

## ساخت نانولوله‌های کربنی چند دیواره به روش انباشت بخار شیمیایی پلاسمایی (PECVD) و بررسی نقش کاتالیزور و دما و مدت زمان آزمایش بر رشد نانولوله‌ها

فرید ناصح نیا<sup>۱</sup>، بهرام گنجی پور<sup>۱</sup>، ابراهیم یوسف نژاد<sup>۲</sup>، سید شمس الدین مهاجرزاده<sup>۲</sup>،  
سید امیرمسعود میری<sup>۳</sup> و عزت‌الله ارضی<sup>۱</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه تهران

۲. انستیتو الکترونیک، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

۳. گروه برق، دانشکده فنی، دانشگاه امام حسین

(دریافت مقاله: ۸۱/۹/۴ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۵/۲)

### چکیده

پس از کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱، برای اولین بار در ایران گروه ما موفق به رشد نانولوله‌های کربنی بر روی زیر لایه‌های سیلیکان لایه نشانی شده با کبالت در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و به روش انباشت بخار شیمیایی پلاسمایی (PECVD) شد. در این روش گازهای اتیلن ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) با فلوی  $30\text{ sccm}$  به عنوان منبع تامین کربن و نیتروژن ( $\text{N}_2$ ) با فلوی  $15\text{ sccm}$  به عنوان رقیق کننده استفاده شده است. در اینجا یک لایه نازک کبالت نقش کاتالیزور را به عهده دارد و نقش آن به عنوان اصلی‌ترین عامل در رشد نانولوله‌ها نشان داده شده است. همچنین نقش دما به عنوان دیگر عامل تعیین کننده بررسی شده است. در نهایت تصاویر SEM گرفته شده از نمونه‌هایی که با زمانهای متفاوت در معرض فلوی گاز قرار گرفته‌اند نشان‌دهنده رشد نانولوله‌ها با طولهایی وابسته به زمان آزمایش می‌باشد و این در حالی است که قطر آنها به قطر جایگاههای نانومتري روی سطح کاتالیزور بستگی دارد که آن هم به نوبه خود به ضخامت لایه کاتالیزور وابسته است.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، انباشت بخار شیمیایی پلاسمایی

### ۱. مقدمه

تشکیل شده‌اند که به  $\text{C}_6$  معروفند. آنچه مورد توجه ما در این مقاله است ملکول دیگری است، که از کشیدن و بسط یک فولرین کروی حول یک محور آن حاصل می‌شود. این ملکولها را نانولوله<sup>۳</sup> می‌نامند که در سال ۱۹۹۱ توسط "ای جی ما" (Iijima) در آزمایشگاه مرکزی شرکت NEC کشف شد [۲]. نانولوله‌های کربنی استوانه‌های تو خالی از تک ورقه‌های گرافیتی هستند که به شکل استوانه پیچیده شده‌اند.

یکی از فراواترین عناصر در طبیعت کربن است که به دلیل داشتن توانایی ایجاد ساختارها و اشکال گوناگون قطعاً یک استثنا به شمار می‌آید. تا حدود ۱۵ سال پیش ساختارهای ساخته شده از اتمهای کربن عبارت بودند از دو آلوتروپ بلوری الماس و گرافیت.

در سال ۱۹۸۵ با کشف کورتو (korto) و همکاران [۱]، فیزیکدانها، شیمیدانها و مهندسين مواد با مولکولهای جدیدی از اتمهای کربن که بعداً "فولرین<sup>۲</sup>" نام گرفتند آشنا شدند؛ این ملکولهای بسته از ۶۰ اتم کربن به شکل یک توپ فوتبال

۱. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

۲. Buckminsterfullerene

۳. Nanotube

می‌تواند درون آن حرکت کند همان‌طور که در یک فلز معمولی حرکت می‌کند. محققان امیدوارند که بتوانند ابعاد سیمها و یا قطعات الکترونیک را به کمک نانولوله‌ها به حدود نانومتر برسانند، که در این صورت این قطعات بسیار سریعتر و با توانی کمتر از مدارات کنونی کار می‌کنند. به همین دلیل نانوتکنولوژی انقلاب صنعت الکترونیک نام گرفته است.

