

بررسی تاثیر دما و زمان رشد در سنتز نانولوله‌های کربنی موازی به روش رسوب شیمیایی بخار اتانول

رسول اژئیان، زهرا ساکی و موسی نخعی بدرآبادی

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۳/۰۴ - پذیرش مقاله: ۹۳/۰۸/۱۷)

چکیده

در این پژوهش نانولوله‌های کربنی چنددیواره موازی با استفاده از رسوب شیمیایی بخار اتانول به عنوان منبع کربنی و Co به عنوان کاتالیست روی زیر لایه کوارتز سنتز شدند. اثر دما و زمان رشد بر طول و چگالی نانولوله‌های کربنی به صورت کیفی مورد مطالعه قرار گرفت. در حالت اعمال شرایط رشد به مدت ۴۵ min، با افزایش دمای سنتز از ۵۵۰ °C به ۶۵۰ °C، طول و چگالی نانولوله‌های کربنی موازی افزایش پیدا کرد. با افزایش بیشتر دما به ۷۵۰ °C ساختار نانولوله‌های کربنی درهم‌تنیده و اسپاگتی-مانند گردید. بنابراین دما عامل موثری در سنتز نانولوله‌های کربنی است که در این تحقیق شرایط بهینه سنتز در دمای رشد ۶۵۰ °C حاصل گردید. در دمای ۶۵۰ °C، با افزایش زمان سنتز از ۳۰ min به ۷۵ min طول نانولوله‌های کربنی افزایش یافت (از حدود ۲ μm به ۱۲ μm). مورفولوژی و ساختار نانولوله‌های کربنی چنددیواره‌ی سنتز شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف‌سنجی رامان مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، زمان رشد، دمای رشد، چگالی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی رامان.

The effect of growth temperature and growth time on the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes by ethanol chemical vapor deposition method

R. Ajeian, Z. Saki and M. Nakhaee Badrabadi

Thin films laboratory, Physics Department, Iran University of Science and Technology

(Received 25 May 2014, accepted 8 November 2014)

Abstract

In this paper vertically aligned Multi-walled carbon nanotubes (VA-MWCNTs) have been successfully synthesized by chemical vapor deposition (CVD) using ethanol (C₂H₅OH) as a carbon source and Co as a catalyst on quartz substrate. The effects of growth time and growth temperature on MWCNT growth were studied in detail. At 45 min growth time, by increasing the growth temperature from 550 °C to 650 °C, the length and density of MWCNTs increase. At 750 °C, MWCNTs become spaghetti-like. The optimum growth conditions were found to be at growth temperature of 650 °C. At 650 °C, by increasing the growth time from 30 min to 75 min, the length of carbon nanotubes increases (from 2 μm to 12 μm approximately). The morphology and structure of the grown MWCNTs were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy techniques.

Keywords: Carbon Nanotubes, Growth time, Growth temperature, density, Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy.

E-mail of corresponding author: Rasul_aj@iust.ac.ir.

مقدمه

فعالیت‌های بسیاری برای توسعه روش‌های متداول و فنی‌تر به منظور سنتز نانولوله‌های کربنی^۱ شده است که خواص الکتریکی، اپتیکی و مکانیکی نانولوله‌های کربنی با گستره‌ای وسیع از کاربردهایشان همچون الکتروود شفاف در سلول‌های خورشیدی و نمایشگرهای گسیل میدانی را نشان می‌دهند [۱ و ۲].

