

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

عنوان:

مطالعه خواص فوتورسانش در نانولوله‌های کربنی آلاییده شده با فلزات قلیایی و

قلیایی خاکی

دانشجو:

مصطفی زارعی محمودآبادی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد - دکتر بهرام خوشنویسان

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۰

نا چیزتر از آن است که تقدیم را شایسته باشد.

### **تقدیم با بوسه بردستان پدرم :**

که با دستهای زحمتکش و گرمی نگاهش، حامی سرسخت چون کوه برایم هست و هر آنچه هستم از دعای خیر اوست.

### **تقدیم به مادرعزیزم :**

الهی عشق و محبت که در لحظه لحظه زندگیم همراه و همرازم هست و هر آنچه دارم از اوست. مادرم، آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.



## تقدیم به برادرانم آقا مجتبی و علی آقا :

که همواره در طول تحصیل، متحمل زحماتم بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودشان مایه دلگرمی من می باشد و خاطرات خوب زندگی ام را تداعی می بخشند و همواره مرا لبریز عشق خود کردند.

## تقدیم به پیوندگان طریق معرفت :

آنانکه در طلب علم، جز رضای دوست نجویند و جز راه او نیویند.

مهیمن، خاک را امیدوار

بر آستان کبریای تو

در آستان سفری پر تب و تابیم

لوح و قلم با توست

عنایتی تا در این هنگامه فرو نمائیم

که هر تابیدمی و توفیقی از جانب توست



## سپاس و قدردانی

" ستایشگر معلمی هستم که اندیشیدن را به من آموخت و نه اندیشه ها را ". خدا را سپاس می گویم که به من فرصت داد تا در این مسیر مقدس گام بگذارم و در این راه، اساتید بزرگواری چون **جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر بهرام خوشنویسان** را راهنمای مسیرم قرار داد که نعمتی بزرگ بودند و همراهی ایشان اگر نبود نمی توانستم قدم از قدم بردارم. نتیجه این لطف خداوند را با افتخار تقدیم به این دو عزیز می کنم که ناچیز است و گویای آن نیست که چقدر شاگردی ایشان را افتخار خود می دانم. بر خود لازم می دانم از تمامی اساتید بزرگواری که در طول تحصیل مرا در کسب علم و معرفت و فضائل اخلاقی یاری نموده اند، تقدیر و تشکر نمایم.

همچنین از تشریک مساعی **جناب آقای دکتر هادی عربشاهی و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی** به عنوان اساتید داور این پایان نامه را مورد مطالعه قرار داده و در جلسه دفاعیه شرکت نموده اند تشکر و قدردانی می کنم.

از **جناب آقای دکتر سوهانی** به عنوان ناظر تحصیلات تکمیلی کمال تشکر و قدردانی را دارم. همچنین از **جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان** که همیشه با روی گشاده پاسخگوی سوالات بنده بودند و از زحمات بی دریغ **سرکار خانم رقیه سادات عیسی پور** که مرا در انجام این پایان نامه یاری نمودند نهایت تشکر و قدر دانی را دارم.

در پایان از تمامی دوستان و هم‌تاقی‌های عزیزم بخصوص **آقایان حامد فیضی، ابوالفضل صالحی زاده، محمد امیری، محمد برهمند، حامد پاک ضمیر، یونس ظهرابی، جمشید مرادی، احسان عظیم فرد و جواد محمدیان** که در انجام این پایان نامه به بنده کمک کردند بسیار سپاسگزارم.

زما هر ذره خاک افتاده جایی  
که هستی را نمی بینم بقایی

بماند سالها این نظم و ترتیب  
غرض نقشی است کز ما باز ماند

## تعهدنامه

اینجانب **مصطفی زارعی محمودآبادی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانوفیزیک** دانشکده **فیزیک** دانشگاه **صنعتی شاهرود** نویسنده پایان‌نامه: مطالعه ی خواص فوتورسانش در نانو لوله های کربنی آلاییده شده با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی تحت راهنمایی **جناب آقای دکتر بهرام خوشنویسان و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد**; متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد 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 پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

## تاریخ

## امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

در این پایان نامه ابتدا خواص فوتورسانش در نانو لوله های کربنی خالص تحت تابش منبع نور زنون و هالوژن مطالعه شد. سپس با آلاییده کردن نانو لوله های کربنی چند دیواره با فلزات قلیایی پتاسیم و لیتیم خواص فوتورسانش آنها نسبت به نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص مقایسه شدند. خواص فوتورسانش در نانو لوله ها با دو منبع نوری لامپ زنون و لامپ هالوژن بررسی شدند. نتایج این مطالعه نشان داد که برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص تحت تابش منبع نور زنون که شامل طیف فرابنفش می باشد، کاهش فوتوجریان داریم در حالیکه برای نانو لوله های آلاییده شده افزایش فوتوجریان تحت تابش منبع نور زنون مشاهده می شود. این بررسی همچنین نشان داد که فوتورسانش برای هر دو نوع نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص و آلاییده با فلزات قلیایی تحت تابش منبع نور هالوژن افزایش می یابد. فوتوجریان ایجاد شده در نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم نسبت به نانو لوله های کربنی خالص به مراتب بیشتر است. بررسی تغییرات فوتوجریان بر حسب زمان برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص و آلاییده با فلز پتاسیم نشان داد که زمان پاسخ در نانو لوله های کربنی خالص نسبت به نانو لوله های آلاییده با فلز پتاسیم بیشتر است.

**کلید واژه :** نانولوله های کربنی چند دیواره خالص، نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده شده با فلز پتاسیم، نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده شده با فلز لیتیم، اثر فوتورسانش

## مقالات مستخرج از پایان نامه :

زارعی محمودآبادی، مصطفی، ایزدی فرد، مرتضی، خوشنویسان، بهرام، ، (۱۳۹۰) "مطالعه ی اثر فوتو رسانش در نانو لوله های کربنی خالص و آلائیده شده با فلز پتاسیم " اولین همایش ملی نانو مواد و نانو تکنولوژی دانشگاه آزاد شاهرود ایران.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: نانولوله‌های کربنی
۲.....	مقدمه
۴.....	۱-۱- ساختار کربن
۶.....	۲-۱- ساختار نانو لوله های کربنی
۱۰.....	۳-۱- سنتز نانولوله‌های کربنی
۱۱.....	۱-۳-۱- روش تخلیه قوس الکتریکی
۱۳.....	۲-۳-۱- روش تبخیر لیزری
۱۴.....	۳-۳-۱- انباشت بخار شیمیایی
۱۵.....	۴-۱- ویژگی های نانو لوله های کربنی
۱۵.....	۱-۴-۱- واکنش پذیری شیمیایی
۱۶.....	۲-۴-۱- رسانش الکتریکی
۱۷.....	۳-۴-۱- برانگیختگی نوری
۱۷.....	۴-۴-۱- استحکام مکانیکی
۱۸.....	۵-۱- کاربردهای نانو لوله های کربنی
۱۸.....	۱-۵-۱- ذخیره انرژی
۱۸.....	۲-۵-۱- ذخیره سازی هیدروژن
۱۹.....	۳-۵-۱- الکترونیک مولکولی با نانولوله‌های کربنی
۱۹.....	۱-۳-۵-۱- وسایل گسیل میدانی
۲۰.....	۲-۳-۵-۱- ترانزیستورها
۲۰.....	۴-۵-۱- حسگرها و کاوشگرهای مقیاس نانو
۲۱.....	۵-۵-۱- مواد ترکیبی (کامپوزیت‌ها)
۲۱.....	۶-۵-۱- سنسورهای شیمیایی
۲۲.....	۶-۱- آرایش نانولوله های کربنی
۲۲.....	۱-۶-۱- روش‌های مختلف آرایش نانولوله‌های کربنی

## فصل دوم: مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی

مقدمه	۲۸
۱-۲- آنالیز نانولوله‌های کربنی	۲۸
۲-۲- طیف سنجی رامان	۲۸
۱-۲-۲- طیف رامان نانولوله‌های کربنی	۲۹
۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۳۱
۴-۲- آنالیز پراکندگی انرژی اشعه X	۳۲

## فصل سوم: فوتورسانش

مقدمه	۳۴
۱-۳- بلورها و پیوند شیمیایی	۳۴
۲-۳- ساختار نواری و رسانش الکتریکی	۳۶
۳-۳- گذارهای الکترونی	۳۸
۱-۳-۳- جذب	۳۸
۲-۳-۳- گیراندازی	۴۰
۳-۳-۳- باز ترکیب	۴۰
۴-۳- فوتورسانش	۴۱
۵-۳- فوتورسانش مواد مختلف	۴۲
۱-۵-۳- فوتوجریان‌های اولیه در عایق‌ها	۴۲
۲-۵-۳- فوتورسانش در نیمرساناها	۴۵
۳-۵-۳- زمان پاسخ و رابطه فوتوجریان با شدت	۴۶
۶-۳- خواص فوتورسانش در نانو لوله‌های کربنی	۵۰
۱-۶-۳- خواص فوتورسانش نانو لوله‌های کربنی تک دیواره	۵۱
۱-۱-۶-۳- اثر مکان روی فوتورسانش	۵۱
۲-۱-۶-۳- اثر سطح تماس روی فوتورسانش	۵۲
۳-۱-۶-۳- اثر فشار محیط روی فوتورسانش	۵۳
۴-۱-۶-۳- رابطه فوتوجریان با زمان	۵۵
۵-۱-۶-۳- مشخصه ولتاژ - جریان	۵۷

۵۷.....۲-۶-۳- خواص فوتورسانش نانو لوله های کربنی چند دیواره

## فصل چهارم: روش کار و نتایج

- ۶۱..... مقدمه
- ۶۱..... ۱-۴- وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز
- ۶۱..... ۱-۱-۴- مواد شیمیایی مورد نیاز
- ۶۲..... ۲-۱-۴- وسایل و تجهیزات مورد نیاز
- ۶۲..... ۲-۴- آلائیده کردن نانولوله های کربنی چند دیواره با فلزات قلیایی پتاسیم و لیتیم
- ۶۳..... ۱-۲-۴- تهیه محلول ۰/۲ مولار فناترن
- ۶۳..... ۲-۲-۴- روش انجام آزمایش
- ۶۳..... ۳-۴- تهیه فوم نقره به عنوان زیر لایه
- ۶۳..... ۱-۳-۴- تهیه فوم نقره
- ۶۴..... ۲-۳-۴- آبکاری نقره
- ۶۴..... ۱-۲-۳-۴- تهیه محلول آبکاری
- ۶۴..... ۲-۲-۳-۴- روش انجام آزمایش آبکاری فوم نقره
- ۶۵..... ۳-۲-۳-۴- حل شدن یونولیت در حلال تتراهیدروفوران
- ۶۶..... ۴-۴- نشاندن نانولوله های کربنی روی فوم نقره با استفاده از روش الکتروفورز
- ۶۶..... ۱-۴-۴- تهیه سوسپانسیون نانو لوله های کربنی
- ۶۶..... ۲-۴-۴- انباشت لایه ای از نانو لوله های کربنی روی فوم نقره
- ۶۷..... ۵-۴- انجام آزمایش فوتورسانش در نانولوله های کربنی
- ۶۷..... ۱-۵-۴- سیستم تست سلول های خورشیدی
- ۶۹..... ۲-۵-۴- انجام آزمایش فوتورسانش با سیستم بیوآمپر متر
- ۷۱..... ۶-۴- آنالیز نانولوله های کربنی
- ۷۲..... ۷-۴- آنالیز نانو لوله های کربنی چند دیواره آلائیده
- ۷۳..... ۱-۷-۴- آنالیز نانو لوله های کربنی آلائیده با فلز پتاسیم
- ۷۶..... ۲-۷-۴- آنالیز نانو لوله های کربنی آلائیده با فلز لیتیم
- ۷۷..... ۸-۴- آنالیز فوم نقره
- ۷۸..... ۹-۴- آنالیز نمونه ی آماده شده برای اندازه گیری های فوتورسانش
- ۷۹..... ۱۰-۴- نتایج آزمایش فوتورسانش با دستگاه فوتولتائیک

- ۱۰۱۰-۴ - مشخصه ی  $I - V$  نانولوله های کربنی چند دیواره خالص در حالت تاریکی و  
روشنایی..... ۷۹
- ۲-۱۰-۴ - مشخصه ی  $I - V$  فوم نقره در حالت تاریکی و روشنایی..... ۸۱
- ۳-۱۰-۴ - مشخصه  $I - V$  نانو لوله های کربنی چند دیواره آلئیده با فلز پتاسیم..... ۸۱
- ۴-۱۰-۴ - مشخصه ی  $I - V$  نانو لوله های کربنی آلئیده با فلز لیتیم..... ۸۲
- ۵-۱۰-۴ - رابطه ولتاژ با فوتوجریان تولید شده با منبع نور زنون..... ۸۳
- ۱۱-۴ - نتایج آزمایش با سیستم بیوآمپر متر برای نانو لوله های کربنی خالص..... ۸۴
- ۱-۱۱-۴ - مشخصه ی  $I - V$  نانولوله های کربنی چند دیواره خالص در حالت تاریکی و روشنایی..... ۸۴
- ۲-۱۱-۴ - رابطه فوتوجریان با ولتاژ در نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص..... ۸۵
- ۳-۱۱-۴ - اتصال الکتروود منفی به نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص و الکتروود مثبت به فلز..... ۸۶
- ۱-۳-۱۱-۴ - مشخصه ی  $I - V$  نانولوله های کربنی چند دیواره خالص..... ۸۶
- ۲-۳-۱۱-۴ - رابطه ولتاژ با فوتوجریان برای نانو لوله های کربنی خالص..... ۸۷
- ۱۲-۴ - نتایج آزمایش با سیستم بیوآمپر متر برای نانو لوله های کربنی آلئیده با فلز پتاسیم..... ۸۸
- ۱-۱۲-۴ - مشخصه ی  $I - V$  نانولوله های کربنی چند دیواره آلئیده با فلز پتاسیم در حالت تاریکی و  
روشنایی..... ۸۸
- ۲-۱۲-۴ - رابطه ولتاژ با فوتوجریان برای نانو لوله های کربنی آلئیده با فلز پتاسیم..... ۸۹
- ۳-۱۲-۴ - اتصال الکتروود منفی به نانو لوله های کربنی آلئیده با فلز پتاسیم و الکتروود مثبت به  
فلز..... ۹۰
- ۱-۳-۱۲-۴ - مشخصه ی  $I - V$  برای نانو لوله های کربنی آلئیده با فلز پتاسیم..... ۹۰
- ۲-۳-۱۲-۴ - رابطه ی فوتوجریان با ولتاژ برای نانو لوله های کربنی آلئیده با فلز پتاسیم..... ۹۱
- ۱۳-۴ - نتایج آزمایش فوتورسانش با سیستم بیوآمپر متر برای نانو لوله های کربنی آلئیده با فلز  
لیتیم..... ۹۲
- ۱-۱۳-۴ - مشخصه ی  $I - V$  برای نانو لوله های کربنی چند دیواره آلئیده با فلز لیتیم..... ۹۲
- ۲-۱۳-۴ - رابطه فوتوجریان با ولتاژ برای نانو لوله های کربنی آلئیده با لیتیم..... ۹۳
- ۱۴-۴ - بررسی اثر گرمای حاصل از تابش نور بر روی فوتورسانش..... ۹۴
- ۱۵-۴ - وابستگی فوتوجریان به زمان..... ۹۶



## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۲.....	شکل (۱-۱) انواع ساختارهای کربنی.....
۳.....	شکل (۲-۱) لوله شدن ورقه گرافن.....
۴.....	شکل (۳-۱) تصاویر SEM و TEM نانو لوله های کربنی.....
۶.....	شکل (۴-۱) بسته های نانو لوله های کربنی در حال رشد.....
۷.....	شکل (۵-۱) ساختار یک صفحه گرافن که در آن بردارهای پایه گرافن و بردار کایرال برای حالت های (8,4) و (8,0) و زاویه کایرال نشان داده شده است.....
۸.....	شکل (۶-۱) طرح شماتیک از ازنانولوله های (الف) دسته صندلی، (ب) زیگزاگ و (ج) کایرال.....
۹.....	شکل (۷-۱) سلول واحد برای سه نانولوله مختلف.....
۱۲.....	شکل (۸-۱) یک طرح شماتیک از دستگاه تخلیه الکتریکی و عکس های TEM گرفته شده از نانو لوله های کربنی.....
۱۴.....	شکل (۹-۱) یک طرح شماتیک از سیستم تبخیر لیزری.....
۱۵.....	شکل (۱۰-۱) طرح شماتیکی از نحوه رشد نانو لوله های کربنی به روش CVD.....
۱۶.....	شکل (۱۱-۱) تفکیک نانو لوله های نیمه رسانا و فلزی بر اساس بردار کایرال آنها.....
۲۱.....	شکل (۱۲-۱) طرح شماتیکی از کاربرد نانو لوله های چند دیواره به عنوان قلم AFM.....
۲۳.....	شکل (۱۳-۱) یک طرح شماتیک از (الف) آرایش داخل (ب) آرایش خارج (ج) آرایش در صفحات نانو لوله های کربنی دو دیواره.....
۲۵.....	شکل (۱۴-۱) چگالی حالت ها برای نانو لوله های کربنی آلاییده با بور (الف) نانو لوله های کربنی آلاییده با نیتروژن.....
۲۶.....	شکل (۱۵-۱) یک طرح شماتیک از مدل مولکولی نانو لوله های کربنی آلاییده با نیتروژن.....
۳۰.....	شکل (۱-۲) طیف رامان یک نانو لوله کربنی.....
۳۱.....	شکل (۲-۲) اجزای اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۳۲.....	شکل (۳-۲) یک طرح شماتیک از سیستم (EDAX).....
۳۵.....	شکل (۱-۳) طرح شماتیک از آرایش اتم ها در بلورهای کامل.....
۳۷.....	شکل (۲-۳) نوار ظرفیت و رسانش برای (الف)، فلز (ب)، نیمرسانا (ج)، عایق.....
۳۸.....	شکل (۳-۳) گذارهای الکترونی رایج در فوتورساناها. (الف) جذب (ب) گیراندازی (ج) باز ترکیب.....

شکل (۴-۳) طیف جذب (منحنی پیوسته) و طیف گسیل (منحنی خط چین). گذار جذب از نوار ظرفیت به نوار رسانش (۱)؛ گذار جذب از سطح عیوب به نوار رسانش (۲، ۵)؛ گذار جذب از نوار ظرفیت به سطح عیوب (۳، ۴)؛ گذار گسیلی برای بازترکیب بین الکترون های آزاد و حفره های آزاد (۸)؛ گذار گسیلی برای بازترکیب در یک مرکز عیوب (۶؛ ۷، ۹، ۱۰)..... ۳۹

شکل (۵-۳) (الف) حرکت فوتوالکترون ها به سمت کاتد، (ب) منحنی بار الکتریکی - ولتاژ برای الماس..... ۴۳

شکل (۶-۳) یک طرح شماتیک از نوارهای انرژی نیمه رسانا..... ۴۶

شکل (۷-۳) نمایی از ورقه نانو لوله های کربنی تحت آزمایش..... ۵۲

شکل (۸-۳) (الف) تصویر SEM ورقه نانو لوله های کربنی تک دیواره (ب) و ورقه نانو لوله های کربنی تک دیواره بعد از آبرکاری..... ۵۳

شکل (۹-۳) اثر فشار محیط روی فوتوجریان ورقه های نانو لوله (الف) اندازه گیری های فوتوجریان در هنگام ایجاد خلا و وارد شدن هوا (ب) اندازه گیری های فوتوجریان ورقه های نانو لوله در حین پمپ کردن..... ۵۴

شکل (۱۰-۳) پاسخ دینامیکی از فوتوجریان به عنوان تابعی از زمان (الف) با شروع تابش لیزر (ب) و قطع تابش لیزر..... ۵۶

شکل (۱۱-۳) نمودار فوتوجریان با ولتاژ برای نانو لوله های کربنی تک دیواره..... ۵۷

شکل (۱۲-۳) تصویر SEM نانو لوله های کربنی چند دیواره..... ۵۸

شکل (۱۳-۳) فوتوجریان تولید شده با منبع نور سفید تحت ولتاژهای مختلف در شدت ثابت..... ۵۹

شکل (۱۴-۳) فوتوجریان تولید شده با منبع نور سفید نسبت به شدت های مختلف..... ۵۹

شکل (۱-۴) نمایی از (الف) سیستم آبرکاری نقره و (ب) سوزن نقره..... ۶۵

شکل (۲-۴) تصویر نانو لوله های کربنی انباشت شده روی فوم نقره..... ۶۷

شکل (۳-۴) نمایی از دستگاه شبیه سازی خورشیدی در دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان..... ۶۸

شکل (۴-۴) طیف خروجی لامپ دستگاه شبیه سازی خورشیدی مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان..... ۶۸

شکل (۵-۴) صفحه پراکننده نور داخل محفظه..... ۶۹

شکل (۶-۴) دستگاه IVIUMSTAT برای اندازه گیری ولتاژ و جریان سلول مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان..... ۶۹

شکل (۷-۴) نمایی از دستگاه بیوآمپر متر در دانشکده شیمی دانشگاه یزد..... ۷۰

شکل (۸-۴) نمونه ای از طیف XRD نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص..... ۷۱

شکل (۹-۴) تصاویر SEM نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص (الف) ۱ میکرومتر و (ب) ۵۰۰ نانومتر..... ۷۲

شکل (۱۰-۴) تصاویر SEM نانو لوله های کربنی آلاییده شده با پتاسیم (الف) با مقیاس ۱ میکرومتر و (ب) ۵۰۰ نانومتر..... ۷۴

شکل (۱۱-۴) الگوی EDX نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم..... ۷۵

شکل (۱۲-۴) طیف XRD نانو لوله های کربنی (الف) خالص (ب) آلاییده شده با فلز پتاسیم..... ۷۶

شکل (۱۳-۴) تصاویر SEM نانو لوله های کربنی آلاییده شده با فلز لیتیم با مقیاس (الف) ۱ میکرومتر (ب) ۵۰۰ نانومتر..... ۷۷

شکل (۱۴-۴) تصامیر میکروسکوپ (الف) الکترونی و (ب) نوری فوم نقره..... ۷۸

شکل (۱۵-۴) تصاویر SEM لایه ی انباشت شده از نانو لوله های کربنی چند دیواره (الف) خالص (ب) آلاییده با پتاسیم روی فوم نقره..... ۷۹

شکل (۱۶-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص..... ۸۰

شکل (۱۷-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی برای فوم نقره..... ۸۱

شکل (۱۸-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم..... ۸۲

شکل (۱۹-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم..... ۸۳

شکل (۲۰-۴) رابطه ولتاژ نسبت به فوتوجریان تولید شده با منبع نور زنون..... ۸۳

شکل (۲۱-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص..... ۸۵

شکل (۲۲-۴) فوتوجریان تولید شده با تابش نور سفید در شدت ثابت تحت ولتاژ برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص..... ۸۶

شکل (۲۳-۴) منحنی ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی خالص..... ۸۷

شکل (۲۴-۴) فوتوجریان تولید شده با تابش نور تحت ولتاژ برای نانو لوله های کربنی خالص..... ۸۸

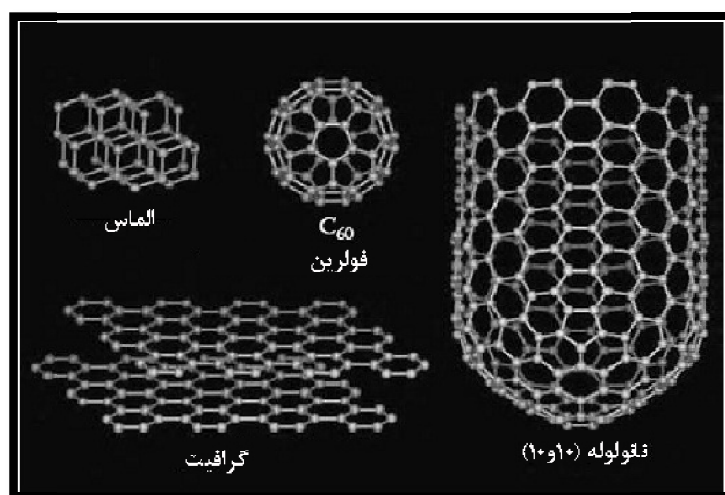
- شکل (۴-۲۵) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم..... ۸۹
- شکل (۴-۲۶) فوتوجریان تولید شده با تابش نور سفید تحت ولتاژهای مختلف برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم..... ۹۰
- شکل (۴-۲۷) منحنی ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم..... ۹۱
- شکل (۴-۲۸) فوتوجریان تولید شده با تابش نور سفید تحت ولتاژهای مختلف برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم..... ۹۲
- شکل (۴-۲۹) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم..... ۹۳
- شکل (۴-۳۰) فوتوجریان تولید شده با تابش نور تحت ولتاژهای مختلف برای نانو لوله های کربنی آلاییده با لیتیم..... ۹۴
- شکل (۴-۳۱) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص با ماسک ..... ۹۵
- شکل (۴-۳۲) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با پتاسیم با ماسک..... ۹۵
- شکل (۴-۳۳) افزایش فوتوجریان نسبت به زمان برای نانو لوله های کربنی خالص..... ۹۶
- شکل (۴-۳۴) افزایش فوتوجریان نسبت به زمان برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم..... ۹۷
- شکل (۴-۳۵) کاهش فوتوجریان با خاموش کردن نور برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم..... ۹۸

فصل اول

# نانو لوله های کربنی

## مقدمه

عنصر کربن به دلایل زیادی در طول سالیان متمادی قابل توجه محققین بوده است. ساختارهای مختلف این ماده شامل یکی از نرم ترین (گرافیت) و یکی از سخت ترین (الماس) مواد شناخته شده توسط انسان می باشد. افزون بر این، کربن میل زیادی به پیوند با اتم های دیگر کربن داشته و اندازه بسیار کوچک آن امکان پیوندهای متعدد را به وجود می آورد. این خصوصیات باعث شکل گیری ده میلیون نوع ترکیبات کربنی شده است [۱]. کربن در اثر مهبانگ<sup>۱</sup> (انفجار بزرگ آغازین) حاصل نشده است، چون این عنصر برای تولید نیاز به یک برخورد سه مرحله ای ذرات آلفا (هسته اتم هلیم) دارد. تاکنون چهار ساختار متفاوت از کربن غیر متبلور (آمورف)، گرافیت، الماس و فولرن شناخته شده است [۱]. ساختارهای مختلف کربن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. کشف فولرن<sup>۲</sup> و تولید آن ها در ابعاد وسیع اولین قدمی بود که به سوی نانولوله های کربنی برداشته شد [۲]. یکی از اکتشافات

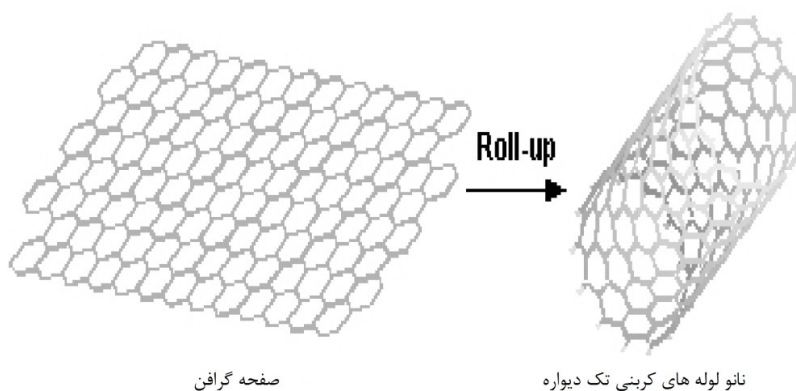


شکل (۱-۱) انواع ساختارهای کربنی [۲].

<sup>۱</sup>. BigBang  
<sup>۲</sup>. Fullerene

بزرگ مربوط به نانو تکنولوژی، کشف نانو لوله های کربنی است. از زمان کشف نانو لوله های کربنی چند دیواره<sup>۱</sup> (Multi Wall Nanotube) در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما<sup>۲</sup> و دو سال بعد از آن سنتز نانو لوله های کربنی تک دیواره<sup>۳</sup> (Single Wall Nanotube) این مواد به سرعت به یکی از موضوعات مهم برای تحقیقات گسترده پژوهشگران در سراسر دنیا تبدیل شده است. از آن پس، مطالعات تئوری و تجربی بر روی ویژگی های فیزیکی و کاربرد های بالقوه نانو لوله ها متمرکز شده است [۳].

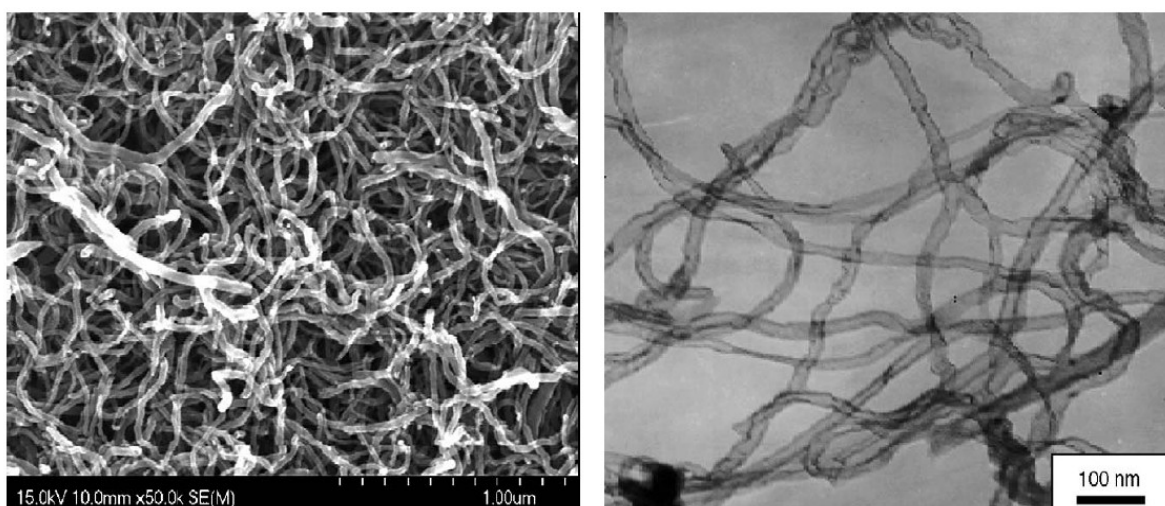
نانو لوله های کربنی حاصل از لوله شدن ورقه های گرافن هستند که مطابق شکل (۲-۱) به صورت استوانه های توخالی درآمده اند [۴]. طول بلند (بیش از چند میکرون) و قطر کوچک آن ها (چندین نانومتر) منجر به "نسبت سطح کل به سطح مقطع" بزرگی برای آن ها می شود. این مواد از خواص ویژه مولکولی، مکانیکی و الکترونیکی برخوردارند که ممکن است ناشی از نوع پیوندهای کربنی، ساختار شبه یک بعدی، اندازه بسیار کوچک و تقارن استوانه ای آن ها باشد. راه های مختلفی برای لوله کردن ورقه های گرافن وجود دارد که منجر به تولید نانو لوله هایی با قطر و ویژگی های ساختاری متفاوت می شود. در بخش های بعدی به نحوه لوله شدن و ساختار های متفاوت آن ها آشنا می شویم.



شکل (۲-۱) لوله شدن ورقه گرافن [۴].