### ۳.۱. خواص شیمیایی

نانولوله‌ها همچنین از خواص شیمیایی ممتازی نیز برخوردارند. به عنوان مثال توانایی آنها در جذب درصد بالایی از هیدروژن موضوعی است که در سالهای اخیر در سطح جهانی مورد توجه قرار گرفته است، چرا که آنها را به عنوان منبع ذخیره سازی هیدروژن مطرح می‌کند که برای استفاده در ماشینهای هیدروژن سوز ایده‌آل است. همچنین در سالهای اخیر گزارشهای زیادی مبنی بر استفاده از نانولوله‌ها به عنوان حس‌گرهای گاز به چشم می‌خورد که آنها را به عنوان حس‌گرهای پیش‌رفته گاز مطرح می‌کند [۹ و ۱۰].

### ۲. روشهای ساخت نانولوله‌های کربنی

مهمترین روشهای تولید نانولوله‌های کربنی عبارتند از:

- تخلیه قوس الکتریکی (*Arc Discharge*).
- تبخیر لیزری (*Laser Ablation*)
- انباشت بخار شیمیایی (*Chemical Vapor Deposition, CVD*)

در دو روش اول بازده کار زیاد نیست و نانولوله‌ها در جهت‌های تصادفی قرار می‌گیرند ولی برای تولید نانولوله‌های تک دیواره بسیار مناسبند. در روش *CVD* بازده تولید خیلی بیشتر از دو روش اول است و همچنین رشد نانولوله‌ها قابل کنترل بوده و می‌توان آنها را در مکانها و جهت‌های دلخواه رشد داد، که این امر در الکترونیک بسیار مهم است. از این‌رو در این تحقیق ما روش *CVD* را برای ساخت نانولوله‌ها به‌کار برده‌ایم، با این تفاوت که با اضافه کردن پلازما به این روش آن را بهبود بخشیده‌ایم.

در این روش یک ترکیب کربن‌دار در دماهای بالا ( $1000-500^{\circ}C$ )، و با حضور پلازما و یک کاتالیزور فلزی

قطر نانولوله‌ها در حد چند نانومتر و طولشان در حد میکرون است. این مواد نانو دارای خواص مکانیکی، الکتریکی و شیمیایی بی‌همتایی هستند و از این‌روست که امروزه در سطح دنیا بسیار مورد توجه واقع شده‌اند [۳-۶]. این خواص یکتا ناشی از خواص ویژه پیوندهای کربنی، طبیعت شبه تک بعدی و تقارن استوانه‌ای آنهاست که به‌طور مختصر شرح داده خواهد شد.

### ۱.۱. خواص مکانیکی

نانولوله‌های کربنی یکی از سختترین و قابل ارتجاعترین مواد به شمار می‌روند و بهترین الیافی هستند که از ساختار گرافیت درست شده‌اند. مطالعات نظری مدول یانگی در حدود  $1-5 Tpa$  برای نانولوله تک دیواره پیشنهاد کرده است [۷ و ۸]. مدول یانگ بالا برای نانولوله‌ها معرف آن است که آنها در مقابل کنشهایی به‌صورت خمش، کشش و پیچش مقاومت بسیار زیادی از خود نشان می‌دهند و به راحتی دچار تغییر شکل پلاستیک و یا شکسته شدن پیوند نمی‌شوند، مگر اینکه در ساختار خود دارای برخی از عیوب توپولوژیک باشند.

### ۲.۱. خواص الکتریکی

نانولوله‌های کربنی تنها موادی هستند که با توجه به هندسه ساختاری خود می‌توانند به هر یک از سه صورت رسانا، نیمه رسانا و عایق یافت شوند. بدین معنی که بسته به اینکه نانولوله به چه صورت از پیچاندن صفحه گرافیت درست شود می‌تواند در هر یک از سه حالت فوق قرار بگیرد که شرح کامل این مقوله از حوصله این مقاله خارج است. این همان خاصیت بزرگی است که نانولوله را برای صنعت الکترونیک مناسب می‌سازد چرا که امروزه صنعت الکترونیک در ساخت قطعاتی مثل ترانزیستور، به ابعاد بسیار کوچکی رسیده است (ابعاد میکرون و با تکنولوژی سیلیکان) ولی ادامه این روند با تکنولوژی مذکور ممکن نیست و اینجاست که این صنعت برای رسیدن به ابعاد نانو محتاج نانولوله‌های کربنی است. این نانولوله‌ها سیمهای ملکولی بزرگی هستند که الکترون آزادانه

آرگون انجام می‌شود. در این سری از آزمایشات از پلاسمای  $RF$  و با توان ۲۰۰ وات استفاده شده است، حال بسته به زمان لایه نشانی، لایه‌هایی از کبالت با ضخامتهای متفاوت به دست می‌آید که ما از لایه‌هایی با ضخامت  $100\text{nm}$  استفاده کرده‌ایم.

