

جزوه آموزشی دوره علمی سوین دوره المپیاد نانو

دو نکته در مورد این جزوه:

1- این جزوه به صورت رنگی اسکن شده است.

2- توصیه می شود این جزوه به صورت انفرادی مطالعه شود چون از خلط های اطایی و علمی خالی نیست!!!

Web Page : WWW.1PAPER.BLOG.IR

E-Mail: S_G555@YAHOO.COM



ستاد نانو ریاست جمهوری

باشگاه نانو

سومین المپیاد دانش آموزی علوم و فناوری نانو

جزوه آموزشی مرحله عملی

تیر ماه ۱۳۹۱



پیشگفتار

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به منظور ارتقای سطح آشنایی دانش‌آموزان کشور با علوم و فناوری نانو و زمینه‌سازی برای تحقیق و پژوهش دانش‌آموزی در این حوزه، اقدام به تأسیس باشگاه دانش‌آموزی فناوری نانو نموده‌است. این مجموعه سعی دارد تا دانش‌آموزان را در یک فرایند آموزشی، از یادگیری مفاهیم اولیه تا خلق ایده‌های دانش‌محور هدایت نماید. از مهم‌ترین اصول مطرح در باشگاه نانو، فراهم‌سازی امکان تجربه‌ی کارگروهی است. ترسیم ماهیت بین‌رشته‌ای علوم و فناوری نانو، مفهومی است که در جریان فعالیت در آن باشگاه به‌طور تجربی به دانش‌آموزان آموزش داده می‌شود.

در باشگاه دانش‌آموزی فناوری نانو به‌منظور اجرای رسالت‌ها و دستیابی به اهداف، فعالیت‌های متنوعی طراحی و اجرا شده که مهم‌ترین آنها به شرح زیر است.

۱- هدایت دانش‌آموزان طی یک فرایند آموزشی، از یادگیری مفاهیم اولیه تا خلق ایده‌های دانش‌محور؛

۲- برگزاری و حمایت از سمینارها و دوره‌های دانش‌آموزی؛

۳- برگزاری نمایشگاه‌های عمومی آموزش فناوری نانو در سطح استانی؛

۴- اجرای طرح آموزش محور و هدایت گروه‌های پژوهشی دانش‌آموزی؛

۵- تجهیز آزمایشگاه‌های دانش‌آموزی فناوری نانو در استان‌ها؛

۶- برگزاری بازدیدهای علمی؛

۷- برگزاری المپیاد دانش‌آموزی علوم و فناوری نانو؛

۸- ساماندهی منابع آموزش علوم و فناوری نانو (تهیه و انتشار کتب علمی و طراحی و

انتشار بازی‌ها و فیلم‌های آموزشی)؛

۹- چاپ و انتشار خبرنامه دانش‌آموزی (زنگ نانو) مبتنی بر مقالات و یافته‌های پژوهشی

اعضای باشگاه (انتشار ۱۲۰۰۰ نسخه در ماه و ارسال به مدارس فعال سراسر کشور)؛

۱۰- دسترسی به فعالیت‌های باشگاه از طریق سایت www.nanoclub.ir؛

۱۱- انتشار بیش از ۲۵۰ مقاله آموزشی در سایت باشگاه.

سایت باشگاه نانو

شکل‌گیری پایگاه اینترنتی «باشگاه نانو» با هدف معرفی علوم و فناوری نانو به زبان ساده و عامه فهم، در سال ۱۳۸۳ صورت گرفت. عمده فعالیت این پایگاه، که با شعار «فناوری ایرانی برای دانش‌آموز ایرانی» راه‌اندازی گردید، ایجاد یک بانک اطلاعاتی قوی از مقالات نانو به زبان ساده،

گزارش‌ها و تالارهای گفتگو بود. در فاز دوم راه‌اندازی و همزمان با تأسیس حقیقی باشگاه در سال ۱۳۸۷، این پایگاه اینترنتی با حفظ ماهیت آموزشی خود و ادامه مسیر انتشار مقالات ساده، تبدیل به فصل مشترک تعامل باشگاه و مخاطبین گردید. در فاز جدید، سایت محلی است برای درخواست عضویت در باشگاه، حضور در کارگاه‌های مجازی آموزشی، هدایت پروژه‌های دانش‌آموزی و ارتباط با متخصصین، مطالعه مقالات آموزشی، دریافت طرح‌های مختلف آموزش علوم و فناوری نانو، آگاهی از برنامه‌های جاری (سمینارها، دوره‌ها، نمایشگاه‌ها) و غیره. عضویت در باشگاه نانو از طریق پایگاه اینترنتی باشگاه انجام می‌گیرد. علاوه بر این، استفاده از تالارهای گفتگو، ثبت نام در المپیاد و مسابقه‌های دیگر، دریافت خبرنامه و سایر فعالیت‌های باشگاه، فرصت‌هایی است که تنها برای کاربران و اعضای باشگاه فراهم شده است.

گفتنی است تا کنون ۲۸۸۰۰ دانش‌آموز عضو سایت باشگاه شده‌اند و از این میان، ۷۶۰۰ دانش‌آموز جزء کاربران فعال سایت باشگاه هستند.

المپیاد دانش‌آموزی علوم و فناوری نانو

• اولین المپیاد

در سال ۱۳۸۹ با توجه به آشنایی تعداد قابل توجهی از دانش‌آموزان کشور با این زمینه و پس از برگزاری یک دوره مسابقه دستاوردهای دانش‌آموزی، ایده قدیمی برگزاری المپیاد دانش‌آموزی نانو جدی‌تر شد. از سویی دیگر درخواست دانش‌آموزان برای معرفی فرصت‌های فعالیت در حوزه فناوری‌نانو و ظرفیت‌های هم‌افزایی بین دانش‌آموزان و دانشجویان در شکل‌گیری پتانسیل‌های آتی نیروی انسانی متخصص انگیزه‌های اجرایی کردن طرح المپیاد نانو را بسیار بالا برد. جلسات متعدد مشاوره با مجریان المپیاد جهانی فیزیک در ایران، اولین تربیت‌کنندگان تیم‌های المپیاد نجوم در سازمان ملی پرورش استعدادهای درخشان و مسئولین باشگاه دانش‌پژوهان جوان طرح اولیه‌ای برای المپیاد دانش‌آموزی نانو به دست داد که اجرای آن به صورت آزمایشی در سال ۸۹ هدف‌گیری شد و اولین المپیاد دانش‌آموزی نانو، با حضور ۱۲۰۰ دانش‌آموز از ۲۰ استان مختلف کشور، چهارم تیرماه ۱۳۸۹ برگزار شد. نانو دانش و فناوری نانو، روش‌های ساخت در مقیاس نانو، نانومواد و نانوساختارها، شبیه‌سازی در مقیاس نانو و تجهیزات مقیاس نانو از جمله سرفصل‌های موضوعی انتخابی برای این آزمون بود.

دسترسی یکسان دانش‌آموزان شهرستان‌های دور به مقالات و کتاب‌های مرجع سبب شد تا در مجموع ۳۰ نفر از ۱۸ شهرستان و ۱۴ استان مختلف کشور به عنوان برگزیدگان مرحله اول به اردوی علمی مرحله دوم راه یابند.

اردوی علمی در دو بخش آزمایشگاهی و شبیه‌سازی، به مدت ده روز در مرداد ماه به طور متمرکز در تهران با همکاری و میزبانی پژوهشگاه صنعت نفت برگزار گردید. آزمون پایانی هم با ۹ سوال تشریحی در مدت ۳ ساعت برگزار گردید و برگزیدگان نهایی همزمان با جشنواره ملی فناوری‌نانو که در آبان ماه ۱۳۸۹ برگزار شد، معرفی و مدال‌های طلای خود را از دست‌ان معاون علمی رئیس‌جمهوری اسلامی ایران دریافت نمودند.

• دومین المپیاد

به دنبال برگزاری موفقیت‌آمیز اولین المپیاد دانش‌آموزی علوم و فناوری نانو در تابستان سال ۱۳۸۹ و استقبال دانش‌آموزانی که در طی سال‌های اخیر با این فناوری آشنا شده بودند، دومین المپیاد دانش‌آموزی نانو، مرداد و شهریور سال ۱۳۹۰ برگزار شد.

این المپیاد مانند سال گذشته، در دو مرحله انجام شد، مرحله‌ی نخست آن در قالب آزمون چهارگزینه‌ای در ۷ مرداد در ۲۰ شهر از ۱۵ استان کشور برگزار شد. انتخاب این شهرها به عنوان حوزه‌ی امتحانی، بر اساس بیشترین آمار ثبت‌نام دانش‌آموزان در آن شهر بوده‌است.

۴۲۸۳ داوطلب از مقاطع راهنمایی و دبیرستان، از ۲۸ استان کشور، در این مرحله به رقابت پرداختند. گفتنی است که تعداد داوطلبین المپیاد دوم نسبت به سال اول افزایش ۳۰۰ درصدی داشته است. در نهایت ۲۰ نفر از ۱۱ شهرستان و ۸ استان مختلف کشور به عنوان برگزیدگان مرحله‌ی اول به اردوی علمی مرحله‌ی دوم راه یافتند.

مرحله‌ی دوم المپیاد، شهریور ۱۳۹۰ در قالب یک اردوی علمی با همکاری پژوهشگاه صنعت نفت برگزار شد که در دو بخش آزمایشگاهی و شبیه‌سازی طراحی شده بود.

نتایج نهایی دومین المپیاد علوم و فناوری نانو، ۷ مهر ماه ۱۳۹۰، اعلام شد و دانش‌آموزان برگزیده کشوری، استانی و استان‌های برتر مورد تقدیر قرار گرفتند.

• سومین المپیاد

آزمون مرحله اول سومین المپیاد، ۸ اردیبهشت ماه ۱۳۹۱، با حضور ۱۶۰۸۳ نفر به صورت همزمان در ۷۴ شهر از ۲۷ استان برگزار شد. از این بین ۳۹ نفر که موفق به کسب نمرات برتر شدند، به مرحله دوم المپیاد راه پیدا کردند.

برگزیدگان از استان‌های خراسان رضوی، تهران، کرمان، خوزستان، اصفهان، فارس، آذربایجان شرقی، گیلان، قم، لرستان، یزد، ایلام، هرمزگان، کردستان، خراسان جنوبی، البرز و همدان هستند.

اردوی مرحله عملی المپیاد نانو، ۱۷ الی ۲۷ تیر ماه سال جاری در محل سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران برگزار می‌گردد.

داوطلبانی که در این دوره از المپیاد نانو، موفق به کسب رتبه‌های یک تا سی و سه کشوری شده‌اند، در این اردو حضور خواهند داشت.

مراسم افتتاحیه دوره عملی، شنبه ۱۷ تیر ماه ساعت ۹ صبح در محل سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران برگزار می‌گردد.

در دوره عملی افراد حاضر در دوره، به سه گروه نانوالکترونیک، نانومواد و نانوزیست‌فناوری تقسیم می‌شوند و ۴ روز اول اردو را در آزمایشگاه‌های تخصصی حضور خواهند داشت و تحت نظر اساتید هر حوزه، آموزش‌های لازم را دریافت می‌کنند.

روز ۲۱ تیر ماه، برای هر گروه، بازدید تخصصی از مراکز تحقیقاتی معتبر مانند پژوهشگاه صنعت نفت، آزمایشگاه لایه نازک دانشکده برق دانشگاه تهران و پژوهشکده بیوتکنولوژی کشاورزی در نظر گرفته شده‌است. ۲۲ و ۲۴ تیر ماه نیز همه شرکت‌کنندگان در دوره شبیه‌سازی و نانومحاسباتی شرکت می‌کنند.

برای روز جمعه ۲۳ تیر ماه، برنامه تفریحی در نظر گرفته شده‌است. همه شرکت‌کنندگان روز هشتم اردو، برای بازدید عمومی به پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و باغ ملی گیاه‌شناسی می‌روند و روز نهم به جمع‌بندی فعالیت‌های صورت گرفته طی این نه روز می‌پردازند. آزمون تئوری و شفاهی مرحله دوم، آخرین روز اردو (۲۷ تیر ماه) برگزار می‌گردد.

مراسم اختتامیه چهارشنبه ۲۸ تیر ماه در محل سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران با حضور مدیران و دست‌اندرکاران آموزش و پرورش، مدیران ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و اساتید و همکاران برگزاری مراحل مختلف المپیاد برگزار می‌شود.

در مراسم اختتامیه ضمن اعلام نتایج آزمون مرحله دوم، از برگزیدگان کشوری و استانی، نهادهای ترویجی و استان‌های برتر تقدیر می‌گردد.

باشگاه نانو به منظور آمادگی بیشتر برگزیدگان برای حضور در دوره مرحله عملی، این جزوه آموزشی را با کمک مدرسان و متخصصان حوزه‌های مختلف فناوری نانو تهیه نموده است.

منبع آموزشی پیش روی شما، در ۵ فصل با عناوین مقدمات و مفاهیم اولیه نانو، مواد مرکب (کامپوزیت‌ها) و روش‌های ساخت مواد تقویت‌کننده آن، خواص نانوفوتوکاتالیست‌ها و کاربردهای آنها، نانوالکترونیک و لینوکس تدوین شده است که مطالعه همه مباحث آن جهت آمادگی برای آزمون کتبی مرحله دوم به برگزیدگان پیشنهاد می‌گردد.

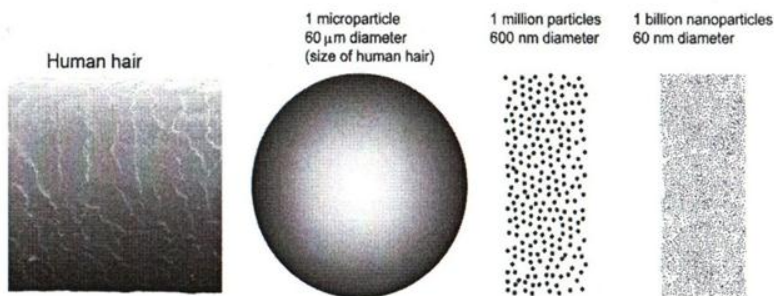
فهرست

فصل اول	مقدمات و مفاهیم اولیه فناوری نانو	۸
فصل دوم	مواد مرکب (کامپوزیت‌ها) و روش‌های ساخت مواد تقویت‌کننده آن	۲۲
فصل سوم	خواص نانوفوتوکاتالیست‌ها و کاربردهای آنها	۴۰
فصل چهارم	نانوالکترونیک	۶۲
فصل پنجم	آشنایی با سیستم عامل لینوکس	۹۲

فصل اول

مقدمات و مفاهيم اوليه فناوري نانو

خواص جدیدی هستند که باید این خواص مشخص شوند. ابعاد کوچک، اجازه کارآمدی بیشتر در یک فضای معین را می‌دهد. مواد در مقیاس میکرومتر، معمولاً خواص فیزیکی مشابه با حالت ماکروسکوپی را نشان می‌دهند. به هر حال، مواد در مقیاس نانو می‌توانند خواص متفاوتی را در مقیاسه با ابعاد ماکروسکوپی و معمولی نشان دهند.



شکل ۱-۱- نمایش شماتیک اندازه یک تار موی انسان

مواد نانوساختار مانند مفهوم فناوری نانو، مفهوم جدیدی نیست. بسیاری از مواد موجود دارای ساختاری در مقیاس میکرو و نانو هستند و بسیاری از فرآیندهای صنعتی که در دهه‌های پیش مورد استفاده قرار گرفته‌اند، مانند ساخت پلیمر و استیل، فرآیندهای نانومقیاس را به کار برده‌اند. جهان طبیعت پر از مثال‌هایی از سیستم‌هایی با ساختارهای نانومتری همچون شیر (یک کلونید نانومقیاس)، پروتئین‌ها، سلول‌ها، باکتری‌ها، ویروس‌ها و غیره است که در شکل (۱-۲) برخی از آنها نشان داده شده است. نانومواد، خیلی جدید و بدیع نیستند. پیشرفت‌های اخیر صورت گرفته در سنتز و ابزارهای مشخصه‌یابی نانومواد به جهش عظیمی در مطالعه و استفاده صنعتی از مواد نانوساختار منجر شده‌است.

۱- مقدمه

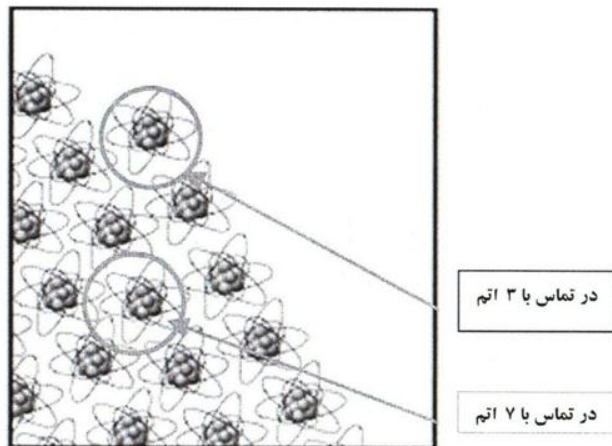
پیشوند نانو از واژه یونانی نانوس^۱ به معنای قدکوتاه^۲ استخراج شده است. نانو هم اکنون واژه‌ای معروف و شناخته شده برای بیشتر علوم مدرن است و بسیاری از نانوواژه‌ها (واژه‌های مربوط به نانو) اخیراً در فرهنگ لغات وارد شده‌اند. واژه‌هایی مانند نانومتر، نانومقیاس، فناوری نانو، نانوساختار، نانولوله، نانوسیم و نانوربات از این قبیل هستند. مقالات بسیاری از زمینه‌هایی که هم‌اکنون تحقیقات روی آنها انجام می‌شود، در نشریات مربوط به این حوزه چاپ می‌شوند. این زمینه‌ها شامل نانوالکترونیک، نانوکریستال، نانوارایه، نانوانتِن (شاخک)، نانوکاواک (حفره)، نانوفیبر، نانومگنت، نانومنفذ، نانولیتوگرافی، نانوالگوسازی، نانوکپسول‌سازی، نانولوله‌های کربنی، گرافن و غیره هستند. نانو، یک پیشوند اندازه است و به اندازه‌های خیلی کوچک اشاره دارد. نانو، به معنی یک میلیاردم یا 10^{-9} است. به طور عمده، نانو به عنوان صفت مورد استفاده قرار می‌گیرد تا پدیده‌ها، سیستم‌ها و اشیاء را با ویژگی‌هایی که در ساختار نانومتری حاصل می‌شود، توصیف کند.

مفهوم فناوری نانو اولین بار با سخنرانی آقای فاینمن^۳ در جلسه دسامبر ۱۹۵۹ انجمن فیزیک آمریکا آغاز شد که در آنجا فاینمن گفت: «چه اتفاقی رخ خواهد داد اگر ما بتوانیم اتم‌ها را دانه به دانه به صورتی که خودمان می‌خواهیم مرتب کنیم؟»

فناوری نانو درباره ساختارهای کوچک یا موادی با اندازه کوچک بحث می‌کند و گستره معمولی کمتر از نانومتر تا چندصد نانومتر را در بر می‌گیرد. یک نانومتر، یک میلیاردم یک متر یا 10^{-9} متر است. یک نانومتر، تقریباً معادل طول ده اتم هیدروژن یا پنج اتم سیلیکون ردیف شده در یک خط است. قطر تار موی سر انسان حدوداً ۱۰۰۰۰۰ نانومتر است (شکل ۱-۱). اهمیت مقیاس نانو در تغییر خواص و ویژگی‌های مواد در این ابعاد است. خواصی که مواد در ابعاد معمولی دارند و مشخصه یک ماده هستند مانند استحکام، انعطاف‌پذیری، رسانایی الکتریکی، خواص مغناطیسی، رنگ، واکنش‌پذیری و غیره، در ابعاد نانو تغییر می‌کند و ویژگی‌های جدیدی به وجود می‌آید. در نتیجه در مقیاس نانو ما با مواد جدیدی سروکار داریم که خواص قبلی خود را ندارند و دارای

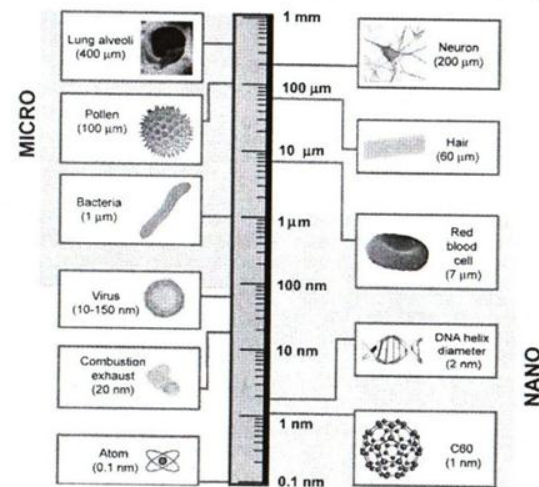
^۱ Nanos
^۲ Dwarf
^۳ R. Finman

همان‌طور که از رابطه بالا مشخص است، با ریز شدن ابعاد یک کره (کم شدن شعاع آن)، نسبت مساحت به حجم آن افزایش می‌یابد. هر چه ریز شدن بیشتر باشد، این نسبت افزایش بیشتری می‌یابد. با افزایش سطح تعداد اتم‌هایی که روی سطح قرار می‌گیرند بیشتر می‌شود. در علم فیزیک و شیمی بین اتم‌هایی که روی سطح هستند و اتم‌هایی که در داخل ماده هستند، یک تفاوت وجود دارد. اتم‌هایی که در داخل ماده هستند، به دلیل عدد همسایگی بیشتر (تعداد اتم‌های اطراف آنها بیشتر است)، ظرفیتشان کامل است و تمایلی به انجام واکنش ندارند. اما اتم‌هایی که روی سطح هستند به دلیل اینکه با تعداد اتم‌های کمتری در ارتباط هستند، ممکن است تعدادی پیوند ناقص یا کامل نشده داشته باشند، بنابراین واکنش‌پذیری آنها نسبت به اتم‌های داخل ماده بیشتر است که در شکل (۱-۳) هم نشان داده شده است.



شکل ۱-۳- تفاوت اتم‌های روی سطح و داخل ماده

بنابراین با ریز شدن ابعاد ماده و رسیدن به ابعاد نانو، سطح ماده بسیار زیاد افزایش می‌یابد و اتم‌های روی سطح آن هم بسیار زیاد می‌شود. در نتیجه ماده به شدت ناپایدار می‌شود. همان‌طور که می‌دانید در طبیعت تمام موجودات به سمتی می‌روند که پایدار باشند و سطح انرژی کمتری داشته باشند، ماده‌ای که به ابعاد نانو رسیده، به دلیل ناپایداری بسیار زیاد با روش‌های مختلف به سمت پایداری می‌رود. یکی از این روش‌ها تغییر آرایش اتم‌ها است که باعث می‌شود خواص ماده تغییر پیدا کند. در ادامه برای درک بیشتر، مثال‌هایی زده شده که به کمک روابط می‌توان افزایش تعداد اتم‌های روی سطح را محاسبه کرد.



شکل ۱-۲- مقایسه مواد بیولوژیکی در مقیاس نانو و میکرو

تعریف‌های مختلف فناوری نانو این واقعیت را نشان می‌دهند که فناوری نانو دامنه وسیعی از حوزه‌های تحقیق را در بر می‌گیرد و در حقیقت یک علم بین رشته‌ای است. به طور کلی، فناوری نانو می‌تواند به عنوان فناوری طراحی، تولید و کاربردهای نانوساختارها شناخته شود. فناوری نانو همچنین شامل فهم بنیادی پدیده‌ها و خواص فیزیکی نانوساختارها است.

۱-۱-۱- دلیل تغییر خواص و ویژگی‌ها در ابعاد نانو

دو عامل اصلی باعث شده‌است که نانومواد رفتاری متفاوت از ماکرومواد و میکرومواد از خود بروز دهند، اثرات سطح و اثرات کوانتومی (بروز رفتار ناپیوستگی به دلیل اثرات محدودیت کوانتومی در مواد با الکترون‌های غیر مستقر). این دو عامل واکنش‌پذیری شیمیایی مواد و همچنین خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی آنها را تحت شعاع خود قرار می‌دهد.

۱-۱-۱-۱- اثرات سطحی

یک کره را در نظر بگیرید. نسبت مساحت به حجم کره عبارت است از:

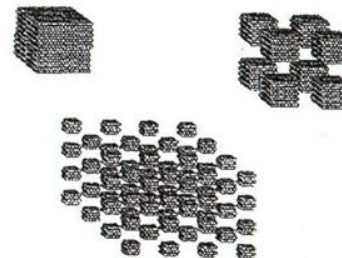
$$A/V = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \quad (1)$$

پیموندهای ناقص، بلافاصله نانوذرات به یکدیگر می‌چسبند که منجر به کاهش انرژی سطح و در نتیجه کلوخه شدن و خارج شدن آنها از ابعاد نانو می‌شود. این مواد خاص که از به هم چسبیدن نانو ذرات جلوگیری می‌کنند و به صورت یک پوشش روی آنها قرار می‌گیرند، می‌توانند مولکول‌های الی، پلیمرها یا مولکول‌های زیستی باشند و از طریق مکانیسم‌های پایداری بار و پایداری فضایی از به هم چسبیدن بیشتر نانوذرات جلوگیری می‌کنند.

جدول (۱-۱): تعداد اتم‌های واقع بر سطح N_S و درصد اتم‌های واقع بر سطح نانوذرات GaAs با اندازه مختلف

درصد اتم‌های واقع بر سطح (N_S/N_T)	شمار اتم‌های سطحی (N_T)	شمار کل اتم‌ها (N_S)	اندازه na (نانومتر)	n
۵۱/۱	۴۸	۹۴	۱/۱۳	۲
۳۸/۷	۱۰۸	۲۷۹	۱/۷۰	۳
۳۱/۰	۱۹۲	۶۲۰	۲/۲۶	۴
۲۵/۸	۳۰۰	۱۱۵۶	۲/۸۳	۵
۲۲/۰	۴۳۲	۱۹۶۲	۳/۳۹	۶
۱۳/۹	۱۲۰۰	۸۶۳۰	۵/۶۵	۱۰
۹/۵	۲۷۰۰	۲۸۴۰۰	۸/۴۸	۱۵
۵/۸	۷۵۰۰	۱۲۹۰۰۰	۱۴/۱	۲۵
۲/۹	۳۰۰۰۰	۱۰۲۰۰۰۰	۲۸/۳	۵۰
۱/۵	۱۲۰۰۰۰	۸۰۶۰۰۰۰	۵۶/۵	۱۰۰

دلیل بعضی از تغییر خواص در ابعاد نانو را می‌توان با افزایش سطح نسبت به حجم، تولید کرد. نتیجه‌ی انرژی پیوندی کمتر به ازای هر اتم، کاهش نقطه ذوب با شعاع ذره مطابق معادله‌ی گیبس - تامسون خواهد بود. به طوری‌که در شکل (۱-۶) نشان داده شده‌است، دمای نقطه ذوب نانوذرات ۳ نانومتر طلا بیش از ۳۰۰ درجه پایین‌تر از دمای نقطه ذوب طلای درشت مقیاس است.



شکل ۱-۵- با ریز شدن، مساحت افزایش پیدا می‌کند

خواص مواد در ابعاد معمولی و ماکروسکوپی از قبیل چگالی، مقاومت ویژه، خواص مغناطیسی، ثابت دی الکتریک و خواص میانگین هستند. همان‌طور که گفته شد، بسیاری از خواص مواد در مقیاس نانو متفاوت است. برای نمونه، در مورد نانوذرات گالییم آرسیند (GaAs)، اگر سلول، واحد ساختار مکعبی مرکز پر (F.C.C) داشته باشد و نانوساختارها شامل n^3 تا از این سلول‌های واحد باشند، می‌توان نشان داد که شمار اتم‌های واقع بر سطح N_S و شمار کل اتم‌ها N_T به صورت روابط زیر با هم در ارتباط هستند:

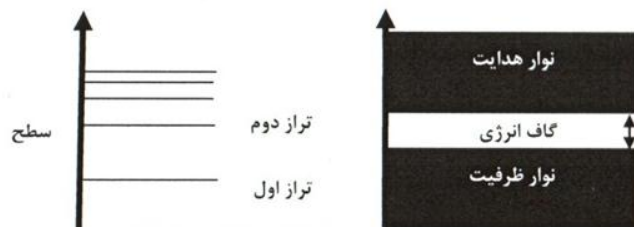
$$N_S = 12n^2 \quad (۲) \text{ معادله}$$

$$N_T = 8n^3 + 6n^2 + 3n \quad (۳) \text{ معادله}$$

$$d = na \quad (۴) \text{ معادله}$$

که در آن $a = ۰/۵۶۵ \text{ nm}$ نانومتر، ثابت شبکه GaAs است.