<sup>۱</sup>. Multi Wall Carbon Nanotube  
<sup>۲</sup>. Ijima  
<sup>۳</sup>. Single Wall Carbon Nanotube

نانو لوله های کربنی شامل دو ساختار مهم تک دیواره (SWNT) که فقط یک استوانه تو خالی است و چند دیواره (MWNT) که شامل چند استوانه تو خالی متحدالمرکز با قطرهای متفاوت است می باشند. در شکل (۳-۱) تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (SEM) و میکروسکوب الکترونی عبوری<sup>۲</sup> (TEM) از نانو لوله های کربنی مشاهده می شود.



شکل (۳-۱) تصاویر SEM و TEM نانو لوله های کربنی [۵].

## ۱-۱- ساختار کربن

کربن ششمین عنصر در جدول تناوبی و سبکترین اتم در ستون چهارم است که دارای آرایش الکترونی حالت پایه ی  $1S^2 2S^2 2P^2$  می باشد و انتظار می رود که این عنصر بتواند با دو اتم دیگر پیوند تشکیل دهد و به آرایش الکترونی گاز بی اثر برسد ولی مطالعات تجربی نشان می دهد که این اتم چهار پیوند تشکیل می دهد. ساختار الکترونی کربن وقتی با اتم های مولکول های دیگر پیوند دارد به صورت  $1S^2, 2S^1, 2P_x^1, 2P_y^1, 2P_z^1$  در نظر گرفته می شود. پایین ترین تراز انرژی  $1S$  با عدد کوانتومی  $n=1$  دارای دو الکترون با اسپین های مخالف می باشد. الکترون های  $1S$  در پیوند شیمیایی

<sup>۱</sup>. Scanning electron microscopy

<sup>۲</sup>. Transmission electron microscopy



شرکت ندارند. چهار الکترون دیگر در تراز انرژی  $n=2$  قرار دارند، یکی در اوربیتال کروی S و سه تای دیگر در اوربیتال های  $P_x, P_y, P_z$ . پیوند شیمیایی کربن با دیگر اتم ها توسط اوربیتال S تراز بیرونی و سه اوربیتال P برقرار می شود.

از آنجایی که اختلاف انرژی بین ترازهای 2P بیشتر از 2S است و چون این اختلاف انرژی در مقایسه با پیوندهای شیمیایی کوچک است، توابع موج الکترونی این چهار الکترون توانایی برهم نهی با یکدیگر دارند که این برهم نهی باعث تغییر نحوه پرشدن الکترون در اوربیتال های اتمی 2S و سه تا 2P می شود. به ترکیب شدن اوربیتال های 2S و 2P در حالت کلی هیبریداسیون<sup>1</sup> گفته می شود. هیبریداسیون اتم های کربن به سه شکل  $SP^1$ ،  $SP^2$  و  $SP^3$  امکان پذیر است. هیبریداسیون اتم های مختلف در اتم کربن منجر به ایجاد گستره ی وسیعی از مواد کربنی مانند تارهای گرافیتی، الیاف کربن، کربن بی شکل، کربن مایع و... شده است. کربن جامد دارای دو ساختار اصلی گرافیت و الماس است که در دمای اتاق پایدار هستند [6].

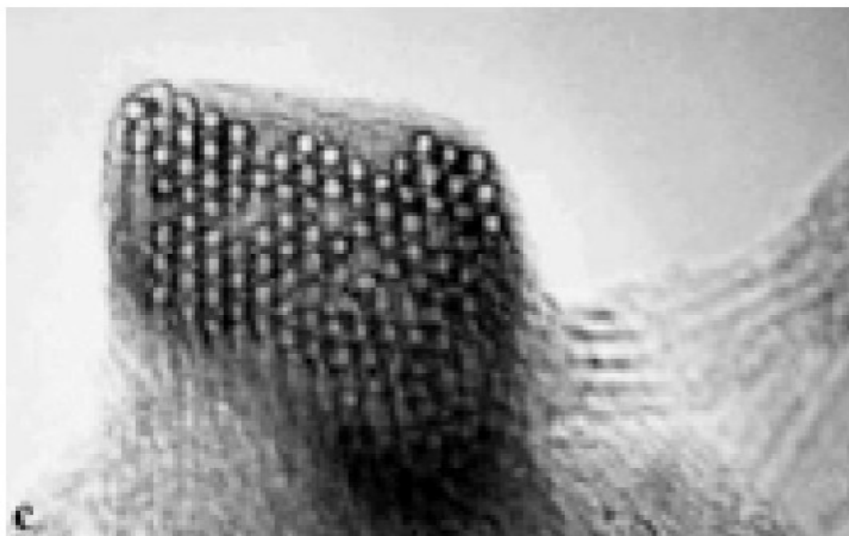
اتم های کربن در الماس به وسیله پیوندهای هیبریدی  $SP^3$  و به صورت چهارگوشی به هم متصل شده اند. چهار پیوند یگانه الماس باعث تشکیل ساختارهای محکم در الماس می شوند. طول پیوند کربن - کربن در الماس  $1/54$  آنگستروم است. گاف انرژی الماس در صفر درجه ی کلون به  $5/4$  الکترون ولت می رسد [7]. گرافیت پایدارترین فرم کربن در دمای اتاق و فشار اتمسفر است که 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. هر اتم کربن در ورقه گرافیت سه همسایه نزدیک دارد. اتم های کربن به وسیله پیوند های کووالانسی با هم اتصال دارند. ورقه های شش ضلعی گرافیت توسط پیوند ضعیف واندروالس روی هم قرار می گیرند. گرافیت هدایت الکتریکی بسیار خوبی دارد و از لحاظ ساختار الکتریکی در گروه شبه فلزات قرار می گیرد [7].

---

<sup>1</sup>. Hybridization

## ۱-۲- ساختار نانو لوله های کربنی

نانو لوله های کربنی را می توان به صورت صفحات گرافیتی در نظر گرفت که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. اگر یک ورقه گرافن به صورت یک استوانه توخالی در آید یک نانو لوله کربنی تک دیواره (SWNTs) داریم. و اگر نانو لوله شامل چندین استوانه هم مرکز باشد، یک نانو لوله کربنی چند دیواره (MWNTs) حاصل می شود. مطابق شکل (۱-۴) نانو لوله های تک دیواره به صورت بسته هایی حاوی شبکه های هگزاگونال رشد می یابند. در این شکل فاصله دیوار تا دیوارمیان دو لوله، از مرتبه فاصله بین لایه ای ۳/۱۴ آنگستروم در ورقه های گرافیت است [۸].



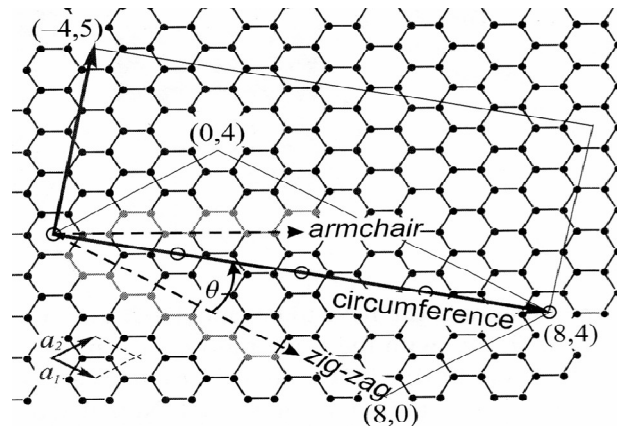
شکل (۱-۴) بسته های نانو لوله های کربنی در حال رشد [۸].

طول نانو لوله چند دیواره تقریبا برابر با طول نانو لوله تک دیواره است اما قطر آن بسیار بزرگتر است. قطر داخلی و خارجی نانو لوله های کربنی چند دیواره به ترتیب ۵ و ۱۰۰ نانومتر می باشد [۸]. چون ساختار میکروسکوپی نانو لوله های کربنی بسیار به گرافن نزدیک است، نانو لوله ها را غالبا بر حسب بردارهای شبکه ای گرافن نامگذاری می کنند.

در شکل (۵-۱) شبکه لانه زنبوری گرافن نشان داده شده است سلول واحدی که دو بردار  $\vec{a}_1$  و  $\vec{a}_2$  محدود شده، شامل دو اتم کربن در مکان های  $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  و  $\frac{2}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  می باشد ، به طوری که :

$$\left| \vec{a}_1 \right| = \left| \vec{a}_2 \right| = a_0 = 2.461 \text{ \AA} \quad (۱-۱)$$

و زاویه بین آنها ۶۰ درجه است [۸].



شکل (۵-۱) ساختار یک صفحه گرافن که در آن بردارهای پایه گرافن و بردار کایرال برای حالت های (8,0) و (8,4)

و زاویه کایرال نشان داده شده است [۸].

در نانولوله های کربنی ، ورقه گرافن به نحوی لوله می شود که بردار شبکه  $C_1 = n_1 a_1 + n_2 a_2$  محیط لوله را تشکیل می دهد. بردار  $C$  که معمولا بصورت اندیس های صحیح  $(n_1, n_2)$  نشان داده میشود ، بردار کایرال نام دارد و بطور مشخص برای هر نانولوله متفاوت است . بسیاری از ویژگی های نانولوله کربنی مانند ساختار بانندی با تغییر بردار کایرال تغییر می کند . این تغییر ، حتی در مورد نانولوله هایی با قطر و جهت گیری بردار کایرال مشابه رخ می دهد . برای مثال نانولوله (۱۰ و ۱۰) حاوی ۴۰ اتم در سلول واحد بوده و خاصیت فلزی دارد، در حالیکه نانولوله (۱۰ و ۹) در سلول واحد خود ۱۰۸۴ اتم دارد و نیم رساناست [۸].

جهت بردار کایرال بوسیله زاویه کایرال  $\theta$  تعیین میگردد که  $\theta$  بصورت زاویه بین  $a_1$  و  $C$  تعریف می شود:

$$\cos \theta = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}}{|\vec{a}_1| |\vec{C}|} = \frac{n_1 + n_2 / 2}{\sqrt{n_1^2 + n_1 \times n_2 + n_2^2}} \quad (2-1)$$

بسته به نحوه جهت گیری بردار کایرال و اندیسه‌های  $(n_1, n_2)$  سه نوع نانولوله خواهیم داشت:

نانولوله زیگزاگ (Zigzag Nanotube):  $n_1 = n$  و  $n_2 = 0$  و  $\theta = 0^\circ$

نانولوله دسته‌صندلی (Armchair Nanotube):  $n_1 = n$  و  $n_2 = n$  و  $\theta = 30^\circ$

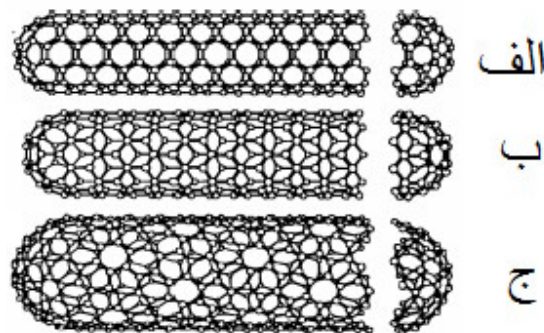
نانولوله کایرال (Chiral Nanotube):  $n_1$  و  $n_2$  متغیر و  $0 < \theta < 60^\circ$  و  $\theta \neq 30^\circ$

نانولوله زیگزاگ و دسته‌صندلی اصطلاحاً نانولوله آکایرال نامیده می‌شوند. در شکل (۶-۱) می‌توان این ساختارها را مشاهده نمود.

قطر یک نانولوله با استفاده از طول بردار کایرال بدست می‌آید:

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 \times n_2 + n_2^2} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{N} \quad (3-1)$$

که در آن  $N = n_1^2 + n_1 \times n_2 + n_2^2$  می‌باشد.



شکل (۶-۱) طرح شماتیک از نانولوله‌های کربنی (الف) دسته‌صندلی، (ب) زیگزاگ و (ج) کایرال [۵].

کوچکترین بردار شبکه که بر بردار  $C$  عمود باشد را با  $a$  نشان میدهند این بردار، دوره انتقالی

یک نانولوله کربنی در راستای محورش است و از عبارت زیر بدست می آید :

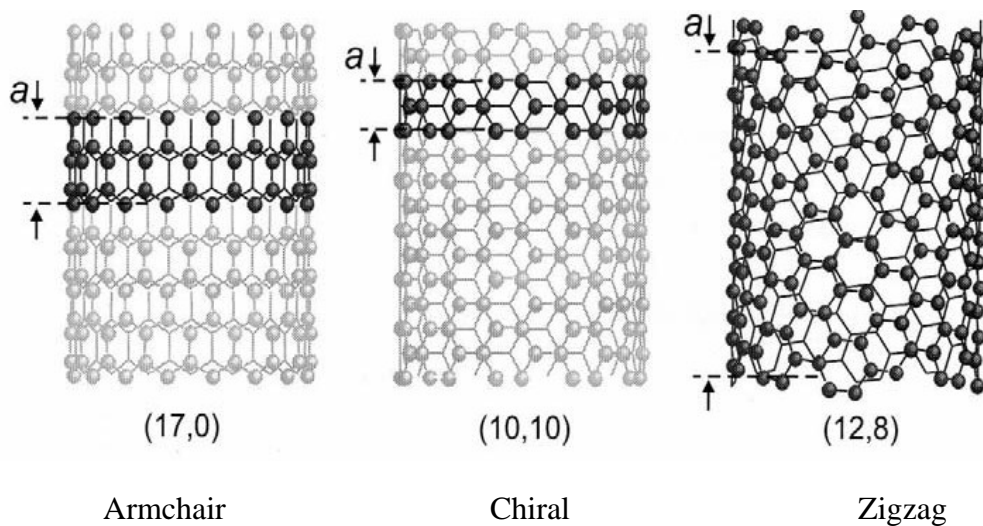
$$\vec{a} = \frac{2n_1+n_2}{nR} \vec{a}_1 + \frac{2n_2+n_1}{nR} \vec{a}_2 \quad (4-1)$$

$$a = |\vec{a}| = \frac{\sqrt{3(n_1^2+n_1 \times n_2+n_2^2)}}{nR} a_0 \quad (5-1)$$

که  $n$  عبارتست از ب.م.م  $(n_1, n_2)$  . و برای حالتی که  $\frac{n_1-n_2}{3n}$  یک عدد صحیح باشد،  $R=3$

و در بقیه موارد  $R=1$  خواهد بود [۸].

سلول واحد در نانولوله های کربنی عبارتست از مساحت استوانه ای به ارتفاع  $a$  و قطر  $d$ . در شکل (۱-۷) سلول واحد را برای سه نانولوله مختلف نشان داده شده است . ملاحظه می کنید که برای نانولوله های کایرال  $a(n_1, n_2)$  خیلی بزرگتر است و همچنین تعداد اتمهای کربن موجود در سلول واحد نیز خیلی زیاد است.



شکل (۷-۱) سلول واحد برای سه نانولوله مختلف [۸].

تعداد اتمهای کربن را در سلول واحد  $n_c$ ، می توان از مساحت سلول واحد نانولوله  $S_t$  و سلول واحد گرافن  $S_g$  بدست آورد. نسبت این دو، تعداد شش ضلعی های موجود در سلول واحد نانولوله را به ما میدهد:

$$q = \frac{S_t}{S_g} = \frac{2(n_1^2 + n_1 \times n_2 + n_2^2)}{nR} \quad (6-1)$$

و چون در هر سلول واحد گرافن دو اتم کربن موجود است، تعداد اتمهای کربن در سلول واحد نانولوله برابر است با:

$$n_c = 2q = \frac{4(n_1^2 + n_1 \times n_2 + n_2^2)}{nR} \quad (7-1)$$

و برای نانولوله های زیگزاگ و دسته صندلی  $q = 2n$  خواهیم داشت [۸].

### ۳-۱ - سنتز نانو لوله های کربنی

در این بخش اجمالا به تکنیک های متفاوت تولید نانو لوله را می پردازیم. نانولوله های کربنی عموماً به سه روش اصلی که عبارتند از تخلیه قوس الکتریکی<sup>۱</sup> [۹]، تبخیر لیزری<sup>۲</sup> [۱۰]، و انباشت بخار شیمیایی<sup>۳</sup> [۱۱-۱۵] تولید می شوند. با این وجود، محققان در تلاش برای یافتن روش های اقتصادی تر می باشند که امکان تولید انبوه این ساختارها نیز فراهم گردد. در روش تخلیه قوس الکتریکی، از تخلیه الکتریکی در بخار موجود میان دو الکترود در حضور کاتالیزور یا بدون آن استفاده می شود. نانو لوله از بخار کربن به شکل خود آرا تولید می شود. در روش تبخیر لیزری، یک اشعه لیزر پالسی یا پیوسته با توان بالا به توده ای از کربن متشکل از ترکیبات گازی کربن (به عنوان مثال متان یا مونوکسید کربن) تابیده می شود. در حال حاضر به کمک روش تبخیر لیزری امکان تولید مقادیر اندکی از نانو لوله های خالص وجود دارد، در حالی که با استفاده از روش تخلیه قوس الکتریکی، امکان تولید مقادیر بیشتر این ماده وجود دارد، اما درجه خلوص نانو لوله های تولید شده پایین است. در

<sup>1</sup>. Arc Discharge

<sup>2</sup>. Laser Ablation

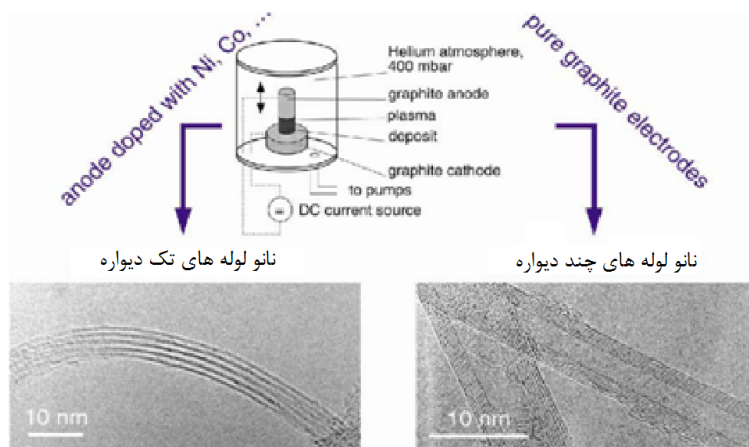
<sup>3</sup>. Chemical Vapor Deposition

روش رونشست بخار شیمیایی احتمال تولید نانو لوله های کربنی تک دیواره بیشتر از چند دیواره است. نانو لوله های کربنی تک دیواره تولید شده در این روش دارای قطری بزرگتر می باشند. از طرف دیگر، این روش تولید نانو لوله های کربنی از روشهای دیگر نسبتا ساده تر و از نقطه نظر اقتصادی برای تولید انبوه نانو لوله ها، مناسب تر است [۱].

### ۱-۳-۱- روش تخلیه قوس الکتریکی

روش تخلیه قوس الکتریکی که در ابتدا برای سنتز فولرین به کار می رفت، یکی از عمومی ترین روش ها برای تولید نانو لوله های کربنی است. نانو لوله تولید شده به این روش، می بایست از دوده ای که به همراه آن تولید شده و همچنین کاتالیزورهای باقی مانده در آن جدا شود [۵].

در این روش دو میله گرافیتی که نقش آند و کاتد را دارند، در محفظه ای که در آن گاز بی اثری مانند هلیوم یا آرگون وجود دارد قرار می دهند. اخیرا در این روش از نیتروژن مایع نیز استفاده شده است [۱۶]. با عبور جریان بالایی از این مدار، بین دو الکترود جرقه ای زده می شود و دوده سیاه رنگی اطراف یکی از الکترودها ایجاد می شود. آزمایش ها نشان داده است که در این روش قطر نانو لوله های کربنی به درصد مخلوط گازهای هلیوم و آرگون مربوط است. این روش برای تهیه نانو لوله های کربنی چند دیواره و تک دیواره با کیفیت بالا مناسب است. در شکل (۸-۱) می توان طرح شماتیکی از سیستم سنتز نانو لوله های کربنی به روش تخلیه قوس الکتریکی نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) گرفته شده از نانو لوله های سنتز شده در مقیاس ۱۰ نانومتر نیز در این شکل نشان داده شده است [۵].



شکل (۸-۱) یک طرح شماتیک از دستگاه تخلیه الکتریکی و عکس‌های TEM گرفته شده از نانولوله‌ها [۵].

شرایط آزمایشگاهی بهینه برای رشد نانولوله‌های چند دیواره شامل ولتاژ  $20V$  بین الکترودها، چگالی جریان  $150A/cm^2$ ، فشار گاز هلیوم  $50Torr$  در محفظه و فاصله بین الکترودها حدود  $1mm$  می‌باشد.

عموماً قطر آند کوچکتر از قطر کاتد انتخاب می‌شود و هر دو الکترود به وسیله آب خنک می‌شوند. دمای میانگین در محیط پلاسمای بین الکترودها که محل رشد نانولوله‌ها می‌باشد بسیار بالاست (از مرتبه  $4 \times 10^3 K$ ) [۱۷].

اگر هدف تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره باشد، باید از فلزاتی نظیر آهن، کبالت و نیکل به عنوان کاتالیزور در آند استفاده شود. اولین بار بتونه<sup>۱</sup> در سال میلادی ۱۹۹۳ توانست نانولوله‌های تک دیواره را با استفاده از روش تخلیه قوس الکتریکی رشد دهد [۱۸]. کیفیت و مقدار نانولوله کربنی تولید شده به پارامترهایی مانند غلظت فلز، فشار گاز خنثی، نوع گاز، جریان و هندسه سیستم رشد بستگی دارد.

قطر نانولوله‌های تولید شده در این روش در محدوده  $1/2 nm$  تا  $1/4 nm$  قرار دارد [۵].

در صورتی که هر دو الکترود گرافیت باشند، اکثر نانولوله‌های تولید شده به این روش از نوع چند دیواره خواهند بود. اما به همراه آن‌ها، محصولات جانبی فراوانی همچون فولرین، کربن‌های آمورف و

<sup>۱</sup>. Betune



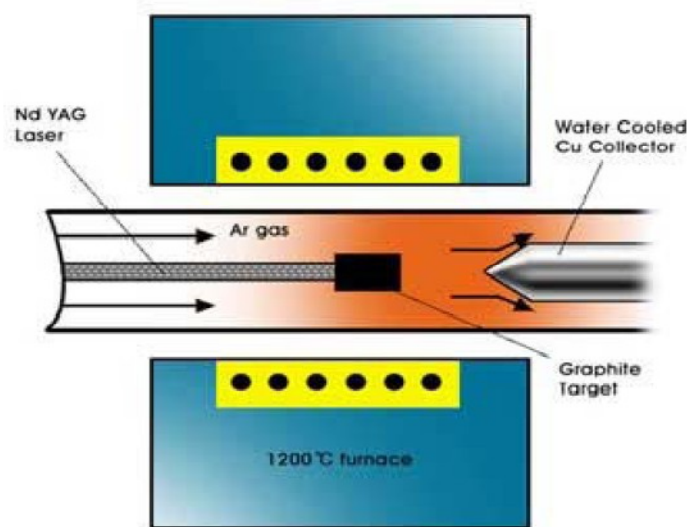
ورقه های گرافیت نیز تولید می شوند. ژورنت<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۷ میلادی موفق به تولید انبوه نانو لوله های کربنی تک دیواره با استفاده از کاتالیست نیکل- ایتريوم به روش تخلیه قوس الکتریکی گردیدند [۱۹].

### ۱-۳-۲- روش تبخیر لیزری

در سال ۱۹۹۵ میلادی گروه اسمالی<sup>۲</sup> در دانشگاه رایس<sup>۳</sup> از تولید نانو لوله های کربنی به روش تبخیر لیزری خبر دادند در روش تبخیر لیزری یک هدف از جنس گرافیت تحت تابش یک پرتو لیزر قرار می گیرد. این کار موجب تبخیر شدن گرافیت می شود و نانولوله های کربنی در موج شوکی مقابل ماده هدف تشکیل می شوند. سپس با استفاده از یک جریان از یک گاز بی اثر (هلیوم یا آرگون) که بوسیله کوره ای تا حدود ۱۴۷۳ K گرم شده است، بخار و نانولوله های کربنی در حال رشد را به انتهای لوله آزمایش منتقل می کنند. نانولوله ها در دیواره های سردتر لوله کوارتز انباشت می شوند. این روش شامل فولرین، نانوذرات گرافیتی و نانولوله های چند دیواره می باشند. در این روش اگر الکتروود هدف گرافیت خالص باشد نانو لوله های چند دیواره تولید می شوند، و در صورتی که الکتروود گرافیت را با کاتالیست هایی نظیر کبالت، نیکل و آهن مخلوط نماییم، نانو لوله های تک دیواره به دست می آیند. نانو لوله هایی که به روش تبخیر لیزری بدست می آیند بسیار خالص تر و باریک تر از آن هایی هستند که با روش تخلیه قوس الکتریکی حاصل می شوند. در شکل (۱-۹) طرح شماتیکی از این سیستم نشان داده شده است [۲۰،۲۱].

---

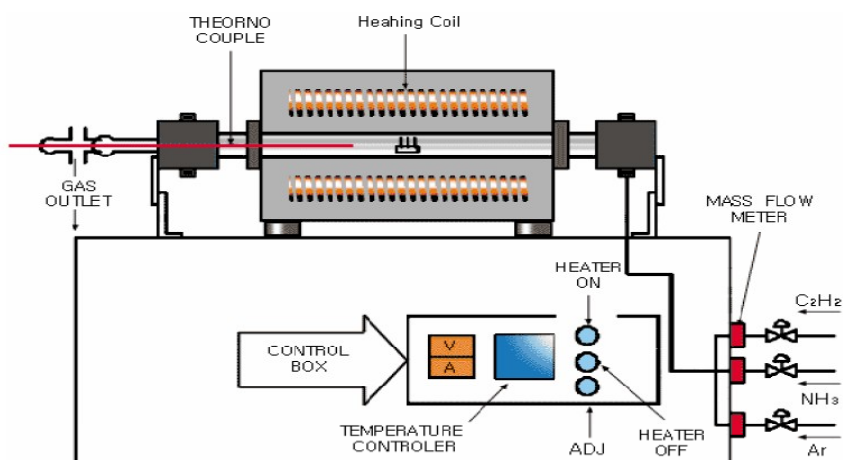
<sup>1</sup>. Journet  
<sup>2</sup>. Smalley  
<sup>3</sup>. Rice



شکل (۹-۱) یک طرح شماتیک از سیستم تبخیر لیزری برای تولید نانو لوله های کربنی [۵].

### ۳-۳-۱- انباشت بخار شیمیایی

اصل اساسی در تولید نانو لوله ها به روش رسوبگذاری بخار شیمیایی، قرار دادن یک منبع کربنی در فاز گازی و استفاده از یک منبع انرژی، نظیر پلاسما یا فیلامان حلقه ای (به روش مقاومتی) برای انتقال انرژی به یک مولکول کربن گازی است. در این روش ابتدا کاتالیست مورد استفاده در داخل یک لوله کوارتز حرارت داده می شود و در همین حین یک گاز هیدروکربن برای یک بازه زمانی مشخص وارد لوله می شود و سپس سیستم تا دمای اتاق خنک می شود. پارامترهای کلیدی در این روش نوع هیدروکربن مورد استفاده، نوع کاتالیست و دمای رشد می باشد. برای تهیه نانو لوله های چند دیواره معمولاً از اتیلن یا استیلن استفاده می کنند و دمای سنتز در محدوده ۱۰۵۰ - ۷۵۰ درجه سانتیگراد است و کاتالیست های مورد استفاده آهن و نیکل و کبالت می باشند [۵]. شکل (۱۰-۱) طرح شماتیکی از سیستم نانو لوله ها با این روش نشان داده شده است.



شکل (۱۰-۱) طرح شماتیکی از نحوه رشد نانو لوله های کربنی به روش CVD [۵].

## ۴-۱- ویژگی های نانو لوله های کربنی

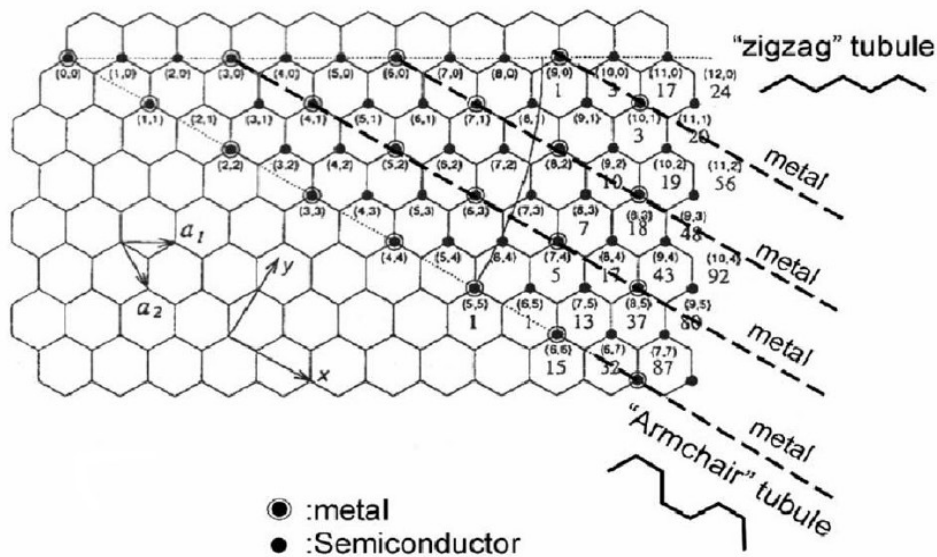
خواص الکترونی، مولکولی و ساختاری نانو لوله های کربنی از روی ابعاد نسبتا بزرگ ساختار یک بعدی آن ها تعیین می شود. مهمترین خواص نانو لوله های کربنی در ادامه تشریح شده است.

### ۴-۱-۱- واکنش پذیری شیمیایی

واکنش پذیری شیمیایی یک نانو لوله کربنی با خواص صفحه گرافیتی آن مطابقت دارد که به طور مستقیم با افزایش انحنای سطح نانو لوله کربنی زیادتر می شود [۲۲]. این واکنش پذیری مستقیما به عدم تطابق در مدار p ناشی از افزایش انحنای سطوح کربنی مربوط است. بنابراین بین دیواره ها و کلاهک های انتهایی نانو لوله بایستی، تفاوت قائل شد. به همین دلیل در نانو لوله های کربنی، قطر کمتر منجر به واکنش پذیری بیشتر می شود. انحلال پذیری نانو لوله های کربنی در حلال های مختلف قابل کنترل است، چون می توان نشان داد که تغییر شکل شیمیایی دیواره جانبی نانو لوله و کلاهک انتهایی آن امکان پذیر می باشد [۲۲].

## ۱-۴-۲- رسانش الکتریکی

نانو لوله های کربنی با قطر کوچکتر هم می توانند فلز باشند و هم نیمرسانا باشند. درجه رسانایی نانو لوله های کربنی به بردار کایرال آن ها بستگی دارد. تفاوت در خواص رسانندگی نانو لوله های کربنی مربوط به ساختار مولکولی آن هاست که منجر به ساختار نواری و گاف نواری متفاوت می شود [۲۳]. این تفاوت ها را می توان از خواص صفحه گرافن به دست آورد. تجربه نشان داده است که در یک نانو لوله  $(n,m)$  هنگامی که  $n=m$  یا  $(n-m)=3i$  است، این نانو لوله فلزی می باشد. در اینجا  $i$  یک عدد صحیح و  $n$  و  $m$  نماینده ابعاد نانو لوله هستند [۲۳]. مقاومت و رسانندگی نانو لوله ها منشأ کوانتومی دارد و ثابت شده که مستقل از طول نانو لوله است [۲۴]. در شکل (۱۱-۱) دسته بندی نانو لوله ها بر اساس فلزی یا نیمرسانا بودن نشان داده شده است [۵].



