نشان داده شده است.

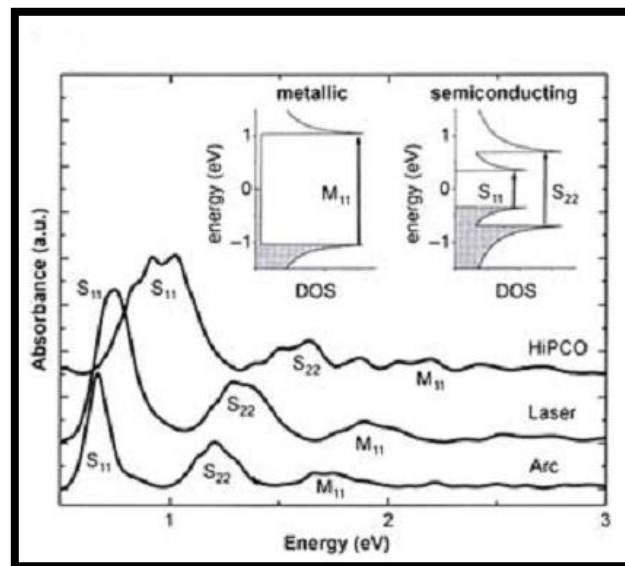


شکل (۱-۱۳) مدل تئوری نواری تابع چگالی حالات برای نانولوله کربنی تک دیواره نیم رسانا [۵۶] (ص ۱۱۲).

به دلیل این گذارهای بین نواری تکینگی های ون ها، طیف جذبی یک نانولوله معین می تواند دارای چندین قله تیز و قوی در نواحی فرابنفش- مرئی- مادون قرمز نزدیک (UV-vis-NIR) باشد. شکل

<sup>1</sup> Van-Hove singularity

(۱۴-۱) یک نمونه طیف جذبی مربوط به نانولوله های کربنی تکدیواره رشد داده شده با روش های مختلف را نشان داده است [۵۹].



شکل (۱۴-۱) طیف جذبی نانولوله های کربنی تکدیواره با روش های رشد مختلف. شکل های الحاقی نشان دهنده

گذارهای الکترونیکی مربوطه برای نانولوله های کربنی تکدیواره فلزی و نیمرسانا می باشد [۵۹].

برای بیشتر نانولوله های کربنی نیمرسانا گذارهای  $E_{11}$ ،  $E_{22}$ ،  $E_{33}$  و  $E_{44}$  در محدوده طول موجی (۳۵۰-۱۶۰۰ nm) قرار می گیرند، در حالی که برای نانولوله های کربنی فلزی فقط  $E_{11}$  می تواند در این ناحیه مشاهده شود. معمولا قله های طیف جذبی یک نانولوله کربنی تک دیواره با یک توزیع قطری، می تواند در چهار گروه  $S_{11} > S_{22} > M_{11} > S_{33}, S_{44}$  طبقه بندی شوند این طبقه بندی در شکل (۱۴-۱) نشان داده شده است. منظور از S انرژی گذار نانولوله های کربنی نیمرسانا و M انرژی گذار نانولوله های کربنی فلزی می باشد. در بین این قله ها  $S_{33}$  و  $S_{44}$  همپوشانی قابل توجهی دارند که عموماً به عنوان یک گروه در نظر گرفته می شوند. در واقع هر گروه با گروه همسایه خود در طیف جذبی مقداری همپوشانی دارد به ویژه برای نمونه هایی که دارای گستره توزیع قطری وسیع تری باشند [۵۹].

برهم کنش کربن های  $sp^2$  دو نانولوله مجاور با انرژی پیوند واندروالس حدود  $500 \text{ V}/\mu\text{m}$  می تواند موجب تشکیل دسته ها یا رشته های موازی نانولوله های کربنی شود. ایجاد دسته ها در ساختار



الکترونیکی نانولوله اغتشاش ایجاد می کند و باعث انتقال به قرمز (کاهش انرژی) قله های جذبی آن ها می شود که این امر موجب روی هم قرار گرفتن قله ها و محو شدن آن ها می گردد. بنابراین طیف نگاری جذبی (UV-vis-NIR) می تواند برای بررسی جمعیت نمونه یا میزان دسته شدن نمونه به کار رود. اگر چگونگی توزیع نانولوله با استفاده از طیف نگار جذبی (UV-vis-NIR) مورد نظر باشد، نمونه باید در حلال مناسب حل شود یا به صورت لایه نازک باشد [۵۹].

طیف نگاری جذبی برای برآورد فراوانی گونه های فلزی و نیمرسانا با مقایسه شدت قله های مربوطه قابل استفاده می باشد، به طوری که قله های  $S_{11}$ ،  $S_{22}$  و  $S_{33}$  که به ترتیب در  $950-1350\text{nm}$ ،  $650-950\text{nm}$  و  $300-450\text{nm}$  قرار گرفته اند، قله های مربوط به نانولوله های کربنی نیمرسانا بوده و قله  $M_{11}$  در  $450-650\text{nm}$  مربوط به نانولوله کربنی فلزی می باشند [۵۷].

## ۱-۵ طبیعت پیوند کربنی

جهت درک بهتر طبیعت پیوند کربنی باید ساختار الکترونی اتم کربن را بررسی کرد. اتم کربن ۶ الکترون دارد که در پایین ترین ترازهای انرژی اتم توزیع شده اند. ساختار الکترونی کربن وقتی با اتم-های مولکول های دیگر پیوند دارد به صورت  $1S^2, 2S^1, 2P_X^1, 2P_Y^1, 2P_Z^1$  می باشد. پایین ترین تراز انرژی  $1S$  با عدد کوانتومی  $N=1$ ، دارای ۲ الکترون با اسپین های مخالف می باشد. الکترون های  $1S$  در پیوند شیمیایی شرکت ندارند. چهار الکترون دیگر در تراز انرژی  $N=2$  هستند، یکی در اوربیتال  $2s$  و سه تای دیگر در اوربیتال های  $2p_X, 2p_Y, 2p_Z$ . اوربیتال های  $2p_X, 2p_Y, 2p_Z$  همان طور که در شکل (۱-۱۵-الف) نشان داده شده است، دو به دو بر هم عمودند و توزیع بار آن ها کاملاً جهت دار است. پیوند شیمیایی کربن با دیگر اتمها توسط اوربیتال  $2s$  تراز بیرونی و سه اوربیتال  $2p$  برقرار می شود. ابر الکترونی این اوربیتالها با توزیع بار دیگر اتمهایی که با کربن پیوند برقرار می کنند هم پوشانی می کند و اتمها را در کنار یکدیگر نگه میدارد. با در نظر گرفتن چنین مدل ساده ای، مولکول متان باید شبیه شکل (۱-۱۵-ب) باشد که در آن پیوندهای C-H بر هم عمودند.

اما متان دارای چنین آرایشی نیست و همان طور که در شکل (۱-۱۵-ج) دیده می‌شود ساختاری تتراهدرال دارد بطوری که پیوندهای کربن زاویه  $109^\circ 28'$  با هم می‌سازند. این موضوع را با مفهوم هیبرید شدن می‌توان توضیح داد. در اتم کربن فاصله انرژی بین تراز  $2s$  و ترازهای  $2p$  بسیار کم است که باعث درهم آمیختن تابع موج  $2s$  با تابع موج یک یا چند  $2p_i$  می‌شود. تابع موج غیر نرمال  $\psi$  در نوار ظرفیت را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

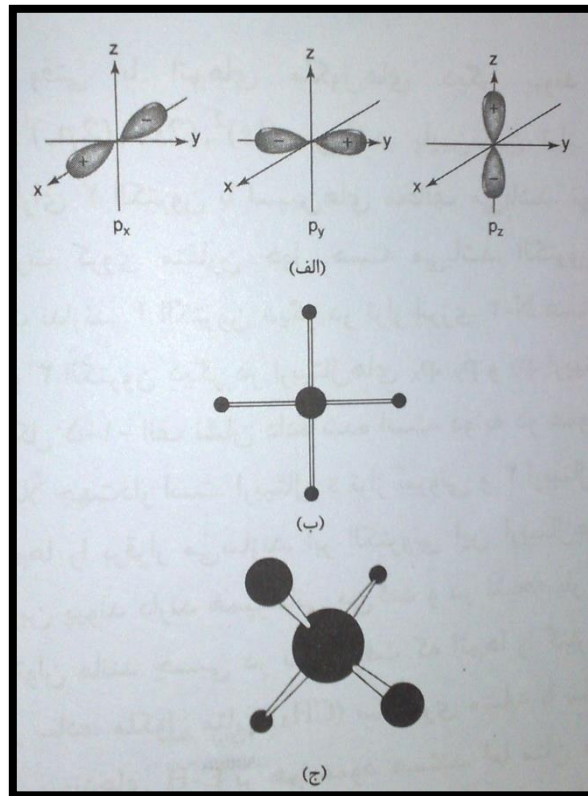
$$\psi = s + \lambda p$$

بطوریکه  $p$  نشان دهنده ترکیبی از اوربیتال‌های  $p_i$  است. به علت این هیبرید شدن جهت اوربیتال‌های  $p$  و همچنین زوایای آن‌ها تغییر می‌کند. زوایای جدید به مقدار ترکیب نسبی ( $\lambda$ ) اوربیتال‌های  $p$  با اوربیتال‌های  $s$  بستگی دارد. سه نوع مختلف هیبرید شدن و زوایای مربوط به آن در جدول ۱-۱ نشان داده شده است.

جدول (۱-۱) انواع هیبرید شدن ( $sp^n$ )، زوایای پیوند حاصل در مولکول‌های نمونه [۴۸] (ص ۱۳۲).

نوع هیبرید	قطری $sp$	سه گانه $sp^2$	چهار وجهی $sp^3$
اربیتال‌های پیوندی	$s, p_x$	$s, p_x, p_y$	$s, p_x, p_y, p_z$
مثال	استیلن ( $C_2H_2$ )	اتیلن ( $C_2H_4$ )	متان ( $CH_4$ )
مقدار $\lambda$	۱	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$
زاویه پیوند	$180^\circ$	$120^\circ$	$109^\circ 28'$

کربن جامد دارای دو ساختار اصلی گرافیت و الماس است که در دمای اتاق پایدار هستند و به آن‌ها اشکال آلوتروپی کربن می‌گویند.



شکل (۱-۱۵) (الف) شکل اوربیتال های  $p_x$ ,  $p_y$  و  $p_z$  در اتم کربن، (ب) ساختار متان با فرض اینکه اوربیتال های

ظرفیت کربن فقط  $p_x$ ,  $p_y$  و  $p_z$  باشد، (ج) ساختار واقعی متان دارای اوربیتال های  $sp^3$  [۴۸] (ص ۱۳۲).

اتم های کربن در الماس به وسیله پیوندهای هیبریدی  $sp^3$  و به صورت چهارگوشی به هم متصل شده- اند و یک شبکه سه بعدی را تشکیل می دهند. هر اتم کربن در الماس ۴ همسایه نزدیک دارد. گرافیت دارای ساختار لایه لایه است که به هر لایه آن یک ورقه گرافیت می گویند. ورقه گرافیت از شش ضلعی های کربن با پیوند هیبریدی  $sp^2$  تشکیل شده است و زاویه پیوند در این حالت  $120^\circ$  است. هر اتم کربن در ورقه گرافیت ۳ همسایه نزدیک دارد. ورقه های شش ضلعی گرافیت توسط پیوند ضعیف واندروالس روی هم قرار می گیرند [۴۸] (ص ۱۳۱).

## ۱-۶-۱ ساختار هندسی گرافیت و نانولوله کربنی

### ۱-۶-۱-۱ ساختار هندسی گرافیت

گرافیت دارای یک ساختار دو بعدی است که در آن اتم های کربن در گوشه های شش ضلعی های منتظمی قرار گرفته اند. فاصله پیوندی کربن - کربن برابر  $0.142 \text{ nm}$  می باشد و زاویه پیوندی برابر

۱۲۰ درجه است [۶۰]. هر اتم کربن در صفحه گرافیت با سه اتم مجاور خود پیوند های قوی برقرار می کند. اوربیتال  $\pi$  هر اتم بر این صفحه عمود است. در شکل (۱-۱۶) ساختار هندسی صفحه گرافیت نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود ساختار گرافیت یک شبکه براوه نیست. در یک شبکه براوه دو بعدی می توان از هر اتم در شبکه به وسیله ی بردار انتقالی که بر اساس دو بردار پایه شبکه تعریف می شود به هر اتم دیگری در شبکه دست یافت [۶۱]. ولی در مورد گرافیت هر چند تمام اتم ها کربن هستند اما یک سری از اتم ها دارای بازوی پیوندی متفاوت با سری دیگر هستند. در شکل (۱-۱۶) این تفاوت را به صورت واضحی نشان داده ایم. ما به سری اول اتم ها برچسب  $a$  و به سری دوم برچسب  $b$  را می زنیم. حال می توان با تعریف بردارهای پایه از هر اتم  $a$  به اتم دیگر  $a$  به وسیله ی بردار انتقال  $R$  رفت. به عبارت دیگر اتم های نوع  $a$  و یا اتم های نوع  $b$  با همدیگر در یک صفحه گرافیت تولید شبکه براوه ای با ثابت شبکه  $0.246 \text{ nm}$  می کنند [۶۰]. بردارهای پایه همان طور که در شکل (۱-۱۶) نشان داده شده اند به صورت زیر تعریف می شوند.

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (1-1-الف)$$

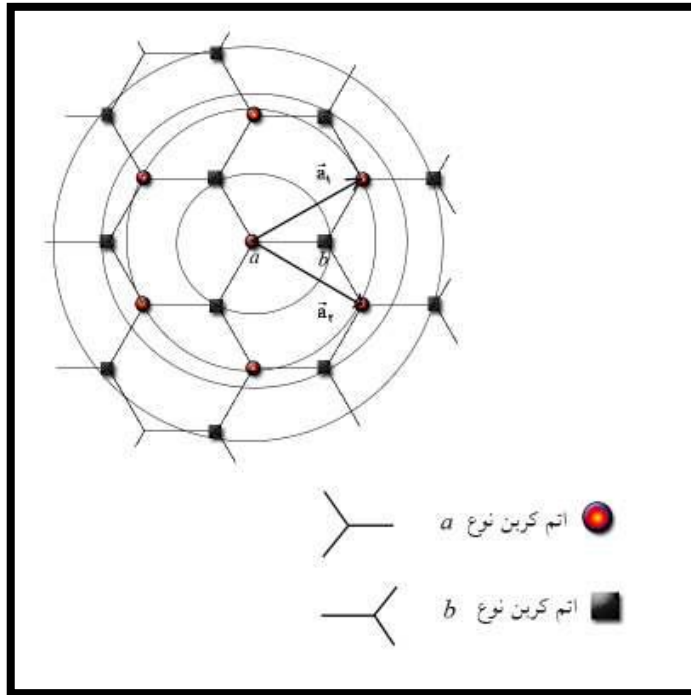
$$\vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad (1-1-ب)$$

در این روابط  $a$  ثابت شبکه می باشد. فضای وارون صفحه گرافیت به وسیله ی بردارهای پایه ای که نسبت به بردارهای پایه ی شبکه ی مستقیم آن تعریف شده مشخص می شود [۶۱].

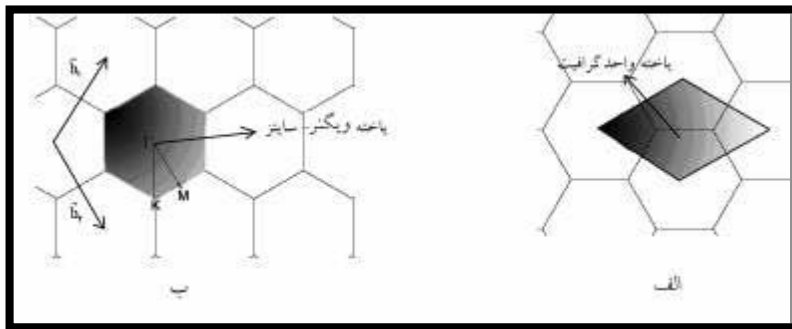
$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2-1-الف)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2-1-ب)$$

در این روابط  $\vec{a}_1$  و  $\vec{a}_2$  همان بردارهایی هستند که در دسته رابطه های (۱-۱) آوردیم و  $\vec{a}_2$  بردار پایه ای در راستای  $\vec{a}_1 \times \vec{a}_2$  می باشد. در شکل (۱-۱۷) یاخته ی واحد شبکه مستقیم و یاخته ی واحد ویگنر - سایتز شبکه وارون گرافیت نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۶) در این شکل دو بردار پایه ی صفحه گرافیت و دو نوع کربن a و b نشان داده شده است . چهار همسایه اول برای اتم a نیز نشان داده شده است [۶۰].



شکل (۱-۱۷) (الف) یاخته واحد شبکه مستقیم گرافیت. (ب) یاخته ویگنر - سائیز شبکه وارون گرافیت [۶۰].

### ۱-۶-۲ ساختار هندسی نانولوله های کربنی

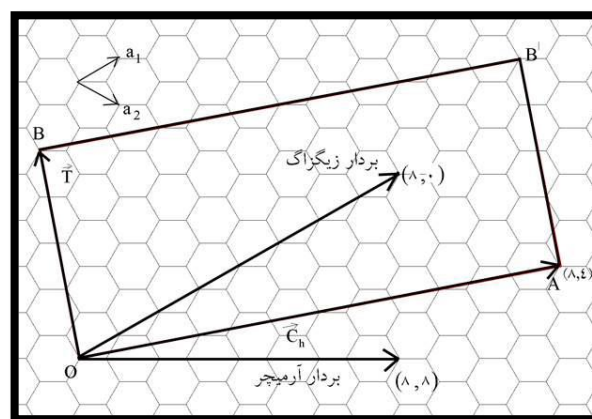
نانولوله های کربنی را همان طور که پیش تر گفتیم می توان به صورت صفحات گرافیتی در نظر گرفت که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. اگر تنها یک صفحه گرافیت را به دور استوانه بپیچانیم شکل حاصل یک نانولوله ی تک دیواره خواهد بود. اگر چندین صفحه گرافیت را به دور استوانه بپیچانیم نانولوله ی چند دیواره خواهیم داشت. مشاهدات تجربی نشان داده اند که فاصله ی

بین هر جداره از نانولوله های چند دیواره تقریبا برابر فاصله ی بین صفحات گرافیتی و برابر  $0.314 \text{ nm}$  است [۶۰].

اتم O را در شکل (۱۸-۱) در نظر بگیرید، از این اتم به وسیله ی بردار C که به صورت زیر تعریف می شود به اتم A می رسیم.

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3-1)$$

حال اگر محوری را عمود بر بردار C از نقطه ی A رسم کنیم و همین کار را در نقطه ی O انجام دهیم و صفحه ی گرافیت را از روی این خط ها ببریم شکل حاصل به صورت یک مستطیل با عرضی (طول) برابر  $|C|$  خواهد شد، این موضوع در شکل (۱۸-۱) نشان داده شده است. اگر با این مستطیل یک استوانه درست کنیم یک نانولوله تک دیواره خواهیم داشت. محیط این نانولوله دقیقا برابر بردار C است. چون نانولوله ها را می توان به وسیله ی بردار C تولید کرد از این پس به این بردار نام ویژه ای را اختصاص می دهیم و آن را با نام بردار کایرال<sup>۱</sup> می شناسیم. این بردار به وسیله ی دو مؤلفه  $(n,m)$  مشخص می شود. بنابراین نانولوله ها را می توان بر اساس همین موضوع با جفت اعداد طبیعی  $(n,m)$  نام گذاری یا معرفی کرد.



شکل (۱۸-۱) در این شکل بردارهایی که تولید انواع نانولوله را می کنند نشان داده شده است. یاخته واحد یک

نانولوله  $(8,4)$  نیز نشان داده شده است (مستطیلی که با بردار های  $C_n$  و T ساخته شده) [۶۲].

<sup>1</sup> Chiral vector

سه گونه مختلف نانولوله را می توان بر اساس نحوه ی انتخاب بردار کایرال تولید کرد. اگر در بردار کایرال  $C_h$  مقدار  $n=m$  باشد نانولوله حاصل را آرمچیر<sup>۱</sup> می نامند و اگر  $m=0$  باشد نانولوله حاصل زیگزاگ<sup>۲</sup> است. در بقیه حالات نانولوله را کایرال<sup>۳</sup> می نامند. در شکل (۱۸-۱) بردارهای زیگزاگ و آرمچیر نشان داده شده اند. اندازه ی بردار کایرال و قطر نانولوله از روابط زیر بدست می آیند.

$$|\vec{C}_h| = a(n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}} \quad (۴-۱)$$

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (۵-۱)$$

زاویه ی کایرال را به صورت زاویه ی بین محور زیگزاگ و بردار کایرال تعریف می کنند [۶۰]. در شکل (۱۸-۱) این زاویه با نماد  $\theta$  نشان داده شده است. با بررسی بیشتر در این شکل می توان رابطه ی زیر را بدست آورد.

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1| \cos(\theta) \quad (۶-۱)$$

با توجه به مجموعه روابط (۱-۱) و (۴-۱) می توان زاویه بردار کایرال را بر حسب اعداد مشخصه  $(n,m)$  به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\cos(\theta) = \frac{2n+m}{2\sqrt{(n^2+m^2+nm)}} \quad (۷-۱)$$

مقدار این زاویه در گستره ی زیر قرار خواهد گرفت.

$$\theta \in [0^\circ, 30^\circ] \quad (۸-۱)$$

بردار زیگزاگ کمترین زاویه یعنی صفر را دارد و بردار آرمچیر بیشترین زاویه را اتخاذ می کند. اگر در جهت محور نانولوله شروع به حرکت کنیم بعد از پیمودن مسافت  $T$  به وضعیت مشابه هندسی خواهیم رسید. در واقع بردار انتقال  $T$  همان بردار پایه ی شبکه ی یک بعدی نانولوله می باشد. این بردار را از لحاظ هندسی به این صورت تصور کنید که از نقطه ی  $O$  نشان داده شده در شکل (۱۸-۱) عمود بر بردار کایرال  $C_h$  به اولین اتمی که از نوع اتم  $O$  باشد برداری رسم می کنیم. این بردار همان

<sup>1</sup> Armchair

<sup>2</sup> Zigzag

<sup>3</sup> Chairal

بردار انتقال  $T$  است. در واقع در طول نانولوله اگر از هر نقطه به اندازه  $y$  بردار انتقال جلو یا عقب برویم به موقعیت یکسان هندسی خواهیم رسید. اما این بردار را می توان به صورت جبری بر حسب جفت های  $(n,m)$  نیز بیان کرد. مؤلفه های این بردار را می توان بر حسب بردارهای پایه  $y$  شبکه گرافیت به صورت زیر نوشت.

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (9-1)$$

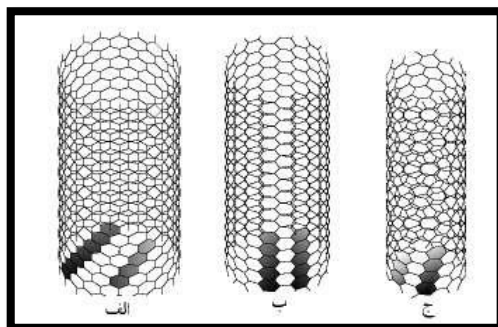
شرط عمود بودن این بردار بر بردار کایرال به صورت زیر اعداد  $t_1$  و  $t_2$  را به ما می دهد:

$$(t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \times (n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2) = 0 \quad (10-1)$$

واضح است که انتخاب اعداد زیر شرط  $(10-1)$  را برآورده می کند:

$$t_1 = n + 2m \quad (الف-11-1)$$

$$t_2 = -(2n + m) \quad (ب-11-1)$$



شکل (۱۹-۱) (الف) نانولوله زیگزاگ  $(2,0)$  (ب) نانولوله آرمچیر  $(10,10)$  (ج) نانولوله کایرال  $(10,5)$  [۶۲].

با انتخاب این اعداد ما برداری موازی بردار انتقال خواهیم داشت. اگر این دو عدد را بر بزرگترین شمارنده  $y$  مشترکشان تقسیم کنیم آنگاه بردار انتقال به صورتی که در  $(9-1)$  آمده بدست می آید.

$$t_1 = \frac{(n+2m)}{p} \quad (12-1)$$

$$t_2 = -\frac{(2n+m)}{p} \quad (13-1)$$

$P$  بزرگ ترین شمارنده  $y$  مشترک  $n + 2m$  و  $2n + m$  است. در شکل  $(19-1)$  سه گونه متفاوت از نانولوله های کربنی را نشان داده ایم.



با توجه به گفته های فوق در SWNT بردار موج  $K$  بخاطر شرایط مرزی متناوب در امتداد جهت محیط کوانتیزه می شود.

$$k \cdot C_h = 2nq \quad (14-1)$$

که  $q$  یک عدد صحیح و  $C_h$  بردار چرخش می باشد و  $d$  قطر SWNT می باشد. در تقسیم بندی دیگر می توان انتظار داشت که SWNT وقتی فلزی هستند که  $(n - m)/3$  یک عدد صحیح باشد در غیر این صورت نیمه هادی می باشند. در حقیقت SWNT آرمچیر بطور واقعی هدایت فلزی دارند چرا که  $(n - m)/3 = 0$  که همیشه یک عدد صحیح است. در حالتی که  $(n - m)/3$  یک عدد صحیح است و  $n=m$  می باشد این نوع از SWNT نیمه هادی هایی با شکاف کوچک هستند که در شرایط دمایی محیط خواص فلزی از خود نشان می دهند چرا که انرژی گرمایی به اندازه کافی موجود است که بر شکاف پیوندی کوچک غلبه کند [۶۰].

### ۱-۷-۱ یاخته ی واحد گرافیت و نانولوله ی کربنی

در این بخش به بررسی یاخته ی واحد در شبکه ی گرافیت و نانولوله ی کربنی می پردازیم. دامنه ی بررسی خود را در مورد فضای وارون بیشتر معطوف به منطقه ی اول بریلوئن می کنیم.

#### ۱-۷-۱-۱ یاخته ی واحد صفحه ی گرافیت

یاخته ی واحد و محدوده ی اول بریلوئن مربوطه در شکل (۱۷-۱) با رنگ خاکستری نشان داده شده است. بردارهای پایه ی شبکه ی وارون به وسیله ی دسته رابطه های (۲-۱) داده می شوند. سه نقطه، با تقارن بالا در شبکه وارون  $\Gamma$  و  $K$  و  $M$  نیز در شکل (۱۷-۱) نشان داده شده اند. نقطه ی  $\Gamma$  جایی است که در آن  $|K| = 0$  باشد و  $K$  بردار موج می باشد. در اینجا  $\Gamma$  درست در قسمت مرکزی شش گوشه در شبکه وارون است. نقطه ی  $K$  در قسمت گوشه ی شش ضلعی واقع شده است و نقطه ی  $M$  درست در وسط خطی که دو نقطه ی  $K$  را به هم وصل می کند قرار دارد [۶۰].

#### ۱-۷-۲ یاخته ی واحد نانولوله ی کربنی

یاخته ی واحد نانولوله ی کربنی که هنوز دوران داده نشده است به وسیله ی مستطیل OAB'B در شکل (۱-۱۸) نشان داده شده است. مساحت این مستطیل به راحتی به صورت زیر قابل محاسبه است.

$$A = |\vec{T} \times \vec{C}_h| = \frac{\sqrt{3}(\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h)}{p} \quad (15-1)$$

تعداد اتم های هر یاخته ی واحد برابر ۶ است. هر اتم کربن بین ۳ یاخته ی واحد مشترک است. بنابراین ۲ اتم کربن متعلق به هر یاخته ی واحد صفحه ی گرافیت است. تعداد شش گوشه های متعلق به یاخته ی واحد نانولوله ی کربنی را می توان با تقسیم مساحت مستطیل مربوطه که در رابطه ی (۱-۴) بدست آوردیم بر مساحت یاخته ی واحد صفحه ی گرافیت بدست آورد. بنابراین تعداد شش گوشه های موجود در هر سلول واحد از نانولوله به صورت زیر قابل محاسبه است.

$$N = \frac{|\vec{T} \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{p} \quad (16-1)$$

این تعداد برای نانولوله های زیگزاگ (n,0) و آرمچیر (n,n) برابر 2n است. بردار موج  $\vec{K}$  که در فضای وارون تعریف می شود را می توان بر حسب دو بردار  $\vec{K}_\perp$  و  $\vec{K}_\parallel$  نوشت. این نام گذاری نسبت به بردارهای  $T$  و  $C_h$  از شبکه ی مستقیم صفحه ی گرافیتی صورت گرفته است.  $\vec{K}_\perp$  بردار موجی است که در راستای بردار کایرال قرار می گیرد.  $\vec{K}_\parallel$  بردار موجی است که در راستای محور نانولوله قرار می گیرد. از آنجائی که  $\vec{K}_\perp$  در راستای بردار کایرال است، بعد از دوران صفحه ی گرافیت مؤلفه ی عمودی بردار موج هم دوران پیدا می کند و بر محیط نانولوله قرار می گیرد، بنابراین شرایط مرزی ایجاب می کند که محیط نانولوله مضرب صحیحی از طول موج آن باشد.

$$v\lambda = |\vec{C}_h| \quad (17-1)$$

که در آن  $v$  یک عدد صحیح است و  $\lambda$  طول موج مربوط به  $\vec{K}_\perp$  است.

$$K_{\perp,v} = \frac{2\pi}{\lambda} = v \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} = v \frac{2}{d} \quad (18-1)$$

در این رابطه  $K_{\perp,v} = vK_\perp$  است.

$$K_\perp = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \quad (19-1)$$

اکنون باید مشخص کنیم که چه محدودیتی در مورد  $v$  که مشخص کننده ی تعداد حالات مجاز کوانتش بردار موج است، وجود دارد. چون  $\vec{K}_\perp$  بردار موج در فضای وارون و موازی با  $C_h$  است و  $\vec{K}_\parallel$  موازی با  $T$  است، بنابراین روابط زیر را می توان استخراج نمود.