در حال حاضر سه روش عمده برای سنتز نانولوله‌های کربنی وجود دارد: کند و پاش لیزری^۲ [۳]، تخلیه قوس الکتریکی^۳ [۴] و رسوب شیمیایی بخار^۴ [۵]. به دلیل مزایای متعدد روش رسوب شیمیایی بخار از جمله ارزان‌تر و مقرون به صرفه‌تر بودن هزینه سنتز، کنترل پارامترهای مختلف سنتز و پایین بودن دمای رشد در مقایسه با سایر روش‌ها، از این روش به طور تقریباً گسترده‌ای برای سنتز نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود. در این روش حضور کاتالیست ضروری است. معمولاً از فلزات واسطه‌ای همچون Fe، Co، Ni و یا ترکیبی از آن‌ها به عنوان کاتالیست، به منظور سنتز نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود [۶]. مزیت استفاده از اتانول نسبت به سایر هیدروکربن‌ها همچون CH₄، C₂H₂ و CO در روش CVD، کاهش هزینه تولید، امکان رشد در دماهای پایین، افزایش ضریب امنیت دستگاه و کاهش پوشش‌های آمورفی به دلیل حضور گروه‌های OH در ساختار اتانول است [۷]. در واقع رادیکال‌های OH موجود در اتانول می‌تواند با برخورد به اتم‌های کربن و سونش^۵ آن‌ها سبب خروج کربن‌های آمورف شوند [۸ و ۹]. بنابراین نانولوله‌های سنتز شده خلوص بالاتری دارند. از طرفی تحقیقات نشان می‌دهند که برای کاتالیست Co بهتر است از هیدروکربن اتانول و برای کاتالیست Fe از هیدروکربن C₂H₂ استفاده

شود [۱۰]. اونالان^۶ و همکارانش سنتز نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۷ را با استفاده از استات کبالت ناخالص شده^۸ توسط استات آهن به عنوان کاتالیست، اتانول به عنوان هیدروکربن در دمای بهینه ۸۵۰°C گزارش کردند [۱۱]. ارتگا سروانتز^۹ و همکارانش تاثیر زیرلایه‌های مختلفی همچون شیشه، صفحات نیکل و آلومینای متخلخل بر دیواره‌های نانولوله‌های کربنی (نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره) سنتز شده را با استفاده از استات کبالت به عنوان کاتالیست و هیدروکربن اتانول در دمای ۷۵۰°C بررسی کردند [۱۲]. اینامی^{۱۰} و همکارانش با استفاده از هیدروکربن اتانول و ضخامت‌های مختلف کاتالیست Co، تاثیر زمان‌های مختلف سنتز را در رشد SWCNTs در دمای ثابت ۹۰۰°C مورد مطالعه قرار دادند [۷] که در تمامی زمان‌های رشد ساختارهایی درهم‌تنیده با چگالی پایینی از SWCNTs گزارش شده است. ژاو^{۱۱} و همکارانش تاثیر ضخامت کاتالیست کبالت و دما را بر دیواره‌های نانولوله‌های کربنی (نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چنددیواره) بر روی زیرلایه سیلیکونی مورد مطالعه قرار دادند [۱۳]. کواک^{۱۲} و همکارانش تاثیر دما و زمان رشد را در سنتز SWCNTs با استفاده از هیدروکربن اتانول، زیرلایه سیلیکون و کاتالیست Fe₂O₃/MgO گزارش کردند [۱۴].

در این تحقیق تاثیر دما و زمان رشد را در سنتز نانولوله‌های کربنی با استفاده از اتانول به عنوان منبع کربنی، Co به عنوان کاتالیست، Ar به عنوان گاز حامل بر روی زیرلایه‌های کوارتز مورد مطالعه قرار گرفت.

⁶ Unalan

⁷ Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)

⁸ Doped

⁹ Ortega- Servantez

¹⁰ Inami

¹¹ Zhao

¹² Kwok

¹ Carbon nanotubes

² Laser ablation

³ Arc discharge

⁴ Chemical vapor deposition (CVD)

