



پژوهشگاه
مواد و انرژی

دانشگاه بین‌المللی امام خمینی



IMAM KHOMEINI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد

عنوان:

ساخت و مشخصه یابی نانو لوله‌های کربنی آلاییده شده با کبالت

استاد راهنما:

دکتر اصغر کاظم زاده

استاد مشاور:

دکتر مهدی اسماعیل زاده

دانشجو:

بهاره مهدی زاده نراقی

تابستان ۸۹

چکیده فارسی

در این تحقیق، نانو لوله‌های کربنی با استفاده از روش نشست بخار شیمیایی (CVD) در بستری از

کاتالیست سنتز شده‌اند. کاتالیست مورد نظر با استفاده از روش سل-ژل تهیه شده و سپس سنتز نانو لوله‌های کربنی از طریق سنتز گاز متان در دمای 900°C انجام می‌گیرد. گاز متان با دبی ۴ لیتر بر دقیقه و فشار ۱/۲۷ اتمسفر به مدت ۲۰ دقیقه در این دما جاری می‌شود. پس از شستشو و خالص سازی نمونه‌های سنتز شده، عملیات آلیش کبالت به انجام می‌رسد. به این منظور، مقدار ۶۰ mg از پودر نانو لوله را با درصد‌های مختلف کلرید کبالت (۸۵٪، ۱۷٪ و ۲۵٪) مخلوط کرده و در کوره با خلا 2×10^{-5} تور قرار می‌دهیم. دلیل استفاده از کبالت در این بخش، پایین‌تر بودن دمای ذوب آن (735°C) نسبت به عنصر کبالت (1495°C) می‌باشد. روی نمونه‌ها با محفظه مخصوص پوشانده شده و دمای کوره تا 803°C بالا برده می‌شود تا دمای نمونه‌ها به 790°C برسد. در این دما، کلرید کبالت تجزیه و کلر آن آزاد شده و کبالت در میان نانو لوله‌های کربنی جایگیر می‌شود. تصاویر SEM از نانو لوله‌ها قبل و بعد از عملیات آلیش، نشان دهنده عدم تغییر در ساختار آن‌ها بوده که با توجه به خلا بالای مورد استفاده، حاکی از عدم سوختن نانو لوله‌ها می‌باشد. همچنین در طیف EDS نمونه‌های آلاینده شده، وجود کبالت در نمونه‌ها به وضوح تایید می‌شود. در طیف رامان نمونه‌های آلاینده، شدت قله های D و G به طور عمومی افزایش یافته است. یعنی علاوه بر این که این عنصر در ساختار ناخالصی‌ها وارد شده که به افزایش قله D می‌انجامد، در ساختار منظم گرافیتی نیز نفوذ کرده است. همچنین پهنای نمودارها در نصف شدت بیشینه مربوط به قله D، افزایشی نسبی را با افزایش درصد آلیش کبالت نشان می‌دهد که نشانه وجود نقایص روی سطح نانو لوله‌ها بوده که ناشی از آلایندن این نمونه‌ها با کبالت می‌باشد.

با تشکر از آنانی که درست اندیشیدن را به من آموختند

صفحه	فهرست مطالب
۱	فصل اول : معرفی نانو لوله های کربنی
۲	۱ - ۱ نانو لوله کربنی چیست؟
۵	۱ - ۲ انواع نانو لوله های کربنی
۱۳	۱ - ۳ ساختار الکترونی نانو لوله ها
۱۷	۱ - ۳ - ۱ ساختار فونونی
۱۹	۱ - ۴ روش های ساخت نانو لوله های کربنی

- ۱۹ ۱-۴-۱ روش نشست بخار شیمیایی (CVD)
- ۲۰ ۱-۴-۲ روش قوس الکتریک
- ۲۱ ۱-۴-۳ روش لیزری
- ۲۲ ۱-۴-۴ سایر روش‌های تولید نانو لوله
- ۲۳ ۱-۴-۵ خالص سازی و روش‌های شناسایی
- ۲۷ ۱-۵-۵ ویژگی‌های نانو لوله‌های کربنی
- ۲۷ ۱-۵-۱ رسانش
- ۲۸ ۱-۵-۲ سختی و کشسانی
- ۲۹ ۱-۶-۶ کاربردهای نانو لوله‌های کربنی
- ۲۹ ۱-۶-۱ الکترونیک
- ۲۹ ۱-۶-۲ ذخیره سازی هیدروژن
- ۳۰ ۱-۶-۳ کاربرد در علم مواد
- ۳۰ ۱-۶-۴ ماشین‌های مکانیکی

فصل دوم : بهینه سازی خواص نانو لوله‌های کربنی و مروری بر کارهای انجام شده

در این زمینه

- ۳۴ ۲-۱ روش‌های بهینه سازی
- ۲-۲ آزمایش‌های انجام گرفته در این زمینه
- ۴۰

۵۳

فصل سوم : معرفی دستگاه‌ها

- ۵۴ ۳-۱ میکروسکوپ الکترونی
- ۵۵ ۳-۲ پراش اشعه ایکس (XRD)
- ۳-۲-۱ تولید خطوط طیفی پرتو X
- ۵۶
- ۳-۲-۳ کاربردها
- ۵۷
- ۵۸ ۳-۳ آنالیز عنصری (EDS)
- ۵۸ ۳-۳-۱ اساس کار سیستم EDS
- ۳-۳-۲ کاربرد سیستم EDS
- ۵۹
- ۵۹ ۳-۴ تفسیر طیف رامان
- ۶۰ ۳-۴-۱ طیف رامان مرتبه اول

۶۳.....	۴ - ۲ پراکندگی رامان تشدید و غیر تشدید
۶۴.....	۴ - ۳ طیف رامان مرتبه دوم

۶۷

فصل چهار: کار تجربی

۶۸.....	۴ - ۱ تولید نانو لوله‌های کربنی به روش رسوب گذاری بخار شیمیایی - حرارتی
۶۸.....	۴ - ۱ - ۱ مواد و وسایل مورد نیاز برای تولید کاتالیست
۶۹.....	۴ - ۱ - ۲ روش کار
۷۱.....	۴ - ۱ - ۳ مواد و وسایل مورد نیاز برای تولید CNTs
۷۳.....	۴ - ۲ آرایش نانو لوله‌های کربنی با کبالت

۷۶

فصل پنجم: نتایج

۸۶.....	بحث و نتیجه گیری
۸۶.....	پیشنهادات
۸۷.....	منابع و مآخذ
	چکیده انگلیسی

۹۵.....

