

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

رسول اژنیان، آزاده رحیمی، موسی نخعی، مریم گل آبادی و سعید صالح

آزمایشگاه لایه های نازک، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

(دریافت مقاله : ۹۰/۰۸/۸ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۹/۳۰)

چکیده

نانولوله های کربنی موازی با روش رسوب شیمیایی بخار و با استفاده از لایه نشانی کاتالیست کبالت بر روی لایه ی محافظ اکسید آلومینیوم، سنتز گردیدند. از ترکیب مشخص گاز حامل آرگون و بخار اتانول برای رشد استفاده شد. تاثیر آهنگ ورود جریان گاز هیدروکربن (اتانول)، بر روی طول و چگالی نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار گرفت. با فشار ثابت 10 mmHg راکتور در آزمایش ما با افزایش نرخ ورود بخار اتانول به محفظه تا مقدار حدود 2 ml/min ، چگالی و همچنین طول نانولوله ها افزایش یافته، و سپس برای مقادیر بیشتر آهنگ ورود جریان اتانول، کاهش می یابد. همچنین قطر، طول و چگالی نانولوله های کربنی با تغییر ضخامت لایه ی کاتالیست قابل کنترل بود. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بدست آوردن اطلاعاتی از طول، چگالی و قطر نانولوله ها تحت شرایط مختلف مورد استفاده قرار گرفت و از طیف سنجی رامان جهت سنجش میزان ناخالصی نانولوله های کربنی استفاده شد.

واژه های کلیدی: نانولوله های کربنی موازی، نرخ اتانول، ضخامت لایه ی کاتالیست، نرخ رشد.

Study on the effect of the catalyst thickness and the flow rate of ethanol vapor entering the reactor chamber, on the synthesis of vertically aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition method

R. Ajeian, A. Rahimi, M. Nakhaee, M. Golabadi and S. Saleh

Thin films laboratory, Physics Department, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran

(Received 30 Oct 2011, accepted 21 Dec 2011)

Abstract

Vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) method using Cobalt (Co) catalyst supported by Aluminum oxide (Al_2O_3) layer. Specified mixture of Argon carrier gas and ethanol vapor was used for growth process. The effect of entrance flow rate of hydrocarbon gas (ethanol), on the length and density of carbon nanotubes was studied. In our experiments at constant pressure of 10 mmHg , by increasing the rate of ethanol vapor, the density and also the length of nanotubes increases up to approximate rate of 2 ml/min , and then decreases for higher rates of ethanol. Also, it was found that the diameter, length and density of carbon nanotubes were controllable by varying the catalyst layer thickness. Scanning electron microscopy (SEM) was utilized to provide information of the length, density and diameter of CNTs under various conditions, and Raman spectroscopy was used to measure impurities in carbon nanotubes.

Keywords: Vertically Aligned Carbon Nanotubes, Ethanol Rate, Catalyst Layer Thickness, Growth Rate.

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

مقدمه

نانولوله های کربنی دارای خواص و کاربردهای بسیار و منحصر به فردی می باشند، از آن جمله: در تصفیه ی آب با حذف آلاینده های آلی آب، جذب و جداسازی گازهای مختلف، حسگرهای شیمیایی، در سلول های خورشیدی به عنوان الکتروود شفاف به جای لایه ی نازک ITO، و به عنوان پذیرنده ی الکترون و یا حفره [۱،۲،۳]. در بسیاری از این کاربردها، طول و چگالی مشخصی از نانولوله های کربنی مورد نیاز است، که برای هر نوع کاربرد مشخصات بهینه ی آن ها بدست آید. به عنوان مثال در الکتروودهای شفاف برای سلول های خورشیدی آلی از نانولوله های کربنی چند دیواره، به چگالی کمی از آن ها نیاز است [۴].

سنتز نانولوله های کربنی عمدتاً به سه روش صورت می پذیرد: تخلیه ی قوس الکتریکی، کند و پاش لیزری، و رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۵]. روش رسوب شیمیایی بخار به علت ارزان تر بودن، امکان تولید انبوه و خلوص بالاتر نانولوله های تولید شده، معمول ترین روش برای رشد نانولوله های کربنی می باشد. همچنین سرعت رسوب دهی در CVD پایین است (در حد میکرون در ساعت) و در نتیجه پوشش های CVD معمولاً نازک هستند. این خود یکی از دلایلی است که CVD را برای فرایند های نانو مناسب ساخته است. در فرایند های CVD، نانولوله های کربنی از تجزیه ی مولکول های گاز هیدروکربنی بر روی سطح زیرلایه ی پوشش یافته با کاتالیست فلزی تشکیل می شوند. در CVD حرارتی عامل تجزیه ی مولکول های هیدروکربنی حرارت است و در روش رسوب شیمیایی بخار با پلاسما (PECVD) الکترون های بسیار پرانرژی به شکستن پیوند بین مولکول های گاز کمک می کنند.