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_\perp = 2\pi \quad , \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_\perp = 0 \quad (الف-۲۰-۱)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_\parallel = 0 \quad , \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_\parallel = 2\pi \quad (ب-۲۰-۱)$$

این چهار معادله را با استفاده از رابطه ی  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  می توان حل نمود:

$$\vec{K}_\perp = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (الف-۲۱-۱)$$

$$\vec{K}_\parallel = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (ب-۲۱-۱)$$

همانطور که قبلا در روابط (۲-۱) عنوان کردیم اعداد  $t_1$  و  $t_2$  را بر بزرگ ترین شمارنده ی مشترکشان تقسیم کرده ایم، بنابراین  $NK_\perp$  کوچک ترین برداری است که در فضای وارون و در راستای عمود بر محور نانولوله وجود دارد. این بردار شبکه وارونی است که در منطقه ی اول بریلوئن قرار می گیرد. برای آن که  $K_\perp, v$  در منطقه ی اول بریلوئن نانولوله باشد، بیشترین مقدار  $v$  برابر  $N$  است. بنابراین  $N$  مقدار مجزا برای  $K_\perp$  وجود دارد.  $K_\parallel$  در راستای محور نانولوله است و مقدار آن با فرض نامتناهی بودن طول نانولوله مقداری پیوسته است. در مورد نانولوله هایی با طول محدودتر مقدار  $K_\parallel$  نیز گسسته خواهد شد اما معمولا از این کوانتش صرف نظر می شود [۶۳].

## ۸-۱ ترازهای انرژی گرافیت و نانولوله کربنی

### ۱-۸-۱ ترازهای انرژی گرافیت

همان گونه که قبلا اشاره کردیم صفحه گرافیت شامل دو نوع اتم کربن است. هر اتم کربن  $\mathbf{a}$  با سه اتم  $\mathbf{b}$  پیوند برقرار می کند و بالعکس. بنابراین در نظر گرفتن تقریب نزدیک ترین همسایه<sup>۱</sup> با توجه به شکل (۱-۱۶) عناصر ماتریس هامیلتونی که یک ماتریس هرمیتی است به صورت زیر محاسبه می شوند:

<sup>۱</sup> Nearest neighbour approximation

$$\mathbf{H}_{aa} = \mathbf{H}_{bb} = \alpha \quad (22-2)$$

$$\mathbf{H}_{ab} = \left\langle \varphi_{\pi}(\vec{r} + d_{cc}\hat{x}) \left| \hat{H} \right| \varphi_{\pi}(\vec{r}) \right\rangle + \left\langle \varphi_{\pi} \left( \vec{r} - \frac{d_{cc}}{2}\hat{x} + \frac{d_{cc}\sqrt{3}}{2}\hat{y} \right) \left| \hat{H} \right| \varphi_{\pi}(\vec{r}) \right\rangle + \quad (23-2)$$

$$\left\langle \varphi_{\pi} \left( \vec{r} - \frac{d_{cc}}{2}\hat{x} - \frac{d_{cc}\sqrt{3}}{2}\hat{y} \right) \left| \hat{H} \right| \varphi_{\pi}(\vec{r}) \right\rangle$$

$d_{cc}$  در این روابط طول پیوند کربن-کربن است. این ماتریس و همچنین ماتریس انتگرال هم پوشانی به صورت زیر بیان می شود:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta f(\vec{k}) \\ \beta f^*(\vec{k}) & \alpha \end{pmatrix} \quad (24-1)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf^*(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix} \quad (25-1)$$

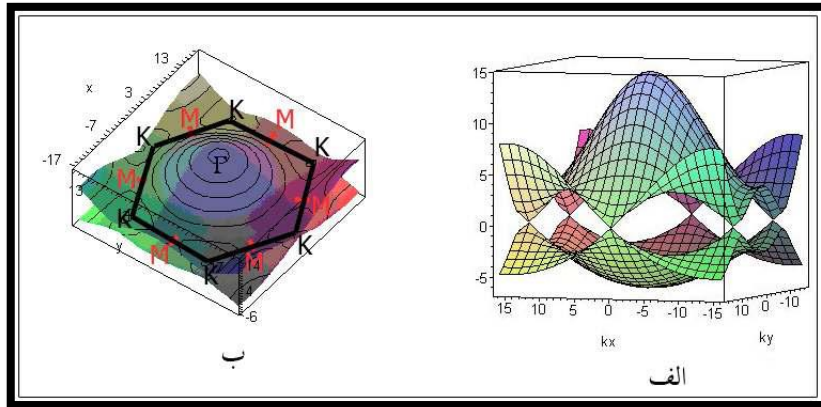
تابع  $f(\vec{k})$  با توجه هندسه ی مربوط به صفحه گرافیت به صورت زیر بیان می شود.

$$f(\vec{k}) = e^{-ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-i\frac{k_y a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \quad (26-1)$$

در این روابط  $\beta$  انرژی پیوندی دو اربیتال  $\pi$  اتم های  $\mathbf{a}$  و  $\mathbf{b}$  است،  $a$  ثابت شبکه و  $s$  مقدار انتگرال هم پوشانی این دو اربیتال است. با در نظر گرفتن تقریب مرتبه اول، عناصر قطری ماتریس  $\mathbf{H}$  در (24-1) بی معنا می شود در واقع این ماتریس انرژی پیوندی دو اتم را می دهد و چون در تقریب مرتبه اول مشابهی برای هر کدام از اتم های  $\mathbf{a}$  و  $\mathbf{b}$  وجود ندارد این مقدار برابر صفر است. ترازهای انرژی برای صفحه ی گرافیت بدست می آید.

$$\mathbf{E}_{\pm} = \frac{\pm \beta |f(\vec{k})|}{1 \pm s |f(\vec{k})|} \quad (27-1)$$

نمودار سه بعدی انرژی در اولین منطقه ی بریلوئن در شکل (20-1) آمده است.



شکل (۲-۱) (الف) نمودار سه بعدی ترازهای انرژی گرافیت. (ب) نمودار توزیع انرژی در اولین منطقه ی بریلوئن صفحه گرافیت به همراه نقاط متقارن در این شبکه [۶۳].

### ۲-۸-۱ ترازهای انرژی نانولوله کربنی

نانولوله کربنی به عنوان صفحه ی گرافیتی که به دور یک استوانه پیچیده شده است در نظر گرفته می شود. همان گونه که در بخش ۲-۷-۱ عنوان شد در مورد نانولوله های کربنی مؤلفه ای از بردار موج که عمود بر راستای نانولوله است دارای مقادیر گسسته خواهد شد. تعداد خطوط مجاز که در اولین منطقه ی بریلوئن از یاخته ی واحد نانولوله قرار می گیرد برابر N است و N در بخش ۲-۷-۱ معرفی شده است. از آن جا که مؤلفه ی بردار موج موازی با محور نانولوله ی نامتناهی مقداری پیوسته است بنابراین می توان آن را به صورت بردار پیوسته ای در راستای  $\vec{k}_{\parallel}$  دانست. در حالت کلی بردار موج کل نانولوله به صورت حاصل جمع مؤلفه های عمودی و موازی با محور نانولوله معین می شود.

$$\vec{k}_{NT}^{\gamma} = \left( k \frac{\vec{k}_{\parallel}}{|\vec{k}_{\parallel}|} + \gamma \vec{k}_{\perp} \right), \quad \frac{\pi}{|T|} \leq k \leq \frac{\pi}{|T|}, \quad \gamma = 0, 1, \dots, N-1 \quad (28-1)$$

چون یک شبکه ی یک بعدی با ثابت شبکه T دارای شبکه ی وارونی با محدوده ی منطقه ی اول بریلوئن برابر  $-\frac{\pi}{T} \leq k \leq \frac{\pi}{T}$  است [۶۱]. بنابراین در رابطه ی (۲۸-۱) k بین محدوده ی نامبرده تغییر می کند.

منحنی هایی که بر روی سطوح انرژی گرافیت به ازای رابطه ی (۲۸-۱) بدست می آید همان ترازهای انرژی نانولوله هستند. بنابراین ترازهای انرژی نانولوله کربنی به صورت زیر به دست می آیند.

$$E_{NT}^Y(k) = E_{\text{graphit}}(k \frac{\vec{k}_{\parallel}}{|\vec{k}_{\parallel}|} + \gamma \vec{k}_{\perp}) \quad (29-1)$$

در شکل (۲۱-۱) این سطوح انرژی برای نانولوله ی زیگزاگ و آرمچیر رسم شده است. همان گونه که در این نمودار مشاهده می کنید هر چند تعداد خطوط مجاز باید N یعنی برای نانولوله ی (۱۰و۱۰) و (۱۰و۰) برابر ۲۰ باشد ولی تنها ۱۱ حالت برای نوار رسانش و ظرفیت دیده می شود، دلیل این امر به خاطر تبهگنی خطوط انرژی مجاز در نانولوله های زیگزاگ و آرمچیر است. همان طور که در شکل (۲۱-۱ الف) مشاهده می کنید نوار ظرفیت، نوار رسانش را در نانولوله های زیگزاگ (۱۰و۰) لمس نمی کند و یک گاف انرژی کوچکی میان آن ها وجود دارد. بنابراین نانولوله ی (۱۰و۰) نیمرسانا است. اما در مورد نانولوله ی آرمچیر نوار ظرفیت نوار رسانش را لمس کرده است. بنابراین نانولوله ی (۱۰و۱۰) از خود خواص رسانایی نشان می دهد.

همان گونه که بعدا خواهیم دید تمام نانوله های آرمچیر رسانا هستند. در شکل (۲۲-۱) تبهگنی خطوط انرژی برای نانولوله ی زیگزاگ (۱۰و۰) را نشان داده ایم.

همان گونه که در شکل (۲۰-۱) مشاهده می کنید سطوح انرژی صفحه ی گرافیت در نقاط K در اولین منطقه ی بریلوئن دارای تبهگنی است. بنابراین اگر بردار موج نانولوله ی کربنی از این نقاط عبور کند نانولوله ی حاصل از خود خواص رسانایی نشان می دهد در غیر این صورت نانولوله دارای خواص نیمرسانایی است. موقعیت نقطه ی K با برداری که از مبدا در اولین منطقه ی بریلوئن رسم شود به صورت  $\vec{k} = (\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a})$  داده می شود. با توجه به روابط (۲۸-۱) و (۲۰-۱ الف و ب) رابطه ی زیر را می توان به دست آورد.

$$\vec{K}_{NT}^Y \cdot \vec{C}_h = 2\pi\gamma \quad (30-1)$$

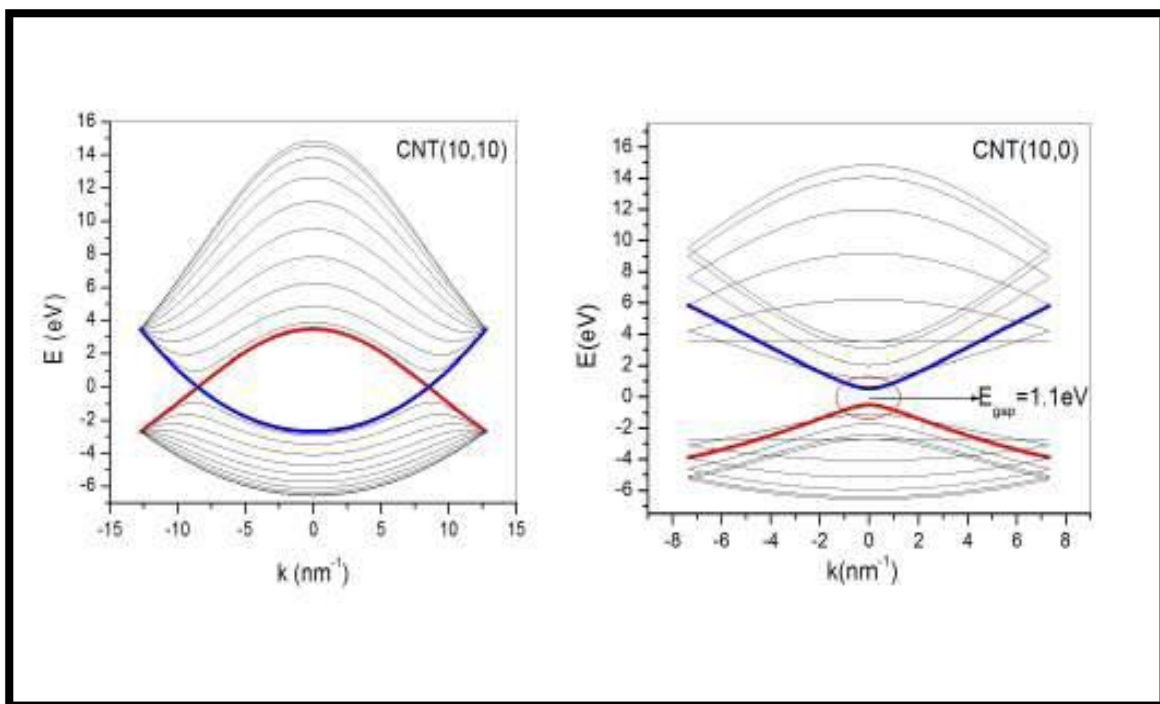
مطابق روابط (۱-۱ الف و ب) و (۳-۱) بردار کایرال به صورت زیر تعریف می شود.

$$\vec{C}_h = \left( \frac{(n+m)\sqrt{3}}{2}, \frac{n-m}{2} \right) a \quad (31-1)$$

اگر بردار موج نانولوله را در رابطه ی (۲-۵۱) معادل با  $\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a}\right)$  قرار دهیم رابطه ی زیر را بدست می آوریم.

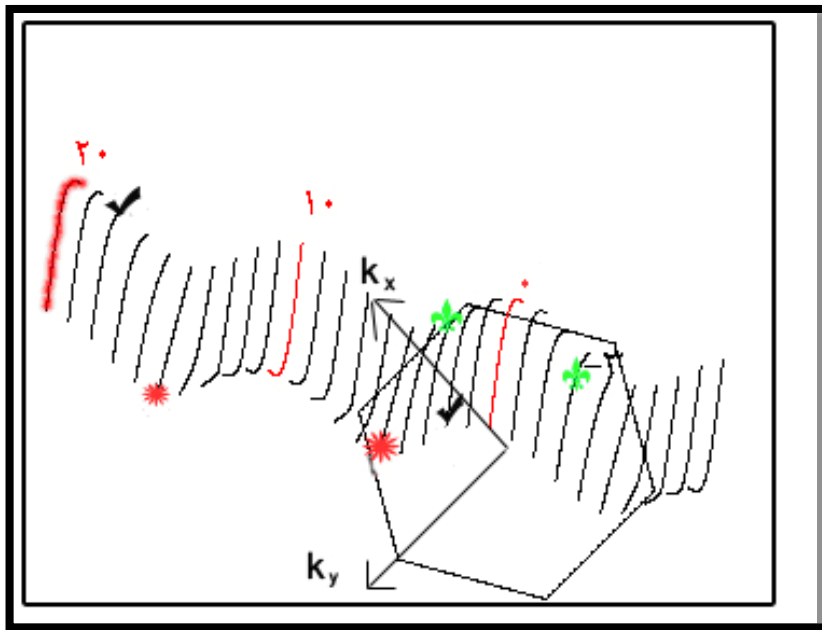
$$\frac{2n+m}{3} = \gamma \quad (۳۲-۱)$$

از آنجایی که اعداد  $n$  و  $m$  همگی صحیح هستند، شرط عبور بردار موج نانولوله ی کربنی مطابق رابطه (۳۲-۱) آن است که  $2n+m$  مضرب صحیحی از ۳ باشد. این شرط معادل آن است که بگوییم  $n-m$  مضرب صحیحی از ۳ باشد. بنابراین اگر شرط (۳۲-۱) برقرار باشد ما یک نانولوله رسانا داریم [۶۳].



شکل (۱-۲۱) (الف) نمودار سطح انرژی برای نانولوله ی زیگزاگ (۱۰ و ۰) (ب) سطوح انرژی نانولوله ی آرمچیر

(۱۰ و ۱۰) [۶۳].



شکل (۲۲-۱) در این شکل تبهگنی خطوط مجاز انرژی را برای نانولوله ی (۱۰ و ۰) نشان داده ایم. هر چند تعداد خطوط مجاز برای ۲۰ عدد است اما خطوطی که از ۱۰ فراتر می روند معادلی بین ۰ تا ۱۰ دارند. این خطوط معادل را با علامت های ویژه نشان داده ایم. همین طور برای اعداد کوانتومی مشخص کننده تراز که منفی می باشند نیز خطوط معادلی بین ۰ تا ۱۰ وجود دارد [۶۳].

### ۹-۱ چگالی حالات در نانوله ی کربنی

چگالی حالات در نانولوله های کربنی به دفعات زیاد در نظریه پراکندگی الکترون- فونون مورد استفاده قرار می گیرد، بنابراین بدست آوردن این کمیت بسیار ضروری می باشد. از آن جایی که ساختار نواری نانولوله ی کربنی یک ساختار تک بعدی است و در نقاط زیادی دارای کمینه و بیشینه است بنابراین انتظار تکینگی های وان هاو در آن را باید داشت. چگالی حالات برای یک ساختار یک بعدی و برای هر تراز به صورت زیر تعریف می شود [۶۴].

$$g_n(\varepsilon) = \frac{T}{\pi} \frac{1}{\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial k}} \quad (۳۳-۱)$$

چگالی حالات کل با جمع مقدار (۳۳-۱) بر روی تمام تراز ها انجام می شود. در محاسبات مربوط به پراکندگی معمولاً چگالی حالت کل را به صورت  $DOS = \frac{\pi}{T} \sum_n g_n(\varepsilon)$  تعریف می کنند [۶۴].



## ۱-۱۰ ویژگی های نانولوله کربنی

### ۱-۱۰-۱ خواص الکتریکی

یکی از خصوصیات بسیار جالب نانولوله‌های کربنی این است که فلز یا نیم‌رسانا بودن آن‌ها به قطر و میزان کایرالیته لوله بستگی دارد. همان‌طور که بحث شد، کایرالیته به چگونگی پیچش ورقه گرافیت حول محور T در صفحه گرافیت وابسته است. نانولوله‌های تولید شده معمولاً شامل مخلوطی است که دوسوم آن نیم‌رسانا و یک سوم دیگر فلزی است. نانولوله‌های فلزی ساختار آرمچیر دارند [۱]. در حالت فلزی، رسانایی نانولوله‌ها بسیار بالاست. تخمین زده می‌شود نانولوله‌های فلزی بتوانند جریان یک میلیارد آمپر بر سانتیمتر مربع از خود عبور دهند. مس در جریان یک میلیون آمپر بر سانتیمتر مربع به دلیل گرمای مقاومتی بالا ذوب می‌شود. یک دلیل برای رسانایی بالای لوله‌های کربن این است که به خاطر نقص‌های شبکه‌ای کمتر، الکترون‌ها کمتر پراکنده می‌شوند و در نتیجه مقاومت بسیار کمی دارند. جریان‌های زیاد به طریقی که سیم‌های مسی را گرم می‌کنند، نمی‌توانند لوله‌ها را گرم کنند [۴۸] (ص ۱۵۱).

### ۱-۱۰-۲ خواص مغناطیسی

حرکت الکترون‌های به دور هسته یک اتم سیگنالی مغناطیسی موسوم به گشتاور مغناطیسی اربیتال (مداری) را پدید می‌آورد. اندازه این گشتاور، تابع اندازه قطر خارجی مدار الکترون، یعنی همان قطر اتم است.

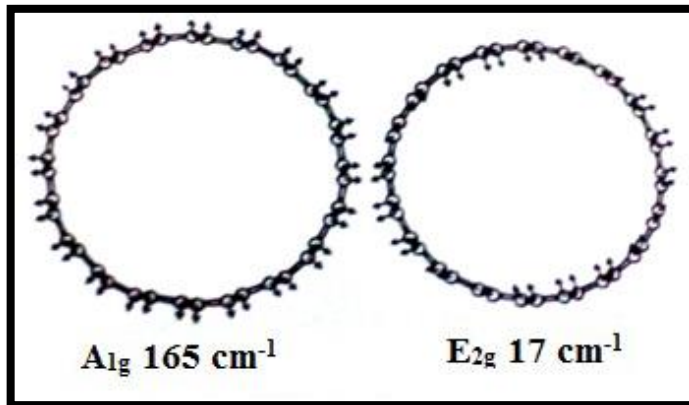
اخیراً مینوت<sup>۱</sup> و همکارانش این گشتاور را به طور تجربی اندازه‌گیری کرده و نشان داده‌اند که دقیقاً با مقادیر تئوری برابری می‌کند [۶۵]. آن‌ها برای این کار از نانولوله‌های نیم‌رسانای منفرد استفاده کرده‌اند که برانگیخته شدن الکترون به نوار رسانش آن‌ها انرژی کمی نیاز دارد. الکترون‌های این نوار در دو جهت موافق و مخالف عقربه‌های ساعت به دور نانولوله‌ها می‌چرخند. ممان مغناطیسی مداری این دو جهت با یکدیگر مساوی ولی خلاف جهت یکدیگر می‌باشند. با این حال در صورتی که از یک

<sup>۱</sup> Minot

میدان مغناطیسی استفاده شود، انرژی الکترون‌ها جابه جا می‌شود، در این حالت نیمی از الکترون‌ها به حالت رسانایی نزدیک و نیم دیگر از آن دور می‌شوند. میزان این جابجایی تابع قدرت میدان اعمال شده و همچنین گشتاور مغناطیسی مداری الکترون‌ها می‌باشد. گروه مینوت مقدار الکترون‌های وارد شده به نوار رسانش را به راحتی با اندازه‌گیری رسانایی یک نانولوله منفرد تعیین کردند و از روی آن به مقدار دقیق گشتاور مغناطیسی مداری الکترون‌های نانولوله دست یافتند که ۱۰ تا ۲۰ برابر گشتاور مغناطیسی الکترون‌های دور اتم بود.

### ۱-۱۰-۳ خواص ارتعاشی

اتم‌های درون یک مولکول یا نانوذره به طور مداوم در حال نوسان هستند. هر مولکول دارای دسته ویژه‌ای از حرکت‌های ارتعاشی می‌باشد که توسط تقارن مولکول تعیین می‌گردند و به آن‌ها ویژه حالات نوسان می‌گویند. به عنوان مثال دی‌اکسیدکربن که دارای ساختار  $C=C=O$  می‌باشد، یک مولکول خمیده با ۳ ویژه حالت نوسانی می‌باشد. حالت اول از خم شدن مولکول و حالت دیگر که کشش متقارن نامیده می‌شود از تغییر طول هم‌فاز دو پیوند  $C=O$  حاصل می‌شود. کشش نامتقارن شامل کشیدگی‌های طولی غیر هم‌فاز پیوند  $C=O$  می‌باشد، یعنی وقتی طول یک پیوند افزایش می‌یابد، طول پیوند دیگر کاهش می‌یابد. به طور مشابه، نانولوله‌های کربنی هم ویژه حالات نوسانی دارند. شکل (۱-۲۳) دو ویژه حالت ارتعاشی نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. یک ویژه حالت به نام  $A_{1g}$ ، شامل نوسان قطر لوله (کم و زیاد شدن قطر) می‌باشد. ویژه حالت دیگر،  $E_{2g}$ ، شامل له‌شدگی لوله به صورت باریک شدن در یک جهت و پهن شدن در جهت عمود بر آن می‌باشد، این مد اساساً نوسان بین کره و بیضی می‌باشد. فرکانس‌های این دو ویژه حالت در محدوده رامان هستند و به شعاع لوله بستگی دارند [۴۸] (ص ۱۵۳).



شکل (۱-۲۳) دو ویژه حالت نوسانی در نانولوله کربنی [۴۸] (ص ۱۵۳).

#### ۴-۱۰-۱ خواص مکانیکی

اگر یک نیروی مکانیکی داشته باشیم، جایگاه های شبکه جابجا خواهند شد. از آن جایی که نیروی بین اتم ها الکترواستاتیک می باشد، با اعمال نیرو به اتم ها، آن ها می توانند به هم نزدیک یا از هم دور شوند، با توجه به این نکته که از یک حدی نمی توانند به هم نزدیک تر یا دورتر شوند. اعمال نیرو می تواند به دو صورت الاستیک و غیر الاستیک باشد، که در حالت الاستیک اتم ها بعد از برداشتن نیرو به حالت اولیه برمی گردند. در اینجا دو کمیت تنش و کرنش که در اعمال نیروی مکانیکی پدیدار می شوند را معرفی می کنیم. تنش نیرو بر واحد سطح می باشد  $(\frac{F}{A})$  که واحد آن پاسکال است. کرنش یک کمیت بدون بعد است که به صورت تغییرات طول بر واحد طول شناخته می شود  $(\frac{\Delta L}{L})$ . قانون هوک بیانگر تناسب بین این دو کمیت می باشد  $(F = K\Delta L)$ . به طوری که ضریب تناسب  $K = \frac{LF}{A\Delta L}$  رابطه مدول یانگ است که جزء خواص ذاتی ماده محسوب می شود [۶۱]. مدول یانگ نشان دهنده میزان انعطاف پذیری الاستیک یک ماده می باشد. هرچه مدول یانگ بزرگتر باشد، ماده انعطاف پذیری کمتری خواهد داشت. مدول یانگ فولاد  $300,000$  بار بزرگتر از لاستیک می باشد. مدول یانگ نانولوله های کربن بین  $1/28 \text{ TPa}$  و  $1/8 \text{ TPa}$  می باشد [۶۶]. هر تراپاسکال (TPa) حدود  $10^7$  برابر فشار اتمسفر است. پس می توان نتیجه گرفت که نانولوله های کربنی بسیار محکم هستند و خم کردن آن ها مشکل است. اما این مطلب صحیح نمی باشد، زیرا نانولوله ها نازک هستند. انحنای

یک سیلندر توخالی (D) به طول L و شعاع‌های داخلی و خارجی به ترتیب  $r_i$  و  $r_o$  که نیروی F به انتهای آن اعمال شده از رابطه  $D = \frac{FL^3}{3KI}$  بدست می‌آید. در این رابطه I ممان اینرسی سطحی و برابر با  $\frac{r_o^4 - r_i^4}{4}$  می‌باشد. از آن جا که ضخامت دیواره نانولوله‌های کربن حدود  $0.34$  نانومتر است، مقدار  $r_o^4 - r_i^4$  بسیار کوچک می‌باشد که تا حدی مقادیر بزرگ K را جبران می‌کند.

نانولوله‌های کربنی وقتی خم می‌شوند حالت ارتجاعی زیادی دارند. نانولوله‌ها مانند حصیر خم می‌شوند ولی نمی‌شکنند و می‌توانند بدون اینکه آسیب ببینند دوباره صاف شوند. اغلب مواد وقتی خم می‌شوند به علت حضور نقص‌هایی مانند نابجایی‌ها یا مرزخانه‌ها، می‌شکنند. نانولوله‌های کربن چون نقص‌های بسیار کمی در ساختار دیواره‌شان دارند، در هنگام خم شدن نمی‌شکنند. دلیل دیگر عدم شکست نانولوله‌های کربن در بارگذاری شدید این است که حلقه‌های کربن در دیواره‌های لوله تقریباً شش ضلعی هستند، به جای شکستن، تغییر ساختار می‌دهند. این یکی از نتایج منحصر به فرد وجود پیوندهای کربن-کربن هیبریدی  $sp^2$  می‌باشد؛ پیوندهای  $sp^2$  وقتی که خم می‌شوند می‌توانند دوباره هیبریدی گردند. میزان تغییر و همپوشانی s-p به مقدار خمیدگی پیوندها بستگی دارد [۶۷].

استحکام با سفتی تفاوت دارد. مدول یانگ مشخصه سفتی یا انعطاف پذیری یک ماده می‌باشد، اما استحکام کششی، نشان دهنده مقدار تنش مورد نیاز جهت جدا کردن یک ماده است. استحکام کششی نانولوله‌های کربن حدود  $45 \text{ GPa}$  است در حالیکه آلیاژهای فولادی استحکام بالا در تنش حدود  $2 \text{ GPa}$  می‌شکنند. بنابراین نانولوله‌های کربن حدود  $20$  برابر مستحکم تر از فولاد می‌باشند. نانولوله‌های چند دیواره نیز دارای خواص مکانیکی بهبود یافته‌ای هستند، اما نه به خوبی نانولوله‌های تک دیواره. به عنوان مثال نانولوله‌های چند دیواره به قطر  $200$  نانومتر دارای استحکام کششی  $0.07 \text{ TPa}$  و مدول  $0.6 \text{ TPa}$  می‌باشند [۴۸] (ص ۱۵۶).

## ۱-۱۰-۵ خواص حرارتی

نانولوله‌ها همچنین هدایت حرارتی بسیار بالایی دارند؛ تقریباً دو برابر بیشتر از الماس. یعنی نانولوله‌ها هادی‌های حرارت بسیار خوبی نیز هستند. گرمای ویژه و هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی وابسته به فونون‌ها می‌باشند [۶۸]. همچنین این خواص تابع دما نیز می‌باشد و در دماهای بالاتر از ۱K و زیر دمای اتاق وابستگی آن از نوع خطی می‌باشد [۶۹-۷۰].

بربر و همکارانش رسانایی گرمایی نانولوله‌های تک دیواره را بررسی نمودند و گزارش کرده‌اند که هدایت حرارتی با افزایش دما تا ۱۰۰K افزایش یافته و به مقدار ماکزیمم  $37000 \text{ w/m}\cdot\text{K}$  می‌رسد و سپس با افزایش دما کاهش یافته و در دمای ۴۰۰K به حدود  $3000 \text{ w/m}\cdot\text{K}$  می‌رسد [۷۱]. چی و همکارانش دریافتند که نانولوله‌های کربنی در مقایسه با الماس و گرافیت دارای هدایت حرارتی بسیار بالاتر می‌باشند [۷۲].

