

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک

عنوان پایان نامه

جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش مغناطیسی

دانشجو: محمد حسین عامریون

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر علیمراد رشیدی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۸۹

تعهد نامه

اینجانب محمد حسین عامریون دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش مغناطیسی تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر علی مراد رشیدی، متعهد می شوم .

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

با کمال ادب و تواضع، تقدیم می شود به

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

که بزرگترین مشوق در طول دوران تحصیل بودند.

تقدیر و تشکر

با سپاس به پیشگاه آن کس، که ستایش گویندگان، تا آخرین حد مبالغه، وصف کمالش را کفایت نمی کند و صفات کمالش را حدی نیست. کریمی که الطاف بیکرانیش در طول زندگی به ویژه در دوران تحصیل و تحقیق شامل حالم بود.

بر خود فرض می دانم از تمام کسانی که من را در انجام این تحقیق به نحوی یاری داده اند، قدردانی نمایم. ابتدا تشکر می کنم از استاد ارجمند جناب آقای دکتر قاضی و استاد گرامی جناب آقای دکتر رشیدی و سرکار خانم دکتر علایی که در تمامی مراحل تحقیق با رهنمودهای ارزنده خویش، اینجانب را هدایت فرمودند و قطعاً با بهره جویی از نظرات آنان بود که این تحقیق عملی گردید.

همچنین سپاسگذارم از تمامی سروران و ارگانهایی که در به ثمر رسیدن این تحقیق نقش داشتند، از جمله دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، پژوهشکده نانو پژوهشگاه صنعت نفت تهران، پژوهشکده نانو الکترونیک دانشگاه تهران و پژوهشکده فناوریهای نوین دانشگاه تربیت مدرس که با سعه صدر و با دقت و صداقت، پاسخگوی سوالات مطرح شده بودند.

در پایان، زحمات پدر و مادر و همسر را ارج می نهم که در طول دوره تحصیل، همواره یار و مشوق من بودند و سهم بسزایی در ادامه تحصیل داشتند. امیدوارم با انجام این تحقیق سهم ناچیزی در پیشبرد اهداف کشور عزیزم داشته باشم.

چکیده

موضوعی که در دنیای امروز از اهمیت زیادی برخوردار است، استفاده و بهره برداری از مواد به ظاهر کم اهمیت و تبدیل آنها به تجهیزات و موادی است که برای بشر و علم بسار سودمند باشد. در علوم امروز، علم نانو و شاخه های مرتبط با آن از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند چرا که بسیاری از کارهایی که تا به حال انجام آن برای بشر سخت و یا غیر ممکن بود به وسیله این مواد آسان و قابل دسترس شده است. نانولوله های کربنی نمونه ای از مواد نانویی هستند که به دلایل خواص ویژه اعم از الکتریکی، مغناطیسی، اپتیکی و حرارتی توجهات زیادی را به خود جلب کرده اند. نانولوله های کربنی به روشهای متفاوتی رشد داده می شوند که می توان به روش رسوبدهی شیمیایی بخار، قوس الکتریکی و تبخیر لیزری اشاره کرد.

نکته ای که در تولید نانولوله های کربنی حائز اهمیت است، تولید همزمان نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی در پایان فرایند تولید می باشد. در صنعت هر کدام از انواع نانولوله های کربنی (فلزی و نیمه هادی) کاربردهای مخصوص خود را دارند. پس جداسازی این نانولوله ها از یکدیگر باعث افزایش کارایی و بهره برداری از این نانولوله ها می شود. روشهای متعددی توسط محققان جهت جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی پیشنهاد شده است که می توان به جداسازی به روش دی الکتروفورسیس، جداسازی توسط ژل آگاروز و یا توسط یون برم اشاره کرد. با استفاده از هر کدام از روشهای مربوط به جداسازی می توان به مقادیری از نانولوله های فلزی و نیمه هادی دست یافت. هدف محققان از ارائه روشهای جدید، دست یافتن به مقادیر بهینه از میزان جداسازی است بطوریکه میزان ناخالصی در میان هر کدام از انواع نانولوله کمتر شود. مقدار بهینه گزارش شده از میزان جداسازی در مقالات، به میزان ۳۰ درصد فلزی و ۷۰ درصد نیمه هادی می باشد که با استفاده از روش دی الکتروفورسیس بدست آمده است.

در این تحقیق، جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی توسط میدان مغناطیسی و با استفاده از حدسهای اولیه تئوری انجام پذیرفته است. این جداسازی به دو روش خشک و با استفاده از محلول حاوی آب، نانولوله های کربنی و سدیم دودسیل سولفات انجام شد که در پایان هر کدام از آنها حدود ۵۰ درصد نانولوله فلزی و ۵۰ درصد نانولوله نیمه هادی تولید گردید. جهت اطمینان از نانولوله های جداسازی شده آزمایشات متفاوتی اعم از تصاویر SEM، طیف سنجی رامان و هدایت الکتریکی از آنها به عمل آورده شد که همگی تایید کننده عمل جداسازی می باشند.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱) Amerioun M H, Ghazi M E, Rashidi A M, Jahanshahi M, Alaei M;
(۲۰۱۰) "separation of metallic from semiconducting single walled
carbon nanotube by electromagnet in liquid phase" Hamedan, Iran
- ۲) Amerioun M H, Ghazi M E, Rashidi A M, Jahanshahi M, Alaei M; (۹-
۱۱ November ۲۰۱۰) "separation of metallic from semiconducting
single walled carbon nanotube by electromagnet in solid phase"
international congress on nanoscience and nanotechnology, shiraz,
Iran

فهرست مطالب

د	تقدیم به
ه	تقدیر و تشکر
و	چکیده
ح	لیست مقالات مستخرج از پایان نامه
س	فهرست جداول
ع	فهرست اشکال

فصل اول: مروری بر نانولوله های کربنی

۱	۱-۱: کشف نانولوله های کربنی
۳	۲-۱: ساختار هندسی گرافیت و نانولوله کربنی
۴	۱-۲-۱: ساختار هندسی گرافیت
۶	۲-۲-۱: ساختار هندسی نانولوله های کربنی
۱۰	۳-۱: ترازهای انرژی گرافیت و نانولوله کربنی
۱۰	۱-۳-۱: ترازهای انرژی گرافیت
۱۲	۲-۳-۱: ترازهای انرژی نانولوله کربنی
۱۵	۴-۱: چگالی حالات الکترونی در نانولوله های کربنی تک دیواره
۱۶	۵-۱: یاخته ی واحد گرافیت و نانولوله ی کربنی
۱۶	۱-۵-۱: یاخته ی واحد صفحه ی گرافیت
۱۶	۲-۵-۱: یاخته ی واحد نانولوله ی کربنی

۱۸	۶-۱: خواص نانو لوله ها
۱۸	۱-۶-۱: خواص مکانیکی
۱۹	۲-۶-۱: خواص الکتریکی
۲۰	۳-۶-۱: خواص حرارتی
۲۰	۴-۶-۱: خواص مغناطیسی
۲۱	۷-۱: کاربردها
۲۱	۱-۷-۱: صفحه نمایش مسطح
۲۲	۲-۷-۱: منبع نور
۲۲	۳-۷-۱: کامپوزیت ها
۲۳	۴-۷-۱: بافتهای استخوان
۲۳	۵-۷-۱: ذخیره انرژی
۲۴	۶-۷-۱: ذخیره هیدروژن
۲۴	۷-۷-۱: الکترونیک
۲۵	۸-۷-۱: پوشش
۲۵	۹-۷-۱: سنسورهای شیمیایی
۲۵	۸-۱: روشهای تولید نانولوله های کربنی
۲۶	۱-۸-۱: تخلیه قوس الکتریکی
۲۷	۲-۸-۱: تبخیر لیزری
۲۸	۳-۸-۱: رسوبدهی شیمیایی بخار هیدروکربنها

۳۰	۴-۸-۱: شناسایی کاتالیست
۳۲	۹-۱: خالص سازی
۳۲	۱-۹-۱: اکسیداسیون
۳۳	۲-۹-۱: اسید شویی
۳۳	۳-۹-۱: حرارت دهی (آنیلینگ)
۳۳	۴-۹-۱: فیلتراسیون
۳۴	۵-۹-۱: باز کردن انتهای نانولوله ها
۳۵	۶-۹-۱: عامل دار نمودن نانولوله ها
۳۵	۱۰-۱: روشهای تعیین مشخصات نانولوله های کربنی
۳۵	۱-۱۰-۱: پراش پرتو X (XRD)
۳۶	۲-۱۰-۱: میکروسکوپ SEM
۳۶	۳-۱۰-۱: میکروسکوپ TEM
۳۷	۴-۱۰-۱: طیفسنجی رامان
۴۰	۵-۱۰-۱: آنالیز TGA

فصل دوم: مروری بر روشهای جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی

۴۱	مقدمه
۴۲	۱-۲: جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از یون نیتروژنیم
۴۵	۲-۲: جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی توسط یون برم (سانتریفوژ)
۴۷	۳-۲: جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی در هنگام رشد

۴۹ ۴-۲: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از سطوح فرومغناطیس

۵۳ ۵-۲: جداسازی نانولوله های کربنی فزی از نیمه هادی با استفاده از ژل آگارز

۵۵ ۶-۲: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش دی الکتروفورسیس

۵۵ ۱-۶-۲: تئوری جداسازی

۵۷ ۲-۶-۲: روند آزمایشگاهی:

۵۸ ۷-۲: کاربرد های نانولوله کربنی فلزی و نیمه هادی

۵۸ ۱-۷-۲: نانوسیم ها (سیم های کوانتمی)

۶۱ ۲-۷-۲: نانولوله های کربنی فلزی به عنوان صفحات خازن

۶۲ ۳-۷-۲: کاربرد نانولوله های کربنی نیمه هادی در ساخت ترانزیستور

فصل سوم: روند آزمایشگاهی فرایند جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی به روش مغناطیسی

۶۴ مقدمه

۶۶ ۱-۳: تئوری آزمایش

۶۸ ۲-۳: وسایل مورد نیاز جهت انجام آزمایش

۶۹ ۱-۲-۳: آهنربای مغناطیسی (الکترومگنت)

۷۱ ۲-۲-۳: دستگاه FE_SEM

۷۳	۱-۲-۲-۳: نمونه‌هایی از کاربرد
۷۳	۲-۲-۲-۳: نمونه‌ها
۷۴	۳-۲-۲-۳: آنالیز شیمیایی در میکروسکوپ الکترونی
۷۵	۴-۲-۲-۳: محدودیت‌ها
۷۵	۳-۲-۳: دستگاه اسپاترینگ
۷۶	۴-۲-۳: طیف نگار رامان
۷۷	۱-۴-۲-۳: نوارهای رامان
۷۷	۲-۴-۲-۳: طیف رامان دورانی
۷۸	۳-۴-۲-۳: کاربردهای طیف رامان
۷۸	۴-۴-۲-۳: کاربردهای مهم طیف سنجی رامان در فناوری نانو
۸۰	۵-۲-۳: هدایت سنج الکتریکی
۸۰	۱-۵-۲-۳: ساختمان عمومی
۸۱	۲-۵-۲-۳: محاسبه مقاومت ویژه
۸۱	۶-۲-۳: دستگاه قرص ساز
۸۲	۷-۲-۳: کوره
۸۳	۸-۲-۳: سدیم دودسیل سولفات
۸۴	۳-۳: روند عملی آزمایش

۳-۳-۱: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش مغناطیسی در

۸۵

فاز خشک

۳-۳-۲: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به صورت محلول نانولوله، آب و

۸۹

سدیم دودسیل سولفات

۸۹

۳-۳-۱: روش تهیه محلول:

۹۱

۳-۳-۲: معایب و مزایای روش مذکور

فصل چهارم: مشخصه یابی و آنالیز داده ها

۹۳

مقدمه

۹۴

۴-۲: شناسایی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی جداسازی شده به روش خشک

۹۴

۴-۲-۱: تصاویر FE_SEM نانولوله های جداسازی شده به روش خشک

۹۶

۴-۲-۲: پراکندگی رامان

۹۷

۴-۲-۳: هدایت الکتریکی

۹۹

۴-۳: شناسایی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی جداسازی شده به روش محلول

۹۹

۴-۳-۱: تصاویر FE_SEM نانولوله های جداسازی شده به روش محلول

۱۰۱

۴-۳-۲: پراکندگی رامان

۱۰۳

۴-۴: نتیجه گیری

۱۰۴

مراجع

فهرست جداول

۹۸	مقاومت ویژه ی نانولوله ی کربنی فلزی
۹۹	مقاومت ویژه ی نانولوله ی کربنی نیمه هادی

فهرست اشکال

۲	انواع مختلف ساختارهای کربنی
۳	تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانولوله های تک دیواره و چند دیواره
۵	بردارهای پایه صفحه گرافیت و دو نوع کربن 'a' و 'b'
۵	چهار همسایه اول برای اتم 'a'
۵	(الف) یاخته واحد شبکه مستقیم گرافیت. (ب) یاخته ویگنر سایتز شبکه وارون گرافیت
۷	بردارهای تولید کننده انواع نانولوله های کربنی
۹	(الف) نانولوله زیگزاگ (۲۰ و ۲) (ب) نانولوله آرمچیر (۱۰ و ۱) (ج) نانولوله کایرال (۵ و ۱۰)
۱۱	نمودار سه بعدی ترازهای انرژی گرافیت
۱۱	نمودار توزیع انرژی در اولین منطقه بریلوئن صفحه گرافیت به همراه نقاط متقارن در این شبکه
۱۴	نمودار سطح انرژی برای نانولوله زیگزاگ (۰ و ۱۰)
۱۴	سطوح انرژی نانولوله آرمچیر (۰ و ۱۰)
۱۵	چگالی حالات الکترون برای نانولوله کربنی یک دیواره فلزی و نیمه هادی
۲۸	شماتیکی از لیزر تبخیری
۳۰	شمایی از سیستم تولید نانولوله کربنی با روش رسوبدهی شیمیایی بخار هیدروکربنها
۳۸	اسپکتروسکپی رامان نانولوله های کربنی تک دیواره
۴۳	شماتیک اتصال یون نیترونیم به نانولوله کربنی فلزی
۴۳	روند انجام عمل جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی از استفاده از یون نیترونیم

۴۵	شماتیک میزان واکنش یون برم با نانولوله کربنی فلزی و نیمه هادی
۴۹	نمودار حلقه پسماند یک ماده فرومغناطیس نوعی
۵۲	شمایی از جداسازی نانولوله های تک جداره نیمه هادی و فلزی با استفاده از ژل آگاروز
۷۰	دستگاه تولید کننده میدان مغناطیسی
۷۱	دستگاه FE-SEM دانشگاه تهران
۷۲	نمونه ای از تصاویر SEM نانولوله های کربنی
۷۲	نمودار شماتیکی از اجزا اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی
۷۶	نمونه ای از دستگاه اسپاترینگ
۷۷	روند کار دستگاه طیف سنج رامان
۷۸	نمایش شماتیکی از خطوط طیفی مجاز
۸۰	دستگاه هدایت سنج دانشگاه صنعتی شاهرود
۸۲	دستگاه قرص ساز دانشگاه صنعتی شاهرود
۸۳	شمایی از دستگاه کوره الکتریکی
۸۳	پیوند بین اتمها در سدیم دودسیل سولفات
۸۵	SEM و TEM نانولوله های کربنی
۸۷	الکترومگنت
۹۵	تصاویر SEM نانولوله های کربنی تک جداره قبل از فرایند جداسازی

- ۹۵ تصاویر SEM نانولوله های کربنی تک جداره فلزی
- ۹۵ تصاویر SEM نانولوله های کربنی تک جداره نیمه هادی
- ۹۶ طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی جداسازی شده به روش خشک
- ۹۷ طیف رامان نانولوله های کربنی نیمه هادی جداسازی شده به روش خشک
- ۹۸ نمونه ای از قرصهای نانولوله کربنی جهت تست هدایت الکتریکی
- ۱۰۰ تصاویر SEM نانولوله های کربنی تک جداره فلزی جداسازی شده به روش محلول
- ۱۰۰ تصاویر SEM نانولوله های کربنی تک جداره نیمه هادی جداسازی شده به روش محلول
- ۱۰۱ طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی جداسازی شده به روش محلول
- ۱۰۲ طیف رامان نانولوله های کربنی نیمه هادی جداسازی شده به روش محلول

فصل اول

معرفی نانولوله های کربنی

کشف نانولوله های کربنی

ساختار هندسی گرافیت و نانولوله کربنی

ترازهای انرژی گرافیت و نانولوله کربنی

چگالی حالات الکترونی در نانولوله های کربنی

یاخته واحد گرافیت و نانولوله کربنی

خواص نانولوله ها

کاربردها

روشهای تولید نانولوله های کربنی

خالص سازی

اکسیداسیون

روشهای تعیین مشخصات نانولوله های کربنی

۱-۱: کشف نانولوله های کربنی

دو ساختار کریستالی شناخته شده از آلوتروپهای کربن شامل الماس و گرافیت می باشد. الماس سخت ترین ساختار کربنی می باشد که توسط گرافیت تحت دما و فشار بالا تولید می شود [۱]. همچنین می توان الماس را در فشارهای پایین و با روش رسوب گذاری بخار شیمیایی^۱ نیز تولید کرد [۲-۳]. هیبریداسیون اتمهای کربن در الماس از نوع sp^3 می باشد و لذا هر اتم کربن با ۴ اتم دیگر در ارتباط است و همین امر باعث سختی ساختار آن می گردد. گرافیت پایدارترین شکل از کربن در دما و فشار معمولی می باشد. هیبریداسیون اتمهای کربن در گرافیت از نوع sp^2 است.

نوع سوم از آلوتروپهای کربن فولرین^۲ می باشد که توسط کروتو^۳ و همکارانش [۴] در سال ۱۹۸۵ و در حالی که بر روی تبخیر الکترودهای گرافیت به روش تبخیر لیزری مطالعه می کردند کشف شد. پس از آن علاقمندی به مطالعه و سنتز ساختارهای کربنی به شکل C_{60} و بقیه ساختارهای فولرین شدت گرفت.

کراشمر^۴ و همکارانش در سال ۱۹۹۰ موفق به تولید انبوه فولرین ها گردیدند [۵]. انواع مختلف فولرین ها شامل C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{80} ، که پایدارترین و معروفترین آنها C_{60} می باشد. نوع هیبرید اتمها در این ساختارها نیز به صورت sp^2 می باشد. نتایج تحقیقات منجر به کشف نانو لوله های کربنی چند دیواره شد که به وسیله ایجیما^۵ در سال ۱۹۹۱ و به طور کاملاً اتفاقی در حین مطالعه بر روی سطوح الکترودهای گرافیتی مورد استفاده در تخلیه قوس الکتریکی، انجام شد [۶]. این مواد در واقع فرم کشیده شده ی مولکولهای فولرین می باشند. این کشف به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ با دقت بالا مورد مشاهده قرار گرفت. دو سال بعد نانو لوله های کربنی تک دیواره بطور مشابه توسط

^۱ Chemical Vapor Deposition (CVD)

^۲ Florin

^۳ Kroto

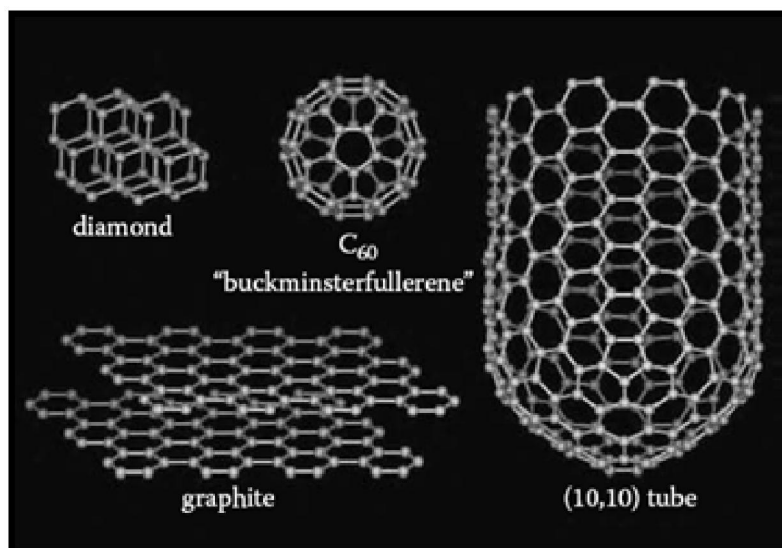
^۴ Krashmer

^۵ Ijima

^۶ Transmission Electron Microscope (TEM)

ایجیما و همکارانش مشاهده گردید [۷]. ساختارهای مختلف کربن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.

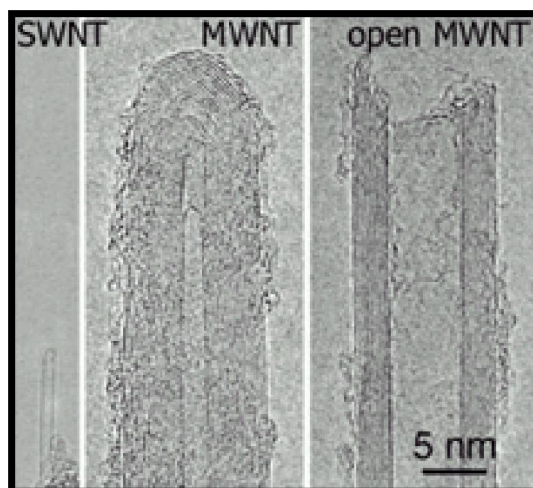
کربن به عنوان تنها عنصری است که دارای چهار آلوتروپ از ساختار صفر بعدی (فولرین)، تک بعدی (نانو لوله های کربنی)، دو بعدی (گرافیت) و سه بعدی (الماس) می باشد. نانو لوله های کربنی به خاطر خواص منحصر به فرد ساختاری، خواص مکانیکی، الکترونیکی، نوری و حرارتی ویژه ای از خود نشان می دهند. در دهه اخیر تحقیقات جدی روی روشهای سنتز و خالص سازی آنها صورت گرفته است و تلاشها در جهت بکار گیری آنها در کاربردهای واقعی ادامه دارد. هم اکنون نانو لوله های کربنی بطور مشخصی پیشرفت علم و تکنولوژی نانو را نشان می دهند. بدون شک مواد جدید، علم مواد موجود و تمدن انسان را تغییر خواهند داد.



شکل (۱-۱): انواع مختلف ساختارهای کربنی [۷]

نانولوله های کربنی، تک ورقه های گرافیتی هستند که به شکل استوانه پیچیده شده اند. این مواد دارای خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی فوق العاده ای می باشند که ناشی از خواص ویژه ی پیوندهای کربنی، طبیعت شبه تک بعدی ساختمانی و تقارن استوانه ای آنهاست. قطر نانو لوله های کربنی در حد چند نانومتر و طولشان در حد چند میکرومتر است و خواص آنها به الیاف گرافیتی

ایده ال نزدیک می باشد. دو ساختار مهم نانولوله ها شامل چند دیواره^۷ و تک دیواره^۸ می باشد که در شکل (۲-۱) آورده شده است.



شکل (۲-۱): تصاویر میکروسکوب الکترونی از نانولوله های تک دیواره و چند دیواره [۸]

نانولوله های تک دیواره از استوانه های گرافیتی شکل یافته ای است که قطر آن بین ۱ تا ۴ نانومتر می باشد. نانولوله های چند دیواره، دیواره هایی ضخیم تر داشته و شامل چند استوانه گرافیتی هم محور هستند که با فاصله حدود ۰/۳۴ نانومتر از یکدیگر جدا شده اند. قطر خارجی این نانولوله ها ۲-۲۵ نانومتر و قطر داخلی آنها ۱ تا ۸ نانومتر است. طول متوسط این نانولوله ها از میکرومتر تا سانتیمتر می باشد.

۲-۱: ساختار هندسی گرافیت و نانولوله کربنی

جهت بررسی ساختار نواری صفحه گرافیت از روش بستگی قوی^۹ و نظریه بلاخ^{۱۰} استفاده می شود.

^۷ Multi Walled Carbon Nanotube (MWNT)

^۸ Single Walled Carbon Nanotube (SWNT)

^۹ Tight binding

^{۱۰} Bloch theory

چون در این محاسبات نیاز به داشتن اطلاعات راجع به تقارن ها و همسایه های نزدیک هر اتم است، بنابراین قبل از پرداختن به محاسبه ساختار نواری گرافیت بهتر است ابتدا ساختار هندسی گرافیت و نانولوله کربنی مورد بررسی قرار داده شود.

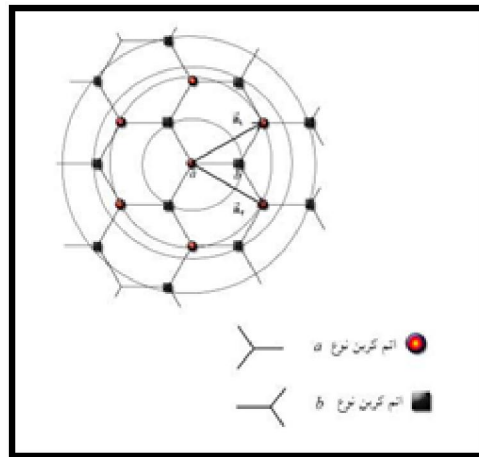
۱-۲-۱: ساختار هندسی گرافیت

گرافیت دارای یک ساختار دو بعدی است که در آن اتمهای کربن در گوشه های شش ضلعی های منتظمی قرار گرفته اند. فاصله پیوندی کربن - کربن برابر 0.142 nm می باشد و زاویه پیوندی برابر 120° درجه است [۷]. هر اتم کربن در صفحه گرافیت با سه اتم مجاور خود پیوند های قوی π برقرار می کند و اوربیتال π هر اتم بر این صفحه عمود است. در شکل (۳-۱) ساختار هندسی صفحه گرافیت نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود گرافیت یک ساختار شبکه ای براوه نیست. در یک شبکه براوه دو بعدی می توان از هر اتم در شبکه به وسیله ی بردار انتقالی که بر اساس دو بردار پایه شبکه تعریف می شود به هر اتم دیگری در شبکه دست یافت [۹]. ولی در مورد گرافیت هر چند تمام اتمها کربن هستند اما یک سری از اتمها دارای بازوی پیوندی متفاوت با سری دیگر می باشند. در شکل (۳-۱) این تفاوت را به صورت واضحی داده شده است. به سری اول اتمها برچسب 'a' و به سری دوم برچسب 'b' زده می شود. حال می توان با تعریف بردارهای پایه از هر اتم 'a' به اتم دیگر 'a' به وسیله ی بردار انتقال R رفت. به عبارت دیگر اتمهای نوع 'a' و یا اتمهای نوع 'b' با همدیگر در یک صفحه گرافیت تولید شبکه براوه ای با ثابت شبکه 0.246 nm می کنند [۷]. بردارهای پایه همان طور که در شکل (۳-۱) نشان داده شده اند به صورت زیر تعریف می شوند:

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

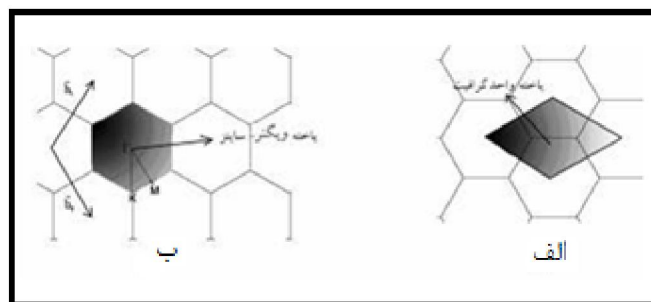
$$\vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \quad (1-1: \text{ب})$$

در این روابط a ثابت شبکه می باشد. فضای وارون صفحه گرافیت به وسیله ی بردارهای پایه ای که نسبت به بردارهای پایه ی شبکه ی مستقیم آن تعریف شده مشخص می شود [۹].



شکل (۳-۱): در این شکل دو بردار پایه صفحه گرافیت و دو نوع کربن 'a' و 'b' نشان داده شده است.

چهار همسایه اول برای اتم 'a' نیز نشان داده شده است.



شکل (۴-۱): (الف) یاخته واحد شبکه مستقیم گرافیت. (ب) یاخته ویگنر سائتز شبکه وارون گرافیت.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (۲-۱ \text{ الف})$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad (۲-۱ \text{ ب})$$

در این روابط a_1 و a_2 همان بردارهایی هستند که در دسته رابطه های (۱-۱) آورده شده و a_3 بردار پایه ای در راستای $a_1 \times a_2$ می باشد. در شکل (۴-۱) یاخته ی واحد شبکه مستقیم و یاخته ی واحد ویگنر - سایتز^{۱۱} شبکه وارون گرافیت نشان داده شده است.

۲-۲-۱: ساختار هندسی نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی را همانطور که پیش تر گفته شد می توان به صورت صفحات گرافیتی دانست که به دور یک استوانه پیچیده شده باشند. اگر تنها یک صفحه گرافیت به دور استوانه پیچانده شود شکل حاصل یک نانولوله ی تک دیواره خواهد بود. اگر چندین صفحه گرافیت به دور استوانه پیچانده شود، نانولوله ی چند دیواره بدست خواهد آمد.