تحقیقات نشان داده است که گازهای هیدروکربنی اشباع نشده مثل C_2H_2 نرخ رسوب گذاری بالاتری داشته و منجر به تولید نانولوله های کربنی انبوه تر می شود. همچنین مشاهده شده است که گازهای هیدروکربنی اشباع شده تمایل بیشتری

به تولید ساختارهای گرافیتی نانولوله با تعداد دیواره های کمتر در مقایسه با هیدروکربن های اشباع نشده دارند. بنابراین هیدروکربن های اشباع شده ای مانند CO ، CH_4 ، C_2H_5OH بیشتر برای تولید نانولوله های کربنی تک دیواره به کار می روند در حالی که هیدروکربن های اشباع نشده که دارای مقدار کربن بیشتری می باشند برای تولید نانولوله های کربنی چند دیواره مصرف می شوند [۶،۷].

برای لایه نشانی کاتالیست نیز چندین روش مورد استفاده قرار می گیرد از جمله اسپاترینگ^۱، روش های بر پایه ی محلول و رسوب فیزیکی بخار^۲. ارزان ترین این روش ها روش حمام شیمیایی می باشد که در آن زیرلایه وارد محلول استات فلز کاتالیست می شود و سپس به طور عمودی و با سرعت ثابت از آن خارج می شود. اما لایه ها در روش PVD بسیار یکنواخت تر هستند و همچنین امکان کنترل ضخامت لایه در روش PVD وجود دارد.

در این تحقیق سنتز نانولوله های کربنی به روش CVD حرارتی انجام گرفت. ذرات کاتالیست که به صورت لایه ی نازکی در PVD و تحت خلاء $2 \times 10^{-6} mmHg$ رسوب داده شده اند، به عنوان مراکز رشد نانولوله های کربنی عمل می کنند. در حالت کلی، مقداری آمورف کربنی نیز در طی فرایند رسوب شیمیایی بخار بر روی ذرات کاتالیست رسوب می نمایند. در رسوب شیمیایی بخار با استفاده از گاز هیدروکربن اتانول (C_2H_5OH) میزان کم اتم های اکسیژن به علت وجود رادیکال های OH جدا شده از مولکول های اتانول در دماهای بالا، باعث می شود این اتم ها به عنوان اکسیدکننده های ضعیفی عمل کرده و باعث حذف لایه ی کربن آمورف رسوب یافته بر روی ذرات کاتالیست شوند. بنابراین، نانولوله های تولید شده با بخار این ماده دارای میزان ناخالصی کمتری نسبت به سایر هیدروکربن ها می باشند [۸،۹]. فرایند رشد نانولوله های کربنی به پارامترهای متعددی وابسته است. از جمله: فشار محفظه واکنش، دما، نرخ ورود

¹ Sputtering

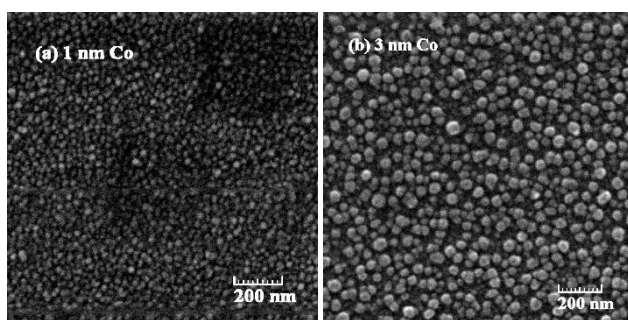
² Physical Vapor Deposition (PVD)

آرگون، تحت فشار ۱۰ mmHg به مدت ۲۵ min انجام شد.

از تصاویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN SEM مدل VEGA-II ساخت جمهوری چک برای بررسی اندازه ی جزایر کاتالیستی، طول، چگالی و قطر نانولوله های کربنی، و همچنین از طیف سنجی رامان جهت بررسی میزان ناخالصی نانولوله های کربنی و درجه خلوص نانولوله های تک دیواره در نمونه استفاده شد.