اخیراً کیم و همکارانش هدایت حرارتی نانولوله‌های چند دیواره را بررسی و نشان داده‌اند که هدایت حرارتی با افزایش دما تا ۱۰۰K به صورت  $T^2$  افزایش می‌یابد و در ۳۰۰ K به میزان ماکزیمم خود می‌رسد و پس از آن کاهش می‌یابد [۷۳].

## ۱-۱۱ کاربردهای نانولوله‌های کربنی

خواص غیر عادی نانولوله‌های کربنی باعث می‌شود که از آن‌ها در کاربردهای بسیاری استفاده شود. محدوده کاربرد آن‌ها از الکترودهای باتری گرفته تا وسایل الکتریکی و فیبرهای مقاوم کننده برای ساخت کامپوزیت‌های قوی‌تر را شامل می‌شود. در این بخش به بررسی برخی کاربردهای بالقوه نانولوله‌های کربنی که محققین اکنون روی آن‌ها کار می‌کنند، خواهیم پرداخت.

## ۱-۱۱-۱ نشر میدانی و محافظت

وقتی یک میدان الکتریکی کوچک موازی با محور نانولوله اعمال می‌شود، الکترون‌ها با سرعت بسیار بالایی از دو سر لوله ساطع می‌شوند. به این خاصیت، اثر نشر میدانی می‌گویند. این اثر را به

راحتی می‌توان با اعمال یک ولتاژ کوچک بین دو الکتروود فلزی و ریختن مخلوطی از نانولوله‌ها روی یکی از الکتروودها مشاهده کرد. از بین نانولوله‌های موجود بر روی الکتروود تعداد کافی از آن‌ها عمود بر الکتروود خواهند بود و در نتیجه نشر الکترون قابل مشاهده خواهد بود. یکی از کاربردهای این اثر در صفحات نمایش مسطح می‌باشد. در صفحات نمایش تلویزیون و کامپیوتر از یک تفنگ الکترونی کنترل شده جهت پرتاب الکترون‌ها روی صفحه‌ای فسفری استفاده می‌شود که نور را با رنگ مناسبی ساطع می‌کند.

رسانایی الکتریکی بالا در نانولوله‌های کربن به این معنی است که آن‌ها از نظر هدایت انرژی الکترومغناطیسی ضعیف هستند. در نتیجه یک کامپوزیت پلاستیکی حاوی نانولوله‌های کربن می‌تواند ماده محافظ سبکی در برابر تشعشعات الکترومغناطیسی باشد. این موضوع بیشتر جنبه نظامی دارد که هدف آن دیجیتالی کردن دستور، کنترل و ارتباط در میدان نبرد می‌باشد. کامپیوترها و تجهیزات الکتریکی که بخشی از سیستم‌ها هستند، باید از اثر سلاح‌هایی که پالس الکترومغناطیسی منتشر می‌کنند در امان باشند [۴۸] (ص ۱۵۷).

### ۱-۱۱-۲ کامپیوترها

امکان طراحی ترانزیستورهای اثر میدان (FET)، که بعنوان سوئیچ در کامپیوترها عمل می‌کنند، بر اساس نانولوله‌های کربنی نیمه‌رسانا که دو الکتروود طلایی را به هم وصل می‌کنند، اثبات گردیده است. وقتی یک ولتاژ کوچک به گیت لایه سیلیکونی اعمال می‌شود، در نانولوله مابین چشمه و چاه جریان برقرار می‌گردد. سوئیچ، وقتی که جریان برقرار است، روشن می‌باشد و وقتی جریانی وجود ندارد خاموش است. مطالعات نشان داده است که ولتاژ کم اعمالی به دروازه می‌تواند رسانایی نانو لوله را به اندازه ضربی بزرگتر از  $10^6$  تغییر دهد، که قابل مقایسه با ترانزیستورهای اثر میدان سیلیکونی است. پیش بینی شده است که زمان کلید زدن (خاموش و روشن شدن) این سوئیچ‌ها بسیار سریع باشد [۷۴-۷۵].

### ۱-۱۱-۳ پیل‌های سوختی

نانولوله‌های کربن در فناوری باتری نیز کاربرد دارند. لیتیوم که در برخی از باتری‌ها حامل بار است، می‌تواند در داخل نانولوله‌ها ذخیره گردد. تخمین زده می‌شود که به ازای هر ۶ اتم کربن در لوله بتوان یک اتم لیتیوم در نانولوله ذخیره کرد. ذخیره کردن هیدروژن در نانولوله‌ها نیز کاربرد محتمل دیگری است که در پیل‌های سوختی برای اتومبیل‌های آینده کاربرد خواهد داشت. یک پیل سوختی دارای دو الکتروود می‌باشد که به وسیله یک الکتروولیت خاص از هم جدا شده‌اند. این الکتروولیت اجازه می‌دهد که یون‌های هیدروژن از داخل آن عبور کنند، اما به الکترون‌ها این اجازه را نمی‌دهد. هیدروژن به آند فرستاده می‌شود و در آنجا یونیزه می‌گردد. الکترون‌های آزاد شده توسط یک مدار سیمی خارجی به کاتد منتقل می‌گردند. یون‌های هیدروژن از میان الکتروولیت به کاتد نفوذ می‌کنند که در حضور الکترون‌ها و اکسیژن با هم ترکیب شده و آب تشکیل می‌دهند. این سیستم نیازمند یک منبع هیدروژن است. جهت مفید بودن ذخیره هیدروژن در داخل نانولوله‌های کربن، لوله‌ها باید ۶/۵ درصد وزنی هیدروژن در خود جای دهند [۴۸] (ص ۱۶۰).

### ۱-۱۱-۴ کامپوزیت‌ها

دو ویژگی نسبت ابعادی بزرگ (نسبت طول به قطر) و رسانایی زیاد نانولوله‌های کربنی آن‌ها را برای استفاده در کامپوزیت‌ها مناسب می‌کند. کامپوزیت‌های نانولوله‌ای خاصیت صیقلی شدن به مراتب بهتری نسبت به کامپوزیت‌های کربنی و یا کامپوزیت‌های فیبر کربنی دارند. استفاده دیگر از کامپوزیت‌های نانولوله‌ای محافظت در برابر الکتریسیته ساکن در مکان‌هایی مثل روی بال یا بدنه هواپیما است و در آینده می‌توان از نانولوله‌های کربنی برای محافظت در مقابل تداخل الکترومغناطیسی استفاده کرد که یک کاربرد حیاتی برای بسیاری از بخش‌های صنعتی است. از دیدگاه خواص مکانیکی، نانولوله‌های تک دیواره، مدول یانگی در حدود ۱ Tpa دارند و در نتیجه تمام انواع نانولوله‌های کربنی به عنوان نانوکامپوزیت‌های ساختاری سبک مورد توجه می‌باشند [۷۶]. اخیراً ناسا کامپوزیت‌هایی با استحکام بسیار بالا و وزن بسیار پایین برای کاربردهای فضایی ساخته است که

در این کامپوزیت‌ها از نانولوله‌های تک دیواره و یا چند دیواره به عنوان تقویت کننده استفاده شده است [۷۷].

#### ۱-۱۱-۵ بافتهای استخوان

تحقیقات انجام شده در دانشگاه کالیفرنیا نشان داده است که نانولوله‌های کربنی تک دیواره می‌توانند به عنوان داربست مصنوعی برای رشد بافت‌های استخوانی به کار روند. نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن استحکام بالا، انعطاف‌پذیری زیاد و چگالی پایین برای این کاربرد ایده‌آل می‌باشد. در آینده پزشکان می‌توانند برای درمان شکستگی استخوان از تزریق محلول نانولوله به محل شکستگی برای بهبود سریع آن بهره ببرند [۷۸].

#### ۱-۱۱-۶ پوشش

از نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره می‌توان به عنوان پوشش‌های جاذب در آشکارساز حرارتی استفاده کرد. پوشش نانولوله‌های کربنی باعث افزایش کارایی آشکارسازهای حرارتی می‌گردد که در رادیومتری حرارتی و نوری استفاده می‌شود [۷۹].

#### ۱-۱۱-۷ سنسورهای شیمیایی

برای تشخیص عناصر شیمیایی از ترانزیستورهایی استفاده می‌شود که از نانولوله‌های کربنی نیمه رسانا تشکیل شده‌اند. جریان گاز عبوری از نانولوله‌های کربنی، باعث تغییر در رسانش الکتریکی آن‌ها می‌شود. به عنوان مثال در مورد گاز  $\text{NO}_2$ ، الکترون خواهی گاز  $\text{NO}_2$  بر روی اتم‌های کربن باعث کشش الکترون به سمت  $\text{NO}_2$  و افزایش تجمع حفره‌ها روی نانولوله‌های کربنی و در نهایت افزایش رسانش می‌شود [۸۰].

علاوه بر آن، فرکانس مدهای ارتعاشی نانولوله‌های کربنی، به حضور مولکول‌های دیگر روی سطح نانولوله‌های کربنی، بسیار حساس است. اندازه این تغییرات به نوع مولکول‌های روی سطح نانولوله‌های



کربنی بستگی دارد. با این اثرات می‌توان از نانولوله‌های کربنی به عنوان سنسور گازهای شیمیایی استفاده کرد.

### ۱-۱۱-۸ نانولوله های کربنی فلزی به عنوان صفحات خازن

دانشمندان بر این باورند که ابزارهای نانولوله ای در واقع نوعی خازن به حساب می‌آیند. در باتری از ترکیبات الکتروشیمیایی استفاده می‌شود، اما خازن از دو الکتروود با بارهای جدا شده تشکیل می‌شود. در باتری، آزاد شدن انرژی با انجام واکنش و در خازن با قرار گرفتن آن در مدار صورت می‌گیرد. اگر چه خازن قادر نیست همانند باتری هم اندازه خود انرژی ذخیره کند، اما می‌تواند انرژی بیشتری را در زمان کوتاه تری آزاد نماید. یک مهندس الکترونیک به اتفاق همکارانش در دانشگاه کمبریج انگلستان موفق به ساخت نوعی خازن نانومقیاس از جنس نانولوله های کربنی چند جداره به ابعاد ۷۰ نانومتر شده اند. این نانولوله ها به طور عمودی و از نقطه هایی از جنس کاتالیزور نیکل روی لایه نازکی از نیوبیوم<sup>۱</sup> رشد داده می‌شوند. دانشمندان با پوشاندن این نانولوله ها و سطح نیوبیوم زیر آن با یک لایه از جنس نیتريد سيليسيوم و سپس پوشاندن آن با یک فیلم آلومینیومی سعی کردند تا یک خازن بسازند. الکترودهای خازنی که به این ترتیب به دست می‌آیند از جنس نیوبیوم و آلومینیوم بوده که عایق جدا کننده آنها را هم نانولوله های کربنی و لایه نیتريد سيليسيوم تشکیل می‌دهد. وجود نانولوله های کربنی باعث شده تا سطح خازن و در نتیجه بار الکتریکی که هر کدام از صفحات آن می‌توانند در خود ذخیره کنند، به مقدار قابل توجهی افزایش یابد. به گفته آماراتونگا ساخت این نوع خازن های کوچک و قدرتمند در توسعه ریزتراشه های با مدارهای چگال تر از اهمیت فوق العاده ای برخوردار است، چرا که در این حالت به توان بالا با حداقل سطح ممکن نیاز داریم. تاکنون ساخت چنین خازن های نانومقیاسی که بتوانند در چنین مدارهای فوق متراکم به کار روند، بسیار پیچیده و حتی غیر قابل اطمینان به نظر می‌رسید. علاوه بر اینها، خازن های نانومقیاس می‌توانند به بهبود توسعه ابرخازن های فشرده و مقرون به صرفه که مستقیماً در وسایل نقلیه الکتریکی یا با سوخت

<sup>۱</sup> Niobium

ترکیبی نظیر تویوتا پایروس کاربرد دارد، کمک نمایند. همچنین استفاده از این ابرخازن ها باعث کاهش وزن باتری مورد استفاده در این وسایل نقلیه و در نتیجه بهبود مصرف سوخت و عملکرد آنها می شود. در حال حاضر محققان به دنبال دستیابی به ابرخازن هایی برای تجهیزات الکترونیکی قابل حمل هستند که بهینه سازی وزن و طول عمر باتری در آنها اهمیت قابل توجهی دارد. کاربرد دیگر این ابرخازن ها، در تراشه های پیشرفته حافظه است. به نظر یکی از دانشمندان علم مواد دانشگاه روتگرز واقع در نیوجرسی، این ابرخازن ها تنها هنگام ذخیره بار، رسانش الکتریکی بالایی دارند. لذا از این خاصیت می توان به صورت صفر و یک هایی که اساس هر ابزار حافظه ای را تشکیل می دهند، استفاده نمود. مزیت استفاده از این ابرخازن ها نسبت به دیگر روش های ذخیره داده ها این است که فضایی که آنها اشغال می کنند بیشتر عمودی است و لذا می توان تعداد بیشتری از آنها را با هم روی یک سطح قرار داد. دانشمندان امیدوارند در آینده بتوان با استفاده از روش های لیتوگرافی پرتوالکترونی (روشی که در قرار دادن نقطه های کاتالیزوری نیکل روی فیلم های نیوبوم هم مورد استفاده قرار می گیرد) به سمت روش های عملی تر برای سطوح بزرگتر رفت [۸۱].

### ۱-۱۱-۹ کاربرد نانولوله های کربنی نیمرسانا در ساخت ترانزیستور

در ۳ دسامبر ۲۰۰۳ فیزیکدانان دانشگاه مریلند متوجه شده اند که نانولوله های کربنی نیمه هادی در دمای اتاق دارای بالاترین تحرک پذیری<sup>۱</sup> الکتریکی نسبت به هر ماده شناخته شده دیگری هستند. ضریب تحرک معیاری است که برای تعیین میزان رسانایی الکتریکی یک نیمه هادی به کار برده می شود. تیمی از پژوهشگران فیزیک مرکز تحقیقات ابررساناها در دانشگاه مریلند، یک ترانزیستور نانولوله ای نیمه هادی ساخته اند که نسبت به تمام مواد نیمه هادی های قبلی تحرک پذیری ۲۵ درصد بالاتر و نسبت به سیلیکون مورد استفاده در تراشه های کامپیوتری امروزی تحرک پذیری ۷۰ مرتبه بیشتر را نشان می دهد. شواهد جدیدی است بر این مدعا که نانولوله های کربنی نیمه هادی برای جایگزین شدن با مواد نیمه هادی متعارف در مواردی از قبیل تراشه های کامپیوتری تا حسگرهای شیمیایی

---

<sup>۱</sup> Mobility

بسیار امید بخش هستند. رهبر گروه تحقیقات نانوالکترونیک در این دانشگاه گفت: "این اولین اندازه گیری خواص رسانایی جالب توجه نانولوله های نیمه هادی است. این کار اولین گام مهم برای توسعه نانولوله ها در ساخت نسل جدید وسایل الکترونیکی کوچک تر و توانمندتر است. تحرک پذیری برابر است با رسانایی یک ماده تقسیم بر تعداد بارهایی که جریان را انتقال می دهند، و عددی است که نوعاً برای مقایسه خواص رسانایی یک نیمه هادی با سایر نیمه هادی ها مورد استفاده قرار می گیرد. گروه فورر<sup>۱</sup> که در طی این تحقیقات توسط بنیاد ملی علوم مورد حمایت قرار می گرفت، پی برد که در دمای اتاق ضریب تحرک نانولوله های کربنی آنها به ۱۰۰۰۰۰ سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه افزایش می یابد. رکورد قبلی برای ضریب تحرک در دمای اتاق ۷۷۰۰۰ سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه برای ایندیم آنتیمونید بود و برای اولین بار در سال ۱۹۹۵ اندازه گیری شد. ضریب تحرک برای سیلیکون مورد استفاده در ساخت تراشه های کامپیوتری امروزی در حدود ۱۵۰۰ سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه است. این تیم برای انجام اندازه گیری های خود مجبور شد نانولوله های فوق العاده بزرگی را تهیه کند و سیم های فلزی را به دقت در این تک نانولوله ها قرار دهد. آنها نانولوله هایی با طول بیش از ۰/۳ میلیمتر سنتز کردند. این طول چندصد مرتبه بزرگتر از طول نانولوله های قبلی است که خواص الکترونیکی آنها مطالعه شده است. نانولوله ها مستقیماً بر روی تراشه های سیلیکونی تخت رشد یافتند. با استفاده از یک میکروسکوپ الکترون پیمایشگر باید روش خاصی به منظور قراردادن نانولوله ها در تراشه توسعه یابد به طوری که سیم ها بتوانند به آنها متصل شوند. نانولوله ها برای کاربردهای بسیاری در قطعات الکترونیکی مورد مطالعه قرار می گیرند، از جمله در ترانزیستورهای اثر میدانی، سلول های حافظه و حسگرهای شیمیایی و زیست شیمیایی. در هر یک از این کاربردها ضریب تحرک کلیدی است زیرا مشخص می کند که قطعه تا چه حد می تواند خوب کار کند. ضریب تحرک تعیین می کند که بارها در یک قطعه چقدر سریع حرکت می کنند و این نیز سرعت نهایی یک ترانزیستور را مشخص می نماید. همچنین ضریب تحرک، رسانایی یک بار را تحت تأثیر بار الکتریکی مجاور آن

---

<sup>۱</sup> Forer

تعیین می نماید. از این رو، ضریب تحرک شاخص حساسیت یک ترانزیستور برای کشف بار (مثلاً در یک سلول حافظه) یا شناسایی مولکول مجاور (مثلاً در یک حسگر شیمیایی<sup>۱</sup> یا زیست شیمیایی) نیز هست. گروه فورر سال گذشته متوجه شد که ترانزیستورهای ساخته شده از نانولوله های نیمه هادی با ضریب تحرک بالا می توانند تک الکترون ها را در سلول حافظه کشف کنند. تصور می شود که حسگرهای شیمیایی ساخته شده از نانولوله ها بتوانند مولکول منفرد یک ترکیب خاص را کشف کنند. بر طبق نقشه راه ۱ فناوری بین المللی برای نیمه هادی ها (ارزیابی تجهیزات فنی مورد نیاز صنعت نیمه هادی) جایگزین ساختن ماده ای با ضریب تحرک بالا به جای سیلیکون تا سال ۲۰۱۰ ضروری خواهد بود. بر طبق اظهارات فورر، یافته های جدید وی و همکارانش نشان می دهد که نانولوله ها می توانند این نقش را ایفا نمایند. فورر خاطر نشان شد: "بسیاری از چالش های موجود تا قبل از آن که نانولوله ها بتوانند به جای سیلیکون در تراشه های کامپیوتری مورد استفاده قرار گیرند همچنان پابرجا خواهند بود. مقاومت تماسی بین نانولوله ها و الکترودهای فلزی باید تحت کنترل باشد. دسته هایی از نانولوله ها باید تهیه شوند که تنها حاوی نانولوله های نیمه هادی باشند و نانولوله ها باید بادقت در زیر لایه ها قرار داده شوند" [۷۴-۷۵].

---

<sup>۱</sup> Chemical sensor

فصل دوم:

روش های مختلف جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از

نیمرسانا

با گذشت بیش از یک دهه مطالعه بر روی نانولوله های کربنی، تأثیر شگفت انگیز این مواد در پیشبرد علم و فناوری و نیز کاربرد آنها در صنایع مختلف انکار ناپذیر است. آنچه در این میان توجه بسیاری از محققین و مؤسسات تحقیقاتی را به خود جلب کرده است این است که نانولوله های کربنی به هنگام رشد به صورت ترکیبی از نانولوله های فلزی و نیمه رسانا رشد پیدا می کنند، حال آنکه، هر کدام از این اینها به تنهایی از اهمیت بیشتری برخوردار هستند تا در ترکیب با دیگری. این بدین معناست که نانولوله های کربنی جدا شده فلزی یا نیمه رسانا کاربردهای متنوع تر و مؤثرتری در صنایع متفاوت دارند. به عنوان مثال می توان از نانولوله کربنی تک دیواره فلزی به عنوان سیم های رسانا در مدارهای نانویی استفاده کرد [۸۲]، و نانولوله کربنی تک دیواره نیمرسانا را در ترانزیستورهای اثر میدان نانویی بکار برد [۸۳]. از اینرو تلاش های زیادی جهت جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی و غنی سازی هر کدام صورت گرفته است. روش های مختلفی از قبیل جداسازی به روش دی الکتروفورسیس، جداسازی به وسیله عاملدار کردن نانولوله ها و بستن انتهای آنها و... مورد آزمایش و مطالعه قرار گرفته اند و نتایج گوناگونی هم بدست آمده است. در این فصل به بعضی از این روشها اشاره می شود.

## ۲-۲ جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا با استفاده از یون نیترونیم

در این قسمت جداسازی انواع نانولوله های کربنی از یکدیگر به دلیل تغییر در کاپرالیتهی آنها با استفاده از یون نیترونیم توضیح داده می شود.

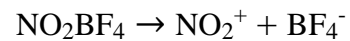
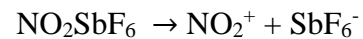
در این روش از نیترونیم هگزا فلئور آنتیمونیت<sup>۱</sup> و یا نیترونیم تترا فلئور بور<sup>۲</sup> جهت واکنش انتخابی آن با یکی از انواع نانولوله کربنی استفاده می شود. برای این کار ابتدا یکی از موارد فوق را به میزان ۵۰ میلی مول در ۱۰۰ میلی لیتر تترا متیلن سولفن<sup>۳</sup> با درصد وزنی ۱:۱ حل می کنیم. در نتیجه ی

<sup>۱</sup> Nitronium hexafluoroantimonate (NHFA)

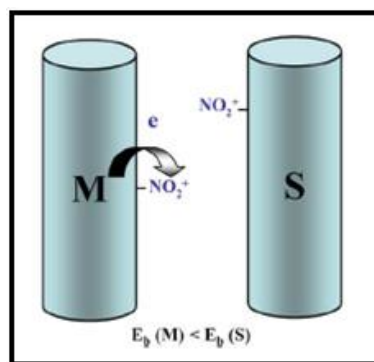
<sup>۲</sup> Nitronium tetraflouoroborate (NTFB)

<sup>۳</sup> Tetra Metilen Solfon

این فرایند نیترونیم هگزا فلئور آنتیمونیت و نیترونیم تترا فلئور بور به صورت روابط زیر یونیزه خواهند شد:



همان طور که مشاهده می کنیم در هر دو حالت عمل یونیزاسیون، یون نیترونیم تولید خواهد شد. پس از عمل یونیزاسیون، نوبت به اضافه کردن نانولوله های کربنی به محلول می شود. برای این کار ۱۰ میلی گرم نانولوله کربنی تک جداره را به محلول فوق اضافه می کنیم ( محلول شامل تترا متیلن سولفن و ماده NHFA یا NTFB است). پس از این کار محلول را به مدت ۲۴ ساعت در حمام التراسونیک در ۶۰ درجه ی سانتی گراد قرار می دهیم. از لحاظ تئوری نشان داده شده است که انرژی جذبی یون نیترونیم به نانولوله ی کربنی به ساختار الکتریکی نانولوله بستگی دارد. پس یون نیترونیم بیشتر از آن که با نانولوله های کربنی نیمرسانا واکنش دهد، به نانولوله ی کربنی فلزی متصل می شود [۸۴].



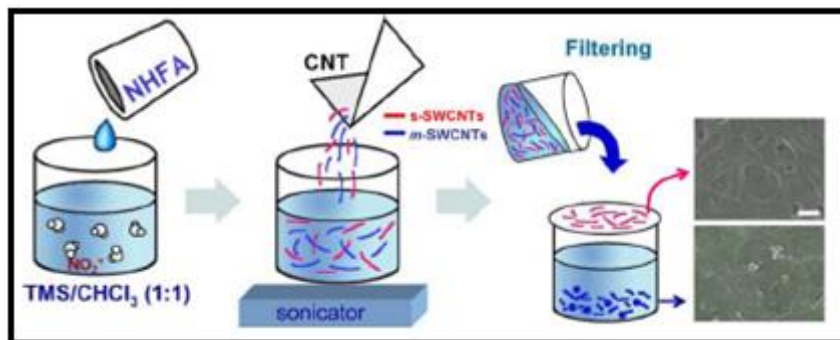
شکل (۱-۲) شکل شماتیک اتصال یون نیترونیم به نانولوله کربنی فلزی [۸۴].

پس انتظار می رود که بعد از قرار دادن محلول به مدت ۲۴ ساعت در حمام التراسونیک<sup>۱</sup>، یونهای نیترونیم جذب نانولوله های کربنی فلزی شده باشد.

بعد از انجام واکنش، محلول توسط فیلتر هایی که دارای حفره هایی به قطر ۱۰ میلی متر می باشند جداسازی می شود. سپس آنرا چندین بار با اتانول شستشو می دهند. نانولوله های کربنی تک جداره

<sup>۱</sup> Ultrasonic

باقیمانده که با NHFA یا NTFB واکنش داده اند در یک محفظه ی خلا با دمای ۱۰۰ درجه ی سانتی گراد برای مدت زمان بیش از یک شبانه روز خشک می شوند. با اعمال دمای بیشتر، در حدود ۱۰۰۰ درجه ی سانتی گراد می توان محلول فوق را در زمانی حدود نیم ساعت خشک کرد. روند این آزمایش در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲) روند انجام عمل جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا از استفاده از یون نیترونیوم [۸۴].

لازم به ذکر است که در پایان این آزمایش تنها نانولوله های کربنی نیمرسانا باقی می ماند و نانولوله های کربنی فلزی توسط گرما از بین خواهند رفت.

از معایب این روش می توان به این مورد اشاره کرد که در آن نانولوله های کربنی فلزی با قطر نزدیک یا کمتر از ۱/۱ نانومتر حذف می شوند در نتیجه در بین نانولوله های کربنی نیمرسانا هنوز ناخالصی هایی از نوع فلزی وجود دارد [۸۴].

### ۲-۳ جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا توسط یون برم (سانتریفوژ)

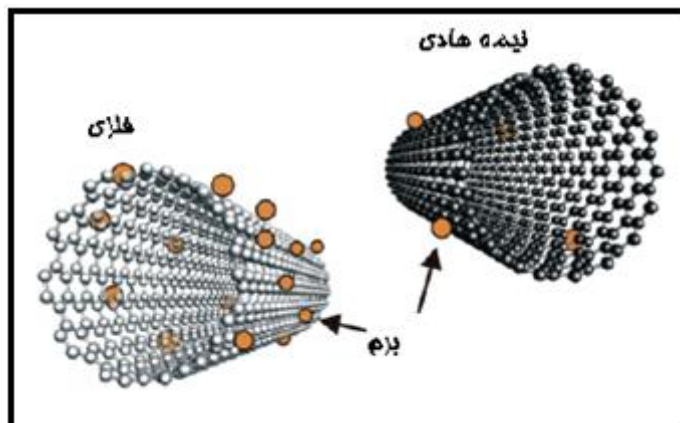
در این روش نانولوله های کربنی فلزی توسط یون برم به طور انتخابی از نانولوله های کربنی نیمرسانا جدا می شود.

هالوژن ها از قبیل برم و ید علاوه بر این که به راحتی در آب حل می شوند، می توانند به سرعت با نانولوله های کربنی ترکیب شوند. برای انجام این آزمایش یون برم یا ید را در درون آب حل می کنیم. محلول ایجاد شده می بایست رقیق باشد. پس از آن نانولوله ی کربنی را به این محلول اضافه می

<sup>1</sup> Centrifuge



کنیم، در نتیجه این عمل یونهای برم به صورت انتخابی به نانولوله های کربنی فلزی متصل می شوند. این روند در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲) شماتیک میزان واکنش یون برم با نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا [۸۵].

با این کار نانولوله های کربنی فلزی عاملدار می شوند. لازم به ذکر است که علیرغم گفته های فوق این آزمایش توسط یونید نیز انجام شده است ولی نتایج خوبی را برای عمل جداسازی نشان نداده است، این در حالیست که شرایط برای یون برم به گونه ی دیگری می باشد.

پس از عاملدار کردن نانولوله های کربنی فلزی توسط یون برم، آنها را از راه پمپ سانتریفوژ وارد محفظه آن می کنند. شعاع چرخش ذرات در دستگاههای سانتریفوژ که با سرعت زیادی در دوران هستند، وابسته به جرم آنها می باشد. نانولوله های کربنی فلزی عاملدار شده توسط یون برم، نسبت به نانولوله های کربنی نیمرسانا سنگین تر می باشند، در نتیجه ی چرخش دستگاه سانتریفوژ نانولوله های کربنی فلزی در شعاع دورتری نسبت به نانولوله های کربنی نیمرسانا دوران می کنند.

در هنگام چرخش دستگاه سانتریفوژ، پس از مدت زمانیکه این جداسازی انجام شد، نانولوله ها را توسط دیواره ی متخلخلی از یکدیگر جدا می کنند. پس از خارج کردن نانولوله ها از دستگاه سانتریفوژ، باید آنها را خشک کرده تا تنها نانولوله های کربنی فلزی را در اختیار داشته باشیم. به وسیله ی گرما می توان پیوند بین یونهای برم و نانولوله ی کربنی را سست کرد. در این فرایند یونهای برم توسط گرما از بین می روند.

از معایب این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) در نتیجه ی گرما دادن به محلول، نانولوله های کربنی فلزی عاملدار شده توسط یون برم، علاوه بر اینکه پیوند یون برم با نانولوله ی کربنی سست می شود، مقداری از نانولوله های کربنی فلزی نیز خاصیت خود را از دست می دهند.

(۲) یونهای برم همانند یونهای نیترونیوم علاوه بر اینکه با نانولوله های کربنی فلزی واکنش می دهند، می توانند به مقدار کمتری با نانولوله های کربنی نیمرسانا نیز واکنش دهند و این امر سبب می شود که در پایان عمل جداسازی در میان نانولوله های کربنی فلزی درصدی نانولوله کربنی نیمرسانا نیز وجود داشته باشد [۸۵].

