

چکیده

نانولوله‌های کربنی، مواد ایده‌آلی هستند که در ساخت ادوات الکترونیکی در ابعاد نانو بکار می‌روند. یکی از علل مقاومت الکتریکی سیستم‌های نانومقیاس در دمای پایین مکانیسم پراکندگی الاستیک می‌باشد. از جمله پراکندگی‌های الاستیک می‌توان مراکز کولنی و برهم‌کنش الکترون-الکترون را نام برد. در این پروژه، نظریه پراکندگی ناخالصی کولنی دور در نانولوله‌های تک‌جداره با استفاده از تقریب تک الکترون مورد بررسی قرار گرفت. ناخالصی‌ها با توزیع یکنواخت روی سطح بستر در نظر گرفته شد، سپس مدل کوانتوم-مکانیکی پراکندگی الکترون به وسیله ناخالصی دور واقع در سطح بستر بررسی گردید و عبارت کلی برای آهنگ پراکندگی الکترون در نانولوله‌های کربنی بدست آمد. نتایج حاصل نشان داد که آهنگ پراکندگی الکترون در نانولوله آرمچیر بیش از نانولوله زیگزاگ می‌باشد. همچنین به منظور بدست آوردن رسانندگی از معادله بولتزمن در مدل پخش-سوق استفاده گردید و با در نظر گرفتن تابع توزیع تعادلی برای ناخالصی‌ها رسانندگی نانولوله زیگزاگ در دمای صفر بررسی گردید. در ادامه برای محاسبه رسانندگی در دمای محدود، تابع توزیع فرمی-دیراک جایگزین تابع توزیع تعادلی شده و عبارتی تحلیلی برای رسانندگی در محدوده تکانه انتقالی کوچک و بزرگ بدست آمد. نتایج حاصل نشان داد که رسانندگی نانولوله زیگزاگ و نیم‌رسانا با افزایش ناخالصی کاهش و با افزایش سطح آرایش افزایش می‌یابد. بالاترین رسانندگی نانولوله نیم‌رسانا زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی فرمی نزدیک به لبه زیرنوار بعدی باشد.

کلید واژه: نانولوله، خواص تراپردی، پراکندگی، ناخالصی، رسانندگی.

فهرست عناوین

صفحه	عنوان
۱-۱	مقدمه
۳	۲-۱ تاریخچه نانولوله‌های کربنی
۴	۳-۱ فیزیک نانولوله‌های کربنی
۴	۳-۳-۱ هیبریداسیون
۵	۳-۳-۱ ایزومرهای کربن
۷	۴-۱ ساختار مولکولی نانولوله‌های کربنی
۸	۵-۱ بردار کایرال
۱۱	۶-۱ طبقه‌بندی نانولوله‌های کربنی از لحاظ شکل ظاهری
۱۱	۶-۱-۱ نانولوله زیگزاگ
۱۱	۶-۱-۲ نانولوله دسته‌سندلی (آرمچیر)
۱۲	۶-۱-۳ نانولوله نامتقارن (کایرال)
۱۲	۷-۱ خواص نانولوله‌ها
۱۲	۷-۱-۱ واکنش پذیری شیمیایی
۱۳	۷-۱-۲ استحکام و مقاومت
۱۳	۷-۱-۳ خواص حرکتی
۱۳	۷-۱-۴ خواص الکتریکی
۱۴	۷-۱-۵ خواص حرارتی
۱۴	۸-۱ سنتز نانولوله‌های کربنی
۱۴	۸-۱-۱ روش تخلیه قوس الکتریکی
۱۵	۸-۱-۲ روش تبخیر لیزری

- ۱-۸-۳ روش مونوکسید کربن فشار بالا ۱۵
- ۱-۸-۴ روش رسوب بخار شیمیایی ۱۶
- ۹-۱ کاربرد نانولوله‌ها..... ۱۶
- ۱-۹-۱ به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت‌ها..... ۱۷
- ۱-۹-۲ استفاده در نمایشگرهای تشعشع میدانی ۱۷
- ۱-۹-۳ استفاده از نانولوله‌های تک‌دیواره در صنعت الکترونیک ۱۷
- ۱-۹-۴ ساختار توخالی نانولوله و کاربرد به عنوان ذخیره کننده و پیل سوختی ۱۸
- ۱-۹-۵ ساخت نانوماشین‌ها با استفاده از نانولوله‌های کربنی ۱۹
- ۱-۱۰-۱ ساختار نواری و فیزیک ترابرد الکترونی در نانولوله کربنی..... ۱۹
- ۱-۱۰-۱ ساختار نوار الکترونی گرافن ۱۹
- ۱-۱۱-۱ ساختار نوارهای انرژی ۲۴
- ۱-۱۱-۱ استخراج ساختار نواری SWCNT از گرافن ۲۴
- ۱-۱۲-۱ روابط پاشندگی یک‌بعدی نانولوله‌های کربنی ۲۹
- ۱-۱۳-۱ چگالی حالات در نانولوله‌های کربنی ۳۰
- ۱-۱۴-۱ سرعت فرمی و جرم مؤثر..... ۳۱
- ۱-۱۴-۱ سرعت فرمی (سرعت گروه)..... ۳۱
- ۱-۱۴-۲ جرم مؤثر ۳۱