مرحله بعدی آزمایشات، رشد نانولوله‌هاست که در سیستم  $PECVD$  که شکل شماتیک آن در شکل ۱، آمده است انجام می‌شود. این سیستم توانایی رسیدن به خلاءهای بالا به کمک دو پمپ مکانیکی و توربینی و همچنین دماهای بالا تا  $900^\circ\text{C}$  را توسط یک سیم پیچ القایی دارا می‌باشد. از طرفی یک سیستم پلاسمای  $DC$  همان‌طور که در شکل دیده می‌شود برای این تحقیق طراحی و درون دستگاه تعبیه شده است. در این مرحله نمونه آماده شده را در سیستم  $PECVD$  و روی قطب منفی سیستم پلاسمای قرار می‌دهیم. سیستم را به خلاء می‌بریم تا فشار حدوداً  $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  برسد، در این حالت ابتدا گاز نیتروژن را با فلوی  $15\text{sccm}$  وارد سیستم می‌کنیم و دمای کوره را تا  $800^\circ\text{C}$  بالا می‌بریم (لازم به ذکر است که گاز نیتروژن جهت رقیق کردن گاز هیدروکربن به کار می‌رود).

در این وضعیت فشار تا  $4 \times 10^{-1} \text{ mbar}$  بالا می‌آید، حال پلاسمای  $DC$  را با ولتاژ ۳۵۰ ولت و جریان ۸ میلی آمپر روشن می‌کنیم و پس از گذشت ۲ الی ۳ دقیقه گاز اتیلن را با فلوی  $30\text{sccm}$  برای رشد نانولوله‌ها وارد سیستم می‌کنیم. فشار سیستم در این حالت  $7 \times 10^{-1} \text{ mbar}$  است که تا پایان ثابت نگه داشته می‌شود. پس از انجام آزمایش، فلوی گازها را قطع کرده و کوره را تا دمای اتاق سرد می‌کنیم. در مرحله بعدی آنالیز نمونه‌ها کلاً با میکروسکوپ الکترونی ( $SEM$ ) صورت می‌گیرد.

#### ۴. نتایج و بحث

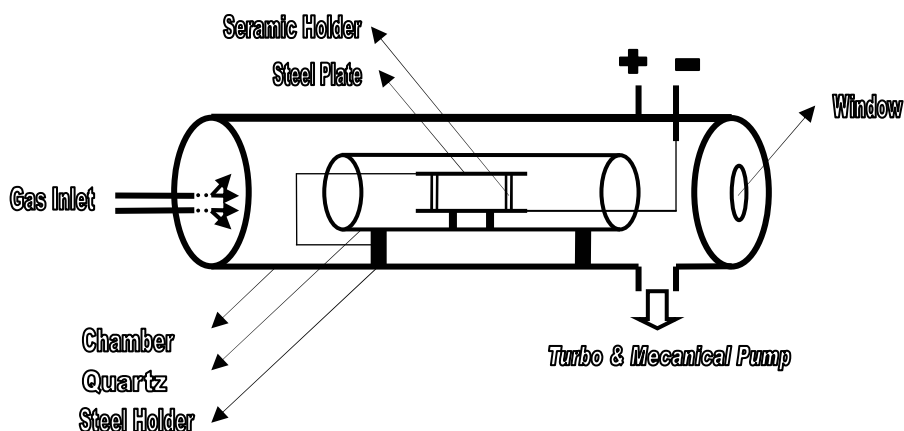
نانولوله‌های کربنی برای رشد، نیاز به جایگاه‌های نانومتری روی سطح کاتالیزور دارند و این جایگاه‌های نانومتری رابطه مستقیمی با ضخامت لایه کاتالیزور دارند، به این معنی که برای لایه‌های بسیار نازک با ضخامت چند نانومتر، لایه هنوز پیوسته نشده و به صورت جزایری با قطر چندین نانومتر

از عناصر واسطه نظیر آهن، نیکل، کبالت و مولیبدن به عناصر سازنده خود تجزیه می‌شود و نهایتاً اتمهای کربن آزاد شده در ساختاری جدید به شکل نانولوله بلوری می‌شوند. در این روش معمولاً از گازهای هیدروکربن از قبیل استیلن، اتیلن، اتان، متان و... به عنوان منبع تأمین کربن استفاده می‌شود. در  $CVD$  نوع هیدروکربن، نوع کاتالیست، و دمای واکنش نقش کلیدی در میزان، نوع، و کیفیت نانولوله‌های تولید شده علاوه بر سایر شرایط آزمایش ایفا می‌کنند.

