بسم الله الرحمن الرحيم

١٠٢٢٨٧

دانشگاه قم
دانشکده فیزیک

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک

بررسی خواص و ساختار الکترونیکی نانولوله‌های کربنی

هادی انصاف

استاد راهنما

دکتر وحید دادمهر

(دانشگاه الزهراء)

۱۳۸۷ /۱۲/ ۲۵

دی ماه ۱۳۸۶

۱۰۲۲۸۷

تقدیم به تمامی اعضای خانواده ام

با تشکر و قدردانی از زحمات استاد ارجمندم آقای دکتر وحید دادمهر که دلسوزانه مرا در تدوین این پایان نامه یاری دادند و همچنین با تقدیر و تشکر از دکتر ثابت داریانی و دکتر جعفر محمودی به خاطر قبول زحمت به عنوان اساتید ناظر در جلسه دفاع از پایان نامه. همچنین از دکتر محمد رحیم برد بار به خاطر راهنمائیهای ارزنده شان در امر تحصیلم کمال تشکر و تقدیر را دارم.

چکیده

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی بوسیله Ijima ، توجهات زیادی بر روی بررسی خواص و ساختار الکترونیکی آنها و کاربردهای آنها شده است.ساختار الکترونیکی نانولوله‌های کربنی بوسیله رشته ای از نوارها که از شرایط مرزی بر روی محیط نانولوله وجود دارد مشخص می شود.ساختار های الکترونیکی انواع مختلفی از نانولوله‌های کربنی هم به کمک مدل بستگی قوی(TB) و هم بکمک نظریه تابعی چگالی (DFT) که در اینجا از نرم افزار VASP استفاده می کنیم بررسی شده اند..ساختار الکترونیکی نانو لوله‌های کربنی بوسیله قطر و کایرالیستی نانو لوله ها تعیین می شود.محاسبه ساختار نوار انرژی نانولوله ها در تقریب منطقه تا شده نشان می دهد که نانو لوله های (n,m) هم بصورت فلزی و هم بصورت نیمه رسانا عمل می کنند.با معرفی و به کارگیری مدل بستگی قوی sp^3s^* ساختار نواری و چگالی حالات الکترونیکی نانو لوله های کربنی را محاسبه می کنیم.در این مدل نانولوله‌های کربنی زیگ-زاگ فلزی گافی در حدود ۷ meV تا ۲ eV /. در نزدیکی سطح فرمی پیدا میکنند.با بکار گیری نرم افزار VASP که بر اساس نظریه تابع چگالی کار میکند بحث ساختار الکترونیکی نانو لوله ها را ادامه میدهم و می بینیم برخی از نانو لوله های زیگ-زاگ که تاکنون نیمه رسانا بودند به صورت فلزی عمل می کنند.

کلمات کلیدی:نانولوله‌های کربنی ، ساختار الکترونیکی ، گاف نواری ، مدل بستگی قوی ، نظریه تابعی چگالی ، VASP

فهرست مطالب

فصل اول ۱
معرفی نانولوله‌های کربنی ۱
۱-۱ معرفی نانو لوله های کربنی..... ۳
۱-۱-۱کاربردهای نانولوله ها ۵
۱-۲ روشهای تولید نانو لوله های کربنی..... ۵
۱-۲-۱ روش تخلیهء قوس الکتریکی..... ۵
۱-۲-۲روش تابش لیزر..... ۸
۱-۲-۳روش رسوب بخار شیمیایی(CVD) ۹
۱-۲-۴مکانیزم رشد نانو لوله‌های تک دیواره..... ۱۰
۱-۳ ساختار گرافیت دو بعدی ۱۲
۱-۴ ساختار نانولوله های کربنی..... ۱۳
۱-۴-۱ بردار کایرال $\vec{C}_h$ ۱۳
۱-۴-۲ بردار انتقال : $\vec{T}$ ۱۶
۱-۴-۳ بردار تقارن : $\vec{R}$ ۱۸
۱-۵ شبکه وارون نانولوله های کربنی ۲۰
فصل دوم..... ۲۴
نوارهای انرژی ۲۴
۲-۱ پیوند انبوه اتمها..... ۲۵
۲-۱-۱ منشا نوارهای انرژی ۲۵
۲-۲ تراز فرمی ۲۹
۲-۳ بررسی تجربی نوارهای انرژی..... ۳۰
۲-۴ آمار کلاسیکی وکوانتومی ۳۴
۲-۵ رده بندی جامدات براساس نظریه نوری ۳۸
فصل سوم ۴۰
روش محاسبات به کمک تقریب بستگی قوی ۴۱
۳-۱ مدل بستگی قوی ۴۱

