

بررسی رسانندگی نانولوله‌های آلاییده شده به طور غیرمستقیم با نیتروژن با استفاده از معادلات کرامرز- کرونیگ

راضیه کشتمند، محمدرضا خانلری و زهرا کشتمند

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌الملل امام خمینی، قزوین

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۲/۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۳/۲۷)

چکیده

آلایش نانولوله‌های کربن با نیتروژن باید کنترل بیشتری بر ساختار الکترونی نانوکربن را فراهم کند. علاوه بر روش‌های جایگزینی شیمیایی و قوس الکتریکی که امروزه استفاده می‌شود، استفاده از تابش یونی به عنوان یک راه متناوب برای ایجاد ناخالصی N به درون نانولوله‌ها را پیشنهاد می‌کنیم. یون‌های برخورد کننده می‌توانند به طور مستقیم موقعیت‌های sp^2 در شبکه نانولوله‌ها را اشغال کنند. یک راه متناوب معرفی اتم‌های N نیتروژن به خاطر شعاع‌های اتمی یکسان معرفی شده است. در این مطالعه بررسی نقایص ایجاد شده به وسیله تابش N_p با انرژی‌های گوناگون با طیف رامان پرداخته شده است. تحلیل‌های کرامرز- کرونیگ، رسانندگی الکتریکی \uparrow نانولوله‌های کربنی چند دیواره را تعیین می‌کند. اندازه‌گیری‌های الکتریکی نشان داده، که رسانندگی نمونه‌ها به وضوح با ایجاد نقص و تشکیل پیوند N-C در MWCNTs افزایش می‌یابد و آلایش از طریق تابش در نانولوله‌ها راهی برای کنترل ساختار الکترونی نانولوله‌هاست.

واژه‌های کلیدی: نانولوله کربنی، رسانندگی الکتریکی، رامان، FTIR

۱. مقدمه

متنوع زنجیره‌ای و حلقه‌ای پایه بسیاری از تحقیقات علمی است، ساختارهای کربنی از بسیاری جهات بی‌نظیرند، یکی از این مزیت‌ها، تعدد وضعیت‌های ممکن حالت‌های الکترونی اتم کربن است، به هیبریداسیون اوربیتال‌های اتمی معروف شده است که نحوه پیوند یک اتم کربن با نزدیک‌ترین اتم‌های مجاورش را نشان می‌دهد. سه هیبریداسیون مختلف sp^3 ، sp^2 ، sp مربوط به اتم کربن وجود دارد، این در صورتی است که بقیه عناصر گروه چهارم عمدتاً هیبریداسیون sp^2 را نمایش می‌دهند.

در جهانی که مدام در حال پیشرفت می‌باشد، هیچ صنعتی بدون همکاری و تحقیقات چندرشته‌ای نمی‌تواند پیشرفت نماید. نانوفن‌آوری به عنوان علم امروزی، حوزه‌ای گسترده از رشته‌های علمی را در بر می‌گیرد که روز به روز تأثیرات خود را بر صنایع بیشتر می‌کند. توانایی کربن برای پیوند با خود و سایر اتم‌ها با ترکیبات

$$†(\xi) = \frac{\xi n(\xi) k(\xi)}{2f} \quad (5)$$

در روابط بالا $R(\xi)$ ضریب بازتابندگی ماده مورد نظر است که از طریق طیف بازتابی به دست می‌آید. عبارت $n(\xi)$ که در روابط ظاهر شده است، از طریق انتگرال (۶) به $R(\xi)$ ارتباط پیدا می‌کند:

$$n(\xi) = -\frac{1}{\sqrt{f}} \int_0^{\infty} \ln R(\xi') \frac{d}{d\xi'} \ln \left| \frac{\xi' - \xi}{\xi' + \xi} \right| d\xi' \quad (6)$$

طیف بازتابی به دست آمده از طیف‌سنج را می‌توان در قالب اکسل درآورده و با استفاده از محیط برنامه‌نویسی متلب، تمام نمودارهای مربوط به رسانندگی الکتریکی را رسم نمود. با داشتن طیف عبوری نمونه و طیف بازتابی آن تحت تابش عمودی می‌توان طیف جذبی ماده را به دست آورد. در این کار برای ایجاد ناخالصی نیتروژن در نانولوله‌ها به تابش یون به عنوان ابزاری برای آلیش نیتروژن در نانولوله‌ها پیشنهاد می‌شود. همچنین از طیف‌سنجی رامان برای بررسی نقص ایجاد شده و از تحلیل طیف‌سنجی فروسرخ (FTIR) برای مطالعه عامل دار شدن استفاده شده است.