فهرست جداول

۲۵.....	جدول ۱ - ۱ تکنیک‌های معمول تعیین ناخالصی‌ها در نانولوله‌ها
۲۶.....	جدول ۱ - ۲ تعاریف متفاوت خلوص نانو لوله‌های کربنی و روش‌های متناظر ارزیابی
۸۵.....	جدول ۵ - ۱ مهم ترین ویژگی های طیف رامان نمونه‌های آزمایشی

فهرست شکل‌ها

۳.....	شکل ۱ - ۱ - ۱ (الف) فولرن C ₆₀ ، (ب) فولرن C ₇₀
۵.....	شکل ۱ - ۱ - ۲ مدل طوماری بیکن برای رشد نانو لوله‌های کربنی
	شکل ۱ - ۲ - ۱ (الف) نانو لوله تک دیواره، (ب) نانو لوله چند دیواره با ۱۰ لایه و قطر ۱۲ نانومتر
۶.....	
۸.....	شکل ۱ - ۲ - ۲ شبکه لانه زنبوری رول نشده یک نانو لوله
۱۰.....	شکل ۱ - ۲ - ۳ سه گونه معمول نانو لوله تک دیواره
۱۱.....	شکل ۱ - ۲ - ۴ (الف) سلول واحد، (ب) ناحیه بریلوئن صفحه دو بعدی گرافیت
	شکل ۱ - ۳ - ۱ (الف) خطوط انرژی ثابت، (ب) دیاگرام نواری انرژی الکترونی برای یک نانو لوله (۴و۲)، (ج) چگالی حالت‌های الکترونی برای دیاگرام نشان داده شده در (ب)
۱۴.....	
۱۶.....	شکل ۱ - ۳ - ۲ انرژی‌های گذار الکترونی E _{ii} بر حسب قطر یک SWNT
۱۸.....	شکل ۱ - ۳ - ۳ پراکندگی فونونی صفحه گرافیت دو بعدی با استفاده از ثوابت نیرو

- شکل ۱ - ۴ - ۱ آرایه همراستا از نانو لوله‌های کربنی..... ۲۰
- شکل ۱ - ۴ - ۲ نمای شماتیک روش قوس الکتریکی..... ۲۱
- شکل ۱ - ۵ - ۱ اتصال طبیعی دو نانو لوله متفاوت..... ۲۸
- شکل ۱ - ۶ - ۱ (الف) انواع حرکات انتقالی در ابعاد نانو، (ب) نانو بلبرینگ..... ۳۱
- شکل ۱ - ۱ - ۲ (فرآیند پخش الف) اشغال یک جای خالی، (ب) اشغال یک روزنه درونی..... ۳۴
- شکل ۲ - ۱ - ۲ نمودار غلظت حاصل از نفوذ فلز Ti در LiNbO_3 ۳۶
- شکل ۲ - ۱ - ۳ فرآیند تبادل یون های نقره- سدیم به منظور ساخت شبکه‌های هدایت کننده روی شیشه ۳۸
- شکل ۲ - ۱ - ۴ کاشت یون الف) شماتیک و (ب) توزیع یون‌های کاشته شده برای ولتاژهای شتاب دهنده مختلف ۳۹
- شکل ۲ - ۲ - ۱ الف) تصویر SEM و (ب) تصویر TEM از نانو لوله‌های سنتزی پر شده با فلز فرو مغناطیس ۴۲
- شکل ۲ - ۲ - ۲ طیف XRD مربوط به نانو لوله پر شده با آهن..... ۴۳
- شکل ۲ - ۲ - ۳ منحنی هیستریزیس برای نانو لوله‌های پر شده با آهن در دمای اتاق ۴۳
- شکل ۲ - ۲ - ۴ تصویر TEM از نانو لوله‌های سنتز شده الف) نانو لوله خالص..... ۴۴ (ب) نانو لوله آلائیده شده با کبالت
- شکل ۲ - ۲ - ۵ مغناطیدگی نانو لوله خالص در 10 K ۴۶
- شکل ۲ - ۲ - ۶ مغناطیدگی پودر کبالت خالص (مش بندی 300 K) در 10 K ۴۶
- شکل ۲ - ۲ - ۷ مغناطیدگی مخلوط پودر کبالت و نانو لوله کربنی در 10 K ۴۷
- شکل ۲ - ۲ - ۸ مغناطیدگی نانو لوله‌های کربنی آلائیده با کبالت در 10 K ۴۷
- شکل ۲ - ۲ - ۹ طیف پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده در 1000°C ۴۹
- شکل ۲ - ۲ - ۱۰ طیف اشعه ایکس نمونه سنتز شده در 900°C ۴۹
- شکل ۲ - ۲ - ۱۱ طیف اشعه ایکس نمونه سنتز شده در 800°C ۵۰

شکل ۲-۲-۱۲ تصویر TEM از نمونه سنتز شده در 1000°C ۵۱

شکل ۲-۲-۱۳ مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی اعمال شده برای سه نمونه سنتز شده..... ۵۲

شکل ۳-۲-۱ پراش پرتو X توسط یک بلور..... ۵۷

شکل ۳-۳-۱ یک نمونه طیف EDS ۵۹

شکل ۳-۴-۱ دیاگرام فاینمن از یک فرآیند رامان تک فونونی..... ۶۱

شکل ۳-۴-۲ الف) فرآیند رامان تشدیدی تک فونونی مرتبه دوم و

ب) فرآیند رامان تشدیدی ۶۶

شکل ۴-۱-۱ کاتالیست تولید شده..... ۷۱

شکل ۴-۱-۲ نمایی از کوره دمای بالا مورد استفاده در آزمایش..... ۷۲

شکل ۴-۲-۱ کلرید کبالت قبل و بعد از جذب رطوبت..... ۷۴

شکل ۵-۱ الف) تصویر SEM از نانو لوله‌های سنتز شده ۷۷

شکل ۵-۱ ب) توزیع قطر نانو لوله‌های کربنی سنتز شده..... ۷۷

شکل ۵-۲ تصویر پراش اشعه ایکس نانو لوله‌های کربنی..... ۷۸

شکل ۵-۳ طیف رامان نانو لوله‌های کربنی..... ۷۹

شکل ۵-۴ الف) تصویر SEM نانو لوله‌های کربنی قبل از آلائیدن ب) بعد از آلائیدن ۸۱

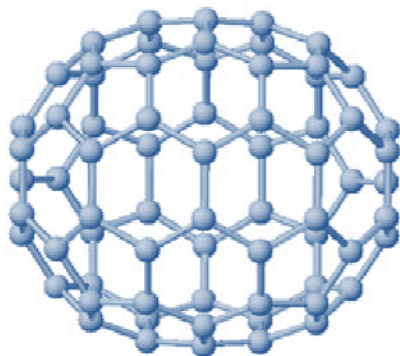
شکل ۵-۵ پراش اشعه ایکس نمونه‌های آلائیده شده و نمونه خالص..... ۸۲