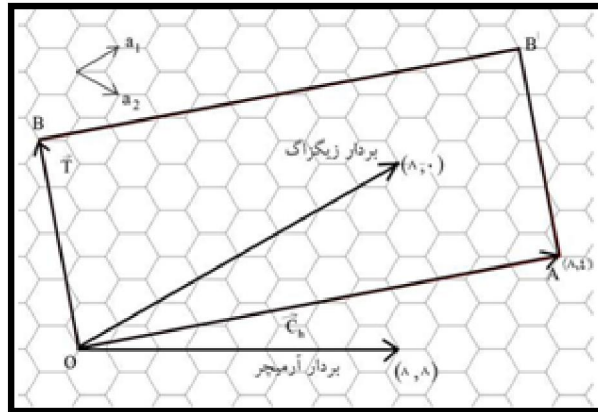
اتم واقع در نقطه O را در شکل (۵-۱) در نظر بگیرید. از این اتم به وسیله ی بردار C که به صورت زیر تعریف می شود به اتم واقع در نقطه A می رسیم:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (۳-۱)$$

حال اگر محوری عمود بر بردار C از نقطه ی A رسم شود و همین کار در نقطه ی O نیز انجام شود و صفحه ی گرافیت از روی این خطها بریده شود، شکل حاصل به صورت یک مستطیل با عرضی (طول) برابر $|C|$ خواهد شد (شکل ۵-۱). اگر با این مستطیل یک استوانه درست شود یک نانولوله تک دیواره به وجود خواهد آمد. محیط این نانولوله دقیقاً برابر بردار C است. چون نانولوله ها را می توان به وسیله ی بردار C تولید کرد، به این بردار نام ویژه ای را اختصاص می دهند و آن را با نام بردار کایرال^{۱۲} می شناسند. این بردار به وسیله ی دو مؤلفه (n,m) مشخص می شود، بنابراین نانولوله ها را می توان بر اساس همین موضوع با جفت اعداد طبیعی (n,m) نامگذاری یا معرفی کرد.

^{۱۱} Winger sitez

^{۱۲} Chiral



شکل (۵-۱): در این شکل بردارهایی که تولید انواع نانولوله را می کنند نشان داده شده است. یاخته واحد یک نانولوله

(۸,۴) نیز نشان داده شده است (مستطیلی که با بردارهای C_h و T ساخته شده). [۱۰]

سه گونه مختلف نانولوله را می توان بر اساس نحوه ی انتخاب بردار کایرال تولید کرد. اگر در بردار کایرال C_h مقدار $n=m$ باشد نانولوله حاصله را آرمچیر^{۱۳} می نامند و اگر $m=0$ باشد نانولوله حاصله زیگزاگ^{۱۴} است. در بقیه حالات نانولوله را کایرال می نامند. در شکل (۵-۱) بردارهای زیگزاگ و آرمچیر نشان داده شده اند. اندازه ی بردار کایرال C_h و قطر نانولوله d از روابط زیر بدست می آیند:

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

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

زاویه ی کایرال را به صورت زاویه ی بین محور زیگزاگ و بردار کایرال تعریف می کنند [۷]. در شکل (۵-۱) این زاویه با نماد θ نشان داده شده است. با بررسی بیشتر در این شکل می توان رابطه ی زیر را بدست آورد:

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

^{۱۳} Armchair
^{۱۴} zigzag

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

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

مقدار این زاویه در گستره ی زیر قرار خواهد گرفت:

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

بردار زیگزاگ کمترین زاویه یعنی صفر را دارد و بردار آرمچیر بیشترین زاویه را اتخاذ می کند. اگر در جهت محور نانولوله شروع به حرکت کنیم بعد از پیمودن مسافت T به وضعیت مشابه هندسی خواهیم رسید. در واقع بردار انتقال T همان بردار پایه ی شبکه ی یک بعدی نانولوله می باشد. این بردار را از لحاظ هندسی به این صورت تصور کنید که از نقطه ی O نشان داده شده در شکل (۵-۱) عمود بر بردار کایرال C_h به اولین اتمی که از نوع اتم O باشد برداری رسم شود. این بردار همان بردار انتقال T است. در واقع در طول نانولوله اگر از هر نقطه به اندازه ی بردار انتقال جلو یا عقب رفته شود به موقعیت یکسان هندسی رسیده خواهد شد. اما این بردار را می توان به صورت جبری بر حسب جفتهای (n,m) نیز بیان کرد. مؤلفه های این بردار را می توان بر حسب بردارهای پایه ی شبکه گرافیت به صورت زیر نوشت:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (۹-۱)$$

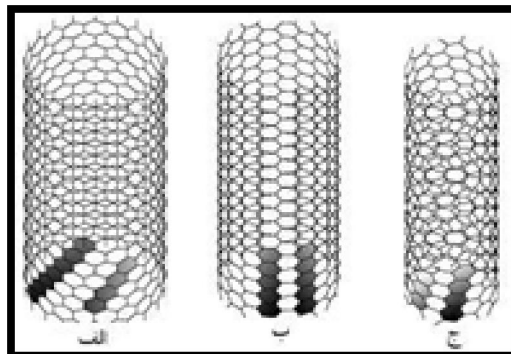
شرط عمود بودن این بردار بر بردار کایرال به صورت زیر اعداد t_1 و t_2 را در اختیار قرار می دهد:

$$(t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2) \times (n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2) = 0 \quad (۱۰-۱)$$

واضح است که انتخاب اعداد زیر شرط (۱-۱۰) را برآورده می کند:

$$t_1 = n + 2m \quad (1-11 \text{ الف})$$

$$t_2 = -(2n + m) \quad (1-11 \text{ ب})$$



شکل (۱-۶): (الف) نانولوله زیگزاگ (۲۰) (ب) نانولوله آرمچیر (۱۰ و ۱۰) (ج) نانولوله کایرال (۱۰ و ۵)

با انتخاب این اعداد برداری موازی بردار انتقال بدست خواهد آمد. اگر این دو عدد بر بزرگترین شمارنده ی مشترکشان تقسیم شود آنگاه بردار انتقال به صورتی که در (۱-۹) آمده بدست می آید:

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

$$t_2 = -\frac{(2n+m)}{p} \quad (1-12 \text{ ب})$$

P بزرگترین شمارنده ی مشترک $n + 2m$ و $2n + m$ است. در شکل (۱-۶) سه گونه متفاوت از نانولوله های کربنی را نشان داده شده است.

با توجه به گفته های فوق در نانولوله کربنی تک دیواره^{۱۵} بردار موج K بخاطر شرایط مرزی متناوب در امتداد جهت محیط کوانتایز می شود:

$$k \cdot C_h = 2\pi q \quad (1-13)$$

^{۱۵}Single Walled Carbon Nanotube (SWNT)

در رابطه (۱-۱۳)، q یک عدد صحیح و C_h بردار کایرال می باشد. در تقسیم بندی دیگر می توان انتظار داشت که SWNT وقتی فلزی هستند که $(n-m)/3$ یک عدد صحیح باشد در غیر اینصورت نیمه هادی می باشند. در حقیقت SWNT آرمچیر بطور واقعی هدایت فلزی دارند چرا که $(n-m)/3 = 0$ که همیشه یک عدد صحیح است. در حالتی که $(n-m)/3$ یک عدد صحیح است و $n=m$ می باشد، این نوع از SWNT نیمه هادیهایی با شکاف کوچک هستند که در شرایط دمای محیط خواص فلزی از خود نشان می دهند چرا که انرژی گرمایی به اندازه کافی موجود است که بر شکاف پیوندی کوچک غلبه کند.

۳-۱: ترازهای انرژی گرافیت و نانولوله کربنی

۳-۱-۱: ترازهای انرژی گرافیت

همانگونه که قبلا اشاره شد صفحه گرافیت شامل دو نوع اتم کربن است. هر اتم کربن 'a' با سه اتم کربن 'b' پیوند برقرار می کند و بالعکس. بنابراین با در نظر گرفتن تقریب نزدیکترین همسایه (با توجه به شکل (۱-۳)) عناصر ماتریس هامیلتونی که یک ماتریس هرمیتی است به صورت زیر محاسبه می شوند:

$$H_{aa} = H_{bb} = \alpha \quad (14-1)$$

$$(15-1)$$

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

در این روابط d_{cc} طول پیوند کربن - کربن است. می توان این ماتریس و همچنین ماتریس انتگرال همپوشانی را به صورت زیر بیان کرد:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta f(\vec{k}) \\ \beta f^*(\vec{k}) & \alpha \end{pmatrix} \quad (16-1)$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf^*(\vec{k}) & 1 \end{pmatrix} \quad (۱۷-۱)$$

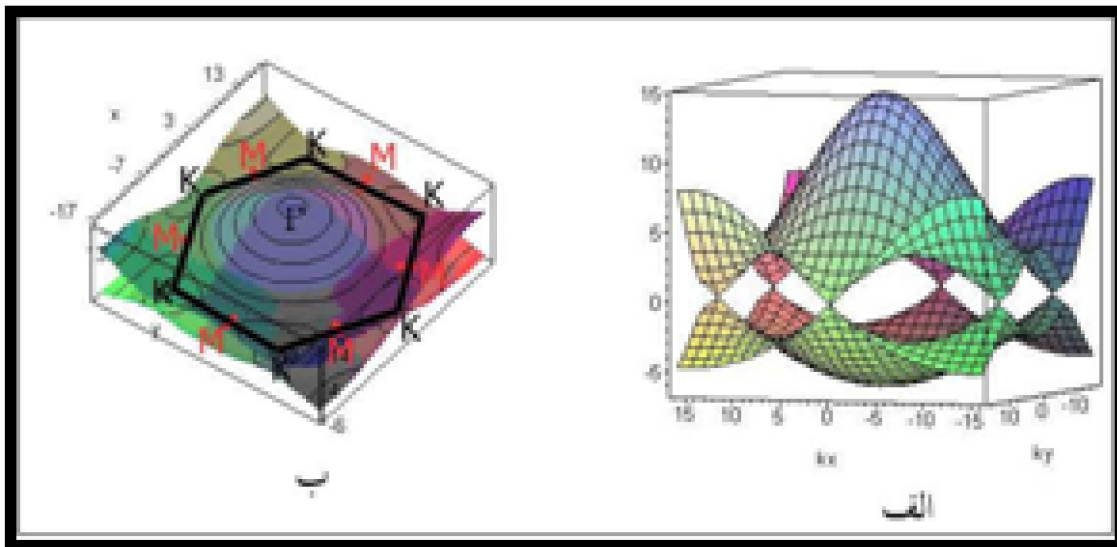
تابع $f(\vec{k})$ با توجه به رابطه ی و هندسه ی مربوط به صفحه گرافیت به صورت زیر بیان می شود:

$$f(\vec{k}) = e^{-ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \quad (۱۸-۱)$$

در این روابط β انرژی پیوندی دو اربیتال π اتمهای 'a' و 'b' است، a ثابت شبکه و S مقدار انتگرال همپوشانی این دو اربیتال است. انرژی پیوندی الکترونها π در منابع به صورت ۰/۱۲۹ آورده شده است [۱۱]. با در نظر گرفتن تقریب مرتبه اول، عناصر قطری ماتریس H در (۱۷-۱) بی معنا می شود. در واقع این ماتریس انرژی پیوندی دو اتم را می دهد و چون در تقریب مرتبه اول مشابهی برای هر کدام از اتمهای 'a' و 'b' وجود ندارد این مقدار برابر صفر است. در نهایت می توان ترازهای انرژی برای صفحه ی گرافیت را به صورت زیر بدست آورد:

$$E_{\pm} = \frac{\pm\beta|f(\vec{k})|}{1 \pm s|f(\vec{k})|} \quad (۱۹-۱)$$

نمودار سه بعدی انرژی گرافیت در اولین منطقه ی بریلوئن در شکل (۷-۱) آمده است.



شکل (۷-۱): (الف) نمودار سه بعدی ترازهای انرژی گرافیت

(ب) نمودار توزیع انرژی در اولین منطقه بریلوئن صفحه گرافیت به همراه نقاط متقارن در این شبکه

۱-۳-۲: ترازهای انرژی نانولوله کربنی

نانولوله کربنی به عنوان صفحه ی گرافیتی که به دور یک استوانه پیچیده شده است در نظر گرفته می شود. همانگونه که در بخش (۲-۱-۲) در مورد نانولوله های کربنی عنوان شد، مؤلفه ای از بردار موج که عمود بر راستای نانولوله است دارای مقادیر گسسته خواهد بود. تعداد خطوط مجاز که در اولین منطقه ی بریلوئن از یاخته ی واحد نانولوله قرار می گیرد برابر N است. از آنجا که مؤلفه ی بردار موج موازی با محور نانولوله ی نامتناهی مقداری پیوسته است بنابراین می توان آنرا به صورت بردار پیوسته ای در راستای $K_{\parallel}$ دانست. در حالت کلی بردار موج کل نانولوله به صورت حاصل جمع مؤلفه ی عمودی و موازی با محور نانولوله معین می شود:

$$\vec{k}_{NT}^{\gamma} = \left(k \frac{\vec{k}_{\parallel}}{|\vec{k}_{\parallel}|} + \gamma \vec{k}_{\perp} \right), \quad \frac{\pi}{|\vec{T}|} \leq k \leq \frac{\pi}{|\vec{T}|}, \quad \gamma = 0, 1, \dots, N-1 \quad (20-1)$$

منحنی هایی که بر روی سطوح انرژی گرافیت به ازای رابطه ی (۲۰-۱) بدست می آید همان ترازهای انرژی نانولوله هستند. بنابراین ترازهای انرژی نانولوله کربنی به صورت زیر بدست می آیند:

$$E_{NT}^{\gamma}(k) = E_{graphit}(k \frac{\vec{k}_{\parallel}}{|\vec{k}_{\parallel}|} + \gamma \vec{k}_{\perp}) \quad (21-1)$$

در نمودار (۲-۱) این سطوح انرژی برای نانولوله های زیگزاگ و آرمچیر رسم شده است. همانگونه که در این نمودار مشاهده می شود هر چند تعداد خطوط مجاز باید N یعنی برای نانولوله ی (۱۰,۱۰) و (۱۰,۰) برابر ۲۰ باشد ولی تنها ۱۱ حالت برای نوار رسانش و ظرفیت دیده می شود، دلیل این امر به خاطر تبهگنی خطوط انرژی مجاز در نانولوله های زیگزاگ و آرمچیر است. همانطور که در نمودار (۲-۲ الف) مشاهده می شود نوار ظرفیت، نوار رسانش را در نانولوله های زیگزاگ (۱۰,۰) لمس نمی کند و یک گاف انرژی کوچکی میان آنها وجود دارد. بنابراین نانولوله ی (۱۰,۰) نیمرسانا است. اما در مورد نانولوله ی آرمچیر نوار ظرفیت نوار رسانش را لمس کرده است. بنابراین نانولوله ی (۱۰,۱۰) از خود

خواص رسانایی نشان می دهد. همانگونه که بعدا مشاهده خواهد شد، تمام نانوله های آرمچیر رسانا هستند. در شکل (۸-۱) تبهگنی خطوط انرژی برای نانولوله ی زیگزاگ (۱۰,۰) را نشان داده شده است. همانگونه که در نمودار (۱-۱) مشاهده می شود سطوح انرژی صفحه ی گرافیت در نقاط K در اولین منطقه ی بریلوئن دارای تبهگنی است. بنابراین اگر بردار موج نانولوله ی کربنی از این نقاط عبور کند نانولوله ی حاصله از خود خواص رسانایی نشان می دهد در غیر این صورت نانولوله دارای خواص نیمرسانا است. موقعیت نقطه ی K با برداری که از مبدا در اولین منطقه ی بریلوئن رسم شود به صورت $\vec{k} = (\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a})$ داده می شود. با توجه به روابط (۲۱-۱) و روابط (۲۲-۱) الف و ب) رابطه (۲۳-۱) را می توان استخراج کرد:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_\perp = 2\pi \quad \text{و} \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_\perp = 0 \quad (22-1 \text{ الف})$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_\parallel = 0 \quad \text{و} \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_\parallel = 2\pi \quad (22-1 \text{ ب})$$

$$\vec{K}_{NT}^\gamma \cdot \vec{C}_h = 2\pi\gamma \quad (23-1)$$

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

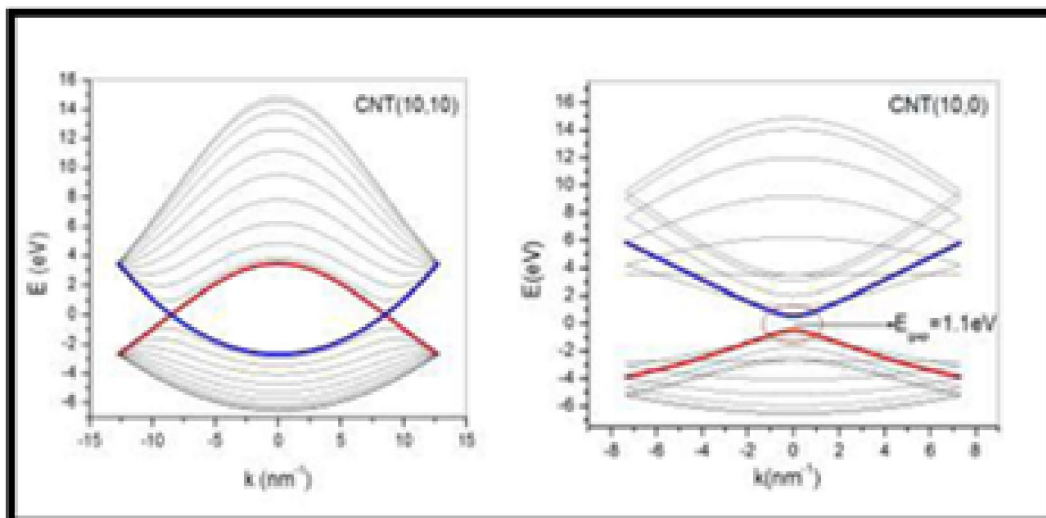
$$\vec{C}_h = \left(\frac{(n+m)\sqrt{3}}{2}, \frac{n-m}{2} \right) a \quad (24-1)$$

اگر بردار موج نانولوله را در رابطه ی (۲۳-۱) معادل با $\vec{K} = (\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a})$ قرار دهیم رابطه ی زیر بدست می آید:

$$\frac{2n+m}{2} = \gamma \quad (25-1)$$

از آنجائیکه اعداد n و m و γ همگی صحیح هستند، شرط عبور بردار موج نانولوله ی کربنی مطابق معادله ی (۲۵-۱) آن است که $2n+m$ مضرب صحیحی از ۲ باشد. این شرط معادل آن است که

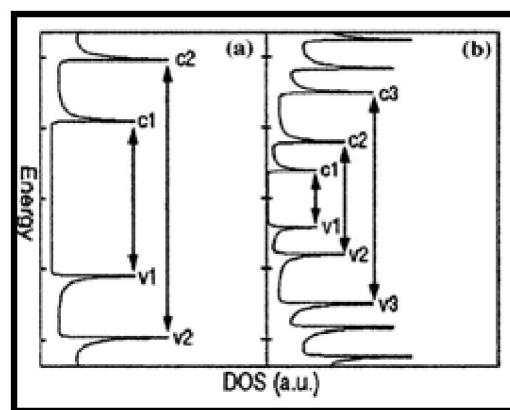
بگوییم $n-m$ مضرب صحیحی از ۳ باشد. بنابراین اگر شرط (۱-۲۵) برقرار باشد یک نانولوله رسانا خواهیم داشت.



شکل (۱-۸): (الف) نمودار سطح انرژی برای نانولوله زیگزاگ (۱۰ و ۰) (ب) سطوح انرژی نانولوله آرمچیر (۱۰ و ۱۰)

۴-۱: چگالی حالات الکترونی^{۱۶} در نانولوله های کربنی تک دیواره

چگالی حالات الکترونی برای هر دو حالت فلزی و نیمه هادی نانو لوله ها بطور شماتیک در شکل (۹-۱) نشان داده شده است. در نانو لوله های فلزی در اطراف سطح فرمی E_f ، چگالی حالات الکترون غیر صفر وجود دارد.



شکل (۹-۱): چگالی حالات الکترون برای نانولوله کربنی تک دیواره (الف) فلزی (ب) نیمه هادی [۱۲]

در حالیکه در نانو لوله های نیمه هادی یک شکاف پیوند اطراف سطح فرمی وجود دارد که این شکاف پیوند به قطر نانو لوله ها بستگی دارد و با رابطه زیر بیان می شود:

$$E_g = \frac{0.9}{d} \text{ eV} \quad (۲۶-۱)$$

این قله های تیز مانند بنام تکینگی های وانیهوف^{۱۷} نامیده می شود که از فرض یک بعدی حالات الکترونی SWNT حاصل می شود. جذب نوری یا میزان نشر از نانو لوله های کربنی عمدتاً مربوط به حالات الکترونی در VHS می باشد.

^{۱۶} Density Of State (DOS)

^{۱۷} Van Hove Singularities (VHS)

۵-۱: یاخته ی واحد گرافیت و نانولوله ی کربنی

در این بخش به بررسی یاخته ی واحد در شبکه ی گرافیت و نانولوله ی کربنی پرداخته می شود.

۵-۱-۱: یاخته ی واحد صفحه ی گرافیت

یاخته ی واحد و محدوده ی اول بریلوئن مربوطه در شکل (۴-۱) با رنگ خاکستری نشان داده شده است. بردارهای پایه ی شبکه ی وارون Γ و K و M نیز در شکل (۴-۱) نشان داده شده اند. نقطه ی Γ جایی است که در آن $|K|=0$ باشد که K بردار موج می باشد. در اینجا Γ درست در قسمت مرکزی شش گوشه ی شبکه وارون است. نقطه ی K در قسمت گوشه ی شش ضلعی واقع شده است و نقطه ی M درست در وسط خطی که دو نقطه ی K را به هم وصل می کند قرار دارد.

۵-۱-۲: یاخته ی واحد نانولوله ی کربنی

یاخته ی واحد نانولوله ی کربنی که هنوز دوران داده نشده است به وسیله ی مستطیل $OAB'B$ در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. مساحت این مستطیل به راحتی به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$A = |\vec{T} \times \vec{C}_h| = \frac{\sqrt{3}(\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h)}{p} \quad (۲۷-۱)$$

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

$$N = \frac{|\vec{T} \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{p} \quad (۲۸-۱)$$

این تعداد برای نانولوله های زیگزاگ $(n, 0)$ و آرمچیر (n, n) برابر $2n$ است. بردار موج K که در فضای وارون تعریف می شود را می توان بر حسب دو بردار $K_{\perp}$ و $K_{\parallel}$ نوشت. این نامگذاری نسبت به

بردارهای C_h و T از شبکه ی مستقیم صفحه ی گرافیتی نامگذاری شده است $K_{\perp}$. بردار موجی است که در راستای بردار کایرال قرار می گیرد. $K_{\parallel}$ بردار موجی است که در راستای محور نانولوله قرار می گیرد. از آنجائیکه $K_{\perp}$ در راستای بردار کایرال است، بعد از دوران صفحه ی گرافیت مؤلفه ی عمودی بردار موج هم دوران پیدا می کند و بر محیط نانولوله قرار می گیرد بنابراین شرایط مرزی ایجاب می کند که محیط نانولوله مضرب صحیحی از طول موج آن باشد:

$$v\lambda = |\vec{C}_h| \quad (29-1)$$

که در آن v یک عدد صحیح است و λ طول موج مربوط به $K_{\perp}$ است.

$$K_{\perp, v} = \frac{2\pi}{\lambda} = v \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} = v \frac{2}{d} \quad (30-1)$$

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

$$K_{\perp} = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \quad (31-1)$$

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

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_{\perp} = 2\pi, \quad \vec{T} \cdot K_{\perp} = 0 \quad (32-1 \text{ الف})$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_{\parallel} = 0, \quad \vec{T} \cdot K_{\parallel} = 2\pi \quad (32-1 \text{ ب})$$

این چهار معادله را می توان با توجه به روابط (۱۲-۱) و رابطه ی $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ حل نمود:

$$\vec{K}_{\perp} = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (33-1 \text{ الف})$$

$$\vec{K}_{\parallel} = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (33-1 \text{ ب})$$

همانطور که قبلا مشاهده شد اعداد t_1 و t_2 بر بزرگترین شمارنده ی مشترکشان تقسیم شد، بنابراین $NK_{\perp}$ کوچکترین برداری است که در فضای وارون و در راستای عمود بر محور نانولوله وجود دارد. این بردار شبکه وارونی است که در منطقه ی اول بریلوئن قرار می گیرد. برای آنکه $K_{\perp, v}$ در منطقه

ی اول بریلوئن نانولوله باشد، بیشترین مقدار v برابر N است. بنابراین N مقدار مجزا برای $K_{\perp}$ وجود دارد. $K_{\parallel}$ در راستای محور نانولوله است و مقدار آن با فرض نامتناهی بودن طول نانولوله مقداری پیوسته است. در مورد نانولوله هایی با طول محدودتر مقدار $K_{\parallel}$ نیز گسسته خواهد شد اما معمولاً از این کوانتش صرف نظر می شود [۱۱].

۶-۱: خواص نانو لوله ها

نانولوله های کربنی دارای خواص مکانیکی، ساختاری و الکتریکی فوق العاده می باشند که در زیر به اجمال به بررسی این خواص پرداخته می شود.

۶-۱-۱: خواص مکانیکی

از آنجائیکه هیبرید اتمهای کربن در نانولوله های کربنی از نوع SP^2 می باشد، انتظار می رود که دارای سختی و استحکام محوری بالایی باشند [۱۴ - ۱۳]. مدول یانگ (نسبت تنش به کرنش) معرف مقاومت یک ماده در برابر تغییر شکل است و انعطاف الاستیکی ماده را بیان می کند. هرچه مقدار مدول یانگ بزرگتر باشد انعطاف ماده کمتر است. این کمیت برای مواد مختلف از چند Gpa تا ۶۰۰ Gpa برای سخت ترین مواد از قبیل الماس تغییر می کند. این کمیت برای نانولوله ها بین ۰/۴ تا ۴/۱۵ Tpa می باشند. مقدار متوسط آن برای SWNT حدود ۱ Tpa و برای MWNT حدود ۱/۲۸ Tpa است. با افزایش قطر نانولوله، مقدار کرنش کاهش یافته و مدول یانگ افزایش می یابد. تریسی^{۱۸} و همکارانش، خواص الاستیک نانولوله های چند دیواره را بررسی نموده و میانگین مدول یانگ را ۱/۸ Tpa گزارش نموده اند [۱۵]. در کار تحقیقاتی دیگری در سال ۱۹۹۸، کریشان^{۱۹} میزان مدول یانگ را برای نانولوله های تک دیواره ۱/۲۵ Tpa بدست آورد [۱۶]. مدول یانگ فولاد ۰/۲۱ Tpa است و این بدان معناست که مدول یانگ نانولوله های کربنی ۱۰ برابر فولاد است. اکثر مواد בעلت وجود عیوب در ساختارشان در اثر خم شدن می شکنند اما نانولوله های کربنی بسیار مرتجع بوده و با

^{۱۸} Traci

^{۱۹} Crishan

حذف فشار از روی نانولوله بدون ایجاد تخریب در ساختارشان به حالت اولیه برمی گردد. زیرا این مواد دارای عیوب کمی در ساختار دیواره شان هستند و همچنین هنگامیکه نانولوله ها خم می شوند، ساختار حلقه های شش ضلعی در دیواره تغییر می کند اما نمی شکند [۱۷]. استحکام کششی^{۲۰}، معیاری از میزان فشار لازم برای از هم گسیختن و جدا کردن ماده است. استحکام کششی نانولوله های کربنی حدود ۴۵ بلیون پاسکال می باشد در حالیکه آلیاژ فولاد با استحکام بالا در فشار حدود ۲ بلیون پاسکال می شکند، بنابراین نانولوله های کربنی حدود ۲۰ برابر محکم تر از فولاد می باشند.

۱-۶-۲: خواص الکتریکی

خواص الکتریکی نانولوله های کربنی ارتباط زیادی به ساختار هندسی آنها دارد. نانولوله ها می توانند بسته به قطر و نحوه پیچش لوله ها یعنی اندیس های (n, m) فلز یا نیمه هادی با شکافهای متفاوت باشند. معمولاً فرایند سنتز نانولوله ها مخلوطی از نانولوله ها را بدست می دهد که دو سوم آنها نیمه هادی و یک سوم فلزی می باشد [۱۸]. نسبت اندازه نانوذرات به میانگین طول پویش آزاد مواد مستقیماً مقاومت الکتریکی یک نانوذره را تحت تأثیر قرار می دهد. هرچه قطر نانولوله های کایرال زیادتر شود، میزان شکاف انرژی کمتر شده و بنابراین نانولوله رساناتر می گردد. نانولوله ها می توانند بعنوان رسانای یک بعدی در پدیده های گوناگونی که در دماهای پایین اتفاق می افتد، عمل کنند [۱۴]. از آنجائیکه نانولوله های کربنی بسته به ساختار هندسی شان، فلز یا نیمه هادی می باشند، می توان از آنها برای تشکیل اتصالات فلز- نیمه هادی، نیمه هادی- نیمه هادی و فلز- فلز استفاده کرد. یک نوع از این اتصالات، اتصال روی لوله ای^{۲۱} می باشد که در ساخت آن دو نیم لوله با پیچش های مختلف باید به صورت بدون درز به همدیگر متصل شوند [۱۴]. از این اتصالات به عنوان واحدهای سازنده ابزارهای الکترونیکی در مقیاس نانو استفاده می گردد. دو نوع دیگر این اتصالات، اتصال γ شکل و متقاطع می باشد که از اتصالات نوع متقاطع به عنوان یک سو کننده استفاده می گردد.