بحث و نتایج

شکل ۱ تشکیل جزایر کاتالیستی را پس از ۱۵ دقیقه عملیات حرارتی در دمای 600°C نشان می دهد. به علت تنش سطحی ناشی از اختلاف ضریب انبساط گرمایی Si و Co، لایه ی کبالت تشکیل جزایر کوچکی می دهد [۱۰]. این جزایر محل های مناسب برای شکل گیری نانولوله های کربنی را تشکیل خواهند داد و ابعاد این جزایر وابستگی مستقیم به ضخامت لایه ی کاتالیست دارد. به طوری که برای لایه ی کبالت به ضخامت ۱ nm (شکل ۱-a) حدود ۲۰ nm، و برای ضخامت ۳ nm (شکل ۱-b)، در حدود ۴۰ nm می باشد.



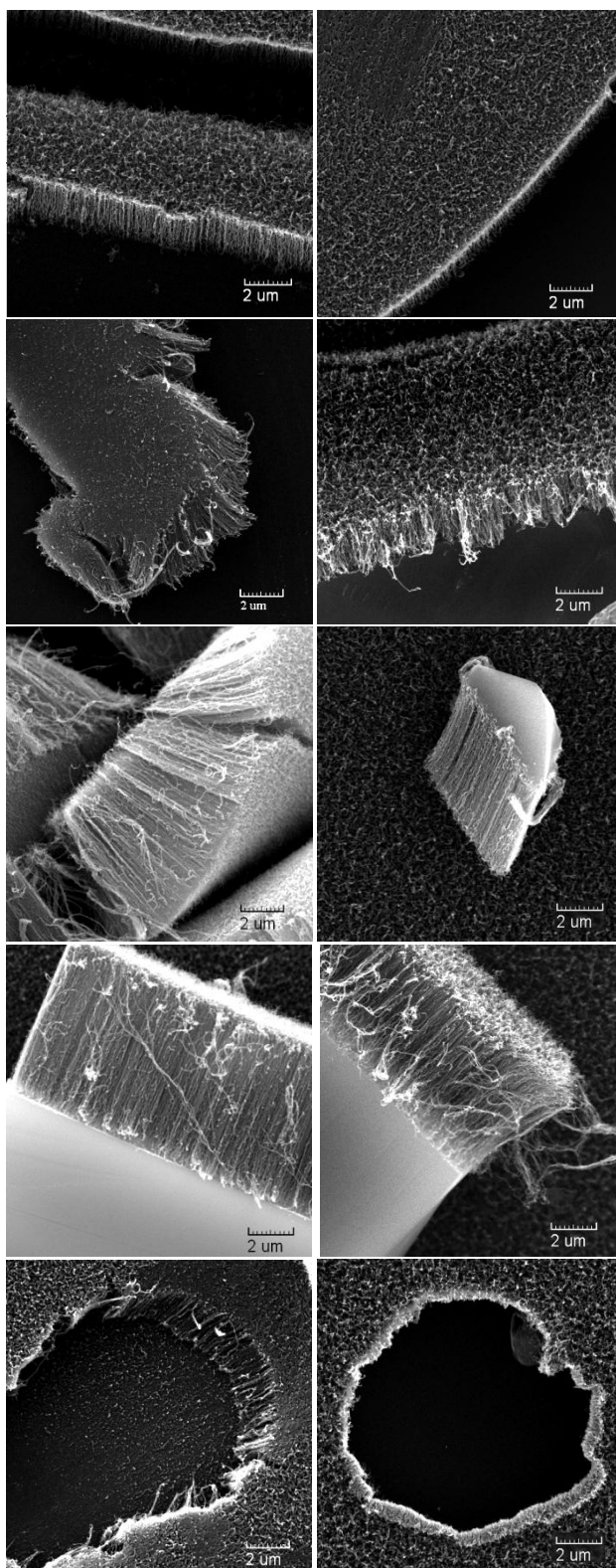
شکل ۱. تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر، از تشکیل نانوجزایر کبالت پس از ۱۵ min عملیات حرارتی در دمای 600°C و فشار ۱۰ mmHg. (a) ۱ nm Co، (b) ۳ nm Co

جهت بررسی تاثیر آهنگ ورود جریان بخار اتانول در رشد نانولوله های کربنی، ۵ نرخ گوناگون در فشار ثابت ۱۰ mmHg و به همراه جریان آرگون ۱۰۰ sccm، و با دو ضخامت ۳، ۱، مورد آزمایش قرار گرفت. شکل ۲

گازها به محفظه، ضخامت لایه ی کاتالیست و زمان رشد. در این تحقیق، طول و چگالی نانولوله های کربنی موازی تک دیواره ی سنتز شده، به صورت تابعی از ضخامت لایه ی کاتالیست و همچنین آهنگ ورود جریان اتانول به محفظه، تحت فشار ۱۰ میلیمتر جیوه بررسی شد.