## ۲-۴ جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمرسانا در هنگام رشد

در این قسمت روشی بیان می شود که توسط آن می توان نانولوله ی کربنی را به طور دلخواه ( فلزی یا نیمرسانا ) رشد داد. در فصل اول اشاره شد که بردار کایرال نانولوله ها توسط جفت های  $(n,m)$  مشخص می شود. بر اساس همین موضوع نانولوله ها در می توان با جفتهای  $(n,m)$  مشخص و معرفی کرد.

همان طور که گفته شد چنانچه  $n=m$  باشد نانولوله از نوع آرمچیر و چنانچه  $n=0$  باشد نانولوله از نوع زیگزاگ هستند. این در حالیست که در مابقی حالات نانولوله ی تولید شده را کایرال می نامند.

چنانچه در هنگام رشد نانولوله های کربنی بتوانیم شرایطی بوجود آوریم که رابطه ی  $(n - m)/3$  یک عدد صحیح باشد، آنگاه توانسته ایم نانولوله ی کربنی فلزی را تولید کنیم در غیر اینصورت یعنی چنانچه رابطه ی فوق برقرار نباشد نانولوله ی کربنی نیمرسانا است. با توجه به گفته های فوق نانولوله های کربنی آرمچیر که در آن  $n=m$  است یک نانولوله ی کربنی فلزی است زیرا  $(n - m)/3 = 0$  همیشه عددی صحیح است.

از معایب این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱) این روش به علت دقت بالایی که می بایست در آن لحاظ شود هزینه ی زیادی را به خود اختصاص می دهد.

۲) هنگام رشد نانولوله های کربنی، چنانچه بخواهیم نانولوله ی فلزی تولید کنیم باید شرایط گفته شده را برای تمامی نانولوله های کربنی اعمال کنیم و از آنجا که انجام این کار برای تمامی نانولوله های کربنی امکان پذیر نمی باشد در نتیجه این روش تنها توانسته است میزان یکی از انواع نانولوله ی کربنی را در پایان عمل رشد افزایش دهد ولی هنوز در محصول پایانی مخلوطی از دو نوع نانولوله کربنی وجود دارد که برای استفاده از آن در صنعت باید دوباره روشی را جهت جداسازی این دو نوع از یکدیگر اعمال کنیم [۸۶].

## ۲-۵ جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از سطوح فرومغناطیس

اخیرا محققان روشی را پیشنهاد داده اند که در صورت موفقیت بتوانند از طریق آن نانولوله های کربنی فلزی را از نوع نیمه هادی آن جدا کنند. لازم به ذکر است که روش مذکور تنها به صورت تئوری ارائه شده است و هنوز هیچ آزمایش تجربی ای، آنرا تایید نکرده است. برای توضیح روش فوق ابتدا باید مواد را از نظر مغناطیسی مورد بررسی قرار دهیم. از این لحاظ مواد به پنج گروه مختلف تقسیم می شوند:

۱. مواد دیامغناطیس<sup>۱</sup>

۲. مواد پارامغناطیس<sup>۲</sup>

۳. مواد فرومغناطیس<sup>۳</sup>

۴. مواد فری مغناطیس<sup>۴</sup>

۵. مواد آنتی فرومغناطیس<sup>۱</sup>

---

<sup>1</sup> Diamagnetic

<sup>2</sup> Paramagnetic

<sup>3</sup> Ferromagnetic

<sup>4</sup> Ferrimagnetic

از آنجا که در روش فوق تنها از مواد فرومغناطیس استفاده می شود، به توضیح مختصری در مورد این مواد اکتفا می کنیم. مواد فرومغناطیس، به آن دسته از مواد اطلاق می شود که در آن گشتاورهای مغناطیسی موجود در حوزه ها، هنگامی که در حضور میدان مغناطیسی قرار می گیرند با یکدیگر هم راستا می شوند و این امر سبب افزایش قدرت مغناطیس شدگی این مواد می گردد.

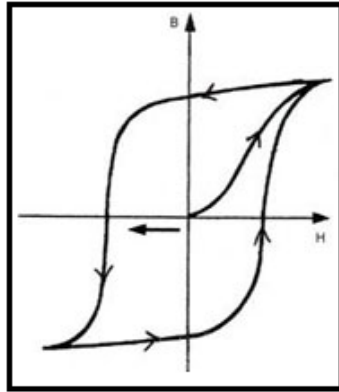
نکته ی لازم به ذکری که در مورد این مواد وجود دارد این موضوع است که با خارج کردن آنها از میدان مغناطیسی، خاصیت مغناطیس شدگی آنها بطور کلی از بین نرفته و بسته به جنس ماده فرومغناطیس بطور دائمی در آنها باقی می ماند. از این رو به آنها آهنرباهای دائمی نیز اطلاق می شود. در شکل (۲-۵)، نمودار  $B$  بر حسب  $H$  یک ماده فرومغناطیس نوعی نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش میدان مغناطیسی، مغناطیس شدگی این مواد نیز افزایش می یابد. این فرایند تا زمانی ادامه می یابد که تمامی گشتاورهای مغناطیسی موجود در حوزه های مغناطیسی<sup>۱</sup> این ماده با یکدیگر هم راستا شوند. در این مرحله ماده به حالت مغناطیس اشباع<sup>۳</sup> می رسد. در ادامه هرچه میدان افزایش داده شود، هیچ تاثیری در کاهش و یا افزایش مغناطش ندارد. با کاهش میدان مغناطیسی، مغناطش نیز شروع به کاهش می کند. در مواد پارا و دیا این رفت و برگشت بر روی یک خط رخ می دهد و با صفر شدن میدان مغناطیسی، مغناطش ماده نیز صفر می شود در حالیکه در مواد فرو مغناطیس فرایند رفت و برگشت از حالت صفر به حالت اشباع و از حالت اشباع تا نقطه مقابل آن در قسمت منفی بر روی دو نمودار متفاوت انجام می پذیرد. این موضوع بدین معناست که در هنگام صفر بودن میدان مغناطیسی، مغناطش ماده صفر نمی باشد. پس با حذف میدان مغناطیسی، ماده حالت آهنربایی خود را از دست نمی دهد.

---

<sup>1</sup> Anti ferromagnetic

<sup>2</sup> Magnetic domain

<sup>3</sup> Saturate state



شکل (۵-۲) نمودار حلقه پسماند یک ماده فرومغناطیس نوعی [۸۷].

محققان با استفاده از گفته های فوق و با ارائه ی تئوریهایی مربوط به میدانهای مغناطیسی در مواد فرومغناطیس، روش مذکور را پیشنهاد داده اند. به گفته ی این محققان، چنانچه ماده فرومغناطیسی داشته باشیم که میدان مغناطیسی در خارج و روی سطح آن قوی باشد می توان انواع نانولوله های کربنی را از یکدیگر جدا ساخت.

در روش مذکور پس از اعمال میدان به ماده فرومغناطیس و هم راستا شدن خطوط گشتاور مغناطیسی نانولوله های کربنی را بر روی سطوح پراکنده می کنند. به گفته ی این محققان، میدان مغناطیسی موجود در روی سطح ماده فرومغناطیس سبب می شود که نیرویی به نانولوله های کربنی فلزی در جهت خطوط گشتاور مغناطیسی وارد شده و سبب جداسازی آنها شود. این روش همانند سایر روشها از مزایا و معایبی برخوردار است:

- مزایا:

(۱) چنانچه بتوان روش مذکور را به صورت تجربی انجام داد، دیگر احتیاجی به استفاده از الکترومگنت برای ایجاد میدان مغناطیسی بالا در گافی بزرگ جهت جداسازی انبوه نانولوله های کربنی نمی باشد.

(۲) اگر بتوان یک چنین ماده فرومغناطیسی را تهیه نمود، آنگاه می توان جداسازی نانولوله های کربنی را به هر میزان که احتیاج است، انجام داد.

- معایب:

(۱) اولین چیزی که در روش فوق احتیاج است، ساخت چنین ماده فرومغناطیسی می باشد. از آنجا که میدان مغناطیسی لازم جهت عمل جداسازی بر روی سطح ماده فرومغناطیس باید از قدر کافی برخوردار باشد، در نتیجه ساخت این ماده بسیار دشوار و مستلزم ترکیب دقیق و آزمایشات بسیار متعدد جهت دستیابی به چنین میدانی است که تا کنون انجام نشده است. منظور از میدان قوی بر روی سطح ماده فرو مغناطیس، میدانی است که حداقل بتواند قدرتی به میزان ۲ تسلا را همانند یک الکترومگنت تولید کند [۸۷].

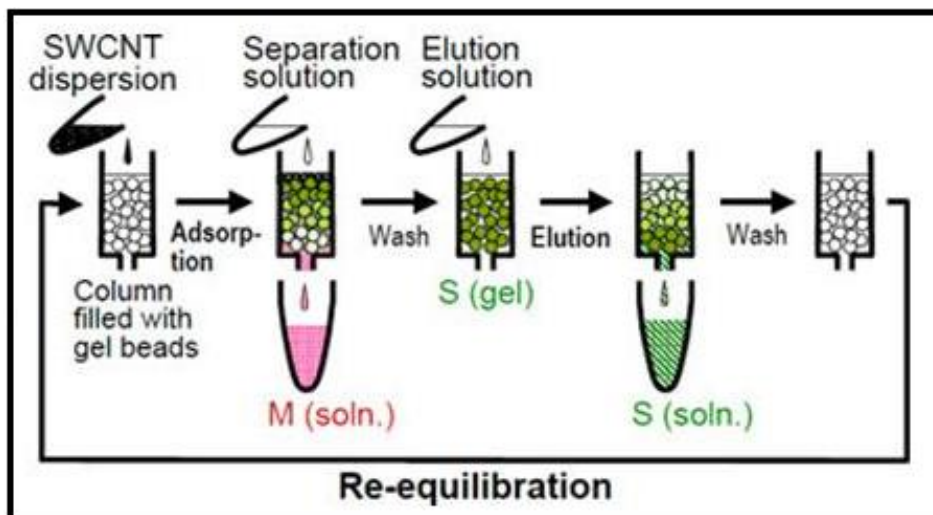
## ۲-۶ جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از ژل آگاروز<sup>۱</sup>

محققان در مؤسسه علوم و فناوری پیشرفته صنعتی<sup>۲</sup> (AIST) به روشی ساده برای جداسازی کامل نانولوله های کربنی تک جداره ای فلزی و نیمه رسانا دست یافته اند. در این روش از یک ستون پر شده با ژل آگاروز استفاده می شود. به دلیل خودکاربودن این فرآیند جداسازی و امکان استفاده مجدد از این ژل، هزینه این روش جداسازی کم است و کاربرد صنعتی آن امکان پذیر است. آگاروز یک پلی ساکارید بدست آمده از خزه دریایی است. این محققان قبلاً نشان داده بودند که الکتروفورسیس با استفاده از ژل آگاروز حاوی نانولوله کربنی تک جداره، می تواند به طور موثری نانولوله های کربنی فلزی و نیمه رسانا را از همدیگر جدا کند. همچنین این دو نوع نانولوله کربنی می توانند بدون بکارگیری یک میدان الکتریکی از این ژل آگاروز حاوی نانولوله کربنی تک جداره، جدا شوند. این محققان اکنون برای رسیدن به یک روش جداسازی عالی، این روش را توسعه داده اند.

---

<sup>1</sup> Agarose

<sup>2</sup> Advanced Industrial Science and Technology



شکل (۲-۶) شمایی از جداسازی نانولوله های تک جداره نیمه رسانا و فلزی با استفاده از ژل آگاروز [۵۷].

در روش های جداسازی قبلی مبتنی بر ژل آگاروز، جداسازی و بازیافت نانولوله های نیمه رسانای جذب شده روی این ژل، شامل ذوب کردن این ژل، بود. بعلاوه خلوص نانولوله های کربنی جداسازی شده با این روش ها، چندان رضایت بخش نبود. این دانشمندان برای غلبه بر این ضعف ها، در این روش جداسازی مبتنی بر ژل، از ستون کروماتوگرافی استفاده کردند. موقعی که به یک ستون پر شده با دانه های ژل آگاروز، محلولی از نانولوله های کربنی تک جداره ی پراکنده شده، تزریق شد و یک محلول برای جداسازی از سرتاسر این ستون عبور داده شد؛ نانولوله های فلزی همراه با این محلول جداسازی جمع شدند، در حالی که نانولوله های نیمه رسانا روی ژل جذب شدند. بعد از شستن نانولوله های فلزی باقی مانده در ستون، نانولوله های کربنی نیمه رسانای جذب شده روی ژل با یک محلول حاوی مواد فعال سطحی مناسب رقیق شدند. این ستون پر شده با ژل آگاروز بعد از تعادل می تواند دوباره استفاده شود. علاوه بر این عملکرد جداسازی این ستون با استفاده مجدد کاهش نمی یابد. در مقایسه با نمونه های جداسازی شده با استفاده از روش های الکتروفورسیس قبلی و سانتیفریژ مرسوم، خلوص نانولوله های کربنی تک جداره ی نیمه رسانا و فلزی جداسازی شده با استفاده از روش جدید این محققان به ترتیب از ۹۵ و ۷۰ درصد به ۹۵ و ۹۰ درصد بهبود یافته است [۵۷].

## ۲-۷ جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش دی الکتروفورسیس<sup>۱</sup>

در بین روشهای مختلفی که برای جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی وجود دارد، روش دی الکتروفورسیس با جریان متناوب، روشی فیزیکی است که بر اساس خواص الکتریکی نانولوله های کربنی عمل می کند. در این روش از یک قطعه در مقیاس میکرو استفاده می شود که با اعمال ولتاژ متناوب به الکترودهای قطعه مذکور، نیروی دی الکتروفورسیس به نانولوله کربنی وارد می شود. در این روش جداسازی مبتنی بر خواص الکتریکی نانولوله ها و با استفاده از میدان الکتریکی غیر یکنواخت صورت می گیرد. در این روش، جداسازی بر پایه اختلاف بین قطبش پذیری بین نانولوله های فلزی یا نیمه رسانا است. دیفرانسیل حاصل در نیروی الکتروفورسیس روی آنها عمل می کند [۸۸].

---

<sup>1</sup> Dielectrophoresis



فصل سوم:

تئوری و روند آزمایشگاهی روش دی الکتروفورسیس در جداسازی

نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا

### ۱-۳ مقدمه

در فصل های گذشته در مورد ساختار، خواص، روش های رشد و مشخصه یابی نانولوله های کربنی و همچنین روش های مختلف جدا سازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا توضیح داده شد. در این فصل روش دی الکتروفورسیس به عنوان یک راه جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا معرفی می شود، مبانی تئوری و مراحل آزمایشگاهی آن مورد بررسی قرار می گیرد.

### ۲-۳ تئوری

نیروی دی الکتروفورسیس از میدان الکتریکی غیر یکنواخت ناشی می شود. هنگامی که یک جسم قطبش پذیر تحت تاثیر میدان الکتریکی غیر یکنواخت قرار می گیرد، یک گشتاور دوقطبی در آن القا می شود و جسم با توجه به قطبش پذیرش در محیط می تواند در جهت بیشینه ها یا کمینه های میدان الکتریکی حرکت کند. یک رابطه کمی برای نیروی دی الکتروفورسیس می تواند به صورت زیر باشد [۸۸].

$$F_{DEP} = \frac{1}{4} v \text{Re}[K(\omega)] \nabla |E|^2 = \frac{1}{4} v \text{Re} \left[ \frac{\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_p + 2\tilde{\epsilon}_m} \right] \nabla |E|^2 \quad (۱-۳)$$

که در این رابطه  $E$  میدان الکتریکی،  $v$  ثابت ابعادی ذره،  $\text{Re}[k(\omega)]$  فاکتور کلاوسیوس-موسوتی<sup>۱</sup> و  $\epsilon_p$  و  $\epsilon_m$  به ترتیب تراوایی الکتریکی مختلط<sup>۲</sup> محیط و ذره هستند. در رابطه (۱-۳) ذره نماینده نانولوله های کربنی و محیط نماینده مخلوط آب و سورفکتانت<sup>۳</sup> است.  $\epsilon_p$  و  $\epsilon_m$  با معادلات زیر تعریف می شود:

$$\tilde{\epsilon}_m = \epsilon_m - j \frac{\sigma_m}{\omega}, \quad \tilde{\epsilon}_p = \epsilon_p - j \frac{\sigma_p}{\omega} \quad (۲-۳)$$

که در این رابطه  $j$  یک عدد مختلط،  $\epsilon$  گذردهی الکتریکی<sup>۴</sup>،  $\sigma$  رسانایی و  $\omega$  فرکانس اعمال شده هستند. وابستگی فرکانسی نیروی دی الکتروفورسیس در فاکتور کلاوسیوس-موسوتی واقع شده است.

<sup>1</sup> Clausius-Mossotti factor

<sup>2</sup> Complex permeability

<sup>3</sup> Surfactant

<sup>4</sup> Permittivity

$$\operatorname{Re}[K(\omega)] = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} + \frac{3(\varepsilon_m \sigma_p - \varepsilon_p \sigma_m)}{\tau_{MW}(\sigma_p + 2\sigma_m)^2 (1 + \omega^2 \tau_{MW}^2)} \quad (3-3)$$

در این معادله  $\tau_{MW}$  ثابت زمانی واهلش بار ماکسول-واگنر<sup>۱</sup> است که واپاشی توزیع دو قطبی یک بار

آزاد در یک سطح کروی را مشخص می کند. در حد فرکانس بالا

$$\operatorname{Re}[K(\omega)] \approx \frac{\varepsilon_p + \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \quad \text{for } \omega \rightarrow \infty \quad (4-3)$$

و در حد فرکانس پایین

$$\operatorname{Re}[K(\omega)] \approx \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p + 2\sigma_m} \quad \text{for } \omega \rightarrow 0 \quad (5-3)$$

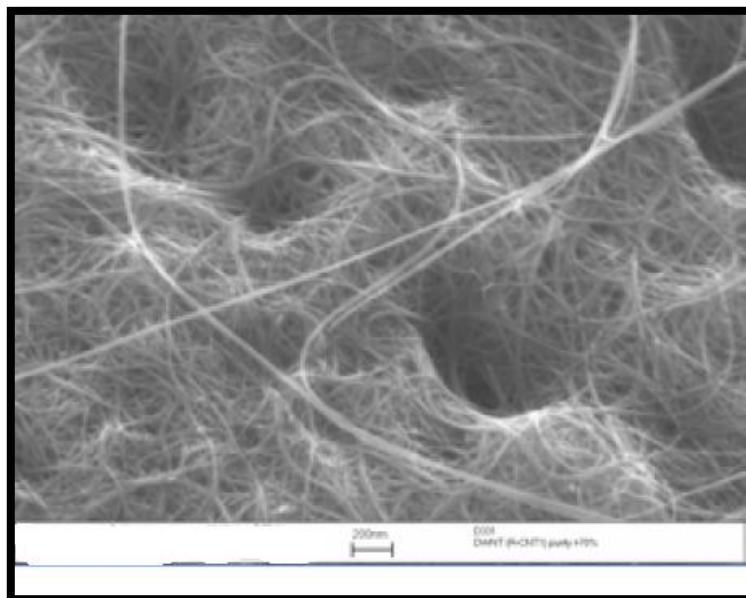
به طور واضح در فرکانس های پایین نیروی دی الکتروفورسیس برای ذرات رسانا قوی تر است در حالیکه در فرکانس ها بالا خواص دی الکتريک قالب می شود. تحت نیروی دی الکتروفورسیس، نانولوله های کربنی رسانا به سمت بیشینه های میدان الکتريکی و نانولوله های کربنی با رسانایی کمتر به سمت کمینه های میدان الکتريکی حرکت خواهند کرد [۸۸].

### ۳-۳ نانولوله های کربنی مورد استفاده در این پایان نامه:

نانولوله های کربنی استفاده شده در این پایان نامه، در مرکز تحقیقات نانو پژوهشگاه صنعت نفت و به روش رسوب دهی بخار شیمیایی بر روی کاتالیست<sup>۲</sup> (CCVD) رشد داده شده اند. کاتالیست مورد نیاز برای رشد Co-Mo/MgO بوده است که منبع کربنی متان در دمای ۱۰۰۰-۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۵ دقیقه بر روی این کاتالیست رشد داده می شود. سپس خالص سازی نانولوله ها از کاتالیست با دو مرحله شستشوی اسیدی: ۱- با اسید کلریدریک ۱۸٪ به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط تحت همزدن و ۲- با اسید نیتریک ۶ مولار به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس، و یک مرحله اکسیداسیون در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد [۸۹]. قطر تقریبی این نانولوله های کربنی کمتر از ۱۰ نانومتر می باشد. در شکل (۱-۳) و (۲-۳) تصاویر SEM و TEM این نانولوله های تک دیواره نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Maxwell-Wagner

<sup>2</sup> Catalyst Chemical Vapor Deposition



شکل (۱-۳) یک تصویر SEM نوعی از نانولوله کربنی رشد داده شده بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO [۸۹].



شکل (۲-۳) یک تصویر TEM نوعی از نانولوله های کربنی تک دیواره رشد داده شده بر روی کاتالیست

[۸۹] Co-Mo/MgO

### ۳-۴ آماده سازی محلول

نانولوله های کربنی تک دیواره در فرایند رشد به صورت دسته ای<sup>۱</sup> تولید می شوند، به طوری که همانند یک طناب به درو هم پیچیده شده اند. برای انجام بهتر مراحل آزمایشگاهی و همچنین تحلیل بهتر نانولوله های کربنی قبل و بعد از جداسازی، لازم است نانولوله ها از یکدیگر جدا شوند. برای این منظور از روش های مختلفی استفاده می شود که یکی از آن ها استفاده از سورفکتانت های مختلف است. سورفکتانت ها ترکیباتی هستند که کشش سطحی یک مایع، یا کشش سطحی بین دو مایع و یا بین یک مایع و یک ماده جامد را کاهش می دهند [۹۰].

سورفکتانتی که در این پایان نامه از آن استفاده شده، سدیم دودسیل سولفات<sup>۲</sup> (SDS) بوده است. نام دیگر این سورفکتانت سدیم لوریل سولفات است، که فرمول شیمیایی آن به صورت  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  است. SDS یک سورفکتانت آنیونیک<sup>۳</sup> پر کاربرد برای مواردی که نیازمند حذف یا پاک کردن قسمتی از ماده است می باشد. همان طور که گفته شد کاربردی که SDS برای آزمایش دارد جدا کردن نانولوله های کربنی دسته ای از یکدیگر می باشد.

کاربرد دیگری که استفاده از SDS در اختیار ما قرار می دهد محلول سازی نانولوله های کربنی است. در انجام مراحل آزمایش نیاز به نانولوله های کربنی در فاز مایع می باشد و در نتیجه باید نانولوله ها را در یک حلال مناسب حل کرد. اما نانولوله های کربنی مواد آب دوستی نیستند [۹۱] یعنی به راحتی در آب حل نمی شوند یا ذرات آن ها به طور محلول در حلال باقی نمی ماند و ته نشین می شوند. SDS ماده ای است که به پراکنده شدن نانولوله های کربنی کمک کرده و میزان ماندگاری آن ها را در فاز محلول بیشتر می کند.

در مقالات مختلف روش های محلول سازی مختلفی ارائه شده است. روشی که در این پایان نامه از آن استفاده شده به شرح زیر می باشد:

<sup>1</sup> Bundled

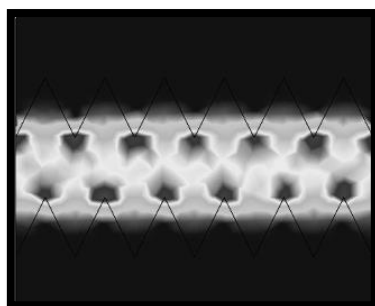
<sup>2</sup> Sodium Dodecyl Sulfate

<sup>3</sup> Anionic

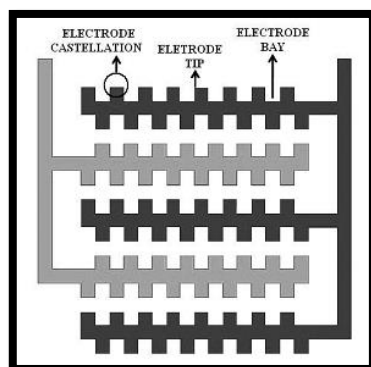
۵۰ میلی گرم دوده نانولوله کربنی را در ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار یونیزه (D<sub>2</sub>O) به همراه ۱٪ وزنی SDS حل می کنیم و آن را به مدت ۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار داده و سپس آن را به مدت ۴ ساعت در دستگاه سانتریفیوژ نگه می داریم تا ذرات آن به طور کامل حل شوند [۵۸]. محلولی که به این روش آماده می شود مستقیماً برای جدا سازی به روش دی الکتروفورسیس استفاده می شود.

### ۳-۵ آماده سازی قطعه دی الکتروفورسیس

در روش دی الکتروفورسیس از یک سری الکترودها برای اعمال میدان استفاده می شود. همان طور که قبلاً اشاره شد روش دی الکتروفورسیس روشی است که در زمینه های مختلف علوم و فناوری از جمله علوم زیستی [۹۲] و فناوری نانو [۸۸] برای جداسازی مولکول های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. در روش های مختلف از الکترودهایی با جنس و نوع قرار گیری متفاوتی برای جداسازی استفاده می شود. چند نمونه از این الکترودها در شکل (۳-۳) و (۳-۴) نمایش داده شده اند.

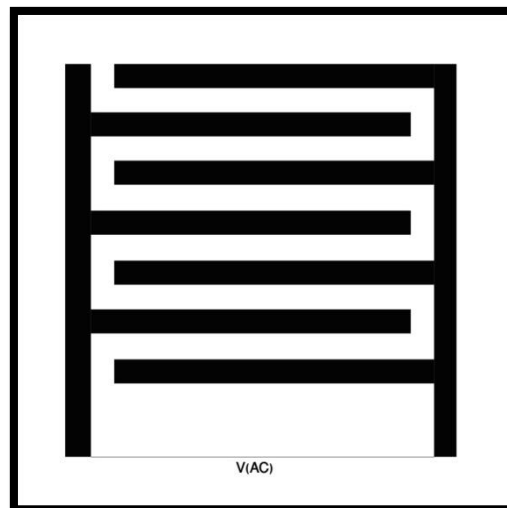


شکل (۳-۳) نمونه ای از الکترودها مثلی به کار رفته برای آزمایش دی الکتروفورسیس [۸۸].



شکل (۳-۴) نمونه ای از الکترودهای شانه ای قطعه دی الکتروفورسیس [۹۲].

الکترودهایی که در این پایان نامه برای انجام عمل جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا از آن استفاده شده، الکترودهای شانه ای در هم فرو رفته<sup>۱</sup> بوده اند که طرح شماتیکی از این الکترودها در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.



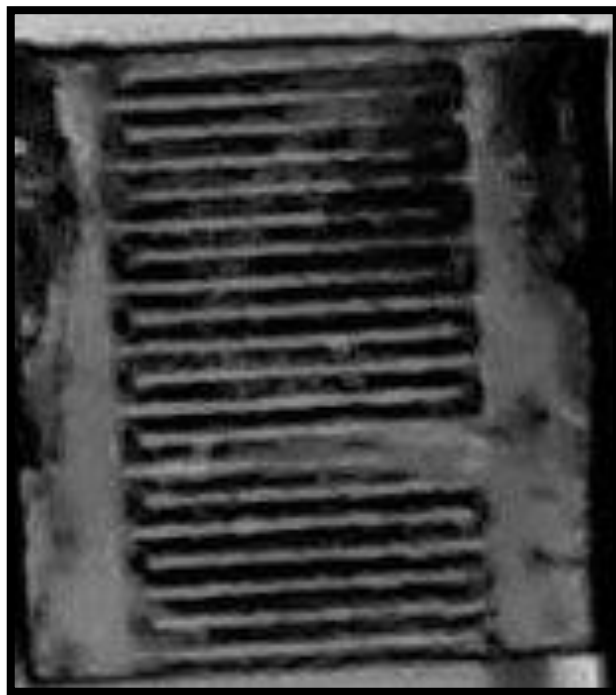
شکل (۳-۵) طرح شماتیکی از الکترودهای استفاده شده.

الکترودهای مورد نظر از جنس طلا می باشند که بر روی یک زیرلایه آلومینا، به ابعاد  $1 \times 1$  سانتیمتر، به روش اسپاترینگ<sup>۲</sup> لایه نشانی شده اند. همچنین از یک لایه تیتانیوم بین زیرلایه آلومینا و طلا برای چسبندگی بهتر استفاده شده به گونه ای که ضخامت لایه های تیتانیوم و طلا با هم در حدود ۱ میکرون بود. از دیگر مشخصات این قطعه باید به عرض  $350$  میکرونی و طول  $0.6$  سانتیمتری الکترودهای شانه ای آن اشاره کرد. شکل (۳-۶) تصویری از یک قطعه واقعی مورد استفاده در عمل جداسازی را نشان می دهد.

از خواص این قطعه باید به این نکته اشاره کرد که به دلیل وجود لایه تیتانیوم برای چسبندگی طلا و زیرلایه آلومینا و هم چنین روش های مناسب لایه نشانی، این قطعه تحمل دماهای تا حدود  $650$  درجه سلسیوس را دارا می باشد. این موضوع در مراحل بعدی بویژه هنگام اتصال پایه آلیاژی، که در ادامه توضیح داده خواهد شد، از اهمیت خاصی برخوردار است.

<sup>1</sup> Comb interdigitated electrodes

<sup>2</sup> Sputtering



شکل (۳-۶) عکس یک نمونه قطعه دی الکتروفورسیس تهیه شده.