شکل ۵-۶ طیف EDS نمونه‌های آلائیده شده الف) ۸۵٪، ب) ۱۷٪، ج) ۲۵٪..... ۸۳

شکل ۵-۷ طیف رامان چهار نمونه آزمایش ۸۴

فصل اول: معرفی نانو لوله‌های کربنی

۱ - ۱ نانو لوله کربنی چیست؟



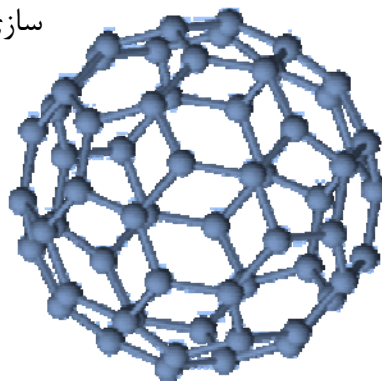
عنصر کربن در شکل هیبریدی SP^2 ، قابلیت تشکیل ساختارهای گوناگون و جالبی را دارا می‌باشد که از آن جمله می‌توان به گرافیت (سه بعدی)، گرافن (دو بعدی)، نانو لوله کربنی (یک بعدی) و فولرن (بدون بعد) اشاره کرد [۱].

تا سال ۱۹۸۰، فقط سه گونه کربن شامل الماس، گرافیت و آمورف (کربن با ساختار غیر کریستالی) شناخته شده بود. اما در حال حاضر، خانواده کاملی از ساختارهای گوناگون کربن شناخته شده‌اند که اولین آنها ساختار باکی بال (فولرن)^۱ می‌باشد. در حال حاضر بیش از ۳۰ گونه فولرن شناخته شده‌اند که در یک خانواده گسترش یافته، نانو لوله‌های کربنی را نیز شامل می‌شوند.

فولرن C_{60} ، اولین مولکول کربن کروی با ساختاری شبیه به توپ فوتبال می‌باشد (شکل ۱-۱-۱ الف). در این ساختار، ۶۰ اتم کربن به صورت حلقه‌های پنج و شش ضلعی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. دومین مولکول کروی کربن در این گروه C_{70} می‌باشد که دارای ساختاری شبیه به توپ راگبی و حلقه‌های شش گوش اضافی کربن می‌باشد (شکل ۱-۱-۱ ب). بسته به وجود یا عدم وجود حلقه‌های پنج ضلعی، همچنین وجود حلقه‌های هفت ضلعی، می‌توان ساختارهای بسیار گسترده‌ای از فولرن به دست آورد. حتی فولرن‌هایی با ۱۲۰ اتم کربن و یا فراتر از آن را نیز می‌توان تولید کرد.

لایه‌های ضخیم یا نازک از فولرن خالص، فقط خاصیت نیمه رسانا داشته و در دمای اتاق، مقاومتی برابر با $10^8 \Omega$ را دارا می‌باشند. با اضافه کردن نمک‌هایی از فلزات قلیایی، می‌توان مقاومت الکتریکی فولرن را تا چندین مرتبه کاهش داد. اخیراً با اضافه کردن بعضی ترکیبات آلی ساده مانند بروموفرم ($CHBr_3$)، رسانندگی این ساختارهای کروی افزایش یافته است.

گونه دیگری از کربن، نانو لوله‌های کربنی بوده که دارای ساختاری برگرفته از ساختار گرافیت می‌باشد. ساختار معمولی گرافیت، شامل صفحات کربنی بوده که روی یکدیگر قرار گرفته و به آسانی می‌توانند روی هم بلغزند. به همین دلیل، گرافیت جزو مواد سخت به شمار نرفته و حتی خود خاصیت روان سازی دارد.



1. Buckminsterfullerene

الف

ب

شکل ۱-۱-۱

الف) فولرن C₆₀ ب) فولرن C₇₀

وقتی این صفحات گرافیتی در هم بپیچند، نانو لوله‌های کربنی تشکیل می‌شوند. این پیچش به نحوی اتفاق می‌افتد که فقط خطوط مماس صفحات گرافیتی با یکدیگر در تماس بوده [۵-۲] و همپوشانی روی سطح صفحات نداریم، بلکه صفحات به صورت استوانه‌های جدا از یکدیگر می‌باشند [۶].

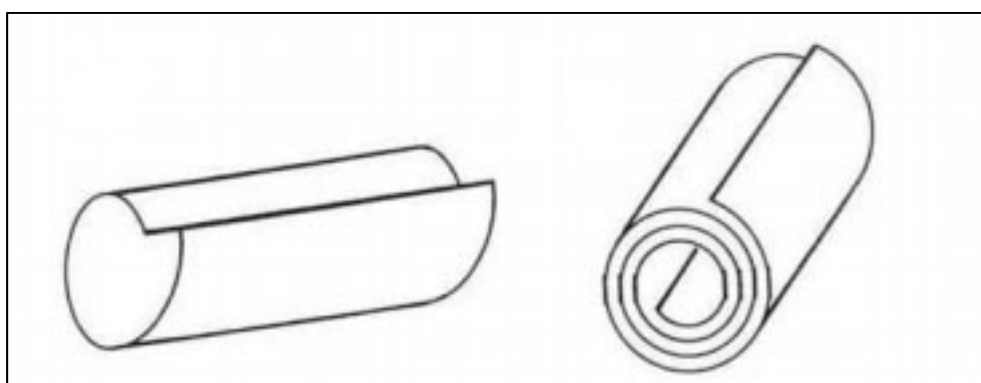
نانو لوله‌های کربنی برای اولین بار به طور اتفاقی توسط ایجیما دانشمند ژاپنی کشف شدند. هنگامی که وی قصد تولید فولرن با روش قوس الکتریکی را داشت، مشاهده کرد که در انتهای الکترود منفی به کار رفته، ساختارهای سوزنی شکلی رشد یافته‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌داد که هر سوزن، شامل تعدادی لوله هم مرکز از جنس گرافیت بود که تعداد آنها از ۲ تا ۵۰ لوله در هر سوزن تغییر می‌کرد. هر لوله، شامل ساختارهای شش ضلعی از اتم‌های کربن بود که به صورت مارپیچ نسبت به محور سوزن قرار گرفته بودند. این سوزن‌های گرافیتی کربن، دارای قطرهایی از مرتبه ۴ تا ۳۰ نانومتر و طول‌هایی تا ۱ میکرومتر بودند. کوچک‌ترین لوله مشاهده شده با قطر ۲ نانومتر، در واقع درونی‌ترین لوله در یکی از سوزن‌ها محسوب می‌شد. این قطر، تقریباً متناسب با حلقه‌ای شامل ۳۰ شش ضلعی از اتم‌های کربن بود. این قطر کوچک، سبب ایجاد کششی روی پیوندهای تخت شش ضلعی‌ها شده و باعث می‌شود که این خانه‌ها، با یکدیگر زاویه‌ای در حدود ۶° پیدا کنند. در حالی که در مولکول فولرن زاویه خمیدگی ۴۲° می‌باشد که خیلی بزرگ‌تر از این لوله‌ها است. انرژی پیوند کربن محاسبه شده برای فولرن، کوچک‌تر از انرژی متناظر در گرافیت بوده [۷] و این نشان دهنده کاهش انرژی بستگی پیوند در این مولکول می‌باشد. ایجیما همچنین مشاهده کرد در حالتی که تعداد لوله‌ها افزایش می‌یابد، ساختار شش ضلعی اتم‌های کربن به ساختارهای چند ضلعی^۲ میل می‌کند. به علاوه، انتهای این سوزن‌ها به صورت خمیده، چند ضلعی یا مخروطی بوده که در بیشتر موارد نیز به صورت بسته مشاهده گردید. نازک‌ترین سوزن مشاهده شده فقط شامل دو صفحه گرافیتی هم مرکز بود که به فاصله ۰٫۳۴ نانومتر از یکدیگر قرار داشتند که همان فاصله بین صفحه‌ای در گرافیت می‌باشد [۶].

