

تاثیر دمای محیطی بر قطر نانولوله های کربنی در هنگام رشد به روش رسوب بخار شیمیایی

حسین اکبرپور ثانی | محمدرضا سعیدی*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شاهد، تهران

چکیده

در این مقاله یک مدل فیزیکی جدید برای توصیف وابستگی قطر نانولوله کربنی و قطر نانو ذره کاتالیست به دما ارائه شده است. این مدل با استفاده از بحث میزان سطح محصور از نانو ذره داخل نانولوله بدست می آید که به یک رابطه مناسب منجر خواهد شد. از این رابطه نتایجی استخراج خواهد شد که نشان می دهد که با افزایش دما قطر نانولوله افزایش پیدا می کند که این افزایش به علت این است که ذره کاتالیست بزرگ شده و اتم کربن هایی که هنگام رشد قرار است که با نانولوله و کاتالیست پیوند بزنند با اتم های بیرونی کاتالیست پیوند می زنند که باعث می شود قطر نانولوله با افزایش دما در حین رشد افزایش یابد. در ضمن با بررسی وابستگی قطر نانولوله در حین رشد به نوع کاتالیست نشان داده می شود که با افزایش ضریب انبساط گرمایی نانو ذره کاتالیست، قطر نانولوله به ازای هر تغییر دمایی کمتر خواهد شد.

واژگان کلیدی: نانولوله کربنی، رسوب بخار شیمیایی، دمای محیطی، ضریب انبساط گرمایی.

۱ مقدمه

با توجه به خواص الکتریکی، مکانیکی، اپتیکی و الکتروشیمیایی منحصر بفرد نانولوله های کربنی (CNT) [۱-۳] و کاربرد روز افزون این ساختارها در تجهیزات الکترونیکی، بهینه سازی شرایط رشد و کاهش هزینه های ساخت این ساختارها از اهمیت ویژه ای در علوم و فناوری های نانو برخوردار است [۴-۷]. بررسی مکانیسم رشد نانولوله های

کربنی یکی از بخش های مهم حوزه نانولوله کربنی می باشد. با بررسی مکانیسم رشد نانولوله ها می توان به تاثیر عوامل مختلف روی رشد نانولوله ها پی برد و همچنین می توان تاثیر این عوامل را برای بهینه کردن رشد در جهتی مناسب هدایت کرد و به ساختارهای مطلوب دست یافت. تا کنون مکانیسم های مختلفی برای توضیح چگونگی رشد نانولوله ها در رسوب بخار شیمیایی ارائه شده است، اما اگر چه مکانیسم های ذکر شده، نحوه تجزیه هیدروکربنها [۸]، آماده سازی کاتالیستها جهت رشد [۹-۱۲]، عامل ایجاد رشد از سر و رشد از پایه [۱۳ و ۱۴]، وابستگی طول به پارامترهای محیطی و عوامل خارجی [۱۵-۱۹] را ارائه می دهند، اما هیچکدام مدلی برای نحوه تاثیرگذاری دمای محیطی روی قطر نانولوله کربنی را بیان نمی کنند. همچنین تا کنون، کارهای تجربی فراوانی برای بررسی اثر دمای محیطی روی قطر نانولوله های کربنی انجام شده است [۲۰-۲۲] اما در هیچکدام علت فیزیکی مشاهدات تجربی، بطور صحیح و منطبق با داده های تجربی، ارائه نشده است.

در این مقاله، به منظور دستیابی به شرایط بهینه حین رشد نانولوله کربنی در روش رسوب بخار شیمیایی، مدل مناسبی برای توصیف نحوه تاثیر دمای محیطی بر رشد نانولوله ها ارائه شده است که نتایج آن با نتایج تجربی گزارش شده، همخوانی دارد. این مدل بر اساس انبساط گرمایی کاتالیست و نانولوله در حین رشد می باشد.