^{۲۰}Tensile resistance

^{۲۱} On - Tube

۱-۶-۳: خواص حرارتی

گرمای ویژه و هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی وابسته به فونون‌ها می‌باشند [۱۴]. همچنین این خواص تابع دما نیز می‌باشد و در دماهای بالاتر از ۱ K و زیر دمای اتاق وابستگی آن از نوع خطی می‌باشد [۲۰ - ۱۹].

بربر^{۲۲} و همکارانش رسانایی گرمایی نانولوله‌های تک دیواره را بررسی نمودند و گزارش کرده‌اند که هدایت حرارتی با افزایش دما تا ۱۰۰ K افزایش یافته و به مقدار ماکزیمم 37000 W/m.K می‌رسد و سپس با افزایش دما کاهش یافته و در دمای ۴۰۰ K به حدود 3000 W/m.K می‌رسد [۲۱]. چی^{۲۳} و همکارانش دریافتند که نانولوله‌های کربنی در مقایسه با الماس و گرافیت دارای هدایت حرارتی بسیار بالاتر می‌باشند [۲۲].

اخیراً کیم^{۲۴} و همکارانش هدایت حرارتی نانولوله‌های چند دیواره را بررسی و نشان داده‌اند که هدایت حرارتی با افزایش دما تا ۱۰۰ K به صورت T^2 افزایش می‌یابد و در ۳۰۰ K به میزان ماکزیمم خود می‌رسد و پس از آن کاهش می‌یابد [۲۳].

۱-۶-۴: خواص مغناطیسی

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

اخیراً مینوت و همکارانش این گشتاور را به طور تجربی اندازه‌گیری کرده و نشان داده‌اند که دقیقاً با مقادیر تئوری برابری می‌کند [۲۴]. آنها برای این کار از نانولوله‌های نیمه رسانای منفرد استفاده کرده‌اند که برانگیخته شدن الکترون به نوار رسانش آنها انرژی کمی نیاز دارد. الکترون‌های این نوار در دو جهت موافق و مخالف عقربه‌های ساعت به دور نانولوله‌ها می‌چرخند. ممان مغناطیسی مداری این

^{۲۲} Berber

^{۲۳} Chee

^{۲۴} Kim

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

۷-۱: کاربردها

نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص الکترونیکی ویژه، استحکام فوق‌العاده مکانیکی، انعطاف‌پذیری بالا و ابعادشان دارای کاربردهای بسیار در زمینه‌های مختلف می‌باشند. بجز کاربردهای الکترونیکی که بر پایه نانولوله‌های تک دیواره می‌باشد در بقیه کاربردها تفاوتی بین نانولوله‌های تک دیواره و نانولوله‌های چند دیواره وجود ندارد. روز به روز بر کاربردهای جدید نانولوله‌های کربنی افزوده می‌شود که از جمله مهمترین کاربردهای آنان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود.

۷-۱-۱: صفحه نمایش مسطح

نمونه اولیه صفحه نمایش مسطح از جنس نانولوله‌های کربنی تک دیواره و با ضخامت تنها ۲mm ساخته شده است. عقیده بر این است که نهایتاً صفحه نمایش نانولوله‌های کربنی جایگزین صفحه نمایش پلاسما و کریستال مایع موجود در بازار خواهند شد. پیش‌بینی می‌گردد که پیشرفت تکنولوژی نانولوله‌های کربنی منجر به کاهش قیمت تلویزیون با صفحات بزرگ خواهد شد. [۲۵].

۱-۷-۲: منبع نور

تحقیقات اخیر IBM منجر به تولید منبع نور از نانولوله های تک دیواره گردیده است. هنگامیکه بار مثبت و منفی در مرکز نانولوله های کربنی با هم برخورد می کنند، نوری با طول موج تقریبی $1/5 \times 10^{-6} \text{ m}$ تولید می شود. این طول موج از نور در سیستمهای ارتباطات نوری استفاده می شود [۲۶].

۱-۷-۳: کامپوزیت ها

دو ویژگی نسبت ابعادی^{۲۵} زیاد (نسبت طول به قطر) و رسانایی زیاد نانولوله های کربنی آنها را برای استفاده در کامپوزیت ها مناسب می کند. کامپوزیت های نانولوله ای خاصیت صیقلی شدن به مراتب بهتری نسبت به کامپوزیت های کربنی و یا کامپوزیت های فیبر کربنی دارند. استفاده دیگر از کامپوزیت های نانولوله ای در محافظت در برابر الکتریسیته ساکن در موضعی مثل روی بال یا بدنه هواپیما است و در آینده می توان از نانولوله های کربنی برای محافظت در مقابل تداخل الکترومغناطیسی استفاده کرد که یک کاربرد حیاتی برای بسیاری از بخشهای صنعتی است. از دیدگاه خواص مکانیکی، نانولوله های تک دیواره، مدول یانگی در حدود 1 Tpa دارند و در نتیجه تمام انواع نانولوله های کربنی برای نانوکامپوزیت های ساختاری سبک مورد توجه است [۲۷]. اخیراً ناسا کامپوزیتهایی با استحکام بسیار بالا و وزن بسیار پایین برای کاربردهای فضایی ساخته است که در این کامپوزیت ها از نانولوله های تک دیواره و یا چند دیواره به عنوان تقویت کننده استفاده شده است [۲۸].

^{۲۵} Aspect ratio

۱-۷-۴: بافتهای استخوان

تحقیقات انجام شده در دانشگاه کالیفرنیا نشان داده است که نانولوله‌های کربنی تک دیواره می‌توانند به عنوان داربست مصنوعی برای رشد بافتهای استخوانی به کار روند. نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن استحکام بالا، انعطاف‌پذیری زیاد و چگالی پایین برای این کاربرد ایده‌آل می‌باشد. در آینده پزشکان می‌توانند برای درمان شکستگی استخوان از تزریق محلول نانولوله به محل شکستگی برای بهبود سریع آن بهره ببرند [۲۹].

۱-۷-۵: ذخیره انرژی

گرافیت، مواد کربنی و فیبرهای کربنی مدتهاست در پیل‌های سوختی، باتریها و سایر کاربردهای الکتروشیمی به کار می‌روند [۳۰]. کارایی پیل‌های سوختی وابسته به سرعت انتقال الکترون در الکترودهای کربن می‌باشد که به عوامل متعددی مانند ساختار و مورفولوژی مواد کربنی به کار رفته در الکترودها بستگی دارد، سرعت انتقال الکترون در نانولوله‌های کربنی نسبت به سایر الکترودهای معمول کربنی بسیار بالاتر می‌باشد [۳۱].

ساختار سطحی منحصر به فرد نانولوله‌ها و ابعاد بسیار کوچک آنها باعث افزایش انتخاب پذیری نانولوله‌های کربنی در واکنش‌ها می‌گردد. مطالعات اولیه واکنشهای بیوالکتروشیمی با استفاده از نانولوله‌های چند دیواره بازگشت‌پذیری و فعالیت بالای کاتالیستی را در الکترودهای نانولوله نشان می‌دهد [۳۲].

مطالعات بیشتر نشان می‌دهد که نانولوله‌ها قادر به تسریع واکنشهای احیا اکسیژن که واکنش اصلی پیل‌های سوختی است می‌باشند. تمامی مطالعات و تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که نانولوله‌ها جایگزین‌های بی‌نظیری برای الکترودهای گرافیتی معمول می‌باشند.

۱-۷-۶: ذخیره هیدروژن

مساحت زیاد سطح و ساختار لوله‌ای نانولوله‌های کربنی ایجاب می‌کند که آثار موئینگی در مورد آن با اهمیت باشد. بنابراین نانولوله‌های کربنی می‌تواند در ذخیره هیدروژن بسیار مفید باشد. نانولوله‌های کربنی بالاترین میزان ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن را در بین تمام مواد کربنی دارا هستند و قابل مقایسه با بهترین مواد موجود برای ذخیره‌سازی هیدروژن (هیدریدهای فلزی) می‌باشند [۳۳ - ۳۴]. میزان ظرفیت تئوری نانولوله‌ها $6/5\%$ وزنی هیدروژن به وزن جاذب است. در صورتیکه بتوان نانولوله‌هایی با قطر بهینه برای ذخیره‌سازی و آزادسازی هیدروژن تولید کرد می‌توان به بالاترین میزان ذخیره هیدروژن دست یافت. کنترل اندازه نانولوله‌ها در طول فرایند تولید نقش مهمی در این زمینه خواهد داشت.

۱-۷-۷: الکترونیک

انتقال الکترون در نانولوله‌ها منحصر به فرد است و این لوله‌ها در راستای محورشان به شدت هادی می‌باشند. گروه دلف^{۲۶} که از پیشگامان اندازه‌گیری انتقال الکترون در نانولوله‌های تک دیواره می‌باشند، اولین ترانزیستور اثر میدانی را برپایه نانولوله‌های تک دیواره نیمه هادی به وجود آوردند [۳۶-۳۵].

نانولوله‌های کربنی به دلیل نسبت ابعادی بالا به عنوان مواد ایده‌آلی برای گسیل میدان مطرح شده است [۳۷]. یک کاربرد آشکار گسیل میدان از نانولوله‌های کربنی استفاده از آنها به عنوان تفنگ الکترونی در نسل آینده میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی^{۲۷} و میکروسکوپ‌های الکترونی تونل‌زنی است.

^{۲۶}Delf

^{۲۷} Scanning Electron Microscope

۱-۷-۸: پوشش

از نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره می‌توان به عنون پوشش‌های جاذب در آشکارساز حرارتی استفاده کرد. پوشش نانولوله‌های کربنی باعث افزایش کارایی آشکارسازهای حرارتی می‌گردد که در رادیومتری حرارتی و نوری استفاده می‌شود [۳۸].

۱-۷-۹: سنسورهای شیمیایی

برای تشخیص عناصر شیمیایی از ترانزیستورهایی استفاده می‌شود که از نانولوله‌های کربنی نیمه هادی تشکیل شده‌اند. جریان گاز عبوری از نانولوله‌های کربنی، باعث تغییر در هدایت الکتریکی آنها می‌شود. به عنوان مثال در مورد گاز NO_2 ، الکترون خواهی گاز NO_2 بر روی اتم‌های کربن باعث کشش الکترون به سمت NO_2 و افزایش تجمع حفره‌ها روی نانولوله‌های کربنی و در نهایت افزایش هدایت می‌شود [۳۹].

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.

۱-۸: روشهای تولید نانولوله‌های کربنی

سنتز نانو لوله های کربنی با کنترل قطر، کایرالتی، تعداد لایه های گرافیتی، طول و کیفیت از موارد کلیدی برای تحقیقات نانو لوله های کربنی است، بنابراین خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آنها از ساختارهای نانو لوله های کربنی بدست می آید. روش‌های تولید نانولوله‌ها به طور کلی عبارتند از: روش تخلیه قوس الکتریکی [۴۰]، تبخیر لیزری [۴۱] و رسوبدهی شیمیایی بخار [۴۲-۴۶]. قوس الکتریکی و تبخیر لیزری جزء روشهایی با دمای بالا ($> 3000\text{K}$) و زمان واکنش کوتاه ($\mu\text{s}-\text{ms}$)

می‌باشند در حالیکه CVD روشی با دمای متوسط ($700-1400\text{K}$) و زمان واکنش طولانی (چندین دقیقه تا چندین ساعت) است. نانولوله‌های کربنی اولین بار در یک فرایند قوس الکتریکی مشاهده شدند [۶]. مدت کوتاهی پس از آن نانولوله‌ها در دانشگاه رایس آمریکا با استفاده از روش تبخیر لیزری تولید شدند [۴۲]. اما از سال ۱۹۹۸ پیشرفت سریع در بهبود روش CVD باعث گردید که این روش به عنوان متداولترین و با قابلیت ترین روش برای تولید نانولوله‌های کربنی مطرح گردد. برای کاربردهای مختلف نیاز به نانولوله‌هایی با مورفولوژیهای متفاوت می‌باشد به طور مثال برای استحکام و تقویت پلیمرها نیاز به توده‌ای از نانولوله‌ها می‌باشند. اما کاربردهای نشر میدان به طور ایده‌آل نیازمند نانولوله‌های ردیف شده عمودی است در حالیکه نانولوله‌های ردیف شده افقی بیشتر برای کاربردهای الکترونیکی مناسب می‌باشند. مزایای مهم روش CVD نسبت به دو روش دیگر، انعطاف‌پذیری این روش برای تولید انواع مختلف نانولوله‌های کربنی و دمای پایین و امکان افزایش مقیاس آن می‌باشد.

۱-۸-۱: تخلیه قوس الکتریکی

فرایند قوس شامل تخلیه قوس الکتریکی در یک گاز بی‌اثر (معمولاً هلیوم) بین الکترودهای گرافیتی است. این روش در ابتدا برای تولید انبوه فولرین‌ها استفاده می‌شد. ولی شرایط بدست آوردن نمونه‌های نانولوله‌ها با کیفیت خوب متفاوت از شرایط تولید فولرین می‌باشد و به شدت به پایداری پلاسمای تشکیل شده بین الکترودها، چگالی جریان و ... بستگی دارد [۴۷-۴۸].

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

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. دمای میانگین در محیط پلاسمای بین الکترودها که نانولوله‌ها آنجا تشکیل می‌شوند بسیار بالاست (از مرتبه $10^3 K \times 4$). نانولوله‌های تک دیواره نیز نخستین بار به روش تخلیه قوس الکتریکی با افزودن مواد کاتالیست به کربن تبخیر شده ساخته شدند [۴۹ - ۵۰].

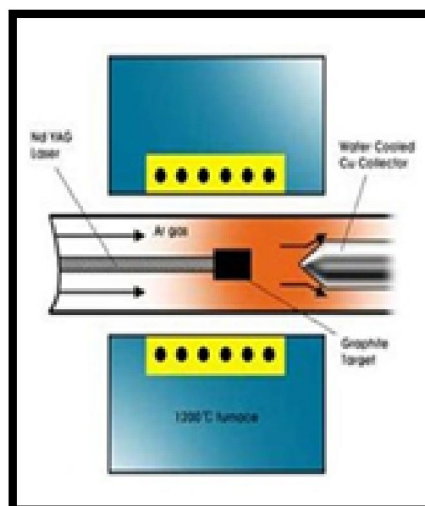
این بار روش کار به این ترتیب است که یک حفره در وسط آند ایجاد کرده و آن را با مخلوطی از فلزات کاتالیست و پودر گرافیت، با $10-1$ درصد وزنی از فلز پر می‌کنند. مواد مختلفی به عنوان کاتالیست امتحان شدند ولی برای Fe ، Co و Ni رشد نانولوله‌های تک دیواره مشاهده شد. بیشترین بازده نانولوله‌ها نیز برای Co ، Ni و ترکیبات دوتایی $Co-Ni$ و $Co-Pt$ و $Ni-Y$ بدست آمد. مقدار نانولوله‌هایی که با این روش می‌توان تولید کرد بسیار اندک است و مقدار زیادی از محصولات جانبی مانند کربن آمورف و فولرینها و صفحات گرافیتی نیز تشکیل می‌شوند. ژورنت^{۲۸} و همکارانش در سال ۱۹۹۷ موفق به تولید انبوه SWNTs با استفاده از کاتالیست $Ni-Y$ و با روش تخلیه قوس گردیدند [۵۰].

۱-۸-۲: تبخیر لیزری

در روش تبخیر لیزری یک هدف از جنس گرافیت تحت تابش یک پرتو لیزر قرار می‌گیرد که موجب تبخیر شدن گرافیت می‌شود و نانولوله‌های کربنی در موج شوکی مقابل هدف تشکیل می‌شوند. سپس یک جریان گاز بی‌اثر (هلیوم یا آرگون) که به وسیله کوره‌ای تا حدود $1473 K$ گرم شده است، بخار و نانولوله‌های کربنی تشکیل شده را که در حال رشد می‌باشند، به انتهای لوله آزمایش منتقل می‌کند. نانولوله‌ها در دیواره‌های سردتر لوله کوارتز رسوب می‌کنند. این روش شامل فولرین، نانوذرات گرافیتی

و نانولوله‌های چند دیواره می‌باشند. شمایی از سیستم آزمایشگاهی تبخیر لیزری در شکل (۱-۱۰) آورده شده است [۵۱].

برای تولید نانولوله‌های تک دیواره به این روش از تبخیر لیزری هدف‌های گرافیتی ترکیب فلز کاتالیست - گرافیت (مثلاً Co-Ni، ۱٪) در اتمسفر هلیوم در کوره‌ای به دمای K ۱۴۷۳ استفاده می‌کنند. بازدهی نانولوله‌های تک دیواره تولید شده به این روش بیش از ۸۰٪ می‌باشد. باندو^{۲۹} و همکارانش نشان داده‌اند که بسته به دمای کوره‌ای که نانولوله‌ها در آن رشد داده می‌شوند قطر لوله‌ها بین ۱ تا ۵ nm تغییر می‌کند، هرچه دما بیشتر باشد (در محدوده K ۱۴۷۳-۱۰۷۳) قطر لوله‌های تولید شده بیشتر می‌شود [۵۲].



شکل (۱-۱۰): شماتیکی از لیزر تبخیری

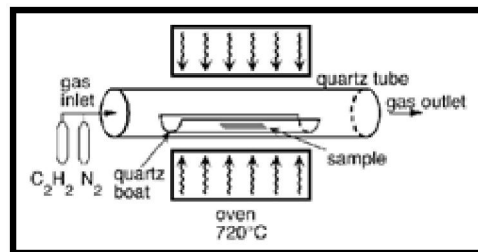
۱-۸-۳: رسوبدهی شیمیایی بخار هیدروکربنها

روش ترسیب بخار شیمیایی یک روش موفق در ساخت فیبرهای کربنی، فیلامنت و مواد نانو لوله ای در ده سال اخیر بوده است [۲۰-۲۲]. فرایند رشد شامل گرم کردن مواد کاتالیستی تا دمای بالا و عبور جریان یک منبع هیدروکربونی بصورت گاز برای یک دوره زمانی مشخص است. مواد رشد یافته

^{۲۹} Bandow

روی کاتالیست پس از سرد شدن سیستم تا دمای محیط جمع آوری می شوند. منبع کربن در این روش، ترکیباتی مانند مونو اکسید کربن، هیدروکربنهای آروماتیک مانند بنزن، تولوئن، زایلن، کیومن، اتیل بنزن، نفتالن، فنانترن، آنتراسن یا مخلوطی از آنها و نیز هیدروکربنهای غیر آروماتیک مانند متان، اتان، پروپان، اتیلن، پروپیلن، استیلن یا مخلوطی از آنها و همچنین هیدروکربنهای اکسیژن دار از قبیل فرمالدئید، استالدئید، استن، متانول، اتانول، پروپیلن، استیلن یا مخلوطی از آنها است. کاتالیستهای مورد استفاده متفاوت بوده اما حداقل حاوی یک فلز از گروه VIII جدول تناوبی عناصری نظیر Rh, Ru, Ni, Co, Ir, Pt, Pd و حداقل یک فلز از گروه VIb جدول تناوبی نظیر Mo, W, Cr است. پارامترهای کلیدی در رشد CVD نانو لوله، شامل نوع خوراک هیدروکربونی، کاتالیست و دمای رشد می باشد. ذرات فعال کاتالیستی عموماً نانو ذرات فلزات واسطه روی پایه هایی همانند آلومینا می باشند. مکانیزم عمومی رشد نانو لوله ها در فرایند CVD شامل تجزیه مولکولهای هیدرو کربن روی سطح کاتالیست و انحلال و اشباع اتمهای کربن در نانو ذرات فلزی است. رسوب کربنی حاصل از ذرات فلزی اشباع شده منجر به تشکیل لوله های کربنی با ساختار sp^2 و تشکیل نانو لوله به اشکال دیگر مانند لایه های گرافیت با لبه باز می شود.

برای رشد نانو لوله های چند دیواره ای، از اتیلن و استیلن بعنوان منبع کربنی استفاده میشود و دمای رشد حدود 750°C - 550°C است و از نانو ذرات نیکل، آهن و کبالت بعنوان کاتالیست استفاده میشوند. در دماهای بالا، کربن حلالیت مشخصی در این فلزات دارد که منتهی به تشکیل محلول کربن-فلز می گردد و مکانیزم رشد را موجب میشود. فلزات نیکل، آهن و کبالت همچنین در روشهای تبخیر لیزری و قوس الکتریکی به عنوان فلزات کاتالیستی بکار می روند. این حقیقت ساده ما را به موضوع مهمی رهنمون می کند که این روشها مکانیزم رشد مشترکی دارند اگر چه روشهای تهیه مواد کربنی در آنها کاملاً متفاوت می باشد. شکل (۱-۱۱) شمایی از سیستم تولید نانولوله ها با این روش را نشان می دهد.



شکل (۱۱-۱): شمایی از سیستم تولید نانولوله کربنی با روش رسوبدهی شیمیایی بخار هیدروکربنها

۱-۸-۴: شناورسازی کاتالیست

کاتالیستهای غیر شناور پس از مدت زمانی از شروع واکنش با لایه‌ای از محصولات پیرولیز هیدروکربنها پوشیده و غیرفعال می‌شوند، علاوه بر کاتالیستهای معمولی می‌توان از کاتالیستهای شناور در فاز گاز نیز برای رشد نانولوله‌ها استفاده کرد. مزیت اصلی این روش آن است که نیازی به خالص سازی نانولوله‌های بدست آمده از پایه کاتالیست ندارد. با تزریق مستقیم ماده کاتالیستی به داخل راکتور ترکیبات فرار آن برای تشکیل گروههای فعال در ناحیه واکنش تجزیه شده و رشد نانولوله‌های کربنی بر روی این گروههای فعال صورت می‌گیرد.

در این روش معمولاً از یک سیستم CVD عمودی استفاده می‌شود و نانولوله‌ها هنگامیکه ذرات کاتالیست از بالا به پایین محفظه سقوط می‌کنند بر روی آنها رشد می‌کنند. این روش از ۲۰ سال پیش برای تولید فیبرهای کربنی مورد استفاده قرار گرفته است. اغلب از ترکیبات آلی فلزی مانند متالوسن‌ها، پنتاکربنیل آهن و فتالوسیانین آهن II به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود [۵۴ - ۵۳].

متالوسن‌ها، مواد شیمیایی حاوی یک عنصر فلزی هستند که بین دو حلقه پنج کربنی محبوس شده است. هر کدام از این کربن‌ها نیز با دو پیوند کووالانسی به دو اتم هیدروژن پیوند خورده‌اند. عمده‌ترین متالوسن‌هایی که برای رشد نانولوله‌های کربنی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، عبارتند از فروسن $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ، نیکلوسن $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ و کبالتوسن $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [۶۸]. در این روش اغلب از کوره‌ای با دو منطقه حرارتی استفاده می‌شود [۵۵]. در چنین سیستمی متالوسن در منطقه اول کوره با دمای

مناسب برای تصعید آن قرار داده می‌شود و دمای منطقه دوم بالاتر از منطقه اول بوده و موجب تجزیه متالوسن و پیدایش ذرات فلزی می‌گردد. در این سیستم کنترل ضعیف میزان تصعید متالوسن و غلظت آن در محیط باعث کاهش کنترل بر روی پارامترهای ساختاری نانولوله‌های کربنی مانند طول و قطر آنها می‌گردد. اگرچه تحقیقات اخیر نشان داده است که با تغییر نسبت غلظتهای متالوسن به کربن در فاز گازی می‌توان قطر متوسط نانولوله‌ها را تغییر دارد [۵۶]. در این روش معمولاً محلول حاوی منبع هیدروکربنی و کاتالیست از طریق یک پمپ به کوره تزریق می‌شود، پیشرفتی که در این زمینه ایجاد شده است استفاده از اتمایزر به همراه پمپ می‌باشد. هدف از اتمایز کردن استفاده از شدت جریان زیاد گاز (He, Ar) و یا H_2 برای تولید قطرات کوچک هیدروکربن / کاتالیست می‌باشد که به صورت یکنواخت حجم راکتور را پر کرده و منجر به تشکیل کلاسترهای فلزی با توزیع یکنواخت می‌شود. نانولوله‌های چند دیواره با بازده و خلوص بالا در این روش تولید می‌شوند. نکته جالب آن است که می‌توان با کمک این روش نانولوله‌ها را به صورت انتخابی بر روی پایه‌های مختلف رشد داد [۵۷]. به طور مثال نانولوله‌های چند جداره با استفاده از فروسن و زایلن در دمای $800^\circ C$ تنها بر روی پایه سیلیکا (SiO_2) رشد می‌کنند و هیچ نانولوله چند دیواره‌ای بر روی سطح Si دیده نمی‌شود. معمولاً MWNT ها با استفاده از متالوسن‌ها و هیدروکربنهایی مانند زایلن و بنزن در دماهای پایین‌تر (حدود 973 K) تولید می‌شوند، در حالیکه ترکیبی از نانولوله‌های تک دیواره و چند دیواره در دماهای بالاتر (بیش از 1173 K) تولید می‌شود. به طور مثال پیرولیز پنتاکربنیل آهن با بنزن در دمای 1173K منجر به تشکیل نانولوله‌های تک دیواره می‌گردد [۵۵]. همچنین در تحقیق دیگری دمای بهینه برای رشد نانولوله‌های تک دیواره با استفاده از پیرولیز استیلن و فروسن در محدوده 1273K-1173 گزارش شده است [۵۸]. استفاده از مقدار کمی از تیوفن (ترکیب حاوی گوگرد) به همراه محلول هیدروکربنی باعث افزایش و بهبود رشد نانولوله‌های تک دیواره می‌گردد [۵۹]. اگرچه استفاده از غلظتهای بالاتر تیوفن (بیش از ۵٪ وزنی) منجر به افزایش رشد نانولوله‌های چند دیواره می‌شود [۶۰]. با روش شناورسازی کاتالیست در کوره عمودی و با استفاده از مخلوط فروسن، نرمال هگزان و

تیوفن با هیدروژن به عنوان گاز حامل می توان رشته‌های طولی از نانولوله‌های تک دیواره با طولی در حدود چندین سانتی‌متر تولید کرد [۵۸ و ۵۷]. این رشته‌های طولی برای کاربردهای مکانیکی بسیار مناسب می‌باشند.

۹-۱: خالص‌سازی

یکی از مهمترین چالشها در زمینه کاربرد نانولوله‌های کربنی علاوه بر تولید انبوه ، خالص‌سازی آنها می‌باشد.

نانولوله‌ها پس از تولید علاوه بر دوده شامل مقادیر قابل توجهی ناخالصی می‌باشند. ناخالصی‌های عمده شامل کربن آمورف، صفحات گرافیتی، ذرات فلزی کاتالیست و فولرین‌ها می‌باشند. وجود این ناخالصی‌ها منجر به بروز خواص نامطلوب در نانولوله‌های کربنی شده و امکان دسترسی به قابلیت‌های ویژه این مواد را ناممکن می‌سازد. روش صنعتی معمول خالص‌سازی نانولوله‌ها استفاده از اکسیداسیون قوی و اسید شویی می‌باشد.

روشهایی که برای خالص‌سازی مورد استفاده و مطالعه قرار می‌گیرد بطور کلی به دو دسته جداسازی بر اساس ساختار و اندازه تقسیم می‌شوند. روش جداسازی بر اساس ساختار، نانولوله‌ها را از ناخالصی‌ها جدا می‌نماید و روش جداسازی بر اساس اندازه، منجر به توزیع قطر یکنواخت‌تر نانولوله‌ها می‌گردد.

۹-۱-۱: اکسیداسیون

روش اکسیداسیون نانولوله‌ها روش مناسبی برای حذف ناخالصی‌های کربنی و پاک کردن سطح فلزی می‌باشد [۶۲ - ۶۱]. عمده‌ترین ایراد اکسیداسیون آن است که علاوه بر آنکه ناخالصی‌ها اکسید می‌شوند نانولوله‌ها نیز در معرض اکسیداسیون قرار دارند اما میزان اکسید شدن نانولوله‌ها به مراتب کمتر از ناخالصی‌ها می‌باشد چرا که ناخالصی‌ها دارای عیوب بیشتری بوده و اغلب آنها بر روی سطح فلزی می‌چسبند که خود فلز بعنوان کاتالیزور اکسیداسیون عمل می‌کند بازده و کارایی این روش به

عوامل زیادی از جمله میزان فلز، زمان اکسیداسیون، محیط، عامل اکسیدکنندگی و دما وابسته است. در حقیقت فلز بعنوان کاتالیزور اکسیداسیون عمل می‌کند و زمان اکسیداسیون به میزان فلز وابسته می‌باشد.