مقدار N_S ، N_T ، d و N_S / N_T به ازای مقادیر مختلف n در جدول (۱-۱) نشان داده شده است. با افزایش n در حقیقت ذرات در حال بزرگ شدن هستند. درصد زیاد اتم‌های واقع بر سطح به ازای مقدار n کوچک یکی از فاکتورهای اصلی در تفاوت خواص نانوساختارها با مواد بالک است. در مورد نانوذرات کروی همچون ذرات طلا، حالتی مشابه با نانوذرات GaAs مشاهده می‌شود. در حقیقت یکی از مهم‌ترین خواص همه نانوساختارها مساحت بالای آنها به ازای واحد جرم است. به همین دلیل، سطح نانوذرات انرژی سطحی قابل ملاحظه‌ای به دست می‌آورد. در حقیقت اگر سطح نانوذرات به‌وسیله‌ی مواد مشخص محافظت نشود، به دلیل سطح انرژی بالا و

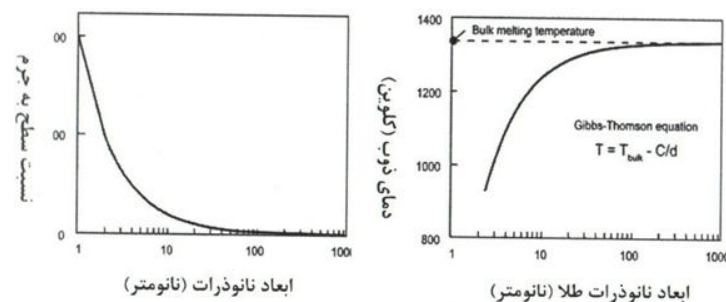


شکل ۱-۷- ساختار انرژی اتم ها و مواد معمولی

بسیاری از خواص مواد تابع ساختار انرژی آن است و با تغییر ساختار انرژی، خواص نیز تغییر می‌کند. برای مثال برای ساخت دیودها معمولا در مواد نیمه رسانای معمولی، اتم‌های ناخالصی وارد می‌کنند. ورود اتم‌های ناخالصی به ساختار باعث تغییر ساختار انرژی و کم شدن گاف انرژی می‌شود که تغییرات خواص الکتریکی را به همراه دارد.

همان‌طور که می‌دانید مواد از اتم‌ها تشکیل شده‌اند، هنگامی که اتم‌ها تک تک کنار یکدیگر قرار می‌گیرند تا یک ماده (یا ذره) شکل بگیرد، ترازهای انرژی اتم‌های مختلف نیز در کنار یکدیگر قرار می‌گیرد. وقتی تعداد اتم‌ها زیاد می‌شود، تعداد ترازهای انرژی نیز زیاد می‌شود، همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، ترازهای انرژی مناطقی را تشکیل می‌دهند که به آنها نوار انرژی گفته می‌شود. در واقع نوار انرژی متشکل از تعداد بسیار زیادی از ترازهای انرژی است که به صورت پیوسته در آمده است. مناطقی نیز وجود دارد که در آنها هیچ تراز انرژی وجود ندارد و به آنها منطقه ممنوعه یا گاف انرژی گفته می‌شود. در فیزیکی که در ابعاد معمولی وجود دارد و به عنوان فیزیک کلاسیک معروف است (همین فیزیکی که در دبیرستان می‌خوانیم)، انرژی و اکثر کمیت‌ها مقداری پیوسته دارند و هر مقداری می‌تواند داشته باشند، برای مثال انرژی جنبشی یک انسان در حال حرکت می‌تواند ۱، ۱/۵، ۲/۷ و یا هر مقدار دیگری ژول باشد.

حال فرض کنید، می‌خواهیم یک ماده معمولی با ابعاد مشخص را ریز کنیم و به ابعاد نانو برسانیم. هنگامی که یک ماده ریز می‌شود، در واقع اتم‌های آن کاهش می‌یابد. اتم که از ماده جدا می‌شود، تراز انرژی مربوط به آن نیز از ساختار نواری جدا می‌شود. زیر یک ابعاد مشخص (معمولا ۱۰۰ نانومتر) تعداد اتم‌ها و ترازهای انرژی به قدری کم می‌شود که دوباره نوارهای انرژی تبدیل به تراز انرژی می‌شود. پس با ریز شدن و رسیدن به ابعاد نانو علاوه بر افزایش بسیار زیاد سطح نسبت به حجم، دومین اتفاقی که می‌افتد، گسستگی نوارهای انرژی و تبدیل به تراز انرژی است. حال دیگر کمیتی مانند انرژی یک الکترون هر مقداری نمی‌تواند داشته باشد و باید انرژی آن به اندازه



شکل ۱-۶- نمودار بستگی مساحت سطح و نقطه ذوب به قطر ذره در مولکول طلا

۱-۲-۱- اثرات کوانتومی^۴

کوانتوم در لغت به معنی گسسته است. در فیزیک، کمیات به دو دسته پیوسته و گسسته (کوانتومی) تقسیم می‌شوند. کمیات پیوسته هر مقدار عددی را می‌توانند داشته باشند، مانند سرعت، انرژی جنبشی، نیرو، اصطکاک و غیره. اما کمیت‌های گسسته تنها مقادیر خاصی را می‌توانند داشته باشند، مانند بار الکتریکی که مضرب صحیحی از بار الکتریکی یک الکترون است.

$$q = \mp ne$$

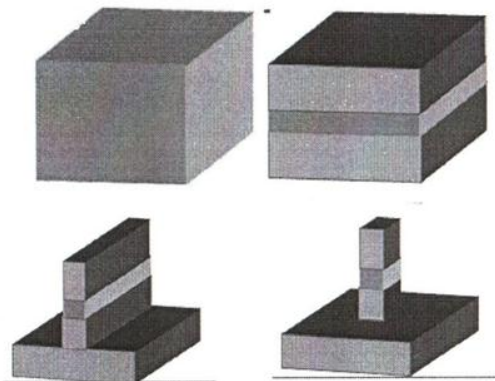
هر ماده‌ای که اطراف ما وجود دارد، یک ساختار انرژی دارد که مشخصه آن ماده است. ساختار انرژی مواد مختلف با یکدیگر متفاوت است. ساختار انرژی اتم‌ها متشکل از ترازهای انرژی است، اما ساختار انرژی مواد ماکروسکوپی و معمولی به صورت نوار انرژی است که در شکل (۱-۷) نشان داده شده‌است. در اتم‌ها فاصله بین ترازها با یکدیگر متفاوت است و در مواد معمولی و درشت مقیاس، پهنای باندهای انرژی و پهنای منطقه ممنوعه (گاف انرژی) با یکدیگر متفاوت است.

^۴ Quantum

بیشتر می‌شود و با افزایش سطح هم، پیوندهای شکسته شده افزایش می‌یابد، بنابراین اکثراً فکر می‌کنند، واکنش‌پذیری به اندازه وابسته است. در حالی که واکنش‌پذیری به تعداد الکترون‌ها وابسته است. نانوذرات نیز مانند اتم‌ها رفتار می‌کنند، یعنی اگر تراز انرژی آخر آنها پر باشد، نانوذره، واکنش‌پذیری کمی دارد و اگر تراز انرژی خالی باشد، واکنش‌پذیری افزایش می‌یابد.

۲-۱- طبقه‌بندی نانوساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد

همان‌طور که می‌دانید هر ماده‌ای از سه بعد تشکیل شده است. اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو باشد (بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) به ماده تشکیل شده، یک ماده نانوساختار گفته می‌شود. به بعدی که در مقیاس نانو نباشد، اصطلاحاً بعد آزاد گفته می‌شود، زیرا هر مقداری می‌تواند داشته باشد. در شکل (۱-۱)، انواع نانوساختارها نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- انواع نانوساختارها بر حسب تعداد ابعاد آزاد

نانوساختارها بر اساس تعداد ابعاد آزاد به سه دسته تقسیم می‌شوند.

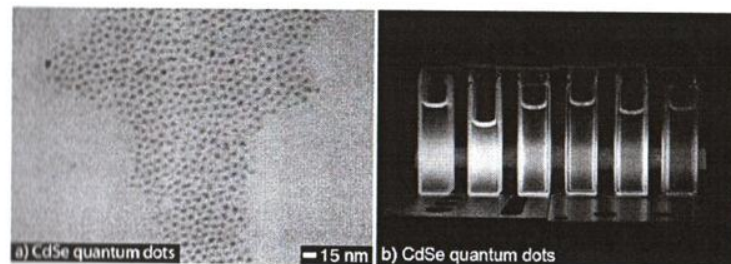
نانومواد صفر بعدی (0D): موادی که در هر سه بعد دارای اندازه‌ی نانومتری هستند و هیچ بعد آزادی ندارند. به این دسته نانوذرات گفته می‌شود. عوامل تاثیرگذار بر خواص نانوذرات، اندازه و جنس ذرات است. نانوذرات کاربردهای مختلفی در صنایع مختلف مانند اتومبیل (ضد خش کردن بدنه، ضد بخار کردن شیشه‌ها، لاستیک‌های مقاوم و غیره)، پزشکی (دارورسانی، ساخت داروهای جدید، تشخیص علائم بیماری‌ها و غیره)، تصفیه آب و فاضلاب، الکترونیک، صنایع نظامی و غیره دارند. نانوذرات می‌توانند بسته به کاربردها در اشکال مختلف مانند کروی، بیضی، مکعبی،

ترازهای انرژی باشد. از این رو به فیزیکی که در این ابعاد (ابعاد نانو) و ابعاد زیر آن یعنی ابعاد مولکولی و اتمی صادق است را فیزیک کوانتوم و یا فیزیک گسستگی می‌گویند. در شکل (۸-۱) نحوه تبدیل نوار به تراز نشان داده شده است.



شکل ۸-۱- الف- ساختار انرژی یک ماده معمولی به شکل نوار انرژی، ب- ساختار انرژی نانوذرات بزرگ (بین ۸۰ تا ۱۰۰ نانومتر) و پ- ساختار انرژی نانوذرات کوچک

بعضی از تغییر خواص در ابعاد نانو با گسسته شدن ترازهای انرژی توجیه می‌شود. برای مثال افزایش قدرت جذب امواج الکترومغناطیس و یا تغییر رنگ.



شکل ۹-۱- (a) تصویر TEM نانوذرات کادمیوم سولنید و (b) نانوذرات کادمیوم سولنید در محلول تحت نور فرابنفش

در بعضی مدل‌ها، به دلیل گسسته بودن ترازهای انرژی، نانوذرات مانند اتم‌ها، به نانوذرات اتم‌های مصنوعی یا ابر اتم گفته می‌شود. بر اساس این مدل‌ها و بر خلاف آن چیزی که به نظر می‌رسد، واکنش‌پذیری نانوذرات به اندازه آنها ارتباط ندارد. به دلیل اینکه با کاهش اندازه مواد، سطح آنها

منشوری، ستونی و غیره ساخته شوند. نانوذرات ممکن است از یک جزء تشکیل شده باشند یا اینکه ترکیبی از چند جزء (ماده) باشند. نانوذرات موجود در طبیعت اغلب حاصل انباشتگی موادی با ترکیب‌های شیمیایی مختلف هستند، در حالی که مواد تک جزء خالص امروزه بوسیله انواع مختلفی از روش‌ها تولید می‌شوند.

نانومواد تک‌بعدی ($1D$): نانومواد تک بعدی دارای دو بعد در مقیاس نانو و یک بعد آزاد هستند. نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها و نانوالیاف همگی جز مواد نانوساختار تک بعدی هستند. عوامل تاثیرگذار روی خواص نانوساختارهای تک بعدی، جنس (فلزی، نیمه فلزی، عایق) و قطر آن هستند. مهم‌ترین ویژگی نانوساختارهای تک بعدی فلزی، هدایت الکتریکی آنها در راستای محور سیم است. نانوسیم‌ها بر حسب روش ساخت می‌توانند کریستالی و یا آمورف (بی‌شکل) باشند. نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف دارند. نانوسیم‌ها در صنایع الکترونیک برای ساخت کامپیوترهای بسیار کوچک با سرعت بسیار بالا، ساخت لیزرهای بسیار کوچک، ساخت دیودهای نورافشان LED و غیره، در بخش پزشکی برای تشخیص بیماری‌ها، به عنوان حسگر، برای ساخت حافظه‌های مغناطیسی و غیره نانوسیم‌ها کاربردهای زیادی دارند. نانوسیم‌ها نیز می‌توانند به صورت ترکیبی از چند نوع ماده مختلف باشند.

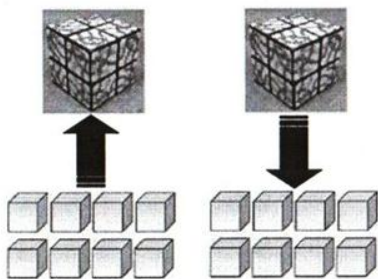
نانومواد دو بعدی ($2D$): این مواد دارای دو بعد آزاد و یک بعد در مقیاس نانو هستند. مواد با یک بعد در مقیاس نانو عمدتاً شامل فیلم‌های نازک یا پوشش‌های سطحی است. برای مثال، سلفون‌های نگه‌دارنده مواد غذایی یک نوع پوشش هستند. حال اگر ضخامت آنها در ابعاد نانو باشد، به آنها نانوپوشش گفته می‌شود. نانوپوشش‌ها لایه‌هایی با ضخامت ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که به صورت پوشش روی مواد دیگر قرار می‌گیرند و باعث تغییر خواص و ویژگی‌های آنها می‌شوند. فیلم‌های نازک در طول دهه‌های اخیر در زمینه‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، از قبیل الکترونیک، شیمی، فیزیک، صنایع ساختمان، اتومبیل و غیره. فیلم‌های نازک به وسیله روش‌های مختلفی روی سطح قرار می‌گیرند و می‌توان ضخامت و خواص آنها را کنترل کرد.

نانومواد سه بعدی ($3D$): یعنی هر سه بعد آنها در مقیاس آزاد است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید، این تعریف با تعریف مواد نانوساختار در تناقض است، زیرا هیچ یک از سه بعد آن در مقیاس نانو نیست. این دسته شامل نانوکامپوزیت‌ها و مواد بالک نانوساختار است. در فصل بعد در این رابطه توضیحات بیشتری داده می‌شود.

به منظور بررسی پدیده‌ها و خواص فیزیکی جدید و عملی کردن کاربردهای ممکن نانوساختارها و نانومواد، توانایی برای تولید نانومواد و نانوساختارها اولین سنگ بنا در فناوری نانو است.

۱-۴- روش‌های ساخت نانوساختارها

نانوساختارها را می‌توان به وسیله انواع مختلفی از روش‌ها تولید نمود که می‌توان همه این روش‌ها را در دو رویکرد بالا به پایین و پایین به بالا جای داد. منظور از بالا و پایین در اینجا، مقیاس است، بالا به معنی مقیاس‌های بزرگ‌تر از نانو است، بنابراین رویکردهای بالا به پایین شامل روش‌هایی است که در آنها، نانوساختارها مستقیماً از مواد درشت مقیاس^۵ و ماکروسکوپی به وسیله تغییر شکل‌های مکانیکی تهیه می‌شوند. به عبارت دیگر با استفاده از این روش‌ها مواد را خرد و آنها را به ابعاد نانو تبدیل می‌کنند. اکثر روش‌های بالا به پایین شامل روش‌های فیزیکی از قبیل آسیاب، سایش، لیتوگرافی و غیره هستند. روش‌های پایین به بالا به معنی شروع کردن از مقیاس‌های زیر نانو و رسیدن به ابعاد نانو است که شامل استفاده از اتم‌ها و اجزاء مولکولی به عنوان مواد آغازگر است که طی واکنش‌های شیمیایی و فرآیندهای هسته‌زایی و رشد به هم متصل شده و به تشکیل ذراتی در ابعاد نانو می‌انجامند. سنتز نانوساختارها با استفاده از دو رویکرد بالا به پایین و پایین به بالا، به صورت شماتیک در شکل (۱-۱۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۱: رویکردهای موجود برای سنتز نانوساختارهای مختلف. سمت راست بالا به پایین و سمت چپ پایین به بالا

^۵ Bulk

فصل دوم

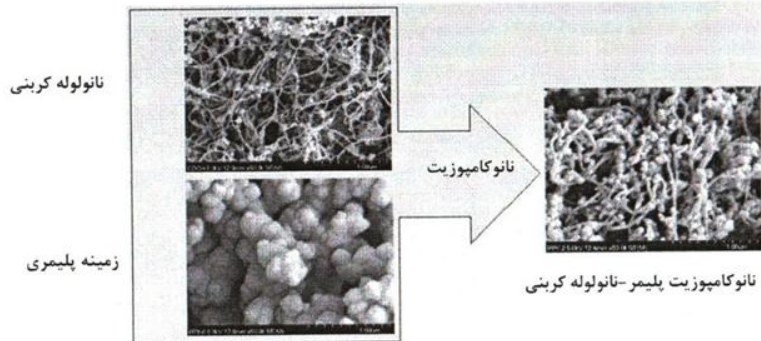
**مواد مرکب (کامپوزیت‌ها) و روش‌های
ساخت مواد تقویت کننده آنها**

کامپوزیت‌ها بر حسب نوع ماده زمینه به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

- ۱- کامپوزیت پایه پلیمری^۹
- ۲- کامپوزیت پایه فلزی^{۱۰}
- ۳- کامپوزیت پایه سرامیکی^{۱۱}

۲-۱- نانوکامپوزیت

در صورتی که اجزای تقویت‌کننده جزء مواد نانوساختار (نانوذرات، نانوسیم ها، نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف و غیره) باشد، به کامپوزیت حاصله نانوکامپوزیت گفته می‌شود. شکل (۲-۲) تصویر یک نانوکامپوزیت نانولوله کربنی در یک زمینه پلیمری را نشان می‌دهد که به منظور افزایش استحکام و ایجاد رسانایی ساخته شده است.



شکل ۲-۲- نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی در یک زمینه پلیمری

دلایل استفاده از نانوکامپوزیت‌ها به جای کامپوزیت‌ها

- ۱- ایجاد خواص بهتر
- ۲- مقدار ماده تقویت‌کننده مصرفی کمتر

^۹ polymer matrix composites (PMCs)

^{۱۰} metal matrix composites (MMCs)

^{۱۱} ceramic matrix composites (CMCs)

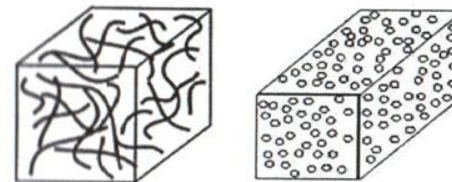
۲-۲ مواد مرکب (کامپوزیت‌ها)^۶

همان‌طور که می‌دانید همه مواد یک سری خواص را ندارند. برای مثال پلاستیک خاصیت رسانایی ندارد. اما اگر یک ماده‌ای که خاصیت رسانایی دارد، مانند ذرات آهن به آن اضافه شود، می‌تواند خاصیت رسانایی پیدا کند یا فولاد استحکام بالایی دارد، اما می‌توان موادی مانند نانولوله^۸ های کربنی که استحکام بیشتری نسبت به فولاد دارند به آن اضافه کرد و استحکام آن را افزایش داد. به این مواد، کامپوزیت یا ماده مرکب گفته می‌شود. به زبان ساده‌تر، کامپوزیت عبارت است از ترکیبی از دو یا چند ماده به شرطی که دو خاصیت زیر را داشته باشد.

۱- ایجاد خواص جدید یا تقویت خواصی که از قبل در ماده حضور داشته‌اند.

۲- ترکیب به صورت مخلوط باشد (نه محلول)، یعنی مواد، خواص فیزیکی خود را حفظ کنند و بتوان بعد از ترکیب، آنها را از هم جدا کرد.

هر کامپوزیت متشکل از دو بخش است: ۱- ماده زمینه^۷ و ۲- ماده تقویت‌کننده^۸. جزء اصلی همان ماده زمینه است و موادی که به آن اضافه می‌کنیم تا خواص آن را تغییر دهیم، مواد تقویت‌کننده هستند. تقویت‌کننده ممکن است از چند ماده، تشکیل شده باشد و هر کدام از اجزا به منظور ایجاد خاصیت خاصی مانند رسانایی، استحکام، انعطاف‌پذیری و غیره اضافه شده باشند. مواد تقویت‌کننده معمولاً به شکل ذرات و یا فیبرها (به شکل سیم و یا لوله) هستند که در شکل (۲-۱) انواع آنها نشان داده شده است.



شکل ۲-۱- انواع تقویت‌کننده‌های کامپوزیت‌ها

^۶ Composite

^۷ Matrix

^۸ Reinforcement

پس گام اول در تهیه نانوکامپوزیت‌ها، ساخت ماده تقویت کننده آنها است.

۲-۱-۱- روش‌های ساخت نانوذرات

نانوساختارها با روش‌های مختلف قابل تولید هستند. همان‌طور که در فصل قبل هم توضیح داده شد، روش کلی برای تولید نانوساختارها رویکردهای بالا به پایین و پایین به بالا است. از دیدگاه دیگر روش‌های تولید نانوساختارها را می‌توان به روش‌های فاز گاز، فاز مایع و فاز جامد تقسیم‌بندی کرد. منظور از روش‌های فاز گاز روش‌هایی است که در آنها مواد اولیه در فاز گاز هستند و با واکنش آنها، محصول نهایی تولید می‌شود.

در این فصل چند روش کلی تولید نانوذرات که بسیار ساده و پرکاربرد هستند، شرح داده می‌شود. از آنجایی که نانوذرات اکسیدی مانند TiO_2 ، ZnO ، Al_2O_3 و غیره بسیار پرکاربرد هستند، بیشتر روی تولید این مواد متمرکز می‌شویم. ضمن اینکه روش‌هایی که ذکر می‌شوند، امکان تولید ذرات به فرم‌های دیگر (به صورت خالص یا ترکیب با سایر عناصر) را نیز دارند.

اکسیدهای فلزی نقش مهمی در بسیاری از زمینه‌ها همچون شیمی، فیزیک و علم مواد ایفا می‌کنند. عناصر فلزی می‌توانند انواع متنوعی از ترکیبات اکسیدی تولید کنند. این عناصر دارای اشکال هندسی متنوع با ساختارهای الکترونی مختلفی هستند که دارای خواص فلزی، نیمه رسانایی و عایق گرمایی هستند. اکسیدها در ساخت مدارهای میکروالکترونیک، حسگرها، ابزارهای پیزوالکتریک، سل‌های سوختی، پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی، کاتالیزورها و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، تقریباً همه کاتالیزورهای مورد استفاده در کاربردهای صنعتی شامل یک اکسید به عنوان فاز فعال هستند. برای کنترل آلودگی محیطی مواد متخلخل با پوشش‌های حاوی اکسیدها در حذف گونه‌های CO ، NO_x ، SO_x (تشکیل شده در حین احتراق سوخت‌های فسیلی) استفاده می‌شوند. علاوه بر این، بخش عمده‌ای از صنعت نیمه‌رسانا شامل استفاده از اکسیدها است. در ضمن، اکثر تراشه‌های مورد استفاده در کامپیوترها شامل یک جزء اکسیدی هستند.

همان‌طور که قبلاً هم گفته شد، نانوذرات اکسیدی به دلیل اندازه محدود، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. انتظار می‌رود که اندازه ذره، دو دسته‌ی بسیار مهم (در فصل ۱ هم اشاره مختصری شده است) از خواص را در هر ماده‌ای تحت تأثیر قرار دهد. اولی شامل خواص ساختاری مانند پارامترهای شبکه‌ای و تقارن شبکه‌ای است. اکسیدهای بالک، سیستم‌های بسیار پایدار با ساختارهای کریستالوگرافی مشخص هستند. افزایش انرژی آزاد سطح و تنش با کاهش اندازه ذره همراه است. تغییرات پایداری ترمودینامیکی مربوط به اندازه ذره می‌تواند منجر به تغییر پارامترهای شبکه و یا تبدیلات ساختاری شود. برای بروز پایداری مکانیکی و

نانوساختارها به دلیل خواص تغییر یافته و بهبود یافته، هنگامی که وارد ماده زمینه می‌شوند، خواص بهتری را نسبت به مواد معمولی ایجاد می‌کنند. ضمن اینکه به دلیل سطح بیشتر و برهم‌کنش بهتر با ماده زمینه، در بسیاری موارد مقدار ماده مصرفی نیز نسبت به حالت معمولی کمتر می‌شود. در اغلب موارد، مقدار ماده تقویت‌کننده کمتر از ۵ درصد وزن کل ماده زمینه است. عوامل مؤثر بر خاص نانوکامپوزیت‌ها موارد زیر هستند:

• نحوه توزیع ماده تقویت‌کننده داخل ماده زمینه

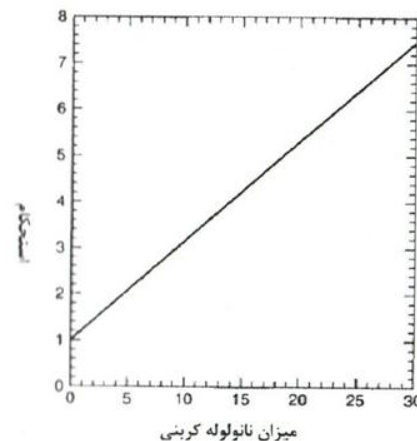
هر چه ماده تقویت‌کننده بهتر و یکنواخت‌تر در ماده زمینه پخش شده باشد، خواص بهتری حاصل می‌شود. یکی از چالش‌های اصلی در تهیه نانوکامپوزیت‌ها نیز همین مورد است. به دلیل اینکه نانوساختارها سطح بسیار بالایی دارند، معمولاً هنگامی که آنها را داخل ماده زمینه می‌ریزیم به هم می‌چسبند و از ابعاد نانو خارج می‌شوند و درست هم پخش نمی‌شوند.

• اندازه ذرات ماده تقویت‌کننده

اندازه ذرات بستگی به خواص مورد نظر دارد ولی مطالعات نشان داده است که در حالت کلی هر چه ذرات ریزتر باشند و هر چه نسبت قطر به طول نانولوله‌ها (به طور کلی ساختارهای تک بعدی) بیشتر باشد، خواص بهتری حاصل می‌شود.

• مقدار جزء تقویت‌کننده

اینکه چند گرم از ماده تقویت‌کننده داخل ماده زمینه ریخته شود، در خواص آن بسیار مؤثر است. نمودار شکل (۲-۳) مربوط به تولید نانوکامپوزیت فولاد با تقویت‌کننده نانولوله کربنی است.



همان‌طور که مشاهده می‌کنید با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی، استحکام فولاد افزایش می‌یابد به طوری که اگر ۳۰ درصد وزن کل فولاد، داخل آن ماده تقویت‌کننده ریخته شود، استحکام آن تا ۷ برابر افزایش می‌یابد.

شکل ۲-۳- نانوکامپوزیت فولاد با تقویت‌کننده نانولوله کربنی به منظور افزایش استحکام.

ساختاری، یک نانوذره باید انرژی آزاد سطحی پایینی داشته باشد. در نتیجه‌ی این رخداد، ساختارهایی که پایداری کمی در ابعاد ماکروسکوپی و معمولی دارند، در حالت نانو ساختار بسیار پایدار می‌شوند. این پدیده ساختاری در اکسیدهای TiO_2 ، Al_2O_3 یا MoO_3 مشاهده شده است. چیدمان اتم‌ها و نحوه کنار هم قرار گرفتنشان تاثیر زیادی بر خواص مواد دارد. بنابراین اینکه کدام ساختار پایدار است از اهمیت بالایی برخوردار است.