فصل دوم: اثر ناخالصی بر خواص ترابردی نانولوله‌های کربنی

- ۲-۱ مقدمه..... ۳۶
- ۲-۲ ساختار نواری نانولوله‌های کربنی..... ۳۸
- ۲-۳ اثر ناخالصی دور در نانولوله‌های کربنی تک‌جداره ۳۹
- ۲-۳-۱ طرح مولکول ۴۱
- ۲-۳-۲ محاسبات خمیدگی پیوند والانس ۴۱
- ۲-۳-۳ احتمال گذار ۴۲

۴۳ اثر ناخالصی دور بر تراپرد در نانولوله کربنی تک جداره.....
۴۵ ۱۱-۴-۲ آهنگ پراکندگی ناخالصی دور
۴۷ ۲-۴-۲ عناصر ماتریس پتانسیل ناخالصی
۴۸ ۳-۴-۲ میانگین پتانسیل تصادفی
 ۴-۴-۲ رسانندگی ۵۰
۵۱ ۵-۴-۲ نانولوله زیگزاگ: پراکندگی میان‌نواری.....
۵۲ ۶-۴-۲ پراکندگی بین‌نواری
۵۴ ۷-۴-۲ رسانندگی در دمای محدود
۵۵ ۸-۴-۲ بار ناخالصی مؤثر و نانولوله ناقطبیده

فصل سوم: محاسبات و نتایج

۵۸ ۳-۱ مقدمه
۵۹ ۳-۲ محاسبه نوارهای انرژی
۶۱ ۳-۳ بررسی اهمیت اثر ناخالصی دور
۶۳ ۳-۴ محاسبه آهنگ پراکندگی الکترون
۷۰ ۳-۵ مقایسه آهنگ پراکندگی میان‌نواری و بین‌نواری
۷۰ ۳-۶ محاسبه پارامترهای رسانندگی
۷۰ ۳-۶-۱ سرعت الکترون در زیرلایه
۷۲ ۳-۶-۲ تکانه فرمی الکترون در زیرلایه lm
۷۴ ۳-۷ رسانندگی نانولوله در دمای صفر
۷۷ ۳-۸ رسانندگی نانولوله در دمای محدود
۸۳ نتایج
۹۰ ضمیمه
۹۴ منابع و مأخذ

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ ایزومرهای ساخته شده از کربن..... ۶
- جدول ۲-۱ نسبت جرم مؤثر در کمینه اولین زیرنوار بر جرم الکترون..... ۳۲
- جدول ۳-۱ پارامترهای اساسی نانولوله‌های کربنی. ستون اول سمت چپ بردار کایرال و دیگر
ستون‌ها به ترتیب قطر و گاف نواری را نشان می‌دهند..... ۳۳
- جدول ۱-۳ مشخصات نانولوله کربنی تک‌جداره انتخاب شده. ۶۱
- جدول ۲-۳ مشخصات ساختار و سلول واحد نانولوله‌های کربنی..... ۶۷

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ فلورن C_{60} ۴
- شکل ۲-۱ ساختارهای کربن. الف) ساخت نانولوله‌های کربنی از یک صفحه گرافیتی ب) ساختار نانولوله‌ها ج) یک مولکول فلورن (C_{60}) ۸
- شکل ۳-۱ تعریف بردارهای کایرال در شبکه شش ضلعی ۹
- شکل ۴-۱ طبقه‌بندی نانولوله‌های کربنی. الف: نانولوله زیگزاگ (۵۰ و ۵)،
ب: نانولوله آرمچیر (۵۵ و ۵)، ج: نانولوله نامتقارن (۵۲ و ۵) [۸] ۱۲
- شکل ۵-۱ نمایی از دستگاه تولید کننده نانولوله به روش قوس الکتریکی [۱۱] ۱۵
- شکل ۶-۱ نمایی از سنتز نانولوله کربنی به روش CVD [۱۳] ۱۶
- شکل ۷-۱ فضای حقیقی شبکه گرافن. خط چین سلول واحد را نشان می‌دهد.
بردارهای a_1 و a_2 بردارهای اولیه شبکه گرافن هستند ۲۰
- شکل ۸-۱ ساختار نواری گرافن (الف) در یک ناحیه وسیع، (ب) در نزدیکی منطقه اول بریلوئن ۲۳
- شکل ۹-۱ منحنی‌های تراز و نقاط فرمی در گوشه‌های منطقه بریلوئن ۲۴
- شکل ۱۰-۱ محل برخورد نوارهای رسانش و ظرفیت در صفحه تراز فرمی ۲۴
- شکل ۱۱-۱ نانولوله با بردار کایرال (۴ و ۲). بردار C روی محیط نانولوله و بردار انتقال T در راستای طول نانولوله قرار گرفته و عمود بر بردار کایرال است [۲۹] ۲۵
- شکل ۱۲-۱ (الف) قسمتی از یک نانولوله کربنی. (ب) سلول واحد زیگزاگ.
(ج) سلول واحد نانولوله دسته‌صندلی [۲۹] ۲۶
- شکل ۱۳-۱ انواع مختلف نانولوله و توزیع رسانایی یا نیم‌رسانایی آنها برحسب بردار کایرال [۳۱] ۲۸
- شکل ۱-۲ ساختار صفحه گرافن. نمایش بردارهای کایرال در شبکه شش ضلعی ۳۸