۲. روش آزمایش

پودر نانولوله کربنی را که از Plasmachem^۱ تهیه شده است را با روش عمومی زیر خالص‌سازی می‌کنیم، ابتدا نانولوله‌های کربنی به مدت دو ساعت تحت گاز اکسیژن در دمای 500°C درون کوره قرار داده سپس آن را با HNO_3 و HCl با نسبت ۳ به ۱ برای حذف کاتالیزور به مدت نیم ساعت التراسونیک کرده و بعد از صاف کردن با آب دیونیزه تا زمانی که PH آن به ۶ برسد شست‌وشو می‌دهیم. سپس نانولوله‌ها را در دمای 120°C به مدت ۴۲ ساعت خشک و تحلیل TGA برای تعیین درصد خلوص نانولوله‌های کربنی انجام می‌دهیم.

هر بار ۱۰ mg از نانولوله را در ۲۰ ml تولوئن به مدت ۱ ساعت التراسونیک کرده تا نانولوله‌ها کاملاً مجزا شوند بعد روی زیرلایه آلومینیوم با قطره‌چکان پخش کرده و نیتروژن با دز

بررسی‌ها نشان می‌دهد که آلیش نانولوله‌های کربنی با آلاینده‌های مختلف، نه تنها خواص الکترونیکی بلکه خواص مکانیکی، شیمیایی و ساختار بلوری نمونه را تغییر می‌دهد. جانشینی اتم‌های نانولوله‌های کربنی با اتم‌های مواد دیگر نظیر اتم‌های نیتروژن، بور و همچنین کاربرد آنها، از جلوه‌های جدید علم نانولوله می‌باشد [۱ و ۲]. آلیش نانولوله‌های کربنی به روش مستقیم در حین رشد و روش غیرمستقیم با نیتروژن و بور به علت شعاع اتمی نزدیک به اتم کربن وجود دارد، بسیار مورد توجه قرار داده‌اند [۳].

نواقص ناشی از حضور عوامل آلاینده، از جایگزینی اتم‌های کربن با اتم‌های غیر کربنی مانند نیتروژن ناشی می‌شوند. می‌توان اتم‌های نیتروژن را وارد نانولوله‌های کربنی چند دیواره کرد. عامل آلاینده، در اینجا نیتروژن، به دلیل زیاد بودن تعداد الکترون‌ها (یک الکترون) واکنش‌پذیری سطحی نانولوله‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین، خواص اپتیکی و الکترونیکی نانولوله‌ها را تغییر می‌دهد و یک حالت دهنده الکترونی در نوار رسانش در نزدیک سطح فرمی ایجاد خواهد کرد [۴ و ۵].

تعیین مشخصات اپتیکی نانولوله‌های کربنی چند دیواره اطلاعاتی درباره رسانندگی و نواقص و ویژگی‌های دیگر را در آنها در اختیار قرار می‌دهد. روابطی که می‌توان در تقریب موج تخت و فرود عمود با استفاده از روابط کرامرز-کرونیگ برای خواص فیزیکی ماده به دست آورد، به صورت زیرند [۶ و ۷]:

ضریب شکست حقیقی

$$n(\xi) = \frac{1 - R(\xi)}{1 + R(\xi) - 2R^{1/2}(\xi) \cos n(\xi)} \quad (1)$$

ضریب شکست موهومی

$$k(\xi) = \frac{2R(\xi) \sin n(\xi)}{1 + R(\xi) - 2R^{1/2}(\xi) \cos n(\xi)} \quad (2)$$