⁵ Etching

مواد و روش‌ها

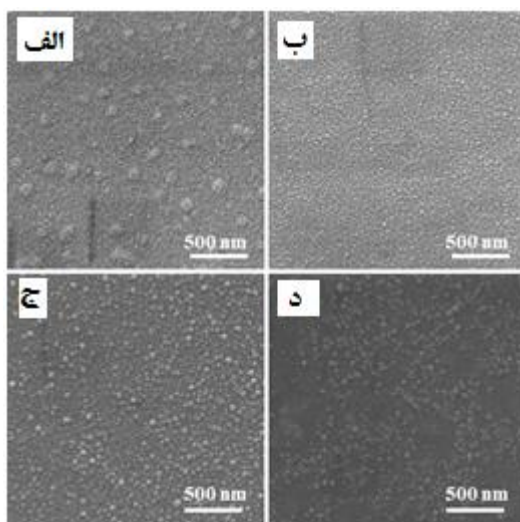
زیرلایه‌های کوارتز، به ترتیب توسط استون، ایزوپروپانول و آب دی‌یونیزه در دستگاه التراسونیک به مدت ۱۰ min در هر مرحله، شست‌و‌شو داده شدند. با استفاده از دستگاه تبخیر فیزیکی^۱ فیلم نازکی از Al/Co به ترتیب به ضخامت‌های ۱۲ nm و ۲ nm در فشار خلا 10^{-6} Torr لایه‌نشانی گردید. سپس زیرلایه در مرکز لوله کوارتز راکتور CVD با قطر داخلی ۲۲ mm و قطر خارجی ۲۵ mm قرار گرفت. راکتور CVD توسط پمپ روتاری تا رسیدن به فشار 10^{-2} Torr تخلیه گردید و گاز Ar با فلوی ۲۰۰ sccm برقرار شد. پس از رسیدن به دمای مورد نظر ($750^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$) فرآیند بازپخت^۲ کاتالیست به مدت ۱۵ min به منظور شکل‌گیری نانوجزایر کاتالیستی از لایه نازک^۳ کاتالیست انجام شد. سپس جریانی از بخار اتانول در زمان مورد نظر (۷۵ min - ۳۰ min) به منظور رشد نانولوله‌های کربنی برقرار گردید. پس از انجام مراحل مذکور راکتور CVD از مدار خارج و سیستم تا رسیدن به دمای اتاق خنک گردید.

پس از فرآیند رشد، مورفولوژی، طول و چگالی نانولوله‌های کربنی و همچنین مورفولوژی نانوجزایر کاتالیستی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM) [TESCAN VEGA//]، تعداد دیواره‌ها و نوع نانولوله‌های کربنی سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵ (TEM) [Tecnai G² F30] و میزان خلوص نانولوله‌های کربنی توسط طیف سنجی رامان^۶ [Alimga Thermo Nicolet] با دقت 4 cm^{-1} و لیزر Nd:YLF با طول موج ۵۳۲nm مورد بررسی قرار گرفت.

بحث و نتایج

شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به شکل‌گیری نانوجزایر کاتالیستی را برای دماهای مختلف و به مدت ۱۵ min طی فرآیند بازپخت نشان می‌دهد. ابعاد این جزایر به عوامل متعددی همچون ضخامت لایه کاتالیست [۱۴] و [۱۵]، دما و زمان رشد بستگی دارد. همانطور که در شکل (الف) مشاهده می‌شود اندازه نانوذرات کاتالیست در دمای 550°C یکنواخت نبوده و دارای ابعاد متفاوت هستند. در دمای 600°C اندازه نانوذرات (۲۰-۱۰ nm) به مراتب کوچکتر، توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر و چگالی آن‌ها بیشتر از نانوذرات در دمای 550°C است (شکل ب). در دمای 650°C اندازه نانوذرات (۴۰-۳۰ nm) نسبت به دمای 600°C افزایش یافته اما همچنان چگالی آن‌ها بالا است (شکل ج). در دمای 750°C نانوذرات دارای ابعاد متفاوت هستند و یکسری فضاهای خالی بین نانوذرات دیده می‌شود (شکل د).

پس از فرآیند بازپخت به منظور بررسی اثر دما بر رشد نانولوله‌های کربنی سنتز شده، بخاری از اتانول و گاز Ar



شکل ۱. تصاویر SEM نانوذرات کاتالیستی پس از فرآیند بازپخت به مدت ۱۵ min و در دماهای مختلف (الف) 550°C ، (ب) 600°C ، (ج) 650°C و (د) 750°C .