- شکل ۲-۲- موقعیت ناخالصی و نانولوله در دستگاه مختصات ۳۹
- شکل ۲-۲ مولکول آمونیم در دو حالت مختلف [۳۶]. ۴۰
- شکل ۳-۲ مولکول روی سطح نانولوله. سمت چپ: حالت ON، سمت راست: حالت OFF. ۴۰ .
- شکل ۱-۳ نوارهای انرژی نانولوله نیم‌رسانای (۱۷ و ۰). ۶۰
- شکل ۲-۳ نوارهای انرژی نانولوله‌های (الف): فلزی (۷ و ۷) (ب): کایرال (۴ و ۲). ۶۰
- شکل ۳-۳ پتانسیل اعمالی بر نانولوله به وسیله با ناخالصی بر حسب فاصله در طول محور نانولوله، Z برای فواصل زاویه‌ای مختلف. ۶۲
- شکل ۴-۳ نسبت رسانایی نانولوله در حالت دور و نزدیک بر حسب انرژی فرمی. ۶۳
- شکل ۵-۳ (الف) و (ب): به ترتیب تغییرات تکانه انتقالی نانولوله آرمچیر و زیگزاگ بر حسب عدد کوانتومی k. ۶۴
- شکل ۶-۳ (الف) و (ب): به ترتیب تغییرات سه‌بعدی نانولوله آرمچیر و زیگزاگ بر حسب عدد کوانتومی k و شماره زیرنوار n. ۶۴
- شکل ۷-۳ آهنگ پراکندگی الکترون ناشی از وجود ناخالصی در نانولوله آرمچیر (۱۷ و ۱۷) با شعاع $R=1.31\text{nm}$ ۶۵
- شکل ۸-۳ آهنگ پراکندگی الکترون ناشی از وجود ناخالصی در نانولوله زیگزاگ (۱۷ و ۰) با شعاع $R=0.7\text{nm}$ ۶۶
- شکل ۹-۳ نانولوله‌های (۱۷ و ۰)، (۱۰ و ۱۰) و (۱۲ و ۸) که دارای قطر یکسانی هستند. کوچکترین ابر یاخته آنها با رنگ تیره مشخص شده است. ۶۷
- شکل ۱۰-۳ آهنگ پراکندگی الکترون ناشی از وجود ناخالصی در نانولوله زیگزاگ (۱۹ و ۰) با شعاع $R=0.8\text{nm}$ ۶۸
- شکل ۱۱-۳ آهنگ پراکندگی میانواری الکترون ناشی از وجود ناخالصی در نانولوله آرمچیر (۱۷ و ۱۷). ۶۹
- شکل ۱۲-۳ مقایسه آهنگ پراکندگی میانواری و بین نواری. ۷۰
- شکل ۱۳-۳ سرعت الکترون در زیرلایه m بر حسب انرژی فرمی برای نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷]. ۷۱
- شکل ۱۴-۳ سرعت الکترون در زیرنوار m برای نانولوله (الف): زیگزاگ [۰ و ۱۷] با شعاع $R=7\text{nm}$ ، (ب): زیگزاگ [۰ و ۵] با شعاع $R=2\text{nm}$ ۷۲

- شکل ۱۵-۳ تکانه فرمی الکترون (الف): در زیرلایه های مختلف (ب): برحسب انرژی فرمی. ۷۳
- شکل ۱۶-۳ رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] برحسب انرژی فرمی. ۷۴
- شکل ۱۷-۳ رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۰] برحسب انرژی فرمی. ۷۵
- شکل ۱۸-۳ رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] برحسب انرژی فرمی برای مقادیر مختلف ناخالصی. ۷۶
- شکل ۱۹-۳ رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] برحسب غلظت ناخالصی. ۷۷
- شکل ۲۰-۳ وابستگی دمایی رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] برحسب انرژی فرمی در دمای $T=400^{\circ}C$ ۷۸
- شکل ۲۱-۳ نمودار لگاریتمی رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] در دمای $T=400^{\circ}C$ ۷۹
- شکل ۲۲-۳ وابستگی دمایی رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] برحسب انرژی فرمی در دماهای مختلف. ۸۰
- شکل ۲۳-۳ نمودار لگاریتمی وابستگی دمایی رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] برحسب انرژی فرمی در دماهای مختلف. ۸۰
- شکل ۲۴-۳ نمودار لگاریتمی وابستگی دمایی رسانندگی نانولوله زیگزاگ [۰ و ۱۷] برحسب دما غلظت ناخالصی مختلف. ۸۰
- الف: $n_s=10^{21}$ ، ب: $n_s=10^{20}$ ۸۱

فصل اول

مقدمه‌ای بر فیزیک نانولوله‌های کربنی

۱-۱ مقدمه

ظهور فناوری نانو، سرآغاز تحولات و پیشرفت‌های بزرگی در زمینه ی علوم و صنایع گوناگون بوده است. یکی از ساختارهای مشهور نانویی، نانولوله‌های کربنی می‌باشد که با توجه به خواص منحصر به فرد مکانیکی، الکترونیکی، حرارتی و نوری‌شان، می‌توان از آن‌ها در صنایع مختلف بهره برد و با آشنایی با خواص و روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی گام‌های بلندی در جهت پیشرفت و توسعه این صنایع برداشت.