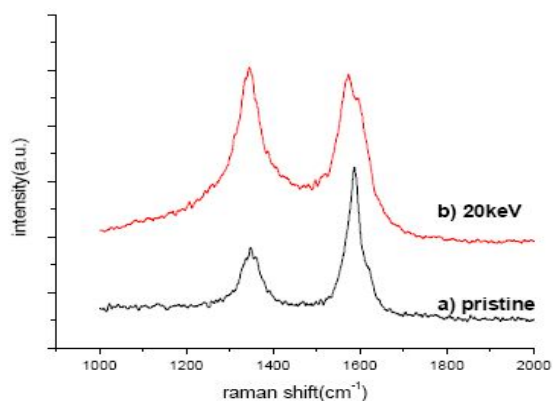
قسمت حقیقی پذیرفتاری الکتریکی

$$v'(\xi) = n^2(\xi) - k^2(\xi), \quad (3)$$

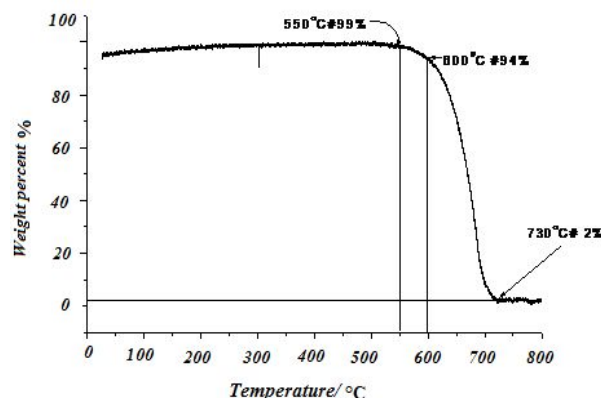
قسمت موهومی پذیرفتاری الکتریکی

$$v''(\xi) = 2n(\xi)k(\xi), \quad (4)$$

رسانندگی الکتریکی



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف رامان نانولوله‌های کربنی.



شکل ۱. تحلیل پایداری حرارتی.

جدول ۱. بمباران نمونه‌ها با نیتروژن.

شماره نمونه	انرژی تاب (keV)	دز (ion/cm ²)
۱	۲۰	۱×۱۰ ^{۱۸}
۲	۴۰	۱×۱۰ ^{۱۸}
۳	۶۰	۱×۱۰ ^{۱۸}

که در آن چگالی جریان بر حسب میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و D دز تابشی و t زمان بر حسب ثانیه می‌باشد، که برای بررسی نقایص از نسبت I_D/I_G استفاده می‌شود.

یکی از ابزارهای مفید برای بررسی ایجاد نقص در نانولوله‌ها طیف رامان می‌باشد. ابتدا لازم به ذکر است که در طیف رامان نانولوله‌های کربنی، محدوده 1580 cm^{-1} به عنوان نوار G مربوط به ساختار گرافیتی نانولوله‌ها می‌باشد. قله مشاهده شده در اطراف 1350 cm^{-1} به عنوان نوار D و قله مشاهده شده در 1620 cm^{-1} به عنوان نوار D' است، که هر دو نشان دهنده نقص در ساختار گرافیتی و تغییر شکل شبکه و وجود کربن آمورف می‌باشند [۹]. در شکل ۲ طیف رامان بهنجار و بمباران شده با نیتروژن با انرژی ۲۰ keV را مشاهده می‌کنید که افزایش در شدت قله D و نسبت I_D/I_G نشان‌دهنده نقص در نانولوله‌ها می‌باشد و نیز ایجاد یک قله (شانه) در نمونه بمباران شده است، که خود نشانه وجود نقص در نانولوله است.

برای مشاهده تشکیل پیوند N-C از تحلیل طیف نوری جذبی استفاده شده است مانند انواع دیگر جذب انرژی، موقعی که مولکول‌ها اشعه فرورسرخ را جذب می‌کنند، به حالت انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند جذب تابش فرورسرخ مانند هر فرآیند جذب دیگر، یک فرایند کوانتایی است. بدین صورت فقط بسامدهای مشخصی از تابش فرورسرخ به وسیله مولکول جذب می‌گردد. چون هر پیوند دارای بسامد ارتعاشی خاص خود است و نیز چون یک پیوند