۲ بخش تئوری

در این قسمت با استفاده از یک مدل فیزیکی تاثیر دمای محیطی روی قطر نانولوله کربنی را که بر روی یک ذره کاتالیست می باشد بررسی می کنیم. ضمناً کاتالیست در مدل

N_0 و N و S_0 و S به ترتیب، تعداد اتم های کربن در پایین ترین حلقه نانولوله در دمای T_0 ، تعداد اتم های کربن در پایین ترین حلقه نانو در دمای T ، مساحت رویه یا سطح ذره کاتالیست محصور در CNT در دمای T_0 و مساحت رویه یا سطح ذره کاتالیست محصور در CNT در دمای T می باشد. سطح کاتالیست محصور در CNT از رابطه (۲) به دست می آید:

$$S = \Omega r_{cat}^2 \quad (2)$$

Ω و r_{cat} به ترتیب، شعاع ذره کاتالیست و زاویه فضایی از مرکز کره می باشند. زاویه فضایی ذره کاتالیست با توجه به رابطه (۳) به دست می آید:

$$\Omega = \int_0^{\theta_0} \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\phi = 2\pi(-\cos\theta)|_0^{\theta_0} = 2\pi(1 - \cos\theta) \quad (3)$$

از رابطه (۱) تا (۳) داریم:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{2\pi r_{cat}^2(1-\cos\theta)}{2\pi r_{0cat}^2(1-\cos\theta_0)} \quad (4)$$

از طرفی با توجه به شکل (۱) داریم: $\cos\theta = \frac{\sqrt{r_{cat}^2 - r_{CNT}^2}}{r_{cat}}$ رابطه بین شعاع ذره کاتالیست از دمای T_0 تا دمای T از فرمول زیر به دست می آید:

$$r_{cat} = r_{0cat}(1 + \beta\Delta T)^{1/3} \quad (5)$$

که β ضریب انبساط حجمی می باشد، هم چنین رابطه بین شعاع حلقه نانولوله از دمای T_0 تا دمای T از فرمول زیر به دست می آید:

$$r_{CNT} = r_{0CNT}(1 + \alpha\Delta T) \quad (6)$$

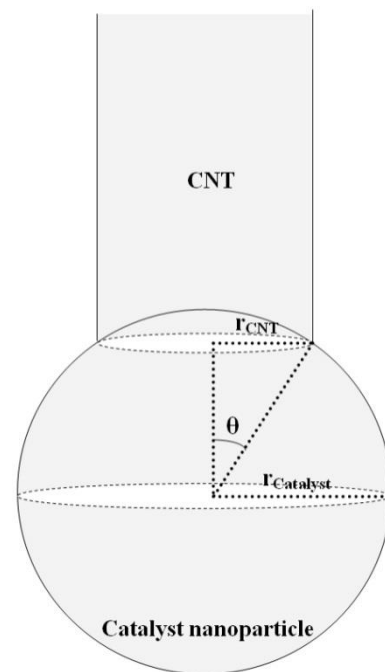
که در آن α ضریب نِسْاطی طولی است.

با جایگزینی $N = \frac{\pi D}{d_{c-c}}$ و هم چنین $\cos\theta = \frac{\sqrt{r_{cat}^2 - r_{CNT}^2}}{r_{cat}}$ و رابطه های (۵) و (۶) در رابطه (۴)، داریم:

$$D_{CNT} = b \frac{bD_{0cat} - \sqrt{(D_{0cat}b)^2 - (D_{0CNT}C)^2}}{a - \sqrt{a^2 - 1}} \quad (7)$$

که در این رابطه $a = \left(\frac{D_{0cat}}{D_{0CNT}}\right)$ و $b = (1 + \beta\Delta T)^{1/3}$ می باشند. $C = (1 + \alpha\Delta T)$

ما مایع در نظر گرفته شده است، زیرا دمای ذوب آن حدود K ۱۰۶۴ می باشد [۲۳]. برای این کار یک نانولوله کربنی را روی یک نانو ذره کاتالیست مطابق شکل (۱) در نظر می گیریم، ذره کاتالیست را به شکل یک کره با شعاع r_{cat} در نظر می گیریم، نانولوله دارای یک سطح مقطع که وابسته به شعاع خود نانولوله یعنی r_{CNT} می باشد. سطح مقطع نانولوله دارای یک سری تعداد کربن می باشد، که تعداد کربن های روی هر حلقه نانولوله برابر است با $N = \frac{D\pi}{d_{c-c}}$ [۱۵].