در ادامه مراحل ساخت قطعه دی الکتروفورسیس تا زمانی که به شکل الکترودهای طلا بر روی صفحه آلومینا آماده می شوند، به طور خلاصه توضیح داده می شود.

بطور کلی برای ساختن چنین قطعاتی از روشی به نام فوتولیتوگرافی<sup>۱</sup> استفاده می شود که شامل مراحل

لایه نشانی، طراحی و تهیه ماسک، و حکاکی<sup>۲</sup> می باشد. در مرحله اول با استفاده از دستگاه لایه نشانی به روش اسپاترینگ لایه تیتانیوم و سپس لایه طلا بر روی زیرلایه آلومینا لایه نشانی می شوند. برای انجام لیتوگرافی ابتدا باید طرح الکترودها با استفاده از نرم افزارهایی مانند کورل دراو<sup>۳</sup> طراحی گردد، و سپس این طرح به صورت یک ماسک پیاده شود. سپس این ماسک بر روی لایه ها قرار داده می شود و با تابش نور به سطح مورد نظر قسمت هایی که با ماسک پوشانده نشده باشند، سوزانده و

---

<sup>1</sup> Photolithography

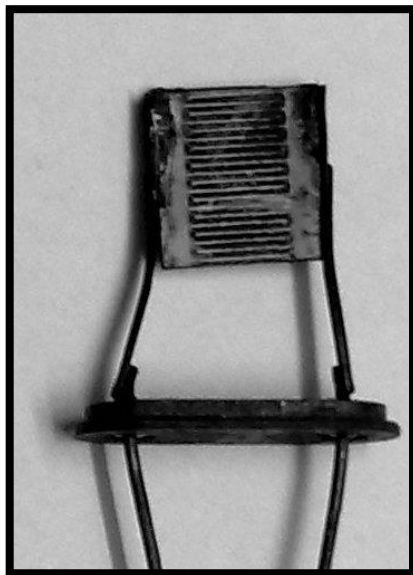
<sup>2</sup> Etching

<sup>3</sup> Corel draw



حذف می شوند که به این مرحله حکاکی گفته می شود. بعد از اتمام این مراحل و با برداشتن ماسک، الکترودهای شانه ای مورد نظر بر روی سطح زیرلایه ایجاد شده اند.

تا این مرحله، قطعه دی الکتروفورسیس ساخته شده است، لیکن الکترودهای این قطعه باید به یک مولد الکتریکی متصل شوند. مرحله بعدی کار اتصال قطعه به مولد الکتریکی می باشد. از آن جایی که این قطعه شامل لایه های نانومتری و الکترودهای میکرومتری است، این کار بایستی با دقت انجام شود. برای این منظور از یک پایه از جنس آلایژ کروم-نیکل استفاده شده است. به گونه ای که از یک طرف به کمک سیم های مربوطه به مولد الکتریکی و از طرف دیگر به لایه های نازک طلا وصل شد. برای اتصال این پایه به الکترودها از چسب نقره استفاده شد. بعد از اتصال با چسب نقره، این قطعه به مدت دو ساعت در یک کوره لوله ای و در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس و در اتمسفر نیتروژن حرارت داده شد تا چسب نقره به خوبی پخت شده و رسانا شود و میزان پایداری اتصال آن افزایش یابد. از اتمسفر نیتروژن برای جلوگیری از اکسید شدن آلایژ پایه استفاده شده است. شکل (۳-۷) تصویری از قطعه نهایی آماده شده برای آزمایش دی الکتروفورسیس را نشان می دهد.



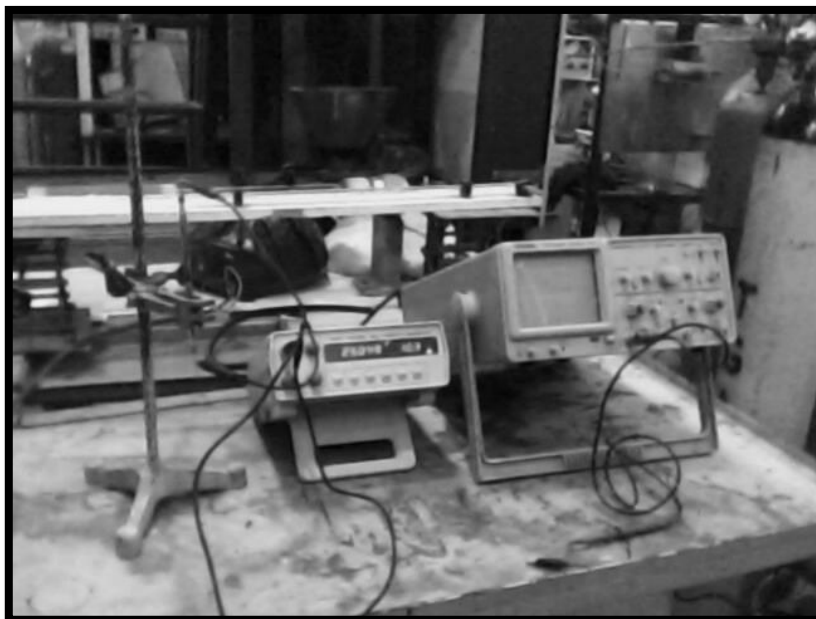
شکل (۳-۷) نمونه نهایی قطعه دی الکتروفورسیس به همراه پایه های اتصال.

### ۳-۶ مولد الکتریکی

همان طور که قبلاً اشاره شد برای انجام آزمایش دی الکتروفورسیس احتیاج به اعمال ولتاژ AC می باشد. برای این منظور از یک دستگاه مولد که فرکانس آن تا ۲ مگاهرتز و ولتاژ آن تا ۱۰ ولت قابل تنظیم بود استفاده شده است. شکل (۳-۸) تصویر دستگاه مورد استفاده را نشان می دهد و شکل (۳-۹) نیز همین دستگاه را به هنگام انجام آزمایش در کنار یک اسیلوسکوپ نمایش می دهد.



شکل (۳-۸) تصویری از مولد جریان الکتریسیته AC.



شکل (۳-۹) مولد جریان الکتریکی در کنار اسیلوسکوپ.

### ۳-۷ انجام آزمایش

همان طور که در بخش قبل گفته شد قطعه دی الکتروفورسیس برای اتصال به مولد الکتریکی مجهز به یک پایه شده، و سپس مولد بوسیله سیم های مربوطه به پایه وصل شده است تا اتصال با قطعه و در نتیجه با الکترودها برقرار شود. در نهایت ولتاژ متناوب مورد نظر به الکترودها اعمال شد. از طرف دیگر محلول نانولوله کربنی به میزان ۲ میلی لیتر بوسیله یک سرنگ یا پیپت درون یک ظرف کوچک ریخته می شود. قطعه دی الکتروفورسیس را در ظرف حاوی محلول قرار داده و مولد الکتریکی را روشن می کنیم. بعد از گذشت زمان حدود ۱۰ دقیقه قطعه از درون محلول خارج می شود. همان گونه که در بخش های قبل اشاره شد در نتیجه این کار، نانولوله های کربنی فلزی جذب گرادیان بیشتر میدان شده و روی الکترودها رسوب می کنند، و نانولوله های کربنی نیمرسانا در محلول باقی می ماند.

نکته جالب توجه این است که محلول نانولوله کربنی نسبت به اعمال میدان الکتریکی عکس العمل نشان می دهد، یعنی هنگامی که قطعه دی الکتروفورسیس درون محلول قرار می گیرد، با اعمال ولتاژ و فرکانس مناسب، حباب های بسیار ریز در محلول تشکیل می شود (یا به اصطلاح محلول کف می کند).

برای موشکافی این پدیده و یافتن دلیلی برای آن، فقط یک قطره از محلول نانولوله کربنی روی قطعه چکانده و میدان اعمال شد. آنچه قابل مشاهده بود تاثیر تغییر قطبیت الکترودهای مثبت و منفی ناشی از اعمال میدان متناوب بر روی محلول بود. به عنوان مثال با اعمال فرکانس ۱ هرتز، جابجایی الکترودهای مثبت و منفی در هر ثانیه قابل مشاهده بود. در واقع این تغییر قطبیت الکترودهای منفی و مثبت بوده که باعث حباب کردن محلول می شده است. چه بسا شوک های ناشی از همین تغییر قطبیت بر روی محلول و در نتیجه نانولوله های کربنی عمل جداسازی را تشدید می کند.

در هنگام کار با قطعه دی الکتروفورسیس به منظور جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا بایستی به نکاتی که در ذیل اشاره شده است توجه نمود:

۱- قطعه دی الکتروفورسیس یک قطعه حساس و ظریف می باشد و همان طور که گفته شد ابعادی در حدود ۱×۱ سانتیمتر دارد و شامل لایه های نازک نانومتری و الکترودهای میکرومتری است. در نتیجه هرگونه قطعی یا اتصال اضافی بین الکترودها که ممکن است در نتیجه اشتباه در مراحل ساخت یا آسیب دیدگی در نگهداری صورت گیرد، کار قطعه را با اختلال روبرو می کند. این نقص ها ممکن است با چشم غیر مسلح به راحتی قابل تشخیص نباشند. در نتیجه، باید در مراحل ساخت، انتقال و نگهداری آن دقت لازم را جهت حفظ سلامت قطعه بکار گرفت. همچنین بهتر است که قبل از استفاده از قطعه به کمک میکروسکوپ اپتیکی یا اهم متر از سلامت قطعه اطمینان حاصل کرد. به دلیل حساسیت و ظرافت قطعه، هنگام اتصال آن به پایه بایستی به میزان لازم از چسب نقره استفاده کرد به گونه ای که بین شاخه های الکترودها نفوذ نکند تا به علت رسانایی در کار آن ها اختلال ایجاد نماید.

۲- بعضی از الکترودها به دلیل لایه نشانی نامناسب یا استفاده نکردن از لایه چسبنده (مثل تیتانیوم)، چسبندگی لازم را ندارند و ممکن است به هنگام پخت از زیر لایه جدا شوند. بنابراین به هنگام پخت چسب نقره باید به این نکته توجه کرد. به همین منظور توصیه می شود از این نوع لایه ها استفاده نشود، چون برای پخت مناسب تر چسب نقره و دستیابی به رسانایی بالا، احتیاج به دمای بالاتر است.

۳- در برخی از آزمایشات مشاهده می شود که با اعمال ولتاژ، الکترودها از روی زیر لایه کنده می شوند و قطعه دی الکتروفورسیس می سوزد. با بررسی های انجام شده متوجه شدیم که به علت لایه نشانی نامناسب، الکترودها دارای مقاومت بیشتری بوده و در صورت عبور جریان بیش از حد، می سوزند یا از جایشان کنده می شوند. برای مرتفع کردن این مشکل ابتدا باید مقاومت الکترودها را اندازه گیری کرده بعد جریان مناسب را از آن ها عبور داد.

۴- نکته قابل توجه دیگر این است که در هنگام انجام آزمایش تنظیم ولتاژ و فرکانس مناسب از اهمیت زیادی برخوردار است. بعد از انجام آزمایشات متوالی و متعدد به این نتیجه حاصل

شده است که عمل جداسازی در فرکانس های پایین تر بهتر صورت می گیرد. البته این موضوع در فصل آینده به طور کامل مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

۵- از آن جایی که قطعه دی الکتروفورسیس کوچک است، بنابراین در هر بار آزمایش مقدار کمی محلول در حد ۲ میلی لیتر تحت تاثیر میدان قرار می گیرد. از سوی دیگر سطح مقطع الکترودها نیز کوچک است و بنابراین با یک یا دو بار آزمایش سطح مقطع الکترودها با نانولوله های کربنی فلزی پوشانده می شود، لذا لازم است این آزمایش را چند بار به طور مکرر و با شرایط یکسان انجام داد و در هر بار آزمایش سطح الکترودها را از نانولوله های کربنی فلزی پاک کرد، تا مقدار نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا به حدی برسند که قابل ارزیابی و تحلیل باشند.

۶- انجام مکرر این آزمایش به دو صورت می تواند انجام شود: روش اول این است که بعد از هر بار آزمایش، محلول را از ظرف خارج کرده و ۲ میلی لیتر محلول آزمایش نشده وارد ظرف کرد و مورد آزمایش قرار داد. در این صورت بعد از چند بار آزمایش، محصول کافی برای ادامه کار حاصل می شود. روش دوم این است که محلول درون ظرف عوض نشود و فقط نانولوله های کربنی فلزی از روی سطح الکترودها پاک شود. این روش در واقع غنی سازی نانولوله های کربنی نیمرسانا است. محلولی که چندین بار مورد عمل جداسازی قرار گرفته است تقریباً تمام نانولوله های کربنی فلزی از آن خارج شده و تماماً نیمرساناست.

۷- چون سطح الکترودها بعد از هر بار عمل جداسازی باید تمیز شود تا کارایی خود را حفظ کند بایستی دقت کرد که هنگام انجام این کار صدمه ای به آن ها وارد نشود. برای این منظور از قلم موی بسیار نرم و آب دوبار یونیزه استفاده شده که البته در بعضی مقالات از فشار گاز نیتروژن هم استفاده شده است [۵۸].

فصل چهارم:

بررسی نتایج بدست آمده از جداسازی به روش دی الکتروفورسیس

#### ۴-۱ مقدمه

در فصل قبل در مورد روند آزمایشگاهی و ابزار مورد نیاز برای جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا به روش دی الکتروفورسیس توضیحاتی ارائه شد، و نحوه دستیابی به محصولات مختلف بیان گردید. اما آنچه در تحقیقات آزمایشگاهی از اهمیت ویژه ای برخوردار است ارزیابی محصولات بدست آمده می باشد. در واقع با تحلیل خواص محصولات، میزان موفقیت آزمایش مذکور ارزیابی خواهد شد. در این فصل، نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانای جدا شده به روش دی الکتروفورسیس مشخصه یابی می شوند و در خلال آن به پرسش هایی نظیر: "آیا جداسازی انجام شده و به چه میزان می باشد؟" و "چه عواملی در بهینه سازی جداسازی در این روش مؤثر می باشد؟" جواب داده خواهد شد.

در مشخصه یابی نمونه های آماده شده، برای تشخیص جداسازی فازهای فلزی و نیمرسانا از یکدیگر ابتدا از طیف نگاری رامان استفاده گردید، سپس طیف جذبی (UV-Vis-NIR) نانولوله های جدا شده با یکدیگر مقایسه شدند و در انتها تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری SEM از آنها مورد بررسی قرار گرفتند.

#### ۴-۲ طیف نگاری رامان

همان طور که در فصل یک توضیح داده شد، طیف نگاری رامان یکی از مهمترین ابزارهای تحلیل نانولوله های کربنی است. این روش بویژه در تحلیل و مقایسه نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

در مقایسه نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا، مهم ترین شاخص قله RBM نانولوله کربنی می باشد. قله RBM نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا به ترتیب در محدوده جابجایی رامان<sup>۱</sup> (RS)  $150-220 \text{ cm}^{-1}$  و  $220-350 \text{ cm}^{-1}$  قرار می گیرد [۵۷]. فرکانس RBM طبق رابطه زیر با قطر نانولوله کربنی نسبت عکس دارد:

---

<sup>۱</sup> Raman Shift

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{C}{d} \quad (1-4)$$

به طوری که  $C$  عدد ثابت و  $d$  قطر نانولوله کربنی است. در گزارشات مختلف مقادیر مختلفی برای  $C$  اعلام شده است. به طور مثال برای نانولوله کربنی تک دیواره رشد داده شده بر پایه  $\text{Si/SiO}_2$  مقدار آن برابر با  $C = 248 \text{cm}^{-1}$  گزارش شده است که این مقدار برای نانولوله های کربنی با قطر بیش از  $1 \text{nm}$  مطابقت خوبی دارد [۹۳].

برای محاسبه درصد نانولوله های فلزی در یک نانولوله کربنی ابتدا نسبت مساحت سطح زیر نمودار قله فلزی RBM در محدوده  $150-250 \text{cm}^{-1}$  به مساحت سطح زیر نمودار قله نیمرسانا RBM در محدوده  $250-350 \text{cm}^{-1}$  محاسبه می گردد. در این جا این نسبت را که برای نمونه قبل از جداسازی با نماد  $\eta_{\text{ref}}$  و برای نمونه جداسازی شده با نماد  $\eta_{\text{sam}}$  نشان می دهیم. سپس با استفاده از این نسبت می توانیم درصد نانولوله های کربنی فلزی (P) در نمونه را با استفاده از رابطه ذیل بدست می آید.

$$P(\%) = \frac{100}{1 + \frac{\eta_{\text{sample}} N_s}{\eta_{\text{reference}} N_m}} \quad (2-4)$$

که در این رابطه نسبت تئوری نانولوله های کربنی نیمرسانا به فلزی در نمونه  $2 \approx \frac{N_s}{N_m}$  در نظر گرفته می شود [۵۸].

نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا با استفاده از اطلاعات بدست آمده از شکل خطوط نوار G نیز می توانند مشخصه یابی شوند. شکل خطوط نوار G معمولاً شامل ۶ قله می باشد که فقط دو قله شدیدتر و واضح تر آن مفید و قابل تحلیل می باشند. مؤلفه های با فرکانس کمتر و بیشتر ( $\omega_{\text{G}}^+$  و  $\omega_{\text{G}}^-$ ) به ترتیب نشان دهنده جابجایی اتمی در راستای محیط و محور نانولوله می باشند. برای نانولوله های کربنی نیمرسانا  $\omega_{\text{G}}^+$  و  $\omega_{\text{G}}^-$  نازک می باشند و می توانند روی یک نمودار لورنتسی برازش<sup>۱</sup> شوند، در حالی که برای نانولوله های کربنی فلزی  $\omega_{\text{G}}^-$  پهن و نامتقارن است. همچنین  $\omega_{\text{G}}^+$  و  $\omega_{\text{G}}^-$  در نانولوله

<sup>۱</sup> Fit



های کربنی فلزی دارای شدت های تقریبا یکسانی هستند در حالی که در نانولوله های کربنی نیمرسانا شدت این دو قله متفاوت می باشد.  $\omega_G^+$  (که معمولا در محدوده  $1600-1575 \text{ cm}^{-1}$  قرار می گیرد) بر خلاف  $\omega_G^-$  متناسب با قطر نانولوله نمی باشد. رابطه ای که بستگی مذکور را توصیف می کند برای نانولوله های کربنی نیمرسانا به صورت

$$\omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{79.5}{d^2} \quad (3-4)$$

و برای نانولوله های کربنی فلزی به صورت

$$\omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{47.7}{d^2} \quad (4-4)$$

می باشد به طوری که  $d$  قطر نانولوله کربنی بر حسب nm می باشد [49].

همان گونه که در فصل قبل اشاره شد ما جداسازی به روش دی الکتروفورسیس را با چندین فرکانس انجام داده ایم که در ادامه طیف های رامان مربوط به انجام آزمایش با فرکانس های ۰/۱، ۲/۷، ۲۷ هرتز و ۲ مگاهرتز مقایسه شده اند. این فرکانس ها بدین منظور انتخاب شده اند که با مقایسه فرکانس های پایین و بالا، محدوده ای که جداسازی فازهای فلزی و نیمرسانا بهتر انجام می شود مشخص شود. همچنین با مقایسه سه فرکانس نزدیک به هم پاسخ نمونه به عمل جداسازی فازهای اشاره شده به تغییر فرکانس مشخص شود. این فرکانس ها بعد از بررسی های اولیه فراوان انتخاب شدند.

طیف نگاری های رامان ارائه شده در این پایان نامه در آزمایشگاه طیف نگاری رامان دانشکده فیزیک دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است. در این آزمایشگاه از دستگاه Almega Thermo Nicolet Dispersive Raman Spectrometer استفاده می شود که در محدوده جابجایی رامان  $100-4200 \text{ cm}^{-1}$  طیف نگاری می کند. لیزر مورد استفاده در این دستگاه از نوع second harmonic @ 532 nm of a Nd:YLF laser با توان ۱۰۰mW می باشد که معمولا از توان ۳۰mW برای طیف نگاری استفاده می شود. شکل (۴-۱) تصویر آزمایشگاه طیف نگاری رامان دانشگاه تربیت مدرس را نشان می دهد.

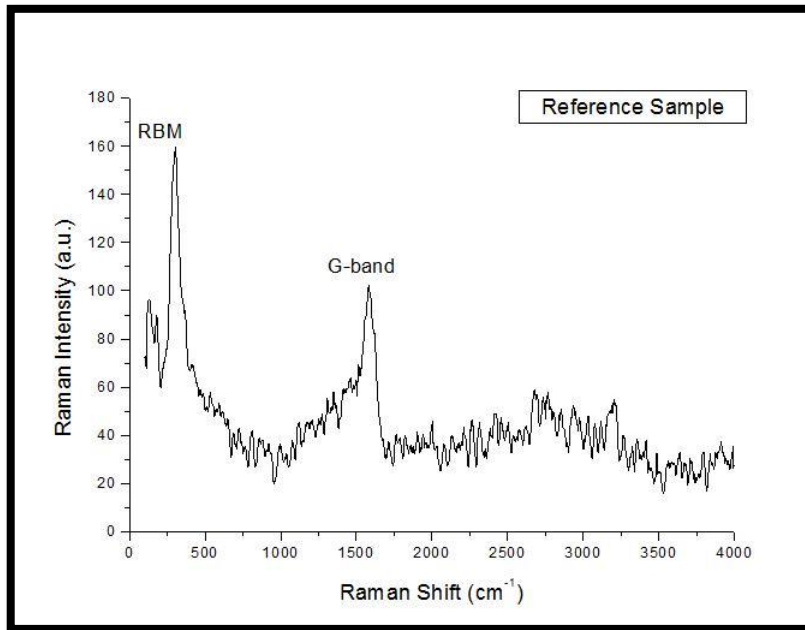


شکل (۴-۱) آزمایشگاه طیف نگاری رامان دانشگاه تربیت مدرس.

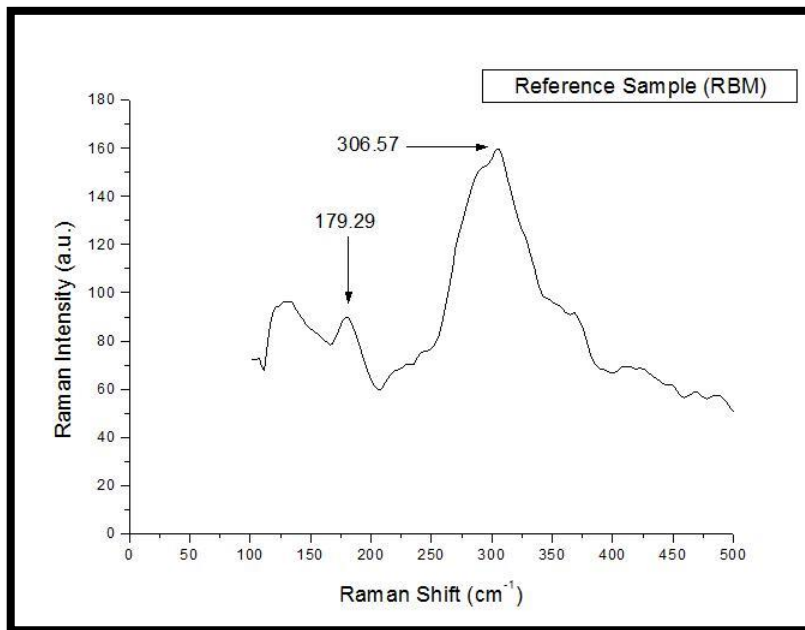
#### ۴-۲-۱ نمونه اصلی

در ابتدا نتایج مربوط به مشخصه یابی از نانولوله های کربنی قبل از عملیات جداسازی، که در اینجا ما آن را نمونه اصلی نامیده ایم بررسی شده است. طیف رامان کلی نمونه اصلی در محدوده  $cm^{-1}$  ۴۰۰۰-۰ و محدوده RBM یعنی  $cm^{-1}$  ۵۰۰-۰ این نمونه به ترتیب در شکل های (۴-۲) و (۴-۳) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴-۲) دیده می شود در طیف جابجایی رامان در نواحی کمتر از  $cm^{-1}$  ۵۰۰ دو قله اصلی  $RS \approx 150cm^{-1}$  و  $RS \approx 300cm^{-1}$  وجود دارد که همان قله های RBM نانولوله کربنی می باشند. با محاسبه مساحت سطح زیر نمودار در طیف رامان در ناحیه بین  $cm^{-1}$  ۲۱۰-۱۶۵ برای بخش فلزی و در ناحیه بین  $cm^{-1}$  ۳۴۳-۲۵۰ برای بخش نیمرسانا، مقدار نسبت مساحت بخش فلزی به نیمرسانا برای نمونه اصلی  $\eta_{ref} = 0/1362$  به دست می آید و همانطور که در بخش قبل اشاره شد از آن می توان در محاسبه درصد نانولوله های فلزی در نمونه استفاده کرد.

قله دیگری که در شکل (۴-۲) خودنمایی می کند در محدوده جابجایی رامان  $cm^{-1}$  ۱۶۰۰-۱۵۰۰ می باشد که قله نوار G نانولوله کربنی است.



شکل (۲-۴) طیف رامان نانولوله کربنی اصلی.

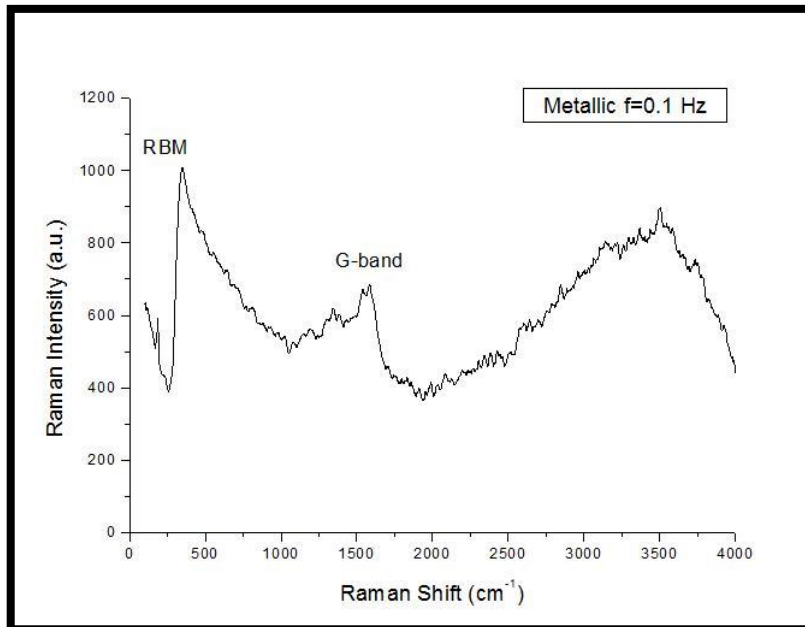


شکل (۳-۴) محدوده RBM طیف رامان نانولوله کربنی اصلی.

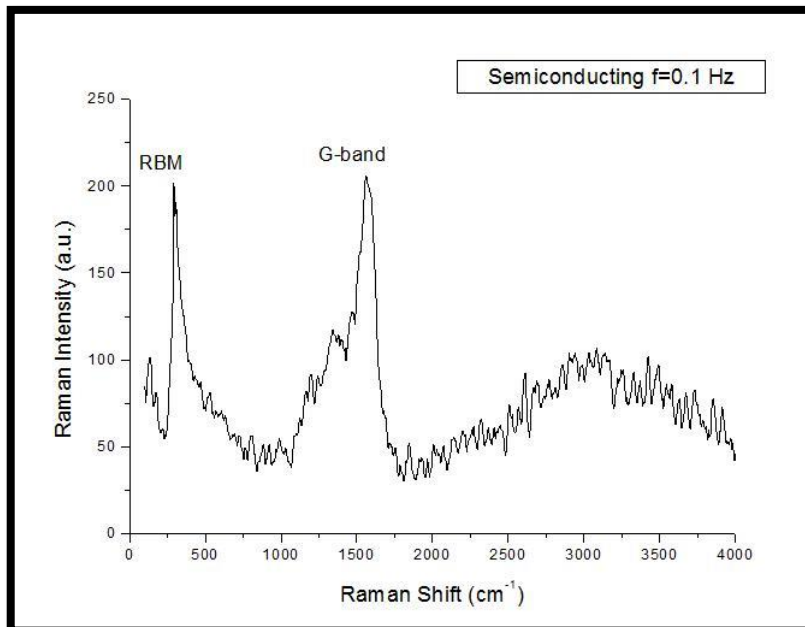
## ۲-۲-۴ فرکانس ۰/۱ هرتز

در ادامه پس از انجام عملیات جداسازی فازهای فلزی و نیمرسانا مربوط به نانولوله های کربنی نمونه اصلی، به مشخصه یابی آن ها پرداخته شده است. ابتدا طیف رامان ثبت شده از نانولوله های کربنی

فلزی و نیمرسانای جداسازی شده در فرکانس  $0.1/\text{Hz}$  در محدوده جابجایی رامان  $4000\text{-}0\text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل (۴-۴) طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی و در شکل (۵-۴) طیف رامان نانولوله های کربنی نیمرسانا به طور کامل نمایش داده شده است.

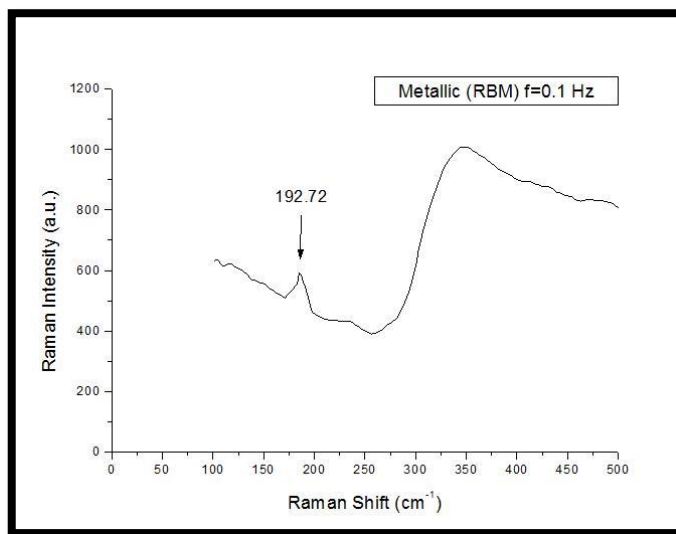


شکل (۴-۴) طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس  $0.1/\text{Hz}$ .