۱-۹-۲: اسید شویی

با روش اسید شویی کاتالیست فلزی از محصول حذف می‌گردد. در ابتدا سطح فلز باید در معرض اکسیداسیون قرار بگیرد و سپس در محلول اسیدی شسته شود. نانولوله‌های کربنی در محلول بشکل سوسپانسیون باقی می‌مانند در صورتیکه برای خالص‌سازی از اسید نیتریک استفاده گردد، اسید تنها بر کاتالیست فلزی موثر بوده و تأثیری بر روی نانولوله‌های کربنی و یا سایر ذرات کربنی ندارد در حالیکه در روش اسید شویی با اسید کلریدریک، اسید تأثیر اندکی بر روی نانولوله‌های کربنی و سایر ذرات کربنی دارد [۶۳]. استفاده از اسید کلریدریک ۴ مولار مشابه با اسید نیتریک بوده و موجب تخریب چندانی در ساختار کریستالی نانولوله‌های کربنی نشده و می‌توان از آنها برای خالص‌سازی نانولوله‌ها استفاده نمود [۶۴].

۱-۹-۳: حرارت دهی (آنیلینگ)

حرارت دهی نانولوله‌ها در دماهای بالا (۸۷۳-۱۸۷۳ K) موجب از بین رفتن عیوب ساختاری آنها می‌شود. همچنین کربن گرافیتی و فولرین‌ها در دماهای بالای پیرولیز می‌گردند. در صورتیکه از حرارت بالا تحت خلاء (۱۸۷۳ K) استفاده شود فلز موجود در محصول ذوب خواهد شد و از بین می‌رود [۶۵].

۱-۹-۴: فیلتراسیون: این روش بر مبنای جداسازی ذرات براساس اندازه استوار است. بجز

نانولوله‌های کربنی و مقادیر اندکی از نانوذرات کربنی بقیه ذرات شامل کاتالیست فلزی، فولرین‌ها و سایر نانوذرات کربنی از فیلتر عبور می‌کنند. یک روش برای جداسازی فولرین‌ها از نانولوله‌های کربنی

با روش فیلتراسیون به این ترتیب است که ابتدا محصول را با محلول CS_2 شستشو داده سپس مواد غیرقابل حل در CS_2 در فیلتر جمع شده و فولرین‌ها که محلول در CS_2 می‌باشند از فیلتر عبور می‌کنند.

۱-۹-۵: باز کردن انتهای نانولوله‌ها

انتهای نانولوله‌های کربنی از شبکه‌های پنج وجهی فولرین مانند تشکیل شده و بسته می‌باشد. بسته بودن انتهای نانولوله‌ها مانع از دسترسی به سطح داخلی آنها گردیده و در مواردی مانند جذب گاز سطح در دسترس را کاهش می‌دهد.

علاوه بر آن چون نانولوله‌ها نسبتاً مستقیم هستند و دارای کانال باریک در مرکز می‌باشند می‌توان این کانالها را با مواد خارجی پر نمود و نانوسیم‌های تک بعدی ساخت بنابراین قبل از پر کردن آنها، نیاز به باز کردن نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

در مطالعات مختلف دیده شده است که می‌توان با روشهای فیزیکی و شیمیایی و یا ترکیبی از هر دوی آنها نانولوله‌ها را شکسته و کوتاه نمود. باز کردن نانولوله‌ها را می‌توان از طریق فرایند اکسیداسیون انتخابی با استفاده از مونوکسید کربن [۶۶] و یا اکسیژن [۸۶] انجام داد. البته این روش بازده پایینی دارد و موجب تخریب دیواره نانولوله‌ها می‌گردد. مطالعه دیگری نشان داده است که می‌توان با رفلکس اسید نیتریک به بازده بالایی از نانولوله‌های باز شده بدون تخریب ساختار آنها دست یافت [۶۸]. فرایند اکسیداسیون در حضور اسید منجر به باز شدن انتهای نانولوله‌ها می‌گردد زیرا که شبکه‌های پنج وجهی انتهای نانولوله‌ها فعالتر از دیواره شش وجهی آنها بوده و فرایند اکسیداسیون از انتهای نانولوله‌ها آغاز می‌شود. به منظور حذف گروههای شامل اکسیژن که در طی فرایند بر دیواره نانولوله‌ها تشکیل شده‌اند نانولوله‌های اکسید شده را در محیط گاز آرگون و تا دمای بیش از $600^{\circ}C$ حرارت می‌دهند. برش مکانیکی نانولوله‌های کربنی با استفاده از آسیاب گلوله‌ای صورت می‌گیرد. در

این روش باندها بدلیل اصطکاک بالا بین نانوذرات و نانولوله‌ها می‌شکنند [۶۹]. روش آلتراسونیک در محلول اسیدی در واقع ترکیب روش شیمیایی و مکانیکی می‌باشد. در این روش ارتعاشات فراصوتی انرژی کافی برای ترک سطح کاتالیست را به نانولوله‌ها می‌دهند سپس در ترکیب با اسید نانولوله‌ها از محل‌های معیوب شکسته می‌شوند [۷۰].

۱-۹-۶: عامل دار نمودن نانولوله‌ها

این روش شامل اضافه کردن گروه‌های عاملی به نانولوله‌ها برای افزایش قابلیت حل شوندگی آنها نسبت به ناخالصی‌ها می‌باشد در نتیجه جداسازی نانولوله‌ها از ناخالصی‌های نامحلول مانند فلز به کمک فیلتراسیون بسیار راحت‌تر می‌گردد [۷۱]. روش دیگر کارکردسازی، نانولوله‌های کربنی تک دیواره را بدون صدمه زدن به ساختارشان برای کروماتوگرافی (جداسازی براساس اندازه) به صورت محلول در می‌آورد. برای بازیافت نانولوله‌های خالص شده، گروه‌های عاملی را می‌توان به راحتی با عملیات حرارتی مانند باز پخت حذف نمود.

۱-۱۰: روش‌های تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی

۱-۱۰-۱: پراش پرتو X^{۳۰} (XRD)

یکی از روش‌هایی که برای تشخیص وجود ساختارهای کریستالی گرافیتی در نمونه‌های حاوی نانولوله‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، پراش پرتو X (XRD) می‌باشد. این روش غیرمخرب بوده و برای تشخیص ساختارهای نانولوله‌ای، فضای بین لایه‌ای و ناخالصی‌ها به کار می‌رود. الگوی XRD نمونه‌های حاوی نانولوله‌های کربنی دارای یک پیک اصلی در $2\theta \sim 25-26^\circ$ و یک پیک در $42-43^\circ \approx 2\theta$ می‌باشد. قطر میانگین نانولوله‌های کربنی با استفاده از رابطه دبی - شرر^{۳۱} بر روی پیک اصلی قابل

^{۳۰} X Ray Diffraction

^{۳۱} Debby – Sheerer

محاسبه می‌باشد [۷۲]. شدت و پهنای پیک اصلی به تعداد لایه‌ها، تغییرات فاصله بین لایه‌ای، شکستگی شبکه و به جهت نانولوله‌ها در مواجهه با پرتو X بستگی دارد [۷۳].

۱-۱۰-۲: میکروسکوپ SEM^{۳۲}

متداولترین ابزاری که برای بررسی کیفی نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرد، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است. تصاویر میکروسکوپ SEM، اطلاعات کیفی بسیار مفیدی از تشکیل و یا عدم تشکیل نانولوله‌های کربنی، خلوص نسبی محصول و نیز توزیع قطر این نانولوله‌ها ارائه می‌دهد. البته تشخیص نانولوله‌ها و نانورشته‌ها و نیز تشخیص اینکه نانولوله‌ها به شکل منفرد هستند یا اینکه به صورت دسته‌ای در کنار هم قرار گرفته‌اند، توسط SEM امکان‌پذیر نمی‌باشد.

۱-۱۰-۳: میکروسکوپ TEM^{۳۳}

میکروسکوپ الکترونی TEM برای بررسی کمی نانولوله‌های کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از TEM می‌توان قطر خارجی و داخلی نانولوله‌های کربنی و همچنین طول آنها را تعیین نمود. کینگ^{۳۴} فاصله بین لایه‌های MWNT را بوسیله TEM با قدرت تفکیک بالا (HRTEM^{۳۵}) بررسی نموده و مقدار آنرا در محدوده ۰/۳۹-۰/۳۴ nm که وابسته به قطر نانولوله‌ها می‌باشد، گزارش کرده است [۷۴].

وجود عیوب در نانولوله‌های کربنی و شکلهای مختلف کربن مانند دوده و کربن آمورف و همچنین ذرات کاتالیست نیز در تصاویر TEM براحتی دیده می‌شوند. تقارن نانولوله‌های چند دیواره را از نظر تعداد لایه‌های کربن سمت راست و چپ و نیز یکنواخت و هموار بودن سطح خارجی لوله‌ها را می‌توان به کمک TEM بررسی نمود. با استفاده از TEM می‌توان نانولوله‌ها را از نانورشته‌ها تشخیص داد چرا

^{۳۲} Scanning Electron Microscope

^{۳۳} Transmission Electron Microscope (TEM)

^{۳۴} King

^{۳۵} High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM)

که نانولوله‌ها میان تهی هستند در حالی که نانورشته‌ها توپر می‌باشد که این تشخیص با میکروسکوپ SEM امکان‌پذیر نمی‌باشد.

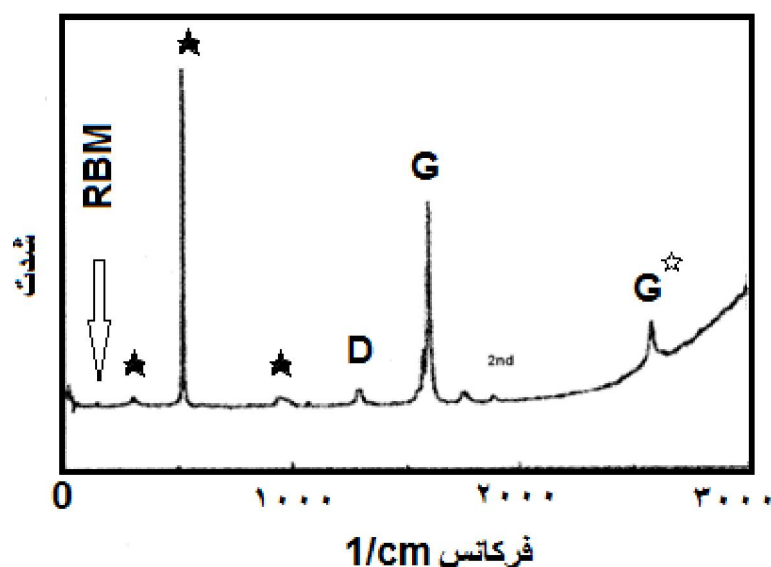
۱-۱۰-۴: طیف‌سنجی رامان^{۳۶}

یکی از مطرح‌ترین ابزار برای آنالیز کیفی نانولوله‌های کربنی و تعیین قطر نانولوله‌های تک دیواره طیف‌سنجی رامان می‌باشد. پراکنش رامان یک پراکنش غیرالاستیک نور است. در طول یک عمل پراکنش یک الکترون به وسیله ی جذب فوتون از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می شود. الکترون برانگیخته شده بوسیله ساطع کردن فوتون و یا جذب آن پراکنده می شود و الکترونهای آزاد شده با نشر فوتون به نوار ظرفیت برمی گردند. عموماً طیف هایی را از انتشار فوتون (نور) که انرژی آنها کمتر از انرژی فوتونهای تابش می باشند مشاهده می شود.

با اندازه گیری شدت نور پراکنش بر حسب تابعی از فرکانس جابجایی پایین (انرژی از دست رفته) نور پراکنش (که آن چیزی است که در طیف رامان رسم می گردد) یک اندازه گیری دقیق از فرکانسهای فونون مواد بدست می آید. با ترکیب این اطلاعات با ساختار هندسی اصلی بلور (یا مولکول) یک مدل برای ارتباط بین پراکندگی فوتون (یا حالت نرمال فرکانس ها) بدست می آید. پراکنش رامان می تواند برای نشر فوتون و یا بوسیله جذب فوتون ها اتفاق نیفتد. اسپکتروسکوپی رامان نانولوله کربنی می تواند برای ما اطلاعات بیشتری از خواص استثنایی این مواد کربنی تک بعدی تامین کند همانند ساختار فوتون ها و ساختار الکترونی و همچنین اطلاعاتی درباره نقص های شبکه نانولوله کربنی.

یک نمونه از اسپکتروسکوپی رامان در شکل (۱-۱۲) نشان داده شده است.

^{۳۶} Raman spectroscopy



شکل ۱-۱۲: تصویر اسپکتروسکوپی رامان نانو لوله های کربنی تک دیواره ه : پیکهائی که با * نمایش داده شده است مربوط به پایه سیلیکونی میباشد [۷۵].

مشخصه های اسپکتروسکوپی رامان که به (n,m) حساس می باشند شامل باند RBM^{37} (که همه اتمهای کربن هم فاز در جهت شعاعی حرکت می کنند)، باند G (که اتمهای همسایه در جهت مخالف در طول سطح لوله ها همانند گرافیت دو بعدی حرکت می کنند)، باند D غیرمنظم، باند G^* و هماهنگ D می باشد. اگر چه همه این چهار ویژگی در اسپکتروسکوپی SWNT به (n,m) حساس هستند ولی حساسیت RBM بیشتر است بنابراین RBM مشخصه (n,m) می باشد که می توان پس از آن بقیه ویژگیهای اسپکتروسکوپی را بررسی کرد.

باند G در محدوده $1565-1590 \text{ cm}^{-1}$ پیک مشخصه ورقهای گرافیت است. نانو لوله های کربنی تک دیواره بخاطر وجود لایه های گرافیتی بدون نقص دارای پیک بلند در باند G هستند. بعلاوه بلند بودن باند G می تواند بوسیله منحنی لوناردز برای تعیین خواص الکترونیکی SWNT بکار گرفته شود تا نوع فلزی و نیمه هادی آن مشخص گردد [۱۲]. در حالتی که نانو لوله های فلزی و یا نیمه هادی هستند،

³⁷ Radial Breathing Mode

این پیکها اختلاف بسیار زیادی دارند که این اختلاف بخاطر وجود پلاسمای جفت شده با فونون در حالت نانو لوله های تک دیواره فلزی است که در نوع نیمه هادی چنین نیست [۷۶ - ۷۷].

باند D در ناحیه $1350-1370\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می شود و بیانگر پیوندهای کربن SP^2 بی شکل همانند اتمهای کربن هیبرید شده SP و SP^3 است. در این حالت با افزایش شدت باند D، اتمهای کربن با هیبریداسیون SP و SP^3 زیاد می شود. کربن های آمورف و نانو لوله های چند دیواره معمولا دارای پیک باند D بزرگی هستند زیرا عموما در این دو نوع ماده مقدار زیادی نقص شبکه وجود دارد. به عبارت دیگر SWNT ها دارای باند ضعیف D هستند چرا که دارای ساختار کامل گرافیتی با تعداد کمی پیوندهای کربنی شکسته می باشند.

باند G^* مزدوج باند D می باشد که عموما در 2500 cm^{-1} ظاهر می شود برخی تحقیقات نشان می دهد که G^* به تشخیص نوع فلزی از نیم هادی کمک می کند. بهر حال در حالت کلی باند G^* یک نقش فرعی در تعیین مشخصات ساختار و کیفیت SWNT دارد. عموما بیشترین اختلاف ویژه ای که اسپکتروسکوپی رامان در SWNT از طیف گرافیت تشخیص داده می شود برای MWNT بخاطر قطر بزرگ لوله های خارجی و بخاطر اینکه شامل یک مجموعه کلی از نانو لوله ها با قطرهای از محدوده کوچک تا خیلی بزرگ است قابل رویت نیست. در عوض RBM همراه با قطرهای داخلی کوچک لوله ها (کمتر از 2 nm) می تواند برای تعداد دیواره های کم مشاهده شود. بنابراین سیگنال RBM برای لوله های با قطر بزرگ آنقدر ضعیف است که قابل تشخیص نیست .

بطور مشابه شدت باند G در MWNT بسیار ضعیف می باشد چرا که اثر توزیع قطر با MWNT مجزا و تغییرات بین اختلاف لوله ها باعث این امر می شود. بنابراین باند G یک شکل خطی غیر متقارن و ضعیف است و بصورت یک پیک در محدوده فرکانس گرافیت حدود 1582 cm^{-1} ظاهر می شود [۷۸]. به هر حال برای چند دیواره با تعداد دیواره کم که شامل قطر کوچک لوله هاست اثر شکاف چندگانه باند G حتی واضح تر از SWNT ظاهر می شود.

۵-۱۰-۱: آنالیز TGA^{۳۸}

به منظور تعیین درصد مواد مختلف کربنی از آنالیز TGA استفاده می‌شود، بدین صورت که نمونه کربنی را در سل دستگاه قرار داده و جریان هوا از دمای محیط تا ۹۰۰°C با شیب حرارتی ۱۰°C/min از روی نمونه عبور داده می‌شود. منحنی حاصل میزان کاهش وزن نمونه را در هر دما نشان می‌دهد که با توجه به محدوده دمایی سوختن ساختارهای مختلف کربنی می‌توان بصورت تقریبی درصد هر کدام را در نمونه تعیین کرد. ساختارهای کربن آمورف در دمای پایین‌تر از ۵۰۰°C می‌سوزند و نانولوله‌های تک دیواره در محدوده ۵۰۰-۶۰۰°C و نانولوله‌های چند دیواره در محدوده ۶۰۰-۷۰۰°C از بین می‌روند [۷۹]. همچنین با استفاده از منحنی TGA می‌توان بازدهی نانولوله‌ها را از طریق رابطه زیر محاسبه کرد:

$$yield = \frac{w_{in} - w_{out}}{w_{out}} \times 100 \quad (۳۴-۱)$$

که w_{in} و w_{out} میزان سوختن ماده کربنی به ترتیب در دماهای ۷۷۳ K و ۹۷۳ K می‌باشد.

^{۳۸} Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

فصل دوم

مروری بر روشهای جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی

مقدمه

جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از یون نیتروژنیم

جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از یون برم (سانتریفوژ)

جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی در هنگام رشد

جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از سطوح فرومغناطیس

جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از ژل آگاروز

جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی به روش دی الکتروفورسیس

روند تئوری جداسازی

کاربردهای نانولوله کربنی فلزی و نیمه هادی

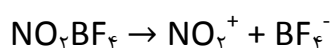
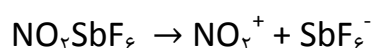
مقدمه

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

۲-۱: جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از یون نیترونیم

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

در این روش از نیترونیم هگزا فلئور آنتیمونیت^{۳۹} و یا نیترونیم تترا فلئور بور^{۴۰} جهت واکنش انتخابی آن با یکی از انواع نانولوله کربنی استفاده می کنیم. برای این کار ابتدا یکی از موارد فوق را به میزان ۵۰ میلی مول در ۱۰۰ میلی لیتر تترا متیلن سولفن^{۴۱} با درصد وزنی ۱:۱ حل می کنیم. در نتیجه ی این فرایند نیترونیم هگزا فلئور آنتیمونیت و نیترونیم تترا فلئور بور به صورت روابط زیر یونیزه خواهند شد:



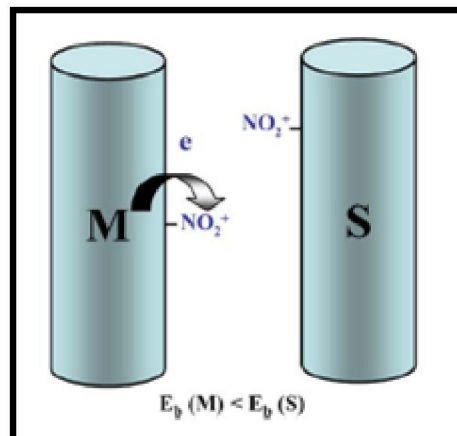
همان طور که مشاهده می کنیم در هر دو حالت عمل یونیزاسیون، یون نیترونیم تولید خواهد شد.

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

^{۳۹} Nitronium hexafluoroantimonate (NHFA)

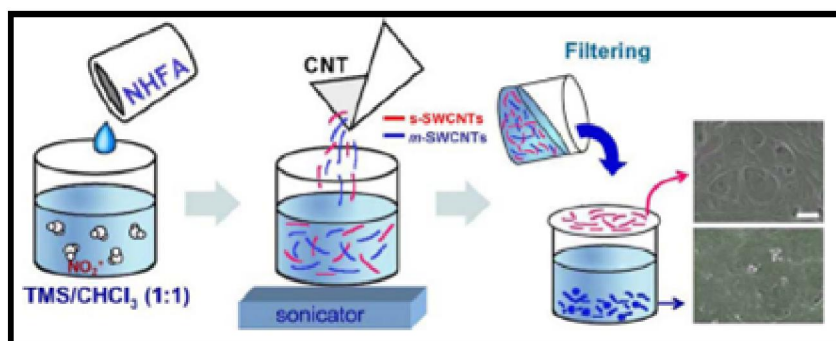
^{۴۰} Nitronium tetrafluoroborate (NTFB)

^{۴۱} Tetra Metilen Solfon



شکل (۱-۲): شکل شماتیک اتصال یون نیترونیم به نانولوله کربنی فلزی

پس انتظار می رود که بعد از قرار دادن محلول به مدت ۲۴ ساعت در حمام التراسونیک^{۴۲}، یونهای نیترونیم جذب نانولوله های کربنی فلزی شده باشد. بعد از انجام واکنش، محلول توسط فیلتر هایی دارای حفره هایی به قطر ۱۰ میلی متر جداسازی می شود. سپس آنرا چندین بار با اتانول شستشو می دهند. نانولوله های کربنی تک جداره باقیمانده که با NHFA یا NTFB واکنش داده اند در یک محفظه ی خلا با دمای ۱۰۰ درجه ی سانتی گراد برای مدت زمان بیش از یک شبانه روز خشک می شوند. با اعمال دمای بیشتر، در حدود ۱۰۰۰ درجه ی سانتی گراد می توان محلول فوق را در زمانی حدود نیم ساعت خشک کرد. روند این آزمایش در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲): روند انجام عمل جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی از استفاده از یون نیترونیم

^{۴۲} Ultra Sonic

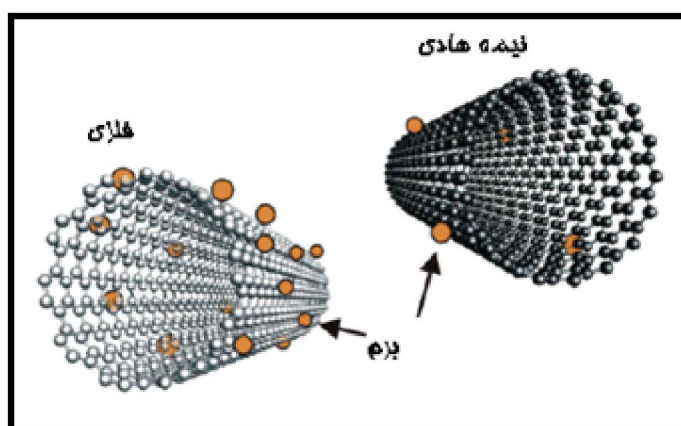
لازم به ذکر است که در پایان این آزمایش تنها نانولوله های کربنی نیمه هادی باقی مانده و نانولوله های کربنی فلزی توسط گرما از بین خواهند رفت.

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

۲-۲: جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی توسط یون برم (سانتریفوژ^{۴۳})

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

هالوژن ها از قبیل برم و ید علاوه بر این که به راحتی در آب حل می شوند، می توانند به سرعت با نانولوله های کربنی ترکیب شوند. برای انجام این آزمایش یون برم یا ید را در درون آب حل می کنیم. محلول ایجاد شده می بایست رقیق باشد. پس از آن نانولوله ی کربنی را به این محلول اضافه می کنیم، در نتیجه این عمل یونهای برم به صورت انتخابی به نانولوله های کربنی فلزی متصل می شوند. این روند در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲): شکل شماتیک میزان واکنش یون برم با نانولوله کربنی فلزی و نیمه هادی

با این کار نانولوله های کربنی فلزی عاملدار می شوند. لازم به ذکر است که علیرغم گفته های فوق این آزمایش توسط یون ید نیز انجام شده است ولی نتایج خوبی را برای عمل جداسازی نشان نداده است، این در حالیست که شرایط برای یون برم به گونه ی دیگری می باشد. پس از عاملدار کردن نانولوله های کربنی فلزی توسط یون برم، آنها را از راه پمپ سانتریفوژ وارد محفظه آن می کنند. می دانیم که شعاع چرخش ذرات در دستگاههای سانتریفوژ که با سرعت زیادی در دوران هستند، وابسته

^{۴۳} Centrifuge

به جرم آنها می باشد. نانولوله های کربنی فلزی عاملدار شده توسط یون برم، نسبت به نانولوله های کربنی نیمه هادی سنگین تر می باشند، در نتیجه ی چرخش دستگاه سانتریفوژ نانولوله های کربنی فلزی در شعاع دورتری نسبت به نانولوله های کربنی نیمه هادی دوران می کنند.

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

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

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

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

۳-۲ جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی در هنگام رشد

در این قسمت روشی بیان می شود که توسط آن می توان نانولوله ی کربنی را به طور دلخواه (فلزی یا نیمه هادی) رشد داد. این روش از آن دسته روشهایی است که در پایان آن عمل جداسازی تنها توسط یک نوع نانولوله انجام می شود. در فصل اول اشاره شد که بردار کایرال^{۴۴} نانولوله ها توسط جفتهای (n,m) مشخص می شود. بر اساس همین موضوع نانولوله ها را می توان با جفتهای (n,m) مشخص و معرفی کرد. با توجه به گفته های بخش ۱-۲-۲ نانولوله های کربنی آرمچیر که در آن $n=m$ است یک نانولوله ی کربنی فلزی است چرا که $(n-m)/3 = 0$ همیشه عددی صحیح است.

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

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

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

^{۴۴} Chiral Vector

۲-۴: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از سطوح

فرومغناطیس

اخیرا محققان روشی را پیشنهاد داده اند که در صورت موفقیت بتوانند از طریق آن نانولوله های کربنی فلزی را از نوع نیمه هادی آن جدا کنند.

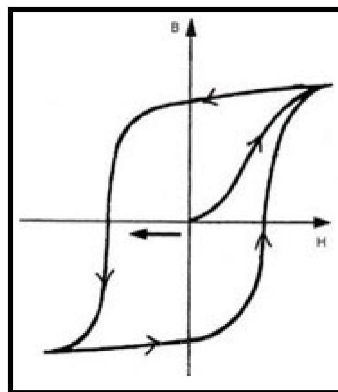
لازم به ذکر است که روش مذکور تنها به صورت تئوری ارائه شده است و هنوز هیچ آزمایش تجربی ای، آنرا تایید نکرده است. این روش همانند روشی که ما در انجام عمل جداسازی از آن بهره گرفته ایم بر مبنای میدان مغناطیسی پایه گذاری شده است. برای توضیح روش فوق ابتدا باید مواد را از نظر مغناطیسی مورد بررسی قرار دهیم. از این لحاظ مواد به پنج گروه مختلف تقسیم می شوند:

۱. مواد دیامغناطیس^{۴۵}
۲. مواد پارا مغناطیس^{۴۶}
۳. مواد فرومغناطیس^{۴۷}
۴. مواد فری مغناطیس^{۴۸}
۵. مواد آنتی فرومغناطیس^{۴۹}

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

^{۴۵} Diamagnetic
^{۴۶} Paramagnetic
^{۴۷} Ferromagnetic
^{۴۸} Ferromagnetic
^{۴۹} Anti ferromagnetic

نکته ی لازم به ذکرى که در مورد این مواد وجود دارد این موضوع است که با خارج کردن آنها از میدان مغناطیسی، خاصیت مغناطیس شدگی آنها بطور کلی از بین نرفته و بسته به جنس ماده فرومغناطیس بطور دائمی در آنها باقی می ماند. از این رو به آنها آهنرباهای دائمی نیز اطلاق می شود. در شکل (۲-۵)، نمودار B بر حسب H یک ماده فرومغناطیس نوعی نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش میدان مغناطیسی، مغناطیس شدگی این مواد نیز افزایش می یابد. این فرایند تا زمانی ادامه می یابد که تمامی گشتاورهای مغناطیسی موجود در حوزه های مغناطیسی^{۵۰} این ماده با یکدیگر هم راستا شوند. در این مرحله ماده به حالت مغناطیس اشباع^{۵۱} می رسد. در ادامه هرچه میدان افزایش داده شود، هیچ تاثیری در کاهش و یا افزایش مغناطش ندارد. با کاهش میدان مغناطیسی، مغناطش نیز شروع به کاهش می کند. در مواد پارا و دیا این رفت و برگشت بر روی یک خط رخ می دهد و با صفر شدن میدان مغناطیسی، مغناطش ماده نیز صفر می شود در حالیکه در مواد فرو مغناطیس فرایند رفت و برگشت از حالت صفر به حالت اشباع و از حالت اشباع تا نقطه مقابل آن در قسمت منفی بر روی دو نمودار متفاوت انجام می پذیرد. این موضوع بدین معناست که در هنگام صفر بودن میدان مغناطیسی، مغناطش ماده صفر نمی باشد. پس با حذف میدان مغناطیسی، ماده حالت آهنربایی خود را از دست نمی دهد.