۳-۲ محاسبه بستگی قوی برای گرافن ۴۶
۳-۲-۱ تقارن در گرافن ۵۱
۳-۳ ساختار الکترونیکی نانولوله های کربنی تک دیواره ۵۳
۳-۳-۱ کوانتش اطراف استوانه گرافن ۵۳
۳-۳-۲ تقریب منطقه تا شده ۵۶
۳-۳-۳ چگالی حالت و گاف نواری ۵۷
۳- ۴ اثرات انحنا ۵۹
۳-۴-۱ مدل بستگی قوی SP^3S^* ۶۱
۳-۵ ناآراستیهای پنج وهفت ضلعی ۶۶
فصل چهارم ۶۷
نظریه تابع چگالی (DFT) ۶۷
۴-۱ نظریه تابعی چگالی (DFT) ۶۸
۴-۱-۱ معادلات کوهن وشم ۷۲
۴-۱-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA) ۷۴
۴-۲ روش موج تخت بزرگ شده (APW) ۷۵
۴-۲-۱ توابع پایه در یک پتانسیل موفین – تین ۷۸
۴-۲-۲ پتانسیل کامل بلوری ۸۰
۴-۳ روش موج تخت راست هنجار شده (OPW) ۸۱
۴-۴ روش شبه پتانسیل ۸۴
فصل پنجم ۸۸
نرم افزار VASP ۸۸
۵-۱ VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) ۸۹
۵-۱-۱ فایلهای ورودی مهم نرم افزار VASP ۸۹
۴-۵-۲ فایلهای خروجی مهم ۹۳
۴-۵-۳ جزئیات محاسبات: ۹۶
۴-۵-۴ محاسبه ساختار نواری نانو لوله های کربنی به کمک VASP ۹۶
فصل ششم ۱۰۲
بحث و بررسی نتایج ۱۰۳
۶-۱ نتایج بدست آمده از محاسبات ۱۰۴

۶- ۲ پیشنهادات ۱۲۳
مراجع ۱۲۴

فهرست اشکال

عنوان | صفحه

شکل۱-۱ نانو لوله چند دیواره ۳
شکل۱-۲ روش تخلیه قوس الکتریکی ۶
شکل ۱-۳ دستگاه تولید انبوه نانو لوله های کربنی ۷
شکل ۱-۴ روش تابش لیزر ۹
شکل ۱-۵ روش رسوب بخار شیمیایی ۱۰
شکل ۱-۶ مکانیسم رشد نانو لوله‌ها ۱۱
شکل ۱-۷ شبکه واقعی گرافن ۱۳
شکل ۱-۸ منطقه بریلوئن گرافن ۱۳
شکل ۱-۹ شبکه لانه زنبوری غیر پیچیده نانولوله ۱۴
شکل ۱-۱۰ دسته بندی نانولوله‌های کربنی بر اساس بردار کایرال..... ۱۵
شکل۱-۱۱ عملگر تقارن ۲۰
شکل ۱-۱۲ سلول واحد نانولوله‌های(۸و۱۲)،(۱۰و۱۰)و(۰و۱۷) ۲۱
شکل ۱-۱۳ منطقه بریلوئن گرافن با نقاط بسیار متقارن..... ۲۲
شکل ۱-۱۴ منطقه بریلوئن یک نانو لوله (۷و۷)..... ۲۲
شکل ۱-۱۵ منطقه بریلوئن یک نانو لوله (۰و۱۳) ۲۲
شکل ۱-۱۶ منطقه بریلوئن یک نانو لوله (۲و۴)..... ۲۳
شکل ۲-۱ نمودار شکافته شدن ترازهای انرژی در اثر بر همکنش اتمهای مجاور ۲۷
شکل ۲-۲ همبستگی بین تراز های انرژیدر اتم آزاد و نوارهای انرژی در یک جامد..... ۲۸
شکل ۲-۳ نمودار انرژی یک رسانا و نیمه رسانا ۳۰
شکل ۲-۴ گسیل یک فتون مربوط به پرتو X از یک اتم ۳۱
شکل ۲-۵دستگاهی برای بررسی طیف پرتو X نرم در جامدات ۳۲
شکل ۲-۶ نرژی و طیف‌های پرتو X برای (الف) سدیم گازی (ب) سدیم جامد..... ۳۳
شکل ۲-۷ نتایج ریز چگالی سنجی از تصاویر طیفهای پرتو X جامدات..... ۳۴
شکل ۲-۸ نمودار تغیرات توزیع ماکسول-بولتزمن بر حسب دما..... ۳۵
شکل ۲-۹تابع احتمال فرمی –دیراک در $T=0K$ و $T>0K$..... ۳۷
شکل ۲-۱۰ توزیع نظری الکترونها در یک نوار انرژی ۳۸