شکل (۱): نمایشی از رشد CNT روی نانو ذره کاتالیست.

در مدلی که در این مقاله مطرح شده است، در دمای T_0 قطر CNT برابر با D_{0CNT} و قطر ذره کاتالیست D_{0cat} می باشد و هم چنین زمانی که دما را بالا می بریم تا دمای T ، قطر CNT برابر با D_{CNT} و قطر ذره کاتالیست D_{cat} می باشد.

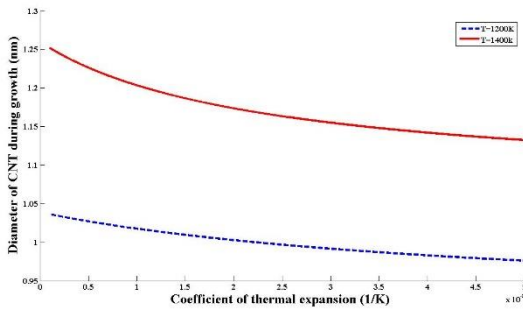
هر چقدر که تعداد اتم های کربن در حلقه پایینی نانولوله افزایش یابد (حلقه ای که در تماس با ذره کاتالیست است) بنابراین محیط حلقه افزایش می یابد، در نتیجه قطر حلقه بزرگ تر می شود. زمانی که قطر حلقه در حال افزایش است، سطح محصور ذره کاتالیست در نانولوله افزایش می یابد، بنابراین رابطه (۱) بر قرار است:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{S}{S_0} \quad (1)$$

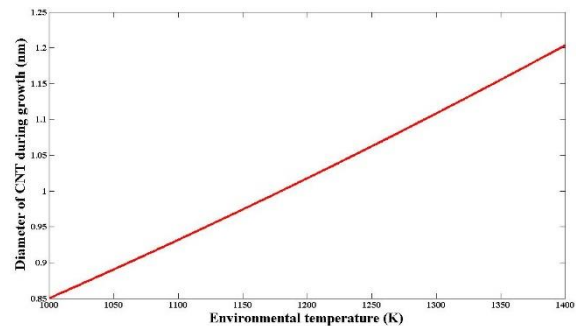
۳ نتایج و بحث

۱-۳ وابستگی قطر نانولوله کربنی هنگام رشد به دمای محیطی

حال اگر کاتالیست را آهن در نظر بگیریم و داده های زیر را در رابطه (۷) وارد نماییم به نمودار شکل (۲) خواهیم رسید: $\alpha_{CNT}=4.5 \times 10^{-4}$, $D_{0cat}=1.35 \text{ nm}$, $D_{0CNT}=0.85 \text{ nm}$, $T_0=1000 \text{ K}$ و $\beta_{cat}=10^{-3} \text{ 1/K}$, $1/\text{K}$



شکل (۳): نمودار تغییرات قطر CNT در حین رشد در دماهای K و T=1400 K تابعی از ضریب انبساط گرمایی کاتالیست.



شکل (۲): نمودار تغییرات قطر CNT با تغییرات دما.

در شکل (۳) مشاهده می شود که اولاً، با فاصله گرفتن ضریب انبساط گرمایی کاتالیست از ضریب انبساط گرمایی نانولوله، قطر نانولوله در هر دمایی کاهش پیدا می کند. علت این پدیده این است که چون پیوند بین اتمهای کربن در نانولوله با اتمهای کاتالیست از نوع ضعیف (واندروالس) می باشد، لذا اگر در اثر افزایش دما، فاصله بین اتمهای کاتالیست در مقایسه با فاصله بین اتمهای کربن بسیار بزرگ شود، باعث خواهد شد که پیوند کربن و اتم کاتالیست شکسته شود و اتم کربن مستقر در محل اتصال، با اتمی از کاتالیست، که نسبت به اتم قبلی در فاصله نزدیک تری به نانولوله قرار دارد، پیوند برقرار کند. این موضوع باعث می شود برای کاتالیست های با ضریب انبساط گرمایی بسیار بزرگتر از ضریب انبساط گرمایی نانولوله، افزایش قطر نشان داده شده در شکل (۲) کمتر باشد. ثانیاً، این وابستگی افزایش قطر به ضریب انبساط گرمایی کاتالیست برای افزایش دما تا ۱۴۰۰ کلوین بیشتر از افزایش دما تا ۱۲۰۰ کلوین می باشد. علت این موضوع هم این است که هرچقدر تغییر دما بیشتر باشد ضریب انبساط گرمایی کاتالیست اثر خودش را بیشتر نشان می دهد.