شکل (۲-۴): نمودار حلقه پسماند یک ماده فرومغناطیس نوعی

^{۵۰} Magnetic domain

^{۵۱} Saturate state

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

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

- مزایا:

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

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

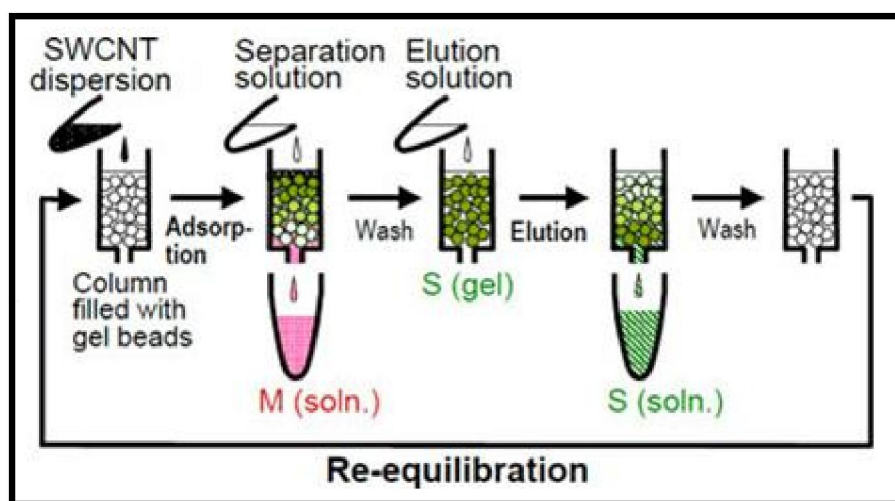
- معایب:

(۱) اولین چیزی که در روش فوق احتیاج است، ساخت چنین ماده فرومغناطیسی می باشد. از آنجا که میدان مغناطیسی لازم جهت عمل جداسازی بر روی سطح ماده فرومغناطیس باید از قدر کافی برخوردار باشد، در نتیجه ساخت این ماده بسیار دشوار و مستلزم ترکیب دقیق و آزمایشات بسیار متعدد جهت دستیابی به چنین میدانی است که تا کنون انجام نشده است. منظور از میدان قوی

بر روی سطح ماده فرو مغناطیس، میدانی است که حداقل بتواند قدرتی به میزان ۲ تسلا را همانند یک الکترومگنت تولید کند.

۲-۵: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از ژل آگارز

محققان در مؤسسه علوم و فناوری پیشرفته صنعتی (AIST) به روشی ساده برای جداسازی کامل نانولوله های کربنی تک جداره ی فلزی و نیمه رسانا رست یافته اند. در این روش از یک ستون پر شده با ژل آگارز^{۵۲} استفاده می شود. به دلیل خودکاربودن این فرآیند جداسازی و امکان استفاده مجدد از این ژل، هزینه این روش جداسازی کم است و کاربرد صنعتی آن امکان پذیر است.



شکل (۲-۵): شمایی از جداسازی نانولوله های تک جداره نیمه هادی و فلزی با استفاده از ژل آگارز

آگاروز یک پلی ساکارید بدست آمده از خزّه دریایی است. این محققان قبلاً نشان داده بودند که الکتروفورسیس با استفاده از ژل آگاروز حاوی نانولوله کربنی تک جداره، می تواند به طور موثری نانولوله های کربنی فلزی و نیمه رسانا را از همدیگر جدا کند. همچنین این دو نوع نانولوله کربنی می توانند بدون بکارگیری یک میدان الکتریکی از این ژل آگاروز حاوی نانولوله کربنی تک جداره، جدا شوند. این محققان اکنون برای رسیدن به یک روش جداسازی عالی، این روش را توسعه داده اند. در روش های جداسازی قبلی مبتنی بر ژل آگاروز، جداسازی و بازیافت نانولوله های نیمه رسانای جذب شده روی این ژل، شامل ذوب کردن این ژل، بود. بعلاوه خلوص نانولوله های کربنی جداسازی شده با این

^{۵۲} Agarose

روش‌ها، چندان رضایت‌بخش نبود. این دانشمندان برای غلبه بر این ضعف‌ها، در این روش جداسازی مبتنی بر ژل، از ستون کروماتوگرافی استفاده کردند. موقعی که به یک ستون پرشده با دانه‌های ژل آگاروز، محلولی از نانوله‌های کربنی تک‌جداره‌ی پراکنده‌شده، تزریق شد و یک محلول برای جداسازی از سرتاسر این ستون عبور داده‌شد؛ نانوله‌های فلزی همراه با این محلول جداسازی جمع شدند، در حالی که نانوله‌های نیمه‌رسانا روی ژل جذب شدند. بعد از شستن نانوله‌های فلزی باقی‌مانده در ستون، نانوله‌های کربنی نیمه‌رسانای جذب‌شده روی ژل با یک محلول حاوی مواد فعال سطحی مناسب رقیق شدند. این ستون پرشده با ژل آگاروز بعد از تعادل می‌تواند دوباره استفاده شود. علاوه بر این عملکرد جداسازی این ستون با استفاده مجدد بدتر نمی‌شود. در مقایسه با نمونه‌های جداسازی‌شده با استفاده از روش‌های الکتروفورسیس قبلی و سانتیفوژ مرسوم، خلوص نانوله‌های کربنی تک‌جداره‌ی نیمه‌رسانا و فلزی جداسازی‌شده با استفاده از روش جدید این محققان به ترتیب از ۹۵ و ۷۰ درصد به ۹۵ و ۹۰ درصد بهبود یافته است.

۲-۶: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش دی

الکتروفورسیس^{۵۳}

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

۲-۶-۱: تئوری جداسازی

در یک میدان غیر یکنواخت (نا همگن)، E و μ گشتاور دو قطبی برای یک جسم کوچک:

$$F_{DEP} = (\mu \cdot \nabla) \vec{E} \quad (1-2)$$

اگر دو قطبی در یک جسم کروی با حجم V که همگن و همسانگرد، با قطبش پذیری α است القا شده باشد:

$$\mu = \alpha V \vec{E} \quad (2-2)$$

$$F_{DEP} = \alpha V (\vec{E} \cdot \nabla) \vec{E} = \frac{\alpha V}{2} \nabla E^2 \quad (3-2)$$

به طور عمومی تر برای یک جسم غیر کروی با رسانایی σ و ثابت دی الکتریک حقیقی ϵ مثل نانولوله، نیرو از رابطه زیر داده می شود:

^{۵۳} Dielectrophoresis

$$F_{DEP} = \Gamma_{\varepsilon_m} \text{Re}\{K\} \nabla E^2 \quad (4-2)$$

که در رابطه فوق ∇ عملگر برداری دل و K عامل کلاسیوس موستی است.

$$K = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m + j \frac{\sigma_m - \sigma_p}{w}}{\varepsilon_m - j \frac{\sigma_m}{w}} \quad (5-2)$$

به طوریکه σ^* ضریب دی الکتریک مختلط است.

$$\varepsilon^* = \varepsilon - j \frac{\sigma}{w} \quad (6-2)$$

اندیس p و m به ذره و محیطی که در آن معلق است بر می گردد. و Γ یک عامل هندسی است.

در معادله ۵ می توان برای K و نیرو حد فرکانس بالا و پایین را تعریف می کنیم.

$$\text{Re}K(w) \approx \frac{\varepsilon_p \varepsilon_m - \varepsilon_m^2}{\varepsilon_m^2} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \quad w \rightarrow \infty \quad (7-2) \quad \text{در حد فرکانس بالا:}$$

$$\text{Re}K(w) \approx \frac{\sigma_m \sigma_p - \sigma_m^2}{\sigma_m^2} = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m} \quad w \rightarrow 0 \quad (8-2) \quad \text{در حد فرکانس پایین:}$$

به طور کاملاً واضح، در فرکانسهای پایین نیروی دی الکتروفوریک برای ذرات فلزی با σ_p بزرگ و قویتر است. در حالیکه در فرکانسهای بالا خواص دی الکتریک غالب می شوند. روشن است که این خاصیت قابل توجهی برای جداسازی نانولوله های فلزی از نیمرسانا است.

بنابراین با استفاده از یک محیط محلول با قطبش پذیری بالا و یک سلول نامتقارن، در دو یا سه بعد، می توان انتظار داشت که نانولوله های فلزی به شدت به سمت میدان های بالا جذب می شوند در حالیکه نانولوله های نیمرسانا کمتر جذب می شوند یا حتی به سمت میدانهای ضعیفتر دفع می شوند که این به مقدار ثابت دی الکتریک محلول و لوله های نیمرسانا بستگی دارد.

۲-۶-۲: روند آزمایشگاهی:

در این روش قطعه ای مورد استفاده قرار گرفته است که دارای الکترودهای درهم فرو رفته ی شانه ای در ابعاد میکرو می باشد. این الکترودها به یک مولد ولتاژ متناوب که می تواند تا فرکانس 15MHz و ولتاژ پیک تا پیک 15V را ایجاد کند متصل می شوند. این قطعه یک صفحه از جنس آلومینا می باشد که یک لایه طلا روی آن لایه نشانی شده است و طرح الکترودهای مورد نظر روی آن به روش فوتولیتوگرافی حکاکی شده است.

نانولوله های کربنی به هنگام رشد به صورت دسته ای از چند نانولوله رشد پیدا می کنند که برای انجام بهینه عمل جداسازی لازم است آنها را به نانولوله های منفرد جدا کرد. برای این منظور نانولوله های کربنی در حلالی مناسب حل می شود. در این آزمایش از محلول دودسیل سولفات^{۴۵}، آب و نانولوله کربنی استفاده شده است. برای انجام آزمایش، قطعه شامل الکترودها داخل یک محفظه ی شیشه ای به حجم 4cc قرار داده، و سپس محلول مورد نظر به میزان لازم وارد محفظه می شود. ولتاژ AC به دو سر الکترودها اعمال شده و بعد از گذشت زمان مورد نظر محلول خارج می شود. آنچه از تئوری این روش بر می آید این است که نانولوله های فلزی روی الکترودها ته نشین شده و نانولوله های نیمه هادی در محلول باقی می مانند. مرحله بعدی کار جداسازی نانولوله های فلزی ته نشین شده روی الکترودها است که این کار با محلول شیمیایی مناسب انجام داده می شود.

^{۴۵} Sodium dodecyl sulfate (SDS)

۷-۲: کاربرد های نانولوله کربنی فلزی و نیمه هادی

در ادامه به مختصری از کاربردهای نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی پرداخته می شود.

۷-۲-۱: نانوسیم ها^{۵۵} (سیم های کوانتومی^{۵۶})

نانوسیم، یک نانوساختار دو بعدی است و بدلیل اینکه در این ابعاد اثرات کوانتومی مهم هستند، این سیم ها، سیم های کوانتومی نیز نامیده می شوند. نانوسیم ها برای ساخت مدارات الکتریکی در اندازه های کوچک استفاده می شوند.

روش های عمده که برای ساخت نانوسیم ها وجود دارد عبارتند از:

(۱) لیتوگرافی^{۵۷} یا چاپ روی یک سطح (لیتوگرافی نرم)

(۲) فرآیند رشد شیمیایی در یک محیط گازی یا مایع: استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیست فرآیند رشد شیمیایی را فوق العاده بهبود می دهد.

(۳) با خودآرایی برای رشد مستقیم یک نانوسیم روی یک سطح (موازی با سطح): این راهکار آرایه هایی از نانوسیمها را مستقیماً بر روی سطح شکل می دهد، که فقط چند نانومتر قطر داشته و ده نانومتر یا کمتر با هم فاصله دارند.

(۴) نانوسیم ها با حکاکی شیمیایی سیم های بزرگتر و یا با بمباران یک سیم بزرگتر توسط ذرات پرانرژی دیگر (اتم یا مولکول) نیز تولید می شوند

(۵) روش دیگر تولید نانوسیم ها برجسته کردن سطح یک فلز نزدیک به نقطه ذوب با استفاده از نوک پروب STM و منقبض کردن آنها است.

^{۵۵} Nano wire
^{۵۶} Quantum wire
^{۵۷} Litography

۶) برای سنتز نانوسیم روش سنتز بخار مایع جامد (VLS) نیز کاربرد دارد، در این روش از ذرات تجزیه شده توسط لیزر و یا از محصولات گازی استفاده می کنیم.

نانوسیم ها از فلزات، نیمه هادی ها و انواع پلیمرها ساخته شده اند. کار روی نانوسیم ها هنوز تا حد زیادی در مرحله تحقیق قرار دارد. مشکل اتصالات هنوز بر سر راه کسانی است که قصد ساخت قطعات پیچیده تجاری از نانوسیمها را دارند، اما این ساختارها نسبت به نانولوله ها از نظر قابلیت تولید انبوه حاصل از راهکار خودآرایی رجحان دارند. اگر بتوان ساختارهای مفیدی را به صورت خودآرایی ایجاد نمود، با موانع تولید تجاری ساختارهای کارا، که افراد امیدوار به تجاری سازی الکترونیک نانولوله ای با آن مواجهند، روبرو نخواهیم شد. به نظر می رسد نانوسیم ها می توانند در کامپیوترها و سایر دستگاههای محاسبه گر کاربرد داشته باشند. در راستای دستیابی به قطعات الکترونیکی نانومقیاس پیچیده، برای اتصال دهی آنها به سیمهای نانومقیاس نیاز داریم. علاوه بر این خود نانوسیمها نیز میتوانند مبنای اجزای الکترونیکی همچون حافظه باشند. برخی نانوسیم ها یک رفتار رسانایی کاملاً غیرکلاسیک را نشان می دهند. این نانوسیمها شامل نانولوله های کربنی فلزی (رسانا) و برخی از نانوسیم های نیمه رسانا می شوند که توسط گروه چارلز لیبر در هاروارد توسعه یافته اند. آنها رساناهای پرتابه ای نامیده میشوند (چون الکترونهای گذرنده از سیم بسیار شبیه گلوله پرتاب شده در لوله تفنگ اند). اولین مشخصه یک رسانای پرتابه ای ثابت بودن مقاومت آن نسبت به طول است، که با رسانایی عادی در الکترونیک روزمره ما- که مقاومت متناسب با طول افزایش می یابد- متفاوت است. رسانایی نانوسیم ها در حالتی که بین دو الکتروود قرار می گیرد بررسی می شود، رسانایی این ترکیبات به ابعادشان وابسته است. نانوسیم ها شکل های ویژه ای دارند. بعضی اوقات اشکال غیر بلوری و در موارد دیگر حالت مارپیچی به خود می گیرند. عدم بلوری بودن آنها به دلیل یک بعدی بودنشان است. همچنین نانوسیم ها به دلیل طبیعت خواص الکتریکی خود که در حضور مواد خاص دچار تغییر می شوند، قابلیت استفاده به عنوان سنسور را دارند. نانوسیم ها را می توان در ساخت

غشاهای جداسازی گازها و سیستم های میکروآنالیز، تولید سیستم های میکروالکترومکانیکی
سرامیکی و تجهیزات آشکارسازی امواج رادیویی بکار برد. دیودهای نورافشان نانومقیاس به سادگی از
تقاطع دو نوع نانوسیم ایجاد شده اند. یک لیزر ابتدایی از نانوسیمهای اکسید روی ساخته شده است
(که البته آنها را نانوالیاف نیز می توان نامید). همچنین قابلیت نانوسیم های فلزی در قطعات قابل
تنظیم مایکروویو نشان داده شده است. انواع نانوسیمها عبارتند از:

- نانوسیم های فلزی^{۵۸}

نانوسیم های فلزی در نانوقطعات الکترونیکی و الکتریکی به عنوان اتصال دهنده کاربرد دارند. این
نانوساختارها همچنین می توانند به عنوان حافظه نیز عمل کنند.

- نانو سیم های آلی^{۵۹}

علاوه بر مواد فلزی و نیمه رسانا، ساخت نانوسیم از مواد آلی نیز تحت بررسی می باشد. اخیراً ماده ای
موسوم به الیگوفنیلین وینیلین موجب امیدواری در ساخت نانوسیم های آلی شده است.

- نانوسیم های پلیمری^{۶۰}

ویژگی این سیم ها نظیر رسانایی، مقاومت و هدایت گرمایی به ساختار مونومر و طرز آرایش آن
بستگی دارد.

- نانوسیم های نیمه هادی^{۶۱}: نانوسیم های نیمه هادی مرسوم ترکیبات سیلیکون و گالیوم

هستند. خواص این ترکیبات تحت تاثیر محیط تغییر می کند، این پدیده باعث می شود
نانوسیم های نیمه هادی در زمینه هایی نظیر حسگرها کاربرد داشته باشند.

^{۵۸} Metallic nano wire

^{۵۹} Organic nano wire

^{۶۰} Pulimer nano wire

^{۶۱} Semiconducting nano wire

۲-۷-۲: نانولوله های کربنی فلزی به عنوان صفحات خازن

دانشمندان بر این باورند که ابزارهای نانولوله ای در واقع نوعی خازن به حساب می آیند. در باتری از ترکیبات الکتروشیمیایی استفاده می شود، اما خازن از دو الکتروود با بارهای جدا شده تشکیل می شود. در باتری، آزاد شدن انرژی با انجام واکنش و در خازن با قرار گرفتن آن در مدار صورت می گیرد. اگر چه خازن قادر نیست همانند باتری هم اندازه خود انرژی ذخیره کند، اما می تواند انرژی بیشتری را در زمان کوتاه تری آزاد نماید. آماراتونگا که یک مهندس الکترونیک است به اتفاق همکارانش در دانشگاه کمبریج انگلستان موفق به ساخت نوعی خازن نانومقیاس از جنس نانولوله های کربنی چند جداره به ابعاد ۷۰ نانومتر شده اند. این نانولوله ها به طور عمودی و از نقطه هایی از جنس کاتالیزور نیکل روی لایه نازکی از نیوبیوم^{۶۲} رشد داده می شوند. دانشمندان با پوشاندن این نانولوله ها و سطح نیوبیوم زیر آن با یک لایه از جنس نیتريد سيليسيوم و سپس پوشاندن آن با یک فیلم آلومینیومی سعی کردند تا یک خازن بسازند. الکتروودهای خازنی که به این ترتیب به دست می آیند از جنس نیوبیوم و آلومینیوم بوده که عایق جدا کننده آنها را هم نانولوله های کربنی و لایه نیتريد سيليسيوم تشکیل می دهد. وجود نانولوله های کربنی باعث شده تا سطح خازن و در نتیجه بار الکتریکی که هر کدام از صفحات آن می توانند در خود ذخیره کنند، به مقدار قابل توجهی افزایش یابد. به گفته آماراتونگا ساخت این نوع خازن های کوچک و قدرتمند در توسعه ریزتراشه های با مدارهای چگال تر از اهمیت فوق العاده ای برخوردار است، چرا که در این حالت به توان بالا با حداقل سطح ممکن نیاز داریم. تاکنون ساخت چنین خازن های نانومقیاسی که بتوانند در چنین مدارهای فوق متراکم به کار روند، بسیار پیچیده و حتی غیر قابل اطمینان به نظر می رسید. علاوه بر اینها، خازن های نانومقیاس می توانند به بهبود توسعه ابرخازن های فشرده و مقرون به صرفه که مستقیماً در وسایل نقلیه الکتریکی یا با سوخت ترکیبی نظیر تویوتا پائروس کاربرد دارد، کمک نمایند. همچنین استفاده از این ابرخازن ها باعث

^{۶۲} Niobium

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

۲-۷-۳: کاربرد نانولوله های کربنی نیمه هادی در ساخت ترانزیستور

۳ دسامبر ۲۰۰۳- فیزیکدانان دانشگاه مریلند متوجه شده اند که نانولوله های کربنی نیمه هادی در دمای اتاق دارای بالاترین ضریب تحرک^{۶۳} الکتریکی نسبت به هر ماده شناخته شده دیگری هستند. ضریب تحرک معیاری است که برای تعیین میزان رسانایی الکتریکی یک نیمه هادی به کار برده می شود. تیمی از پژوهشگران به رهبری میشل فورر، دانشیار فیزیک مرکز تحقیقات ابررساناها در دانشگاه مریلند، یک ترانزیستور نانولوله ای نیمه هادی ساخته اند که نسبت به تمام مواد نیمه هادی های قبلی ضریب تحرک ۲۵ درصد بالاتر و نسبت به سیلیکون مورد استفاده در تراشه های کامپیوتری امروزی ضریب تحرک ۷۰ مرتبه بیشتر را نشان می دهد. این نتایج که در نشریه Letters Nano به چاپ رسیده است، شواهد جدیدی است بر این مدعا که نانولوله های کربنی نیمه هادی برای جایگزین شدن

^{۶۳} Mobility

با مواد نیمه هادی متعارف در مواردی از قبیل تراشه های کامپیوتری تا حسگرهای شیمیایی بسیار امیدبخش هستند. فورر که رهبری گروه تحقیقات نانوالکترونیک را در این دانشگاه به عهده دارد گفت: "این اولین اندازه گیری خواص رسانایی جالب توجه نانولوله های نیمه هادی است. این کار اولین گام مهم برای توسعه نانولوله ها در ساخت نسل جدید وسایل الکترونیکی کوچک تر و توانمندتر است. ضریب تحرک برابر است با رسانایی یک ماده تقسیم بر تعداد بارهایی که جریان را انتقال می دهند، و عددی است که نوعاً برای مقایسه خواص رسانایی یک نیمه هادی با سایر نیمه هادی ها مورد استفاده قرار می گیرد. گروه فورر که در طی این تحقیقات توسط بنیاد ملی علوم مورد حمایت قرار می گرفت، پی برد که در دمای اتاق ضریب تحرک نانولوله های کربنی آنها به 100000 سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه افزایش می یابد. رکورد قبلی برای ضریب تحرک در دمای اتاق 77000 سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه برای ایندیم آنتیمونید بود و برای اولین بار در سال 1995 اندازه گیری شد. ضریب تحرک برای سیلیکون مورد استفاده در ساخت تراشه های کامپیوتری امروزی در حدود 1500 سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه است. این تیم برای انجام اندازه گیری های خود مجبور شد نانولوله های فوق العاده بزرگی را تهیه کند و سیم های فلزی را به دقت در این تک نانولوله ها قرار دهد. آنها نانولوله هایی با طول بیش از $0/3$ میلیمتر سنتز کردند. این طول چندصد مرتبه بزرگتر از طول نانولوله های قبلی است که خواص الکترونیکی آنها مطالعه شده است. نانولوله ها مستقیماً بر روی تراشه های سیلیکونی تخت رشد یافتند. با استفاده از یک میکروسکوپ الکترون پیمایشگر باید روش خاصی به منظور قراردادن نانولوله ها در تراشه توسعه یابد به طوری که سیم ها بتوانند به آنها متصل شوند. نانولوله ها برای کاربردهای بسیاری در قطعات الکترونیکی مورد مطالعه قرار می گیرند، از جمله در ترانزیستورهای اثر میدانی، سلول های حافظه و حسگرهای شیمیایی و زیست شیمیایی. در هر یک از این کاربردها ضریب تحرک کلیدی است زیرا مشخص می کند که قطعه تا چه حد می تواند خوب کار کند. ضریب تحرک تعیین می کند که بارها در یک قطعه چقدر سریع حرکت می کنند و این نیز سرعت نهایی یک ترانزیستور را مشخص می نماید. همچنین ضریب تحرک، رسانایی یک بار را تحت تأثیر بار

الکتریکی مجاور آن تعیین می نماید. از این رو، ضریب تحرک شاخص حساسیت یک ترانزیستور برای کشف بار (مثلاً در یک سلول حافظه) یا شناسایی مولکول مجاور (مثلاً در یک حسگر شیمیایی^{۶۴} یا زیست شیمیایی) نیز هست. گروه فورر سال گذشته متوجه شد که ترانزیستورهای ساخته شده از نانولوله های نیمه هادی با ضریب تحرک بالا می توانند تک الکترون ها را در سلول حافظه کشف کنند. تصور می شود که حسگرهای شیمیایی ساخته شده از نانولوله ها بتوانند مولکول منفرد یک ترکیب خاص را کشف کنند. بر طبق نقشه راه ۱ فناوری بین المللی برای نیمه هادی ها (ارزیابی تجهیزات فنی مورد نیاز صنعت نیمه هادی) جایگزین ساختن ماده ای با ضریب تحرک بالا به جای سیلیکون تا سال ۲۰۱۰ ضروری خواهد بود. بر طبق اظهارات فورر، یافته های جدید وی و همکارانش نشان می دهد که نانولوله ها می توانند این نقش را ایفا نمایند. فورر خاطر نشان شد: "بسیاری از چالش های موجود تا قبل از آن که نانولوله ها بتوانند به جای سیلیکون در تراشه های کامپیوتری مورد استفاده قرار گیرند همچنان پابرجا خواهند بود. مقاومت تماسی بین نانولوله ها و الکترودهای فلزی باید تحت کنترل باشد. دسته هایی از نانولوله ها باید تهیه شوند که تنها حاوی نانولوله های نیمه هادی باشند و نانولوله ها باید بادقت در زیر لایه ها قرار داده شوند."

^{۶۴} Chemical sensor

فصل سوم

روند آزمایشگاهی فرایند جداسازی نانولوله کربنی فلزی از نیمه هادی به روش

مغناطیسی

مقدمه

روند تئوری آزمایش

وسایل مورد نیاز جهت انجام آزمایش

روند عملی آزمایش

مقدمه

همان طور که در فصل اول بیان شد، نانو لوله های کربنی توجهات زیادی را به خود جلب کرده اند که این توجهات به لحاظ خصوصیات فیزیکی و الکتریکی و حرارتی موجود در آنها می باشد. نانو لوله های کربنی پس از رشد به صورت مخلوطی از نانولوله های فلزی و نیمه هادی تولید میشوند که هر کدام از آنها به نوبه ی خود در صنایع مختلف مورد استفاده قرار میگیرند . به دلیل استفاده از این نانولوله ها (فلزی یا نیمه هادی) در کاربرد های مختلف، مساله ی خالص سازی آنها به صورت مساله ی روز در آمده و محققان درصدد جدا سازی انواع مختلف آنها پس از رشد می باشند. همان گونه که در فصل قبل مطرح شد روشهای متفاوتی در راستای جداسازی نانو لوله های کربنی فلزی از نیمه هادی ارائه شده است. هر کدام از روشهای مذکور دارای فواید و نواقصی هستند که محققان در ضمن رفع این نواقص به دنبال روشهای جدید تری می باشند. در برخی از این روشها یکی از انواع نانولوله های کربنی به دلخواه با اعمال روشهای شیمیایی و عاملدار، آن نوع نانو لوله حذف می شود. از این نوع روشها تنها زمانی می توان استفاده کرد که تنها به یک نوع نانو لوله ی کربنی احتیاج داشته باشیم. به عنوان مثال از نانو لوله های کربنی نیمه هادی می توان در تولید ترانزیستورهای اثر – میدان استفاده کرد. پس در جدا سازی نانو لوله های کربنی می توان به راحتی نانو لوله های فلزی را حذف کرد. این گونه روشها از آن جهت که نانو لوله ای را بعد از رشد حذف می کند مقرون به صرفه نمی باشد، چرا که تولید نانولوله های کربنی به نوبه ی خود متحمل مخارج زیادی می باشد. این در حالیست که بعد از تولید نانولوله ها، می بایست مقداری از آنها را از بین برد. از آنجا که در صنعت به هر دو نوع نانولوله ی کربنی احتیاج است، محققان در صدد ارائه روشی برآمده اند تا بتوانند نانولوله های کربنی فلزی را از نیمه هادی بدون حذف هیچ کدام از طرفین از یکدیگر جدا کنند. در فصل قبل نمونه هایی از اینگونه روشها ذکر شد. روشهای مذکور بر حسب تواناییشان در میزان جداسازی نانولوله ها از یکدیگر رتبه بندی می شوند. این میزان جداسازی در روشهای مختلف، متفاوت است. برخی از روشها بر

حسب ماده ای که نانولوله توسط آن عامل دار شده است و یا میدان الکتریکی که از آن استفاده گردیده و دیگر عوامل شیمیایی و فیزیکی دخیل در روند جداسازی، می توان به فرایند جداسازی نمره داد.