شکل (۱۱-۱) تفکیک نانو لوله های نیمرسانا و فلزی بر اساس بردار کایرال آنها [۵].

### ۱-۴-۳ - برانگیختگی نوری

مطالعات نظری نشان می دهد که برانگیختگی نوری نانو لوله های کربنی کایرال با افزایش ابعاد لوله ها، کاهش می یابد [۲۵]. بنابراین انتظار می رود که دیگر خواص فیزیکی نیز به وسیله این پارامترها تحت تأثیر قرار گیرد. استفاده از برانگیختگی نوری ممکن است منجر به طراحی وسایل نوری شود که در آن ها، ابعاد نانو لوله های کربنی نقش مهمی را ایفا می کنند.

### ۱-۴-۴ - استحکام مکانیکی

نانو لوله های کربنی دارای مدول یانگ<sup>۱</sup> نسبتاً بزرگی در جهت محورشان بوده و در کل به خاطر طول بزرگشان در مقایسه با قطر آن ها، از انعطاف پذیری بالایی برخوردارند. 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 ۳۰,۰۰۰ بار بزرگتر از لاستیک می باشد. مدول یانگ نانولوله- های کربنی بین ۱/۲۸ و ۱/۸ تراپاسکال می باشد [۲۶].

هر تراپاسکال (TPa) حدود  $10^7$  برابر فشار اتمسفر است. بنابراین نانولوله های کربنی بسیار مستحکم هستند. نانولوله های کربنی وقتی خم می شوند حالت ارتجاعی زیادی دارند. نانولوله ها مانند حصیر خم می شوند ولی نمی شکنند و می توانند بدون اینکه آسیب ببینند دوباره صاف شوند. اغلب مواد وقتی خم می شوند به علت حضور نقص هایی مانند نابجایی ها یا مرزخانه ها، می شکنند. نانولوله های کربن چون نقص های بسیار کمی در ساختار دیواره شان دارند، در هنگام خم شدن نمی شکنند. دلیل دیگر عدم شکست نانولوله های کربن در بارگذاری شدید این است که حلقه های کربن در دیواره های لوله تقریباً شش ضلعی هستند و به جای شکستن، تغییر ساختار می دهند. این یکی از نتایج منحصر به فرد وجود پیوندهای کربن- کربن هیبریدی  $sp^2$  می باشد. پیوندهای  $sp^2$  وقتی که خم می شوند می توانند دوباره هیبریدی گردند. میزان تغییر و همپوشانی s-p به مقدار خمیدگی پیوندها بستگی دارد [۲۷].

---

<sup>۱</sup>. Yang

## ۱-۵- کاربردهای نانو لوله های کربنی

در سال های اخیر روش های رشد نانو لوله های کربنی به طور قابل توجهی بهبود یافته است. امروزه می توان نانو لوله های کربنی خالص تهیه و سنتز کرد که خواص آن ها نیز قابل پیش بینی باشد. برای کاربردهای خاص می توان، نانو لوله هایی با خواص مورد نیاز تولید کرد.

### ۱-۵-۱- ذخیره انرژی

گرافیت، مواد کربن دار و الکترودهای فیبر کربنی معمولاً در پیل های سوختی، باتری ها و دیگر کاربردهای الکتروشیمیایی استفاده می شوند. مزیت ملاحظه نانو لوله های کربنی برای ذخیره سازی انرژی ابعاد کوچک آن ها، سطح صیقلی و تقریباً بی عیب آن ها است. بازدهی پیل های سوختی با سرعت انتقال الکترون در الکترودهای کربنی تعیین می شود [۵,۲۸].

### ۱-۵-۲- ذخیره سازی هیدروژن

برتری هیدروژن به عنوان منبع انرژی این است که هیدروژن به راحتی می تواند تولید شود و از سوختن آن آب تولید می شود. به علاوه برای سیستم ذخیره هیدروژن مناسب، ضروری است که همزمان، شرط محدودسازی حجم و وزن را داشته باشد. دو روش عمومی ذخیره هیدروژن جذب به صورت فاز گازی (جذب فیزیکی) و جذب الکتروشیمیایی می باشد.

پیش بینی شده است نانو لوله ها به خاطر دارا بودن ساختاری استوانه ای و توخالی با قطرهایی در ابعاد نانو (که منجر به اثر موئینگی در نانو لوله می شود)، قادرند که مایعات یا گازهایی را در فضای درونی خود ذخیره کنند [۱]. گزارش وزارت انرژی آمریکا حاکی از آن است که هزینه های ذخیره سازی انرژی در نانو لوله های کربنی حداقل بوده و در حدود ۶/۵ درصد ذخیره سازی در سلول های انرژی در مقیاس وزنی می باشد [۱]. همچنین گزارش شده است که نانو لوله های تک دیواره قادرند به یکدیگر متصل شده و اغلب مقادیر ذخیره سازی را با استفاده از جذب از حالت گازی (جذب

فیزیکی) افزایش دهند. البته تاکنون اکثر گزارش های تجربی در مورد خازن های ذخیره کننده با ظرفیت بالا با شک و شبهه همراه بوده است، به گونه ای که برآورد کردن این کارائی به طور دقیق دشوار است [۲۹].

### ۱-۵-۳- الکترونیک مولکولی با نانو لوله های کربنی

چون در نانولوله ها خواص الکترونی به شدت تحت تاثیر کایرالیته و قطر نانولوله بوده و رفتارهای متفاوتی از خود نشان می دهند، این مواد در ساختن وسایل الکتریکی بسیار مورد استفاده قرار می گیرند.

### ۱-۵-۳-۱- وسایل گسیل میدانی

اگر یک ماده جامد در معرض یک میدان الکتریکی با شدت مناسب قرار گیرد، الکترون های نزدیک به تراز فرمی در آن می توانند از طریق تونل زنی از درون سد پتانسیل سطح خارج شوند. شدت این جریان گسیلی ناشی از الکترون ها، به شدت میدان الکتریکی موضعی اعمال شده در سطح گسیل کننده الکترون و تابع کار جامد بستگی دارد. برای استخراج یک الکترون، میدان الکتریکی اعمال شده بایستی نسبتاً شدید باشد. در نانو لوله های کربنی، به خاطر این که شکل طویل آن ها موجب تقویت بسیار زیاد میدان می شود، این شرایط به آسانی فراهم می گردد [۳۰].

برای کاربرد های تکنولوژیکی، ماده جامد گسیلنده بایستی دارای آستانه ی گسیل پایین و پایداری زیاد در چگالی جریان های بالا باشد. علاوه بر این گسیلنده ایده آل مورد نیاز، بایستی واجد شرایطی نظیر قطری در حد نانومتر، خواص معین ساختاری، رسانندگی الکتریکی بالا، پهنای انرژی کوچک و ثبات شیمیایی بالا باشد که نانو لوله های کربنی همه این خواص را دارا هستند. اما در هر صورت، مشکلی که برای استفاده از نانولوله های کربنی در این راستا پیش می آید این است که رسانندگی و

پایداری گسیل آنها به فرایند ساخت و شرایط سنتز وابسته است. مثالهایی از کاربرد نانولوله ها به عنوان وسایل انتشار دهنده میدان، نمایشگرهای صفحه تخت، تفنگ های الکترونی در میکروسکوپ های الکترونی، نوک های میکروسکوپ نیروی اتمی و تقویت کننده های میکروموج هستند.

#### ۱-۵-۳-۲- ترانزیستورها

ترانزیستور اثر میدانی ( یک وسیله کلید زنی دارای سه پایه ) را می توان تنها با استفاده از نانو لوله تک دیواره نیمرسانا ساخت. در این ترانزیستور، با اعمال ولتاژ به الکتروود گیت نانو لوله قادر است از حالت رسانا به حالت عایق سویچ شود [۳۱].

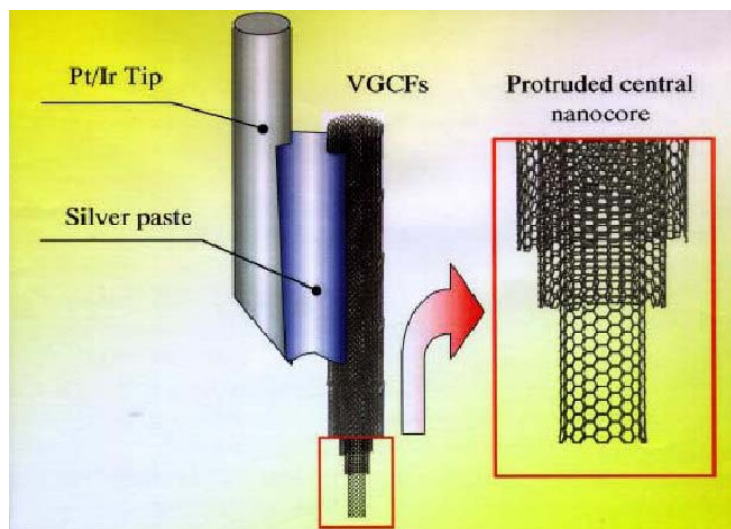
#### ۱-۵-۴- حسگرها و کاوشگرهای مقیاس نانو

به دلیل انعطاف پذیری نانولوله ها، از آنها می توان در وسایل کاوشگر اسکن کننده استفاده نمود. از آنجایی که نانولوله های چند دیواره رسانا هستند، از آنها می توان در میکروسکوپ های الکترونی تونلی ( STM ) و نیروی اتمی ( AFM ) استفاده نمود. در شکل (۱-۱۲) نحوه استفاده از نانولوله های کربنی را در میکروسکوپ های AFM ملاحظه می کنید. مزیت این کار، بهبود یافتن قدرت تفکیک پذیری در مقایسه با قلمهای سیلیکونی و فلزی مرسوم است.

در ضمن، قلمهای نانولوله ای به خاطر دارا بودن خاصیت ارتجاعی، در برخورد با سطح نمی شکنند. با الحاق یک گروه عاملی به صورت شیمیایی به قلمهای نانولوله ای، میتوان ویژگیهای آنها را بهبود بخشید. به این دلیل نانولوله ها می توانند به عنوان کاوشگرهای مولکولی استفاده شوند، که در شیمی

و بیولوژی کاربرد دارد [۵].





شکل (۱۲-۱) طرح شماتیکی از کاربرد نانو لوله های چند دیواره به عنوان قلم AFM [۵].

### ۱-۵-۵ - مواد ترکیبی (کامپوزیت ها)

به خاطر سفتی نانو لوله های کربنی، آن ها مواد ایده آلی برای کاربردهای مرکب در ساختارها می باشند. به عنوان مثال، از آن ها می توان در کامپوزیت های با استحکام بالا، وزن کم و عملکردی فوق العاده استفاده کرد. به نظر می رسد که نانو لوله های تک دیواره می توانند مدول یانگی در حدود ۱ تراپاسکال داشته باشند. نانو لوله های چند دیواره به خاطر سر خوردن استوانه های منفرد نسبت به یکدیگر سست تر می باشند. یکی از مهمترین موارد استفاده نانو لوله ها که مبتنی بر خواص ساختاری آن هاست، به کاربردن آن ها به عنوان استحکامات در مواد کامپوزیت می باشد [۳۰].

### ۱-۵-۶ - سنسورهای شیمیایی

برای تشخیص عناصر شیمیایی از ترانزیستورهایی استفاده می شود که از نانولوله های کربنی نیم رسانا تشکیل شده اند. جریان گاز عبوری از نانولوله های کربنی، باعث تغییر در رسانش الکتریکی آن ها می شود. به عنوان مثال در مورد گاز  $\text{NO}_2$ ، الکترون خواهی گاز  $\text{NO}_2$  بر روی اتم های کربن باعث

کشش الکترون به سمت  $\text{NO}_2$  و افزایش تجمع حفره‌ها روی نانولوله‌های کربنی و در نهایت افزایش رسانش ماده می‌شود [۳۲].

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.

## ۱-۶- آرایش نانو لوله های کربنی

همانطور که می‌دانید خواص مکانیکی و الکتریکی نانو ساختارهای کربنی بویژه نانو لوله ها به قطرو کایرالایته آن وابسته است [۲۶،۲۳]. هرچند می‌توان با روش های مختلف خواص الکتریکی، ارتعاشی، شیمیایی، مکانیکی نانوسیستم کربنی را تغییر داد.

### ۱-۶-۱- روش های مختلف آرایش نانو لوله های کربنی

نانو لوله های کربنی را به سه طریق مختلف زیر آلائیده می‌کنند:

الف- آرایش در بین نانولوله های کربنی

ب- آرایش در داخل نانولوله های کربنی

ج- آرایش در صفحات نانولوله های کربنی

در شکل (۱-۱۳) هر سه روش بطور شماتیک نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۳) یک طرح شماتیک از (الف) آرایش داخل (ب) آرایش خارج (ج) آرایش در صفحات نانو لوله های کربنی دو دیواره [۳۳].

### الف - آرایش در میان نانو لوله ها

خواص الکتریکی نانو لوله های کربنی را می توان با آرایش اتم ها و مولکولهای خارجی به عنوان الکترون دهنده ها و الکترون پذیرنده ها تغییر داد. این اتم ها و مولکولها در میان کانال های نانولوله ها قرار می گیرند. وقتی که ما نانولوله های کربنی را به طور شیمیایی آرایش کنیم چگالی حامل های بار آزاد افزایش می یابد و در نتیجه باعث افزایش رسانش الکتریکی و گرمایی در نانو لوله های کربنی تک دیواره می شود. با مطالعه و بررسی مقاومت الکتریکی و پراکندگی رامان برای اولین بار طبیعت دو خصلتی نانو لوله های کربنی تک دیواره را مشاهده کردند [۳۴]. وقتی که یک ماده طبیعت دو خصلتی دارد یعنی اینکه توانایی از دست دادن و گرفتن الکترون از اتم ها و مولکول های عناصر آلائیده می باشد. گروه لی<sup>۱</sup> و همکاران پی بردند که مقاومت نانو لوله های کربنی تک دیواره آلائیده با پتاسیم در دمای اتاق چندین برابر از نانو لوله های کربنی تک دیواره خالص کمتر می باشد [۳۵]. اتم ها و فلزات قلیایی به عنوان الکترون دهنده ها عمل می کنند و این انتقال بار پیوند کربن - کربن در نانولوله های کربنی تک دیواره را سست و ضعیف می کند بطوریکه الکترون ها سختی پیوند کربن - کربن را در تمام صفحات  $sp^2$  مواد کربنی تعیین می کنند [۳۶]. بعد از آرایش با استفاده از اسپکتروسکوپی رامان مشاهده کردند که در مدهای ارتعاشی با فرکانس بالا یک جابجایی وجود دارد و

<sup>۱</sup>.Lee

متوجه شدند که علت این جابجایی عمل آلیش بوده است. برای فلزات قلیایی دهنده (مانند پتاسیم یا روبودیم) در فرکانس های مد فعال رامن یک جابجایی به سمت پایین و برای هالوژن های پذیرنده (مانند بروم) یک جابجایی به سمت بالا مشاهده می شود [۳۶]. طیف جذب نوری لایه های نازک نانو لوله های کربنی تک دیواره آلائیده شده می تواند به ما نشان دهد که حالت های الکتریکی آن توسط برهمکنش بار انتقالی متاثر شده است. گروه کازوئی<sup>۱</sup> و همکاران با استفاده از جذب اپتیکی و مطالعه ی اندازه گیری مقاومت مستقیم به بررسی اثر آلیش بر روی نانولوله های کربنی تک دیواره ی فلزی و نیمرسانا پرداختند. آنها از الکترون دهنده ها (پتاسیم و سزیم) و الکترون پذیرنده ها (بروم و ید) به عنوان عناصر آلائیده استفاده کردند [۳۷].

## ب- آلیش در داخل نانولوله ها

بعد از کشف خاصیت موئینگی در نانولوله های کربنی محققان به علت اینکه این خاصیت امکان کیسوله شدن اتم ها و مولکول ها را در داخل نانولوله ها می دهد، تحقیقات زیادی روی آن انجام داده اند. این تحقیقات با کار تئوری گروه پدerson<sup>۲</sup> و همکاران روی حالت نانو موئینگی نانولوله های کربنی شروع شد. [۳۸]. از دیدگاه تجربی، گروه آجایان<sup>۳</sup> و همکاران هسته های نانو لوله های کربنی چند دیواره را با فلز سرب یا اکسید سرب از طریق گرم کردن لوله ها در مجاورت هوا همراه با فلز پر کردند [۳۹]. کشف C<sub>60</sub> پیشرفت بسیار مهم دیگری در علم نانولوله های کربنی می باشد. با کنترل C<sub>60</sub> می توان منجر به تولید نانو لوله های کربنی دو دیواره شد [۴۰]. این سیستم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مشاهده شده است. بلورهای یک بعدی با استفاده از کیسوله کردن فولرن های فلزی سنتز شده اند. آرایش خاص مولکول های C<sub>60</sub> منجر به سیستم های یک بعدی آمورف و بلوری می شوند [۴۱]. بررسی دینامیک آب در نانولوله ی یک بعدی همچون نانولوله های کربنی، برای بیولوژی و

<sup>1</sup>. Kazaoui

<sup>2</sup>. Ajayan

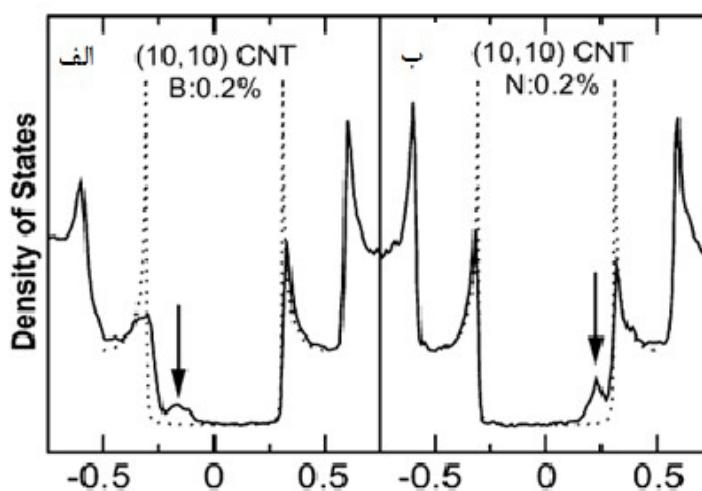
<sup>3</sup>. Pederson

نانوسیال ها خیلی جالب و قابل توجه می باشد . واکنشهای شیمیایی در داخل نانو لوله ها انجام می شود و منجر به یک نانو راکتور منحصربفرد می شوند.

آزمایش های پراکندگی و پراش نوترونی با ترکیب شبیه سازی دینامیک مولکولی، هویت آب داخل نانولوله ها و دینامیک آن را مشخص کرد . بطور قابل توجه ، کپسوله کردن مولکول های آلی داخل نانو لوله های کربنی تک دیواره، منجر به یک سیستم هیبریدی با خواص تقویت شده ی اپتیکی و الکترونیکی می شود [۴۲].

### ج- آرایش در صفحات نانو لوله های کربنی

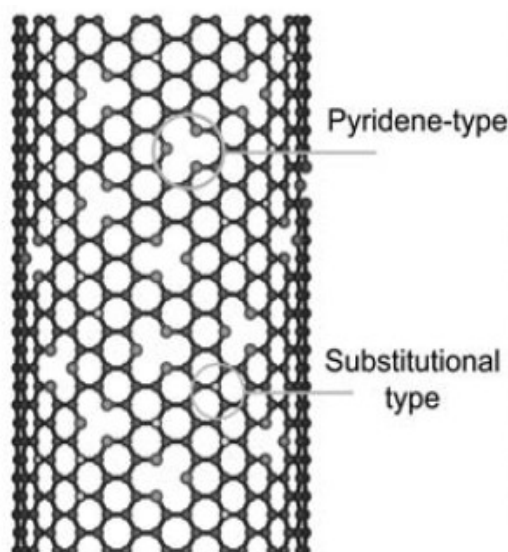
با آرایش نیتروژن و بور درون نانواستوانه های گرافنی خواص الکترونیکی متمرکز شده در نوار های ظرفیت و رسانش تغییر می کند و با توجه به غلظت عناصر آلاینده و موقعیت قرارگیری آنها تعداد تراز های الکترونی در سطح فرمی ( $E_F$ ) افزایش می یابند (شکل (۱-۱۴)) [۳۳].



شکل (۱-۱۴) چگالی حالت ها برای (الف) نانو لوله های کربنی آلائیده با بور(ب) نانو لوله های کربنی آلائیده با

نیتروژن [۳۳].

بور یک الکترون کمتر از کربن دارد و هنگامی که که وارد نانو لوله های کربنی تک دیواره می شود با اتم های کربن پیوند برقرار می کند و ترازهای نوک تیزی در زیر سطح فرمی (نوار ظرفیت) ظاهر می شود (شکل (۱-۱۴-الف)). این تراز ها بعلت حضور در ساختار ماده بوجود می آیند و نانولوله بعنوان یک نانورسانای نوع p عمل می کند. از دیدگاه شیمی این ساختار تمایل بیشتری دارد تا با مولکول های دهنده واکنش دهد. برای نانو لوله های کربنی تک دیواره آلائیده شده با نیتروژن، دو نوع پیوند بین کربن - نیتروژن در نانو لوله های کربنی اتفاق می افتد (شکل (۱-۱۵)) [۳۳].



شکل (۱-۱۵) یک طرح شماتیک از مدل مولکولی نانو لوله های کربنی آلائیده با نیتروژن [۳۳].

هر اتم نیتروژن بصورت سه گانه با شبکه هیبریدی  $sp^2$  پیوند برقرار می کند و بعلت حضور الکترون های اضافی تراز های تیزی بالای سطح فرمی ظاهر می شوند (شکل (۱-۱۴-ب)). این لوله های آلائیده شده مانند یک رسانای نوع n عمل می کنند و تمایل بیشتری برای واکنش با مولکول های پذیرنده دارند.

**فصل دوم**

**مشخصه یابی نانو لوله های**

**کربنی**

## مقدمه

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 آنها در تعیین مشخصات نانولوله ها می پردازیم.

### ۱-۲- آنالیز نانو لوله های کربنی

روشهای مختلفی برای مطالعه خواص ساختاری و فیزیکی نانولوله های کربنی وجود دارد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) از تکنیک های قدرتمند مطالعه ساختار هستند. پراش اشعه X (XRD) وسیله اندازه گیری های دقیق بلورشناسی را فراهم می کند. آنالیز تصاویر میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) اطلاعات توپولوژیک با دقت اتمی به ما می دهد. آنالیز پراکندگی انرژی اشعه X (EDAX) عناصر موجود در مواد را به ما می دهد. در ادامه سه نوع آنالیز را مورد بررسی قرار می دهیم [۴۳].

### ۲-۲- طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان، غیر مخرب و به سهولت قابل دسترس است و در گستره وسیعی از دماها و فشارها انجام می گیرد. این تکنیک اطلاعات منحصر به فردی در مورد ویژگی های نوسانی و الکترونی مواد می دهد. اگر چه این روش مستقیم نیست، اما می تواند برای مشخص کردن ساختار مواد استفاده شود و شناسایی هویت مواد با توجه به نوسان مشخصه یک ساختار، امکان پذیر است. چون شدت رامان یک نوسان یا فونون در یک کریستال به جهت های نسبی محورهای کریستال و قطبش موج



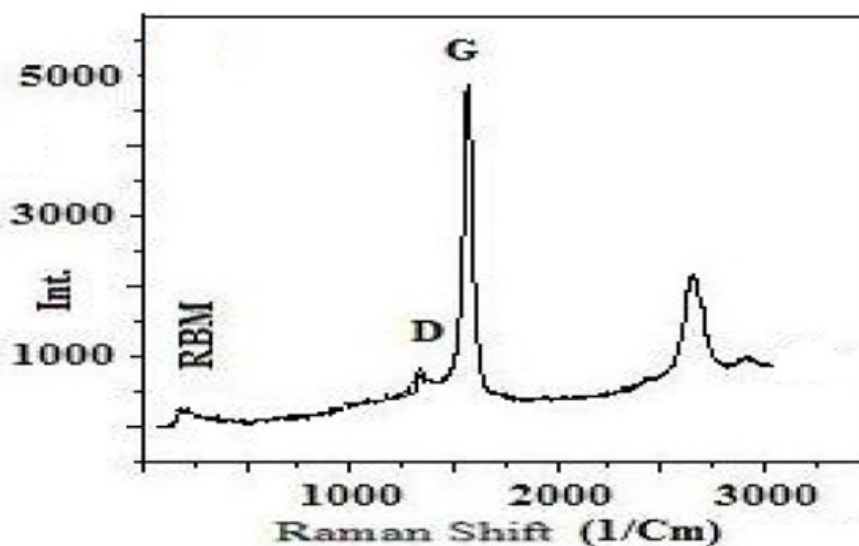
الکتريکی در نور فرودی و پراکنده شده وابسته است، ممکن است طيف رامان برای مشخص کردن جهت نانولوله در ماتریسهای پلیمری یا در بسته های نانولوله استفاده شود [۴۳،۴۴].

## ۲-۲-۱ - طيف رامان نانولوله های کربنی

طيف سنجی رامان برای مشخص کردن قطر نانولوله های کربنی، پراکندگی قطر بسته های نانولوله و خواص ساختاری نانولوله ها استفاده می شود. به دليل طبيعت مولکو لی یک بعدی منحصر به فرد نانولوله های تک دیواره تکنیک تشدید رامان، روشی بسیار مفید و دقیق برای مشخص کردن اندیسههای (n,m) و متناوباً، قطر و کایرالیتهی یک نانولوله تک دیواره می باشد. با دانستن بردار کایرال (n,m) وابستگی خصوصیات طیفها به قطر نانولوله، زاویه کایرال، انرژی برانگیختگی لیزرو پارامترهای دیگر، با جزئیات بیشتری بدست می آیند. بنابراین با دانستن طيف رامان، بسته های نانولوله تک دیواره می تواند تفسیر شود و اثربرهمکنش نانولوله - نانولوله به دست می آید [۵۰]. شکل (۱-۲) طيف رامان یک نانولوله تک دیواره را نشان می دهد. ویژگی برجسته این طيف، مد تنفسی<sup>۱</sup> شعاعی (RBM) است، که به جابجایی های متقارن همه اتمهای کربن درجهت شعاع وابسته است و در ناحیه  $160-300\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد [۴۳].

---

<sup>۱</sup>. Radial breathing mode



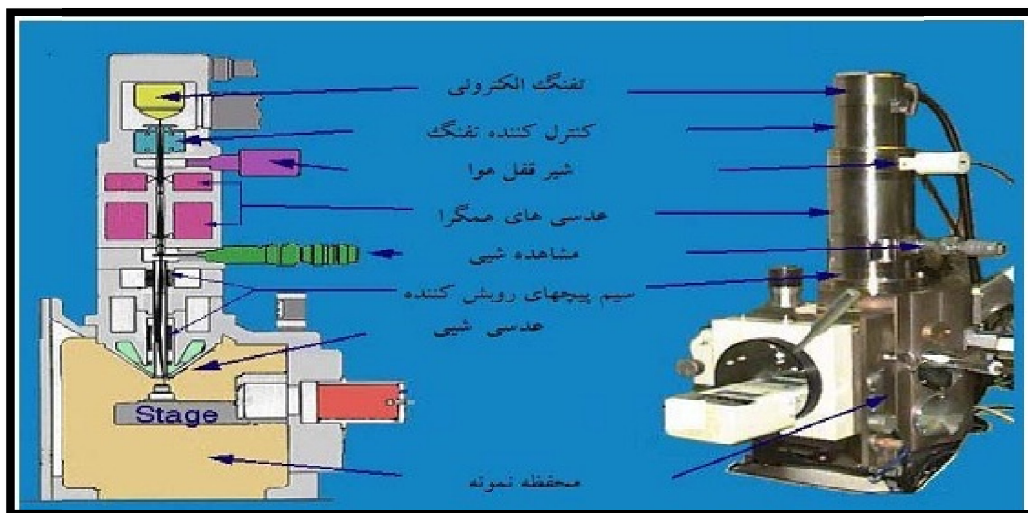
شکل (۱-۲) طیف رامان یک نانو لوله کربنی [۴۳].

مطالعات تئوری و آزمایشگاهی هر دو نشان دادند که فرکانس این ارتعاش با معکوس قطر نانولوله متناسب است. ساختار رامان D در نانولوله های کربنی که بین  $1250$  و  $1450 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود یک وابستگی خطی به انرژی برانگیختگی لیزر دارد. این ساختار، در پروسه پراکندگی مرتبه اول در کربنهای  $SP^2$  با حضور اتمهای ناخالصی، عیوب کریستالی، مرز دانه ها مکانهای خالی و یا سایر نقایصی که به هر نحوی تقارن شبکه های یک شبکه شبه نامحدود کاهش میدهد، فعال میشود [۴۳]. چون نانولوله های کربنی طیف رامان مشخصی دارند، طیف سنجی رامان می تواند برای اثبات وجود نانولوله ها مورد استفاده قرار گیرد. این واقعیت که فرکانس نوسانی RBM به قطر نانو لوله حساس است و اینکه شدت طیف متناسب با تعداد نانولوله هاست این امکان را فراهم می آورد که طیف سنجی رامان جزئیات بیشتری را در اختیار ما قرار دهد [۴۳].

## ۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در تعیین مشخصات نانوساختارها از اهمیت قابل توجهی برخوردار می باشد. این میکروسکوپیها برای دستیابی به یک مشخصات کلی از نانولوله های کربنی (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 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 پرتوالکترونی را تا حدی که موقع برخورد به نمونه حدود  $10-2\text{nm}$  باشد، کوچک می کنند [۴۵] (ص ۴۹). یک طرح شماتیک از میکروسکوپ روبشی در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲) اجزای اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی [۴۵] (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 [۴۶].

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 [۲].

## ۲-۴- آنالیز پراکندگی انرژی اشعه X

طیف سنجی پراش انرژی اشعه X (EDAX) در مشخصه یابی عناصر موجود در مواد از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. این سیستم متصل با میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) می باشد. این روش بر پایه ی عدد اتمی عناصر می باشد. انرژی پرتوی الکترونی که به نمونه برخورد می کند، در محدوده ی ۱۰-۲۰ کیلو الکترون ولت می باشد. با برخورد این پرتو به نمونه، الکترون در یک سطح انرژی برانگیخته می شود و به سطحی با انرژی بیشتر می رود و تولید یک حفره می کند. این تفاوت انرژی بین سطح انرژی بالاتر و پایین تر باعث تولید اشعه X می شود. تعداد و انرژی های اشعه X گسیل شده توسط سیستم (EDAX) ثبت می شود. عناصری که عدد اتمی پایینی دارند نمی توان با این تکنیک (EDAX) تشخیص داد. در شکل (۲-۳) طرح شماتیک از سیستم (EDAX) نشان داده شده است.



شکل (۲-۳) یک طرح شماتیک از سیستم (EDAX).