دومین اثر، اندازه ذره مربوط به خواص الکترونی اکسیدها است. نانو ساختارها در اثر محدودیت، اثرات کوانتومی دارند. اثرات الکترونی محدودیت کوانتومی در اکسیدها مربوط به تغییر ساختار تراز انرژی و گاف^{۱۲} انرژی نوری می‌شود. خواص ساختاری و الکترونی تعیین کننده خواص فیزیکی و شیمیایی جامد هستند. بسیاری از اکسیدها در حالت بالک دارای گاف نواری گسترده و واکنش پذیری کم هستند. کاهش در میانگین اندازه ذرات اکسیدی به تغییر اساسی در بزرگی گاف نواری می‌انجامد که تأثیر بسیاری در رسانایی و واکنش پذیری شیمیایی خواهد داشت و تأثیر زیادی بر خواص نوری و واکنش پذیری دارد.

۲-۱-۲- روش‌های تولید نانوذرات اکسید فلز

روش‌های متعددی در سال‌های اخیر برای تولید نانومواد به ویژه نانوذرات اکسید فلز مطرح شده است. روش‌های مختلفی شامل سنتز با استفاده از مواد اولیه در فاز جامد، مایع و گاز که تحت فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی مختلف صورت می‌پذیرند. مهمترین مسائل در سنتز نانومواد عبارتند از:

۱. کنترل اندازه و شکل (مورفولوژی) ذره؛
۲. جلوگیری از به هم چسبیدن و نحوه توزیع آنها در مواد دیگر.

۲-۱-۳-۱- روش سل-ژل^{۱۳}

روش سل-ژل یک روش مرسوم در تهیه نانوذرات و لایه‌های نازک اکسیدی و سرامیکی است. قبل از تعریف این فرآیند بهتر است با چند اصطلاح آشنا شوید:
سوسپانسیون^{۱۴} : مخلوط معلق جامد در مایع به شرطی که اندازه ذرات جامد آن بالای حدود ۱ میکرومتر باشند.

کلوئید^{۱۵} : مخلوط‌های معلق جامد در مایع. معمولاً در این سیستم ذرات جامد، بسیار ریز و کوچک‌تر از حدود ۱۰۰ نانومتر هستند.

سرامیک: در علم مواد، مواد به سه دسته فلز، سرامیک و پلیمر تقسیم می‌شوند. به صورت خیلی ساده، سرامیک‌ها به صورت ترکیبات عناصر فلزی با عناصر غیر فلزی تعریف می‌شود. اکسید فلزات، کاربید فلزات و نیتريد فلزات اکثراً سرامیک هستند. برای مثال سرامیک مرسوم می‌باشد که در اکثر خانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد از SiC تشکیل شده است که یک زیرمجموعه از خانواده کلی سرامیک‌ها است.

ویژگی یک محلول، شفاف بودن آن است، یعنی شما می‌توانید عبور نور را از میان آن ببینید. محلول‌ها شفاف هستند به این دلیل که مولکول‌های با ابعاد بسیار کوچک (زیر نانومتر) در توده‌ی محلول پراکنده شده‌اند و در پیرامون محلول به طور تصادفی در حال حرکت هستند. در کلونیدها، مولکول‌ها بزرگتر بوده و قطرشان از ۲۰ تا ۱۰۰ میکرومتر تغییر می‌کند. در نتیجه، ذرات کلونید از مولکول‌های با ابعاد معمولی بسیار بزرگتر هستند، اما هنوز آن‌قدر بزرگ نشده‌اند که آنها را بتوان با یک میکروسکوپ نوری مشاهده نمود. در هر صورت، آنها وقتی با یک مایع مخلوط می‌شوند، اغلب به صورت ابری یا حتی شیری به نظر می‌رسند، در حالی که مولکول‌های در محلول همیشه شفاف دیده می‌شوند.

کلونیدی که در مایع معلق شده است، سل نامیده می‌شود. ویژگی سل همان‌طور که گفته شد، رنگ شیری و پایداری آن است. ژل یک حالت بین مایع و جامد است (یک مثال خیلی ساده و شاید نه چندان علمی آن، ژل‌های موی سر است) که شکل خود را حفظ می‌کند.

هدف فناوری سل-ژل، انجام فرآیندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید ذرات و لایه‌های نازک با شکل و سطح مناسب است که می‌توانند بعد از یک مرحله فرآیند تکمیلی به صورت تجاری مصرف شوند. فرآیندهای سنتی ساخت سرامیک‌ها که در دماهای بسیار بالا انجام می‌شود، منجر به ساخت موادی می‌شود که ابعادی در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومتر دارند. به‌وسیله فرآیند سل-ژل می‌توان ساختار میکرومحصولات را در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر کنترل نمود.

به طور کلی روش سل-ژل از دو مرحله هیدرولیز^{۱۶} و متراکم‌سازی^{۱۷} تشکیل شده است. در مرحله اول مواد اولیه هیدرولیز می‌شوند، منظور از هیدرولیز، محلول شدن در حلال که عمدتاً آب است، می‌باشد. مواد اولیه معمولاً آلکوکسید فلزات مورد نظر هستند. آلکوکسیدها جزء گروه‌های

¹⁵ Colloid

¹⁶ Hydrolysis

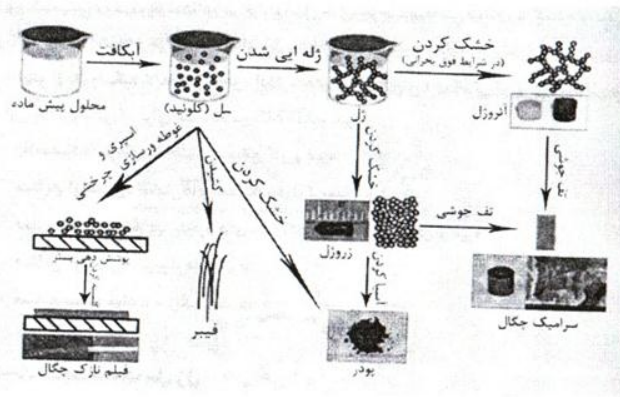
¹⁷ Condensation

¹² Band Gap

¹³ Sol-Gel Method

¹⁴ Suspension

- خشک کردن
- آب‌زدایی یا تثبیت شیمیایی



شکل ۲-۵- مراحل روش سل-ژل

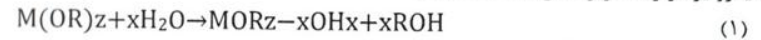
بعد از این مراحل و تشکیل ژل، مرحله خشک کردن انجام می‌شود تا آب موجود در ساختار از بین برود و بتوانیم به ساختار دلخواه برسیم. معمولاً محصول این مرحله یک شبکه متخلخل به نام آنروزل^{۱۸} است. بعد از مرحله خشک کردن، مرحله کلسینه کردن انجام می‌شود تا پیوندهای OH سطحی از بین برود. معمولاً کلسینه کردن در دماهای بالای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. با عمل کلسینه کردن علاوه بر حذف گروه‌ها و ذرات آلی موجود در سیستم، ساختار متخلخل آنروزل متراکم و حفره‌های آن حذف می‌شوند و ذرات نانومتری با اندازه‌های کنترل شده تولید می‌شوند.

۲-۲-۱-۳ عوامل مؤثر در فرآیند سل-ژل

عوامل مختلفی در فرآیند سل-ژل دخالت دارند که در زیر به بعضی از آنها اشاره می‌شود. این پارامترها بر هر دو واکنش هیدرولیز و تراکم مؤثر هستند.

- دما
- غلظت واکنش‌گرها

شیمیایی آلی هستند. برای مثال آلکوکسیدتیتانیوم با ترکیب شیمیایی $Ti(OEt)_4$ برای تولید نانوذرات اکسید تیتانیوم و یا آلکوکسید سیلیسیوم $Si(OEt)_4$ برای تولید نانوذرات اکسید سیلیسیوم استفاده می‌شود. ترکیب شیمیایی آلکوکسید فلزات را معمولاً به صورت $M(OR)_z$ می‌نویسند که M فلز، Z ظرفیت آن و R گروه‌های هیدروکربنی است. مرحله اول فرآیند سل-ژل یعنی هیدرولیز در رابطه زیر نشان داده شده است.



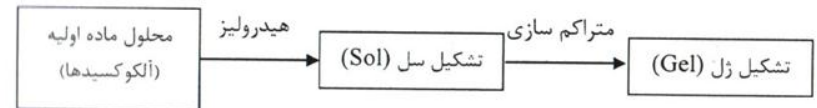
همان‌طور که در رابطه (۱) نیز مشاهده می‌شود، هیدرولیز عبارت است از جایگزینی گروه‌های هیدروکربنی (OR) توسط گروه‌های هیدروکسیلی (OH). فرایند هیدرولیز تا جایی ادامه پیدا می‌کند که کلیه گروه‌های OR توسط گروه‌های OH جایگزین شوند، یعنی در نهایت رابطه بالا به صورت رابطه (۲) در خواهد آمد.



مرحله بعدی تراکم است. در این مرحله در محلول یک شبکه ایجاد می‌شود که منجر به تشکیل ژل می‌شود. در واکنش تراکم، MOH‌های موجود در محلول با هم واکنش می‌دهند و در نهایت به شبکه پلیمری معدنی شامل پیوندهای M-O-M (با یک نوع آلکوکسید) یا M'-O-M (با چند نوع آلکوکسید) در محلول منجر می‌شود که در روابط (۳) و (۴) نشان داده شده است.



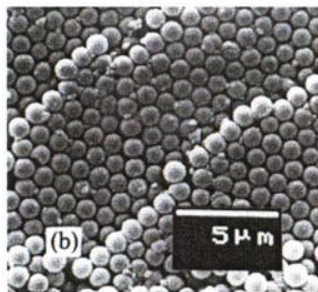
که در این واکنش M می‌تواند Si, Al, Ti, Zn, Sn, Pb, Ta, Cu, Ni, Co و غیره باشد و R یک گروه آلکیل مانند متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و غیره است. بنابراین کل فرآیند سل ژل را می‌توان به صورت شکل (۲-۴) خلاصه کرد.



شکل ۲-۴- خلاصه کل فرآیند سل ژل

مراحل فرآیند سل-ژل

- مخلوط کردن پیش ماده‌ها
- فرآیند شکل‌دهی یا تشکیل سل
- ژل شدن
- عمل‌آوری (Aging)



شکل ۲-۶- تصویر SEM نانوذرات SiO_2 تهیه شده با روش سل-ژل

تکاتی در مورد فرآیند سل-ژل

- در فرآیند ژل شدن، هرچه محیط اسیدی‌تر باشد، محصولات با زنجیره کوتاه تشکیل می‌شود و اندازه ذرات ریزتر خواهد بود.
- در فرآیند خشک کردن، مواد باقیمانده واکنش‌ها مانند آب، الکل، حلال و آلکوکسیدهای ناشی از هیدرولیز که به صورت فیزیکی جذب ژل شده‌اند، جدا می‌شوند، اما موادی که به صورت شیمیایی پیوند برقرار کرده‌اند، در ساختار ژل باقی می‌مانند.
- مزایای روش سل-ژل، در ادامه آمده است:
 - عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت؛
 - ساخت محصولات با درجه خلوص بالا؛
 - درجه بالای همگن شدن به دلیل انجام واکنش در محیط مایع؛
 - تنوع محصولات تولیدی؛
 - ساخت مواد سرامیکی و موادی که به طور معمول در دمای پایین قابل تهیه نیستند؛
 - تهیه سطوح با درصد تخلخل قابل کنترل (با تغییر دما، زمان و یا به‌کار بردن قالب‌های پلیمری).

معایب روش سل-ژل، در ادامه آمده است:

- قیمت بالای پیش‌ماده‌ها از قبیل آلکوکسیدهای فلزی؛
- زمان‌بر بودن مراحل واکنش مخصوصاً مرحله عمل‌آوری؛
- چروک خوردگی یا شکستگی در سطح لایه‌های ایجاد شده و تکه تکه شدن نمونه در صورت ایجاد شوک‌های حرارتی و یا تبخیر ناگهانی حلال.

- ماهیت و غلظت کاتالیزور
- نوع حلال و قطبیت حلال
- نسبت گروه آلکوکسید به آب
- زمان واکنش و درجه حرارت عمل‌آوری
- درجه حرارت خشک کردن و عملیات حرارتی
- عوامل کمپلکس دهنده بازدارنده و نسبت آنها
- اثر pH محلول

زمان ژل شدن با pH در ارتباط است. به علاوه، تغلیظ یا افزایش ناگهانی pH باعث متراکم شدن ماده اولیه می‌شود. هر قدر این مرحله آهسته‌تر و کنترل‌شده‌تر انجام گردد، اندازه ذرات کوچک‌تر خواهد بود.

- گروه‌های آلکوکسیدی

هر چه گروه‌های آلکوکسیدی طول‌تر باشند، سرعت هیدرولیز کمتر می‌شود و به تبع آن فرآیند ژل شدن نهایی مدت زمان بیشتری طول می‌کشد.

- الکترونگاتیوی اتم‌های فلز
- ماهیت و غلظت کاتالیزور
- نوع حلال و قطبیت حلال
- نسبت گروه آلکوکسید به آب
- زمان واکنش و درجه حرارت عمل‌آوری
- درجه حرارت خشک کردن و عملیات حرارتی
- عوامل کمپلکس دهنده بازدارنده و نسبت آنها

تصویر (۲-۵) یک عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوذرات اکسید سیلیسیم تولید شده با این روش است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید، ذرات تقریباً هم‌اندازه و هم‌شکل هستند. در بسیاری از کاربردها هم اندازه و هم شکل بودن ذرات از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است.

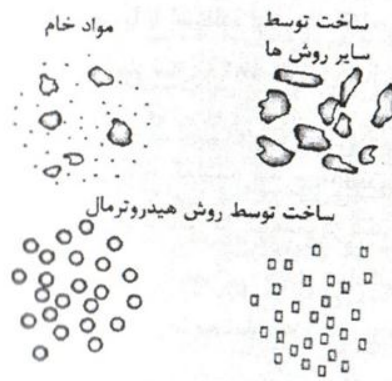
۲-۱-۳- روش هیدروترمال

اصطلاح تولید هیدروترمال یا گرمایی در حالت کلی به روش‌های سنتزی گفته می‌شود که در آن مواد اولیه واکنش، در محفظه بسته‌ای در دما و فشار بالا تبدیل به محصولات شوند؛ این دما می‌تواند از حدود 60°C به بالا و فشار از یک اتمسفر تا چندین اتمسفر تغییر کند. فشار ایجاد شده در سیستم‌های هیدروترمال از افزایش دمای سیستم ناشی می‌شود و با تغییر دمای فرآیند قابل کنترل است. با استفاده از این روش می‌توان نانوذرات و نانومیلها را تولید کرد.

هیدرو به معنای آب و ترمال به معنای گرما است. فرآیند هیدروترمال در واقع واکنش ناهمگنی است که مواد اولیه در حضور آب و یا دیگر حلال‌های معدنی تحت فشار و دمای بالا حل شده و سپس ترکیبات جدید به دست می‌آید. فرآیندهای هیدروترمال در محفظه‌های بسته‌ای صورت می‌گیرند که توان تحمل فشار بالا را دارد. این محفظه‌ها اتوکلاو نامیده می‌شوند. اتوکلاوها معمولاً از جنس استیل بوده و پوششی از جنس پیرکس یا تفلون، برای بی اثر کردن و محافظت جداره داخلی اتوکلاو از خوردگی، در داخل آنها استفاده می‌شود.

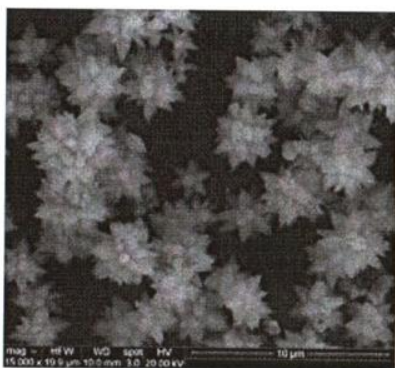
در این روش مواد اولیه پس از آماده‌سازی به داخل اتوکلاو منتقل شده و پس از اینکه در آن با دقت بالایی بسته شد و از عدم نشتی بخارات اطمینان حاصل شد، به داخل کوره منتقل شده و تا دمای مورد نظر گرم می‌شود. در حین گرم شدن، واکنش‌های فرآیند (بسته به نوع مواد اولیه) در اثر دمای بالای سیستم تسریع شده، در نتیجه هسته‌زایی و جوانه‌زنی ذرات با سرعت بالایی اتفاق می‌افتد. سرعت بالا در هسته‌زایی و جوانه‌زنی موجب می‌شود، ذرات بسیار ریزی (در ابعاد

نانومتر) تولید شوند. همچنین دما و فشار بالا موجب می‌شود تا ذرات تولیدی به صورت یکنواخت رشد کرده و ته‌نشین گردند. این امر موجب می‌شود که ذرات تولیدی با این روش معمولاً به صورت تک بلوری بوده و با در صورت چند بلوری بودنشان از بلورینگی بالایی برخوردار باشند. همچنین توزیع اندازه ذرات بسیار باریکی داشته باشند.



شکل ۲-۷- ساخت نانوذرات توسط روش هیدروترمال

روش هیدروترمال به دلیل اینکه در محیط بسته صورت می‌گیرد، کاملاً دوست‌دار محیط زیست است و معمولاً پسماندهای مضر برای محیط زیست ندارد. همچنین در صورت وجود چنین پسماندهایی به راحتی جمع‌آوری شده و قابل تصفیه هستند. این فرآیند به راحتی قابل کنترل بوده و می‌توان با دقت بالا اثر دما روی فرآیند را مشاهده کرد. با توجه به اینکه معمولاً دمای فرآیند، تعیین‌کننده فشار سیستم است، می‌توان با کنترل دما، فشار فرآیند را نیز کنترل نمود و در نتیجه خواص محصول مورد نظر را کنترل کرد. همچنین با توجه به اینکه محصول فرآیندهای تبلور از محلول بلور، خالص است، با استفاده از روش هیدروترمال از مواد اولیه ناخالص، بدون نیاز به فرآیندهای پیچیده غنی‌سازی، می‌توان به محصولات خالص دست یافت. لذا محصولات فرآیند هیدروترمال معمولاً از خلوص بسیار بالایی برخوردار هستند. از دیگر مزایای این روش این است که در صورت انتخاب مواد اولیه مناسب، نیازی به عامل احیا کننده وجود ندارد و محصول مورد نظر مستقیماً در اثر گرمایش تحت فشار تولید می‌شود.



شکل ۲-۸- تصویر SEM نانوذرات ZnO تهیه شده با روش هیدروترمال

روش هیدروترمال به عنوان یک روش بسیار مؤثر برای تهیه اکسیدهای سرامیکی در مقیاس نانو و بسیاری مواد جدید از قبیل جامدات متخلخل مطرح است. فرآیند هیدروترمال برای تهیه پودرهای سرامیکی الکترونی و محلول‌های جامد آنها در مقیاس تجاری بسیار کارآمد است، زیرا برای سنتز نانوذرات در این روش به دماهای نسبتاً پایین نیاز است. ترکیبات ZnO , TiO_2 , NiO , Co_2O_3 , In_2O_3 , Al_2O_3 , CuO , ZrO_2 تعدادی از اکسیدهای فلزی تولید شده با این روش هستند.

این روش، pH، دما، نوع حلال، نسبت غلظت واکنش‌دهنده‌ها، فعال‌کننده‌های سطحی^{۱۹} و غیره است. با کنترل این شرایط می‌توان به ابعاد نانو رسید.



شکل ۲-۹- تصویر SEM نانوذرات HfO₂ تهیه شده با روش رسوب‌گذاری

۲-۱-۵- آسیاب گلوله‌ای (آلیاژسازی مکانیکی)

در طی این فرآیند، ذرات پودری خام در اندازه چند میکرون در داخل ظرفی مانند (شکل ۲-۱۰) وارد و تحت یک تغییر شکل شدید مکانیکی قرار می‌گیرند. این فرایند باعث شکسته شدن ذرات می‌شود. انواع مختلفی از آسیاب‌های گلوله‌ای وجود دارد مانند سیاره‌ای، آسیاب‌های گلوله‌ای ارتعاشی، آسیاب‌های گلوله‌ای یا میله‌ای غلطشی، آسیاب‌های مغناطیسی و غیره استفاده می‌شود. گلوله‌ها معمولاً از جنس فولاد با یک روکش مقاوم به خوردگی هستند. از مزایای این روش می‌توان به سادگی، تجهیزات به نسبت ارزان، قابلیت تولید انبوه در مقیاس چند تن، قابلیت تولید انواع مواد و از معایب آن می‌توان به آلودگی و ناخالصی ناشی از ماده ساینده و یا اتمسفر گازی، ایجاد ساختار خشن در پودرهای تولیدی، عدم یکنواختی در اندازه دانه‌ها و ترکیب شیمیایی غیر یکنواخت اشاره نمود. موارد استفاده از این روش در تولید ذرات آمورف یا آلیاژهای نانوکریستالی، پودرهای عنصری و یا ترکیبی مانند اکسیدها است. پارامترهای زیادی در فرایند آسیاب گلوله‌ای تاثیرگذار هستند که می‌توان به زمان، محیط آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر، تعداد گلوله‌ها و غیره اشاره کرد.

^{۱۹} Surfactant

۲-۱-۴- رسوب‌گذاری شیمیایی

در این روش ابتدا ترکیبات واکنش‌دهنده را در حلال مناسب حل کرده و با توجه به واکنش رخ داده بین مواد اولیه، محلول‌ها را به غلظت مشخص می‌رسانیم. نوع حلال می‌تواند آبی یا آلی باشد که انتخاب نوع آن بستگی به نوع مواد اولیه دارد. بعضی مواد در آب و بعضی مواد در حلال‌های آلی حل می‌شوند. با توجه به اینکه آب ماده‌ای در دسترس و مقرون به صرفه است و اکثر مواد در آب حل می‌شوند، اغلب از آب استفاده می‌شود.

رسوب‌گذاری شیمیایی به پدیده‌ای اطلاق می‌شود که در جریان آن محلول A با محلول B واکنش می‌دهد و محصول آن یک رسوب جامد است.

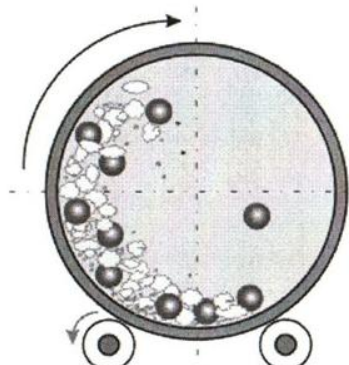


M₁ نمونه حاوی کاتیون فلزی و A(aq) نمونه حاوی آنیون از یک عامل رسوب‌دهنده مثل NaOH، NH₄OH، کربنات و غیره است. زمانی که بیشتر از یک نمونه کاتیونی موجود باشد، (برای مثال نمونه فلزی دوم، M₂(aq))، هم‌رسوبی رخ می‌دهد.



فرایند رسوب‌دهی شیمیایی، شامل سه مرحله است؛ واکنش شیمیایی، هسته‌زایی و رشد کریستال. در روش رسوب‌دهی شیمیایی معمولاً سرعت واکنش و هسته‌زایی فاز جامد و فرایند رشد قابل کنترل نیست. به دلیل برخورد زیاد واکنش‌دهنده‌ها و سرعت بالای حرکت یون‌ها در حالت محلول، ناگزیر برخورد ترکیبات واکنش‌دهنده با هم بسیار زیاد است که باعث می‌شود تفکیک فرایند جوانه‌زنی و رشد دشوار باشد. در واقع فرایند جوانه‌زنی و رشد هم‌زمان انجام می‌شود. بنابراین، پودر به‌دست آمده به‌وسیله روش رسوب‌دهی توزیع گسترده‌ای از اندازه ذرات به‌اضافه مورفولوژی ذرات غیرقابل کنترل همراه با آگلومره شدن دارد. برای تولید رسوباتی با اندازه و شکل یکسان، باید مرحله جوانه‌زنی ابتدا به پایان برسد و جوانه‌های با اندازه یکسان تولید شوند و در مرحله بعد جوانه‌ها رشد کنند.

می‌توان در این روش از حلال‌های غیر آبی هم استفاده کرد که در آن صورت مزایای بسیاری خواهد داشت. از جمله آن‌که پارامترهای بیشتری مانند عامل رسوب‌دهنده پایدار در محیط آبی و پتانسیل‌های احیای مواد برای بهینه کردن شرایط واکنش وجود خواهد داشت. عوامل موثر در



شکل ۲-۱۱- آلیاژسازی مکانیکی با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای

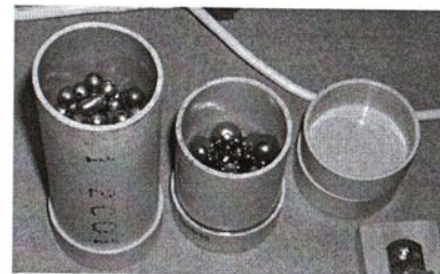
عوامل موثر بر آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی

- نوع آسیاب؛
- جنس محفظه آسیابکاری؛
- سرعت آسیابکاری؛
- زمان آسیابکاری؛
- جنس، ابعاد و نحوه توزیع گلوله‌ها؛
- نسبت وزنی گلوله به پودر؛
- میزان فضای خالی محفظه؛
- اتمسفر آسیابکاری؛
- دمای آسیابکاری؛
- شدت آسیابکاری.

مشکلات موجود در آلیاژهای مکانیکی

این مشکلات در سه مورد کلی آلودگی پودر، محدودیت‌های عملی و محدودیت‌های کاربردی خلاصه می‌شوند.

در این میان، آلودگی پودر ناشی از فرآیند به علت تاثیر نامطلوب بر خواص محصول پودری، فرایندهای بعدی و حتی مشخصات محصول نهایی به عنوان جدی‌ترین مشکل مطرح است. مساله آلودگی پودر آلیاژهای مکانیکی باعث شده تا تولید برخی از پودرها با این روش ممکن نباشد.



شکل ۲-۱۰- نمایی از دستگاه و محفظه قرارگیری پودر آسیاب گلوله‌ای

از این روش می‌توان برای آلیاژسازی در حالت جامد هم استفاده کرد (منظور از آلیاژ، ترکیب کردن دو فلز در هم است که در علم مواد بیشتر در حالت ذوب انجام می‌شود). آلیاژسازی مکانیکی یک روش سنتز غیر تعادلی است که در آن پودرهای مختلف با هم مخلوط می‌شوند و در نهایت یک مخلوط پودری با ترکیب همگن تولید می‌شود. پودر نهایی می‌تواند متشکل از فازهای مجزا از پودرهای اولیه و یا یک محلول جامد تک فاز از پودر عناصر یا آلیاژ اولیه باشد. آلیاژسازی مکانیکی، امکان سنتز آلیاژهایی که تولیدشان با روش‌های ذوبی مرسوم سخت و یا امکان‌پذیر نیست را فراهم می‌سازد. زمان یکی از مهم‌ترین پارامترها در این فرایند است و وابسته به نوع پودر است. به‌طور مثال، برای سنتز پودر بهینه نانوکامپوزیتی Steel/TiC این زمان به ۴۰ ساعت می‌رسد. یکی دیگر از پارامترهای موثر، محیط آسیابکاری است، بدین صورت که برای اکسید نشدن پودرهای فلزی، باید اکسیژن موجود در محفظه خالی شود تا از اکسیدشدگی جلوگیری کند. برای همین از یک گاز خنثی به عنوان مثال گاز آرگون استفاده می‌شود. نسبت گلوله به پودر یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر انرژی آسیابکاری است که نسبت‌های رایج در مقالات، ۱۰ به ۱، ۲۰ به ۱ اشاره می‌شود.



نانومواد

منابع ورود آلودگی به سیستم

- ناخالصی موجود در ترکیب پودر اولیه؛
- اجزای در معرض سایش آسیاکاری؛
- اتمسفر آسیاکاری.