شکل ۳-۱ هندسه شبکه گرافن ۴۷
شکل ۳-۲ توابع موج پیوندی و ضد پیوندی در گرافن ۵۰
شکل ۳-۳ رابطه پاشندگی گرافن..... ۵۰
شکل ۳-۴ طرح دوره ای از انرژی حالتهای ظرفیت در گرافن ۵۱
شکل ۳-۵ تبهگنی تابع موج در گرافن ۵۲
شکل ۳-۶ کواتش حالتهای موج در اطراف یک استوانه گرافن ۵۳
شکل ۳-۷ آرایه بندی متفاوت میان مخروطهای پراکندگی در گرافن..... ۵۵
شکل ۳-۸انرژی نانولوله بر حسب چگالی حالت ۵۸
شکل ۳-۹گاف نواری نانولوله بر حسب قطر آنها ۵۹
شکل ۳-۱۰ ساختار نواری نانولوله (۱۰،۱۰)در حین پنج ضلعی شدن سطح مقطع ۶۰
شکل ۳-۱۱ساختار نواری نانو لوله های دسته صندلی با در نظر گرفتن اثرات انحنا ۶۲
شکل ۳-۱۲ ساختار نواری نانو لوله های زیگ-زاگ با در نظر گرفتن اثرات انحنا..... ۶۴
شکل ۳-۱۳ چگالی حالات نانو لوله های زیگ-زاگ با در نظر گرفتن اثرات انحنا ۶۴
شکل ۳-۱۴ گاف نواری نانولوله بر حسب اندس n آنها در نظر گرفتن اثرات انحنا ۶۵
شکل۳-۱۵ گاف نواری نانولوله بر حسب قطر آنها در نظر گرفتن اثرات انحنا ۶۵
شکل ۴-۱ نمو نه ای از یک شبه پتانسیل در مقابل پتانسیل واقعی بلور ۸۷
شکل ۶-۱ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۳و۳) به کمک مدل بستگی قوی .. ۱۰۵
شکل ۶-۲ ساختار نوار انرژی نانو لوله زیگ-زاگ (۰و۳) به کمک مدل بستگی قوی... ۱۰۵
شکل ۶-۳ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۴و۴) به کمک مدل بستگی قوی .. ۱۰۶
شکل ۶-۴ ساختار نوار انرژی نانو لوله زیگ-زاگ (۰و۴) به کمک مدل بستگی قوی .. ۱۰۷
شکل ۶-۵ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۵و۵) به کمک مدل بستگی قوی... ۱۰۷
شکل ۶-۶ ساختار نوار انرژی نانو لوله زیگ-زاگ (۰و۵) به کمک مدل بستگی قوی... ۱۰۸
شکل ۶-۷ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۶و۶) به کمک مدل بستگی قوی .. ۱۰۸
شکل ۶-۸ ساختار نوار انرژی نانو لوله زیگ-زاگ (۰و۶) به کمک مدل بستگی قوی..... ۱۰۹
شکل ۶-۹ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۷و۷) به کمک مدل بستگی قوی..... ۱۰۹
شکل ۶-۱۰ ساختار نوار انرژی نانو لوله زیگ-زاگ (۰و۷) به کمک مدل بستگی قوی..... ۱۱۰
شکل ۶-۱۱ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۸و۸) به کمک مدل بستگی قوی.... ۱۱۰
شکل ۶-۱۲ ساختار نوار انرژی نانو لوله زیگ-زاگ (۰و۸) به کمک مدل بستگی قوی..... ۱۱۱
شکل ۶-۱۳ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۹و۹) به کمک مدل بستگی قوی..... ۱۱۱