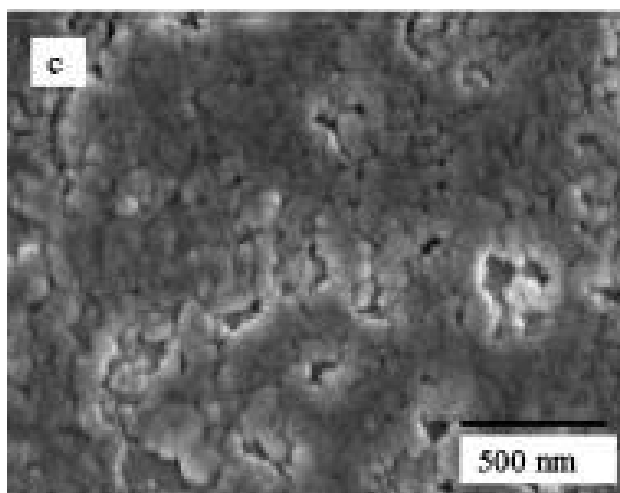
برای رشد نانولوله‌های کربنی به روش  $PECVD$  گام اول آماده سازی بستر مناسب برای رشد نانولوله‌هاست که این بستر عبارت است از یک زیر لایه مقاوم در برابر دماهای بالا مثل ویفر سیلیکان و لایه ای از کاتالیزور مناسب که روی آن نشانده شده است. در مرحله بعد این بستر به سیستم  $PECVD$  انتقال داده می‌شود و در آنجا در حضور گاز هیدروکربن رشد نانولوله‌ها از روی سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد. در این تحقیق از لایه‌های  $100\text{nm}$  کبالت بر روی زیر لایه‌هایی از برشهای یک اینچی ویفر سیلیکان ( $100$ ) نوع  $P$ ، به عنوان بستر رشد نانولوله‌ها استفاده شده است. پس از این مرحله نمونه آماده شده جهت رشد نانولوله‌ها به سیستم  $PECVD$  انتقال می‌یابد و سایر مراحل که مفصلاً شرح داده خواهد شد طی خواهند شد.

#### ۳. شرح آزمایش

برای تهیه بستر رشد نانولوله‌ها ابتدا بایستی زیر لایه مناسب انتخاب شود که در اینجا از برشهای یک اینچی ویفر سیلیکان ( $100$ ) نوع  $P$ ، استفاده شده است. این زیر لایه‌ها در مرحله اول با روشهای موجود کاملاً از وجود هر نوع آلودگی تمیز می‌شوند و آماده لایه نشانی می‌شوند. در مرحله بعدی لایه‌های نازک  $100\text{nm}$  از فلز کبالت توسط سیستم  $Rf-Sputtering$  روی این لایه‌ها نشانده می‌شود. برای اینکار ابتدا سیستم خلاء می‌شود که در این حالت فشار سیستم  $9 \times 10^{-7} \text{ mbar}$  می‌باشد. برای شروع لایه نشانی گاز آرگون با فلوی  $10\text{sccm}$  وارد راکتور می‌شود و عمل لایه نشانی توسط پلاسمای گاز



شکل ۱. شکل شماتیک سیستم PECVD.



شکل ۲. لایه ۱۰۰ nm Co/Si.

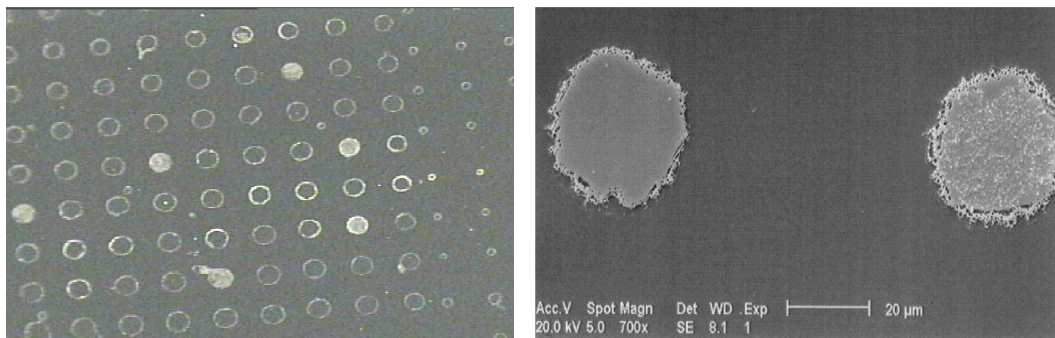
تعداد زیادی از این جایگاههای نانومتری روی سطح به وجود آید.