۲-۱-۲-۶- روش سونوشیمیایی^{۲۰}

روش سونوشیمیایی، یکی از روش‌های فیزیکی شیمیایی است که در آن از امواج مافوق صوت برای انجام یک واکنش شیمیایی استفاده می‌شود. امواجอัลتراسونیک در داخل محلول، حباب‌های ریزی ایجاد می‌کنند. انرژی این امواج باعث توزیع یکنواخت ذرات در مایعات می‌شود. به دلیل انرژی بالای امواج، دمای حباب‌ها در مدت زمان بسیار کمی (حتی کمتر از ۹-۱۰ ثانیه) در حدود ۵۰۰ درجه کلوین و فشار بالا (10^4 Pa) زیاد می‌شود. با حذف امواج، دما به یک‌باره کاهش می‌یابد که باعث تشکیل ذرات در ابعاد نانو می‌شود. کاهش سریع دما مانع از رشد ذرات می‌شود. سرعت زیاد، توانایی تولید ذرات نانومتری با مورفولوژی یکنواخت و اندازه‌های بسیار کوچک و اینکه امواج مانع از به هم چسبیدن نانوذرات می‌شوند، از مزایای این روش است.

شرایط بحرانی در طول حفره‌سازی صوتی^{۲۱}، واکنش‌گرها را قادر می‌سازد از سد انرژی فعال سازی در حداقل زمان به منظور تشکیل محصولات، عبور کنند. سرعت گرمادهی و خنک شدن بالا در طول حفره‌سازی صوتی منجر به تشکیل نانوذرات آمورف (بی‌شکل) می‌شود. علاوه بر محلول مایع، یک سوسپانسیون سرامیکی (محلول مایع-جامد) را نیز می‌توان تحت تابش آلتراسونیک قرارداد.

روش آلتراسونیک برای تهیه جامدات متخلخل با منافذ کروی، روش بسیار مناسبی است.

^{۲۰} Sonochemical Processing

^{۲۱} Acoustic Cavitation

فصل سوم

نانوفوتوکاتالیست‌ها و کاربردهای آنها

۳- مقدمه

به دلیل گسترش روزافزون جمعیت ساکن روی کره زمین و در پی آن رشد بسیار سریع بیماری‌ها و باکتری‌های بیماری‌زا، محققان بر آن شدند تا با استفاده از راهبردهای پیشگیرانه، مانع از بروز بیماری شوند، زیرا در صورت بروز یک بیماری، کنترل آن و جلوگیری از شیوع آن کاری بسیار سخت و گاهی غیر ممکن خواهد بود، لذا در سالیان اخیر محققان موفق به شناسایی ترکیباتی فلزی با خاصیت آنتی‌باکتریال شده‌اند که این ترکیبات می‌توانند از رشد و نمو باکتری‌ها و قارچ‌ها و دیگر عوامل بیماری‌زا جلوگیری کنند. از جمله روش‌های استفاده از این خواص، به‌کارگیری این ترکیبات در مواد و لعاب کاشی و سرامیک‌های بهداشتی است. زیرا پوشش‌های سرامیکی اغلب با غذا، نوشیدنی‌ها، مایعات و مواد زاید آلوده در تماس هستند که از عوامل مهم در ایجاد باکتری‌های مختلف به شمار می‌روند. ارایه ترکیبی ایده‌آل و کارآمد با خاصیت آنتی‌باکتریال با استفاده از مواد نانوفوتوکاتالیستی که علاوه بر خواص میکروب‌زدایی، از نظر اقتصادی قابل تولید و باصرفه باشد، می‌تواند با به‌کارگیری در اماکن عمومی نظیر بیمارستان‌ها از انتشار و بیماری‌زایی باکتری‌ها جلوگیری کند، بنابراین می‌توان علاوه بر پیشگیری از شیوع بیماری در بین افراد در هزینه‌های درمان نیز صرفه‌جویی کرد. پوشش‌های نانوفوتوکاتالیستی که حتی می‌تواند با اسپری کردن روی انواع سطوح قرار بگیرد، با تحریک الکترون‌ها و ایجاد پدیده اکسیداسیون در نانوذرات، خاصیت گندزدایی ایجاد می‌کند که حتی بسیار بهتر از مواد شوینده شیمیایی و سفیدکننده‌ها است. اکسیدهای فلزی در اثر نور با طول موج مناسب، اکسیداسیون می‌شوند که در اثر آن مولکول‌های آب و اکسیژن به رادیکال‌های فعال تبدیل می‌شوند. با استفاده از این روش این امکان وجود دارد که از این مواد به عنوان سطوح خود تمیز کن و محصولات با خواص ضد باکتری استفاده شود.

۳-۱- مقدمه‌ای بر فوتوکاتالیستی

در سال ۱۹۶۷ هنگامی که پرفسور فوجی‌شیما^{۲۲} و همکارش هوندا^{۲۳} مشغول آزمایش بودند با پدیده عجیبی مواجه شدند. آنها مشاهده کردند که به هنگام قرار دادن الکترودهایی از جنس Pt و TiO₂ در آب، مداری تشکیل می‌شود که بدون اعمال جریان الکتریسته از بیرون و تنها در معرض نور می‌تواند آب را به اکسیژن و هیدروژن تجزیه کند. به دنبال این پدیده، هوندا کشف کرد که دی‌اکسیدتیتانیوم خاصیت اکسیدکنندگی قوی دارد. بنابراین مطالعات خود را روی اثر این ماده ارزشمند در پدیده‌های زیست‌محیطی مانند استرلیزه کردن، گندزدایی و حذف آلودگی معطوف کرد. این اثر مهم به «فوتوکاتالیستی^{۲۴}» یا اثر «فوجیشیما-هوندا» معروف شد. نتایج این تحقیق در مجله نیچر^{۲۵} در سال ۱۹۷۲ چاپ شد که مورد توجه بسیاری از محققان واقع گردید. محصولات جدید این فناوری دارای اثرات ضد باکتری هستند و یکی از پیشرفته‌ترین ابزار برای ضد عفونی کردن فضاها و یکی از شاخه‌های اصلی مورد مطالعه در صنعت مواد هستند.

۳-۲- مفهوم فوتوکاتالیست و نحوه عملکرد آن

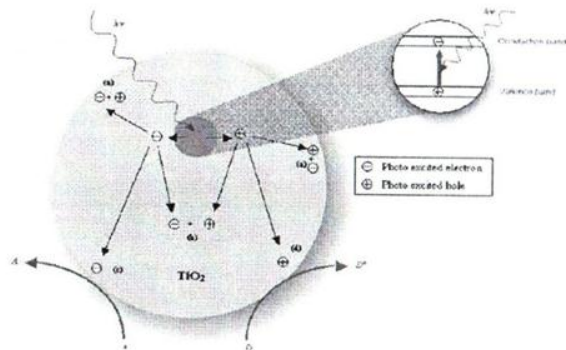
به‌طور کلی فوتوکاتالیز^{۲۶} واکنشی است کاتالیزوری با حضور فوتون. به عبارتی با تابش فوتون به سطح، ماده برای انجام یک واکنش شیمیایی آماده می‌شود. کلمه فوتوکاتالیست از فوتو به معنای نور و کاتالیست تشکیل شده است. کاتالیست در حوزه شیمی به موادی گفته می‌شود که با کاهش انرژی فعال‌سازی قابلیت سرعت بخشیدن به واکنش را دارند که به خودی خود در واکنش شرکت نمی‌کنند و فقط تأمین‌کننده و یا مسبب واکنش هستند. فوتوکاتالیست‌ها انرژی را از طول موج خاصی از نور دریافت می‌کنند و باعث انجام واکنش می‌گردند. بنابراین یکی از مزیت‌های مهم فوتوکاتالیست‌ها، عدم نیاز به منبع گرمایی جهت تأمین انرژی برای کاهش انرژی فعال‌سازی است. فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا وقتی تحت تابش نور قرار می‌گیرند، نور را جذب کرده و زوج الکترون-حفره در سطح ماده تولید می‌کنند. اگر با مفهوم الکترون حفره آشنا نیستید، به فصل چهار مراجعه کنید. حامل‌های تولید شده به شدت فعال بوده و در واکنش‌های اکسایش و احیا با اکسیژن و رطوبت هوا شرکت می‌کنند.

²² Fujishima
²³ Honda
²⁴ photosyntheses
²⁵ Nature
²⁶ Photocatalysis

دو تراز ناحیه ممنوعه برای حضور الکترون تلقی می‌شود. واکنش‌های زنجیره‌ای را می‌توان به صورت زیر طبقه‌بندی کرد:

- تشکیل حامل بار
- جذب حامل بار
- بازترکیب حامل بار
- تخریب فوتوکاتالیست

اولین قدم از واکنش فوتوکاتالیستی جذب فوتون است. زمانی که نیمه‌هادی در معرض تابش نور فرودی با انرژی بزرگ‌تر یا مساوی گاف انرژی نیمه‌هادی قرار می‌گیرد، الکترون‌های نوار ظرفیت با جذب فوتون‌های انرژی، برانگیخته شده و به نوار هدایت می‌روند که در نتیجه این عمل یک حفره در نوار ظرفیت با بار مثبت و یک الکترون با بار منفی در نوار هدایت ایجاد می‌شوند. شکل زیر نمایی از برانگیخته شدن الکترون را از نوار ظرفیت به نوار رسانش در اثر جذب فوتون با انرژی بیشتر یا مساوی گاف انرژی نیمه‌هادی نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲- برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش

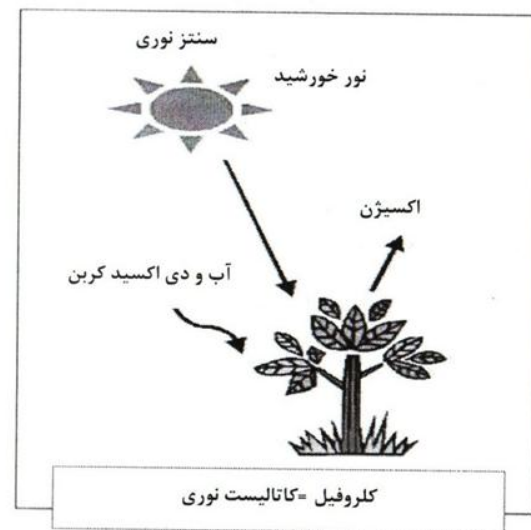
این جفت الکترون-حفره واکنش گر بسیار قوی نسبت به الکتروند هیدروژن معمولی هستند.

در زیر واکنش حاصله برای یک اکسید فلزی (MO) بیان شده است.



TM Metal oxide

روش اکسایش فوتوکاتالیزوری یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته‌ای است که در سال‌های اخیر به منظور حذف انواع آلاینده‌ها از آب‌های آلوده، مطالعه و پیشنهاد شده‌است. طی فرایندهای اکسایش فوتوکاتالیزوری، مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش اشعه فرابنفش و در حضور کاتالیزورهای نیمه‌رسانا به طور کامل به H_2O و CO_2 و سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند. این فرآیند مشابه فرآیند فتوسنتز در گیاهان است. به عنوان مثال در طبیعت، کلروفیل در گیاهان سبز که عمل فتوسنتز را بر عهده دارد، یک فوتوکاتالیست است. کلروفیل با جذب نور به همراه آب و دی‌اکسیدکربن، اکسیژن و مواد غذایی برای گیاهان را فراهم می‌کند.



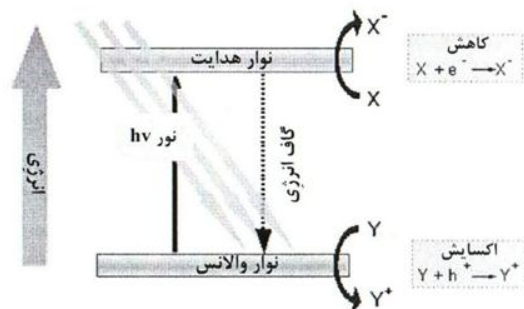
شکل ۳-۱- مقایسه اثر فوتوکاتالیستی و فتوسنتز

۳-۳- مکانیزم واکنش‌های فوتوکاتالیستی

واکنش فوتوکاتالیستی یک واکنش زنجیره‌ای است که روی سطح اکسید فلزی نیمه‌هادی در حال وقوع است. در نیمه‌هادی‌ها تشکیل الکترون-حفره در گستره نور مرئی و ماورای بنفش به علت داشتن گاف انرژی حدود ۳-۲ الکترون ولت، امکان‌پذیر است. همان‌طور که می‌دانیم نوار ظرفیت نیمه‌رساناها در حالت عادی پر از الکترون و نوار هدایت خالی از الکترون است و ما بین این

لایه‌های اتمسفر فیلتر می‌شوند و بخش کوچکی از UV به زمین می‌رسد. با توجه به واکنش فوتوکاتالیستی، شار نور خورشید در حدود ۰/۱ درصد شار نور چراغ‌های مرئی و مادون قرمز است که دارای 1300 W/m^2 هستند. جابجایی گاف نواری اکسیدهای فلزی نیمه‌هادی به منطقه مرئی برای بهبود بازده کوانتومی حائز اهمیت است.

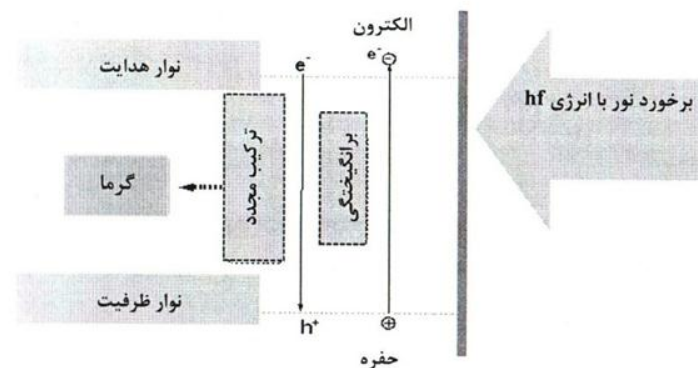
بنابراین در نیمه‌هادی‌ها، پس از جذب فوتون، الکترون-حفره تشکیل شده و به سطح خارجی فوتوکاتالیست منتقل می‌شوند. در اثر واکنش میان الکترون برانگیخته با مولکول‌های اکسیژن موجود در محیط، رادیکال‌های سوپراکسید O_2^- تولید می‌شوند و حفره‌های تولید شده، با آب جذب شده روی سطح واکنش می‌دهند و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل OH و ابر اکسید هیدروژن می‌کنند که این رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در پایان واکنش بسیار فعال هستند و با ترکیبات آلی و آلودگی‌های مختلف واکنش می‌دهند که موجب تجزیه آنها می‌شود. در شکل (۳-۴) مکانیسم واکنش فوتوکاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۳-۴ - مکانیسم واکنش فوتوکاتالیستی



سرعت واکنش کاهش اکسیژن نسبت به اکسایش حفره کمتر است، لذا امکان بازترکیب الکترون-حفره که به‌عنوان عوامل اصلی واکنش هستند، وجود دارد. به این صورت که جذب فوتون توسط نیمه‌هادی در 10^{-15} ثانیه اتفاق می‌افتد، این درحالی است که زمان بازترکیب الکترون-حفره از مرتبه نانو ثانیه است، بنابراین، جفت الکترون-حفره تولید شده چند نانو ثانیه بعد از تشکیل، از



شکل ۳-۳ - تشکیل جفت الکترون-حفره

در جدول (۳-۱) چند نیمه‌هادی همراه با گاف نواری و طول موجشان نشان داده شده است، به منظور استفاده از اکسیدهای فلز نیمه‌هادی باید فوتون فرودی دارای انرژی بیشتر از انرژی گاف نواری نیمه‌هادی باشد.

نیمه هادی	گاف نواری (الکترون ولت)	طول موج (نانومتر)
TiO_2 (anatase)	3.2	388
TiO_2 (rutile)	3.0	413
SnO_2	3.6	338
ZnO	3.4	363
Fe_2O_3	2.3	539

جدول ۳-۱ - نیمه‌هادی‌ها، گاف نواری و طول موج مربوطه

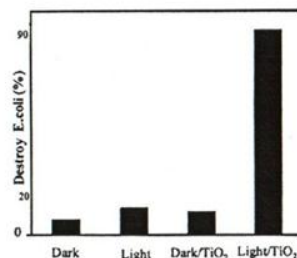
بسیاری از اهداف برنامه‌های کاربردی فوتوکاتالیست‌ها با قرار گرفتن تحت نور خورشید میسر می‌شود. نور UV به این صورت طبقه‌بندی می‌شود:

UV-A برای محدوده طول موجی ۳۱۵-۴۰۰ نانومتر، UV-B برای محدوده طول موج ۲۸۰-۳۱۵ نانومتر و UV-C برای محدوده طول موج ۱۰۰-۲۸۰ نانومتر و مقداری به‌وسیله

یکی دیگر از کاربردهای این مواد، سطوح خود تمیزشونده اعم از شیشه، کاشی و سطوح دیوار است که در برخورد نور ماورای بنفش فعال شده و با تجزیه مواد آلی یا پیوندهای ضعیف بین سطح و مواد آلاینده به راحتی تمیز می‌شوند. همچنین فوتوکاتالیست‌ها می‌توانند در تصفیه آب، هوا و یا پساب‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، فوتوکاتالیست‌ها در معرض نور ماورای بنفش می‌توانند باکتری‌ها و ویروس‌ها را از بین ببرند.

به عنوان مثال ای‌کولای یکی از معروف‌ترین باکتری‌ها است که به سرعت در محیط رشد کرده و از بین بردن آن نیز دشوار است. ماتسوناگا³¹ و همکارانش در طی تحقیقی در سال ۱۹۸۵ دریافتند که اکسید تیتانیوم با حمله به DNA سیتوپلاسمی باکتری ای‌کولای، ابتدا آن را تخریب کرده و سپس به درون آن راه پیدا می‌کند و در آنجا با آزاد کردن رادیکال‌های پراکسید، ارگانسیم‌ها را تجزیه می‌کند.

تحقیقات نشان می‌دهد که با تابش پرتوی ماورای بنفش به همراه خاصیت فوتوکاتالیستی TiO_2 ، میزان نابودی غشای سلولی باکتری ای‌کولای تا ۴ برابر افزایش می‌یابد (شکل ۳-۵).



شکل ۳-۵- میزان نابودی غشاء سلولی باکتری ای‌کولای در اثر تابش پرتوی ماورای بنفش

همچنین ویروس‌ها دارای ساختارهای ساده‌ای هستند که اندازه‌ای بین ۰٫۱ تا ۳ میکرون دارند. آنها مجبور هستند توسط اتصالاتی به بدن میزبان بچسبند تا بتوانند به حیات خود ادامه دهند. یک پوشش پروتئینی، مسئول محافظت از ویروس‌ها در مقابل عوامل خارجی است. بنابراین یکی از فرآیندهای موثر برای از بین بردن ویروس‌ها، تخریب همین اتصالات و پروتئین محافظ است، که به وسیله TiO_2 می‌تواند صورت گیرد. طبق تحقیقی از ماتسوناگا و همکاران نشان داده

حالت برانگیختگی به حالت اولیه برمی‌گردد. بنابراین جلوگیری از بازترکیب الکترون-حفره بسیار حایز اهمیت است.

۳-۴- انواع واکنش‌های فوتوکاتالیستی

به هنگام تابش منبع نور به یک فوتوکاتالیست، فعل و انفعالاتی در سطح فوتوکاتالیست رخ می‌دهد که بسته به اینکه نور تابیده شده بر سطح فوتوکاتالیست توسط مولکول‌های سطح کاتالیست جذب شود یا توسط سطح فوتوکاتالیست، واکنش‌های صورت گرفته را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد.

۳-۴-۱- واکنش‌های حساس شده نوری²⁸

در این واکنش‌ها نور به طور مستقیم توسط مولکول‌های جذب شده در سطح کاتالیست، جذب می‌شود. سپس گونه‌های برانگیخته شده در واکنش شیمیایی شرکت می‌کنند.

۳-۴-۲- واکنش‌های کاتالیست شده نوری²⁹

ابتدا در سطح کاتالیست برانگیختگی نوری رخ می‌دهد. سپس کاتالیست برانگیخته شده با مولکول‌های در حالت پایه³⁰ در تبادل الکترون شرکت می‌کنند.

۳-۵- کاربردهای فوتوکاتالیست‌ها

فوتوکاتالیست‌ها عموماً اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانایی هستند که برای تخریب آلاینده‌ها در فرآیندهای فوتوشیمیایی ناهمگن استفاده می‌شوند. زمانی که یک فوتوکاتالیست در معرض تابش نور خورشید یا لامپ فلورسنت قرار می‌گیرد، برای از میان بردن مواد مضر مثل مواد آلی یا باکتری‌های مجاور، یک سطح اکسیداسیونی تولید می‌کند که از آن برای اتاق تصفیه هوا، انحلال NO_x در آب و تصفیه یک محیط آلوده استفاده می‌شود. روش‌های تصفیه گوناگونی برای حذف آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌زاها در پساب صنایع نساجی وجود دارند، اما در بین آنها فرایند فوتوکاتالیز از اهمیت خاصی برخوردار است، زیرا اکثر ترکیبات آلی را به طور کامل تجزیه کرده و به مواد معدنی مانند آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی تبدیل می‌کند. عوامل گوناگونی مانند ساختار شیمیایی رنگ‌زا، غلظت رنگ‌زا، نوع فوتوکاتالیست و اکسیدکننده و غلظت آنها در کارایی این فرآیند موثر هستند.

²⁸ photosensitized reaction

²⁹ photocatalyzed reaction

³⁰ Ground state

³¹ Matsunaga

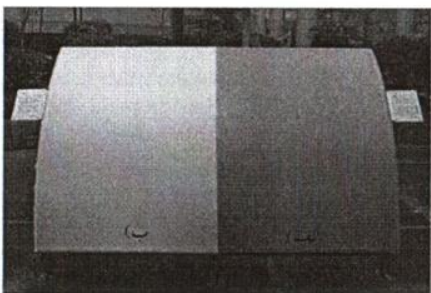
از آنجایی که این پوشش‌ها (معمولاً در سطوح بیرونی به کار می‌روند) علاوه بر تأثیری که بر تصفیه هوا دارند، باعث تمیز نگاه داشتن سطح، با هزینه کم و داشتن چهره‌ای زیبا برای شهر خواهند شد. در شکل‌های (۲-۷) تا (۳-۱۰) نمونه‌هایی از کاربرد این سطوح در جهان آرایه شده‌است.



شکل ۳-۷- برجی در یوکوهامای ژاپن با سطح خودتمیزشونده-۲۰۰۸



شکل ۳-۸ - سقف خودتمیزشونده در ایستگاه قطار ماتسوشیمای ژاپن - ۲۰۰۸



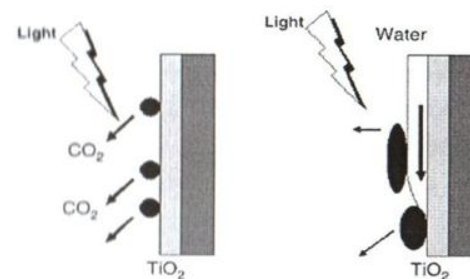
شکل ۳-۹ - مقایسه سطوح با قابلیت تمیزشوندگی که به مدت ۳ سال در معرض آلودگی قرار گرفته‌اند
(الف) بدون پوشش خودتمیزشونده
(ب) با پوشش خودتمیزشونده

شد که حساسیت میکروارگانیسم‌ها در تماس مستقیم با TiO_2 بصورت قارچ $> 2^3$ باکتری $>$ و پروس است. این نشان می‌دهد که میکروارگانیسم‌های مختلف بسته به پیچیدگی و ضخامت پوشش سلول‌ها پاسخ متفاوتی به TiO_2 نشان می‌دهند.

خواص خودتمیزشوندگی، ضد باکتری و تجزیه آلاینده‌ها محدوده وسیعی از کاربردها را برای این مواد ایجاد کرده است که شرکت‌های مختلف در حال توسعه آنها و بازسازی برای آنها هستند. سطوح فوتوکاتالیست به خاطر ویژگی‌هایی از قبیل خودتمیزکنندگی، فوق آب‌دوستی، آب‌گریزی و ضد میکروبی، استفاده‌های چند منظوره دارند که مهم‌ترین آنها بکارگیری آنها در کاشی‌های کف و شیشه‌های پنجره است. قابلیت خودتمیزشوندگی می‌تواند با جریان آب روی سطوح، افزایش یابد (این آب می‌تواند ناشی از پدیده‌های طبیعی مانند بارندگی باشد) که این افزایش میزان تمیز شدن، ناشی از خاصیت فوق آب‌دوستی سطوح است. آب در سطح مولکولی، بین سطوح فوق آب‌دوست و آلودگی‌ها نفوذ کرده و باقیمانده آلودگی‌هایی را که در سطح باقیمانده‌اند، را جابجا می‌کند.

از سویی دیگر، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم برای بهبود ویژگی‌های بتن در نمای ساختمان‌ها به عنوان پوشش بازتاب‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این نانوذرات از طریق واکنش‌های فوتوکاتالیستی قوی قادر به شکستن و تجزیه آلاینده‌های آلی، ترکیبات آلی فرار و غشای باکتریایی هستند، به همین جهت برای ایجاد خاصیت ضد عفونی‌کنندگی به رنگ‌ها، سیمان‌ها و شیشه‌ها اضافه می‌شوند. بتن حاوی TiO_2 دارای رنگ سفید و درخشندگی خاصی است و این درخشندگی را بطور موثری حفظ می‌نماید. در حالی که ساختمان‌های ساخته شده با بتن معمولی فاقد چنین ویژگی هستند.

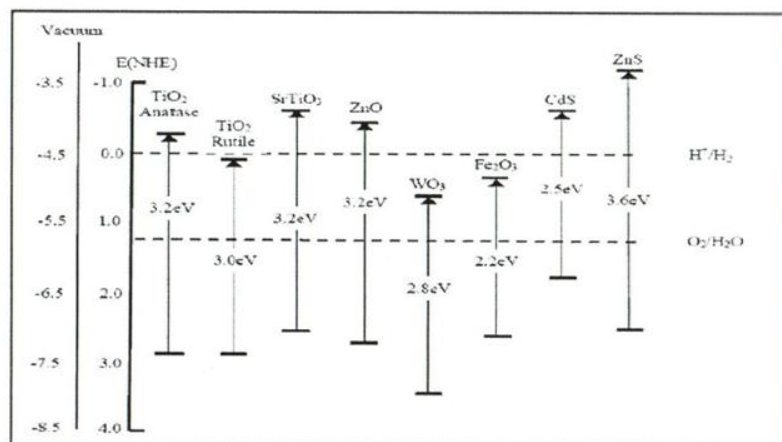
شکل (۳-۶) ساز و کار خودتمیزشوندگی از سطح آب‌دوست (هیدروفیلک) دی‌اکسیدتیتانیوم را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶- سازوکار خود تمیز شوندگی سطح آب‌دوست اکسید تیتانیوم

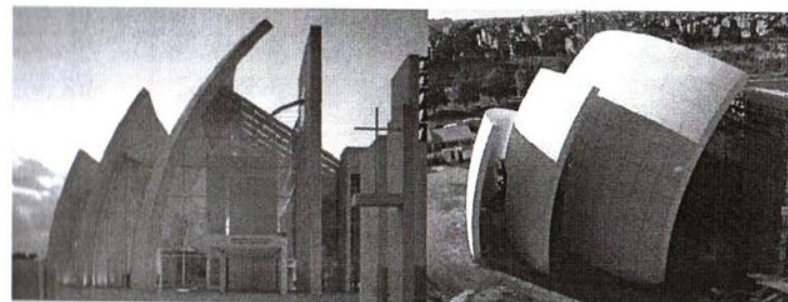
۳-۶- فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی

فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی، ترکیباتی هستند که واکنش‌های شیمیایی در سطح آنها با تابش نور تسریع می‌شود. این قبیل واکنش‌های فوتوکاتالیستی، کاربردهای عملی گسترده‌ای در زمینه تصفیه آب و تجزیه آلودگی‌ها دارند. انتخاب فوتوکاتالیست نیمه‌هادی مهم‌ترین گام در راستای کاربرد این ساختارها است. اندازه و توزیع اندازه این مواد، مساحت موثر سطح، ساختار سطح و فاز کریستالی آنها در فعالیت فوتوکاتالیستی موثر هستند. با مطالعات گسترده‌ای که روی نیمه‌هادی‌ها صورت گرفته است، امکان افزایش فعالیت شیمیایی آنها فراهم شده است. بدین صورت امکان استفاده از انرژی نورانی بوجود آمده است. موقعیت نوارهای انرژی نیمه‌هادی (نوار ظرفیت و نوار هدایت) و گاف انرژی بین آنها، تاثیر بسزایی بر روی عملکرد یک نیمه‌هادی دارد.