نانو لوله‌های کربنی، گروهی از نانو ابزارها می‌باشند که ویژگی‌های مولکول‌ها و همچنین زیر ماده جامد خود را دربردارند. ابعاد آنها از چندین میکرومتر (طول) تا چند نانومتر (قطر) متغیر می‌باشد. بنابراین، هم می‌توانند ویژگی‌های دنیای میان برد^۳ را نشان داده- که از آن جمله می‌توان به ترابرد کنترل شده تک الکترون اشاره کرد- و هم قابلیت تغییر و دست‌کاری در ابزارهای میکرو را فراهم می‌کنند [۸].

به علاوه می‌توان برای نانو لوله‌ها، از تقریب پیوسته استفاده کرد، به این معنا که اتم‌های کربن گسسته با یک توزیع میانگین حول هر سطح استوانه‌ای جایگزین می‌شوند [۹]. بر اساس مدل طوماری بیکن برای رشد سوزن‌های لوله‌ای، این سوزن‌ها می‌توانند با رول شدن تک صفحات گرافیتی به وجود آیند (شکل ۱-۱-۲). بنابراین طبق این مدل، باید در لبه‌های سطوح استوانه‌ها همپوشانی مشاهده شود ولی ایجیما هیچ گونه پوشاندگی لبه‌ای را در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده نکرد. بر این اساس، وی یک مدل جدید برای رشد این ساختارهای سوزنی پیشنهاد کرد. به این صورت که هر لوله به تنهایی دارای رشد فنری بوده و پیوستگی بین استوانه‌ها وجود ندارد. به علاوه نیروی بین صفحات (لایه‌های) یک نانو لوله، نیروی واندروالس می‌باشد [۱۰]. نانو لوله‌های کربنی را می‌توان به عنوان مولکول‌های تکی یا بلورهای شبه تک بعدی با تناوب انتقالی در طول محور لوله در نظر گرفت [۹].

نانو لوله‌های تک دیواره نیز ۲ سال بعد توسط خود ایجیما کشف شدند [۱۱].

نانو لوله‌های کربنی دارای ساختار لوله‌ای منحصراً به فرد با قطرهایی از مرتبه نانومتر و نسبت بزرگ طول به قطر می‌باشند. همچنین آنها شامل یک تا صدها استوانه گرافیتی هم مرکز بدون درز بوده که با فاصله بین لایه‌ای حدود ۰٫۳۴ نانومتر در کنار هم قرار گرفته‌اند. به دلیل وجود پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های کربن، نانو لوله‌های کربنی بسیار سخت‌تر و قوی‌تر از هر ماده دیگری می‌باشند [۱].

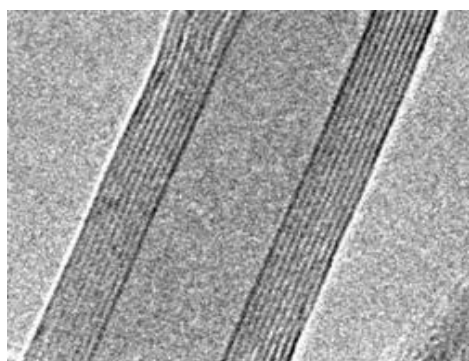


شکل ۱-۱-۲ مدل طوماری بیکن برای توضیح رشد نانو لوله‌های کربنی (برگرفته شده از [۶])

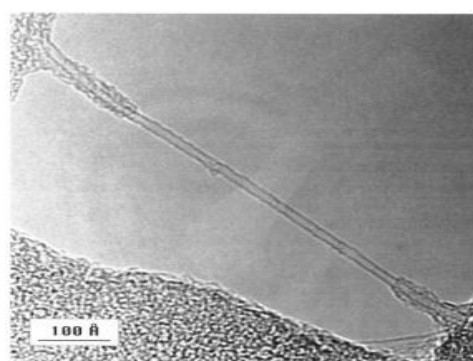
۱-۲ انواع نانو لوله‌های کربنی [۱۴-۱۲]

یک نانولوله کربنی می‌تواند شامل تنها یک لوله گرافیتی (نانولوله تک لایه^۴) یا چندین لوله هم مرکز باشد که نانو لوله چند لایه^۵ نامیده می‌شود. اگر با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ به نانو لوله‌های کربنی نگاه کنیم، این لوله‌ها به صورت صفحات تختی به نظر می‌آیند. در نانو لوله‌های تک لایه دو صفحه مشاهده می‌شوند که مشخص کننده لبه‌ها بوده (شکل ۱-۲-۱ الف)، در حالی که در نانو لوله‌های چند لایه گروهی از خط‌های موازی مشاهده می‌شوند (شکل ۱-۲-۱ ب).