۳-۱: تئوری آزمایش:

همانطور که در فصل دوم اشاره شد، بهینه ترین مقداری که تا به حال در مورد جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی گزارش شده است مربوط به روش جداسازی این نانولوله ها با استفاده از میدان الکتریکی و یا الکتروفورسیس می باشد [۱۸]. در این روش بعد از انجام عمل جداسازی، ۳۰ درصد نانولوله ی فلزی و ۷۰ درصد نانولوله ی نیمه هادی بدست آمده است. از آنجا که احتمال خالص نبودن کامل نانولوله های جدا شده بعد از فرایند جداسازی وجود دارد، روشی را ارائه دادیم که بتوان به وسیله ی آن به این مقدار جداسازی دست پیدا کرده و آن را توسط روشی ساده تر انجام دهیم و یا به وسیله ی روش حدس زده شده این مقدار جداسازی را افزایش دهیم.

بعد از رشد نانولوله های کربنی، با قرار دادن آهنربایی در اطراف آنها مشاهده شد که برخی از نانولوله ها نسبت به میدان ایجاد شده توسط آهن ربا واکنش نشان می دهند. این موضوع باعث شد که به دنبال روشی باشیم که بتوان به وسیله ی آن نانولوله های کربنی فلزی را از نیمه هادی با استفاده از میدان مغناطیسی جدا کرد. قبل از انجام عملی آزمایش می بایست رفتار آنها مورد بررسی نظری قرار گیرد.

رفتار نانولوله های کربنی در حضور میدان مغناطیسی را می توان توسط معادلات ماکسول توجیه کرد. برای انجام این آزمایش از یک میدان مغناطیسی متناوب استفاده شده است. با توجه به متناوب بودن میدان، رابطه ی زیر برقرار است:

$$\vec{V} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (۳-۱)$$

چنانچه میدان مورد استفاده هم از لحاظ بزرگی و هم از حیث جهت ثابت باشد، طرف راست معادله ی (۱-۳) برابر صفر است. از آنجا که میدان مغناطیسی موجود در آزمایش متناوبا تغییر می کند، دیگر طرف راست معادله ی مذکور صفر نمی باشد.

$$\vec{V} \times \vec{E} \neq 0 \quad (2-3)$$

با استفاده از معادلات ماکسول^{۶۵} و تعاریف انرژی پتانسیل و نیرو، می توان معادلات زیر را بدست آورد:

$$\vec{V} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t}(\vec{V} \times \vec{A}) \quad (3-3)$$

$$U = -\vec{P} \cdot \vec{E} \rightarrow \vec{F} = -\vec{\nabla} U = \vec{\nabla}(\vec{P} \cdot \vec{E}) \quad (4-3)$$

با فرض اعمال میدان در جهت محور Xها و ساده سازی روابط فوق، روابط زیر بدست خواهد آمد:

$$\vec{B} = C\hat{i} \quad (5-3)$$

$$(6-3)$$

$$\vec{\nabla}(\vec{P} \cdot \vec{E}) = P_x \frac{\partial \vec{E}}{\partial x} + P_y \frac{\partial \vec{E}}{\partial y} + P_z \frac{\partial \vec{E}}{\partial z} + E_x \frac{\partial \vec{P}}{\partial x} + E_y \frac{\partial \vec{P}}{\partial y} + E_z \frac{\partial \vec{P}}{\partial z} + \vec{P} \times \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \hat{i}\right) +$$

جملات چهارم، ششم و هشتم معادله ی اخیر برابر صفر است. در نتیجه می توان رابطه ی زیر را برای نیروی وارد بر نانولوله های کربنی نوشت:

$$F = \begin{cases} PC(\hat{k} - \hat{j}) \\ PC(\hat{j} - \hat{k}) \end{cases} \quad (7-3)$$

^{۶۵} Maxwell

رابطه ی (۷-۳) نشان دهنده این موضوع است که چنانچه نانولوله های کربنی در میدان مغناطیسی قرار داده شوند، جدا سازی بین فاز فلزی و نیمه هادی آن رخ می دهد بعد از تئوری این پدیده می بایست توسط آزمایشات تجربی آنرا انجام داد.

در انجام این آزمایش از دو روش متمایز استفاده شده است:

الف) جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به صورت خشک.

ب) جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به صورت محلولی از نانولوله ها و سدیم دودسیل^{۶۶} و آب.

هدف از انجام هر کدام از روشهای فوق، دستیابی به مقادیر جداسازی شده نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی جهت ارائه ی روشی نوین در بین فرایندهای مربوط به جداسازی و تصویر برداری SEM و طیف سنجی رامان از هر کدام جهت اثبات فرایند جداسازی می باشد که در این فصل به توضیح روش هر کدام از آزمایشات و در فصل چهارم به بررسی تصاویر $FE_SEM^{۶۷}$ و اسپکتروسکوپی رامان پرداخته می شود.

۳-۲: وسایل مورد نیاز جهت انجام آزمایش

در انجام آزمایشات فوق از برخی وسایل آزمایشگاهی استفاده شده است. از آنجا که پایه ی انجام هر کدام از روشها واحد می باشد، وسایل استفاده شده تقریباً یکی می باشد که در ادامه و قبل از توضیح عملی هر کدام از آنها، توضیحی در مورد وسایل بکار رفته ارائه می شود.

^{۶۶} Sodium dodecyle sulfate (SDS)

^{۶۷} Field Emission Scanning Electron Microscopy

ابزارها و موادی که در این فرایند مورد استفاده قرار گرفته اند به صورت زیر می باشند:

(۱) آهنربای مغناطیسی (الکترومگنت)^{۶۸}

(۲) دستگاه FE_SEM

(۳) دستگاه اسپاترینگ^{۶۹}

(۴) طیف نگار رامان^{۷۰}

(۵) هدایت سنج الکتریکی^{۷۱}

(۶) دستگاه قرص ساز^{۷۲}

(۷) کوره^{۷۳}

(۸) سدیم دودسیل سولفات

موارد (۱، ۲، ۳ و ۴) در فرایند هر دو روش مذکور یکسان و موارد (۷ و ۸) تنها مربوط به روش (ب) میباشند.

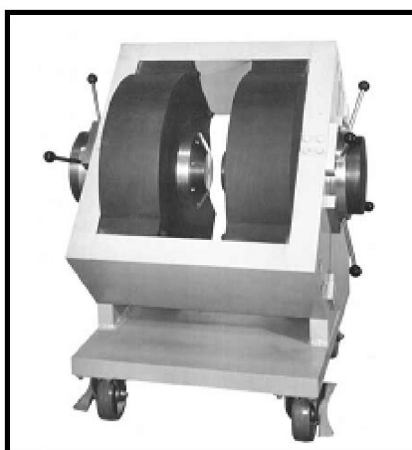
۳-۲-۱: آهنربای مغناطیسی (الکترومگنت)

آهنربای مغناطیسی یا الکترومگنت وسیله ای جهت تولید میدان مغناطیسی با استفاده از سیم پیچ می باشد. طبق رابطه ی (۳-۸) میزان قدرت میدان مغناطیسی آهنرباها به تعداد دور سیم پیچ، N ، و جریان عبوری از آن، I ، بستگی دارد. اولین آهنرباها با تعداد دور سیم کمی که داشتند تنها قادر به تولید میدانهای ضعیفی از مرتبه چند صدم تسلا بوده اند.

^{۶۸} Electromagnet
^{۶۹} Sputtering
^{۷۰} Raman spectroscopy
^{۷۱} Four point probe
^{۷۲} Pill maker
^{۷۳} Oven

$$B = \mu \cdot \frac{NI}{L} \quad (۸-۳)$$

برای ساخت آهنرباهایی با میدان قویتر می بایست جریان عبوری از سیم پیچ و یا تعداد دور سیم پیچ افزایش پیدا کند. هر دو موارد ذکر شده باعث گرم شدن سیم پیچها و در نتیجه سوختن آنها می شود. برای جلوگیری از گرم شدن سیمها از دو راه می توان استفاده کرد. اول اینکه جریان عبوری از سیم پیچها را به صورت پالسی قرار داده تا با قطع و وصل آن از داغ شدن سیمها جلوگیری شود و دوم آنکه شرایط خنک سازی سیمها را توسط خنک کننده های معمول ایجاد کرد. ابتدا از آب جهت خنک سازی سیمهای الکترومگنتها استفاده شد. این الکترومگنتها توانایی ایجاد میدانهایی به میزان ۶ تسلا را داشتند (شکل ۱-۳). جهت ایجاد میدانهای قویتر حلقه های بیت^{۷۴} وارد بازار شدند. این حلقه ها از صفحات مسی ساخته شده و در آنها سوراخهایی برای عبور آب تعبیه شده است. در جهت دست یافتن به میدانهای قویتر می بایست از الکترومگنتهایی استفاده شود که توسط هلیوم مایع خنک می شوند. الکترومگنت استفاده شده در فرایند جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی قدرت تولید میدانی در حدود ۱/۵ تسلا در شکافی به اندازه ۵ سانتی متر را دارد.



شکل (۱-۳): دستگاه تولید کننده میدان مغناطیسی

^{۷۴} Bitter

۳-۲-۲: دستگاه FE_SEM

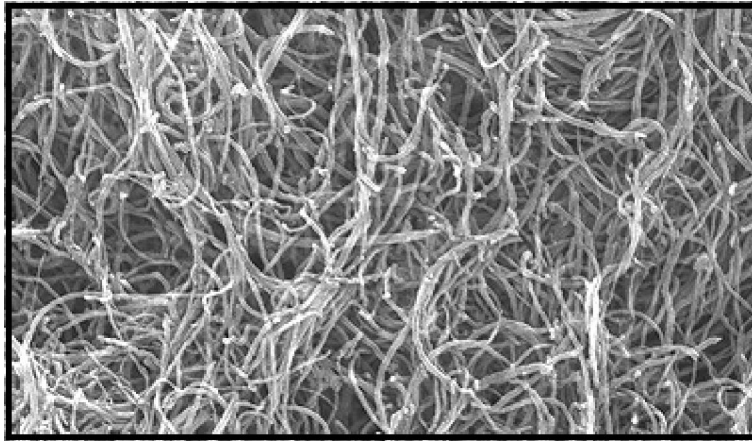
برای تصویر برداری از نانولوله های جداسازی شده از دستگاه FE_SEM دانشگاه تهران استفاده گردیده که در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. این دستگاه، از نوع گسیل میدانی است و اشعه الکترونی با دقت بالا ساطع می گردد. این میکروسکوپ دارای ضریب بزرگ نمایی تا سیصد هزار مرتبه است که از نظر همه مصرف کنندگان از شفافیت بالا و دقت بسیار خوبی نسبت به دستگاه های SEM معمولی برخوردار است. این دستگاه با دقتی بسیار بالا است که در کشور منحصر به فرد بوده و قابلیت مشاهده نانو ساختارها را دارد.



شکل (۳-۲): دستگاه FE-SEM دانشگاه تهران

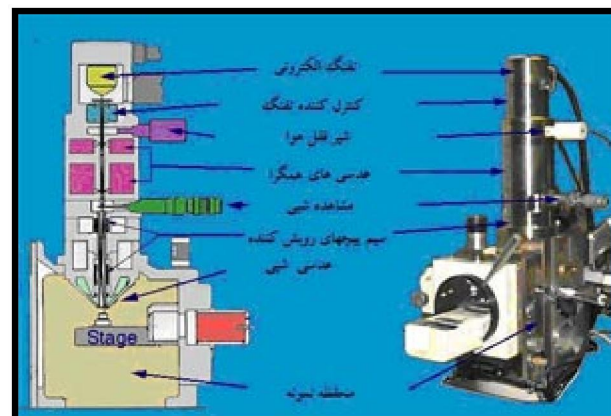
در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری ($TEM^{۷۵}$)، یک پرتو الکترونی به نمونه می تابد. نمونه ای از تصاویر SEM در شکل (۳-۳) آورده شده است.

^{۷۵} Transmission Electron Microscopy (TEM)



شکل (۳-۳): تصویر SEM نانولوله کربنی

اجزاء اصلی و حالت کاری یک SEM ساده در شکل (۴-۳) نشان داده شده است.



شکل (۴-۳): نمودار شماتیکی از اجزاء اصلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی

منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) معمولاً از نوع انتشار ترمیونیکی فیلامان یا رشته تنگستنی است اما استفاده از منابع گسیل میدان برای قدرت تفکیک بالاتر، افزایش یافته است معمولاً الکترون‌ها بین ۱ KeV - ۳۰ KeV شتاب داده می‌شوند. سپس دو یا سه عدسی متمرکزکننده پرتو الکترونی را کوچک می‌کنند، تا حدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً بین ۱۰-۲ nm است.

۳-۲-۱: نمونه‌هایی از کاربرد

- (۱) بررسی نمونه‌هایی که برای متالوگرافی^{۷۶} آماده شده‌اند، در بزرگنمایی بسیار بیشتر از میکروسکوپ نوری.
- (۲) بررسی مقاطع شکست و سطوحی که حکاکی عمیق شده‌اند، که مستلزم عمق میدانی بسیار بزرگتر از حد میکروسکوپ نوری است.
- (۳) شناسایی مشخصات شیمیایی اجزایی به کوچکی چند میکرون روی سطح نمونه‌ها.
- (۴) ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونه‌ها در فاصله‌ای به کوچکی $1\mu\text{m}$
- (۵) بررسی قطعات نیمه‌هادی برای آنالیز شکست، کنترل عملکرد و تأیید طراحی

۳-۲-۲: نمونه‌ها

الف) اندازه

محدودیت اندازه توسط طراحی میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی موجود تعیین می‌شود. معمولاً نمونه‌هایی به بزرگی ۱۵ تا ۲۰ سانتیمتر را می‌توان در میکروسکوپ قرار داد ولی نمونه‌های ۴ تا ۸ سانتیمتر را می‌توان بدون جابجا کردن نمونه بررسی کرد.

ب) آماده‌سازی

مواد غیرهادی معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌هایی ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم هادی نظیر رنگ آلومینیوم پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک‌کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی‌مانده باشند.

^{۷۶} Metallographic

۳-۲-۳: آنالیز شیمیایی در میکروسکوپ الکترونی

هر گاه الکترون‌هایی با انرژی بالا به یک نمونه جامد برخورد کنند، موجب تولید اشعه X مشخصه اتم‌های موجود در نمونه می‌شوند.

به هنگام بحث در مورد تشکیل تصویر در SEM و TEM این پرتوهای X تا حد زیادی نادیده گرفته می‌شود. اگر چه، با این کار از حجم عظیمی از اطلاعات صرف‌نظر می‌شود با این حال دانشمندان در دهه ۱۹۵۰ متوجه این نکته شدند و از آن زمان میکروسکوپ‌های الکترونی به طور فزاینده‌ای برای میکروآنالیز^{۷۷} استفاده می‌شوند. عبارت میکروآنالیز به این معنی است که آنالیز می‌تواند بر روی مقدار بسیار کوچکی از نمونه، یا در بیشتر موارد بر روی قسمت بسیار کوچکی از یک نمونه بزرگتر، صورت گیرد. از آنجا که با روش‌های معمولی شیمیایی و طیف‌نگاری نمی‌توان این کار را انجام داد، میکروآنالیز در میکروسکوپ الکترونی به صورت ابزار مهمی برای تشخیص خصوصیات انواع مواد جامد درآمده است.

اصولاً دو چیز را می‌توان از طیف پرتو X منتشر شده توسط هر نمونه تعیین نمود. اندازه‌گیری طول موج (یا انرژی) هر پرتو X مشخصه منتشر شده امکان تشخیص عناصر حاضر در نمونه یا انجام آنالیز کیفی را میسر می‌سازد. اندازه‌گیری تعداد هر نوع پرتو X منتشر شده در هر ثانیه، تعیین مقدار حضور عنصر در نمونه یا انجام آنالیز کمی را امکان‌پذیر می‌سازد شرایط لازم برای نمونه و دستگاه جهت آنالیز کمی به گونه‌ای است که گذر از مرحله آنالیز کیفی به کمی به آسانی میسر نخواهد بود.

^{۷۷} Microanalysis

۳-۲-۴: محدودیت‌ها

۱- کیفیت تصویر سطوح تخت، نظیر نمونه‌هایی که پولیش و حکاکی متالوگرافی شده‌اند، معمولاً در بزرگنمایی کمتر از ۳۰۰ تا ۴۰۰، برابر به خوبی میکروسکوپ نوری نیست.

۲- قدرت تفکیک حکاکی بسیار بهتر از میکروسکوپ نوری است، ولی پایین‌تر از میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ عبوری روبشی است.

۳-۲-۳: دستگاه اسپاترینگ

روش کار لایه نشانی به روش اسپاترینگ به صورت زیر می باشد:

این روش یکی از روشهای متداول و بسیار مناسب برای پوشش دهی طیف وسیعی از مواد و آلیاژها می باشد. از مزایای این روش عدم گرم شدن سطح زیر لایه توسط پلاسما است که این قابلیت را ایجاد می کند تا بتوان زیر لایه هایی که نسبت به دما حساس هستند مانند پلاستیکها و پلیمرها را لایه نشانی کرد. از مزایای دیگر لایه نشانی به روش اسپاترینگ ایجاد فیلمهایی با چسبندگی خوب به زیر لایه می باشد.

در روش لایه نشانی به روش اسپاترینگ، با اعمال یک ولتاژ منفی به کاتد در محدوده ی فشار ۰/۰۰۱ تا ۰/۱ میلی متر بار در اتمسفر گاز آرگون، با یونیزه شدن این گاز و شتاب گرفتن و برخورد یونهای آرگون به سطح هدف، اتمهای سطح هدف با انرژی ای بین ۴ تا ۶ الکترون ولت از سطح هدف کنده شده و در صورتی که زیر لایه ای در مجاورت آن قرار گیرد، عمل لایه نشانی انجام خواهد شد. کاتدهای مگنتون ساخت شرکت پوششهای نانو ساختار با اعمال یک میدان مغناطیسی همگن در زیر سطح هدف سبب افزایش نرخ لایه نشانی تا چند برابر می شوند. انرژی مورد نیاز برای حفظ پلاسما و

ایجاد عملیات لایه نشانی بسته به این که هدف هادی یا دی الکتریک باشد توسط منبع تغذیه DC یا RF تامین می شود. نمونه ای از دستگاه اسپاترینگ در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.

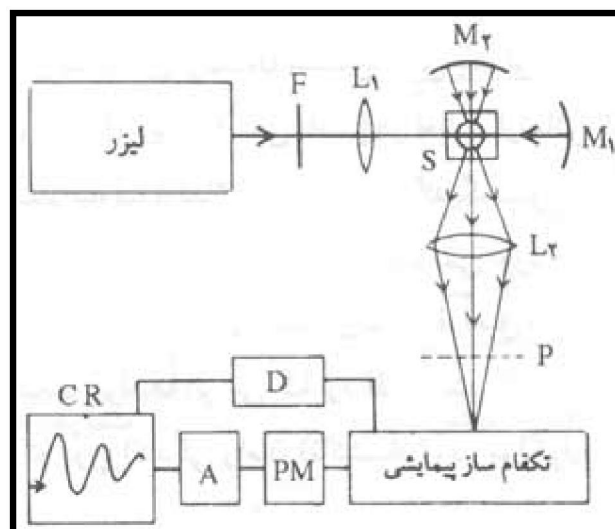


شکل (۳-۵): نمونه ای از دستگاه اسپاترینگ

۳-۲-۴: طیف نگار رامان

برای تحلیل مولکولی هر کدام از انواع نانولوله های کربنی (فلزی یا نیمه هادی) و مقایسه ی آزمایشات با حالت تئوری ارائه شده، از طیف نگاری رامان استفاده می شود.

اگر گاز یا مایعی تحت تابش یک خط قوی با فرکانس اختیاری ν_0 به عنوان مثال ، یکی از خطوط صادره از لامپ جیوه قرار گیرد، نور پراکنده شده عمدتاً دارای همان فرکانس است. اما یک یا چند خط ضعیف جابجایی ممکن است در طرف طول موجهای بلند مثلاً در فرکانسهای ν_s ظاهر شوند که اینها به خطوط استوکس معروفند. حتی در طرف طول موجهای کوتاه ممکن است خطوط ضعیفتری به نام پاد استوکس با فرکانس ν_a ظاهر شوند.



شکل (۳-۶): روند کار دستگاه طیف سنج رامان

۳-۴-۲-۱: نوارهای رامان^{۷۸}

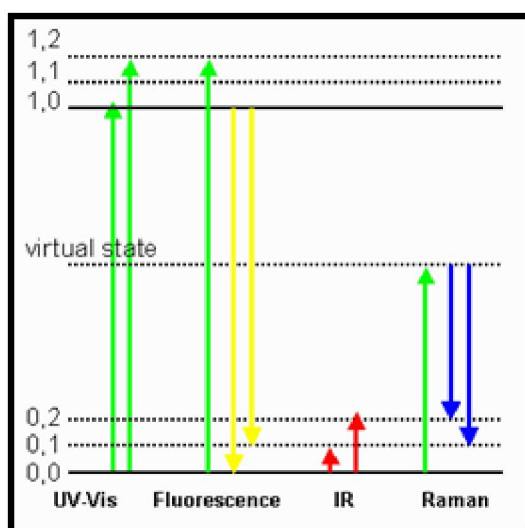
اختلاف انرژی $\nu_0 - \nu_s$ یا $\nu_0 - \nu_a$ به صورت انرژی ارتعاشی یا دورانی مولکول داده (یا از آن گرفته) می‌شود. از این روش می‌توان برای بررسی مدهای ارتعاشی مولکولی که منجر به جذب فروسرخ نمی‌شوند، استفاده کرد. شرط وجود ظهور طیف رامان این است که مولکول دارای قابلیت قطبی شدنی باشد که به حالت ارتعاشی یا دورانی بستگی دارد. در مولکولهای دو اتمی این وضع همیشه هست و طیف رامان شامل یک نوار استوکس و یک نوار پاداستوکس در فرکانسهای $\omega \pm$ است که ساختار دورانی هر کدام به وسیله قاعده گزینش به صورت ± 2 و $\Delta J = 0$ تعیین می‌شود.

۳-۴-۲-۲: طیف رامان دورانی

ساختار دورانی حول خط تابشی ظاهر می‌شود، مولکولهای چند اتمی طیفهای رامان دورانی خالص نیز دارند (جز برای مولکولهای نوع تقارن کروی) که معمولا بعضی از مدهای ارتعاشی رامان فعال بوده و بعضی چنین نیستند. در موارد مشخصی قواعد مربوط به ظهور طیفهای فروسرخ و رامان بطور متقابل منحصر به فرد هستند. در حقیقت، نوع تقارن در مولکول را می‌توان صرفا از وجود یکی از

^{۷۸} Raman bands

طیف های رامان یا فروسرخ یا هر دوی آنها نتیجه گرفت. شکل (۷-۳) نمایشی شماتیک از خطوط طیفی مجاز می باشد.



شکل (۷-۳): نمایش شماتیکی از خطوط طیفی مجاز

۳-۲-۴: کاربردهای طیف رامان

مسئله مهم در آزمایشات تجربی، معمولا ناکافی بودن شدت خطوط است، زیرا خطوط جابجا شده بسیار ضعیف بوده و می باید از خط بسیار قوی کشسان پراکنده جابجا نشده، تمیز داده شود. تا این اواخر طیف نمایی رامان مستلزم وجود طیف نگارهایی با روزه های بسیار بزرگ بوده و به میزان وسیعی به نمونه هایی از مایع، منحصر شده بود که برای آنها مراکز پراکندگی طبعاً بزرگتر است. بایستی خاطر نشان کنیم که دوران آزاد مولکول ها در حالت مایع ممکن نیست، لذا در طیف نمایی رامان مایعات، ساختار دورانی ناپیوسته ای ظاهر نمی شود. همان محدودیت عینا برای طیف های جذبی نیز وجود دارد. اما در این مورد به کار برد نمونه های گازی بسیار ساده تر است. در هر صورت

طیف‌نمایی رامان روشی است که برای منبع نور آن لیزر مناسب نیاز است. در این صورت مشکلات تجربی، به هیچ وجه، به همان شدت حائذهای پیشین نیستند. طیف‌سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است با این روش تعیین فرکانس‌های چرخشی و ارتعاشی مولکول، ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکول‌ها امکان‌پذیر است. در برخی موارد که امکان تعیین ساختار مولکولی وجود ندارد، می‌توان با تکیه بر فرکانس‌های ثبت شده، قرار گرفتن اتمها در یک مولکول را بررسی کرد. اطلاعاتی که توسط طیف‌سنجی مادون قرمز و رامان به دست می‌آید، بسیار مشابه هستند. به تازگی ساختار پیچیده مولکول‌های زیستی با طیف‌سنجی رامان تعیین شده است. طیف رامان اطلاعات با ارزشی را نیز در زمینه فیزیک حالت جامد ارائه می‌کند. چون طیف‌سنجی رامان را می‌توان به راحتی برای مطالعه اجزاء و گروههای شیمیایی در محیط آب به کاربرده استفاده از این تکنیک در مطالعه موجودات زنده از اهمیت خاصی برخوردار است.

۳-۲-۴: کاربردهای مهم طیف‌سنجی رامان در فناوری نانو

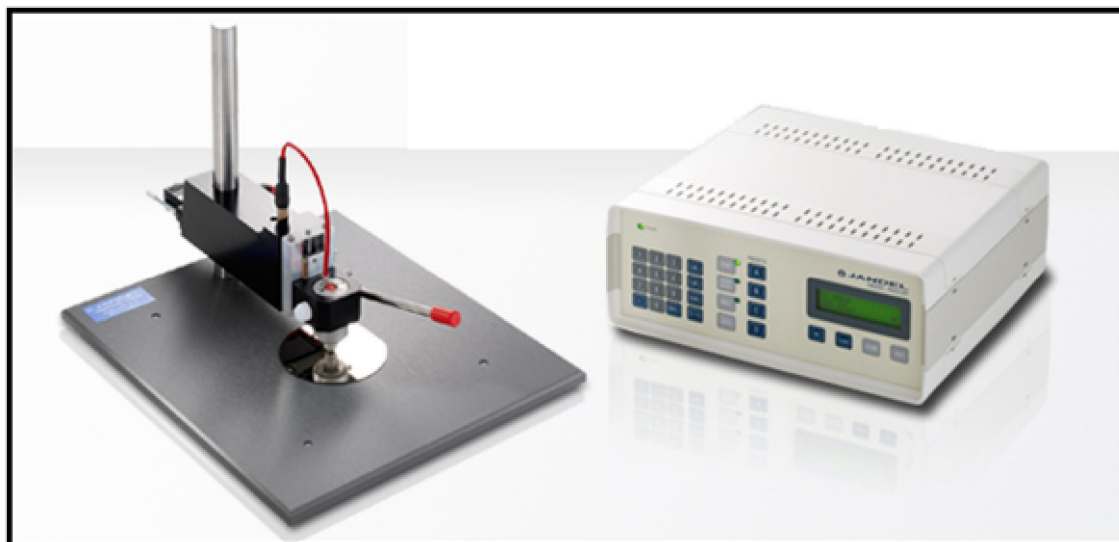
- شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی
- تعیین ساختار شیمیایی ترکیبات
- تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح
- با استفاده از طیف‌سنج رامان برای آنالیز ذرات نانو مقیاس برخی از ملکولهای آلی و نانو کریستالهای DNA و نانو تیوپ کربن می‌توان استفاده نمود.
- برای تعیین قطر کربن و کایرالیته کربن (کربن کایرال، کربنی است که چهار گروه اتم متصل به آن متفاوت باشد) و تعیین قطر نانو ذرات معدنی می‌توان از طیف‌سنج رامان استفاده نمود.

۳-۲-۵: هدایت سنج الکتریکی

به وسیله ی دستگاه هدایت سنج می توان مقاومت الکتریکی نمونه های متفاوت را اندازه گیری کرد. ابتدا ساختمان این دستگاه مرد بررسی قرار می گیرد.

۳-۲-۵-۱: ساختمان عمومی

این دستگاه شامل یک پایه ی آلومینیومی با پهنای ۲۵ سانتی متر، عمق ۲۹ سانتی متر و ضخامت ۰/۸ سانتی متر می باشد. یک ستون استیل ضد زنگ به قطر ۱۹ میلی متر و ارتفاع ۲۰ سانتی متر به پایه پیچ شده است که مکانیزم بالا و پایین رفتن سر میله کاوشگر (پروب) در حرکت عمودی، محور اهرم عمل کننده و میکرو کلید را نگه می دارد. سر پروب طوری قرار گرفته است که میکروکلید تا زمانی که پروبها تماسی برقرار نکنند، جریان را برقرار نمی سازد. حرکت نکردن بدین معناست که جریان قبل از آنکه پروبها بالا بیایند قطع شده است. در شکل (۳-۸) نمونه ای از دستگاه موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است.



شکل (۳-۸): دستگاه هدایت سنج دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۲-۵: محاسبه مقاومت ویژه

انتخاب ضریب تصحیح توسط نویسندگان مختلف چاپ شده است. با توجه به اصلاحات، باید مطابق با اندازه و شکل نمونه محاسبات انجام شود.

