بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷

فرآوری نانولوله های کربنی تک دیواره به روش کندگی لیزری

فاطمه کاظمی زاده و رسول ملک فر

بخش فیزیک دانشگاه تربیت مدرس

f.kazemizadeh@modares.ac.ir

malekfar@modares.ac.ir

چکیده – نانولوله های تک دیواره (SWNT) با روش کندگی لیزری و با استفاده از یک لیزر پالسی پرتوان Ce:Nd:YAG فرآوری شد. تصاویر میکروسکوپ FESEM نشان‌دهنده تشکیل نانولوله‌هایی با خلوص بالا هستند. نسبت بسیار کوچک شدت باند D به G در طیف رامان این نمونه‌ها خلوص بالای SWNT ها را تایید می‌کند. همچنین وجود مد تنفسی RBM و شکافتگی آن نشانه تشکیل SWNT های نیمه رسانا است. قطر نانولوله‌ها با استفاده از محل مد RBM در طیف رامان و همچنین با استفاده از تصاویر میکروسکوپ TEM بدست آمد که بین ۱/۲ تا ۱/۳ nm می‌باشد.

کلید واژه- نانولوله کربنی تک دیواره، کندگی لیزری، طیف سنجی رامان، لیزر پرتوان

Single Wall Carbon Nanotube Synthesis by laser ablation method

Fatemeh Kazemizadeh and Rasoul Malekfar
Tarbiat Modares University f.kazemizadeh@modares.ac.ir
Tarbiat Modares University malekfar@modares.ac.ir

Abstract- Single wall carbon nanotubes were synthesized using laser ablation method in vacuum. A high power Ce:Nd:YAG laser was used for this goal. FESEM microscopy showed the formation of high pure carbon nanotubes. Moreover, the small amount of D to G intensity in Raman spectrum and the existence of RBM mode show the formation of semiconductor SWNTs. The diameter of SWNTs was calculated using the wavenumber of RBM mode in Raman spectrum. The results showed that SWNTs are 1/3 nm in diameter that TEM microscopy conforms it.

Keywords: Single wall carbon nanotube, laser ablation, Raman spectroscopy, High power laser.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

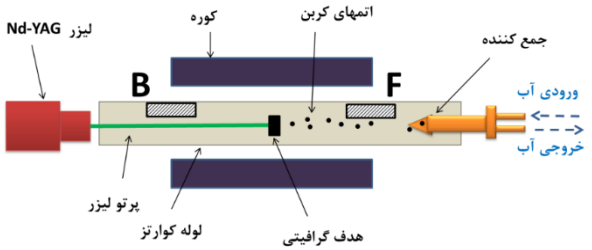
مقدمه

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره یکی از آلوتروپ‌های کربن بشمار می‌روند که برای اولین بار در سال ۱۹۹۳ توسط پروفسور ایجیما کشف شد [۱] و سپس در سال ۱۹۹۵ برای اولین بار توسط دکتر سمالی با روش کندگی لیزری فرآوری شد [۲]. ویژگی‌های منحصر به فرد این ماده سبب شد کاربردهای فراوانی را در حوزه های مختلف به خود اختصاص دهد. همچنین روش کندگی لیزری در تولید این ماده، به سبب تولید محصول بسیار خالص و باکیفیت، بسیار مورد توجه می باشد. یکی از چالش‌های مطرح در این روش کاهش توان لیزر و انرژی صرف شده برای فرآوری نانولوله های کربنی و افزایش محصول است. در این خصوص راهکارهای مختلفی ارائه شده است که با توجه به هدف تولید، می‌توان از هرکدام از آنها بهره برداری کرد. در این پژوهش با استفاده از روش کندگی لیزری نانولوله‌های کربنی تک دیواره فرآوری شده و سپس با استفاده از آزمایش‌های مشخصه‌یابی ویژگی‌های مواد فرآوری شده مشخصات آنها بدست آمده است. راهکارهای بهینه‌سازی محصول در گزارشات بعد ارائه خواهد شد.