دانشمندان برای تولید نانولوله‌های کربنی از روش‌های مختلفی چون تخلیه قوس الکتریکی^۱، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی^۲ و تبخیر لیزری^۳ استفاده می‌کنند. با استفاده از این روش‌ها، امروزه تولید این مواد در برخی از کشورها به حد نیمه‌صنعتی رسیده است.

این مواد مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی دارند و از پایداری گرمایی بالایی برخوردارند. از آنجایی که الکترون‌ها می‌توانند در راستای محور نانولوله‌های کربنی منتقل شوند، این مواد در راستای محور خود رسانای الکتریسیته و گرما هستند. نانولوله‌های کربنی از لحاظ شیمیایی فعال هستند، بنابراین می‌توانند کاتالیزورهای خوبی باشند. آنها خاصیت موینگی بالایی دارند و می‌توانند گازها و مایعات را در خود جای دهند. داشتن خواص متنوع و منحصر به فرد سبب شده نانولوله‌های کربنی کاربردهای بی‌شماری داشته باشند.

۲-۱ تاریخچه نانولوله‌های کربنی

در سال ۱۹۶۰، مشاهده لوله‌های استوانه‌ای کربنی توسط باکون^۴ گزارش شد [۱]. در سال ۱۹۸۵، یک مولکول جدید، ساخته شده از اتم‌های کربن معروف به فلورن^۵ C₆₀ کشف شد. فلورن

¹ Arc Discharge

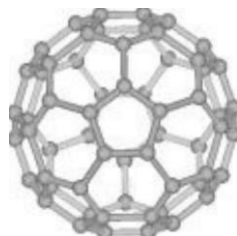
² Chemical Vapor Deposition

³ Laser ablation

⁴ Bacon

⁵ fullerene

یک مولکول بسته با اتم‌های کربن چندوجهی کروی یا تقریباً کروی است، که شامل دوازده حلقه پنج وجهی و بیست حلقه شش وجهی است [۲] (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ فلورن C₆₀.

در سال ۱۹۹۱ ایجیما^۱ در حالی که مشغول کار بر روی فلورن‌ها بود، موفق به کشف نانولوله‌های کربنی، که به شکل چندین لوله هم‌محور بودند، شد [۳]. کار بر روی نانولوله‌ها ادامه داشت تا این که دو سال بعد همین گروه نانولوله‌هایی را که فقط شامل یک لوله بودند مشاهده کردند [۴]، که نانولوله تک دیواره نامیده^۲ شدند. در سال ۲۰۰۶، مارک مونتیکوکس^۳ و ولادیمیر کوزنتسوف^۴ در مقاله‌ای در نشریه کربن به بیان مبدأ و منشأ نانولوله‌ها پرداختند.

۳-۱ فیزیک نانولوله‌های کربنی

ویژگی‌هایی از اتم کربن که تشکیل دهنده نانولوله است عبارتند از [۵]:

۱-۳-۱ هیبریداسیون^۵

یکی از ویژگی‌های متفاوت اتم کربن پیکربندی‌های ممکن زیادی است که در ترازهای الکترونیکی دارد که تحت عنوان هیبریداسیون اوربیتال‌های اتمی شناخته می‌شوند. هیبریداسیون یکی از با اهمیت‌ترین مواردی است که در مورد خانواده مواد کربنی وجود دارد.

کربن ششمین عنصر از جدول تناوبی است و در بالای گروه ۴ قرار گرفته است. هر اتم کربن^۶ الکترون دارد که اوربیتال‌های اتمی $1s^2$ ، $2s^2$ ، $2p^2$ را اشغال کرده‌اند. اوربیتال $1s^2$ شامل دو

¹ Iijima

² Single Walled Carbon Nanotube

³ Marc Monthiox

⁴ Vladimir Kuznetsov

⁵ Hybridation

الکترون با پیوند قوی بوده و الکترون‌های هسته نامیده می‌شوند. چهار الکترون در اوربیتال‌های $2s^2$ و $2p^2$ که با پیوندهای ضعیفتری هستند، الکترون ظرفیت نامیده می‌شوند. در فاز کریستالی الکترون‌های ظرفیت به اوربیتال‌های $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ ، $2p_z$ ارتقا می‌یابد که در شکل‌دهی پیوندهای کووالانسی در مواد کربنی مهم هستند. تفاوت انرژی بین سطوح انرژی بالاتر از $2p$ و پایین‌تر از سطح $2s$ در کربن در مقایسه با انرژی پیوندهای شیمیایی کوچک است و عمل موج الکترونیکی برای این چهار الکترون می‌تواند به آسانی آن‌ها را با یکدیگر ترکیب کند.