شکل ۶-۱۴ ساختار نوار انرژی نانو لوله زیگ-زاگ (۰و۹) به کمک مدل بستگی قوی..... ۱۱۲
شکل ۶-۱۵ ساختار نوار انرژی نانو لوله دسته صندلی (۱۰و۱۰) به کمک مدل بستگی قوی ۱۱۳
شکل ۶-۱۶ ساختار نوار انرژی نانولوله زیگ-زاگ (۰و۱۰) به کمک مدل بستگی قوی... ۱۱۳
شکل ۶-۱۷ ساختار نوار انرژی نانولوله دسته صندلی (۱۱و۱۱) به کمک مدل بستگی قوی ۱۱۴
شکل ۶-۱۸ ساختار نوار انرژی نانولوله زیگ-زاگ (۰و۱۱) به کمک مدل بستگی قوی.... ۱۱۴
شکل ۶-۱۹ ساختار نوار انرژی نانولوله کایرال (۲و۴) به کمک مدل بستگی قوی ۱۱۵
شکل ۶-۲۰ ساختار نوار انرژی نانولوله کایرال (۶و۹) به کمک مدل بستگی قوی..... ۱۱۵
شکل ۶-۲۱ گاف نواری نانولوله‌های نیمه رسانا بر حسب قطر آنها در مدل بستگی قوی..... ۱۱۶
شکل ۶-۲۲ چگالی حالات نانولوله دسته صندلی (۲و۲) به کمک VASP..... ۱۱۸
شکل ۶-۲۳ چگالی حالات نانولوله زیگ-زاگ (۰و۲) به کمک VASP..... ۱۱۹
شکل ۶-۲۴ چگالی حالات نانولوله زیگ-زاگ (۰و۴) به کمک VASP..... ۱۱۹
شکل ۶-۲۵ ساختار نوار انرژی نانولوله دسته صندلی (۰و۵) به کمک VASP ۱۲۰
شکل ۶-۲۶ ساختار نوار انرژی نانولوله دسته صندلی (۵و۵) ۱۲۱
شکل ۶-۲۷ چگالی بار الکترونی نانولوله (۴و۴) به کمک VASP ۱۲۱

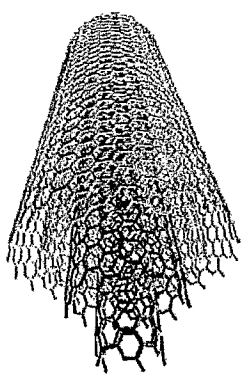
فصل اول

معرفی نانولوله‌های کربنی

۱-۱ معرفی نانو لوله های کربنی

در میان عناصر موجود در طبیعت کربن به دلیل داشتن توانایی ایجاد ساختارها و شکل گوناگون قطعاً یک استثناء به شمار می‌آید. نانولوله‌ها جزو جذاب ترین این ساختارها محسوب می‌شوند. نانولوله‌های کربنی، استوانه‌هایی تو خالی از تک ورقه‌های گرافیتی یا گرافن هستند که به شکل استوانه ای پیچیده شده اند. قطر نانو لوله‌های کربنی در حدود چند نانومتر و طولشان در حد میکرومتر بوده و خواص آنها به خواص الیاف گرافیتی ایده آل نزدیک است. نانو لوله‌ها به طور کاملاً اتفاقی توسط Igima sumio از آزمایشگاهNEC در ژاپن در سال ۱۹۹۱ و در حین مطالعه روی سطوح الکترودهای گرافیتی مورد استفاده در تخلیهء قوس‌های الکتریکی، کشف شد. پس از کشف این ماده، محققان پیش بینی کردند که ساختار این ماده به گونه ای است که می‌تواند عرصه مطالعاتی وسیعی را در زمینهء مواد نو فراهم سازد. در میان ساختارهای نانولوله‌های کربنی کشف شده، دو ساختار بیش از همه مورد توجه قرار گرفته است. این دو ساختار عبارتند از نانولوله‌های کربنی چند دیواره MWNT (Multi walled carbon Nanotubes) که در سال ۱۹۹۱ کشف شدند و نانولوله‌های کربنی تک دیواره SWNT (Single Walled carbon Nanotubes) که در سال ۱۹۹۳ کشف شدند. این دو، پتانسیل بالایی در کاربردهای مختلف صنعتی یافته اند. به عنوان مثال، نانولوله‌های چند دیواره در دستگاههای نشر میدانی (Field emitting)، به عنوان ناپروب در میکروسکوپ‌های نیرو(اتمی (Atomic Force Microscope)، به عنوان پایه در کاتالیست‌های هتروژن و میکرو الکترودها در واکنش‌های الکتروکاتالیستی کاربرد یافته اند. همچنین از کاربرد نانولوله‌های تک دیواره در دستگاههای الکترونیکی، ذخیره سازی گاز هیدروژن، سیم‌های کوانتومی، جذب گاز، به عنوان ماده ذخیره سازی الکترو شیمیایی، عامل تقویت کننده مواد کامپوزیتی، ذخیره سازی انرژی در ابرخازن‌ها و باتری‌های ثانویه و ترانزیستورها می‌توان نام برد. برخی از این کاربردها در آینده