اساساً مقاومت ویژه اجسام حجیم طبق رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$\rho = \frac{\pi S \times V}{I} \quad \text{ohm.cm} \quad (۸-۳)$$

در رابطه ی فوق S فاصله ی حرکت پروب به سانتی متر، I جریان و V ولتاژ اندازه گیری شده می باشد. مقاومت صفحه ای برای لایه ها و فیلمها بر طبق رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$R_S = ۴.۵۳۲ \times \frac{V}{I} \quad \text{ohm per square} \quad (۹-۳)$$

با استفاده از رابطه ی زیر می توان مقاومت ویژه ی اجسام حجیم برای ویفرها و لایه ها را بدست آورد:

$$\rho = R_S \times t = ۴.۵۳۲ \times V/I \quad (۱۰-۳)$$

در رابطه ی فوق t ضخامت نمونه و بر حسب cm است.

۳-۲-۶: دستگاه قرص ساز

همانطور که گفته شد جهت بررسی خواص الکتریکی نانولوله های کربنی می توان از دستگاه هدایت سنج الکتریکی استفاده کرد. برای این منظور می بایست نمونه ها را به صورت قرصهای کوچکی تبدیل شوند. دستگاه قرص ساز شامل یک روزنه ی کوچک و اهرم چرخان می باشد. ابتدا می بایست نانولوله

های کربنی را درون روزنه وارد کرده و سپس با حرکت اهرم به سمت پایین و اعمال فشار مناسب نانولوله ها به یکدیگر فشرده می شوند. با حرکت اهرم به سمت بالا، صفحه ی زیر آنها به سمت بالا حرکت کرده و سبب خارج شدن نانولوله ها از درون روزنه می شود. حال می توان از این نمونه ها که به صورت قرص درآورده شده اند جهت بررسی خواص الکتریکی در دستگاه هدایت سنج استفاده کرد (شکل ۳-۹).



شکل (۳-۹): دستگاه قرص ساز دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۲-۷: کوره

کوره های الکتریکی بر حسب ایزوله بودن از محیط بیرون و همچنین میزان گرمایی که می توانند تولید کنند درجه بندی می شوند. در پایان روند آزمایش با استفاده از محلول نانولوله های کربنی، می بایست بعد از فرایند جداسازی، محلول نانولوله ها را در کوره قرار داد تا آب و اسید همراه آنها خشک شود و تنها نانولوله های کربنی در ظرف آزمایش باقی بمانند. کوره الکتریکی مورد استفاده در این فرایند توانایی ایجاد دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد را دارد.

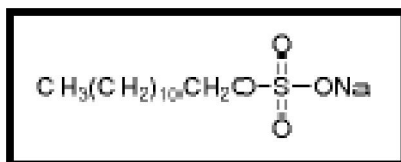


شکل (۳-۱۰): شمایی از دستگاه کوره الکتریکی

۳-۲-۸: سدیم دودسیل سولفات

سدیم دودسیل سولفات ($C_{14}H_{25}SO_4Na$) یک سورفاکتانت آنیونی محسوب می شود که در بسیاری از محصولات علی الخصوص شوینده ها مورد استفاده واقع می شود.

این مولکول از یک رشته متشکل از ۱۲ اتم کربن تشکیل شده است. این ماده به میزان زیادی در ترکیبات مربوط به تولیدات صنعتی از قبیل روغن موتور خودرو و صابونهای مخصوص شستشوی خودرو یافت می شود. همچنین از سدیم دودسیل سولفات به میزان کمی در خمیر دندانها و شامپوها استفاده می کنند. سدیم دودسیل سولفات در آزمایشات مختلف از قبیل تشخیص DNA و ترمیم پروتئینهای بافتهای فرسوده مورد استفاده قرار می گیرد. پیوند های مربوط به سدیم دودسیل سولفات در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۱): پیوند بین اتمها در سدیم دودسیل سولفات

روند کار بدین صورت است که سدیم دودسیل سولفات پیوندهای غیر کوالانسی پروتئینها را آشفته می سازد، سپس باعث می شود که آنها شکل اصلی خود را از دست بدهند. با این عمل بار منفی حاصل از سدیم دودسیل سولفات که با پروتئین فرسوده پیوند تشکیل داده و از بار اصلی پروتئین بزرگتر است سبب ایجاد یک نیروی دافعه الکتروستاتیکی می شود. با این عمل پروتئین فرسوده از دیگر پروتئینها فاصله گرفته و به ژل می چسبد. در حالیکه پروتئینهای سالم توسط محلول اولیه از ظرف حاوی ژل خارج می شوند.

در فرایند مربوط به پروتئینها، سدیم دودسیل سولفات در محل خالی و نقص پیوند مربوط به پروتئینها می نشیند. این در حالیست که سدیم دودسیل سولفات با تمامی نانولوله های کربنی اعم از فلزی و نیمه هادی پیوند برقرار می کند. بعد از رشد نانولوله های کربنی به صورت نوارهای به هم چسبیده می باشند که می بایست برای انجام آزمایشات گوناگون آنها را از یکدیگر جدا ساخت. برای این منظور از سدیم دودسیل سولفات استفاده می شود. این ماده به هر کدام از رشته های نانولوله کربنی متصل شده و با ایجاد بار منفی بر روی آنها سبب ایجاد یک نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین این رشته ها شده و آنها را از یکدیگر جدا می سازد.

۳-۳: روند عملی آزمایش

پس از آشنا شدن با هر کدام از ابزارها و موادی که در انجام آزمایشات مذکور بکار رفته است، می توان به توضیح روند انجام آزمایش پرداخت.

همان طور که گفته شد جداسازی انجام شده بر اساس دو روش مذکور دارای پایه ی یکسان می باشند و هدف از انجام متفاوت آنها، برآورد و ارزیابی میزان جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی در هر کدام از آنها به طور مجزا و مقایسه ی تصاویر و طیف رامان آنها با دیگر فرایندهایی که تا

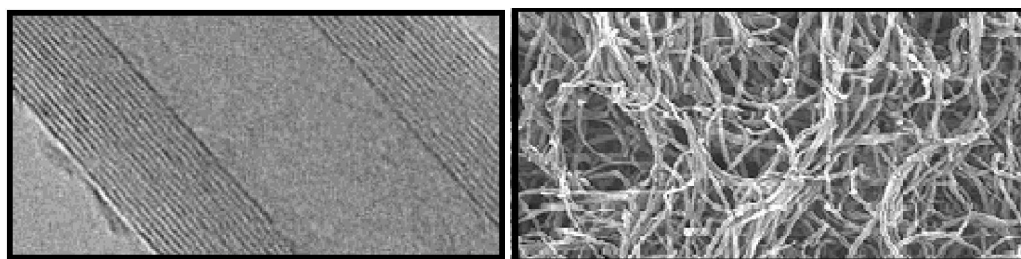
کنون در حیطه ی جداسازی نانولوله ها از یکدیگر انجام شده است، می باشد. در ادامه ابتدا، به توضیح عملی روش الف (جداسازی نانولوله ها به صورت خشک) پرداخته می شود.

۳-۳-۱: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش مغناطیسی در فاز

خشک

همانطور که در ابتدای فصل بیان شد، با قرار دادن نانولوله های کربنی در مجاورت آهنربای معمولی، نانولوله ها از خود واکنش نشان داده و شروع به ارتعاش اطراف مکان خود کردند. این موضوع عاملی شد تا بتوان نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی را با استفاده از میدان مغناطیسی جدا ساخت.

ابتدا طبق روش گفته شده، نانولوله های کربنی در پژوهشکده نانو پژوهشگاه صنعت نفت به روش CVD رشد داده شد. در این روش از کاتالیست (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , MCM, ...) برای رشد و از متان به عنوان منبع کربنی استفاده شده است. پس از واکنش نانولوله های تولید شده به مدت ۳۰ الی ۴۵ دقیقه در دمای ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی گراد جهت خالص سازی و حذف کاتالیستها قرار می گیرند. SEM و TEM نمونه ها در شکل (۳-۱۲) آورده شده است.



شکل (۳-۱۲): SEM و TEM نانولوله های کربنی

برای انجام روش مذکور به دستگاه الکترومگنتی احتیاج است که بتواند میدانی مغناطیسی با قدرتی بین ۱ تا ۲ تسلا تولید کند و بتواند بر روی نانولوله های کربنی تاثیر گذار باشد. هر چه فاصله ی

شکاف بین هسته های آهنی به کار رفته در ساخت الکترومگنت بیشتر باشد، میدان مغناطیسی موجود در این فاصله ضعیفتر و پراکندگی خطوط میدان بیشتر است که هر دو این عوامل را برای انجام آزمایش عوامل نامطلوبی می باشند. پس باید به دنبال الکترومگنتی بود که علاوه بر این که فاصله ی بین هسته های آهنی آن در حد معقول برای انجام آزمایش باشد، تضعیف قدرت میدان و پراکندگی خطوط میدان در فاصله بین هسته های آهنی نیز حداقل باشد.

با همکاری آقای دکتر دارابی از دانشکده برق، الکترومگنتی با قدرتی حدود ۱/۵ تسلا و شکافی به میزان ۵ سانتی متر انتخاب شد که برای انجام آزمایش به طور محدود مناسب می باشد. می توان با اتصال الکترومگنت به برق شهر جریانی متناوب و در نتیجه میدانی متناوب در اختیار داشت که همان طور که در قسمت تئوری آزمایش گفته شد میدان متناوب از ملزومات انجام این آزمایش است.

یک ظرف شیشه ای به گونه ای ساخته شد که پهنای آن فاصله بین شکاف الکترومگنت را پر کند. از آنجا که گاف نواری نانولوله های فلزی و نیمه هادی به میزان کمی با یکدیگر اختلاف دارد، هنگام قرار دادن نانولوله های کربنی در میدان مغناطیسی هر دو نوع آن شروع به ارتعاش می کند ولی دامنه ارتعاش نانولوله های کربنی فلزی خیلی بیشتر از نانولوله های نیمه هادی می باشد. برای آنکه این ارتعاش سبب جداسازی نانولوله ها از یکدیگر شود، ظرف تعبیه شده در بین هسته های آهنی با شیب بسیار کمی در یک طرف الکترومگنت قرار داده شد. شکل (۳-۱۳) چیدمان مربوط به آزمایش می باشد.



شکل (۳-۱۳): الکترومگنت

پس از آماده سازی دستگاه مقداری نانولوله ی کربنی را بر روی ظرف ریخته و میدان مغناطیسی اعمال می شود. از آنجا که این فاصله (فاصله ی بین دو هسته آهنی) کم می باشد، هر بار از میزان کمی نانولوله کربنی استفاده گردید تا فرایند جداسازی به خوبی انجام شود. در هر بار روشن کردن دستگاه، نانولوله های کربنی به مدت دو دقیقه در میدان مغناطیسی قرار داده شد تا در حد امکان به طور کامل نانولوله های فلزی از نیمه هادی جدا شود. این آزمایش برای ۲ گرم نانولوله ی تک جداره انجام شد که در هر بار آزمایش به میزان 0.2 گرم نانولوله کربنی در ظرف قرار داده شد.

پس از انجام کامل آزمایش، برای اطمینان از فرایند جداسازی دوباره هر کدام از نانولوله ها در میدان مغناطیسی قرار داده شد تا نانولوله ها به طور کامل از یکدیگر جدا شوند. به هنگام قرار دادن نانولوله های فلزی در میدان مغناطیسی همگی به یک اندازه ارتعاش کرده و به سرعت از ظرف تعبیه شده تخلیه گردیدند. با قرار دادن نانولوله های نیمه هادی در میدان مغناطیسی با کمی ارتعاش که مربوط به نانولوله های نیمه هادی بودند مواجه شدیم.

در پایان این آزمایش برای ارزیابی فرایند جداسازی، قبل از اطمینان کامل از آن توسط تصویر برداری از هر کدام از نانولوله ها، به وسیله ی ترازویی با دقت 0.0001 وزن شدند.

پس از توزین نانولوله های کربنی از 2 گرم نانولوله ای که در ابتدا به صورت مخلوطی از حالت فلزی و نیمه هادی بودند، $1/04$ گرم معادل 52 درصد نانولوله فلزی و $0/96$ گرم معادل 48 درصد نانولوله نیمه هادی تولید گردید.

همانطور که در فصل دوم بیان شد، بهینه ترین مقداری که برای جداسازی نانولوله های کربنی از فلزی از نیمه هادی ارائه شده است مربوط به جداسازی به روش دی الکتروفورسیس بوده که در آن 30 درصد نانولوله های جدا شده فلزی و 70 درصد آن نیمه هادی می باشند. این در حالیست که نانولوله های نیمه هادی و فلزی به طور کامل خالص نبوده و ناخالصی هایی از هر کدام از آنها در دیگری وجود دارد.

جداسازی با استفاده از میدان مغناطیسی مقداری را در اختیارمان قرار داد که علاوه بر این که نسبت به روشهای مربوط به فرایند جداسازی بسیار بهتر است، توانسته میزان ناخالصی در هر کدام از انواع نانولوله ها را کاهش دهد. ابتدا نانولوله های جداسازی شده باید توسط تصاویر SEM و رامان و همچنین دستگاه هدایت الکتریکی مورد ارزیابی قرار گیرد تا اطمینان از فلزی و نیمه هادی بودن هر کدام از آنها حاصل شود. توضیحات مربوط به تصاویر SEM و رامان و جداول مربوط به هدایت الکتریکی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی در فصل چهارم بیان می شود.

۳-۳-۲: جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به صورت محلول نانولوله،

آب و سدیم دودسیل سولفات

پس از انجام عمل جداسازی با استفاده از روش (الف) و توزین هر کدام از نانولوله های بدست آمده، مقدار ۵۲ درصد نانولوله فلزی و ۴۸ درصد نانولوله نیمه هادی بدست آمد. این آزمایش را می توان به صورت محلول نیز انجام داد. ابزارهای مورد استفاده برای فاز محلول نیز همانند حالت خشک می باشد. انجام این روش در راستای مشخص کردن میزان نانولوله های کربنی جدا شده و مقایسه آن با حالت خشک و دیگر روشهای موجود و همچنین بدست آوردن نمودارهای رامان و اشکال SEM مربوط به هر کدام از انواع نانولوله ها می باشد.

از آنجا که در انجام روش (الف) احتیاج به آماده سازی نانولوله های کربنی نمی باشد، این روش ساده تر و سریعتر انجام پذیر است ولی موضوعی که حائز اهمیت است جداسازی کامل انواع نانولوله ها از یکدیگر و ایجاد شرایطی است که حداکثر اطمینان را از فرایند جداسازی در اختیارمان قرار دهد. در انجام عمل جداسازی با استفاده از محلول حاوی نانولوله های کربنی ابتدا می بایست این محلول را آماده سازی و سپس در میدان مغناطیسی قرار داد.

۳-۳-۱: روش تهیه محلول:

این روش بر پایه ی پراکنده و معلق ساختن نانولوله های کربنی از یکدیگر است. تفاوت این روش با دیگر روشهایی که با عاملدار کردن نانولوله های کربنی سروکار دارد در این موضوع است که در برخی روشها نانولوله های کربنی از نوعی خاص (فلزی یا نیمه هادی) به طور انتخابی عاملدار شده و سپس عمل جداسازی بر روی آنها انجام می شود، در حالیکه در روش مذکور تمامی نانولوله های کربنی توسط ماده ی سورفاکتانت^{۷۹} پراکنده می شوند.

^{۷۹} Surfactant

نانولوله های کربنی پس از رشد به صورت نوارهایی به هم چسبیده تولید می شوند که باید توسط سورفاکتانت از یکدیگر جدا شوند. سورفاکتانتی که در این روش از آن استفاده می شود، سدیم دودسیل سولفات است. در واقع سدیم دودسیل سولفات به عنوان واسطه ای بین آب و نانولوله های کربنی است و باعث می شود که نانولوله های به هم پیوسته، از یکدیگر جدا شده و در آب شناور و معلق باشند. در این حالت می توان با اعمال روشهای شیمیایی و فیزیکی دیگر نانولوله های فلزی را از نیمه هادی جدا ساخت. برای تهیه این محلول از ۲ گرم نانولوله ی کربنی در ۱۰۰ میلی لیتر آب و ۶ گرم سدیم دودسیل سولفات استفاده شده است.

در انجام این آزمایش همانند روش (الف) می بایست ظرفی را برای فاصله ی بین هسته های آهنی الکترومگنت ساخته و محلول را درون آن قرار دهیم. در وسط ظرف شیشه ای، دیواره ای تعبیه شده است که دارای روزنه های کوچکی است به گونه ای که محلول می تواند تنها از یک سمت آن به سمت دیگر حرکت کند. پشت این دیواره، یک صفحه قرار دارد که در ابتدای آزمایش جلوی عبور مایع را می گیرد. این صفحه قابلیت تحرک پشت دیواره را دارا است. برای انجام آزمایش مقداری از محلول را در یکی از قسمتهای ظرف ریخته و میدان مغناطیسی به آن اعمال می شود. در انجام آزمایش انتظار می رود که به نانولوله های فلزی که توسط سدیم دودسیل سولفات نشان دار شده اند، نیرویی به سمت دیگر دیواره وارد شود. این آزمایش ۱۰ مرتبه و در هر مرتبه به میزان ۱۰ میلی لیتر محلول در ظرف تعبیه شده ریخته و همانند روش قبل ۲ دقیقه میدان مغناطیسی به آن اعمال می شود.

پس از جدا کردن نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی باید آنها را در کوره قرار داد تا آب و اسید همراه آن از بین رفته و نانولوله های خشک شده باقی بمانند. برای انجام این کار محلول نانولوله های جدا شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد در کوره قرار داده شد. پس از استخراج نانولوله ها و توزین آنها ۱ گرم معادل ۵۰ درصد نانولوله فلزی و ۱ گرم معادل ۵۰ درصد نانولوله نیمه هادی بدست آورده شد. پس از خشک کردن نانولوله های کربنی و جهت اطمینان از فرایند جداسازی

می بایست از هر کدام از انواع نانولوله های جدا شده تصویر SEM و طیف رامان گرفته شود که نتایج حاصل در فصل چهارم مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۳-۲-۲: معایب و مزایای روش مذکور

این روش نیز همانند روش قبل فواید و نقایصی را به همراه دارد:

از فواید این روش میتوان به جداسازی نانولوله های کربنی به میزان بهینه و پیکره بندی ساده آن اشاره کرد. از معایب روش مذکور، میزان جداسازی کم (از لحاظ توده ی نانولوله ی کربنی) اشاره کرد. همانطور که گفته شد هر چه فاصله ی هسته های آهن الکترومگنت بیشتر باشد، میدان در آن ضعیفتر و پراکندگی خطوط میدان بیشتر است که این موضوع برای فرایند جداسازی نامطلوب می باشد. چنانچه بخواهیم نانولوله های کربنی را برای استفاده در صنعت از یکدیگر جدا کنیم به الکترومگنتهایی احتیاج داریم که بتواند میدانهایی بین ۱ تا ۲ تسلا در گافی تولید کند که بتوان به وسیله ی آن نانولوله های تولید شده را به طور انبوه از یکدیگر جدا کرد. این نقص برای روش الف نیز وجود دارد.

همانطور که مشاهده می شود تفاوت این روش با روش خشک در میزان جداسازی نانولوله ها از یکدیگر می باشد. همچنین همان گونه که در فصل چهارم در تصاویر SEM مربوط به نانولوله های فلزی جدا شده با استفاده از روش محلول مشاهده شد، میدان مغناطیسی توانسته این نانولوله ها را با یکدیگر هم راستا کند.

لازم به ذکر است که روش فوق برای نخستین بار در بین روشهای مربوط به جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با بدست آوردن مقداری بهینه برای این جداسازی ارائه شده است و هم راستا شدن نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی صورت پذیرفته است.

گروه تحقیقاتی مربوطه تصمیم به تلفیق روشهای فیزیکی و شیمیایی و همچنین عاملدار کردن نانولوله های کربنی با مواد جدیدتر جهت دست یافتن به شرایط مطلوب در راستای ارائه ی روشهای نوین می باشد. در فصل بعد به بررسی تصاویر FE_SEM، نمودار های رامان و دیگر مشخصه های نانولوله های کربنی جدا شده پرداخته می شود.

فصل چهارم

مشخصه یابی و آنالیز داده ها

مقدمه

شناسائی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی جداسازی شده به روش خشک

شناسائی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی جداسازی شده به روش محلول

مقدمه:

در فصل قبل، توضیحی تئوری و عملی در مورد روند جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی به روش مغناطیسی ارائه شد. همچنین وسایل استفاده شده در روش مذکور به صورت اجمال مورد بررسی قرار گرفتند. همانگونه که در فصل سوم بیان شد، در بخش نتایج می بایست با مشخصه یابی نانولوله های کربنی جدا شده، روند آزمایش را مورد بررسی قرار داد. برای مشخصه یابی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی از تصاویر [^]FE_SEM و طیف نگار رامان استفاده شده است.

[^] Field Emission Scanning Electron Microscope

۲-۴: شناسائی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی جداسازی شده به روش خشک

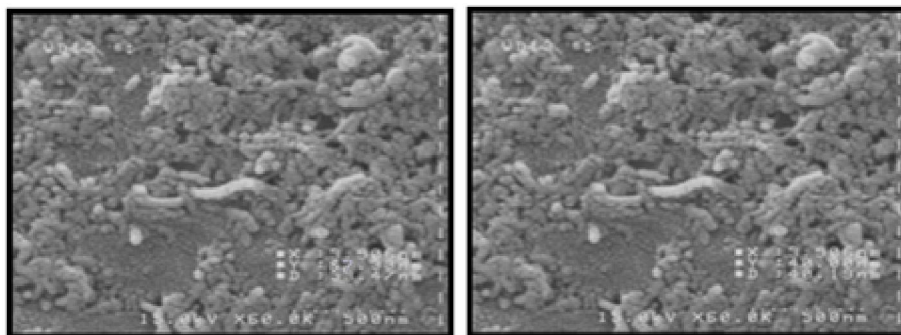
برای شناسائی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی، هر یک از تکنیکهای ذکر شده را می توان مورد بررسی قرار داد ولی معمولاً از دو روش تصاویر SEM و طیف نگاری رامان استفاده می شود.

۲-۴-۱: تصاویر FE_SEM نانولوله های جداسازی شده به روش خشک

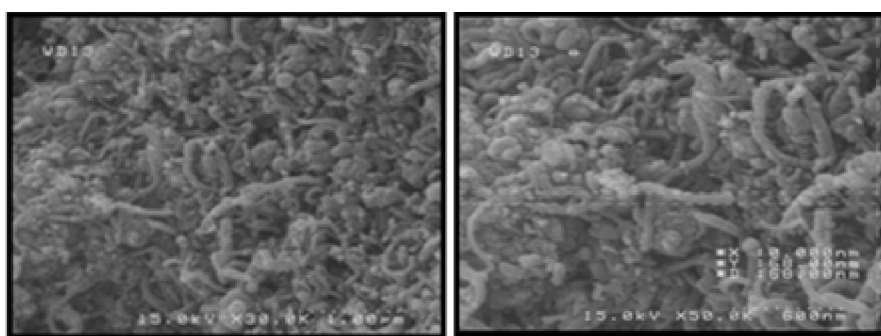
ابتدا تصاویر FE_SEM مربوط به نانولوله های فلزی را مورد بررسی قرار می دهیم:

همانطور که در عنوان شد، روند جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی با استفاده از میدان مغناطیسی به دو روش خشک و محلول انجام گرفته است. پس از انجام هر کدام از روشهای مذکور، آزمایشهای مختلفی روی آنها انجام پذیرفت. در آزمایش اول (جداسازی به روش خشک) ابتدا تصاویر FE_SEM مورد تحلیل قرار گرفت.

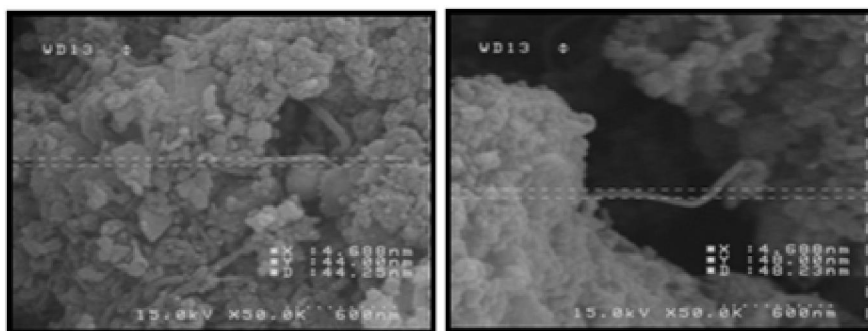
سه نمونه آماده تصویر برداری FE_SEM آماده شد. دسته اول مربوط به نانولوله های کربنی قبل از فرایند جداسازی، دسته دوم مربوط به نانولوله های کربنی فلزی و دسته سوم مربوط به نانولوله های نیمه هادی می باشد. در منابع علمی، قطر نوارهای نانولوله های کربنی فلزی بیشتر از قطر نوارهای نانولوله های نیمه هادی گزارش شده است. این موضوع ملاک خوبی برای بررسی نتایج جداسازی می باشد. شکل (۴-۱) تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های کربنی قبل از فرایند جداسازی، شکل (۴-۲) تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های فلزی و شکل (۴-۳) تصویر FE-SEM مربوط به نانولوله های نیمه هادی می باشد. در این تصاویر قطر نوارهای نانولوله کربنی نیز آورده شده است.



شکل (۴-۱): نانولوله های کربنی تک جداره قبل از فرایند جداسازی



شکل (۴-۲): نانولوله های کربنی تک جداره فلزی

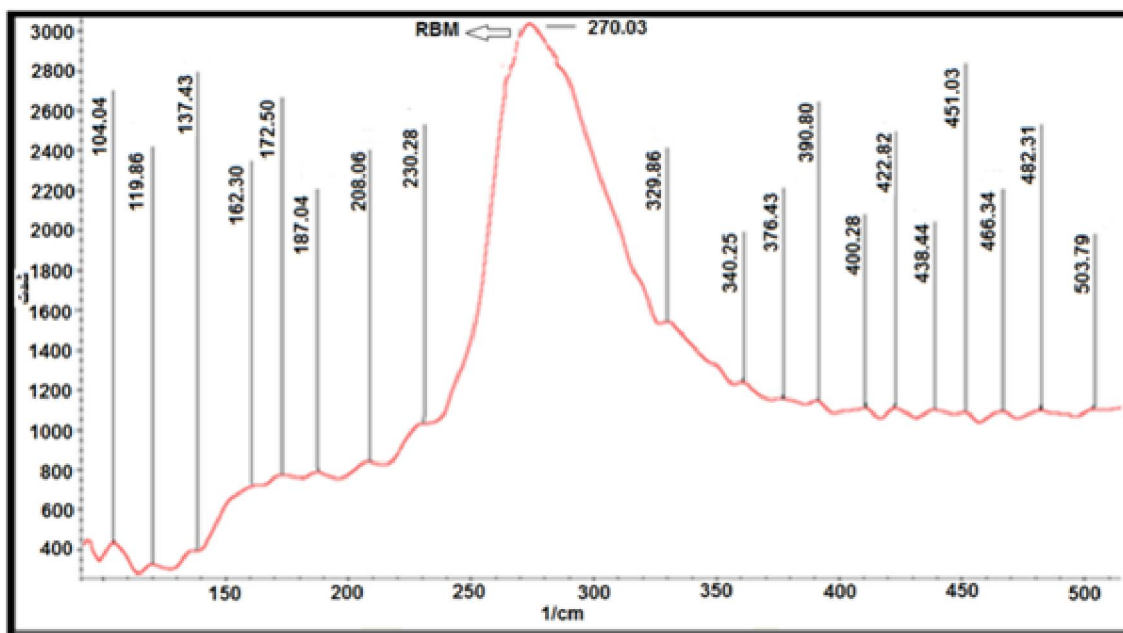


شکل (۴-۳): نانولوله های کربنی تک جداره نیمه هادی

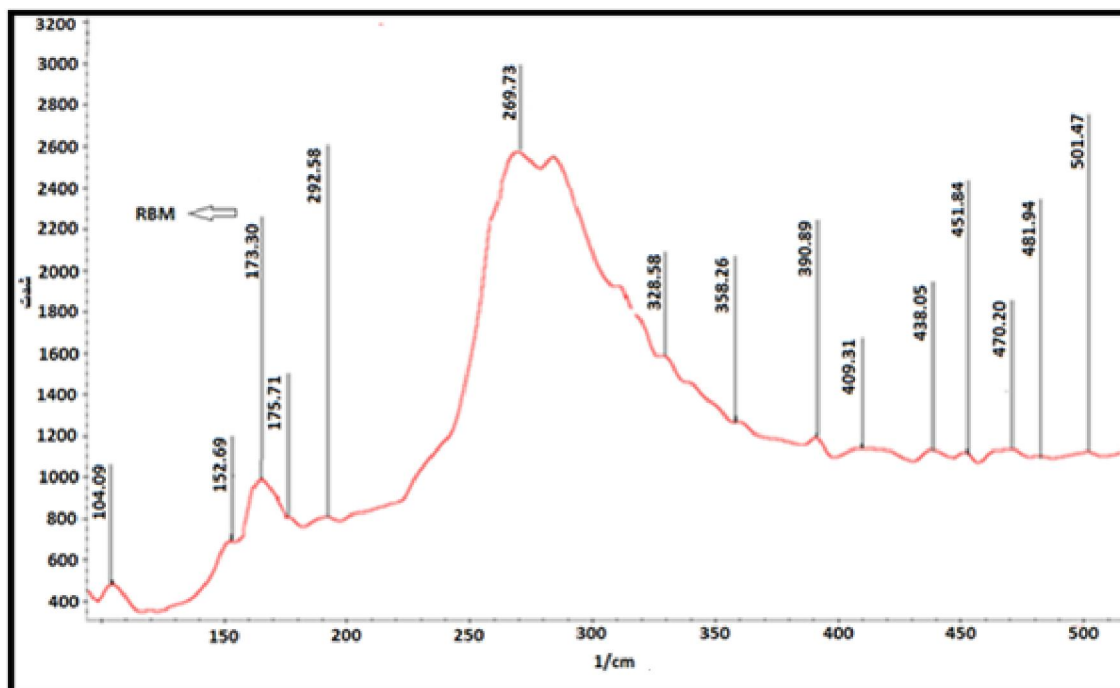
همان گونه که مشاهده می شود، قطر نوارهای نانولوله های کربنی فلزی حدود ۶۸ نانومتر و قطر این نوارها در نانولوله های نیمه هادی حدود ۴۶ نانومتر است. این در حالیست که در شکل (۴-۲) (نانولوله های کربنی قبل از فرایند جداسازی) مخلوطی از هر دو نوع نانولوله وجود دارد. بنابراین تصاویر موجود تایید کننده روند جداسازی فاز فلزی از نیمه هادی است.