از این‌رو ارتقای الکترون از اوربیتال‌های اتمی $2s$ و سه اوربیتال $2p$ به این دلیل است که انرژی پیوند اتم کربن با اتم‌های همسایه آن را افزایش دهد. این ترکیب از اوربیتال‌های اتمی $2s$ و $2p$ هیبریداسیون نامیده می‌شود. از سوی دیگر ترکیبی از یک الکترون $2s$ با الکترون‌های $2p^n$ [n=1,2,3] هیبریداسیون sp^n نامیده می‌شود. در کربن، سه هیبریداسیون ممکن است اتفاق افتد: sp ، sp^2 ، sp^3 . دیگر عناصر گروه چهار از قبیل Si و Ge، ابتدا هیبریداسیون sp^3 را نشان می‌دهند. کربن با Si و Ge متفاوت است به طوری که کربن به جز اوربیتال‌های اتمی داخلی، اوربیتالی ندارد و در صورت عدم وجود اوربیتال‌های داخلی مجاور، برای آسان کردن هیبریداسیون فقط اوربیتال‌های ظرفیت s و p کربن درگیر می‌شوند. عدم هیبریداسیون sp و sp^2 در Si و Ge ممکن است به دلیل فقدان مواد آلی در این دو عنصر باشد.

۱-۳-۲ ایزومرهای کربن

هیبریداسیون sp^n نه تنها برای مشخص کردن ابعاد مولکول‌های بر پایه کربن است بلکه برای مشخص نمودن ابعاد جامدهای پایه کربن نیز لازم است که دارای ایزومرهای با ابعاد صفر تا سه بعدی است که در جدول (۱-۱) نشان داده شده است. در اینجا ساختارهای ممکن از مواد کربنی که در فاز جامد دارای رابطه نزدیکی با هیبریداسیون sp^n هستند معرفی خواهند شد.

جدول ۱-۱ ایزومرهای ساخته شده از کربن.

ابعاد	۰ بعدی	۱ بعدی	۲ بعدی	۳ بعدی
ایزومر	فلورن C60	کربین نانولوله	فیبر گرافیت	الماس بی شکل
چگالی هیبریداسیون [g/cm ³]	Sp ² 1.72	Sp ² (Sp) 1.2-2 2.68-3.13	Sp ² 2.26	Sp ³ 3.515 2-3
طول پیوند [A ⁰]	1.40(C=C) 1.46(C-C)	1.44(C=C)	1.42(C=C) 1.44(C=C)	1.54(C-C)
خواص الکترونیکی	نیمه هادی Eg=1.9ev	فلزی یا نیمه- هادی	نیمه فلز	عایق Eg=5.47ev

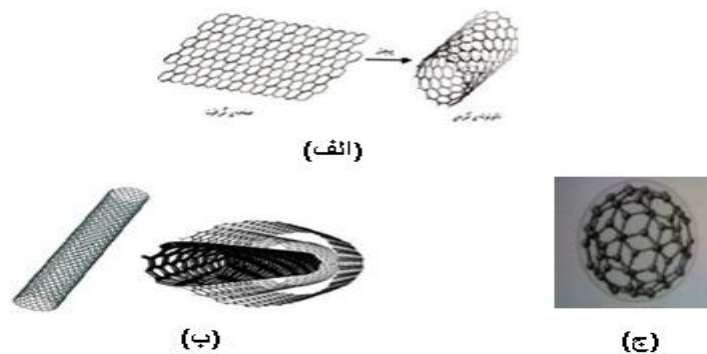
در هیبریداسیون sp^n ، هر اتم کربن از $(n+1)$ پیوند سیگما تشکیل شده است. این پیوندهای سیگما یک اسکلت بندی برای ساختار کلی n بعدی می سازند. در هیبریداسیون sp ، دو پیوند σ فقط یک ساختار زنجیری یک بعدی می سازند که کربین نامیده می شود. از پیوند این زنجیرهای کربین، یک جامد سه بعدی تشکیل می شود. در هیبریداسیون sp^3 ، چهار پیوند سیگما، یک تتراهیدرین منظم را ایجاد می کنند که برای تشکیل یک ساختار سه بعدی که الماس^۱ نامیده می شود، لازم است.