چیدمان آزمایش کندگی لیزری در خلاء

برای انجام آزمایش از یک کوره ۱۲۰۰ درجه تیوبی به قطر ۶ سانتی‌متر و طول ۴۶ سانتی‌متر استفاده شد. لوله کوارتز به قطر ۵ و طول ۸۰ سانتی‌متر در داخل کوره قرار داده شد و در یک سر آن لوله مسی بعنوان جمع‌کننده تعبیه گردید. با استفاده از پمپ آب و با عبور جریان آب، جمع‌کننده خنک نگه داشته شد. از کوارتز تخت برای ورود پرتو لیزر به داخل لوله کوارتز استفاده شد. برای کنترل شارش[۱] گاز، یک روتامتر قبل از شیر خلاء قرار داده شد. جریان گاز تا نزدیک هدف گرافیتی هدایت شده و فشار داخل محفظه با گیج خلاء و شیر سوزنی کنترل شد.

قرصهای گرافیتی بعنوان هدف[۲] تهیه و در پایه‌ای از جنس کوارتز، در وسط کوره تعبیه شد. طرح واره کلی از چیدمان آزمایش در شکل ۱ ترسیم شده است. با تابش پرتو لیزر بر روی هدف گرافیتی، اتمهای کربن از آن کنده شده و با گاز آرگون که با فشار مشخص در داخل محفظه جریان دارد بر روی جمع‌کننده جمع می‌شوند. محصولات تولید شده علاوه بر جمع‌کننده، بر روی دیواره محفظه نیز جمع می‌شود که این قسمتها در شکل با F و B نشان داده شده است.



شکل ۱: طرح واره چیدمان آزمایش کندگی لیزری در محیط خلاء. سطح مقطع کوره، لوله کوارتز، مسیر لیزر، هدف گرافیتی، جمع‌کننده و همچنین خروجی آب سرد برای خنک نگه داشتن جمع‌کننده در شکل نمایش داده شده است. F و B نشان‌دهنده محل جمع شدن نانولوله‌های کربنی بر روی دیواره محفظه کوارتز می‌باشد.

[۱] flow

[۲] target

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

تهیه هدف گرافیتی

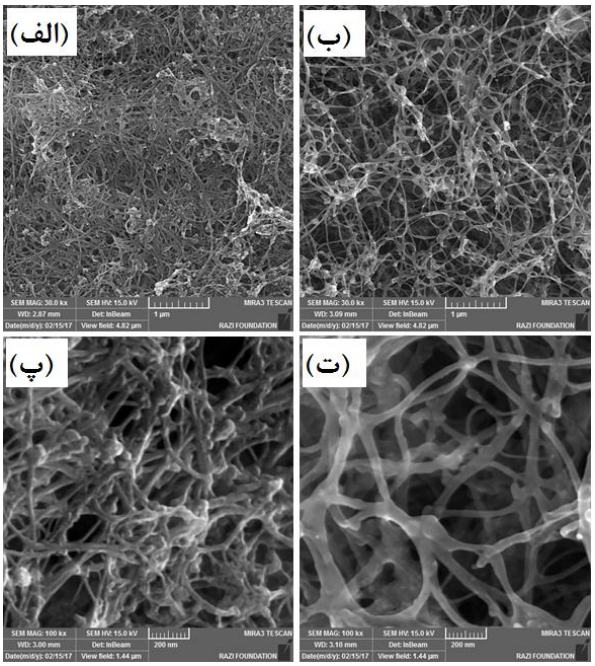
هدف گرافیتی که به نوعی بعنوان پیش ماده در این روش عمل می‌کند از مخلوط پودر گرافیت با کاتالیست فلز تهیه شده و سپس پرس می‌شود. در اینجا از پودر نیکل بعنوان کاتالیست و از دستگاه پرس هیدرولیک برای پرس قرص استفاده شد. همچنین با انجام آزمایش استحکام قرصهای تحت فشار در بازه‌های زمانی متفاوت، نتیجه گرفته شد که قرصهایی که در زمانهای طولانی ۴ الی ۵ ساعته تحت فشار هستند بهترین عملکرد را دارند. همچنین از پرس گرم و آسیاب پودر گرافیت قبل از پرس برای بهبود کیفیت قرص‌ها استفاده شد.