فصل سوم

# فوتورسانش

## مقدمه

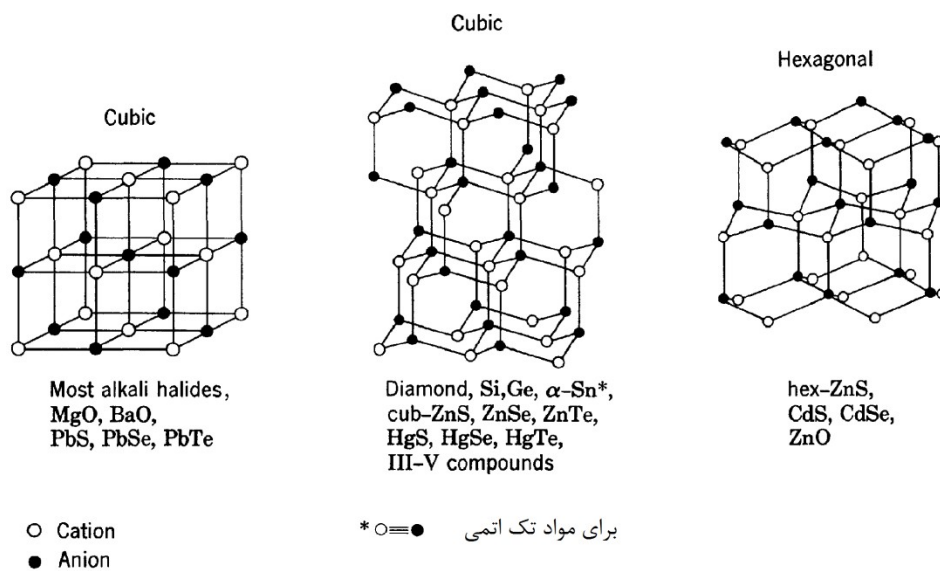
جامدات به طور کلی از نظر خواص الکتریکی به سه دسته ی فلزات، عایق ها و نیمرساناها تقسیم می شوند. فلزات رسانش بالایی دارند و در محدوده  $10^4$  تا  $10^6$  بر اهم سانتی متر می باشند [۴۷]. رسانش آن ها با دما تغییر می کند به طوریکه با افزایش دما، رسانش آن ها کاهش می یابد. رسانش عایق ها در شرایط نرمال خیلی پایین و در محدوده  $10^{-10}$  تا  $10^{-18}$  بر اهم بر سانتی متر قرار دارند [۴۷]. نیمرساناها رسانش متوسطی دارند و مقدار آن به دما، نوع و میزان ناخالصی ها بستگی دارد و با افزایش دما، رسانش آنها به طور قابل توجهی افزایش می یابد. رسانش نیمرسانا در محدوده  $10^2$  تا  $10^{-8}$  اهم سانتی متر می باشد [۴۷]. تفاوت اساسی بین فلزات و عایق ها در تعداد الکترون های آزاد درنوار رسانش آنها می باشد. در فلزات تعداد الکترون های رسانش از مرتبه ۱ بر اتم یعنی حدود  $10^{22}$  بر  $cm^3$  می باشد [۴۷]. به نظر می آید همه مواد بلوری می توانند رسانش الکتریکی داشته باشند اگر الکترون های آزاد بتوانند در آن ها تولید شوند. این گونه الکترون ها می توانند با روش های مختلفی تولید شوند. برای مثال با بمباران بلور توسط الکترون هایی پر انرژی می توانیم تولید الکترون آزاد کرد. رایج ترین روش برای تولید الکترون های رسانش، آزاد کردن الکترون های مقید با تحریک گرما و نور می باشد که در نیمرساناها و فوتورساناها ناشی می شود. آزاد کردن الکترون های مقید و تولید الکترون های رسانش با تابش نور، منجر به پدیده فوتورسانش می شود. در بخش های بعد با معرفی مختصر از بلور ها و نوارهای انرژی، اثر فوتورسانش را به طور کامل توضیح می دهیم.

## ۳-۱- بلورها و پیوند شیمیایی

**الف - بلور:** بلور شکلی از ماده جامد است که در آن مولکول ها، اتم ها و یون ها با آرایشی منظم در کنار یکدیگر قرار دارد. جامداتی که در آن اتمها نظم خاصی ندارند جامدات غیربلور یا آمورف می نامیم. این آرایش دوره ای اتمها است که باعث شده محققان به پدیده فوتورسانش بپردازند. یا به

عبارتی دیگر بحث در مورد فوتورسانش ناشی از آرایش دوره‌ای اتم‌ها می‌باشد. هرچند فوتورسانش در مواد آمورف هم مشاهده می‌شود.

**ب - بلور کامل:** یک بلور کامل، بلوری است که هر اتم در جایگاه اصلی شبکه بلوری خود قرار گرفته باشد و آرایش دوره‌ای منظم در جامد را پر کرده و هیچ اتمی در جای دیگری از این آرایش نباشد. بلور کامل فقط یک تصویر خیالی است اما برای تهیه مدلی برای محاسبات اثرات مرتبه اول ناشی از برهم‌کنش اتم‌های یک بلور مفید می‌باشد. مثالی از آرایش اتم‌ها در بلورهای کامل می‌توانیم به فوتورساناهای در شکل (۱-۳) اشاره کنیم [۴۸].



شکل (۱-۳) یک طرح شماتیک از آرایش اتم‌ها در بلورهای کامل [۴۸].

**ج - نقص‌های بلوری:** اکثر فوتورساناها بلورهای تقریباً کامل هستند. مثال‌هایی از این نقص‌های بلوری بصورت زیر می‌باشد:

- ✓ اتم‌های ناخالصی خارجی که جای اتم‌های بلور کامل نشستند.
- ✓ اتم‌های ناخالصی خارجی که درون شبکه و بین اتم‌های بلور کامل نشستند.

✓ جایگاههایی با فاقد اتمهای بلور کامل (تهی جاها)

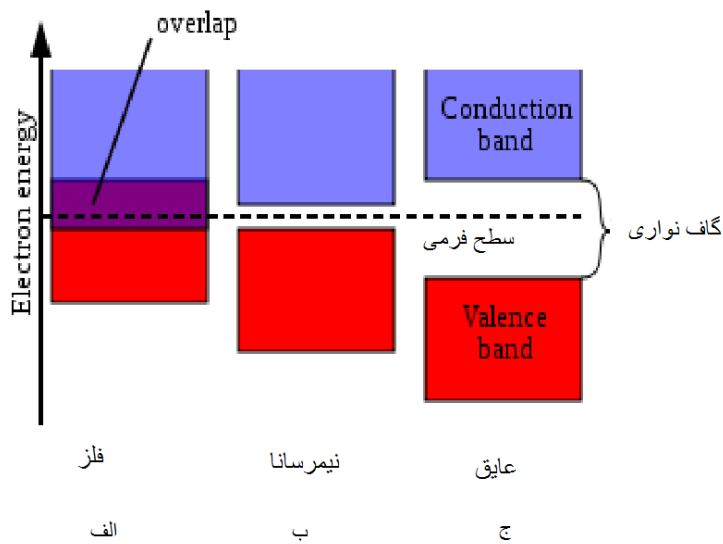
✓ اتمهای بلور کامل در مکانهای درون شبکه‌ای قرار گرفته باشند.

ویژگی‌های یک بلور کامل با ویژگی‌های یک بلور تقریباً کامل که شامل بعضی از عیوب اشاره شده باشد، متناظر است. بین اتمهای یک بلور نیروهای برهم کنش وجود دارد که آرایش منظم آنها توسط این نیروها حفظ شده است. نیروهای پیوند بین اتمها از نوع الکترواستاتیک می‌باشد. با توزیع مختلف الکترون‌ها اطراف اتمهای بلور پیوندهای مختلفی در بلور بوجود می‌آید که شامل یونی، کوالانسی، فلزی می‌باشند. پیوند بین اتمها می‌تواند تأثیر زیادی روی خواص الکتریکی و اپتیکی مواد داشته باشد.

### ۳-۲- ساختار نواری و رسانش الکتریکی

باتوجه به ساختار نوار انرژی مواد مختلف، می‌توان تفاوت در رسانش الکتریکی مواد را توضیح داد. توضیح و تفسیر براساس این حقیقت است که در یک نوار پر، انتقال بار خالص با اعمال میدان ممکن نیست. نوارهای مجاز یک اتم مشخص تا بالاترین نوار انرژی از الکترون‌ها پر شده‌اند و بالاترین نوار انرژی تعیین می‌کند که چه تعداد الکترون می‌توانند در دسترس باشند. این بالاترین نوار انرژی پر شده شامل الکترون‌های ظرفیت اتم می‌باشد که بصورت ضعیف به هسته مقید است. یک تراز انرژی با دو الکترون با جهت اسپینی متضاد پر می‌شود. بنابراین اگر تعداد الکترون‌های یک عنصر فرد باشد، بالاترین نوار انرژی پر شده آن نیمه پر است. اینگونه عناصر فلزات نام دارند. شکل (۲-۳) به طور واضح ساختار نواری مواد فلز، نیمرسانا و عایق را نشان می‌دهد.





شکل (۳ ۴) نوار ظرفیت و رسانش برای (الف)، فلز (ب)، نیمرسانا، (ج) عایق

هنگامی که یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شود، یک جای خالی الکترون در نوار ظرفیت بوجود می‌آید، این عدم حضور الکترون را حفره می‌نامند. اندازه بار حفره برابر است با اندازه بار الکترون و رفتار آن شبیه بار مثبت می‌باشد.

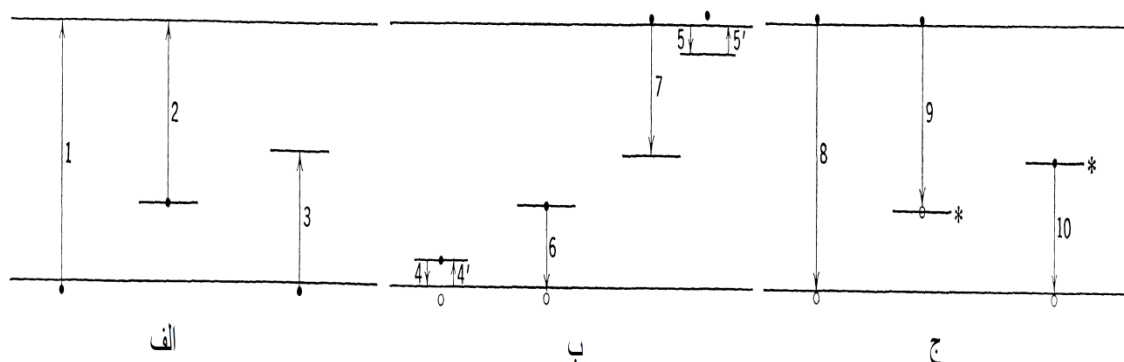
اگر تعداد الکترون‌های اتم زوج و نوار ظرفیت آن کاملاً پر شده باشند این چنین عنصری می‌تواند یک عایق و یا یک نیمرسانا باشد که بستگی به گاف نواری دارد. رسانش الکتریکی در یک نیمرسانا یا عایق می‌تواند ناشی از الکترون‌های برانگیخته از نوار ظرفیت به نوار رسانش (و همچنین حفره‌های ایجاد شده در نوار ظرفیت به علت انتقال الکترون‌ها به نوار رسانش) باشد. به علت اینکه تعداد حامل‌های بار که بر اثر گرما آزاد می‌شوند بصورت عکس با یک تابع نمایی با گاف نواری تغییر می‌کنند [۴۸]، در یک ماده که در دمای اتاق ( $kT=25\text{meV}$ ) گاف نواری آن از مرتبه چندالکترون ولت یا بیشتر باشد (عایقها) هیچ حامل آزادی وجود نخواهد داشت. اما اگر گاف نواری در حدود یک الکترون ولت یا کمتر باشد (نیمرساناها) تعداد محسوسی از حامل‌های بار ممکن است توسط انرژی گرمایی آزاد شوند و رسانش الکتریکی این ماده افزایش یابد.

الکترون بطور آزادانه در نوار رسانش تحت میدان اعمالی حرکت می کند و بعلت بار منفی آن به سمت آند جذب می شود و همینطور حفره در نوار ظرفیت بطور آزادانه با اعمال میدان به سمت کاتد حرکت می کند. توجه داشته باشید که ، این حفره نیست که در نوار ظرفیت حرکت می کند بلکه حرکت الکترون به سمت آند است که موجب حرکت حفره به سمت کاتد می شود. تحرک عبارتست از نسبت سرعتی که حامل بار توسط اعمال میدان الکتریکی به دست می آورد بر اندازه میدان الکتریکی است. تحرک حامل ها یک ویژگی ماده است، هرچند مقدار آن می تواند با تغییرات دما و میزان خلوص ماده بطور قابل ملاحظه ای تغییر کند [۴۹].

### ۳-۳- گذارهای الکترونی

بعضی از گذارهای الکترونی که در فوتورساناها ایجاد می شود بطور شماتیکی در نمودار نوار انرژی شکل (۳-۳) نشان داده شده است [۴۸]. این گذارها را می توان به سه نوع تقسیم کرد:

۱. جذب شکل (الف-۳-۳) ۲. گیراندازی شکل (ب-۳-۳) و ۳. بازترکیب (شکل ۳-۳-ج).



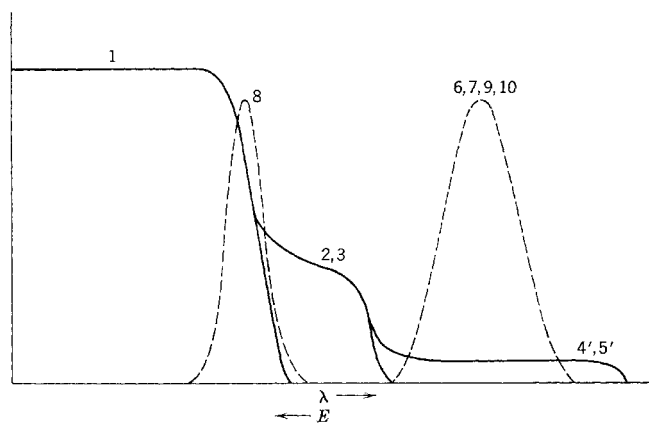
شکل (۳-۳) گذارهای الکترونی رایج در فوتورساناها. (الف) جذب (ب) گیراندازی (ج) بازترکیب [۴۸].

### ۳-۳-۱- جذب

در فرایند فوتورسانش سه نوع گذار جذب ممکن است. گذار (۱) که با جذب توسط اتم های بلور متناظر است و برای هر فوتون جذب شده تولید یک الکترون و یک حفره آزاد داریم.

گذار (۲) که با جذب در نقص های متمرکز شده در بلور متناظر است و برای هر فوتون جذب شده تولید یک الکترون آزاد و یک حفره مقید در همسایگی نقص ها داریم.

گذار (۳) مطابق با جذب است که یک الکترون از نوار ظرفیت به سطح انرژی نقص های اشغال نشده می رود و تولید یک حفره آزاد و یک الکترون مقید در همسایگی عیوب برای هر فوتون جذب شده داریم. گذارهایی که باعث تشکیل اکسیژن می شود، بین حالت پایه و حالت برانگیخته ی نقص ها و درون نوارهای مجاز اتفاق می افتد حذف شده اند، چون این گذارها بطور مستقیم تولید حامل های آزاد نمی کنند. در شکل (۳-۴) مثالی از طیف جذب ایده آل برای این گذارها بطور واضح نشان داده شده است [۴۸].



شکل (۳-۴) طیف جذب (منحنی پیوسته) و طیف گسیل (منحنی خط چین). گذار جذب از نوار ظرفیت

به نوار رسانش (۱)؛ گذار جذب از سطح عیوب به نوار رسانش (۲، ۵)؛ گذار جذب از نوار ظرفیت به سطح عیوب (۳)، (۴)؛ گذار گسیلی برای بازترکیب بین الکترون های آزاد و حفره های آزاد (۸)؛ گذار گسیلی برای بازترکیب در یک مرکز عیوب (۶، ۷، ۹، ۱۰) [۴۸].

حداقل انرژی مورد نیاز برای اینکه یک گذار اتفاق بیافتد متناظر با گاف نواری ماده می باشد و این حداقل انرژی لازم است تا الکترون بتواند از گاف نواری عبور کند و گذاری مانند گذار (۱) اتفاق بیافتد و طول موج متناظر با این انرژی، لبه جذب نامیده می شود. در تقریب مرتبه اول، فوتورسانش به طول موج جذب بستگی دارد [۴۸].

### ۳-۳-۲- گیراندازی

هریک از الکترون‌ها و حفره‌ها با جذب یک فوتون با انرژی لازم آزاد می‌شوند. الکترون آزاد در نوار رسانش نیمرسانا ممکن است توسط حالت‌های وابسته به نقوص شبکه یا ناخالصی گیر افتاده و در فرایندهای بازترکیب غیر تابشی شرکت کند و یا در اثر بازترکیب با یک حفره در نوار ظرفیت با گسیل یک فوتون از بین برود. این مراکز گیراندازی را به دو گروه تقسیم می‌کنند:

**الف - مراکز تله:** در صورتی که حامل به دام افتاده بر اثر گرما دوباره برانگیخته و به یک حالت آزاد برود، احتمال بیشتری نسبت به اینکه با یک حاملی با علامت مخالف در نقوص باز ترکیب شود، داشته باشد.

**ب - مراکز باز ترکیب:** در صورتی که حامل به دام افتاده با حاملی با علامت مخالف در نقوص بازترکیب شود احتمال بیشتری نسبت به اینکه بطور گرمایی دوباره برانگیخته و به حالت آزاد برود داشته باشد. تفاوت مراکز تله و بازترکیب براین اساس است که وقتی باز ترکیب انجام شود، مقداری گرما بوجود می‌آید.

### ۳-۳-۳- باز ترکیب

انواع باز ترکیب الکترون و حفره در شکل (۳-۳-ج) به تصویر کشیده شده است. الکترون آزاد با حفره آزاد مکن است بطور مستقیم مطابق با گذار (۸) ترکیب شود و انرژی تقریباً به اندازه گاف نواری ماده بصورت یک فوتون از خود گسیل می‌کند. احتمال این گذار معمولاً کم است. همچنین این فرایند ممکن است طور قابل توجهی از طریق مراکز باز ترکیب دیگر انجام شود. یک الکترون گیرافتاده با یک مرکز برانگیخته‌ای حاوی حفره (گذار (۴)) یا یک حفره گیر افتاده با یک مرکز برانگیخته‌ای حاوی یک الکترون (گذار (۱۰)) نیز می‌توانند باز ترکیب شوند.

### ۳-۴- فوتورسانش

رسانش یک ماده بر اثر برخورد نور به آن ممکن است تغییر کند. هنگامی که انرژی فوتون های فرودی بزرگتر از گاف نواری باشند، الکترون ها و حفره ها در نوار رسانش و ظرفیت تولید می شوند که می توانند باعث ایجاد سیگنال فوتورسانش شوند. فوتورسانش با تغییر در رسانش الکتریکی در حالت تاریکی<sup>۱</sup> که به صورت زیر تعریف می شود مربوط می شود [۵۰]:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (۱-۳)$$

که در آن  $e$  بار الکترون،  $n$  و  $p$  چگالی الکترون ها و حفره های آزاد،  $\mu_n$  و  $\mu_p$  به ترتیب تحرک الکترون و حفره می باشد. بر اثر جذب نور رسانش الکتریکی به صورت زیر تغییر می کند:

$$\Delta\sigma = \sigma(\mu_n\Delta n + \mu_p\Delta p) + e(n\Delta\mu_n + p\Delta\mu_p) \quad (۲-۳)$$

در اکثر مواد جمله ی اول در طرف سمت راست معادله بر جمله ی دوم آن غلبه دارد و جمله ی دوم که شامل تغییر تحرک حامل ها است قابل اغماض می باشد. در نتیجه معادله (۲-۳) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\Delta\sigma = \sigma(\mu_n\Delta n + \mu_p\Delta p) \quad (۳-۳)$$

اگر  $f$  و  $\tau$  را به ترتیب شدت برانگیزش و طول عمر حامل ها در نظر بگیریم در این صورت داریم [۵۱]:

$$\Delta n = f\tau_n, \quad \Delta p = f\tau_p \quad (۴-۳)$$

روش دیگر برای توصیف اثر فوتورسانش، تغییر در جریان الکتریکی توسط فوتون های فرودی می باشد که رابطه ی آن به صورت زیر داده می شود [۵۲]:

$$\Delta i = efV_0(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p)\frac{V}{L^2} \quad (۵-۳)$$

در این رابطه  $V_0$  و  $V$  به ترتیب حجم نور نفوذی، فاصله بین الکترودها و ولتاژ اعمالی می باشد.

<sup>۱</sup>. Dark

### ۳-۵- فوتورسانش مواد مختلف

تحقیقات زیادی در خصوص بررسی اثر فوتورسانش توسط گروه گادن<sup>۱</sup> و همکاران انجام شده است بطوریکه عمده کارها روی بلورهای کروماتیک ذاتی<sup>۲</sup> ( بلورهایی هستند که خصوصیات آن ها توسط همان ماده خالص تعیین می شوند و به ناخالصی های وارد شده بستگی ندارند ) و بلورهای کروماتیک غیر ذاتی<sup>۳</sup> ( بلورهایی هستند که رسانش آنها در حالت خالص به تابش نور فرودی بر آنها وابسته نیست اما هنگامی که با عناصر دیگر آلائیده می شوند اثر فوتورسانش در آنها دیده می شود) منتشر شده است [۵۳]. بلورهای کروماتیک ذاتی ضریب شکست بالایی دارند. گادن و پوهل<sup>۴</sup> پی بردند برای اینکه در یک ماده بدون واردکردن مرکز ناخالصی خاصیت فوتورسانش دیده شود بایستی ضریب شکست آن بزرگتر از ۲ باشد. برای بلورهای خالص کروماتیک ذاتی گادن و پوهل باور داشتند که فوتوالکترون ها فقط در نقاط بخصوصی در شبکه بلوری آنها ایجاد می شوند. آنها همچنین بین فوتوجریان های اولیه و ثانویه تمایز قائل شدند. جریان اولیه به برخورد اولیه نور نسبت داده می شود ( یعنی به الکترون های اولیه که توسط نور تولید می شوند) در حالیکه جریان ثانویه به کم شدن موانع الکتریکی توسط جریان اولیه نسبت داده می شود. فوتوجریان اولیه در تک بلورهای بدون عیب و نقص بهتر مطالعه و بررسی شده است. جریان ثانویه توسط موانع درون بلور افزایش می یابد [۵۳].

### ۳-۵-۱- فوتوجریان های اولیه در عایق ها:

وقتی که یک بلور عایق در معرض تابش نور قرار می گیرد، الکترون ها به نوارهای رسانش می روند و سپس آنها آزادانه داخل شبکه بلور تحت یک میدان اعمالی حرکت می کنند و همچنین بارهای مثبت ممکن است در حال تحرک باشند و در فوتوجریان اولیه شرکت کنند. جریان حاصل همانند فوتوالکترون ها مستقل از میدان اعمالی نیست . گاهی اوقات الکترون در حالتهای انرژی وابسته به بلور

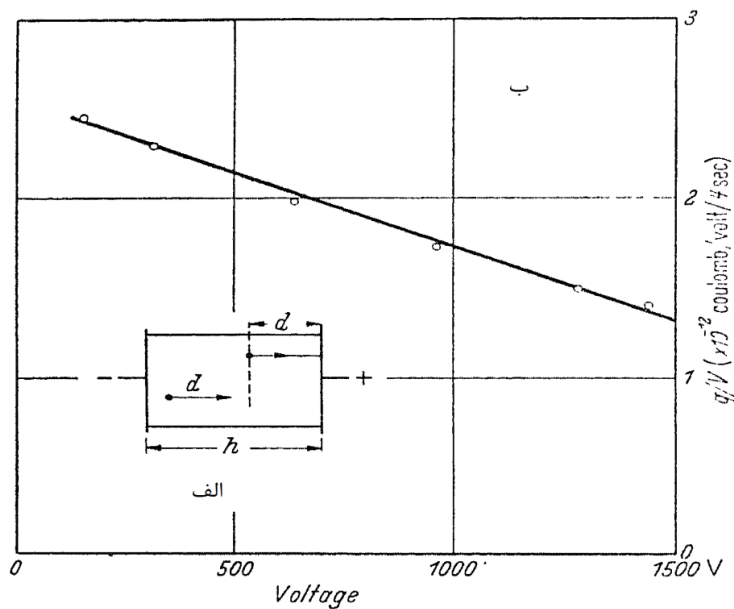
<sup>1</sup>.Gudden

<sup>2</sup>.Idiochromatic

<sup>3</sup>.Allochomatic

<sup>4</sup>.Pohl

به تله می افتد یا با یک حفره مثبت باز ترکیب می شود. فاصله‌ای که الکترون در داخل یک بلور طی می کند، ممکن است از مرتبه ۱ سانتی متر باشد. فاصله طی شده توسط الکترون به سمت آند متناسب با اندازه میدان الکتریکی است یعنی انتقال بار خالص بین الکترودها (و در نتیجه فوتوجریان) متناسب با میدان است. اگر از وجود حفره ها صرف نظر کنیم، واضح است که وقتی که میدان به اندازه کافی بزرگ باشد فوتوجریان به حالت اشباع خواهد رسید و تمام فوتوالکترون‌ها قبل از اینکه به تله بیفتند به سمت آند کشیده می شوند. در ادامه یک معادله بنیادی برای رسم منحنی نسبت جریان به ولتاژ بدست می آوریم. آن قسمتی از بلور که بین الکترودهای موازی که به فاصله  $h$  از هم جدا شده‌اند تحت تابش نور قرار گرفته است را در نظر می گیریم، بطوریکه  $N$  الکترون بر ثانیه بطور یکنواخت سرتاسر سطح بین الکترودها تولید شده‌اند (شکل (۳-۵-الف)) [۵۴].



شکل (۳-۵) (الف) حرکت فوتوالکترون‌ها به سمت کاتد، (ب) منحنی بار الکتریکی - ولتاژ برای الماس [۵۴].

اگر فاصله‌ای که فوتوالکترون به سمت آند طی کند را قبل از اینکه به تله بیفتد  $d$  در نظر بگیریم

بطوریکه این فاصله متناسب با میدان باشد آنگاه  $d = \frac{CV}{h}$  که  $C$  یک ثابت است.

بنابراین الکترون‌هایی که فاصله‌شان از آند بزرگتر از  $d$  باشد و فاصله  $d$  را طی کنند سهمشان در مقدار بار اندازه‌گیری در مدار خارجی برابر با  $N \frac{de}{h} \frac{(h-d)}{h}$  بر ثانیه است. آن الکترون‌هایی که در بین آند و فاصله  $d$  تولید شده‌اند سهم باری بصورت زیر ایجاد می‌کنند [۵۵]:

$$\int_0^d \frac{dx}{h} \frac{dxN}{h} = \frac{d^2 Ne}{2h^2} \quad (۶-۳)$$

بنابراین بار کل انتقالی برابر است با:

$$q = \frac{NeV}{V_0} \left\{ 1 - \frac{d}{2h} \right\} \quad (۷-۳)$$

اگر  $\frac{d}{h} = \frac{V}{V_0}$  باشد که در آن  $V_0$  ولتاژ لازم برای اینکه الکترون در سرتاسر بلور حرکت کند آنگاه

$$q = \frac{NeV}{V_0} \left\{ 1 - \frac{V}{V_0} \right\} \quad (۸-۳)$$

بعضی نتایجی که گروه گادن و همکاران در سال ۱۹۲۱ برای الماس بدست آورده‌اند در شکل (۳-۵-ب) رسم شده است [۵۴]. گروه گادن و همکاران نشان دادند تحت یک میدان الکتریکی برای الماس، فوتوجریان بدست آمده متناسب با تولید الکترون‌ها با هر کوانتای موج می‌باشد. گزارش آنها اشاره شده است که حفره‌های مثبت در شرایط عادی غیر متحرک می‌باشند که می‌توان تحت تابش فرورسرخ آنها را وادار به حرکت نمود. اگر این تابش فرورسرخ همزمان با تابش فوق بنفش اعمال شود فوتوجریان دو برابر می‌شود. همچنین اگر بعد از قطع تابش فوق بنفش، تابش فرورسرخ اعمال شود جریان مکمل یا یک جریان اضافی بدست می‌آید و اعمال تابش فرورسرخ تنها بدون تابش اولیه فرابنفش منجر به تولید فوتوجریان نخواهد شد [۵۶]. گروه جولای<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۱۹۲۵ نشان دادند که برای هر کوانتوم نور جذب شده با طول موج کوچک جریان اولیه ای تولید می‌شود و تقریباً یک کوانتوم نور با طول موج بزرگ بایستی جذب شود تا یک فوتوجریان مثبت داشته باشیم [۵۷]. گروه پوهل و همکارانش در سال ۱۹۲۳ همچنین اصل هم‌ارزی کوانتومی را بیان کردند. آنها تحت شرایط مطلوب پی بردند که با جذب هر کوانتوم نور تابشی، یک الکترون آزاد می‌شود. آنها با استفاده

<sup>۱</sup>.Gyulai



از الماس برای ثابت پلانک عدد  $h = 6.8 \times 10^{-16}$  را بدست آوردند و با استفاده از بلوری حاوی فلز روی به عدد  $h = 7.0 \times 10^{-27}$  دست یافتند که این در توافق بسیار بهتری با مقدار ثابت پلانک می باشد [۵۸]. اندازه‌گیری‌های انجام شده روی ژرمانیوم توسط گروه گاچر<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۱۹۵۰ نشان داد که برای این ماده یک الکترون و یک حفره مثبت برای هر کوانتوم نور جذب شده تولید می‌شود [۵۹]. فوتوجریان در الماس باعث بوجود آمدن اثر هال شد و این اثر هال توسط گروه لنز<sup>۲</sup> و همکاران اندازه‌گیری شد. از بزرگی اثر هال توانستند تحرک فوتوالکترون‌ها را بدست بیاورند. اگر حفره‌های مثبت تولید شده تحت تابش نور، غیرمتحرک باشند یک بار فضایی در بلور بوجود می‌آید و فوتوجریان تولید شده با زمان کاهش می‌یابد [۶۰].

### ۳-۵-۲ - فوتورسانش در نیمرساناها

اندازه‌گیری اثر فوتورسانش در نیمرساناها بیانگر این واقعیت است که خاصیت فوتورسانش در نیمرساناها یک خاصیت ذاتی می‌باشد و بطور کلی توجهی به جدایی و تفاوت بین جریان‌های اولیه و ثانویه نشده است. برای مثال گروه کاهلر<sup>۳</sup> و همکاران در اندازه‌گیری‌هایشان روی  $\text{MoS}_2$  (سولفید مولیبدن) نشان دادند که با تابش نور زمان پاسخ حدود ۵ دقیقه می‌باشد [۶۱]. گروه گادن و همکاران نشان دادند که یک زمان پاسخ بزرگی در  $\text{CdS}$  وجود دارد. همچنین آنها نشان دادند که منحنی طیف حساسیت برای  $\text{HgS}$  بطور آهسته مطابق با هر دو جریان اولیه و ثانویه تغییر می‌کند. جریان‌های ثانویه را می‌توان با اندازه‌گیری‌های سریع یعنی با تابش پالسی بطور شگفت‌انگیزی کاهش داد. تفاوت عمده بین فوتورسانش در نیمرساناها و عایق‌ها ناشی از تعداد الکترون‌های نوار رسانش در غیاب تابش فرودی می‌باشد. اندازه‌گیری‌های اثر هال در اکسید مس نشان داد که اثر پرتوافکنی بدون تغییر تحرک باعث افزایش تعداد حامل‌های جریان می‌شود. یعنی تحرک فوتوالکترون‌ها با الکترون‌های

<sup>1</sup>. Goucher

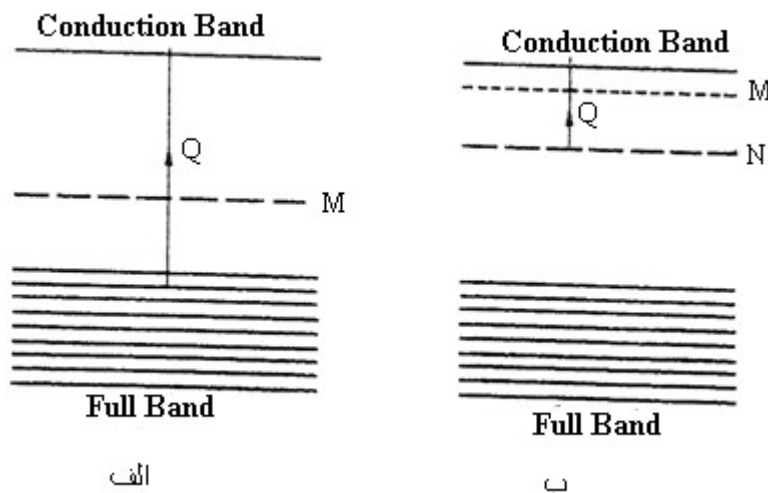
<sup>2</sup>. Lenz

<sup>3</sup>. Kahler

برانگیخته از طریق گرما یکسان است. انرژی گرمایی در نیمرساناها به اندازه کافی نیست تا تعداد قابل توجهی الکترون‌ها به سطوح رسانش بروند و آن طول موج‌هایی که باعث خاصیت فوتورسانش در فوتورساناها می‌شوند معمولا در محدوده‌ی فرسرخ قرار دارند.