¹ Physical vapor deposition (PVD)

² Annealing

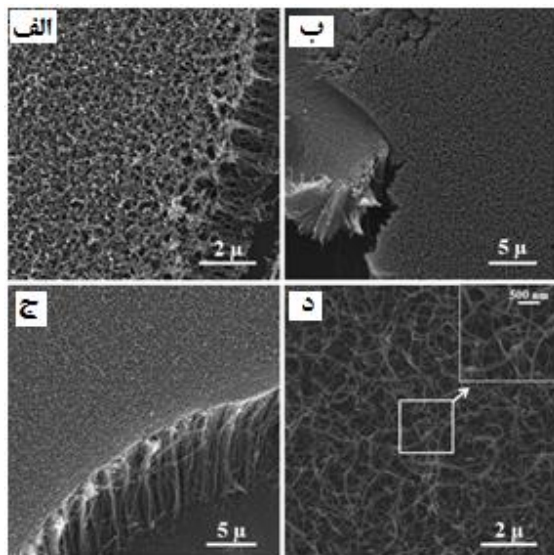
³ Thin film

⁴ Scanning electron microscopy (SEM)

⁵ Transmission electron microscopy (TEM)

⁶ Raman spectroscopy

می‌کنند و امکان رشد نانولوله‌ها در جهت‌های موازی با زیرلایه از بین می‌رود. بدین ترتیب بیرونی‌ترین دیواره‌ها به دلیل برهمکنش‌های واندروالسی در کنار هم قرار می‌گیرند. هر چه چگالی بیشتر شود این برهمکنش جاذب هم قوی‌تر می‌شود. در دمای 750°C به دلیل کاهش چگالی نانولوله‌ها برهمکنش‌های واندروالسی بین نانولوله‌های کربنی هم ضعیف‌تر می‌شود به همین دلیل نانولوله‌های کربنی ساختارهای درهم‌تنیده‌ای را به خود می‌گیرند [۱۶-۱۸].



شکل ۲. تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی سنتز شده به مدت ۴۵ min و در دماهای مختلف (الف) 550°C ، (ب) 600°C ، (ج) 650°C و (د) 750°C .

شکل ۳ تصویر TEM لایه‌های گرافیتی مربوط به نانولوله کربنی سنتز شده در دمای 600°C را نشان می‌دهد که جهتدار بوده و دارای توزیع قطر کمی است (با قطر ۱۱-۶ و حدود ۷-۶ دیواره). بنابراین نانولوله‌های کربنی سنتز شده از نوع نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۱ هستند. طیف‌سنجی رامان به طور گسترده برای مطالعه پیوند و خواص اولیه ترکیبات گرافیتی و جامدات بر پایه فولرین^۲