روش آزمایش

در این تحقیق نانولوله های کربنی موازی، به روش رسوب شیمیایی بخار اتانول رشد یافتند. در مرحله ی اول، لایه نشانی لایه ی نازک آلومینیوم به ضخامت ۲۰ نانومتر به روش رسوب فیزیکی بخار در دستگاه Vacuum Coating Unit PVD مدل 15F6 انجام شد. لایه نشانی در خلاء حدود $2 \cdot 10^{-6} \text{ mmHg}$ بر روی زیرلایه ی سیلیکون تک کریستال نوع p با جهت بلوری (۱۰۰) انجام شد. با شکستن خلاء تحت تاثیر اکسیژن هوا، لایه ی اکسید آلومینیوم تشکیل شده و سپس مجدداً شرایط خلاء در طی دو مرحله توسط پمپ های روتاری (تا خلاء 10^{-2} mmHg)، و پمپ دیفوزیون (تا خلاء حدود $2 \cdot 10^{-6} \text{ mmHg}$) برقرار شد. با رسوب فیزیکی بخار کبالت، لایه ی نازکی از این کاتالیست به ضخامت های ۳، ۱، بر روی لایه ی اکسید آلومینیوم، که نقش محافظ را برای ذرات کاتالیست ایفا می کند، لایه نشانی شد. ضخامت لایه های رسوب یافته در هر مرحله توسط ضخامت سنج کریستال کوارتز اندازه گیری شد. پس از لایه نشانی کاتالیست و شکستن خلاء دستگاه PVD، زیر لایه ها به درون لوله ی کوارتز کوره ی CVD با قطر داخلی ۲/۱ cm منتقل شدند. سیستم، تحت خلاء ایجاد شده با پمپ روتاری قرار گرفت و در حین افزایش دمای کوره تا دمای سنتز نانولوله های کربنی، گاز آرگون با نرخ ۱۰۰ sccm وارد محفظه می شد. قبل از شروع مرحله رشد دمای کوره تا 600°C در حضور گاز آرگون با نرخ ۱۰۰ sccm افزایش یافته و به منظور شکل گیری جزایر کاتالیستی به مدت ۱۵ دقیقه در این دما نگه داشته شدند. سپس رشد نانولوله های کربنی با ورود بخار اتانول (۹۹/۹۹٪، Merck آلمان) و در حضور



شکل ۲. تصاویر SEM نانولوله های کربنی سنتز شده در دمای 600°C ، با آهنگ های ورود اتانول: 0.3 ml/min (a_1, a_2)، 0.1 ml/min (b_1, b_2)، 0.2 ml/min (d_1, d_2)، 0.16 ml/min (c_1, c_2)
 برای ضخامت 1 nm کبالت، ($a_2 - e_2$) برای ضخامت 3 nm کبالت.

وابستگی طول نانولوله های کربنی سنتز شده را به آهنگ ورود اتانول به محفظه نشان می دهد. به وضوح مشخص است که تا نرخ 2 ml/min برای هر یک از ضخامت ها، طول نانولوله های کربنی با ازیاد نرخ ورود اتانول افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر نرخ اتانول به مقدار $2/6 \text{ ml/min}$ ، کاهش قابل ملاحظه ای در طول و چگالی نانولوله های کربنی مشاهده می شود. علت این روند افزایشی-کاهشی می تواند این طور توضیح داده شود که با افزایش تعداد اتم های کربن موجود در محفظه، هر جایگاه کاتالیستی شانس بیشتری برای برخورد با اتم های کربن، تشکیل پیوند و شکل گیری نطفه ی رشد نانولوله ی کربنی خواهد داشت. بنابراین با افزایش جریان ورود اتانول به محفظه در فشار ثابت 10 mmHg ، چگالی نطفه ها و در نتیجه چگالی نانولوله ها نیز افزایش می یابد. اما با افزایش بیشتر آهنگ ورود اتانول به محفظه، تعدادی از این نطفه های کاتالیستی زمان لازم جهت شکل گیری سطوح گرافینی نانولوله ها را نداشته و رسوب های زیاد باعث تشکیل لایه های آمورف کربنی بر روی جایگاه های رشد می شوند. اگرچه حضور مقدار کمی عامل OH و اتم های اکسیژن حاصل از تجزیه ی الکل به صورت یک اکسیدگر ضعیف عمل کرده و باعث سونش کربن های آمورف از روی سطح کاتالیست می شود، اما افزایش بیش از حد میزان اتم های اکسیژن موجود در محفظه، به صورت یک عامل قوی اکسیدگر در نقش یک عامل محدود کننده ی رشد رفتار می کند، که حتی نانولوله های رشد یافته را هم سونش کرده و باعث کاهش کیفیت محصول CNT می شود.