¹ Diamond

جالب توجه است که هیبریداسیون sp^2 که یک ساختار تخت در گرافیت دوبعدی و همچنین یک ساختار محلی تخت در پلی هدرال‌های (چندوجهی‌ها) بسته (0D) از خانواده فلورن ایجاد می‌کند، در سیلندرهای یک ساختار یک‌بعدی (1D) تشکیل می‌دهد که نانولوله‌های کربنی نامیده می‌شوند. نانولوله‌های کربنی در ارتباط نزدیک با فیبرهای کربنی هستند، که مواد یک بعدی ماکروسکوپی می‌باشند، و از خصوصیات آن‌ها متناسب بودن طول پیوند با قطر آن‌ها می‌باشد. یک فیبر کربن اگر چه شامل لایه‌های کربنی زیادی می‌باشد و به طور میکروسکوپی است، اما ویژگی‌های الکترونیکی را که اغلب دوبعدی هستند، به خوبی نشان می‌دهد. گرافیت بدون شکل که عمدتاً شامل هیبریداسیون sp^2 می‌شود، یک گرافیت با مرزبندی تصادفی از قطعات لایه‌ای گرافیتی است. به دلیل نیروی ضعیف موجود بین دو لایه گرافیت این لایه‌ها می‌توانند نسبتاً راحت به هر طرفی حرکت کنند از این‌رو به صورت یک جامد لغزان شکل می‌گیرند. با توجه به این مطلب گرافیت بی‌شکل می‌تواند رفتاری شبیه به ماده دوبعدی داشته باشد. تحت شرایط محیطی و در فرم حجمی، فاز گرافیت با پیوندهای شش گوشه‌ای و دولایه قوی، حالت ثابتی از کربن است.

۴-۱ ساختار مولکولی نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی بعد از الماس، گرافیت و فلورن، چهارمین حالت ساختاری کربن می‌باشد. یک نانولوله ایده‌آل می‌تواند مثل یک شبکه شش ضلعی از اتم‌های کربن تثبیت شده باشد و نیز می‌تواند به فرم سیلندر یکپارچه پیچیده شود (شکل ۱-۱ الف، ب و ج). نانولوله‌های تک جداره می‌توانند به عنوان اساس ساختارهای سیلندری باشند. این فرم از بلوک‌های ساختمانی از نانو لوله‌های چند جداره و صف‌های منظم نانولوله‌های تک جداره، ropes نامیده می‌شوند.



شکل ۱-۲ ساختارهای کربن. الف) ساخت نانولوله‌های کربنی از یک صفحه گرافیتی (ب) ساختار نانولوله-

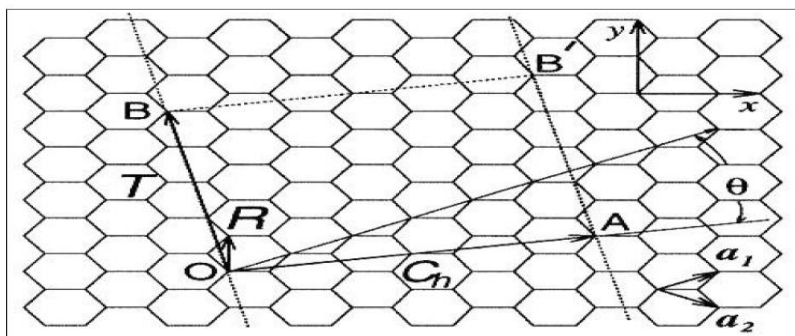
ها (ج) یک مولکول فلورن (C_{60}).

چون نانولوله‌های کربنی از شبکه‌های شش ضلعی ساخته شده‌اند، شامل یک هیبریداسیون sp^2 می‌باشند. از میان ۴ الکترون ظرفیت از اتم‌های کربن ۳ الکترون نخست متعلق به اوربیتال سیگما و دارای انرژی ۲.۵- زیر تراز فرمی هستند. بنابراین آن‌ها نمی‌توانند در هدایت انرژی اثر داشته باشند. چهارمین الکترون ظرفیت از آن‌جا که در تراز π جای گرفته است و اندکی زیر تراز فرمی است برای کنترل خصوصیات هدایت و خواص انتقالی پیش‌بینی شده است و با باند ظرفیت از دیگرام انرژی مطابقت دارد. اوربیتال ضد پیوندی π اندکی بالای تراز فرمی است که با باند هدایت در دیگرام انرژی مطابقت دارد.

۱-۵ بردار کایرال^۱

ساختار نانولوله کربنی تک جداره به جز کلاهک روی دو پایانه، با یک بردار به صورت یک شبکه شش ضلعی که معمولاً honey comb نامیده می‌شود، مشخص شده است. بردار کایرال با یک بخش از نانولوله که عمود بر محور لوله است، مطابقت دارد [۵]. در شکل ۱-۳ که شبکه شش ضلعی گسترده شده از نانولوله نشان داده شده است OB در جهت محور نانولوله است و OA با بردار کایرال، C_h مطابقت دارد. بردار OB بردار دیگری را که بردار انتقال T نامیده می‌شود، تعیین می‌کند. مستطیل ایجاد شده توسط بردار کایرال C_h و بردار انتقال T به صورت مستطیل OAB'B در شکل ۱-۳ سلول واحدی برای نانولوله نامیده می‌شود.

¹ Chiral vector



شکل ۳-۱ تعریف بردارهای کایرال در شبکه شش ضلعی.

بردار کایرال نانولوله توسط رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1-1)$$

که n و m اعداد صحیح هستند ($0 < |m| < n$) و a_1 و a_2 بردارهای واحد از شبکه شش ضلعی می‌باشند.