در این تحقیق ما از لایه‌های  $100\text{ nm}$  Co/Silicon استفاده کرده‌ایم که تقریباً پیوسته شده‌اند و همان‌طور که گفته شد قبل از رشد توسط پلاسما سطح آنها کاملاً زبر شده است. شکل ۲، نمونه‌ای از این لایه‌ها را نشان می‌دهد.

ابتدا برای بررسی نقش کاتالیزور در رشد نانولوله‌ها ما لایه  $100\text{ nm}$  Co/Silicon را به روش لیتوگرافی نوری به صورت آرایه‌ای از نقاط به قطر  $30\text{ }\mu\text{m}$  میکرون الگودهی کردیم (شکل ۳ الف). مرحله بعدی رشد نانولوله‌ها در سیستم PECVD می‌باشد که ما

روی زیر لایه به وجود می‌آیند. این جزایر می‌توانند پایگاه رشد نانولوله کربنی باشند. با ضخیم‌تر شدن لایه، لایه‌ها پیوسته‌تر شده و دیگر چنین جزایر منفردی وجود ندارد، اما از آنجا که سطح لایه کاملاً صاف نخواهد بود باز هم این جایگاههای نانومتری به‌طور تصادفی روی آن به وجود می‌آیند. در این مورد ما برای افزایش تعداد این جایگاهها، چند دقیقه قبل از شروع رشد نانولوله‌ها، عمل Plasma Etching را توسط پلاسمای گاز  $N_2$  روی لایه انجام داده‌ایم تا زبری<sup>۱</sup> سطح افزایش یابد و در نتیجه

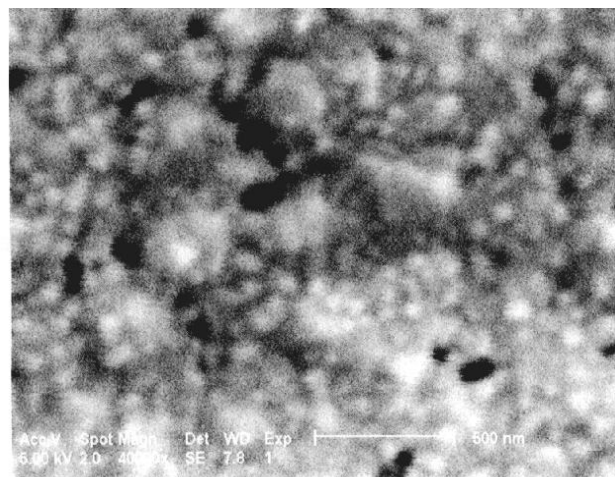
۱. Roughness



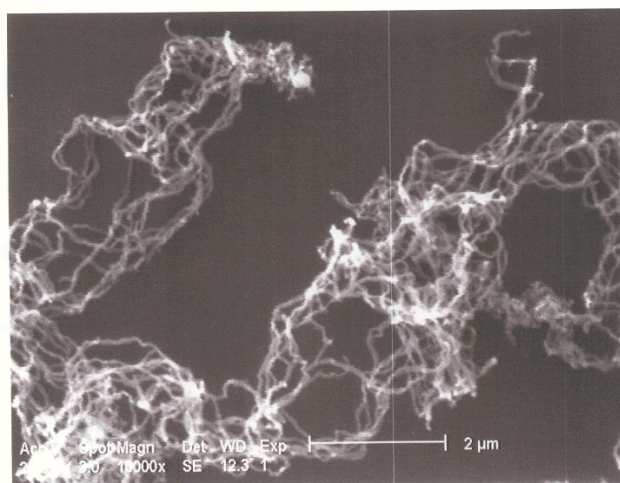
(الف)

(ب)

شکل ۳ (الف). لایه کبالت  $100\text{ nm}$  که به صورت آرایه‌ای از نقطه‌ها الگودهی شده است. (ب). تصویر *SEM* گرفته شده از نمونه پس از رشد.



شکل ۴. تصویر مرحله هسته‌بندی یا شروع رشد نانولوله‌ها.



شکل ۵. رشد نانولوله‌ها ۱۵ دقیقه پس از برقراری فلوئ گاز.