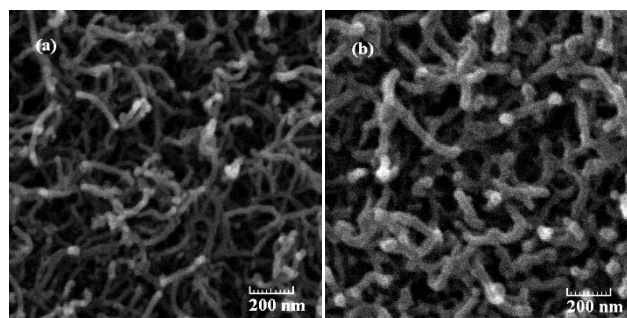
همچنین با کمتر شدن ضخامت لایه ی کاتالیست و در نتیجه کوچک تر شدن اندازه ی جزایر کبالت بر روی سطح زیر لایه، سرعت خزش^۱ اتم های کربن رسوب یافته بر روی کاتالیست بیشتر می شود [۱۱]. بنابراین نرخ رشد و در نتیجه طول نانولوله های کربنی موازی در شرایط یکسان، برای ضخامت 1 nm کاتالیست کبالت بیشتر از 3 nm آن است.

^۱ Surface-diffusion

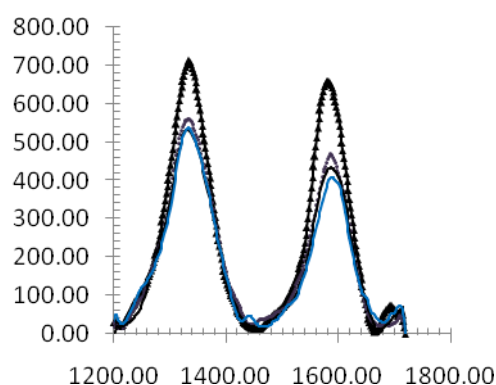
۰/۳، ۱، ۱/۶، ۲/۶ ml/min از چپ به راست عبارتند از: ۱/۳۱، ۱/۲۲، ۱/۱۹، ۱/۰۷ که نشان دهنده ی افزایش میزان نواقص شبکه ی گرافیتی نانولوله ها می باشد. با افزایش نرخ ورود اتانول، تعداد بیشتری از جایگاه های کاتالیستی با کربن های آمورف پوشش می یابد و این جایگاه ها غیرفعال می شوند، همچنین نانولوله ها ممکن است در اثر وجود مقدار بیشتر اتم های اکسیژن در محفظه، دچار سونش^۱ بیشتری شده و نواقص شبکه افزایش یابد.

نتیجه گیری

با توجه به کاربرد های متنوع نانولوله های کربنی، کنترل طول و چگالی آن ها نیازی بدیهی به نظر می رسد. تاثیر نرخ ورود بخار اتانول و ضخامت کاتالیست بر رشد نانولوله های کربنی موازی روی زیرلایه ی سیلیکون مورد بررسی قرار گرفت. در یک فشار ثابت، ضخامت کاتالیست و در نتیجه اندازه ی جزایر عامل تاثیر گذار بر چگالی، طول و قطر نانولوله ها می باشد. تصاویر SEM نشان داد که چگالی، نرخ رشد و در نتیجه طول نانولوله ها برای ضخامت ۱ nm بیشتر از ضخامت ۳ nm می باشد. از طرفی قطر دسته های نانولوله های کربنی سنتز شده بر روی ضخامت ۳ nm کاتالیست کبالت بیشتر و برابر با قطر جزایر کاتالیستی تشکیل شده پس از عملیات حرارتی می باشد. همچنین در فشار ثابت ۱۰ mmHg، برای ضخامت ۱ nm از کاتالیست، مشاهده شد که طول نانولوله های کربنی با افزایش آهنگ ورود اتانول به طور نسبی بیشتر شده و در حالت بهینه برای کاتالیست کبالت ۱ nm به حدود ۷/۵ میکرومتر رسید. با توجه به نتایج طیف سنجی رامان نیز می توان اظهار داشت که با افزایش نرخ ورود اتانول، میزان نواقص شبکه ی گرافیتی نانولوله ها افزایش می یابد.