به ترتیب با نرخ 0.66 sccm و 200 sccm وارد راکتور CVD گردید. تصاویر SEM در شکل ۲ اثر دما را برای سنتز ۴۵ min نشان می‌دهند. همانطور که در شکل (الف) مشاهده می‌شود در دمای 550°C نانولوله‌های کربنی سنتز شده موازی و دارای طولی کمتر از $2\text{ }\mu\text{m}$ هستند اما چگالی آن‌ها به مراتب کمتر از نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای 600°C است. به دلیل برهمکنش واندروالسی میان لوله‌های کربنی و همچنین برهمکنش مناسب میان کاتالیست و زیرلایه، نانولوله‌های کربنی تمایل به جذب یکدیگر دارند بنابراین نانولوله‌ها به صورت موازی و عمود بر سطح رشد می‌کنند [۱۶]. با افزایش دمای رشد به 600°C ، طول نانولوله‌های کربنی به $5\text{ }\mu\text{m}$ افزایش می‌یابد، چگالی آن‌ها نیز بیشتر می‌شود و فیلم هموارتر و یکنواخت‌تری از نانولوله‌های کربنی شکل می‌گیرد (شکل ۲ب). در دمای 650°C طول نانولوله‌های کربنی به $8\text{ }\mu\text{m}$ افزایش می‌یابد (شکل ۲ج). به نظر می‌رسد در این دما انرژی کافی برای تجزیه اتانول و آزاد شدن اتم‌های کربن فراهم آمده است بنحوی که چگالی اتم‌های کربن درون راکتور CVD افزایش یافته و همین امر موجب افزایش طول نانولوله‌های کربنی می‌شود. از طرفی برهم‌کنش‌های واندروالس بین آن‌ها در نهایت منجر به شکل‌گیری ساختارهایی عمودی از نانولوله‌های کربنی می‌گردد. با افزایش دما به 750°C چگالی نانولوله‌های کربنی کاهش و ساختارهای درهم‌تنیده‌ای ایجاد می‌شود (شکل ۲د). در واقع همان طور که در شکل (د) مشاهده می‌شود در دمای بالاتر از 650°C امکان تحرک پذیری نانوذرات کاتالیستی بر روی زیرلایه بیشتر می‌شود و احتمال تشکیل یکسری جزایر بزرگتر را فراهم می‌آورد. در شرایطی که نانولوله‌های کربنی، عمود بر سطح زیرلایه رشد می‌کنند بایستی دقت داشت که در ابتدای فرآیند سنتز، جهت رشد نانولوله‌های کربنی در یک راستا نمی‌باشد. هنگامی که چگالی نانولوله‌ها افزایش می‌یابد نانولوله‌ها تنها در جهت عمود بر زیرلایه رشد

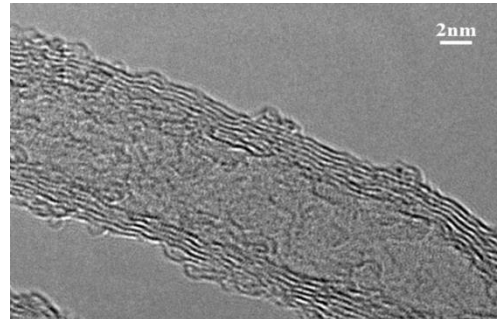
¹ Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

² Fullerene

(۴ب) مشاهده می‌شود باند G برای دمای 600°C خود به دو زیرباند شکافته شده است. فرکانس مدهای G^+ و G^- در شکل ۴ به ترتیب با مقادیر 1610cm^{-1} و 1575cm^{-1} نشان داده شده است. با توجه به اینکه در نمودار فوق پیک G^- لورنتسی شکل است می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانولوله‌های تک دیواره موجود در نمونه خاصیت نیمه‌رسانایی دارند. بنابراین طبق آنچه که طیف‌سنجی رامان در شکل (۴ب) و تصویر TEM در شکل ۳ نشان می‌دهند انتظار می‌رود ترکیبی از نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره را در نمونه داشته باشیم. باند D ($1350-1400\text{cm}^{-1}$)، متناظر با حضور ناخالصی‌ها (همچون آمورف‌های کربنی) و یا نواقص شبکه^۱ است که سبب ایجاد بی‌نظمی^۲ در ساختار نانولوله‌های کربنی می‌شود [۱۹]. شدت این باند متناظر با مقدار بی‌نظمی‌های ساختاری است [۲۱]. این باندها در شکل (۴ الف) نشان داده شده‌اند. در واقع نسبت شدت نسبی پیک باند D به پیک باند G یعنی I_D/I_G ، میزان آمورف‌های کربنی و نواقص در شبکه گرافیت را نشان می‌دهد [۲۲-۲۴].