۴ نتیجه گیری

در این مقاله، یک مدل فیزیکی جدید برای توصیف وابستگی قطر CNT و قطر نانو ذره کاتالیست به دما ارائه شد. این مدل

شکل (۲) نشان می دهد با افزایش دما از ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰ کلوین، قطر نانولوله به اندازه ۰/۳۵ نانومتر افزایش یافته است. این نتیجه با داده های تجربی همخوانی دارد و تایید شده است [۲۲]. علت این پدیده این است که در اثر افزایش دما، هم قطر کاتالیست و هم قطر نانولوله بزرگ می شوند، اما با توجه به اینکه ضریب انبساط گرمایی نانولوله از ضریب انبساط گرمایی کاتالیست کوچکتر است، افزایش قطر کاتالیست از افزایش قطر نانولوله بیشتر خواهد بود. این موضوع باعث می شود اتمهای کربن مستقر در محل اتصال با کاتالیست، که با کاتالیست پیوند فیزیکی دارند، نسبت به سایر اتمهای کربن موجود در نانولوله بیشتر باز شوند و در نتیجه قطر نانولوله در حین رشد شروع به افزایش کند.

۲-۳ وابستگی قطر CNT هنگام رشد به نوع کاتالیست

نماینده نوع کاتالیست در مدل ارائه شده در این مقاله، ضریب انبساط حجمی β_{cat} می باشد لذا زمانیکه نوع کاتالیست ما عوض می شود، β_{cat} نیز عوض می شود. با استفاده از رابطه (۷) تغییرات قطر نانولوله کربنی هنگام رشد بر حسب ضریب

مراجع

- [1] J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stoeckli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forró, "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 11, pp. 161-165, 1999.
- [2] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, "Young's modulus of single-walled nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 14013-14019, 1998.
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, "Physics of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 33, pp. 883-891, 1995.
- [4] Y. Chai, Z. Xiao, P.C.H. Chan, "Electron-shading effect on the horizontal aligned growth of carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, pp. 043116, 2009.
- [5] T. Matsuda, M. Mesko, T. Ishikawa, J. Sato, A. Ogino, R. Tamura, M. Nagatsu, "Role of negative electric field biasing on growth of vertically aligned carbon nanotubes using chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, pp. 7436-7439, 2008.
- [6] J. Blazek, P. Spatenka, F. Pacal, Ch. Taschner, A. Leonhardt, "Model calculations of electric forces acting on carbon nanotube tip in DC-plasma sheath," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, pp. 503-506, 2004.
- [7] B.K. Jang, Y. Sakka, S.K. Woo, "Alignment of carbon nanotubes by magnetic fields and aqueous dispersion," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 156, pp. 012005, 2009.

با استفاده از بحث میزان سطح محصور از نانو ذره کاتالیست داخل نانولوله بدست آمد که به یک رابطه مناسب منجر شد. نتایج استخراج شده از این رابطه نشان دادند که با افزایش دما قطر نانولوله افزایش پیدا می کند که این افزایش به علت این است که ذره کاتالیست بزرگ شده و اتم کربن هایی که هنگام رشد قرار است که با نانولوله و کاتالیست پیوند بزنند با اتم های بیرونی کاتالیست پیوند می زنند که باعث می شود قطر نانولوله با افزایش دما در حین رشد افزایش یابد. در ضمن با بررسی وابستگی قطر نانولوله در حین رشد به نوع کاتالیست نشان داده شد که با افزایش ضریب انبساط گرمایی نانو ذره کاتالیست، قطر نانولوله به ازای هر تغییر دمایی کمتر خواهد شد. با استفاده از نتایج بدست آمده در این پایان نامه می توان هنگام رشد نانو لوله کربنی در روش رسوب بخار شیمیایی با استفاده از کاتالیست قطر نانولوله را کنترل کرد که این موضوع در کارهای تجربی و در دستیابی به نانولوله ها با ساختارهای دلخواه بسیار مفید خواهد بود.