یک صفحه گرافن را می‌توان به صورت مختلفی رول کرده و یک نانو لوله تک لایه به دست آورد. عمل رول کردن، تقارن سیستم صفحه‌ای را از بین برده، و باعث به وجود آمدن یک جهت متفاوت نسبت به شبکه هگزاگونال - که همان جهت محور نانو لوله است - می‌شود. بسته به نوع رابطه بین جهت این محور و بردارهای یک‌تعیف کننده شبکه هگزاگونال، نانو لوله تک دیواره می‌تواند فلزی، نیمه فلزی و یا نیمه رسانا باشد. نانو لوله‌های نیمه رسانا دارای گاف انرژی متناسب با عکس قطر نانو لوله هستند که از حدود ۸ ر ۱ الکترون ولت برای قطرهای کوچک تا ۰٫۱۸ الکترون ولت برای بزرگ‌ترین قطر ممکن در یک نانو لوله تک دیواره پایدار تغییر می‌کند [۱۵].



ب



الف

شکل ۱-۲-۱

الف) نانو لوله تک دیواره ب) نانو لوله چند دیواره با ۱۰ لایه و قطر ۱۲ نانومتر

4. SWNT (Single Wall Carbon Nanotube)
5. MWNT (Multi Wall Carbon Nanotube)
6. TEM

یک نانو لوله کربنی تک دیواره می‌تواند تا صد برابر فولاد هم وزنش تحمل کند. نانو لوله‌ها همچنین دارای مدول یانگ و تنش برشی فوق العاده بزرگی می‌باشند که آنها را به صورت یک گزینه مناسب برای تقویت مواد کامپوزیتی با ویژگی‌های مکانیکی مورد نیاز در آورده است. نانو لوله‌ها دارای کاربردهای گوناگونی می‌باشند که از آن جمله می‌توان به عنوان استحکام دهنده کاتالیست‌ها [۱۶ و ۱۷]، مواد کامپوزیتی [۱۸ و ۱۹]، حسگرها و چرخنده‌ها [۲۰ و ۲۱]، گسیل میدانی [۲۲ و ۲۳]، به عنوان سوزن برای میکروسکوپ‌های پروبی [۲۴ و ۲۵]، فیلم‌های رسانا [۲۶ و ۲۷]، نانو مواد زیستی [۲۸]، محیطی برای ذخیره انرژی [۲۹ و ۳۰] و ابزارهای نانو الکترونیک اشاره کرد [۳۱ و ۳۲].

به دلیل وجود صورت‌های مختلف رول شدن صفحات گرافیتی، گونه‌های مختلفی از نانو لوله تک دیواره می‌تواند وجود داشته باشد. یک نانو لوله تک دیواره را می‌توان به صورت یک لایه تکی از بلور گرافیت در نظر گرفت که به صورت یک استوانه بدون درز در هم پیچیده، با ضخامت یک اتم، معمولاً با تعداد اتم کم (۴۰-۱۰ اتم) در طول محیط و طول بلند (میکرون) در طول محور استوانه قرار گرفته است [۵].

هر نانو لوله تک دیواره با بردار کایرال C_h به صورت زیر مشخص می‌شود:

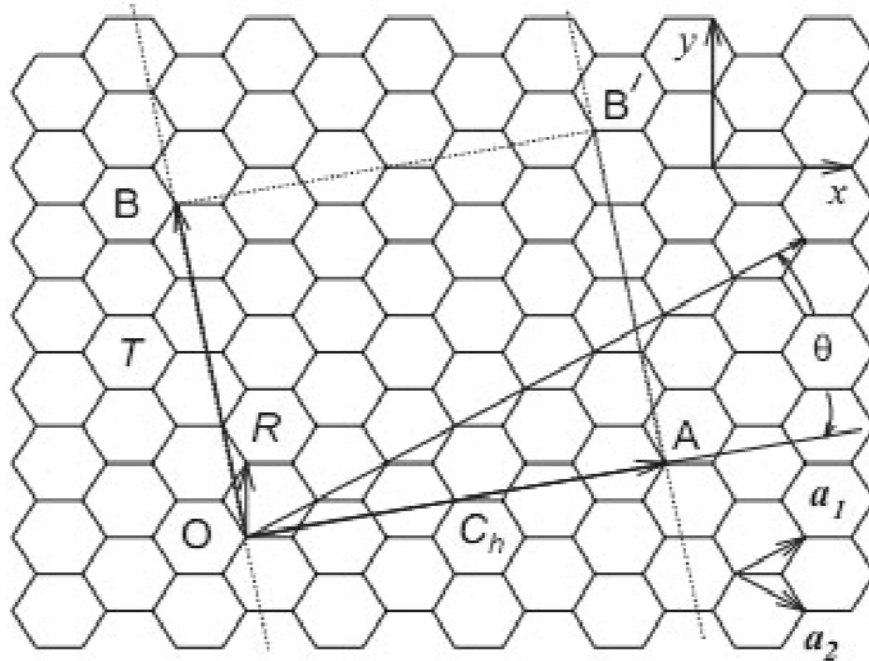
$$C_h = na_1 + ma_2$$

این بردار معمولاً با جفت مرتب (n, m) مشخص می‌شود که نشان دهنده تعداد بردارهای واحد na_1 و ma_2 درون شبکه لانه زنبوری شش گوش محیط در بردار کایرال می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۱-۲-۲ نشان داده شده است، بردار کایرال C_h با جهت بردار a_1 [۳۳] زاویه‌ای می‌سازد که زاویه کایرال نامیده شده و با θ مشخص می‌شود [۳۴]. برداری است که در راستای پیوندهای زیگزاگ قرار گرفته است. بردار دیگر a_2 می‌تواند در هر جهت دلخواهی قرار بگیرد. خط صندلی (armchair) خطی است که شش ضلعی‌ها را قطع کرده و هر کدام را به دو نیمه مساوی تقسیم می‌کند. با داشتن بردار کایرال (n, m) ، قطر یک نانو لوله با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه می‌باشد:

$$D = (n^2 + m^2 + nm)^{1/2} 0.0783 \text{ (nm)}$$

اگر صفحه گرافیتی حول خط صندلی رول شده و به صورت لوله درآید، نانو لوله‌های منتجه را به عنوان نانو لوله‌های صندلی می‌شناسند. در این حالت $n = m$. لوله‌های صندلی دارای آرایش‌هایی چون (...، ۷ و ۷، ۶ و ۶، ۵ و ۵) می‌باشند. علاوه بر این، بردار a_2 مقادیر مجاز دیگری را نیز می‌تواند اختیار کند. اگر $m = 0$ ، آنگاه بردار C_h در راستای a_1 قرار گرفته و اگر صفحه گرافیتی در راستای این خط رول شود، به نانو لوله تشکیل شده نانو لوله زیگزاگ گفته می‌شود. زیرا همان‌طور که ملاحظه می‌شود، بردار a_1 در راستای پیوندهای زیگزاگ در روی صفحه گرافیتی قرار گرفته است. اگر m و n