این مقدار برای نانولوله‌های کربنی سنتز شده در این پژوهش، در زمان رشد 45 min و دماهای مختلف 550°C ، 600°C ، 650°C و 750°C به ترتیب برابر $0/85$ ، $0/81$ ، $0/99$ و $1/26$ است. بنابراین با افزایش دما، نسبت I_G/I_D افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از کاهش نواقص ساختار بلوری یا کربن آمورف و یا هر دو باشد. تصاویر SEM شکل ۵ نانولوله‌های کربنی سنتز شده در زمان‌های مختلف رشد و در دمای ثابت 650°C را نشان می‌دهند. این تصاویر تاثیر زمان رشد بر طول نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهند. عمل بازپخت برای کلیه نمونه‌ها در دمای 650°C و به مدت 15 min انجام شده است.

به کار می‌رود. بنابراین به نظر می‌رسد این طیف سنجی برای مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی مفید باشد.



شکل ۳. تصاویر TEM نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای 600°C

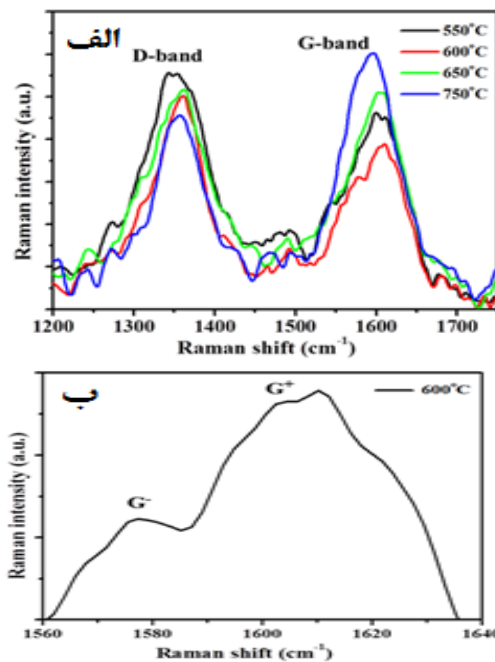
اساساً پراکندگی رامان در نانولوله‌های کربنی نتیجه‌ای از پراکندگی غیرالاستیک نور از نانولوله‌ها است که منجر به کاهش یا افزایش انرژی نور فرودی به دلیل گسیل یا جذب یک فونون در نانولوله می‌شود. باند G (cm^{-1}) $1650-1550$ ، ترکیبی از مدهای ارتعاشی کربن-کربن با هیبرید SP^2 در شبکه هگزاگونال دوبعدی است [۱۹]. خاصیت فلزی نانولوله‌های کربنی را می‌توان در این نوار بررسی کرد. در نانولوله‌های کربنی تقارن صفحه گرافیت با پیچیده شدن صفحه برای ایجاد لوله شکسته می‌شود. بنابراین مدهای ارتعاشی مماسی سبب جابجایی اتمی در دو جهت می‌شوند. مد G^+ به ارتعاشات کربن در راستای محور لوله و مد G^- به ارتعاشات اتم‌های کربن در راستای جهت محیطی نانولوله‌ها وابسته هستند. مدهای G^+ و G^- در نانولوله‌های کربنی تک دیواره مشاهده می‌شوند در حالیکه در نمونه‌های با نانولوله‌های کربنی چند دیواره در مد G یک پهن‌شدگی به دلیل گستردگی در قطر نانولوله‌ها دیده می‌شود [۲۰] همانند آنچه در شکل (الف ۴) برای دمای 550°C ، 650°C و 750°C مشاهده می‌شود. پیک G^- در نانولوله‌های کربنی تک دیواره نیمه‌رسانا به صورت لورنتسی است در حالیکه در نانولوله‌های کربنی تک دیواره فلزی به صورت نامتقارن و دارای یک پهن‌شدگی است [۲۰]. همانطور که در شکل