نزدیک کاملاً صنعتی شده و به بازار راه می‌یابند. هر نانولوله تک دیواره از استوانه ای گرافیتی تشکیل شده که قطر این استوانه بین ۱ تا۲ نانومتر است. نانولوله چند دیواره، دارای دیواره ای ضخیمتر بوده و شامل چند استوانه گرافیتی هم محور است که فاصله ای در حد۳۴/ نانومتر از یکدیگر جدا شده‌اند. نانولوله‌های تک دیواره قطر یکنواختی دارند ولی به هنگام تشکیل، تمایل زیادی به فشردگی در کنار یکدیگر دارند. نانولوله‌ها دارای خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی فوق العاده ای هستند که ناشی از خواص ویژهء پیوندهای کربنی، طبیعت شبه تک بعدی ساختمانی و تقارن استوانه ای آنهاست. خواص مکانیکی نانولوله‌ها بطور گسترده ای مورد توجه محققان قرارگرفته است و نیروی محرکه برای گسترش روشهای رشد بوده است. گذشته از این خواص ساختاری مفید و بی نظیر مانند مدول یانگ بالا و استحکام کششی خوب این نانولوله‌ها نیز مورد توجه است. یک نانولولهءتک دیواره می‌تواند به خوبی یک فلز و یا یک نیمه هادی و یا یک شبه فلز باشد البته با توجه به دو پارامتر اساسی ساختار نانولوله: قطرو اندازهء آن



شکل(۱-۱).تصویری از یک نانو لوله چند دیواره

۱-۱-۱کاربردهای نانولوله ها

اکثر کاربردها براساس ساختار الکترونیکی، استحکام مکانیکی، انعطاف پذیری و ابعاد نانولوله پیشنهاد شده است کاربرد الکترونیکی بر پایه نانولوله تک دیواره ای است؛ در حالی که در مورد سایر کاربردها، تفاوتی میان نوع چند دیواره ای و تک دیواره ای وجود ندارد. کاربرد نانولوله به

عنوان وسایل الکترونیکی کوچک مورد توجه بیشتری قرارگرفته است. به عنوان مثال نوع تک دیواره ای که بین دو الکترود فلزی قرار داده شده مشابه وسایل نیمه رسانای مرسوم است و عملکرد آن در حد وسایل موجود برآورده شده است(عملکرد از لحاظ سرعت سوییچینگ). هنوز کاری جدی برای ساخت نانولوله به صورت ساختاری مشابه ساختارهای پیچیده مورد استفاده در صنعت امروزی نیمه هادی صورت نگرفته است. به علاوه نانولوله‌ها به عنوان گسیل دهندهء الکترون در نظر گرفته شده اند. نانولوله‌ها می‌توانند به دلیل استحکام مکانیکی و الاسیتیسه بالا به عنوان ناپروپ در میکروسکوپ‌های نیرو اتمی(AFM) به کار گرفته شوند.