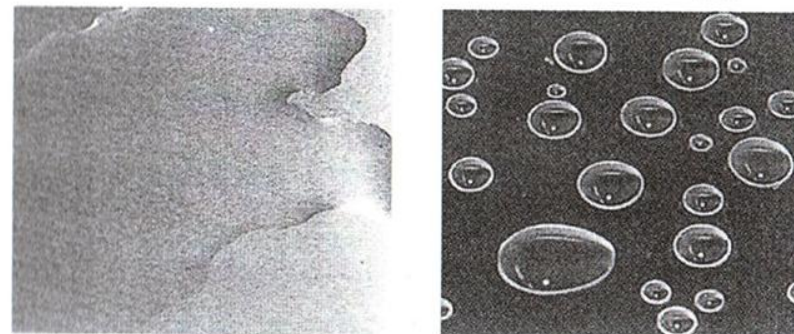
شکل ۳-۱۲ - ساختار انرژی برای نیمه‌هادی‌های مختلف

شکل (۳-۱۲) موقعیت لبه‌های ترازهای انرژی چندین نیمه‌هادی را نشان می‌دهد. که از این میان نیمه‌هادی‌هایی نظیر ZnO , Fe_2O_3 , CdS و SrTiO_3 به‌خاطر ناپایداری و سمی بودنشان فوتوکاتالیست‌های مناسبی به حساب نمی‌آیند. WO_3 و TiO_2 به‌علت پایداری بالا و غیر سمی بودن، تهیه، مقرون به صرفه نیستند. بنابراین از این میان TiO_2 بهترین گزینه جهت فعالیت‌های فوتوکاتالیستی هستند.



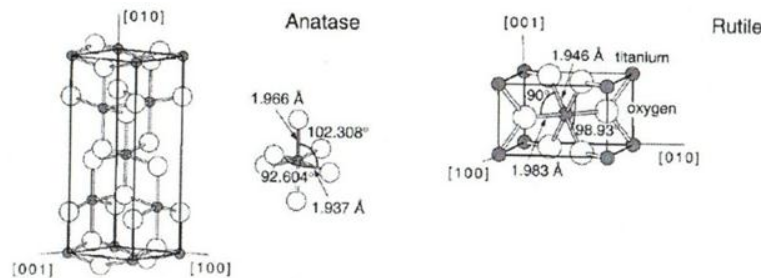
شکل ۳-۱۰- نمایی از کلیسای دیواس (Dives) در میسریکوریدا ساخته شده با سیمان با قابلیت خودتمیز شوندگی

سطوح TiO_2 ، سطوح آب‌دوستی را به نمایش می‌گذارند که به قطرات آب اجازه می‌دهند بجای آنکه روی سطوح بصورت قطره‌های مجزا قرار گیرند، پخش شوند در نتیجه سطح به آسانی شسته می‌شود.

شکل ۳-۱۱- الف) سطح بدون پوشش TiO_2 ب) سطح با پوشش TiO_2

قبل از تابش نور ماورای بنفش زاویه تماس بیش از ۴۰ درجه بوده است و قطرات آب روی سطح دیده می‌شود (شکل ۳-۱۱- الف). پس از نور ماورای بنفش زاویه تماس تقریباً صفر شده و آب بصورت یک لایه یکنواخت روی سطح پخش شده است (شکل ۳-۱۱- ب).

دو ساختار دیگر نیز از فاز روتایل در فشارهای بالا تهیه شده است: TiO_2 با ساختار آلفا PbO_2 و $\text{TiO}_2(\text{H})$ با ساختار هولندایت^{۳۹}. از لحاظ ترمودینامیکی، روتایل پایدارترین فاز دی‌اکسید تیتانیوم در فشار معمولی بوده و دو فاز دیگر آناتیس و بروکایت، فازهای نیمه‌پایدار این سیستم به شمار می‌روند. در شکل (۳-۱۳) دو فاز بلوری بسیار مهم برای اکسید تنگستن نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۳- فاز های بلوری دی‌اکسید تیتانیوم

از میان این ساختارها، فاز آناتیس بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نسبت به سایر فازها دارد. فاز روتایل ثابت‌ترین فاز است و فاز بروکایت هم هیچ فعالیت فوتوکاتالیستی ندارد.

۳-۶-۱- مکانیزم واکنش‌های فوتوکاتالیستی در TiO_2

آنچه که در واکنش‌های فوتوکاتالیستی اهمیت دارد، گاف نواری^{۴۰} نیمه‌رسانا است. بسیاری از تحقیقات نشان می‌دهد که فاز آناتیس دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به روتایل است. فاز آناتیس دی‌اکسید تیتانیوم، گاف انرژی برابر ۳/۲ الکترون ولت دارد. این مقدار انرژی برابر انرژی فوتونی با طول موج ۳۸۸ نانومتر است؛ به عبارتی اگر فوتونی با طول موجی کمتر از این مقدار (در محدوده طیف ماورای بنفش) به تیتانیای برخورد کند، موجب برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش شده و زوج الکترون-حفره در سطح ماده به دام^{۴۱} می‌افتند. حفره‌ها دارای

در ادامه در مورد برخی نیمه‌هادی‌ها به‌عنوان فوتوکاتالیست به اختصار توضیحاتی داده می‌شود.

به عنوان مثال، در ساخت آینه‌ها و شیشه‌های خودتمیزشونده خودرو، از نانوذرات تیتانیا و سیلیس استفاده می‌شود که نقش تیتانیا افزایش کشش سطحی بین آب و شیشه (اصطلاحاً خاصیت آب‌دوستی) و نقش سیلیس جذب نور خورشید و متلاشی کردن مواد آلی است.

۳-۶-۱- دی‌اکسید تیتانیوم

دی‌اکسید تیتانیوم به تیتانیا معروف است و نهمین کانی رایج روی زمین است. تیتانیا با فرمول شیمیایی TiO_2 به‌صورت خالص در طبیعت وجود ندارد، اما می‌توان آن را از سنگ‌های معدنی روتایل^{۳۳}، ایلمینیت^{۳۴} و لکسوسین^{۳۵} استخراج کرد. در اوایل قرن بیستم در صنعت، جایگزینی تیتانیا به‌عنوان رنگدانه برای رنگ سفید به‌جای اکسیدهای سرب سمی متداول شد. به‌گونه‌ای که در حال حاضر استفاده از تیتانیا به‌عنوان رنگدانه بخش اصلی از کاربردهای اصلی آن محسوب می‌شود.

دی‌اکسید تیتانیوم یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فلزات واسطه است که می‌تواند در تولید انرژی‌های تجدیدپذیر و کاربردهای زیست‌محیطی دیگر مورد استفاده قرار گیرد. این نیمه‌هادی به‌خاطر بی‌اثر بودن، ثبات شیمیایی، مقاومت بالا در برابر خوردگی و داشتن کمترین هزینه، کاندیدای بسیار خوبی برای کاربردهای متنوعی همچون فوتوکاتالیست‌ها، حسگرهای گازی، تصفیه‌کنندگی آب و هوا و سلول‌های خورشیدی حساس‌شده رنگی است.

همانطور که از جدول (۳-۱) برداشت می‌شود، دی‌اکسید تیتانیوم در مقایسه با اکسیدهای فلزی نیمه‌هادی دیگر دارای گاف نواری نزدیک به نور مرئی است. از طرفی تنها ۵ درصد از اشعه ماورای بنفش که به زمین می‌رسد می‌تواند توسط TiO_2 به رادیکال‌های فوتوکاتالیستی تبدیل شود. دی‌اکسید تیتانیوم پودری است که بسته به خلوص آن، رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهد. دی‌اکسید تیتانیوم در طبیعت، معمولاً در چهار ساختار بلوری آناتیس^{۳۶}، روتایل، بروکایت^{۳۷}، پرووسکایت^{۳۸} و فاز بتا- TiO_2 یافت می‌شود.

- ^{۳۳} rutile
- ^{۳۴} ilmenite
- ^{۳۵} leucosene
- ^{۳۶} anatase
- ^{۳۷} brookite
- ^{۳۸} perovskite

۳-۶-۱- بهره‌گیری از لایه‌ها و نانوالیاف تیتانیا برای کاهش خطر عفونت زخم

پاتوژن نه تنها باعث از میان بردن بافت‌های سالم بدن می‌شود بلکه باعث انتقال عفونت در اثر جریان خون در سراسر بدن می‌شود. لذا جهت کاهش این عفونت و افزایش سرعت بهبود، از یک رویکرد فناوری نانو با مواد ضد میکروبی فوتوکاتیوی استفاده شده است. جهت بهره‌گیری از خواص ضد میکروبی فوتوکاتیویته اکسید تیتانیوم از نانوالیاف دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان گاز استریل استفاده می‌شود که بعد از فعال‌سازی با چراغ قوه مادون قرمز، روی زخم گذاشته شود. در واقع با استفاده از چراغ قوه مادون قرمز، انرژی لازم برای رفتن الکترون‌ها به نوار هدایت و تشکیل زوج الکترون حفره فراهم می‌شود و اصطلاحاً ماده فوتوکاتالیست فعال می‌شود.

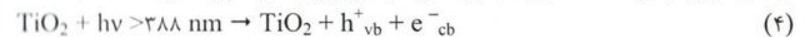
طی بررسی‌های صورت گرفته در کلینیک‌ها و مراکز بهداشتی در ایالت متحده در میان ۱۰ عامل مختلف مرگ و میر، عفونت رتبه اول را به خود اختصاص داده است. در سال ۲۰۰۲ حدود ۱/۷ میلیون بیمار عفونی در بیمارستان بستری بودند که از این میان ۹۹۰۰۰ نفر بعلت این بیماری فوت کردند. در حال حاضر تحقیقات گسترده‌ای برای جلوگیری و از میان بردن این عفونت مرگبار صورت گرفته است. از جمله مهم‌ترین این عفونت‌ها، عفونت محل عمل است که حدود ۲ درصد جراحی‌ها رخ می‌دهد که این عفونت در نزدیکی برش جراحی رخ می‌دهد.

۳-۶-۳- خاصیت فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم

نانوساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک درمان کمکی زخم در تحقیقات سیستماتیکی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

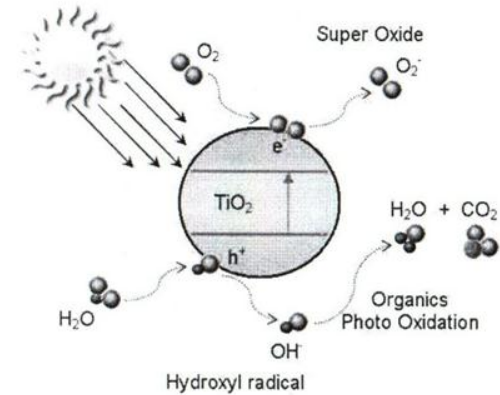
یکی از خواص فیزیکی منحصر به فرد دی‌اکسید تیتانیوم (تیتانیا)، فعالیت ضد میکروبی آن بعد از فعال‌سازی توسط نور تابشی است (فوتوکاتالیستی). تیتانیا علاوه بر کاربرد به‌عنوان فوتوکاتالیست، به‌عنوان افزودنی به رنگ‌ها، مواد آرایشی و بهداشتی مانند صابون، کرم‌های ضد آفتاب، کرم‌های ضد چروک و رژ لب، مواد غذایی استفاده می‌شود و از نظر FDA تایید شده است. استفاده از این ماده در جهان، در سال بیش از ۳ میلیون تن است. TiO_2 نیمه‌هادی است که با دریافت انرژی نور به یک حالت پر انرژی تبدیل می‌شود که الکترون‌ها از سطح نورانی آن انتشار می‌یابند. اگر انرژی دریافتی به اندازه کافی زیاد باشد، الکترون‌ها که در ابتدا در باند ظرفیت بودند به باند هدایت پرش می‌کنند، بنابراین الکترون‌ها انرژی مورد نیاز خود را برای پرش به تراز بالاتر، از انرژی نور فرودی تامین می‌کنند، که شکل (۳-۱۴) بیان‌گر این مطلب است.

قدرت اکسیدکنندگی قوی هستند، به‌طوری‌که با رطوبت هوا واکنش می‌دهند و آب را اکسید می‌کنند. یکی از مولکول‌های پذیرنده‌ای که در واکنش احیاء شرکت می‌کند اکسیژن هوا است. محصولات واکنش برای واکنش اکسایش، رادیکال هیدروکسیل ($\text{OH}^\cdot$) و برای واکنش احیاء، رادیکال آزاد پراکسید اکسیژن ($\text{O}_2^\cdot$) است. این رادیکال‌های آزاد به شدت فعال هستند، به‌خصوص رادیکال هیدروکسیل از قوی‌ترین اکسندها است و می‌تواند ترکیبات آلی را به آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل کند. مکانیزم انجام واکنش‌ها را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد.



که e_{cb}^- الکترون نوار رسانش و h_{vb}^+ حفره در نوار ظرفیت است. واکنش‌های (۵) تا (۷) واکنش‌های احیاء الکترون نوار رسانش و واکنش‌های (۷) تا (۱۱) واکنش‌های اکسایش حفره‌ها را در نوار ظرفیت نشان می‌دهند.

پوشش‌های فوتوکاتالیستی از بلورهای تشکیل شده‌اند که در مقابل نور خاصیت خودپاک‌کنندگی پیدا می‌کنند. علاوه بر این، دی‌اکسید تیتانیوم ابر آبدوست است و باعث می‌شود تا هیچ قطره آبی روی سطح تشکیل نشود و قطره‌ها در حین پایین افتادن، سطح را تمیز کنند. اکسیژن‌های مولکول دی‌اکسید تیتانیوم با آب موجود در هوا واکنش داده، باعث واکنش بین اکسیژن و آب می‌شوند. رادیکال‌های $\text{OH}^\cdot$ آزاد شده باعث تجزیه NO_x ‌های موجود در آلودگی هوا شده و آن‌ها را به HNO_3 بی‌ضرر تبدیل می‌کنند. جالب توجه اینکه ظرفیت تصفیه هوای ۱۰۰۰ متر مربع از کاشی‌های پوشیده شده با فوتوکاتالیست، معادل ظرفیت تصفیه هوای ۷۰ درخت صنوبر است. محققان دانشگاه NEW SOUTH WALES استرالیا، پوششی را تولید کرده‌اند که با استفاده از آن، نظافت سرویس‌های بهداشتی به کاری بسیار آسان تبدیل می‌شود. محققان مرکز نانومواد کاربردی این دانشگاه، امیدوارند با استفاده از پوشش نازکی از ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بتوان سرویس‌های بهداشتی را همیشه تمیز نگاه داشت.



شکل ۳-۱۴- مکانیزم ایجاد رادیکال آزاد در دی اکسید تیتانیوم

این ویژگی بسیار مهم تیتانیا باعث شده که برای بسیاری از فعالیت‌های پزشکی جهت کنترل عفونت از طریق اعمال باکتری کاربرد داشته باشد. از نانوپوشش‌های فوتوکاتیو تیتانیا می‌توان به عنوان گازهای ضد عفونی کننده فوق سبک بعد از عمل جراحی استفاده کرد که ابتدا با چراغ قوه‌های IR/UV فعال شده‌اند یا اینکه بعد از عمل جراحی جهت کاهش عفونت بر روی زخم ناشی از عمل جراحی قرار می‌گیرد که ابتدا با یک پرتو فرودی مناسب، فوتو اکتیویشن^{۴۳} شود. فوتو اکتیویشن تیتانیا توسط نور ماورای بنفش $420 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$ گزارش شده است. بنابراین تیتانیا می‌تواند نقش قابل توجهی را در بهبود عفونت حاصل از زخم‌ها داشته باشد که از طریق تابش نور فعال سازی می‌شود.

۳-۶-۲- اکسید قلع

نیمه هادی اکسید فلزی دیگری که بطور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد، اکسید قلع است که زمینه کاربردی متفاوت برای آن وجود دارد؛ مانند کاتالیزور اکسید کننده و سنسور گازی حالت جامد. با در نظر گرفتن ساختار سطحی دی اکسید تیتانیوم مشاهده شد که ساختار سطحی اکسید قلع بطور کامل شناخته شده نیست، زیرا این اکسید هیچ ساختار کریستالی منتخبی ندارد و

⁴² Photoactivation

هیچ روش خاصی برای تولید فیلم‌های نازک مثل دی اکسید تیتانیوم تعیین نشده است. دو شکل اصلی برای اکسید قلع وجود دارد: SnO_2 و SnO ^{۴۴}.

SnO دارای گاف نواری با انرژی در محدوده $3.2/5$ الکترون ولت است در حالی که انرژی گاف نواری برای SnO_2 همانطور که در جدول (۳-۱) قید شده است، 3.6 الکترون ولت است. از مطالعات اخیر چنین استنباط می‌شود که ساختار SnO_2 نسبت به SnO مشخص تر است. اکسید قلع به طور عمده به صورت SnO_2 یافت می‌شود که در ساخت حسگرهای گازی، پیل‌های خورشیدی بر پایه رنگ، دستگاه‌های اپتوالکترونیکی، مواد الکترودی و فتوکاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرد. از نظر ساختاری SnO_2 بصورت فاز روتایل بوده که بسیار پایدار است و به صورت اورتورومبیک^{۴۵} وجود دارد.

اگرچه اکسید قلع خواص ضد باکتری خوبی دارد و در زمینه فوتوکاتالیستی بسیار فعال است، ولی فعالیت ضد باکتری دی اکسید تیتانیوم از آن بالاتر است.

SnO_2 نیمه هادی نوع n با انرژی گاف 3.6 الکترون ولت است. جهت استفاده از این اکسیدها برای فعالیت فوتوکاتالیستی ضروری است که این سطوح تحت تابش قرار گیرند تا انرژی فعال سازی مورد نیازشان که وابسته به انرژی گاف است تامین شود (برای TiO_2 حدود 3.2 الکترون ولت و برای SnO_2 حدود 3.6 الکترون ولت است).

سنتر این ماده در مقیاس نانو می‌تواند فرصت‌های جدیدی را برای کشف تغییرات در خصوصیات فیزیکی این نیمه هادی فراهم کند. نانوذرات اکسید قلع می‌توانند در تخریب رنگدانه‌های مواد رنگی به عنوان فتوکاتالیزور عمل کنند. برای مثال از این نانوذره، می‌توان در آلودگی‌زدایی آب‌های آلوده به رنگ و پساب‌های کارخانجات نساجی استفاده کرد.

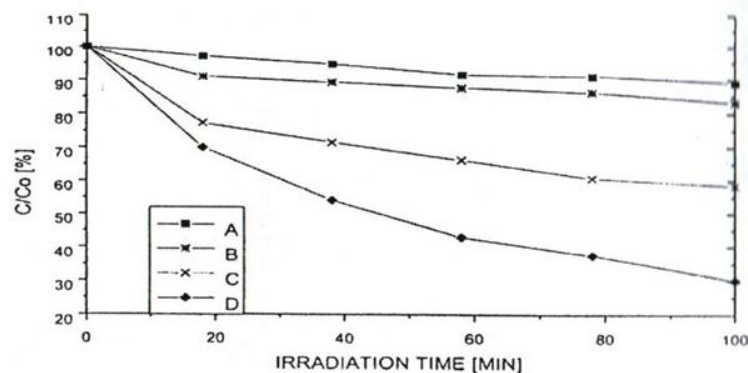
۳-۶-۳- اکسید روی

اکسید روی ZnO ، نیمه رسانای نوع n با شکاف باند مستقیم و پهن 3.3 الکترون ولت است. همانطور که مشاهده می‌شود؛ این مقدار مشابه نوار ممنوعه اکسید تیتانیوم است که در عین حال به عنوان جایگزین خوبی برای TiO_2 در بسیاری از فرآیندها استفاده می‌شود. به دلیل نزدیک بودن نوار ممنوعه این دو ترکیب، مکانیزم فوتوکاتالیزوری یکسانی برای آنها پیش بینی شده است.

⁴³ Stannous oxide

⁴⁴ stannic oxide

⁴⁵ orthorhombic



شکل ۳-۱۵- تجزیه فوتوکاتالیستی محلول رودامین توسط لایه نازک WO₃ رشد داده شده روی زیرلایه با دمای ۳۷۷°C (b) و ۴۸۳۴۴۳ K (d). ۵۲۳.

علاوه بر نقشی که فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی در ضد عفونی کردن آب و فاضلاب‌ها دارند اخیراً از آنها برای غیرفعال کردن باکتری‌ها، ویروس‌ها و انگل‌های تک یاخته استفاده شده است. برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ ماتسونوگا^{۵۰} و همکارانش با غیرفعال کردن سلول‌های میکروبی در آب با استفاده از پودرهای TiO₂/Pt اثرات ضد میکروبی فوتوکاتالیست‌ها را مورد بررسی قرار دادند. از آن به بعد تحقیقات گسترده‌ای در مورد خاصیت ضدباکتری لایه‌های نازک TiO₂ یا پودرهای TiO₂ انجام شد.

ZnO نسبت به TiO₂ در فرآیندهای تخریب فوتوکاتالیزوری تحت تابش ماورای بنفش بسیار موثرتر است و بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که ZnO در هنگام تهییج با نور ماورای بنفش بازده بیشتری را نسبت به TiO₂ از خود نشان می‌دهد.

اکسید روی با فرمول شیمیایی ZnO در سه ساختار کریستالی هگزاگونال اورتریت^{۴۶} (WZ)، مکعبی بلاندری^{۴۷} (ZB) و راک‌سالت^{۴۸} یافت می‌شود.

هگزاگونال ورتزیت پایدارترین و متداول‌ترین فاز کریستالی آن و از نظر ترمو دینامیکی هم پایدارتر است. اکسید روی به دلیل توانایی بالا در تخریب گونه‌های شیمیایی سمی و هزینه کم، به‌عنوان نیمه‌رسانا در سیستم‌های فوتوکاتالیزوری ناهمگن به‌کار می‌رود. زمینه‌های استفاده از این اکسید در صنایع دارویی به‌عنوان ضد آفتاب و ضد قارچ، در صنایع شیمیایی برای پاک‌سازی نفت خام،^{۴۹} در صنایع لاستیک‌سازی برای محافظت از لاستیک در مقابل نور که با جذب نور خورشید پوشیده می‌شود، است.

۳-۴-۶- اکسید تنگستن

WO₃ به عنوان فوتوکاتالیست مورد توجه ویژه قرار گرفته است؛ زیرا این ماده بازده بالایی در تجزیه ترکیبات آلی دارد، و شامل دسته بزرگی از مواد سمی که سازگار با محیط زیست نیستند، هستند. WO₃ یک ماده تصفیه کننده مواد سمی آلوده کننده محیط زیستی نوظهور با قابلیت کاربرد در انرژی‌های برگشت‌پذیر، صرفه‌جویی انرژی و تمیزی محیط است. در صورتی که فوتونی با انرژی برابر یا بیشتر از گاف انرژی به نیمه‌رسانا برخورد کند، سبب برانگیخته شدن الکترون از باند ظرفیت به باند رسانش شده و زوج الکترون-حفره خلق می‌شود. به‌عنوان مثال شکل (۳-۱۵) واکنش تجزیه رودامین بی^{۴۹} را توسط لایه نازک WO₃ که توسط روش اسپاترینگ مغناطیسی RF رشد داده شده را بر حسب زمان نوردهی نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل (۳-۱۵) مشاهده می‌گردد با افزایش دمای زیرلایه (شیشه) به هنگام لایه‌نشانی، سرعت واکنش فوتوکاتالیستی WO₃ افزایش می‌یابد.

^{۴۶} Hexagonal Wurtzite

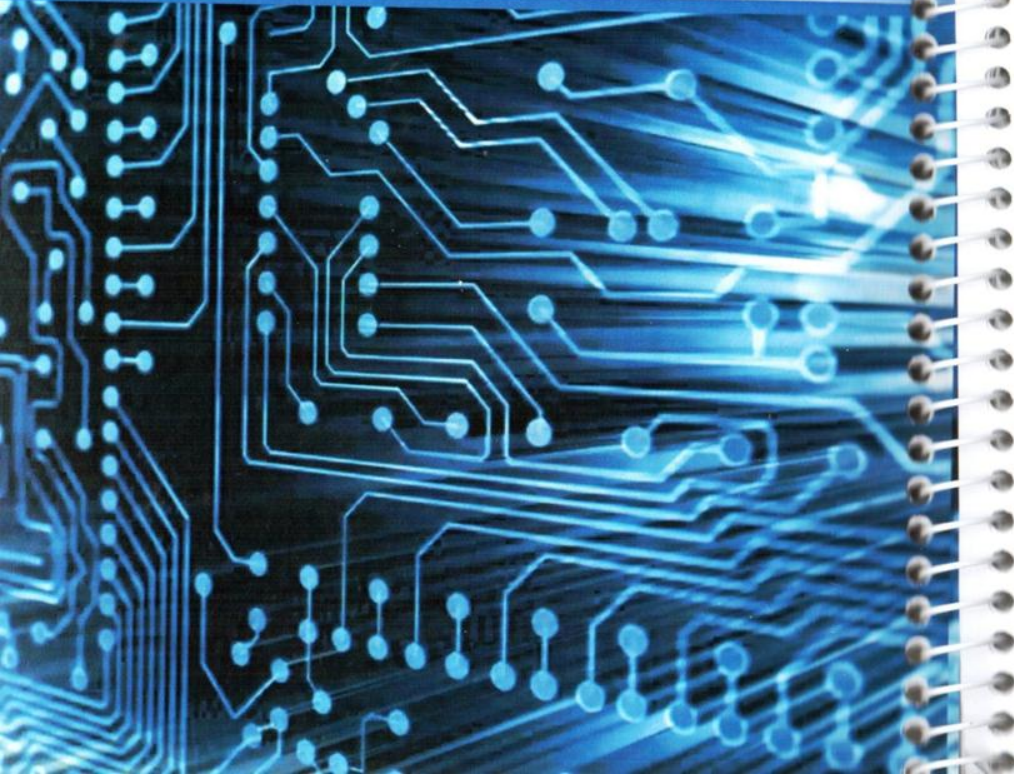
^{۴۷} Zincblende

^{۴۸} Rock salt

^{۴۹} Rhodamine B



نانوالکٹرونیک



فصل چهارم

نانو الکترونیک

شدن هر ترانزیستور تا حد امکان از نظر اقتصادی مناسبتر بود. این کوچک‌سازی بالاخره در نقطه‌ای متوقف می‌شد زیرا ترانزیستورها قطعات الکترونیکی هستند و باید به‌وسیله سیم به یکدیگر وصل شوند. هر چه ترانزیستورها کوچکتر شوند، سیم‌های رابط آنها نیز کوچک‌تر می‌شوند و همانطور که از فیزیک می‌دانید با ریز شدن سیم‌ها، مقاومت الکتریکی آنها افزایش می‌یابد.