¹ Lattice defects
² Disorder

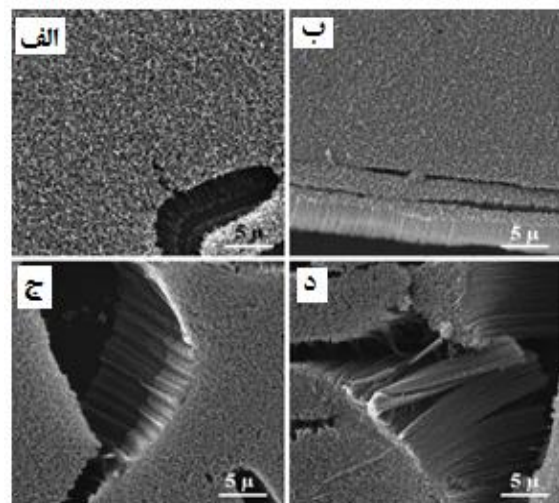
روندی رو به افزایش داشته است (از حدود $2 \mu\text{m}$ به $12 \mu\text{m}$) [۲۵]. در واقع با افزایش زمان سنتز میزان حجم کربن در راکتور CVD افزایش می‌یابد از این رو طول نانولوله‌های کربنی نیز زیاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر دما و زمان رشد در سنتز نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر روی زیر لایه کوارتز مورد بررسی قرار گرفت. طول نانولوله‌های کربنی موازی و عمود بر سطح با افزایش دمای سنتز از 550°C به 650°C در زمان رشد 45 min افزایش پیدا می‌کند (از حدود $2 \mu\text{m}$ به $8 \mu\text{m}$) و با افزایش بیشتر دما به 750°C ساختار نانولوله‌های کربنی درهم‌تنیده می‌شود. نتایج طیف‌سنجی رامان هم نشان می‌دهد که در حالت کلی با افزایش دما تا یک دمای بهینه، از میزان نواقص شبکه گرافیتی نانولوله‌های کربنی کاسته می‌شود. طیف‌سنجی رامان در دمای 600°C نشان می‌دهد که ترکیبی از نانولوله‌های تک دیواره و چند دیواره وجود دارد. در دمای 650°C با افزایش زمان سنتز از 30 min به 75 min طول نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.



شکل ۴. الف) طیف سنجی رامان نانولوله‌های کربنی سنتز شده به مدت 45 min و در دماهای مختلف (ب) مدهای G^- و G^+ در دمای 600°C



شکل ۵. تصاویر SEM نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دمای رشد 650°C و زمان‌های مختلف رشد (الف) 30 min ، (ب) 45 min ، (ج) 60 min و (د) 75 min .

بنابراین چگالی نانوذرات کاتالیستی همانطور که در شکل (د) مشاهده می‌شود زیاد است. تصاویر SEM نشان می‌دهند که در زمان‌های رشد متفاوت 30 min ، 45 min ، 60 min و 75 min طول نانولوله‌های کربنی