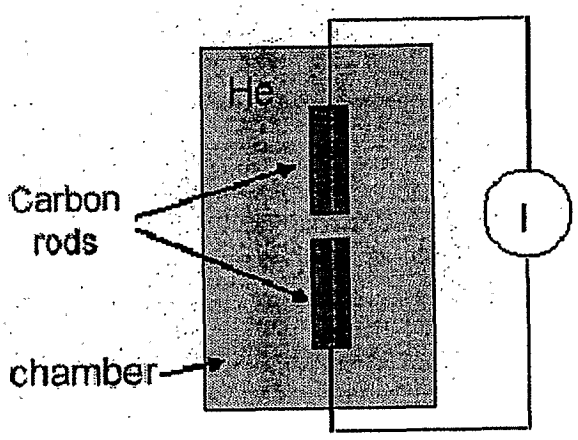
ساخت کامپوزیت‌های با رسانایی (الکتریکی و گرمایی) بالا با استفاده از پلیمرهای پرشده با نانولوله در حال تحقیق است. کامپوزیت‌های نانولوله/PPV افزایش۱۰۸ برابری رسانای الکتریکی از خود نشان داده اند. استفاده از نانولوله‌ها در زمینه‌های پلیمری جهت خواص اپتیکی غیر خطی، تکنولوژی غشا و مواد ایمپلانت برای کاربردهای بیولوژیکی پیشنهاد گردیده است. ساختار تو خالی نانولوله سبک بودن آن را به دنبال دارد. چگالی نوع چند دیواره ای، ۱/۸ و نوع تک دیواره ای ۰/۸ است، در نتیجه برای کاربرد در کامپوزیت‌ها و پیل‌های سوختی مفید خواهند بود. استحکام ویژهء آنها حداقل ۱۰۰ برابر فولاد است. نانولوله‌ها مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی داشته و از پایداری گرمایی بالایی برخوردارند. اکسایش نانولوله‌ها از دو سر تیوپ آغاز می‌شود. این عمل باعث باز شدن تیوپ خواهد شد. نانولوله‌ها می‌توانند اتم‌های خارجی را در حفره‌های خود جای دهند به طوری که امکان ساخت نانو سیم‌های تک بعدی را فراهم می‌سازند. محاسبات اولیه نشان داده اند که نیروهای موینیهٔ قوی در نانولوله‌ها وجود دارد به طوری که این مواد می‌توانند گازها و مایعات را در خود جای دهند، بنابراین می‌توان از نانولوله‌ها به عنوان قالب برای ساخت نانوسیم و کامپوزیت‌های تک بعدی با خواص مکانیکی و الکتریکی جالب استفاده کرد. از نانولوله چند دیواره ای به عنوان الکترود در واکنش‌های

بیوالکترو شیمیایی استفاده شده است. نانولوله‌ها می‌توانند واکنش‌های احیای اکسیژن را کاتالیز کنند. سرعت انتقال الکترون در نانولوله‌ها بیشتر از الکترودها ی کربنی است. توانایی کاتالیستی نانولوله پوشش داده شده با فلز بهتر از انواع کربن شیشه ای یا گرافیتی است. امکان استفاده از کاتالیزورهای نانولوله در تولید و ذخیره انرژی نیز پیشنهاد شده است. ذخیرهء هیدروژن در داخل حفرات نانولوله‌های تک دیواره ای امکان پذیر خواهد بود. هیدروژن در این نوع نانولوله چگالیده می‌شود. در صورتی که قطر مناسب برای گرفتن و آزاد کردن هیدروژن به دست آید، راندمان بالای ذخیره انرژی حاصل خواهد شد.