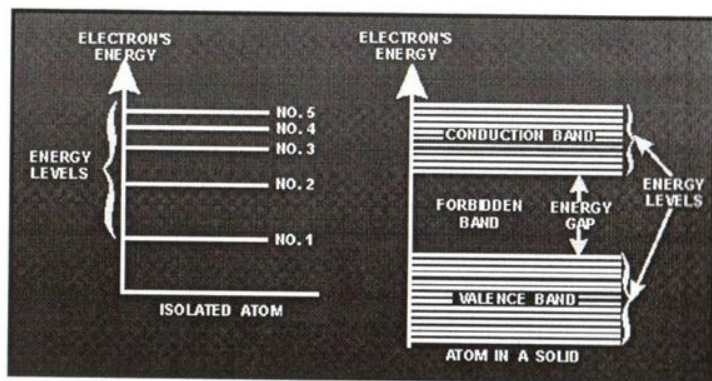
$$R = \rho \frac{L}{A}$$

بنابراین از یک جایی به بعد به قدری مقاومت الکتریکی سیم‌ها زیاد می‌شود که با عبور یک جریان الکتریکی کوچک یا سیم، آب می‌شوند یا گرمای زیادی تولید می‌کنند که باعث تخریب CPU می‌شود. بنابراین برای ادامه رشد صنعت الکترونیک، باید به فکر فناوری‌های جایگزین بود، فناوری که مشکلات گذشته را حل کرده و توجیه اقتصادی داشته باشد؛ و این بار فناوری نانو است که می‌تواند به کمک الکترونیک بیاید و فناوری الکترونیک مولکولی یا همان نانوالکترونیک را بنا کند.

قبل از اینکه وارد مباحث اصلی شویم، به دلیل نقش و اهمیتی که نیمه‌رساناها در صنعت الکترونیک دارند، مقدمه‌ای بر فیزیک حالت جامد و ادوات نیمه‌رسانا خواهیم داشت.

۱-۴- نظریه نواری

همان‌طور که در فصل ۱ هم آمده است (اثرات کوانتومی، قسمت ۱-۲-۲)، اتم‌ها دارای تراز انرژی هستند و وقتی برای تشکیل یک ماده در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، این ترازها در کنار یکدیگر قرار گرفته و تشکیل نوار انرژی را می‌دهند که در شکل (۱-۴) هم نشان داده شده است.



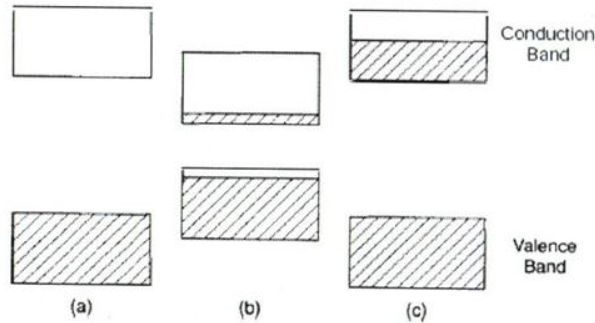
شکل ۱-۴- ساختار نواری یک ماده و گاف انرژی آن

۴- مقدمه

دنیای الکترونیک نوین که بر مبنای سیلیکون بنا نهاده شده، پیشرفت‌های اخیر خود را مدیون علم نانو است که توانسته ابعاد قطعات و ادوات الکترونیکی را به کوچک‌ترین مقیاس ممکن برساند. در سال ۱۹۵۶، گوردون مور بنیان‌گذار اینتل (شرکت تولیدکننده قطعات کامپیوتری مانند CPU) تحلیلی ارائه کرد که بر طبق آن هر ۱۸ ماه، تعداد ترانزیستورهای به‌کار رفته در ریزپردازهای اینتل دو برابر می‌شود که نصف شدن ابعاد گیت ترانزیستورها با شرط ثابت بودن اندازه تراشه سیلیکونی در آن، می‌تواند نتیجه این قوانین باشد. این قاعده به قانون مور موسوم شد. این انتظار از ۳۰ سال گذشته تاکنون برآورده شده است اما هم اکنون ابعاد قطعات الکترونیکی در حدی است که به دلیل محدودیت‌های علم فیزیک و شیمی ریزتر از آن امکان‌پذیر نیست. صنعت الکترونیک امروز، مبتنی بر سیلیکون است. سن این صنعت به حدود ۵۰ سال می‌رسد و اکنون از لحاظ فناوری، صنعتی و تجاری به مرحله‌ای از بلوغ رسیده است. در مقابل این فناوری، نانوالکترونیک قرار دارد که در مراحل کاملاً ابتدایی است و قرار است این فناوری به عنوان آینده و نسل بعدی صنعت الکترونیک سیلیکونی مطرح شود. نانوالکترونیک دانشی است که مبتنی بر فناوری نانو بوده و کاربردهای وسیعی در صنعت الکترونیک دارد. با توجه به کاربردهای وسیع الکترونیک در محصولات تجاری بازار، می‌توان با سرمایه‌گذاری و تأمل بیشتر در فناوری نانو الکترونیک در آینده‌ای نه چندان دور، شاهد سود دهی کلان محصولاتی بود که جایگزین فناوری الکترونیک سیلیکونی شده‌اند.

همان‌طور که می‌دانید یکی از عوامل مهم تعیین‌کننده سرعت یک کامپیوتر، CPU آن است. از طرف دیگر، سرعت یک CPU را تعداد ترانزیستورهای روی آن تعیین می‌کند. با توجه به اینکه ابعاد CPU در اکثر کامپیوترها تقریباً ثابت است، به منظور افزایش تعداد ترانزیستورها، باید ابعاد آنها کوچک‌تر شود. این نصف شدن گیت در ترانزیستورها مطابق قانون مور، در واقع پیام‌آور ابعاد اقتصادی بود. یعنی هر چه گیت کوچک‌تر می‌شد، ترانزیستور می‌توانست سریع‌تر سوئیچ کند و در نتیجه انرژی کمتری مصرف می‌شد و تعداد بیشتری ترانزیستور در یک تراشه سیلیکون جای می‌گرفت. افزایش تعداد ترانزیستورها و بازدهی آنها، هزینه را کاهش می‌داد، بنابراین کوچک‌تر

ظرفیت به نوار هدایت برود (همانند برانگیختگی الکترونی که بین ترازهای انرژی اتمها رخ می‌دهد) (شیمی دوم دبیرستان). الکترونهایی که در نوار هدایت هستند، نقش رسانایی الکتریکی را به عهده دارند.



شکل ۴-۳- ساختارهای مختلف نواری. (a) نارسانا، (b) نیمه رسانا و (c) رسانا

در عایقها نوار ظرفیت پر از الکترون است، این الکترونها نمی‌توانند حرکت کنند و در پیوندهای شیمیایی در موضع خودشان ثابت می‌مانند. هیچ جابجایی الکترون برای انتقال جریان وجود ندارد، بنابراین ماده عایق است. همان‌طور که در شکل (۴-۳-۲) نشان داده می‌شود، نوار هدایت خیلی بالاتر از نوار ظرفیت است و از لحاظ گرمایی (به وسیله انرژی گرمایی) قابل دسترس نیست و خالی باقی می‌ماند، مگر در دماهای خیلی بالا. به عبارت دیگر، گرمای نهان مواد عایق در دمای اتاق ($T=300K$)، برای بالا بردن تعداد قابل قبولی از الکترونهای نوار ظرفیت به نوار هدایت کافی نیست. راه دیگر برای بیان مطلب فوق این است که بگوییم پتانسیل گاف انرژی E_g بسیار بزرگتر از انرژی گرمایی $k_B T$ است.

در مورد نیمه‌رساناها، همان‌طور که در شکل (۴-۳-۲) نشان داده شده است، گاف بین نوارهای هدایت و ظرفیت بسیار کمتر است، بنابراین پتانسیل گاف انرژی E_g به انرژی گرمایی $k_B T$ نزدیک‌تر است و گرمای نهان ماده در دمای اتاق می‌تواند موجب برانگیختگی گرمایی تعدادی از الکترونهای نوار ظرفیت به نوار هدایت یعنی جایی که آنها جریان را منتقل می‌کنند، شود. تعداد الکترونهایی که به وسیله فرایند برانگیختگی گرمایی به نوار هدایت می‌رسند نسبتاً کم است، اما به هیچ وجه قابل نظر کردن نیست. بنابراین هدایت الکتریکی کوچک است و عبارت نیمه‌رسانا مصداق پیدا می‌کند. این دسته از مواد، نیمه‌رسانای ذاتی نامیده می‌شوند.

وقتی یک جامد تشکیل می‌شود، ترازهای انرژی اتمها پهن می‌شوند و نوارهایی که بین آنها منطقه ممنوعه (گاف انرژی) (مناطق که هیچ تراز انرژی در آنجا وجود ندارد) شکل می‌گیرند. برای مثال نوارهای انرژی مربوط به یک تکه سدیم که از تعداد بسیار زیادی اتم تشکیل شده است، در شکل (۴-۲) نشان داده شده است.

انرژی الکترونها می‌تواند هر یک از مقادیر انرژی موجود در نوارها را داشته باشد. نوارهای انرژی پایین‌تر که وابسته به ترازهای انرژی اتمی داخلی هستند، باریک‌تر و پر از الکترون هستند. بنابراین این نوارها در خواص الکترونی مواد نقشی ندارند. الکترونهای خارجی یا الکترونهای لایه ظرفیت که پیوندهای بلوری را شکل می‌دهند، در نوارهایی قرار می‌گیرند که نوار ظرفیت نامیده می‌شود (شیمی دوم دبیرستان). به بالاترین نوار انرژی پر، نوار ظرفیت و درست به نوار بالای آن (پایین‌ترین نوار خالی یا نیمه خالی)، نوار هدایت می‌گویند. مواد مختلف از لحاظ پهنای نوار و پهنای منطقه ممنوعه با هم متفاوت هستند. به این نظریه، نظریه نواری می‌گویند. بسیاری از خواص مواد مانند رسانایی الکتریکی را می‌توان با این نظریه توجیه کرد.

مواد رسانا، نیمه‌رسانا و نارسانا در گاف انرژی خود با هم اختلاف دارند که در شکل (۴-۳) مشاهده می‌کنید.

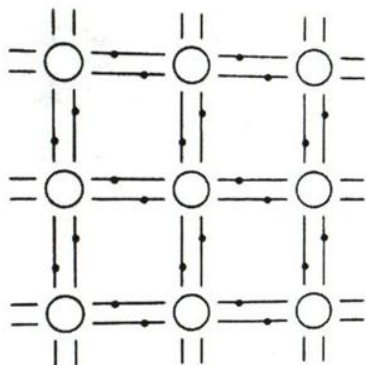


شکل ۴-۲- پهن شدن ترازهای انرژی اتمهای سدیم. تعداد زیادی اتم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و ترازهای انرژی مشابه آنها نیز در کنار یکدیگر است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید ترازهای انرژی $1s$, $2s$, $2p$ و ... تشکیل نوارهای انرژی $1s$, $2s$, $2p$ و ... را می‌دهد.

همان‌طور که می‌دانید، گرما دارای انرژی است که میزان انرژی آن متناسب با دمای محیط است ($E=k_B T$)، (در این رابطه k_B ثابت بولتزمن و یک مقدار ثابت است و T دما بر حسب کلوین است). بنابراین وقتی مواد در محیطهای مختلف قرار می‌گیرند، به الکترونها انرژی داده می‌شود. اگر انرژی داده شده به الکترونها در حد گاف انرژی ماده باشد، الکترون می‌تواند از نوار

۴-۱-۲- انواع نیمه‌رساناها

به نیمه‌رساناها در حالت خالص، نیمه‌رسانای ذاتی می‌گویند که معمولاً کاربرد چندانی در ساخت قطعات الکترونیکی ندارند (به دلیل هدایت الکتریکی پایین). معمولاً عناصر گروه ۴ به صورت خالص و ترکیبات عناصر گروه ۲ با گروه ۶ و گروه ۳ با گروه ۵، نیمه‌رسانا هستند. سیلیسیوم (Si) و ژرمانیوم (Ge) از معروف‌ترین مواد نیمه‌رسانا هستند که جزء عناصر گروه چهارم محسوب می‌شوند. در تراز ظرفیت این اتم‌ها، ۴ الکترون وجود دارد. از دیدگاه نظریه نواری، شبکه آنها طوری ساخته شده است که هر اتم Si و یا Ge چهار همسایه دارد و با این همسایه‌ها، چهار پیوند کوالانسی برقرار می‌کند که در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. می‌توان با اضافه کردن اتم‌های دهنده که به نوار هدایت، الکترون می‌دهند، نیمه‌رسانا را ناخالص کرد یا اصطلاحاً آلایده کرد.



شکل ۴-۵- نحوه اتصال کوالانسی اتم‌های Si و یا Ge به اتم‌های همسایه

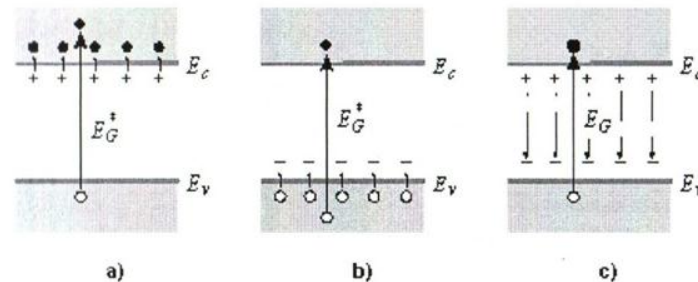
۴-۱-۳-۱- نیمه‌رسانای نوع n

فرض کنید به جای یک اتم Si یا Ge، اتمی با ۵ الکترون ظرفیت مانند فسفر و یا آرسنیک در شبکه آنها وارد شود. چهار الکترون از پنج الکترون با اتم‌های Si یا Ge مجاور پیوندهای کوالانسی تشکیل می‌دهند، اما الکترون پنجم باقی می‌ماند و پیوندی نمی‌تواند برقرار کند و می‌تواند به آسانی از آنجا جدا و در رسانندگی شرکت کند که در شکل (۴-۶) نشان داده شده است.

یک رسانا ماده‌ای است که نوار ظرفیت آن پر است و بخشی از نوار هدایت آن نیز پر از الکترون‌های رسانی است که با تحریکشان در انتقال جریان الکتریکی موثر هستند.

۴-۱-۱- الکترون و حفره

وقتی یک الکترون در اثر انرژی گرمایی یا انرژی‌های دیگر به تراز انرژی بالاتر می‌رود، جای آن در نوار ظرفیت خالی می‌شود. به جای خالی الکترون اصطلاحاً، حفره گفته می‌شود و با بار مثبت نشان می‌دهند. الکترون و حفره تشکیل شده به دلیل نیروهای الکتریکی (همان‌طور که می‌دانید بارهای غیر هم نام، یکدیگر را جذب می‌کنند)، در قید یکدیگر هستند و با هم حرکت می‌کنند و به آنها اصطلاحاً جفت الکترون-حفره گفته می‌شود که در شکل (۴-۴) هم نشان داده شده است.



شکل ۴-۴- در شکل‌های مختلف، جفت الکترون-حفره با خط به یکدیگر متصل شده‌اند

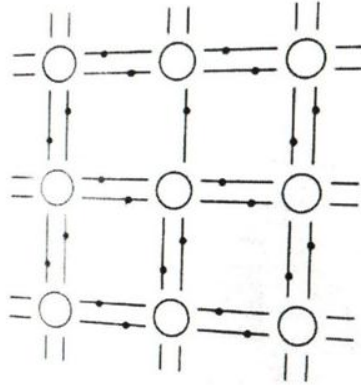
معمولاً زوج الکترون حفره بیشتر در مواد نیمه‌رسانا رخ می‌دهد. به زوج الکترون حفره اکسیتون^{۵۱} هم گفته می‌شود. این اکسیتون‌ها در نانوذرات نیمه‌رسانا هم مشاهده می‌شود و اثرات زیادی بر خواص نوری (مخصوصاً در ابعاد نانو) دارند.

اتم‌ها از الکترون‌ها و پروتون‌هایی که در قید هم هستند، تشکیل شده و دارای یک سری ترازهای انرژی هستند. اکسیتون‌ها نیز مانند اتم‌ها، چون از الکترون‌ها و پروتون‌های در قید هم، تشکیل شده‌اند، دارای ترازهای انرژی مجزای مربوط به خود هستند.

51-Exciton

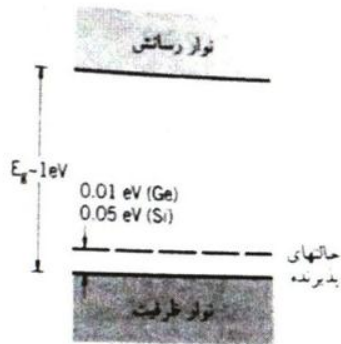
۴-۳-۱- نیمه رسانای نوع P

اگر یک اتم سه ظرفیتی مانند بور، آلومینیوم، گالیوم و یا ایندیم به عنوان یک ناخالصی به کار گرفته شود و جایگزین اتمهای Si و یا Ge شوند، هر سه الکترون آنها با اتمهای Si و یا Ge مجاور پیوند کوالانسی تشکیل می‌دهند، اما چون اتم ناخالصی را چهار اتم در شبکه محاصره کرده‌اند، یکی از اتمهای Si و یا Ge مجاور آن، یک الکترون بدون پیوند دارد (شکل ۴-۸).

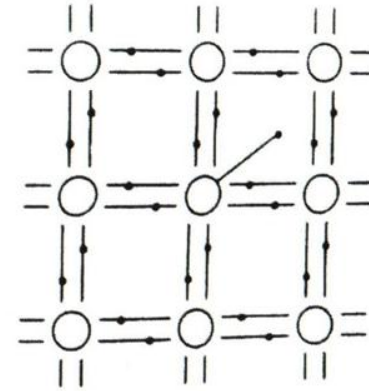


شکل ۴-۸- وجود یک الکترون بدون پیوند در ساختار Si و یا Ge

کمبود یک الکترون باعث ایجاد یک حفره در نوار ظرفیت می‌شود که در شکل (۴-۹) نیز نشان داده شده است. تراز انرژی مربوط به این اتمهای ناخالصی بالای نوار ظرفیت در گاف انرژی قرار می‌گیرد. شکل (۴-۹). به این اتمها، اتمهای پذیرنده می‌گویند و ماده‌ای را که با اتمهای پذیرنده ناخالص شده باشد، نیمه‌رسانای نوع P می‌گویند.

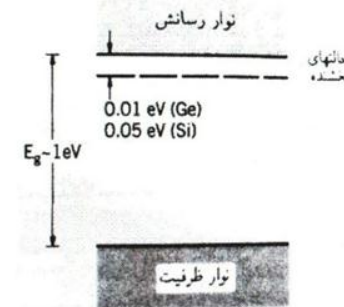


شکل ۴-۹- تراز انرژی اتمهای ناخالصی پذیرنده در گاف انرژی

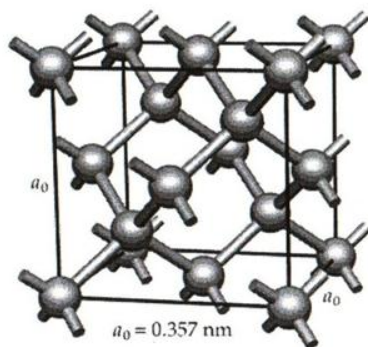


شکل ۴-۹- ناخالص کردن Si و یا Ge با یک اتم ۵ ظرفیتی و باقی ماندن یک الکترون بدون پیوند

این الکترون اضافی می‌تواند به راحتی به نوار هدایت برود و در رسانایی الکتریکی شرکت کند. تراز انرژی مربوط به این اتمهای جدید در گاف انرژی نزدیک نوار هدایت قرار می‌گیرد. به اتمهای ناخالصی اضافه شده، اتمهای بخشنده می‌گویند، زیرا الکترون‌هایی را به نوار هدایت می‌بخشند و به این نیمه‌رساناها، نیمه‌رسانای نوع n گفته می‌شود (شکل ۴-۷).



شکل ۴-۷- قرار گرفتن تراز انرژی اتم بخشنده در گاف انرژی ماده نیمه رسانا



شکل ۴-۱۰- ساختار کریستالی الماس

۴-۲-۱-۳-۴- گرافیت

دومین آلوتروپ کربن، گرافیت است که از مجموعه‌ای از صفحات موازی به نام صفحات گرافن تشکیل شده است. در هر صفحه، اتم‌های کربن آرایه‌ای با ساختار شش وجهی تشکیل می‌دهند که در آن هر اتم توسط پیوندهای کوالانسی یگانه مسای sp^2 با طول 0.1421 نانومتر با سه اتم مجاور برقرار کرده است. الکترون ظرفیت چهارم در اوربیتال $2p$ ، پیوند خارج از صفحه را عمود بر صفحه پیوندی ایجاد می‌کند. این نکته باعث ایجاد پیوند واندروالس بین صفحات مجاور گرافن که با فاصله‌ای برابر با 0.34 نانومتر از یکدیگر قرار گرفته‌اند، می‌شود. از آن جایی که اتم‌های کربن واقع در یک صفحه، قادر به تشکیل پیوند کووالانسی با اتم کربنی از صفحات دیگر نیستند و تنها پیوند بین صفحات از نوع پیوند ضعیف واندروالس است، صفحات گرافن به راحتی روی یکدیگر می‌لغزند.

ثابت شبکه گرافیت برابر با 0.2462 نانومتر است. ناهمسان‌گردی قابل توجهی در ساختار گرافیت وجود دارد که باعث می‌شود به ویژه خواص حرارتی و الکتریکی آن در جهات مختلف تغییرات محسوسی داشته باشند. این نکته می‌تواند بر مزایای گرافیت بیافزاید. گرافیت در صفحه از الماس مستحکم‌تر است و همچنین، یک الکترون خارج از صفحه، آن را از نظر الکتریکی و گرمایی رساناتر می‌نماید.

به یاد داشته باشید که مواد نوع n و p هر دو از لحاظ الکتریکی خنثی هستند، چون از اتم‌های خنثی تشکیل شده‌اند. نام‌گذاری نوع n و p به خاطر حاملان بار است نه خود ماده. مثلاً اگر بعضی الکترون‌ها را از ماده نوع p جدا کنیم، ماده دارای بار مثبت می‌شود.

با ناخالص کردن نیمه‌رساناها (آلاییدن)، و تبدیل آنها به نوع n یا p در حقیقت رسانایی الکتریکی آنها را افزایش می‌دهیم که این عامل در ساخت قطعات نیمه‌رسانای مورد استفاده در صنعت الکترونیک مانند دیود، ترانزیستور و غیره، بسیار اهمیت دارد.

معمولاً در صنعت نانوالکترونیک در ساخت قطعات استفاده‌های زیادی از نانوساختارهای کربنی می‌شود. فولرین‌ها^{۵۲} از سال ۱۹۸۵، نانولوله‌ها^{۵۳} از سال ۱۹۹۱ و گرافن^{۵۴} از سال ۲۰۰۴ به ترتیب نانوساختارهای صفر، یک و دوبعدی از خانواده نانوساختارهای کربن هستند که کاربردهایی فرا الکترونیکی نیز دارند. در ادامه با این نانوساختارها آشنا خواهیم شد.

۴-۲-۲- انواع ساختارهای کربنی

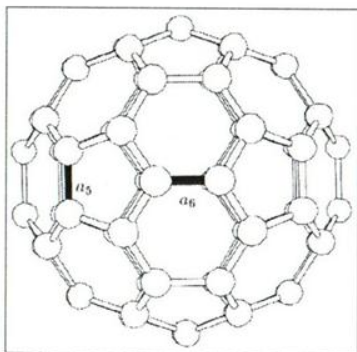
همان‌طور که می‌دانید کربن در طبیعت به سه شکل دوده، گرافیت و الماس یافت می‌شود. بعد از به وجود آمدن فناوری نانو، ساختارهای دیگری از آن مانند فولرین، نانولوله‌های کربنی و گرافن نیز کشف شد که به آنها آلوتروپ‌های کربن نیز می‌گویند. آلوتروپ به موادی گفته می‌شود که از لحاظ ساختار شیمیایی همسان هستند، اما خواص فیزیکی متفاوتی اعم از (چگالی، انحلال‌پذیری و غیره) دارند.

۴-۲-۱- آلوتروپ‌های کربن

۴-۲-۱-۱-۳-۴- الماس

اولین آلوتروپ کربن، الماس است که در آن اتم‌های کربن توسط پیوندهای sp^3 به یکدیگر متصل شده‌اند، یعنی هر اتم هیبرید شده توسط چهار پیوند یگانه مسای با طول 0.154 نانومتر با چهار اتم هیبرید شده مجاور، مرتبط است. شبکه سه بعدی الماس دارای ثابت شبکه برابر 0.357 نانومتر و زاویه بین پیوند $109/47$ است. ساختار چهار وجهی و چگالی بار فوق‌العاده جهت‌دار، پایداری بالایی را برای پیوندها فراهم می‌کند. الماس دارای گاف انرژی برابر $5/4$ الکترون ولت و عایق است. ساختار کریستالی آن در شکل (۴-۱۰) آمده است.

⁵² Fullerene
⁵³ Nanotube
⁵⁴ Graphene

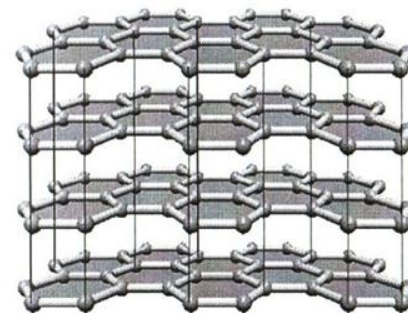
شکل ۴-۱۲- ساختار هندسی فولرین C₆₀

بعد از اینکه فولرین کشف شد و دانشمندان متوجه خواص بسیار جالب آن شدند، به این فکر افتادند تا از عناصر دیگر هم ساختارهای بسته تشکیل دهند تا از خواص مناسب آنها بهره‌مند شوند. اما هیچ یک از عناصر دیگر نتوانستند یک ساختار قفسی شکل و بسته مانند فولرین به صورت خالص تشکیل دهند. برای مثال با استفاده از شبیه‌سازی، توانستند ساختاری از ۲۰ اتم نیتروژن به صورت بسته تشکیل دهند، اما ساختاری بسیار ناپایداری بود و بعد از تشکیل بلافاصله از بین می‌رفت و قدرت انفجار آن سه برابر پر قدرت‌ترین بمب‌های امروزی بود.

این ساختارها به دلیل مساحت ویژه زیاد و فضاهای مناسب داخل آنها، کاربردهای زیادی در بخش‌های مختلف دارند. با وجود اینکه ساختارهای دیگر کربنی سمی هستند، اما فولرین سمی نیست و می‌تواند در دارو رسانی مورد استفاده قرار گیرد (داروها را در فضای خالی آن قرار می‌دهند)، این مواد در ذخیره‌سازی هیدروژن، به عنوان روان‌کننده در روغن موتورها و غیره کاربردهای زیادی دارند.

۴-۳-۱-۴- نانولوله‌های کربنی

با کشف نانولوله‌ها در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما و همکارانش، توجه پژوهشگران بسیاری در تمام نقاط جهان نسبت به این ساختار منحصر به فرد کربنی جلب شد. نانولوله‌های کربنی که از صفحات کربن به ضخامت یک اتم و به شکل استوانه توخالی تشکیل شده و به دلیل ساختار هندسی ویژه خود، خواص منحصر به فردی از جمله استحکام بالا و انعطاف‌پذیری مناسبی دارند و طبیعت کربنی بودن نانولوله‌ها (کربن ماده‌ای کم‌وزن، بسیار پایدار و نسبت به فلزات ارزان‌تر است) باعث



شکل ۴-۱۱- ساختار کریستالی گرافیت. قطر خطوط استحکام پیوندها را نشان می‌دهد.

۴-۳-۱-۳- فولرین

آلوتروپ سوم از کربن، خانواده فولرین هستند. اولین مولکول از این نوع، C₆₀ است که دارای یک تقارن ناقص بیست وجهی شامل ۲۰ حلقه شش ضلعی و ۱۲ حلقه ۵ ضلعی است. در این مولکول، هر اتم کربن توسط پیوندهای sp^2 به سه اتم دیگر متصل شده است. معمولاً این ساختار را به نام باکی‌بال نیز می‌شناسند. باکی‌بال‌ها را با توجه به تعداد اتم‌های موجود در ساختمانشان، شناسایی می‌کنند. برای نامگذاری باکی‌بال‌ها، از یک حرف C استفاده می‌شود که بیانگر اتم کربن موجود در ساختار آنها است، بعد از حرف C تعداد اتم‌های کربن موجود در واحد شبکه کروی فولرین ذکر می‌شود. مثلاً مولکول C₆₀ دارای ۶۰ اتم کربن است.