- مراجع
- MWCNT coatings obtained by thermal CVD using ethanol decomposition*, Carbon 44 (2006) 718–723.
10. K. Mizuno, K. Hata, T. Saito, S. Ohshima, M. Yumura, S. Iijima, *Selective matching of catalyst element and carbon source in single-walled carbon nanotube synthesis on silicon substrates*, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 2632-2637.
 11. H. E. Unalan, M. Chhowalla, *Investigation of single-walled carbon nanotube growth parameters using alcohol catalytic chemical vapour deposition*, Nanotechnology 16 (2005) 2153–2163.
 12. G. Ortega-Cervantez, G. Rueda Morales, J. Ortiz-Lo'pez, *Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol*, Microelectronics Journal 36 (2005) 495–498.
 13. Y. Zhao, D. Huang, Y. Saito, *A temperature window for ethanol chemical vapor deposition of a carbon nanotube array catalyzed by Co particles*, Nanotechnology 18 (2007) 445608-445613.
 ۱۴. اژتیان رسول، رحیمی آزاده، نخعی موسی، گل آبادی مریم و صالح سعید، بررسی تاثیر ضخامت لایه‌ی کاتالیست و آهنگ ورود جریان بخار اتانول به محفظه واکنش، در رشد نانولوله‌های کربنی موازی به روش رسوب شیمیایی بخار، علوم و مهندسی سطح، ۱۷(۱۳۹۲)۳۵-۴۰.
 ۱۵. ماکنعلی مرضیه، نخعی بدرآبادی موسی و اژتیان رسول، سنتز و مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی عمودی به روش رسوب بخار شیمیایی، علوم و فناوری رنگ، ۶(۱۳۹۱)۳۱۱-۳۰۳.
 16. L. Huang, B. White, M. Y. Sfeir, M. Huang, H. X. Huang, S. Wind, et al, *Cobalt ultrathin film catalyzed ethanol chemical vapor deposition of single-*
 1. Y .S. Choi, J.H. Kang, H.Y. Kim, B.G. Lee, C.G. Lee, S.K. Kang, et al., *A simple structure and fabrication of carbon-nanotube field emission display*, Applied Surface Science 221 (2004) 370-374.
 2. F. Previti, S. Patane, M. Allegrini, *Polymer heterostructures with embedded carbon nanotubes for efficient photovoltaic cells*, Applied Surface Science 24 (2009) 9877–9.
 3. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, et al., *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, Science 273 (1996) 483-487.
 4. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, Lefrant S, et al., *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*, Nature 388 (1997) 756-758.
 5. J. Zhu, J. Jia, F. Kwong, D. H. L. Ng, *Synthesis of bamboo-like carbon nanotubes on a copper foil by catalytic chemical vapor deposition from ethanol*, Carbon 50 (2012) 2504 –2512.
 6. N. K. Memon, F. Xu, G. Sun, S. J. B. Dunham, B. H. Kear, et al, *Flame synthesis of carbon nanotubes and few-layer graphene on metal-oxide spinel powders*, Carbon 63 (2013) 478-486.
 7. N. Inami, M. A. Mohamed, E. Shikoha, A. Fujiwara, *Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method*, Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 292–295.
 8. G. Yu, J. Gong, S. Wang, D. Zhu, S. He, Z. Zhu, *Etching effects of ethanol on multi-walled carbon nanotubes*, Carbon 44 (2006) 1218–1224.
 9. M. Wienecke, M. C. Bunescu, K. Deistung, P. Fedtke, E. Borchardt,

- reaction temperature on synthesizing single-walled carbon nanotubes from ethanol*, Physica E 41 (2009) 1204-1209.
24. T. Murakami, Y. Hasebe, K. Kisoda, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, *Effective catalyst on SiO₂ in ethanol CVD for growth of single-walled carbon nanotubes*, Diamond & Related Materials 17 (2008) 1467-1470.
۲۵. ساکی زهرا ، بررسی تاثیر دما و زمان رشد بر سنتز نانولوله‌های کربنی به روش رسوب بخار شیمیایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فیزیک، ۱۳۸۹.
- walled carbon nanotubes, Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 11103-11109.
17. E. Einarsson, T. Edamura, *A Growth mechanism for vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, Thermal Science and Engineering, 12 (2004) 77-78.
18. A. Rizzo, R. Rossi, E. Piscopiello, *Effect of Fe catalyst thickness and vertical alignment of carbon nanotube grow by chemical vapor deposition*, Diamond & Related Materials, 17 (2008) 1502-1505.
19. C. T. M. Kwok, B. J. Reizman, D. E. Agnew, G. S. Sandhu , J. Weistroffer , M. S. Strano, E. G. Seebauer, *Temperature and time dependence study of single-walled carbon nanotube growth by catalytic chemical vapor deposition*, Carbon 48 (2010) 1279-1288.
20. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. S. Filho, R. Saito. *Raman Spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes*, Carbon 40 (2002) 2043-2061.
21. M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho and R. Saito, *Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy*, Philosophical Transactions of The Royal Society A 368 (2010) 5355-5377.
22. O. Yu, L. Daoyong, C. Weiran, S. Shaohua, C. Li, *A temperature window for the synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition of CH₄ over Mo₂-Fe₁₀/MgO catalyst*, Nanoscale Research Letters 4 (2009) 574-577.
23. Q. Liu, Y. Ouyang, L. Zhang, Y. Xu, Y. Fang, *Effect of argon flow rate and*