شرایط آزمایش

لیزر بکار رفته در این آزمایش یک لیزر Ce:Nd:YAG پالسی بود. آزمایش در طول‌موج ۱۰۶۴ nm یعنی مد اصلی لیزر انجام شد. انرژی لیزر برابر با ۴۸۰ mJ در هر پالس و نرخ تکرار آن روی ۱۰ Hz تنظیم شد. دمای کوره ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، و فشار داخل محفظه با شارش جریان گاز ۱۵۰ sccm در ۵۰۰ mbar ثابت نگه داشته شد. که طبق تحقیقات [۳] بهترین مقادیر برای جریان و فشار از همین مرتبه می‌باشد. پرتو لیزر با عدسی محدب با فاصله کانونی ۵۰ cm که در طول‌موج ۱۰۶۴ nm لایه ضدبازتاب داشت بر روی هدف کانونی شد. با توجه به اینکه مساحت لکه روی هدف برای طول‌موج ۱۰۶۴ nm برابر ۷ mm^2 بود، چگالی انرژی سطحی (فلوئنس) لیزر برابر با ۱۰/۳ J/cm^2 می‌باشد. این مقدار در محدوده مناسب فرآوری نانولوله‌های کربنی قرار داشته و از حد بحرانی (که بالاتر از آن دیگر نانولوله‌ای تولید نمی شود) فراتر نمی‌رود [۴]. همچنین مدت زمان تابش لیزر ۲۰ دقیقه می باشد. پس از فرآوری نانولوله ها قسمتی از آن با استفاده از حرارت‌دهی تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد در مجاورت هوا خالص‌سازی شد.

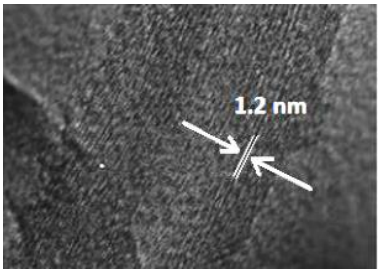
مشخصه یابی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره

در شکل ۲ تصاویر FESEM نانولوله‌های کربنی فرآوری شده قبل و بعد از فرآیند خالص‌سازی نمایش داده شده است. قسمت a و b تصاویر شکل ۲ نانولوله‌های کربنی با بزرگنمای ۳۰ هزار برابر، و در قسمت c و d با بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر را نشان می‌دهد.



شکل ۲: نانولوله‌های کربنی فرآوری شده با بزرگنمایی ۳۰ هزار برابر (الف) قبل و (ب) پس از خالص‌سازی، و بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر (پ) قبل و (ت) پس از خالص‌سازی.

همانطور که مشاهده می‌شود پس از خالص‌سازی نانولوله‌ها از هم باز شده‌اند و ناخالصی آنها برطرف شده است بطوریکه تقریباً هیچ ناخالصی ناشی از حضور ذرات فلزی کاتالیست در این شکلها مشاهده نمی‌شود. قطر نانولوله‌ها از تصاویر از ۱۰ تا ۵۰ نانومتر متغیر است؛ که طبق تصاویر TEM (شکل ۳) در واقع نانولوله‌های تک‌دیواره دسته‌ای هستند.