شکل (۵-۴) طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس  $0.1/\text{Hz}$ .

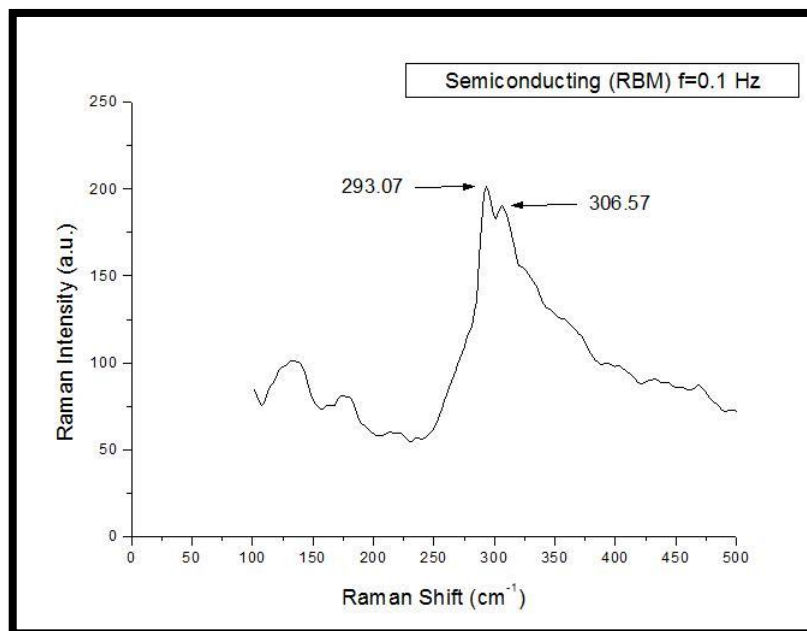
برای بررسی میزان و صحت جداسازی فازهای فلزی و نیمرسانا بایستی قله های RBM و G نوار نمونه ها را مورد بررسی قرار دهیم. در شکل (۴-۶) ابتدا قله RBM نانولوله های کربنی فلزی در محدوده  $500-0 \text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است. همانطور که در ابتدا اشاره شد مکان قله RBM نانولوله کربنی فلزی بایستی در محدوده جابجایی رامان  $150-220 \text{ cm}^{-1}$  واقع شود. لذا قله ایجاد شده در  $RS = 192/72$  می تواند مؤید فاز فلزی نانولوله کربنی اصلی باشد. با استفاده از رابطه (۱-۴) قطر نانولوله های کربنی فلزی در حدود  $1/28$  نانومتر به دست می آید. با استفاده از این شکل مقدار نسبت مساحت سطح زیر نمودار قله فلزی در محدوده  $171-200 \text{ cm}^{-1}$  و سطح زیر نمودار قله نیمرسانا در محدوده  $256-399 \text{ cm}^{-1}$  برای نمونه جداسازی شده برابر  $\eta_{\text{sam.}} = 0/04097$  به دست آمده است. با قرار دادن این مقدار در رابطه (۴-۲) درصد حضور نانولوله کربنی فلزی در این نمونه برابر  $62/43\%$  معین می گردد.



شکل (۴-۶) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس  $0/1 \text{ Hz}$ .

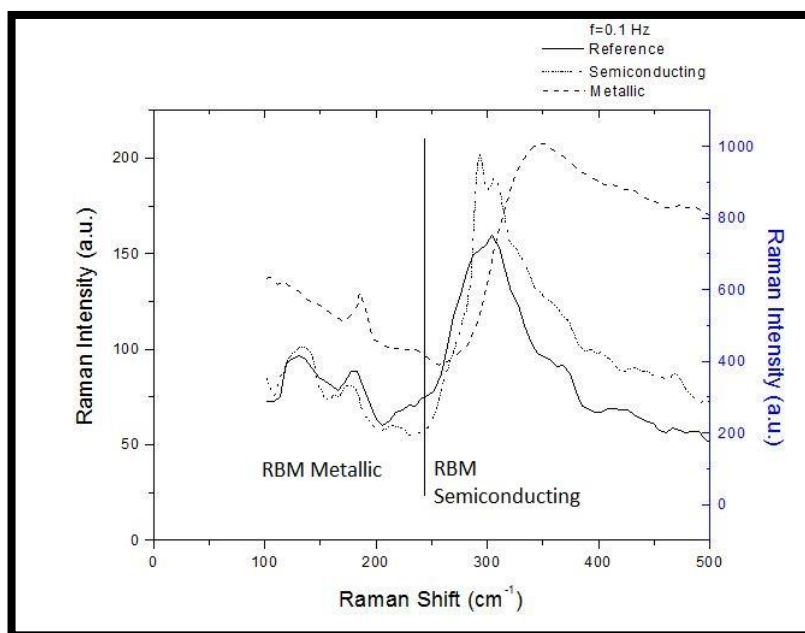
شکل (۴-۷) قله RBM نانولوله های کربنی نیمرسانا در محدوده جابجایی رامان کمتر از  $500 \text{ cm}^{-1}$  را نمایش می دهد. بر طبق آنچه قبلا اشاره شد مکان قله RBM نانولوله های کربنی نیمرسانا بایستی در محدوده جابجایی رامان  $250-350 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر گردد. بنابراین دو قله ای که در  $RS = 293/07(\text{cm}^{-1})$  و  $RS = 306/57(\text{cm}^{-1})$  واقع شده است می تواند نشان دهنده

نیمرسانا بودن این نمونه باشد. با احتساب هر یک از این مقادیر و با توجه به رابطه (۴-۱) قطر نانولوله های نیمرسانا در حدود ۰/۸۰ و ۰/۸۴ نانومتر به دست می آید.



شکل (۴-۷) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۰/۱ Hz.

شکل (۴-۸) محدوده ۰-۵۰۰  $\text{cm}^{-1}$  جابجایی رامان برای نمونه های فلزی، نیمرسانا و همچنین نمونه اصلی نانولوله کربنی با یکدیگر مقایسه شده اند.



شکل (۴-۸) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۰/۱ Hz.

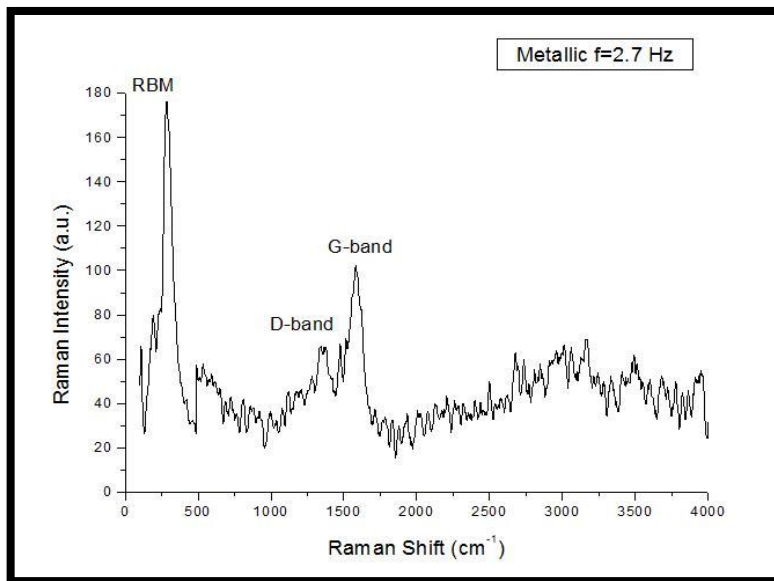
مقایسه این طیف ها نشان داده است که در محدوده  $150-200 \text{ cm}^{-1}$  تیزی قله و همچنین سطح زیر منحنی بزرگتر در طیف نمونه فلزی نسبت به نمونه نیمرسانا می تواند نشانگر جداسازی این دو فاز از یکدیگر باشد. از طرف دیگر همین ویژگی ها در محدوده  $250-400 \text{ cm}^{-1}$  در طیف نمونه نیمرسانا می تواند نشانگر افزایش فاز نیمرسانا نسبت به فاز فلزی در این نمونه باشد.

#### ۴-۲-۳ فرکانس ۲/۷ هرتز

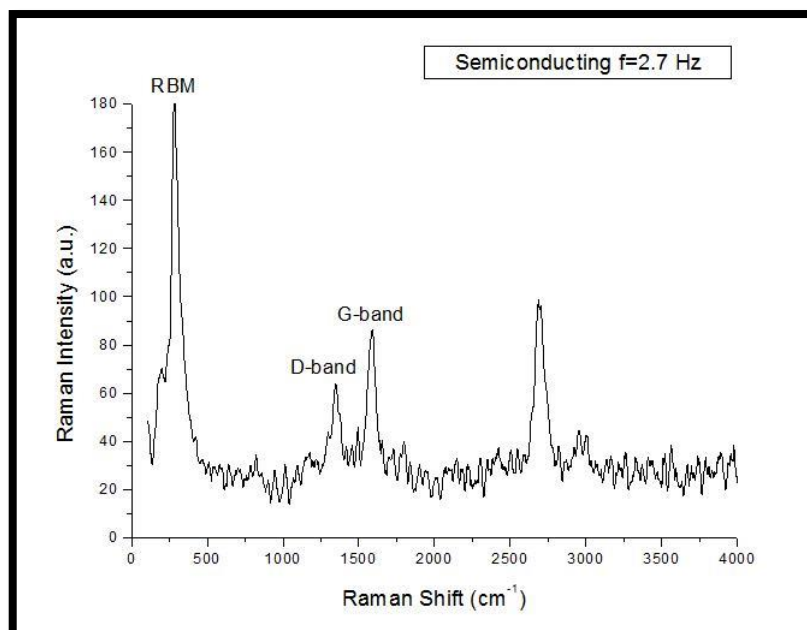
فرکانس دیگری که برای جداسازی نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا از یکدیگر اعمال شد فرکانس ۲/۷ هرتز می باشد که در ادامه به نتایج حاصل از آن پرداخته می شود. در شکل های (۴-۱۰) و (۴-۱۱) به ترتیب طیف های رامان ثبت شده مربوط به نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا در این فرکانس نشان داده شده اند.

در شکل (۴-۱۱) قله های RBM در محدوده جابجایی رامان کمتر از  $500 \text{ cm}^{-1}$  دیده می شوند که به طور مجزا نمایش داده شده است. در شکل (۴-۹) طیف رامان مربوط به نانولوله کربنی فلزی در  $RS = 1344/09$  شاهد قله D-band نانولوله کربنی می باشیم. این قله در طیف رامان شکل (۴-۱۰) مربوط به نمونه نیمرسانا نیز دیده می شود. همچنین در محدوده جابجایی رامان  $1600 \text{ cm}^{-1}$  در شکل های (۴-۹) و (۴-۱۰) قله های نوار G مربوط به نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا دیده می شوند.

با توجه به شکل (۴-۱۰) محدوده ی RBM نانولوله های کربنی نیمرسانا نیز به طور مجزا در شکل (۴-۱۲) نشان داده شده است. در شکل (۴-۱۳) ناحیه RBM طیف رامان فازهای فلزی و نیمرسانا به منظور مقایسه نشان داده شده است. با توجه به این شکل ها می توان قله های RBM نانولوله های کربنی فلزی را در  $RS = 192/79(\text{cm}^{-1})$  و نانولوله های کربنی نیمرسانا را در  $RS = 281/50(\text{cm}^{-1})$  یافت که مطابق با آنچه در مورد جایگیری این قله ها گفته شده، می باشد. به علاوه با استفاده از رابطه (۴-۱) قطر نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا به ترتیب  $1/28$  و  $0/88$  نانومتر به دست می آید.

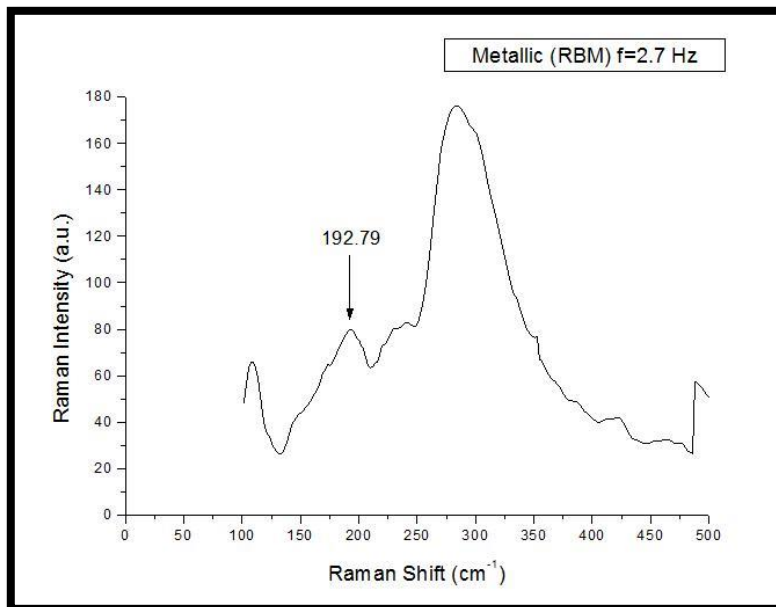


شکل (۴-۹) طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲/۷Hz.

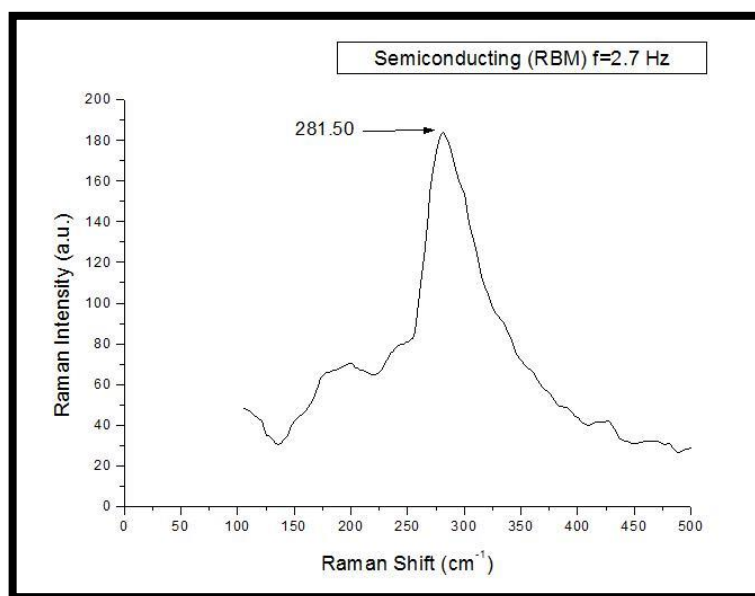


شکل (۴-۱۰) طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۲/۷Hz.

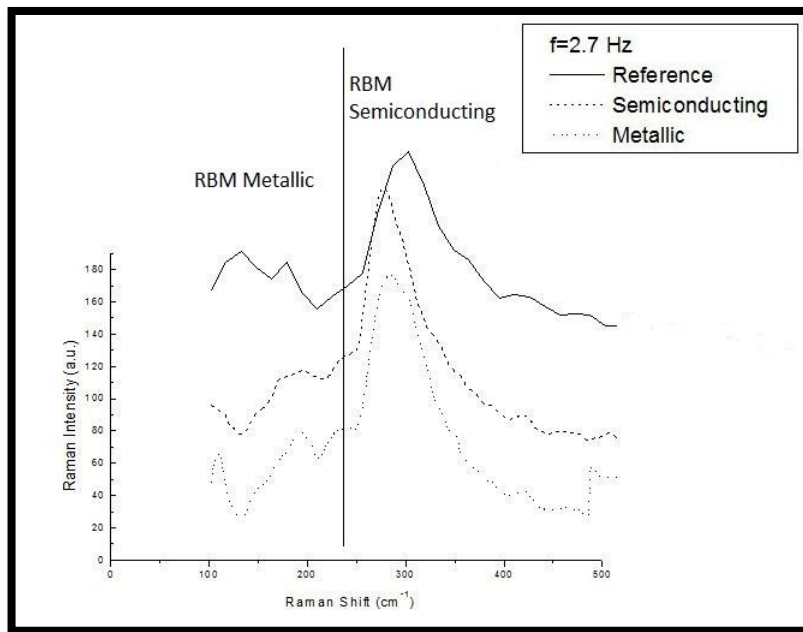




شکل (۴-۱۱) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲/۷Hz.



شکل (۴-۱۲) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده در فرکانس ۲/۷Hz.

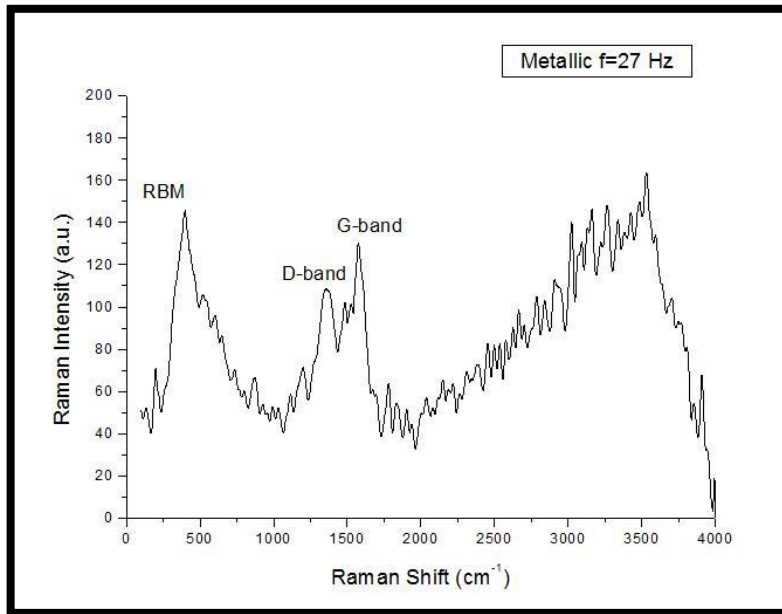


شکل (۴-۱۳) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا جدا شده در فرکانس ۲/۷Hz.

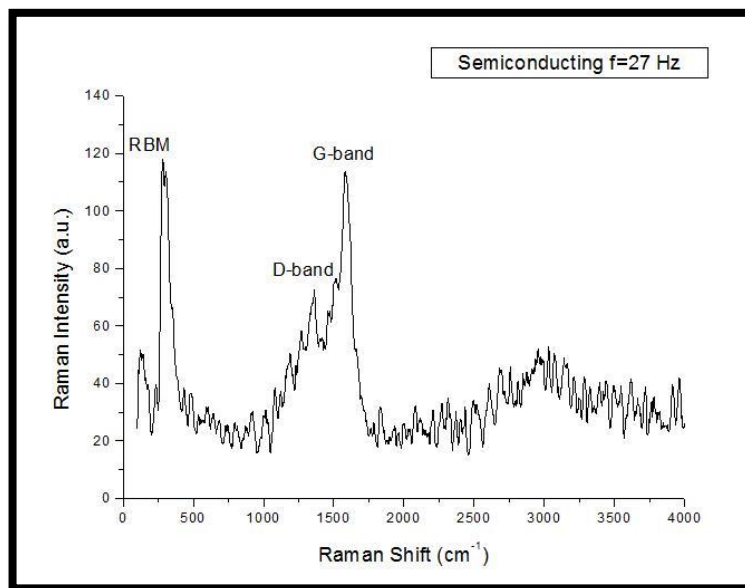
با استفاده از شکل (۴-۱۱) نسبت مساحت سطح زیر نمودار قله RBM مربوط به نانولوله کربنی فلزی در محدوده جابجایی رامان  $171-210 \text{ cm}^{-1}$  به مساحت سطح زیر نمودار قله RBM در محدوده جابجایی رامان  $250-341 \text{ cm}^{-1}$  برابر با  $\eta_{\text{sam.}} = 0/0607$  محاسبه می شود. با استفاده از رابطه (۴-۲) درصد نانولوله های کربنی فلزی در این نمونه برابر  $52/87\%$  به دست می آید.

#### ۴-۲-۴ فرکانس ۲۷ هرتز

جداسازی نانوله های کربنی در فرکانس ۲۷ هرتز نیز مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۴-۱۴) طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی و شکل (۴-۱۵) طیف رامان نانولوله های کربنی نیمرسانا را در محدوده جابجایی رامان  $0-4000 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد. در این دو شکل قله های RBM در محدوده جابجایی رامان کمتر از  $500 \text{ cm}^{-1}$  قابل رویت می باشند. قله های چندگانه نوار G نیز در شکل های مذکور در محدوده  $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شوند. در محدوده جابجایی رامان از  $1250 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1500 \text{ cm}^{-1}$  در این شکل ها قله های D-band نیز قابل مشاهده می باشند.



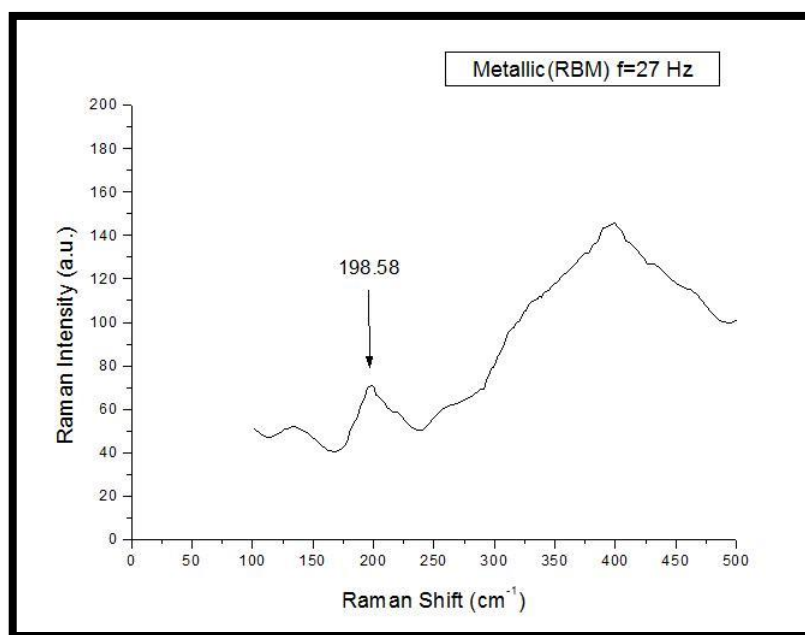
شکل (۴-۱۴) طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲۷Hz.



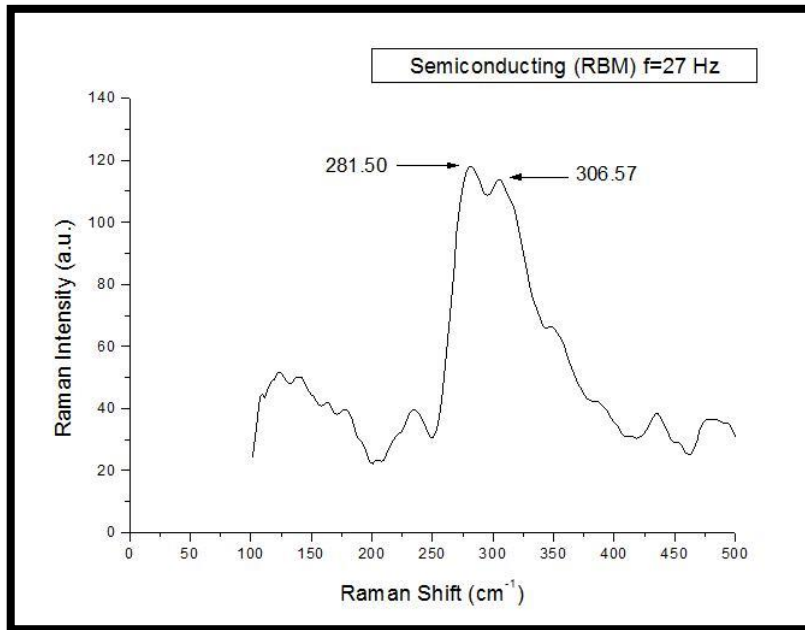
شکل (۴-۱۵) طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۲۷Hz.

در شکل (۴-۱۶) و (۴-۱۷) محدوده RBM مربوط به نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا به طور جداگانه نشان داده شده اند و در شکل (۴-۱۸) این دو طیف با یکدیگر مقایسه شده اند. مقایسه این طیف ها نشان می دهد که قله RBM نانوله کربنی فلزی در  $RS = 198/58(\text{cm}^{-1})$  و قله RBM نانوله کربنی نیمرسانا در  $RS = 281/50(\text{cm}^{-1})$  و  $RS = 306/57(\text{cm}^{-1})$  واقع شده

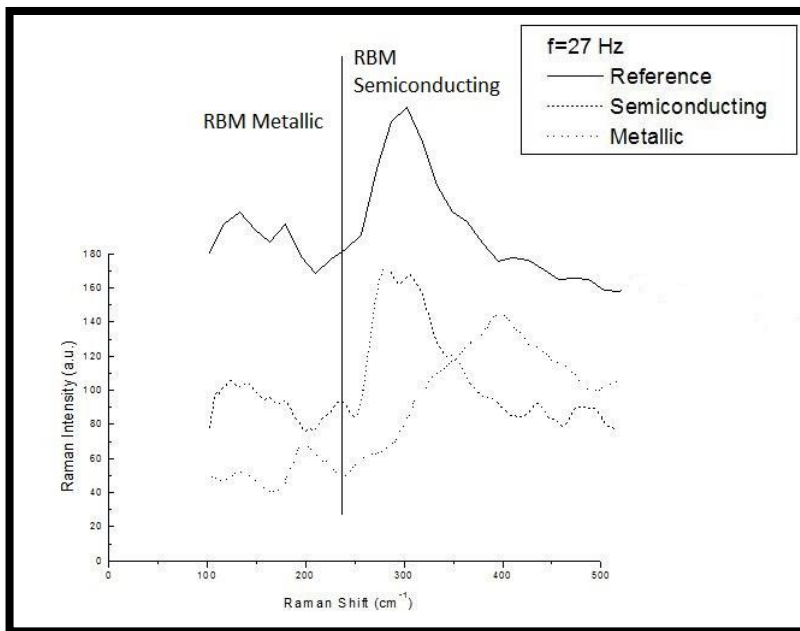
اند. قطر نانولوله های کربنی فلزی با استفاده از رابطه (۴-۱) در حدود  $1/24$  نانومتر و نانولوله های کربنی نیمرسانا به ازای هر یک از مقادیر داده شده فوق برای قله RBM، به ترتیب برابر  $0/80$  و  $0/88$  نانومتر می باشد. با محاسبه نسبت مساحت سطح زیر نمودار قله RBM فلزی در محدوده  $cm^{-1}$   $250-341$  به مساحت سطح زیر نمودار قله RBM نیمرسانا در محدوده  $cm^{-1}$   $171-210$  (۴-۱۶)، مقدار این نسبت برابر با  $\eta_{sample} = 0/1169$  به دست آمده است. با قرار دادن  $\eta_{sample}$  در رابطه (۴-۲) درصد نانولوله های کربنی فلزی در این نمونه برابر  $36/81\%$  به دست می آید.



شکل (۴-۱۶) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده در فرکانس ۲۷Hz.



شکل (۴-۱۷) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده در فرکانس ۲۷Hz.

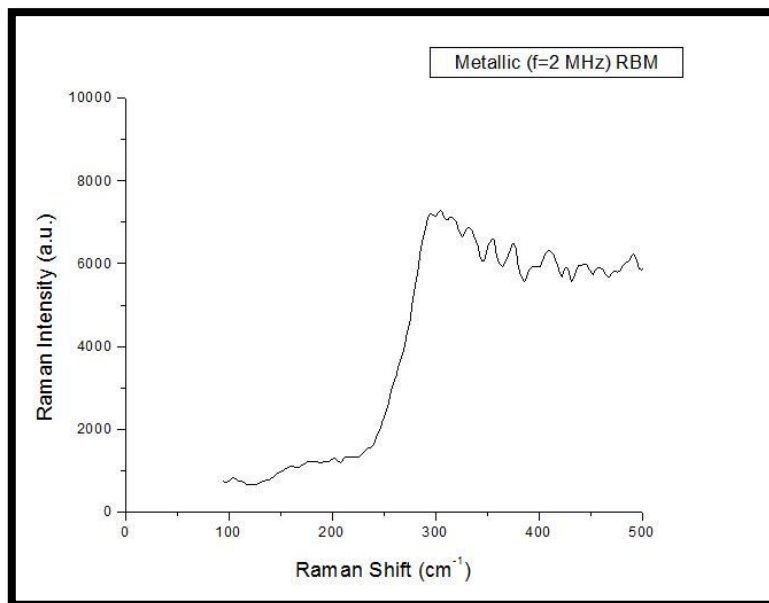


شکل (۴-۱۸) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا جدا شده در فرکانس ۲۷Hz.