### ۳-۵-۳ - زمان پاسخ و رابطه فوتوجریان با شدت

محاسباتی بر اساس آهنگ ایجاد فوتوجریان و رسیدن آن به حالت پایا انجام شده است که این محاسبات بر پایه بازترکیب فوتوالکترون‌ها با حفره‌های مثبت یا با مراکز گیرانداز می‌باشد. وقتی که ناخالصی‌های دهنده و پذیرنده خالی یا نیمه پر باشند بصورت مراکز تله عمل می‌کنند. در شکل (۳-۳-الف) یک نیمرسانا با  $M$  سطح ناخالصی بر سانتیمتر مکعب نزدیک نوار پر نشان داده شده است [۵۵].



شکل (۳-۶) یک طرح شماتیک از نوارهای انرژی نیمه رسانا [۵۵].

تحت تابش نور، فوتوالکترون‌ها با آهنگ  $Q$  برحسب سانتیمتر مکعب بر ثانیه از نوار پر به نوار رسانش می‌روند. فرض کنیم که در ابتدا  $n'$  الکترون سطوح پذیرنده را پر کرده باشند بطوریکه  $n'$  حفره در نوار پر ایجاد شده است و نوار رسانش خالی باشد.

اگر  $B$  ضریب باز ترکیب و  $n$  چگالی فوتوالکترون ها در نوار رسانش باشند برای زمانی که افزایش سیگنال داریم آهنگ افزایش فوتوالکترون ها با رابطه ذیل داده می شود [۵۵]:

$$\frac{dn}{dt} = Q - Bn(n + n' + M - n') = Q - Bn(n + M) \quad (۹-۳)$$

این معادله در صورتی قابل قبول است که برای حفره ها در هر دو نوار انرژی پر و سطوح پذیرنده ضریب باز ترکیب یکسان داشته باشیم.

اگر  $n_1$  چگالی الکترون های رسانش در حالت تعادل باشد در آن صورت داریم:

$$\frac{dn}{dt} = 0 = Q - Bn_1(n_1 + M) \quad (۱۰-۳)$$

$$\therefore n_1(n_1 + M) = Q/B \quad (۱۱-۳)$$

بنابراین برای سیگنال های کوچک با  $n_1$  کوچکتر از  $M$  چگالی فوتوالکترون ها بصورت زیر می باشد:

$$n_1 = Q/BM \quad (۱۲-۳)$$

که نشان می دهد بین  $n_1$  و  $Q$  یک رابطه خطی وجود دارد.

چون فوتوجریان با  $n_1$  متناسب است و  $Q$  با توان تابشی در نتیجه فوتوجریان بایستی با توان تابشی متناسب باشد.

چون معمولاً در نیمرساناها سطوح انرژی وابسته به ناخالصی داریم و بنابراین همیشه امکان کوچک بودن  $n_1$  در مقابل  $M$  وجود دارد، در این صورت هنگامی که سیگنال به اندازه کافی کوچک باشد پاسخ فوتوجریان با توان تابشی خطی خواهد بود.

برای سیگنال های بزرگ با  $n_1$  بزرگتر از  $M$  معادله ی بالا بصورت زیر خواهد بود [۵۵]:

$$n_1^2 = Q/B \quad \text{یا} \quad n_1 = (Q/B)^{\frac{1}{2}} \quad (۱۳-۳)$$

بنابراین برای سیگنال های بزرگ فوتوجریان با جذر توان تابشی متناسب می باشد.

نتایج مشابهی برای رابطه ی سیگنال - شدت توسط گروه پیک<sup>۱</sup> و همکاران بدست آمده است [۶۲].  
 گروه اسمیت<sup>۲</sup> و همکاران با اندازه گیری هایی روی کادمیوم سولفید نشان دادند که فوتوجریان در  
 شدت های کم بطور خطی با انرژی تغییر می کند، ولی در شدت های بالا با جذر توان تابش رابطه  
 دارد [۶۳].

برای اکثر مواد خالص M مقدار کوچکی دارد و بصورت خطی با توان تغییر می یابد و در فوتوجریان  
 های بسیار کوچک از حالت خطی به حالت جذری تغییر می یابد. به عبارت دیگر وقتی که مقدار M  
 بزرگ باشد فوتوجریان باید بصورت خطی با توان تابشی تغییر کند و این خطی بودن تا ماکزیمم توان  
 تابشی ادامه دارد.

با انتگرال گیری از معادله (۹-۳) بدست می آید:

$$\frac{n_1 - n}{n_1 + n + M} = \frac{n_1}{n_1 + M} \exp \{-B(M + 2n_1)t\} \quad (۱۴-۳)$$

در صورتیکه  $n_1$  کوچکتر از M:

$$\frac{n}{n_1} = 1 - \exp(-B Mt) \quad (۱۵-۳)$$

زمان پاسخ یعنی زمانی که سیگنال به مقدار  $(1 - 1/e)$  ماکزیمم آن می رسد، مقدار

$$\tau = 1/BM$$

دارد. در حالت تاریکی الکترون ها بطور گرمایی با آهنگ A برسانتیمتر مکعب بر ثانیه

برانگیخته می شوند در اینصورت مقداری رسانش ذاتی در حالت تاریکی داریم، آنگاه معادله ی (۹-۳)

بصورت زیر تغییر می یابد [۵۵]:

$$\frac{dn}{dt} = A + Q - Bn(n + m) \quad (۱۶-۳)$$

$$A = Bn_0(n_0 + M)$$

در این رابطه  $n_0$  چگالی الکترون های رسانش در حالت تاریکی می باشد.

با قرار دادن  $\Delta n = n - n_0$  داریم.

<sup>۱</sup>. Pick  
<sup>۲</sup>. Smith

$$\frac{dn}{dt} = Q - B\Delta n(\Delta n + x) \quad (17-3)$$

که  $x = M + 2n_0$  می باشد.

بنابراین برای سیگنال های کوچک ( $\Delta n$  کوچکتر از  $x$ ) مقدار پایدار  $\Delta n$  با رابطه ی زیر بدست می آید به طوریکه فوتوجریان مانند قبل متناسب با توان تابشی خواهد بود [۵۵].

$$\Delta n_1 = Q/Bx \quad (18-3)$$

برای سیگنال های بزرگ  $\Delta n$  بزرگتر از  $x$ ،  $\Delta n_1^2 = B/Q$ ، چنانکه در سطوح بالا به رابطه  $^{1/2}$  (توان تابشی) خواهیم رسید.

با انتگرالگیری از معادله ی (۱۷-۳) داریم:

$$\frac{\Delta n_1 - \Delta n}{\Delta n_1 + \Delta n + x} = \frac{\Delta n_1}{\Delta n_1 + x} \exp \{-B(x + 2\Delta n_1)t\} \quad (19-3)$$

بنابراین هنگامی که  $\Delta n_1$  کوچک باشد :

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n} = 1 - \exp(-Bxt) \quad (20-3)$$

و زمان پاسخ بصورت زیر بدست می آید:

$$\tau = 1/Bx = 1/B(M + 2n_0) \quad (21-3)$$

در نتیجه با افزایش  $n_0$  زمان پاسخ و  $\Delta n_1$  کاهش می یابند.

بین زمان پاسخ و  $\Delta n_1$  رابطه ی ساده  $\Delta n_1 = Q\tau$  برقرار است که توسط گروه لاشکارو<sup>۱</sup> و همکاران گزارش شده است [۶۴].

با افزایش دما  $n_0$  افزایش می یابد و این افزایش در محدوده رسانش ذاتی سریع می باشد، بطوریکه هم  $\tau$  و هم سیگنال با گرما کاهش می یابد. برای سلول تلوریوم حساسیت باافزایش دما از دمای هوای مایع تا دمای اتاق به طور شگفت انگیزی کاهش می یابد. تغییرات مشابهی برای سلول ژرمانیوم در

<sup>۱</sup> . Lashkarov

حساسیت توسط گروه بکر<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش شده است [۶۵]. فوتوولتاژ به دست آمده از سلول حاصل بین دمای ۱۰۰K و ۲۹۰K و با ضریب ۱۰<sup>۴</sup> کاهش می یابد، در حالیکه زمان پاسخ از ۱۵۰۰μs به کمتر از ۱۲μs افت می کند.

تغییرات دما مشابه زمان پاسخ و حساسیت برای سولفید سرب توسط گروه موس<sup>۲</sup> و همکاران گزارش شده است، در حالیکه گروه ریکین<sup>۳</sup> و همکاران برای اکسید مس نشان دادند که زمان پاسخ بطور نمایی مانند مقاومت ویژه با عکس دما یعنی  $\tau \propto 1/\sigma \propto \exp(E/2KT)$  تغییر می کند [۶۶].

وقتی که فوتوالکترتون ها در سطوح ناخالصی دهنده ایجاد می شوند معادله های یکسانی برای یک نیمرسانا به کار برده می شوند. به عنوان مثال در شکل (۳-۶-ب) نشان داده شده است که اگر  $N$  سطح انرژی در حالت تاریکی کاملاً پر شده باشند،  $M$  الکترون بین نوار رسانش و  $M$  سطح شرکت می کنند. بنابراین در اینجا معادله زیر برقرار است [۵۵]:

$$\frac{dn}{dt} = Q - B(n + M) \quad (۲۲-۳)$$

که با معادله (۳-۹) یکسان است. در هریک از موارد اشاره شده اگر ضرایب باز ترکیب متفاوت برای سطوح مختلف به کار برده شوند رفتار پیچیده تر خواهد شد.

### ۳-۶- خواص فوتورسانش در نانو لوله های کربنی

با توجه به ویژگی های منحصر بفرد نانو لوله های کربنی، در حال حاضر تحقیقات زیادی بر روی خواص اپتیکی نانو لوله های کربنی و کاربردشان در اپتیک و اپتوالکترونیک در حال انجام است. یکی از پدیده های جالب توجه در این مواد اثر فوتورسانش است. این اثر در سلول های خورشیدی، فوتوآشکارسازها و وسایل اپتوالکترونیکی دیگر مشاهده شده است.

<sup>1</sup> . Becker

<sup>2</sup> . Moss

<sup>3</sup> . Ryvkin

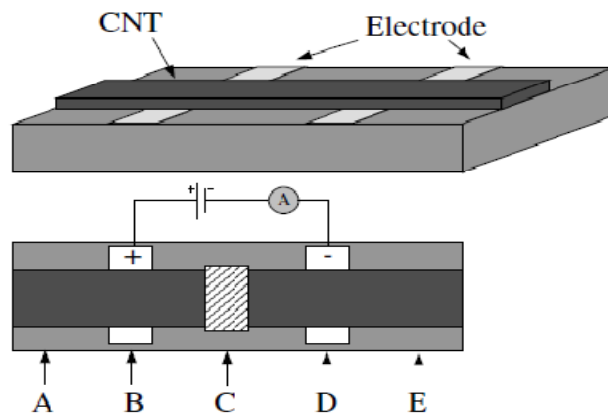
### ۳-۶-۱- خواص فوتورسانش نانو لوله های کربنی تک دیواره

گروه شاکسین<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ گزارش در خصوص اثر فوتورسانش در نانو لوله های کربنی تک دیواره با نور لیزر ارائه کرده اند [۶۷]. آن ها ابتدا یک ورقه از نانو لوله های کربنی تک دیواره به ابعاد ۲ میلیمتر در ۲۰ میلیمتر را روی الکترودهای پلاتین انباشت کردند. سپس با لیزری به طول موج ۸۰۸ نانومتر اثر فوتورسانش در نانو لوله های کربنی تک دیواره و پارامترهای مؤثر بر آن را بررسی کرده اند که در ادامه به بعضی از نتایج این گزارش پرداخته ایم.

### ۳-۶-۱-۱- اثر مکان روی فوتورسانش

شکل (۳-۷) نمایی از ورقه ی نانو لوله های کربنی انباشت شده روی الکترودهای پلاتین و پنج مکان مختلفی (A-E) که در معرض تابش نور لیزر قرار داده شد را نشان می دهد. شدت تابش اعمالی توسط لیزر ۸۰ میلی وات بود و یک ولتاژ کوچک ۱۰۰ میکروولت نیز اعمال شد به طوریکه جریان کمی به مقدار ۲۲ میکروآمپر در نمونه برقرار گردید. با تابش نور لیزر در مکان های مختلف، افزایش و کاهش فوتوجریان داشتند. وقتی که مکان B (بالای الکترودهای مثبت روی نانو لوله ها) را در معرض تابش لیزر قرار دادند فوتوجریان به طور ناگهانی از ۲۲ میکروآمپر به ۱۷۵ میکروآمپر افزایش یافت (یک افزایش ۸ برابری). در حالیکه با تابش لیزر در مکان D (بالای الکترودهای منفی روی نانو لوله ها)، کاهش ناگهانی فوتوجریان از ۲۲ میکروآمپر به ۰.۹۰ میکروآمپر مشاهده گردید. با تابش نور لیزر یک پتانسیل داخلی در فصل مشترک نانو لوله و الکترودها به وجود می آید که الکترون ها را به سمت الکترودهای منفی کشاند و حفره ها در نانو لوله ها باقی می مانند. این بررسی نشان می دهد که تابش نور روی الکترودهای مثبت، باعث افزایش جریان مستقیم می شود در حالیکه تابش نور روی الکترودهای منفی، باعث افزایش جریان معکوس می گردد.

<sup>۱</sup>. Shaoxin

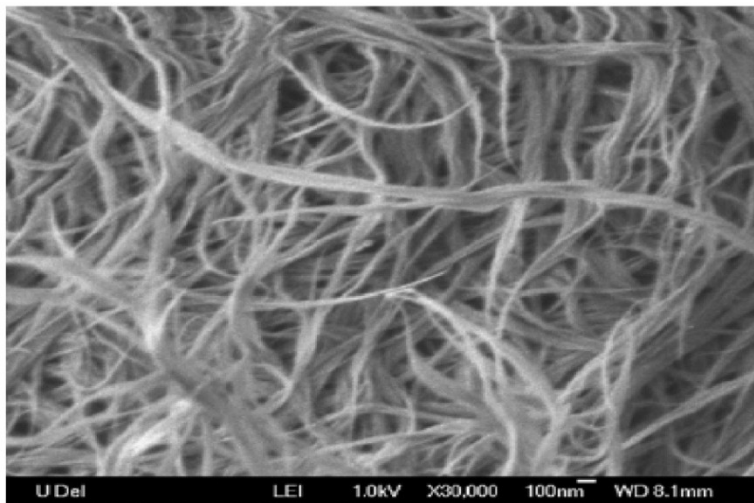


شکل (۷-۳) نمایی از ورقه نانو لوله های کربنی تحت آزمایش [۶۷].

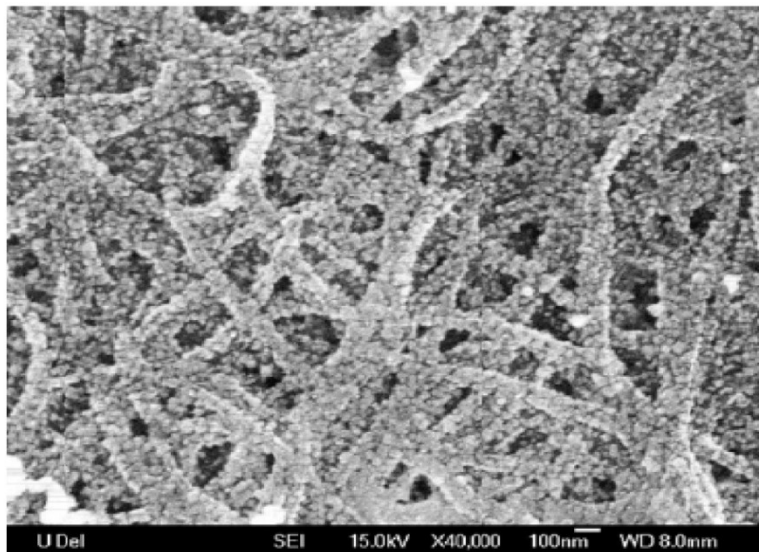
### ۳-۶-۱-۲- اثر سطح تماس روی فوتورسانش

برای بررسی اثر سطح تماس روی فوتورسانش، سه نمونه مختلف توسط این گروه تهیه شد. نمونه ۱ و ۲ را به ترتیب به مدت ۵ و ۲۰ دقیقه آبکاری کردند و سطح تماس بین الکتروود و نانو لوله افزایش دادند. نمونه ۳ نیز بدون آبکاری رشد داده شد. شکل (۸-۳) تصویر SEM ورقه ی نانو لوله های کربنی تک دیواره و آبکاری شده را نشان می دهد [۶۷]. شرایط آزمایش برای هر سه نمونه یکسان بود. در مقایسه با نمونه ۱، در نمونه ۲ و نمونه ۳ به ترتیب افزایش ۲ و ۸ برابری فوتوجریان مشاهده شد. دلیل این افزایش این است که در نمونه آبکاری شده سطح دسترس الکتروود برای فوتوحامل ها قبل از بازترکیب بیشتر شده و جدایی بار آسان تر صورت می گیرد.





(الف)

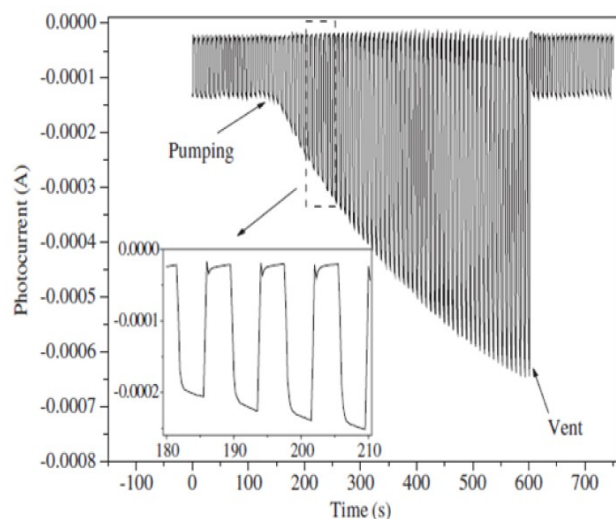


(ب)

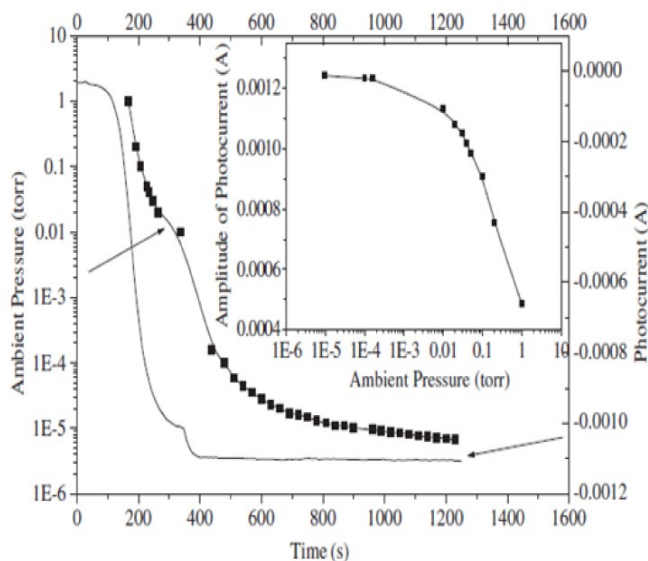
شکل (۸-۳) (الف) تصویر SEM ورقه نانولوله های کربنی تک دیواره (ب) و ورقه نانولوله های کربنی تک دیواره بعد از آبکاری [۶۷].

### ۳-۱-۶-۳- اثر فشار محیط روی فوتورسانش

گروه شاکسین و همکاران اثر فشار محیط را برای نمونه ۳ بررسی کردند. الکتروود منفی را در معرض تابش نور لیزر قرار دادند و با افزایش خلا تا  $10^{-6}$  تور مشاهده کردند که فوتوجریان حدود ۶ برابر افزایش می یابد.



(الف)



(ب)

شکل (۹-۳) اثر فشار محیط روی فوتوجریان ورقه های نانو لوله (الف) اندازه گیری های فوتوجریان در هنگام ایجاد خلا و وارد شدن هوا (ب) اندازه گیری های فوتوجریان ورقه های نانو لوله در حین پمپ کردن [۶۷].

شکل (۹-۳-الف) نشان می دهد که با ایجاد خلا بالا، فوتوجریان بطور قابل توجه ایی افزایش می یابد و در موقع وارد شدن هوا به محیط، فوتوجریان به حالت اولیه می گردد. در شکل (۹-۳-ب) نشان داده شده که با رسیدن فشار محیط به  $10^{-6}$  تور، فوتوجریان تولید شده حدود ۱۲۰۰ میکروآمپر می باشد.

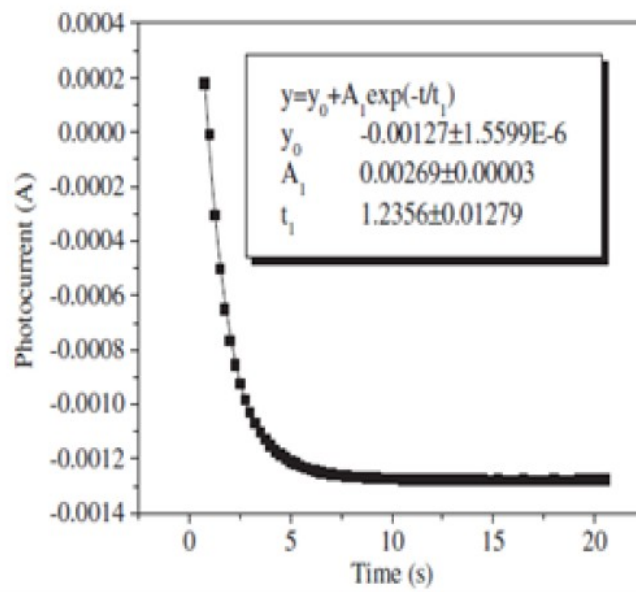
### ۳-۶-۱-۴ - رابطه فوتوجریان با زمان

با تابش نور لیزر بالای الکتروود منفی برای نمونه آبرکاری شده در خلا (۱ میلی تور) آنها پاسخ دینامیکی فوتوجریان را اندازه گرفتند. در شکل (۳-۱۰) افزایش فوتوجریان با تابش نور و کاهش فوتوجریان با خاموش کردن نور لیزر نشان داده شده است. در هر دو منحنی داده ها را با تابع نمایی زیر برازش کردند.

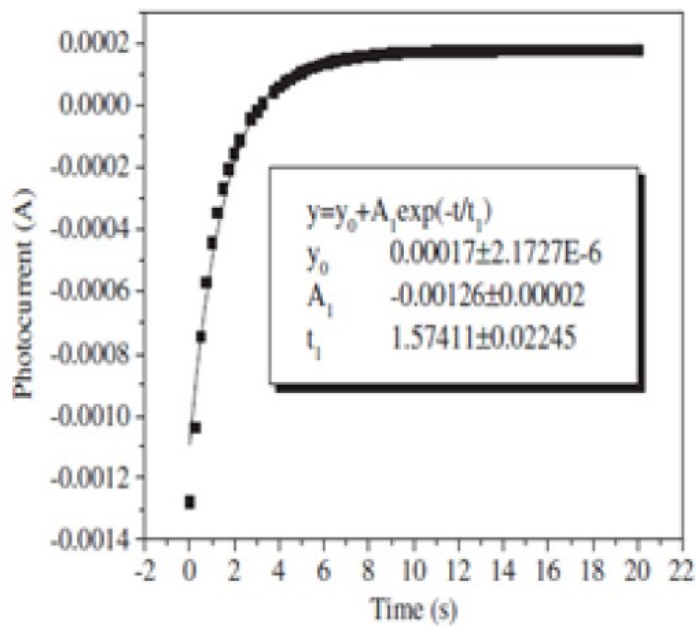
$$I = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \quad (۳-۲۳)$$

ثابت زمانی در معادله (۳-۲۳) برای منحنی شکل (۳-۱۰-الف)  $1/2$  ثانیه و برای منحنی شکل (۳-

۱۰-ب)  $1/6$  ثانیه می باشد.



(الف)



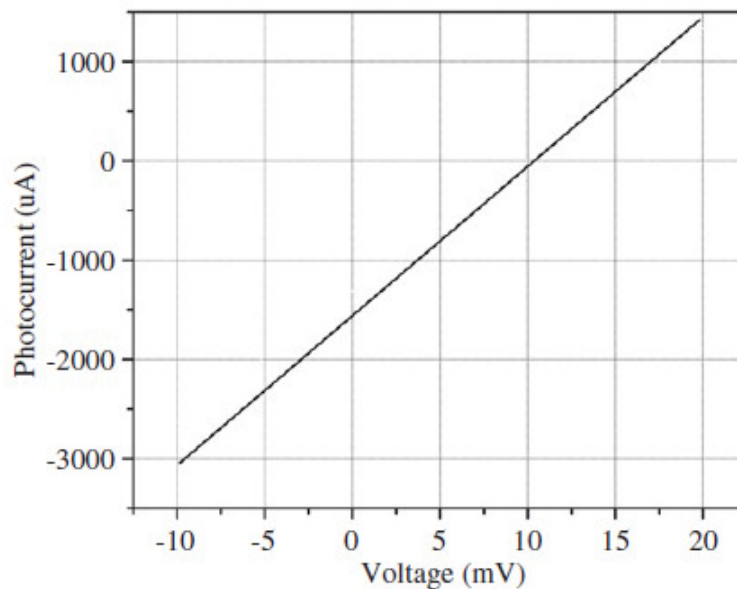
(ب)

شکل (۳-۱۰) پاسخ دینامیکی از فوتوجریان به عنوان تابعی از زمان (الف) با شروع تابش لیزر (ب) و قطع تابش لیزر

[۶۷].

### ۳-۶-۱-۵ - مشخصه ولتاژ - جریان

در ادامه این گروه مشخصه  $V-I$  نمونه تحت شدت ثابت  $157\text{mW}$  در خلا و در مکان تابش بالای الکتروود منفی را بررسی کردند. در شکل (۱۱-۳) منحنی ولتاژ - فوتوجریان مربوط به این بررسی نشان داده شده است.



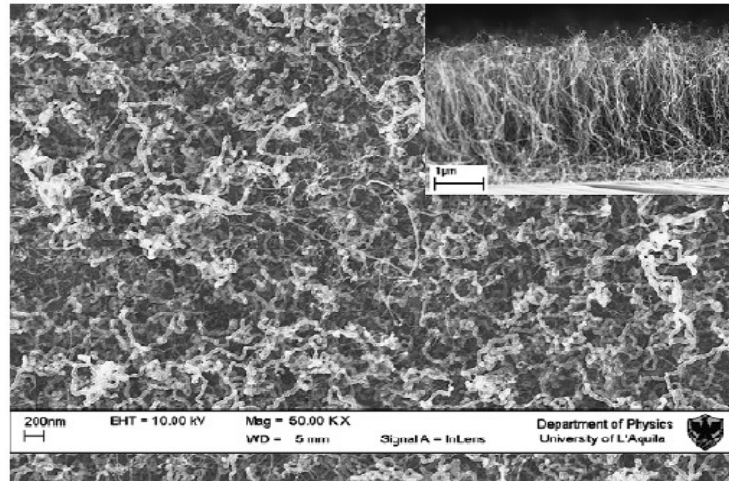
شکل (۱۱-۳) نمودار فوتوجریان با ولتاژ برای نانو لوله های کربنی تک دیواره [۶۷].

### ۳-۶-۲ - خواص فوتورسانش نانو لوله های کربنی چند دیواره

گروه کاسیا<sup>۱</sup> و همکارانش به بررسی فوتورسانش نانو لوله های کربنی چند دیواره با منبع نور سفید (لامپ هالوژن) پرداختند [۶۸]. آنها نانو لوله های کربنی چند دیواره را روی زیر لایه یاقوت کبود به روش انباشت بخار شیمیایی رشد دادند. سپس دو الکتروود طلا که ۴ میلیمتر طولشان بود با روش اسپاترینگ به فاصله ۴ میلیمتر از هم روی نانو لوله ها انباشت کردند. تمام سطح نمونه را با استفاده از یک لامپ تنگستن به عنوان منبع نور سفید در معرض تابش قرار دادند. شکل (۱۲-۳) تصویر SEM

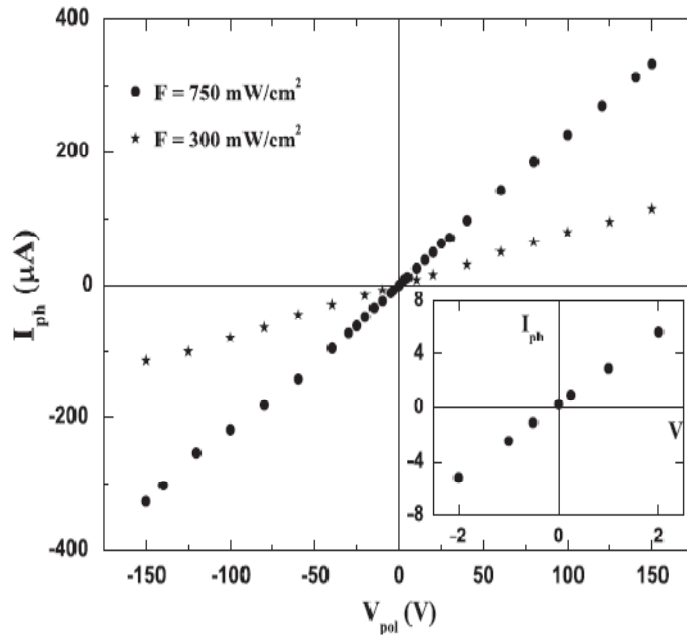
<sup>۱</sup>. Coscia

نانو لوله های کربنی چند دیواره استفاده شده توسط این گروه را نشان می دهد. همانطور که شکل ضمیمه نشان می دهد نانو لوله ها در جهت عمود بر سطح زیر لایه رشد کرده اند.

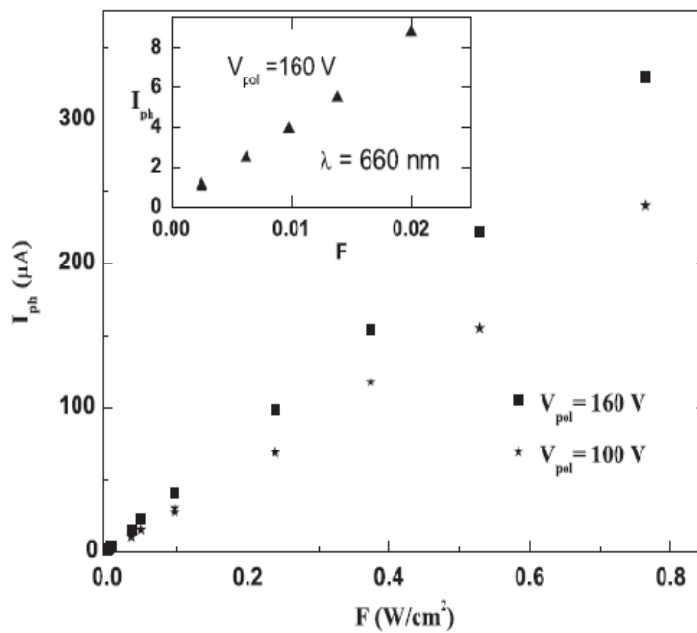


شکل (۱۲-۳) تصویر SEM نانو لوله های کربنی چند دیواره [۶۸].