در شکل ۳-۱، a_1 و a_2 با استفاده از مختصات کارتزین (y, x) مشخص می‌شوند:

$$\begin{aligned} a_1 &= \left(\frac{3}{2} a_{cc}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{cc} \right) \\ a_2 &= \left(\frac{3}{2} a_{cc}, -\frac{\sqrt{3}}{2} a_{cc} \right) \end{aligned} \quad (2-1)$$

که a_{cc} طول پیوند اتم‌های کربن است که برای گرافیت این مقدار برابر با $1.42A^0$ می‌باشد و این مقدار اغلب برای نانولوله‌ها استفاده می‌شود. اما $a_{cc}=1.44A^0$ برای نانولوله‌ها مناسب‌تر است و بستگی به انحنای بیشتر، اندکی بزرگ‌تر از این مقدار پیشنهاد شده است. با برابر قرار دادن معادلات a_1 و a_2 ، طول a_1 و a_2 یا به عبارتی $|a_1|$ و $|a_2|$ برابر $a = \sqrt{3}a_{cc}$ به دست می‌آیند. بنابراین، a طول واحد و همچنین ثابت شبکه است. از این‌رو می‌توانند براساس ثابت شبکه بیان شوند:

$$\begin{aligned} a_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a \\ a_2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a \end{aligned} \quad (3-1)$$

بر اساس رابطه (۴-۱) طول بردار کایرال وابسته به طول نانولوله است:

$$L = |C_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (۴-۱)$$

زاویه بین بردارهای C_h و a_1 زاویه کایرال نامیده می‌شود. این زاویه بیانگر کجی زاویه شش ضلعی در مقایسه با جهت محور نانولوله است و با تقارن حلقوی مشخص می‌شود. زاویه θ از درون

معادلات C_h و a_1 به دست می‌آید و $\cos\theta$ طبق رابطه ۵-۱ بیان می‌شود:

$$\cos\theta = \frac{C_h \cdot a_1}{|C_h||a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (۵-۱)$$

بنابراین با توجه به رابطه ۶-۱ زاویه θ چنین بدست می‌آید:

$$\theta = \tan^{-1}\left[\frac{\sqrt{3m}}{2n + m}\right] \quad (۶-۱)$$

قطر لوله، نیز با استفاده از فرمول ۷-۱ محاسبه می‌شود:

$$d_1 = \frac{L}{\pi} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (۷-۱)$$

و بردار انتقالی T ، که عمود بر بردار کایرال است، چنین بیان می‌شود (رابطه ۸-۱):

$$T = [(2m + n)a_1 - (2n + m)a_2]/d_R \quad (۸-۱)$$

طول T ، طول واحد شبکه در راستای جهت محور نانولوله است و با توجه به رابطه ۹-۱ بدست می‌آید:

$$T = \frac{\sqrt{3}C_h}{d_R} = 3a_c - c\sqrt{n^2 + nm + m^2}/d_R$$

$$d_R = \begin{cases} d & \text{if } n - m \text{ is not a multiple of } 3d \\ 3d & \text{if } n - m \text{ is a multiple of } 3d \end{cases} \quad (۹-۱)$$

اینجا d بزرگ‌ترین مقسوم علیه مشترک (n,m) است. تعداد شش ضلعی در یک سلول واحد هم با معادله ۱۰-۱ به دست می‌آید:

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (10-1)$$

در شکل ۳-۱ جهت بعضی از بردارهای کایرال با مقادیر مختلف (n,m) نشان داده شده است.

۶-۱ طبقه‌بندی نانولوله‌های کربنی از لحاظ شکل ظاهری

مطالعات خواص الکترونی نانولوله‌های تک‌جداره کربنی پیش‌بینی کرده که این نوع از نانولوله‌ها بسته به پارامترهای ساختاریشان می‌توانند فلز یا نیم‌رسانا باشند [۷]. یک لایه گرافیت در نظر می‌گیریم. اتم‌های آن را با مختصات (m,n) مکان‌یابی می‌کنیم که n مربوط به ستون اتم‌ها و m مربوط به ردیف اتم‌ها است.

۱-۶-۱ نانولوله زیگزاگ^۱

اگر اتم $(0,0)$ روی یکی از اتم‌های $(n,0)$ قرار بگیرد، نانولوله زیگزاگ تشکیل می‌شود و در انتها در راستای افق یک خط زیگزاگ شکسته دور تا دور نانولوله شکل می‌گیرد.