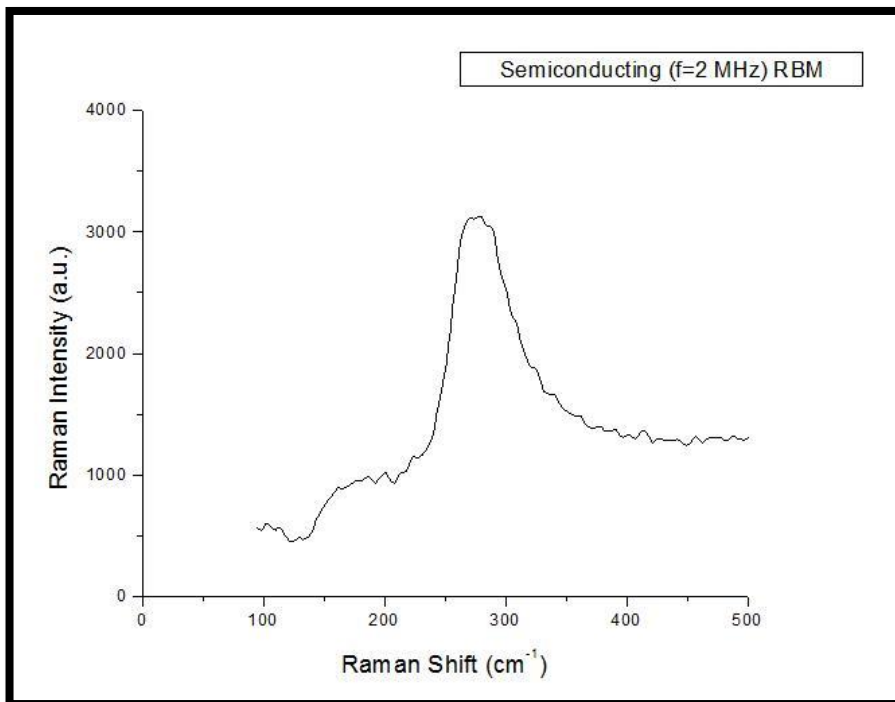
#### ۴-۲-۵ فرکانس ۲ مگاهرتز

در این بخش طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا که با فرکانس ۲ مگا هرتز جداسازی شده اند بررسی می گردد. در شکل های (۴-۱۹) و (۴-۲۰) طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا نمایش داده شده اند. مقایسه طیف های رامان این نمونه ها نشان می دهد که جداسازی

انجام شده است اما در طیف رامان مربوط به نانولوله های فلزی ممکن است برخی اشکالات که در انجام آزمایش و آماده سازی نمونه برای آنالیز وجود داشته است منجر به این مسئله شده باشد که قله ها به خوبی قابل مشاهده نباشند. از جمله این اشکالات می توان به مناسب نبودن قطعه دی الکتروفورسیس و روش نامناسب برای جدا کردن نانولوله های فلزی از روی الکترودها نام برد. به عنوان مثال اگر به قله های اضافی شکل (۴-۱۹) دقت کنید متوجه قله هایی می شوید که متعلق به نانولوله کربنی نمی باشند و ممکن است مربوط به ناخالصی هایی باشد که هنگام جدا کردن نانولوله کربنی فلزی از الکترودها وارد محلول شده اند. در محلول وارد شده و هنگام حرارت دهی نیز این ناخالصی ها به دلیل عدم اعمال حرارت مناسب از بین نرفته اند و در نتیجه قله های مربوط به آن ها در طیف رامان ظاهر شده اند.



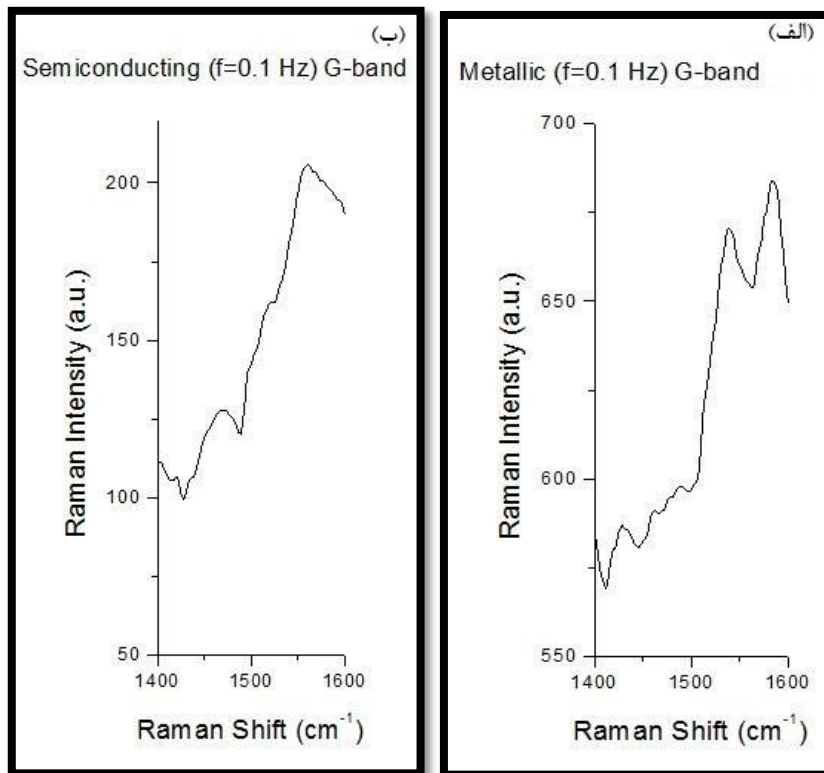
شکل (۴-۱۹) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲MHz.



شکل (۴-۲۰) ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۲MHz.

#### ۴-۲-۶ بررسی نوار G نانولوله های کربنی جدا شده با فرکانس ۰/۱ هرتز

روش دیگر مقایسه نانولوله کربنی فلزی و نیمرسانا مقایسه ی محدوده ی نوار G طیف رامان آن ها می باشد که معمولا در ناحیه جابجایی رامان از  $1400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1600 \text{ cm}^{-1}$  قرار دارد. همانطور که قبلا اشاره شد نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا دارای دو قله نوار G می باشند. این دو قله با فرکانس های  $\omega_G^+$  و  $\omega_G^-$  معرفی می شوند. در نانولوله های کربنی فلزی هر دو مولفه دارای شدت مساوی می باشند ولی معمولا قله ی مربوط به  $\omega_G^-$  پهن تر است در حالیکه در نانولوله های کربنی نیمرسانا شدت قله مربوط به  $\omega_G^+$  نسبت به  $\omega_G^-$  بیشتر است. شکل (۴-۲۱) طیف رامان محدوده نوار G نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا را نمایش می دهد.



شکل (۴-۲۱) ناحیه نوار G طیف رامان نانولوله کربنی (الف) فلزی و (ب) نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۰/۱Hz.

شکل (۴-۲۱-الف) محدوده جابجایی رامان  $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$  نمونه فلزی نشان می دهد. همان گونه که در این شکل مشاهده می گردد دو قله کاملاً متمایز در  $RS = 1538/87(\text{cm}^{-1})$  و  $RS = 1583/22(\text{cm}^{-1})$  با شدت های تقریباً یکسان وجود دارد. شکل (۴-۲۱-ب) نیز همان محدوده را برای نمونه نیمرسانا نشان می دهد. در این شکل دو قله متمایز و نسبتاً پهن در  $RS = 1467/51(\text{cm}^{-1})$  و  $RS = 1560/08(\text{cm}^{-1})$  که شدت های نابرابر دارند دیده می شود. قله های مشاهده شده در این دو شکل با آنچه که از نمونه های فلزی و نیمرسانای یک نانولوله کربنی انتظار داریم در تطابق است [۵۸]. قطر نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا با استفاده از روابط (۴-۳) و (۴-۴) به ترتیب  $1/33$  و  $0/71$  نانومتر به دست می آید.

#### ۴-۲-۷ نتیجه گیری از نتایج طیف نگاری رامان

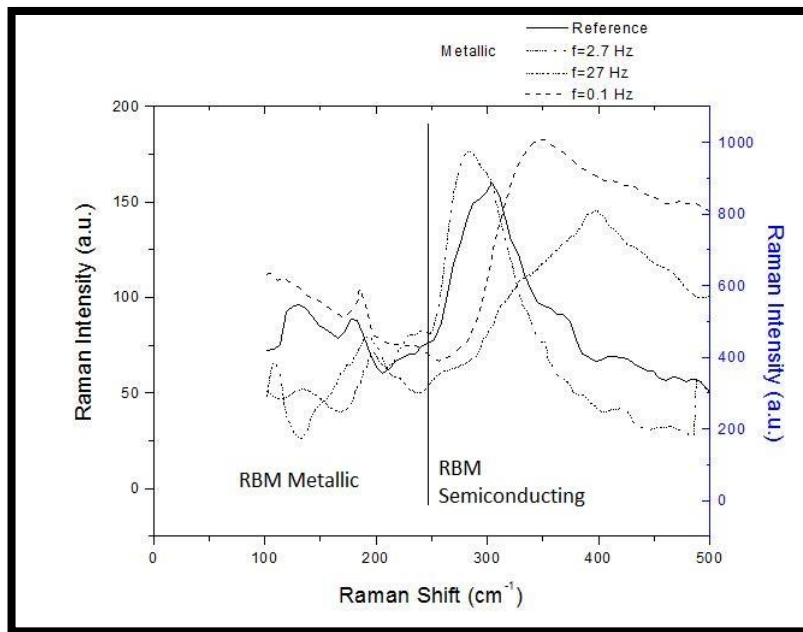
تا این مرحله به نتایج حاصل از طیف نگاری رامان مربوط به جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا در فرکانس های ۰/۱، ۲/۷ و ۲۷ هرتز و ۲ مگاهرتز اشاره شده است. در ادامه نتایج به دست



آمده در فرکانس های مختلف با یکدیگر مقایسه می شوند. از آن جایی که در آزمایش انجام شده با فرکانس ۲ مگاهرتز از نانوله های کربنی متفاوتی نسبت به آزمایشات انجام شده در سه فرکانس دیگر استفاده شده است، لذا از مقایسه نتایج این فرکانس با نتایج حاصل از فرکانس های دیگر صرف نظر کرده ایم و فقط نتایج حاصل از فرکانس های ۰/۱، ۲/۷ و ۲۷ هرتز را با یکدیگر مقایسه شده اند.

در فصل گذشته به این موضوع اشاره شده است که بر طبق شواهد موجود هنگام آزمایش با کاهش فرکانس عمل جداسازی کیفیت بهتری دارد. این موضوع در مطالعات عددی جداسازی به روش دی الکترو فوریسیس نیز مطرح شده است [۹۴]. در ادامه با مقایسه نتایج رامان به دست آمده این موضوع مورد بررسی قرار می گیرد.

در شکل (۴-۲۲) محدوده RBM طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی جدا شده با فرکانس های فوق الذکر نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می کنیم قله مربوط به نانولوله های کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۰/۱ هرتز نسبت به دو قله دیگر و نیز فرکانس ۲/۷ هرتز نسبت به نمونه ۲۷ هرتز بسیار تیز تر می باشد. این شدت بیشتر و تیزی قله، نشان دهنده درصد بیشتر نانولوله کربنی فلزی در نمونه جدا شده است. بنابراین نمونه ای که در فرایند آزمایشگاهی به عنوان نانولوله کربنی فلزی شناخته شده است (نمونه های ته نشین شده روی الکترودها) دارای درصد بیشتری از این نوع ماده می باشد. در نتیجه با کاهش فرکانس، عمل جداسازی بیشتر و دقیق تر صورت گرفته است. این مطلب با محاسبه نسبت مساحت سطح زیر نمودار قله فلزی به همین مساحت در قله نیمرسانا و در نتیجه درصد حضور نانولوله کربنی فلزی در نمونه تایید می شود. بدین ترتیب که درصد نانولوله های کربنی فلزی در نمونه هایی که با فرکانس های ۰/۱، ۲/۷ و ۲۷ روی سطح الکترودها ته نشین شده بودند به ترتیب ۶۲/۴۳٪، ۵۲/۸۷٪ و ۳۶/۸۱٪ می باشند. یعنی با کاهش فرکانس درصد نانولوله های کربنی فلزی در نمونه جداسازی شده بیشتر شده است.



شکل (۴-۲۲) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس های ۰/۱، ۲/۷ و ۲۷ هرتز.

از طرفی بررسی قله های نوار G نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانای جدا شده در فرکانس ۰/۱ هرتز نشان دهنده جداسازی دو فاز مذکور با کیفیت بالا است (شکل ۴-۲۱). قطر های محاسبه شده توسط قله های RBM و نوار G نیز با قطر نانولوله کربنی مورد استفاده همخوانی دارد. ضمناً این محاسبه نشان می دهد که قطر نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا بیشتر است که این در توافق با گزارشات دیگران می باشد [۵۶] (ص ۹۴). و همچنین قطر محاسبه شده به وسیله قله های RBM و نوار G به یکدیگر نزدیک می باشد. جدول (۴-۱) قطرهای نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانای جداسازی شده در فرکانس های مختلف که با استفاده از روابط (۴-۱)، (۴-۳) و (۴-۴) محاسبه شده اند را نشان می دهد.

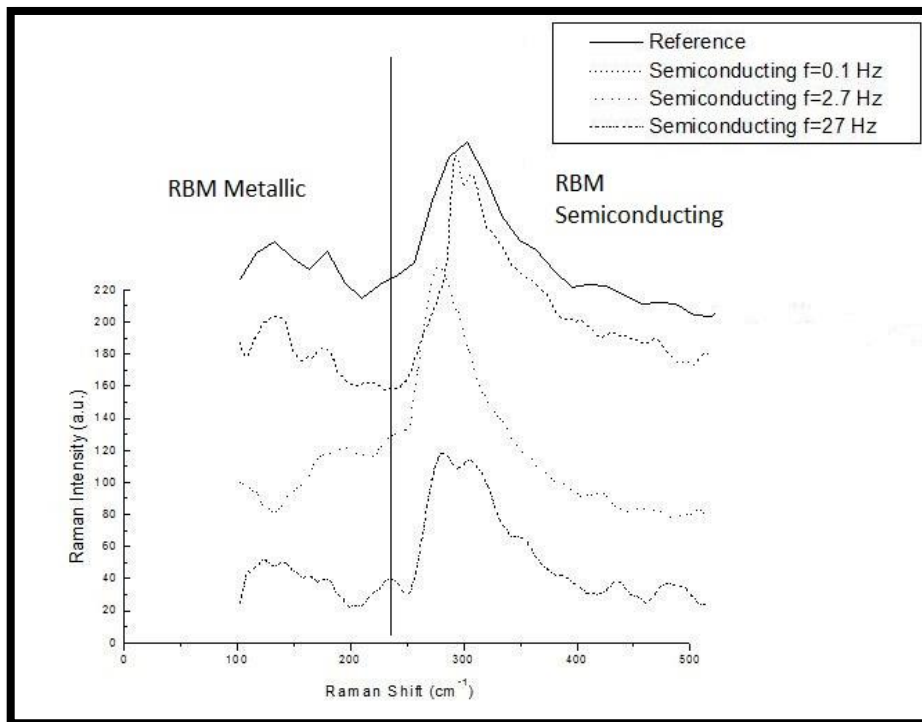
جدول (۴-۱) قطرهای نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا بدست آمده از نتایج آزمایشگاهی.

فلزی	نیمرسانا	فلزی	نیمرسانا	فلزی	نیمرسانا	
۰/۱ Hz	۰/۱ Hz	۲/۷ Hz	۲/۷ Hz	۲۷ Hz	۲۷ Hz	
۱۹۲/۷۲	۳۰۶/۵۷	۱۹۲/۷۹	۱۹۸/۵۰	۱۹۸/۵۸	۳۰۶/۵۷	$\omega_{RBM}$ ( $cm^{-1}$ )
۱/۲۸	۲۹۳/۰۷	۱/۲۸	۰/۸۸	۱/۲۴	۰/۸۰	$d_{RBM}$ (nm)
۱۵۸۳/۲۲	۱۵۶۰/۰۸	-	-	-	-	$\omega_G^+$ ( $cm^{-1}$ )
۱۵۳۸/۲۲	۱۴۶۷/۵۱	-	-	-	-	$\omega_G^-$ ( $cm^{-1}$ )
۱/۳۳	۰/۷۱	-	-	-	-	dG-band (nm)

از طرف دیگر در شکل (۴-۲۳) محدوده ی RBM طیف رامان نانولوله های کربنی نیمرسانا مربوط به سه اندازه گیری فوق در محدوده ۳۵۰-۲۵۰ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود در جداسازی با فرکانس کمتر قله مربوطه تیز تر و شدت بیشتری دارد. این امر می تواند نشان دهنده حضور اندک نانولوله های کربنی فلزی در این نمونه باشد. یعنی در محلول باقیمانده، که به عنوان نانولوله کربنی نیمرسانا تلقی می شود، مقدار کمی نانولوله کربنی فلزی موجود می باشد که با کاهش فرکانس مقدار آن نیز کمتر می شود.

بنابراین می توان نتیجه گرفت که با افزایش تعداد دفعات آزمایش و کاهش فرکانس می توان به محلولی از نانولوله های کربنی نیمرسانا دست می یابیم که حضور نانولوله کربنی فلزی در آن حداقل باشد. به عبارت دیگر با انجام این کار می توان نانولوله کربنی نیمرسانا را غنی سازی نمود.

از مطالعه و مقایسه نتایج طیف نگاری رامان به این نتیجه می رسیم که نه تنها نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا به روش دی الکتروفورسیس جدا شده اند بلکه با کاهش فرکانس کیفیت این جداسازی افزایش می یابد. با ادامه آزمایشات جداسازی به دفعات بیشتر می توان به نانولوله های کربنی نیمرسانا با خلوص بالا دست یافت. این مسئله به ویژه می تواند در ساخت ترانزیستورها حائز اهمیت باشد.



شکل (۴-۲۳) مقایسه ناحیه RBM طیف رامان نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس های ۰/۱، ۲/۷ و ۲۷ هرتز.

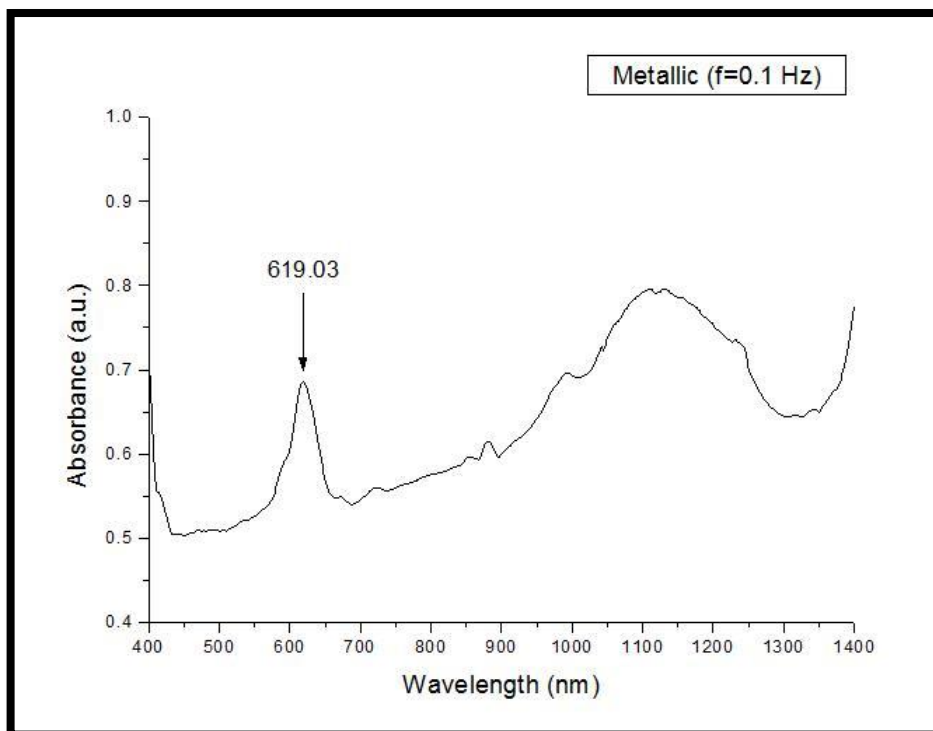
### ۴-۳ طیف نگاری جذبی

در این بخش طیف های جذبی نانولوله های کربنی که به وسیله روش دی الکتروفورسیس در فرکانس های ۰/۱ و ۲۷ هرتز جداسازی شده اند مورد بررسی قرار گرفته اند.

همان طور که در فصل اول اشاره شد با توجه به گذار های بین نواری تکینگی های ون هاو، طیف جذبی نانولوله های کربنی در محدوده UV-Vis-NIR چندین قله دارد. مکان این قله ها با توجه به فلزی یا نیمرسانا بودن نانولوله های کربنی متفاوت است. در نانولوله های کربنی فلزی این قله ها در محدوده ی ۴۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر قرار می گیرد در حالیکه نانولوله های کربنی نیمرسانا دارای قله هایی در محدوده ی ۶۵۰ تا ۱۳۵۰ نانومتر می باشند.

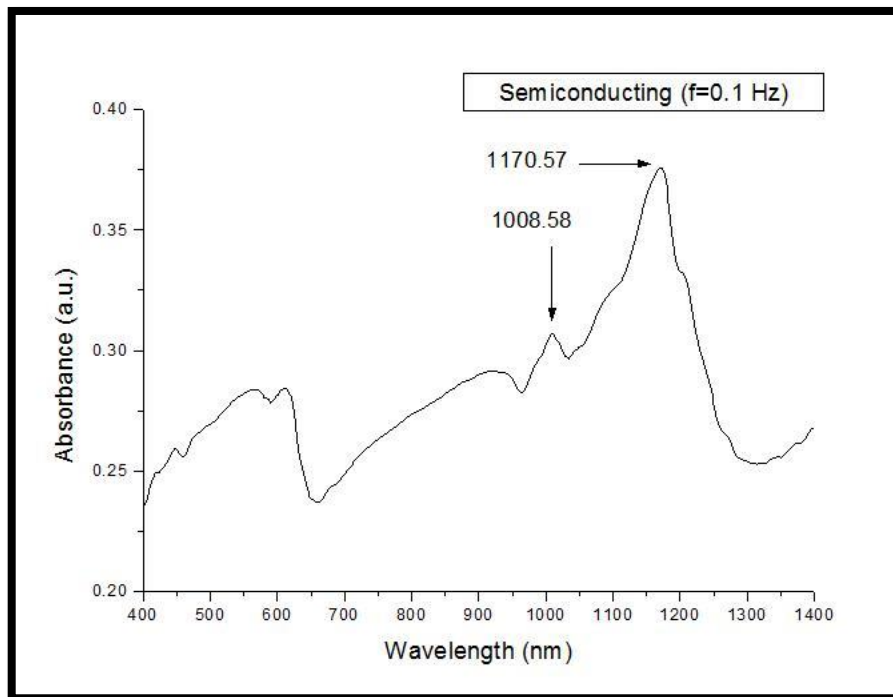
در شکل های (۴-۲۴) و (۴-۲۵) به ترتیب طیف جذبی نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا که در فرکانس ۰/۱ هرتز جدا شده اند نشان داده شده است. طیف مربوط به نانولوله کربنی فلزی در طول موج ۶۱۹/۰۳ نانومتر دارای قله ی نسبتا تیزی می باشد و قله های محدوده ی نیمرسانای آن

(۶۵۰-۱۳۵۰nm) دارای پهنای بیشتری می باشند. در شکل (۴-۲۵) دو قله نسبتاً تیز در طول موج های ۱۰۰۸/۵۸ و ۱۱۷۰/۵۷ نانومتر مشهود است در حالیکه قله قسمت فلزی پهن می باشد و این می تواند نشانگر نیمرسانا بودن نمونه باشد.

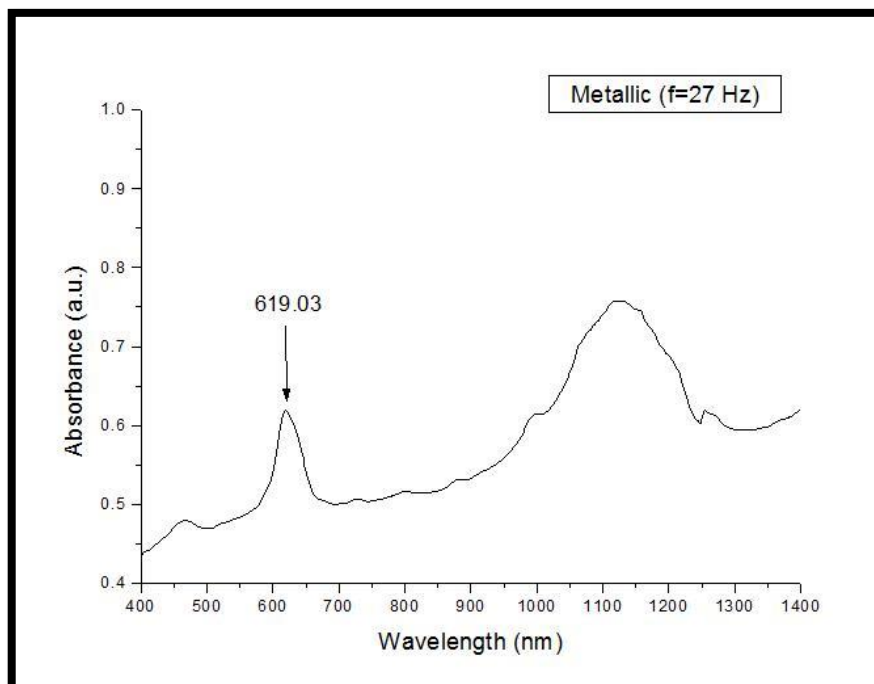


شکل (۴-۲۴) طیف جذبی نانولوله های کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۰/۱ هرتز.

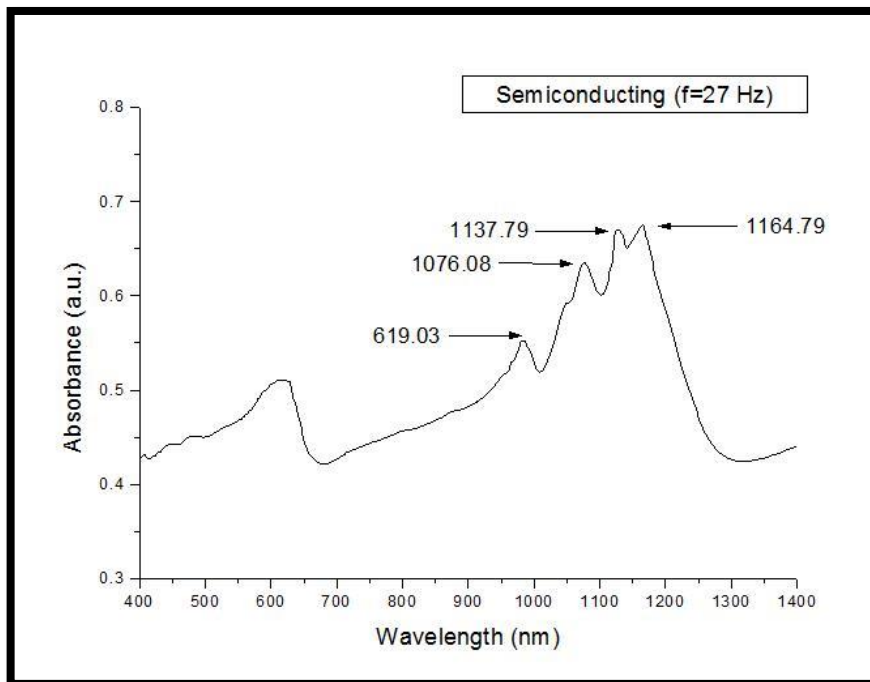
در شکل های (۴-۲۶) و (۴-۲۷) همین طیف ها برای نانولوله های کربنی جداسازی شده در فرکانس ۲۷ هرتز به نمایش گذاشته شده است. قله ۶۱۹/۰۳ نانومتر در شکل (۴-۲۶) می تواند نشان دهنده ی فلزی بودن نمونه است در حالی که شکل (۴-۲۷) با قله های ۹۸۱/۵۸، ۱۰۷۶/۰۸، ۱۱۳۷/۷۹ و ۱۱۶۴/۷۹ در محدوده ۹۵۰ تا ۱۲۵۰ نانومتر نشان دهنده ی نیمرسانا بودن این نمونه باشد.



شکل (۴-۲۵) طیف جذبی نانولوله های کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۰/۱ هرتز.



شکل (۴-۲۶) طیف جذبی نانولوله های کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲۷ هرتز.



شکل (۴-۲۷) طیف جذبی نانولوله های کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۲۷ هرتز.

#### ۴-۴ تصاویر FESEM

همانطور که در فصل اول اشاره شد میکروسکوپ الکترونی روبشی کاربردهای زیادی در علوم و فناوری نانو دارد. ثبت تصاویر مختلف از نانولوله های کربنی به منظور تعیین قطر، همراستایی و حتی تشکیل آن ها از مهم ترین کاربردهای این وسیله می باشد.

در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان<sup>۱</sup> (FESEM) از یک کاتد گسیل میدانی در تفنگ الکترونی استفاده می شود تا پرتوهای ورودی نازک تری در انرژی های پایین (همانند انرژی های بالا) ایجاد شود، این امر منجر به افزایش تفکیک پذیری تصویر می شود.

برای تصویر برداری از نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا در این پایان نامه از دستگاه FESEM آزمایشگاه لایه نازک دانشگاه تهران استفاده شده است. در شکل (۴-۲۸) تصویر این دستگاه نشان داده شده است.