۱-۲ روشهای تولید نانو لوله های کربنی

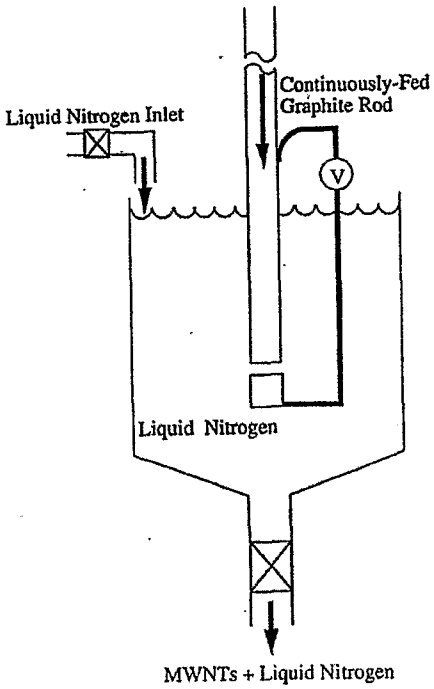
۱-۲-۱ روش تخلیهء قوس الکتریکی

در این روش جریان زیادی از میان دوالکترود گرافیتی مخالف داخل یک گاز بی اثر مانند هلیم عبور می‌کند. در حین تخلیهء قوس الکتریکی، اتم‌های کربنی از آند تبخیر می‌شوند و بر روی کاتد شروع به رشد می‌کنند محصول روش تخلیهء قوس الکتریکی، معمولاً محتوی نانولوله‌های چند دیواره می‌باشد که به شرایط آزمایشگاه مانند جریان قوس الکتریکی، فشار و نوع گازبستگی دارد. عموماً این روش برای تولید نانولوله‌های چند دیواره که طول و قطرشان به ترتیب حدود۱۰ میکرون و ۱۰ نانومتر باشد بکار برده می‌شود. در روش تخلیهء قوس الکتریکی برای رشد و تشکیل نانولوله‌های تک دیواره، الکترودهای گرافیتی معمولاً توسط کاتالیست‌های فلزی مانند کبالت، مس و آهن باردار می‌شوند. در حین رشد مواد مقداری از عیوب بصورت پنتاگونال و هپتاگونال بروی دیواره نانولوله‌ها قابل مشاهده است. در این روش رشد، لایه‌های چندگانه گرافیت در شکل پلی هدرون تشکیل می‌شوند. تخلیص نانولوله‌ها بوسیلهء حرارت دادن مواد رشد یافته در محیط اکسیدان و اکسید شدن ذرات گرافیت صورت می‌گیرد.



شکل (۱-۲)،روش تخلیه قوس الکتریکی برلی تولید نانو لوله های کربنی[۸]

یک روش قوس ساده وجود دارد که ترکیبات پیوسته ای از نانولوله‌های کربنی چند دیواره را تولید می‌کند. این روش تنها به یک منبع ولتاژ dc، یک الکترود گرافیتی و یک ظرف حاوی نیتروژن مایع نیاز دارد. در روش قوس الکتریکی معمول به مایع سرد کننده و گاز حاصل نیاز است همچنین بعد از هر مرحلهء ساخت، اتاق باید به منظور استخراج نانولوله‌ها باز شود ولی در اینجا نیازی به این مراحل نیست. در این روش واکنش در یک اسلوب پیوسته انجام می‌گیرد و می‌تواند برای سطحهای تولید صنعتی بکار برده شود. شکل زیر یک طرح از دستگاه ساخت را نشان می‌دهد. برای رشد نانولوله‌ها یک آند از جنس گرافیت درون یک ظرف حاوی نیتروژن مایع که حاوی یک کاتد گرافیتی یا مسی غیر مصرفی کوتاه است فرو برده می‌شود. الکترودها به یکدیگر متصل می‌شوند و یک قوس ایجاد می‌شود. نانولوله‌های تشکیل شده در منطقهء قوس پلاسما پائین می‌افتند و در کف ظرف جمع می‌شوند. برای پیوستگی عمل، کف ظرف قیفی شکل ساخته می‌شود و با یک شیر محکم می‌شود که بطور اتوماتیک و پریودیک باز می‌شود تا نانولوله‌ها را از ظرف خارج کند. سطح نیتروژن مایع در ظرف عایق بطور اتوماتیک با کاربرد یک حسگر کنترل می‌شود



شکل (۱-۳). دستگاه تولید انبوه نانو لوله های کربنی[۳]

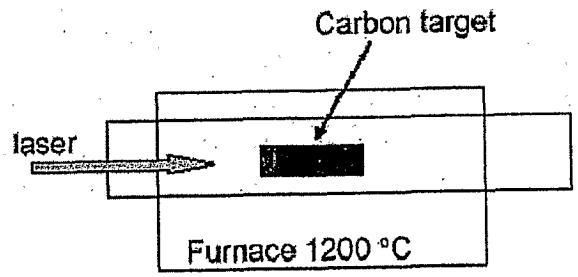
یک روش دیگر، تخلیه قوس به همراه دمای بالا میباشد.این روش که HTPAD[1] نام دارد می‌تواند نانولوله‌های کربنی دو جداره با کیفیت بالا تولید کند. در این روش از آلیاژY/Ni به عنوان کاتالیست در دمای ۱۲۵۰c استفاده می‌کنیم. نانولوله‌های تک دیواره می‌توانند بدونY تولید شوند ولی برای تولید DWNTs حتماً باید Y را بکار برد که اهمیت Y را در تولید نانولوله‌های دو جداره نشان می‌دهد. HTPAD می‌تواند نازکترین نانولوله‌های دو جداره (قطر خارجی آنها بین ۱/۶ تا۲ نانومتر) را تولید کند در حالی که قطر خارجی نانولوله‌های دو جداره تولید شده به روشهای دیگر ۲ تا ۵ نانومتر است. بطور مختصر، دستگاه شامل یک کوره، یک تیوپ کوارتزی(θ=۲۵nm) ، الکترودهای گرافیتی، یک دام آب سرد و یک دستگاه تولیدHV که توانایی تولید۱/۵kVو۱۰۰A را دارا می‌باشد. الکترودها از مخلوط پودرهای گرافیت، نیکل و ایتریوم به ابعاد ۲×۵×۵۰nm ساخته می‌شوند. یک جرقهء قوس