بجز
مقادیر
صفر و
یکسان
ندارای
هر
مقدار
صحیح
دیگر
ی
باشند



، در این حالت چرخش صفحه گرافیتی حول بردار C_n منجر به تشکیل نانو لوله کایرال می شود که دارای اشکال چپ و راست دست می باشد. زاویه کایرال برای محور زیگزاگ متناظر با $\theta = 0^\circ$ ، برای محور صندلی متناظر با $\theta = 30^\circ$ و برای محور کایرال متناظر با $0^\circ < \theta < 30^\circ$ می باشد. همچنین بردار کایرال با رابطه زیر تعریف می شود [۳۴]:

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3} m / (m + 2n)]$$

بنابراین یک نانو لوله یا با زوج مرتب (n, m) و یا بطور معادل با θ و D توصیف می شود. گونه های معمول نانو لوله های تک دیواره در شکل ۱-۲-۳ نشان داده شده است.

شکل ۱-۲-۲

شبکه لانه زنبوری رول نشده یک نانو لوله. وقتی نقاط O و A، و B و B' را به یکدیگر متصل کنیم، صفحه گرافن به صورت بدون درز رول شده و به یک نانو لوله تک دیواره تبدیل می‌شود. بردارهای OA و OB به ترتیب معرف بردار کایرال C_h و بردار انتقال T می‌باشند. مستطیل OABB'، سلول واحد ساختار نانو لوله کربنی را تعریف می‌کند. شکل مربوط به یک نانو لوله (۴ و ۲) می‌باشد [۳۵].

فضای خالی میان نانولوله‌ها با توجه به مقادیر مختلف n و m متفاوت بوده و مقادیری بین ۱٫۲ تا ۲ نانومتر را در بر می‌گیرد. نانو لوله‌های تک لایه می‌توانند به صورت ساختارهای غیر هم خط یا کلافی از طناب‌ها وجود داشته باشند [۴۱ و ۱۴]. این طناب‌ها شامل کلاف‌هایی تنگ یکدیگر قرار گرفته در یک آرایش مرتب بوده که فضاهای خالی میان آنها با پارامتری به نام " پارامتر پکیدگی شبکه " توصیف می‌شود. محاسبات نشان می‌دهد که این پارامتر بستگی به نوع نانو لوله داشته و مثلاً برای یک نانو لوله صندلی (۱۰ و ۱۰) مقداری برابر با ۱٫۶۷۸ nm، برای زیگزاگ (۰ و ۱۷) مقداری برابر با ۱٫۶۵۲ nm و برای کایرال (۶ و ۱۲) نیز مقداری برابر با ۱٫۶۵۲ nm به دست آمده است. همچنین میان لایه‌های نانو لوله‌ها نیز فضاهایی وجود دارد که به عنوان فواصل بین لایه‌های شناخته می‌شوند. مقدار این فواصل نیز وابسته به ساختار نانو لوله‌ها بوده، به عنوان مثال برای نانو لوله‌هایی با قطر یکسان، نوع صندلی دارای فاصله‌ای برابر با ۰٫۳۳۸ nm، نوع زیگزاگ فاصله‌ای برابر با ۰٫۳۴۱ nm و نوع کایرال دارای فاصله بین لایه‌ای برابر با ۰٫۳۳۹ nm می‌باشند. این مقادیر اندازه‌گیری شده، تفاوت بارزی با آنچه در مورد فواصل بین لایه‌های گرافیت می‌دانیم، ندارند. اما به دلیل وجود گوناگونی در پارامتر شبکه، چگالی گونه‌های مختلف نانو لوله‌های کربنی نیز متفاوت بوده و آن‌طور که تخمین زده شده است، نانو لوله‌های خالص (۰ و ۱۷)، صندلی (۱۰ و ۱۰) و کایرال (۱۲ و ۶)، به ترتیب دارای چگالی‌های g/cm^3 ۱٫۳۳، ۱٫۳۴ و ۱٫۴۰ می‌باشند.

نانو لوله‌های چند دیواره به صورت آرایه‌هایی شامل تعدادی نانو لوله تک لایه هم مرکز بوده که به دلیل اینکه این نانو لوله‌های تک لایه می‌توانند ساختارهای پی در پی گوناگونی داشته باشند، نانو لوله‌های چند لایه به صورت ساختارهای پیچیده‌ای درمی‌آیند. ساده‌ترین ساختار زمانی تشکیل می‌شود که لایه‌های هم مرکز درونی یکسان بوده و فقط دارای قطرهای متفاوتی باشند. ساختار نانو لوله‌ها بر خواص آنها شامل رسانندگی، چگالی و ساختار شبکه‌ای موثر بوده، به گونه‌ای که هرچه قطر نانو لوله‌ها بزرگ‌تر باشد، آنها بیشتر خواص گرافیتی از خود بروز می‌دهند [۱].

در شکل ۴-۲-۱ الف، سلول واحد در فضای حقیقی به صورت لوزی نقطه‌چین و در شکل ۴-۲-۱ ب، ناحیه بریلوئن دو بعدی گرافیت در فضای وارون به صورت شش‌ضلعی هاشورزده شده نشان داده شده است، به طوری که \mathbf{a}_1 و \mathbf{a}_2 بردارهای پایه در فضای حقیقی و \mathbf{b}_1 و \mathbf{b}_2 بردارهای پایه شبکه وارون می‌باشند.