باکی‌بال‌های دیگر مانند C₇₀، C₈₀ و غیره، نیز می‌توانند ساخته شوند. جالب است بدانید در تمام این ساختارها تعداد ۵ ضلعی‌ها ثابت است و تعداد ۶ ضلعی‌ها زیاد می‌شوند. در صورتی که، ساختاری شش ضلعی داشته باشیم، می‌توان آنها را به تعداد نامتناهی در صفحه چید، ولی پنج ضلعی‌ها باعث جمع شدن ساختار شوند. هر پنج ضلعی باعث جمع‌شدگی زاویه‌ای به اندازه ۶۰ درجه می‌شود و ۱۲ تایی آن ساختار را 4π می‌چرخاند و به فرم کره می‌رساند.

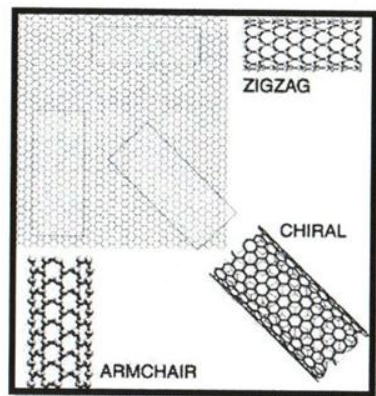
در شکل زیر، ساختار حلقه‌های ۵ و ۶ ضلعی در یک معماری خاص شبیه توپ فوتبال، نشان داده شده است. این ساختار دقیقاً شبیه ساختاری است که توسط معمار معروف باک مینستر فوئر کشیده شده است که به افتخار او، این نام را برای این ساختار در نظر گرفته‌اند.

به شرایط تولید) و قطر نوع چند دیواره‌ای آنها بین ۱۰-۴۰ نانومتر است. طول متوسط نانولوله‌ها چند میکرون بوده و فاصله بین استوانه‌های هم‌محور در نانولوله‌های کربنی چند دیواره، در حدود ۰/۳۴ نانومتر است.

ساختار و خواص نانولوله‌ها توسط دو پارامتر قطر و زاویه جهت‌گیری آنها نسبت به محور لوله، کاملاً مشخص می‌شود. دیدگاه دیگر تقسیم‌بندی نانولوله‌های کربنی، بر اساس نحوه پیچیده شدن ورق‌های گرافنی دور هم است که در قسمت‌های قبل به آن اشاره شد. بر این اساس، برداری به نام بردار کایرال به صورت زیر پیشنهاد می‌شود.

$$C_h = ma_1 + na_2$$

که a_1 و a_2 بردارهای یک شبکه گرافن (مانند $\vec{a}$ و $\vec{b}$ در دستگاه مختصات) و m ، n اعداد صحیح هستند. بردار کایرال دو شش ضلعی مشابه کریستالوگرافی را به هم متصل می‌کند. بر اساس مقدار m و n (جهت بردار کایرال)، سه نوع نانولوله تشکیل می‌شود. دسته صندلی^{۵۶}، زیگزآگ^{۵۷} و کایرال^{۵۸} که دو نوع اول، حاصل پیچیده شدن حول محورهای عمودی و نوع دوم به دلیل پیچیده شدن حول محور مایل است که در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۴- انواع مختلف نانولوله‌های کربنی بر حسب نحوه پیچیده شدن ورق گرافنی

در شکل‌های (۴-۱۵) و (۴-۱۶) بردار کایرال و نحوه تشخیص نانولوله‌ها بر اساس نحوه کنار هم قرار گرفتن شش ضلعی‌ها نشان داده شده است.

شکل‌گیری زمینه‌های مهم تحقیقاتی روی آنها شده است. نسبت جانبی^{۵۵} بزرگ نانولوله‌ها (نسبت طول به قطر) نیز از مشخصه‌های مهم نانولوله‌ها است.

می‌توان به شکل خیلی ساده گفت که نانولوله‌های کربنی، از پیچیده شدن ورق‌های گرافنی به دور هم ساخته می‌شوند. بسته به اینکه این ورق‌ها حول چه محوری پیچیده شوند (عمودی، افقی و یا مایل) انواع مختلفی از نانولوله‌ها با خواص متفاوت شکل می‌گیرد که در ادامه بحث خواهد شد. نانولوله کربنی در واقع ساختار مرکبی از یک استوانه گرافیتی که در انتها توسط فولرین بسته شده (البته نصف فولرین)، است. نانولوله‌ها را می‌توان از دیدگاه‌های مختلف تقسیم‌بندی کرد. یکی از آنها، تعداد دیواره‌ها است. نانولوله‌های کربنی به صورت تک دیواره و چند دیواره هستند. هر اتم کربن تحت هیبریداسیون sp^2 قرار گرفته؛ یعنی سه پیوند σ با اتم‌های همسایه خود تشکیل داده و الکترون چهارم یا الکترون π بصورت آزاد در اطراف اتم است.

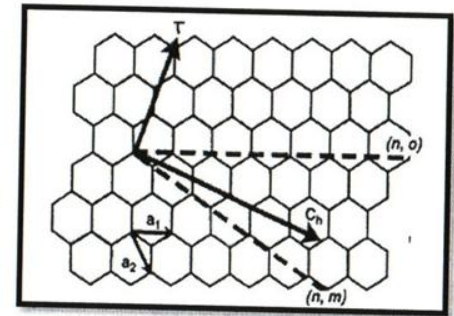


شکل ۴-۱۳- نانولوله‌های کربنی تک دیواره (سمت راست) و چند دیواره (b) (سمت چپ)

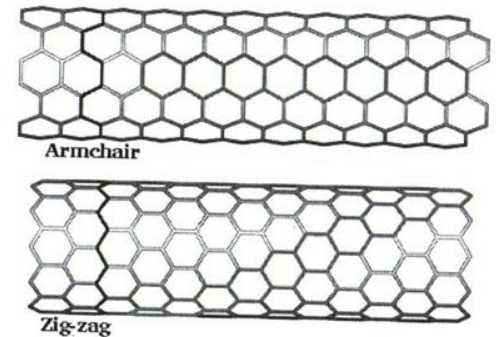
معمولاً در ساخت نانولوله‌ها از کاتالیست‌های مناسب مانند آهن، نیکل، کبالت، نقره و غیره استفاده می‌شود. نانولوله‌ها معمولاً از انتهای رشد یافته روی کاتالیست باز و از انتهای دیگر بسته هستند. نانولوله‌های کربنی تک دیواره معمولاً از استوانه‌های گرافیتی به قطر ۱-۱۰ نانومتر (بستگی

^{۵۵} - Aspect Ratio

^{۵۶} - Armchair
^{۵۷} - Zigzag
^{۵۸} - Chiral



شکل ۴-۱۵- بردار کایرال و بردارهای یکه a_1 و a_2



شکل ۴-۱۶- نحوه تشخیص نانولوله‌های کربنی بر اساس نحوه کنار هم قرار گرفتن شش ضلعی‌های کربنی

علاوه بر زوج شاخص (m, n) ، از زاویه کایرال و قطر لوله نیز برای شاخص‌گذاری نانولوله‌ها می‌توان استفاده کرد. در رابطه زیر، θ زاویه بردار کایرال با بردار a_1 است که به آن زاویه کایرال می‌گویند.

$$\theta = \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n}\right)$$

دیدگاه بعدی در تقسیم‌بندی نانولوله‌های کربنی بر اساس رسانایی الکتریکی آنها است. نانولوله‌های کربنی بسته به ساختار آنها یا رسانا و یا نیمه‌رسانا هستند.

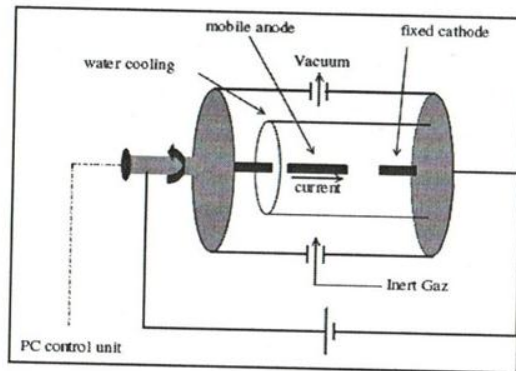
۴-۱-۴- روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی

از سال ۱۹۹۱ تاکنون، روش‌های زیادی برای تولید نانولوله‌های کربنی به‌وجود آمده است. روش‌های جدید، علاوه بر بازدهی بالاتر، دارای کنترل بهتری در نوع محصول هستند. تخلیه قوس

الکتریکی، تبخیر لیزری، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی و روش‌های الکتروشیمیایی که در ادامه، این روش‌ها به تفصیل آمده‌اند.

• تخلیه قوس الکتریکی^{۵۹}

یک اختلاف پتانسیل بین ۲۰ تا ۲۵ ولت بین الکترودهای کربنی (آند و کاتد) که قطر آنها ۵ تا ۲۰ میکرومتر و فاصله‌شان از هم ۱ میلی‌متر است، اعمال می‌شود. یک جریانی از گاز خنثی مانند هلیوم هم با فشار مشخص معمولاً برقرار است. تحت این اختلاف پتانسیل، اتم‌های کربن از الکترود مثبت جدا و روی الکترود منفی، نانولوله تشکیل می‌شود. وقتی نانولوله‌ها تشکیل می‌شوند، قطر الکترود مثبت کاهش و رسوبی از کربن روی الکترود منفی ایجاد می‌شود. برای تولید نانولوله‌های تک دیواره، مقدار کمی کبالت، نیکل و یا آهن به عنوان کاتالیست در ناحیه مرکزی الکترود مثبت قرار داده می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان، نانولوله‌هایی با قطر ۱ تا ۵ نانومتر و طول ۱ میکرومتر تشکیل داد.



شکل ۴-۱۷- پروسه تخلیه قوس الکتریکی در تولید نانولوله‌ها

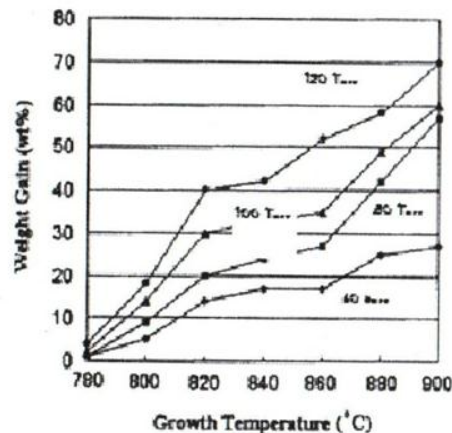
• روش تبخیر به کمک لیزر^{۶۰}

یک لوله کوارتز حاوی گاز آرگون و یک هدف گرافیتی تا دمای 1200°C حرارت داده می‌شوند. درون لوله کوارتز و تا حدی خارج از کوره، یک لوله مسی که درون آن یک جریان آب

⁵⁹ - Electric arc technique
⁶⁰ - Laser Ablation

هستند. برای مثال در زیر دمای 800°C ، کربن آمورف و ساختارهای کریستالوگرافی دیگر، کسر بالایی از محصول وجود دارند.

این روش، لوله‌هایی با دو سر باز تولید می‌کند که با استفاده از دو روش قبل امکان‌پذیر نبود. این شیوه، ساخت پیوسته نانولوله‌های کربنی را امکان‌پذیر می‌کند و یکی از مطلوب‌ترین روش‌ها در افزایش مقیاس و تولید است.



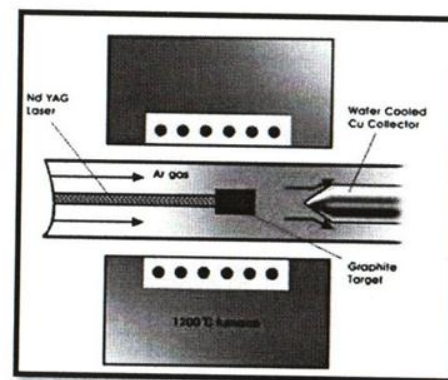
شکل ۴-۱۹- اثر دما و فشار بر میزان محصول تولیدی در پروسه CVD

هنگامی که نسبت گازهای PCH_4/PH_2 از حد تعادل بیشتر شود، یعنی مقدار کربن بیش از مقدار لازم برای رسوب‌گذاری تعادلی نانولوله موجود است و مقدار زیادی کربن آمورف شکل می‌گیرد. از طرف دیگر، با افزایش فشار جزئی هیدروژن، قطر نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. یکی از اثرات مهم هیدروژن، فعال‌کنندگی سطح کاتالیست‌ها است. اگر هیدروژن در محفظه موجود نباشد، فعالیت کاتالیست کاهش یافته و رشد نانولوله‌های جدید متوقف می‌شود و به دلیل مقدار زیاد کربن موجود در محفظه، مقدار کربن آمورف زیادی تولید می‌شود.

۴-۳-۲- خواص و کاربردهای نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای خواص بسیار خوبی هستند که برخی از آنها در ادامه به صورت خلاصه آورده شده است. به دلیل خواص مناسب، نانولوله‌ها کاربردهای زیادی هم در بخش‌های مختلف دارند.

وجود دارد و دمای آن پایین است، وجود دارد. هدف گرافیتی حاوی مقادیر کمی نیکل و کبالت است که به عنوان مکان‌های هسته‌زایی کاتالیست برای تشکیل لوله‌ها عمل می‌کند. باریکه پر قدرت لیزر پالسی بر هدف فرود می‌آید و منجر به تبخیر سطحی کربن‌ها از گرافیت می‌شود. سپس به وسیله یک جریان گاز خنثی مانند آرگون، اتم‌های تبخیر شده به سمت لوله مسی خنک می‌روند، دمای پایین باعث متراکم شدن اتم‌های کربن و شکل‌گیری نانولوله‌ها می‌شود. با این روش می‌توان نانولوله‌هایی به قطر ۱۰ تا ۲۰ نانومتر و طول ۱۰۰ میکرومتر ساخت.



شکل ۴-۱۸- نمایش از روش تولید نانولوله‌ها به روش تبخیر لیزری

• روش‌های مبتنی بر رسوب‌دهی بخار شیمیایی^{۶۱}

این روش شامل تجزیه یک گاز هیدروکربنی در دمای 1100°C است. در اثر برخورد با کاتالیست در دمای بالا، هیدروکربن به کربن و هیدروژن تجزیه و ماده اولیه برای رشد نانولوله فراهم می‌شود. اتم‌های کربن تولید شده روی یک زیر لایه سردتر که شامل کاتالیست‌های مختلف مانند آهن است، متراکم می‌شود. گازهای مورد استفاده در این روش معمولاً استیلن و یا اتیلن به همراه هیدروژن یا آمونیاک (گاز حامل) است. نوع کاتالیست، نوع گاز و ترکیب آن و دما، مهم‌ترین پارامترها در تعیین نوع نانولوله و بازده تولید است. از روی شکل (۴-۱۹) مشخص است که با افزایش دما و فشار، وزن محصول تولیدی بیشتر می‌شود. این پارامترها در نوع محصول تولیدی نیز اثرگذار

⁶¹ - Chemical Vapor Deposition (CVD)

• خواص مکانیکی

نانولوله‌های کربنی تک دیواره، دارای استحکام بسیار بالایی هستند. مقدار استحکام برای نانولوله‌های کربنی چند دیواره به علت لغزش دیواره‌ها روی هم کمتر می‌شود. از دلایل استحکام بسیار بالای نانولوله‌های کربنی، پیوند مستحکم کوالانس بین اتم‌های کربن و ساختار تقریباً کامل و بی‌عیب آن است. معمولاً از این خاصیت نانولوله‌ها در کامپوزیت‌ها برای افزایش استحکام، استفاده می‌شود. خواص غیرهمسان‌گردی نانولوله‌ها باعث می‌شود که در کسر حجمی کمی از نانولوله‌ها، رفتار جالبی در این نانو کامپوزیت‌ها پیدا شود.

• انعطاف‌پذیری

در دنیای اطراف ما هر چه استحکام یک ماده بیشتر باشد، انعطاف‌پذیری آن کمتر خواهد بود. رابطه زیر مربوط به انعطاف‌پذیری یک استوانه تو خالی است.

$$D = \frac{FL^3}{3EI}$$

که در آن D انعطاف‌پذیری، L طول استوانه، F نیرو، E استحکام و I ممان اینرسی است که با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$I = \frac{\sum (r_0^4 - r_i^4)}{4}$$

همان‌طور که مشاهده می‌کنید، استحکام رابطه عکس با انعطاف‌پذیری دارد و هر چه استحکام بیشتر باشد، انعطاف‌پذیری کمتر است. اما نانولوله‌های کربنی به دلیل شعاع بسیار کوچک خود، ممان اینرسی (I) بسیار کوچکی دارند. از آنجایی که I در مخرج E ضرب می‌شود، اثر آن را خنثی می‌کند، بنابراین می‌توان با نیروی کمی آن را خم کرد.

همچنین شش ضلعی‌های موجود در ساختار نانولوله، این قابلیت را دارند که در فشارهای خیلی زیاد، تعداد اضلاع خود را تغییر دهند و به این صورت فشار وارده را خنثی کنند و ساختار خود را حفظ کنند، مانند مقاومت الکتریکی که انرژی جریان را تلف می‌کند.

• خواص الکتریکی

نانولوله‌ها در راستای محور خود رسانایی الکتریکی بسیار بالایی دارند. رسانایی الکتریکی آنها حدوداً ۱۰۰۰ برابر مس است که در ابعاد معمولی یکی از بهترین رساناها است. نانولوله‌ها با توجه به نوعشان (زیگزاگ، صندلی و کایرال) و قطرشان، می‌توانند رسانا و یا نیمه‌رسانا باشند. نوع دسته صندلی همیشه رسانا و دو نوع دیگر می‌توانند رسانا و یا نیمه‌رسانا باشند. به نانولوله‌های رسانا اصطلاحاً نانولوله‌های فلزی می‌گویند.

معمولاً از خاصیت رسانایی نانولوله‌ها در ساخت ترانزیستورها استفاده می‌شود. همان‌طور که در مقدمه گفته شد، با استفاده از رسانایی الکتریکی بسیار بالای نانولوله‌ها، می‌توان ترانزیستورهای بسیار کوچکی ساخت و از آنها برای کوچک‌سازی و افزایش سرعت عملکرد قطعات الکترونیکی مانند CPU در کامپیوتر، حسگرها و غیره استفاده کرد.

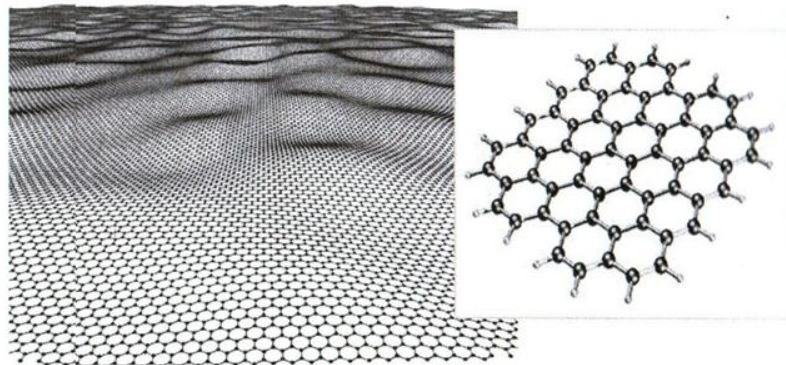
• گسیل میدانی

هنگامی که نانولوله‌های کربنی در یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرند، الکترون‌ها (الکترون چهارم که به صورت آزاد و بدون پیوند در داخل نانولوله قرار دارد)، از یک سر نانولوله به بیرون پرتاب می‌شوند. از این خاصیت نانولوله‌ها برای ساخت نمایشگرهای صفحه تخت استفاده می‌شود. در این نمایشگرها معمولاً آرایه‌ای از نانولوله به جای لامپ تصویر استفاده می‌شود که باعث کاهش هر چه بیشتر ضخامت آن می‌شود.

• کامپوزیت‌های ضد رادار

معرفی رادارها در طی جنگ جهانی دوم سناریوی جنگ جهانی دوم را کاملاً متحول کرد. با این روش امکان شناسایی هواپیماها، کشتی و تمام ماشین‌ها در فواصل دور فراهم شد. این امر اولین جرقه‌ها را در ذهن بشر برای ساخت ابزار جنگی نامرئی از دید بشر و رادارهای ساخت بشر زد و تا دهه ۱۹۷۰، تلاش‌های دانشمندان به سمت رویاهای نامرئی‌سازی ماشین‌ها با شدت زیادی انجام گرفت. آشکارسازی ماشین‌ها روی زمین، دریا و آسمان به وسیله تابش امواج الکترومغناطیسی به وسیله فرستنده رادار و بازتاب موج به سمت گیرنده رادار است که پس از تحلیل اطلاعات توسط سیستم پردازشگر، اطلاعات دقیقی از موقعیت زمانی-مکانی هدف به دست می‌آید. قابلیت رادار برای شناسایی هدف به اندازه، جنس و شکل هدف بستگی دارد که به نام سطح مقطع رادار^{۶۲} (RCS) شناخته می‌شود.

بر اساس مطالعات صورت گرفته، کامپوزیت‌های متشکل از نانولوله‌های کربنی، فریت‌ها و نانوذرات مغناطیسی، دارای بهترین خواص از نظر اتلاف انرژی و جذب امواج الکترومغناطیسی هستند. با استفاده از کامپوزیت‌ها، می‌توان خواص سطحی، مکانیکی، الکترومغناطیسی و غیره را با انتخاب مناسب زمینه و پرکننده‌های مختلف، کنترل کرد. نانولوله‌های کربنی به دلیل رسانایی الکتریکی بالا و همچنین خواص مکانیکی مناسب، مواد ایده‌آلی به عنوان ماده پرکننده دارند.



شکل ۴-۲۰- یک ورق گرافن و نحوه کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن در آن

دانشمندان با انجام آزمایش‌های مختلف دریافته‌اند که این ماده حتی در شرایطی که غلظت حامل‌های بار ظاهراً صفر است، باز هم از قابلیت رسانش الکتریکی برخوردار است. در واقع الکترون‌های پیرامون اتم‌های کربن با پتانسیل تناوبی شبکه لانه زنبوری گرافن برهم‌کنش نموده و در نتیجه، شبه ذرات جدیدی با جرم حالت سکون صفر (یا همان به اصطلاح فرمیون‌های بدون جرم دیراک) که بسیار سریع‌تر از الکترون‌های سایر نیمه‌رساناها حرکت می‌کنند، به وجود می‌آیند. هم‌اکنون با استفاده از این ماده، ترانزیستورهای نانومقیاس که می‌تواند در دمای اتاق کار کنند، ساخته شده‌است که در دستگاه‌های سوئیچینگ فوق‌العاده سریع، کاربرد دارد. در حال حاضر، دانشمندان با استفاده از نقاط کوانتومی گرافنی سعی در ایجاد الکترونیک گرافنی دارند. با استفاده از گرافن در مواد کامپوزیتی، می‌توان پلاستیک رسانایی ساخت که با توجه به هزینه کم تولید آن، کاربردهای مختلفی خواهد داشت. با این حال به نظر نمی‌رسد که استحکام این مواد به حد نانولوله‌های کربنی برسد که در هم رفتگی شبکه‌ای بیشتری دارند.

کاربرد جذاب دیگر این ماده، استفاده از پودر آن در باتری‌های الکتریکی به جای گرافیت است. نسبت سطح به حجم بالا و رسانش الکتریکی بسیار خوبی که پودرهای گرافنی دارند می‌تواند منجر به بهبود بازدهی این باتری‌ها شده و حتی بهتر از باتری‌های مدرن لایف کربنی کنونی عمل می‌کند. مزیت استفاده از گرافن در این مورد، نسبت به نانولوله‌های کربنی، ارزان‌تر بودن تولید آنها است. علی‌رغم پیشرفت بسیار سریع و خوبی که گرافن دارد، هنوز قابلیت‌های زیادی از آن ناشناخته مانده‌است.

• کاربردهای دیگر

از کاربردهای دیگر نانولوله‌ها می‌توان به افزایش راندمان پیل‌های خورشیدی، جلیقه‌های ضد گلوله سبک و مستحکم، رنگ‌های رسانا، روکش‌های کامپوزیتی ضد رادار، حصار حفاظتی الکترومغناطیسی در تجهیزات الکترونیکی، پلیمرهای رسانا، فیبرهای بسیار مقاوم، پارچه‌های با قابلیت ذخیره انرژی الکتریکی جهت راه‌اندازی ادوات الکتریکی ماهیچه‌های مصنوعی با قدرت تولید نیروی 100 مرتبه بیشتر از ماهیچه‌های طبیعی، صنایع نساجی، افزایش کارایی سرامیک‌ها، مواد پلاستیکی مستحکم، کمک به درمان آسیب‌دیدگی مغز، دارورسانی به سلول‌های آسیب دیده، از بین بردن تومورهای سرطانی، تجزیه هیدروژن، ژن‌درمانی، تصویربرداری و حسگرهای شیمیایی اشاره کرد. البته در چند مورد اخیر، بیشتر از نوع تک جداره استفاده می‌شود. لذا این فناوری با این گستره کاربرد، می‌تواند در آینده‌ای نه چندان دور، بازار بزرگی را به خود اختصاص داده و زندگی بشر را تحت تأثیر خود قرار دهد.

۴-۲-۱-۵- گرافن

همان‌طور که قبلاً هم گفته شد، به هر کدام از صفحات گرافیت، گرافن گفته می‌شود. صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آنها با یکدیگر مساوی و برابر با 120° است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را ایجاد می‌کنند. البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه‌ای گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج‌ضلعی‌ها و هفت‌ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد. این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است. پیوند بین اتم‌های کربن در اینجا کوالانسی بوده و بسیار محکم است.

گرافن با ساختار شبکه‌ای خود به ضخامت یک اتم کربن و کاربردهای بسیار متنوعی که دارد دانشمندان را به حیرت واداشته است. این ماده خواص اپتیکی، الکترونی و مکانیکی بدیعی دارد و اساس شکل‌های مختلف کربنی را تشکیل می‌دهد، به‌طوری‌که از روی هم قرار گرفتن صفحات گرافن، گرافیت و از لوله شدن آن نانولوله‌های کربنی (در واقع نانولوله‌های کربنی تک‌جداره را می‌توان استوانه‌هایی گرافنی دانست) و از صفحات تا شده آن فولرین پدید می‌آید. تصویر یک ورق گرافنی و نحوه پیوندهای کربنی، در شکل (۴-۲۰) نشان داده شده است.

۲-۲- کاربرد نانوالکترونیک در صنعت

با استفاده از این فناوری می‌توان ظرفیت ذخیره‌سازی اطلاعات را تا ۱۰۰۰ برابر یا بیشتر افزایش داد که در نهایت به ساخت ابزارهای ابرمحاسباتی به کوچکی یک ساعت مچی منتهی می‌شود. ظرفیت نهایی ذخیره اطلاعات به حدود یک ترابایت در هر اینچ مربع رسیده و این امر موجب ذخیره‌سازی ۵۰ عدد DVD یا بیشتر در یک هارد دیسک با ابعاد یک کارت اعتباری می‌شود. ساخت تراشه‌ها در اندازه‌های فوق‌العاده کوچک به‌عنوان مثال در اندازه‌های ۳۲ تا ۹۰ نانومتر، تولید دیسک‌های نوری ۱۰۰ گیگابایتی در اندازه‌های کوچک نیز از دیگر محصولات آن است. نمونه‌هایی از کاربرد فناوری نانو در الکترونیک در ادامه آمده است.

• نانوترانزیستورها^{۶۳}

ترانزیستور وسیله‌ای الکترونیکی است که به عنوان یک کلید و یا برای تقویت جریان یا ولتاژ الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این وسیله یک نیمه‌رسانا است که از دو نیمه‌رسانای نوع p و نوع n با ترتیب قرار گرفتن p-n-p یا n-p-n ساخته می‌شود. ترانزیستور در سال ۱۹۴۸ میلادی به وسیله ویلیام شاکلی و گروهی دیگر از دانشمندان ابداع شد و جای لامپ را، در دستگاه‌های الکترونیکی گرفت.