1) High temperature pulsed arc discharge

الکتریکی(۱۲۰HZ,۲۵۰ μs,۱۸۰A,۷۰V) میان الکترودها تولید می‌شود که کاتد را در دمای بالا(۱۲۵۰c) به شکل بخار در می‌آورد. بخار از گاز آرگون به عنوان گاز حاصل آهسته سرد می‌شود و تبدیل به نانولوله‌های دو جداره‌ء حاوی دوده می‌شود. کارآیی محصولات DWNTها بطور زیاد به غلظت Y بستگی دارد بطوریکه بهترین شرایط از ۲/۵٪ بدست می‌آید. اضافه کردن Yتا ۷/۵٪ کارآیی تولیدات را کاهش می‌دهد و تقریباً همه‌ء مواد کربنی را به مواد بی شکل تبدیل می‌کند.

۱-۲-۲روش تابش لیزر

در این روش اشعهٔ قوی شده‌ء لیزر به طرف یک هدف کربنی که شامل ۵ در صد اتمی نیکل و کبالت است پرتاب می‌شوند. این هدف کربنی در کوره لوله ای شکل قرار گرفته است که تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده است(شکل۱-۴). در حین تابش لیزریک جریان از گاز خنثی بدرون اتاقک رشد دمیده می‌شود تا اینکه نانولوله‌های تولید شده را حمل کند و آن را درون محفظه‌ء خنکی جمع آوری کند. نانولوله‌های تک دیواره با کیفیت بالا در حدود ۱-۱۵ گرم وزنی بوسیله‌ء اسمالی و همکارانش در روش رشد با لیزر بدست آمده. نانولوله‌های تک دیواره تولید شده اغلب بصورت رشته‌هایی سر بسته با نیروی و اندروالسی به یکدیگر متصل هستند. رشد نانولوله‌های تک دیواره بوسیله‌ء روشهای تخلیه‌ء قوس و تابش لیزر بخاطر نوع تولید مقداری فلورن و پلی هدرون گرافیتی همراه ذرات فلزی و کربن بی شکل به صورت ذرات و پوشش بر دیواره کناری نانولوله موجود می باشد.



شکل(۱-۴) روش تابش لیزر برای تولید نانو لوله های کربنی[۸]

۱-۲-۳روش رسوب بخار شیمیایی(CVD)[1]

مراحل رشد شامل حرارت دادن مواد کاتالیزوری تا درجه حرارتهای بالا در یک محفظه لوله ای شکل و عبور یک گاز هیدروکربنی در سراسر لوله برای یک مدت زمان معیین می‌باشد. مواد رشد یافته برروی مواد کاتالیزوری با یک سیستم خنک کننده تا دمای اتاق جمع آوری می‌شوند.شکل (۱-۵). پارامترهای اساسی در این روش هیدروکربن مصرفی، در دمای رشد و کاتالیزور مصرفی می‌باشند. کاتالیزورها برروی مادهء تقویت کننده همانند آلومینا قرار می‌گیرند. مکانیزمCVD شامل جداکردن مولکولهای هیدروکربن بوسیلهء فلز کاتالیزوری و حل شدن و به اشباع رسیدن مولکولهای کربن در ذرهء کاتالیزوری می‌باشد. رسوب کربن از ذرات فلز اشباع شده منجر به تشکیل جامدهای لوله ای شکل با ساختار SP^2 می‌شود. شکل لوله‌ای کربن از دیگر شکل‌های کربن مانند ورقه‌های گرافیتی مطلوبتر است. این به این دلیل است که ساختار لوله ای فاقد باندهای غیر پیوندی و معلق است که باعث می‌شود ساختار از انرژی کمتری برخوردار باشد. در دمای بالا کربن قابلیت انحلال بالایی در فلزات دارد که این امر منجر به تشکیل محلول فلز کربن می‌شود. یکی از چالشهای مهم در رابطه با روش رشد بخار شیمیایی برای تولید نانولوله‌های چند دیواره وجود چگالی بالایی از عیوب در ساختارشان است. آن

---

۱ Chemical Vapor Deposition