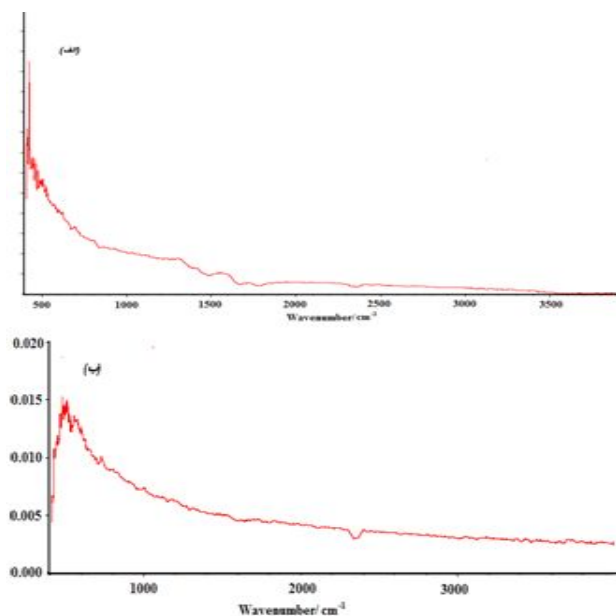
10^{18} ion/cm^2 و انرژی‌های مختلف ۲۰، ۴۰، ۶۰ keV در حلال 10^{-6} torr و با دستگاه کاشت یونی با نیتروژن را، بمباران شدند، اثر تخریبی نیتروژن و تأثیر آن بر رسانندگی با استفاده از نرم افزار متلب و فرمول کرامرز-کرونیگ آن بررسی می‌کنیم، در آزمایش‌ها از تحلیل‌های Raman و FTIR استفاده شده است.

۳. بحث

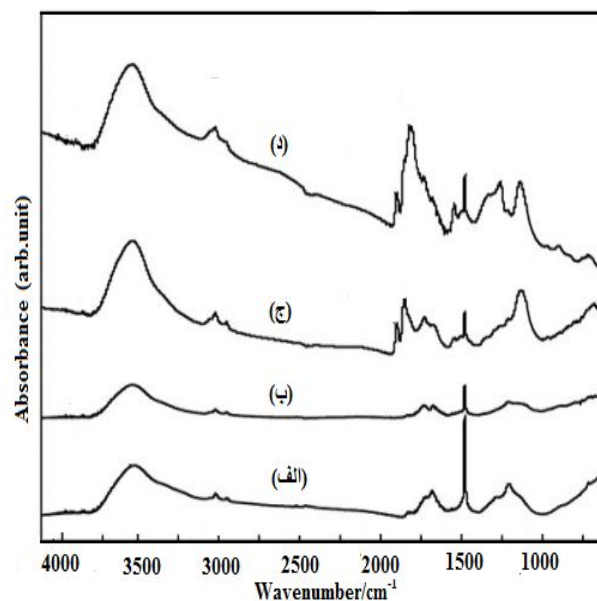
تحلیل پایداری حرارتی گرفته شده از نمونه خام در شکل ۱ داده شده، طبق تحلیل فوق نانولوله‌های کربنی دارای خلوص بسیار بالایی بوده و کمتر از ۱٪ آنها کربن آمورف (قبل از 550°C حذف شده است) و در حدود ۲٪ آن نیز ذرات کاتالیست باقیمانده می‌ماند [۸]

سپس هر بار 10° میلی‌گرم از نانولوله‌ها را در محلول تولوئن به مدت یک ساعت آلتراسونیک نموده و بر زیرلایه آلومینیومی پخش و با استفاده از دستگاه کاشت یونی و تحت شرایط ذکر شده در جدول ۱، بمباران شد. مدت زمان بمباران یونی با استفاده از فرمول زیر به دست می‌آید:

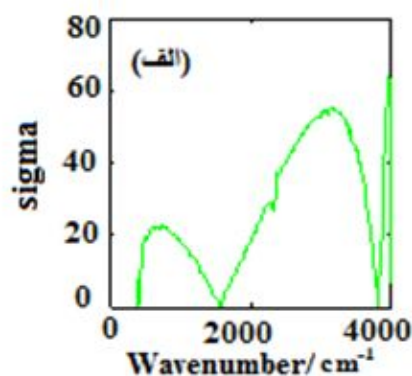
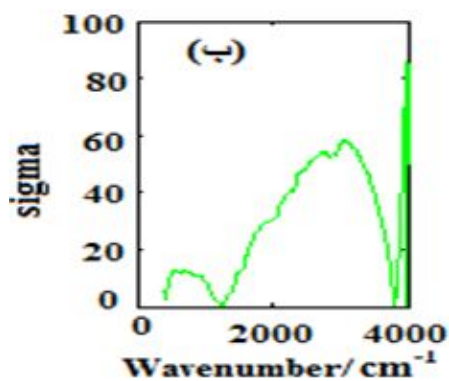
$$t = D / (6,022 \times 10^{23} \times J),$$



شکل ۴. رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف نوری بازتابی (الف) نمونه اولیه، (ب) نمونه بمباران شده با انرژی ۲۰ keV.