۲-۶-۱ نانولوله دسته‌صندلی (آرمچیر)^۲

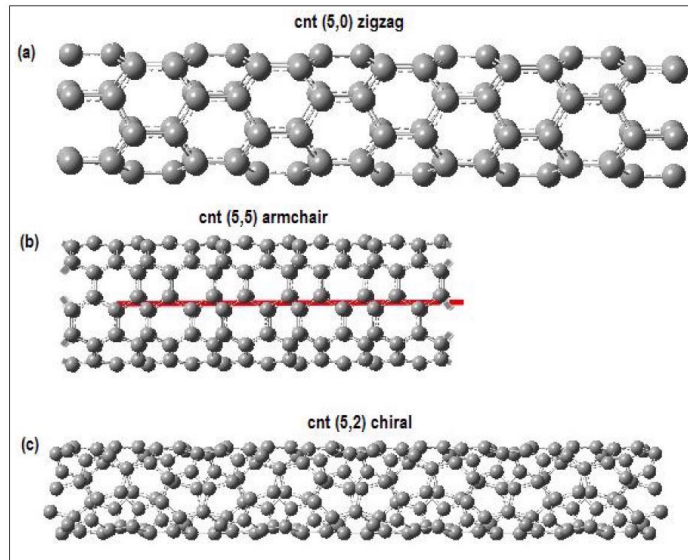
در صورتی که اتم ابتدایی و اتمی که در وضعیت ۴۵ درجه نسبت به آن قرار دارند روی هم قرار بگیرند نانولوله دسته‌صندلی شکل می‌گیرد. در این حالت می‌توانیم بین این دو اتم یک خط مستقیم رسم کنیم که معادله آن $m=n$ است. یعنی شماره ستون و ردیف هر یک از آن‌ها با هم برابر است.

¹ Zigzag nanotube

² Armchair nanotube

۱-۶-۳ نانولوله نامتقارن (کایرال)^۱

این حالت مانند نانولوله دسته صندلی است با این تفاوت که اتم انتهایی دارای m و n برابر نیستند و در انتها دور تا دور نانولوله یک مجموعه‌ای از صندلی‌ها که نسبت به افق مایل هستند، شکل می‌گیرد.



شکل ۴-۱ طبقه بندی نانولوله های کربنی. الف: نانولوله زیگزاگ (۵و۰)، ب: نانولوله آرمچیر (۵و۵)، ج:

نانولوله نامتقارن (۵و۲) [۸].

به‌طور کلی، یک سوم نانولوله‌های کربنی فلزی و دو سوم آن‌ها نیم‌رسانا هستند [۹].

۱-۷ خواص نانولوله‌ها

۱-۷-۱ واکنش پذیری شیمیایی

به دلیل وجود انحنا و قوسی شکل بودن سطح CNT، آن‌ها واکنش‌پذیری بهتری در مقایسه با صفحه گرافیتی دارند. واکنش‌پذیری نانولوله‌های کربنی مستقیماً به بهم ریختن توازن اوربیتال π آن‌ها که اثر انحنای سطحی ایجاد می‌شود، بستگی دارد. بنابراین، باید بین جداره (بدنه) و

¹ Chiral nanotube

درپوش نانولوله تمایز قائل شد. به همین دلیل نانولوله‌های با قطر کمتر، از واکنش‌پذیری بیش‌تری برخوردارند. تعدیل شیمیایی پیوندهای کووالانسی در جداره یا درپوش نیز امکان‌پذیر است. به‌عنوان مثال، قابلیت حل‌پذیری نانولوله‌های کربنی در حلال‌های مختلف را می‌توان به این ترتیب کنترل کرد.

۱-۷-۲ استحکام و مقاومت

نانولوله‌های کربنی، هم از نظر مقاومت کششی و هم از نظر ضریب کشسانی، یکی از محکم‌ترین موادی‌اند که تاکنون شناخته شده‌اند. این استحکام برگرفته از پیوندهای کووالانسی sp^2 بین اتم‌های کربن است. به‌عنوان مثال نیروی لازم برای شکستن یک نانولوله‌ی کربنی چند برابر نیرویی است که برای شکستن یک قطعه فولاد با ضخامتی معادل یک نانولوله احتیاج داریم. پیوندهای بین اتمی در نانولوله‌ها علاوه بر ایجاد استحکام بالا، شکل‌پذیری آسان و حتی پیچش را در آن‌ها میسر می‌سازد. در حالی که فولاد تنها در برابر نیروهای کششی دارای مقاومت است و برای پیچش انعطاف‌پذیری لازم را ندارد.

۱-۷-۳ خواص حرکتی

نانولوله‌های چند جداره^۱، نانولوله‌های هم‌محوری‌اند که دقیقاً داخل یکدیگر قرار گرفته‌اند و دارای خاصیتی برجسته‌اند. به این ترتیب که یک نانولوله در هسته مرکزی می‌تواند درون لوله بیرونی، بدون هیچ اصطکاکی بلغزد و یک یاتاقان خطی و یا چرخشی ایده‌آل اتمی را به‌وجود می‌آورد. این، یکی از اولین مثال‌های واقعی نانو فناوری مولکولی است.

۱-۷-۴ خواص الکتریکی

به دلیل تقارن و ساختار منحصر به فرد گرافیت، خواص الکتریکی نانولوله‌ها به‌شدت تحت تأثیر ساختار نانولوله است. بسته به بردار کایرال آن‌ها، نانولوله‌های کربنی با قطری کم می‌توانند نیمه‌هادی یا فلزی باشند. تفاوت در هدایت الکتریکی به دلیل ساختمان مولکولی آن‌هاست که

¹ Multi-walled carbon nanotube