در دستگاه دکارتی نشان داده شده در شکل داریم:

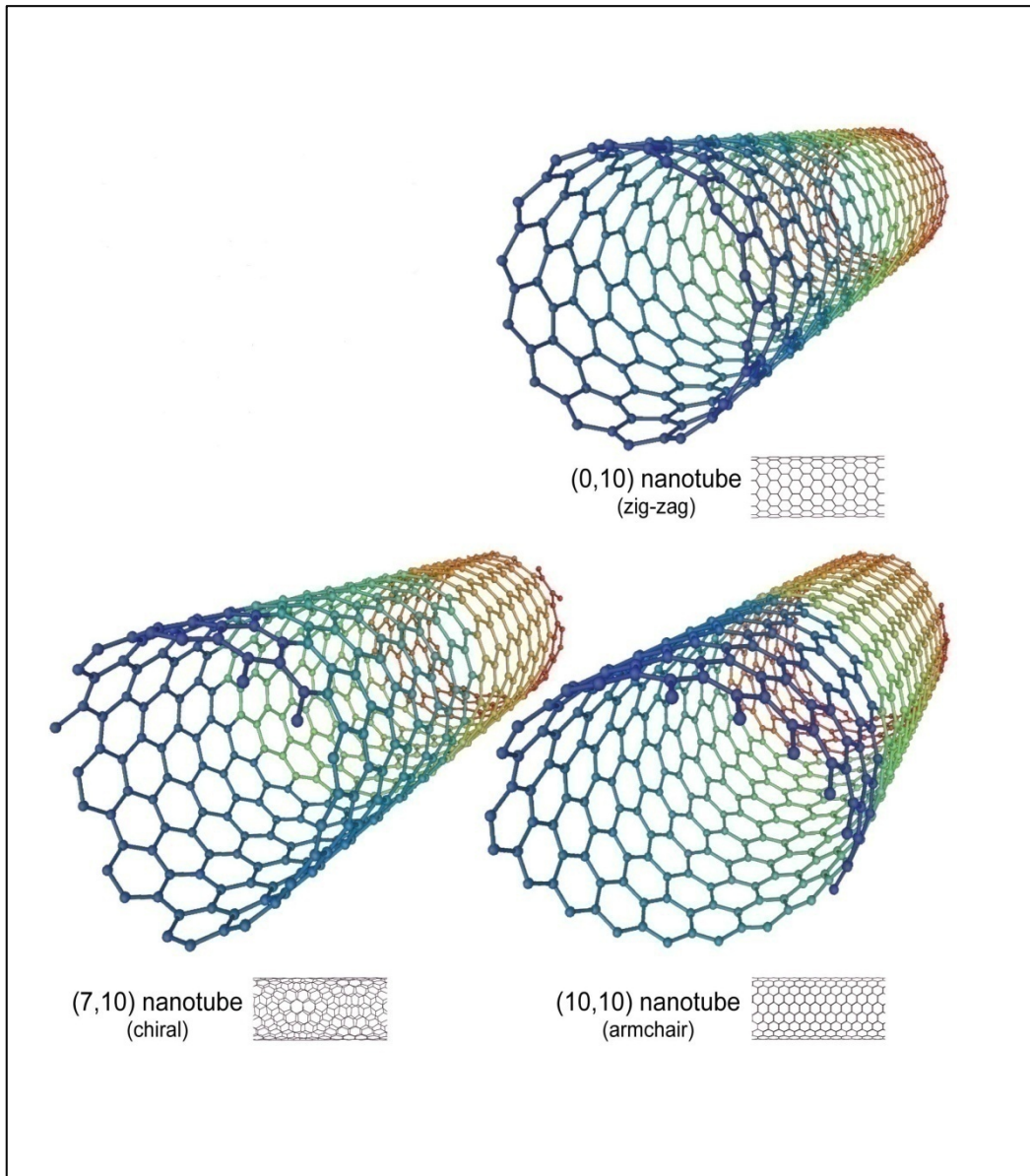
$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2} \right)$$

$$a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 1.42\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA} \quad (\text{ثابت شبکه گرافن (لایه دو بعدی گرافیت)})$$

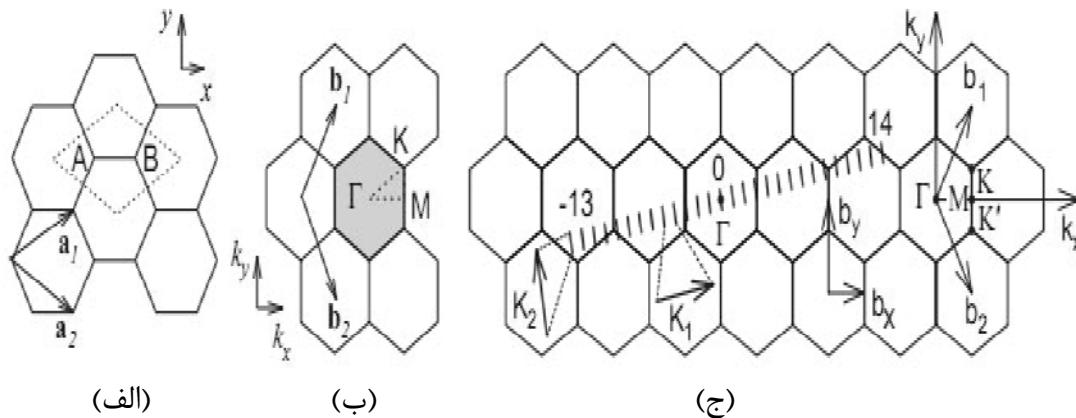
و

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right)$$

که متناظر با ثابت شبکه گرافن در فضای وارون، $\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$ می‌باشد



شکل ۱-۲-۳
سه گونه معمول نانو لوله تک لایه



شکل ۴-۲-۱

(الف) سلول واحد (لوزی نقطه‌چین)، نقاط A و B محل قرار گرفتن اتم‌های کربن می‌باشند. (ب) ناحیه بریلوئن (شش ضلعی هاشور زده شده) صفحه دو بعدی گرافیت. \mathbf{a}_i و \mathbf{b}_i ($i=1,2$) به ترتیب بردارهای پایه در فضای حقیقی و وارون می‌باشند. نقاط تقارنی Γ و K و M در شکل مشخص شده‌اند [۳۶]. (ج) خطوط هم‌اندازه موازی، نشان دهنده خطوط برشی^۱ یک نانو لوله (۲ و ۴) می‌باشند.

بردارهای پایه در شبکه وارون با زاویه 30° نسبت به بردارهای پایه شبکه حقیقی قرار گرفته‌اند. سه نقطه Γ ، K و M به ترتیب در وسط، گوشه و مرکز لبه ناحیه بریلوئن دو بعدی گرافیت (شش ضلعی هاشور زده شده) قرار گرفته‌اند.