شکل ۳. تصویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر، از دسته های نانولوله های کربنی رشد یافته در دمای ۶۰۰ °C، فشار ۱۰ mmHg و نرخ ورود اتانول ۱/۶ ml/min با کاتالیست کبالت به ضخامت (a) ۱ nm، (b) ۳ nm.



شکل ۴. طیف رامان نانولوله های کربنی رشد یافته در فشار ۱۰ mmHg و زمان رشد ۲۵min با آهنگ های مختلف ورود اتانول به محفظه، مربوط به ضخامت ۱ nm کاتالیست کبالت.

در عوض و همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، با افزایش ضخامت لایه ی کاتالیست از مقدار ۱ nm به ۳ nm، قطر دسته های نانولوله های کربنی افزایش پیدا می کند. در این دسته ها، بین نانولوله های کربنی برهمکنش های ضعیف و اندروالس برقرار است و قطر آن ها تقریباً برابر با قطر جزایر کاتالیستی برای هر ضخامت می باشد که قبلاً توضیح داده شد.

همان طور که در نمودار رامان نانولوله های کربنی برای ضخامت ۱ nm کبالت مشاهده می شود (شکل ۴)، با افزایش آهنگ ورود اتانول در فشار ثابت ۱۰ mmHg، نسبت شدت پیک D (در محدوده ی ۱۳۳۵-۱۳۳۲ cm⁻¹) به پیک G (در محدوده ی ۱۵۸۹-۱۵۸۲ cm⁻¹) افزایش یافته است. نسبت های محاسبه شده ی I_D/I_G برای نرخ های ورود اتانول

¹ Etching

منابع

1. K. Balasubramanian, M. Burghard, *Biosensors based on carbon nanotubes*, Anal Bioanal Chem, 385(2006)452.
2. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami et al., *Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes*, Science, 287 (2000) 1801.
3. C. H. P. Poa, S. J. Henley, G. Y. Chen, A. A. D. T. Adikaari, C. E. Giusca, and S. R. P. Silvaa, *Growth and field emission properties of vertically aligned carbon nanofibers*, Appl. Phys, 97 (2005) 114308 .
4. Anthony J. Miller, Ross A. Hatton, G. Y. Chen, and S.Ravi P.Silva, *Carbon nanotubes grown on In2O3:Sn glass as large area electrodes for organic photovoltaics*, Appl. Phys, 90 (2007) 023105 .
5. M. L. Terranova, V. Sessa and M. Rossi, *The world of carbon nanotubes: an overview of CVD growth methodologies*, Chem. Vapor Deposition, 12 (2006) 315.
6. W.E. Alvarez. B. Kitiyanan. A. Borgna and D.E. Resasco, *A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst*, Carbon, 39(2001), 547.
7. J. E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W.E. Alvarez and D.E. Resasco, *J. Catal. Characterization of single-walled nanotubes (SWNTs) produced by CO disproportionation on Co-Mo catalysts*, chemistry of materials, 14(2002)1853-1858.
۸. ساکی. ز، بررسی تاثیر دما و زمان رشد بر سنتز نانولوله های کربنی به روش رسوب بخار شیمیایی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فیزیک، ۱۳۸۹.
9. Myung Gwan Hahm, Young-Kyun Kwon, Eunah Lee, Chi Won Ahn, and Yung Joon Jung, *Diameter Selective Growth of Vertically Aligned Single Walled Carbon Nanotubes and Study on Their Growth Mechanism*, J. Phys. Chem. C, 44 (2008) 112.
10. A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, *Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly*, Appl. Phys, 97(2005) 041301.
11. L. Eckertova, *Physics of thin films*, second edition @ 1990 by Plenum Press, p 98.