شکل ۳. طیف جذبی - نوری نانولوله‌ها: (الف) قبل از بمباران، (ب) تا (د) بعد از بمباران.



شکل ۵. رسانندگی ویژه بازتابی (الف) نمونه اولیه، (ب) نمونه بمباران شده با انرژی ۲۰ keV.

نشده، ولی در نمونه‌های بعدی تشکیل پیوند N-C قابل مشاهده است از طرفی شدت قله مربوط به نانولوله‌ها کاهش یافته که به سبب تشکیل پیوند جدید و از طرفی چون بمباران سبب ایجاد نقص در نانولوله می‌شود. کاهش شدت به خاطر از بین رفتن ساختار اولیه نانولوله است.

در شکل ۴ (الف) و (ب) نمودار طیف نوری بازتابی نانولوله‌ها را مشاهده می‌کنید که با استفاده از معادلات کرامرز- کرونیگ و نرم افزار متلب نمودار رسانندگی ویژه رسم شده است که نمودار رسانندگی در شکل ۵ (الف) و (ب)

به خصوص در دو مولکول مختلف در دو محیط مختلف قرار دارند، بنابراین هیچ‌گاه دو مولکول با ساختمان مختلف جذب فرسوخ مشابهتی ندارند و همچنین برای به دست آوردن اطلاعات راجع به ساختمان یک مولکول استفاده از طیف نوری جذبی و بازتابی مفید است [۱۰]. در شکل ۳ (الف) تا (د) طیف نوری جذبی نانولوله‌ها را قبل و بعد از بمباران مشاهده می‌کنید طبق مقاله [۱۱] تشکیل پیوند N-C عدد موج 1250 cm^{-1} و خود نانولوله‌های کربنی در 1500 cm^{-1} مشاهده می‌شود که در نمونه اولیه قبل از بمباران پیوند N-C مشاهده

نتیجه‌گیری

یکی از روش‌های غیرمستقیم و قابل کنترل برای آلایش نانولوله‌های کربنی بمباران یونی آنها است. بمباران نانولوله‌ها با نیتروژن سبب ایجاد نقص در نانولوله‌های کربنی و همچنین تشکیل پیوند C-N در آنها شده است. نیتروژن به عنوان عامل دهنده الکترون سبب افزایش چگالی حامل‌های بار شده و در نتیجه رسانندگی در نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.

نشان داده شده است، از مقایسه نمودارها با هم مشاهده می‌شود که رسانندگی در نانولوله‌های آلاییده شده با نیتروژن افزایش یافته است، چون که نیتروژن به علت داشتن تک‌الکترون ظرفیتی، نقش یک عنصر دهنده را بازی می‌کند. در نتیجه وجود نیتروژن سبب افزایش چگالی حامل‌های بار شده و در نتیجه رسانندگی افزایش می‌یابد، که در توافق با کارهای دیگران است [۱۲ و ۱۳].

مراجع

1. D S Bethune *et al.*, *Nature*. **363** (1993) 605.
2. N Edward and J Neil, *Materials* **3** (2010) 2141.
3. C Hong, J Lee, P Kalappa, and S Advani, *Com. Sci. Tech.* **67** (2007) 1027.
4. A Misra, K Pawan, R Padmnabh, and D S Misra, *Nano Sci. Nano Tech.* **7** (2007) 1820.
5. P Ayala, R Arenal, M Rummeli, A Rubio, and T Pichler, *Carbon* **48** (2010) 575.
6. عمقربان و ع مهدی‌فر، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۱۴، ۱ (۱۳۹۳).
7. S. Tum nas, I. Kašalynas, V. Karpus, and H. Arwin, *Acta. Phys. Pol.* **119** (2011) 140.
8. A F Abuilawi, T Laoui, M A Harthi, and A Atieh, *The Arabian J. Sci. Eng.* **35** (2010) 37.
9. J H Lehman, M Terrones, and E Mansfield, *Carbon* **49** (2011) 2581.
10. Y Tian, *Dep. Appl. Phys.* **77** (2012) 105.
11. A Misra, P K Tyagi, and M K Singh, D S Misra, *Dep. Phys.* **15** (2006) 385.
12. T I Jeon, J H Son, K H An, Y H Lee, and Y S Lee, *Appl. Phys.* **98** (2005) 034316.
13. T I Jeon, J H Son, G H An, and Y H Lee, *Korean Phys. Soci.* **39** (2001) 185.