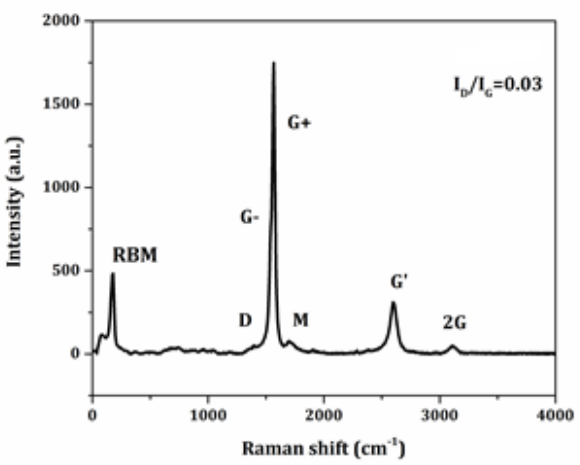


شکل ۳: نانولوله های کربنی تک دیواره با قطر ۱/۲ nm که به صورت دسته‌ای منظم شده اند..

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

شکل ۴ طیف رامان SWNT های فرآوری را نمایش می‌دهد. شکافتگی نوار G به G^+ و G^-، مشاهده نوار RBM، و کوچک بودن شدت نوار D همه نشان‌دهنده تشکیل نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره هستند. همچنین عدم وجود شکل خط BWF برای نوار G^-، و کم بودن شدت نوار D نشان می‌دهد که SWNT های فرآوری شده نیمه‌رسانا هستند [۵].



شکل ۴: طیف رامان نمونه نانولوله کربنی تک دیواره فرآوری شده.

قطر SWNT ها از روی مکان مد RBM آنها طبق رابطه زیر قابل محاسبه هستند که در آن c_1 و c_2 به ترتیب برابر با ۲۰۴ cm^{-1} و ۲۷ cm^{-1} است [۶]:

$$\omega_{RBM} = \frac{c_1}{d} + c_2 \qquad (۱)$$

طبق رابطه (۱) و شکل ۴، وجود سه قله در نوار RBM نشانه حضور SWNT هایی با سه قطر مختلف ۱/۳، ۱/۴ و ۱/۵ در سرتاسر نمونه است. که البته وجود نانولوله‌های ۱/۳ nm در نمونه، به دلیل شدیدتر بودن ارتفاع قله cm^{-1} ۱۷۷ بیشتر است. این نتیجه با نتایج حاصل از میکروسکوپی TEM با درنظر گرفتن خطای ناشی از عدم وضوح کامل تصویر هم خوانی دارد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله فرآوری نانولوله های کربنی تک دیواره با روش کندگی لیزر گزارش داده شد. نتایج مشخصه یابی محصولات از طریق میکروسکوپی TEM و FESEM و طیف سنجی رامان حاکی از تشکیل SWNT هایی با خلوص بالا بود. قطر SWNTها از طریق تعیین مکان قله مد RBM در طیف رامان برابر با ۱/۳ nm محاسبه شد. نتایج میکروسکوپی TEM محاسبات را تایید کرد.

سپاسگزاری

از آقای دکتر مومن بالله (پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران) جهت همکاری در تدارک آزمایش‌ها و از ستاد نانو بابت فراهم کردن لیزر پرتوان قدردانی می‌شود.

مرجع‌ها

[1] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," Nature, vol. 363, pp. 603-605, 1993.

[2] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, and R. Smalley, "Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.

[3] S. Arepalli, W. A. Holmes, P. Nikolaev, V. G. Hadjiev, and C. D. Scott" ,A parametric study of single-wall carbon nanotube growth by laser ablation," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 4, pp. 762-773, 2004.

[4] J. Chrzanowska, J. Hoffman, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, T. A. Kowalewski, Z. Szymanski, *et al.*, "Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength," *Phys. Status. Solidi. B*, vol. 252, pp. 1860-1867, 2015.

[5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Physics reports*, vol. 409, pp. 47-99, 2005.

[6] B. P. Grady, Carbon nanotube-polymer composites: manufacture, properties, and applications: John Wiley & Sons, 2011.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]