از سطح کاتالیزور بلافاصله پس از ورود گاز اتیلن نشان می‌دهد (پس از ۳۰ ثانیه).  
در آزمایش بعدی، آزمایش قبل را این بار به مدت ۱۵ دقیقه تکرار می‌کنیم، که در این حالت رشد نانولوله‌ها به‌طور کامل دیده می‌شود (شکل ۵).

### ۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق در ابتدا لزوم حضور کاتالیزور در رشد نانولوله‌ها به روش CVD نشان داده شده است. لزوم حضور کاتالیزور به دو دلیل می‌باشد، اول آنکه با توجه به پایداری گاز اتیلن، تجزیه آن در دماهای مذکور فقط در حضور کاتالیزور امکان‌پذیر است، بنابراین این فرآیند یک کراکینگ کاتالیزوری - حرارتی می‌باشد. دیگر آنکه جایگاه‌های نانومتری روی سطح کاتالیزور (به عنوان مراکز هسته‌بندی) برای شکل‌گیری مجدد اتمهای کربن به شکل نانولوله لازمند. همچنین در دماهای کمتر از  $800^{\circ}C$  رشد نانولوله با استفاده از گاز اتیلن و کاتالیزور کبالت به‌طور واضح دیده نشد، ولی در این دما رشد نانولوله‌ها به‌طور کامل دیده می‌شود. در نهایت دیده می‌شود که رشد طولی نانولوله‌ها با افزایش زمان آزمایش ادامه می‌یابد.

این آزمایش را در دمای  $700^{\circ}C$  و در حضور پلاسما DC با ولتاژ ۳۵۰ ولت و جریان ۸ میلی آمپر انجام دادیم. گازهای اتیلن با فلوی  $30\text{ sccm}$  و نیتروژن با فلوی  $15\text{ sccm}$  به ترتیب به‌عنوان منبع تأمین کربن و رقیق‌کننده استفاده شده‌اند و آزمایش به مدت ۱۰ دقیقه ادامه می‌یابد. در نهایت تصاویر گرفته شده از نمونه شکل ۳ (ب)، نشان‌دهنده بلوری شدن اتمهای کربن فقط در مناطقی است که کاتالیزور حضور دارد (روی نقطه‌ها). اما در این تصویر رشد نانولوله‌ها به‌طور واضح دیده نمی‌شود و احتمالاً اتمهای کربن بیشتر به‌صورت گرافیت بلوری شده‌اند که به نظر می‌رسد این امر به علت کافی نبودن دمای  $700$  برای رشد کامل نانولوله‌هاست.

در سلسله آزمایش‌های بعدی که در دمای  $800$  درجه سانتیگراد انجام شده‌اند، رشد نانولوله‌ها به‌طور کامل دیده می‌شود. در این سری از آزمایش‌ها علاوه بر رشد نانولوله‌ها، تأثیر مدت زمان آزمایش بر رشد طولی آنها نشان داده شده است. این در حالی است که قطر آنها را قطر جایگاه‌های نانومتری که نانولوله از روی آن شروع به رشد می‌کند تعیین می‌کند. این وابستگی قطر نانولوله به قطر جایگاه‌های روی سطح در مرجع [۱۱] بررسی شده است.

در آزمایش اول لایه  $100\text{ nm}$  Co/Silicon برای رشد نانولوله‌ها با همان شرایط قبل منتهی در دمای  $800^{\circ}C$  به‌کار می‌رود. شکل ۴، مرحله شروع رشد و یا هسته‌بندی نانولوله‌ها را

### مراجع

1. H W Korto, J R Heat, et al., *Nature*, **318** (1985).
2. Iijima., *Nature*, **354** (1991) 5658.
3. T W Ebbesen, "Carbon Nanotubes : Preparation & properties." *CRC Press*. Boca Raton, FL, (1997).
4. J C Charlier ,et al., *Science*, **275** (1997) 646.
5. R Saito, G Dresselhus, et al., "Physical Properties of Carbon nanotube", *Imperial College. London* (1998).
6. M Yudasaka, et al., *App. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1817.
7. M R Falvo, et al., *Nature* (1997).
8. P M Ajayan, Carbon nanotube in handbook of nano structured material and nanotechnology, *Academic Press*, **5** (2000) 375.
9. Kong ,et al., *Science*, **287** (2000) 622.
10. C Bower, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 3317.
11. Jae-hee Han, et al., *Materials Science and Engineering C*, **16** (2001) 65- 68.