<sup>۱</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope



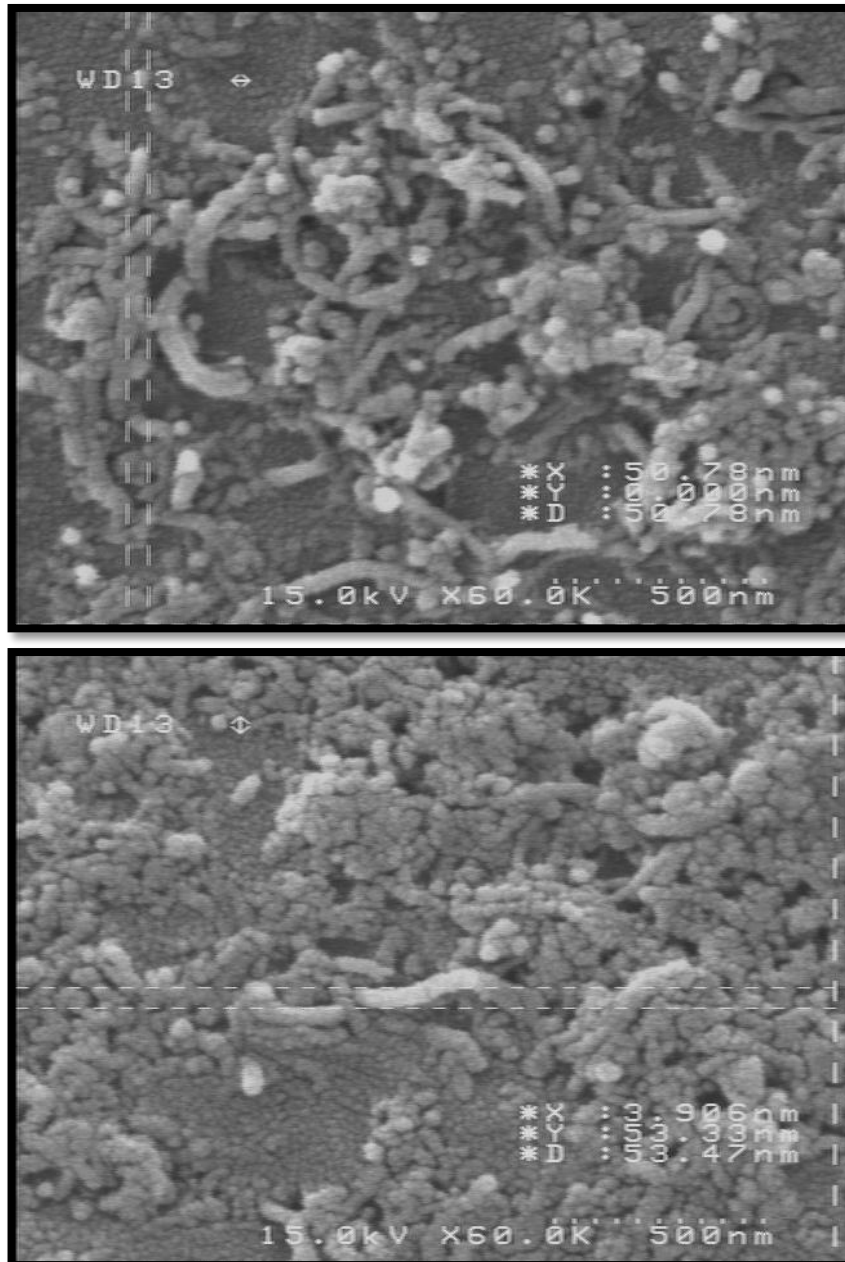
شکل (۴-۲۸) دستگاه FESEM دانشگاه تهران.

برای شناسایی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا در تصاویر FESEM بایستی به این نکته توجه کرد که همواره قطر نانولوله های کربنی فلزی بیشتر از نانولوله های نیمرسانا است [۵۶] (ص ۹۴). این موضوع از مقایسه فرکانس RBM نانولوله های کربنی نیز قابل دریافت است چون همواره قله RBM نانولوله های کربنی فلزی در جابجایی رامان کمتری نسبت به نانولوله های کربنی نیمرسانا قرار می گیرد، قطر نانولوله های کربنی نیز بر طبق رابطه (۴-۱) با جابجایی رامان یا همان فرکانس RBM نسبت معکوس دارد، در نتیجه قطر نانولوله های کربنی فلزی بیشتر از نانولوله های کربنی نیمرسانا است. در شکل (۴-۲۹) و (۴-۳۰) تصاویر نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانای جدا شده به روش دی الکتروفورسیس در فرکانس ۲ مگاهرتز نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود قطر نانولوله های کربنی عموماً بیش از ۳۰ nm است این در حالیست که در آزمایش از نانولوله های کربنی با قطر کمتر از ۱۰ nm نانومتر استفاده شده بود. پس می توان نتیجه گرفت که نانولوله های نشان داده شده در این تصویر به صورت دسته ای می باشند، یعنی چند نانولوله کربنی مانند یک طناب به هم پیچیده اند.

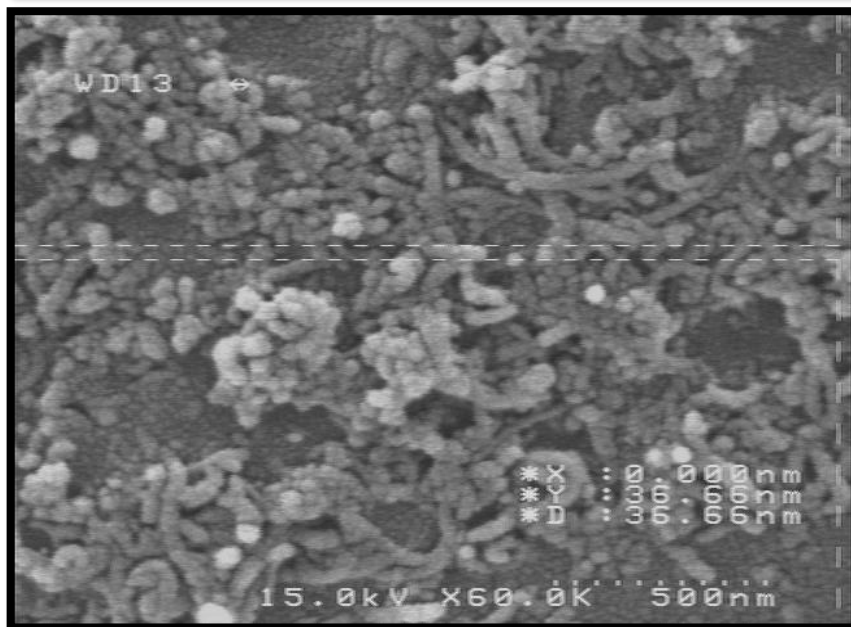
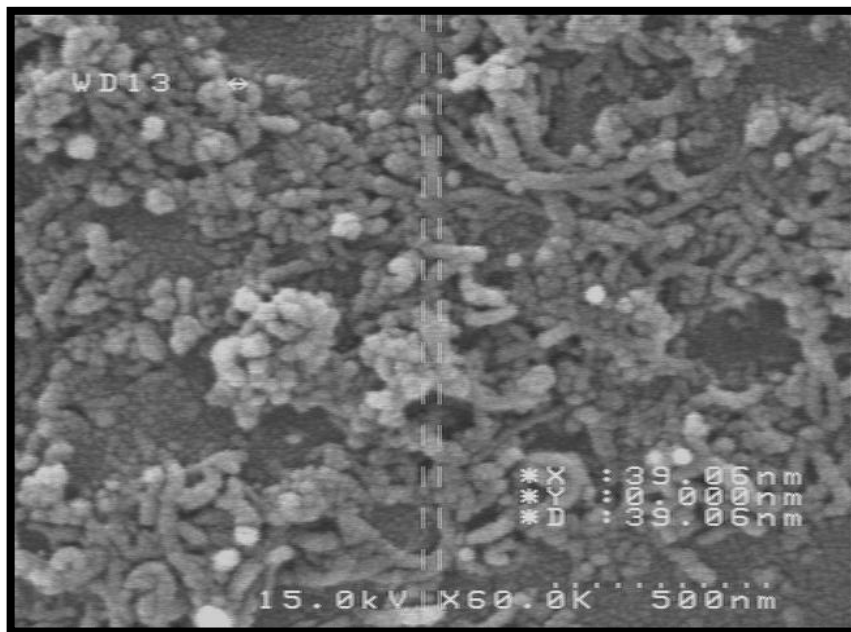
با توجه به شکل (۴-۲۹) قطر یک دسته از نانولوله های کربنی فلزی ۵۰ nm و ۵۳ nm می باشد در حالی که در شکل (۴-۳۰) قطر یک دسته از نانولوله های کربنی نیمرسانا ۳۹ nm و ۳۶ nm نشان



داده شده است. اختلاف قطر این دو نمونه می تواند نشان از جداسازی فازهای فلزی و نیمرسانای نانولوله های کربنی داشته باشد.



شکل (۴-۲۹) تصویر FESEM نانولوله کربنی فلزی جدا شده با فرکانس ۲MHz.



شکل (۴-۳۰) تصویر FESEM نانولوله کربنی نیمرسانا جدا شده با فرکانس ۲MHz.

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

نانولوله های کربنی تکدیواره متناسب با فرایند رشد مورد استفاده با قطرها و کایرالیته های متفاوتی تولید می شوند. به همین دلیل می توان آن ها را از لحاظ رسانایی الکتریکی به دو گونه فلزی و نیمرسانا دسته بندی کرد. در این پایان نامه روشی مؤثر و پر کاربرد برای جداسازی فازهای متفاوت از یکدیگر معرفی شد و نتایج حاصل از استفاده از آن برای جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمرسانا مورد بررسی قرار گرفت. دی الکتروفورسیس روشی است که با بهره گیری از میدان الکتریکی غیر یکنواخت و بر اساس اختلاف خواص الکتریکی فازهای مختلف مواد، آن ها را از یکدیگر جدا می کند.

در این پایان نامه فازهای فلزی و نیمرسانای نانولوله های کربنی با استفاده از روش دی الکتروفورسیس جداسازی شده اند و تاثیر تغییر فرکانس اعمالی به نانولوله ها در فرایند جداسازی با اعمال چهار فرکانس ۰/۱، ۲/۷، ۲۷ هرتز و ۲ مگاهرتز مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایشات انجام شده در این پایان نامه می توان دریافت که:

۱- نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا با استفاده از روش دی الکتروفورسیس به خوبی قابل جداسازی هستند.

۲- تغییر فرکانس اعمالی در بهبود بازده جداسازی تاثیر بسزایی دارد به طوری که با کاهش فرکانس اعمالی به نانولوله های کربنی، جداسازی دو فاز فلزی و نیمرسانا با درصد بیشتری انجام شده و این دو گونه در فرکانس کمتر یعنی ۰/۱ هرتز از درصد خلوص بیشتری برخوردارند.

۳- چون در روش دی الکتروفورسیس از قطعه ای در مقیاس میکرو استفاده شد بنابراین کیفیت ساخت و نگهداری برای انجام آزمایشات مربوطه ضروری است.

۴- برای جداسازی بهتر دو فاز فلزی و نیمرسانا می توان هر یک از آن ها را دوباره در فرایند جداسازی شرکت داد و از این طریق به نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا با خلوص بالا دست یافت.

۵- از ویژگی های این روش این است که بعد از فرایند جداسازی هردو نوع فاز فلزی و نیمرسانای نانولوله های کربنی به عنوان محصول قابل دستیابی و استفاده می باشد. بنابراین بر خلاف بعضی روش های موجود هیچ کدام از دو نوع مذکور بعد از فرایند جداسازی از بین نمی روند.

۶- در این کار صحت جداسازی نانولوله های کربنی فلزی و نیمرسانا با استفاده از طیف نگاری رامان، طیف نگاری جذبی در ناحیه فرابنفش- مرئی- مادون قرمز نزدیک و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد تایید قرار گرفته است.

پیشنهادات:

- ۱- برای جداسازی هرچه بهتر نانولوله های کربنی در ابتدا بهتر است از نانولوله های با خلوص بالا که با روش های مناسب رشد داده شده و دارای قطر و کایرالیته مناسب می باشند استفاده کرد.
- ۲- چون این آزمایش در فاز محلول انجام می شود بنابراین یکنواختی محلول در انجام هرچه بهتر آزمایش مؤثر خواهد بود.
- ۳- استفاده از قطعه دی الکتروفورسیس با کیفیت لیتوگرافی بالاتر و اتصالات بهتر تاثیر بسزایی در کیفیت جداسازی فازهای فلزی و نیمرسانا دارد.
- ۴- برای کاربردی تر کردن این روش می توان سیستمی طراحی کرد که در آن از چند قطعه دی الکتروفورسیس استفاده نمود و نانولوله های کربنی طی چند مرحله جداسازی شوند.
- ۵- همچنین با طراحی الکتروود های مناسب در مقیاس ماکرو می توان قطعه دی الکتروفورسیسی ساخت تا میزان جداسازی و محصولات به دست آمده به حدی برسد برای استفاده در کاربردهای صنعتی مفید باشد.

## مراجع

- [1] رشیدی ع. م.، (۱۳۸۷)، "کارگاه آموزشی نانوساختارهای کربنی و کاربردهای آن ها"، سمینار علوم و فناوری نانو و کارگاه های آموزشی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [2] <http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/imaging.html>.
- [3] Iijama, S. and Ichihashi, T., (1993), "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* 363, 603.
- [4] Ebbesen T. W., Ajayan P. M., (1992), "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*.358, 220.
- [5] Bretz M., Demczyk B. G. and Zhang Cryst, (1994), "Structural imaging of a thick-walled carbon microtubule". *J. Growth*. 141, 304.
- [6] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T. and Smalley R. E., (1995), "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chem. Phys. Lett.* 243, 49.
- [7] Dai H., Rinzler A. G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., (1997), "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide" *Chem. Phys. Lett.* 260, 471.
- [8] Kong J., Soh H. T., Cassell A. M., Guate C. F. and Dai H., (1998), "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers", *Nature*. 395, 878.
- [9] Su M., Zheng B., Liu J., (2000), "A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity", *Chem. Phys. Lett.* 322, 321.
- [10] Delzeit L., Chen B., Cassell A., Stevens R., Nguyen C. and Meyyappan M., (2001), "Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth", *Chem. Phys. Lett.* 348, 368.
- [11] Iijima S., (1991), "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*. 354, 56.
- [12] Seraphin S., Zhou D., Jiao J., Withers J. C., and Loufty R. (1993), "Effect of processing conditions on the morphology and yield of carbon nanotubes", *Carbon*. 31, 685.
- [13] Ebbesen T. W., (1994), "Carbon Nanotubes", *Ann. Rev. Mater. Sci.* 24. 235.

- [14] Ebbesen T. W. and Ajayan P. M., (1992), "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*. 358,220.
- [15] Bethune D. S., Kiang C. H., Devries M. S., Gorman G., Savoy R. and Beyers R., (1993), "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls ", *Nature*. 363, 605.
- [16] Journet C., Maser W. K., Bernier P., Loiseav A., Lamy D. C., Lefrant S., Deniard P., Lee R., and Fisher J. E., (1997), "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*. 388, 756.
- [17] Bandow S., Asaka, S., Rao A. M., Grigoian L., Richter E., and Eklund P. C., (1998), "Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 80, 3779.
- [18] Hone J., Batlogg B., Benes Z., Johnson A.T., Fischer, (2000), "Quantized Phonon Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes", *J. E, Science*. 289, 1730.
- [19] Jianwei Che, Tahir Çagin and William A Goddard., (2000), "Thermal conductivity of carbon nanotubes", *Nanotechnology*. 11, 65.
- [20] Merkulov V.I., Lowndes D.H., Wei Y. Y., Eres G., and Voelkl E., (2000), "Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers", *Appl. Phys. Lett.* 76, 3555.
- [21] BosKovic B. O., Stolojan V., Khan R. U. A., Haq S., and Silva S. R. P., (2002), "Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature", *Nature Mater.*, 1, 165.
- [22] Murakami H., Hirakawa M., Tanaka C., and Yamakawa H., (2000), "Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters", *Appl. Phys. Lett.* 76, 1776.
- [23] Sen R., Gouindaraj A., Rao C. N. R., (1997), "Carbon nanotubes by the metallocene route", *Chem. Phy. Lett* ., 267, 276.
- [24] Lee C. J, Lyu S. C., Kim H. W., Park Carbon. 41, 363C. Y., Yang C. W., (2002), "Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method", *Chem. Phys. Lett.* 359, 109.
- [25] Sen R., Govindaraj A., and Rao C. N. R., (1997), "Metal-Filled and Hollow Carbon Nanotubes Obtained by the Decomposition of Metal-Containing Free Precursor Molecules", *Chem. Mater.* 9, 2078.

- [26] Singh C., Shaffer M. S. P., and Windle A. H., (2003), "Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method", *Carbon*. 41, 363.
- [27] Zhu H. W., Xu C.L., Wu D. H., Wei B. G., Vajtai R., and Ajayan P. M., (2002), "Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands", *Science*. 296, 884.
- [28] Wei B. G., Vajtai R., Choi Y. Y., Ajayan P. M., Zhu H. W., Xu C. L., and Wu, D. H., (2002), "Structural Characterizations of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands", *Nano lett.* 2, 10, 1105.
- [29] Bronikowski M. J., Willis P. A., Colber D. T., Smith K. A, and Smalley R. E., (2001), "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study", *J. Vac. Sci. Technol. A*. 19, 1800.
- [30] Rao L. Ci, Zhou Z. Z., Tang D., Yan X., Liang Y., Liu D., Yuan H., Zhou W., Wang G., Liu W., Xie S., (2002), "Double wall carbon nanotubes promoted by sulfur in a floating iron catalyst CVD system", *Chem. Phys. Lett.* 359, 63.
- [31] Huang S. M. and Dai L. M., (2002), "Plasma Etching for Purification and Controlled Opening of Aligned Carbon Nanotubes", *Journal of Physical chemistry B*, 106, 3543.
- [32] Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E., Margrave J. L., and Huag R. H., (2001) "Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B*. 105, 1157.
- [33] Moon J. M., An K. H., Lee Y. H., Park Y. S., Bae D. J., and Park G. S., (2001). "High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B*. 105, 5677.
- [34] Bandow S., Rao A. M., Williams K. M., Thess A., Smalley, R. E., and Eklund P. C., (1997), "Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration", *Journal of Physical Chemistry B*. 101(44), 8839.
- [35] Kajiura H., Tsutsui S., Huang H. J., and Murakami Y., x, (2002), "High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot", *Journal of Physical Chemistry B*. 101(44), 8839.



- [36] Tsang S. C., Harris P. J. F., Green M. L. H., (1993), "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide", *Nature* 362, 520.
- [37] Ajayan P. M., Ebbesen T. W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H., (1993), "Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling", *Nature*. 362, 522.
- [38] Shelimov K. B., Esenaliev R. O., Rinzler A. G., Huffman C. B., Smalley R.E., (1998), "Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration", *Chem. Phys. Lett.* 282, 429.
- [39] Gao B., Bower C., Lorentzen J. D., Fleming L., Kleinhammes A., Tang X. P., Mcneil L. E., Wu Y., and Zhou O., (2000), "Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.* 327, 69.
- [40] Farkas E., Anderson M. E., Chen Z. H., and Rinzler A. G., (2002), "Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography", *Chemical Physics Letters*. 363, 111.
- [41] Zhao B., Hu H., Niyogi S., Itkis M. E., Hamon M. A., Bhowmik P., Meier M. S. and Haddon R. C., (2001), "Chromatographic Purification and Properties of Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes", *Journal of the American chemical society*. 123, 11673.
- [42] اسدی فرد ر., تیلکی ر., رنجبر م., دینی م., عرب ا., قجاوند م., مرادی ا. و واحدی مقدم ا., (۱۳۸۴), "آشنایی با تجهیزات فناوری نانو: اندازه گیری و تعیین مشخصات", ویرایش سوم، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو.
- [43] Chopra N., Benedict L. S., Crespi V. H., Cohen M. L., Louie S.G. and Zettl A., (1995), "Fully Collapsed Carbon Nanotubes", *Nature* 377, 135.
- [44] Meyer R. R., Friedrichs S., Kirkland A. I., Sloan J., Hutchison J. L. and Green M. L. H., (2003), "A composite method for the determination of the chirality of single walled carbon nanotube", *J. Microsc.* 212, 152.; Zuo J. M., Vartanyants I., Gao M., Zhang R., and Nagahara L. A., (2003), "Atomic resolution imaging of a carbon nanotube from diffraction intensities", *Science* 300, 1419.
- [45] Poncharal P., Wang Z. L., Ugarte D. and de Heer W. A., (1999), "Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes", *Science* 283, 1513.
- [46] Ohnishi H., Kondo Y. and Takayanagi K., (1998), "Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms", *Nature* 395, 780.

[47] Cumings J. and Zettl A., (2000), "Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon" *nanotubes*, *Science* 289, 602.

[48] چارلز پی. پل و فرانک جی. اونز، (۱۳۸۷)، "مبانی نانوتکنولوژی"، مداح حسینی س. ح. ر.، ملک م.، اصغری شیوایی ح. و ولی الله ش.، چاپ اول، انتشارات کاوش قلم، تهران.

[49] Belin T. and Epron F., (2005) "Characterization methods of carbon nanotubes: a review" *Materials Science and Engineering B*, 119, 105.

[50] Wildoer J. W. G., Venema L. C., Rinzler A. G., Smalley R. E. and Dekker C., (1998), "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes", *Nature* 391, 59.

[51] Odom T. W., Huang J. L., Kim P. and Lieber C. M., (1998), "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes", *Nature* 391, 62.

[52] Albrecht P.M. and Lyding J.W., (2003), "Ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscopy and spectroscopy of single-walled carbon nanotubes on hydrogen-passivated Si(100) surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 83, 5029.

[53] Ishigami M., Sau J. D., Aloni S., Cohen M. L. and Zettl A., (2005), "Observation of the giant Stark effect in boron-nitride nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 94, 056804.

[54] فروغی م. ر.، (۱۳۸۸)، "آشنایی با مفاهیم کلی فناوری نانو"، چاپ اول، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، نجف آباد.

[55] Burian A., Dore J., Fischer H., Sloan J., (1999), "Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction", *Phys. Rev. B.* 59, 1665.

[56] Saito S. and Zettl A., (2008), "*carbon nanotubes quantum cylinders of graphene*", 1<sup>st</sup> edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

[57] Tanaka T., Urabe Y., Nishide D. and Kataura H., (2009), "Continuous Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel", *Applied Physics Express*, 2, 125002.

[58] Krupke R., Hennrich F., Lohneysen H. H. v. and Kappes M. M., (2003), "Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science*, 301, 344.

[59] Jorio A., Saito R., Hafner J.H., Lieber C.M., Hunter M., McClure T., Dresselhaus G. and Dresselhaus M. S., (2001), "Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering", *Phys. Rev. Lett.* 86, 1118.

- [60] Rafii-Tabar H., (2004), "Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes" *Phys. Rep.* 390, 6, 235.
- [61] Kittel Ch., "*Introduction to solid state physics*" 7<sup>th</sup> edition, *John Wiley and Sons*, (1996).
- [62] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G, Saito R. and Jorio A., (2005), "Raman spectroscopy of carbon nanotubes", *Phys.Report.* 409, 2, 47.
- [63] Saito R., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., "*Physical Properties Of Carbon Nanotubes*", Imperial college Press, (1998).
- [64] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, "*Solid State Physics*", Saunders College Publishing, (1976).
- [65] Minot E. D., Yaish Y., Sazonova V. & McEuen P. L., (2004), "Determination of electron orbital magnetic moments in carbon nanotubes", *Nature* 428, 536,
- [66] Treacy M. M. J., Ebbesen T. W. and Gibson J. M., (1996), "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", *Nature* 381, 678.
- [67] Jefferson Z. L., Zheng G. and Jiang G., (2003), "Effect of bending instabilities on the measurements of mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes", *Physical Review B*, 67, 7, 075414.
- [68] Valentin N. P., (2004), "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering*, 43, 3, 61.
- [69] Mizel A., Benedict L. X., Cohen M. L., Louie S. G., Zettl A., Nasser K. Budraa and W. P. Beyermann, (1999), "Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes", *Phys. Rev. B* 60, 3264.
- [70] Hone J., Batlogg B., Benes Z., Johnson A. T., Fischer J. E, (2000), "Quantized Phonon Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Science.* 289, 1730.
- [71] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, and David Tomanek, (2000), "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613.
- [72] Jianwei C., Tahir Ç. and William A., "Thermal conductivity of carbon nanotubes" *Nanotechnology* 11, 65, 2000.
- [73] Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P. L., (2001), "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 87, 215502.
- [74] Li J., Zhang Q., Yang D. and Tian J., (2004), "Fabrication of carbon nanotube field effect transistors by AC dielectrophoresis method", *carbon*, 42, 2263.

[75] Amiri M. and Bahari A., (2011), "A New Consideration of Carrier Transport Through Carbon Nanotubes Which Has Been Placed as a Channel of Field Effect Transistor", *World Appl. Sci. J.*, 12, 1, 68.

[76] Yakobson, B. I., Bradec C. J., Bernhok J., "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response" *Phys. Rev. Lett.* 76, 406-407 (1996).

[77] Stewart, R., (2004), "Nanocomposites: microscopic reinforcements boost polymer performance", *Plastics Engineering*. 60, 29.

[78] Health Insurance Law Weekly Editors, (2005), "Nanotubes inspire new technique for healing broken bones", *Health Insurance Law Weekly*, July 31, 113.

[79] Lehman, J. and Dillon, A., (2005), "Carbon-nanotube coatings promise better thermal detectors", *Laser Focus word*. 41, 81.

[80] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, Peng, M. C., Cho, S., Dai, K., H., *Science*. 287, 622 (2000).

[<sup>۸۱</sup>] عامریون م. ح.، (۱۳۸۹)، پایان نامه ارشد، جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش مغناطیسی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[<sup>۸۲</sup>] McEwen P., (2000), "single-wall carbon nanotubes", *Physics World*, 13, 31

[<sup>۸۳</sup>] Yao Z., Kane C. L., Dekker C., (2000), "High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 84, 13, 2941.

[<sup>۸۴</sup>] An K. H., Yang C. M., Seo K., Park K. A., Lee Y. H., (2006), "A diameter-dependent separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes by using nitronium ions", *Current Applied Physics* 6S1, 99.

[<sup>۸۵</sup>] Chen Z., Du X., Du M. H., Daniel Rancken C., Cheng H. P., and Andrew G. Rinzler, (2003), "Bulk Separative Enrichment in Metallic or Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes", *Nano Letters*, 9, 1245.

[<sup>۸۶</sup>] S. R. Wilson, (2006) "pure-chirality carbo nanotubes and methods", *US patent*, pub no US 2006/0104886 A1.

[<sup>۸۷</sup>] Wiltshire J.G., Li L.J., Khlobystov A.N., Padbury C.J., Briggs G.A.D., Nicholas R.J., (2004), "Magnetic separation of Fe catalyst from single-walled carbon nanotubes in an aqueous surfactant solution", *carbon*, 43, 1151.

[88] Wei C., Wei T. Y., Liang C. H. and Tai F. C., (2009), "The separation of different conducting multi-walled carbon nanotubes by AC dielectrophoresis", *Diamond & Related Materials*, 18, 332.

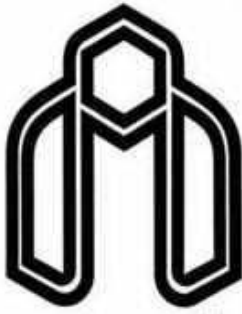
- [89] Rashidi A. M., Akbarnejad M. M., Khodadadi A. A., Mortazavi Y. and Ahmadpour A., (2007), “Single-wall carbon nanotubes synthesized using organic additives to Co–Mo catalysts supported on nanoporous MgO”, *Nanotechnology*, 18, 315605.
- [90] Rosen M. J., (September 2010). “*Surfactants and Interfacial Phenomena*”, 3<sup>rd</sup> edition, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. p. 1.
- [91] Ohashi T., Sugahara H. and Mitama M., (2009), “Method of manufacturing hydrophilic carbon nanotubes”, *US patent*, patent no: us 7553471 B2.
- [92] FLAVIO H. FERNÁNDEZ-MORALES, JULIO E. DUARTE and JOSEP SAMITIER-MARTÍ, (2008), “Bacterial handling under the influence of non-uniform electric fields: dielectrophoretic and electrohydrodynamic effects”, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80, 4, 627.
- [93] Jorio A., Saito R., Hafner J.H., Lieber C.M., Hunter M., McClure T., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S., (2001), “Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering”, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1118.
- [94] Dimaki M. and Bøggild P., (2004), “Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study”. *Nanotechnology*, 15 , 1095.

## **Abstract**

Carbon Nanotube (CNT) is an allotrope of carbon. It is a one dimensional nano structure which has various applications in nanotechnology due to its unique electrical, mechanical and thermal features. We don't exaggerate if name the CNT as the strategic substance of nanotechnology, because sometimes, nanotechnology got known by this significant structure.

CNT is formed as a rolled graphite sheet when its diameter is less than ten nanometers and its length is in the order of micrometer. There are two types of CNT: Single-Walled CNT (SWCNT) and Multi-Walled CNT (MWCNT). Single sheet of graphite forms SWCNT and multi sheet graphite forms MWCNT. There are several methods in order to synthesize CNT that each of them has advantages and disadvantages. Depending on the chiral angle (rolling angle) of graphite sheets, CNTs are classified into three types: Zigzag, Armchair and Chiral.

Electric conduction is an important feature of CNTs which is also studied in this thesis. CNTs are electrically categorized into two types of Metallic and Semiconducting. This quality is due to their diameter and how they twist, which lead to different band gaps. Although metallic and semiconducting CNTs are mixed during synthesizing, there are some purification methods to separate them. Necessity of separation of these two types appears due to applications of each type in technologies seems not to be the same. In result, the more purification of metallic or semiconducting CNTs, the more efficiency in CNT based technologies. Accordingly, several separation methods were proposed. In this thesis Dielectrophoresis method was developed which employ the electrical properties of CNTs under the non-uniform electric field in order to separate metallic and semiconducting CNTs. Raman spectroscopy, absorbance spectroscopy (UV-vis-NIR) and scanning electron microscopy were applied to characterize the separated CNTs.



*Shahrood University of Technology*

*Faculty of Physics*

*Separation of metallic from semiconducting Carbon Nanotubes by  
Dielectrophoresis*

*Milad Jahanshahi*

*Supervisor(s):*

*Dr. Morteza Izadi fard*

*Dr. Alimorad Rashidi*

*Sep 2011*