در این بررسی آنها با اعمال ولتاژ در محدوده  $-160$  ولت تا  $+160$  ولت یک جریان تاریکی در نمونه برقرار کردند. سپس با تابش نور سفید به تمام سطح نمونه افزایش جریان مشاهده شد. منحنی فوتوجریان بر حسب ولتاژ بایاس تحت شدت ثابت در شکل (۱۳-۳) نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که با افزایش ولتاژ از  $-160$  ولت تا  $+160$  ولت فوتوجریان بصورت خطی از حدود  $-400$  میکروآمپر تا حدود  $+400$  میکروآمپر افزایش می یابد. همچنین شکل ضمیمه (۱۳-۳) نشان می دهد که با اعمال ولتاژ های کوچکتر در محدوده  $-2$  ولت تا  $+2$  ولت، فوتوجریان از  $-8$  میکروآمپر تا  $+8$  میکروآمپر بصورت خطی افزایش می یابد. آنها به ازای یک ولتاژ ثابت رابطه شدت تابشی بر حسب فوتوجریان را بررسی کردند که نتایج آن در شکل (۱۴-۳) نشان داده شده است. در ولتاژ ثابت  $160$  ولت با افزایش توان تابشی از صفر تا  $0/8$  وات بر سانتیمتر مربع، فوتوجریان از صفر تا حدود  $400$  میکروآمپر افزایش یافت. همچنین در ولتاژ  $100$  ولت، با افزایش توان تابشی در محدوده صفر تا  $0/8$  وات بر سانتیمتر مربع، فوتوجریان از صفر تا حدود  $250$  میکروآمپر افزایش یافت.



شکل (۱۳-۳) فوتوجریان تولید شده با منبع نور سفید تحت ولتاژهای مختلف در شدت ثابت [۶۸].



شکل (۱۴-۳) فوتوجریان تولید شده با منبع نور سفید نسبت به شدت های مختلف [۶۸].

فصل چهارم

# روش کار و نتایج



## مقدمه

در این پایان نامه با توجه به اهمیت کاربردهای نانو لوله های کربنی در اپتیک و اپتوالکترونیک به مطالعه اثر فوتورسانش در آن پرداخته شده است. چون این اثر، پایه و اساس کار وسایل اپتوالکترونیک مانند سلول های خورشیدی، فوتوآشکارسازها و وسایل اپتوالکترونیکی دیگر می باشد. مطالعه فوتورسانش در نانو لوله های کربنی این امکان را به ما می دهد تا با در نظر گرفتن پارامترهای مختلف، ساختارهای هوشمند بسازیم. در ادامه به روش انجام آزمایش و تحلیل نتایج به دست آمده اشاره می کنیم.

## ۴-۱- وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز

در این بخش وسایل و موادی را که برای انجام این پایان نامه استفاده شده است معرفی می شوند.

### ۴-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

✓ نانولوله های کربنی چند دیواره پژوهشگاه صنعت نفت که به روش روشنت بخار شیمیایی رشد داده شده است.

✓ فنانترن ۹۷ % شرکت مرک

✓ اتیلن گلیکول دی متیل اتر شرکت مرک

✓ فلز پتاسیم

✓ فلز لیتیم

✓ اتانول

✓ آب دوبار تقطیر

✓ نقره

- ✓ پتاسیم سیانید
- ✓ نیترات نقره
- ✓ کربنات پتاسیم
- ✓ نیترات منیزیم ۶ آبه

#### ۴-۱-۲- وسایل و تجهیزات مورد نیاز

- ✓ دستگاه فوتولتائیک
- ✓ سانتریفیوژ
- ✓ همزن مغناطیسی
- ✓ اولتراسونیک
- ✓ ترازوی دیجیتالی
- ✓ دستگاه آون
- ✓ بیو آمپرومتر
- ✓ وسایل مورد نیاز دیگر از جمله مگنت، بشر، بالون، سرنگ، لوله آزمایش ، الکتروود پلاتین، مولتی متر، منبع تغذیه

#### ۴-۲- آلائیده کردن نانولوله های کربنی چند دیواره با فلزات قلیایی پتاسیم و

##### لیتیم

همانطور که قبلا اشاره شد با آلائش نانو لوله های کربنی با فلزات قلیایی این مواد به نانو لوله های کربنی نوع n تبدیل می شوند. در این آزمایش پتاسیم و لیتیم به عنوان مواد آلاینده ، فنانترن به عنوان یک مولکول غیر قطبی و اتیلن گلیگول دی متیل اتر به عنوان حلال قطبی استفاده شده است.

#### ۴-۲-۱- تهیه محلول ۰/۲ مولار فنانترن

محلول مورد استفاده برای آرایش نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص، فنانترن ۰/۲ مولار می باشد. برای تهیه این محلول ۰/۲۱۲ گرم فنانترن را در مقداری اتیلن گلیکول دی متیل اتر حل کرده و به حجم ۲۰ میلی لیتر رساندیم.

#### ۴-۲-۲- روش انجام آزمایش آرایش نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص

بعد از تهیه محلول ۰/۲ مولار، مقدار ۱۰۰ میلی گرم فلز قلیایی (پتاسیم و یا لیتیم) و در نهایت ۵۰ میلی گرم نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص به آن اضافه شد. در مرحله بعد محلول نهایی را داخل بالون ریخته و این محلول روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق با دور ۴۰۰ rpm برای مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. در مرحله بعد نانو لوله های کربنی چند دیواره آلائیده را با دستگاه سانتریفیوژ جدا کرده و سپس با اتانول و آب مقطر شستشو دادیم.

#### ۴-۳- تهیه فوم نقره به عنوان زیر لایه

برای تهیه نمونه مورد نظر ابتدا زیرلایه آن را آماده می کنیم. برای زیرلایه در این پایان نامه از فوم نقره استفاده شد که در زیر به طرز ساخت آن اشاره می شود.

#### ۴-۳-۱- تهیه فوم نقره

برای تهیه فوم نقره از یونولیت (مخصوص ظروف یک بار مصرف) استفاده شد سپس با روش کند و پاش روی آن یک لایه نقره با ضخامت تقریباً ۱۰۰ نانومتر انباشت شد.

#### ۴-۳-۲- آبکاری نقره

برای اینکه در مراحل بعدی آزمایش، فوم نقره خراب نشود و همچنین بتوانیم آن را از یونولیت جدا کنیم و یک زیرلایه نازک نقره داشته باشیم فوم نقره را با فرایند الکترولیز بصورت زیر آبکاری شد.

#### ۴-۳-۱- تهیه محلول آبکاری

برای تهیه محلول مورد نظر برای عملیات آبکاری ابتدا مواد زیر تهیه شدند:

۲/۲ گرم پتاسیم سیانید (KCN)

۲/۲ گرم کربنات پتاسیم ( $K_2CO_3$ )

۱/۸ گرم نیترات نقره ( $AgNO_3$ )

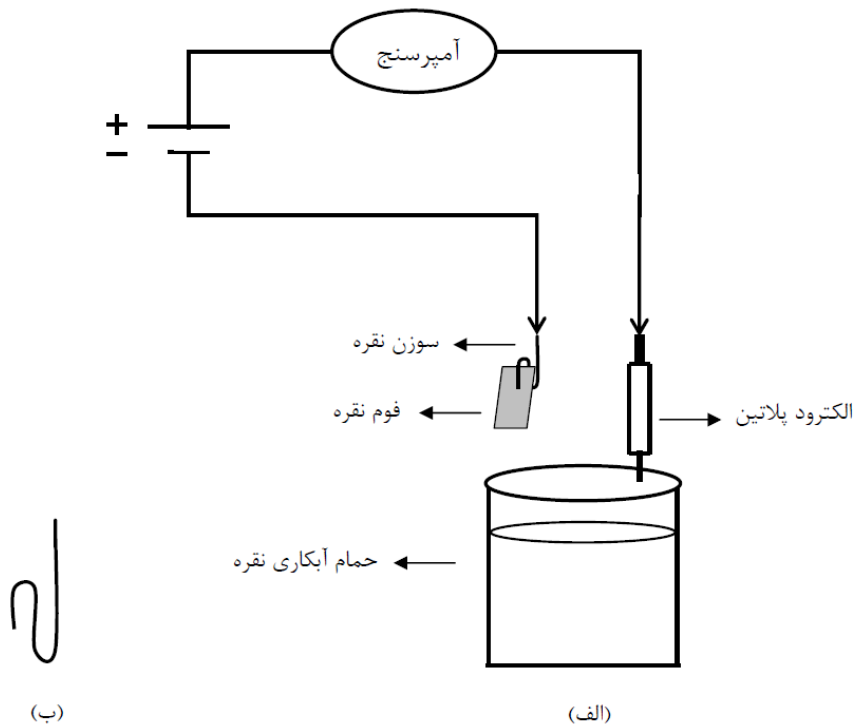
سپس با ترکیب این مواد در آب دوبار یونیزه حجم محلول را به ۱۰۰cc رساندیم.

#### ۴-۳-۲- روش انجام آزمایش آبکاری فوم نقره

محلول آبکاری را داخل بشر ریختیم و سپس به منظور یکنواخت و همگن نشستن یون های نقره روی سطح فوم آن را روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا در حین آبکاری محلولی یکنواخت داشته باشیم. الکتروود پلاتین و فوم نقره را به ترتیب الکترودهای آند و کاتد قرار دادیم. فوم نقره توسط یک سوزن از جنس نقره که طرح شماتیکی از آن در شکل (۴-۱-ب) آمده است، مطابق شکل (۴-۱-الف) به سیستم آبکاری متصل شد. آبکاری به مدت یک ساعت با ولتاژ ۳/۵ ولت انجام شد. در حین آبکاری نقره، یون های نقره از داخل محلول بر سطح فوم نقره می نشیند. در پایان، یک فوم نقره با ابعاد یک در دو سانتی متر به عنوان الکتروود کار خواهیم داشت.

در هنگام انجام این کار به نکات مهمی توجه شد. قبل از آنکه فوم نقره را داخل محلول آبکاری نقره قرار دهیم، بوسیله اهم متر اتصال سوزن نقره و فوم نقره را امتحان می کنیم. مقاومتی که اهم متر نشان می دهد باید صفر و یا در حدود صفر باشد. در غیر این صورت ممکن است اتصال قطع باشد و

اگر فوم نقره داخل محلول قرار گیرد، جریان از آن عبور نکرده و فوم خراب می شود. همچنین سوزن نقره نباید با محلول آبکاری تماس پیدا کند، چون در این صورت نقره های داخل محلول به جای اینکه روی فوم بنشینند، روی سوزن خواهند نشست.



شکل (۱-۴) نمایی از (الف) سیستم آبکاری نقره و (ب) سوزن نقره

#### ۴-۳-۲-۳- حل شدن یونولیت در حلال تترا هیدروفوران (THF)

پس از انجام فرایند آبکاری نقره، فوم از محلول آبکاری بیرون آوردیم و آن را با آب دوبار تقطیر شستشو دادیم. سپس آن را در حلال THF قرار دادیم تا یونولیت حل شده و از فوم نقره جدا شود. بدین ترتیب فوم نقره آماده شد.

#### ۴-۴- نشاندن نانولوله های کربنی روی فوم نقره با استفاده از روش الکتروفورز

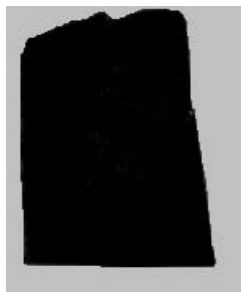
الکتروفورز روش مفیدی برای ساخت لایه ای بزرگ از نانو لوله های کربنی با همگنی بالا و یکنواخت می باشد. با تکنیک الکتروفورز می توان در کوتاهترین زمان، لایه ای نازک با یکنواختی بالا روی زیر لایه انباشت کرد. در اینکار با استفاده از روش الکتروفورز روی فوم نقره لایه ای نازک از نانو لوله های کربنی روی فوم نقره انباشت شد. بطوری که چسبندگی قوی بین زیر لایه و نانو لوله ها وجود داشته باشد. برای اینکار از اتانول به عنوان حلال و منیزیم نیترات ۶ آبه برای باردار شدن نانو لوله های کربنی استفاده شد.

#### ۴-۴-۱- تهیه سوسپانسیون نانو لوله های کربنی

ابتدا ۸ میلی گرم نانو لوله های کربنی به ۳۰ میلی لیتر اتانول اضافه کرده و داخل دستگاه قرار داده تا به مدت ۳۰ دقیقه در آن پخش شود. برای انباشت آسان تر نانو لوله ها روی زیر لایه، حدود ۰/۰۲ تا ۰/۰۲ گرم منیزیم نیترات ۶ آبه به محلول اضافه شد.

#### ۴-۴-۲- انباشت لایه ای از نانو لوله های کربنی روی فوم نقره

در نهایت برای تهیه نمونه ی مناسب به منظور انجام آزمایش های فوتورسانش که بایستی هر دو طرف فوم نقره با نانولوله های کربنی پوشانده شوند، از الکتروود پلاتین بعنوان آند و فوم نقره بعنوان کاتد استفاده شد. فرایند الکتروفورز را بین ولتاژهای ۶۰-۷۵ ولت در مدت زمان های ۵-۷-۱۰-۱۵ دقیقه انجام دادیم. در نتیجه این کار یک لایه ای همگن از نانو لوله های کربنی روی فوم انباشت شد. شکل (۴-۲) تصویری از نمونه مورد آزمایش را نشان می دهد.



شکل (۲-۴) تصویر نانو لوله های کربنی انباشت شده روی فوم نقره.

#### ۴-۵- انجام آزمایش فوتورسانش در نانولوله های کربنی

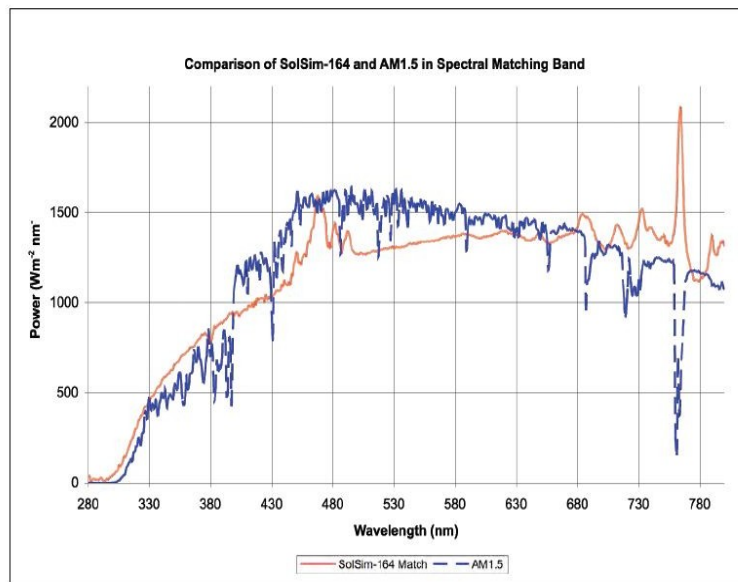
در این کار از دستگاه فوتوولتائیک مربوط به سلول های خورشیدی و سیستم بیوآمپر متر برای اندازه گیری های فوتورسانش استفاده شده است. در ادامه به هر یک از این اندازه گیری ها اشاره شده است.

#### ۴-۵-۱- سیستم تست سلول های خورشیدی

جهت تست و اندازه گیری های فوتورسانش از دستگاه شبیه سازی خورشیدی (solar simulator) و دستگاه اندازه گیری دقیق ولتاژ و جریان مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان (IVIUMSTAT) استفاده شده است. دستگاه شبیه سازی خورشیدی با استفاده از لامپ زنون و چندین فیلتر، نوری با گستره ی طیفی تقریباً منطبق بر طیف نور خورشید در شرایط استاندارد AM1.5 تولید می کند. نمایی از پیکربندی این دستگاه در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. در این سیستم لامپ زنون در بالای محفظه ی دستگاه قرار دارد و به عنوان منبع اصلی تولید نور عمل می کند. نور تولید شده پس از عبور از چندین فیلتر در زیر لامپ، به نوری مطابق با نور خورشید در سطح زمین در شرایط استاندارد AM1.5 تبدیل می شود. گستره طیفی این دستگاه در شکل (۴-۴) نشان داده شده است.



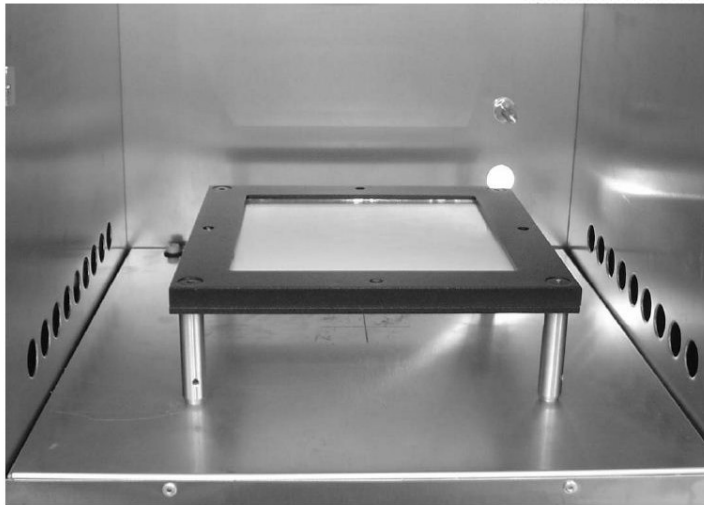
شکل (۳-۴) نمایی از دستگاه شبیه سازی خورشیدی مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان.



شکل (۴-۴) طیف خروجی لامپ دستگاه شبیه سازی خورشیدی مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان.

به دلیل یکنواخت نبودن شدت نور تولید شده و توزیع گاوسی آن داخل محفظه ی سیستم، از یک صفحه ی پراکننده ی نور در داخل محفظه ی دستگاه شکل (۵-۴) استفاده می شود تا محیطی تقریباً همگن با توزیع یکنواختی از شدت نور را برای تست سلول فراهم کند.





شکل (۴-۵) صفحه پراکننده نور داخل محفظه.

پس از قرار گرفتن سلول در زیر تابش نور، برای اندازه گیری ولتاژ دو سر سلول و همچنین اندازه گیری جریان تولید شده توسط آن از دستگاه IVIUMSTAT استفاده شد. نمایی از این دستگاه در شکل (۴-۶) نشان داده شده است.



شکل (۴-۶) دستگاه IVIUM STAT برای اندازه گیری ولتاژ و جریان سلول مستقر در دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان.

#### ۴-۵-۲- انجام آزمایش فوتورسانش با سیستم بیوآپرمتر

دستگاه بیوآپرمتر سیستمی است که می تواند ولتاژی با دقت میلی ولت تولید کند. جریان عبوری از نمونه روی صفحه آن با دقت میکروآمپر نشان داده می شود. تفاوت این سیستم با سیستم قبل (سلول

های خورشیدی) در این می باشد که دقت آن در حد میکروآمپر می باشد در حالیکه دقت سیستم سلول های خورشیدی تا حد پیکوآمپر است. همچنین منبع نور در این دو سیستم تفاوت دارد بطوریکه منبع نور مورد استفاده در سیستم بیوآمپر متر لامپ هالوژن - تنگستن می باشد. ما با استفاده از این دستگاه و یک لامپ هالوژن به فاصله ۴ سانتی متر از نمونه توانستیم با اعمال ولتاژهای مختلف جریان عبوری از نمونه را ثبت کنیم و نمودار ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی را برای نمونه رسم کنیم. شکل (۷-۴) نمایی از این دستگاه نشان می دهد.

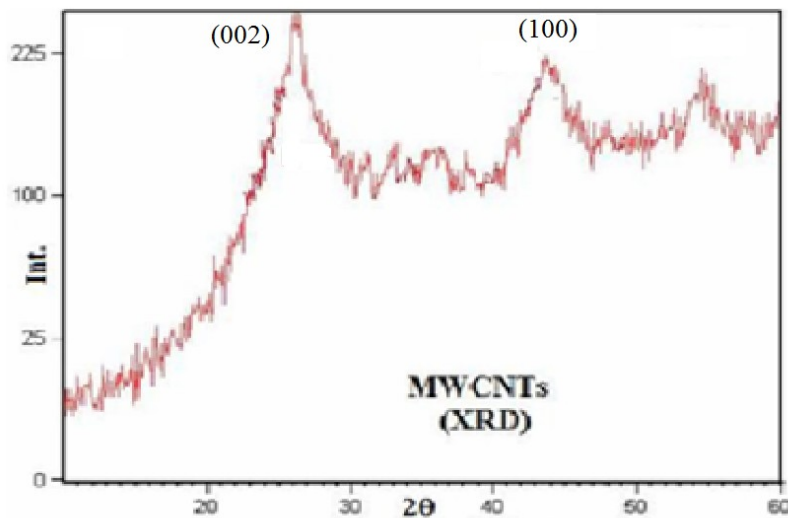


شکل (۷-۴) نمایی از دستگاه بیوآمپر متر مستقر در دانشکده شیمی دانشگاه یزد.

برای اندازه گیری های فوتورسانش ابتدا خروجی دوسر نمونه آماده شده به پایانه مثبت و منفی دستگاه بیوآمپر متر متصل شدند. سپس با دادن ولتاژهای مختلف، جریانی که از نمونه در حالت تاریکی می گذرد یاد داشت شدند. در مرحله بعد لامپ هالوژن - تنگستن را روشن کرده و نمونه را در معرض تابش نور قرار دادیم. سپس با دادن همان ولتاژهای قبلی (ولتاژهای در حالت تاریکی) جریان کلی که از نمونه می گذرد از روی دستگاه قرائت شد.

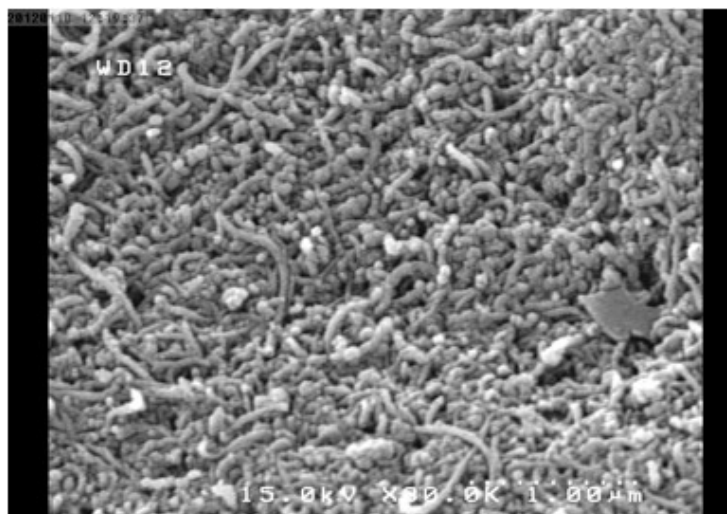
#### ۴-۶- آنالیز نانولوله های کربنی

برای تشخیص آلائیده شدن نانولوله های کربنی بایستی مشخصه یابی نانو لوله های کربنی مورد استفاده را قبل از انجام عمل آرایش صورت پذیرد تا بتوان نتایج بدست آمده را با نتایج نمونه های آلائیده شده مقایسه کرد. بدین منظور از نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص تصاویر SEM ثبت و اندازه گیری های XRD روی آنها انجام شد. نمونه ای از طیف XRD نانولوله های کربنی چند دیواره مورد استفاده در شکل (۴-۸) آمده است. قله های پراش از صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) مربوط به تشکیل ساختار نانولوله های کربنی می باشند.



شکل (۴-۸) نمونه ای از طیف XRD نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص.

همچنین در شکل (۴-۹) تصاویر SEM در مقیاس ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر از نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص مورد استفاده در این کار نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود نانو لوله های کربنی چند دیواره طول تقریبی ۵۰۰nm و قطر حدود ۵۰nm دارند.



الف



ب

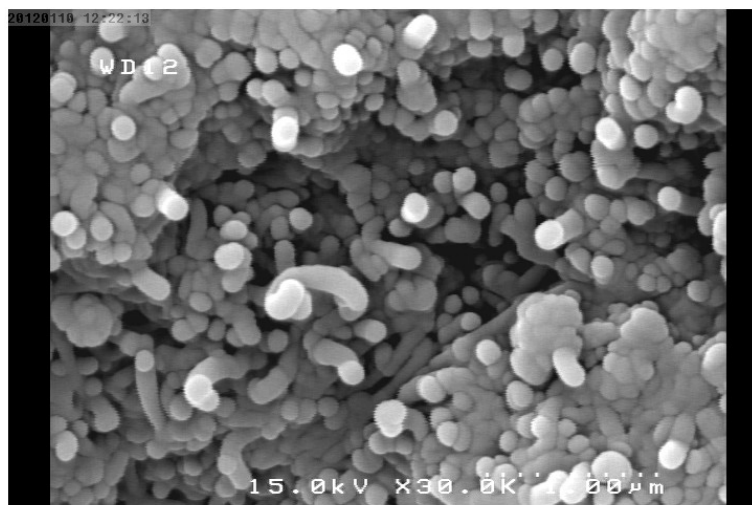
شکل (۹-۴) تصاویر SEM نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص با مقیاس (الف) ۱ میکرومتر و (ب) ۵۰۰ نانومتر

#### ۴-۷ - آنالیز نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده

به منظور تایید آلاییده شدن نانو لوله های کربنی چند دیواره، از پودر نانو لوله های کربنی آلاییده شده با فلز بعد از عملیات آرایش و شستشوی نمونه ها از آنها تصاویر SEM تهیه شد و همچنین اندازه گیری های EDAX و XRD روی آنها انجام شد.

#### ۴-۷-۱- آنالیز نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم

شکل (۴-۱۰) تصاویر SEM نانو لوله های کربنی آلاییده شده با عنصر پتاسیم در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر را نشان می دهد. مقایسه تصاویر SEM نانو لوله های کربنی خالص و آلاییده نشانگر حضور ناخالصی هایی در بین نانو لوله های آلاییده می باشد. به منظور تأیید حضور پتاسیم در نمونه های آلاییده اندازه گیری های EDAX روی نمونه ها انجام شد. طیف EDAX نوعی نانو لوله کربنی آلاییده با فلز پتاسیم در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. این طیف نشان می دهد که یون های پتاسیم در نمونه ی آلاییده حضور دارند در حالیکه عناصر شیمیایی دیگر که برای آلاییده کردن استفاده کردیم به طور کامل از بین رفته اند. پتاسیم ۹۳ درصد و کبالت که نانو لوله های کربنی اولیه روی آن رشد کرده اند را ۷ درصد ثبت کرده است. با توجه به اینکه دستگاه EDAX دانشگاه تربیت مدرس تهران عناصر سبک (مانند کربن) را نمی تواند تشخیص دهد درصد پتاسیم در اینجا که ۹۳ درصد داده در غیاب کربن فرض کرده و این درصد پتاسیم، قابل قبول ما نمی باشد.



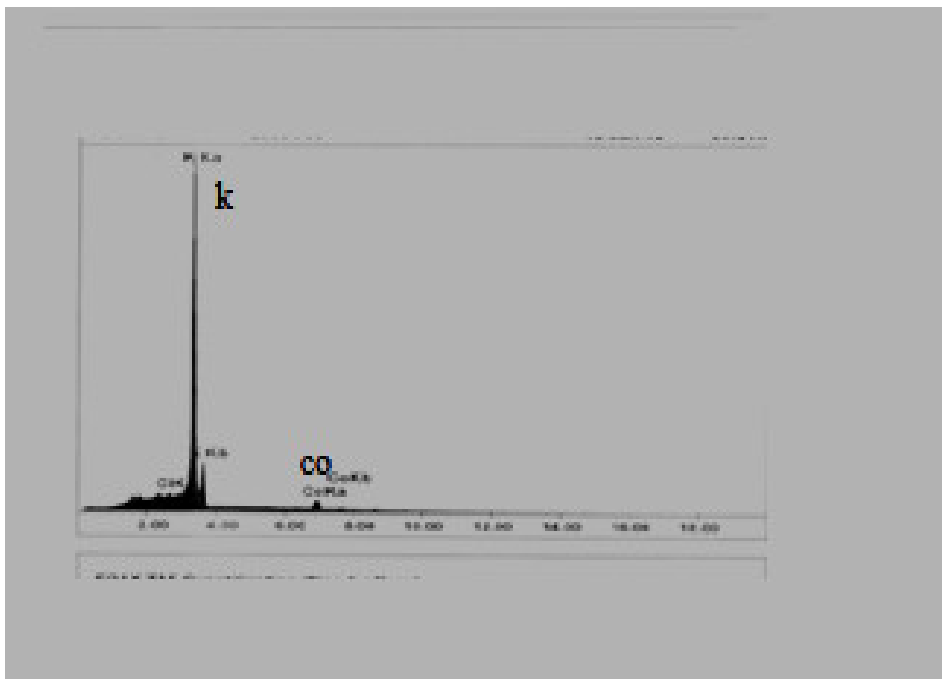
الف



ب

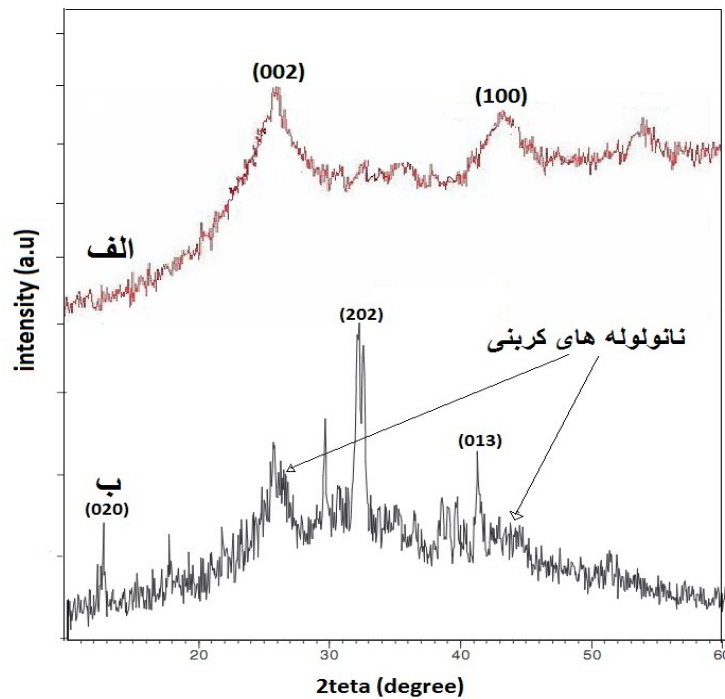
شکل (۴-۱۰) تصاویر SEM نانو لوله های کربنی آلاییده شده با فلز پتاسیم با مقیاس (الف) ۱ میکرومتر و (ب) ۵۰۰

نانومتر



شکل (۱۱-۴) الگوی EDX نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم.