۲-۲-۴: پراکندگی رامان

در این قسمت به بررسی طیف های رامان نانولوله های جداسازی شده پرداخته می شود. طیفهای رامان نانولوله های کربنی فلزی و نانولوله های نیمه هادی در شکلهای (۴-۴) و (۵-۴) نشان داده شده است.



شکل (۴-۴): طیف رامان نانولوله کربنی فلزی



شکل (۴-۵): طیف رامان نانولوله کربنی نیمه هادی

مهمترین مشخصه برای تفکیک نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی، قله مربوط به RBM است. طبق بررسیهای به عمل آمده، نانولوله های کربنی فلزی در فاصله $250 - 270 \text{ cm}^{-1}$ دارای قله ای بلند و نانولوله های نیمه هادی در فاصله $150 - 180 \text{ cm}^{-1}$ نانومتر دارای یک قله مشخصه می باشند. این قله ها در اشکال زیر نیز قابل مشاهده هستند. شدت در محل قله ی RBM نانولوله های فلزی در طیف رامان نانولوله های نیمه هادی از قدرت کمتری برخوردار است. این اتفاق در مورد نانولوله های نیمه هادی نیز رخ داده است.

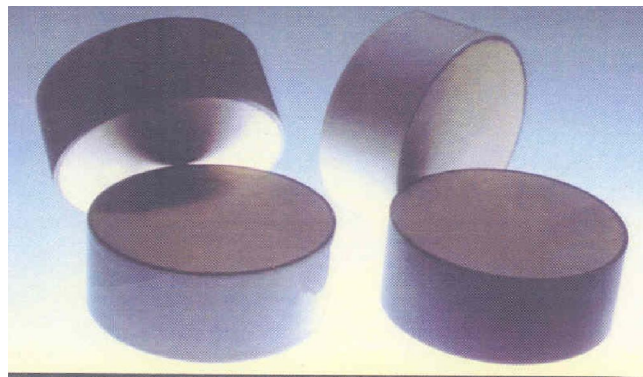
۳-۲-۴: هدایت الکتریکی

سومین تستی که در مورد نانولوله های کربنی فلزی مورد بررسی قرار گرفت مربوط به تست هدایت الکتریکی^{۸۱} نانولوله های کربنی می باشد.

^{۸۱} Four point probe test

فلزات از هدایت الکتریکی بیشتری نسبت به نیمه هادی، برخوردار هستند، پس باید مقاومت کمتری را در هنگام عبور جریان از خود نشان دهند.

برای انجام این آزمایش، قرصهای کوچکی از نمونه های مورد نظر تهیه شد. این قرصها در شکل (۴-۶) نشان داده شده اند. از هر نمونه ۲ قرص تهیه و توسط دستگاه یعنی هدایت الکتریکی چهار پایانه ای مورد آزمایش قرار گرفت. انتظار می رود که مقاومت نشان داده شده توسط دستگاه در مورد نانولوله های فلزی کمتر از نیمه هادی باشد. جداول ۴-۱ و ۴-۲ نشانگر مقاومت الکتریکی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی می باشد که توسط دستگاه فوق اندازه گیری شده است. همانطور که مشاهده می شود اعداد موجود در جداول، تایید کننده ی روند جداسازی نانولوله ها از یکدیگر می باشد.



شکل (۴-۶): نمونه ای از قرصهای نانولوله های کربنی جهت تست هدایت الکتریکی

جدول (۴-۱): مقاومت ویژه ی نانولوله ی کربنی فلزی

نمونه اول (فلزی)	نمونه دوم (فلزی)	
ولتاژ اعمالی	۱۴.۷۱ mV	۱۴.۴۲ mV
جریان عبوری	۹۹.۹۹ mA	۹۹.۹۹ mA
ضخامت نمونه	۱ mm	۱ mm
مقاومت ویژه	$۶.۶۶ \times ۱۰^{-۴} \Omega - m$	$۶.۵۳ \times ۱۰^{-۴} \Omega - m$

جدول (۴-۲): مقاومت ویژه ی نانولوله ی کربنی نیمه هادی

نمونه اول (نیمه هادی)	نمونه دوم (نیمه هادی)	
ولتاژ اعمالی	۸۷.۵۸ mV	۸۱.۳۴ mV
جریان عبوری	۹۹.۹۹ mA	۹۹.۹۹ Ma
ضخامت نمونه	۱ mm	۱ mm
مقاومت ویژه	$۳.۹۶۹ \times ۱۰^{-۳} \Omega - m$	$۳.۶۸۶ \times ۱۰^{-۳} \Omega - m$

همانطور که ملاحظه می شود مقاومت ویژه ی نانولوله های نیمه هادی بیشتر از مقاومت ویژه ی نانولوله های کربنی فلزی است. در واقع مقاومت ویژه ی نانولوله های نیمه هادی ۱۰ برابر نانولوله های فلزی می باشد.

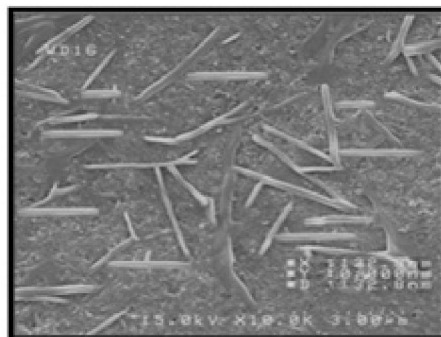
۴-۳: شناسائی نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی جداسازی شده به روش محلول

۴-۳-۱: تصاویر FE_SEM نانولوله های جداسازی شده به روش محلول

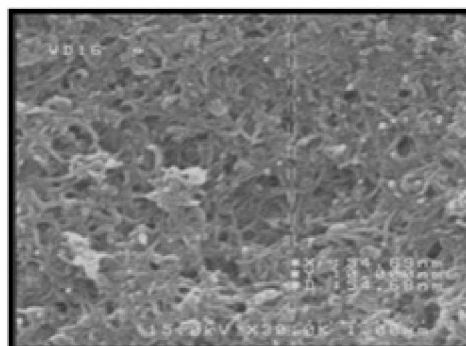
تا این قسمت از فصل، مشخصه یابی مربوط به روش خشک توضیح داده شد. در ادامه، دو روش برای مشخصه یابی روش جداسازی محلول نانولوله های کربنی نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

برای تصاویر FE_SEM مربوط به نانولوله های کربنی جدا شده، الزامی به خشک کردن نانولوله ها نمی باشد. با وجود این موضوع، پس از خشک کردن محلول نانولوله های کربنی با استفاده از کوره و حذف کردن اسید و آب از آن، مقداری از هر کدام از نمونه ها آماده و تصاویر از آنها گرفته شد. این تصاویر نشان دادند که نوارهای نانولوله های کربنی که در این روش از آنها استفاده شد دارای قطر حداکثر ۱۴۰ نانومتر و حداقل ۳۰ نانومتر می باشند.

تصاویر بدست آمده توسط این روش نسبت به روش قبلی از وضوح بیشتری برخوردار هستند. شکل (۷-۴) مربوط به نانولوله های کربنی فلزی و شکل (۸-۴) مربوط به نانولوله های کربنی نیمه هادی هستند. در این اشکال قطر نوارهای نانولوله ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. همانگونه که مشاهده می شود، قطر نوارهای نانولوله های فلزی بزرگتر از نوع نیمه هادی آن است که این موضوع تاییدی بر فرایند جداسازی نانولوله ها از یکدیگر می باشد. اتفاق دیگری که در روش جداسازی با استفاده از محلول نانولوله های کربنی رخ داده است، نظم دار شدن نانولوله های فلزی پس از اعمال میدان مغناطیسی می باشد. این موضوع در شکل (۶-۴) قابل مشاهده است.



شکل (۷-۴): نانولوله های کربنی تک جداره فلزی

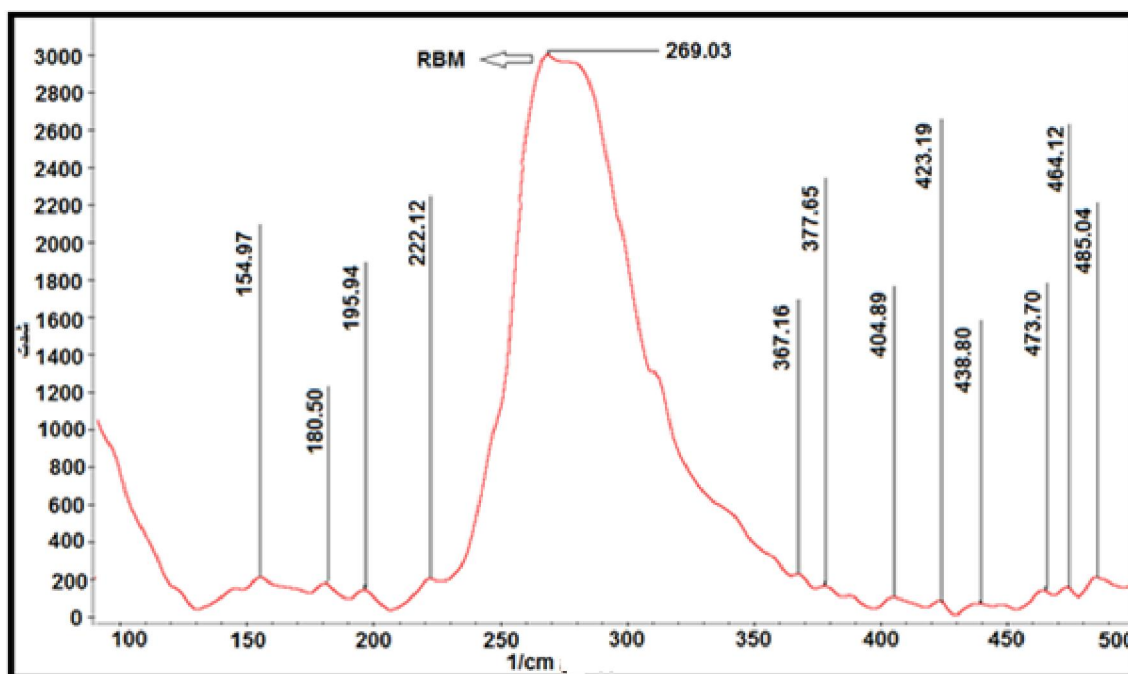


شکل (۸-۴): نانولوله های کربنی تک جداره نیمه هادی

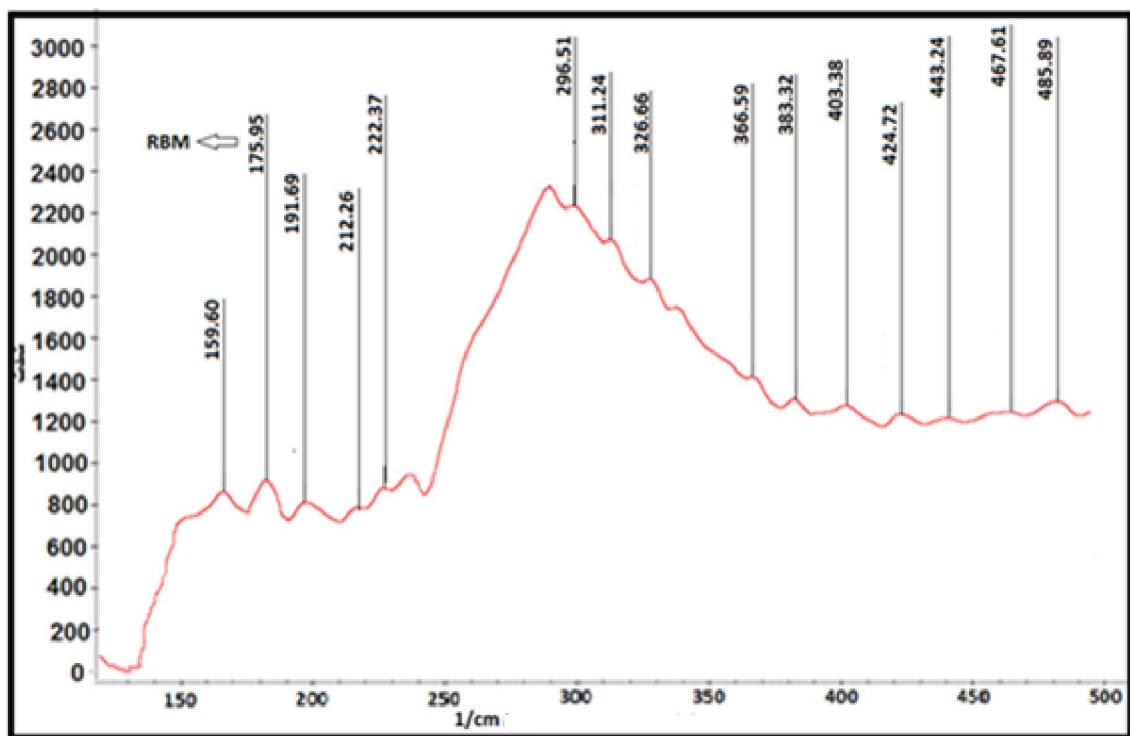
۲-۳-۴: پراکندگی رامان

در این روش از طیف نگاری رامان نیز جهت مشخصه یابی استفاده شد. برای این کار دستگاه طیف نگار پژوهشگاه نانو دانشگاه تربیت مدرس با مشخصات (SR-۴۱۶۰) مورد استفاده قرار گرفت.

همانند قبل قله های RBM مربوط به نانولوله های فلزی و نیمه هادی و همچنین نانولوله های کربنی به ترتیب در شکل های (۹-۴)، (۱۰-۴) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود قله های RBM نانولوله های فلزی در 269 cm^{-1} و نانولوله های نیمه هادی در 176 cm^{-1} رخ داده است. همانگونه که ملاحظه می شود شدت مکان طیف نانولوله های فلزی در نمودار مربوط به نانولوله های نیمه هادی از مقدار کمتری برخوردار است که این موضوع تاییدی بر انجام گرفتن فرایند جداسازی است.



شکل (۹-۴): طیف رامان نانولوله های کربنی فلزی



شکل (۴-۱۰): طیف رامان نانولوله های کربنی نیمه هادی

۴-۴: نتیجه گیری

هدف از انجام این تحقیق، ارائه روشی نوین جهت جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی می باشد.

نکته ای که در تولید نانولوله های کربنی حائز اهمیت است، تولید همزمان نانولوله های کربنی فلزی و نیمه هادی در پایان فرایند تولید می باشد. در صنعت هر کدام از انواع نانولوله های کربنی (فلزی و نیمه هادی) کاربردهای مخصوص خود را دارند. پس جداسازی این نانولوله ها از یکدیگر باعث افزایش کارایی و بهره برداری از این نانولوله ها می شود. روشهای متعددی توسط محققان جهت جداسازی نانولوله های کربنی فلزی از نیمه هادی پیشنهاد شده است که می توان به جداسازی به روش دی الکتروفورسیس، جداسازی توسط ژل آگاروز و یا توسط یون برم اشاره کرد. مقدار بهینه گزارش شده از میزان جداسازی در مقالات، به میزان ۳۰ درصد فلزی و ۷۰ درصد نیمه هادی می باشد که با استفاده از روش دی الکتروفورسیس بدست آمده است. به وسیله این تحقیق موفق به انجام عمل جداسازی نانولوله های فلزی از نیمه هادی به وسیله ی میدان مغناطیسی شده و در پایان میزان مقدار جداسازی را به مقدار ۵۰ درصد نانولوله فلزی و ۵۰ درصد نانولوله نیمه هادی در فاز محلول و ۴۸٪ نانولوله فلزی و ۵۲٪ نانولوله نیمه هادی در فاز خشک، بهبود بخشیده است.

تمام نانوله های جداسازی شده به دو روش خشک و محلول توسط تصاویر SEM و طیف نگار رامان و هدایت سنج الکتریکی مورد مطالعه قرار گرفته اند و همگی موید به انجام رسیدن فرایند جدا سازی می باشند.

REFERENCE:

- [1] Bundy, F. P, *Journal of Chemical Physics*, **38**, 631-643 (1963). [2] Ngus, J. C and Hayman, C, *Science*, **241**, 913-921 (1988).
- [2] Yu, Z. and L.Brus, *J.Phys.Chem.B*.**105** (2001).
- [3] Celii, F. J. and Butler J. E., *Annual Review of Physical Chemistry*, **42**, 643-684 (1991).
- [4] Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. O. Brien, R. F. Curl, and R.E. Smally, *Nature*. **318**, 162-163 (1985).
- [5] Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. and Huffman, d.R., *Nature.*, **347**, 354-358 (1990).
- [6] Iijima S. Iijima, *Nature*. **354**, 56-58 (1991).
- [7] Iijama, S. and Ichihashi, T., *Nature*. **363**, 603-605 (1993).
- [8]
<http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/imaging.html>
- [9] Che, J. et al., *Nanotechnology*. **11**, 65-69 (2000).
- [10] Dresselhaus, M.S., G.Dresselhaus,R.Saito, and A.Jorio,*Phys.Report*. **409**: 47 (2005)
- [11] R.Satio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Physical Properties Of Carbon Nanotubes, *Imperial College Press*, **ISBN** 1-86094-093-5, (1998).
- [12] Yu, Z. and L.Brus, *J.Phys.Chem.B*.**105** (2001).

- [13] Robertson, D. H. et al., *Physical Review B*. **43**, 12592-12595 (1992).
- [14] Popov, V. N., *Materials Science and Engineering Reports*. **43**, 61-102 (2004).
- [15] Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., and Gibson, J. M, *Nature*. **381**, 678-680 (1996).
- [16] Krishnan, A., Dusardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N., Treacy, M. M. J., *Physical Review B*. **58**, 14013-14019 (1998).
- [17] Jefferson Z. Liv, Guanshui Zhengs and Ging Jiang, *Physical Review B*, **67**, 075414 (2003).
- [18] Jothika Basa, Deepanjan Mitra and Shashank Sinha, *University of California, Final Project Report MAE*. **284** (2002).
- [19] Mizel, A., Benedict, L. X., Cohen, M. L., Louie, S.G., Zettl, A., Budraa, N. K., Beyermann, W. P., *Phys. Rev., B*. **60**, 3264-3270 (1999).
- [20] Hone, J., Batlogg, B., Benes, Z., Johnson, A.T., Fischer, J. E, *Science*. **289**, 1730-1733 (2000).
- [21] Savas Berber, Young-Kyun Kwon, and David Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000).
- [22] Che, J. et al., *Nanotechnology*. **11**, 65-69 (2000).
- [23] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P.L. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
- [24] Minut et al. *Nature* . **428**, 536-539 (2004).
- [25] Dvorak, P., *Machine Design*. **75**, 35-37 (2003).

- [26] Miller, M., *EDN*. **48**, 26 (2003).
- [27] Yakobson, B. I., Bradec C. J., Bernhok J., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 406-407 (1996).
- [28] Stewart, R., *Plastics Engineering*. **60**, 29 (2004).
- [29] Health Insurance Law Weekly Editors, *Health Insurance Law Weekly*, July 31, 113 (2005).
- [30] Mc Creery, R. L., *Electroanal. Chem.*, **17** (1991).
- [31] Britto, P. J., Santhanam, K. S. Alonso, V. V. Alonso, A. Rubio, and P. M. Ajayan, *Adv. Mater.* **11**, 154 (1999).
- [32] Britto, P. J., Santhanam, K. S., Santhanam, V., Ajayan, P. M., *Bioelectrochem. Bioenergetics*. **41**, 121 (1996).
- [33] Chen, P., Wu, X., Lin, J., Tan, K., *Science*. **285**, 91 (1999).
- [34] Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M., Dresselhaus, M. S., *Science*. **286**, 1127 (1999).
- [35] Tans, S. J., Devoret, M. H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R. E., Geerlings, L.J., and Dekkers, C., *Nature*. **386**, 474 (1997).
- [36] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., and Dekker, C., *Nature*. **393**, 49 (1998).
- [37] H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Nature*. **384**, 147 (1996).
- [38] Lehman, J. and Dillon, A., *Laser Focus world*. **41**, 81 (2005).

- [39] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, Peng, M. C., Cho, S., Dai, K., H., *Science*.**287**, 622 (2000).
- [40] Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., *Nature*.**358**, 220 (1992).
- [41] Bretz, M., Demczyk, B. G. and Zhang, Cryst, L., *J. Growth*. **141**, 304 (1994).
- [42] Guo, T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., and Smalley R. E., *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49 (1995).
- [43] Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., *Chem. Phys. Lett.* **260**, 471 (1997).
- [44] Kong, J., Soh, H. T., Cassell, A. M., Guate, C. F. and Dai, H., *Nature*. **395**, 878 (1998).
- [45] Su, M., Zheng, B., Liu, J., *Chem. Phys. Lett.* **322**, 321 (2000).
- [46] Delzeit, L., Chen B., Cassell A., Stevens R., Nguyen, C. and Meyyappan, M., *Chem. Phys Lett.* **348**, 368 (2001).
- [47] Seraphin, S., Zhou D., Jiao J., Withers J. C., and Loufty R. *Carbon*. **31**, 685 (1993).
- [48] Ebbesen, T. W, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **24**. 235 (1994).
- [49] Bethune D. S., Kiang C. H., Devries M. S., Gorman G., Savoy R. and Beyers R., *Nature*. **363**, 605 (1993).
- [50] Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseav, A., Lamy, D. C., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., and Fisher, J. E., *Nature*. **388**, 756 (1997).
- [51] Ebbesen, T. W. and Ajayan, P.M., *Nature*. **358**, 220-222 (1992).

- [52] Bando, S., Asaka, S., Rao, A. M., Grigorian, L., Richter, E., and Eklund, P. C., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3779 (1998).
- [53] Sen, R., Gouindaraj, A., Rao, C. N. R., *Chem. Phys. Lett.* **267**, 276 (1997).
- [54] Lee, C. J., Lyu, S. C., Kim, H. W., Park, C. Y., Yang, C. W., *Chem. Phys. Lett.* **359**, 109 (2002).
- [55] Sen, R., Govindaraj, A., and Rao, C. N. R., *Chem. Mater.* **9**, 2078 (1997).
- [56] Singh, C., Shaffer, M. S. P., and Windle, A. H., *Carbon*. **41**, 363 (2003).
- [57] Zhu, H. W., Xu, C. L., Wu, D. H., Wei, B. G., Vajtai, R., and Ajayan, P. M., *Science*. **296**, 884 (2002).
- [58] Wei, B. G., Vajtai, R., Choi, Y. Y., Ajayan, P. M., Zhu, H. W., Xu, C. L., and Wu, D. H., *Nano Lett.* **2**, 1105 (2002).
- [59] Branikowski, M. J., Willis, P. A., Colber, D. T., Smith, K. A., and Smalley, R. E., *J. Vac. Sci. Technol. A*. **19**, 1800 (2001).
- [60] Rao, L. C., Zhou, Z. Z., Tang, D., Yan, X., Liang, Y., Liu, D., Yuan, H., Zhou, W., Wang, G., Liu, W., Xie, S., *Chem. Phys. Lett.* **359**, 63-67 (2002).
- [61] Huang, S. M. and Dai, L. M., *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 3543-3545, (2002).
- [62] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E., Margrave, J. L., and Huag, R. H., *Journal of Physical Chemistry B*. **105**, 1157-1161 (2001).

- [63] Moon, J. M., An, K. H., Lee, Y. H., Park, Y. S., Bae, D. J., and Park, G. S., *Journal of Physical Chemistry B*. **105**, 5677-5681 (2001).
- [64] Bandow, shunji, Rao, Williams, A. M., Thess, K. A., Smalley, R. E., and Eklund, P. C., *Journal of Physical Chemistry B*. **101**, 44 (1997).
- [65] Kajiura, H., Tsutsui, S., Huang, H. J., and Murakami, Y., *chemical Physics Letters*. **364**, 586-592 (2002).
- [66] Tsang, S. C., Harris, P. J. F., Green, M. L. H., *Nature*, **362**, 520 (1993).
- [67] Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., Hiura, H., *Nature*. **362**, 522 (1993).
- [68] SHelimov, K. B., Esenaliev, R. O., Rinzler, A. G., Huffman, C. B., Smalley, R. E., *Chem. Phys. Lett.* **282**, 429 (1998).
- [69] Gao, B., Bower, C., Lorentzen, J. D., Fleming, L., Kleinhammes, A., Tang, X. P., Mcneil, L. E., Wu, Y., and Zhou, O., *Chem. Phys. Lett.* **327**, 69-75 (2000)
- [70] Farkas, E., Anderson, M.E., Chen, Z. H., and Rinzler, A. G., *Chemical Physics Letters*. **363**, 111-116 (2002).
- [71] Zhao, B., Hu, H., Niyogi, S., Itkis, M. E., Hamon, M. A., Bhowmik, P., Meier, M.S., and Haddon, R. C., *Journal of the American chemical society*. **123**, 11673-11677 (2001).
- [72] Belin, T., and Epron, F., *Materials Science and Engineering B*. **119**, 105-118 (2005).
- [73] Burian, A., Dore, J., Fischer, H., Sloan, J., *Phys. Rev. B*. **59**, 1665 (1999).

- [74] Kiang, C., Endo, M., Ajayan, P., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1869 (1998).
- [75] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A.G., Pimenta, M.A. and Saito, R., *Acc.Chem.Res.* **35**, 1070 (2002).
- [76] Jorio, A., Pimenta, M.A., Saito, R., Dresselhaus G., Dresselhaus, M.S., *New Journal of Phys.* **5**, 139 (2003).
- [77] Dresselhaus G., Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Samsonidze, G.G. and Saito, R., *J. Nanosci. Nanotechnology.* **3**, 19 (2003).
- [78] Jorio, A., Saito, R., Hafner J.H., Lieber, C.M., Hunter, M., McClure, Dresselhaus, T., G., and Dresselhaus, M.S., *Phys.Rev.Lett.* **86**, 1118 (2001).
- [79] Kitiyanan, B., Alvarez, W. E., Harwell, J. H., Resasco, D. E., *Chem. Phys. Lett.* **317**, 497 (2000).

Abstract

Utilizing the materials which appear less important and converting them to equipment and materials which are very advantage for human and science, is the issue that possesses remarkable importance.

Nowadays, nano science and its branches are considerably important. Carbon nanotubes have been attracted especial attention due to their electrical, mechanical, magnetic, optical and thermal features and applications. CNTs synthesis in a different way such as Chemical Vapor Deposition, Arc Discharge, Laser Ablation.

In CNT growth procedure, the point is that metallic and semiconducting CNTs are simultaneously produced While each of them has especial application separately.

Therefore, separation of metallic from semiconducting CNTs is a necessity and causes to efficient enhancement.

Scientist, have been suggested different methods in order to separation of metallic from semiconducting CNT's including Dielectrophoresis, Agaros gel and separation via boron ions. Various percentages of metallic and semiconducting CNTs are obtained using each of methods.

Researchers want to optimize the results by testing new methods. The optimized value which is reported is 30% metallic and 70% semiconducting using dielectrophoresis.

In this research, for the first time magnetic field is utilized to separate the metallic from semiconducting CNTs. In this method, separation is

performed in two ways including dry and wet that in the later, the solvent containing water, CNT and sodium dodecyl sulfate (SDS).

We achieved the percentage of 50% metallic and 50% semiconducting CNTs using this method. Scanning Electron Microscope and Raman Spectroscopy and four point probe are used to characterize the samples, and results correspond to theory and other results.