به منظور تعریف سلول واحد برای نانو لوله تک دیواره، بردار **OB** در شکل ۲-۲-۱ را به عنوان کوتاه‌ترین فاصله تکراری در طول محور نانو لوله در نظر گرفته و بردار انتقال **T** را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$$

که ثابت‌های t_1 و t_2 طبق روابط زیر با زوج مرتب (n, m) مربوط می‌باشند:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$$

که d_R بزرگ‌ترین مقسوم علیه مشترک $2m+n$ و $2n+m$ بوده و با رابطه زیر مشخص می‌شود:

$$d_R = \begin{cases} d & n-m \text{ مضربی از } 3d \text{ نباشد} \\ 3d & n-m \text{ مضربی از } 3d \text{ باشد} \end{cases}$$

d ، بزرگ‌ترین مقسوم علیه مشترک (n, m) می‌باشد. اندازه بردار انتقال \mathbf{T} نیز با رابطه
 $|\mathbf{T}| = T = \frac{\sqrt{3}Ch}{d_R}$ داده می‌شود. بدین ترتیب سلول واحد یک نانو لوله، ناحیه دربرگرفته شده
توسط بردارهای \mathbf{T} و \mathbf{C}_h را شامل می‌شود. تعداد شش ضلعی‌های قرار گرفته در این سلول واحد تک
بعدی، با رابطه زیر داده می‌شود:

$$N = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}$$

به همین ترتیب می‌توان بردارهای متناظر در فضای وارون را تعریف کرد که شامل بردارهای شبکه
وارون \mathbf{K}_2 در راستای محور نانو لوله و \mathbf{K}_1 در راستای محیطی می‌باشند که مقادیر مجزای k در جهت
بردار \mathbf{C}_h را به دست می‌دهند. دو بردار \mathbf{K}_1 و \mathbf{K}_2 در رابطه $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ صدق می‌کنند که
و \mathbf{K}_j به ترتیب، بردارهای شبکه در فضای حقیقی و وارون بوده و داریم:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0, \quad \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi$$

با توجه به معادلات بالا می‌توان نوشت:

$$\mathbf{K}_1 = (-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2)/N, \quad \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2)/N$$

که \mathbf{b}_1 و \mathbf{b}_2 بردارهای شبکه وارون یک صفحه گرافن دو بعدی می‌باشند. (شکل ۱-۲-۴ ب) تعداد N
بردار موج $(\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1)$ $\mu\mathbf{K}$ منجر به N مقدار گسسته k یا خطوط برشی [۳۷] در جهت
محیطی می‌شوند (شکل ۱-۲-۴ ج). برای هر یک از مقادیر گسسته بردار موج، نوارهای انرژی تک
بعدی شامل یک نوار π و یک نوار π^* وجود دارد به طوری که هر مقدار μ ، در روابط پراکندگی
فونونی، به ۶ شاخه مجزا منتهی می‌شود [۳۴].

نانو لوله‌های کایرال، دارای انواع راست و چپ دست بوده که البته این اثر به تنهایی قابل مشاهده نبوده
و تنها زمانی که یک میدان خارجی اعمال می‌گردد، مانند اعمال یک اشعه لیزر یا میدان مغناطیسی،
امکان بروز دارد. همچنین با استفاده از روش‌های پروبی روبشی، امکان آشکار سازی راست و چپ
گردی وجود دارد. اما به طور معمول این پدیده تاثیر زیادی روی ویژگی‌های فیزیکی نانو لوله‌های
کربنی ندارد [۳۸].

۱ - ۳ ساختار الکترونی نانو لوله‌ها

در مرتبه اول، ساختار الکترونی یک نانو لوله را می‌توان با مطالعه گرافیت تشریح کرد. ولی در مورد نانو لوله‌های تک لایه، محدودیت‌های کوانتومی حاصل از حالت‌های الکترونی تک بعدی را نیز باید در محاسبات در نظر گرفت.

نوارهای δ ، مسئول پیوندهای کووالانسی در صفحه قوی مابین صفحات گرافن دو بعدی و پیوندهای π مسئول برهمکنش ضعیف واندروالس بین همان صفحات در فضای سه بعدی می‌باشند. برخلاف نوارهای δ ، نوارهای π در نزدیکی سطح فرمی قرار داشته به گونه‌ای که الکترون‌ها می‌تواند به وسیله برانگیختگی نوری از تراز ظرفیت π به تراز رسانش π^* برانگیخته شوند. شکل ۱-۳-۱ الف، پراکندگی الکترونی نوارهای π و π^* گرافیت در ناحیه اول بریلوئن (که توسط روش بستگی قوی به دست آمده است) را نشان می‌دهد [۳۵]. گذارهای نوری در گوشه شش ضلعی‌ها در ناحیه بریلوئن که نقاط K نامیده می‌شوند رخ می‌دهند. در این نقاط، نوارهای رسانش و ظرفیت با یکدیگر برخورد می‌کنند. پراکندگی انرژی در اطراف این نقطه، مسئول ویژگی‌های منحصر بفرد در گرافیت و نانو لوله‌های کربنی می‌باشد.

خطوط برشی بردار موج‌های مجاز در فضای وارون نانو لوله‌های کربنی را می‌توان در ناحیه بریلوئن صفحات دو بعدی گرافن نمایش داد (شکل ۱-۳-۱ الف)، به گونه‌ای که همه خطوط برشی یک نانو لوله تک لایه (۴و۲) (شکل ۱-۲-۱ ج) به منطقه اول بریلوئن گرافیت منتقل شده و در نقاط اتصالی به یکدیگر پیوند داده شده‌اند. با توجه به شکل ۱-۳-۱ ب، می‌توان ساختار نواری الکترونی نانو لوله‌ها را با برهم‌نهی خطوط برشی تک بعدی بر سطوح انرژی ثابت دو بعدی، به دست آورد. ساختار الکترونی نشان داده شده در شکل‌های ۱-۳-۱ الف و ب، مربوط به یک نانو لوله تک لایه (۴و۲) بوده که برای چنین قطر کوچکی، انحنای بزرگ صفحات گرافن باعث تغییر در فاصله پیوند کربن-کربن و امتزاج پیوندهای δ و π می‌گردد.

گرچه ساختار نواری لوله‌های با قطر کوچک (شکل ۱-۳-۱ ب) بسیار پیچیده به نظر می‌رسد، اما با در نظر گرفتن چگالی تک بعدی حالت‌های الکترونی (شکل ۱-۳-۱ ج)، می‌توان تا حدود زیادی این ساختار را ساده کرد. در واقع آهنگ گسیل یا جذب نور در نانو لوله‌های کربنی، اساساً وابسته به حالت‌های الکترونی در محل تکینگی‌های ون هوف می‌باشد که به این طریق می‌توان آنالیزهای نوری را بسیار ساده‌تر بررسی کرد. تکینگی‌های ون هوف در نزدیکی سطح فرمی، ناشی از خطوط برشی در نزدیکی نقطه K در ناحیه بریلوئن دو بعدی می‌باشند [۳۴].