- [8] M. Jose-yacaman, M. Miki-yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, pp. 202-204, 1993.
- [9] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire, "Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 315, pp. 25-30, 1999.
- [10] R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite, "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene," *J. Catal.*, vol. 26, pp. 51-62, 1972.
- [11] R.T.K. Baker, P.S. Harris, R.B. Thomas, R.J. Waite, "Formation of filamentous carbon from iron, cobalt, and chromium catalyzed decomposition of acetylene," *J. Catal.*, vol. 30, pp. 86-95, 1973.
- [12] R.T.K. Baker, "Catalytic growth of carbon filaments," *Carbon*, vol. 27, pp. 315-323, 1989.
- [13] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 260, pp. 471-475, 1996.
- [14] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, E. Voelkl, "Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 3555, 2000.
- [15] M. Saeidi, "Influence of partial pressure on base-growth of single carbon nanotube," *J. Cryst. Growth*, vol. 404, pp. 34-38, 2014.
- [16] M. Saeidi, "Tip-growth model of single carbon nanotubes," *Iranian J. Sci. Tech. Trans. A: Science*, vol. 39, pp. 1-6, 2015.
- [17] M. Saeidi, "Effect of interaction between AC electric field and phonon oscillation of metal cluster on tip-growth of carbon nanotube," *Physica E*, vol. 70, pp. 225-230, 2015.
- [18] M. Saeidi, M. Vaezzadeh, M. Mansouri, "Influence of AC magnetic field on phonon vibrations of superparamagnetic cluster sitting at tip end of ultra-long carbon nanotube," *J. Cryst. Growth*, vol. 345, pp. 7-10, 2012.
- [19] M. Saeidi, M. Vaezzadeh, F. Badakhshan, "Influence of DC electric field on Lennard-Jones potential and phonon vibrations of carbon nanotube on catalyst," *Physica B*, vol. 406, pp. 1038-1040, 2011.
- [20] M. Kumar, Y. Ando, "Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support," *Carbon*, vol. 43, pp. 533-540, 2005.
- [21] R. Bhowmick, B.M. Clemens, B.A. Cruden, "Parametric analysis of chirality families and diameter distributions in single-wall carbon nanotube production by the floating catalyst method," *Carbon*, vol. 46, pp. 907-922, 2008.
- [22] A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, E.I. Kauppinen, "Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters," *Carbon*, vol. 43, pp. 2251-2257, 2005.
- [23] Q. Shu, Y. Yang, Y.T. Zhai, D.Y. Sun, H.J. Xiang, X.G. Gong, "Size-dependent melting behavior of iron nanoparticles by replica exchange molecular dynamics," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 6307, 2012.

Effect of Environmental Temperature on Carbon Nanotube Diameter During Growth in Chemical Vapor Deposition

H. Akbarpoor Sani , M. Saeidi

Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Shahed University, Tehran.

Abstract

In this paper, a new physical model is presented to describe the relation between carbon nanotube and catalytic nanoparticle diameter and environmental temperature. This relation is obtained by considering the rate of fenced surface of catalytic nanoparticle in nanotube, which leads to an appropriate formula. Obtained results of the formula show that the diameter of carbon nanotube is increased by increasing of temperature. This happens because catalyst particle has been grown, and carbon atoms which bond to catalyst during growth, will be bonded to the external catalyst atoms. So the nanotube diameter is increased. Furthermore, investigation of dependence of nanotubes diameter on catalyst type during growth shows that if thermal expansion coefficient of catalytic nanoparticle is decreased, the diameter of nanotube at each variation of temperature will be decreased.

Keywords

Carbon nanotube, Chemical vapor deposition, Environmental temperature, Thermal expansion coefficient.