ساخت ترانزیستورها بر پایه استفاده از سیلیکون است. کوچک‌تر شدن ابعاد ترانزیستورها دارای مشکلاتی است که در مقدمه به آنها اشاره شد (افزایش بسیار زیاد مقاومت الکتریکی و ایجاد گرمای زیاد). یکی از روش‌های حل این مشکل، ساخت ترانزیستورها با استفاده از نانو ساختارها و به خصوص نانولوله‌ها است.

• استفاده در حافظه‌های کامپیوتر

فناوری‌های روز حافظه، (RAM, Flash Memory,...) مشکلات متعددی را برای مصرف‌کنندگان آنها به وجود آورده است، به عنوان نمونه می‌توان به سرعت پایین خواندن و نوشتن روی Flash Memories و یا محدودیت اقتصادی افزایش فضای RAM اشاره کرد.

با استفاده از نانوالکترونیک می‌توان حافظه‌های کامپیوتری با ابعاد کوچک و با ظرفیت‌های بسیار بالا ساخت. برای مثال، با استفاده از این فناوری توانسته‌اند به Flash Memory‌هایی با ظرفیت یک ترابایت دست پیدا کنند که با توجه به ابعاد آن ظرفیت بسیار بالایی است. برای مثال

خواص گرافن

• خواص الکتریکی گرافن:

گرافن ذاتاً یک نیمه‌رسانا با گاف انرژی بسیار کوچک است. طول پویس آزاد میانگین برای الکترون‌ها در گرافن تقریباً ۱۱۱۱ nm تخمین زده شده است. تحت اعمال میدان‌های مشخص، گرافن جریان الکتریکی با حامل‌های حفره‌ای و الکترونی با تحرک تقریباً یکسان از خود نشان می‌دهد.

• خواص نوری گرافن

به دلیل ساختار الکترونیکی بدون گاف انرژی گرافن، تک لایه گرافنی شفافیت بالایی دارد به طوری که تک لایه آن ۲/۳٪ و دو لایه آن ۴/۶٪ جذب دارد. با افزایش تعداد لایه‌ها، آلیش آن (مانند دیگر نیمه‌رساناها)، اعمال اختلاف پتانسیل و ایجاد میدان مغناطیسی می‌توان پاسخ نوری گرافن را کنترل کرد به عبارت دیگر می‌توان فاصله گاف انرژی آن را کنترل کرد.

• اثر گرافن در خواص فوتوکاتالیستی

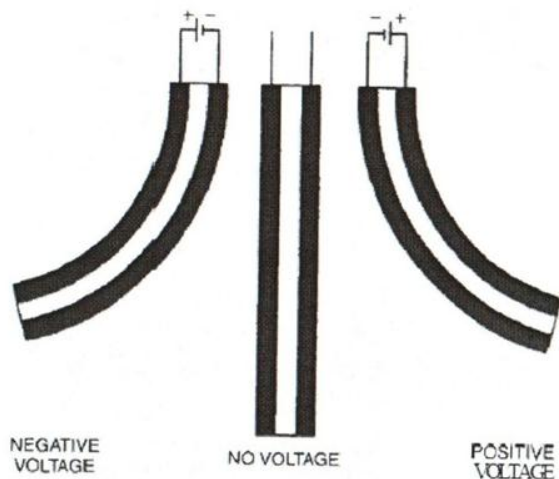
مهم‌ترین لایه‌های فوتوکاتالیستی مورد استفاده ZnO و TiO₂ هستند که قابلیت بسیار بالایی در تجزیه مواد آلی و گندزدایی از آب، استفاده در کرم، مواد شوینده و خودتمیز شوند، خمیردندان و غیره دارند و مهم‌ترین رقیب برای نانوذرات نقره به منظور حذف پاتوژن‌ها محسوب می‌شوند. اما مهم‌ترین عیب این مواد فوتوکاتالیست، گاف انرژی بزرگ (به طوری که تنها ۵٪ از نور مرئی را در ناحیه پر انرژی مافوق بنفش جذب کرده و نقش کاتالیستی ایفا می‌کند)، توده‌ای شدن نانوذرات فوق در آب و هزینه بالای آنها نسبت به مواد مرسوم مورد استفاده در خالص‌سازی آب است. همچنین هزینه مرحله جدایش نانوپودر TiO₂ و ZnO بعد از تصفیه برای استفاده عملی در صنایع تصفیه آب، از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است.

آلیش ساختار کریستالی TiO₂ توسط اتم‌های غیر فلزی مانند کربن، گوگرد و سولفور به منظور کاهش گاف انرژی به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. با این وجود مهم‌ترین راه برای اصلاح گاف انرژی و همچنین بهبود خواص ضد باکتریایی و فوتوکاتالیستی، استفاده از آلایندگی‌های فلزی در ساختار کریستالی آنها است.

استفاده از ساختارهای کربنی به منظور تغییر گاف انرژی لایه‌های نیمه‌رسانا و فوتوکاتالیست، نتایج بسیار مناسبی را در پی داشته است. برای مثال افزودن ۲۰ درصد وزنی از نانولوله کربنی چند دیواره، می‌تواند خواص فوتوکاتالیستی لایه نازک TiO₂ را ۸۰٪ بهبود بخشد. امروزه تحقیقات زیادی نیز مبنی بر استفاده از گرافن به عنوان عنصر ناخالصی آلایندگی، به منظور افزایش راندمان فوتوکاتالیست‌ها انجام شده و به نتایج خوبی هم رسیده‌اند.

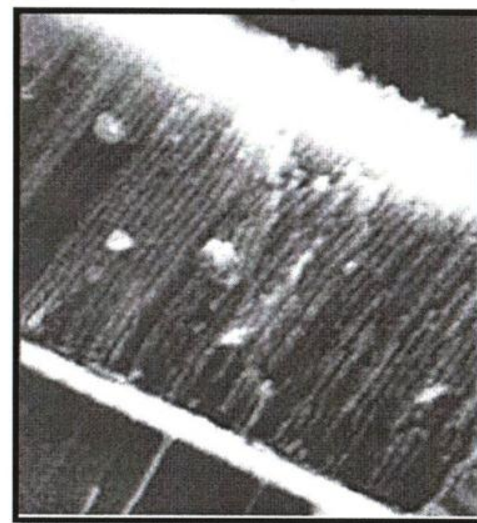
می‌کند. همان‌طور که از نام MEMs مشخص است، تجهیزاتی با ابعاد میکرون است و از اهمیت بالایی برخوردار است. معمولاً در ساخت مدارهای مجتمع الکتریکی در قطعات الکترونیکی مانند رایانه از آنها استفاده می‌شود. از این قطعات، معمولاً برای ساخت حسگرها و فعال‌سازها استفاده می‌شود. به دلیل ابعاد بسیار کوچک و وزن بسیار کم آنها، این حسگرها، حساسیت بالاتری نسبت به حسگرهای معمولی دارند.

مزیت اصلی این قطعات، کوچک‌سازی، تعدد و همچنین قابلیت مجتمع‌سازی سریع ابزار است. منظور از تعدد، تعداد زیاد قطعات و طرح‌هایی است که می‌توانند به سرعت تولید شوند و قیمت هر قطعه را کاهش دهند. برای مثال کوچک‌سازی، امکان ساخت شتاب‌سنج‌های میکرومتری را برای فعال‌سازی کیسه‌های هوا در اتومبیل فراهم می‌سازد. در گذشته برای کیسه‌های هوای اتومبیل، از حسگرهایی استفاده می‌شد که ابعاد آن به اندازه یک قوطی فلزی نوشابه بود. اما امروزه با استفاده از این قطعات، ابعاد این حسگرها به اندازه یک سکه ۲۵ تومانی است. نمونه‌ای از سامانه NEMS در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است که برای آشکارسازی اجرام استفاده می‌شود و به محض نشستن کوچک‌ترین جرم روی آن، در اثر اعمال یک ولتاژ خم می‌شود. از این قطعه برای مثال می‌توان برای آشکارسازی آلودگی هوا استفاده کرد و به محض نشستن یک مولکول CO₂ روی آن، از خود واکنش نشان دهد.



شکل ۴-۲۲- ساخت حسگرهای بسیار کوچک با استفاده از نانولوله‌های کربنی

نانوسیم‌هایی که خواص مغناطیسی دارند، هر کدام می‌تواند به عنوان یک بیت حافظه در نظر گرفته شوند. با چیدمان منظم و در یک راستای این نانوسیم‌ها در یک اینچ مربع، می‌توان به حافظه‌های بسیار زیاد دست یافت. یک تصویر میکروسکوپ الکترونی از چیدمان منظم نانوسیم‌های کبالتی برای ساخت یک حافظه رایانه در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است. هرچه چیدمان منظم‌تر باشد، به حافظه‌های بیشتری می‌توان دست یافت.



شکل ۴-۲۱- چیدمان منظمی از نانوسیم‌های مغناطیسی برای ساخت حافظه‌های کامپیوتری

• سامانه‌های میکروالکترومکانیکی (MEMs)^{۶۴} و نانوالکترومکانیکی (NEMS)^{۶۵}

این سامانه‌ها شامل قطعاتی هستند که هنگام ایجاد یک تغییر شکل مکانیکی در آنها، یک پاسخ الکتریکی می‌دهند؛ یعنی برای مثال، در صورت خوردن یک ضربه، جریان الکتریکی در آنها ایجاد می‌شود. همچنین در صورت اعمال یک سیگنال الکتریکی به آنها، تغییر شکل مکانیکی در آنها ایجاد می‌شود. برای مثال در صورت قرار گرفتن در یک میدان الکتریکی، شکل آنها تغییر

^{۶۴} - Micro electro mechanical systems

^{۶۵} - Nano electro mechanical systems

• فوتولتائیک

فوتولتائیک‌ها ابزاری برای تبدیل مستقیم تابش به الکتریسیته هستند و از آنجایی که استفاده از الکتریسیته به عنوان یکی از منابع انرژی امروزه اهمیت فراوانی دارد، فوتولتائیک‌ها نقش مهمی را در زمینه انرژی‌های نو بازی می‌کنند. فناوری فوتولتائیک‌ها (PV) قابل توسعه است، یعنی می‌توان سیستم‌های موجود را گسترش داد. همچنین سازندگان این‌گونه سلول‌ها، عمر طولانی (با متوسط ۲۵ سال) را برای محصولات خود در نظر می‌گیرند. علاوه بر این‌ها، هنگام استفاده، آلودگی زیستی و صوتی ایجاد نمی‌کند و امکان کاهش قیمت آنها با توجه به فناوری رو به پیشرفت نیمه‌هادی‌ها بسیار زیاد است. روش‌های موجود ساخت نیز، تولید انبوه سلول‌های با بهره بالاتر و ارزان‌تر را امکان‌پذیر می‌سازند.

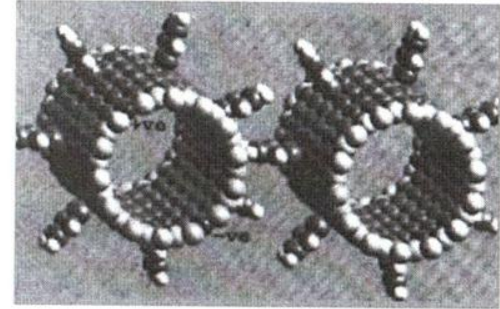
سلول خورشیدی یک دیود نیمه‌رسانا است که شامل پیوند p-n ایجاد شده از طریق اضافه کردن ناخالصی به بلور نیمه‌هادی است. یعنی یک نیمه‌رسانای نوع n و یک نیمه‌رسانای نوع p در تماس با یکدیگر هستند که به آن دیود گفته می‌شود. فوتون‌های نور خورشید بسته به انرژی‌شان و با توجه به گاف انرژی نیمه‌رساناهای مورد استفاده، باعث تشکیل الکترون و حفره می‌شوند که این الکترون و حفره‌ها به عنوان حاملین بار، جریان الکتریسیته را هدایت می‌کنند. انرژی هر فوتون

$$E_{\text{فوتون}} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} \text{ eV}$$

که c سرعت نور و λ طول موج نور است. نیمه‌هادی‌ها قادر هستند، فوتون‌هایی را که $h\nu > E_g$ دارند، جذب کنند. انرژی هر فوتون جذب شده، با رساندن یک الکترون نوار ظرفیت به داخل نوار رسانش و تشکیل یک الکترون و یک حفره مصرف می‌شود.

هر فوتون با داشتن انرژی $h\nu$ بزرگ‌تر از E_g قادر به تولید جفت الکترون-حفره است. فوتون‌هایی با $h\nu < E_g$ اصولاً توسط نیمه‌رسانا جذب نمی‌شوند و نمی‌توانند زوج الکترون-حفره تولید کنند. این حقیقت علاوه بر توزیع طیفی تابش خورشیدی، این نتیجه را در بر دارد که حداکثر میزان جذب فوتون یا میزان تولید حامل در واحد سطح، تابعی از مقدار E_g نیمه‌رسانا است. میزان واقعی تولید حامل ممکن است به دلیلی مانند بازتاب نور در سطح پیل، اندک باشد و جریان واقعی پیل نیز ممکن است، به دلیل جمع‌آوری ناقص حامل‌ها، کم باشد. واقعیت مهم این است که انتظار می‌رود پیل‌های ساخته شده از مواد با گاف انرژی باریک (E_g کوچک) جریان بیشتری تولید کنند. به منظور ایجاد بازده بیشتر و پایین آوردن هزینه‌ها، نانوسلول‌های خورشیدی ساخته شده در آنها از ساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن و فولرین (معمولاً به عنوان الکتروود) و از نانوساختارهای نیمه‌هادی مانند TiO_2 و غیره نیز استفاده می‌شود.

از این قطعات برای ساخت نانوماشین‌ها استفاده می‌شود. ویژگی نانوماشین‌ها، کارکرد با توان بالا و مصرف انرژی بسیار پایین است که یکی از رویاهای بشر است. با استفاده از روش‌های شبیه‌سازی، برخی از این ماشین‌ها طراحی شده‌اند. برای مثال، ساخت چرخ‌دنده‌هایی از جنس نانولوله‌های کربنی که حلقه‌های بنزن روی آن قرار دارند، در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۳- ساخت چرخ‌دنده‌های نانوساختار با استفاده از نانولوله‌های کربنی و حلقه‌های بنزن به عنوان یک نانوماشین

• سلول‌های خورشیدی

سلول‌های خورشیدی از پیشرفت‌های علمی مهمی هستند که در قرن بیستم نشأت گرفته‌اند و چندین دانشمند مطرح قرن نیز، برای همین موضوع جایزه گرفتند. دانشمند آلمانی Max Planck، توجه بسیاری را در این قرن به مسأله طبیعت نور ساطع شده از اجسام داغ مانند خورشید جلب کرد. او فرض کرد که انرژی، محدود به ترازهای گسسته‌ای است. این موضوع باعث شد تا Albert Einstein در سال ۱۹۰۵ بیان کند که نور از ذرات کوچکی تشکیل شده است که بعداً فوتون نامیده شد و به هر کدام باریکه‌ای از انرژی نسبت داده می‌شود که به رنگ فوتون بستگی دارد. فوتون‌های آبی حدود دو برابر انرژی فوتون‌های قرمز را دارا هستند. فوتون‌های مادون قرمز که با چشم قابل رؤیت نیستند، دارای انرژی کمتری هستند. فوتون‌های ماوراء بنفش که باعث سرطان پوست می‌شوند و غیر قابل رؤیت هستند، انرژی بیشتری از انرژی فوتون‌های آبی حمل می‌کنند و به همین علت توان تخریبی بیشتری نیز دارند. نظریه Einstein باعث شکل‌گیری و توسعه مکانیک کوانتومی شد و در سال ۱۹۲۶ Erwin Schrodinger معادله موج را فرمول‌بندی کرد.



لینوکس



LINUX

فصل پنجم

آشنایی با سیستم عامل لینوکس

۵- مقدمه

لینوکس نگارشی از هسته سیستم عامل یونیکس است که برای کامپیوترهای شخصی مجهز به ریزپردازنده‌های ۸۰۳۸۶ و بالاتر تولید شده است. لینوکس که به وسیله Linux Torvalds و جمعی دیگر تولید شده، به طور رایگان توزیع می‌شود و هر شخصی که بخواهد روی متن برنامه کار کند، می‌تواند این کار را آزادانه انجام دهد، گرچه برخی از شرکت‌ها آن را به عنوان یک بخش تجاری با برنامه‌های خدماتی و آموزشی سازگار با لینوکس توزیع می‌کنند. هسته لینوکس قادر به کار با برنامه‌های خدماتی GNU متعلق به بنیاد نرم‌افزارهای رایگان (FSF) است. این نگارش توسط برخی از اشخاص به عنوان سیستم عامل سرویس‌دهنده‌های شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد و در سال‌های ۱۹۹۸ و ۱۹۹۹ که توسط فروشندگانی چون IBM و Compaq پشتیبانی می‌شد، کاربرد وسیع‌تری پیدا کرد.

۱-۱- تاریخچه لینوکس

لینوکس در سال ۱۹۹۱، لینوس بندیکت توروالدز (Linus Benedict Torvalds) دانشجوی سال دوم علوم کامپیوتر دانشگاه هلسینکی فنلاند و یک هکر خود آموخته ابداع شد. امروزه لینوکس بیش از یک دهه توسعه را پشت سر گذاشته است و یکی از سیستم‌عامل‌هایی است که به سرعت در حال توسعه است. از چند کاربر انگشت شمار در سال‌های ۱۹۹۱ و ۱۹۹۲، گرفته تا به امروز که میلیون‌ها کاربر از لینوکس استفاده می‌کنند،^۱ در حال حاضر تعداد توسعه‌دهندگانی که برای افزایش قابلیت‌های لینوکس تلاش می‌کنند، روز به روز افزایش می‌یابد.

تعداد زیادی از شرکت‌ها و موسسات حرفه‌ای تجاری، پشتیبانی و آموزش محصولات مبتنی بر لینوکس را بر عهده گرفته‌اند. اکنون دیگر استفاده از لینوکس در محیط‌های اداری، پذیرفتن ریسک نیست. از نظر قابلیت اطمینان و پایداری و همچنین حفاظت در برابر انواع ویروس‌ها، سیستمی بهتر از لینوکس وجود ندارد. با تلاش شرکت‌های بزرگی همانند ردهت استفاده از لینوکس در محیط‌های تجاری، توسعه فراوان یافته و اکنون تعداد زیادی از شرکت‌های کوچک و بزرگ در حال استفاده از سرویس‌دهنده‌ها و ایستگاه‌های کاری مبتنی بر لینوکس هستند. اگر شما علاقمند به یادگیری و آموزش لینوکس هستید، این جزوه، آموزش قدم به قدم از ابتدا تا حرفه‌ای

شدن شما را در سریع‌ترین زمان ممکن محیا می‌کند. قبل از شروع به آموزش، نصب سیستم عامل و فراگیری فرمان‌های لینوکس بهتر است با بعضی از اصطلاحات رایج لینوکس آشنا شوید.

یونیکس چیست؟

یک سیستم عامل چند وظیفه‌ای چند کاربره است. این سیستم عامل که در سال‌های ۱۹۶۹ تا ۱۹۷۳ توسط Dennis Ritchie و Ken Thompson برای مینی کامپیوترها تولید شد، اینک به یک سیستم عامل پیچیده و قدرتمند مبدل شده است و قابلیت انتقال آن بیشتر از سیستم عامل‌های دیگر است زیرا با زبان C نوشته شده است.

متن باز (open source)

متن برنامه این محصول به صورت رایگان در اختیار کاربران و تولیدکنندگان علاقمند، قرار می‌گیرد. توزیع‌کنندگان این گونه محصولات نرم‌افزاری، کاربران و برنامه‌سازان دیگر را تشویق می‌کنند تا با بررسی متن برنامه، مشکلات آن را شناسایی و با پیشنهادهایی که برای بهبود آن ارائه می‌شود، برنامه را اصلاح کنند. سیستم عامل لینوکس و سرویس‌دهنده وب Apache دو نمونه متداول از این گونه نرم‌افزارها به شمار می‌آیند.

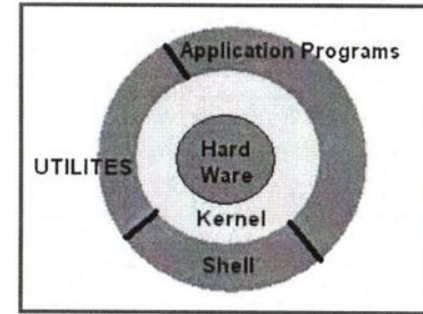
۱-۲- خصوصیات لینوکس

۱. قابلیت چند کاربری
۲. قابلیت اجرای دو یا چند برنامه به صورت هم‌زمان
۳. قابلیت حمل
۴. ایمنی
۵. ارتباط و مکاتبه
۶. مستقل از ماشین

شرکت‌های زیادی هستند که لینوکس را توزیع می‌کنند، باید توجه داشت که همه نسخه‌های لینوکس مانند یکدیگر نیستند، در بعضی از موارد تفاوت‌های عمده‌ای هم با هم دارند. در واقع فقط نیازهای مختلف به انواع نرم‌افزارها و یا تجربه شخصی افراد است که باعث می‌شود از یکی از نسخه‌های لینوکس استفاده کنند. تعدادی از نسخه‌های معروف توزیع شده لینوکس در ادامه آمده‌اند.

RedHat, Fedora, Suse, Debain, Knoppix, Mandrake, RHCE (Red Hat Certified Engineer)

۳-۱- معماری لینوکس



• کرنل (kernel)

هسته اصلی سیستم عامل لینوکس کرنل (kernel) است. کرنل قسمتی از سیستم است که حافظه، فایل‌ها و وسایل جانبی را مدیریت می‌کند. زمان و تاریخ را حفظ می‌کند و برنامه‌های کاربردی را آغاز می‌کند و منابع سیستمی را تخصیص می‌دهد. کرنل مستقیماً با سخت‌افزار در ارتباط است.

• شل (shell)

شل (shell) نقش رابط بین کاربر و کرنل را بر عهده دارد. شل یک برنامه مفید است که دستورات و فرمان‌ها را از کاربر دریافت می‌کند و بعد از ترجمه، آن را جهت اجرا به کرنل تحویل می‌دهد.

• فرمان‌های لینوکس (LINUX UTILITES)

فرمان‌های لینوکس، یک مجموعه در حدود ۲۰۰ برنامه که فرآیند لازم را برعهده دارند، است. این برنامه‌ها از طریق شل درخواست می‌شوند.

• APPLICATION SOFTWARE

برنامه‌هایی نظیر نرم‌افزار حسابداری و سیستم‌های مدیریتی و data base هستند. سیستم عامل لینوکس از دو محیط گرافیکی Interface User Graphical-GUI و محیط متنی Interface Line Command-CLI تشکیل شده است.

برای رفتن به محیط CUI با فشار دادن دکمه‌های Ctrl+Alt+F1 و یا Ctrl+Alt+F2...F6 می‌توانیم به آن دست پیدا کنیم و با فشار دادن دکمه‌های Ctrl+Alt+F7 می‌توانیم به محیط گرافیکی وارد شویم.

در ویندوز، کاربری که administrator است، توانایی انجام هر گونه تنظیمی مثل اضافه کردن، حذف کاربر، دادن permission به یک پوشه، یا فایل خاص و غیره را دارد. در سیستم لینوکس، administrator را root می‌نامیم. root قادر به انجام اختیارات گفته شده است. برای تشخیص اینکه کاربر در سیستم login کرده یا root می‌توانیم از علائم زیر این مطلب را متوجه شویم.

نشان‌دهنده root و یا در اصطلاح super user است.

\$: نشان‌دهنده کاربر معمولی و یا همان normal user است.

پس از وارد کردن root به عنوان اسم login و پسورد، خط زیر نمایان می‌شود.

```
[root@localhost ~]
```

root نشان‌دهنده اسم user است. localhost نام کامپیوتر است و علامت ~

نشان‌دهنده دایرکتوری که در آن قرار داریم، است.

۴-۱- دستورات ساده لینوکس

در این بخش به چند دستور ساده در لینوکس می‌پردازیم.

از دستورات زیر برای خروج از حساب کاربری استفاده می‌شود.

```
#logout
#exit
```

از دستورات زیر برای راه‌اندازی مجدد سیستم استفاده می‌شود.

```
#reboot
#init 6
```

از فرمان زیر برای خاموش کردن سیستم استفاده می‌شود.

```
#shutdown
#init 0
```

از فرمان زیر برای نمایش تاریخ استفاده می‌شود.

```
#date
```

از فرمان **history** برای نمایش فرمان‌های اجرا شده استفاده می‌شود.

#history

از این فرمان به منظور پاک کردن فرمان‌های اجرا شده قبل، استفاده می‌شود.

#history -c

از فرمان زیر برای نمایش فرمان‌های اجرا شده، استفاده می‌شود. اما نمی‌توانیم از دکمه‌های اشاره برای بالا و پایین کردن فرمان‌ها استفاده کنیم.

#history |more

همان کار فرمان بالا را انجام می‌دهد، با این تفاوت که از دکمه‌های اشاره می‌توانیم، استفاده کنیم.

#history |less

توجه داشته باشید که می‌توانیم به‌صورت هم‌زمان چند فرمان جداگانه را در یک خط اجرا کنیم، به‌طور مثال ابتدا فرمان **calander** و سپس **date** اجرا می‌شود.

#cal;date

از فرمان زیر برای نمایش اسم **login** استفاده می‌شود.

#logname

به‌وسیله فرمان زیر نام کاربران وارد شده در سیستم نشان داده می‌شود.

#who

#who am i

به‌وسیله فرمان زیر می‌توانیم تشخیص دهیم، کاربر در کدام ترمینال در حال فعالیت است.

#tty

از فرمان **mkdir-making directory** برای ساختن دایرکتوری استفاده می‌شود.

#mkdir subnet

از فرمان **rmdir-removing directory** برای پاک کردن دایرکتوری استفاده می‌کنیم.

#rmdir subnet

از فرمان **cp** به منظور کپی کردن یک فایل از پوشه و یا دایرکتوری استفاده می‌شود.

#cp source distanation

از فرمان زیر برای نمایش تقویم استفاده می‌شود.

#cal

به‌وسیله دستور زیر سه ماه قبل، جاری و بعد را مشاهده می‌کنیم.

#cal -3

به‌وسیله فرمان زیر ۱۲ را مشاهده می‌کنیم.

#cal -y

با دستور بعدی ۱۲ ماه سال مورد نظر را می‌توانیم مشاهده کنیم.

#cal 2005

یکی از خصوصیات جالب لینوکس استفاده از دستور **cmk** است. به‌وسیله فرمان‌های زیر می‌توانیم درباره فرمان مورد نظرمان اطلاعات کاملی کسب کنیم.

#mandate

#info date

#date -help

#whatis cal

man به معنی **manual** و **info** به معنی **information** است.

از دستور **cd** که به معنی **directory change** است برای رفتن به یک دایرکتوری مورد نظر استفاده می‌کنیم.

#cd /bin

[root@localhost /bin]#

از فرمان **ls** که به معنی **lists** است، از محتویات یک دایرکتوری یا پوشه استفاده می‌کنیم.

#ls

محتویات یک دایرکتوری با جزئیات کامل آن، مثل زمان ساخت **permission** و غیره را با فرمان مشاهده می‌کنیم.

ll که به معنی **long list** است، همان کار فرمان **ls -l** را انجام می‌دهد.

#ll

از دستور زیر برای دیدن فایل‌های مخفی استفاده می‌شود.

#ls -a

با فرمان‌های زیر می‌توانیم، صفحه نمایش را پاک کنیم.

#clear و یا **ctrl+l**

از فرمان mv به منظور move کردن یک فایل از پوشه و یا دایرکتوری استفاده می‌شود. توجه داشته باشید از فرمان mv همچنین می‌توانیم به منظور تغییر نام rename فایل پوشه و یا دایرکتوری استفاده کنیم.

#mv source distanation

فرمان زیر برای پاک کردن یک فایل استفاده می‌شود. پارامتر rf به معنی recursive force است که در صورت استفاده از این پارامتر، سوالی به منظور تأیید مجدد جهت اطمینان از پاک کردن فایل نمی‌شود.

#rm -rf subnet