نقش رادیکال های فنانترن هدایت عمل آرایش در محلول می باشد. به این صورت که عمل یونش الکترون ها از فلز پتاسیم توسط فنانترن به علت الکترون خواهی بالای آن گرفته می شوند. یون های پتاسیم با مولکول های دی متیل اتر گلیکول هماهنگ می شوند و سپس هردو با رادیکال های فنانترن جفت می شوند. این سه مولکول هماهنگ شده روی صفحات نانو لوله های کربنی حرکت می کنند. در واقع مولکول های فنانترن به آسانی روی پیوند C-C در نانو لوله های کربنی می چرخند که در نتیجه آن یون های پتاسیم در سرتاسر صفحه فنانترن با تحرک بالا حرکت می کنند و سپس در شبکه های نانو لوله آلاییده می شوند. تمام فرایندهای بالا برای فلز لیتیم انجام دادیم. همچنین ما از نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم طیف XRD گرفتیم. طیف XRD نانولوله های کربنی چند دیواره آلاییده شده در شکل (۱۲-۴) ب آمده است.



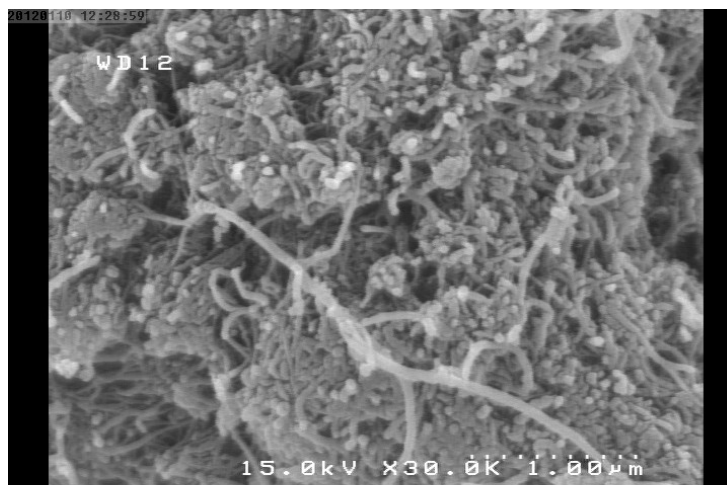
شکل (۴-۱۲) طیف XRD نانو لوله های کربنی (الف) خالص (ب) آلاییده با فلز پتاسیم.

طیف XRD نشان می دهد که فلز پتاسیم در نانولوله های کربنی نفوذ کرده و آن را آلاییده کرده است قله های (۰۲۰) و (۲۰۲) و (۰۱۳) ناشی از حضور پتاسیم در نانو لوله ها می باشد.

#### ۴-۷-۲- آنالیز نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم

در شکل (۴-۱۳) یک تصاویر SEM از نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم در دو مقیاس ۱ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر را نشان داده شده است. تفاوت الگوی ساختاری مشاهده بین نمونه خالص و آلاییده با فلز لیتیم می تواند نشانگر حضور ناخالصی لیتیم در نانو لوله های کربنی باشد.





الف

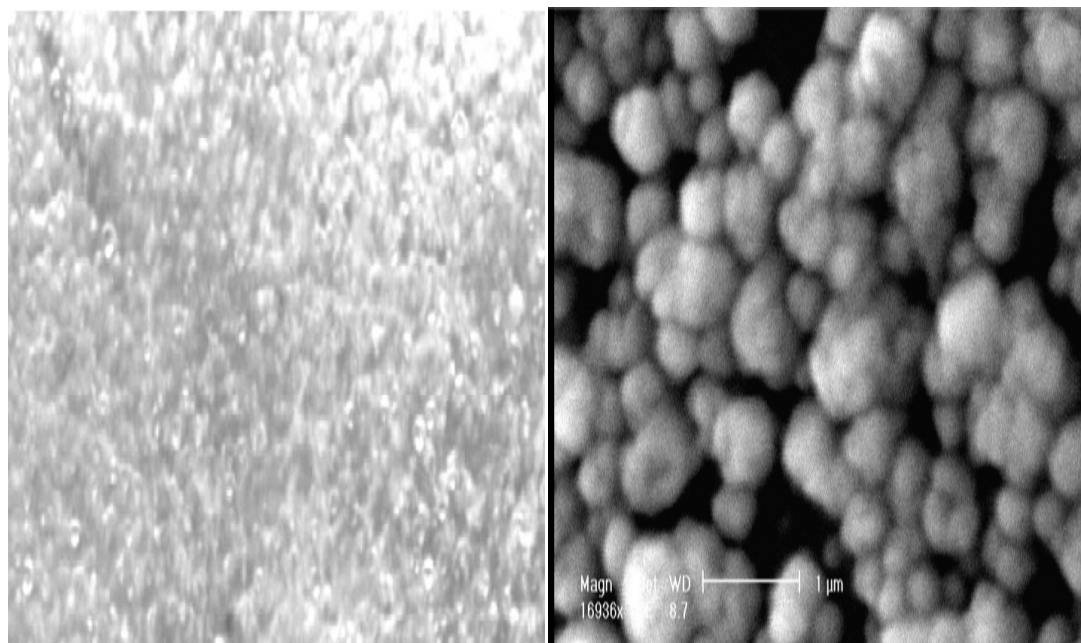


ب

شکل (۴-۱۳) تصاویر SEM نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم با مقیاس (الف) ۱ میکرومتر و (ب) ۵۰۰ نانومتر

#### ۴-۸ - آنالیز فوم نقره

شکل (۴-۱۴) تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی فوم نقره نشان می دهد. در این شکل مشاهده می کنیم که روی سطح فوم نقره حفره های نانومتری داریم و توانستیم فومی با خلل و فرج نانومتری ایجاد کنیم.



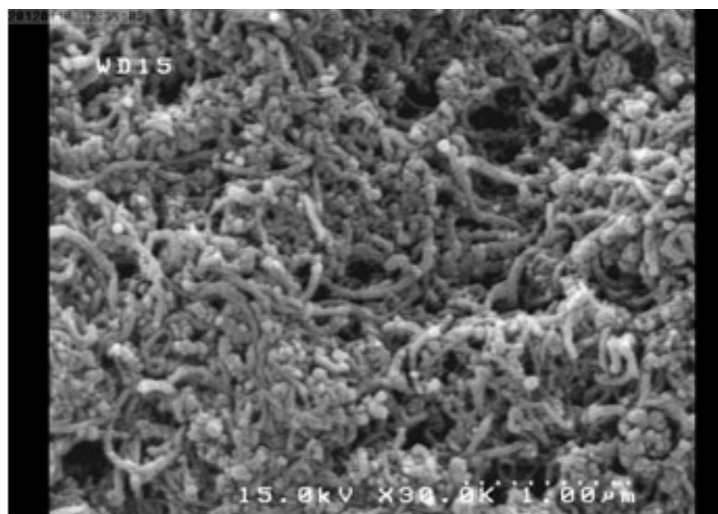
ب

الف

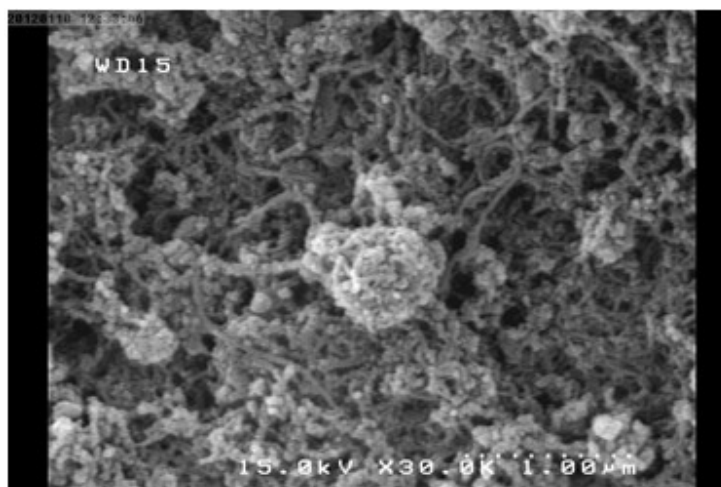
شکل (۴-۱۴) تصاویر میکروسکوپ (الف) الکترونی و (ب) نوری فوم نقره

#### ۴-۹- آنالیز نمونه ی آماده شده برای اندازه گیری های فوتورسانش

شکل (۴-۱۵) تصاویر SEM در مقیاس یک میکرون مربوط به لایه های نازک از نانو لوله های کربنی خالص و آلاییده با فلز پتاسیم که به روش الکتروفورز روی زیر لایه فوم نقره انباشت شده اند را نشان می دهد. این تصاویر نشان می دهند که سطح فوم نقره را نانو لوله های کربنی چند دیواره با طول ۵۰۰ نانومتر و قطر حدود ۵۰ نانومتر پوشانده اند. و همچنین این تصاویر نشان می دهند که نانو لوله های کربنی بطور یکنواخت و همگن روی فوم نقره انباشت شده اند.



الف



ب

شکل (۴-۱۵) تصاویر SEM لایه ی انباشت شده نانو لوله های کربنی چند دیواره (الف) خالص و (ب) آلاییده با فلز پتاسیم روی فوم نقره.

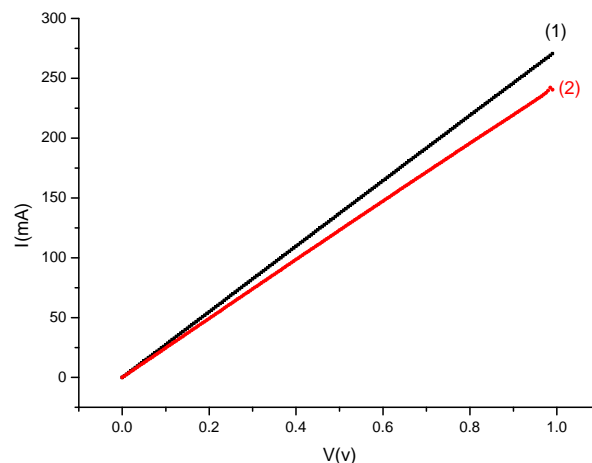
#### ۴-۱۰- نتایج آزمایش فوتورسانش با دستگاه فوتوولتائیک

۴-۱۰-۱- مشخصه ی  $I-V$  نانولوله های کربنی چند دیواره خالص در حالت تاریکی و

#### روشنایی

شکل (۴-۱۶) نمودار ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی را برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص نشان می دهد. همانطور که در این شکل ملاحظه می شود با تابش نور شیب این نمودار

کمتر شده و فوتوجریان ایجاد شده (اختلاف جریان کل با جریان تاریکی) کاهش یافته است. با توجه به این که طیف منبع نور مورد استفاده در این آزمایش (لامپ زنون) شامل طیف فرابنفش (UV) نیز می باشد لذا انتظار کم شدن فوتوجریان تولید شده را داریم. طیف UV می تواند باعث دفع مولکول های اکسیژن از نانو لوله های کربنی شود. نانو لوله های کربنی در اتمسفر آزمایشگاه نیمرسانای نوع P می باشند. مولکول های اکسیژن می توانند باعث به دام افتادن الکترون های نانو لوله شوند و حفره ها در نانو لوله های کربنی باقی بمانند. لذا با تابش منبع نور زنون شامل طیف UV می باشد، پدیده دفع مولکولی از سطح نانو لوله ها اتفاق می افتد. الکترون های آزاد شده بر اثر دفع مولکول با حفره ها بازترکیب می شوند و تعداد حامل ها در نانو لوله بر اثر بازترکیب کاهش می یابد. این اثر در گزارش گروه های تحقیقاتی مختلف دیده می شود گروه روبرت<sup>۱</sup> و همکاران نشان دادند که با افزایش طول موج به سمت فرورسرخ (IR) اثر دفع مولکولی از بین می رود [۶۹]. فوجیوارا<sup>۲</sup> و همکاران نشان دادند که رسانش نانو لوله های کربنی تک دیواره در هوا و NO<sub>2</sub> و NH<sub>3</sub> تحت تابش نور فرابنفش کاهش می یابد [۷۰]. البته ممکن است گرمای حاصل تابش منبع نوری نیز باعث کم شدن فوتوجریان شده باشد که در ادامه این مسئله بررسی شده است.



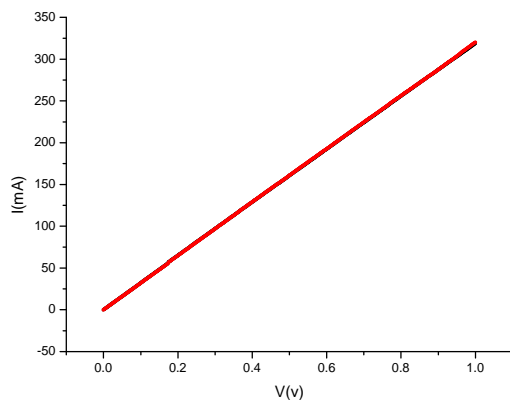
شکل (۴-۱۶) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص.

<sup>۱</sup>. Robert

<sup>۲</sup>. Fujiwara

#### ۴-۱۰-۲ مشخصه ی $I - V$ فوم نقره در حالت تاریکی و روشنایی

برای بررسی اثر گرمای حاصل تابش منبع نوری بر روی فوتوجریان ایجاد شده، نمودار ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی برای فوم نقره نیز دست آمد و نتایج آن در شکل (۱۷-۴) آمده است. همانطور که در این شکل دیده می شود هر دو نمودار اندازه گیری شده در حالت تاریکی و روشنایی روی هم قرار گرفته اند. بنابراین با تابش نور مقاومت فوم و همچنین رسانش آن تغییری نکرده است و جریان عبوری از فوم ثابت می ماند. پس می توان از اثر گرمای حاصل از تابش منبع نوری روی مقاومت نمونه صرف نظر کرد.

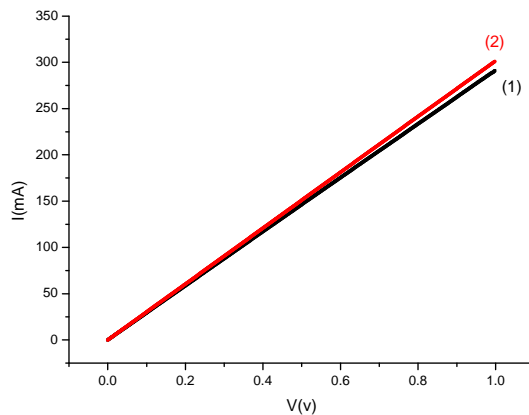


شکل (۱۷-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی برای فوم نقره.

#### ۴-۱۰-۳ - مشخصه $I - V$ نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با فلز پتاسیم

شکل (۱۸-۴) نمودار ولتاژ - جریان برای نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با فلز پتاسیم در حالت تاریکی و روشنایی را نشان می دهد. همانطور که در این شکل ملاحظه می شود فوتوجریان ایجاد شده با تابش نور افزایش یافته است. در اینجا با تابش نور علاوه بر پدیده دفع مولکولی که باعث کاهش فوتوجریان در اثر بازترکیب الکترون با حفره می شود، افزایش تعداد حامل های بار را بر اثر آرایش نمونه ها با فلز پتاسیم داریم که این مسئله باعث می شود که افزایش تعداد حامل ها در نتیجه افزایش فوتوجریان بر کاهش فوتوجریان در اثر بازترکیب الکترون - حفره غلبه کند و نتیجه حاصل

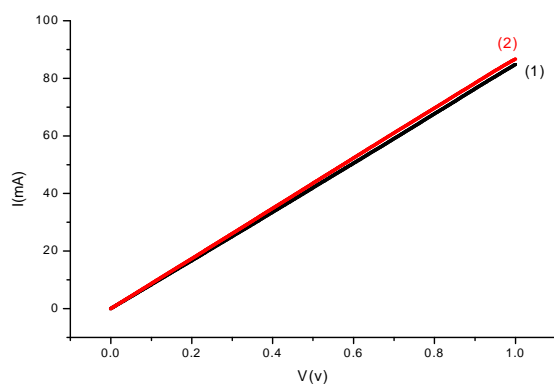
افزایش فوتوجریان تولید شده باشد. گروه فوجیوارا و همکاران و گروه روبرت و همکاران با تابش نور فرابنفش برای نانو لوله های کربنی خالص کاهش جریان داشته اند در حالیکه ما در اینجا با آرایش نانو لوله ها با پتاسیم باعث افزایش جریان در حالت روشنایی برای منبع نوری شامل طول موج فرابنفش شدیم.



شکل (۴-۱۸) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم.

#### ۴-۱۰-۴- مشخصه $I - V$ نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم

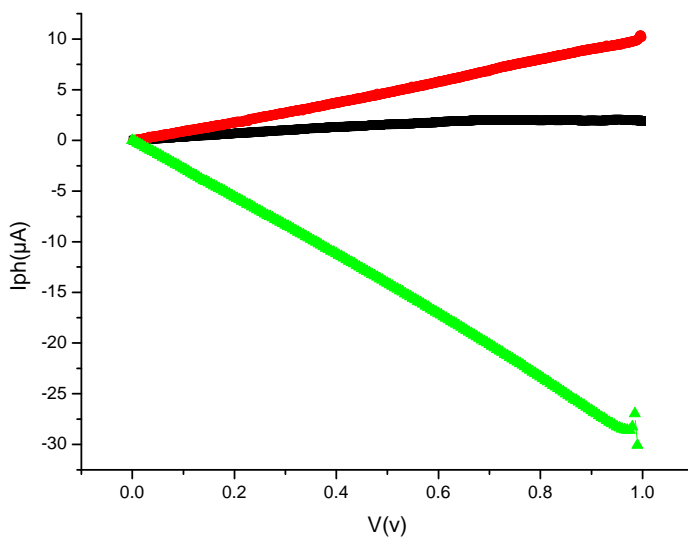
شکل (۴-۱۹) نشان می دهد که با آرایش نانو لوله ها با فلز لیتیم نیز فوتوجریان تولید شده افزایش یافته است البته این افزایش فوتوجریان کمتر از افزایش فوتوجریان در نانو لوله های آلاییده با فلز پتاسیم می باشد. عدد اتمی لیتیم ۳ است در حالیکه عدد اتمی پتاسیم ۱۹ می باشد. بنابراین در پتاسیم، الکترون سریع تر از نوار ظرفیت به نوار هدایت می رود. برای مثال در ولتاژ ۱۰ میلی ولت برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم فوتوجریان ۷۸ میکروآمپر می باشد در حالیکه برای نانو لوله های آلاییده با فلز لیتیم فوتوجریان تولید شده ۳۰ میکروآمپر بدست آمد.



شکل (۴-۱۹) نمودار ولتاژ – جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانولوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم.

#### ۴-۱۰-۵- رابطه ولتاژ با فوتوجریان تولید شده با منبع نور زنون

شکل (۴-۲۰) نمودار فوتوجریان تولید شده با منبع نور زنون نسبت به ولتاژ اعمال شده را نشان می دهد. در این شکل مشاهده می شود که با افزایش ولتاژ برای نانولوله های کربنی آلاییده فوتوجریان تولید شده افزایش یافته است و همچنین کاهش فوتوجریان تولید شده برای نانولوله های کربنی خالص را بطور واضح ملاحظه می شود.



شکل (۴-۲۰) رابطه ولتاژ نسبت به فوتوجریان تولید شده با منبع نور زنون.

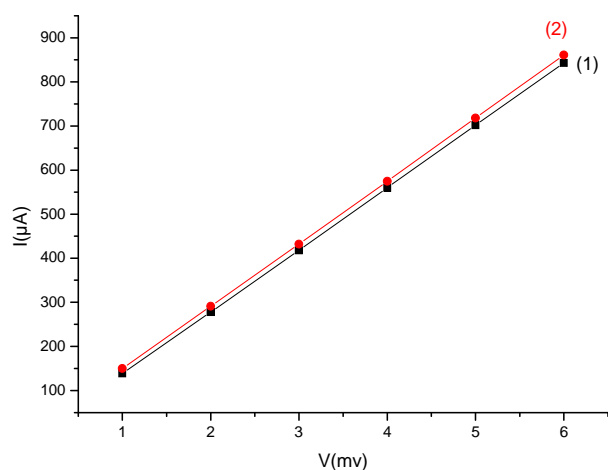
#### ۴-۱۱- نتایج آزمایش با سیستم بیوآمپر متر برای نانو لوله های کربنی خالص

۴-۱۱-۱- مشخصه ی  $I - V$  نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص در حالت تاریکی و

##### روشنایی

در این کار مشخصه ی  $I - V$  نانو لوله های کربنی خالص را تحت شدت نور ثابت اندازه گرفتیم. شکل (۴-۲۱) منحنی ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی اندازه گیری شده را نشان می دهد. منحنی شماره (۱) در حالت تاریکی و منحنی شماره (۲) در حالت روشنایی می باشد. در نمودار شماره (۱) با افزایش ولتاژ از ۱ میلی ولت تا ۶ میلی ولت، جریان از ۱۳۹ میکروآمپر به ۸۴۳ میکروآمپر بصورت خطی افزایش می یابد. در این اندازه گیری هر دو الکتروود مثبت و منفی به فلز نقره اتصال داده شدند و یک اتصال اهمی داشتیم. شیب نمودار  $\frac{I}{V}$  نمایانگر عکس مقاومت یعنی رسانندگی می باشد و می توانیم با توجه به شیب منحنی به رسانندگی نمونه پی ببریم. در نمودار شماره (۲) با افزایش ولتاژ از ۱ میلی ولت به ۶ میلی ولت، جریان از ۱۵۰ میکروآمپر تا حدود ۸۶۱ میکروآمپر افزایش می یابد. شیب این منحنی که نمایانگر رسانندگی می باشد نسبت به شیب منحنی شماره (۱)، افزایش یافته است و این نشان می دهد که وقتی نمونه در معرض نور قرار دادیم مقاومت آن بر اثر تابش نور کمتر شده است و رسانش آن افزایش یافته است.

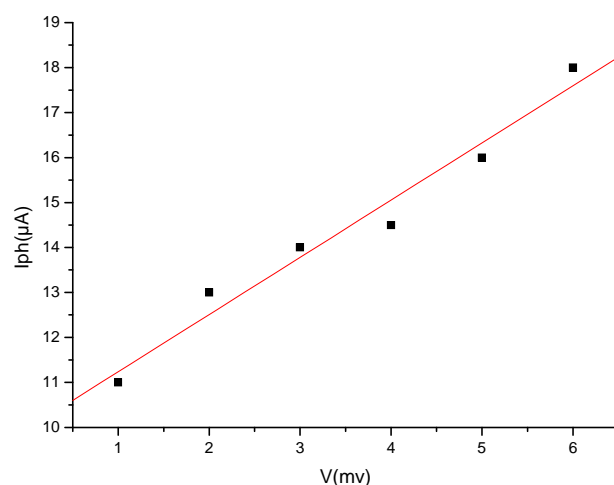




شکل (۴-۲۹) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص.

#### ۴-۱۱-۲ - رابطه فوتوجریان با ولتاژ در نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص

در شکل (۴-۲۲) منحنی ولتاژ - فوتوجریان رسم شده است. داده های آزمایش با تابع خطی برازش شده اند. همانطور که ملا حظه می کنید با افزایش ولتاژ، فوتوجریان تولید شده بصورت خطی، افزایش یافته است. ضریب همبستگی در اینجا  $R=0.984$  می باشد. در گزارش گروه کاسیا و همکاران [۶۸] در خصوص بررسی اثر فوتورسانش در نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص ضریب همبستگی برای منبع نور سفید مورد استفاده با شدت  $750$  میلی وات بر سانتی متر مکعب،  $0.9995$  بدست آوردند.



شکل (۲۲-۴) فوتوجریان تولید شده با تابش نور سفید در شدت ثابت تحت ولتاژ برای نانو لوله های کربنی چند

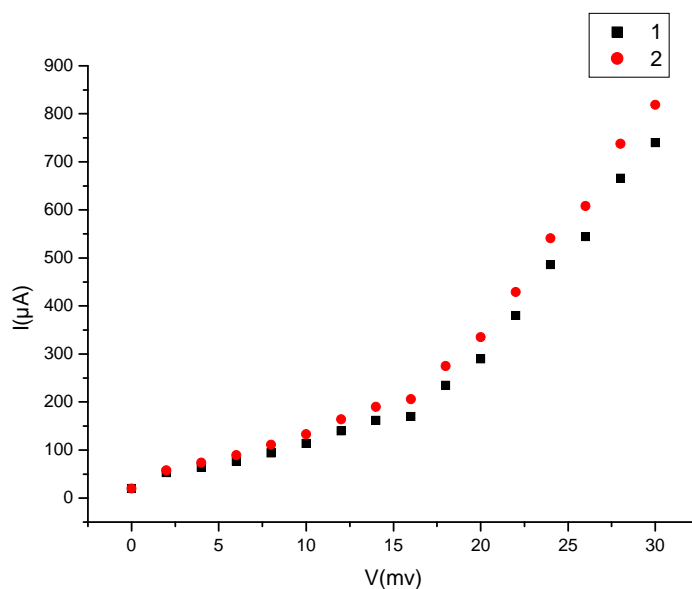
دیواره.

#### ۴-۱۱-۳- اتصال الکتروود منفی به نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص و الکتروود مثبت به

فلز

#### ۴-۱۱-۳-۱- مشخصه ی $I - V$ نانو لوله های کربنی خالص

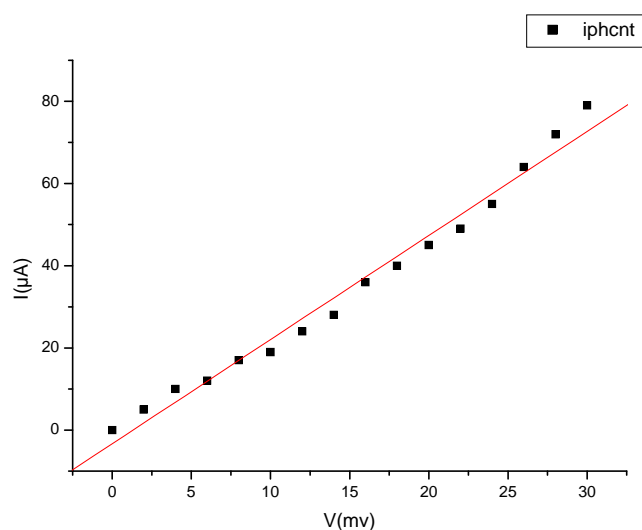
در این اندازه گیری ما الکتروود منفی را به نانو لوله های کربنی خالص و الکتروود مثبت آن را به فلز نقره وصل کردیم. شکل (۲۳-۴) منحنی ولتاژ - جریان اندازه گیری شده در حالت تاریکی و روشنایی را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می کنید برای حالت تاریکی با افزایش ولتاژ از ۲mv تا ۳۰mv، جریان تاریکی از ۵۳ میکروآمپر به ۷۴۰ میکروآمپر افزایش می یابد. رسانش نمونه ها را می توان با توجه به شیب منحنی ها بدست آورد. هنگامی که نمونه را در معرض نور قرار دادیم با اعمال ولتاژ، یک جریان اضافی به جریان قبلی (جریان تاریکی) اضافه شد که ناشی از افزایش تعداد حامل ها بر اثر برخورد نور به نمونه (اثر فوتورسانش) است. با مقایسه این دو منحنی ملاحظه می کنید که شیب منحنی اندازه گیری شده در حالت روشنایی نسبت به حالت تاریکی افزایش یافته است و در نتیجه مقاومت نمونه کمتر شده است. بنابراین در اینجا نیز اثر فوتورسانش دیده می شود.



شکل (۴-۲۳) منحنی ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی خالص.

#### ۴-۱۱-۳-۲- رابطه ی ولتاژ با فوتوجریان برای نانو لوله های کربنی خالص

شکل (۴-۲۴) منحنی ولتاژ- فوتوجریان برای حالتی که الکتروود منفی به نانو لوله های کربنی خالص و الکتروود مثبت به فلز نقره وصل کردیم را نشان می دهد. داده های تجربی بایک تابع خطی برازش شده اند. در این منحنی فوتوجریان به صورت خطی با ولتاژ تغییر می کند. در اینجا با اعمال ولتاژ از ۲ میلی ولت تا ۳۰ میلی ولت فوتوجریان تولید شده از ۵ میکروآمپر تا حدود ۸۰ میکروآمپر بدست آمد. گروه کاسیا وهمکاران [۶۸] با اعمال ولتاژ از -۱۶۰ ولت تا +۱۶۰ ولت، فوتوجریان تولید شده برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص از حدود -۴۰۰ میکروآمپر تا +۴۰۰ میکروآمپر بدست آوردند. همچنین آنها با اعمال ولتاژ از -۲ ولت تا +۳ ولت، فوتوجریان تولید شده از -۸ میکروآمپر تا +۸ میکروآمپر بصورت خطی افزایش یافت.



شکل (۴-۲۴) فوتوجریان تولید شده با تابش نور تحت ولتاژ برای نانو لوله های کربنی خالص.

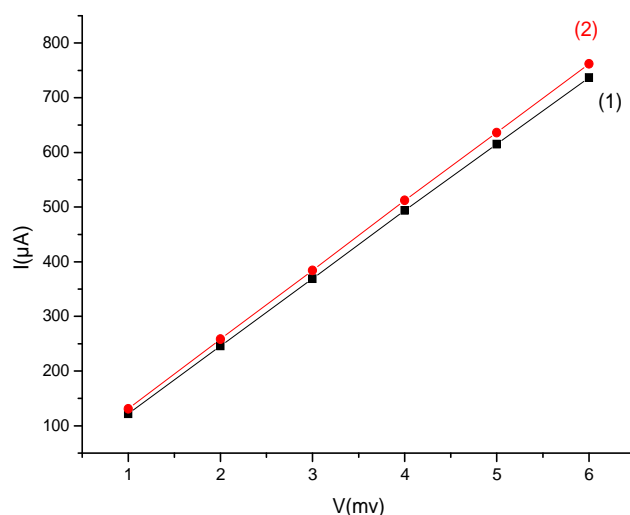
## ۴-۱۲- نتایج آزمایش با سیستم بیوآمپر متر برای نانو لوله های کربنی آلاییده با

### پتاسیم

#### ۴-۱۲-۱- مشخصه ی $I - V$ نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با پتاسیم در حالت

#### تاریکی و روشنایی

در این اندازه گیری هردو الکتروود مثبت و منفی را به فلز نقره اتصال داده شد. شکل (۴-۲۵) منحنی ولتاژ - جریان اندازه گیری شده در حالت تاریکی و روشنایی را برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم نشان می دهد. در این نمونه، برای حالت تاریکی با افزایش ولتاژ از ۱ mV تا ۶ mV، جریان از ۱۲۲ میکروآمپر به ۷۳۷ میکروآمپر به طور خطی افزایش می یابد. وقتی که نمونه در معرض تابش منبع نور قرار گیرد یک جریان اضافی به جریان تاریکی اضافه می شود و جریان کل از ۱۳۱ میکروآمپر تا ۷۶۴ میکروآمپر افزایش می یابد. با مقایسه شیب دو منحنی، ملاحظه می کنیم که شیب منحنی با تابش نور افزایش یافته است و رسانش نمونه زیاد شده است. بنابراین اثر فوتورسانش به طور واضح در این شکل برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم دیده می شود.

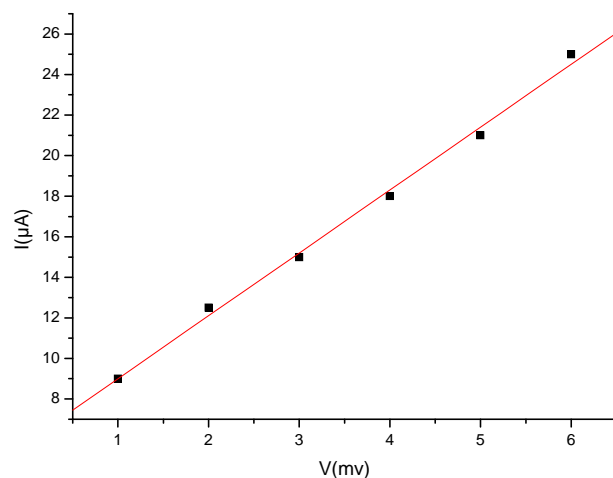


شکل (۴-۲۵) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز

پتاسیم.

#### ۴-۱۲-۲- رابطه فوتوجریان با ولتاژ برای نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با پتاسیم

در این قسمت اثر ولتاژ در فوتورسانش نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم را بررسی کرده ایم. با افزایش ولتاژ ملاحظه شد که فوتوجریان در ولتاژهای بالا در نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم بیشتر از نانو لوله های کربنی خالص است. شکل (۴-۲۶) منحنی فوتوجریان - ولتاژ برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم داده شده است. در اینجا در ولتاژ ۶ میلی ولت، فوتوجریان تولید شده حدود ۲۷ میکروآمپر می باشد در حالیکه فوتوجریان تولید شده برای نانو لوله های کربنی خالص حدود ۱۸ میکروآمپر بدست آمد. گروه شاکسین و همکاران [۶۷] در ولتاژ ۱۰۰ میکروولت با تابش منبع نورلیزری با طول موج ۸۰۸ نانومتر با شدت ۸۰ میلی وات بالای الکتروود مثبت فوتوجریان ۵۳ میکروآمپر بدست آوردند. داده های تجربی با تابع خطی برازش شده اند. ضریب همبستگی در اینجا  $R=0.997$  می باشد.



شکل (۴-۲۶) فوتوجریان تولید شده با تابش نور سفید تحت ولتاژهای مختلف برای نانو لوله های کربنی آلاییده با

پتاسیم.

۴-۱۲-۳- اتصال الکتروود منفی به نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم و الکتروود مثبت به

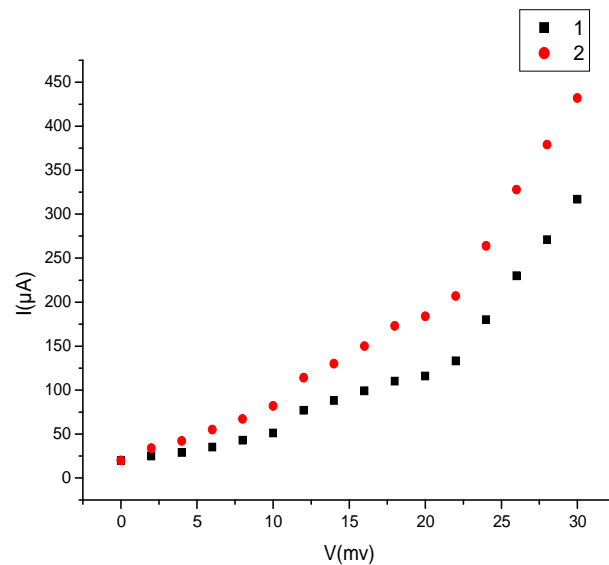
فلز نقره

۴-۱۲-۳-۱- مشخصه ی  $I - V$  برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم

در این کار دوباره الکتروود منفی را به نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم و الکتروود مثبت را به فلز نقره وصل کردیم. با اعمال ولتاژ به دو سر نمونه منحنی جریان بر حسب ولتاژ اعمالی برای حالت های تاریکی و روشنایی بررسی شد و مشاهده گردید که جریان بصورت تابع نمایی افزایش می یابد. شکل (۴-۲۷) منحنی ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم را نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش ولتاژ از ۲mV تا ۳۰mV، جریان به صورت نمایی از حدود ۲۵ میکروآمپر به ۳۱۷ میکروآمپر افزایش می یابد.

با تابش نور به سطح نمونه، جریان افزایش می یابد و یک جریان اضافی (فوتوجریان) به جریان تاریکی افزوده می شود و جریان کل از حدود ۳۴ میکروآمپر به ۴۳۲ میکروآمپر افزایش می یابد.

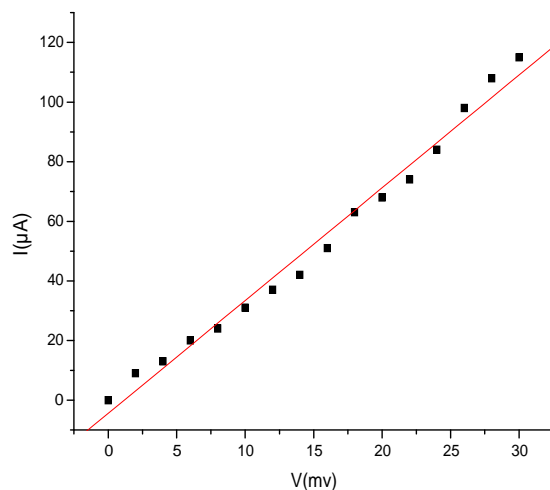
با مقایسه منحنی های ولتاژ - جریان اندازه گیری شده در حالت تاریکی و روشنایی، ملاحظه می شود که شیب منحنی با تابش نور افزایش یافته است و رسانش نمونه زیاد شده است.



شکل (۴-۲۷) منحنی ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم.

#### ۴-۱۲-۳-۲- رابطه ی فوتوجریان با ولتاژ برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم

شکل (۴-۲۸) نمودار ولتاژ با فوتوجریان در حالتی که الکتروود منفی به نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم و الکتروود مثبت به فلز نقره وصل کرده ایم را نشان می دهد. در این منحنی فوتوجریان به صورت خطی با ولتاژ تغییر می کند. در اینجا با اعمال ولتاژ از ۲ میلی ولت تا ۳۰ میلی ولت، فوتوجریان تولید شده از حدود ۱۰ میکروآمپر تا حدود ۱۲۰ میکروآمپر بدست آمد. در حالیکه برای نانو لوله های کربنی خالص با همین شرایط فوتوجریان تولید شده از ۵ میکروآمپر تا حدود ۸۰ میکروآمپر افزایش یافت. این نتایج با نتایج گروه کاسیا و همکاران که با اعمال ولتاژ از ۰.۲ ولت تا ۲+ ولت و با تابش منبع نور سفید با شدت ۷۵۰ میلی وات فوتوجریان تولید شده از حدود ۸- میکروآمپر تا ۸+ میکروآمپر برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص بدست آورد، قابل مقایسه است [۶۸]. داده های تجربی با یک تابع خطی برازش شده اند.



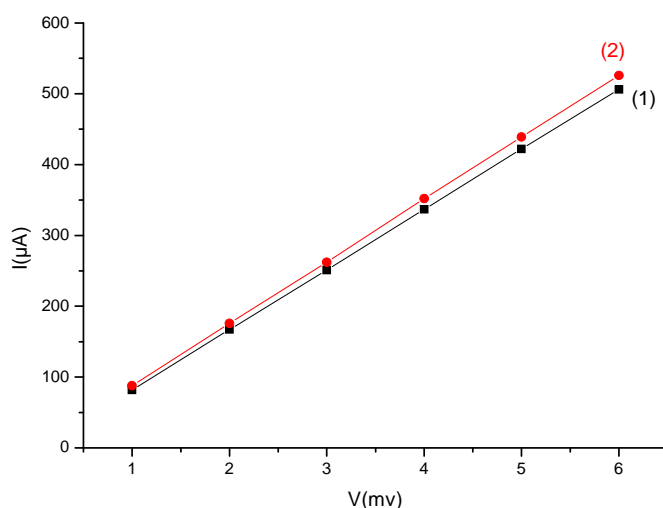
شکل (۴-۲۸) فوتوجریان تولید شده با تابش نور سفید تحت ولتاژهای مختلف برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم.

#### ۴-۱۳- نتایج آزمایش فوتورسانش با سیستم بیوآمپر متر برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم

##### ۴-۱۳-۱- مشخصه ی $I - V$ برای نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با فلز لیتیم

در این اندازه گیری هردو الکتروود مثبت و منفی را به فلز نقره اتصال داده شد. شکل (۴-۲۹) منحنی ولتاژ - جریان اندازه گیری شده در حالت تاریکی و روشنایی را برای نانو لوله های کربنی آلاییده با لیتیم نشان می دهد. در این نمونه، برای حالت تاریکی با افزایش ولتاژ از ۱ mV تا ۶ mV، جریان از ۸۲ میکروآمپر به ۵۰۶ میکروآمپر به طور خطی افزایش می یابد. وقتی که نمونه در معرض تابش منبع نور قرار گیرد یک جریان اضافی به جریان تاریکی اضافه می شود و جریان کل از ۸۸ میکروآمپر تا ۵۲۶ میکروآمپر افزایش می یابد. با مقایسه شیب دو منحنی، ملاحظه می کنیم که شیب منحنی با تابش نور افزایش یافته است و رسانش نمونه زیاد شده است. بنابراین اثر فوتورسانش به طور واضح در این شکل برای نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم دیده می شود.

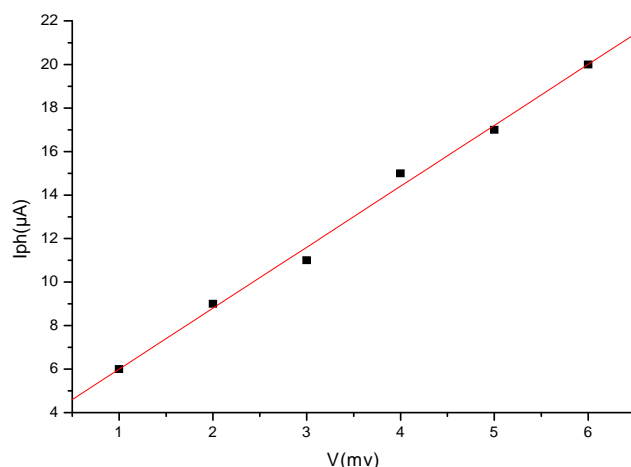




شکل (۴-۲۹) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانولوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم.

#### ۴-۱۳-۲- رابطه فوتوجریان با ولتاژ برای نانولوله های کربنی آلاییده با لیتیم

در این قسمت اثر ولتاژ در فوتورسانش نانولوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم را بررسی کرده ایم. با افزایش ولتاژ ملاحظه شد که فوتوجریان در ولتاژهای بالا در نانولوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم بیشتر از نانولوله های کربنی خالص و کمتر از نانولوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم است. شکل (۴-۳۰) منحنی فوتوجریان - ولتاژ برای نانولوله های کربنی آلاییده با فلز لیتیم داده شده است. در اینجا در ولتاژ ۶ میلی ولت، فوتوجریان تولید شده حدود ۲۰ میکروآمپر می باشد در حالیکه فوتوجریان تولید شده برای نانولوله های کربنی خالص حدود ۱۸ میکروآمپر و آلاییده با فلز پتاسیم حدود ۲۷ میکروآمپر بدست آمد. با برازش کردن داده ها در یک تابع خطی ضریب همبستگی  $R=0.997$  بدست آمد.



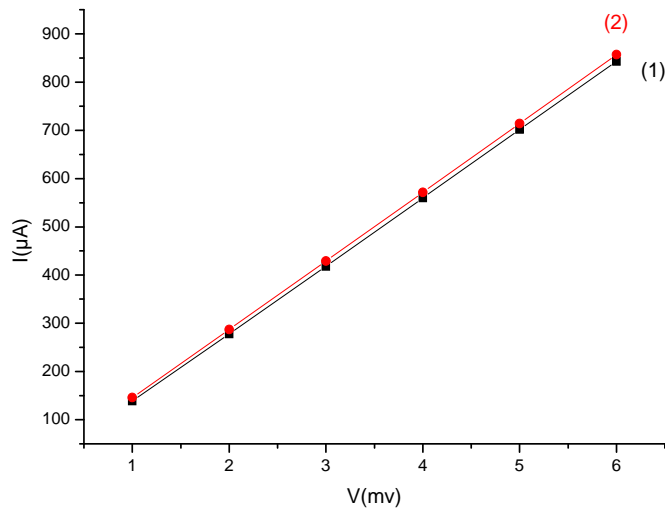
شکل (۴-۳۰) فوتوجریان تولید شده با تابش نور تحت ولتاژهای مختلف برای نانو لوله های کربنی آلاییده با لیتیم.

#### ۴-۱۴- بررسی اثر گرمای حاصل از تابش نور بر روی فوتورسانش

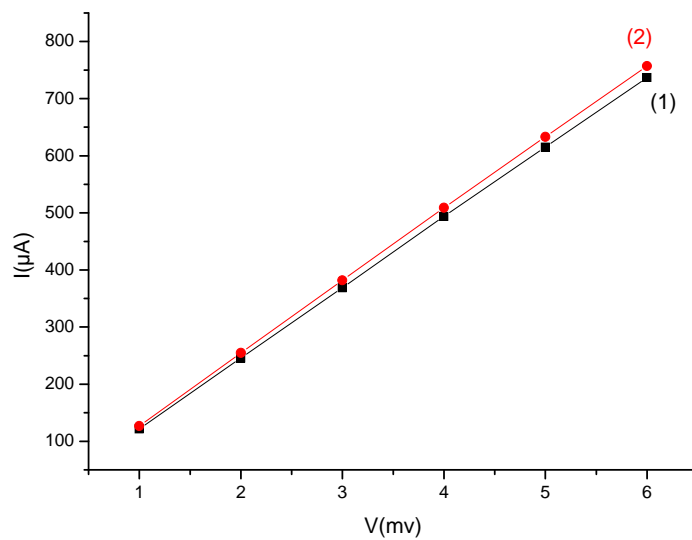
در اینجا می خواهیم از اثر گرمای حاصل از تابش منبع نور لامپ هالوژن جلوگیری کنیم و به بررسی افزایش جریان حاصل از گرما و تابش نور بپردازیم و به این نکته پی ببریم که این افزایش جریان ناشی از گرمای حاصل از تابش منبع نور لامپ هالوژن نمی باشد. بنابراین در اینجا برای جلوگیری از گرمای حاصل از تابش نور در حین اندازه گیری روی نمونه ها ماسک گذاری شد. سپس آنها را در معرض تابش نور قرار دادیم. شکل (۴-۳۱) نمودار ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص در هنگامی که ماسک روی آن گذاشتیم، نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می کنید جریان تقریباً به اندازه قبل افزایش می یابد و این افزایش به علت گرمای حاصل از تابش نور نمی باشد.

برای نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با پتاسیم نیز اثر گرما بررسی شده و شکل (۴-۳۲) نمودار ولتاژ - جریان در حالت تاریکی و روشنایی در قرار دادن ماسک روی آن نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می کنید جریان در حالت روشنایی افزایش یافته است و این افزایش جریان در

نانو لوله های کربنی آلاییده با فلز پتاسیم ناشی از گرمای حاصل تابش منبع نور لامپ هالوژن نمی باشد.



شکل (۳۱-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص با ماسک.



شکل (۳۲-۴) نمودار ولتاژ - جریان در حالت (۱) تاریکی و (۲) روشنایی برای نانو لوله های کربنی چند دیواره آلاییده با پتاسیم با ماسک.

## ۱۵-۴ وابستگی فوتوجریان به زمان

در این آزمایش زمان پاسخ فوتورسانش برای نانو لوله های کربنی خالص و آلاییده با فلز پتاسیم به

دلیل اینکه یک پارامتر مهمی برای ساخت قطعات می باشد، مورد بررسی قرار گرفت.

شکل (۳۳-۴) افزایش فوتوجریان نسبت به زمان برای نانو لوله های کربنی خالص نشان می دهد. داده

های آزمایش با تابع نمایی زیر برازش شده اند.

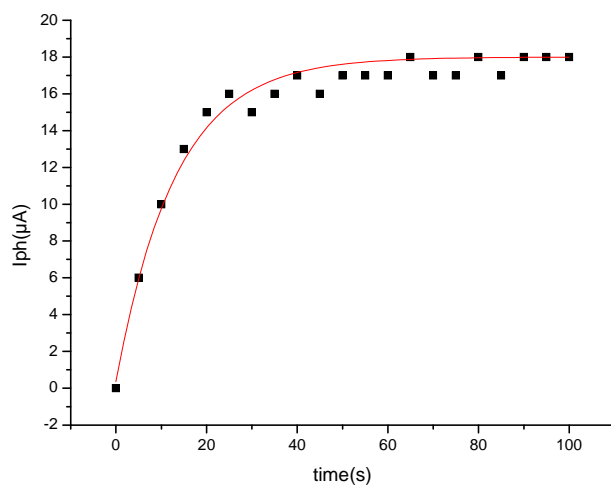
$$I = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \quad (۱-۴)$$

که در آن مقادیر  $I_0$ ،  $A_1$  و  $t_1$  به صورت زیر می باشد.

$$I_0 = 18(\mu\text{A})$$

$$A_1 = -17.64198$$

$$t_1 = 13.13311(\text{s})$$



شکل (۳۳-۴) افزایش فوتوجریان نسبت به زمان برای نانو لوله های کربنی خالص.

همچنین برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم منحنی افزایش فوتوجریان نسبت به زمان در

حالت روشنایی و کاهش آن با خاموش کردن نور رسم کرده ایم (شکل های (۳۴-۴) و (۳۵-۴)).

برای منحنی افزایش فوتوجریان نسبت به زمان داده های تجربی را با تابع نمایی (۱-۴) برازش شده

است.

که در آن مقادیر  $I_0$ ،  $A_1$  و  $t_1$  به صورت زیر می باشد.

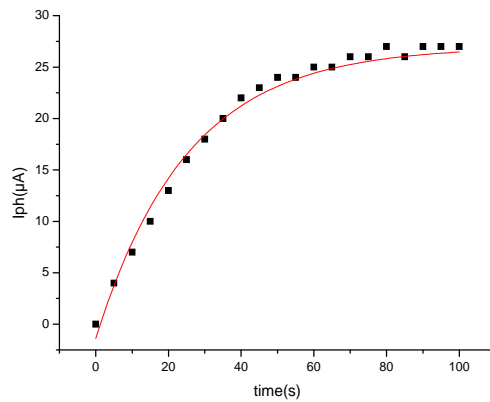
$$I_0 = 27(\mu\text{A})$$

$$A_1 = -28.38542$$

$$t_1 = 25.10309(\text{s})$$

$I_0$  و  $t_1$  به ترتیب جریان اولیه و زمان پاسخ می باشد.

در اینجا هر چه تعداد حامل ها بیشتر باشد، زمان پاسخ طولانی تر است بنابراین با مقایسه رفتار این دو منحنی ملاحظه می شود که زمان پاسخ برای نانو لوله های کربنی آلاییده بیشتر است. گروه اوپلر<sup>۱</sup> و همکاران زمان پاسخ برای نانو لوله های کربنی تک دیواره با تابش نوری با طول موج نزدیک فروسرخ ۴ تا ۵ ثانیه بدست آورد [۷۱].

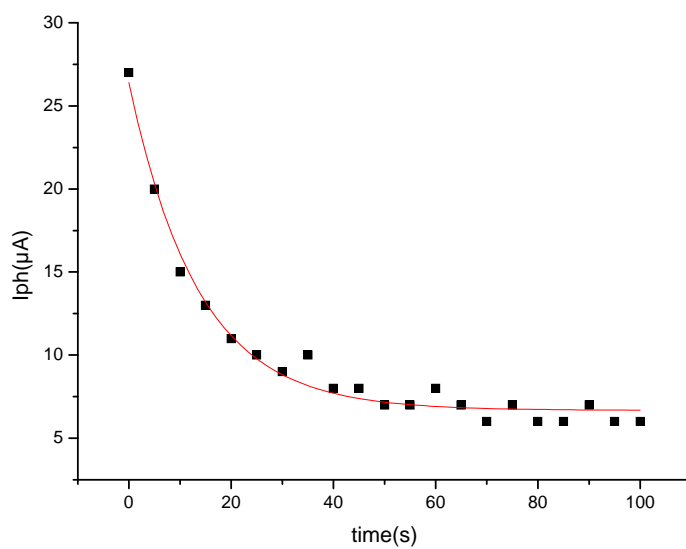


شکل (۴-۳۴) افزایش فوتوجریان نسبت به زمان برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم.

شکل (۴-۳۵) نشان می دهد که با خاموش کردن نور جریان تاریکی کاهش می یابد ولی به مقدار اولیه نمی رسد و این ممکن است ناشی از باقیماندن گرمای اندک حاصل از تابش منبع نوری لامپ

<sup>1</sup>. Euler

هالوزن در نمونه ها باشد. این نتیجه با نتیجه ی گروه اوپلر و همکاران قابل مقایسه است [۷۱].



شکل (۴-۳۵) کاهش فوتوجریان با خاموش کردن نور برای نانو لوله های کربنی آلاییده با پتاسیم.

## نتیجه گیری

با انجام این پروژه به طور کلی به نتایج زیر دست یافتیم :

نانو لوله های کربنی چند دیواره دارای خاصیت فوتورسانش می باشند.

با آلائیده کردن نانو لوله های کربنی چند دیواره با فلزات قلیایی فوتوجریان افزایش می یابد.

افزایش فوتوجریان در نانو لوله های کربنی چند دیواره آلائیده با فلز پتاسیم بیشتر از آلائیده با لیتیم می باشد.

فوتوجریان نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص تحت تابش نور لامپ زنون دارای طول موج فرابنفش کاهش می یابد در حالیکه با تابش نور لامپ هالوژن افزایش می یابد.

با آلائیده کردن نانو لوله های کربنی چند دیواره خالص با فلزات لیتیم و پتاسیم فوتوجریان تحت تابش نور لامپ زنون دارای طول موج فرابنفش افزایش می یابد.

با ماسک گذاری مشاهده کردیم که این افزایش جریان ناشی از گرما نمی باشد و بعد از خاموش کردن لامپ مقدار کمی گرما در نمونه وجود دارد که باعث می شود جریان تاریکی به حالت اولیه برنگردد.

طیف XRD نشان داد که فلز پتاسیم در نانو لوله های کربنی آلائیده شده است و همچنین با آنالیز EDAX پتاسیم موجود در نانو لوله ها را تشخیص داد.

تصاویر SEM نانو لوله های کربنی خالص و آلائیده با فلزات پتاسیم و لیتیم مشاهده شد که بین نانو لوله های کربنی آلائیده ناخالصی هایی وجود دارد.

## مراجع

- [۱] دنیای نانو، جلد اول : نانو لوله های کربنی، (۱۳۸۶)، تالیف "دکتر علی اصغر حسینی عضو هیئت علمی دانشگاه مازندران"،
- [۲] رشیدی ع. م.، (۱۳۸۷)، "کارگاه آموزشی نانوساختارهای کربنی و کاربردهای آن ها"، سمینار علوم و فناوری نانو و کارگاه های آموزشی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [3] Iijama, S., (1991), *Nature* (London, United Kingdom), 354, (6348).
- [4] Iijima, S., (1991), *Nature* 354,356-358.
- [5] [http://engineer.tamu.edu/safety/guidelines/Nanotechnology/"Wondrous World Of Carbon Nanotubes"](http://engineer.tamu.edu/safety/guidelines/Nanotechnology/).
- [۶] 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.
- [7] Carol, E. Baddur, cedric Briens,(2005), Carbon nanotube synthesis : areview *international jornal of chemical reactor engineering*, vol. 3, rieviv.
- [8] S. Reich, C. Thomsen and J. Maultzsch., (2004), "*Carbon nanotubes*", *Basic Concepts and Physical Properties*, Weiheim. Wiley-Vch, Chapters1.
- [9] Ebbesen T. W., Ajayan P. M., (1992), "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", *Nature*.358, 220.
- [10] Bretz M., Demczyk B. G. and Zhang Cryst, (1994), "Structural imaging of a thick-walled carbon microtubule". *J. Growth*. 141, 304.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.



- [15] 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.
- [16] S. H. Jung, M. R. Kim, S. H. Jeong, S. U. Kim, O. J. Lee, K. H. Lee, J. H. Suh, and C. K. Park., (2003), *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 76, (2), 285-286.
- [17] 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.
- [18] P. C. Eklund, B. K. Pradhan, U. J. Kim, Q. Xiong, J. E. Fischer, A. D. Friedman, B. C. Holloway, K. Jordan, and M. W. Smith., (2002). *Nano Letters*. 2,(6).
- [19] 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.
- [20] A. P. Bolshakov, S. A. Uglov, A. V. Saveliev, V. I. Konov, A.A. Gorbunov, W. Pompe and A. Graff., (2002). *Diamond and Related Materials*, 11, 3-6 .
- [21] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev and R. E. Smalley., (2001). *Applied Physics A: Materials Science & Processing*; 72.
- [22] Niyogi, S., Hamon, M.A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E., and Haddon, R. C., (2002), *Account of Chemical Research*, 35, (12).
- [23] Avouris, P., (2002), *Chemical Physics*, 281, (2-3), 429-445.
- [24] Tans, Sander J., Devoret, Michel H., Dal, Hongjie, Thess, Andreas, Smalley, Richard E., (1997), *Nature* (London), 386, (6624).
- [25] Damnjanovic, M., Milosevic, I., (1999), *Physical Review B*, 60, (4), 2728-2739.
- [26] 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.
- [27] Jefferson Z. L., Zhengs 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.
- [28] P. M. Ajayan and O. Z. Zhou., (2001), *Carbon Nanotubes*, 80, 391-425.
- [29] X.B. Wu, P. Chen, J. Lin and K.L. Tan. *Int. J.*, (2000), *Hydrogen Energy*; 25: 261-5.

- [30] Ajayan, P. M. and Zhou, O. Z., (2001), Carbon Nanotube, 80, 391-425.
- [31] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., and de Heer, W. A., (2002), Science, 297, (5582), 787-792.
- [32] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, Peng, M. C., Cho, S., Dai, K., H.,(2000), Science.287, 622.
- [33] Mauricio, T., Antonio, G. and Apparao, M., (2008), Department of Physics and Astronomy, Clemson University, South Carolina 29634, USA.
- [34] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley (1997), Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering, *Nature* 388, 257
- [35] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley., (1997), Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br, *Nature* 388, 255
- [36] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, (1981), Intercalation compounds of graphite, *Adv. Phys.* 30, 139.
- [37] S. Kazaoui, N. Minami, R. Jacquemin, H. Kataura, Y. Achiba, (1999), Amphoteric doping of single-wall carbon-nanotube thin films as probed by optical absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* 60, 13339.
- [38] M. R. Pederson, J. Q. Broughton., (1992), Nanocapillarity in fullerene tubules, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2689.
- [39] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura., (1993), Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling, *Nature* 362, 522.
- [40] D. E. Luzzi, B. W. Smith., (2000), Carbon cage structures in single wall carbon nanotube a new class of materials, *Carbon* 38, 1751.
- [41] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima., (2000), One-dimensional metallofullerene crystal generated inside singlewalled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 85, 5384.
- [42] D. Ugarte, T. Stockli, J. M. Bonard, A. Chatelain, W. A. D. Hee., (1998), Filling carbon nanotubes, *Appl. Phys. A* 67, 101.
- [43] Q. Zhao, H.D. Wagner and Phil. Trans. R. Soc., (2004), Lond. A. 362, 2407-29.
- [44] M.S. Dresselhaus , G. Dresselhaus , M. Hofmann., (2007), *Int. Vibrational Spectroscopy*; 45, 71–81.

[۴۵] اسدی فرد ر.، تیلکی ر.، رنجبر م.، دینی م.، عرب ا.، قجاوند م.، مرادی ا. و واحدی مقدم ا.، (۱۳۸۴). *آشنایی با*

*تجهيزات فناوری نانو: اندازه گیری و تعیین مشخصات*، ویرایش سوم، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو.

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

[47] Kittel, C., (seven Edition 1996), Introduction to solid state physics.

[48] Richard H. Bube., John, Wiley., (1960), Photoconductivity of Solids.

[۴۹] اس. ام. زی.، فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمه رسانا، ترجمه غلامحسین سدیر عابدی چاپ چهارم (۱۳۸۸).

[50] Thomas H. Myers, Ph.D. Chair . Larry E. Halliburton, Ph.D. David Lederman, Ph.D., (2000), Optical Characterization of Compound Semiconductors Using Photoconductivity and Photorefectance , Vladimir, A. Stocia.

[51] R.H. Bube., (1974), Electronic Properties of Crystalline Solids, Academic Press, New York.

[52] N.V. Joshi., (1990), Photoconductivity: art, science and technology, New York: Marcel Dekker.

[53] GUDDEN, B. see FISCHER, F., Lichtelektrische Erscheinungen Berlin, (1927)

[54] POHL, R. W. Z. Phys. 7 (1921) 65

[55] TREVOR. M., (1950), Photoconductivity In The Elements, Academic Press, London.

[56] POHL, R. W. Z. Phys. 17 (1923) 331

[57] Gyulai, Z. Z. Phys. 33 (1925) 251

[58] Pohl, R. W. Z. Phys. 20 (1924) 14

[59] Goucher, F. S. Phys. Rev 78 (1950) 646, 819

[60] Lenz, H. Ann. Phys. 77 (1925) 449

[61] Kahler, H. ibid 15 (1919) 121, 231

[62] Pich, H. Ann. Phys. 3 (1948) 17

[63] Smith, R. W. R.C.A. Rev. 12 (1951) 350

[64] Lashkarev, V. E., Potamenko, I. R. and Fedorov, G. A., j. exp. theor. Phys. 10 (1949) 887

[65] Becker, M. and Fan, H. Y. Phys. Rev. 78 (1950) 301.

[66] Ryvkin, S. M., C. R. Acad. Sci. U.R.S.S. 68 (1949) 487

- [67] Shaoxin L. and Balaji P., (2006), Photoconductivity in Single Wall Carbon Nanotube Sheets, *Nanotechnology*, 17, 1843-1850.
- [68] U. Coscia., G. Amorosone., (2009), Photoconductivity of multiwalled CNT deposited by CVD, *Solid State Sciences*, 11, 1806-1809.
- [69] R. J. Chen, N. R. Franklin, J. Kong, J. Cao, T. W. Tombler, Y. Zhang, and H. Dai, (2001), *Appl. Phys. Lett.* 79, 2258 .
- [70] Akihiko, F., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, [www.aspbs.com/enn](http://www.aspbs.com/enn), Photoconductivity of Carbon Nanotubes.
- [71] Euler. W. B., I. A. Levitsky., (2003), Photoconductivity of Single-wall Carbon Nanotubes Under Continuous-wave near infrared illumination, *Applied Physics Letters*, volume 83, unumber 9.

## **Abstract**

In this thesis photoconductivity properties of pure multi – walled carbon nanotubes which have irradiated by xenon and halogen light source, studied. Then with doping alkali metals potassium and lithium in MWCNTs, their photoconductivity properties have been compared with pure MWCNTs samples. Photoconductivity properties of the nanotubes irradiated by different light source xenon & halogen were investigated. Result of this study showed that for pure MWCNTs irradiated by xenon light source which is including of ultraviolet spectrum, photocurrent decreases while for doped nanotubes it increases.

Moreover photoconductivity for both pure and doped MWCNTs irradiated by halogen light source increased. This study also showed that Photocurrent in potassium – doped carbon nanotubes is more than pure samples. Time – photocurrent behaviors was also for pure and doped samples investigated. This behavior showed that the response time in pure MWCNTs is higher than that in doped samples.

**Keywords** : Pure Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs), K-doped MWCNTs, Li-doped MWCNT, Photoconductivity effect.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of physics**

**Study of photoconduction properties in  
alkali and alkaline earth metals -doped  
carbon nanotubes**

**Mostafa Zarei Mahmoodabadi**

Supervisors :

**Dr M. Izadifard – Dr B. Khoshnevisan**

**February – 2012**

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.